

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 03/2019

BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, kiintoaine, Na ja TOC jätevesistä

**Riitta Koivikko, Mirja Leivuori, Teemu Näykki,
Mika Sarkkinen, Timo Sara-Aho, Keijo Tervonen,
Sari Lanteri, Ritva Väisänen ja Markku Ilmakunnas**

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 03/2019

BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, kiintoaine, Na ja TOC jätevesistä

**Riitta Koivikko, Mirja Leivuori, Mika Sarkkinen,
Keijo Tervonen, Sari Lanteri, Ritva Väisänen
ja Markku Ilmakunnas**



Helsinki 2019

Suomen ympäristökeskus

SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA 29/2019

Suomen ympäristökeskus
Proftest SYKE

Taitto: Markku Ilmakunnas

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

ISBN 978-952-11-5053-1 (nid.)
ISBN 978-952-11-5054-8 (PDF)
ISSN 1796-1718 (pain.)
ISSN 1796-1726 (verkkoj.)

Kirjoittajat: Riitta Koivikko, Mirja Leivuori, Teemu Näykki, Mika Sarkkinen, Timo Sara-Aho,
Keijo Tervonen, Sari Lanteri, Ritva Väisänen ja Markku Ilmakunnas

Julkaisija ja kustantaja: Suomen ympäristökeskus (SYKE)
Latokartanonkaari 11, 00790 Helsinki, puh. 0292 251 000, syke.fi
Julkaisuvuosi: 2019



TIIVISTELMÄ

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 03/2019

Profest SYKE järjesti maaliskuussa 2019 pätevyyskokeen jätevesiä analysoiville laboratorioille. Pätevyyskokeessa määritettiin BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, kiintoaine, Na ja TOC synteettisestä näytteestä, viemärlaitoksen sekä massa- ja paperiteollisuuden jätevesistä. BOD₇ ja COD_{Mn} määritettiin myös luonnonvedestä. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 61 laboratoriota.

Testisuureen vertailuarvona käytettiin teoreettista (laskennallista) pitoisuutta tai osallistujien tulosten robustia keskiarvoa. Osallistujien pätevyuden arviointi tehtiin z-arvojen avulla. Koko tulosaineistossa oli 91 % hyväksyttäviiä tuloksia, kun vertailuarvosta sallittiin 10–30 %:n poikkeama.

Kiitos pätevyyskokeen osallistujille!

Avainsanat: vesianalyysi, BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, kiintoaine, Na, TOC, vesi- ja ympäristölaboratoriot, pätevyyskoe, laboratorioiden välinen vertailukoe

ABSTRACT

Interlaboratory Proficiency Test 03/2019

In March 2019, Proffest SYKE carried out the proficiency test (PT) for analysis of BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, Na, suspended solids, and TOC in waste waters. Additionally, a natural water sample for BOD₇ and COD_{Mn} determinations was available. In total, there were 61 participants in the PT.

Either the calculated concentration or the robust mean of the reported results was used as the assigned value for the measurands. The overall performance of the participants was evaluated by using z scores. In this proficiency test 91 % of the results were satisfactory when total deviation of 10–30 % was accepted from the assigned value.

Warm thanks to all the participants!

Keywords: water analysis, BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, Na, suspended solids, TOC, water and environmental laboratories, proficiency test, interlaboratory comparison

SAMMANDRAG

Provningsjämförelse 03/2019

I mars 2019 genomförde Proffest SYKE en provningsjämförelse, som omfattade bestämningen av BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, Na, suspenderat material och TOC i avloppsvatten. För BOD₇ och COD_{Mn} bestämningen fanns också naturvatten. Denna jämförelse hade totalt 61 deltagarna.

Som referensvärde av analytens koncentration användes det teoretiska värdet eller robust medelvärdet av deltagarnas resultat. Resultaten värderades med hjälp av z-värden. I denna jämförelse var 91 % av alla resultaten tillfredsställande, när 10–30 % totalavvikelsen från referensvärdet accepterades.

Ett varmt tack till alla deltagarna i testet!

Nyckelord: vattenanalyser, BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, Na, suspenderat material, TOC, provningsjämförelse, vatten- och miljölaboratorier

SISÄLLYS

	Tiivistelmä • Abstract • Sammandrag	3
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	9
2.6.3	Tulosten arvioinnissa käytetty tavoitehajonta ja z-arvo	10
3	Tulokset ja niiden arviointi	10
3.1	Tulokset	10
3.2	Analyysimenetelmät.....	12
3.3	Osallistujien tulosten mittausepävarmuudet	13
4	Pätevyyden arviointi	14
5	Yhteenveto	15
6	Summary	16
	Kirjallisuus	17
	LIITE 1 : Pätevyyskokeen osallistujat	18
	LIITE 2 : Näytteiden valmistus	20
	LIITE 3 : Näytteiden homogeenisuuden testaus	21
	LIITE 4 : Näytteiden säilyvyyden testaus	22
	LIITE 5 : Palaute pätevyyskokeesta	23
	LIITE 6 : Vertailuarvot ja niiden epävarmuudet	24
	LIITE 7 : Tulostaulukoissa esiintyviä käsitteitä	25
	LIITE 8 : Osallistujakohtaiset tulokset	27
	LIITE 9 : Osallistujien tulokset ja niiden mittausepävarmuudet	42
	LIITE 10 : Yhteenveto z-arvoista	49
	LIITE 11 : z-arvot suuruusjärjestyksessä	51
	LIITE 12 : Määrittämenetelmien mukaan ryhmitellyt tulokset.....	58
	LIITE 13 : Esimerkkejä osallistujien ilmoittamista epävarmuuksista.....	65

1 Johdanto

Proftest SYKE järjesti pätevyyskokeen jätevesiä analysoiville laboratorioille maaliskuussa 2019 (WW 03/2019). Pätevyyskokeessa määritettiin BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, kiintoaine (SS), Na ja TOC synteettisestä näytteestä, viemärlaitoksen sekä massa- ja paperiteollisuuden jätevesinäytteistä. Lisäksi määritettiin BOD₇ ja COD_{Mn} luonnonvedestä. Pätevyyskokeen tarkoituksena oli velvoitetarkkailuohjelmiin osallistuvien laboratorioiden tulosten vertailu. Myös muilla laboratorioilla oli mahdollisuus osallistua pätevyyskokeeseen.

Suomen ympäristökeskus (SYKE) toimii ympäristönsuojelulain nojalla määrättyinä ympäristöalan vertailulaboratoriona Suomessa. Yksi tärkeimmistä vertailulaboratorion tarjoamista palveluista on pätevyyskokeiden ja muiden vertailumittausten järjestäminen. Proftest SYKE on FINAS-akkreditointipalvelun akkreditoima vertailumittausten järjestäjä PT01 (SFS-EN ISO/IEC 17043, www.finas.fi). Tämä pätevyyskoe toteutettiin vertailumittaustoiminnan akkreditoidulla pätevyysalueella ja sen järjestämisessä noudatettiin standardia SFS-EN ISO/IEC 17043 [1] sekä sovellettiin standardia ISO 13528 [2] ja IUPACin teknistä raporttia [3].

2 Toteutus

2.1 Vastuutahot

Järjestäjä

Proftest SYKE, Suomen ympäristökeskus, Laboratoriokeskus

Ultramariinikuja 4, 00430 Helsinki, puh. 0295 251 000

Sähköposti: proftest@ymparisto.fi

Pätevyyskokeen vastuuhenkilöt

Riitta Koivikko	koordinaattori
Mirja Leivuori	koordinaattorin sijainen
Keijo Tervonen	tekninen toteutus
Markku Ilmakunnas	tekninen toteutus
Sari Lanteri	tekninen toteutus
Ritva Väisänen	tekninen toteutus

Analytiikan asiantuntijat

Teemu Näykki	BOD ₇ , COD _{Mn} , COD _{Cr}
Timo Sara-Aho	Na
Mika Sarkkinen	kiintoaine, TOC

Alihankinta

BOD₇-, COD_{Cr}- ja COD_{Mn}-määritykset
KVVY Tutkimus Oy (T064, www.finas.fi)

2.2 Osallistujat

Pätevyyskokeessa oli yhteensä 61 osallistujaa, joista 60 kotimaasta ja 1 ulkomailta (Liite 1). Osallistujista 39 % käytti ainakin joissakin määrittämissä akkreditoituja analyysimenetelmiä. Osallistujista 46 %:lla on standardiin SFS-EN ISO/IEC 17025 ja 43 %:lla ISO 9000-sarjan standardiin perustuva laatujärjestelmä. Järjestävän laboratorion (T003, www.finas.fi) tunnukset tässä pätevyyskokeessa olivat 14 (SYKE, Helsingin toimipaikka: Na-määritykset) ja 40 (SYKE, Oulun toimipaikka: Kiintoaine- ja TOC-määritykset). BOD₇-, COD_{Cr}- ja COD_{Mn}-määritykset tehtiin KVVY Tutkimus Oy:ssä (T064, www.finas.fi), jonka tunnus tässä pätevyyskokeessa oli 59.

2.3 Näytteet ja niiden toimitus

Pätevyyskokeessa käytettyjen näyteastioiden puhtaus varmistettiin etukäteen. Puhtaustarkistukseen satunnaisesti valitut näyteastiat täytettiin ionivapaalla vedellä ja kolmen vuorokauden kuluttua vedestä otettiin näytteet määrittämissä. Astioiden puhtaus testattiin määrittämällä ionivapaasta vedestä Na (Na näytteet), TOC (TOC näytteet) tai COD_{Mn} (BOD₇, COD_{Mn} ja COD_{Cr} näytteet). Tulosten perusteella näyteastiat täyttivät puhtaudelle asetetut kriteerit.

Pätevyyskokeen osallistujille toimitettiin synteettinen näyte, viemärlaitoksen sekä massa- ja paperiteollisuuden jätevesinäyte. Lisäksi toimitettiin BOD₇- ja COD_{Mn}-määrittämiselle luonnonvesinäyte. Synteettinen näyte valmistettiin lisäämällä tunnettu määrä testattavaa yhdistettä ionittomaan veteen. Näytteiden valmistuksessa käytetyt Na- ja TOC-perusliuokset olivat NIST-jäljitettäviä (Merck CertiPur). Viemärlaitoksen sekä massa- ja paperiteollisuuden jätevesinäyteisiin sekä luonnonvesinäyteeseen lisättiin tarvittaessa testattavaa yhdistettä tai näytevetä laimennettiin ionittomalla vedellä. BOD₇-näytettä varten osallistujille lähetettiin BOD₇-lisäysliuos ja litra näytevetä. Osallistuja valmisti lopullisen BOD₇-näytteen annettujen ohjeiden mukaisesti lisäämällä tunnetun määrän lisäysliuosta litraan lähetettyä näytevetä. Näytteiden valmistus on esitetty tarkemmin liitteessä 2.

Näytteet toimitettiin ulkomaisille osallistujille 8.3.2019 ja kotimaisille osallistujille pääasiassa 12.3.2019. Ne olivat pääsääntöisesti perillä osallistujilla 13.3.2019. Yksi osallistuja sai näytteet 14.3.2019.

Näytteet pyydettiin analysoimaan seuraavasti:

BOD ₇ , COD _{Mn} ja kiintoaine (SS)	14.3.2019
COD _{Cr}	15.3.2019 mennessä
Na, TOC	2.4.2019 mennessä

Osallistujat raportoivat tuloksensa pääsääntöisesti annetun aikataulun mukaisesti 2.4.2019 mennessä. Yksi osallistuja palautti tuloksensa 3.4.2019. Pätevyyskokeen alustavat tulokset toimitettiin osallistujille Proftest [WEB](#)in kautta sekä sähköpostitse 5.4.2019.

2.4 Näytteiden homogeenisuus ja säilyvyys

Näytteiden homogeenisuus testattiin BOD₇-, COD_{Cr}-, COD_{Mn}-, kiintoaine-, Na- ja TOC-määrittämisavulla. Testin mukaan näytteet täyttivät homogeenisuudelle asetetut kriteerit (Liite 3).

COD_{Cr}- ja COD_{Mn}-määrittysten näytteiden säilyvyyttä tarkkailtiin kahdessa eri lämpötilassa (4 °C ja 20 °C) säilytettyjen näytteiden avulla (Liite 4). Eri lämpötiloissa säilytettyistä näytteistä mitattiin testisuureiden pitoisuudet ja tuloksia verrattiin keskenään. Säilyvyydestin perusteella näytteet olivat säilyviä (Liite 4). Lisäksi kirjallisuuden ja aikaisemman kokemuksen perusteella muiden testisuureiden tiedetään olevan säilyviä annetun analysointiajan puitteissa.

2.5 Palaute pätevyyskokeesta

Osallistujilta saadut palautteet on koottu liitteeseen 5. Pätevyyskokeesta saatu palaute koski muun muassa näytetilavuutta sekä virheellisesti raportoituja tuloksia (Liite 5). 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 Grubbsin tai Hampelin testillä ennen keskiarvon laskemista. Laskennassa tulosaineistosta hylättiin tulokset, jotka poikkesivat 5 kertaa sen robustista keskihajonnasta tai yli 50 % robustista keskiarvosta.

Osallistajat raportoivat COD_{Cr}-määrittämisestä rinnakkaistulokset. Yksittäisen osallistujan rinnakkaistulosten hajontaa (sisäinen hajonta) verrattiin Cochranin testillä kaikkien osallistujien rinnakkaistulosten keskimääräiseen hajontaan. Testi tunnistaa harha-arvoina rinnakkaistulokset, joiden erotus poikkeaa merkitsevästi muiden rinnakkaistulosten erotuksesta. Cochranin testi hylkää tuloksen normaalia suuremman sisäisen hajonnan perusteella, vaikka z-arvo olisikin hyväksyttävä. Cochranin testin mukaan osallistujien 57 (näyte V4C) ja 58 (näyte P3C) keskiarvotulokset sisälsivät normaalia suurempaa sisäistä hajontaa. Jos osallistuja ei annettujen ohjeiden mukaisesti raportoinut rinnakkaismäärittysten tuloksia, ei osallistujan tulosta ole otettu mukaan vertailuarvon asettamiseen.

Harha-arvotestejä ja tulosten tilastollista käsittelyä esitetään tarkemmin Profitest SYKEN asiakasohjeessa [4].

2.6.2 Vertailuarvot

Metrologisesti jäljitettävää (NIST jäljitettävä) laskennallista arvoa käytettiin vertailuarvona synteettisten näytteiden Na- ja TOC-määrittämiselle. Muille testisuureille ja näytteille käytettiin vertailuarvona osallistujien tuloksista laskettua robustia keskiarvoa (Liite 6). Jälkimmäiset vertailuarvot eivät ole metrologisesti jäljitettäviä. Väärin raportoituja (kuten selvät yksikkövirheet tai ristiin ilmoitetut tulokset) tuloksia käsiteltiin harha-arvoina eivätkä ne olleet mukana vertailuarvojen laskennassa. Liitteessä 6 on esitetty vertailuarvot ja vertailuarvojen määrittämisestä, laajennetut epävarmuudet sekä vertailuarvon luotettavuus.

Vertailuarvon laajennettu epävarmuus (U_{pt} , $k=2$) arvioitiin näytteen valmistuksen perusteella, kun vertailuarvona käytettiin laskennallista arvoa. Synteettisille näytteille A1N ja A1T suurin epävarmuuden lähde oli lähtökemikaalin pohjapitoisuuden epävarmuus. Kun vertailuarvona käytettiin robustia keskiarvoa, vertailuarvon epävarmuus arvioitiin robustin keskihajonnan avulla [2, 4]. Laskennallisen vertailuarvon laajennettu epävarmuus (95 %:n luottamusväli) oli $\leq 1,2$ %. Osallistujatulosten robustin keskiarvon avulla laskettujen vertailuarvojen laajennettu epävarmuus oli välillä 1,6–11,3 % (Liite 6).

Vertailuarvoja ei ole muutettu alustavien tuloslistojen lähetyksen jälkeen.

2.6.3 Tulosten arvioinnissa käytetty tavoitehajonta ja z-arvo

Tavoitehajontaa asetettaessa otettiin huomioon määritettävän testisuureen pitoisuus, sen homogeenisuus ja säilyvyys näytteessä, vertailuarvon epävarmuus sekä osallistujien menestyminen aikaisemmissa pätevyyskokeissa. Tavoitehajonnaksi ($2 \times s_{pt}$, 95%:n luottamusvälillä) asetettiin 10–30 % näytteen ja testisuureen mukaan.

Tulosten arviointia ei ole muutettu alustavien tulosten lähettämisen jälkeen.

Kun vertailuarvona käytettiin robustia keskiarvoa, sen luotettavuutta arvioitiin kriteerillä $u_{pt} / s_{pt} \leq 0,3$; kriteerissä u_{pt} on vertailuarvon standardiepävarmuus ja s_{pt} on tavoitehajonta [3]. Tämä kriteeri täyttyi pääsääntöisesti, joten vertailuarvoja voitiin pitää luotettavina.

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

Vertailuarvon luotettavuus ja yhtenevyyskriteeri eivät täyttyneet seuraavan testisuureen osalta, mikä heikentää tulosten arvioinnin luotettavuutta:

Näyte / Sample	Testisuure / Measurand
P3B	BOD ₇

3 Tulokset ja niiden arviointi

3.1 Tulokset

Tämän raportin tulostaulukoissa esiintyviä lyhenteitä ja käsitteitä on kuvattu liitteessä 7. Osallistujakohtaiset tulokset on esitetty liitteessä 8. Osallistujatulokset ja niiden mittausepävarmuudet on esitetty graafisesti liitteessä 9. Yhteenvedo pätevyyskokeen tuloksista on taulukossa 1 sekä yhteenvedo z-arvoista liitteessä 10. Liitteessä 11 z-arvot on esitetty suuruusjärjestyksessä.

Taulukko 1. Yhteenvedo pätevyyskokeen WW 03/2019 tuloksista.

Table 1. Summary of the results in the proficiency test WW 03/2019.

Testisuure Measurand	Näyte Sample	Yksikkö Unit	Vertailuarvo Assigned value	Keskiarvo Mean	Rob. ka Rob. mean	Mediaani Median	S _{rob}	S _{rob} %	2 x S _{pt} %	n _{all}	Hyv. z % Acc z %
BOD ₇	A1B	mg/l	119	120	119	121	13	10,8	20	30	80
	N2B	mg/l	5,14	5,15	5,14	5,09	0,30	5,8	15	15	93
	P3B	mg/l	8,00	8,09	8,00	7,99	1,66	20,8	30	23	78
	V4B	mg/l	8,23	8,32	8,23	8,25	0,76	9,2	20	21	81
COD _{Cr}	A1CR	mg/l	176	176	176	176	8	4,3	15	45	95
	P3C	mg/l	36,2	36,2	36,2	36,0	2,8	7,8	15	36	89
	V4C	mg/l	39,7	39,7	39,7	39,5	2,3	5,8	15	29	93
COD _{Mn}	A1CM	mg/l	8,77	8,81	8,77	8,86	0,31	3,6	15	25	92
	N2C	mg/l	6,49	6,52	6,49	6,59	0,37	5,7	15	19	89
	V4C	mg/l	4,98	4,93	4,98	4,98	0,42	8,5	15	23	83
Na	A1N	mg/l	12,3	12,2	12,2	12,3	0,5	4,4	10	20	95
	P3N	mg/l	142	142	142	142	6	3,9	10	20	95
	V4N	mg/l	45,5	45,4	45,5	46,0	1,9	4,1	10	14	100
SS	A1K	mg/l	8,42	8,44	8,42	8,50	0,66	7,8	20	47	94
	P3K	mg/l	10,4	10,3	10,4	10,4	0,8	7,6	20	39	95
	V4K	mg/l	5,28	5,36	5,28	5,40	0,35	6,6	20	34	91
TOC	A1T	mg/l	8,24	8,13	8,20	8,20	0,35	4,2	10	20	85
	P3T	mg/l	16,1	16,1	16,1	16,2	1,0	6,0	15	15	100
	V4T	mg/l	4,33	4,36	4,33	4,21	0,39	9,1	20	16	94

Rob. ka: Robusti keskiarvo, *The robust mean*, s_{rob}: Robusti keskihajonta, *The robust standard deviation*, 2x s_{pt} %: Arvioinnissa käytetty tavoitehajonta, 95%:n luottamusvälillä, *The standard deviation for proficiency assessment at the 95 % confidence level*, n_{all}: Osallistujien kokonaismäärä, *The total number of the participants*, Hyv. z %: Niiden tulosten osuus (%), joissa $|z| \leq 2$, *The results (%)*, where $|z| \leq 2$.

Tulosten robustit keskihajonnat olivat pääosin < 10 %. Näytteiden A1B ja P3B BOD₇-määritysten robustit keskihajonnat olivat suuremmat, 10–21 % (Taulukko 1). Edellä mainittuja BOD₇-määrityksiä lukuun ottamatta robustit keskihajonnat olivat tässä pätevyyskokeessa samalla tasolla kuin vuoden 2018 vastaavassa pätevyyskokeessa [5].

COD_{Cr}-määrittämisistä pyydettiin rinnakkaistulokset ja yhteenvedo rinnakkaistulosten ANOVA käsittelystä on esitetty taulukossa 2. Tulosten hajonta laboratorioden sisällä (s_w) kuvaa määrittämis- toistettavuutta ja yhdessä osallistujien välisen keskihajonnan (s_b) kanssa ne kuvaavat määrittämis- uusittavuutta (s_t). Robusteja menetelmiä käytettäessä osallistujien välisen hajonnan ja laboratorioden sisäisen hajonnan suhteen s_b/s_w tulisi olla 2–3, jos tulosaineisto on yhtenäinen eikä eri analyysi-menetelmillä ole vaikutusta tuloksiin. COD_{Cr}-määrittämisessä tämä kriteeri ei täytynyt näytteen A1CR kohdalla (Taulukko 2).

Taulukko 2. Yhteenvedo rinnakkaismäärittämis- tuloksista (ANOVA käsittely)

Testisuure Measurand	Näyte Sample	Yksikkö Unit	Vertailuarvo Assigned value	Keskiarvo Mean	S _w	S _b	S _t	S _w %	S _b %	S _t %	S _t /S _w
COD _{Cr}	A1CR	mg/l	176	176	2.14	10.0	10.3	1.2	5.7	5.8	4.7
	P3C	mg/l	36.2	36.2	0.994	2.68	2.85	2.7	7.4	7.9	2.7
	V4C	mg/l	39.7	39.7	1.21	2.53	2.81	3.1	6.4	7.1	2.1

Assigned value – vertailuarvo; s_w – toistettavuus, *repeatability standard error*; s_b – osallistujien välinen keskihajonta, *between participants standard error*; s_t – uusittavuus, *reproducibility standard error*.

3.2 Analyysimenetelmät

Analyysimenetelmien mukaan ryhmitellyt tulokset on esitetty graafisesti liitteessä 12. Analyysimenetelmien välinen tilastollinen tarkastelu tehtiin, jos yksittäisellä menetelmällä saatuja tuloksia oli vähintään viisi. Menetelmien välistä tilastollista tarkastelua ei tehty 'Muu menetelmä' -tuloksista, sillä tilastollisesti tätä ryhmää käsitellään kokonaisuutena, vaikka siihen sisältyy useita menetelmiä. 'Muu menetelmä' -tuloksille tehtiin tapauskohtainen visuaalinen menetelmävertailu.

BOD₇

BOD₇-määrityksessä käytettiin yleisimmin (näytteestä riippuen 9–24 osallistujaa) eurooppalaista standardimenetelmää (SFS-EN 1899-1) (Liite 12). Tässä menetelmässä käytetään ATU-lisäystä, minkä tarkoituksena on eliminoida nitrifikaation (ammoniumin hapettuminen nitraattiksi) vaikutus BOD-tuloksiin. Toiseksi käytetyin menetelmä oli ilman ATU-lisäystä oleva SFS-EN 1899-2, jota käytti näytteestä riippuen 1–4 osallistujaa. Laimennusmenetelmää ATU-lisäyksellä käytti osalle näytteistä kaksi osallistujaa ja ilman ATU-lisäystä osalle näytteistä yksi osallistuja. Menetelmävertailussa ei todettu menetelmien välillä tilastollisesti merkitseviä eroja.

COD_{Cr}

Valtaosa osallistujista (näytteestä riippuen 22–30 osallistujaa) käytti COD_{Cr}-määrityksessä standardin ISO 15705 spektrofotometrillä valmistetusta sovellutuksesta (Liite 12). Seuraavaksi eniten käytettiin standardin ISO 6060 mukaista menetelmää (näytteestä riippuen 4–9 osallistujaa). Yksi osallistuja käytti standardiin 3020 perustuvaa menetelmää, kaksi Hach menetelmää ja yksi käytti valmistusmenetelmää. Menetelmävertailussa ei todettu menetelmien välillä tilastollisesti merkitseviä eroja.

COD_{Mn}

COD_{Mn}-määritykseen käytettiin yleisesti standardimenetelmää SFS 3036 joko manuaalisesti tai automaattisesti (Liite 12). Yksi osallistuja käytti standardin SFS-EN ISO 8467 automaattista sovellusta. Menetelmävertailussa ei todettu menetelmien välillä tilastollisesti merkitseviä eroja.

Na

Valtaosa osallistujista (8–9 osallistujaa) käytti natriumin määritykseen ICP-OES tekniikkaa. Kolme osallistujaa käytti määritykseen ICP-MS -tekniikkaa. FAAS- ja IC-tekniikoita käytti näytteestä riippuen 1–4 ja 1–2 osallistujaa, vastaavasti. Näytteitä A1N ja P2N määritettiin myös liekkifotometrisesti (1–3 osallistujaa näytteestä riippuen, Liite 12). Menetelmävertailussa ei löytynyt tilastollisesti merkittäviä eroja.

Kiintoaine *Suspended solids, SS*

Näytteiden kiintoainemääritykseen valtaosa osallistujista (näytteestä riippuen 25–31 osallistujaa) käytti lasikuitusuodatinta Whatman GF/A ja pienempi osa (4–9 osallistujaa, näytteestä riippuen) käytti suodatinta Whatman GF/C (Liite 12). Nämä molemmat lasikuitusuodatimet ovat standardin SFS-EN 872:2005 mukaisia, tietyille näytteille GF/C (huokoskoko 1,2 µm) saattaa antaa hiukan korkeampia tuloksia kiintoainepitoisuudelle kuin GF/A (huokoskoko 1,6 µm).

Näytteestä riippuen yksi osallistuja käytti muuta lasikuitusuodatinta ja 3–5 osallistujaa käytti huokoskoon 12 µm kalvosuodatinta (Liite 12). Kaksi osallistujaa käytti jotain muuta suodatinta. Menetelmävertailussa ei todettu menetelmien välillä tilastollisesti merkitseviä eroja.

TOC

Suurin osa osallistujista (näytteestä riippuen 10–14 osallistujaa) määrittäi TOC:n käyttäen NPOC-menetelmää (Liite 12). NPOC-menetelmässä TOC-pitoisuus saadaan poistamalla epäorgaaninen hiili ennen kokonaishiilen (TC) määrittämistä. Lisäksi 3–5 osallistujaa määrittäi sekä TC:n että epäorgaanisen hiilen kokonaismäärän (TIC) ja laski TOC:n kokonaishiilen ja epäorgaanisen hiilen erotuksena. Menetelmävertailussa ei löytynyt tilastollisesti merkittäviä eroja.

3.3 Osallistujien tulosten mittausepävarmuudet

Osallistujia pyydettiin ilmoittamaan tulostensa laajennetut mittausepävarmuudet ($k=2$) prosentteina (Taulukko 3, Liite 9). Osallistujista 42 (69 %) ilmoitti mittausepävarmuuden ainakin osalle tuloksistaan. Määrä oli samalla tasolla kuin edellisessä vastaavassa pätevyyskokeessa [5]. SYKE on julkaissut ohjeen Laatusuositukset ympäristöhallinnon vedenlaatu-rekistereihin vietävälle tiedolle [6]. Julkaisusta on otettu taulukkoon 3 vertailukohteeksi jätevesistä mitattavien testisuureiden mittausepävarmuussuositukset. Raportoidut mittausepävarmuudet olivat monilla osallistujilla samaa suuruusluokkaa kuin suositukset. Aikaisempaan vastaavaan pätevyyskokeeseen verrattuna mittausepävarmuuksien vaihteluvälit osallistujien välillä olivat samalla tasolla [5].

Osallistajat käyttivät mittausepävarmuuden arviointiin yleisimmin sisäisiä laadunohjaustuloksia (synteettinen näyte ja/tai rutiininäytteiden rinnakkaistulokset, Liite 13). Muita yleisiä menetelmiä olivat sisäisen laadunohjauksen ja pätevyyskoetulosten hyödyntäminen sekä menetelmävalidoinnin avulla tehty arvio. Enimmillään yhdeksän osallistujaa oli hyödyntänyt mittausepävarmuuden arvioinnissa MUKit-mittausepävarmuusohjelmaa, joka on vapaasti saatavilla SYKEN kalibrointilaboratorion kotisivulta: www.syke.fi/envical [7]. Kaikki osallistajat ilmoittivat mittausepävarmuuden akkreditoituilla menetelmillä määritetyille tuloksilleen.

Mittausepävarmuuden arviointimenettely ei visuaalisen arvioinnin perusteella vaikuttanut epävarmuuden suuruuteen (Liite 14). Tuloksista voi päätellä, että osallistajat tulkitsevat eri tavalla mittausepävarmuuden laskenta- ja arviointiohjeita. Osallistujien ilmoittamissa laajennetuissa mittausepävarmuuksissa on jopa kymmenkertainen ero (Taulukko 3). Optimaalisella mittausalueella laajennettu mittausepävarmuus ($k=2$) on tyypillisesti 10–30 %. Lähellä menetelmän määritysrajaa suhteellinen mittausepävarmuus on tätä suurempi. Alle viiden prosentin mittausepävarmuuden raportoineiden osallistujien olisi syytä tarkastella mittausepävarmuuden realistisuutta. Mittausepävarmuuden ilmoittamistarkkuus tulee myös suhteuttaa tulosten ilmoittamisen tarkkuuteen.

Taulukko 3. Osallistujien raportoimien laajennettujen mittausepävarmuuksien vaihteluvälit prosentteina sekä laatuksiteereitä jätevesille [6].

Table 3. The ranges of the reported expanded uncertainties by participants as percent and quality criterion for waste waters published by the Finnish Environment Institute [6].

Testisuure Measurand	Järvivesi Lake water	Massa- ja paperiteollisuuden jätevesi Pulp and paper industrial waste water	Viemärlaitoksen jätevesi Effluent from municipal waste water treatment plant	Suositus [6] (pitoisuusalue) Recommendation [6] (Concentration range)
BOD ₇	15 - 39	5 - 39	15 - 38	±20 % (>5 mg/l)
COD _{Cr}	-	2,9 - 44	2,9 - 37	±10 mg/l (30-50 mg/l) ±20 % (>50 mg/l)
COD _{Mn}	10 - 25	-	10 - 25	±20 % (>5 mg/l)
Na	-	3 - 20	4 - 25	-
Kiintoaine (SS) Suspended solids	-	3 - 28,4	3 - 27	±20 % (>3 mg/l)
TOC	-	7 - 20	10 - 25	±1 mg/l (2-5 mg/l) ±20 % (>5 mg/l)

4 Pätevyyden arviointi

Tuloksia arvioitiin z-arvojen perusteella käyttäen seuraavia kriteereitä:

Kriteeri / Criteria	Arviointi / Performance
$ z \leq 2$	Hyväksyttävä / Satisfactory
$2 < z < 3$	Kyseenalainen / Questionable
$ z \geq 3$	Ei-hyväksyttävä / Unsatisfactory

Osallistujien pätevyyden arviointi osallistujakohtaisesti on esitetty liitteessä 8. Yhteenveto pätevyyskokeesta ja vertailu edelliseen vastaavaan pätevyyskokeeseen esitetään taulukossa 4. Pätevyyskokeessa oli yhteensä 61 osallistujaa. Koko tulosaineistossa oli z-arvoilla arvioituna 91 % hyväksyttäviä tuloksia, kun tulosten sallittiin vaihdella 10–30 % vertailuarvosta (Liite 10).

Osallistujista 39 % ilmoitti tuloksensa akkreditoituna ainakin joidenkin määritysten osalta. Akkreditoituilla menetelmillä saaduista tuloksista hyväksyttäviä oli 94 % (Liite 10). Eniten hyväksyttäviä tuloksia (97 %) oli Na-määrityksissä ja vähiten (83 %) BOD₇-määrityksissä (Taulukko 4). Vuoden 2018 vastaavassa pätevyyskokeessa oli samat testisuureet kuin tässä pätevyyskokeessa ja silloinkin tuloksista oli z-arvoilla arvioituna hyväksyttäviä 91 % [5]. Yhteenveto pätevyyskokeen arvioinnista ja vertailu edelliseen vastaavaan pätevyyskokeeseen esitetään taulukossa 4.

Taulukko 4. Yhteenveto pätevyuden arvioinnista.

Table 4. Summary of the performance evaluation.

Testisuure Measurand	$2 \times S_{pi}\%$	Hyväksyttäviä tuloksia, % Satisfactory results, %	Huomioita Remarks
BOD ₇	15 – 30	83	Testisuureen arviointi jää epävarmaksi näytteellä P3B, sillä kriteerit vertailuarvon luotettavuudelle ja tulosaineiston yhtenevyydelle eivät täytyneet. Edellisen vuoden vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 82 %, kun tulosten sallittiin vaihdella 20 % vertailuarvosta [5].
COD _{Cr}	15	92	Hyvä menestyminen. Edellisen vuoden vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 91 % [5].
COD _{Mn}	15	88	Tällä kierroksella testattiin myös luonnonvesinäyte. Edellisen vuoden vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 94 % [5].
Na	10	97	Erinomainen menestyminen. Edellisen vuoden vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 91 % [5].
Kiintoaine (SS) Suspended solids	20	93	Hyvä menestyminen. Edellisen vuoden vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 92 % [5].
TOC	10 – 20	93	Hyvä menestyminen. Edellisen vuoden vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 98 % [5].

5 Yhteenveto

Profitest SYKE järjesti pätevyyskokeen jätevesiä analysoiville laboratorioille maaliskuussa 2019 (WW 03/2019). Pätevyyskokeessa määritettiin BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, kiintoaine (SS), Na ja TOC synteettisestä näytteestä, viemärlaitoksen sekä massa- ja paperiteollisuuden jätevesinäytteistä. Lisäksi määritettiin BOD₇ ja COD_{Mn} luonnonvedestä. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 61 laboratoriota.

Testisuureen vertailuarvona käytettiin laskennallista pitoisuutta (synteettinen näyte, NIST jäljitettävä) tai osallistujien tulosten robustia keskiarvoa. Osallistujien pätevyuden arviointi tehtiin z-arvojen avulla ja tulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta testisuureesta ja näytteestä riippuen 10–30 % (95 % luottamusväli).

Koko tulosaineistossa hyväksyttäviä tuloksia oli 91 %. Osallistujista 39 % on akkreditoinut ainakin osan käyttämistään analyysimenetelmistä. Akkreditoituilla menetelmillä saaduista tuloksista oli hyväksyttäviä 94 %. Edellisessä vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksytyjä z-arvoilla arvioituja tuloksia oli myös 91 % [5].

6 Summary

In March 2019 Profest SYKE carried out the proficiency test (PT) for analysis of BOD₇, COD_{Cr}, COD_{Mn}, Na, suspended solids (SS), and TOC in waste waters (WW 03/2019). Additionally, a natural water sample for BOD₇ and COD_{Mn} determinations was provided. In total, 61 participants took part in this PT (Appendix 1).

Profest SYKE is accredited proficiency testing provider (PT01, FINAS Finnish Accreditation Service, www.finas.fi/sites/en). This PT is included in the accreditation scope and was carried out in accordance with the international standard EN ISO/IEC 17043 [1], and applying ISO 13528 [2] and IUPAC Technical report [3].

The preparation of the water samples is presented in Appendix 2. The homogeneity of the samples was tested and the samples were regarded to be homogenous (Appendix 3). Further, also the stability of the samples was tested and according to the test the samples were stable during the transport (Appendix 4). Feedback from participants dealt with e.g. erroneously reported results (Appendix 5).

The mean value, the standard deviation and the relative standard deviation were calculated after rejection of the outliers according to the Hampel or Grubbs test. Either the calculated concentration or the robust mean of the reported results was used as the assigned value for the measurands (Appendix 6). The expanded uncertainty of the assigned value was calculated and it was ≤ 1.2 % for the calculated values and 1.6–11.3 % for the other assigned values (Appendix 6).

The terms used in the results tables are shown in Appendix 7. The performance of the participants was evaluated by using z (Appendixes 8 and 10). The results of the participants are presented in Appendix 8, z scores in ascending order in Appendix 11 and the summary of the results in Table 1. Summary of the performance evaluation is shown in Table 4. In the result tables the organizing laboratory SYKE (T003, www.finas.fi/sites/en) has the codes 14 (SYKE Helsinki) and 40 (SYKE Oulu). The homogeneity and stability tests for BOD₇, COD_{Cr} and COD_{Mn} were conducted in subcontracting laboratory (KVVY Tutkimus Oy, T064, www.finas.fi/sites/en, code in this proficiency test 59). The results grouped according to the analytical methods are shown in Appendix 12.

In this PT 91 % of the results were satisfactory when the deviation of 10–30 % was accepted from the assigned value at the 95 % confidence level. The performance of the participants was at the same level as in the previous similar PT [5].

In this PT 69 % of the participants reported their measurement uncertainties at least for some measurements. There were differences between the reported uncertainties, which seemed not to depend on the estimation method of uncertainties (Table 3, Appendix 13).

KIRJALLISUUS

1. SFS-EN ISO 17043, 2010. Conformity assessment – General requirements for Proficiency Testing.
2. ISO 13528, 2015. 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, www.iupac.org.
4. Profitest SYKE Asiakasohje: www.syke.fi/proftest → Käynnissä olevat pätevyyskokeet <https://www.syke.fi/download/noname/%7B6D1B07E4-A57A-43FA-BAD1-3F12FE908CE0%7D/34499>.
5. Koivikko, R., Leivuori, M., Näykki, T., Sarkkinen, M., Sara-Aho, T., Tervonen, K., Lanteri, S., Väisänen, R., Ilmakunnas, M. (2018) Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 04/2018. BOD₇, Ca, COD_{Cr}, COD_{Mn}, K, kiintoaine, Mg, Na ja TOC jätevesistä. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 17/2018 <http://hdl.handle.net/10138/236248>.
6. Näykki, T. ja Väisänen, T. (toim.) 2016. Laatusuositukset ympäristöhallinnon vedenlaaturekistereihin vietävälle tiedolle: Vesistä tehtävien analyyttien määrittämissuoritukset, mittausepävarmuudet sekä säilytysajat ja -tavat. 2. uudistettu painos. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 22/2016. 57 s. <http://hdl.handle.net/10138/163532>.
7. Näykki, T., Virtanen, A. and Leito, I., 2012. Software support for the Nordtest method of measurement uncertainty evaluation. Accred. Qual. Assur. 17: 603-612. *MUKIT website*: www.syke.fi/envical.
8. Magnusson B., Näykki T., Hovind H., Krysell M., Sahlin E., 2017. Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories. Nordtest Report TR 537 (ed. 4). (<http://www.nordtest.info>)

LIITE 1: Pätevyyskokeen osallistujat

Participants in the proficiency test

Maa / Country	Osallistuja / Participant
Suomi / Finland	Borealis Polymers Oy, Laboratoriopalvelut
	Eurofins Ahma Oy Seinäjoki
	Eurofins Ahma Oy, Oulu
	Eurofins Ahma Oy, Rovaniemi
	Eurofins Environment Testing Finland Oy, Lahti
	Eurofins Nab Labs Oy Jyväskylä
	Fortum Waste Solutions Oy, Riihimäki
	Freeport Cobalt Oy
	Hortilab Ab Oy
	Hyvinkään Vesi / Kaltevan jätevedenpuhdistamo, laboratorio
	Juho Thermal Oy, Kauttua
	Kotkamills Oy
	KVVY Tutkimus Oy, Tampere
	KVVY-Botnialab, Vaasa
	Kymen Ympäristölaboratorio Oy
	Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy, Turku
	MetropoliLab Oy
	Metsä Board Kaskinen Pulp Mill
	Metsä Board Simpele
	Metsä Fibre Äänekoski
	Metsä Fibre, Kemi
	Metsä Tissue Oyj, ympäristölaboratorio, Mänttä
	Neste Oyj / Laadunvarmistus, Naantali
	Neste Oyj, Tutkimus ja kehitys/Vesilaboratorio, Kullo
	Noriisk Nickel Harjavalta Oy
	Oulun Vesi Liikelaitos
	Outokumpu Stainless Oy, Tutkimuskeskus, Tornio
	Porin Vesi, Luotsinmäen laitossyksikkö
	Rauman Vesi / Jätevesilaboratorio
	Saimaan Vesi- ja Ympäristötutkimus Oy, Lappeenranta
	Savo-Karjalan Ympäristötutkimus Oy, Joensuu
	Savo-Karjalan Ympäristötutkimus Oy, Kuopio
	Savon Sellu Oy, Kuopio
	Savonia-amk, Ympäristötekniikan opetus- ja tutkimusyksikkö
	SeiLab Oy Haapaveden toimipiste
	SGS Finland Oy, Kotka
	SSAB Europe Raahe, Raahe
	Stora Enso Biomaterials, Sunilan tehdas, Kotka
	Stora Enso Oulu Oy, Oulun tehdas
	Stora Enso Oyj, Enocell Oy
	Stora Enso Oyj, Heinolan Flutingtehdas
	Stora Enso Oyj, Packaging Solutions, Varkaus
	Stora Enso Oyj, Sellulaboratorio, Imatra

Maa / Country	Osallistuja / Participant
Suomi / Finland	Stora Enso Publication Papers, Anjalankoski Stora Enso Veitsiluoto Oy Sucros Oy, Säskylä SYKE Oulun toimipaikka SYKE, Helsingin toimipaikka SYNLAB Analytics & Services Finland Oy Tampereen Vesi/Viemärlaitoksen laboratorio Teollisuuden Voima Oyj Tervakoski Oy/ Tutkimuslaboratorio UPM Oyj, Kymi UPM Specialty Papers, Tervasaari UPM-Kymmene Oyj Kaipolan paperitehdas UPM-Kymmene Oyj, Jämsänkosken paperitehdas UPM-Kymmene Oyj, Pietarsaari UPM-Kymmene, Kymi, Käyttölaboratorio Yara Suomi Oy, Siilinjärvi ÅMHM laboratoriet, Jomala, Åland
Uruguay	UPM S.A. Fray Bentos, Uruguay

LIITE 2: Näytteiden valmistus

Sample preparation

Testisuure Measurand	Näyte Sample	Pohjapitoisuus Initial concentration	Lisäys / (Valmistaja) Addition / (Producer)	Vertailuarvo Assigned value
BOD ₇ ¹⁾ [mg/l]	A1B	-	Glukoosi / glutamiinihappo (Fluka) 126	119
	N2B	< 0,5	Glukoosi / glutamiinihappo 5,1	5,14
	P3B	5,7	Glukoosi / glutamiinihappo 5,3	8,00
	V4B	< 0,5	Glukoosi / glutamiinihappo 7,9	8,23
COD _{Cr} [mg/l]	A1CR	-	Kaliumvetyftalaatti (Merck) 180	176
	P3C	40,2	Kaliumvetyftalaatti 40,2	36,2
	V4C	15,1	Kaliumvetyftalaatti 30	39,7
COD _{Mn} [mg/l]	A1CM	-	Salisyylihappo (Fluka) 9,0	8,77
	N2C	4,2	4,2	6,49
	V4C	4,8	-	4,98
Na [mg/l]	A1N	-	Natriumnitraatti (Merck) 12,3	12,3
	P3N	143	-	142
	V4N	46,1	-	45,5
Kiintoaine Suspended solids [mg/l]	A1K	-	Mikroselluloosa (Merck) 8,9	8,42
	P3K	< 2	Mikroselluloosa ja jätevedestä kerätty sakka 11,2	10,4
	V4K	< 2	Hiekasta ja jätevedestä kerätty sakka 5,5	5,28
TOC [mg/l]	A1T	-	Kaliumvetyftalaatti (Merck) 8,20	8,24
	P3T	15,5	-	16,1
	V4T	5,70	-	4,33

1) BOD₇-näyte A1B ja lisäysliuos L0B oli autoklavoitu SYKEssä. Laboratoriot valmistivat itse BOD₇-näytteet seuraavasti:

- Näyte N2B: 40 ml liuosta L0B (lisäysliuos) / 1000 ml näytettä N2B
- Näyte P3B: 42 ml liuosta L0B (lisäysliuos) / 1000 ml näytettä P3B
- Näyte V4B: 63 ml liuosta L0B (lisäysliuos) / 1000 ml näytettä V4B

1) The BOD₇ sample A1B and the addition solution L0B were autoclaved in SYKE. The participants prepared the BOD₇ samples as follows:

- Sample N2B: 40 ml of the addition solution L0B / 1000 ml of the sample N2B
- Sample P3B: 42 ml of the addition solution L0B / 1000 ml of the sample P3B
- Sample V4B: 63 ml of the addition solution L0B / 1000 ml of the sample V4B

Näytetunnuksen ensimmäinen kirjain on matriisikoodi / First letter of the sample code indicates the sample matrix:

A = Synteettinen näyte / Synthetic sample

N = Luonnonvesi / Natural water

P = Massa- ja paperiteollisuuden jätevesi / Pulp and paper industrial effluent

V = Viemärlaitoksen jätevesi / Municipal effluent

LIITE 3: Näytteiden homogeenisuuden testaus

Homogeneity of the samples

Homogeenisuuskriteerit / Criteria for homogeneity

$$s_{\text{anal}}/s_{\text{pt}} < 0,5$$

$$s_{\text{sam}}^2 < c$$
 , missä

s_{pt} = tavoitehajonta

(standard deviation for proficiency assessment,)

s_{anal} = analyttinen hajonta, tulosten keskihajonta osanäytteessä

(analytical deviation, standard deviation of the results in a sub sample)

s_{sam} = osanäytteiden välinen hajonta, eri osanäytteistä saatujen tulosten keskihajonta

(between-sample deviation, standard deviation of results between sub samples)

$$c = F1 \times s_{\text{all}}^2 + F2 \times s_{\text{anal}}^2$$
 , missä

$$s_{\text{all}}^2 = (0,3 \times s_{\text{pt}})^2$$

F1 ja F2 ovat F-jakauman taulukoituja, osanäytteiden lukumäärän mukaisia vakioita [2, 3]. (F1 and F2 are constants of F distribution derived from the standard statistical tables for the tested number of samples [2, 3].)

Testisuure/Näyte Measurand/Sample	Pitoisuus Concentration [mg/l]	n	Spt %	Spt	Sanal	Sanal/Spt	Sanal/Spt<0,5?	Ssam ²	c	Ssam ² <c?
BOD ₇ /N2B	5,18	3	7,5	0,39	0,10	0,25	Kyllä/Yes	0,01	0,08	Kyllä/Yes
BOD ₇ /P3B	7,91	3	15	1,19	0,03	0,02	Kyllä/Yes	0,02	0,38	Kyllä/Yes
BOD ₇ /V4B	7,86	3	10	0,79	0,14	0,17	Kyllä/Yes	0,00	0,24	Kyllä/Yes
COD _{Cr} /P3C	32,3	6	7,5	2,42	0,39	0,16	Kyllä/Yes	0,77	1,43	Kyllä/Yes
COD _{Cr} /V4C	37,3	6	7,5	2,80	0,90	0,32	Kyllä/Yes	0,62	2,92	Kyllä/Yes
COD _{Mn} /N2C	6,36	6	7,5	0,48	0,11	0,23	Kyllä/Yes	0,00	0,07	Kyllä/Yes
COD _{Mn} /V4C	4,69	6	7,5	0,35	0,12	0,33	Kyllä/Yes	0,01	0,05	Kyllä/Yes
Na/P3N	144	4	5	7,20	0,84	0,12	Kyllä/Yes	0,00	14,1	Kyllä/Yes
Na/V4N	45,9	3	5	2,29	0,22	0,10	Kyllä/Yes	0,00	1,63	Kyllä/Yes
Kiintoaine (SS)/P3K	10,6	8	10	1,06	0,17	0,16	Kyllä/Yes	0,01	0,24	Kyllä/Yes
Kiintoaine (SS)/V4K	5,34	8	10	0,53	0,10	0,20	Kyllä/Yes	0,00	0,07	Kyllä/Yes
TOC/P3T HCl	17,4	4	7,5	1,31	0,10	0,08	Kyllä/Yes	0,00	0,43	Kyllä/Yes
TOC/V4T HCl	4,58	4	10	0,46	0,03	0,06	Kyllä/Yes	0,00	0,05	Kyllä/Yes

Johtopäätös: Homogeenisuustestin kaikki kriteerit täyttyivät, joten näytteitä voitiin pitää homogeenisina.

Conclusion: All criteria for homogeneity were fulfilled and the samples could be considered as homogenous.

LIITE 4: Näytteiden säilyvyyden testaus

Stability of the samples

Näytteet toimitettiin ulkomaisille osallistujille 8.3.2019 ja kotimaisille osallistujille 11. tai 12.3.2019. Ne olivat pääsääntöisesti perillä osallistujilla 13.3.2019. Näytteet pyydettiin analysoimaan seuraavasti:

BOD ₇ , COD _{Mn} , kiintoaine (SS)	14.3.2019
COD _{Cr}	15.3.2019 mennessä
Na, TOC	2.4.2019 mennessä

Säilyvyys testattiin COD_{Mn}- ja COD_{Cr}-näytteistä, jotka analysoitiin lähetyssajankohtana ja määrittämissajankohtana (säilytys kahdessa eri lämpötilassa). Tarkastelu tehtiin vertaamalla kahdessa eri lämpötilassa säilytettyjen näytteiden pitoisuuksia.

Säilyvyyskriteeri / Criterion for stability: $D < 0,3 \times s_{pt}$, missä

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

$s_{pt} =$ tavoitehajonta (standard deviation for proficiency assessment)

COD_{Cr}

Näyte Sample	Tulos [mg/l] Result		Näyte Sample	Tulos [mg/l] Result		Näyte Sample	Tulos [mg/l] Result	
Pvm Date	15.3. (20 °C)	15.3. (4 °C)	Pvm Date	15.3. (20 °C)	15.3. (4 °C)	Pvm Date	15.3. (20 °C)	15.3. (4 °C)
A1CR	182	179	P3C	33,2	32,9	V4C	38,6	38,5
D	3,25		D	0,33		D	0,10	
$0,3 \times s_{pt}$	3,96		$0,3 \times s_{pt}$	0,81		$0,3 \times s_{pt}$	0,89	
	D < $0,3 \times s_{pt}$? Kyllä / Yes			D < $0,3 \times s_{pt}$? Kyllä / Yes			D < $0,3 \times s_{pt}$? Kyllä / Yes	

COD_{Mn}

Näyte Sample	Tulos [mg/l] Result		Näyte Sample	Tulos [mg/l] Result		Näyte Sample	Tulos [mg/l] Result	
Pvm Date	14.3. (20 °C)	14.3. (4 °C)	Pvm Date	14.3. (20 °C)	14.3. (20 °C)	Pvm Date	14.3. (20 °C)	14.3. (4 °C)
A1CM	8,47	8,64	N2C	6,28	6,29	V4C	4,92	4,82
D	0,17		D	0,01		D	0,10	
$0,3 \times s_{pt}$	0,20		$0,3 \times s_{pt}$	0,15		$0,3 \times s_{pt}$	0,11	
	D < $0,3 \times s_{pt}$? Kyllä / Yes			D < $0,3 \times s_{pt}$? Kyllä / Yes			D < $0,3 \times s_{pt}$? Kyllä / Yes	

Johtopäätös: Säilyvyydestin kriteerit täyttyivät, joten näytteitä voitiin pitää säilyvinä.

Conclusion: The criteria for stability were fulfilled and, thus, all the samples were considered stable.

LIITE 5: Palaute pätevyyskokeesta

Feedback from the proficiency test

OSALLISTUJILTA SAATU PALAUTE

Feedback from the participants

Osallistuja Participant	Kommentit teknisestä toteutuksesta Comments on technical execution	Profest SYKE:n vastine Action / Profest SYKE
1	L0B-näyte oli hieman vuotanut.	Järjestäjä pyrkii kiinnittämään huomioita korkkien kiristämiseen tulevissa pätevyyskokeissa.
12	Osallistujalta tuli kiitosta hyvin pakatuista näytteistä.	Profest SYKE kiittää saamastaan palautteesta.
15	Näytteet L0B ja P3B olivat vuotaneet jonkin verran kuljetuksessa.	Järjestäjä pyrkii kiinnittämään huomioita korkkien kiristämiseen. Osallistuja ei halunnut uusia näytteitä.
17	Osallistuja sai näytteet 15.3.2019.	Näytteiden lähetysseurannan mukaan paketti toimitettiin perille 13.3.
29	Osallistuja sai näytteet 14.3.2019.	Näytteiden kuljetuspalvelu ei toimittanut pakettia perille luvatussa aikataulussa.
52	Osallistuja toivoi TOC-näytteille isompaa näytetilavuutta.	Näytteiden tilavuudet ilmoitetaan ilmoittautumiskirjeessä. Osallistujalla on mahdollisuus tilata useampi näyte, jos näytetilavuus ei ole riittävä.
Kaikki	Näytteiden saapumisilmoitus puuttui ProfestWEBstä.	Järjestäjä pahoittelee tapahtunutta. Ilmoitus lisättiin välittömästi asiakasjärjestelmään.

Osallistuja Participant	Kommentit tuloksista Comments to the results	Profest SYKE:n vastine Action / Profest SYKE
54	Osallistuja oli raportoinut näytteelle V4B virheellisen BOD ₇ -tuloksen. Oikea tulos oli 8,08 mg/l.	Tuloskäsittelyssä tulosta käsiteltiin harha-arvona eikä se vaikuttanut vertailuarvon asettamiseen. Alustavien tulosten toimittamisen jälkeen osallistujatuloksia ei korjata. Oikein raportoitu tulos olisi ollut hyväksyttävä. Osallistuja voi tarvittaessa laskea z-arvon, jonka laskentaan löytyy ohje Profest SYKEN asiakasohjeesta [4].
56	Osallistujan raportoimissa BOD ₇ -tuloksissa oli väärästä kertoimesta johtuva virhe. Oikeat tulokset olivat: A1B 125,5 mg/l P3B 7,75 mg/l	Tuloskäsittelyssä tuloksia käsiteltiin harha-arvoina eivätkä ne vaikuttaneet vertailuarvon asettamiseen. Alustavien tulosten toimittamisen jälkeen osallistujatuloksia ei korjata. Oikein raportoitu tulokset olisivat olleet hyväksyttäviä. Osallistuja voi tarvittaessa laskea z-arvot, jonka laskentaan löytyy ohje Profest SYKEN asiakasohjeesta [4].

JÄRJESTÄJÄN PALAUTE OSALLISTUJILLE

Feedback to the participants

Osallistuja Participant	Kommentti Comments
32	Osallistuja raportoi vain yhden tuloksen COD _{Cr} -määrittelykselle (näyte A1Cr). Osallistujien tulee noudattaa annettuja ohjeita tulosten raportoinnissa.
57, 58	Cochranin testin mukaan osallistujien COD _{Cr} -määrittysten keskiarvotulokset sisälsivät normaalia suurempaa sisäistä hajontaa (osallistuja 57, näyte V4C ja osallistuja 58, näyte P3C).

LIITE 6: Vertailuarvot ja niiden epävarmuudet

Evaluation of the assigned values and their uncertainties

Testisuure <i>Measurand</i>	Näyte <i>Sample</i>	Yksikkö <i>Unit</i>	Vertailuarvo <i>Assigned value</i>	U_{pt}	$U_{pt}, \%$	Vertailuarvon määrittystapa <i>Evaluation method of assigned value</i>	U_{pt}/s_{pt}
BOD ₇	A1B	mg/l	119	6	5.1	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0.26
	N2B	mg/l	5.14	0.20	3.8	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0.25
	P3B	mg/l	8.00	0.90	11.3	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0.38
	V4B	mg/l	8.23	0.42	5.1	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0.26
COD _{Cr}	A1CR	mg/l	176	3	1.6	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0.11
	P3C	mg/l	36.2	1.2	3.4	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0.23
	V4C	mg/l	39.7	1.1	2.7	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0.18
COD _{Mn}	A1CM	mg/l	8.77	0.17	1.9	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0.13
	N2C	mg/l	6.49	0.22	3.4	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0.23
	V4C	mg/l	4.98	0.22	4.5	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0.30
Na	A1N	mg/l	12.3	0.04	0.3	Laskennallinen arvo / <i>Calculated value</i>	0.03
	P3N	mg/l	142	3	2.2	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0.22
	V4N	mg/l	45.5	1.2	2.7	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0.27
SS	A1K	mg/l	8.42	0.24	2.9	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0.15
	P3K	mg/l	10.4	0.3	3.0	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0.15
	V4K	mg/l	5.28	0.15	2.9	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0.15
TOC	A1T	mg/l	8.24	0.10	1.2	Laskennallinen arvo / <i>Calculated value</i>	0.12
	P3T	mg/l	16.1	0.6	3.9	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0.26
	V4T	mg/l	4.33	0.25	5.7	Robusti keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0.29

U_{pt} = Vertailuarvon laajennettu epävarmuus
 Vertailuarvon luotettavuutta on arviotu kriteerillä u_{pt}/s_{pt} , missä
 s_{pt} = arvioinnissa käytetty tavoitehajonta
 u_{pt} = vertailuarvon standardiepävarmuus

Jos $u_{pt}/s_{pt} \leq 0,3$, niin vertailuarvo on luotettava ja z-arvot ovat hyväksyttäviä.

U_{pt} = *Expanded uncertainty of the assigned value*
 Criterion for reliability of the assigned value $u_{pt}/s_{pt} \leq 0.3$, where
 s_{pt} = target value of the standard deviation for proficiency assessment
 u_{pt} = standard uncertainty of the assigned value

If $u_{pt}/s_{pt} \leq 0.3$, the assigned value is reliable and the z scores are qualified.

LIITE 7: Tulostaulukoissa esiintyviä käsitteitä

Terms in the results table

Osallistujakohtaiset tulokset

Measurand	Testisuure (määritettävä alkuaine tai yhdiste)
Unit	Yksikkö
Sample	Näytekoodi
z score	z-arvo $z = (x_i - x_{pt})/s_{pt}$, missä x_i = Yksittäisen osallistujan tulos x_{pt} = Vertailuarvo s_{pt} = Arvioinnissa käytetty hajonta
Assigned value	Vertailuarvo
$2 \times s_{pt}$ %	Arvioinnissa käytetty tavoitehajonta 95 %:n luottamusvälillä
Participant's result	Osallistujan raportoima tulos (tai rinnakkaistulosten keskiarvo)
Md	Mediaani
Mean	Keskiarvo
s	Keskihajonta
s %	Keskihajonta, %
n_{stat}	Tilastokäsittelyssä mukana olleiden tulosten lukumäärä

Yhteenveto z-arvoista

S – hyväksyttävä ($-2 \leq z \leq 2$)

Q – kyseenalainen ($2 < z < 3$), positiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin $2 \times s_{pt}$

q – kyseenalainen ($-3 < z < -2$), negatiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin $2 \times s_{pt}$

U – ei-hyväksyttävä ($z \geq 3$), positiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin $3 \times s_{pt}$

u – ei-hyväksyttävä ($z \leq -3$), negatiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin $3 \times s_{pt}$

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^*

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

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

Keskiarvo x^* lasketaan uudelleen muokaten tuloksia, joiden poikkeama robustista keskiarvosta on suurempi kuin arvo $\varphi = 1,5 \times s^*$. 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].

Terms in the results table

Results of each participant

Measurand	The tested parameter
Sample	The code of the sample
z score	Calculated as follows: $z = (x_i - x_{pt})/s_{pt}$ where x_i = the result of the individual participant x_{pt} = the assigned value s_{pt} = the standard deviation for proficiency assessment
Assigned value	The reference value
$2 \times s_{pt}$ %	The standard deviation for proficiency assessment (s_{pt}) at the 95 % confidence level
Participant's result	The result reported by the participant (the mean value of the replicates)
Md	Median
s	Standard deviation
s %	Standard deviation, %
n_{stat}	Number of 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 $2 \times s_{pt}$ from the assigned value

q – questionable ($-3 < z < -2$), negative error, the result deviates more than $2 \times s_{pt}$ from the assigned value

U – unsatisfactory ($z \geq 3$), positive error, the result deviates more than $3 \times s_{pt}$ from the assigned value

u – unsatisfactory ($z \leq -3$), negative error, the result deviates more than $3 \times s_{pt}$ from the assigned value

Robust analysis

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

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

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

$$s^* = 1.483 \times \text{median of } |x_i - x^*| \text{ (} i = 1, 2, \dots, p \text{)}$$

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

Calculate $\varphi = 1.5 \times s^*$. 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: Osallistujakohtaiset tulokset

Results of each participant

Participant 1												
Measurand	Unit	Sample	-3 0 3	z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	S %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		-2.30	119	20	92	121	120	11	9.2	28
	mg/l	N2B		0.80	5.14	15	5.45	5.09	5.15	0.27	5.2	14
	mg/l	V4B		0.38	8.23	20	8.54	8.25	8.32	0.59	7.1	20
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-1.10	176	15	162	176	176	8	4.5	44
	mg/l	V4C		-2.75	39.7	15	31.5	39.5	39.7	2.2	5.6	29
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		0.08	8.77	15	8.82	8.86	8.81	0.27	3.1	23
	mg/l	N2C		-0.10	6.49	15	6.44	6.59	6.52	0.30	4.7	18
	mg/l	V4C		-0.13	4.98	15	4.93	4.98	4.93	0.45	9.1	22
SS	mg/l	A1K		0.69	8.42	20	9.00	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	V4K		0.42	5.28	20	5.50	5.40	5.36	0.27	5.0	33

Participant 2												
Measurand	Unit	Sample	-3 0 3	z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	S %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		-0.24	119	20	116	121	120	11	9.2	28
	mg/l	N2B		-0.21	5.14	15	5.06	5.09	5.15	0.27	5.2	14
	mg/l	P3B		-0.32	8.00	30	7.62	7.99	8.09	1.74	21.5	21
	mg/l	V4B		-0.18	8.23	20	8.08	8.25	8.32	0.59	7.1	20
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.57	176	15	169	176	176	8	4.5	44
	mg/l	P3C		-0.07	36.2	15	36.0	36.0	36.2	2.8	7.6	33
	mg/l	V4C		-0.57	39.7	15	38.0	39.5	39.7	2.2	5.6	29
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		0.30	8.77	15	8.97	8.86	8.81	0.27	3.1	23
	mg/l	N2C		0.60	6.49	15	6.78	6.59	6.52	0.30	4.7	18
	mg/l	V4C		0.27	4.98	15	5.08	4.98	4.93	0.45	9.1	22
Na	mg/l	A1N		0.08	12.3	10	12.4	12.3	12.2	0.6	4.6	20
	mg/l	P3N		-0.24	142	10	140	142	142	6	4.6	20
	mg/l	V4N		-0.14	45.5	10	45.2	46.0	45.4	1.7	3.7	14
SS	mg/l	A1K		0.93	8.42	20	9.20	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	P3K		-0.48	10.4	20	9.9	10.4	10.3	0.9	8.4	39
	mg/l	V4K		0.23	5.28	20	5.40	5.40	5.36	0.27	5.0	33
TOC	mg/l	A1T		-0.51	8.24	10	8.03	8.20	8.13	0.43	5.3	19
	mg/l	P3T		-0.89	16.1	15	15.0	16.2	16.1	0.9	5.4	15
	mg/l	V4T		-0.35	4.33	20	4.18	4.21	4.36	0.40	9.3	16

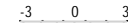



















Participant 3												
Measurand	Unit	Sample	-3 0 3	z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	S %	n _{stat}
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		2.42	176	15	208	176	176	8	4.5	44
	mg/l	P3C		11.90	36.2	15	68.5	36.0	36.2	2.8	7.6	33
Na	mg/l	A1N		-0.43	12.3	10	12.0	12.3	12.2	0.6	4.6	20
	mg/l	P3N		-1.75	142	10	130	142	142	6	4.6	20
SS	mg/l	A1K		-0.50	8.42	20	8.00	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	P3K		-1.44	10.4	20	8.9	10.4	10.3	0.9	8.4	39

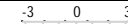

Participant 4												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		0.80	119	20	129	121	120	11	9.2	28
	mg/l	N2B		0.16	5.14	15	5.20	5.09	5.15	0.27	5.2	14
	mg/l	P3B		1.39	8.00	30	9.67	7.99	8.09	1.74	21.5	21
	mg/l	V4B		0.38	8.23	20	8.54	8.25	8.32	0.59	7.1	20
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.04	176	15	176	176	176	8	4.5	44
	mg/l	P3C		-0.72	36.2	15	34.3	36.0	36.2	2.8	7.6	33
	mg/l	V4C		-0.64	39.7	15	37.8	39.5	39.7	2.2	5.6	29
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		-1.02	8.77	15	8.10	8.86	8.81	0.27	3.1	23
	mg/l	N2C		-0.90	6.49	15	6.05	6.59	6.52	0.30	4.7	18
	mg/l	V4C		-1.55	4.98	15	4.40	4.98	4.93	0.45	9.1	22
SS	mg/l	A1K		0.06	8.42	20	8.47	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	P3K		0.38	10.4	20	10.8	10.4	10.3	0.9	8.4	39
	mg/l	V4K		-0.15	5.28	20	5.20	5.40	5.36	0.27	5.0	33
TOC	mg/l	A1T		3.88	8.24	10	9.84	8.20	8.13	0.43	5.3	19
	mg/l	P3T		1.33	16.1	15	17.7	16.2	16.1	0.9	5.4	15
	mg/l	V4T		2.06	4.33	20	5.22	4.21	4.36	0.40	9.3	16

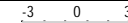




Participant 5												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		0.23	8.77	15	8.92	8.86	8.81	0.27	3.1	23
	mg/l	N2C		0.31	6.49	15	6.64	6.59	6.52	0.30	4.7	18
	mg/l	V4C		1.02	4.98	15	5.36	4.98	4.93	0.45	9.1	22
SS	mg/l	A1K		-0.02	8.42	20	8.40	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	V4K		-0.15	5.28	20	5.20	5.40	5.36	0.27	5.0	33

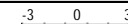










Participant 6												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.04	176	15	177	176	176	8	4.5	44
	mg/l	P3C		-0.31	36.2	15	35.4	36.0	36.2	2.8	7.6	33
	mg/l	V4C		-0.13	39.7	15	39.3	39.5	39.7	2.2	5.6	29
SS	mg/l	A1K		-0.26	8.42	20	8.20	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	P3K		0.00	10.4	20	10.4	10.4	10.3	0.9	8.4	39
	mg/l	V4K		-0.34	5.28	20	5.10	5.40	5.36	0.27	5.0	33
TOC	mg/l	A1T		-1.14	8.24	10	7.77	8.20	8.13	0.43	5.3	19
	mg/l	P3T		0.45	16.1	15	16.6	16.2	16.1	0.9	5.4	15
	mg/l	V4T		0.25	4.33	20	4.44	4.21	4.36	0.40	9.3	16

Participant 7												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.53	176	15	169	176	176	8	4.5	44
	mg/l	P3C		-0.26	36.2	15	35.5	36.0	36.2	2.8	7.6	33
	mg/l	V4C		-0.40	39.7	15	38.5	39.5	39.7	2.2	5.6	29
SS	mg/l	A1K		0.57	8.42	20	8.90	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	P3K		0.58	10.4	20	11.0	10.4	10.3	0.9	8.4	39
	mg/l	V4K		0.42	5.28	20	5.50	5.40	5.36	0.27	5.0	33

Participant 8												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		-0.25	119	20	116	121	120	11	9.2	28
	mg/l	N2B		-0.16	5.14	15	5.08	5.09	5.15	0.27	5.2	14
	mg/l	P3B		-0.37	8.00	30	7.56	7.99	8.09	1.74	21.5	21
	mg/l	V4B		-0.95	8.23	20	7.45	8.25	8.32	0.59	7.1	20
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.64	176	15	168	176	176	8	4.5	44
	mg/l	P3C		0.66	36.2	15	38.0	36.0	36.2	2.8	7.6	33
	mg/l	V4C		0.44	39.7	15	41.0	39.5	39.7	2.2	5.6	29
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		0.21	8.77	15	8.91	8.86	8.81	0.27	3.1	23
	mg/l	N2C		-2.57	6.49	15	5.24	6.59	6.52	0.30	4.7	18
	mg/l	V4C		4.61	4.98	15	6.70	4.98	4.93	0.45	9.1	22
Na	mg/l	A1N		-1.30	12.3	10	11.5	12.3	12.2	0.6	4.6	20
	mg/l	P3N		-0.14	142	10	141	142	142	6	4.6	20
	mg/l	V4N		0.70	45.5	10	47.1	46.0	45.4	1.7	3.7	14
SS	mg/l	A1K		0.45	8.42	20	8.80	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	P3K		0.77	10.4	20	11.2	10.4	10.3	0.9	8.4	39
	mg/l	V4K		0.42	5.28	20	5.50	5.40	5.36	0.27	5.0	33
TOC	mg/l	A1T		0.00	8.24	10	8.24	8.20	8.13	0.43	5.3	19
	mg/l	P3T		0.58	16.1	15	16.8	16.2	16.1	0.9	5.4	15
	mg/l	V4T		1.76	4.33	20	5.09	4.21	4.36	0.40	9.3	16

Participant 9												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
TOC	mg/l	A1T		0.52	8.24	10	8.45	8.20	8.13	0.43	5.3	19

Participant 10												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.42	176	15	171	176	176	8	4.5	44
	mg/l	V4C		-0.13	39.7	15	39.3	39.5	39.7	2.2	5.6	29
SS	mg/l	A1K		0.45	8.42	20	8.80	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	V4K		0.78	5.28	20	5.69	5.40	5.36	0.27	5.0	33

Participant 11												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		-1.51	119	20	101	121	120	11	9.2	28
	mg/l	N2B		-0.88	5.14	15	4.80	5.09	5.15	0.27	5.2	14
	mg/l	V4B		-2.82	8.23	20	5.91	8.25	8.32	0.59	7.1	20
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		1.36	176	15	194	176	176	8	4.5	44
	mg/l	V4C		-2.08	39.7	15	33.5	39.5	39.7	2.2	5.6	29
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		-0.18	8.77	15	8.65	8.86	8.81	0.27	3.1	23
	mg/l	N2C		0.21	6.49	15	6.59	6.59	6.52	0.30	4.7	18
	mg/l	V4C		0.29	4.98	15	5.09	4.98	4.93	0.45	9.1	22
SS	mg/l	A1K		0.69	8.42	20	9.00	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	V4K		0.61	5.28	20	5.60	5.40	5.36	0.27	5.0	33

Participant 12												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		-0.17	119	20	117	121	120	11	9.2	28
	mg/l	P3B		0.00	8.00	30	8.00	7.99	8.09	1.74	21.5	21
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.11	176	15	175	176	176	8	4.5	44
	mg/l	P3C		0.11	36.2	15	36.5	36.0	36.2	2.8	7.6	33
SS	mg/l	A1K		-0.02	8.42	20	8.40	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	P3K		0.38	10.4	20	10.8	10.4	10.3	0.9	8.4	39

Participant 13												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		-0.17	119	20	117	121	120	11	9.2	28
	mg/l	P3B		0.83	8.00	30	9.00	7.99	8.09	1.74	21.5	21
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.27	176	15	173	176	176	8	4.5	44
	mg/l	P3C		1.58	36.2	15	40.5	36.0	36.2	2.8	7.6	33
SS	mg/l	A1K		-1.45	8.42	20	7.20	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	P3K		0.00	10.4	20	10.4	10.4	10.3	0.9	8.4	39

Participant 14												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
Na	mg/l	A1N		0.49	12.3	10	12.6	12.3	12.2	0.6	4.6	20
	mg/l	P3N		0.56	142	10	146	142	142	6	4.6	20
	mg/l	V4N		0.70	45.5	10	47.1	46.0	45.4	1.7	3.7	14

Participant 15												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		0.21	119	20	122	121	120	11	9.2	28
	mg/l	P3B		3.75	8.00	30	12.50	7.99	8.09	1.74	21.5	21
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-1.10	176	15	162	176	176	8	4.5	44
	mg/l	P3C		6.10	36.2	15	52.8	36.0	36.2	2.8	7.6	33
SS	mg/l	A1K		-1.27	8.42	20	7.35	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	P3K		-0.58	10.4	20	9.8	10.4	10.3	0.9	8.4	39

Participant 16												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		-0.07	119	20	118	121	120	11	9.2	28
	mg/l	V4B		-0.18	8.23	20	8.08	8.25	8.32	0.59	7.1	20
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.06	176	15	175	176	176	8	4.5	44
	mg/l	V4C		0.91	39.7	15	42.4	39.5	39.7	2.2	5.6	29
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		0.17	8.77	15	8.88	8.86	8.81	0.27	3.1	23
	mg/l	V4C		0.59	4.98	15	5.20	4.98	4.93	0.45	9.1	22
SS	mg/l	A1K		0.53	8.42	20	8.87	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	V4K		0.76	5.28	20	5.68	5.40	5.36	0.27	5.0	33

Participant 17												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
COD _{Cr}	mg/l	P3C		-1.73	36.2	15	31.5	36.0	36.2	2.8	7.6	33
Na	mg/l	P3N		1.13	142	10	150	142	142	6	4.6	20
SS	mg/l	P3K		0.19	10.4	20	10.6	10.4	10.3	0.9	8.4	39

Participant 18												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		0.17	119	20	121	121	120	11	9.2	28
	mg/l	N2B		-0.36	5.14	15	5.00	5.09	5.15	0.27	5.2	14
	mg/l	V4B		-0.28	8.23	20	8.00	8.25	8.32	0.59	7.1	20
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		0.09	8.77	15	8.83	8.86	8.81	0.27	3.1	23
	mg/l	N2C		-0.82	6.49	15	6.09	6.59	6.52	0.30	4.7	18
	mg/l	V4C		2.33	4.98	15	5.85	4.98	4.93	0.45	9.1	22
SS	mg/l	A1K		1.88	8.42	20	10.00	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	V4K		-0.53	5.28	20	5.00	5.40	5.36	0.27	5.0	33

Participant 19												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.21	176	15	173	176	176	8	4.5	44
	mg/l	P3C		0.85	36.2	15	38.5	36.0	36.2	2.8	7.6	33

Participant 20												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		-1.79	8.77	15	7.59	8.86	8.81	0.27	3.1	23

Participant 21												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		0.67	119	20	127	121	120	11	9.2	28
	mg/l	V4B		0.43	8.23	20	8.58	8.25	8.32	0.59	7.1	20
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.20	176	15	173	176	176	8	4.5	44
	mg/l	V4C		1.28	39.7	15	43.5	39.5	39.7	2.2	5.6	29
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		-0.06	8.77	15	8.73	8.86	8.81	0.27	3.1	23
	mg/l	V4C		-1.07	4.98	15	4.58	4.98	4.93	0.45	9.1	22
SS	mg/l	A1K		0.45	8.42	20	8.80	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	P3K		0.58	10.4	20	11.0	10.4	10.3	0.9	8.4	39
	mg/l	V4K		0.45	5.28	20	5.52	5.40	5.36	0.27	5.0	33
TOC	mg/l	A1T		0.05	8.24	10	8.26	8.20	8.13	0.43	5.3	19

Participant 22												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.80	176	15	166	176	176	8	4.5	44
	mg/l	P3C		-0.87	36.2	15	33.9	36.0	36.2	2.8	7.6	33
	mg/l	V4C		-0.79	39.7	15	37.4	39.5	39.7	2.2	5.6	29
SS	mg/l	A1K		0.21	8.42	20	8.60	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	P3K		-0.05	10.4	20	10.4	10.4	10.3	0.9	8.4	39
	mg/l	V4K		0.44	5.28	20	5.51	5.40	5.36	0.27	5.0	33

Participant 23												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		0.34	119	20	123	121	120	11	9.2	28
	mg/l	N2B		-0.91	5.14	15	4.79	5.09	5.15	0.27	5.2	14
	mg/l	P3B		0.48	8.00	30	8.57	7.99	8.09	1.74	21.5	21
	mg/l	V4B		0.60	8.23	20	8.72	8.25	8.32	0.59	7.1	20
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.30	176	15	172	176	176	8	4.5	44
	mg/l	P3C		-0.07	36.2	15	36.0	36.0	36.2	2.8	7.6	33
	mg/l	V4C		1.11	39.7	15	43.0	39.5	39.7	2.2	5.6	29

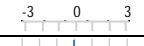
Participant 23												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		0.14	8.77	15	8.86	8.86	8.81	0.27	3.1	23
	mg/l	N2C		0.51	6.49	15	6.74	6.59	6.52	0.30	4.7	18
	mg/l	V4C		-0.32	4.98	15	4.86	4.98	4.93	0.45	9.1	22
Na	mg/l	A1N		0.65	12.3	10	12.7	12.3	12.2	0.6	4.6	20
	mg/l	P3N		0.70	142	10	147	142	142	6	4.6	20
	mg/l	V4N		0.88	45.5	10	47.5	46.0	45.4	1.7	3.7	14
SS	mg/l	A1K		0.43	8.42	20	8.78	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	P3K		0.87	10.4	20	11.3	10.4	10.3	0.9	8.4	39
	mg/l	V4K		0.49	5.28	20	5.54	5.40	5.36	0.27	5.0	33

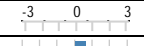
Participant 24												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		1.56	119	20	138	121	120	11	9.2	28
	mg/l	V4B		1.86	8.23	20	9.76	8.25	8.32	0.59	7.1	20
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		1.02	176	15	190	176	176	8	4.5	44
	mg/l	V4C		-0.84	39.7	15	37.2	39.5	39.7	2.2	5.6	29
SS	mg/l	A1K		-4.30	8.42	20	4.80	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	V4K		-4.22	5.28	20	3.05	5.40	5.36	0.27	5.0	33

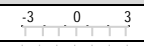
Participant 25												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		1.60	119	20	138	121	120	11	9.2	28
	mg/l	P3B		-0.01	8.00	30	7.99	7.99	8.09	1.74	21.5	21
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.57	176	15	169	176	176	8	4.5	44
	mg/l	P3C		-0.99	36.2	15	33.5	36.0	36.2	2.8	7.6	33
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		43.69	8.77	15	37.51	8.86	8.81	0.27	3.1	23
Na	mg/l	A1N		-0.08	12.3	10	12.3	12.3	12.2	0.6	4.6	20
	mg/l	P3N		0.82	142	10	148	142	142	6	4.6	20
SS	mg/l	A1K		0.10	8.42	20	8.50	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	P3K		0.34	10.4	20	10.8	10.4	10.3	0.9	8.4	39

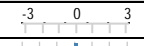
Participant 26												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		0.42	119	20	124	121	120	11	9.2	28
	mg/l	P3B		-1.50	8.00	30	6.20	7.99	8.09	1.74	21.5	21
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.19	176	15	174	176	176	8	4.5	44
	mg/l	P3C		-0.61	36.2	15	34.6	36.0	36.2	2.8	7.6	33


Participant 27												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		0.00	119	20	119	121	120	11	9.2	28
	mg/l	N2B		-4.25	5.14	15	3.50	5.09	5.15	0.27	5.2	14
	mg/l	V4B		4.46	8.23	20	11.90	8.25	8.32	0.59	7.1	20
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.23	176	15	173	176	176	8	4.5	44
	mg/l	V4C		-0.57	39.7	15	38.0	39.5	39.7	2.2	5.6	29
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		0.35	8.77	15	9.00	8.86	8.81	0.27	3.1	23
	mg/l	N2C		0.43	6.49	15	6.70	6.59	6.52	0.30	4.7	18
	mg/l	V4C		-1.02	4.98	15	4.60	4.98	4.93	0.45	9.1	22

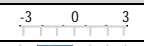
Participant 27												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
SS	mg/l	A1K		-0.02	8.42	20	8.40	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	V4K		0.61	5.28	20	5.60	5.40	5.36	0.27	5.0	33
TOC	mg/l	A1T		-0.10	8.24	10	8.20	8.20	8.13	0.43	5.3	19
	mg/l	V4T		-0.53	4.33	20	4.10	4.21	4.36	0.40	9.3	16

Participant 28												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	V4B		0.69	8.23	20	8.80	8.25	8.32	0.59	7.1	20
COD _{Cr}	mg/l	V4C		0.10	39.7	15	40.0	39.5	39.7	2.2	5.6	29
COD _{Mn}	mg/l	V4C		0.05	4.98	15	5.00	4.98	4.93	0.45	9.1	22
SS	mg/l	V4K		-2.42	5.28	20	4.00	5.40	5.36	0.27	5.0	33

Participant 29												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.15	176	15	178	176	176	8	4.5	44
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		0.44	8.77	15	9.06	8.86	8.81	0.27	3.1	23

Participant 30												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
Na	mg/l	A1N		0.16	12.3	10	12.4	12.3	12.2	0.6	4.6	20
	mg/l	P3N		0.27	142	10	144	142	142	6	4.6	20
	mg/l	V4N		0.39	45.5	10	46.4	46.0	45.4	1.7	3.7	14
TOC	mg/l	A1T		0.02	8.24	10	8.25	8.20	8.13	0.43	5.3	19
	mg/l	P3T		-0.65	16.1	15	15.3	16.2	16.1	0.9	5.4	15
	mg/l	V4T		-0.39	4.33	20	4.16	4.21	4.36	0.40	9.3	16

Participant 31												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		-0.76	119	20	110	121	120	11	9.2	28
	mg/l	P3B		-0.58	8.00	30	7.30	7.99	8.09	1.74	21.5	21
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.61	176	15	184	176	176	8	4.5	44
	mg/l	P3C		0.11	36.2	15	36.5	36.0	36.2	2.8	7.6	33

Participant 32												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		-2.05	119	20	95	121	120	11	9.2	28
	mg/l	P3B		-2.38	8.00	30	5.15	7.99	8.09	1.74	21.5	21
COD _{Cr}	mg/l	A1CR			176	15	178	176	176	8	4.5	44
	mg/l	P3C		-1.92	36.2	15	31.0	36.0	36.2	2.8	7.6	33
SS	mg/l	A1K		-0.90	8.42	20	7.66	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	P3K		-1.98	10.4	20	8.3	10.4	10.3	0.9	8.4	39
TOC	mg/l	A1T		1.65	8.24	10	8.92	8.20	8.13	0.43	5.3	19
	mg/l	P3T		-0.21	16.1	15	15.9	16.2	16.1	0.9	5.4	15

Participant 33												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
SS	mg/l	A1K		0.59	8.42	20	8.92	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	P3K		0.00	10.4	20	10.4	10.4	10.3	0.9	8.4	39
	mg/l	V4K		0.04	5.28	20	5.30	5.40	5.36	0.27	5.0	33
TOC	mg/l	A1T		-0.19	8.24	10	8.16	8.20	8.13	0.43	5.3	19
	mg/l	P3T		0.08	16.1	15	16.2	16.2	16.1	0.9	5.4	15
	mg/l	V4T		-0.21	4.33	20	4.24	4.21	4.36	0.40	9.3	16

Participant 34												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.04	176	15	176	176	176	8	4.5	44
	mg/l	P3C		0.20	36.2	15	36.8	36.0	36.2	2.8	7.6	33
	mg/l	V4C		0.24	39.7	15	40.4	39.5	39.7	2.2	5.6	29
SS	mg/l	A1K		-0.74	8.42	20	7.80	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	P3K		-2.31	10.4	20	8.0	10.4	10.3	0.9	8.4	39
	mg/l	V4K		-1.67	5.28	20	4.40	5.40	5.36	0.27	5.0	33
TOC	mg/l	A1T		-2.53	8.24	10	7.20	8.20	8.13	0.43	5.3	19
	mg/l	P3T		0.23	16.1	15	16.4	16.2	16.1	0.9	5.4	15
	mg/l	V4T		0.34	4.33	20	4.48	4.21	4.36	0.40	9.3	16

Participant 35												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
SS	mg/l	A1K		-0.14	8.42	20	8.30	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	P3K		0.19	10.4	20	10.6	10.4	10.3	0.9	8.4	39

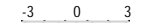







Participant 36												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		-2.34	119	20	91	121	120	11	9.2	28
	mg/l	N2B		-0.36	5.14	15	5.00	5.09	5.15	0.27	5.2	14
	mg/l	P3B		-1.67	8.00	30	6.00	7.99	8.09	1.74	21.5	21
	mg/l	V4B		-1.13	8.23	20	7.30	8.25	8.32	0.59	7.1	20
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.27	176	15	180	176	176	8	4.5	44
	mg/l	P3C		0.48	36.2	15	37.5	36.0	36.2	2.8	7.6	33
	mg/l	V4C		-0.57	39.7	15	38.0	39.5	39.7	2.2	5.6	29
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		0.73	8.77	15	9.25	8.86	8.81	0.27	3.1	23
	mg/l	N2C		0.04	6.49	15	6.51	6.59	6.52	0.30	4.7	18
	mg/l	V4C		-0.43	4.98	15	4.82	4.98	4.93	0.45	9.1	22
Na	mg/l	A1N		0.33	12.3	10	12.5	12.3	12.2	0.6	4.6	20
	mg/l	P3N		0.56	142	10	146	142	142	6	4.6	20
	mg/l	V4N		0.48	45.5	10	46.6	46.0	45.4	1.7	3.7	14
SS	mg/l	A1K		0.45	8.42	20	8.80	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	P3K		0.77	10.4	20	11.2	10.4	10.3	0.9	8.4	39
	mg/l	V4K		0.23	5.28	20	5.40	5.40	5.36	0.27	5.0	33

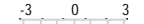



















Participant 37												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		0.25	119	20	122	121	120	11	9.2	28
	mg/l	P3B		5.00	8.00	30	14.00	7.99	8.09	1.74	21.5	21
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		1.48	176	15	196	176	176	8	4.5	44
	mg/l	P3C		-1.92	36.2	15	31.0	36.0	36.2	2.8	7.6	33
SS	mg/l	A1K		1.65	8.42	20	9.81	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	P3K		-0.60	10.4	20	9.8	10.4	10.3	0.9	8.4	39

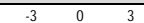



Participant 38												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.42	176	15	182	176	176	8	4.5	44
	mg/l	V4C		-0.08	39.7	15	39.5	39.5	39.7	2.2	5.6	29
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		-1.95	8.77	15	7.49	8.86	8.81	0.27	3.1	23
	mg/l	V4C		-3.29	4.98	15	3.75	4.98	4.93	0.45	9.1	22
Na	mg/l	A1N		-1.25	12.3	10	11.5	12.3	12.2	0.6	4.6	20
	mg/l	V4N		-0.37	45.5	10	44.7	46.0	45.4	1.7	3.7	14
SS	mg/l	A1K		-0.44	8.42	20	8.05	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	V4K		-2.73	5.28	20	3.84	5.40	5.36	0.27	5.0	33
TOC	mg/l	A1T		-0.56	8.24	10	8.01	8.20	8.13	0.43	5.3	19
	mg/l	V4T		-0.83	4.33	20	3.97	4.21	4.36	0.40	9.3	16

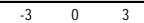










Participant 39												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.15	176	15	178	176	176	8	4.5	44
	mg/l	P3C		-0.52	36.2	15	34.8	36.0	36.2	2.8	7.6	33
	mg/l	V4C		-0.18	39.7	15	39.2	39.5	39.7	2.2	5.6	29
SS	mg/l	A1K		-0.97	8.42	20	7.60	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	P3K		-0.58	10.4	20	9.8	10.4	10.3	0.9	8.4	39
	mg/l	V4K		-1.70	5.28	20	4.38	5.40	5.36	0.27	5.0	33

Participant 40												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		0.24	8.77	15	8.93	8.86	8.81	0.27	3.1	23
	mg/l	N2C		1.09	6.49	15	7.02	6.59	6.52	0.30	4.7	18
	mg/l	V4C		0.80	4.98	15	5.28	4.98	4.93	0.45	9.1	22
SS	mg/l	A1K		0.31	8.42	20	8.68	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	P3K		0.58	10.4	20	11.0	10.4	10.3	0.9	8.4	39
	mg/l	V4K		0.04	5.28	20	5.30	5.40	5.36	0.27	5.0	33
TOC	mg/l	A1T		1.43	8.24	10	8.83	8.20	8.13	0.43	5.3	19
	mg/l	P3T		0.58	16.1	15	16.8	16.2	16.1	0.9	5.4	15
	mg/l	V4T		0.44	4.33	20	4.52	4.21	4.36	0.40	9.3	16

Participant 41												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	V4B		-3.20	8.23	20	5.60	8.25	8.32	0.59	7.1	20
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.27	176	15	180	176	176	8	4.5	44
	mg/l	V4C		0.02	39.7	15	39.8	39.5	39.7	2.2	5.6	29
Na	mg/l	A1N		0.33	12.3	10	12.5	12.3	12.2	0.6	4.6	20
SS	mg/l	A1K		-0.50	8.42	20	8.00	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	V4K		-0.15	5.28	20	5.20	5.40	5.36	0.27	5.0	33
TOC	mg/l	A1T		-0.41	8.24	10	8.07	8.20	8.13	0.43	5.3	19

Participant 42												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		0.25	119	20	122	121	120	11	9.2	28
	mg/l	N2B		-0.88	5.14	15	4.80	5.09	5.15	0.27	5.2	14
	mg/l	P3B		1.50	8.00	30	9.80	7.99	8.09	1.74	21.5	21
	mg/l	V4B		-0.52	8.23	20	7.80	8.25	8.32	0.59	7.1	20
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.23	176	15	179	176	176	8	4.5	44
	mg/l	P3C		1.10	36.2	15	39.2	36.0	36.2	2.8	7.6	33
	mg/l	V4C		1.29	39.7	15	43.6	39.5	39.7	2.2	5.6	29
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		-0.20	8.77	15	8.64	8.86	8.81	0.27	3.1	23
	mg/l	N2C		-0.25	6.49	15	6.37	6.59	6.52	0.30	4.7	18
	mg/l	V4C		0.00	4.98	15	4.98	4.98	4.93	0.45	9.1	22
Na	mg/l	A1N		-1.63	12.3	10	11.3	12.3	12.2	0.6	4.6	20
	mg/l	P3N		-1.55	142	10	131	142	142	6	4.6	20
	mg/l	V4N		-1.41	45.5	10	42.3	46.0	45.4	1.7	3.7	14
SS	mg/l	A1K		-1.33	8.42	20	7.30	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	P3K		-0.10	10.4	20	10.3	10.4	10.3	0.9	8.4	39
	mg/l	V4K		-0.91	5.28	20	4.80	5.40	5.36	0.27	5.0	33
TOC	mg/l	A1T		-0.10	8.24	10	8.20	8.20	8.13	0.43	5.3	19
	mg/l	P3T		-0.75	16.1	15	15.2	16.2	16.1	0.9	5.4	15
	mg/l	V4T		-0.53	4.33	20	4.10	4.21	4.36	0.40	9.3	16

Participant 43												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
COD _{Cr}	mg/l	P3C		-0.24	36.2	15	35.6	36.0	36.2	2.8	7.6	33
Na	mg/l	P3N		0.28	142	10	144	142	142	6	4.6	20
SS	mg/l	P3K		1.94	10.4	20	12.4	10.4	10.3	0.9	8.4	39

Participant 44												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		0.67	119	20	127	121	120	11	9.2	28
	mg/l	N2B		1.30	5.14	15	5.64	5.09	5.15	0.27	5.2	14
	mg/l	P3B		-1.03	8.00	30	6.77	7.99	8.09	1.74	21.5	21
	mg/l	V4B		0.51	8.23	20	8.65	8.25	8.32	0.59	7.1	20
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.49	176	15	183	176	176	8	4.5	44
	mg/l	P3C		0.66	36.2	15	38.0	36.0	36.2	2.8	7.6	33
	mg/l	V4C		0.54	39.7	15	41.3	39.5	39.7	2.2	5.6	29
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		-0.06	8.77	15	8.73	8.86	8.81	0.27	3.1	23
	mg/l	N2C		0.29	6.49	15	6.63	6.59	6.52	0.30	4.7	18
	mg/l	V4C		1.02	4.98	15	5.36	4.98	4.93	0.45	9.1	22

Participant 44												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
Na	mg/l	A1N		-0.49	12.3	10	12.0	12.3	12.2	0.6	4.6	20
	mg/l	P3N		0.14	142	10	143	142	142	6	4.6	20
	mg/l	V4N		-0.22	45.5	10	45.0	46.0	45.4	1.7	3.7	14
SS	mg/l	A1K		-0.12	8.42	20	8.32	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	P3K		0.48	10.4	20	10.9	10.4	10.3	0.9	8.4	39
	mg/l	V4K		-0.17	5.28	20	5.19	5.40	5.36	0.27	5.0	33
TOC	mg/l	A1T		-0.66	8.24	10	7.97	8.20	8.13	0.43	5.3	19
	mg/l	P3T		0.08	16.1	15	16.2	16.2	16.1	0.9	5.4	15
	mg/l	V4T		-1.06	4.33	20	3.87	4.21	4.36	0.40	9.3	16

Participant 45												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		-0.17	119	20	117	121	120	11	9.2	28
	mg/l	N2B		0.73	5.14	15	5.42	5.09	5.15	0.27	5.2	14
	mg/l	P3B		-1.03	8.00	30	6.76	7.99	8.09	1.74	21.5	21
	mg/l	V4B		-0.21	8.23	20	8.06	8.25	8.32	0.59	7.1	20
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.30	176	15	172	176	176	8	4.5	44
	mg/l	P3C		-0.26	36.2	15	35.5	36.0	36.2	2.8	7.6	33
	mg/l	V4C		0.60	39.7	15	41.5	39.5	39.7	2.2	5.6	29
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		-0.36	8.77	15	8.53	8.86	8.81	0.27	3.1	23
	mg/l	N2C		-0.86	6.49	15	6.07	6.59	6.52	0.30	4.7	18
	mg/l	V4C		-1.85	4.98	15	4.29	4.98	4.93	0.45	9.1	22
Na	mg/l	A1N		0.33	12.3	10	12.5	12.3	12.2	0.6	4.6	20
	mg/l	P3N		-0.28	142	10	140	142	142	6	4.6	20
	mg/l	V4N		0.35	45.5	10	46.3	46.0	45.4	1.7	3.7	14
SS	mg/l	A1K		0.57	8.42	20	8.90	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	P3K		0.58	10.4	20	11.0	10.4	10.3	0.9	8.4	39
	mg/l	V4K		0.23	5.28	20	5.40	5.40	5.36	0.27	5.0	33

Participant 46												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		-1.43	119	20	102	121	120	11	9.2	28
	mg/l	N2B		0.62	5.14	15	5.38	5.09	5.15	0.27	5.2	14
	mg/l	P3B		2.42	8.00	30	10.90	7.99	8.09	1.74	21.5	21
	mg/l	V4B		0.79	8.23	20	8.88	8.25	8.32	0.59	7.1	20
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		1.44	176	15	195	176	176	8	4.5	44
	mg/l	P3C		-0.81	36.2	15	34.0	36.0	36.2	2.8	7.6	33
	mg/l	V4C		-0.10	39.7	15	39.4	39.5	39.7	2.2	5.6	29
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		5.67	8.77	15	12.50	8.86	8.81	0.27	3.1	23
	mg/l	N2C		5.24	6.49	15	9.04	6.59	6.52	0.30	4.7	18
	mg/l	V4C		9.59	4.98	15	8.56	4.98	4.93	0.45	9.1	22
SS	mg/l	A1K		3.90	8.42	20	11.70	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	P3K		-1.15	10.4	20	9.2	10.4	10.3	0.9	8.4	39
	mg/l	V4K		-0.72	5.28	20	4.90	5.40	5.36	0.27	5.0	33
TOC	mg/l	A1T		0.34	8.24	10	8.38	8.20	8.13	0.43	5.3	19
	mg/l	P3T		0.25	16.1	15	16.4	16.2	16.1	0.9	5.4	15
	mg/l	V4T		0.39	4.33	20	4.50	4.21	4.36	0.40	9.3	16

Participant 47												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		0.29	8.77	15	8.96	8.86	8.81	0.27	3.1	23
	mg/l	N2C		1.05	6.49	15	7.00	6.59	6.52	0.30	4.7	18
	mg/l	V4C		1.02	4.98	15	5.36	4.98	4.93	0.45	9.1	22
Na	mg/l	A1N		-0.03	12.3	10	12.3	12.3	12.2	0.6	4.6	20
	mg/l	P3N		0.38	142	10	145	142	142	6	4.6	20
	mg/l	V4N		0.44	45.5	10	46.5	46.0	45.4	1.7	3.7	14
SS	mg/l	A1K		0.39	8.42	20	8.75	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	P3K		-1.11	10.4	20	9.3	10.4	10.3	0.9	8.4	39
	mg/l	V4K		1.36	5.28	20	6.00	5.40	5.36	0.27	5.0	33

Participant 48												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		2.02	119	20	143	121	120	11	9.2	28
	mg/l	P3B		0.83	8.00	30	9.00	7.99	8.09	1.74	21.5	21
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.08	176	15	177	176	176	8	4.5	44
	mg/l	P3C		-0.44	36.2	15	35.0	36.0	36.2	2.8	7.6	33
SS	mg/l	A1K		-0.74	8.42	20	7.80	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	P3K		-0.58	10.4	20	9.8	10.4	10.3	0.9	8.4	39

Participant 49												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.04	176	15	177	176	176	8	4.5	44
	mg/l	P3C		2.32	36.2	15	42.5	36.0	36.2	2.8	7.6	33
	mg/l	V4C		0.94	39.7	15	42.5	39.5	39.7	2.2	5.6	29
SS	mg/l	A1K		0.69	8.42	20	9.00	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	P3K		2.50	10.4	20	13.0	10.4	10.3	0.9	8.4	39
	mg/l	V4K		-0.53	5.28	20	5.00	5.40	5.36	0.27	5.0	33

Participant 50												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.15	176	15	178	176	176	8	4.5	44
	mg/l	P3C		0.50	36.2	15	37.6	36.0	36.2	2.8	7.6	33
SS	mg/l	A1K		-1.45	8.42	20	7.20	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	P3K		-0.19	10.4	20	10.2	10.4	10.3	0.9	8.4	39

Participant 51												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.72	176	15	167	176	176	8	4.5	44
Na	mg/l	A1N		1.79	12.3	10	13.4	12.3	12.2	0.6	4.6	20
SS	mg/l	A1K		-1.69	8.42	20	7.00	8.50	8.44	0.66	7.8	45

Participant 52												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.34	176	15	172	176	176	8	4.5	44
	mg/l	P3C		-0.50	36.2	15	34.9	36.0	36.2	2.8	7.6	33
	mg/l	V4C		0.45	39.7	15	41.1	39.5	39.7	2.2	5.6	29
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		0.70	8.77	15	9.23	8.86	8.81	0.27	3.1	23
	mg/l	N2C		0.35	6.49	15	6.66	6.59	6.52	0.30	4.7	18
	mg/l	V4C		0.19	4.98	15	5.05	4.98	4.93	0.45	9.1	22

Participant 52												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
Na	mg/l	A1N		0.57	12.3	10	12.7	12.3	12.2	0.6	4.6	20
	mg/l	P3N		-0.21	142	10	141	142	142	6	4.6	20
	mg/l	V4N		0.07	45.5	10	45.7	46.0	45.4	1.7	3.7	14
SS	mg/l	A1K		0.10	8.42	20	8.50	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	P3K		0.38	10.4	20	10.8	10.4	10.3	0.9	8.4	39
	mg/l	V4K		-0.53	5.28	20	5.00	5.40	5.36	0.27	5.0	33
TOC	mg/l	A1T		-2.65	8.24	10	7.15	8.20	8.13	0.43	5.3	19
	mg/l	P3T		-1.08	16.1	15	14.8	16.2	16.1	0.9	5.4	15
	mg/l	V4T		-1.02	4.33	20	3.89	4.21	4.36	0.40	9.3	16

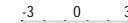







Participant 53												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-2.12	176	15	148	176	176	8	4.5	44
	mg/l	P3C		1.58	36.2	15	40.5	36.0	36.2	2.8	7.6	33
Na	mg/l	A1N		-0.49	12.3	10	12.0	12.3	12.2	0.6	4.6	20
	mg/l	P3N		-0.28	142	10	140	142	142	6	4.6	20
SS	mg/l	A1K		-0.50	8.42	20	8.00	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	P3K		-0.38	10.4	20	10.0	10.4	10.3	0.9	8.4	39

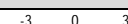




Participant 54												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		0.22	119	20	122	121	120	11	9.2	28
	mg/l	P3B		0.69	8.00	30	8.83	7.99	8.09	1.74	21.5	21
	mg/l	V4B		89.62	8.23	20	81.99	8.25	8.32	0.59	7.1	20
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		-0.15	176	15	174	176	176	8	4.5	44
	mg/l	P3C		0.72	36.2	15	38.2	36.0	36.2	2.8	7.6	33
	mg/l	V4C		0.13	39.7	15	40.1	39.5	39.7	2.2	5.6	29
SS	mg/l	A1K		0.69	8.42	20	9.00	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	P3K		0.19	10.4	20	10.6	10.4	10.3	0.9	8.4	39
	mg/l	V4K		0.23	5.28	20	5.40	5.40	5.36	0.27	5.0	33

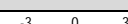



















Participant 55												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
SS	mg/l	P3K		-0.38	10.4	20	10.0	10.4	10.3	0.9	8.4	39

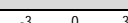








Participant 56												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		11.09	119	20	251	121	120	11	9.2	28
	mg/l	P3B		6.25	8.00	30	15.50	7.99	8.09	1.74	21.5	21
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.30	176	15	180	176	176	8	4.5	44
	mg/l	P3C		1.60	36.2	15	40.6	36.0	36.2	2.8	7.6	33
SS	mg/l	A1K		0.10	8.42	20	8.50	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	P3K		0.29	10.4	20	10.7	10.4	10.3	0.9	8.4	39

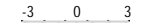






Participant 57												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		0.92	119	20	130	121	120	11	9.2	28
	mg/l	N2B		-0.10	5.14	15	5.10	5.09	5.15	0.27	5.2	14
	mg/l	V4B		-0.28	8.23	20	8.00	8.25	8.32	0.59	7.1	20

Participant 57												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.98	176	15	189	176	176	8	4.5	44
	mg/l	V4C		-0.03	39.7	15	39.6	39.5	39.7	2.2	5.6	29
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		-0.52	8.77	15	8.43	8.86	8.81	0.27	3.1	23
	mg/l	N2C		0.00	6.49	15	6.49	6.59	6.52	0.30	4.7	18
	mg/l	V4C		-0.19	4.98	15	4.91	4.98	4.93	0.45	9.1	22
SS	mg/l	A1K		0.69	8.42	20	9.00	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	V4K		0.42	5.28	20	5.50	5.40	5.36	0.27	5.0	33

Participant 58												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	P3B		-0.83	8.00	30	7.00	7.99	8.09	1.74	21.5	21
COD _{Cr}	mg/l	P3C		10.42	36.2	15	64.5	36.0	36.2	2.8	7.6	33
Na	mg/l	P3N		-0.14	142	10	141	142	142	6	4.6	20
SS	mg/l	P3K		-1.35	10.4	20	9.0	10.4	10.3	0.9	8.4	39

Participant 59												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		-0.82	119	20	109	121	120	11	9.2	28
	mg/l	N2B		0.54	5.14	15	5.35	5.09	5.15	0.27	5.2	14
	mg/l	P3B		0.74	8.00	30	8.89	7.99	8.09	1.74	21.5	21
	mg/l	V4B		0.02	8.23	20	8.25	8.25	8.32	0.59	7.1	20
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.08	176	15	177	176	176	8	4.5	44
	mg/l	P3C		-0.96	36.2	15	33.6	36.0	36.2	2.8	7.6	33
	mg/l	V4C		-0.72	39.7	15	37.6	39.5	39.7	2.2	5.6	29
COD _{Mn}	mg/l	A1CM		-0.40	8.77	15	8.51	8.86	8.81	0.27	3.1	23
	mg/l	N2C		-0.78	6.49	15	6.11	6.59	6.52	0.30	4.7	18
	mg/l	V4C		-0.40	4.98	15	4.83	4.98	4.93	0.45	9.1	22
Na	mg/l	A1N		-0.98	12.3	10	11.7	12.3	12.2	0.6	4.6	20
	mg/l	P3N		-0.85	142	10	136	142	142	6	4.6	20
	mg/l	V4N		-1.01	45.5	10	43.2	46.0	45.4	1.7	3.7	14
SS	mg/l	A1K		0.45	8.42	20	8.80	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	P3K		-0.10	10.4	20	10.3	10.4	10.3	0.9	8.4	39
	mg/l	V4K		0.42	5.28	20	5.50	5.40	5.36	0.27	5.0	33
TOC	mg/l	A1T		-0.02	8.24	10	8.23	8.20	8.13	0.43	5.3	19
	mg/l	P3T		-0.65	16.1	15	15.3	16.2	16.1	0.9	5.4	15
	mg/l	V4T		-0.37	4.33	20	4.17	4.21	4.36	0.40	9.3	16

Participant 60												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
BOD ₇	mg/l	A1B		-3.40	119	20	79	121	120	11	9.2	28
	mg/l	P3B		-1.27	8.00	30	6.48	7.99	8.09	1.74	21.5	21
COD _{Cr}	mg/l	A1CR		0.30	176	15	180	176	176	8	4.5	44
	mg/l	P3C		0.92	36.2	15	38.7	36.0	36.2	2.8	7.6	33
Na	mg/l	A1N		-0.33	12.3	10	12.1	12.3	12.2	0.6	4.6	20
	mg/l	P3N		2.30	142	10	158	142	142	6	4.6	20
SS	mg/l	A1K		-2.52	8.42	20	6.30	8.50	8.44	0.66	7.8	45
	mg/l	P3K		-0.48	10.4	20	9.9	10.4	10.3	0.9	8.4	39

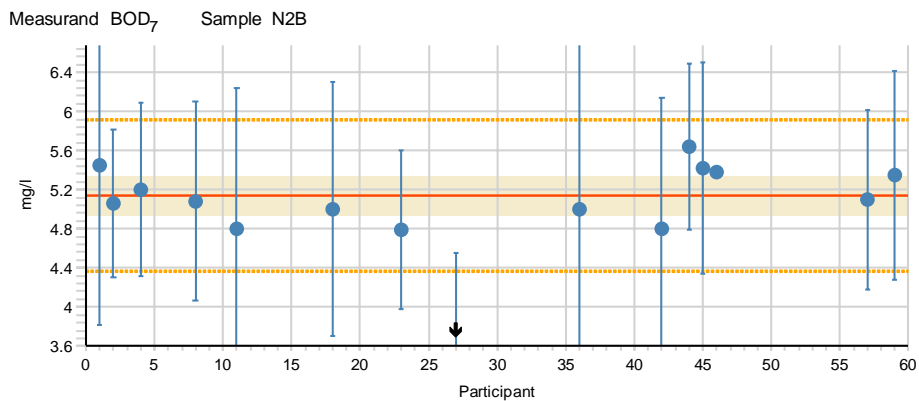
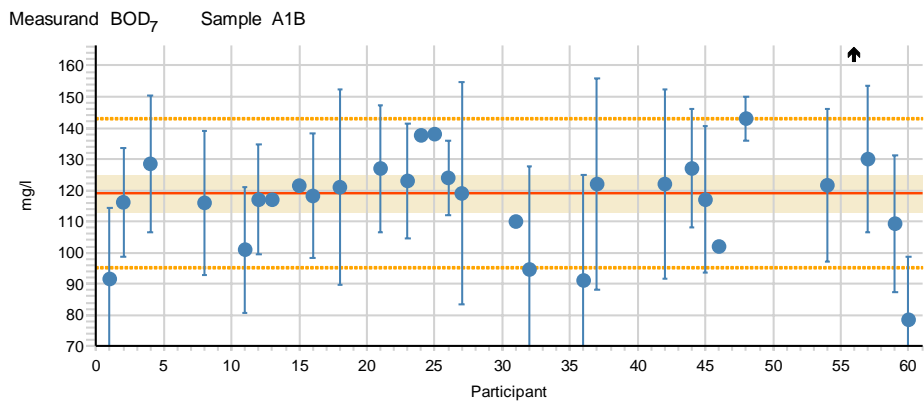
Participant 61												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
Na	mg/l	A1N		-2.11	12.3	10	11.0	12.3	12.2	0.6	4.6	20
	mg/l	P3N		-0.85	142	10	136	142	142	6	4.6	20
	mg/l	V4N		-1.23	45.5	10	42.7	46.0	45.4	1.7	3.7	14
TOC	mg/l	A1T		-0.05	8.24	10	8.22	8.20	8.13	0.43	5.3	19
	mg/l	P3T		1.08	16.1	15	17.4	16.2	16.1	0.9	5.4	15
	mg/l	V4T		1.22	4.33	20	4.86	4.21	4.36	0.40	9.3	16

LIITE 9: Osallistujien tulokset ja niiden mittausepävarmuudet

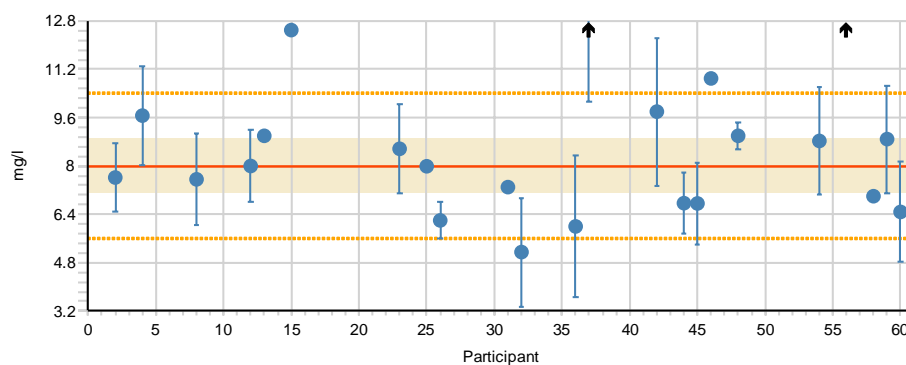
Results and their uncertainty estimates

Kuvissa / In figures:

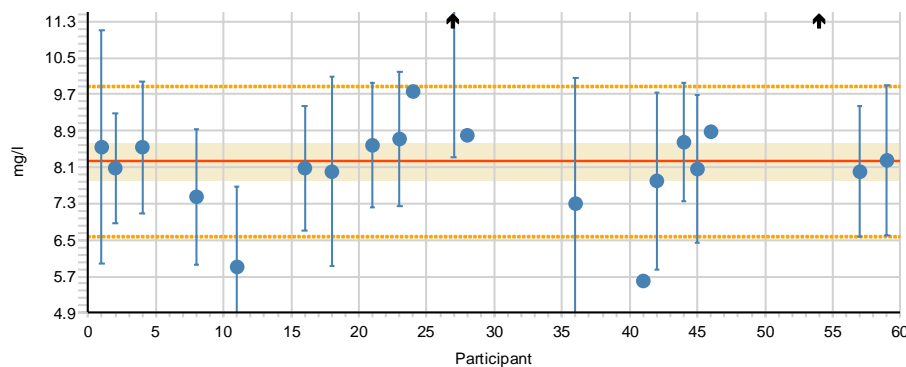
- Katkoviivat kuvaavat arvioinnissa käytettyä tavoitehajontaa, punainen kiinteä viiva kuvaa vertailuarvoa, varjostettu alue vertailuarvon kokonaisepävarmuutta sekä nuoli tuloksia, jotka ovat kuvaajan rajauksen ulkopuolella.
- The dashed lines describe the standard deviation for the proficiency assessment,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



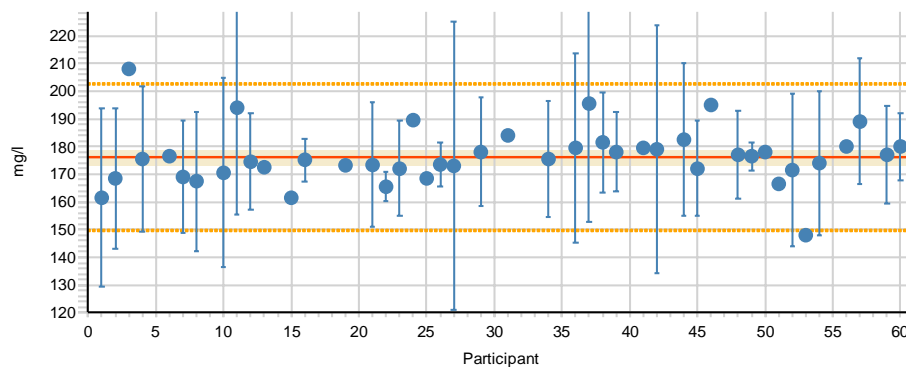
Measurand BOD₇ Sample P3B

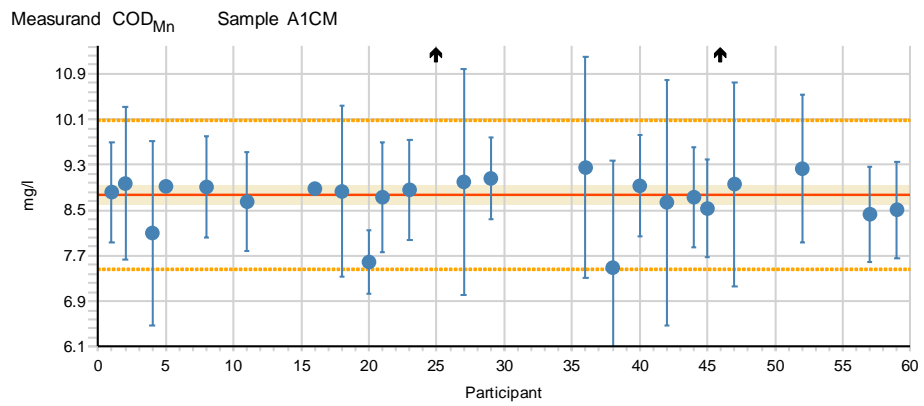
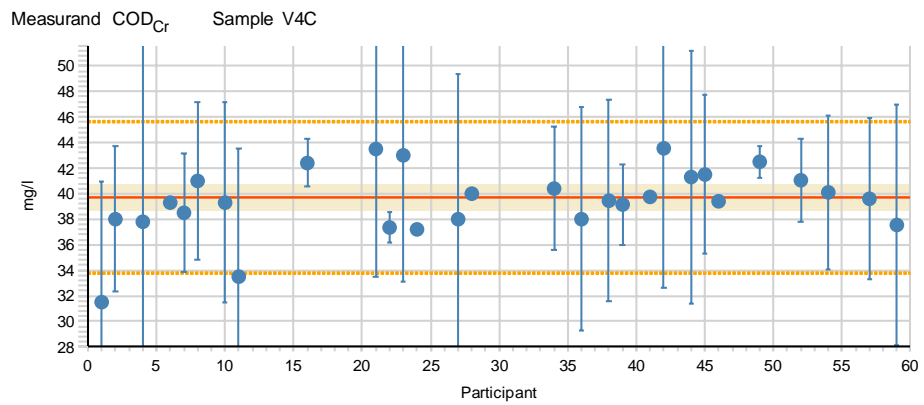
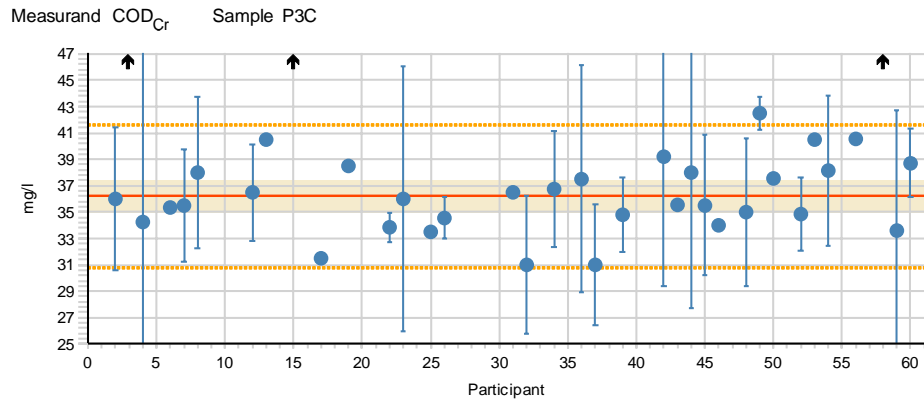


Measurand BOD₇ Sample V4B

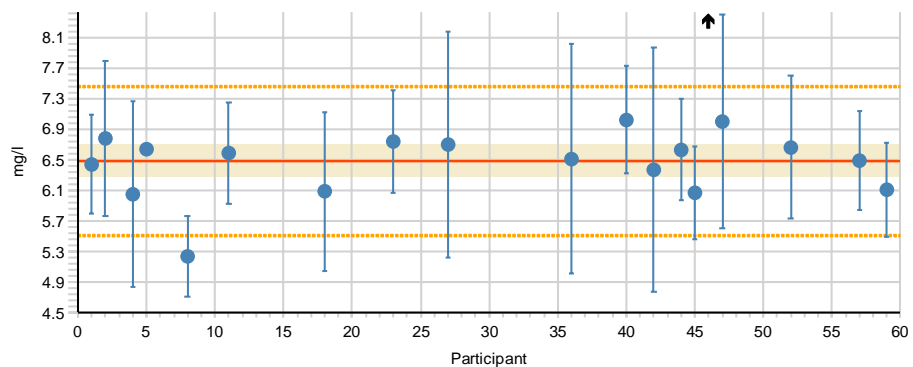


Measurand COD_{Cr} Sample A1CR

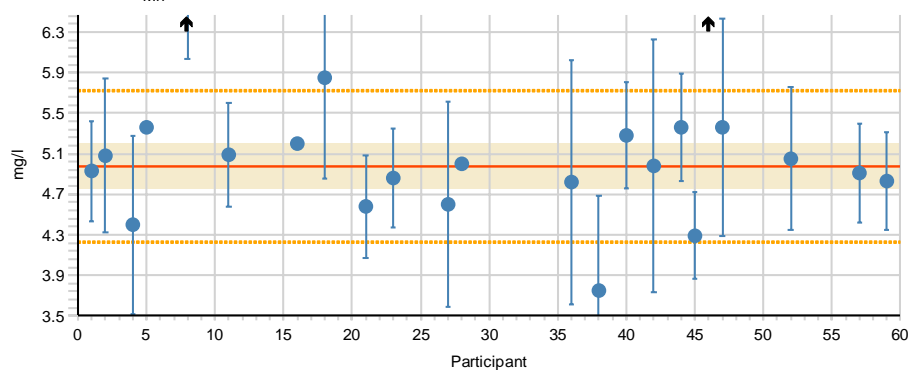




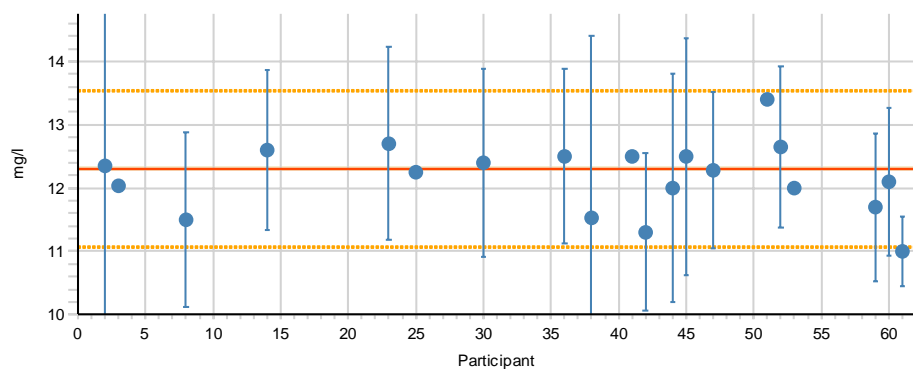
Measurand COD_{Mn} Sample N2C



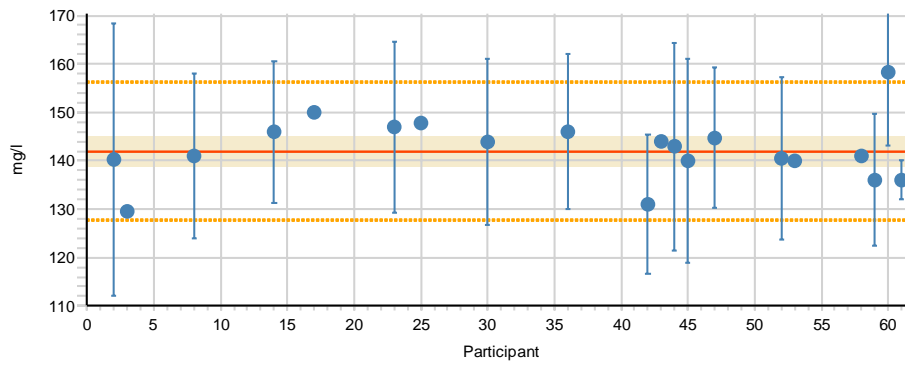
Measurand COD_{Mn} Sample V4C



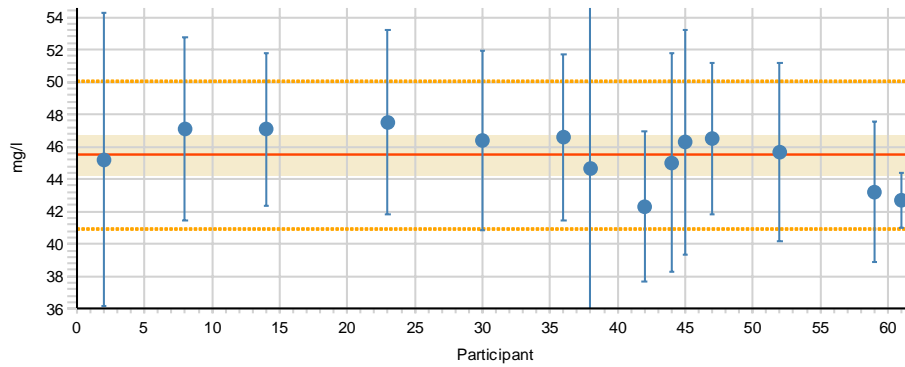
Measurand Na Sample A1N



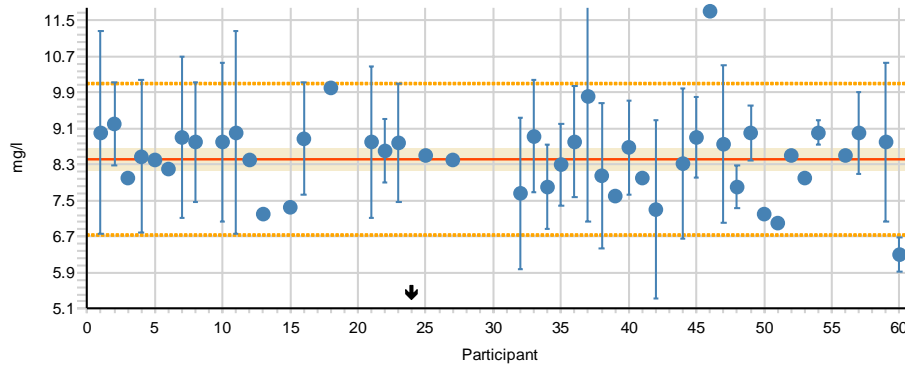
Measurand Na Sample P3N



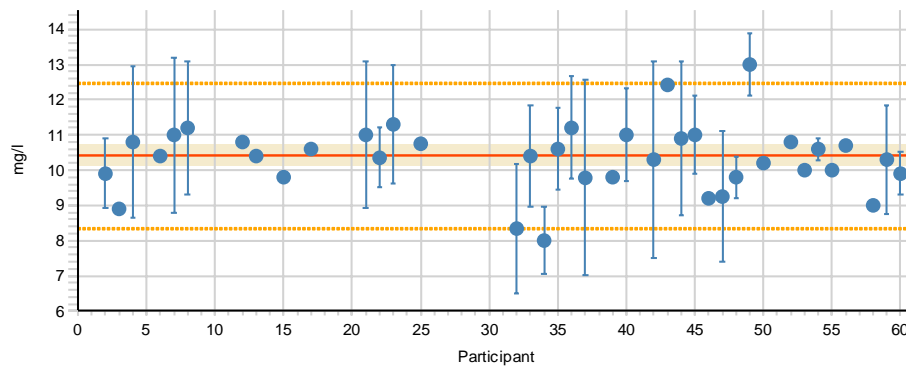
Measurand Na Sample V4N



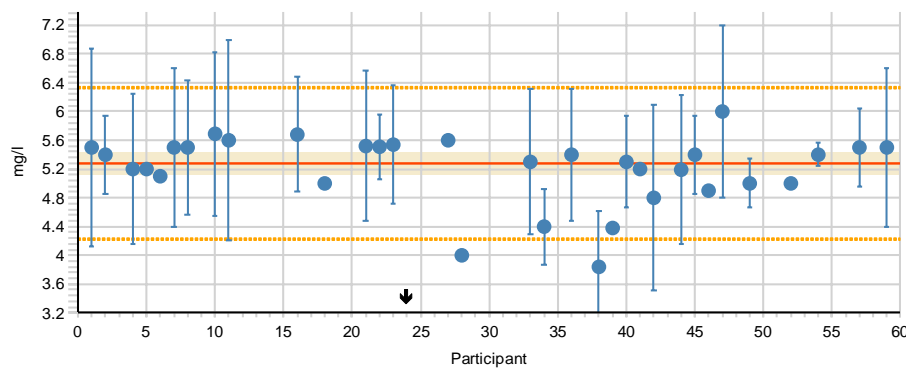
Measurand SS Sample A1K



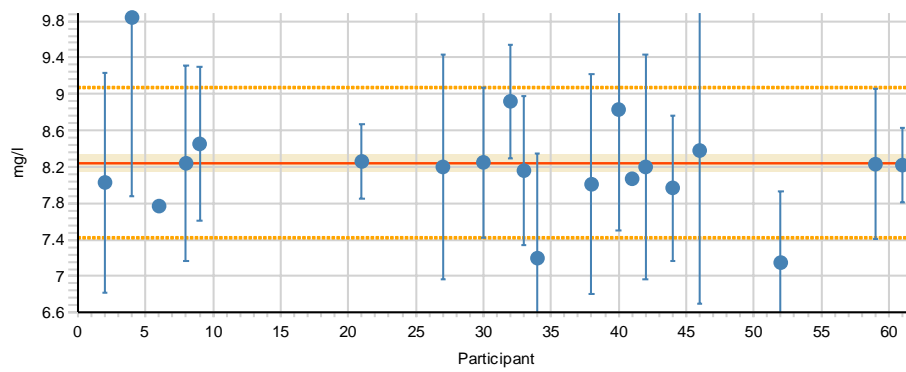
Measurand SS Sample P3K

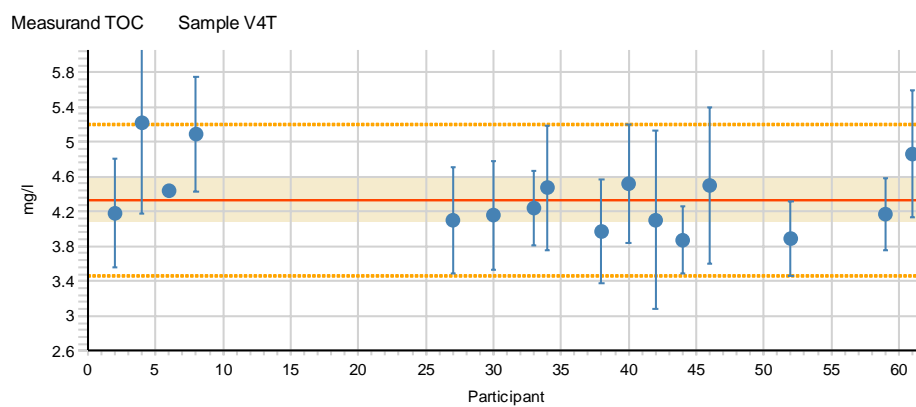
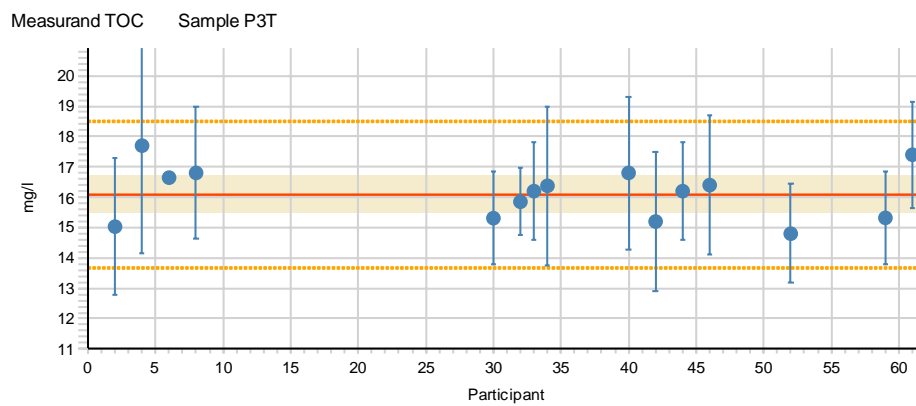


Measurand SS Sample V4K



Measurand TOC Sample A1T





LIITE 10: Yhteenvedo z-arvoista

Summary of the z scores

Measurand	Sample	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	%	
BOD ₇	A1B	q	S	.	S	.	.	.	S	.	.	S	S	S	.	S	S	.	S	.	.	S	.	S	80.0	
	N2B	S	S	.	S	.	.	.	S	.	.	S	S	S	93.3	
	P3B	.	S	.	S	.	.	.	S	.	.	.	S	S	.	U	S	78.3	
	V4B	S	S	.	S	.	.	.	S	.	.	q	S	.	S	.	.	S	.	S	81.0	
COD _{Cr}	A1CR	S	S	Q	S	.	S	S	S	.	S	S	S	S	S	S	S	.	S	.	S	S	S	S	95.5	
	P3C	.	S	U	S	.	S	S	S	.	.	.	S	S	.	U	.	S	.	S	.	.	S	S	88.9	
	V4C	q	S	.	S	.	S	S	S	.	S	q	S	S	S	S	93.1	
COD _{Mn}	A1CM	S	S	.	S	S	.	.	S	.	.	S	S	.	S	.	S	S	.	S	92.0	
	N2C	S	S	.	S	S	.	.	q	.	.	S	S	S	89.5	
	V4C	S	S	.	S	S	.	.	U	.	.	S	S	.	Q	.	.	S	.	S	82.6	
Na	A1N	.	S	S	S	S	S	95.0
	P3N	.	S	S	S	S	.	.	S	S	95.0
	V4N	.	S	S	S	S	100
SS	A1K	S	S	S	S	S	S	S	S	.	S	S	S	S	.	S	S	.	S	.	.	S	S	S	93.6	
	P3K	.	S	S	S	.	S	S	S	.	.	.	S	S	.	S	.	S	.	.	.	S	S	S	94.9	
	V4K	S	S	.	S	S	S	S	S	.	S	S	S	.	S	.	.	S	S	S	91.2	
TOC	A1T	.	S	.	U	.	S	.	S	S	S	.	.	85.0
	P3T	.	S	.	S	.	S	.	S	100
	V4T	.	S	.	Q	.	S	.	S	93.8
% accredited		80	100	67	88	100	100	100	89	100	100	80	100	100	100	67	100	100	88	100	100	100	100	100	100	
		10	19		13				6	19		9			1				6						16	

Measurand	Sample	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	%	
BOD ₇	A1B	S	S	S	S	.	.	.	S	q	.	.	.	q	S	S	.	S	S	S	S	80.0
	N2B	.	.	.	u	S	S	.	S	S	S	S	93.3
	P3B	.	S	S	S	q	.	.	.	S	U	S	.	S	S	Q	78.3	
	V4B	S	.	.	U	S	S	u	S	.	S	S	S	81.0
COD _{Cr}	A1CR	S	S	S	S	.	S	.	S	.	.	S	.	S	S	S	S	.	S	S	.	S	S	S	95.5	
	P3C	.	S	S	S	S	.	S	.	S	S	.	S	.	.	S	S	S	S	S	88.9	
	V4C	S	.	.	S	S	S	.	S	.	S	S	.	S	S	.	S	S	S	93.1	
COD _{Mn}	A1CM	.	U	.	S	.	S	S	.	S	.	S	.	S	.	S	S	U	92.0	
	N2C	.	.	.	S	S	.	.	.	S	.	S	.	S	S	U	89.5	
	V4C	.	.	.	S	S	S	.	u	.	S	.	S	.	S	S	U	82.6	
Na	A1N	.	S	S	S	.	S	.	.	S	S	.	S	S	.	95.0	
	P3N	.	S	S	S	S	S	S	S	S	.	95.0	
	V4N	S	S	.	S	.	.	S	.	S	S	.	.	100	
SS	A1K	u	S	.	S	.	.	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	U	93.6	
	P3K	.	S	S	S	q	S	S	S	.	S	S	.	S	S	S	S	S	S	94.9	
	V4K	u	.	.	S	q	S	S	.	S	.	q	S	S	S	S	.	S	S	S	91.2	
TOC	A1T	.	.	.	S	.	.	S	.	S	S	q	.	.	.	S	.	S	S	S	.	S	.	S	85.0	
	P3T	S	.	S	S	S	S	.	S	.	S	.	S	100	
	V4T	.	.	.	S	.	.	S	.	.	S	S	.	.	.	S	.	S	.	S	.	S	.	S	93.8	
% accredited		67	89	100	83	75	100	100	100	71	100	78	100	94	83	80	100	100	86	100	100	100	100	69		
					9		1	6		7	6			16		2		9		19		19	13	3		

Measurand	Sample	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	%
BOD ₇	A1B	.	<i>Q</i>	<i>S</i>	.	<i>U</i>	<i>S</i>	.	<i>S</i>	<i>u</i>	.	80.0
	N2B	<i>S</i>	.	<i>S</i>	.	.	93.3
	P3B	.	<i>S</i>	<i>S</i>	.	<i>U</i>	.	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	.	78.3
	V4B	<i>U</i>	.	.	<i>S</i>	.	<i>S</i>	.	.	81.0
COD _{Cr}	A1CR	.	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>q</i>	<i>S</i>	.	<i>S</i>	<i>S</i>	.	<i>S</i>	<i>S</i>	.	95.5
	P3C	.	<i>S</i>	<i>Q</i>	<i>S</i>	.	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	.	<i>S</i>	.	<i>U</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	.	88.9
	V4C	.	.	<i>S</i>	.	.	<i>S</i>	.	<i>S</i>	.	.	<i>S</i>	.	<i>S</i>	.	.	93.1
COD _{Mn}	A1CM	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	.	<i>S</i>	.	92.0
	N2C	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	.	<i>S</i>	.	89.5
	V4C	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	.	<i>S</i>	.	82.6
Na	A1N	<i>S</i>	.	.	.	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>q</i>	95.0
	P3N	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>Q</i>	<i>S</i>	95.0
	V4N	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	.	<i>S</i>	100
SS	A1K	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	.	<i>S</i>	<i>S</i>	.	<i>S</i>	<i>q</i>	.	93.6
	P3K	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>Q</i>	<i>S</i>	.	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	.	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	.	94.9
	V4K	<i>S</i>	.	<i>S</i>	.	.	<i>S</i>	.	<i>S</i>	.	.	<i>S</i>	.	<i>S</i>	.	.	91.2
TOC	A1T	<i>q</i>	<i>S</i>	.	<i>S</i>	85.0
	P3T	<i>S</i>	<i>S</i>	.	<i>S</i>	100
	V4T	<i>S</i>	<i>S</i>	.	<i>S</i>	93.8
%		100	83	67	100	100	94	83	89	100	67	100	75	100	63	83	
accredited		3										11		20			

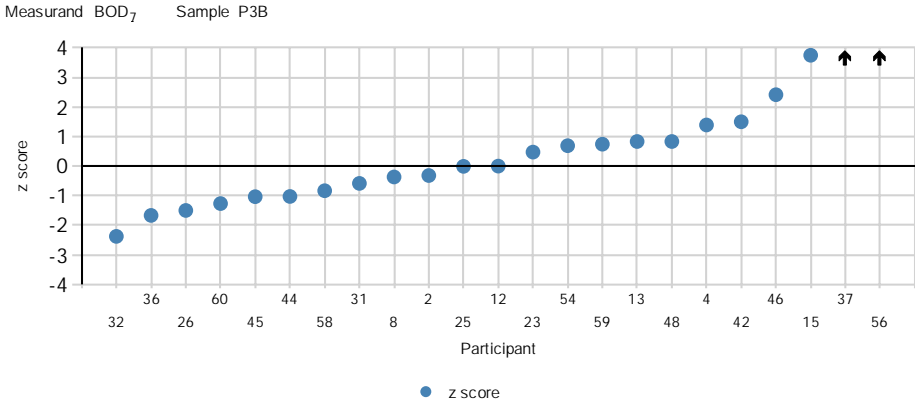
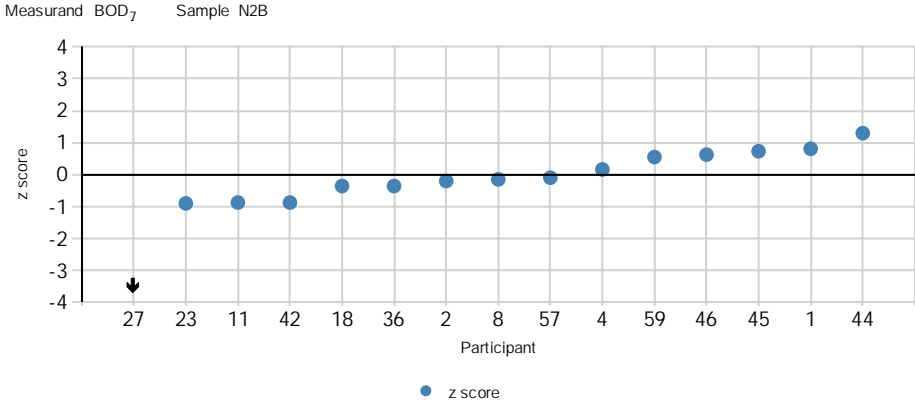
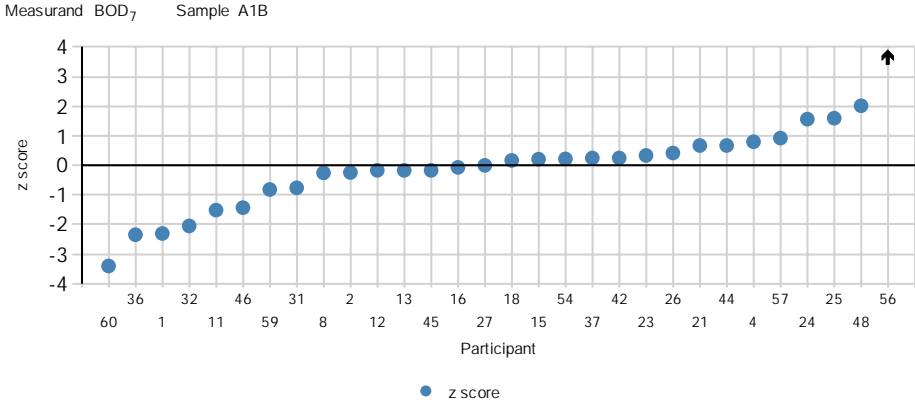
S - hyväksytty ($-2 \leq z \leq 2$), **Q** - kyseenalainen ($2 < z < 3$), **q** - kyseenalainen ($-3 < z < -2$),
U - hylätty ($z \geq 3$) ja **u** - hylätty ($z \leq -3$), vastaavasti
lihavoitu - akkreditoitu, **kursiivi** - akkreditoimaton, **normaali** - tuntematon
% - hyväksytyjen tulosten prosenttiosuus

Hyväksytyt kaikista, %: 91 akkreditoituista, %: 94 akkreditoimattomista, %: 87

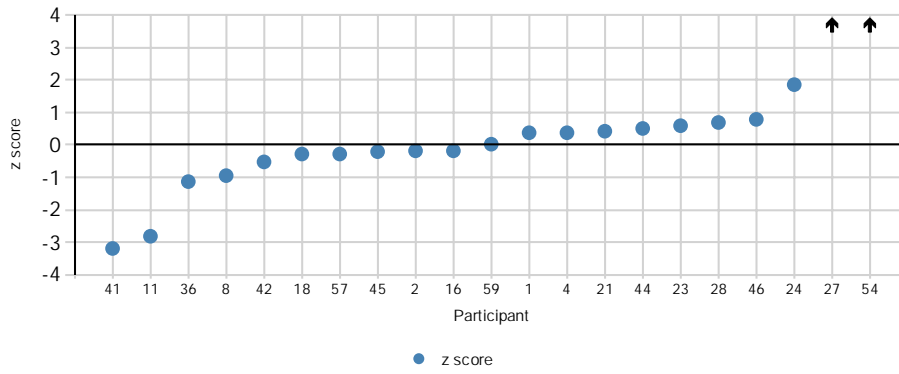
S - satisfactory ($-2 \leq z \leq 2$), **Q** - questionable ($2 < z < 3$), **q** - questionable ($-3 < z < -2$),
U - unsatisfactory ($z \geq 3$), and **u** - unsatisfactory ($z \leq -3$), respectively
bold - accredited, **italics** - non-accredited, **normal** - other
% - percentage of satisfactory results

Totally satisfactory, % in all: 91 % in accredited: 94 % in non-accredited: 87

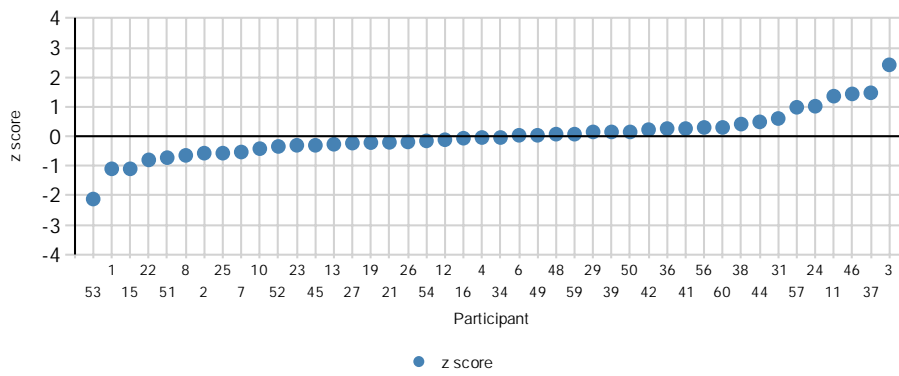
LIITE 11: z-arvot suuruusjärjestyksessä
z scores in ascending order



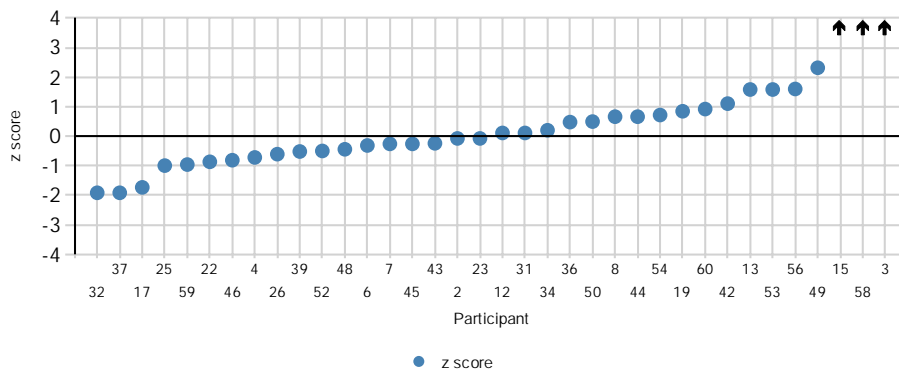
Measurand BOD₇ Sample V4B



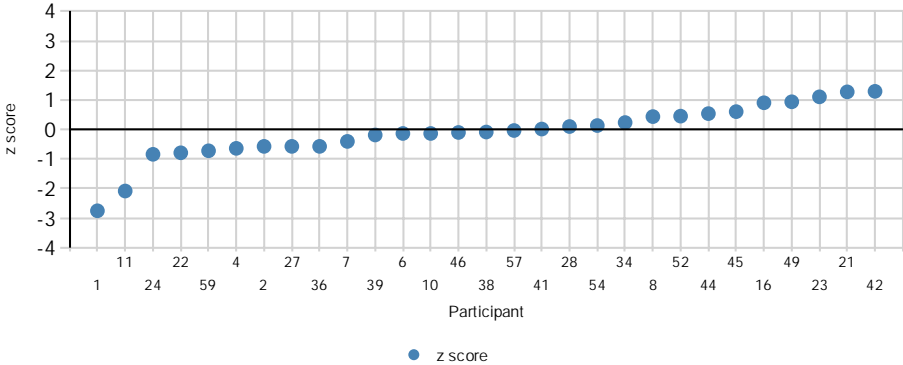
Measurand COD_{Cr} Sample A1CR



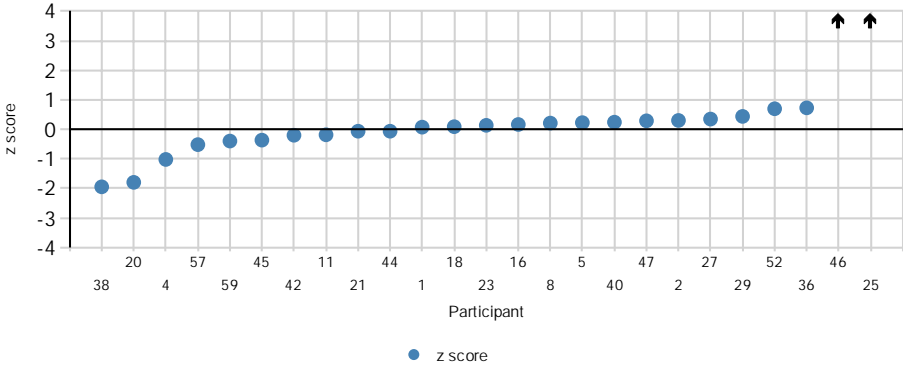
Measurand COD_{Cr} Sample P3C



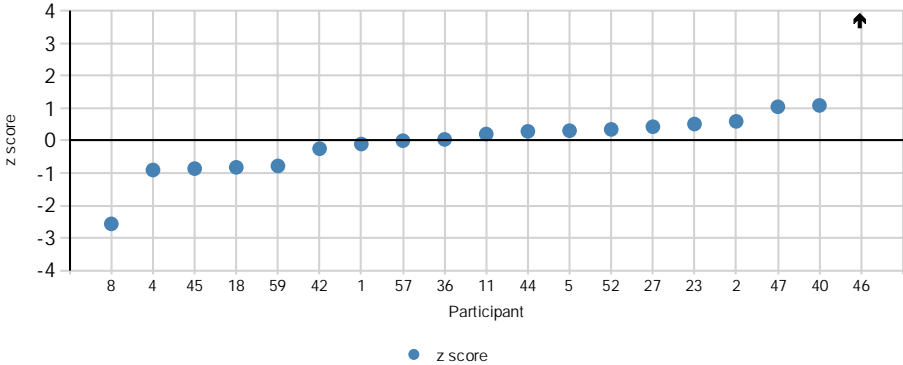
Measurand COD_{Cr} Sample V4C

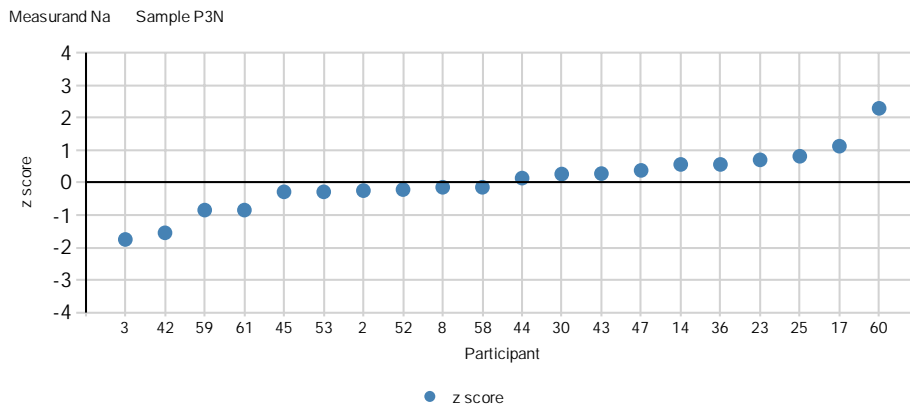
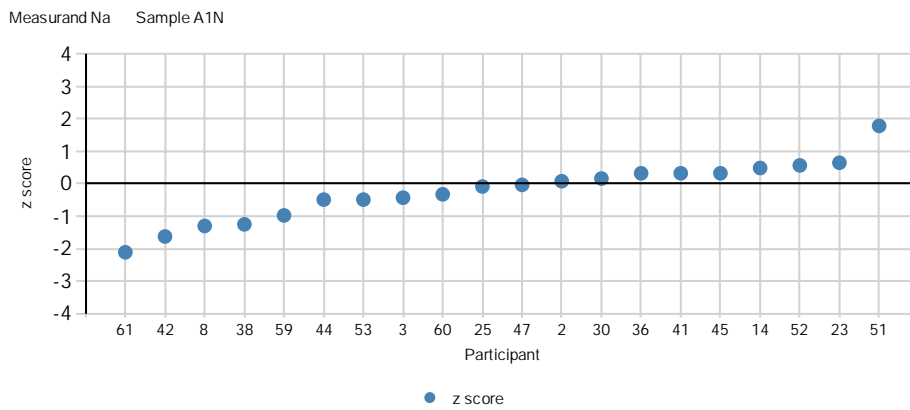
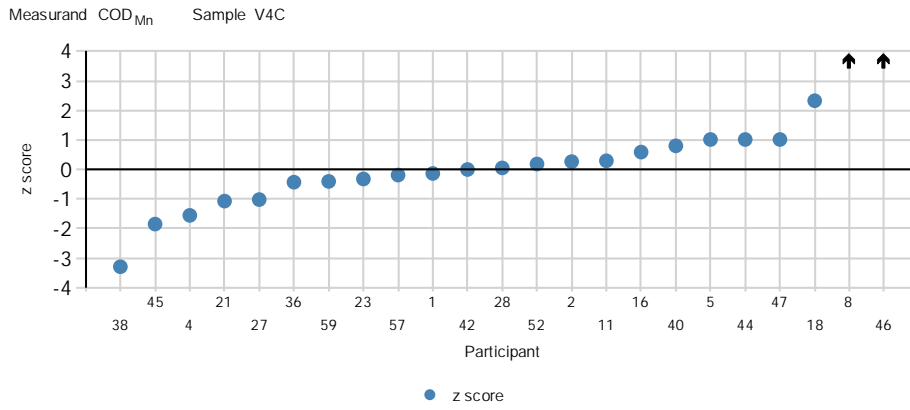


Measurand COD_{Mn} Sample A1CM

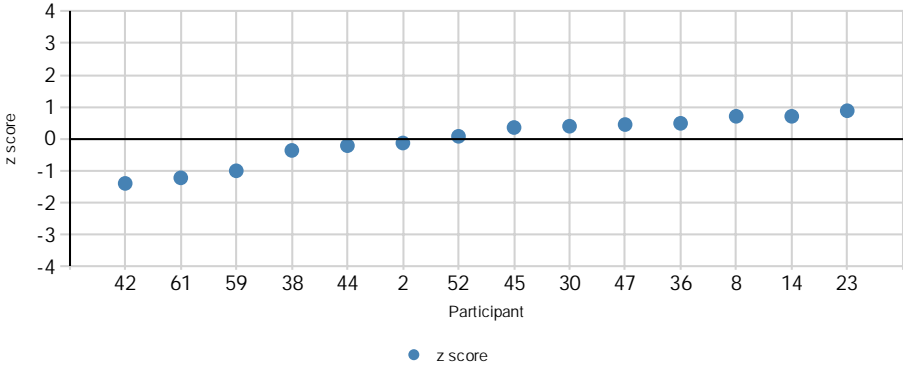


Measurand COD_{Mn} Sample N2C

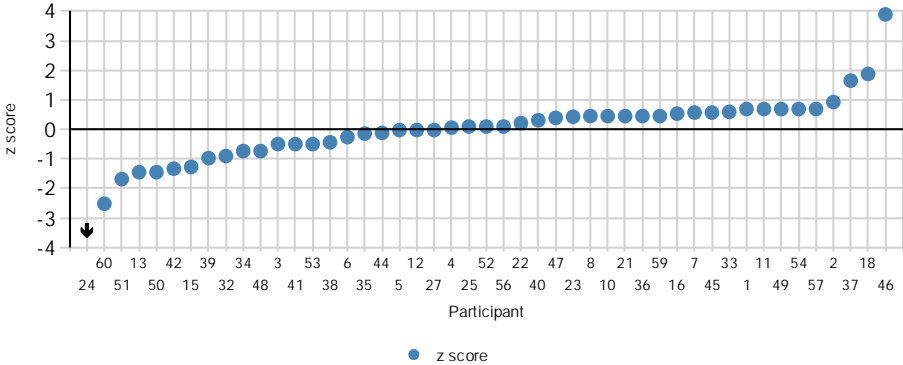




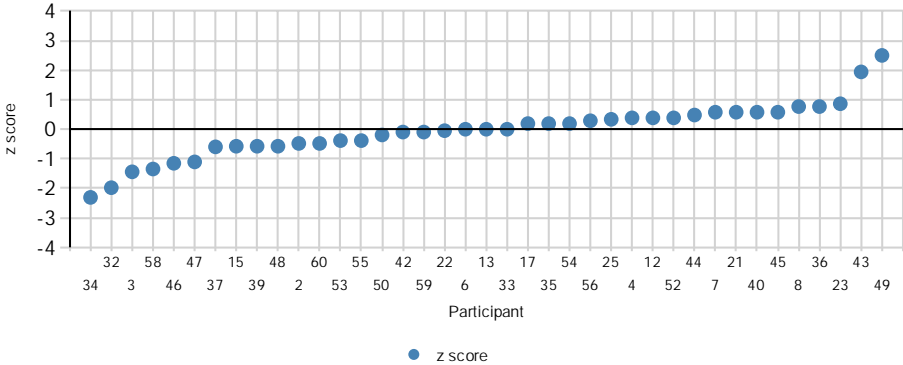
Measurand Na Sample V4N



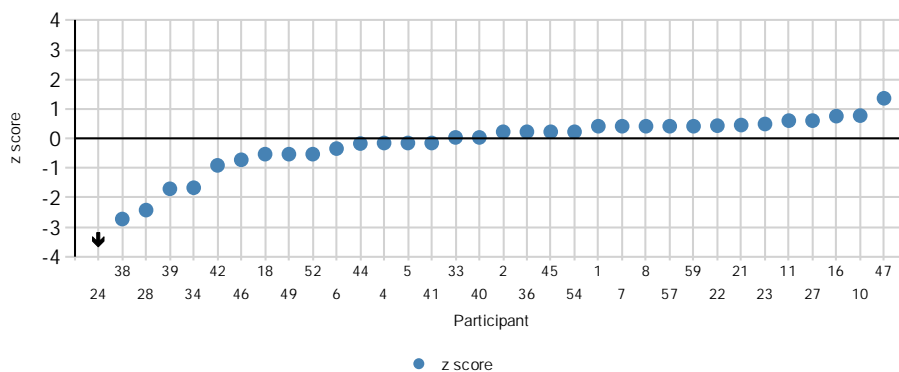
Measurand SS Sample A1K



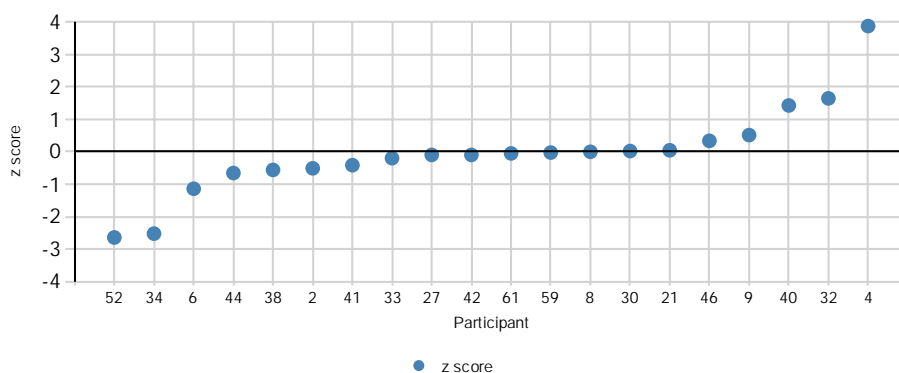
Measurand SS Sample P3K



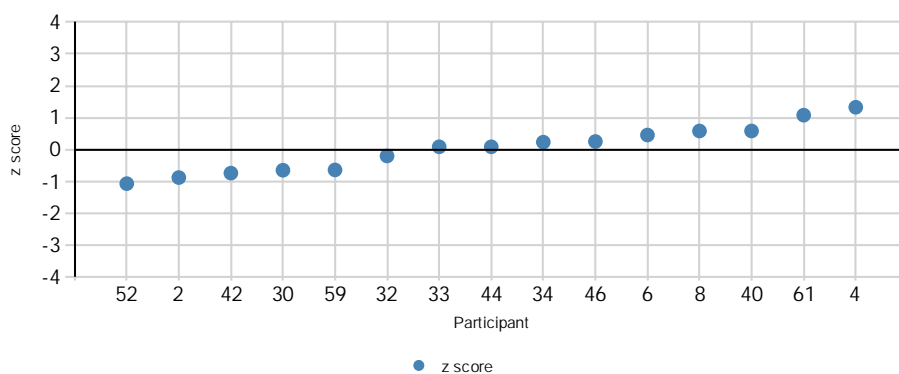
Measurand SS Sample V4K

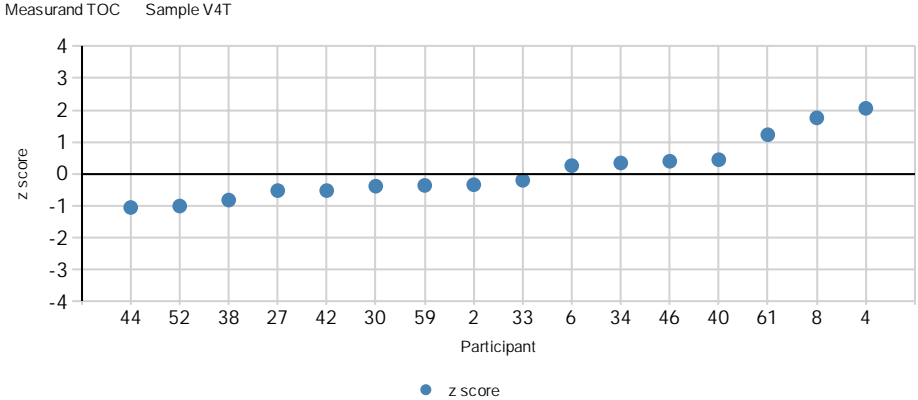


Measurand TOC Sample A1T



Measurand TOC Sample P3T

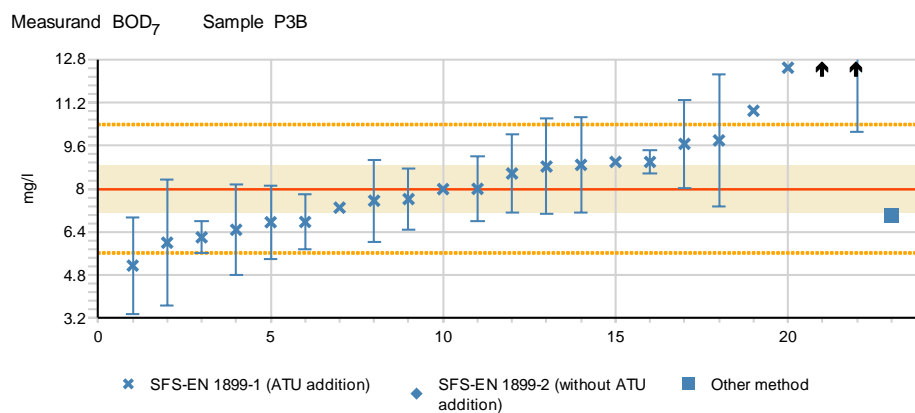
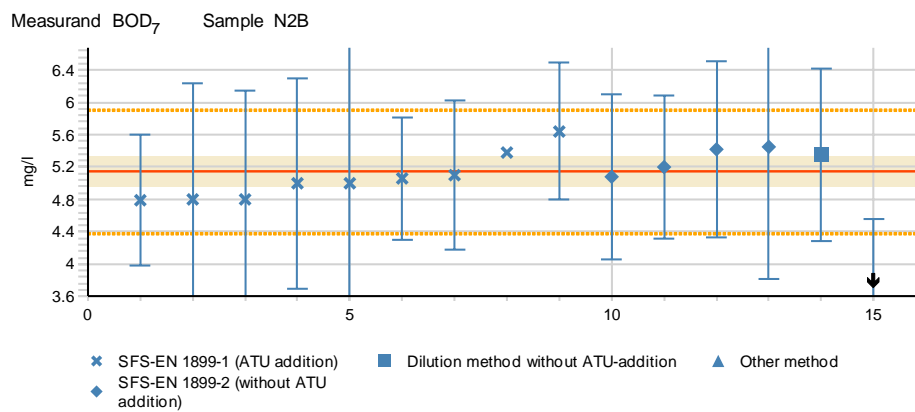
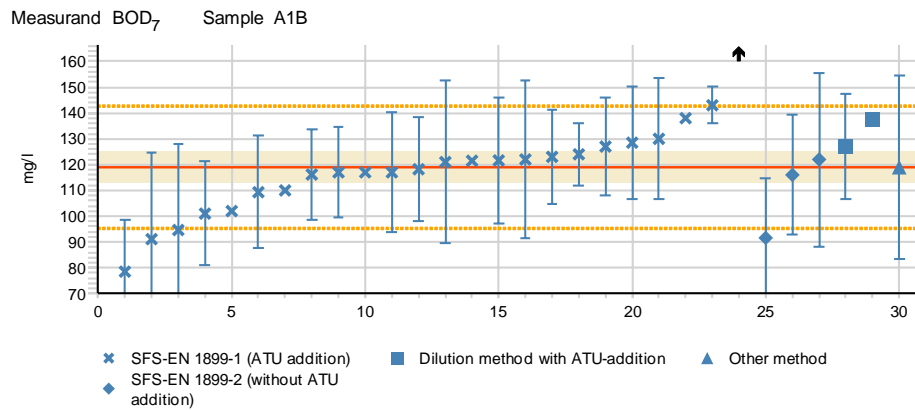


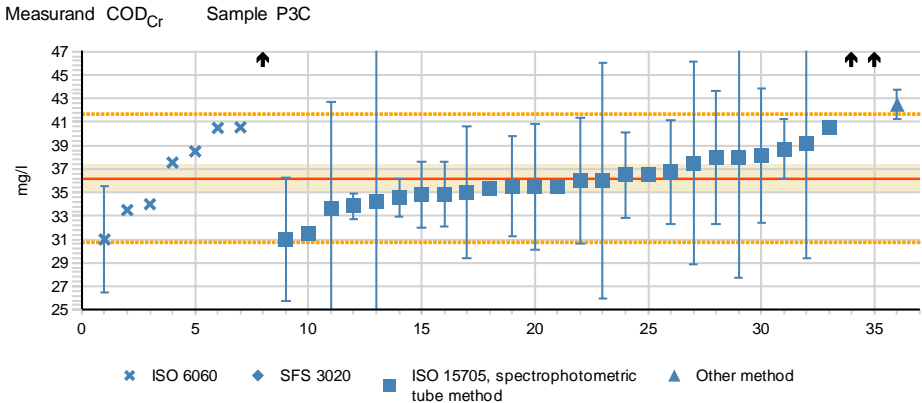
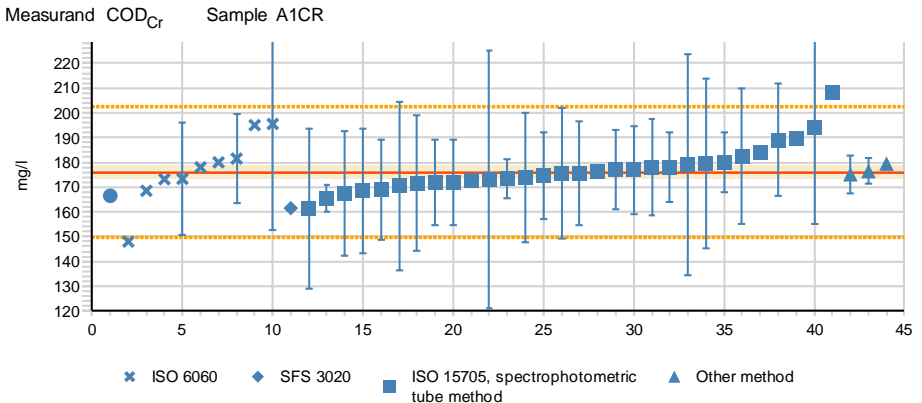
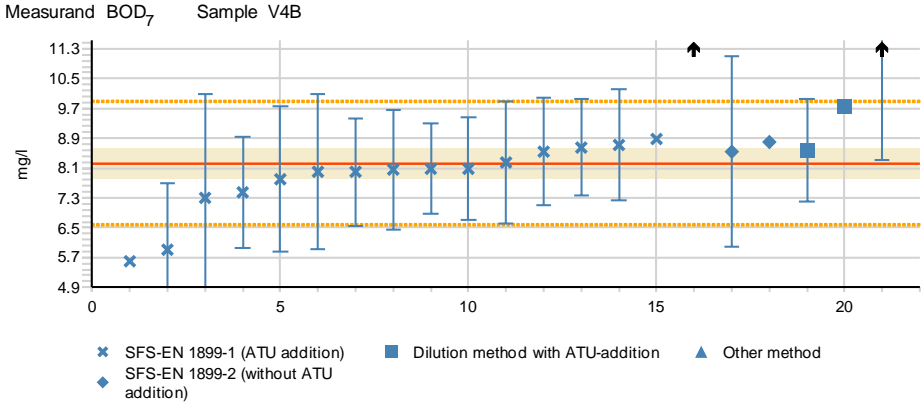


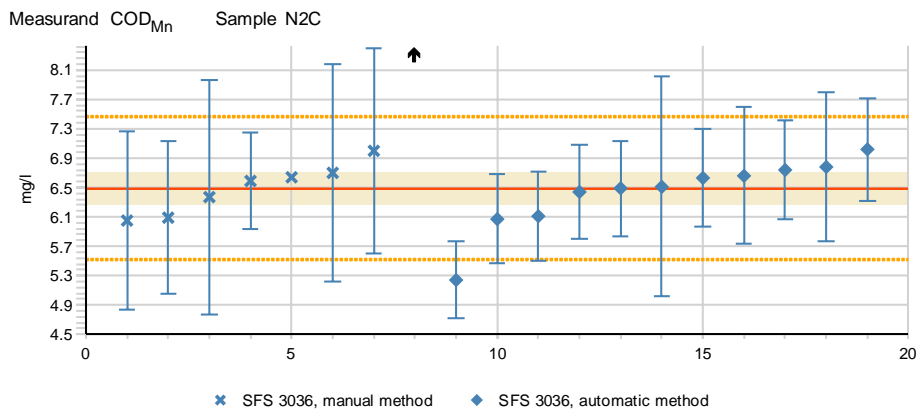
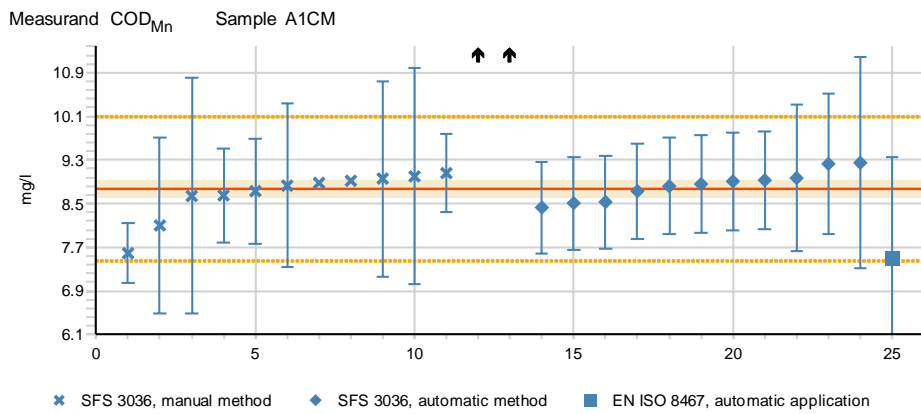
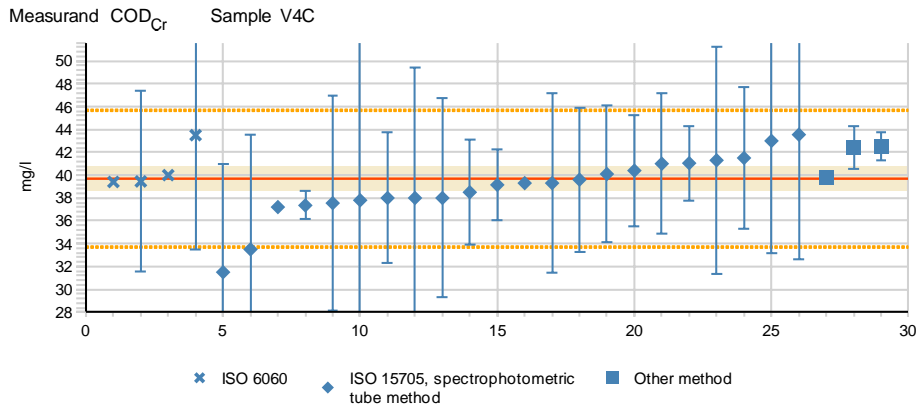
LIITE 12: Määrittämenetelmien mukaan ryhmitellyt tulokset Results grouped according to the methods

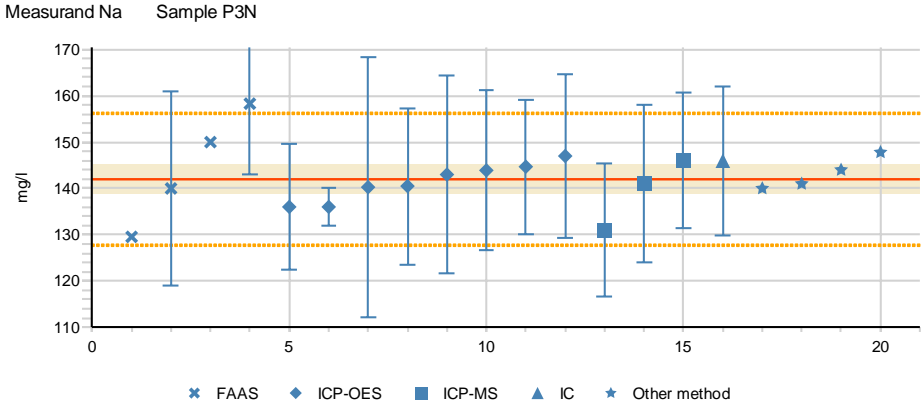
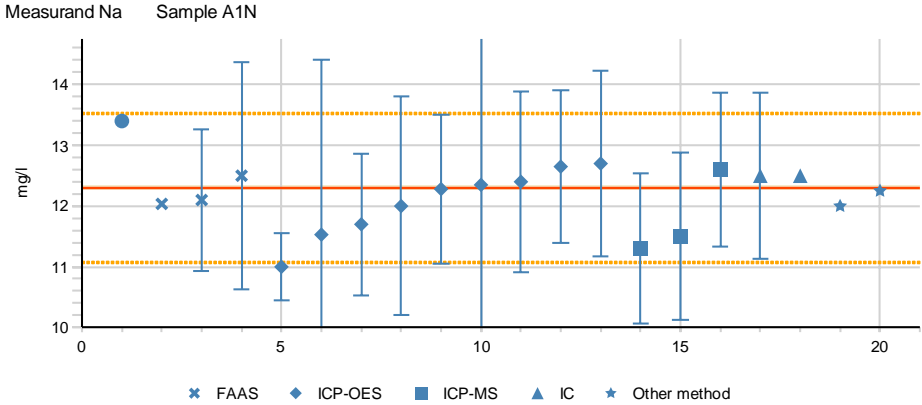
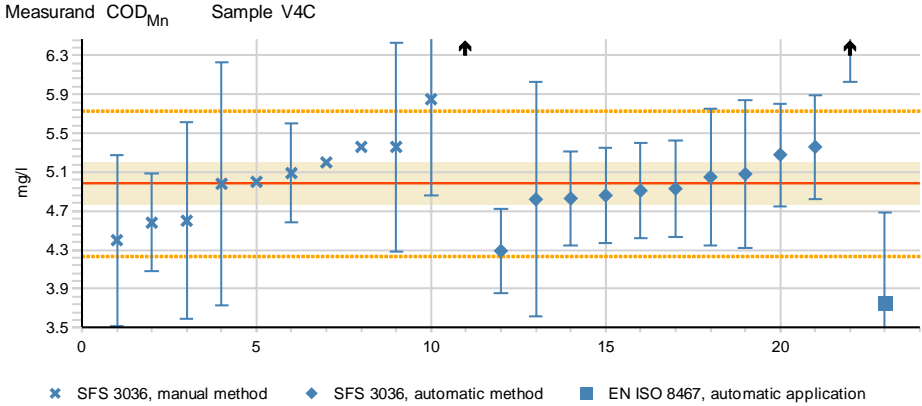
Kuvien selitystekstit löytyvät liitteestä 9.

The explanations for the figures are described in the Appendix 9.

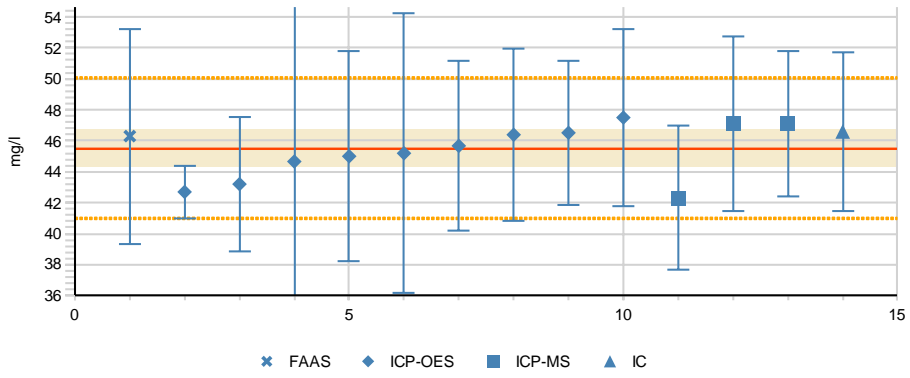




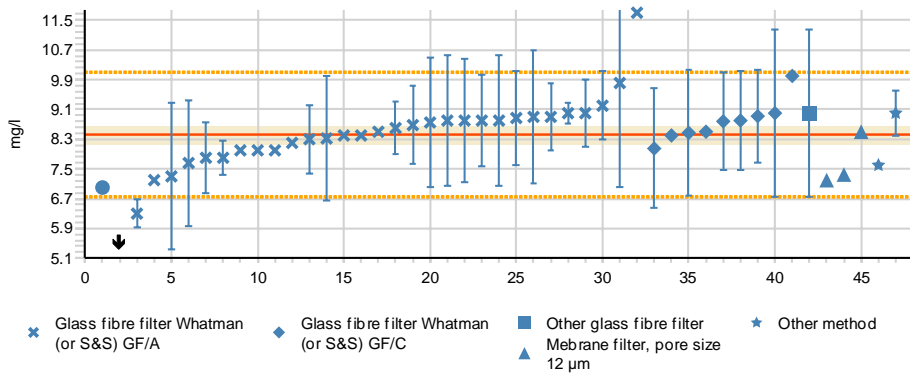




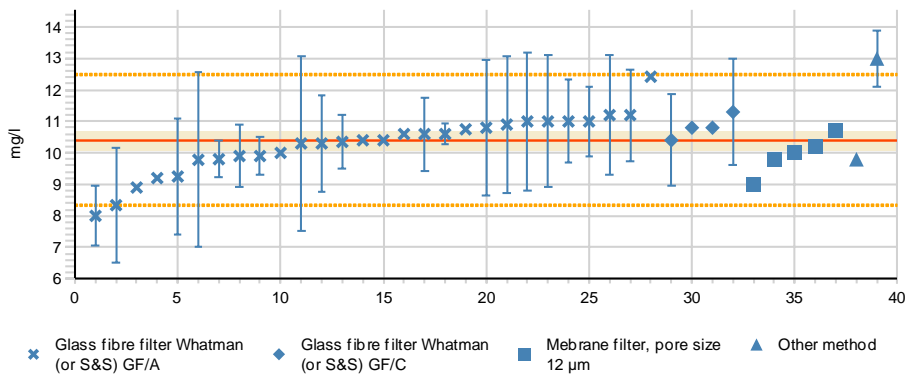
Measurand Na Sample V4N



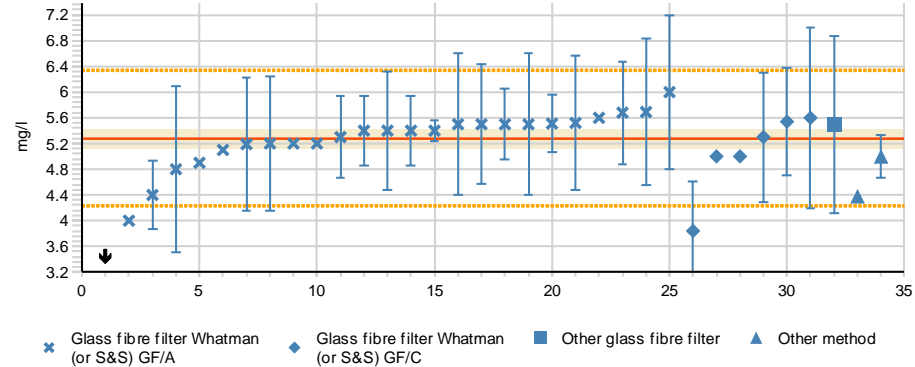
Measurand SS Sample A1K



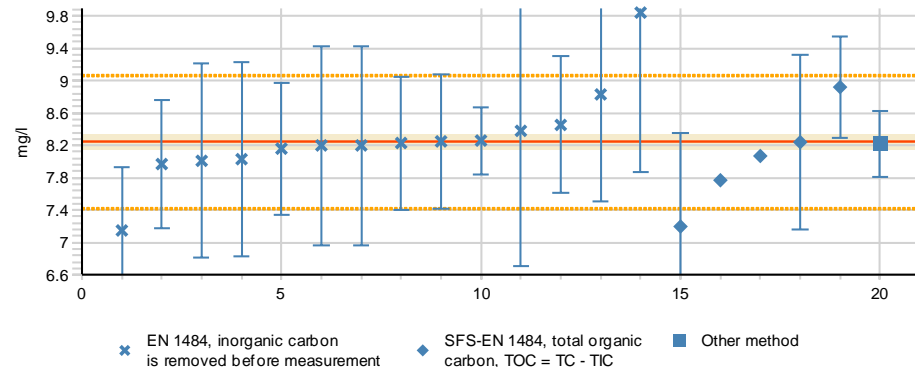
Measurand SS Sample P3K



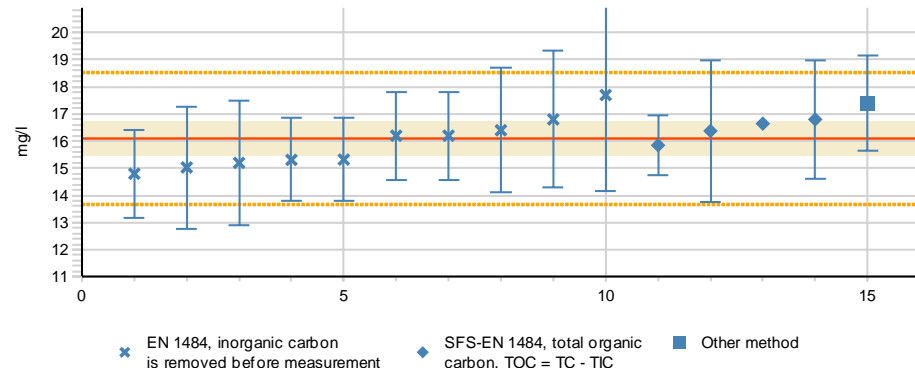
Measurand SS Sample V4K

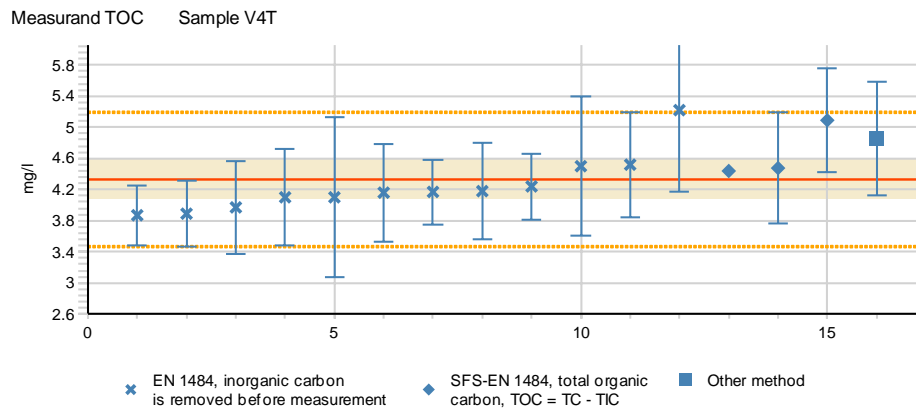


Measurand TOC Sample A1T



Measurand TOC Sample P3T



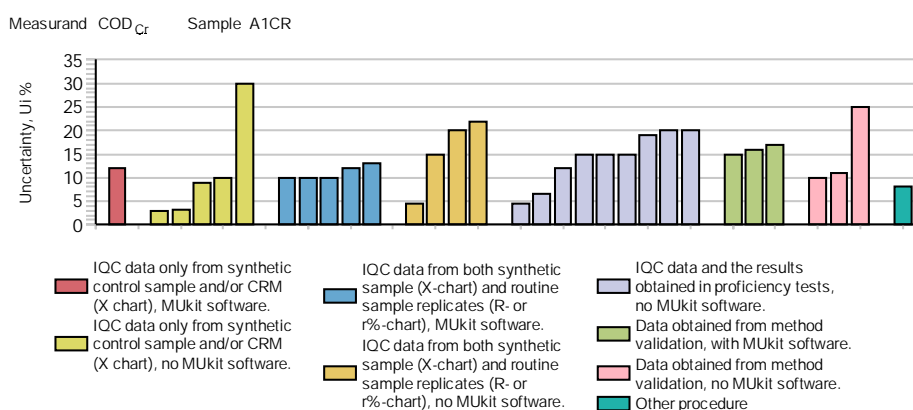
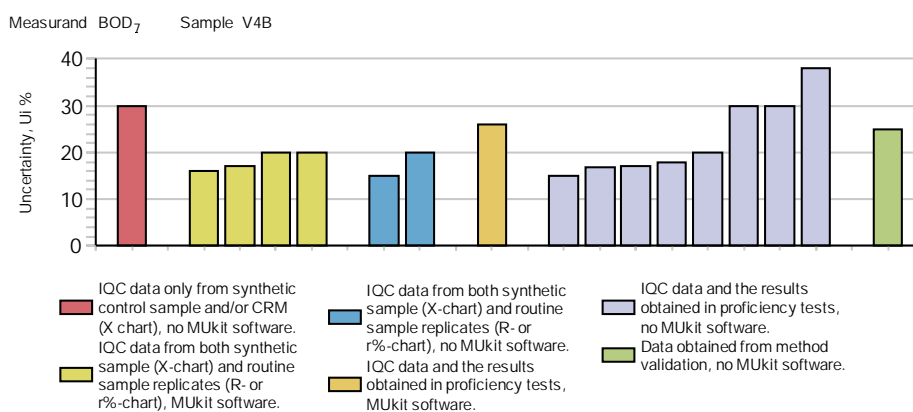


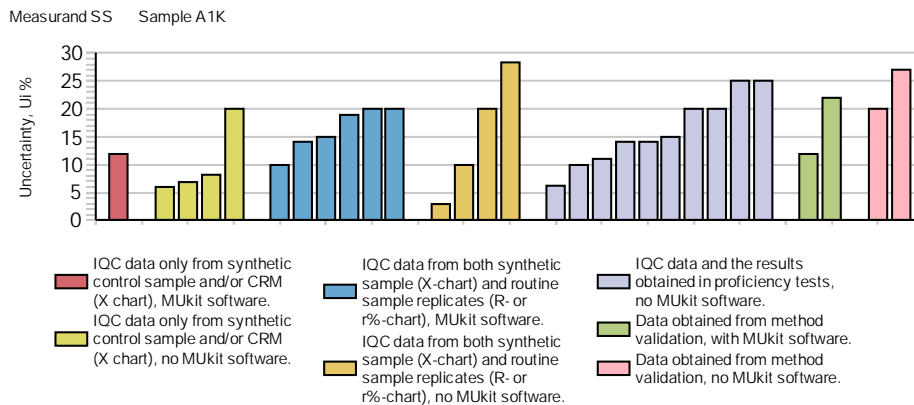
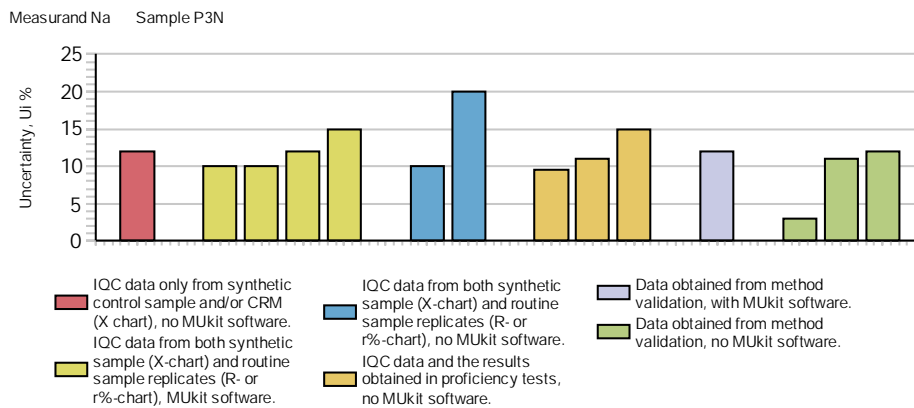
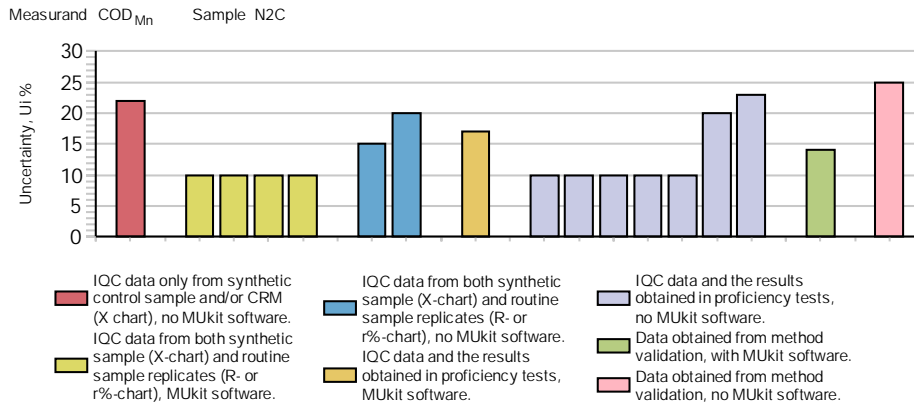
LIITE 13: Esimerkkejä osallistujien ilmoittamista epävarmuuksista

Examples of measurement uncertainties reported by the participants

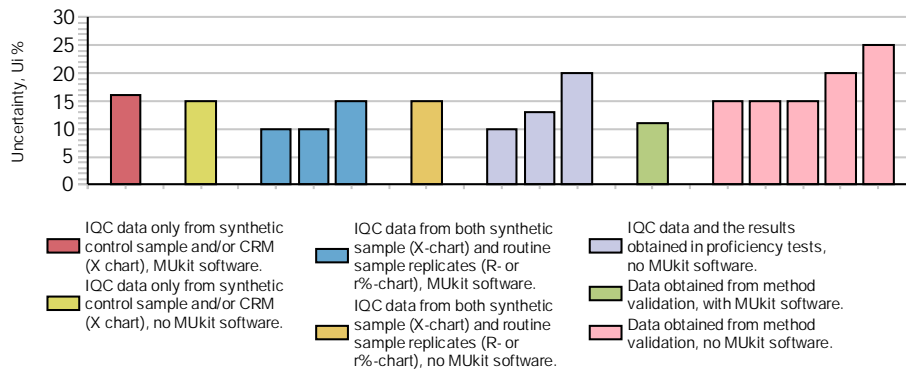
Kuvissa esitetyt laajennetut mittaasepävarmuudet 95 % merkitsevyystasolla ($k=2$) on ryhmitelty arviointitavan mukaisesti. Mittaasepävarmuudet on määritetty pääosin käyttämällä sisäistä laadunohjausdataa (IQC, *Internal quality control*). Käytetyt arviointimenettelyt on kuvaajissa ryhmitelty muun muassa sen mukaan onko käytetty MUKit-mittaasepävarmuusohjelmaa [7, 8] tai onko käytetty menetelmävalidoinnin tulosaaineistoa [8].

In figures, the presented expanded measurement uncertainties are grouped according to the method of estimation at 95 % confidence level ($k=2$). The expanded uncertainties were estimated mainly by using the internal quality control (IQC) data. The used procedures in figures below are grouped according to e.g. using or not using MUKit software for uncertainty estimation [7, 8] or using method validation [8].





Measurand TOC Sample V4T





ISBN 978-952-11-5053-1 (nid.)
ISBN 978-952-11-5054-8 (PDF)
ISSN 1796-1718 (pain.)
ISSN 1796-1726 (verkköj.)