

Suomen ympäristökeskuksen raportteja 26 | 2026

Pätevyyskoe 03/2026

Jätevesimääritykset I

Mervi Pajula, Päivi Grönroos, Mika Sarkkinen, Timo Sara-Aho,
Keijo Tervonen, Sari Lanteri ja Markku Ilmakunnas

Suomen ympäristökeskus
Finlands miljöcentral
Finnish Environment Institute

PROF TEST SYKE

Suomen ympäristökeskuksen raportteja 26 | 2026

Pätevyyskoe 03/2026

Jätevesimääritykset I

Mervi Pajula, Päivi Grönroos, Mika Sarkkinen, Timo Sara-Aho, Keijo Tervonen, Sari Lanteri ja Markku Ilmakunnas

PROF TEST SYKE

ilac-MRA

FINAS Finnish Accreditation Service PT01 (EN ISO/IEC 17043)

Suomen ympäristökeskus
Finlands miljöcentral
Finnish Environment Institute

Suomen ympäristökeskuksen raportteja 26 | 2026

Suomen ympäristökeskus
Tutkimusinfra

Kirjoittajat: Mervi Pajula, Päivi Grönroos, Mika Sarkkinen, Timo Sara-Aho, Keijo Tervonen, Sari Lanteri ja Markku Ilmakunnas

Julkaisija ja kustantaja: Suomen ympäristökeskus (Syke)

Latokartanonkaari 11, 00790 Helsinki, puh. 0295 251 000, syke.fi

Taitto: Markku Ilmakunnas

Kannen kuva: Adobe Stock

Julkaisu on saatavana veloituksetta internetistä: syke.fi/julkaisut | helda.helsinki.fi/syke.

ISBN 978-952-11-5869-8 (PDF)
ISSN 1796-1726 (verkkoj.)

Julkaisuvuosi: 2026

Tiivistelmä

Pätevyyskoe 03/2026: Jätevesimääritykset I

Proftest Syke järjesti maalis-huhtikuussa 2026 pätevyyskokeen jätevesiä analysoiville laboratorioille. Pätevyyskokeessa testattiin BOD_7, COD_{Cr}, COD_{Mn}, kiintoaine, Na ja TOC synteettisestä näytteestä ja jätevedestä sekä BOD_7 ja COD_{Mn} luonnonvedestä. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 53 laboratoriota. Testisuureiden vertailuarvoina käytettiin joko laskennallista pitoisuutta tai osallistujien tulosten robustia keskiarvoa tai keskiarvoa. Osallistujien pätevyyden arviointi tehtiin z-arvojen avulla. Koko tulosaineistossa oli 93 % hyväksyttäviä tuloksia, kun vertailuarvosta sallittiin 10–20 %:n poikkeama. Kiitos pätevyyskokeen osallistujille!

Asiasanat: vesianalyysi, jätevesi, luonnonvesi, BOD_7, COD_{Cr}, COD_{Mn}, Na, kiintoaine, TOC, vesi- ja ympäristölaboratoriot, pätevyyskoe, laboratorioiden välinen vertailumittaus

Abstract

Proficiency Test 03/2026: Wastewater analyses I

In March-April 2026, Proftest Syke carried out the proficiency test (PT) for analysis of BOD_7, COD_{Cr}, COD_{Mn}, Na, suspended solids, and TOC in wastewaters. Additionally, a natural water sample for BOD_7 and COD_{Mn} determinations was provided. In total, there were 53 participants in the PT. Either the calculated concentration or the robust mean, or the mean of the reported results was used as the assigned values for the measurands. The performance of the participants was evaluated by using z scores. In this PT 93 % of the results were satisfactory when total deviation of 10–20 % was accepted from the assigned value. Warm thanks to all participants in this proficiency test!

Keywords: water analysis, wastewater, natural water, BOD_7, COD_{Cr}, COD_{Mn}, Na, suspended solids, TOC, water and environmental laboratories, proficiency test, interlaboratory comparison

Sammandrag

Kompetensprövning 03/2026: Avloppsvattenanalyser I

Under mars-april 2026 genomförde Proftest Syke en kompetensprövning, som omfattade bestämningen av BOD_7, COD_{Cr}, COD_{Mn}, Na, suspenderat material och TOC i avloppsvatten. För BOD_7- och COD_{Mn}-bestämningen fanns också naturvatten. Denna kompetensprövning hade totalt 53 deltagare. Som referensvärde av analytens koncentration användes antingen det teoretiska värdet eller robust medelvärdet eller medelvärdet av deltagarnas resultat. Resultaten värderades med hjälp av z-värden. I denna kompetensprövning var 93 % av resultaten acceptabla. Resultatet var acceptabel, om det deviderade mindre än 10–20 % från referensvärdet. Ett varmt tack till alla deltagare i testet!

Nyckelord: vattenanalyser, avloppsvatten, naturvatten, BOD_7, COD_{Cr}, COD_{Mn}, Na, suspenderat material, TOC, kompetensprövning, vatten- och miljölaboratorier, jämförelse mellan laboratorier

Sisällys

1 Johdanto 9

2 Toteutus 10

2.1 Vastuutahot 10
2.2 Osallistujat 10
2.3 Näytteet ja toteutusaikataulu 10
2.4 Näytteiden homogeenisuus ja säilyvyys 11
2.5 Palaute pätevyyskokeesta 11
2.6 Tulosten käsittely 12

2.6.1 Tulosaineiston esitestaus 12
2.6.2 Vertailuarvot 12
2.6.3 Pätevyyden arviointimenettely 13

3 Tulokset ja niiden arviointi 14

3.1 Tulokset 14
3.2 Analyysimenetelmät 15
3.3 Osallistujien tulosten mittausepävarmuudet 17

4 Pätevyyden arviointi 18

5 Yhteenveto 19

6 Summary 20

Lähteet 21

Liite 1. Pätevyyskokeen osallistujat 22
Liite 2. Näytteiden valmistus 24
Liite 3. Näytteiden homogeenisuuden testaus 25
Liite 4. Näytteiden säilyvyyden testaus 26
Liite 5. Palaute pätevyyskokeesta 27
Liite 6. Vertailuarvot ja niiden epävarmuudet 29
Liite 7. Pätevyyden arvioinnissa käytettyjä termejä ja käsitteitä 30
Liite 8. Osallistujakohtaiset tulokset 32
Liite 9. Osallistujien tulokset ja niiden mittausepävarmuudet 44
Liite 10. Yhteenveto z-arvoista 51
Liite 11. z-arvot suuruusjärjestyksessä 54
Liite 12. Määritysmenetelmien mukaan ryhmitellyt tulokset 61
Liite 13. Merkitsevät erot menetelmien välillä 68
Liite 14. Esimerkkejä osallistujien ilmoittamista epävarmuuksista 69

1 Johdanto

Proftest Syke järjesti pätevyyskokeen jätevesiä analysoiville laboratorioille maalis-huhtikuussa 2026 (WW 03/2026). Pätevyyskokeessa testattiin BOD_7, COD_{Cr}, COD_{Mn}, kiintoaine, Na ja TOC synteettisestä näytteestä ja jätevedestä sekä BOD_7 ja COD_{Mn} luonnonvedestä. Pätevyyskokeen tarkoituksena oli velvoitetarkkailuohjelmiin osallistuvien laboratorioiden tulosten vertailtavuuden ja oikeellisuuden varmistus. Myös muilla laboratorioilla oli mahdollisuus osallistua pätevyyskokeeseen.

Suomen ympäristökeskus (Syke) toimii ympäristönsuojelulain nojalla määrättynä 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, 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]. Järjestettävän pätevyyskokeen testisuureet ja -näytteet sisältyvät Proftest Syken akkreditoidun pätevyysalueen Vesikemia-ohjelmaan.

2 Toteutus

2.1 Vastuutahot

Järjestäjä

Proftest Syke, Suomen ympäristökeskus (Syke)
Mustialankatu 3, 00790 Helsinki
Puhelin: 0295 251 000, sähköposti: proftest@syke.fi

Pätevyyskokeen vastuuhenkilöt

Mervi Pajula	koordinaattori
Päivi Grönroos	koordinaattorin sijainen
Keijo Tervonen	tekninen toteutus
Markku Ilmakunnas	tekninen toteutus
Sari Lanteri	tekninen toteutus

Analytiikan asiantuntijat

Mika Sarkkinen	BOD_7, COD_{Mn}, COD_{Cr}, kiintoaine, TOC
Timo Sara-Aho	Na
Asiantuntijalaboratorio	Syke, Helsingin ja Oulun toimipaikat (T003, finas.fi)
Alihankinta	BOD_7-, COD_{Cr}- ja COD_{Mn}-määritykset KVVY Tutkimus Oy (T064, finas.fi)

2.2 Osallistujat

Pätevyyskokeessa oli yhteensä 53 osallistujaa, joista 50 kotimaasta ja 3 ulkomailta (Liite 1). Osallistujista 55 % käytti ainakin joissakin määrityksissä akkreditoituja analyysimenetelmiä. Osallistujista 43 %:lla on standardiin SFS-EN ISO/IEC 17025 ja 36 %:lla ISO 9000-sarjan standardiin perustuva laatujärjestelmä. Asiantuntijalaboratorioiden kierrostunnukset tässä pätevyyskokeessa olivat 19 (Syke, Oulu) ja 42 (Syke, Helsinki).

2.3 Näytteet ja toteutusaikataulu

Pätevyyskokeen osallistujille toimitettiin synteettinen näyte, viemärilaitoksen- sekä massa- ja paperiteollisuuden jätevesinäyte. Lisäksi toimitettiin BOD_7- ja COD_{Mn}-määrityksille luonnonvesinäyte.

Synteettinen näyte valmistettiin lisäämällä tunnettu määrä määritettävää testisuuretta ionittomaan veteen. Synteettiset näytteet Na- ja TOC-määrityksiin valmistettiin kaupallisista vertailuliuoksista (Merck Certipur), joiden referenssipitoisuudet ovat jäljitettävissä National Institute of Standards and Technologyn (NIST) tuottamien sertifioitujen vertailumateriaalien arvoihin.

BOD_7-näytettä varten osallistujille lähetettiin BOD_7-lisäysliuos ja litra näytevettä. Osallistuja valmisti lopullisen BOD_7-näytteen annettujen ohjeiden mukaisesti lisäämällä tunnetun määrän lisäysliuosta litraan lähetettyä näytevettä. Näytteiden valmistus on esitetty tarkemmin liitteessä 2.

Pätevyyskokeessa käytettyjen näyteastioiden puhtaus varmistettiin etukäteen. Näyteastiat täytettiin ionivapaalla vedellä ja kolmen vuorokauden kuluttua vedestä otettiin näytteet määrityksiin. Astioiden puhtaus tarkistettiin määrittämällä vedestä Na, TOC tai COD_{Mn}. Tulosten perusteella näyteastiat täyttivät puhtaudelle asetetut kriteerit.

Näytteet toimitettiin ulkomaisille osallistujille viimeistään 16.3.2026 ja kotimaisille osallistujille viimeistään 17.3.2026. Näytteet olivat pääsääntöisesti perillä osallistujilla 18.3.2026 mennessä. Kahdelle osallistujalle näytteet saapuivat 19.3.2026.

Näytteet pyydettiin analysoimaan seuraavasti:

BOD_7, COD_{Mn} ja kiintoaine	19.3.2026
COD_{Cr}	viimeistään 20.3.2026
Na, TOC	viimeistään 7.4.2026

Osallistujat raportoivat tuloksensa pääsääntöisesti annetun aikataulun mukaisesti 8.4.2026 mennessä. Yksi osallistuja raportoi tulokset 10.4.2026. Alustava tulosraportti toimitettiin osallistujille Proftest-WEBin kautta 15.4.2026.

2.4 Näytteiden homogeenisuus ja säilyvyys

Näytteiden homogeenisuus testattiin BOD_7-, COD_{Cr}-, COD_{Mn}-, Na-, kiintoaine- ja TOC-määritysten avulla. Testin mukaan näytteet täyttivät homogeenisuudelle asetetut kriteerit (Liite 3).

Huonosti säilyvien testisuureiden (COD_{Cr} ja COD_{Mn}) säilyvyyttä tarkkailtiin säilyttämällä näytteitä vuorokauden ajan kahdessa eri lämpötilassa (4 °C ja 20 °C). Eri lämpötiloissa säilytetyistä näytteistä mitattiin testisuureiden pitoisuudet analysointipäivänä ja tuloksia verrattiin keskenään. Säilyvyystestin 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 pääasiassa vuotaneita näytepulloja ja näytteiden toimitusta. Järjestäjän palaute osallistujille liittyi muun muassa puuttuviin näytteiden saapumisilmoituksiin ja taustatietoihin. 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 merkitsevästi poikkeavat tulokset Grubbs- tai Hampel-testillä ennen keskiarvon laskemista. Laskennassa tulosaineistosta hylättiin tulokset, jotka poikkesivat robustista keskiarvosta enemmän kuin 5 × s_{rob} tai yli 50 %.

Osallistujien tuli raportoida COD_{Cr}-määrityksistä rinnakkaistulokset. Yksittäisen osallistujan rinnakkaistulosten hajontaa (sisäinen hajonta) verrattiin Cochranin testillä kaikkien osallistujien rinnakkaistulosten keskimääräiseen hajontaan. Testi tunnistaa harha-arvoina rinnakkaistulokset, joiden erotus poikkeaa merkittävästi muiden rinnakkaistulosten erotuksesta. Cochranin testi hylkää tuloksen normaalia suuremman sisäinen hajonnan perusteella, vaikka z-arvo olisikin hyväksyttävä.

Lisätietoa tilastollisesta käsittelystä on saatavilla Proftest Syken osallistujaohjeessa [4].

2.6.2 Vertailuarvot

Synteettisten näytteiden A1N ja A1T testisuureille Na ja TOC käytettiin vertailuarvoina laskennallisia arvoja, joiden referenssipitoisuudet ovat jäljitettävissä National Institute of Standards and Technologyn (NIST) tuottamien sertifioitujen vertailumateriaalien arvoihin.

Robustia keskiarvoa käytettiin, kun tilastollisessa laskennassa tuloksia oli vähintään 12 ($n_{stat} \geq 12$). Kun tuloksia oli vähän ($n_{stat} < 12$) tai tulosaineistossa oli suurta hajontaa, testisuureiden vertailuarvona käytettiin osallistujatulosten keskiarvoa (N2B: BOD_7, V4C: COD_{Mn}, V4N: Na ja V3T: TOC). Osallistujatulosten robusti keskiarvo ja keskiarvo eivät ole metrologisesti jäljitettäviä vertailuarvoja. Kun metrologisesti jäljitettäviä vertailuarvoja ei ollut käytettävissä, vertailuarvoiksi valittiin parhaat käytettävissä olevat arvot. Vertailuarvon luotettavuus testattiin tilastollisesti [2, 3]. **Vertailuarvoja ei ole muutettu alustavan tulosraportin toimittamisen jälkeen.**

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 tai keskiarvoa, vertailuarvon epävarmuus arvioitiin robustin keskihajonnan tai keskihajonnan avulla [2, 4]. Laskennallisen vertailuarvon laajennettu epävarmuus (95 %:n luottamustaso) oli korkeintaan 1,2 %. Osallistujatulosten robustin keskiarvon tai keskiarvon avulla laskettujen vertailuarvojen laajennettu epävarmuus oli 1,5–6,6 % (Liite 6). Liitteessä 6 on esitetty vertailuarvot ja niiden määrittämistapa, laajennetut epävarmuudet sekä vertailuarvon luotettavuus**.**

2.6.3 Pätevyyden arviointimenettely

Tämän pätevyyskokeen tuloksia arvioitiin z-arvoilla. Tavoitehajontaa asetettaessa otettiin huomioon määritettävän testisuureen pitoisuus, sen homogeenisuus ja säilyvyys näytteessä, vertailuarvon epävarmuus sekä osallistujien menestyminen aikaisemmissa pätevyyskokeissa. Arvioitaessa tuloksia z-arvoilla tavoitehajonnaksi ($2 \times s_{pt}$, 95 %:n luottamustasolla) asetettiin 10–20 % näytteen ja testisuureen mukaan. **Tulosten arviointia ei ole muutettu alustavan tulosraportin toimittamisen jälkeen.**

Kun vertailuarvona käytettiin robustia keskiarvoa tai keskiarvoa, sen luotettavuutta arvioitiin kriteerillä $u_{pt} / s_{pt} \leq 0{,}3$; kriteerissä u_{pt} on vertailuarvon standardiepävarmuus ja s_{pt} on tavoitehajonta [2, 3]. Tämä kriteeri täyttyi kaikkien määritysten osalta, joten vertailuarvoja voitiin pitää luotettavina.

Arvioinnissa käytettävän tavoitehajonnan luotettavuutta ja samalla z-arvon luotettavuutta arvioitiin vertaamalla tulosaineiston robustin keskihajonnan (s_{rob}) tai keskihajonnan (s) ja asetetun tavoitehajonnan (s_{pt}) suhdetta, jonka pitäisi olla pienempi tai yhtä suuri kuin 1,2 [3]. Tämä yhtenevyyskriteeri täyttyi kaikkien määrityksien osalta.

3 Tulokset ja niiden arviointi

3.1 Tulokset

Yhteenveto pätevyyskokeen tuloksista on taulukossa 1. Raportin tulostaulukoissa esiintyviä lyhenteitä ja käsitteitä on selitetty liitteessä 7. Osallistujakohtaiset tulokset on esitetty liitteessä 8. Osallistujatulokset ja niiden mittausepävarmuudet on esitetty graafisesti liitteessä 9 ja yhteenveto z-arvoista on liitteessä 10. Liitteessä 11 z-arvot on esitetty suuruusjärjestyksessä.

Taulukko 1. Yhteenveto pätevyyskokeen WW 03/2026 tuloksista.
Table 1. Summary of the results in the proficiency test WW 03/2026.

Testisuure	Näyte	Yksikkö	Vertailuarvo	Keskiarvo	Rob. ka	Mediaani	s_{rob}	s_{rob} %	2 x s_{pt} %	n_{all}	Hyv. z %
BOD_7	A1B	mg/l	122	122	122	127	13	10,7	20	19	100
	N2B	mg/l	6,28	6,28	6,29	6,32	0,42	6,7	15	8	100
	P3B	mg/l	8,13	8,10	8,13	8,19	0,71	8,7	20	16	88
	V4B	mg/l	10,2	10,2	10,2	10,1	0,5	5,4	20	11	100
COD_{Cr}	A1CR	mg/l	93,3	93,1	93,3	93,0	3,5	3,7	10	36	97
	P3C	mg/l	188	187	188	189	10	5,2	15	37	97
	V4C	mg/l	47,4	47,6	47,4	47,0	2,8	6,0	20	22	100
COD_{Mn}	A1CM	mg/l	9,45	9,38	9,45	9,44	0,54	5,7	15	18	78
	N2C	mg/l	12,5	12,5	12,5	12,4	0,9	7,0	15	14	93
	V4C	mg/l	6,96	6,96	6,96	7,03	0,86	12,4	20	14	86
Na	A1N	mg/l	15,1	15,0	15,0	15,0	0,4	2,8	10	14	100
	P3N	mg/l	395	395	395	394	13	3,4	10	14	100
	V4N	mg/l	42,5	42,5	42,1	42,9	1,8	4,2	10	10	80
Kiintoaine	A1K	mg/l	10,3	10,3	10,3	10,4	1,0	9,7	20	36	89
Suspended solids	P3K	mg/l	18,7	18,8	18,7	18,8	2,2	11,8	20	35	89
	V4K	mg/l	9,66	9,67	9,66	9,59	0,86	8,9	20	23	96
TOC	A1T	mg/l	6,20	6,35	6,34	6,31	0,40	6,4	10	13	77
	P3T	mg/l	70,2	70,3	70,2	70,7	6,5	9,2	20	12	100
	V4T	mg/l	9,34	9,34	9,34	9,34	0,78	8,4	15	11	100

Testisuure: *Measurand*, Näyte: *Sample*, Yksikkö: *Unit*, Vertailuarvo: *Assigned value*, Keskiarvo: *Mean*, Rob. ka: Robusti keskiarvo, *Robust mean*, s_{rob}: Robusti keskihajonta, *Robust standard deviation*, 2×s_{pt} %: Arvioinnissa käytetty tavoitehajonta, 95 %:n luottamustasolla, *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 share of results (%), where* $|z| \leq 2$.

Tulosten robustit keskihajonnat olivat pääosin alle 10 %. Robusti keskihajonta oli suurin näytteen V4C testisuureella COD_{Mn} (Taulukko 1). Robustit keskihajonnat olivat tässä pätevyyskokeessa pääosin samalla tasolla kuin vuoden 2025 vastaavassa pätevyyskokeessa WW 03/2025 [5].

COD_{Cr}-määrityksistä pyydettiin raportoimaan rinnakkaistulokset ja yhteenveto rinnakkaistulosten ANOVA käsittelystä on esitetty taulukossa 2. Tulosten hajonta laboratorioiden sisällä (s_w) kuvaa määrityksen toistettavuutta ja yhdessä osallistujien välisen keskihajonnan (s_b) kanssa ne kuvaavat määrityksen uusittavuutta (s_t). Robusteja menetelmiä käytettäessä osallistujien välisen hajonnan ja laboratorioiden sisäisen hajonnan suhteen s_b/s_w voidaan yleensä odottaa olevan alle 3, mikäli tulosaineisto on melko yhtenäinen eikä eri analyysimenetelmillä ole merkittävää vaikutusta tuloksiin. COD_{Cr}-määrityksessä tämä kriteeri täyttyi näytteiden A1CR ja V4C kohdalla (Taulukko 2).

Taulukko 2. Yhteenveto rinnakkaismääritysten tuloksista (ANOVA käsittely)
Table 2. The summary of repeatability based on replicate determinations (ANOVA statistics).

Testisuure *Measurand*	**Näyte** *Sample*	**Yksikkö** *Unit*	**Vertailuarvo** *Assigned value*	**Keskiarvo** *Mean*	**s_w**	**s_b**	**s_t**	**s_w%**	**s_b%**	**s_t%**	**s_b/s_w**
COD_{Cr}	A1CR	mg/l	93,3	93,1	2,04	4,00	4,49	2,2	4,3	4,8	2,0
	P3C	mg/l	188	187	2,04	10,5	10,7	1,1	5,6	5,7	5,2
	V4C	mg/l	47,4	47,6	1,33	3,16	3,43	2,8	6,6	7,2	2,4

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. Pätevyyskokeen osallistujien eri analyysimenetelmillä saatujen tulosten välillä havaitut tilastollisesti merkitsevät erot on koottu liitteeseen 13. Analyysimenetelmien välinen tilastollinen tarkastelu tehtiin, jos yksittäisellä menetelmällä saatuja tuloksia oli vähintään viisi. Menetelmien välistä tilastollista tarkastelua ei tehty 'Muu menetelmä' -ryhmän tuloksille, koska tämä ryhmä käsitellään tilastollisesti yhtenä kokonaisuutena, vaikka se sisältää useita eri menetelmiä.

BOD_7

BOD_7-määrityksessä käytettiin yleisimmin (näytteestä riippuen 2–10 osallistujaa) eurooppalaista standardimenetelmää SFS-EN 1899-1 (Liite 12). Tässä menetelmässä käytetään ATU-lisäystä, minkä tarkoituksena on eliminoida nitrifikaation (ammoniumin hapettuminen nitraatiksi) vaikutus BOD_7-tuloksiin. Standardimenetelmää ilman ATU-lisäystä (SFS-EN 1899-2) käytti näytteestä riippuen 1–2 osallistujaa. Laimennusmenetelmää ATU-lisäyksellä käytti näytteestä riippuen 1–3 osallistujaa. Lisäksi kuusi osallistujaa ilmoitti käyttäneensä muuta menetelmää, joita yksi oli OxiTop-menetelmä ja viisi standardiin SFS-EN ISO 5815-1 perustuvia menetelmiä. Menetelmien välillä ei havaittu tilastollisesti merkitseviä eroja.

COD_{Cr}

Valtaosa osallistujista (näytteestä riippuen 15–23 osallistujaa) käytti COD_{Cr}-määrityksessä standardin ISO 15705 mukaista spektrofotometristä valmisputkimenetelmää (Liite 12). Lisäksi yksi osallistuja käytti standardin ISO 15705 mukaista titrimetristä valmisputkimenetelmää. Standardin ISO 6060 mukaista menetelmää käytti näytteestä riippuen 4–10 osallistujaa. Yksi osallistuja käytti standardiin SFS 3020 perustuvaa menetelmää. Lisäksi viisi osallistujaa ilmoitti käyttäneensä muuta menetelmää (Hach- tai valmisputkimenetelmä).

Menetelmävertailussa havaittiin tilastollisesti merkitsevä ero standardimenetelmien ISO 15705 ja ISO 6060 välillä. Synteettisellä näytteellä A1CR standardiin ISO 6060 perustuva menetelmä antoi tilastollisesti korkeampia tuloksia (94,5 ± 3,89 mg/l, keskiarvo ± keskihajonta) kuin standardiin ISO 15705 perustuva menetelmä (91,9 ± 2,75 mg/l).

COD_{Mn}

COD_{Mn}-määritykseen käytettiin yleisesti standardimenetelmää SFS 3036 joko manuaalisesti (näytteestä riippuen 4–8 osallistujaa) tai automaattisesti (5–6 osallistujaa, Liite 12). Kolme osallistujaa käytti standardin SFS-EN ISO 8467 automaattista sovellusta. Lisäksi yksi osallistuja ilmoitti käyttäneensä muuta menetelmää (standardin SFS-EN ISO 8467 mukainen manuaalinen titraus automaattibyretillä).

Na

Valtaosa osallistujista (näytteestä riippuen 6–7 osallistujaa) käytti määrityksiin ICP-OES tekniikkaa (Liite 12). Kahdesta kolmeen osallistujaa käytti näytteestä riippuen ICP-MS-tekniikkaa. FAAS-tekniikkaa käytti näytteestä riippuen 1–2 osallistujaa. Lisäksi 2–3 osallistujaa käytti muuta menetelmää (liekkifotometri). Tulosten vähäisen määrän vuoksi käytettyjen menetelmien tilastollinen vertailu ei ollut mahdollista.

Kiintoaine *Suspended solids*

Valtaosa osallistujista (näytteestä riippuen 13–24 osallistujaa) käytti näytteiden kiintoainemääritykseen lasikuitusuodatinta Whatman GF/A ja pienempi osa (4–8 osallistujaa, näytteestä riippuen) käytti suodatinta Whatman GF/C (Liite 12). Nämä molemmat lasikuitusuodattimet ovat standardin SFS-EN 872:2005 mukaisia. Yksi osallistujaa käytti muuta lasikuitusuodatinta ja 2–3 osallistujaa (näytteestä riippuen) käytti huokoskoon 12 µm kalvosuodatinta. Kaksi osallistujaa käytti jotain muuta suodatintyyppiä. Menetelmien välillä ei havaittu tilastollisesti merkitseviä eroja.

TOC

Näytteestä riippuen 4–5 osallistujaa määritti TOC:n käyttäen NPOC-menetelmää (Liite 12). NPOC-menetelmässä TOC-pitoisuus saadaan poistamalla epäorgaaninen hiili ennen kokonaishiilen (TC) määritystä. Näytteestä riippuen 4–6 osallistujaa määritti kokonaishiilen (TC) ja epäorgaanisen hiilen (TIC) määrän ja laski TOC pitoisuuden kokonaishiilen ja epäorgaanisen hiilen erotuksena. Kaksi osallistujaa ilmoitti käyttäneensä muuta menetelmää. Menetelmien välillä ei havaittu tilastollisesti merkitseviä eroja.

3.3 Osallistujien tulosten mittausepävarmuudet

Osallistujia pyydettiin ilmoittamaan tulostensa laajennetut mittausepävarmuudet (*k*=2) prosentteina (Taulukko 3). Osallistujista 36 (68 %) ilmoitti mittausepävarmuuden ainakin osalle tuloksistaan. Määrä oli lähes samalla tasolla kuin edellisessä vastaavassa pätevyyskokeessa [5]. Syke on julkaissut ohjeen Laatusuositukset ympäristöhallinnon vedenlaaturekistereihin 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].

Osallistujat käyttivät mittausepävarmuuden arviointiin yleisimmin sisäisiä laadunohjaustuloksia (synteettinen näyte ja/tai rutiininäytteiden rinnakkaistulokset, Liite 14). Muita yleisiä menettelyjä olivat sisäisen laadunohjauksen ja pätevyyskoetulosten hyödyntäminen sekä menetelmävalidoinnin avulla tehty arvio. Enimmillään kymmenen osallistujaa oli hyödyntänyt mittausepävarmuuden arvioinnissa MUkit-mittausepävarmuusohjelmaa, joka on vapaasti saatavilla Syken kalibrointilaboratorion kotisivulta: www.syke.fi/envical [7, 8]. Kaikki osallistujat ilmoittivat mittausepävarmuuden akkreditoiduilla menetelmillä määritetyille tuloksilleen.

Mittausepävarmuuden arviointimenettely ei visuaalisen arvioinnin perusteella vaikuttanut epävarmuuden suuruuteen (Liite 14). Tuloksista voi päätellä, että osallistujat tulkitsevat eri tavalla mittausepävarmuuden laskenta- ja arviointiohjeita. Osallistujien ilmoittamissa laajennetuissa mittausepävarmuuksissa on jopa monikymmenkertaiset erot (Taulukko 3). Optimaalisella mittausalueella laajennettu mittausepävarmuus (*k*=2) on tyypillisesti 10–20 %. Lähellä menetelmän määritysrajaa suhteellinen mittausepävarmuus on tätä suurempi. Alle viiden prosentin mittausepävarmuuden raportoineiden osallistujien olisi syytä tarkastella mittausepävarmuuden realistisuutta. Havaittiin, että osa epävarmuuksista oli mahdollisesti raportoitu absoluuttisina arvoina, vaikka pätevyyskokeen järjestäjä oli pyytänyt ilmoittamaan ne suhteellisina arvoina. Mittausepävarmuuden ilmoittamistarkkuus tulee myös suhteuttaa tulosten ilmoittamisen tarkkuuteen.

Taulukko 3. Osallistujien raportoimien laajennettujen mittausepävarmuuksien vaihteluvälit prosentteina sekä laatukriteereitä 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*	**Jokivesi** *River water*	**Massa- ja paperiteollisuuden jätevesi** *Pulp and paper industrial wastewater*	**Viemärilaitoksen jätevesi** *Municipal wastewater*	**Suositus [6] (pitoisuusalue)** *Recommendation [6] (Concentration range)*
BOD_7	15–30	15–30	9,8–30	±20 % (> 5 mg/l) ±20 % (> 3 mg/l)
COD_{Cr}		**0,8**–30	2,1–33	±10 mg/l (30–50 mg/l) ±20 % (> 50 mg/l)
COD_{Mn}	10–22		9–25	±20 % (> 5 mg/l) ±10 % (> 4 mg/l)
Na		1,25–15	5–20	
Kiintoaine *Suspended solids*		4–35	4–35	±20 % (> 3 mg/l)
TOC		3,46–20	3,46–20	±20 % (> 5 mg/l)

Taulukossa tummennettuna raportoidut < 1 % mittausepävarmuudet. Measurement uncertainties of < 1 % are in bold in the table.

4 Pätevyyden arviointi

Tulokset arvioitiin z-arvojen perusteella (Taulukko 4 ja Liite 7).

Taulukko 4. z-arvojen arviointi.

Table 4. Assessment of the z scores.

Kriteeri *Criteria*	**Arviointi** *Assessment*
$\lvert z \rvert \leq 2{,}0$	Hyväksyttävä / *Satisfactory*
$2{,}0 < \lvert z \rvert < 3{,}0$	Kyseenalainen / *Questionable*
$\lvert z \rvert \geq 3{,}0$	Ei-hyväksyttävä / *Unsatisfactory*

Osallistujien pätevyyden arviointi osallistujakohtaisesti on esitetty liitteessä 8. Yhteenveto pätevyyskokeesta ja vertailu edelliseen vastaavaan pätevyyskokeeseen esitetään taulukossa 5. Koko tulosaineistossa oli z-arvoilla arvioituna 93 % hyväksyttäviä tuloksia, kun tulosten sallittiin vaihdella 10–20 % vertailuarvosta (Liite 10). Eniten hyväksyttäviä tuloksia (98 %) oli COD_{Cr}-määrityksessä ja vähiten (86 %) COD_{Mn}-määrityksessä (Taulukko 5). Vuoden 2025 vastaavassa pätevyyskokeessa (WW 03/2025) oli pääosin samat testisuureet kuin tässä pätevyyskokeessa ja silloin tuloksista oli z-arvoilla arvioituna hyväksyttäviä 92 %, kun tulosten sallittiin vaihdella 10–20 % vertailuarvosta [5].

Tässä pätevyyskokeessa 55 % osallistujista ilmoitti tuloksensa akkreditoituna ainakin joidenkin määritysten osalta. Heidän tuloksistaan hyväksyttäviä oli 98 %.

Taulukko 5. Yhteenveto pätevyyden arvioinnista pätevyyskokeessa WW 03/2026.

Table 5. Summary of the performance evaluation in the proficiency test WW 03/2026.

Testisuure *Measurand*	**2 × s_{pt}%**	**Hyväksyttäviä tuloksia, %** *Satisfactory results, %*	**Huomioita** *Remarks*
BOD_7	15–20	97	Erinomainen menestyminen näytteillä A1B, N2B ja V4B. Pätevyyskokeessa WW 03/2025 hyväksyttäviä tuloksia oli 93 % [5].
COD_{Cr}	10–20	98	Erinomainen menestyminen. Näytteellä A1CR havaittiin tilastollisesti merkitsevä ero standardimenetelmien ISO 15705 ja ISO 6060 välillä. Pätevyyskokeessa WW 03/2025 hyväksyttäviä tuloksia oli 95 % [5].
COD_{Mn}	15–20	86	Hyvä menestyminen näytteellä N2C. Pätevyyskokeessa WW 03/2025 hyväksyttäviä tuloksia oli 88 % [5].
Na	10	93	Erinomainen menestyminen näytteillä A1N ja P3N. Pätevyyskokeessa WW 03/2025 hyväksyttäviä tuloksia oli 94 % [5].
Kiintoaine *Suspended solids*	20	91	Erinomainen menestyminen näytteellä V4K. Pätevyyskokeessa WW 03/2025 hyväksyttäviä tuloksia oli 90 % [5].
TOC	10–20	92	Erinomainen menestyminen näytteillä P3T ja V4T. Pätevyyskokeessa WW 03/2025 hyväksyttäviä tuloksia oli 89 %, kun tulosten sallittiin vaihdella 10–15 % vertailuarvosta [5].

5 Yhteenveto

Proftest Syke järjesti pätevyyskokeen jätevesiä analysoiville laboratorioille maalis-huhtikuussa 2026 (WW 03/2026). Pätevyyskokeessa testattiin BOD_7, COD_{Cr}, COD_{Mn}, kiintoaine, Na ja TOC synteettisestä näytteestä ja jätevedestä sekä BOD_7 ja COD_{Mn} luonnonvedestä. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 53 laboratoriota.

Testisuureen vertailuarvona käytettiin laskennallista pitoisuutta (synteettinen näyte, metrologisesti jäljitettävä), osallistujien tulosten robustia keskiarvoa tai keskiarvoa. Osallistujien pätevyyden arviointi tehtiin z-arvojen avulla. Koko tulosaineistossa oli 93 % hyväksyttäviä tuloksia, kun vertailuarvosta sallittiin 10–20 %:n poikkeama. Edellisessä vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksyttäviä, z-arvoilla arvioituja tuloksia oli 92 %.

Menetelmien välisessä vertailussa todettiin tilastollisesti merkitsevä ero synteettisen näytteen A1CR COD_{Cr}-määrityksessä standardimenetelmien ISO 15705 ja ISO 6060 välillä.

6 Summary

Proftest Syke carried out the proficiency test (PT) for analysis of BOD_7, COD_{Cr}, COD_{Mn}, Na, suspended solids, and TOC in synthetic samples and wastewaters as well as for analysis of BOD_7 and COD_{Mn} in natural water in March-April 2026 (WW 03/2026). In total, 50 laboratories from Finland and 3 laboratories from abroad participated in the proficiency test.

Either the calculated concentration, robust mean, or the mean of the reported results was used as the assigned value for the measurands. The expanded uncertainty of the assigned value was calculated, and it was ≤ 1.2 % for the calculated values and 1.5–6.6 % for the other assigned values.

In this PT 93 % of the results evaluated based on z scores were satisfactory when the deviation of 10–20 % 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 WW 03/2025.

In this PT 68 % 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.

Statistically significant difference was observed with sample A1CR for COD_{Cr} measurement between standard methods ISO 15705 and ISO 6060.

Lähteet

1. EN ISO/IEC 17043:2023. Conformity assessment. General requirements for the competence of proficiency testing providers.
2. ISO 13528, 2022. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
3. Thompson, M., Ellison, S. L. R., Wood, R., 2006. The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry laboratories (IUPAC Technical report). Pure Appl. Chem. 78: 145-196, http://publications.iupac.org/pac/2006/7801/7801x0145.html.
4. Proftest Syke, osallistujaohje: syke.fi/proftest → Käynnissä olevat pätevyyskokeet ja vertailumittaukset https://www.syke.fi/sites/default/files/documents/Proftest%20Syke_Ohjeita%20osallistuville%20laboratorioille%202025_0.pdf.
5. Grönroos, P., Koivikko, R., Pajula, M., Sarkkinen, M., Sara-Aho, T., Tervonen, K., Lanteri, S., Ilmakunnas, M. (2025) Pätevyyskoe 03/2025: Jätevesimääritykset I. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 27/2025. Helsinki. http://hdl.handle.net/10138/597939.
6. Näykki, T. ja Väisänen, T. (toim.) 2016. Laatusuositukset ympäristöhallinnon vedenlaaturekistereihin vietävälle tiedolle: Vesistä tehtävien analyyttien määritysrajat, 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

Appendix 1. Participants in the proficiency test

Maa / *Country*	**Osallistuja /** *Participant*
Suomi / *Finland*	ALTA Performance Materials Oy
	Borealis Polymers Oy, Laboratoriopalvelut
	Eurofins Ahma Oy, Oulu
	Eurofins Ahma Oy, Rovaniemi
	Eurofins Environment Testing Finland Oy, Lahti
	Eurofins Nab Labs Oy, Rauma
	Eurofins Raisio Food & Agro
	Finnish Environment Institute (Syke), Helsinki
	Finnish Environment Institute (Syke), Oulu
	Jujo Thermal Oy, Kauttua
	KVVY Tutkimus Oy, Tampere
	KVVY-Botnialab, Vaasa
	Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy, Turku
	LUVYLab Oy Ab
	Metsä Board Kaskinen Pulp Mill
	Metsä Board Kyro
	Metsä Board Simpele
	Metsä Fibre Kemin biotuotetehdas
	Metsä Fibre Äänekoski
	MM Kotkamills Boards Oy
	Mondi Powerflute Oy, Kuopio
	Neste Oyj, Tutkimus ja kehitys/Vesilaboratorio, Kulloo
	NG Nordic Finland Oy, Riihimäki
	Norilsk Nickel Harjavalta Oy
	Oy Essity Finland Ab
	Porin Vesi, Luotsinmäen laitosyksikkö
	Rauman Vesi / Jätevesilaboratorio
	Savo-Karjalan Ympäristötutkimus Oy, Kajaani
	Savo-Karjalan Ympäristötutkimus Oy, Kuopio
	Savo-Karjalan Ympäristötutkimus Oy, Lappeenranta
	Savonia University of Applied Sciences, Environmental Technologies
	SeiLab Oy Haapaveden toimipiste
	SSAB Europe Raahe, Raahe
	Stora Enso Anjalankoski Oy
	Stora Enso Oulu Oy, Oulun tehdas

Maa / *Country*	**Osallistuja /** *Participant*
Suomi / *Finland*	Stora Enso Oyj, Enocellin tehdas
	Stora Enso Oyj, Heinolan Flutingtehdas
	Stora Enso Oyj, Sellulaboratorio, Imatra
	Stora Enso Oyj, Sunilan tehdas
	Sucros Oy, Säkylä
	Tampereen Vesi/Viemärilaitoksen laboratorio
	Tervakoski Oy/ Tutkimuslaboratorio
	UPM Oyj, Kymi
	UPM Specialty Papers, Jämsänkoski
	UPM Specialty Papers, Tervasaari
	UPM Tutkimuskeskus, Lappeenranta
	UPM-Kymmene Oyj, Pietarsaari
	Valio Oy, Seinäjoen aluelaboratorio
	Yara Suomi Oy, Siilinjärvi
	ÅMHM laboratoriet, Jomala, Åland
Liettua / *Lithuania*	UAB, Visagino energija
Uruguay	Blanvira S.A., Paso de los Toros, Uruguay
	UPM S.A. Fray Bentos, Uruguay

Liite 2. Näytteiden valmistus

Appendix 2. Sample preparation

Testisuure [yksikkö] *Measurand [unit]*	**Näyte** *Sample*	**Pohjapitoisuus** *Initial concentration*	**Lisäys** *Addition*	**Vertailuarvo** *Assigned value*
BOD_7 [1)] [mg/l]	A1B	-	Glukoosi / glutamiinihappo (Fluka) 126	122
	N2B	0,90	6,05	6,28
	P3B	1,20	7,56	8,13
	V4B	1,50	9,45	10,2
COD_{Cr} [mg/l]	A1CR	-	Kaliumvetyftalaatti (Merck) 95,0	93,3
	P3C	193	-	188
	V4C	19,8	30,8	47,4
COD_{Mn} [mg/l]	A1CM	-	Salisyylihappo (Fluka) 9,85	9,45
	N2C	13,8	-	12,5
	V4C	6,10	-	6,96
Na [mg/l]	A1N	-	Natriumnitraatti (Merck) 15,1	15,1
	P3N	398	-	395
	V4N	43,5	-	42,5
Kiintoaine *Suspended solids* [mg/l]	A1K	-	Mikroselluloosa (Merck) 10,7	10,3
	P3K	0,65	Kiintoaine jätevedestä ja mikroselluloosasta 18,9	18,7
	V4K	0,63	Kiintoaine jätevedestä ja hiekkasakasta 8,27	9,66
TOC [mg/l]	A1T	-	Kaliumvetyftalaatti (Merck) 6,20	6,20
	P3T	69,1	-	70,2
	V4T	7,65	2,45	9,34

[1)] BOD_7-näyte A1B ja lisäysliuos L0B oli autoklavoitu Sykessä. Laboratoriot valmistivat itse BOD_7-näytteet seuraavasti:

- Näyte N2B: 48 ml liuosta L0B (lisäysliuos) / 1000 ml näytettä N2B
- Näyte P3B: 60 ml liuosta L0B (lisäysliuos) / 1000 ml näytettä P3B
- Näyte V4B: 75 ml liuosta L0B (lisäysliuos) / 1000 ml näytettä V4B

[1)] The BOD_7 sample A1B and the spiking solution L0B were autoclaved in Syke. The participants prepared the BOD_7 samples as follows:

- *Sample N2B: 48 ml of the addition solution L0B / 1000 ml of the sample N2B*
- *Sample P3B: 60 ml of the addition solution L0B / 1000 ml of the sample P3B*
- *Sample V4B: 75 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 wastewater*
V = Viemärilaitoksen jätevesi / *Municipal wastewater*

Liite 3. Näytteiden homogeenisuuden testaus

Appendix 3. Homogeneity of the samples

Homogeenisuuskriteerit / *Criteria for homogeneity*

$s_{analytical} / s_{pt} < 0,5$ ja $s_{sam}^2 < c$, missä / *where*

$s_{analytical}$ = analyyttinen hajonta, tulosten keskihajonta osanäytteessä
analytical deviation, standard deviation of the results in a sub sample

s_{pt} = tavoitehajonta
standard deviation for proficiency assessment

s_{sam} = osanäytteiden välinen hajonta, eri osanäytteistä saatujen tulosten keskihajonta
between-sample deviation, standard deviation of results between sub samples

$c = F1 \times s_{all}^2 + F2 \times s_{analytical}^2$, missä / *where*

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

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].

Taulukko 1. Näytteiden homogeenisuustestitulokset.
Table 1. Homogeneity test results of samples.

Testisuure *Measurand* / **Yksikkö** *[Unit]*	**Näyte** *Sample*	**Pitoisuus** *Concentration*	**n**	s_{pt} %	s_{pt}	$s_{analytical}$	$s_{analytical} / s_{pt}$	$s_{analytical} / s_{pt}$ **< 0,5?**	s_{sam}^2	**c**	$s_{sam}^2 < c$?
BOD_7	N2B	6,52	3	7,5	0,49	0,10	0,20	✓	0,01	0,10	✓
[mg/l]	P3B	8,33	3	10	0,83	0,11	0,13	✓	< 0,001	0,24	✓
	V4B	10,7	3	10	1,07	0,15	0,14	✓	0,09	0,40	✓
COD_{Cr}	P3C	194	6	7,5	14,6	1,73	0,12	✓	0,74	47,3	✓
[mg/l]	V4C	44,9	6	10	4,49	1,20	0,27	✓	0,48	6,47	✓
COD_{Mn}	N2C	11,9	6	7,5	0,89	0,31	0,35	✓	0,004	0,32	✓
[mg/l]	V4C	6,30	6	10	0,63	0,07	0,11	✓	0,01	0,09	✓
Na	P3N	385	4	5	19,2	0,21	0,01	✓	0,59	87,0	✓
[mg/l]	V4N	42,5	4	5	2,12	0,17	0,08	✓	0,09	1,14	✓
Kiintoaine *Suspended solids*	P3K	20,3	8	10	2,03	0,31	0,15	✓	< 0,001	0,86	✓
[mg/l]	V4K	9,66	8	10	0,97	0,09	0,09	✓	0,003	0,18	✓
TOC HCl	P3T	72,3	3	10	7,23	0,63	0,09	✓	< 0,001	15,8	✓
[mg/l]	V4T	9,31	3	7,5	0,70	0,07	0,09	✓	< 0,001	0,15	✓

✓: Homogeenisuuskriteeri täyttyy, *The homogeneity criterion is met;* ✗: Homogeenisuuskriteeri ei täyty, *The homogeneity criterion is not met*

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

Conclusion: *The samples could be considered as homogenous because the criteria for the homogeneity test were met*.

Liite 4. Näytteiden säilyvyyden testaus

Appendix 4. Stability of the samples

Säilyvyys testattiin COD_{Cr}- ja COD_{Mn} -näytteistä 19.3.2026. Tarkastelu tehtiin vertaamalla kahdessa eri lämpötilassa säilytettyjen näytteiden pitoisuuksia. *Stability of COD_{Cr} and COD_{Mn} was tested 19 March 2026 by analysing the samples stored at temperatures 4 °C and 20 °C.*

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

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*

Taulukko 1. Näytteiden säilyvyystestitulokset

Table 1. Stability test results of the samples

Testisuure *Measurand* / **Yksikkö** *[Unit]*	**Näyte** *Sample*	**Pitoisuus (4 °C)** *Concentration*	**Pitoisuus (20 °C)** *Concentration*	**D**	**0,3 × s_{pt}**	**Säilyvyyskriteeri** *Criterion for stability* D < 0,3 × s_{pt}
COD_{Cr} [mg/l]	A1CR	91,2	90,2	1,00	1,40	✓
	P3C	194	198	3,25	4,23	✓
	V4C	46,6	43,9	2,65	1,42	✗ [1)]
COD_{Mn} [mg/l]	A1CM	9,57	9,52	0,05	0,21	✓
	N2C	11,8	11,8	0,04	0,28	✓
	V4C	6,68	6,55	0,13	0,21	✓

✓: Säilyvyyskriteeri täyttyy, *The stability criterion is met,* ✗: Säilyvyyskriteeri ei täyty, *The stability criterion is not met*

[1)] ero sisältyy analyyttiseen virheeseen, *the difference is within the analytical error*

Johtopäätös: Testitulosten perusteella jätevesinäytteen V4C COD_{Cr}-pitoisuus saattoi pienentyä, mikäli näytteet lämpenivät kuljetuksen aikana. Säilyvyystestauksessa havaittu vaihtelu sisältyy analyyttiseen virheeseen. Näin ollen kaikkien testisuureiden todettiin olevan riittävän stabiileja.

Conclusion: According to the test results, the concentration of COD_{Cr} in the sample V4C could change slightly during transport and storage. The difference is within the analytical error. Thus, all the samples were considered stable.

Liite 5. Palaute pätevyyskokeesta

Appendix 5. Feedback from the proficiency test

Osallistujilta saatu palaute

Feedback from the participants

Osallistuja *Participant*	**Kommentit teknisestä toteutuksesta** *Comments on technical excecution*	**Proftest Syken vastine** *Action / Proftest Syke*
-	Ilmoittautumislomakkeelta puuttui vaihtoehto TOC-näytteiden kestävöinnille.	Lomake korjattiin ja puuttuvat tiedot kysyttiin osallistujilta sähköpostitse. Järjestäjä pahoittelee tapahtunutta.
6	Ilmoitus- ja näytekirjeisiin oli merkitty virheellinen pullokoko Na-näytteille. Oikea tilavuus oli 100 ml.	Tieto Na-näytteiden oikeasta pullokoosta korjattiin näytekirjeeseen. Järjestäjä pahoittelee tapahtunutta.
11	Näyte A1B oli vuotanut.	Pyrimme kiinnittämään asiaan huomiota tulevilla kierroksilla näytteitä pullotettaessa. Osallistujat eivät pyytäneet uutta näytettä. Havaittu kosteus voi johtua ilmassa olevasta vesihöyrystä, joka on tiivistynyt vedeksi kylmän näytepullon pinnalle.
40	Näyte A1CR oli vuotanut.	
12	Näytteet saapuivat osallistujalle päivän myöhässä.	Postin seurannan mukaan näytteet olivat saapuneet osallistujille luvatussa aikataulussa.
26	Osallistujan näytteet oli pakattu normaalista poikkeavalla tavalla.	Järjestäjä pahoittelee tapahtunutta. Pakkaustavalla ei ollut vaikutusta näytteiden säilyvyyteen.
49	Saapunut paketti oli vaurioitunut, mutta näytteet olivat kunnossa.	Järjestäjä pahoittelee tapahtunutta. Paketti oli vaurioitunut kuljetuksen aikana.

Osallistuja *Participant*	**Kommentit tuloksista** *Comments to the results*	**Proftest Syken vastine** *Action / Proftest Syke*
5	Osallistujan BOD_7 tuloksen tiedot puuttuivat alustavan tulosraportin liitteestä 5.	Osallistuja ei raportoinut BOD_7 tuloksen laajennettua mittausepävarmuutta, minkä vuoksi zeta-arvoa ei ollut mahdollista laskea. Osallistuja voi laskea zeta-arvon Proftest Syken osallistujaohjeen avulla, mikäli menetelmän laajennettu mittausepävarmuus on tiedossa [4].

Järjestäjän palaute osallistujille

Feedback to the participants

Osallistuja *Participant*	**Kommentti** *Comments*
3	Tuloslomakkeelta puuttui näytepullonumero ja tiedot akkreditoinnista. Osallistujan toivotaan noudattavan järjestäjän ohjeita.
4, 5, 15, 18, 22, 27, 28, 34, 44, 45, 46, 48, 50	Osallistuja ei palauttanut näytteiden saapumisilmoitusta. Osallistujan toivotaan noudattavan järjestäjän ohjeita.
8	Osallistuja analysoi näytteen P3K kiintoainemäärityksen myöhässä. Osallistujan toivotaan noudattavan järjestäjän ohjeita.
12	Tuloslomakkeelta puuttuu tiedot käytetyistä menetelmistä ja akkreditoinnista. Osallistujan toivotaan noudattavan järjestäjän ohjeita.
16, 33	Cochranin testin mukaan osallistujien COD_{Cr}-määritysten rinnakkaistulosten hajonta oli näytteellä A1CR suurempi kuin tulosjoukon rinnakkaistulosten keskimääräinen hajonta. Järjestäjä suosittelee osallistujia uudelleen arvioimaan rinnakkaistulosten sallitun vaihtelun.
26	Osallistuja palautti tulokset myöhässä. Osallistuja toivotaan noudattavan järjestäjän ohjeita.
28	Osallistuja analysoi näytteet P3C: COD_{Cr} ja P3K: kiintoaine myöhässä. Osallistujan toivotaan noudattavan järjestäjän ohjeita.
44	Tieto akkreditoinnista puuttui kahdelta näytteeltä. Osallistujan toivotaan noudattavan järjestäjän ohjeita.

Liite 6. Vertailuarvot ja niiden epävarmuudet

Appendix 6. Evaluation of the assigned values and their uncertainties

Testisuure *Measurand*	**Näyte** *Sample*	**Yksikkö** *Unit*	**Vertailuarvo** *Assigned value*	**U_{pt}**	**U_{pt}, %**	**Vertailuarvon määritystapa** *Determination of assigned value*[1)]	**u_{pt}/s_{pt}**
BOD_7	A1B	mg/l	122	7	6,1	Robusti keskiarvo	0,31
	N2B	mg/l	6,28	0,27	4,3	Keskiarvo	0,29
	P3B	mg/l	8,13	0,46	5,6	Robusti keskiarvo	0,28
	V4B	mg/l	10,2	0,3	3,1	Keskiarvo	0,16
COD_{Cr}	A1CR	mg/l	93,3	1,4	1,5	Robusti keskiarvo	0,15
	P3C	mg/l	188	4	2,2	Robusti keskiarvo	0,15
	V4C	mg/l	47,4	1,5	3,2	Robusti keskiarvo	0,16
COD_{Mn}	A1CM	mg/l	9,45	0,34	3,6	Robusti keskiarvo	0,24
	N2C	mg/l	12,5	0,6	4,8	Robusti keskiarvo	0,32
	V4C	mg/l	6,96	0,44	6,3	Keskiarvo	0,32
Na	A1N	mg/l	15,1	0,0	0,3	Laskennallinen arvo	0,03
	P3N	mg/l	395	9	2,3	Robusti keskiarvo	0,23
	V4N	mg/l	42,5	0,9	2,2	Keskiarvo	0,22
Kiintoaine *Suspended solids*	A1K	mg/l	10,3	0,4	4,1	Robusti keskiarvo	0,21
	P3K	mg/l	18,7	1,0	5,2	Robusti keskiarvo	0,26
	V4K	mg/l	9,66	0,45	4,7	Robusti keskiarvo	0,24
TOC	A1T	mg/l	6,20	0,07	1,2	Laskennallinen arvo	0,12
	P3T	mg/l	70,2	4,6	6,6	Robusti keskiarvo	0,33
	V4T	mg/l	9,34	0,44	4,7	Keskiarvo	0,31

[1)] Laskennallinen arvo *Calculated value*, Robusti keskiarvo *Robust mean*, Keskiarvo *Mean*

U_{pt} = Vertailuarvon laajennettu epävarmuus
Vertailuarvon luotettavuutta on arvioitu 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.

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.

Liite 7. Pätevyyden arvioinnissa käytettyjä termejä ja käsitteitä

Appendix 7. Terms and definitions used in performance evaluation

Liitteen tiedot sovellettavissa kierroskohtaisten tietojen mukaisesti.

Measurand Testisuure (määritettävä alkuaine tai yhdiste)

Unit Yksikkö

Sample Näytekoodi

Assigned value Vertailuarvo

Participant's result Osallistujan raportoima tulos (tai raportoitujen rinnakkaistulosten keskiarvo)

2 × spt % Arvioinnissa käytetty tavoitehajonta 95 %:n luottamustasolla

z score z-arvo – Osallistujan suoriutumista pätevyyskokeessa arvioidaan z-arvojen perusteella. z-arvot lasketaan kaavalla:

$z = (x_i - x_{pt}) / s_{pt}$, missä

x_i = yksittäisen osallistujan tulos

x_{pt} = vertailuarvo

s_{pt} = arvioinnissa käytetty tavoitehajonta

z-arvojen arviointi

$\lvert z \rvert \leq 2{,}0$	Hyväksyttävä
$2{,}0 < \lvert z \rvert < 3{,}0$	Kyseenalainen (varoitussignaali), tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin 2 × s_{pt}
$\lvert z \rvert \geq 3{,}0$	Ei-hyväksyttävä (toimintasignaali), tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin 3 × s_{pt}

E_n score E_n-arvo (*'Error, normalised'*) – Osallistujan tuloksen ja vertailuarvon välistä eroa voidaan arvioida E_n-arvojen avulla huomioiden tulosten ja vertailuarvon laajennetut epävarmuudet. E_n-arvot lasketaan kaavalla:

$$(E_n)_i = \frac{x_i - x_{pt}}{\sqrt{U_i^2 + U_{pt}^2}}$$, missä

U_i = yksittäisen osallistujan tuloksen laajennettu mittausepävarmuus

U_{pt} = vertailuarvon laajennettu epävarmuus

E_n-arvojen arviointi

$\lvert E_n \rvert < 1{,}0$	Hyväksyttävä tulos, mikäli mittausepävarmuudet ovat realistisella tasolla.
$\lvert E_n \rvert \geq 1{,}0$	Ei-hyväksyttävä (toimintasignaali), voi kuvata mittausepävarmuuden uudelleen arvioinnin tai menetelmän uudelleenvalidoinnin tarvetta.

Md Mediaani

Mean Keskiarvo

s Keskihajonta

s % Keskihajonta, %

n_{stat} Tilastokäsittelyssä mukana olleiden tulosten lukumäärä.

Lisätietoja tilastokäsittelystä löytyy standardeista SFS-EN ISO/IEC 17043 ja ISO 13528 sekä Proftest Syken osallistujaohjeesta [1, 2, 4].

Terms and definitions used in performance evaluation

The information could be applied according to the PT.

Measurand The tested parameter

Sample The code of the sample

Assigned value The value attributed to a particular property of a proficiency test item

Participant's result The result reported by the participant (when replicate results are reported, the mean value)

2 × s_{pt} % The standard deviation for proficiency assessment (s_{pt}) at the 95 % confidence level

z score Used for the participant's performance evaluation in the PT.
Calculated with formula:

$z = (x_i - x_{pt})/s_{pt}$, where

x_i = the result of the individual participant
x_{pt} = the assigned value
s_{pt} = the standard deviation for proficiency assessment

Interpretation of the z scores

$\lvert z \rvert \leq 2.0$	Satisfactory
$2.0 < \lvert z \rvert < 3.0$	Questionable (warning signal), the result deviates more than 2 × s_{pt} from the assigned value.
$\lvert z \rvert \geq 3.0$	Unsatisfactory (action signal), the result deviates more than 3 × s_{pt} from the assigned value.

E_n score Error, normalised – Used to evaluate the difference between the assigned value and participant's result within their claimed expanded uncertainty. Calculated with formula:

$$(E_n)_i = \frac{x_i - x_{pt}}{\sqrt{U_i^2 + U_{pt}^2}}, \text{ where}$$

U_i = the expanded uncertainty of a participant's result
U_{pt} = the expanded uncertainty of the assigned value

Interpretation of the E_n scores

$\lvert E_n \rvert < 1.0$	Satisfactory, should be taken as an indicator of successful performance when the uncertainties are valid.
$\lvert E_n \rvert \geq 1.0$	Unsatisfactory (action signal), could indicate a need to review the uncertainty estimates, or to correct a measurement issue.

Md Median

s Standard deviation

s % Standard deviation, %

n_{stat} Number of results in statistical processing

More information of the statistical calculations in international standards ISO/IEC 17043 and ISO 13528 as well as in Proftest Syke Guide for participants [1, 2, 4].

Liite 8. Osallistujakohtaiset tulokset

Appendix 8. Results of each participant

Participant 1												
Measurand	**Unit**	**Sample**	**z score**	**Assigned value**	**2×s_{pt} %**	**Participant's result**	**Md**	**Mean**	**s**	**s %**	**n_{stat}**
COD_{Cr}	mg/l	A1CR	-0.08	93.3	10	93.0	93.0	93.1	3.4	3.6	36
	mg/l	P3C	0.35	188	15	193	189	187	9	4.8	37
	mg/l	V4C	-0.17	47.4	20	46.6	47.0	47.6	3.3	6.9	22
Suspended solids	mg/l	A1K	0.10	10.3	20	10.4	10.4	10.3	0.9	8.5	35
	mg/l	P3K	-0.80	18.7	20	17.2	18.8	18.8	2.2	11.6	32
	mg/l	V4K	-0.68	9.66	20	9.00	9.59	9.67	0.84	8.6	22

Participant 2											
Measurand	**Unit**	**Sample**	**z score**	**Assigned value**	**2×s_{pt} %**	**Participant's result**	**Md**	**Mean**	**s**	**s %**	**n_{stat}**
COD_{Mn}	mg/l	A1CM	-0.69	9.45	15	8.96	9.44	9.38	0.34	3.6	16
	mg/l	N2C	-0.21	12.5	15	12.3	12.4	12.5	0.8	6.3	13
	mg/l	V4C	0.09	6.96	20	7.02	7.03	6.96	0.76	10.9	12
Suspended solids	mg/l	A1K	-0.29	10.3	20	10.0	10.4	10.3	0.9	8.5	35
	mg/l	V4K	-0.06	9.66	20	9.60	9.59	9.67	0.84	8.6	22

Participant 3											
Measurand	**Unit**	**Sample**	**z score**	**Assigned value**	**2×s_{pt} %**	**Participant's result**	**Md**	**Mean**	**s**	**s %**	**n_{stat}**
BOD_7	mg/l	V4B	-0.30	10.2	20	9.9	10.1	10.2	0.5	5.1	11
COD_{Cr}	mg/l	V4C	-0.40	47.4	20	45.5	47.0	47.6	3.3	6.9	22
Suspended solids	mg/l	V4K	-0.90	9.66	20	8.79	9.59	9.67	0.84	8.6	22

Participant 4											
Measurand	**Unit**	**Sample**	**z score**	**Assigned value**	**2×s_{pt} %**	**Participant's result**	**Md**	**Mean**	**s**	**s %**	**n_{stat}**
COD_{Mn}	mg/l	A1CM	2.65	9.45	15	11.33	9.44	9.38	0.34	3.6	16

Participant 5											
Measurand	**Unit**	**Sample**	**z score**	**Assigned value**	**2×s_{pt} %**	**Participant's result**	**Md**	**Mean**	**s**	**s %**	**n_{stat}**
BOD_7	mg/l	N2B	-0.81	6.28	15	5.90	6.32	6.28	0.38	6.1	8

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	-0.81	93.3	10	89.5	93.0	93.1	3.4	3.6	36
	mg/l	P3C	-1.17	188	15	172	189	187	9	4.8	37
Na	mg/l	A1N	0.00	15.1	10	15.1	15.0	15.0	0.4	2.9	14
	mg/l	P3N	-0.05	395	10	394	394	395	13	3.2	14
Suspended solids	mg/l	A1K	-1.46	10.3	20	8.8	10.4	10.3	0.9	8.5	35
	mg/l	P3K	-3.05	18.7	20	13.0	18.8	18.8	2.2	11.6	32

Participant 7													
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		-0.98	122	20	110	127	122	12	9.5	19
	mg/l	P3B		5.99	8.13	20	13.00	8.19	8.10	0.72	8.9	15
COD_{Cr}	mg/l	A1CR		0.26	93.3	10	94.5	93.0	93.1	3.4	3.6	36
	mg/l	P3C		0.50	188	15	195	189	187	9	4.8	37
Suspended solids	mg/l	A1K		3.59	10.3	20	14.0	10.4	10.3	0.9	8.5	35
	mg/l	P3K		-0.37	18.7	20	18.0	18.8	18.8	2.2	11.6	32
TOC	mg/l	A1T		-0.32	6.20	10	6.10	6.31	6.35	0.37	5.9	12
	mg/l	P3T		0.26	70.2	20	72.0	70.7	70.3	5.9	8.4	12

Participant 8												
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	P3C		-0.89	188	15	176	189	187	9	4.8	37
Suspended solids	mg/l	P3K		0.53	18.7	20	19.7	18.8	18.8	2.2	11.6	32

Participant 9												
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		-0.04	122	20	122	127	122	12	9.5	19
	mg/l	P3B		-2.05	8.13	20	6.46	8.19	8.10	0.72	8.9	15
COD_{Cr}	mg/l	A1CR		0.15	93.3	10	94.0	93.0	93.1	3.4	3.6	36
	mg/l	P3C		0.32	188	15	193	189	187	9	4.8	37
Suspended solids	mg/l	A1K		0.63	10.3	20	11.0	10.4	10.3	0.9	8.5	35
	mg/l	P3K		-0.42	18.7	20	17.9	18.8	18.8	2.2	11.6	32
TOC	mg/l	A1T		2.71	6.20	10	7.04	6.31	6.35	0.37	5.9	12
	mg/l	P3T		0.81	70.2	20	75.9	70.7	70.3	5.9	8.4	12

Participant 10												
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		-1.35	93.3	10	87.0	93.0	93.1	3.4	3.6	36
	mg/l	V4C		-0.61	47.4	20	44.5	47.0	47.6	3.3	6.9	22
COD_{Mn}	mg/l	A1CM		-0.63	9.45	15	9.00	9.44	9.38	0.34	3.6	16
	mg/l	N2C		-0.43	12.5	15	12.1	12.4	12.5	0.8	6.3	13
Suspended solids	mg/l	A1K		-0.10	10.3	20	10.2	10.4	10.3	0.9	8.5	35
	mg/l	V4K		-1.10	9.66	20	8.60	9.59	9.67	0.84	8.6	22

Participant 11												
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		0.57	122	20	129	127	122	12	9.5	19
	mg/l	P3B		-0.04	8.13	20	8.10	8.19	8.10	0.72	8.9	15
COD_{Cr}	mg/l	A1CR		-0.17	93.3	10	92.5	93.0	93.1	3.4	3.6	36
	mg/l	P3C		-0.11	188	15	187	189	187	9	4.8	37
COD_{Mn}	mg/l	A1CM		0.44	9.45	15	9.76	9.44	9.38	0.34	3.6	16
Na	mg/l	A1N		0.66	15.1	10	15.6	15.0	15.0	0.4	2.9	14
	mg/l	P3N		0.00	395	10	395	394	395	13	3.2	14
Suspended solids	mg/l	A1K		2.14	10.3	20	12.5	10.4	10.3	0.9	8.5	35
	mg/l	P3K		1.39	18.7	20	21.3	18.8	18.8	2.2	11.6	32

Participant 12												
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	P3C		0.78	188	15	199	189	187	9	4.8	37
Suspended solids	mg/l	P3K		-1.87	18.7	20	15.2	18.8	18.8	2.2	11.6	32

Participant 13												
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		0.41	122	20	127	127	122	12	9.5	19
	mg/l	N2B		0.70	6.28	15	6.61	6.32	6.28	0.38	6.1	8
	mg/l	P3B		0.33	8.13	20	8.40	8.19	8.10	0.72	8.9	15
	mg/l	V4B		0.29	10.2	20	10.5	10.1	10.2	0.5	5.1	11
COD_{Cr}	mg/l	A1CR		0.69	93.3	10	96.5	93.0	93.1	3.4	3.6	36
	mg/l	P3C		2.41	188	15	222	189	187	9	4.8	37
	mg/l	V4C		0.55	47.4	20	50.0	47.0	47.6	3.3	6.9	22
COD_{Mn}	mg/l	A1CM		0.08	9.45	15	9.51	9.44	9.38	0.34	3.6	16
	mg/l	N2C		0.53	12.5	15	13.0	12.4	12.5	0.8	6.3	13
	mg/l	V4C		0.80	6.96	20	7.52	7.03	6.96	0.76	10.9	12
Na	mg/l	A1N		-0.08	15.1	10	15.0	15.0	15.0	0.4	2.9	14
	mg/l	P3N		-0.42	395	10	387	394	395	13	3.2	14
	mg/l	V4N		-0.09	42.5	10	42.3	42.9	42.5	1.3	3.0	8
Suspended solids	mg/l	A1K		0.68	10.3	20	11.0	10.4	10.3	0.9	8.5	35
	mg/l	P3K		-0.21	18.7	20	18.3	18.8	18.8	2.2	11.6	32
	mg/l	V4K		0.66	9.66	20	10.30	9.59	9.67	0.84	8.6	22
TOC	mg/l	A1T		0.26	6.20	10	6.28	6.31	6.35	0.37	5.9	12
	mg/l	P3T		1.60	70.2	20	81.4	70.7	70.3	5.9	8.4	12
	mg/l	V4T		0.00	9.34	15	9.34	9.34	9.34	0.72	7.7	11

Participant 14												
Measurand	**Unit**	**Sample**	-3 0 3	**z score**	**Assigned value**	**2×s_{pt} %**	**Participant's result**	**Md**	**Mean**	**s**	**s %**	**n_{stat}**
Na	mg/l	A1N		-0.40	15.1	10	14.8	15.0	15.0	0.4	2.9	14
	mg/l	P3N		0.41	395	10	403	394	395	13	3.2	14
	mg/l	V4N		0.24	42.5	10	43.0	42.9	42.5	1.3	3.0	8
TOC	mg/l	A1T		1.55	6.20	10	6.68	6.31	6.35	0.37	5.9	12
	mg/l	P3T		-0.54	70.2	20	66.4	70.7	70.3	5.9	8.4	12
	mg/l	V4T		0.06	9.34	15	9.38	9.34	9.34	0.72	7.7	11

Participant 15												
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	P3C		-0.43	188	15	182	189	187	9	4.8	37
Suspended solids	mg/l	P3K		-1.44	18.7	20	16.0	18.8	18.8	2.2	11.6	32

Participant 16												
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		-0.08	122	20	121	127	122	12	9.5	19
	mg/l	N2B		-0.13	6.28	15	6.22	6.32	6.28	0.38	6.1	8
	mg/l	P3B		-0.48	8.13	20	7.74	8.19	8.10	0.72	8.9	15
	mg/l	V4B		-0.41	10.2	20	9.8	10.1	10.2	0.5	5.1	11
COD_{Cr}	mg/l	A1CR		0.61	93.3	10	96.2	93.0	93.1	3.4	3.6	36
	mg/l	P3C		0.28	188	15	192	189	187	9	4.8	37
	mg/l	V4C		-0.41	47.4	20	45.5	47.0	47.6	3.3	6.9	22

Participant 16												
Measurand	**Unit**	**Sample**	**z score**	**Assigned value**	**2×s_{pt} %**	**Participant's result**	**Md**	**Mean**	**s**	**s %**	**n_{stat}**
COD_{Mn}	mg/l	A1CM	0.11	9.45	15	9.53	9.44	9.38	0.34	3.6	16
	mg/l	N2C	-0.43	12.5	15	12.1	12.4	12.5	0.8	6.3	13
	mg/l	V4C	-0.34	6.96	20	6.72	7.03	6.96	0.76	10.9	12
Suspended solids	mg/l	A1K	0.68	10.3	20	11.0	10.4	10.3	0.9	8.5	35
	mg/l	P3K	0.05	18.7	20	18.8	18.8	18.8	2.2	11.6	32
	mg/l	V4K	-0.10	9.66	20	9.56	9.59	9.67	0.84	8.6	22

Participant 17												
Measurand	**Unit**	**Sample**	**z score**	**Assigned value**	**2×s_{pt} %**	**Participant's result**	**Md**	**Mean**	**s**	**s %**	**n_{stat}**
Na	mg/l	A1N	-0.26	15.1	10	14.9	15.0	15.0	0.4	2.9	14
	mg/l	P3N	-0.56	395	10	384	394	395	13	3.2	14
	mg/l	V4N	-0.61	42.5	10	41.2	42.9	42.5	1.3	3.0	8
TOC	mg/l	A1T	1.23	6.20	10	6.58	6.31	6.35	0.37	5.9	12
	mg/l	P3T	-0.98	70.2	20	63.3	70.7	70.3	5.9	8.4	12
	mg/l	V4T	0.30	9.34	15	9.55	9.34	9.34	0.72	7.7	11

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	0.93	122	20	133	127	122	12	9.5	19
	mg/l	P3B	0.95	8.13	20	8.90	8.19	8.10	0.72	8.9	15
COD_{Cr}	mg/l	A1CR	-0.63	93.3	10	90.4	93.0	93.1	3.4	3.6	36
	mg/l	P3C	-0.39	188	15	183	189	187	9	4.8	37
Suspended solids	mg/l	A1K	-1.46	10.3	20	8.8	10.4	10.3	0.9	8.5	35
	mg/l	P3K	-0.59	18.7	20	17.6	18.8	18.8	2.2	11.6	32

Participant 19												
Measurand	**Unit**	**Sample**	**z score**	**Assigned value**	**2×s_{pt} %**	**Participant's result**	**Md**	**Mean**	**s**	**s %**	**n_{stat}**
COD_{Mn}	mg/l	A1CM	-0.33	9.45	15	9.22	9.44	9.38	0.34	3.6	16
	mg/l	N2C	0.88	12.5	15	13.3	12.4	12.5	0.8	6.3	13
	mg/l	V4C	1.45	6.96	20	7.97	7.03	6.96	0.76	10.9	12
Suspended solids	mg/l	A1K	-0.10	10.3	20	10.2	10.4	10.3	0.9	8.5	35
	mg/l	P3K	0.05	18.7	20	18.8	18.8	18.8	2.2	11.6	32
	mg/l	V4K	0.08	9.66	20	9.74	9.59	9.67	0.84	8.6	22
TOC	mg/l	A1T	0.49	6.20	10	6.35	6.31	6.35	0.37	5.9	12
	mg/l	P3T	-0.16	70.2	20	69.1	70.7	70.3	5.9	8.4	12
	mg/l	V4T	-0.07	9.34	15	9.29	9.34	9.34	0.72	7.7	11

Participant 20												
Measurand	**Unit**	**Sample**	**z score**	**Assigned value**	**2×s_{pt} %**	**Participant's result**	**Md**	**Mean**	**s**	**s %**	**n_{stat}**
COD_{Cr}	mg/l	A1CR	1.01	93.3	10	98.0	93.0	93.1	3.4	3.6	36
	mg/l	P3C	0.25	188	15	192	189	187	9	4.8	37
	mg/l	V4C	0.73	47.4	20	50.9	47.0	47.6	3.3	6.9	22

Participant 21												
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		0.97	122	20	134	127	122	12	9.5	19
	mg/l	N2B		-1.42	6.28	15	5.61	6.32	6.28	0.38	6.1	8
	mg/l	P3B		-0.02	8.13	20	8.11	8.19	8.10	0.72	8.9	15
	mg/l	V4B		-0.16	10.2	20	10.0	10.1	10.2	0.5	5.1	11
COD_{Cr}	mg/l	A1CR		-0.40	93.3	10	91.5	93.0	93.1	3.4	3.6	36
	mg/l	P3C		-0.50	188	15	181	189	187	9	4.8	37
	mg/l	V4C		-0.22	47.4	20	46.4	47.0	47.6	3.3	6.9	22
COD_{Mn}	mg/l	A1CM		-0.48	9.45	15	9.11	9.44	9.38	0.34	3.6	16
	mg/l	N2C		-1.50	12.5	15	11.1	12.4	12.5	0.8	6.3	13
	mg/l	V4C		-1.28	6.96	20	6.07	7.03	6.96	0.76	10.9	12
Suspended solids	mg/l	A1K		0.29	10.3	20	10.6	10.4	10.3	0.9	8.5	35
	mg/l	P3K		0.34	18.7	20	19.3	18.8	18.8	2.2	11.6	32
	mg/l	V4K		-0.17	9.66	20	9.50	9.59	9.67	0.84	8.6	22

Participant 22												
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		-1.01	93.3	10	88.6	93.0	93.1	3.4	3.6	36
	mg/l	P3C		0.07	188	15	189	189	187	9	4.8	37
Na	mg/l	A1N		-0.13	15.1	10	15.0	15.0	15.0	0.4	2.9	14
	mg/l	P3N		-0.76	395	10	380	394	395	13	3.2	14
Suspended solids	mg/l	A1K		-1.26	10.3	20	9.0	10.4	10.3	0.9	8.5	35
	mg/l	P3K		-0.91	18.7	20	17.0	18.8	18.8	2.2	11.6	32

Participant 23												
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		0.57	122	20	129	127	122	12	9.5	19
COD_{Cr}	mg/l	A1CR		0.69	93.3	10	96.5	93.0	93.1	3.4	3.6	36
Suspended solids	mg/l	A1K		15.24	10.3	20	26.0	10.4	10.3	0.9	8.5	35

Participant 24												
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		0.14	93.3	10	94.0	93.0	93.1	3.4	3.6	36
	mg/l	P3C		0.28	188	15	192	189	187	9	4.8	37
	mg/l	V4C		0.18	47.4	20	48.3	47.0	47.6	3.3	6.9	22
TOC	mg/l	A1T		2.00	6.20	10	6.82	6.31	6.35	0.37	5.9	12
	mg/l	P3T		0.36	70.2	20	72.8	70.7	70.3	5.9	8.4	12
	mg/l	V4T		1.43	9.34	15	10.34	9.34	9.34	0.72	7.7	11

Participant 25												
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	P3C		0.60	188	15	197	189	187	9	4.8	37
Suspended solids	mg/l	P3K		0.70	18.7	20	20.0	18.8	18.8	2.2	11.6	32

Participant 26												
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		0.26	93.3	10	94.5	93.0	93.1	3.4	3.6	36
	mg/l	P3C		0.21	188	15	191	189	187	9	4.8	37
COD_{Mn}	mg/l	A1CM		3.32	9.45	15	11.80	9.44	9.38	0.34	3.6	16
	mg/l	N2C		0.85	12.5	15	13.3	12.4	12.5	0.8	6.3	13
Suspended solids	mg/l	A1K		-4.17	10.3	20	6.0	10.4	10.3	0.9	8.5	35
	mg/l	P3K		-1.44	18.7	20	16.0	18.8	18.8	2.2	11.6	32

Participant 27												
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		-1.72	122	20	101	127	122	12	9.5	19
	mg/l	P3B		1.38	8.13	20	9.25	8.19	8.10	0.72	8.9	15
COD_{Cr}	mg/l	A1CR		0.13	93.3	10	93.9	93.0	93.1	3.4	3.6	36
	mg/l	P3C		0.59	188	15	196	189	187	9	4.8	37

Participant 28												
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	P3C		0.04	188	15	189	189	187	9	4.8	37
Na	mg/l	P3N		1.27	395	10	420	394	395	13	3.2	14
Suspended solids	mg/l	P3K		-2.51	18.7	20	14.0	18.8	18.8	2.2	11.6	32

Participant 29												
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		-1.41	122	20	105	127	122	12	9.5	19
	mg/l	N2B		0.47	6.28	15	6.50	6.32	6.28	0.38	6.1	8
	mg/l	V4B		-0.10	10.2	20	10.1	10.1	10.2	0.5	5.1	11
COD_{Mn}	mg/l	A1CM		-0.01	9.45	15	9.44	9.44	9.38	0.34	3.6	16
	mg/l	N2C		1.17	12.5	15	13.6	12.4	12.5	0.8	6.3	13
	mg/l	V4C		1.15	6.96	20	7.76	7.03	6.96	0.76	10.9	12
Suspended solids	mg/l	A1K		0.87	10.3	20	11.2	10.4	10.3	0.9	8.5	35
	mg/l	V4K		1.39	9.66	20	11.00	9.59	9.67	0.84	8.6	22

Participant 30												
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	P3C		0.00	188	15	188	189	187	9	4.8	37
Suspended solids	mg/l	P3K		0.86	18.7	20	20.3	18.8	18.8	2.2	11.6	32

Participant 31												
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		0.27	93.3	10	94.6	93.0	93.1	3.4	3.6	36
	mg/l	P3C		-0.21	188	15	185	189	187	9	4.8	37
	mg/l	V4C		-0.01	47.4	20	47.4	47.0	47.6	3.3	6.9	22
Suspended solids	mg/l	A1K		-0.97	10.3	20	9.3	10.4	10.3	0.9	8.5	35
	mg/l	P3K		-1.87	18.7	20	15.2	18.8	18.8	2.2	11.6	32
	mg/l	V4K		-0.89	9.66	20	8.80	9.59	9.67	0.84	8.6	22

Participant 32												
Measurand	**Unit**	**Sample**	-3 0 3	**z score**	**Assigned value**	**2×s_{pt} %**	**Participant's result**	**Md**	**Mean**	**s**	**s %**	**n_{stat}**
Suspended solids	mg/l	A1K		-0.79	10.3	20	9.5	10.4	10.3	0.9	8.5	35
	mg/l	P3K		0.96	18.7	20	20.5	18.8	18.8	2.2	11.6	32
	mg/l	V4K		-0.09	9.66	20	9.57	9.59	9.67	0.84	8.6	22

Participant 33												
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		0.00	122	20	122	127	122	12	9.5	19
	mg/l	N2B		1.06	6.28	15	6.78	6.32	6.28	0.38	6.1	8
	mg/l	P3B		0.68	8.13	20	8.68	8.19	8.10	0.72	8.9	15
	mg/l	V4B		0.49	10.2	20	10.7	10.1	10.2	0.5	5.1	11
COD_{Cr}	mg/l	A1CR		-0.60	93.3	10	90.5	93.0	93.1	3.4	3.6	36
	mg/l	P3C		-0.71	188	15	178	189	187	9	4.8	37
	mg/l	V4C		-0.19	47.4	20	46.5	47.0	47.6	3.3	6.9	22
COD_{Mn}	mg/l	A1CM		-0.85	9.45	15	8.85	9.44	9.38	0.34	3.6	16
	mg/l	N2C		-3.42	12.5	15	9.3	12.4	12.5	0.8	6.3	13
	mg/l	V4C		-1.62	6.96	20	5.83	7.03	6.96	0.76	10.9	12
Na	mg/l	A1N		-1.32	15.1	10	14.1	15.0	15.0	0.4	2.9	14
	mg/l	P3N		-0.90	395	10	377	394	395	13	3.2	14
	mg/l	V4N		-1.18	42.5	10	40.0	42.9	42.5	1.3	3.0	8
Suspended solids	mg/l	A1K		0.19	10.3	20	10.5	10.4	10.3	0.9	8.5	35
	mg/l	P3K		1.02	18.7	20	20.6	18.8	18.8	2.2	11.6	32
	mg/l	V4K		0.87	9.66	20	10.50	9.59	9.67	0.84	8.6	22

Participant 35												
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		1.24	122	20	137	127	122	12	9.5	19
	mg/l	V4B		0.66	10.2	20	10.9	10.1	10.2	0.5	5.1	11
COD_{Cr}	mg/l	A1CR		1.14	93.3	10	98.6	93.0	93.1	3.4	3.6	36
	mg/l	V4C		1.32	47.4	20	53.7	47.0	47.6	3.3	6.9	22
Suspended solids	mg/l	A1K		0.38	10.3	20	10.7	10.4	10.3	0.9	8.5	35
	mg/l	V4K		0.10	9.66	20	9.76	9.59	9.67	0.84	8.6	22

Participant 36												
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		-0.48	93.3	10	91.1	93.0	93.1	3.4	3.6	36
	mg/l	P3C		-0.32	188	15	184	189	187	9	4.8	37
Na	mg/l	A1N		0.75	15.1	10	15.7	15.0	15.0	0.4	2.9	14
	mg/l	P3N		-0.04	395	10	394	394	395	13	3.2	14
Suspended solids	mg/l	A1K		-0.49	10.3	20	9.8	10.4	10.3	0.9	8.5	35
	mg/l	P3K		-1.12	18.7	20	16.6	18.8	18.8	2.2	11.6	32

Participant 37												
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		-0.09	93.3	10	92.9	93.0	93.1	3.4	3.6	36
	mg/l	P3C		0.57	188	15	196	189	187	9	4.8	37
	mg/l	V4C		-0.02	47.4	20	47.3	47.0	47.6	3.3	6.9	22
COD_{Mn}	mg/l	A1CM		38.45	9.45	15	36.70	9.44	9.38	0.34	3.6	16
	mg/l	V4C		24.77	6.96	20	24.20	7.03	6.96	0.76	10.9	12

Participant 37													
Measurand	**Unit**	**Sample**	-3 0 3	**z score**	**Assigned value**	**2×s_{pt} %**	**Participant's result**	**Md**	**Mean**	**s**	**s %**	**n_{stat}**
Na	mg/l	A1N		-0.17	15.1	10	15.0	15.0	15.0	0.4	2.9	14
	mg/l	P3N		0.89	395	10	413	394	395	13	3.2	14
	mg/l	V4N		-2.64	42.5	10	36.9	42.9	42.5	1.3	3.0	8
Suspended solids	mg/l	A1K		-0.87	10.3	20	9.4	10.4	10.3	0.9	8.5	35
	mg/l	P3K		-0.70	18.7	20	17.4	18.8	18.8	2.2	11.6	32
	mg/l	V4K		-0.48	9.66	20	9.20	9.59	9.67	0.84	8.6	22
TOC	mg/l	A1T		-0.97	6.20	10	5.90	6.31	6.35	0.37	5.9	12
	mg/l	P3T		-0.91	70.2	20	63.8	70.7	70.3	5.9	8.4	12
	mg/l	V4T		-1.81	9.34	15	8.07	9.34	9.34	0.72	7.7	11

Participant 38												
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		0.47	93.3	10	95.5	93.0	93.1	3.4	3.6	36
	mg/l	P3C		-1.28	188	15	170	189	187	9	4.8	37
	mg/l	V4C		1.71	47.4	20	55.5	47.0	47.6	3.3	6.9	22
COD_{Mn}	mg/l	A1CM		0.32	9.45	15	9.68	9.44	9.38	0.34	3.6	16
	mg/l	N2C		-0.11	12.5	15	12.4	12.4	12.5	0.8	6.3	13
	mg/l	V4C		0.11	6.96	20	7.04	7.03	6.96	0.76	10.9	12
Suspended solids	mg/l	A1K		0.97	10.3	20	11.3	10.4	10.3	0.9	8.5	35
	mg/l	P3K		3.37	18.7	20	25.0	18.8	18.8	2.2	11.6	32
	mg/l	V4K		-1.72	9.66	20	8.00	9.59	9.67	0.84	8.6	22

Participant 39												
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		0.49	122	20	128	127	122	12	9.5	19
	mg/l	N2B		-0.15	6.28	15	6.21	6.32	6.28	0.38	6.1	8
	mg/l	P3B		0.33	8.13	20	8.40	8.19	8.10	0.72	8.9	15
	mg/l	V4B		-0.38	10.2	20	9.8	10.1	10.2	0.5	5.1	11
COD_{Cr}	mg/l	A1CR		-0.75	93.3	10	89.8	93.0	93.1	3.4	3.6	36
	mg/l	P3C		0.39	188	15	194	189	187	9	4.8	37
	mg/l	V4C		-0.18	47.4	20	46.6	47.0	47.6	3.3	6.9	22
COD_{Mn}	mg/l	A1CM		-0.08	9.45	15	9.39	9.44	9.38	0.34	3.6	16
	mg/l	N2C		0.32	12.5	15	12.8	12.4	12.5	0.8	6.3	13
	mg/l	V4C		0.66	6.96	20	7.42	7.03	6.96	0.76	10.9	12
Suspended solids	mg/l	A1K		0.10	10.3	20	10.4	10.4	10.3	0.9	8.5	35
	mg/l	P3K		0.16	18.7	20	19.0	18.8	18.8	2.2	11.6	32
	mg/l	V4K		-0.68	9.66	20	9.00	9.59	9.67	0.84	8.6	22

Participant 40												
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		-0.53	93.3	10	90.9	93.0	93.1	3.4	3.6	36
	mg/l	V4C		-0.35	47.4	20	45.8	47.0	47.6	3.3	6.9	22
Suspended solids	mg/l	A1K		0.29	10.3	20	10.6	10.4	10.3	0.9	8.5	35
	mg/l	V4K		0.57	9.66	20	10.21	9.59	9.67	0.84	8.6	22

Participant 41												
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		0.18	93.3	10	94.2	93.0	93.1	3.4	3.6	36
	mg/l	P3C		-0.07	188	15	187	189	187	9	4.8	37
	mg/l	V4C		0.77	47.4	20	51.1	47.0	47.6	3.3	6.9	22

Participant 42												
Measurand	**Unit**	**Sample**	-3 0 3	**z score**	**Assigned value**	**2×s_{pt} %**	**Participant's result**	**Md**	**Mean**	**s**	**s %**	**n_{stat}**
Na	mg/l	A1N		0.13	15.1	10	15.2	15.0	15.0	0.4	2.9	14
	mg/l	P3N		-0.05	395	10	394	394	395	13	3.2	14
	mg/l	V4N		0.14	42.5	10	42.8	42.9	42.5	1.3	3.0	8

Participant 43												
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		-1.39	122	20	105	127	122	12	9.5	19
	mg/l	P3B		-1.27	8.13	20	7.10	8.19	8.10	0.72	8.9	15
COD_{Cr}	mg/l	A1CR		3.37	93.3	10	109.0	93.0	93.1	3.4	3.6	36
	mg/l	P3C		1.24	188	15	206	189	187	9	4.8	37
Suspended solids	mg/l	A1K		0.49	10.3	20	10.8	10.4	10.3	0.9	8.5	35
	mg/l	P3K		1.12	18.7	20	20.8	18.8	18.8	2.2	11.6	32

Participant 44												
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		-1.07	122	20	109	127	122	12	9.5	19
	mg/l	P3B		-0.32	8.13	20	7.87	8.19	8.10	0.72	8.9	15
COD_{Cr}	mg/l	A1CR		-0.81	93.3	10	89.5	93.0	93.1	3.4	3.6	36
	mg/l	P3C		-0.92	188	15	175	189	187	9	4.8	37
Suspended solids	mg/l	A1K		-1.46	10.3	20	8.8	10.4	10.3	0.9	8.5	35
	mg/l	P3K		0.91	18.7	20	20.4	18.8	18.8	2.2	11.6	32

Participant 45												
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		0.69	93.3	10	96.5	93.0	93.1	3.4	3.6	36
	mg/l	P3C		0.39	188	15	194	189	187	9	4.8	37
Suspended solids	mg/l	A1K		0.87	10.3	20	11.2	10.4	10.3	0.9	8.5	35
	mg/l	P3K		-1.66	18.7	20	15.6	18.8	18.8	2.2	11.6	32

Participant 46												
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		-0.08	93.3	10	93.0	93.0	93.1	3.4	3.6	36
	mg/l	P3C		-0.32	188	15	184	189	187	9	4.8	37
	mg/l	V4C		0.06	47.4	20	47.7	47.0	47.6	3.3	6.9	22
COD_{Mn}	mg/l	A1CM		0.14	9.45	15	9.55	9.44	9.38	0.34	3.6	16
	mg/l	N2C		-0.65	12.5	15	11.9	12.4	12.5	0.8	6.3	13
	mg/l	V4C		-0.53	6.96	20	6.59	7.03	6.96	0.76	10.9	12
Na	mg/l	A1N		0.26	15.1	10	15.3	15.0	15.0	0.4	2.9	14
	mg/l	P3N		0.81	395	10	411	394	395	13	3.2	14
	mg/l	V4N		0.61	42.5	10	43.8	42.9	42.5	1.3	3.0	8

Participant 46												
Measurand	**Unit**	**Sample**	-3 0 3	**z score**	**Assigned value**	**2×s_{pt} %**	**Participant's result**	**Md**	**Mean**	**s**	**s %**	**n_{stat}**
Suspended solids	mg/l	A1K		0.47	10.3	20	10.8	10.4	10.3	0.9	8.5	35
	mg/l	P3K		1.73	18.7	20	21.9	18.8	18.8	2.2	11.6	32
	mg/l	V4K		0.35	9.66	20	10.00	9.59	9.67	0.84	8.6	22
TOC	mg/l	A1T		0.45	6.20	10	6.34	6.31	6.35	0.37	5.9	12
	mg/l	P3T		0.06	70.2	20	70.6	70.7	70.3	5.9	8.4	12
	mg/l	V4T		-0.03	9.34	15	9.32	9.34	9.34	0.72	7.7	11

Participant 47												
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		-0.88	122	20	111	127	122	12	9.5	19
	mg/l	P3B		-0.96	8.13	20	7.35	8.19	8.10	0.72	8.9	15
	mg/l	V4B		-1.00	10.2	20	9.2	10.1	10.2	0.5	5.1	11
COD_{Cr}	mg/l	A1CR		-0.65	93.3	10	90.3	93.0	93.1	3.4	3.6	36
	mg/l	P3C		-0.67	188	15	179	189	187	9	4.8	37
	mg/l	V4C		-0.63	47.4	20	44.4	47.0	47.6	3.3	6.9	22
Suspended solids	mg/l	A1K		-0.78	10.3	20	9.5	10.4	10.3	0.9	8.5	35
	mg/l	P3K		-4.92	18.7	20	9.5	18.8	18.8	2.2	11.6	32
	mg/l	V4K		7.08	9.66	20	16.50	9.59	9.67	0.84	8.6	22

Participant 48												
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		0.56	122	20	129	127	122	12	9.5	19
	mg/l	P3B		0.14	8.13	20	8.24	8.19	8.10	0.72	8.9	15
COD_{Cr}	mg/l	A1CR		1.76	93.3	10	101.5	93.0	93.1	3.4	3.6	36
	mg/l	P3C		0.67	188	15	198	189	187	9	4.8	37
Suspended solids	mg/l	A1K		-1.26	10.3	20	9.0	10.4	10.3	0.9	8.5	35
	mg/l	P3K		-0.53	18.7	20	17.7	18.8	18.8	2.2	11.6	32

Participant 49												
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		1.31	122	20	138	127	122	12	9.5	19
	mg/l	P3B		0.64	8.13	20	8.65	8.19	8.10	0.72	8.9	15
	mg/l	V4B		0.59	10.2	20	10.8	10.1	10.2	0.5	5.1	11
COD_{Cr}	mg/l	A1CR		-1.67	93.3	10	85.5	93.0	93.1	3.4	3.6	36
	mg/l	P3C		-1.13	188	15	172	189	187	9	4.8	37
	mg/l	V4C		-1.46	47.4	20	40.5	47.0	47.6	3.3	6.9	22
COD_{Mn}	mg/l	A1CM		-4.05	9.45	15	6.58	9.44	9.38	0.34	3.6	16
	mg/l	V4C		3.46	6.96	20	9.37	7.03	6.96	0.76	10.9	12
Suspended solids	mg/l	A1K		0.49	10.3	20	10.8	10.4	10.3	0.9	8.5	35
	mg/l	P3K		0.48	18.7	20	19.6	18.8	18.8	2.2	11.6	32
	mg/l	V4K		-0.32	9.66	20	9.35	9.59	9.67	0.84	8.6	22

Participant 50													
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		0.41	122	20	127	127	122	12	9.5	19
	mg/l	N2B		0.28	6.28	15	6.41	6.32	6.28	0.38	6.1	8
	mg/l	P3B		0.07	8.13	20	8.19	8.19	8.10	0.72	8.9	15
	mg/l	V4B		0.29	10.2	20	10.5	10.1	10.2	0.5	5.1	11
COD_{Cr}	mg/l	A1CR		0.50	93.3	10	95.7	93.0	93.1	3.4	3.6	36
	mg/l	P3C		0.60	188	15	197	189	187	9	4.8	37
	mg/l	V4C		0.56	47.4	20	50.1	47.0	47.6	3.3	6.9	22
COD_{Mn}	mg/l	A1CM		0.78	9.45	15	10.00	9.44	9.38	0.34	3.6	16
	mg/l	N2C		-1.17	12.5	15	11.4	12.4	12.5	0.8	6.3	13
	mg/l	V4C		1.18	6.96	20	7.78	7.03	6.96	0.76	10.9	12
Na	mg/l	A1N		-1.06	15.1	10	14.3	15.0	15.0	0.4	2.9	14
	mg/l	P3N		-0.20	395	10	391	394	395	13	3.2	14
	mg/l	V4N		0.56	42.5	10	43.7	42.9	42.5	1.3	3.0	8
Suspended solids	mg/l	A1K		0.49	10.3	20	10.8	10.4	10.3	0.9	8.5	35
	mg/l	P3K		1.28	18.7	20	21.1	18.8	18.8	2.2	11.6	32
	mg/l	V4K		0.11	9.66	20	9.77	9.59	9.67	0.84	8.6	22
TOC	mg/l	A1T		0.16	6.20	10	6.25	6.31	6.35	0.37	5.9	12
	mg/l	P3T		-1.24	70.2	20	61.5	70.7	70.3	5.9	8.4	12
	mg/l	V4T		0.23	9.34	15	9.50	9.34	9.34	0.72	7.7	11

Participant 51												
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		0.41	93.3	10	95.2	93.0	93.1	3.4	3.6	36
	mg/l	V4C		0.00	47.4	20	47.4	47.0	47.6	3.3	6.9	22
COD_{Mn}	mg/l	A1CM		-1.98	9.45	15	8.05	9.44	9.38	0.34	3.6	16
	mg/l	V4C		-1.59	6.96	20	5.85	7.03	6.96	0.76	10.9	12
Na	mg/l	A1N		-0.40	15.1	10	14.8	15.0	15.0	0.4	2.9	14
	mg/l	V4N		-4.47	42.5	10	33.0	42.9	42.5	1.3	3.0	8
Suspended solids	mg/l	A1K		0.72	10.3	20	11.0	10.4	10.3	0.9	8.5	35
	mg/l	V4K		1.47	9.66	20	11.08	9.59	9.67	0.84	8.6	22
TOC	mg/l	A1T		-0.90	6.20	10	5.92	6.31	6.35	0.37	5.9	12
	mg/l	V4T		-1.23	9.34	15	8.48	9.34	9.34	0.72	7.7	11

Participant 52												
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		-0.36	93.3	10	91.6	93.0	93.1	3.4	3.6	36
	mg/l	P3C		0.18	188	15	191	189	187	9	4.8	37
	mg/l	V4C		-0.50	47.4	20	45.1	47.0	47.6	3.3	6.9	22
COD_{Mn}	mg/l	N2C		0.85	12.5	15	13.3	12.4	12.5	0.8	6.3	13
Suspended solids	mg/l	A1K		-0.10	10.3	20	10.2	10.4	10.3	0.9	8.5	35
	mg/l	P3K		0.05	18.7	20	18.8	18.8	18.8	2.2	11.6	32
	mg/l	V4K		1.70	9.66	20	11.30	9.59	9.67	0.84	8.6	22
TOC	mg/l	A1T		9.77	6.20	10	9.23	6.31	6.35	0.37	5.9	12
	mg/l	P3T		0.09	70.2	20	70.8	70.7	70.3	5.9	8.4	12
	mg/l	V4T		1.80	9.34	15	10.60	9.34	9.34	0.72	7.7	11

Participant 53												
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		-0.39	93.3	10	91.5	93.0	93.1	3.4	3.6	36
	mg/l	P3C		-1.35	188	15	169	189	187	9	4.8	37
Suspended solids	mg/l	A1K		0.10	10.3	20	10.4	10.4	10.3	0.9	8.5	35
	mg/l	P3K		0.80	18.7	20	20.2	18.8	18.8	2.2	11.6	32

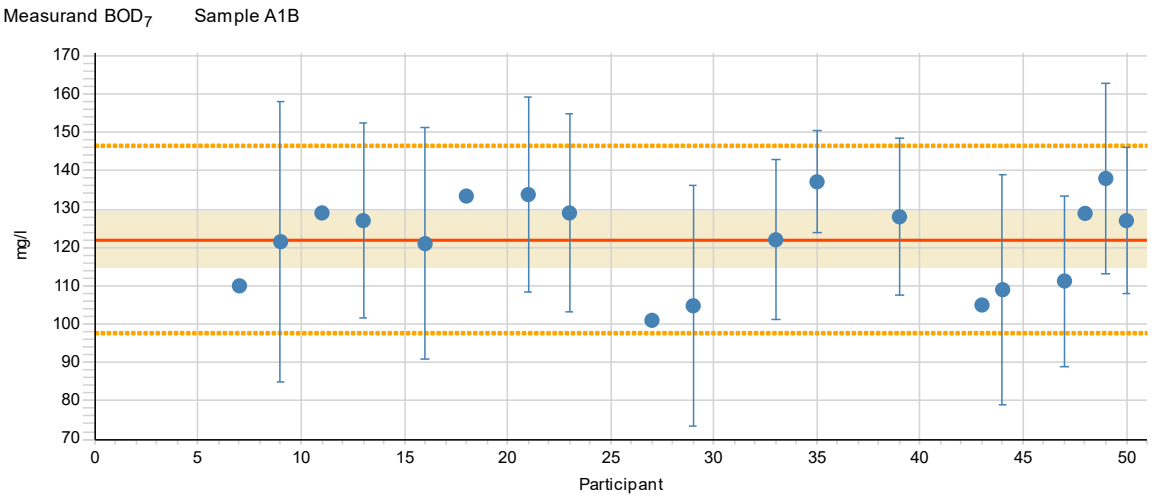
Participant 54												
Measurand	**Unit**	**Sample**	-3 0 3	**z score**	**Assigned value**	**2×s_{pt} %**	**Participant's result**	**Md**	**Mean**	**s**	**s %**	**n_{stat}**
Na	mg/l	A1N		0.26	15.1	10	15.3	15.0	15.0	0.4	2.9	14
	mg/l	P3N		-0.41	395	10	387	394	395	13	3.2	14
	mg/l	V4N		0.24	42.5	10	43.0	42.9	42.5	1.3	3.0	8
TOC	mg/l	A1T		-0.94	6.20	10	5.91	6.31	6.35	0.37	5.9	12
	mg/l	P3T		0.90	70.2	20	76.5	70.7	70.3	5.9	8.4	12
	mg/l	V4T		-0.64	9.34	15	8.89	9.34	9.34	0.72	7.7	11

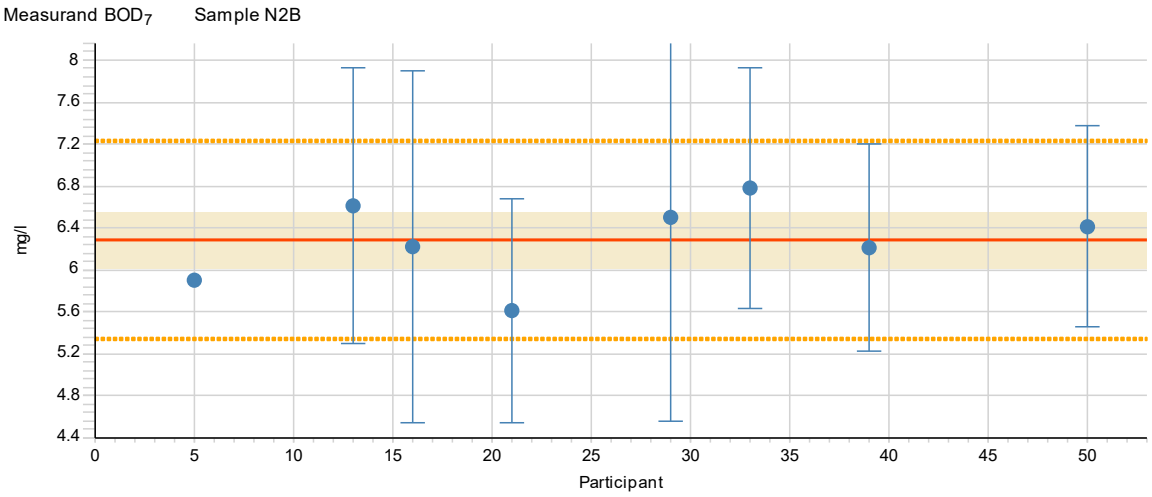
Liite 9. Osallistujien tulokset ja niiden mittausepävarmuudet

Appendix 9. Results and their uncertainty estimates

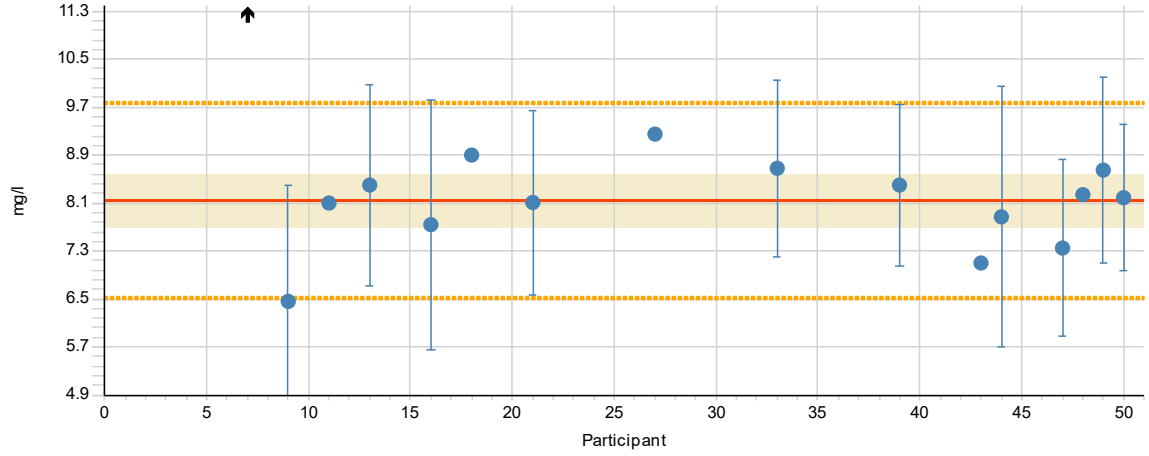
Kuvissa katkoviivat kuvaavat arvioinnissa käytettyä tavoitehajontaa, punainen kiinteä viiva kuvaa vertailuarvoa, varjostettu alue vertailuarvon kokonaisepävarmuutta ja nuoli tuloksia, jotka ovat kuvaajan rajauksen ulkopuolella.

The dashed lines in figures 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.

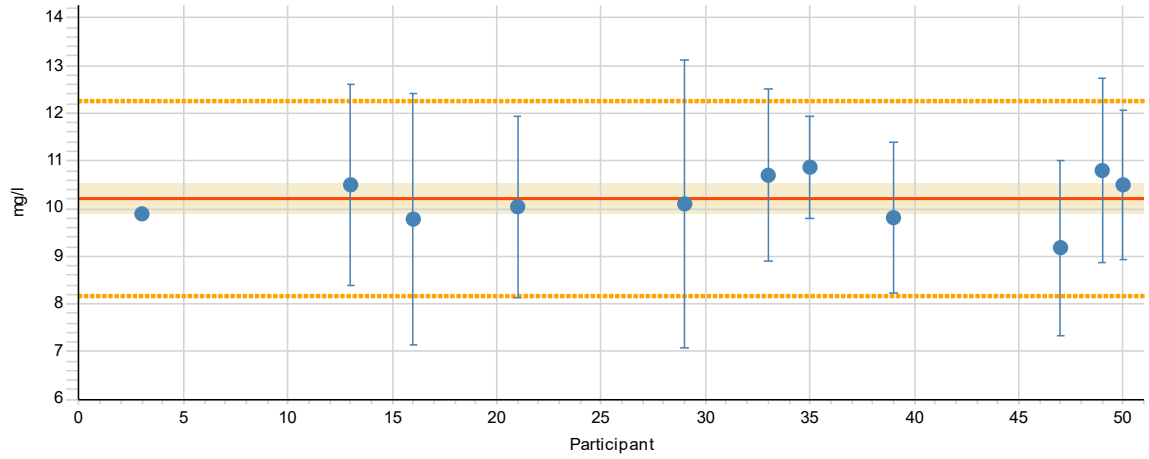




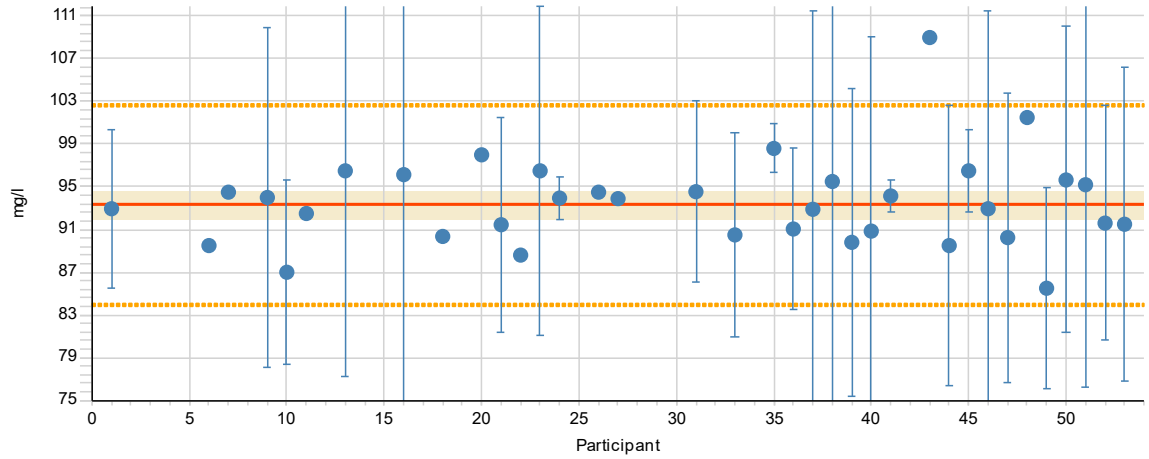
Measurand BOD_7 Sample P3B



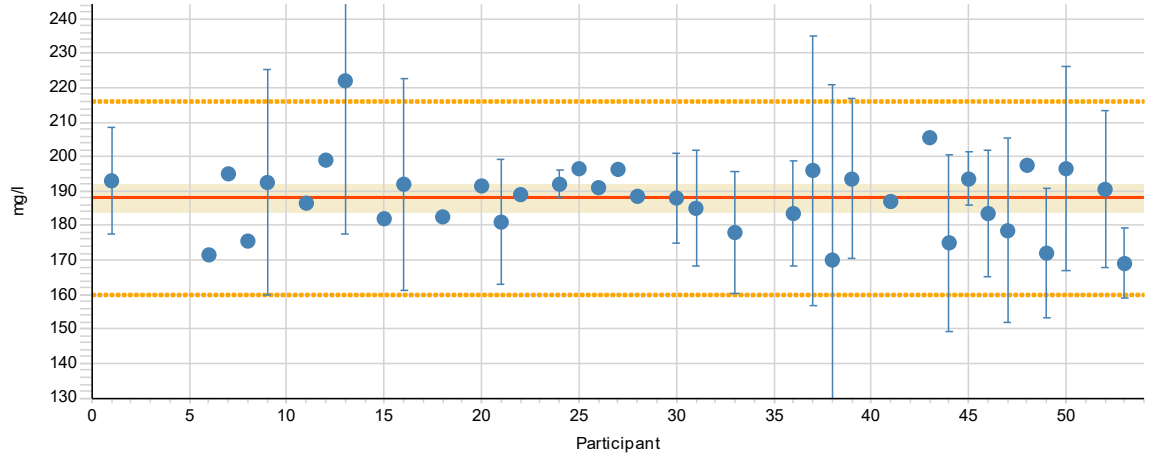
Measurand BOD_7 Sample V4B



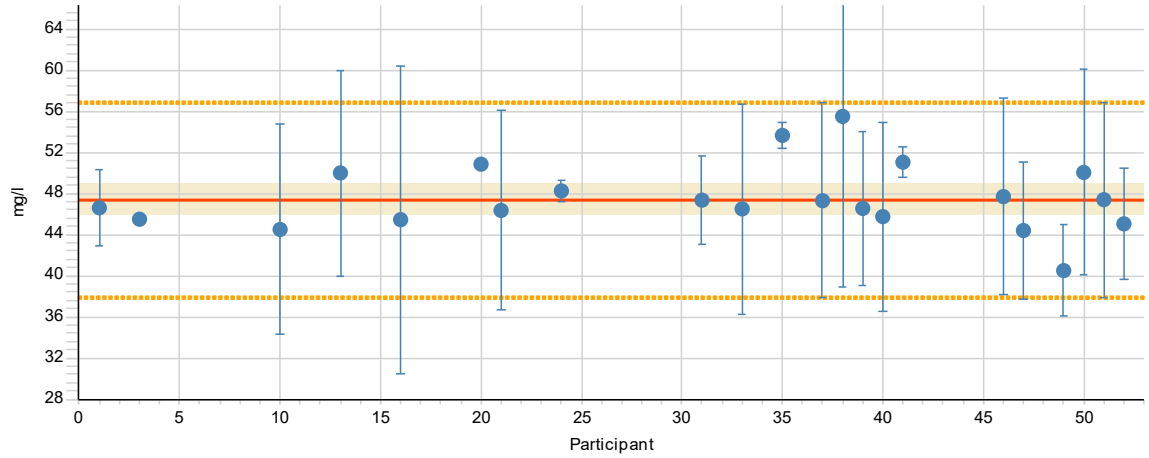
Measurand COD_{Cr} Sample A1CR



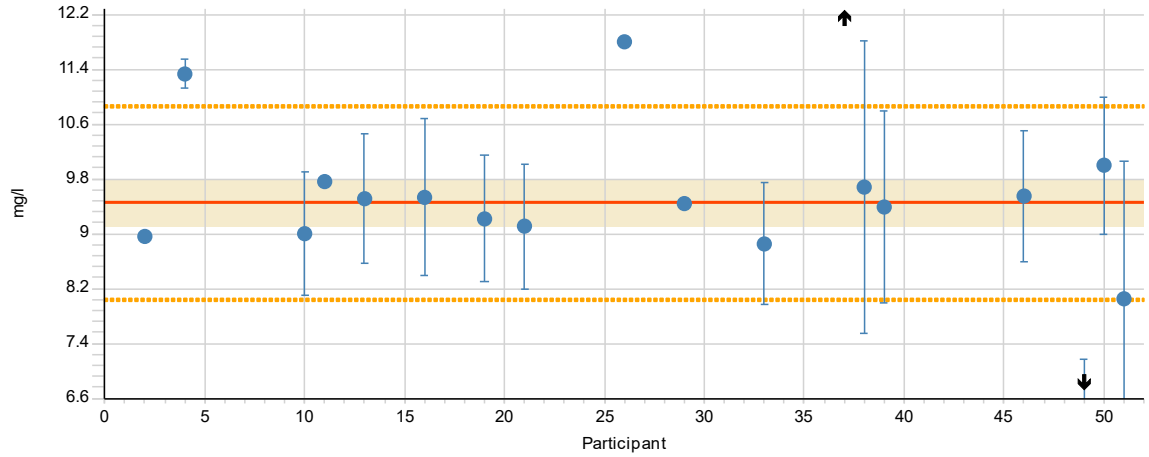
Measurand COD_{Cr} Sample P3C



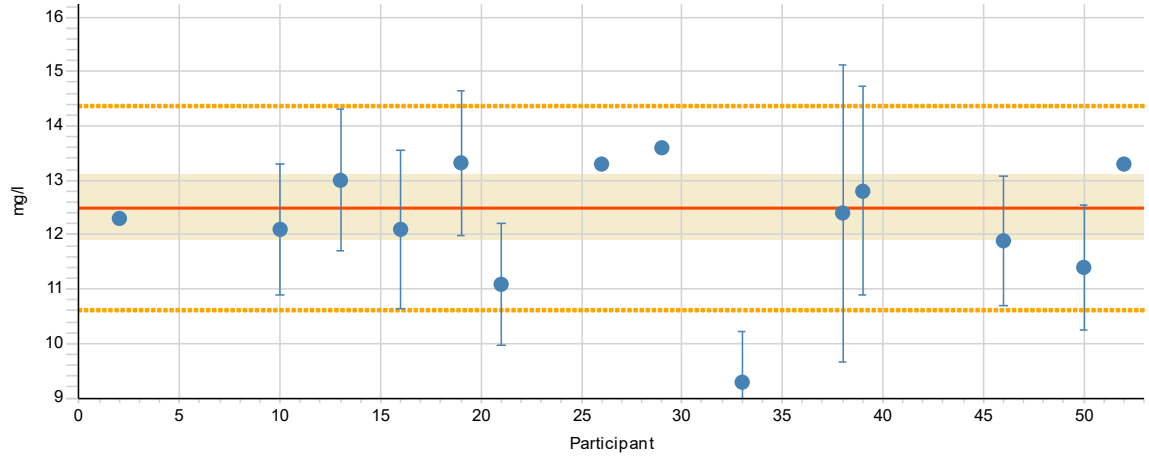
Measurand COD_{Cr} Sample V4C



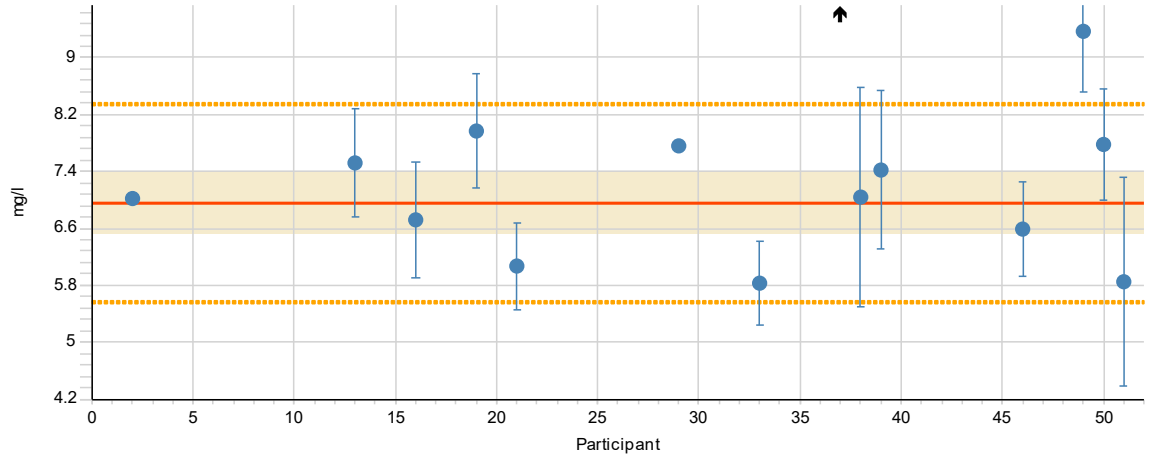
Measurand COD_{Mn} Sample A1CM



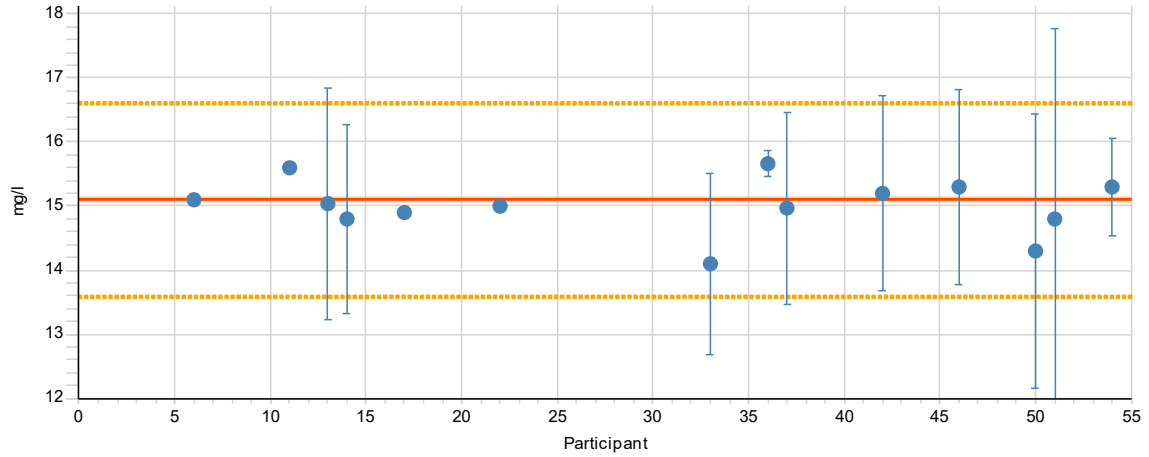
Measurand COD_{Mn} Sample N2C



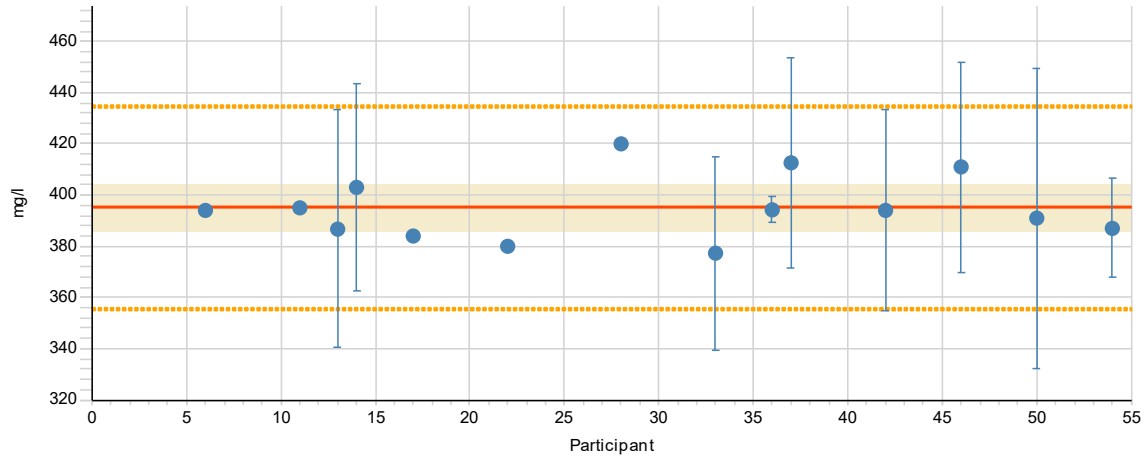
Measurand COD_{Mn} Sample V4C



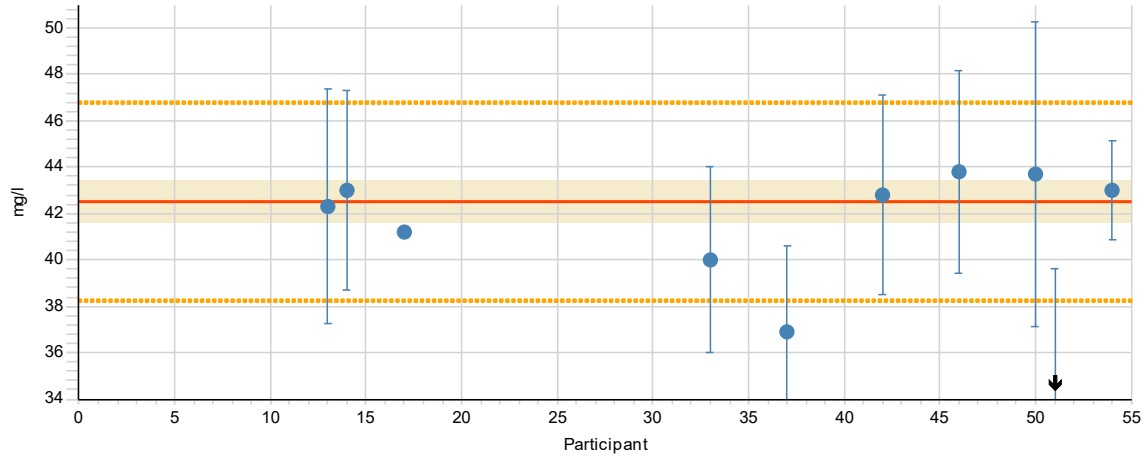
Measurand Na Sample A1N



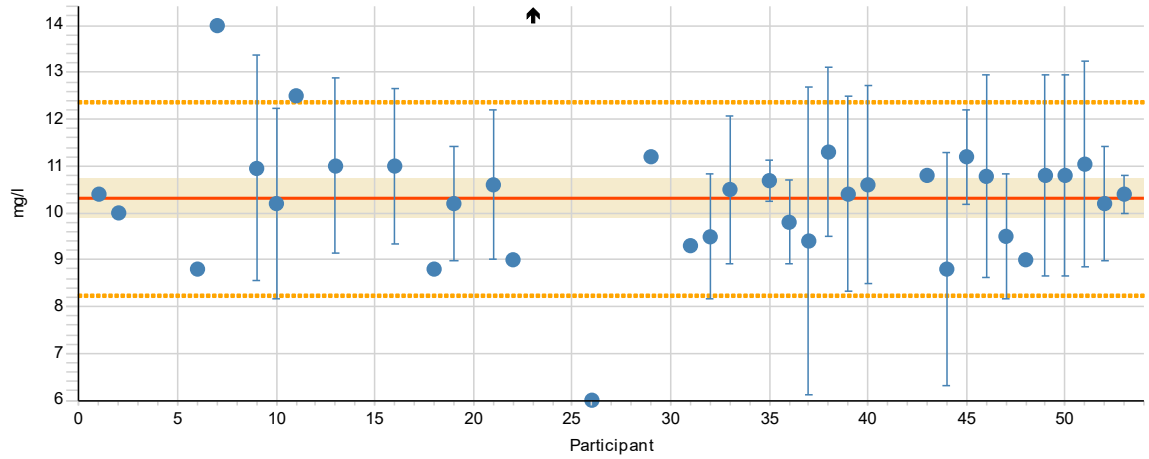
Measurand Na Sample P3N



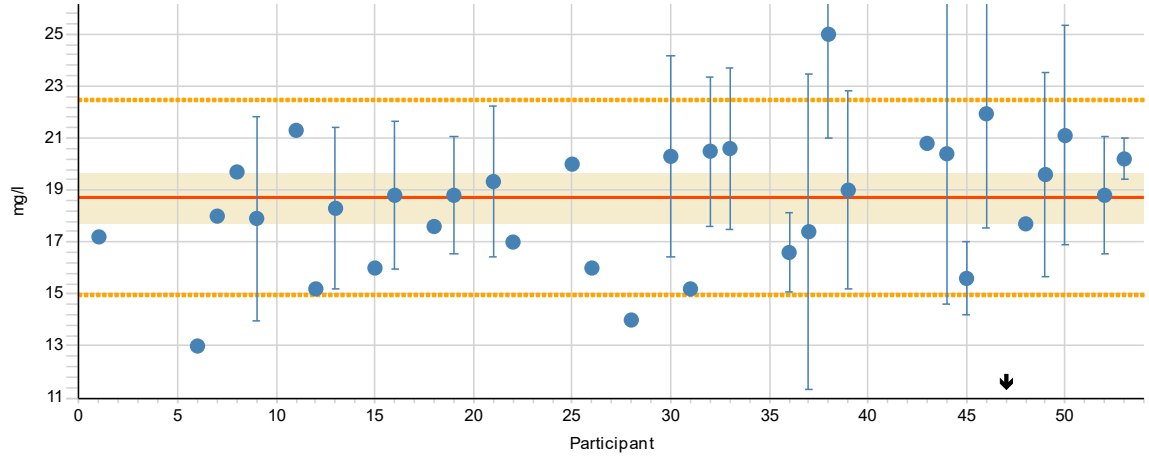
Measurand Na Sample V4N



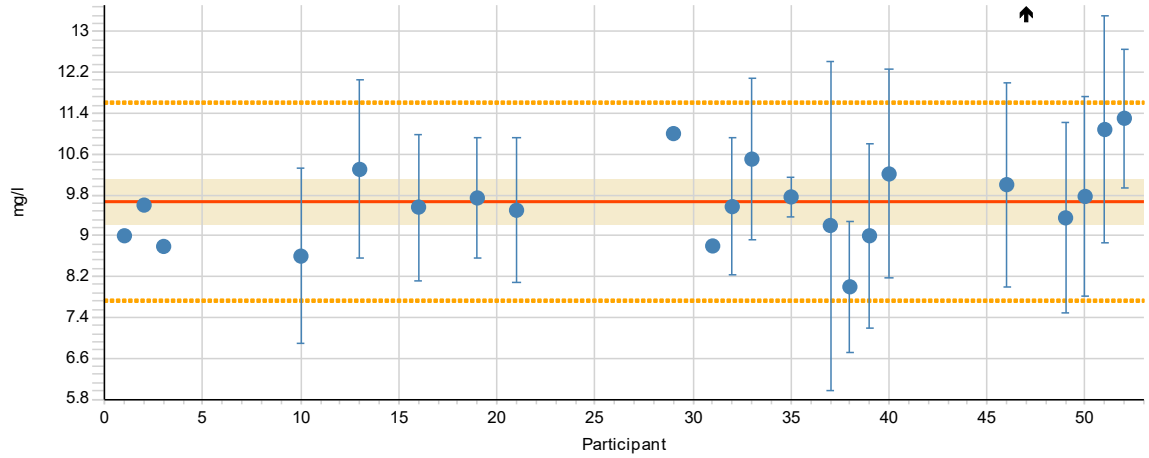
Measurand Suspended solids Sample A1K



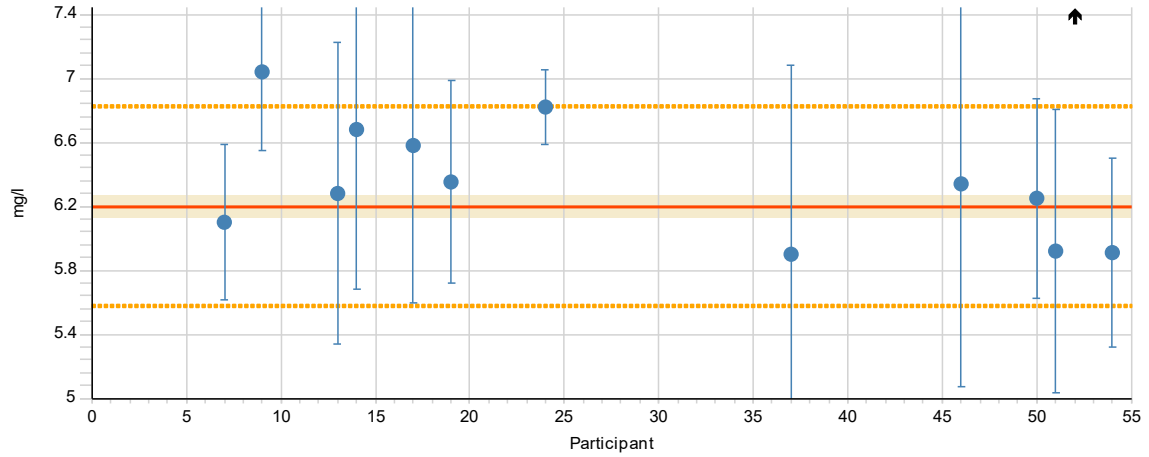
Measurand Suspended solids Sample P3K



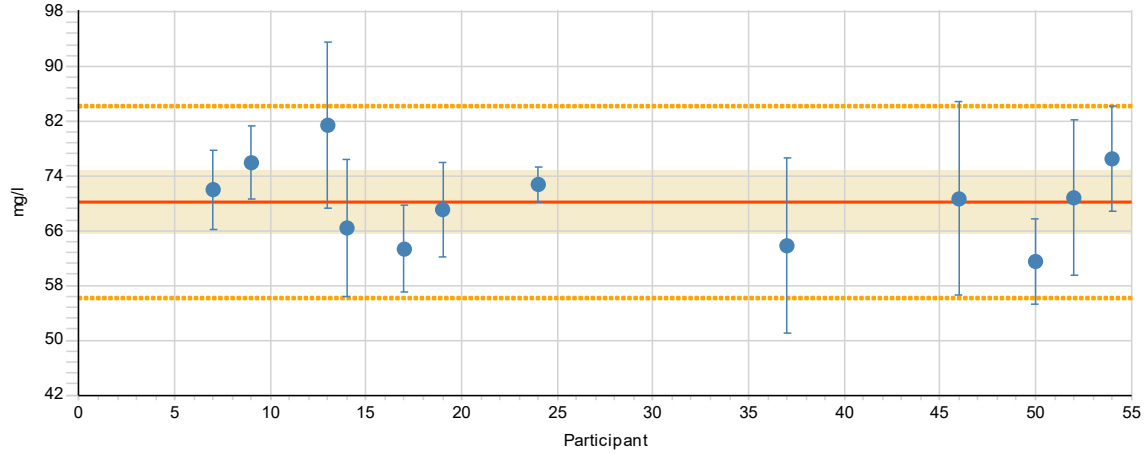
Measurand Suspended solids Sample V4K



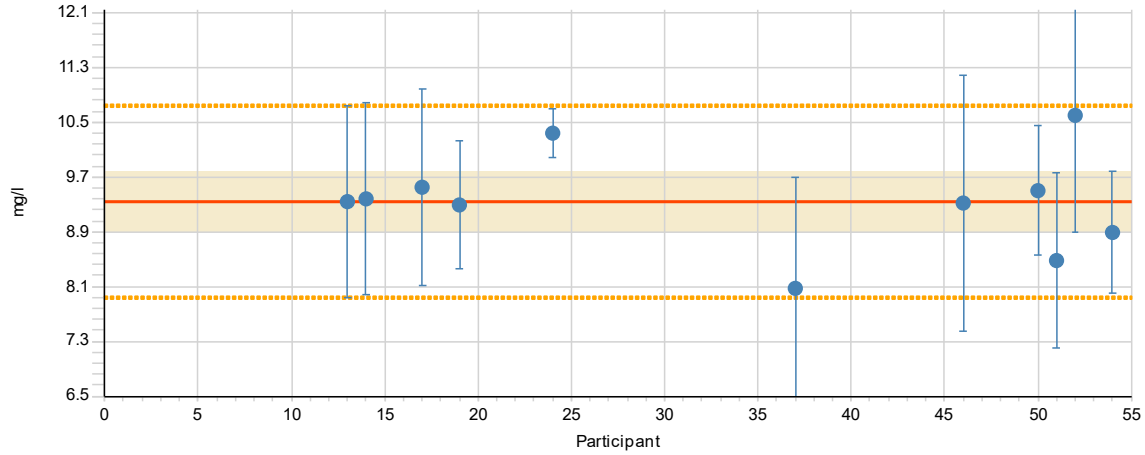
Measurand TOC Sample A1T



Measurand TOC Sample P3T



Measurand TOC Sample V4T



Liite 10. Yhteenveto z-arvoista

Appendix 10. Summary of the z scores

Testisuure *Measurand*	**Näyte** *Sample*	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**	**13**	**14**	**15**	**16**	**17**	**18**	**%**
BOD_7	A1B	.	.	.	.	.	.	*S*	.	*S*	.	*S*	.	**S**	.	.	**S**	.	*S*	100
	N2B	.	.	.	.	*S*	.	.	.	.	.	.	.	**S**	.	.	**S**	.	.	100
	P3B	.	.	.	.	.	.	*U*	.	*q*	.	*S*	.	**S**	.	.	**S**	.	*S*	87,5
	V4B	.	.	S	.	.	.	.	.	.	.	.	.	**S**	.	.	**S**	.	.	100
COD_{Cr}	A1CR	*S*	.	.	.	.	*S*	*S*	.	*S*	**S**	*S*	.	**S**	.	.	**S**	.	*S*	97,2
	P3C	*S*	.	.	.	.	*S*	*S*	*S*	*S*	.	*S*	S	**Q**	.	*S*	**S**	.	*S*	97,3
	V4C	*S*	.	S	.	.	.	.	.	.	**S**	.	.	**S**	.	.	**S**	.	.	100
COD_{Mn}	A1CM	.	*S*	.	*Q*	.	.	.	.	.	**S**	*S*	.	**S**	.	.	**S**	.	.	77,8
	N2C	.	*S*	.	.	.	.	.	.	.	**S**	.	.	**S**	.	.	**S**	.	.	92,9
	V4C	.	*S*	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	**S**	.	.	**S**	.	.	85,7
Na	A1N	.	.	.	.	.	*S*	.	.	.	.	*S*	.	**S**	**S**	.	.	*S*	.	100
	P3N	.	.	.	.	.	*S*	.	.	.	.	*S*	.	**S**	**S**	.	.	*S*	.	100
	V4N	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	**S**	**S**	.	.	*S*	.	80,0
Kiintoaine	A1K	*S*	*S*	.	.	.	*S*	*U*	.	*S*	**S**	*Q*	.	**S**	.	.	**S**	.	*S*	88,9
Suspended	P3K	*S*	.	.	.	.	*u*	*S*	*S*	*S*	.	*S*	S	**S**	.	*S*	**S**	.	*S*	88,6
solids	V4K	*S*	*S*	S	.	.	.	.	.	.	**S**	.	.	**S**	.	.	**S**	.	.	95,7
TOC	A1T	.	.	.	.	.	.	*S*	.	*Q*	.	.	.	**S**	**S**	.	.	**S**	.	76,9
	P3T	.	.	.	.	.	.	*S*	.	*S*	.	.	.	**S**	**S**	.	.	**S**	.	100
	V4T	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	**S**	**S**	.	.	**S**	.	100
%		100	100	100	0	100	83	75	100	75	100	89	100	95	100	100	100	100	100	
akkreditoitu *accredited*											6			19	6		13	3		

Testisuure *Measurand*	**Näyte** *Sample*	**19**	**20**	**21**	**22**	**23**	**24**	**25**	**26**	**27**	**28**	**29**	**30**	**31**	**32**	**33**	**35**	**36**	**37**	**%**
BOD_7	A1B	.	.	**S**	.	*S*	.	.	.	*S*	.	**S**	.	.	.	**S**	*S*	.	.	100
	N2B	.	.	**S**	.	.	.	.	.	.	.	**S**	.	.	.	**S**	.	.	.	100
	P3B	.	.	**S**	.	.	.	.	.	*S*	.	.	.	.	.	**S**	.	.	.	87,5
	V4B	.	.	**S**	.	.	.	.	.	.	.	**S**	.	.	.	**S**	*S*	.	.	100
COD_{Cr}	A1CR	.	*S*	**S**	*S*	*S*	*S*	.	*S*	*S*	.	.	.	*S*	.	**S**	*S*	*S*	*S*	97,2
	P3C	.	*S*	**S**	*S*	.	*S*	*S*	*S*	*S*	*S*	.	**S**	*S*	.	**S**	.	*S*	*S*	97,3
	V4C	.	*S*	**S**	.	.	*S*	.	.	.	.	.	.	*S*	.	**S**	*S*	.	*S*	100
COD_{Mn}	A1CM	**S**	.	**S**	.	.	.	.	*U*	.	.	*S*	.	.	.	**S**	.	.	*U*	77,8
	N2C	**S**	.	**S**	.	.	.	.	*S*	.	.	*S*	.	.	.	**u**	.	.	.	92,9
	V4C	**S**	.	**S**	.	.	.	.	.	.	.	*S*	.	.	.	**S**	.	.	*U*	85,7
Na	A1N	.	.	.	*S*	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	**S**	.	*S*	*S*	100
	P3N	.	.	.	*S*	.	.	.	.	.	*S*	.	.	.	.	**S**	.	*S*	*S*	100
	V4N	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	**S**	.	.	*q*	80,0
Kiintoaine	A1K	**S**	.	**S**	*S*	*U*	.	.	*u*	.	.	*S*	.	*S*	**S**	**S**	*S*	*S*	**S**	88,9
Suspended	P3K	**S**	.	**S**	*S*	.	.	*S*	*S*	.	*q*	.	**S**	*S*	**S**	**S**	.	*S*	**S**	88,6
solids	V4K	**S**	.	**S**	.	.	.	.	.	.	.	*S*	.	*S*	**S**	**S**	*S*	.	**S**	95,7
TOC	A1T	**S**	.	.	.	.	*Q*	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	*S*	76,9
	P3T	**S**	.	.	.	.	*S*	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	*S*	100
	V4T	**S**	.	.	.	.	*S*	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	*S*	100
%		100	100	100	100	67	83	100	67	100	67	100	100	100	100	94	100	100	79	
akkreditoitu *accredited*		9		13								3	2		3	16			3	

Testisuure *Measurand*	**Näyte** *Sample*	**38**	**39**	**40**	**41**	**42**	**43**	**44**	**45**	**46**	**47**	**48**	**49**	**50**	**51**	**52**	**53**	**54**	**%**
BOD_7	A1B	.	**S**	.	.	.	*S*	*S*	.	.	*S*	*S*	*S*	**S**	.	.	.	.	100
	N2B	.	**S**	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	**S**	.	.	.	.	100
	P3B	.	**S**	.	.	.	*S*	S	.	.	*S*	*S*	*S*	**S**	.	.	.	.	87,5
	V4B	.	**S**	.	.	.	.	.	.	.	*S*	.	*S*	**S**	.	.	.	.	100
COD_{Cr}	A1CR	*S*	**S**	*S*	*S*	.	*U*	*S*	*S*	**S**	*S*	*S*	*S*	**S**	*S*	*S*	*S*	.	97,2
	P3C	*S*	**S**	.	*S*	.	*S*	S	*S*	**S**	*S*	*S*	*S*	**S**	.	*S*	*S*	.	97,3
	V4C	*S*	**S**	*S*	*S*	.	.	.	.	**S**	*S*	.	*S*	**S**	*S*	*S*	.	.	100
COD_{Mn}	A1CM	**S**	**S**	.	.	.	.	.	.	**S**	.	.	*u*	**S**	*S*	.	.	.	77,8
	N2C	**S**	**S**	.	.	.	.	.	.	**S**	.	.	.	**S**	.	*S*	.	.	92,9
	V4C	*S*	**S**	.	.	.	.	.	.	**S**	.	.	*U*	*S*	*S*	.	.	.	85,7
Na	A1N	.	.	.	.	**S**	.	.	.	**S**	.	.	.	**S**	*S*	.	.	*S*	100
	P3N	.	.	.	.	**S**	.	.	.	**S**	.	.	.	**S**	.	.	.	*S*	100
	V4N	.	.	.	.	**S**	.	.	.	**S**	.	.	.	**S**	*u*	.	.	*S*	80,0
Kiintoaine	A1K	**S**	**S**	*S*	.	.	*S*	*S*	*S*	**S**	*S*	*S*	*S*	**S**	*S*	*S*	*S*	.	88,9
Suspended	P3K	**U**	**S**	.	.	.	*S*	*S*	*S*	**S**	*u*	*S*	*S*	**S**	.	*S*	*S*	.	88,6
solids	V4K	**S**	**S**	*S*	.	.	.	.	.	**S**	*U*	.	*S*	**S**	*S*	*S*	.	.	95,7
TOC	A1T	.	.	.	.	.	.	.	.	**S**	.	.	.	**S**	**S**	*U*	.	*S*	76,9
	P3T	.	.	.	.	.	.	.	.	**S**	.	.	.	**S**	.	*S*	.	*S*	100
	V4T	.	.	.	.	.	.	.	.	**S**	.	.	.	**S**	**S**	*S*	.	*S*	100
%		89	100	100	100	100	83	100	100	100	78	100	82	100	90	90	100	100	
akkreditoitu *accredited*		5	13			3				15				18	2				

S - hyväksyttävä ($-2 \leq z \leq 2$), Q - kyseenalainen ($2 < z < 3$), q - kyseenalainen ($-3 < z < -2$),
U - ei-hyväksyttävä ($z \geq 3$) ja u - ei-hyväksyttävä ($z \leq -3$), vastaavasti
lihavoitu - akkreditoitu, kursiivi - akkreditoimaton
% - hyväksyttävien tulosten prosenttiosuus

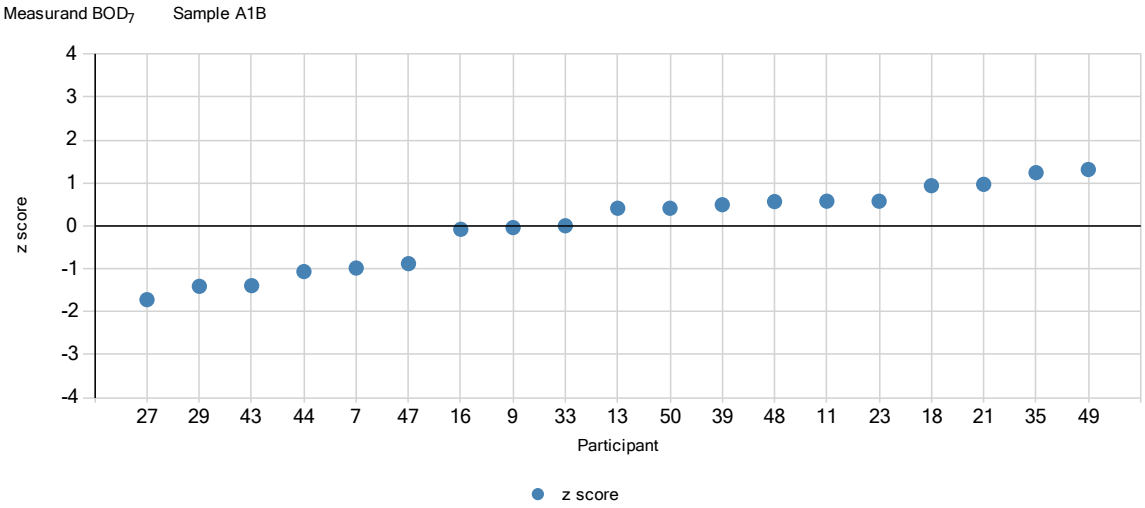
Hyväksyttäviä tuloksia, yhteensä %: 93 akkreditoiduista, %: 98 akkreditoimattomista, %: 89

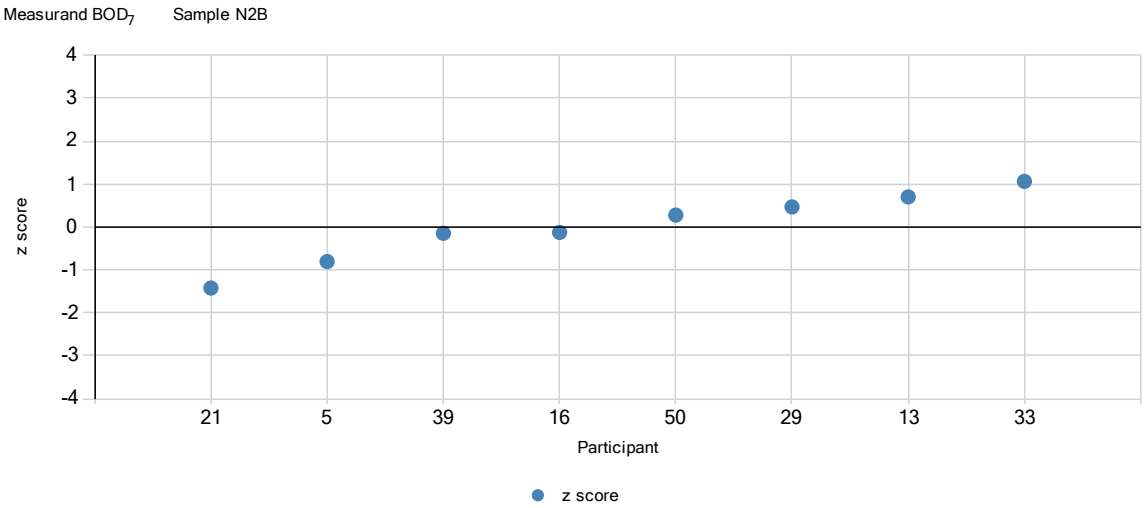
S - satisfactory ($-2 \leq z \leq 2$), Q - questionable ($2 < z < 3$), q - questionable ($-3 < z < -2$),
U - unsatisfactory ($z \geq 3$), and u - unsatisfactory ($z \leq -3$), respectively
bold - accredited, italics - non-accredited
% - percentage of satisfactory results

Satisfactory results, in total %: 93 in accredited %: 98 in non-accredited %: 89

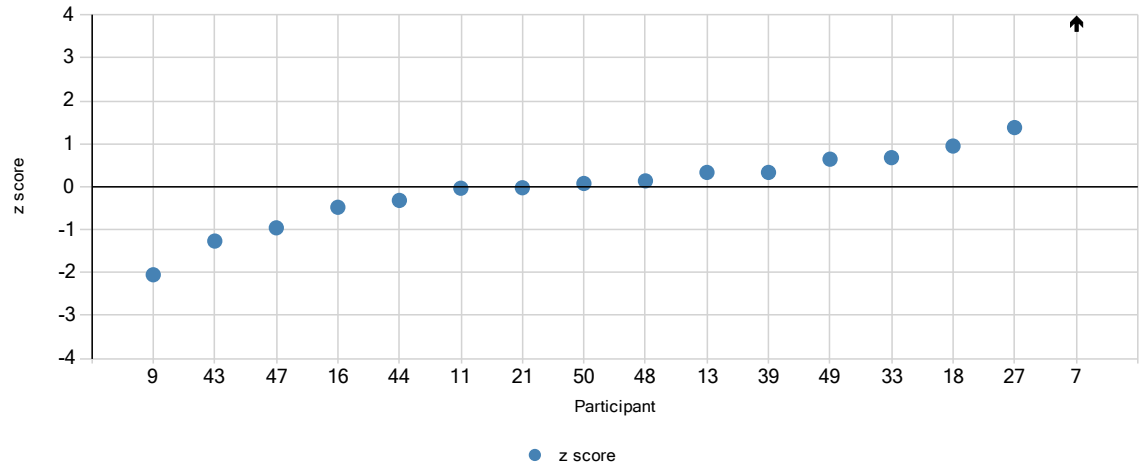
Liite 11. z-arvot suuruusjärjestyksessä

Appendix 11. z scores in ascending order

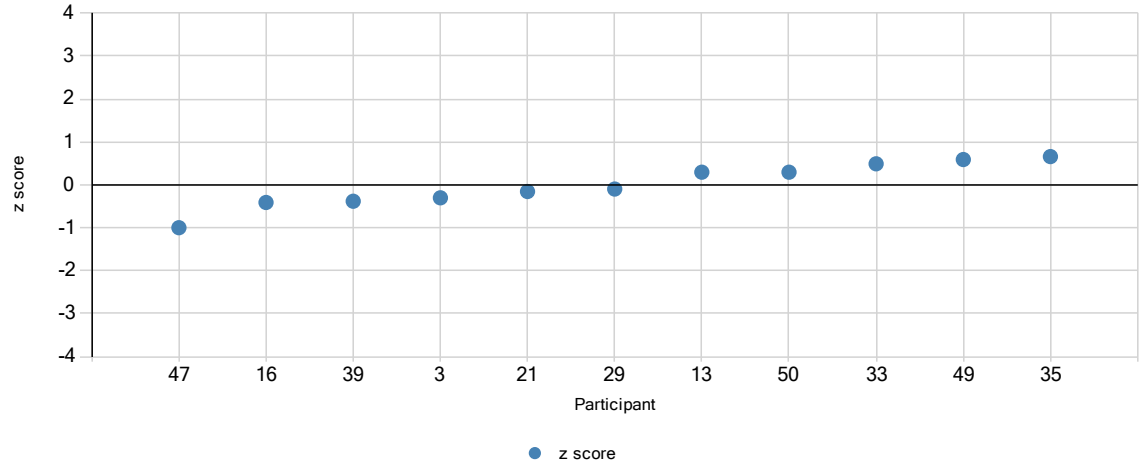




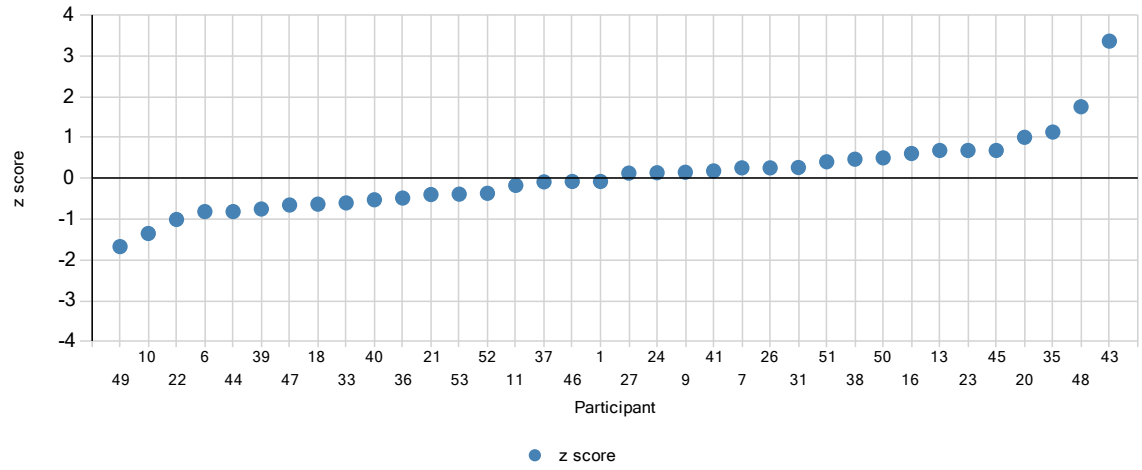
Measurand BOD_7 Sample P3B

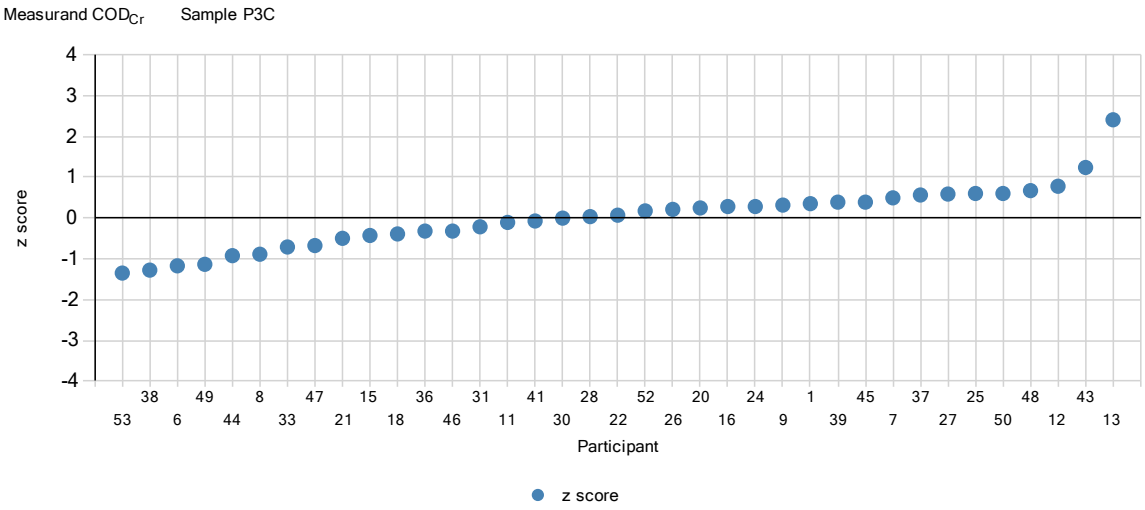


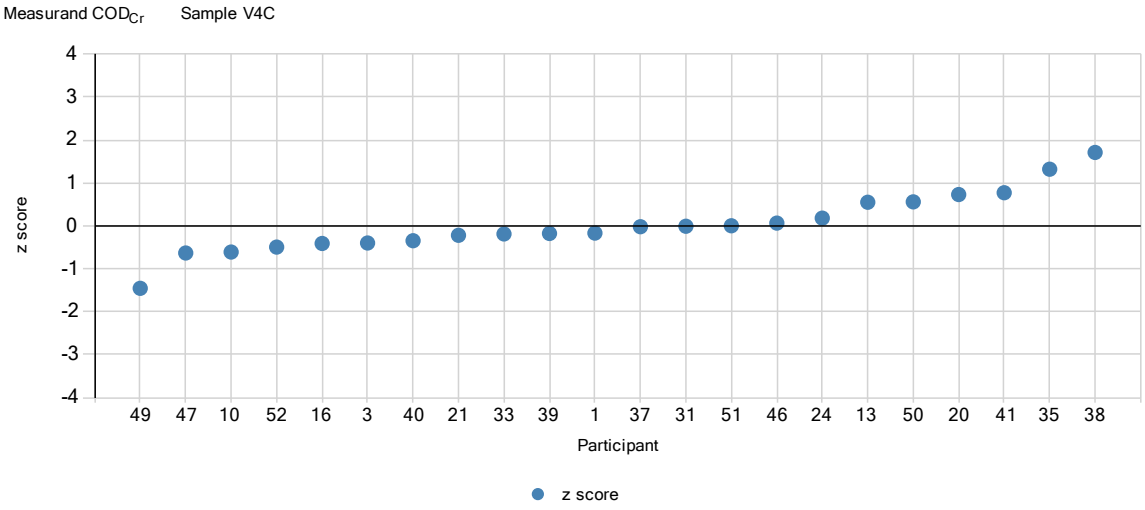
Measurand BOD_7 Sample V4B

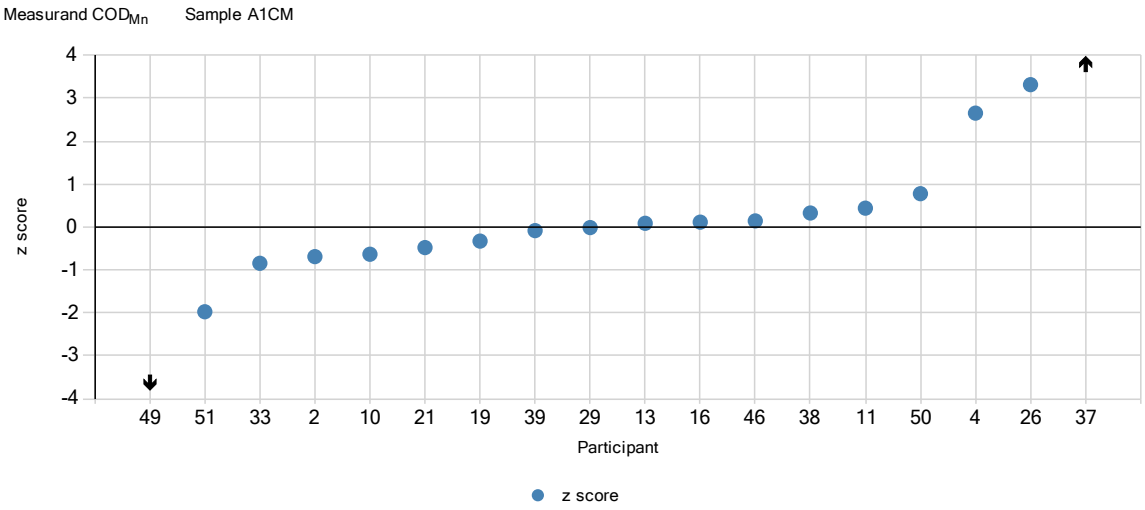


Measurand COD_{Cr} Sample A1CR

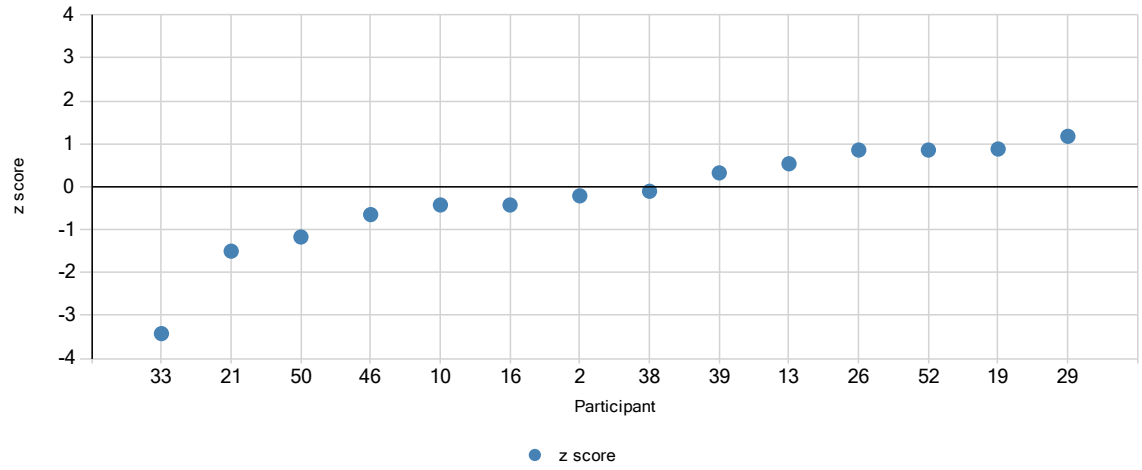



Measurand COD_{Cr} Sample P3C
z score
4
3
2
1
0
-1
-2
-3
-4
38 49 8 47 15 36 31 41 28 52 20 24 1 45 37 25 48 43
53 6 44 33 21 18 46 11 30 22 26 16 9 39 7 27 50 12 13
Participant
z score

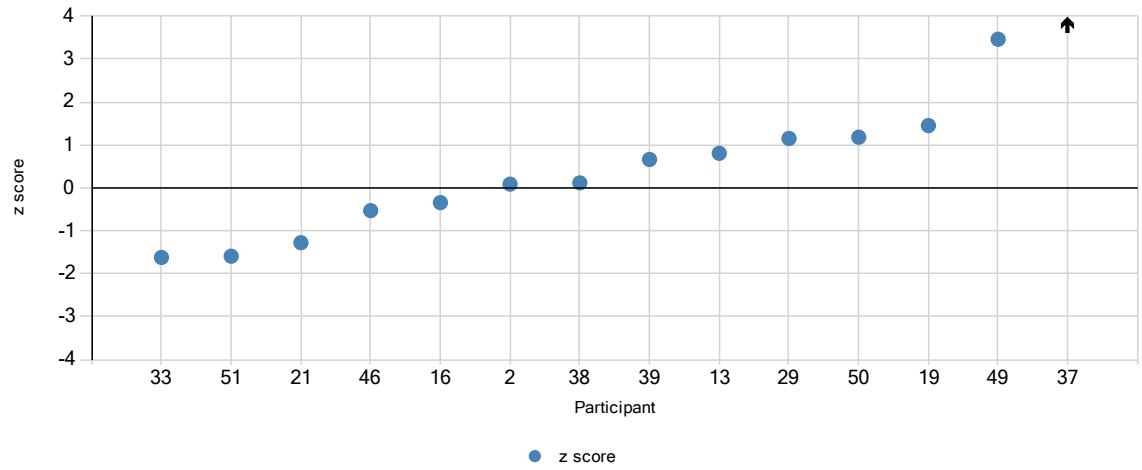

Measurand COD_{Cr} Sample V4C
z score
4
3
2
1
0
-1
-2
-3
-4
49 47 10 52 16 3 40 21 33 39 1 37 31 51 46 24 13 50 20 41 35 38
Participant
z score


Measurand COD_{Mn} Sample A1CM
z score
4
3
2
1
0
-1
-2
-3
-4
49 51 33 2 10 21 19 39 29 13 16 46 38 11 50 4 26 37
Participant
z score

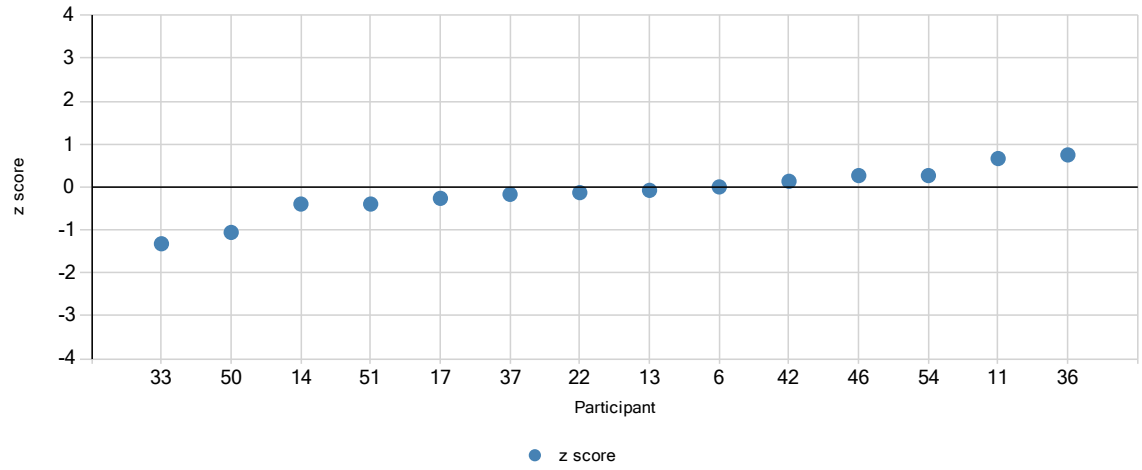
Measurand COD_{Mn} Sample N2C



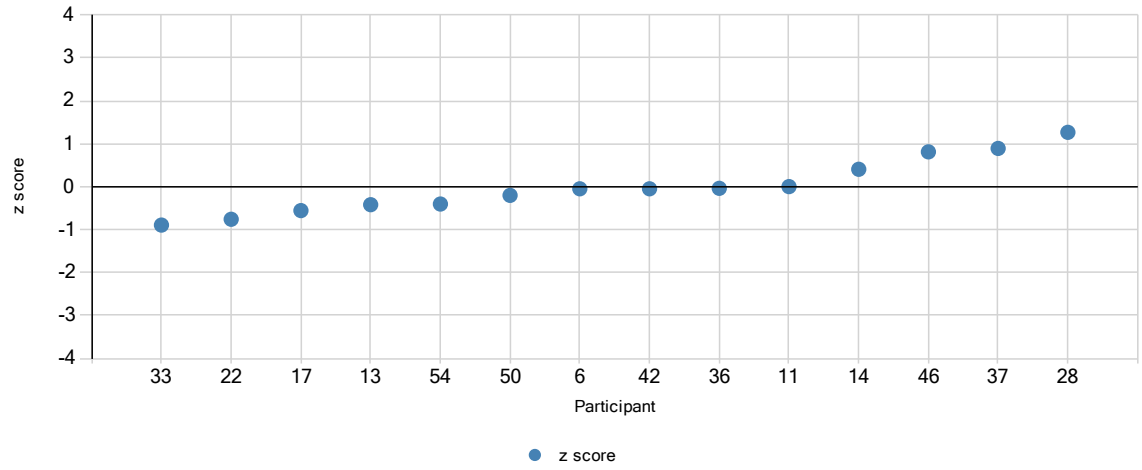
Measurand COD_{Mn} Sample V4C



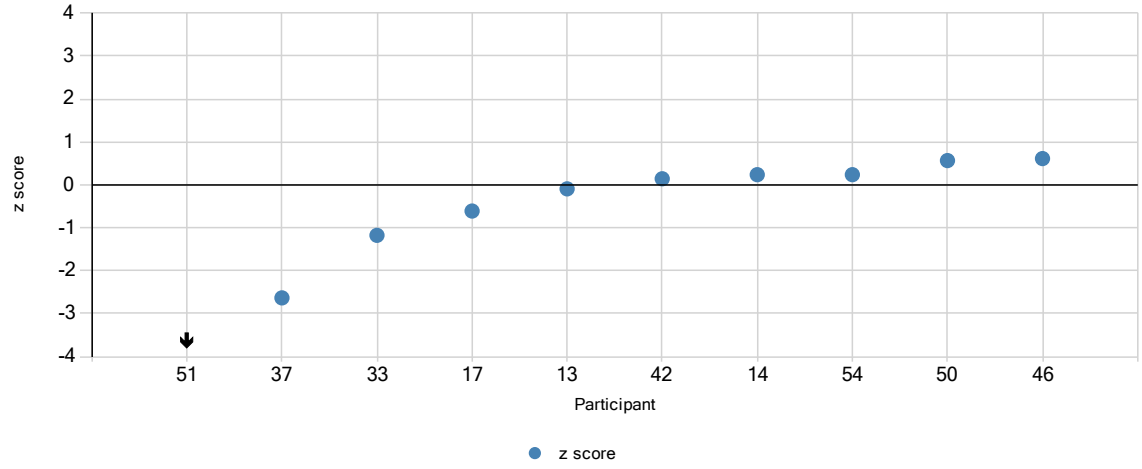
Measurand Na Sample A1N



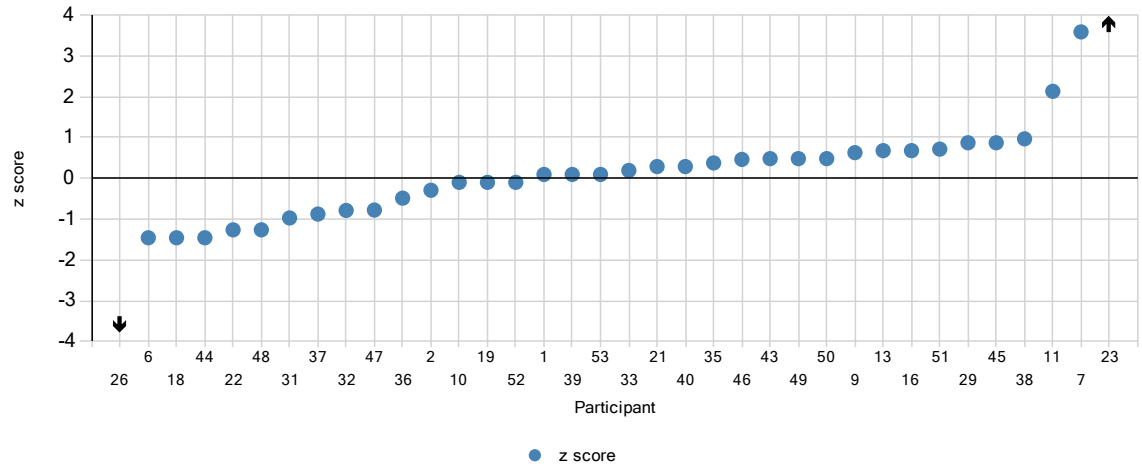
Measurand Na Sample P3N



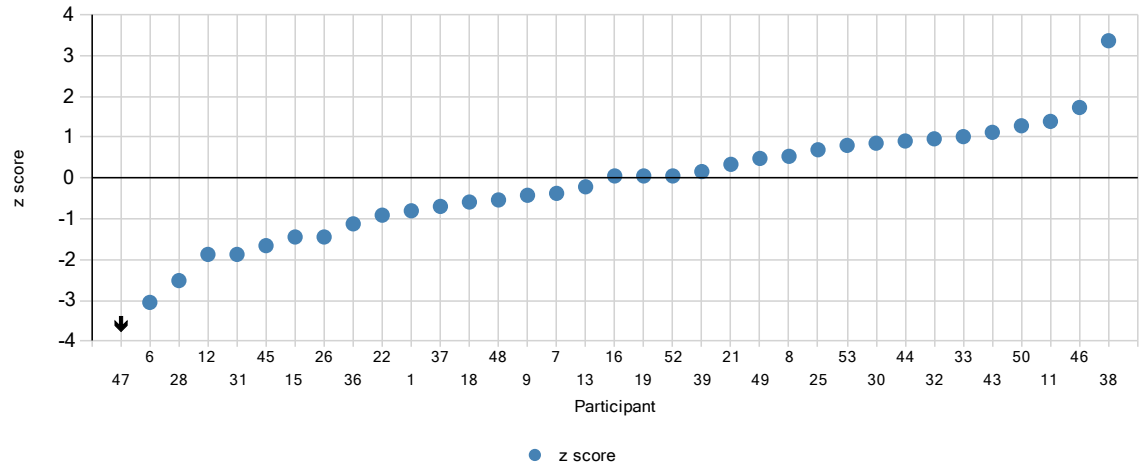
Measurand Na Sample V4N



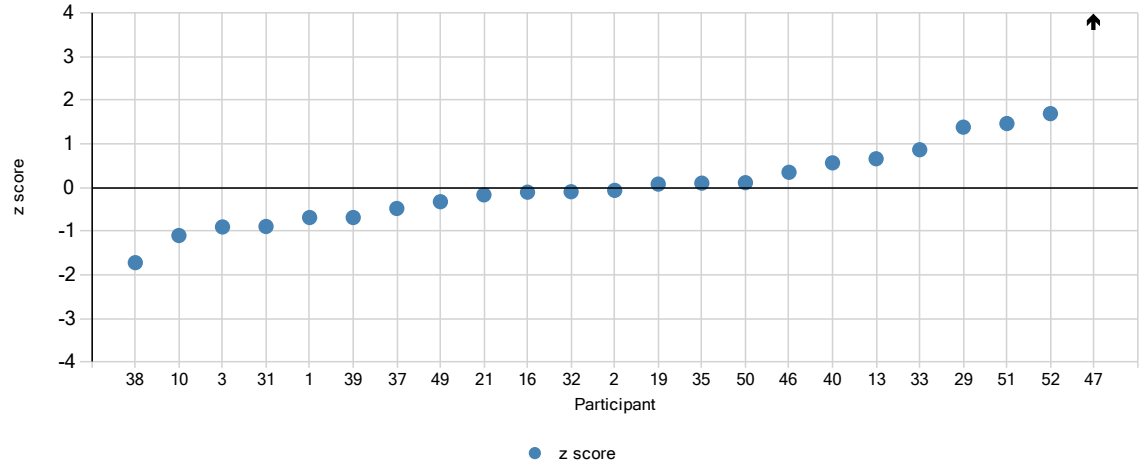
Measurand Suspended solids Sample A1K



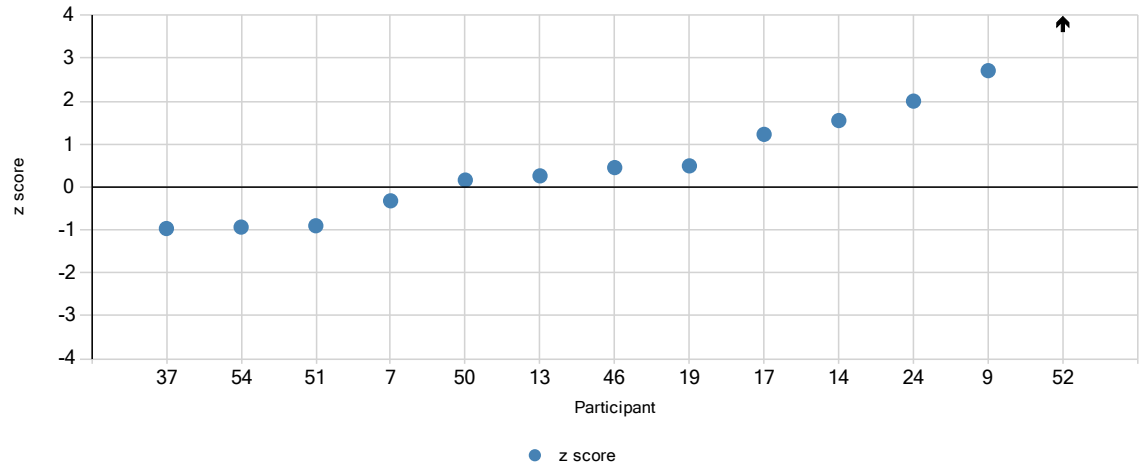
Measurand Suspended solids Sample P3K

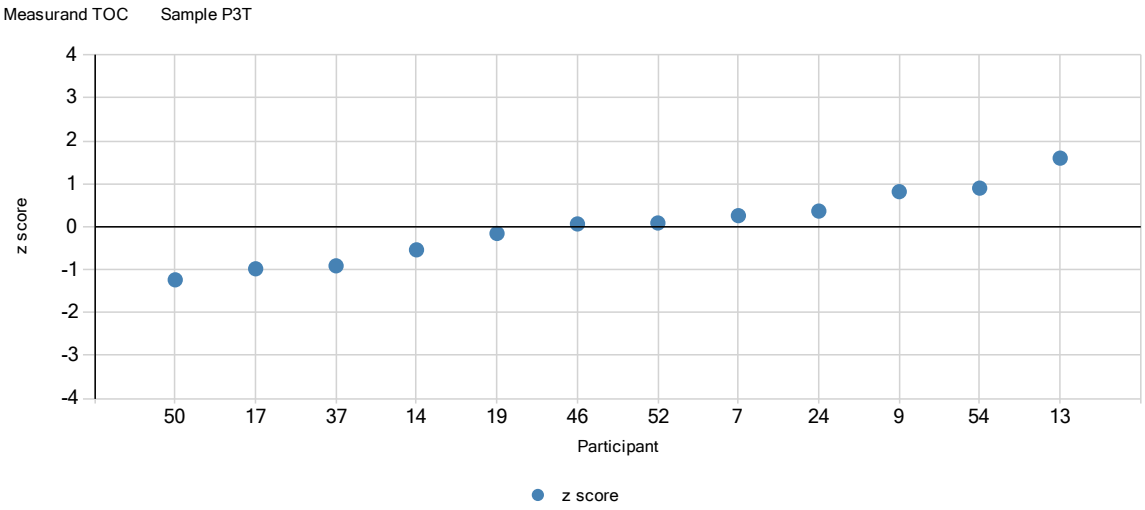


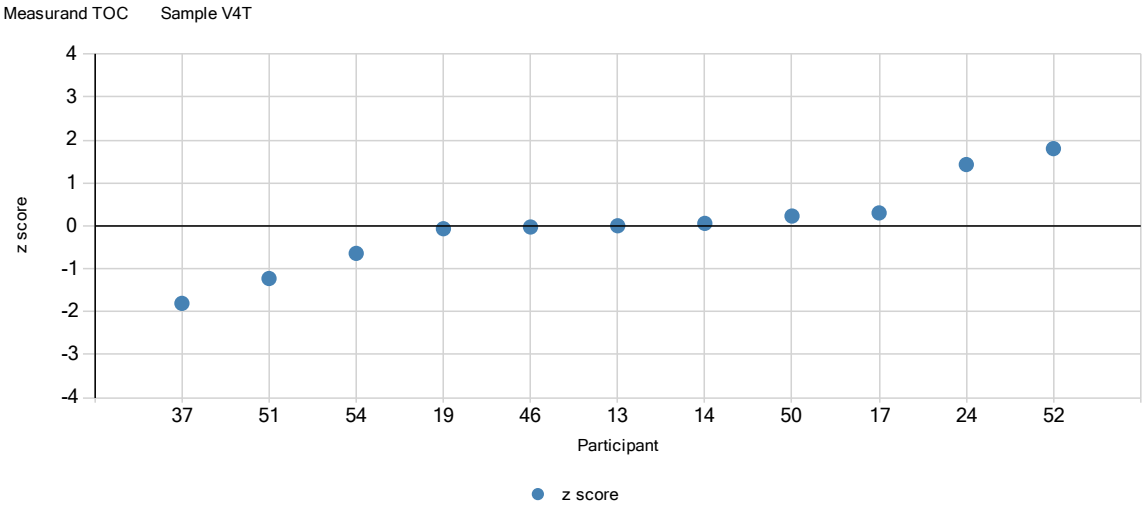
Measurand Suspended solids Sample V4K



Measurand TOC Sample A1T




Measurand TOC Sample P3T
z score
4
3
2
1
0
-1
-2
-3
-4
50 17 37 14 19 46 52 7 24 9 54 13
Participant
z score

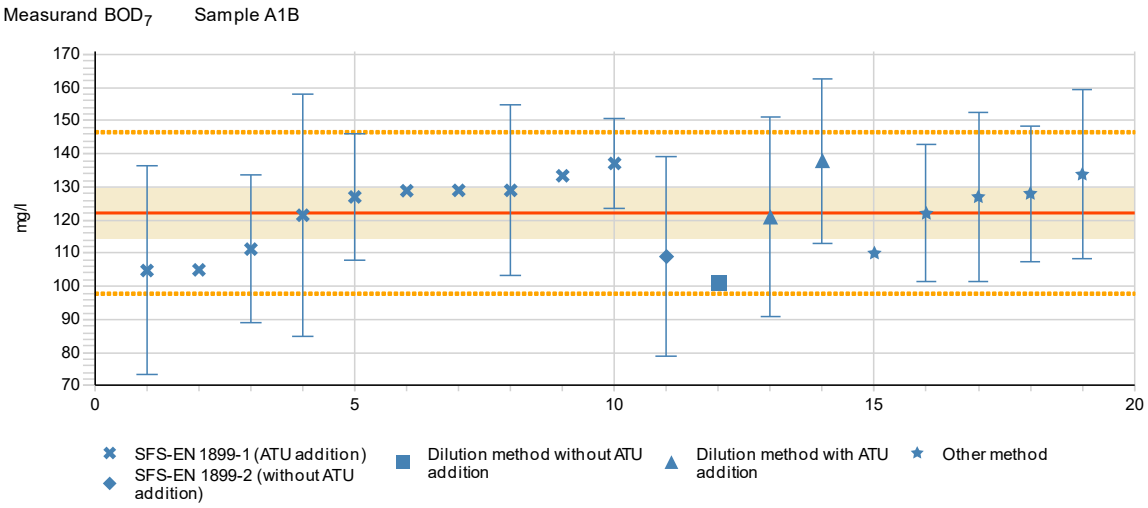

Measurand TOC Sample V4T
z score
4
3
2
1
0
-1
-2
-3
-4
37 51 54 19 46 13 14 50 17 24 52
Participant
z score

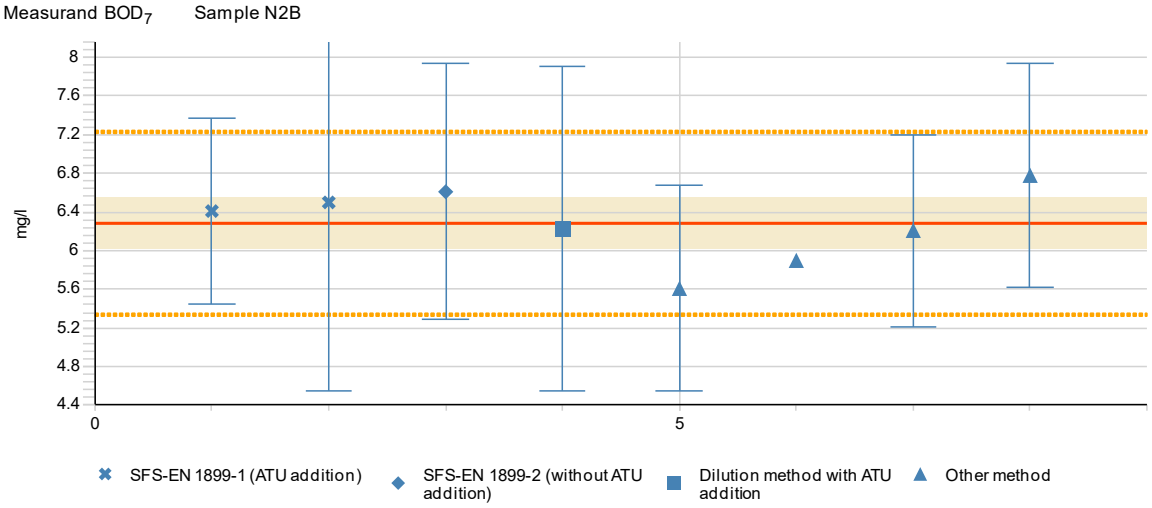
Liite 12. Määritysmenetelmien mukaan ryhmitellyt tulokset

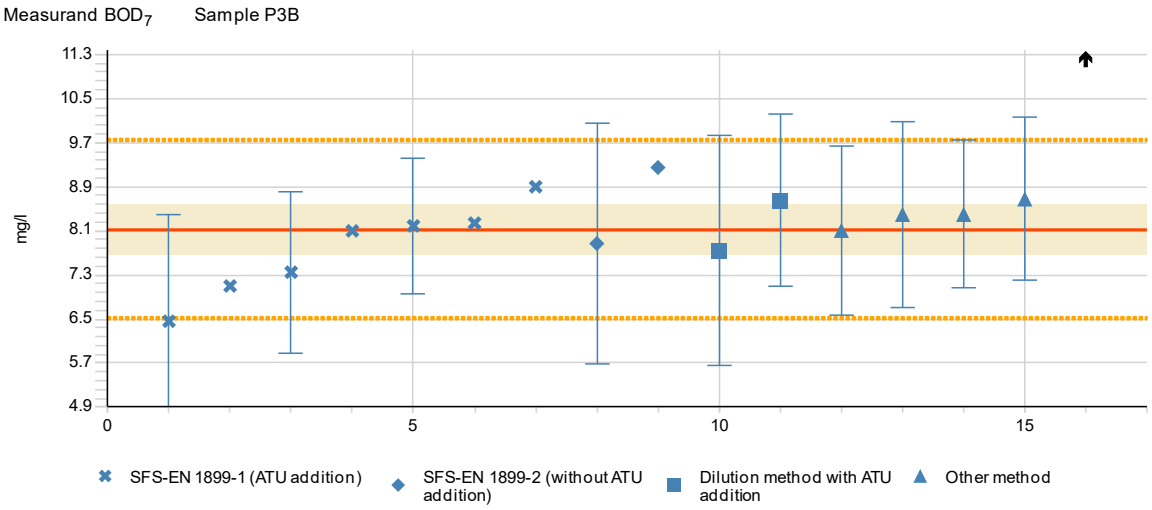
Appendix 12. Results grouped according to the methods

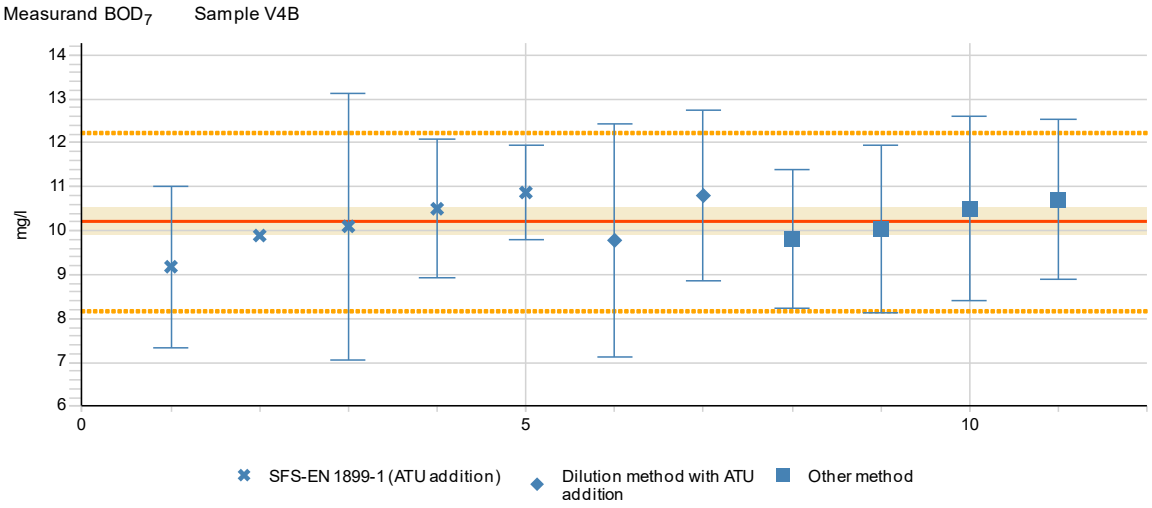
Kuvien selitystekstit löytyvät liitteestä 9.

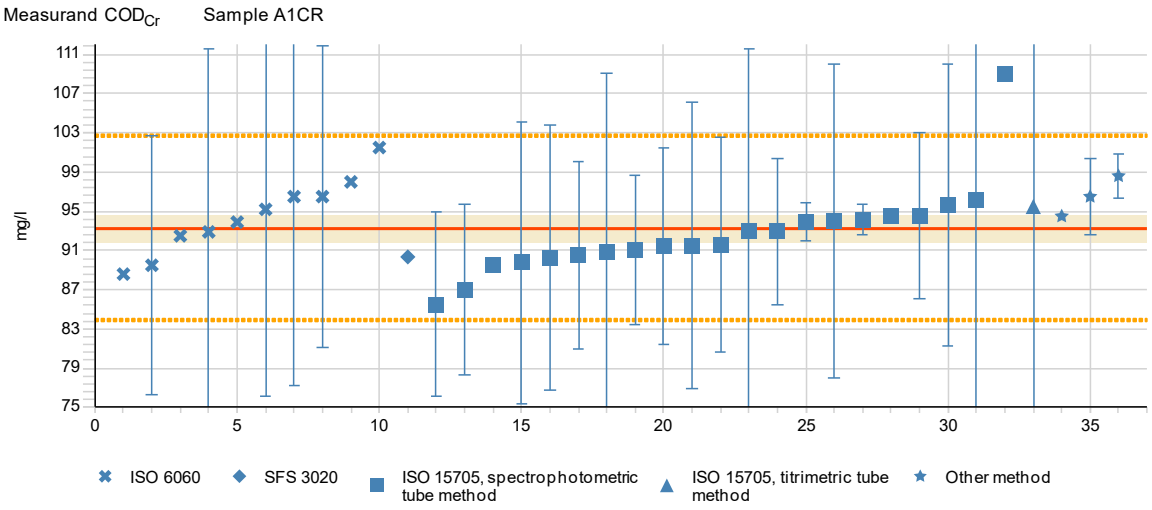
The explanations for the figures can be found in Appendix 9.



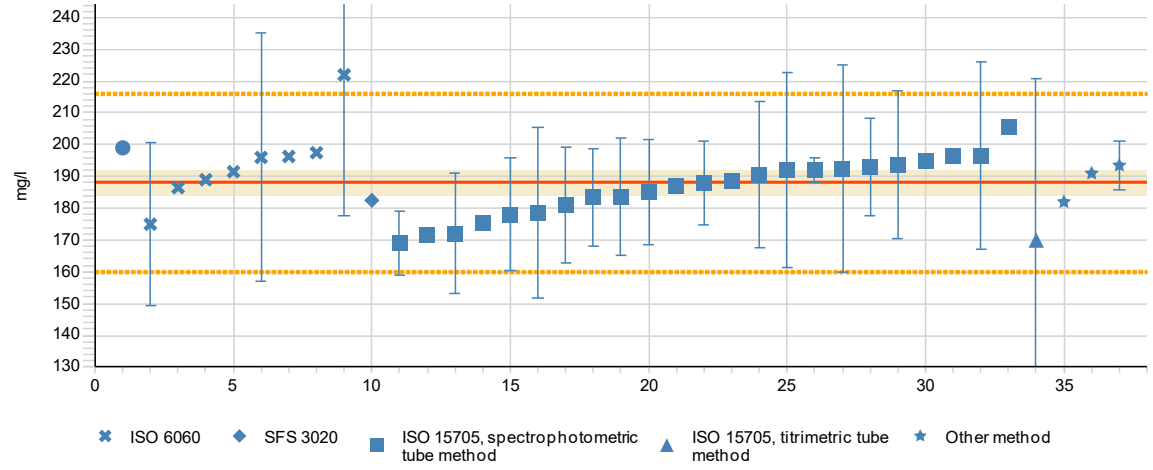



Measurand BOD7 Sample P3B
mg/l
11.3
10.5
9.7
8.9
8.1
7.3
6.5
5.7
4.9
0
5
10
15
SFS-EN 1899-1 (ATU addition)
SFS-EN 1899-2 (without ATU addition)
Dilution method with ATU addition
Other method

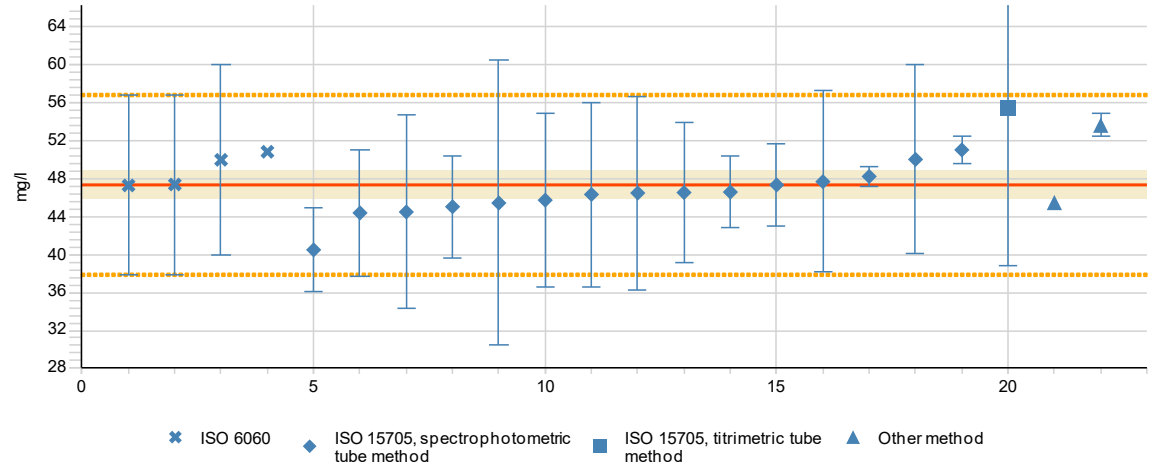

Measurand BOD7 Sample V4B
mg/l
14
13
12
11
10
9
8
7
6
0
5
10
SFS-EN 1899-1 (ATU addition)
Dilution method with ATU addition
Other method


Measurand CODCr Sample A1CR
mg/l
111
107
103
99
95
91
87
83
79
75
0
5
10
15
20
25
30
35
ISO 6060
SFS 3020
ISO 15705, spectrophotometric tube method
ISO 15705, titrimetric tube method
Other method

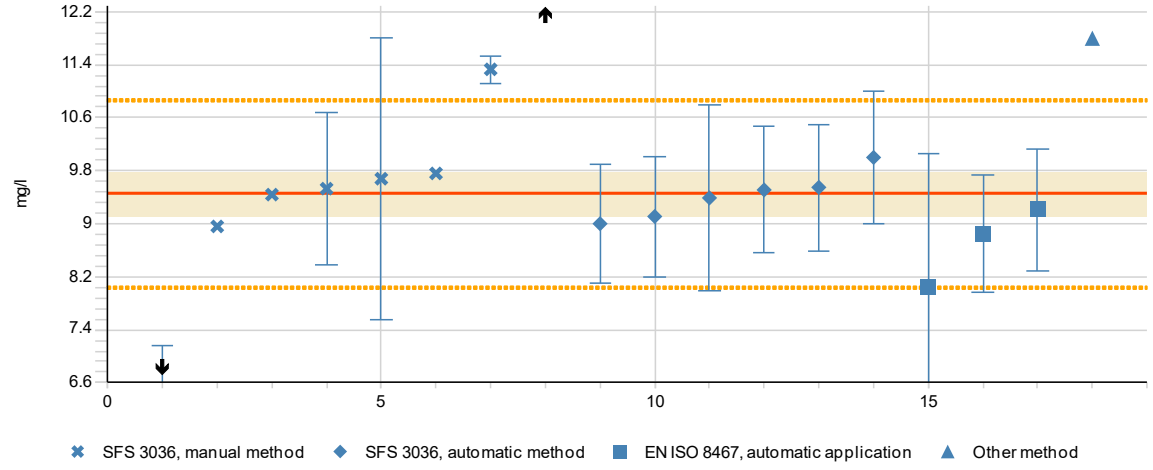
Measurand COD_{Cr} Sample P3C



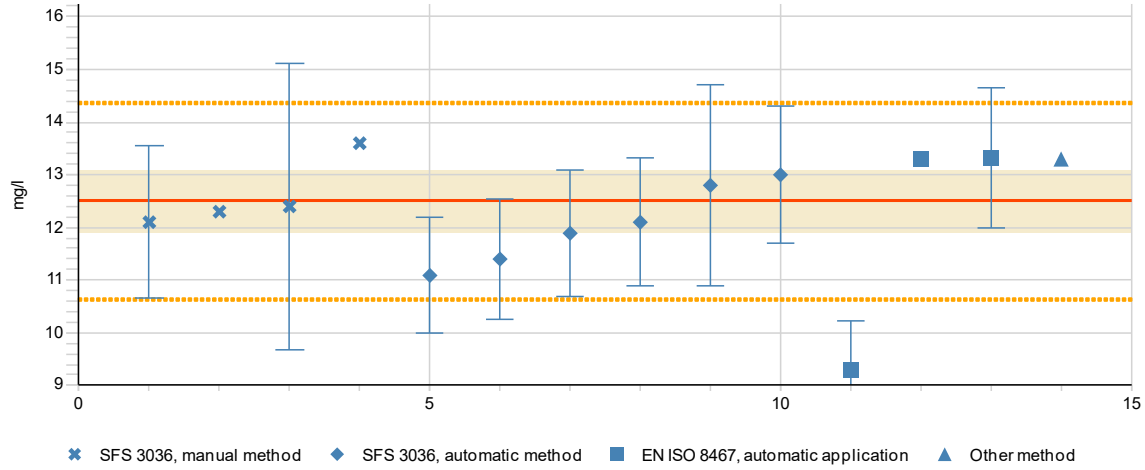
Measurand COD_{Cr} Sample V4C



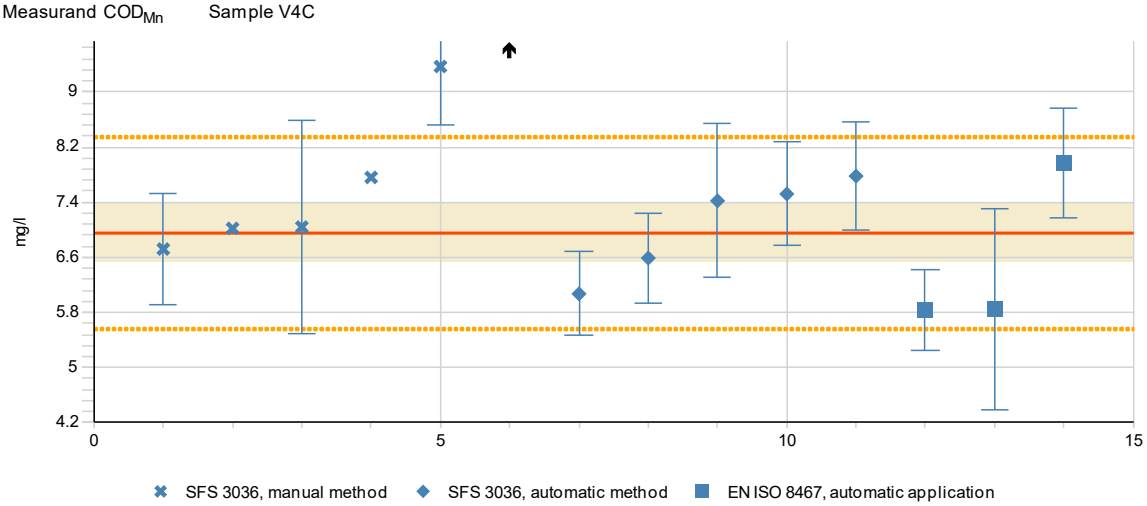
Measurand COD_{Mn} Sample A1CM



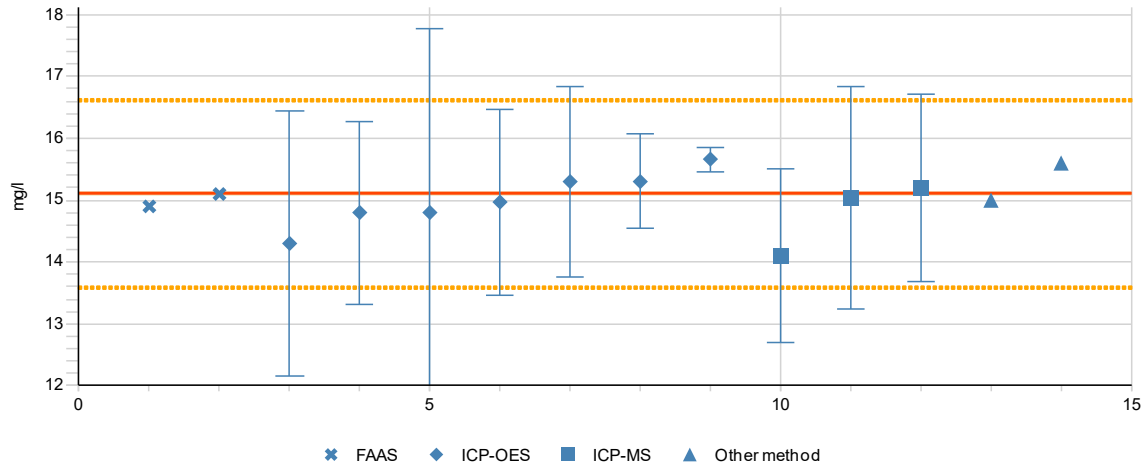
Measurand COD_{Mn} Sample N2C



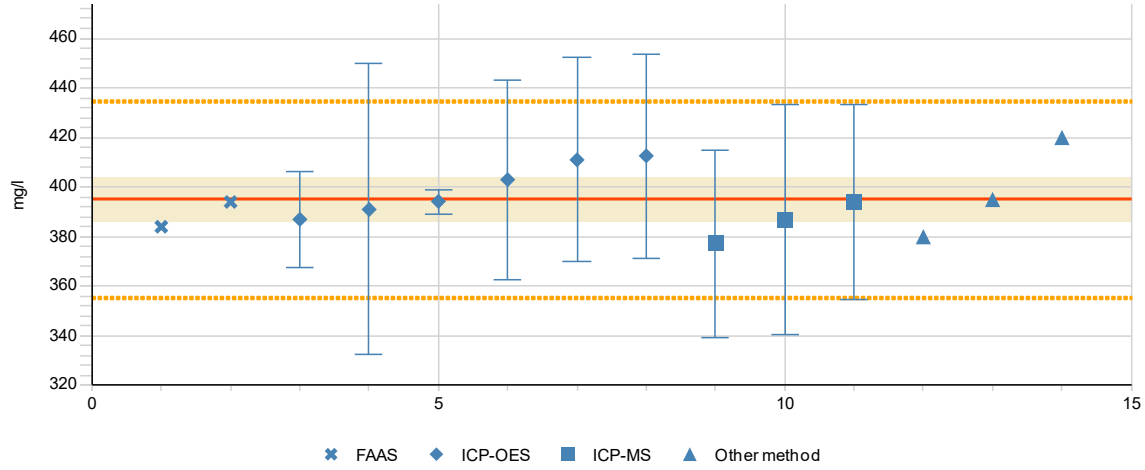
Measurand COD_{Mn} Sample V4C



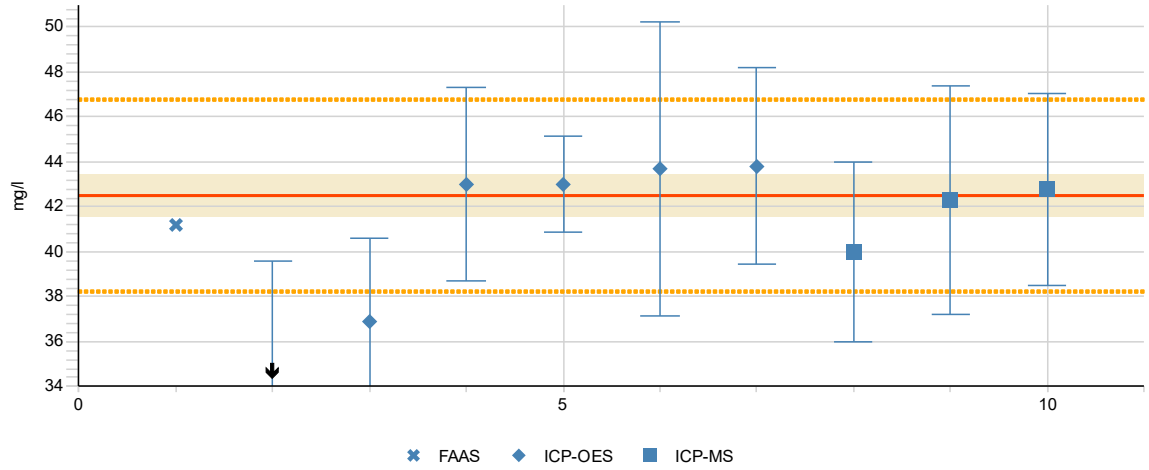
Measurand Na Sample A1N



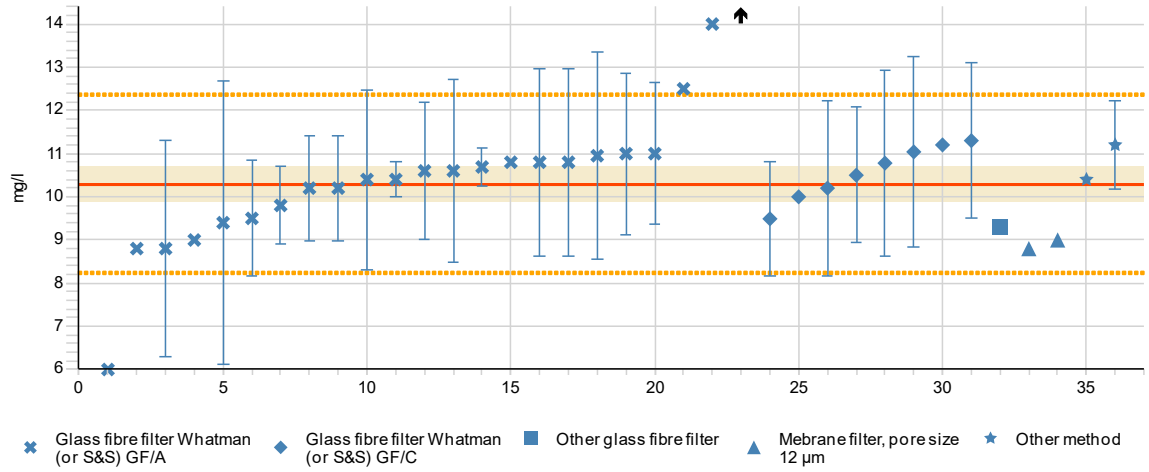
Measurand Na Sample P3N



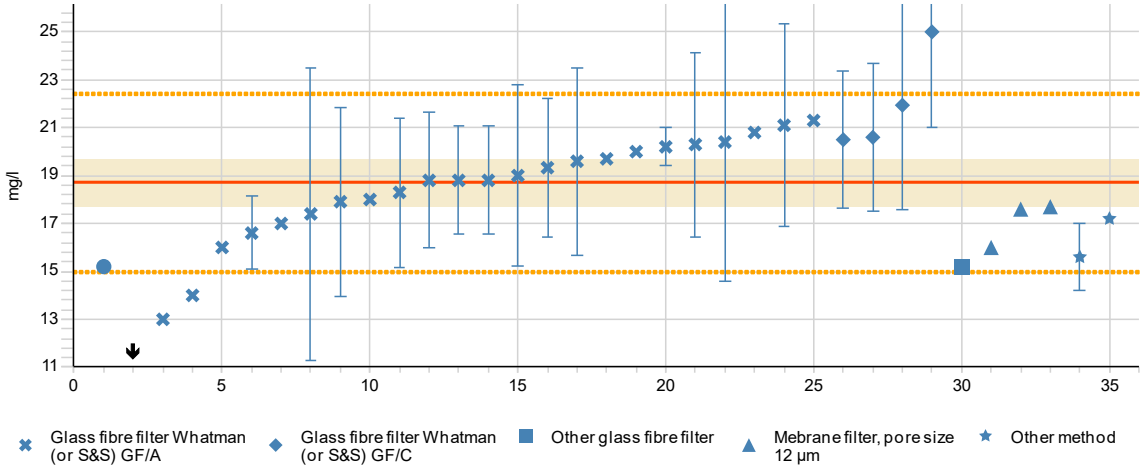
Measurand Na Sample V4N



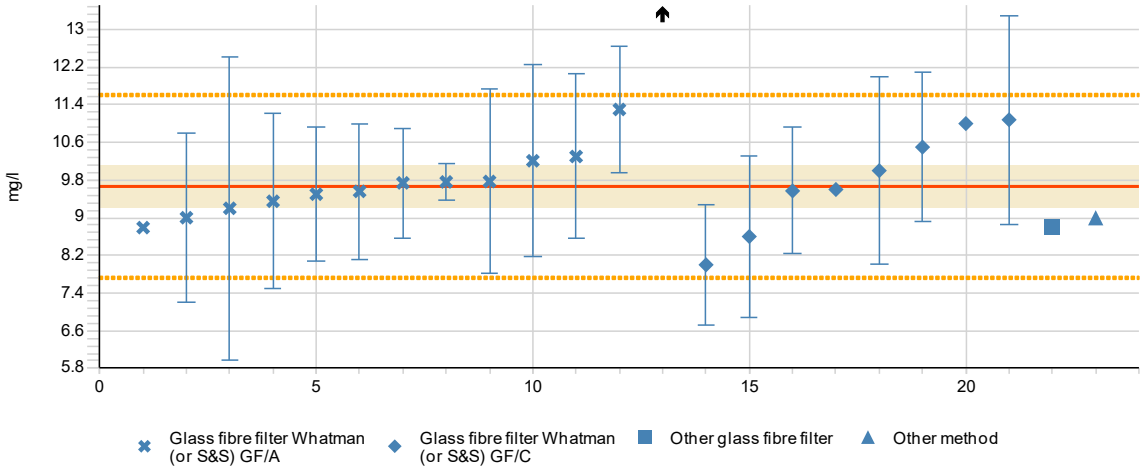
Measurand Suspended solids Sample A1K



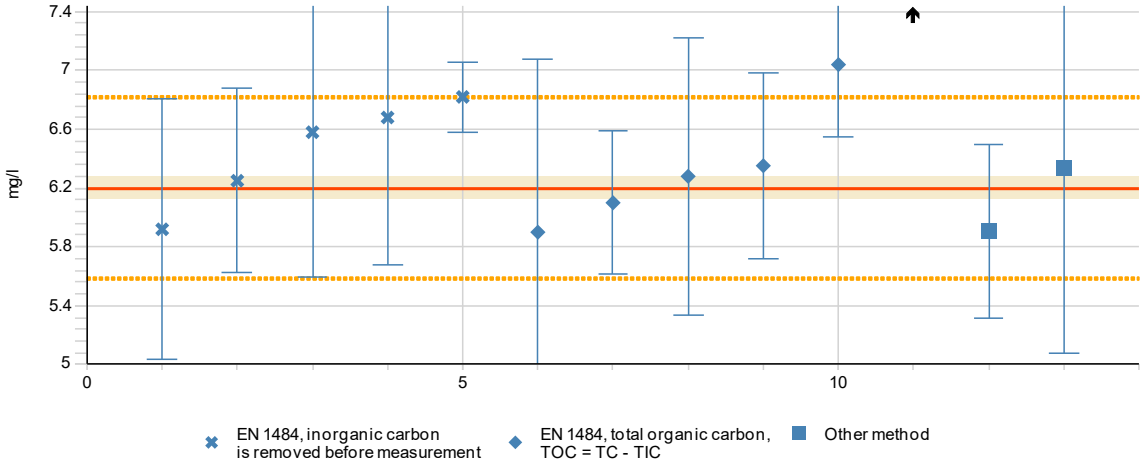
Measurand Suspended solids Sample P3K



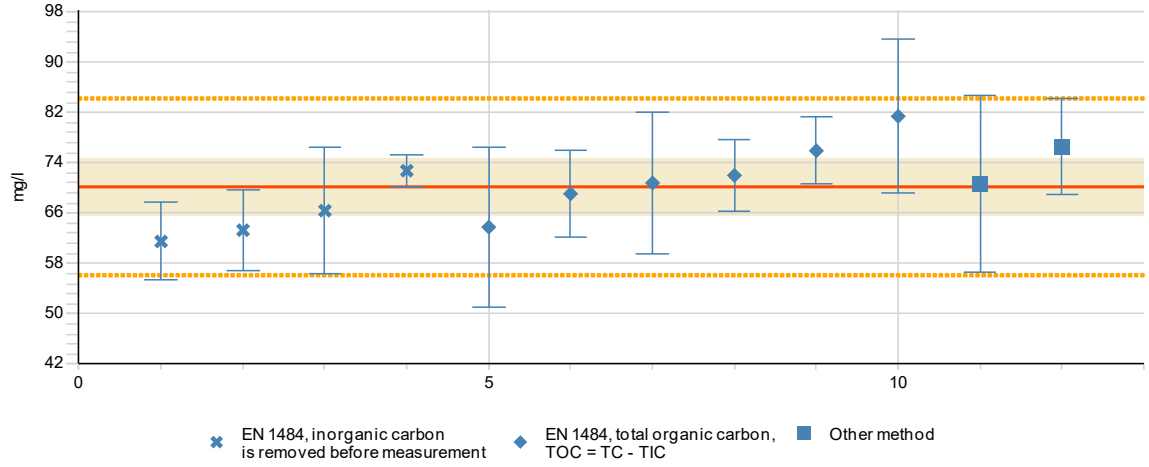
Measurand Suspended solids Sample V4K



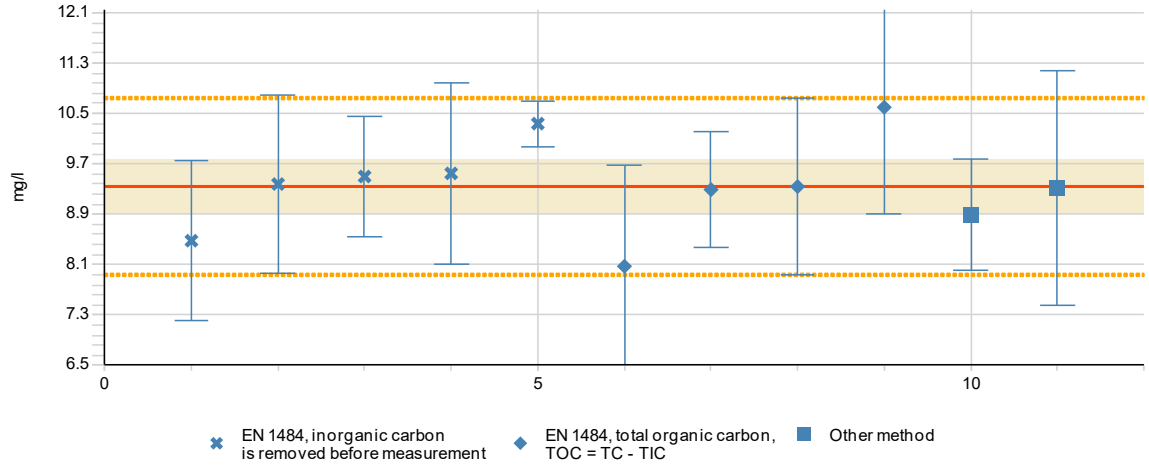
Measurand TOC Sample A1T



Measurand TOC Sample P3T



Measurand TOC Sample V4T



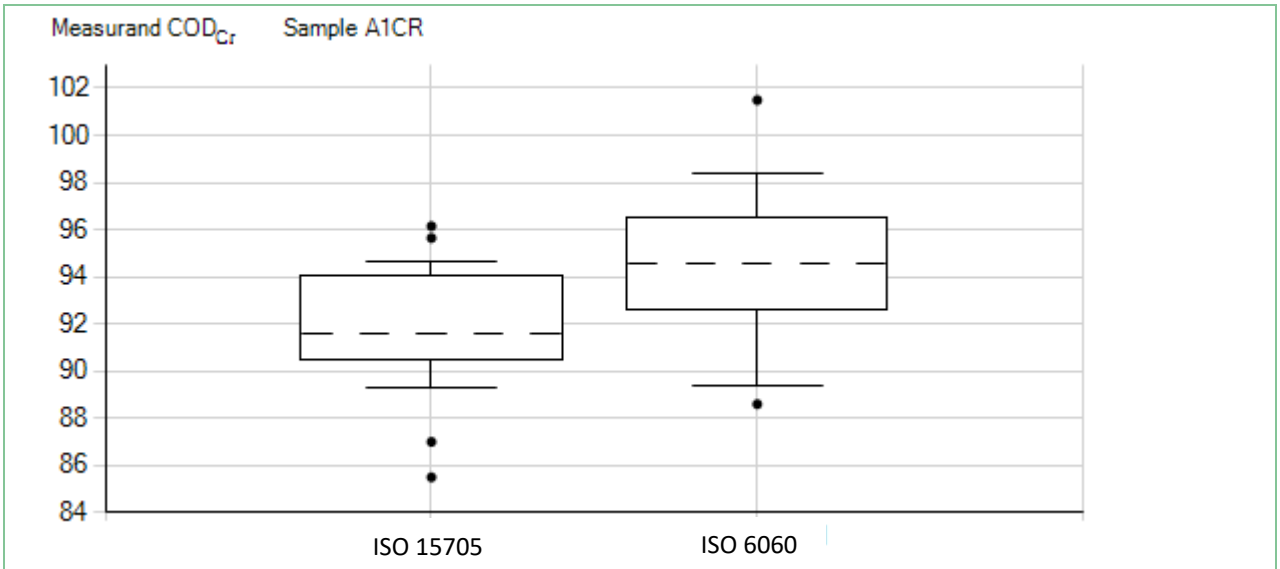
Liite 13. Merkitsevät erot menetelmien välillä

Appendix 13. Significant differences in the results reported using different methods

Boxplot kuvaajat: Laatikon ylä- ja alarajat sisältävät 50 % tuloksista. Laatikon katkoviiva on tulosten mediaani. Horisontaaliset viivat laatikon alla ja yllä kuvaavat rajat 80 % tuloksille. Mustat pisteet kuvaavat suurimmat ja pienimmät tulokset 90 % keskiarvotuloksille.

Boxplot figures: In the box the upper and lower limit included 50 % of the results. The dashed horisontal line in the middle of the box is the median of the results. The horisontal lines above and under the box describe the limits of 80 % of the results. The black dots describe the highest and smallest results within the center 90 % of the results.

A1CR: COD_{Cr}



Menetelmä / *Method*	**n**	**Keskiarvo** / *Mean* **(mg/l)**	**s (mg/l)**
ISO 15705 Spektrofotometrinen putkimenetelmä *ISO 15705 Spectrophotometric tube method*	20	91,9	2,75
ISO 6060 Kemiallisen hapenkulutuksen määritys dikromaattimenetelmällä *ISO 6060 Determination of the chemical oxygen demand by the dichromate method*	10	94,5	3,89

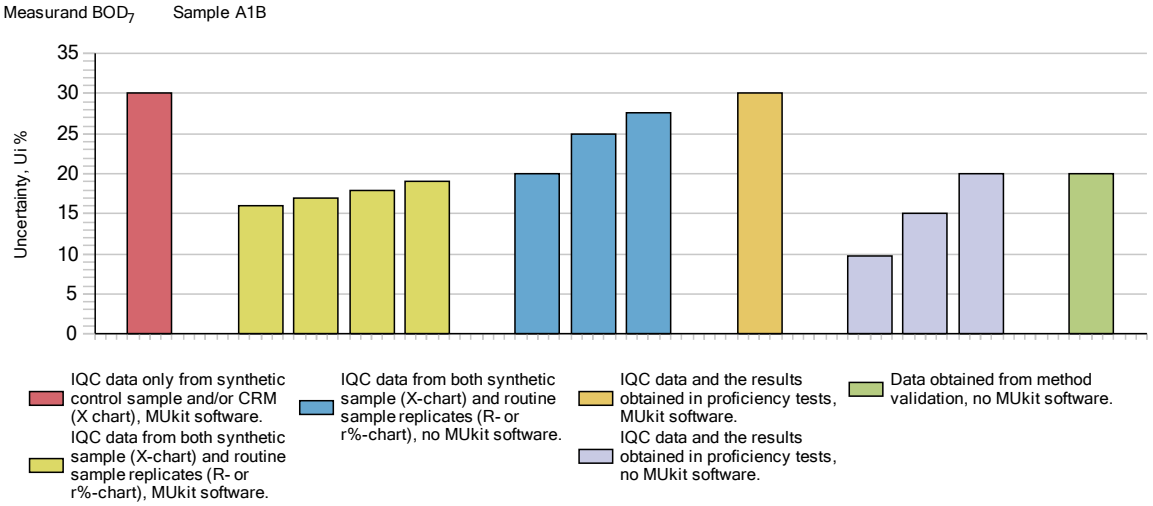
n = tulosten lukumäärä *(number of results)*; s = keskihajonta *(standard deviation)*

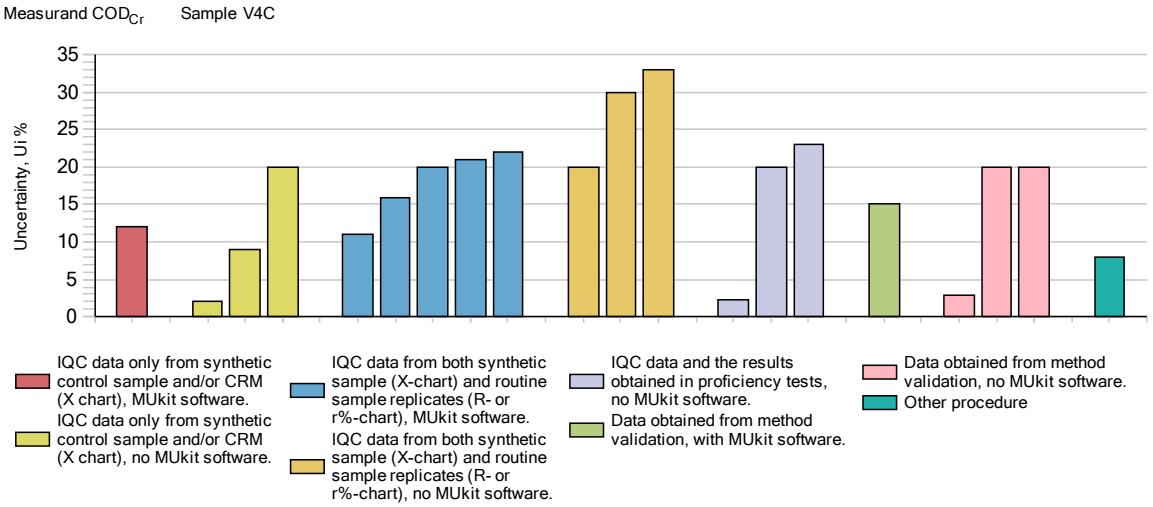
Liite 14. Esimerkkejä osallistujien ilmoittamista epävarmuuksista

Appendix 14. Examples of measurement uncertainties reported by the participants

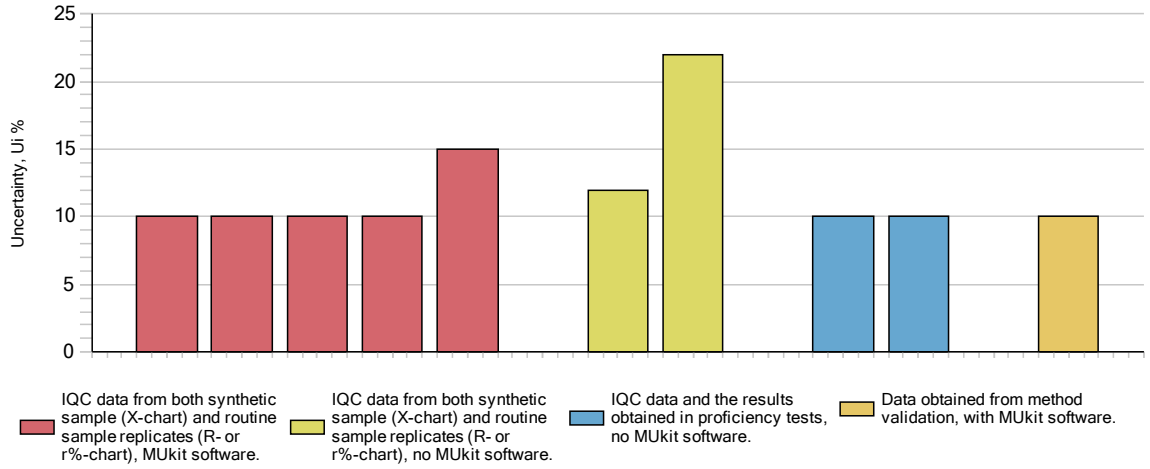
Kuvissa esitetyt laajennetut mittausepävarmuudet 95 % merkitsevyystasolla (*k*=2) on ryhmitelty arviointitavan mukaisesti. Käytetyt arviointimenettelyt on kuvaajissa ryhmitelty muun muassa sen mukaan onko käytetty MUkit-mittausepävarmuusohjelmaa [7, 8] tai onko käytetty menetelmävalidoinnin tulosaineistoa [8].

In figures, the presented expanded measurement uncertainties are grouped according to the method of estimation at 95 % confidence level (k=2). The procedures used 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].

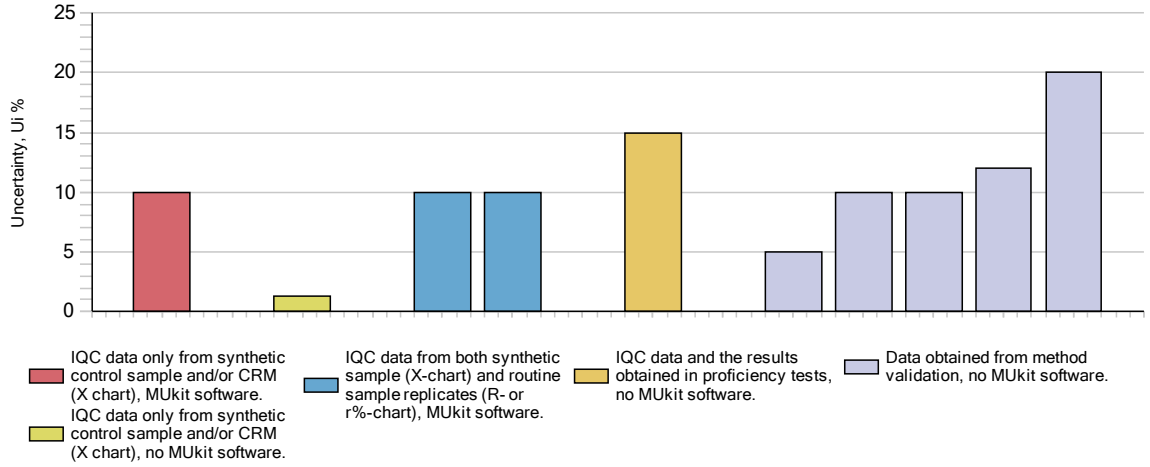




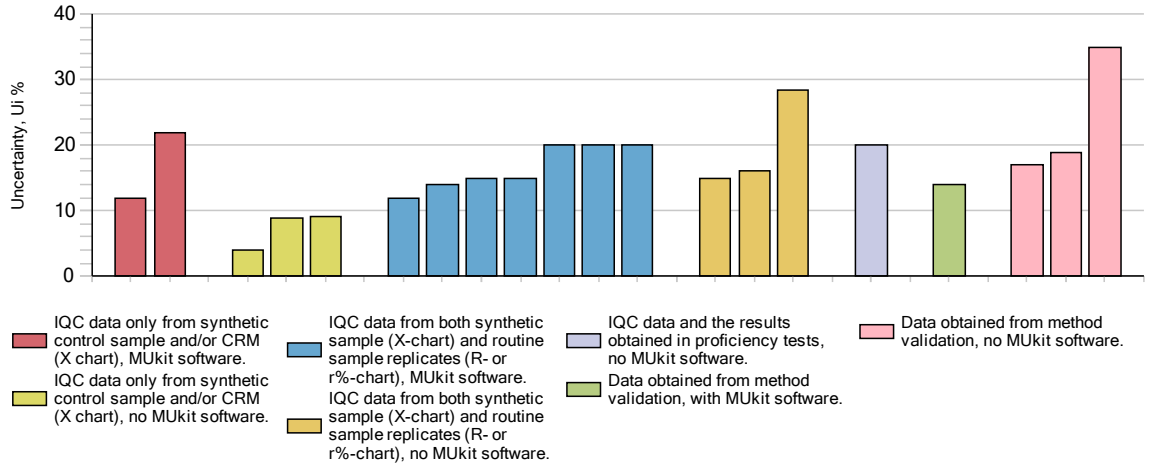
Measurand COD_{Mn} Sample N2C

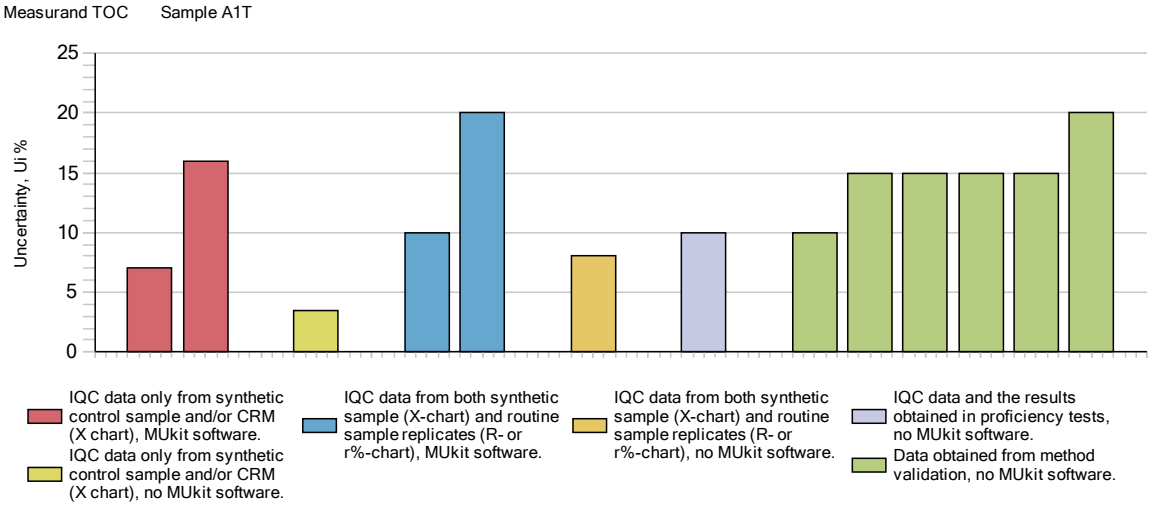


Measurand Na Sample A1N



Measurand Suspended solids Sample P3K




Measurand TOC
Sample A1T
Uncertainty, Ui %
25
20
15
10
5
0
IQC data only from synthetic control sample and/or CRM (X chart), MUkit software.
IQC data only from synthetic control sample and/or CRM (X chart), no MUkit software.
IQC data from both synthetic sample (X-chart) and routine sample replicates (R- or r%-chart), MUkit software.
IQC data from both synthetic sample (X-chart) and routine sample replicates (R- or r%-chart), no MUkit software.
IQC data and the results obtained in proficiency tests, no MUkit software.
Data obtained from method validation, no MUkit software.

Pätevyyskoe 26/2026

Jätevesimääritykset I

PROF TEST SYKE

Suomen ympäristökeskus
Finlands miljöcentral
Finnish Environment Institute

Teemme tiedolla toivoa.

ISBN 978-952-11-5869-8 (PDF)
ISSN 1796-1726 (verkkoj.)