

# Asiakasohje



Asiakasohje perustuu Prof test SYKE:n toimintaohjeeseen *PK2 Ohjeita osallistuville laboratorioille* versio 1.3 (07.01.2019). Ohjetta on päivitetty vastaamaan nykyistä toimintatapaa ja sisältää teknisten asioiden päivityksiä, kuten Prof test SYKE:n vastuu osallistujien toimittaman tiedon oikeellisuudesta, arvioinnin tavoitehajonnan kuvauksen, kulutietoja liittyen useampien tulosten raportointiin sekä myöhässä ilmoitettuun osallistumisen perumiseen, kuvauksen henkilötietojen käsittelystä, Prof test WEB:n käytön tarkennus tilausten teossa sekä lisätyt D%- ja E<sub>n</sub>-arvojen laskentakaavat.

## Sisällysluettelo

1	JOHDANTO	3
2	PÄTEVYYSKOKEET OSANA LABORATORION JOHTAMISJÄRJESTELMÄÄ	3
3	SYKE PÄTEVYYSKOKEIDEN JÄRJESTÄJÄNÄ	3
3.1	SYKEN laboratorioikeskus	3
3.2	Ohjausryhmä	3
3.3	Profitest SYKEN järjestämät pätevyyskokeet ja vertailumittaukset	3
3.4	Luottamuksellisuus ja henkilötietojen käsittely	4
3.5	Asiakaspalaute	4
3.6	Alihankinta ja yhteistyökumppanuus	5
4	PROFTEST SYKE PÄTEVYYSKOKEIDEN JÄRJESTÄMINEN	5
4.1	Pätevyyskokeiden vuosisuunnittelu ja markkinointi	5
4.2	Näytteiden valmistaminen ja testaus	6
4.3	Näytteiden toimittaminen osallistujille	6
4.4	Tulosten käsittely	6
4.5	Tulosten arviointi	6
4.6	Tulosten raportointi	7
4.7	Kustannukset ja laskutus	7
4.8	Neuvonta ongelmatilanteissa	8
5	OSALLISTUMINEN PROFTEST SYKE PÄTEVYYSKOKEISIIN	8
5.1	Yhteyshenkilö	8
5.2	Ilmoittautuminen	9
5.3	Ilmoittautumisen peruminen	9
5.4	Näytteiden vastaanotto	9
5.5	Näytteiden säilytys	10
5.6	Analysointi	10
5.7	Tulosten ilmoittaminen	10
5.8	Alustavat tulokset	11
5.9	Loppuraportti	11
6	MUUTA YLEISTIETOA PÄTEVYYSKOKEISIIN OSALLISTUJALLE	12
7	OHJEEN JAKELU JA PÄIVITYS	12
8	KIRJALLISUUS	13
	Liite 1. Käsitteitä ja määritelmiä	14
	Liite 2. Tulostenkäsittelyyn liittyviä tilastollisia menettelyjä	16
	Liite 3. Osallistujakohtainen tuloste	23

## **1 JOHDANTO**

Suomen ympäristökeskuksen (SYKE) vertailulaboratorion järjestämien pätevyyskokeiden ja muiden vertailumittausten tuotemerkki on Proftest SYKE. Pätevyyskokeet ovat yleisin Proftest SYKEN järjestämä vertailumittautyyppi. Tämä ohje on tarkoitettu ensisijaisesti kemian pätevyyskokeisiin osallistuville, mutta sitä voidaan soveltaa osin muihinkin Proftest SYKEN järjestämiin vertailumittauksiin. Proftest SYKEN sähköinen asiakasjärjestelmä on nimeltään ProftestWEB (<https://www.wp5.ymparisto.fi/labtest>).

Ohjeen tavoitteena on antaa osallistujalle kokonaiskuva Proftest SYKEN pätevyyskokeiden järjestämisestä, mikä helpottaa yksittäisten pätevyyskokeiden yhteydessä annettujen ohjeiden ymmärtämistä.

## **2 PÄTEVYYSKOKEET OSANA LABORATORION JOHTAMISJÄRJESTELMÄÄ**

Suomessa suurella osalla laboratoriosta on standardiin SFS-EN ISO/IEC 17025 [1] perustuva johtamisjärjestelmä (laatujohtamisjärjestelmä), jolloin laboratoriolla on hyvät laadunvarmistusmenettelyt analyysitulostensa oikeellisuuden seuraamista varten. Yksi yleisesti käytetty ja hyväksytty tapa tulosten oikeellisuuden seurannassa on osallistuminen laboratorioiden välisiin pätevyyskokeisiin tai vertailumittauksiin. Pätevyyskokeiden ensisijainen tarkoitus on auttaa yksittäistä osallistujaa seuraamaan mittautustulostensa luotettavuutta ja tekemään tarvittaessa korjaavat toimenpiteet tulostensa laadun parantamiseksi. Pätevyyskokeisiin osallistuminen lisää myös osallistujan asiakkaiden luottamusta tuloksiin ja parantaa tietoisuutta tulosten laadusta sekä vertailtavuudesta. Pätevyyskokeiden järjestämiseen liittyvät keskeiset käsitteet ja määritelmät on esitetty liitteessä 1. Eurachem on laatinut laboratorioille ohjeen pätevyyskokeiden valinnasta ja niihin osallistumisesta [2] ja FINAS on julkaissut oman vertailumittauspolitiikkansa [3].

## **3 SYKE PÄTEVYYSKOKEIDEN JÄRJESTÄJÄNÄ**

### **3.1 SYKEN laboratorion keskus**

Suomen ympäristökeskus toimii ympäristönsuojelulakiin perustuen kansallisena ympäristöalan vertailulaboratoriona, joka mm. järjestää pätevyyskokeita ja muita vertailumittauksia analytiikan ja muun ympäristötiedon tuottajille. SYKEN vertailulaboratoriotuotoiminnasta vastaa laboratorion keskus. SYKE on FINAS-akkreditointipalvelujen akkreditoima kalibrointilaboratorio K054 ja testauslaboratorio T003 (SFS-EN ISO/IEC 17025) sekä vertailumittausjärjestäjä PT01 (SFS-EN ISO/IEC 17043, [www.finas.fi](http://www.finas.fi)). Proftest SYKEN vertailumittaus toimintaa sovelletaan ympäristömääritysten ja ympäristönäytteenoton ohella laajasti myös muilla toiminta-alueilla.

### **3.2 Ohjausryhmä**

SYKEN vertailumittaus toiminnalla on eri intressitahoista koostuva ohjausryhmä. Ohjausryhmä on neuvoo-antava elin, joka antaa asiantuntija-apua, tekee kehittämisehdotuksia ja tuo asiakasnäkökulman vertailumittausten järjestämiseen. Lisäksi se toimii osana tiedonvälitystä osallistujien ja järjestäjien kesken. Ohjausryhmän kokoonpanosta tiedotetaan Proftest SYKEN verkkosivulla ([www.syke.fi/proftest](http://www.syke.fi/proftest)).

### **3.3 Proftest SYKEN järjestämät pätevyyskokeet ja vertailumittaukset**

Proftest SYKEN pätevyyskokeita ja vertailumittauksia tarjotaan niin kansallisesti kuin kansainvälisesti. Proftest SYKEN järjestämien pätevyyskokeiden ja vertailumittausten

määrä vaihtelee vuosittain riippuen asiakkaiden tarpeista ja Profftest SYKEN resursseista. Eri vertailuissa on vuosittain yhteensä yli 300 osallistujaa. Pätevyyskoekohtainen osallistujien lukumäärä vaihtelee kierroskohtaisesti välillä 5–65. Profftest SYKEN järjestämistä pätevyyskokeista ja vertailumittauksista annetaan tarkempaa tietoa verkkosivulla ([www.syke.fi/profftest](http://www.syke.fi/profftest)).

### 3.4 Luottamuksellisuus ja henkilötietojen käsittely

Osallistujien tuloksia käsitellään järjestäjän toimesta luottamuksellisesti. Jokaiselle osallistujalle luodaan Profftest SYKEN **pysyvä osallistujatunnus** ensimmäisen pätevyyskoeosallistumisen yhteydessä. Pysyvä osallistujatunnus (Laboratorion tunnus) löytyy ProfftestWEBistä Asiakastiedot-sivulta.

Varmistaakseen luottamuksellisuuden Profftest SYKE ei käytä osallistujien pysyviä tunnuksia raportoidessaan yksittäisen pätevyyskokeen tuloksia. Yksittäisessä pätevyyskokeessa osallistujan tunnus (**pätevyyskoekohtainen osallistujatunnus**) arvotaan ja se on saatavilla ProfftestWEBin käyttäjäprofiiliin kautta. Tarvittaessa pätevyyskoekohtainen tunnus ilmoitetaan ympäristöviranomaisille alueellisissa elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskuksissa (ELYissä), jos osallistuja on antanut siihen luvan tulosten raportoinnin yhteydessä. Ympäristöviranomaisia muistutetaan tunnuksen sallassapitovelvollisuudesta tunnuksen ilmoittamisen yhteydessä. Pääsääntöisesti osallistuja ilmoittaa itse tunnuksensa alueelliselle ympäristöviranomaiselle.

Vertailumittaustoiminnan tarjoamiin palveluihin osallistuvalta taholta pyydetään tilauksen teon yhteydessä tieto yhteyshenkilöstä tai osallistujasta, hänen edustamastaan laitoksesta ja laskutustiedot (jos eri kuin laitostiedot). Osallistujat voivat tarkastella ja tarvittaessa päivittää omia tietojaan sähköisen asiakasjärjestelmän, ProfftestWEBin, kautta. Jos yhteyshenkilö haluaa poistaa tietonsa rekisteristä, hän voi pyytää tietojensa poistamista sähköpostitse: [profftest@ymparisto.fi](mailto:profftest@ymparisto.fi) tai [profftest@enviroment.fi](mailto:profftest@enviroment.fi). Vertailumittauksiin liittyviä henkilötietoja käsittelee Profftest SYKEssä vertailumittaustoiminnan henkilöstö sekä käyttöoikeuksien ja järjestelmän ylläpidon osalta nimetyt tekniset ylläpitäjät.

### 3.5 Asiakaspalaute

Asiakkailta saatu palaute on tärkeä osa toiminnan kehittämistä. Profftest SYKE järjestää pätevyyskokeita koskevia palautetilaisuuksia tarvittaessa esim. SYKEN vertailulaboratorion koulutuspäivien yhteydessä. Asiakaskysely toteutetaan muutaman vuoden välein ja siinä kartoitetaan asiakastyytyvyyden lisäksi mielipiteitä pätevyyskokeiden järjestämisestä kuten aikatauluista, näytteiden pitoisuuksista, testinäytteistä ja raporttien sisällöstä. Profftest SYKE ottaa vastaan toimintaa koskevia kommentteja ja kehittämis ehdotuksia muulloinkin kuin asiakaskyselyn yhteydessä ([profftest@ymparisto.fi](mailto:profftest@ymparisto.fi)). Pätevyyskokeisiin osallistuja voi toimittaa ehdotuksiaan ja kommenttejaan myös ohjausryhmän jäsenten kautta.

Kaikkiin asiakaspalautteisiin pyritään vastaamaan mahdollisimman pian. Palautteet ja kysymykset pyydetään toimittamaan osoitteeseen: [profftest@ymparisto.fi](mailto:profftest@ymparisto.fi). Palautetta voi antaa myös ProfftestWEBin kautta.

Kaikki pätevyyskokeisiin liittyvä palaute dokumentoidaan ja huomioidaan seuraavia pätevyyskokeita järjestettäessä sekä toiminnan kehittämisessä. Yksittäistä pätevyyskoetta koskevat palautteet ja järjestäjän vastineet niihin esitetään kyseisen pätevyyskokeen loppuraportissa.

Vertailumittaustoimintaa koskevan yleispalautteen voi lähettää suoraan laboratorionjohtajalle (tero.eklin@ymparisto.fi). Pätevyyskokeiden järjestäjän ja osallistujien väliset ristiriidat pyritään ratkaisemaan neuvotellen ja sovitellen.

### **3.6 Alihankinta ja yhteistyökumppanuus**

Profrest SYKE järjestää pätevyyskokeet pääosin yhteistyössä SYKEN laboratorionkeskuksen testauslaboratorion kanssa. Alihankintaa käytetään toiminnoissa, joita SYKE:ssä ei ole tai jotka muusta syystä kannattaa hankkia muualta. Näistä toimintoja voivat olla esimerkiksi näytteenhaku, näytteiden valmistus ja näytteiden testaus tiettyjen määritysten osalta sekä analytiikan asiantuntijatoiminta. Osallistujien pysyviä osallistujatunnuksia tai pätevyyskokekohtaisia tunnuksia ei koskaan anneta alihankkijalle eikä alihankkija arvioi osallistujien pätevyyttä.

Alihankintana teetettyihin toimintoihin sovelletaan organisoivan laboratorion vastavien tehtävien pätevyysvaatimuksia. Alihankintaan liittyvät tiedot ja pätevyyskriteerit dokumentoidaan.

Vertailumittaustoinnassa kotimaisia yhteistyökumppaneita ovat toimijat, joiden tehtäviin lainsäädännön tai asetusten perusteella sisältyy vertailulaboratoriotehtäviä tai niihin rinnastettavia velvoitteita. Esimerkiksi pohjaveden radonmääritysten pätevyyskokeissa yhteistyökumppanina on Säteilyturvakeskus (STUK). Yhteistyökumppanina voi olla myös alihankkija, silloin kun alihankintaan sisältyy laaja kokonaisuus (esimerkiksi laaja analytiikan asiantuntemus). Yhteistyökumppaneilta vaadittava pätevyys noudattaa vertailumittauksen pätevyysvaatimuksia.

## **4 PROFTEST SYKE PÄTEVYYSKOKEIDEN JÄRJESTÄMINEN**

### **4.1 Pätevyyskokeiden vuosisuunnittelu ja markkinointi**

Profrest SYKE pätevyyskokeiden vuosiohjelma julkaistaan kalenterivuositain lokamarraskuussa Profrest SYKEN verkkosivulla ([www.syke.fi/proftest](http://www.syke.fi/proftest)). Tieto ohjelman julkaisemisesta toimitetaan Profrest SYKEN asiakkaille sähköpostitse.

Harvoin järjestettävistä tai kehitteillä olevista pätevyyskokeista ja vertailumittauksista kysytään tarvittaessa ennakoilmoittautumisia ja muuta järjestämisen kannalta oleellista tietoa.

Pätevyyskokeen tai vertailumittauksen ilmoituskirje julkaistaan ja kierroksen ilmoittautuminen avataan sähköisessä asiakasjärjestelmässä, ProfrestWEBissä, noin kaksi kuukautta ennen näytteiden lähettämistä sitovaa osallistumisilmoittautumista varten. Ilmoituskirje lähetetään sähköpostilla kyseiseen pätevyyskokeeseen aiemmin osallistuneille sekä muille tahoille tiedoksi. Ilmoituskirje on nähtävillä Profrest SYKEN verkkosivuilla ([www.syke.fi/proftest](http://www.syke.fi/proftest)) sekä ProfrestWEBissä. Lisäksi Profrest SYKEN asiakaspalvelusta voi kysyä lisätietoja aikatauluista ([proftest@ymparisto.fi](mailto:proftest@ymparisto.fi)). Profrest SYKE voi perua pätevyyskokeen, jos pätevyyskokeeseen ilmoittautuneiden määrä on huomattavasti arvioitua pienempi. Pätevyyskokeen peruuntumisesta lähetetään tieto ilmoittautuneille viimeistään kaksi viikkoa ennen suunniteltua vertailun aloitus- tai toteutusajankohtaa. Profrest SYKE markkinoi tulevia kierroksia myös LinkedIn sivulla ([www.linkedin.com/in/proftestsyke/](http://www.linkedin.com/in/proftestsyke/)) sekä EPTIS tietokannassa (<http://www.eptis.bam.de>).

## 4.2 Näytteiden valmistaminen ja testaus

Homogenisoitu näyte jaetaan osanäytteisiin. Useimmat näytteet toimitetaan analysointivalmiina. Joissakin tapauksissa osallistujaa pyydetään itse viimeistelemään näyte esim. lisäämällä näytteeseen sen mukana toimitettua määritettävää testisuureta sisältävää liuosta. Näin voidaan menetellä, jos analysoitavan yhdisteen säilyvyys on huono (esim. BOD<sub>7</sub>).

Osanäytteiden homogeenisuus testataan vähintään yhden siitä määritettävän testisuureen avulla (liite 2, kohta 3). Esimerkiksi tyyppiyhdisteiden näytteestä testaus tehdään kokonaistyyppimäärityksellä, koska se kuvaa parhaiten partikkeleista johtuvaa mahdollista epähomogeenisuutta. Testisuureen säilyvyys testataan, ellei kirjallisuuden tai kokemuksen perusteella tiedetä testisuureen olevan säilyvä (liite 2, kohta 9).

## 4.3 Näytteiden toimittaminen osallistujille

Näytteet toimitetaan osallistujille lähetyspäivää seuraavana päivänä, mikäli näytteissä on huonosti säilyviä testisuureita. Näytteiden lähetystapa ja arvioitu saapumisajankohta kerrotaan ilmoituskirjeessä. Järjestäjä seuraa kuljetusolosuhteita, jos kierroksella on mukana huonosti säilyviä testisuureita (esim. lämpötilakontrolleita tai näytteiden punnitus ennen lähettämistä ja vastaanotettaessa).

## 4.4 Tulosten käsittely

Pätevyyskokeen osallistujien tuloksia käsiteltäessä ja arvioitaessa sovelletaan standardia ISO 13528 [5]. Ensiksi tutkitaan tulosaineiston normalisuus (liite 2, kohta 7) ja siitä poistetaan poikkeavat tulokset harha-arvotestien (liite 2, kohta 2) avulla. Testisuureen vertailuarvona käytetään yleensä lakennallista arvoa (synteettiset näytteet) tai osallistujien ilmoittamien tulosten robustia keskiarvoa, keskiarvoa tai mediaania. Vertailuarvona voidaan käyttää myös varmennetun vertailumateriaalin arvoa tai sen avulla varmistettua arvoa. Erityistapauksissa vertailuarvo voidaan laskea asiantuntijalaboratorioiden tulosten avulla tai käyttäen metrologisesti jäljitettävää mittausarvoa. Vertailuarvolle lasketaan laajennettu epävarmuus (liite 2, kohta 10). Jos osallistujatulojen lukumäärä on pieni ( $n < 6$ ) tai tulosten hajonta suuri, vertailuarvon asettamista ja arviointimenettelyä arvioidaan tapauskohtaisesti tai vertailuarvoa ei aseteta.

## 4.5 Tulosten arviointi

Tulosten arviointi tehdään pääsääntöisesti z-arvojen avulla (liite 2, kohta 11), jolloin tuloksille asetetaan etukäteen sallittu poikkeama vertailuarvosta, tavoitehajonta. Tavoitehajontaa asetettaessa huomioidaan mm. testisuureen pitoisuus näytteessä, määritysmenetelmän vaativuus (erilainen esim. pH-määrityksessä ja mineraaliöljyjen määrityksessä vesistä), homogeenisuus- ja säilyvyystestauksen tulokset, tulosaineiston keskijajonta varsinkin pitkällä aikavälillä sekä vertailuarvon epävarmuus. Tavoitehajonta voi myös perustua lainsäädännön asettamiin vaatimuksiin. Alustava tavoitehajonta ilmoitetaan näytteiden lähetekirjeessä ja se tarkistetaan tulosten käsittelyn yhteydessä.

Mikäli osallistujan tavoitteet tulosten hyväksymiselle poikkeavat järjestäjän arvioinnissa käyttämästä kokonaishajonnan tavoitearvosta, osallistuja voi laskea uudelleen z-arvon käyttäen tämän ohjeen liitteessä 3 esitettyä z-arvon laskentakaavaa.

Tuloksia arvioitaessa arvioidaan myös vertailuarvon luotettavuus vertaamalla sen epävarmuutta tulosten hajonnalle asetettuun hajontaan (liite 2, kohta 10). Vastaavasti

asetetun hajonnan luotettavuus arvioidaan vertaamalla sitä tulosaineiston hajontaan (liite 2, kohta 11).

Alustavassa raportissa osallistujille toimitetaan tiedoksi zeta-arvot sekä niiden vertailu z-arvon kanssa, jos osallistuja on toimittanut tuloksensa mukana mittausepävarmuustiedon (liite 2, kohta 12).

Mikäli testisuureen määrittäneitä osallistujia on vähän ( $n < 6$ ), voidaan osallistujien menestymistä arvioida myös  $D\%$  (*Difference*) tai  $E_n$  (*Error, normalized*) -arvoilla (liite 2, kohta 13).  $D\%$  ja  $E_n$  -arvot kuvaavat osallistujan tuloksen ja asetetun vertailuarvon erotusta.  $E_n$ -arvo huomioi lisäksi osallistujan tuloksen ja vertailuarvon laajennetut mittausepävarmuudet.

#### 4.6 Tulosten raportointi

Tulosten käsittely, arviointi ja raportointi perustuvat osallistujien antamiin tietoihin eikä Proftest SYKE vastaa osallistujatulosten oikeellisuudesta (esimerkiksi akkreditoituina raportoidut tulokset). Osallistujatulosten oikeellisuus voi vaikuttaa loppuraportin oikeellisuuteen.

Proftest SYKE julkaisee alustavat tulokset ProftestWEBissä, kierroskohtaisella sivulla, noin viikon sisällä tulosten palauttamisesta. Laajoissa pätevyyskokeissa alustavien tulosten julkaisuaika voi olla 2 viikkoa. Pätevyyskokekohtainen osallistujatunnus löytyy ProftestWEBistä, kierroskohtaiselta sivulta. Pätevyyskokekohtainen osallistujatunnus on virallinen kun alustavat tulokset on julkaistu. Lisäksi alustavat tulokset voidaan toimittaa osallistujille myös sähköpostitse.

Loppuraportti julkaistaan 2–5 kuukauden kuluttua tulosten palauttamisesta. Raportti julkaistaan suomeksi kun osallistujista enemmän kuin 90 % on kotimaisia, muutoin raportti julkaistaan englanniksi. Joissakin tapauksissa raportti laaditaan englanniksi vaikkei edellinen suhde täyty mm. vertailuissa joihin pyritään saamaan enemmän kansainvälisiä osallistujia. Näytteiden valmistuksesta sekä näytteiden testauksesta kuvataan raportissa yhteenvedot, mutta yksityiskohtaiset tiedot ja tulokset saa tarvittaessa järjestäjältä.

#### 4.7 Kustannukset ja laskutus

Pätevyyskokeiden järjestämisessä noudatetaan SYKEN maksullisen toiminnan ohjeita, jotka perustuvat valtion maksuperustelakiin ja -asetuksiin. Hintoihin lisätään kulloinkin voimassa oleva arvonlisävero muita kuin valtion virastoluetteloon merkittyjä osallistujia laskutettaessa.

Kustannuksia arvioitaessa huomioidaan mm. tarvike-, työaika-, toimitus-, painatus- ja muut vastaavat kustannukset. Yleensä kustannuksissa erotetaan toisistaan peruskustannus, joka on kaikille osallistujille sama sekä osanäytteistä tuleva erilliskustannus. Peruskustannus pitää sisällään näytteiden toimituksen Suomeen ja muihin Euroopan maihin. Euroopan ulkopuolelle toimitettavien näytteiden toimituksesta ja mahdollisista lisäkuluista sovitaan tapauskohtaisesti osallistujan kanssa.

Kutakin pätevyyskoetta varten laaditaan kustannusarvio vuosiohjelman suunnittelun yhteydessä ja se tarkistetaan ilmoituskirjeen toimittamisen yhteydessä. Kustannusarvio voi muuttua, jos ohjelmaan tulee lisäyksiä mm. asiakkaiden pyynnöstä tai jos kustannuksissa tapahtuu oleellisia muutoksia.

Laskutus tehdään alustavien tulosten julkaisemisen jälkeen. Rikkoutuneiden tai puuttuneiden näytteiden toimittamiskustannuksista vastaa pätevyyskokeen järjestäjä. Li-



sänäytteistä ja niiden toimittamiskustannuksista vastaa osallistuja. **Osallistuja voi toimittaa pätevyyskoekohtaisesti useampia tuloksia, jolloin jokaisesta lisäkäsittelystä peritään kuluina 40 % perusmaksusta.**

Osallistumismaksu peritään kokonaisuudessaan, vaikka näytteet tilannut ja vastaanottanut osallistuja ei toimita tuloksia pätevyyskokeen järjestäjälle. Jokainen pätevyyskokeen osallistuja vastaa omista analysointikustannuksistaan sekä mahdollista tullitai vastaavista muista kuluista.

Näytteet testataan etukäteen. Jos siitä huolimatta näytteiden lähettämisen jälkeen todetaan, että niiden valmistuksessa on epäonnistuttu, epäonnistuneiden näytteiden valmistuskuluja ei peritä asiakkaalta. Mahdollisuuksien mukaan osallistujille toimitetaan uusi näyte, josta laskutetaan normaalisti.

#### **4.8 Neuvonta ongelmatilanteissa**

Pätevyyskokeiden järjestäjät sekä analytiikan asiantuntijat auttavat osallistujaa poikkeavan menestymisen syiden selvittämisessä. Analytiikan asiantuntijat ilmoitetaan kunkin pätevyyskokeen yhteydessä. Heihin voi ottaa yhteyttä mm. alustavan tulosraportin julkaisun jälkeen, kun pätevyyskoetulos edellyttää korjaavia toimenpiteitä osallistuvassa laboratoriossa. Jos osallistuja on todennut ongelmia analytiikassaan, mahdollisesti jäljellä olevaa näyte-erää voi käyttää uudelleen analysointiin.

Osallistuja voi pyytää rinnakkaisanalysointia SYKEN laboratorokeskuksen testauslaboratorion tai jonkun muun laboratorion kanssa. Rinnakkaisanalysointi on SYKEssä maksullista toimintaa.

Jos näytteiden testisuureet ovat hyvin säilyviä, pätevyyskoe näytteitä varastoidaan. Osallistujilla on mahdollisuus tilata näytteitä jälkeensä ongelmatilanteiden selvittämiseksi tai menetelmien testaamiseksi. Profitest SYKE säilyttää näytteitä loppuraportin julkaisuun asti, hyvin säilyviä näytteitä säilytetään 2 vuotta. Toimitettaessa näytteistä peritään toimitusmaksu sekä kierroskohtainen näytehintaa.

Profitest SYKE toimittaa pyydettyä yhteenvedon osallistujan pätevyyskoetuloksista (z-arvoina) tarvittavilta vuosilta. Yhteenvedon laadinnasta peritään tietokannan hakukulut.

## **5 OSALLISTUMINEN PROFTEST SYKE PÄTEVYYSKOKEISIIN**

### **5.1 Yhteyshenkilö**

Profitest SYKE ylläpitää pätevyyskokeisiin osallistujista asiakasrekisteriä. Pätevyyskokeiden osallistujien tulee nimetä yhteyshenkilö ja mielellään varahenkilö yhteydenpitoa varten. On suotavaa, että yhteyshenkilö ei vaihdu pätevyyskoekohtaisesti ja järjestäjälle tulee aina ilmoittaa yhteyshenkilömuutoksista. Osallistujan yhteyshenkilölle toimitetaan näytteet ja pätevyyskokeen tulokset sekä muuta oleellista pätevyyskokeisiin liittyvää tietoa. Yhteyshenkilön antamia tietoja käytetään näytteiden toimittamiseen ja osallistumisen laskuttamiseen. Osallistujan yhteyshenkilö voi tarkastella tai päivittää antamiaan yhteystietoja, kun hän on kirjautuneena sähköiseen järjestelmään, ProfitestWEB.

Jos yhteyshenkilö haluaa poistaa tietonsa asiakasrekisteristä, pyynnön voi toimittaa sähköpostitse: [profitest@ymparisto.fi](mailto:profitest@ymparisto.fi).



## 5.2 Ilmoittautuminen

Osallistuja ilmoittautuu pätevyyskoekierrokselle sähköisen asiakasjärjestelmän, Prof-testWEB, kautta määräaikaan mennessä (<https://wwwp5.ymparisto.fi/labtest>). Prof-test SYKE:n www-sivuilla ([www.syke.fi/proftest](http://www.syke.fi/proftest)) on kierroskohtaiset alisivut, joiden kautta myös pääsee Prof-testWEB-järjestelmään.

Jos osallistuja on asioinut aiemmin järjestelmässä, hän kirjautuu järjestelmään käyttäen käyttäjätunnustaan ja luomaansa salasanaa. Tällöin tilauslomakkeelle haetaan osallistujan yhteystiedot järjestelmästä. Jos osallistuja ei ole aiemmin käyttänyt Prof-testWEBiä, tilaus on mahdollista tehdä myös ilman sisäänkirjautumista, Prof-testWEBin Tilaukset-sivulta. Tilauksen lähettämisen jälkeen järjestäjä antaa osallistujalle käyttöoikeudet järjestelmään.

Ilmoittautuessaan osallistuja valitsee tilauslomakkeella tarvitsemansa näytteet. Osallistuja voi tilata useita näytteitä (näytekohtainen maksu). Osallistuja voi tarvittaessa myös toimittaa useammat tulokset. Tällöin osallistujan tulee tiedottaa tästä järjestäjää tilausta tehdessään, jotta osallistujalle luodaan käyttöön useampi tuloslomake. Useammista tuloksista peritään lisämaksu (kts. Kappale 4.7).

Ilmoittautumisen yhteydessä osallistuja toimittaa tarvittavat laskutustiedot, kuten yritystunnuksen, tarvittaessa osallistujan oman tilausnumeron tai asiakasnumeron sekä laskutusosoitteen, jos se on eri kuin näytteiden toimitusosoite.

Tilauksen hyväksyntä tehdään Prof-test SYKE:ssä ja siitä tulee osallistujalle näkyviin aikaleima kierroksen tietoihin (Omat kierrokset → Tilaukset).

## 5.3 Ilmoittautumisen peruminen

Ilmoittautuminen on sitova, mutta poikkeustilanteessa osallistuja voi perua ilmoittautumisen viimeistään kaksi viikkoa ennen näytteiden lähettämispäivää. Tätä myöhemmistä peruutuksista peritään 70 % osallistujan osallistumismaksusta.

## 5.4 Näytteiden vastaanotto

Osallistujan tulisi varmistaa, että heidän oma henkilökuntansa on tietoinen pätevyyskoenäytteiden saapumisesta, etteivät näytteet jää tarpeettoman pitkäksi aikaa huoneenlämpötilaan. Jos näytteet eivät ole saapuneet määräaikaan mennessä, osallistujan tulee ilmoittaa siitä pätevyyskokeen järjestäjälle.

Näytteiden mukana toimitettuun näytekirjeeseen tulee tutustua huolellisesti ennen analysointien aloittamista. Kirje on saatavilla myös sähköisenä Prof-testWEBin kierroskohtaiselta sivulta.

Näytteiden saavuttua vastaanottajan tulee tarkastaa paketin sisältö. Esimerkiksi rik-koutuneista näytepulloista ja puuttuvista näytteistä ilmoitetaan välittömästi pätevyyskokeen järjestäjälle, joka toimittaa tilalle uudet näytteet. Sähköinen ”Näytteiden saapumisilmoitus” on ladattavissa Prof-testWEBistä, kierroskohtaiselta sivulta. Lomake palautetaan täytettynä pätevyyskokeen järjestäjälle määräaikaan mennessä. Lomakkeeseen kirjataan lähetyksen saapumisaika sekä muita kysytyjä tietoja, joiden avulla voidaan seurata näytteiden toimittamiseen liittyviä ongelmia ja kuljetusolosuhteita.

Osallistuja kirjaa ja merkitsee pätevyyskoenäytteet omien käytäntöjensä mukaisesti. Osallistujan tulee huomioida, että näyteastioiden etiketit eivät kestä esim. termostoitusta vesihauteessa (pH-määrittäminen) eikä autoklavointia ( $N_{tot}$ ).

## 5.5 Näytteiden säilytys

Näytteiden säilytyksestä annetaan ohjeita näytteiden mukana toimitetussa näytekirjeessä. Yleensä näytteet pyydetään säilyttämään kylmässä (4 °C) määritykseen asti. Näytekirjeessä annetaan ohjeet myös yleisohjeesta poikkeavasta säilytyksestä (esim. kuivatut kiinteät näytteet: -säilytys 20 °C).

## 5.6 Analysointi

Näytekirjeessä annetaan yleensä tietoa määritettävien testisuureiden pitoisuusalueesta. Näytteet analysoidaan osallistujan normaalisti käyttämällä menetelmillä. Pätevyyskokeen järjestäjä antaa tarvittaessa erillisohjeita näytteiden esikäsittelystä ja analysoinnista.

Mikäli osallistuja poikkeaa näytekirjeessä annetuista ohjeista ja suosituksista, poikkeavuus ja sen syy raportoidaan tulosten ilmoittamisen yhteydessä. Erityisesti tulee ilmoittaa järjestäjälle, jos näytekirjeessä annetusta analysoinnin ajankohdasta joudutaan poikkeamaan sekä sopimaan uusi analysointiajankohta. Tällä tiedolla voi olla merkitystä tuloksia arvioitaessa.

Pätevyyskokeen järjestäjä pyytää ilmoittamaan yhden tuloksen tai useamman rinnakkaismäärityksen tulokset. Rinnakkaismäärityksessä toistetaan analyysi alusta loppuun (myös esikäsittely mukaan lukien). Muutoin osallistuja analysoi näytteet yhtä monena rinnakkaismäärityksenä kuin määrityksen normaalimenettelyt vaativat.

Määrityksen yhteydessä toteutetaan osallistujan normaalit laadunohjaustoimenpiteet.

## 5.7 Tulosten ilmoittaminen

Pätevyyskokeiden tulokset raportoidaan pääosin ProfTestWEB -järjestelmän kautta. Harvoin toteutettavissa tai toteutustavaltaan poikkeavissa vertailuissa voidaan tapauskohtaisesti käyttää Excel-pohjaisia tuloslomakkeita tai muita tulosten raportointikäytäntöjä, jolloin osallistujat ohjeistetaan tuloslomakkeiden käyttöön kierroskohtaisesti.

Tulosten toimittaminen määräaikaan mennessä on tärkeää, jotta pätevyyskokeen järjestäjä puolestaan voi raportoida alustavat tulokset luvatussa aikataulussa. Myöhästyneitä tuloksia (ellei asiasta ole sovittu) ei yleensä oteta mukaan tulosten käsittelyyn, mutta osallistujalta peritään ilmoittautumisen mukainen osallistumismaksu.

Tulokset ilmoitetaan yhtä numeroa tarkemmin kuin mitä osallistujan määritysohjeessa on annettu. Tulokset ilmoitetaan tuloslomakkeella pyydettyssä yksikössä ja niin monena rinnakkaistuloksena kuin järjestäjä on pyytänyt. Jos osallistuja ei ole noudattanut annettuja tulosten raportointiohjeita, tulosta ei pääsääntöisesti käytetä vertailuarvon asettamisessa.

Määritysmenetelmät raportoidaan valitsemalla sopiva menetelmä tulostensyötönäkymän "Menetelmä"-alaspudotusvalikosta. Jos sopivaa menetelmää ei ole, valitaan "Muu menetelmä" ja menetelmä kuvataan lyhyesti. Pelkän kirjallisuusviitteen mainitseminen ei riitä, koska pätevyyskokeen järjestäjällä ei ole välttämättä kaikkia viitteitä käytettävissään. Tieto analyysimenetelmästä on tärkeä, koska sen avulla järjestäjä voi verrata eri menetelmillä saatuja tuloksia keskenään. Varsinkin tiedot esikäsittelymenetelmistä ovat oleellisia mm. orgaanisten yhdisteiden tulosten tulkinnassa.

**Tuloksia raportoidessa tulee kiinnittää huomiota erityisesti tuloksen yksikköön ja desimaalien lukumäärään, rinnakkaisten tulosten lukumäärään sekä tulosten sijoittamiseen oikealle riville.** Näissä on esiintynyt yleisimmin raportointivirheitä.

## 5.8 Alustavat tulokset

Alustavat tulokset ovat saatavilla ProftestWEBin kierroskohtaiselta sivulta. Alustavat tulokset myös lähetetään osallistujan yhteyshenkilölle sähköpostin liitetiedostona. Osallistujan **kierroskohtainen** tunnus on saatavilla kierrostiedoissa ProftestWEBssä. Tarvittaessa tunnuksen voi kysyä pätevyyskokeen järjestäjältä.

Alustavien tulosten tarkoituksena on:

- Osallistuja saa palautetta tuloksistaan mahdollisimman pian tulosten raportoinnin jälkeen
- Osallistujalla on mahdollisuus tarkistaa, että tulosten raportoinnissa ei ole tapahtunut virhettä. Tästä syystä alustavat tulokset toimitetaan suomeksi kansallisille osallistujille ja englanniksi kansainvälisille osallistujille.

Alustavissa tuloksissa raportoidaan soveltuvin osin seuraavat asiat:

- Osallistujan ilmoittamat tulokset
- Jos osallistujatulokset on raportoitu rinnakkais määrityksinä, niin tulosten keskiarvo raportoidaan
- Osallistujakohtainen tulostaulukko (esimerkki tulosteesta liitteessä 3)
- Tilastoparametrien selitykset
- Yhteenvetotaulukko pätevyyskokeesta
- Yhteenvetotaulukko z-arvoista
- zeta-arvot (liite 2, kohta 12)
- Yhteenvetotaulukot D%- ja/tai  $E_n$ -arvoista, jos arvioinnissa on käytetty näitä

Alustavista tuloksista osallistujan tulee tarkistaa, että ilmoitettu tulos on käsittelyssä ollut oikein. Osallistuja voi antaa palautetta alustaviin tuloksiin ilmoitettuun määräaikaan mennessä. Tulosaineistoon ei yleensä tehdä tuloksiin liittyviä korjauksia, mutta selvityksiä virheistä hyödynnetään tulosten arvioinnissa. Poikkeuksena ovat tulosaineistoon järjestäjän toiminnasta aiheutuneiden virheiden korjaus sekä yksikkövirheiden korjaus vain siinä tapauksessa, jos tulosaineistoa on liian vähän tilastolliseen käsittelyyn pätevyyden arviointia varten.

Erityisesti toivotaan, että osallistujat raportoisivat syitä poikkeaviin tuloksiin. Niistä on hyötyä muille osallistujille, jos heillä esiintyy vastaavanlaisia poikkeamia. Lisäksi niiden raportointi mahdollistaa asiakaspalautteiden poikkeamien syiden luokittelun loppuraportissa.

## 5.9 Loppuraportti

Pätevyyskokekohtainen loppuraportti julkaistaan sähköisesti Suomen ympäristökeskuksen raportteja –julkaisusarjassa ja se tallennetaan pysyvässäilytykseen Helsingin yliopiston HELDA -julkaisutietokantaan (<https://helda.helsinki.fi/syke>). Osallistujia tiedotetaan loppuraportin julkaisusta ja linkki loppuraporttiin löytyy ProftestWEBin kierroskohtaiselta sivulta sekä Proftestin verkkosivuilta ([www.syke.fi/proftest](http://www.syke.fi/proftest)). Tarvittaes-

sa raportista voi tilata maksullisen paperikopion. Vain sähköinen julkaisu on virallinen ja sitä käytetään esimerkiksi kirjallisuusviitteissä. Jos julkaistussa loppuraportissa havaitaan asiavirheitä, virheistä laaditaan korjaussivu, joka liitetään raporttiin. Osallistujia informoidaan raporttiin tehdyistä korjauksista.

## **6 MUUTA YLEISTIETOA PÄTEVYYSKOKEISIIN OSALLISTUJALLE**

Muulla järjestettävistä pätevyyskokeista saa tietoa eurooppalaisesta informaatiojärjestelmästä, Eptis (<http://www.eptis.bam.de>).

Nordtest on laatinut sisäistä laadunohjausta käsittelevän käsikirjan kemian laboratorioille [8] sekä mittausepävarmuuden laskentaoppaan ympäristölaboratoriolle [9]. Tähän ohjeeseen perustuva mittausepävarmuuden MUKit laskentaohjelma on saatavilla SYKEN kalibrointi- ja sopimuslaboratorion www-sivuilla [10]. Lisäksi Metrologian neuvottelukunta on toimittanut mm. Kemian metrologian oppaan [11] ja Validoinnin suunnittelu oppaan [12].

## **7 OHJEEN JAKELU JA PÄIVITYS**

Tämä ohje on saatavilla Proftest SYKEN verkkosivulla ([www.syke.fi/proftest](http://www.syke.fi/proftest)). Ohje päivitetään, kun siihen tulee käytön kannalta oleellisia muutoksia. Uusi versio korvaa vanhan version ja ohjeen käyttäjä hävittää itse vanhentuneen paperiversion. Ohjeen päivityksestä tiedotetaan Proftest SYKEN verkkosivulla.

## 8 KIRJALLISUUS

1. SFS-EN ISO/IEC 17025, 2005. Testaus- ja kalibroitilaboratorioiden pätevyys. Yleiset vaatimukset. Suomen Standardisoimisliitto SFS, Helsinki.
2. EURACHEM Guide, 2011. Selection, use and interpretation of proficiency testing (PT) schemes (<http://www.eurachem.org>).
3. FINAS A2/2016. Periaatteet laboratorioiden laadunvarmistus- ja vertailumittauskäytäntöjen arvioinnille (<http://www.finas.fi>).
4. SFS-EN ISO/IEC 17043, 2010. Conformity assessment — General requirements for proficiency testing. Suomen Standardisoimisliitto SFS, Helsinki.
5. ISO 13528, 2015. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
6. ISO 5725-2, 1994. Accuracy (trueness and precision) of Measurement Methods and Results - Part 2: Basic Method for the Determination of Repeatability and Reproducibility of a Standard Measurement Method.
7. Thompson, M., Ellison, S. L. R., Wood, R., 2006. The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry laboratories (IUPAC Technical report). Pure Appl. Chem. 78: 145 -196, [www.iupac.org](http://www.iupac.org).
8. Nordtest Report TR 569, Ed. 5.1, 2018, Internal Quality Control – Handbook for Chemical Analytical Laboratories. (<http://www.nordtest.info>)
9. Nordtest Report TR 537, Ed. 4, 2017, Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories. (<http://www.nordtest.info>)
10. 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](http://www.syke.fi/envical).*
11. Ehder, T (toim.), 2005, Kemian metrologian opas, Julkaisu J6/2005, Metrologian neuvottelukunta. ([www.vtt.fi/inf/pdf/MIKES/2005-J6.pdf](http://www.vtt.fi/inf/pdf/MIKES/2005-J6.pdf))
12. Hägg, M (toim.), 2016. Validoinnin suunnittelun opas, VTT Technology 276, Metrologian neuvottelukunta. (<http://www.vtt.fi/inf/pdf/technology/2016/T276.pdf>)
13. Lisinger, T.P.J., Kandler, W., Krska, R., Grasserbauer, M., 1998. The influence of different evaluation techniques on the results of interlaboratory comparisons. Accred Qual Assur 3: 322-327.

## **LIITE 1. KÄSITTEITÄ JA MÄÄRITELMIÄ**

### **Arvioinnissa käytetty tavoitehajonta** (*standard deviation for proficiency assessment*)

Pätevyyden arvioinnissa hyväksyttävien tulosten hajonnalle asetettu arvo.

### **Harha-arvo** (*outlier*)

Ääriarvo, joka sijaitsee kaukana muista arvoista. Harha-arvon toteamiseen käytetään tilastollisia testejä, esim. Cochran, Grubbs- tai Hampel-testejä.

### **Homogeenisuus** (*homogeneity*)

Kaikki toimitettavat näytteet ovat koostumukseltaan samanlaisia.

### **Jäljitettävyys** (*traceability*)

Mittaustulosten yhteys mittanormaalien katkeamattoman vertailuketjun kautta asianmukaisiin yleensä kansainvälisiin tai kansallisiin mittanormaaleihin.

### **Järjestäjä** (*provider*)

Organisaatio, joka vastaa pätevyyskoeohjelmien kehittämiseen ja järjestämiseen liittyvistä toiminnoista.

### **Pätevyyskoe** (*proficiency testing*)

Usean osallistujan samojen tai samankaltaisten kohteiden tai materiaalien testaamisen järjestäminen sekä tulosten ja pätevyyden arviointi ennalta määrättyjen ehtojen mukaisesti.

### **Mittausepävarmuus** (*uncertainty of measurements*)

Mittausepävarmuus on testaustulokseen liittyvä arvio, joka ilmoittaa rajat, joiden välissä todellisen arvon katsotaan olevan valitulla todennäköisyydellä.

### **Normaalisuus** (*normality*)

Tulosaineisto noudattaa normaalijakauman kertymäfunktia.

### **Oikeellisuus** (*trueness*)

Suuresta tulossarjasta lasketun keskiarvon yhtäpitävyys hyväksytyyn vertailuarvon kanssa.

### **Rinnakkaismääritys** (*replicate determination*)

Näytteistä tehdään rinnakkaismääritys (määrityksiä) toistamalla määritys alusta loppuun (myös esikäsittely mukaan luettuna).

### **Säilyvyys** (*stability*)

Näytteissä ei tapahdu muutoksia ennen analysointia.

### **Toistettavuus** (*repeatability*)

Mittaustulosten yhtäpitävyys silloin, kun mittaukset tehdään lyhyin aikavälein samalla menetelmällä, saman tai eri analysoijan toimesta, samoilla tai eri mittauslaitteilla samassa paikassa.

### **Täsmällisyys** (*precision*)

Tulosten läheisyys, kun mittaus tehdään useita kertoja peräkkäin määrättyissä oloissa. Mitä pienempi on virheen satunnaisosa sitä täsmällisempi on menetelmä.

**Varmennettu vertailumateriaali** (*certified reference material, CRM*)

Vertailumateriaali, jonka yksi tai useampi ominaisuus on varmennettu teknisesti pätevillä toimenpiteillä, ja jota seuraa todistus tai muu virallinen varmennusasiakirja (sertifikaatti).

**Vertailuarvo** (*assigned value, reference value*)

Määrän ilmoittava arvo, joka yleensä perustuu sopimukseen ja sillä on tarkoitukseen sopiva epävarmuus.

**Vertailulaboratorio** (*reference laboratory*)

Laboratorio, joka tuottaa vertailuarvoja testattavalle kohteelle tunnetulla epävarmuudella.

**Vertailumateriaali** (*reference material, RM*)

Materiaali tai aine, joka tutkimuksen kohteena olevilta ominaisuuksiltaan on riittävän homogeeninen ja pysyvä laitteiden kalibrointia, mittausten arviointia ja materiaalin tavoitearvon asettamista varten.

**Vertailumittaus** (*Interlaboratory comparisons, ILC*)

Kahdelle tai useammalle osallistujalle järjestetty testaus ja mittaustulosten arviointi samasta tai samankaltaisesta testausmateriaalista ennalta määrättyjen muuttujien mukaisesti.

**Uusittavuus** (*reproducibility*)

Mittausten välinen yhtäpitävyys silloin, kun mittaukset suoritetaan eri menetelmillä, eri mittauslaitteilla, eri paikoissa, eri analysoijien toimesta aikavälein, jotka ovat pitkät verrattuna yksittäisen mittauksen kestoajaan.

Uusittavuusvaihtelu on yleensä suurempi kuin toistettavuusvaihtelu. Sitä käytetään yleensä laboratorioden välisten vertailukokeiden tulosten yhteydessä.



## LIITE 2. TULOSTENKÄSITTELYYN LIITTYVIÄ TILASTOLLISIA MENETTELYJÄ

### 1 ANOVA-testi

Jos osallistujia pyydetään ilmoittamaan useita rinnakkaistuloksia samasta näytteestä ja määrittämisestä, tuloksista voidaan laskea osallistujatulosten sisäinen hajonta sekä osallistujien tulosten välinen hajonta käyttäen ANOVA-testiä (varianssianalyysi) [6].

Rinnakkaistuloksista lasketaan kunkin osallistujan tulosten sisäinen hajonta  $s_w$ . Lisäksi lasketaan osallistujien tulosten välinen hajonta  $s_b$ . Uusittavuus  $s_t$  lasketaan seuraavan yhtälön avulla:

$$s_t = \sqrt{s_w^2 + s_b^2}$$

### 2 Harha-arvotestit

Harha-arvotesteillä tulosaineistosta tunnistetaan tilastollisesti merkitsevästi muista tuloksista poikkeavat tulokset eli harha-arvot (käytännössä 95 % luottamusvälin ulkopuoliset tulokset).

Rinnakkaismäärittysten tulokset testataan Cochranin testillä ja yksittäisen osallistujan tuloksen (tai rinnakkaismäärittysten keskiarvon) poikkeavuutta tulosaineistosta testataan Grubbsin tai Hampelin testillä.

#### *Cochranin testi*

Cochranin testi testaa toistokokeista osallistujien tulosten sisäistä hajontaa eli onko osallistujan tulosten sisäinen hajonta poikkeavan suuri [6]. Osallistujat numeroidaan 1, 2, ..., p ja toistoista hajonnat numeroidaan  $s_1, s_2, \dots, s_p$ . Testisuure on

$$C = \frac{s_{\max}^2}{\sum_{i=1}^p s_i^2}, \text{ missä}$$

$s_i$  = rinnakkaistulosten keskihajonta

$s_{\max}$  = suurin rinnakkaistulosten keskihajonta

$p$  = tulossarjojen lukumäärä

Cochranin testi tehdään, jos tulosaineistossa on rinnakkaisia tuloksia vähintään 3 osallistujalla.

#### *Grubbsin testi*

Grubbsin testissä testataan joko yhden (suurimman tai pienimmän, Grubbs) tuloksen poikkeavuutta kerrallaan tai kahden (suurimman tai pienimmän, Grubbs2) tuloksen poikkeavuutta kerrallaan. Testissä lasketaan arvot minimi- ja maksimitulokselle. Grubbsin testissä testisuure  $G$  on suurempi luvuista minimitulokselle  $G = (\bar{x} - x_{\min})/s$  ja maksimitulokselle  $G = (\bar{x} - x_{\max})/s$ , jossa  $\bar{x}$  on tulosaineiston keskiarvo,  $x_{\min}$  on pienin tulosarvo,  $x_{\max}$  on suurin tulosarvo ja  $s$  on keskihajonta. Grubbs2 -testissä testisuure  $G$  saadaan kun verrataan koko aineiston varianssia siihen, joka saadaan kuin kaksi äärimmäistä (pienintä tai suurinta) arvoa poistetaan. Tulos on harha-arvo, jos  $G$  on suurempi kuin 5 % merkitsevyystasoa vastaava kriittinen arvo. Harha-arvon poistamisen jälkeen voidaan Grubbsin

testi suorittaa uudestaan jäljelle jäävälle aineistolle kunnes harha-arvoja ei enää havaita, kuitenkin niin, että testin jälkeen jää vähintään kolme kelvollista arvoa [6].

### *Hampelin testi*

Hampelin testi perustuu mediaanin ja yksittäisen tuloksen itseisarvoon. Testissä lasketaan tulosten  $x_1, x_2, \dots, x_p$  mediaani  $x_{med}$  (arvo, jonka molemmiin puolin on 50 % tuloksista) sekä erotukset  $d_i = |x_{med} - x_i|$ . Lasketaan lukujen  $d_i$  mediaani eli ns. MAD (Median Absolute Deviation). Tulos  $x_i$  on harha-arvo, jos  $d_i > 5,06 \times MAD$  [12].

Harha-arvotestejä tulkittaessa otetaan huomioon asetettu tavoitehajonta ( $s_{pt}$ ). Harha-arvotesti tehdään, jos tulosaineistossa on vähintään 7 tulosta.

### *Robusti laskenta*

Myös robustissa laskennassa robustista keskiarvosta paljon poikkeavia tuloksia voidaan poistaa ennen lopullista käsittelyä (kts. kohta 8, [5]).

## **3 Homogeenisuustestaus**

Homogeenisuustestauksessa otetaan 4–15 (noin 10 % koko määrästä) näytepulloa valmistetusta näytesarjasta ja niistä määritetään vähintään yksi testisuure.

Testaustulokset käsitellään ensin varianssianalyysillä (ANOVA) silloin, kun kustakin näytteestä tehdään vähintään kaksi rinnakkaisanalyysiä. Tuloksista päätellään edelleen F-testin avulla, onko eri näytepulloissa todettavissa testisuureen pitoisuudessa merkitseviä eroja [5, 7].

## **4 Keskiarvo**

Tulosten keskiarvo lasketaan kaavasta:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \text{ missä}$$

$\bar{x}$  = tulosten keskiarvo

$x_i$  = yksittäinen tulos

$n$  = tulosten lukumäärä.

## **5 Keskihajonta**

Keskihajonta on tulosten hajonnan mitta keskiarvon ympärillä, joka lasketaan kaavasta:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \text{ missä}$$

$s$  = keskihajonta

$x_i$  = yksittäinen tulos

$\bar{x}$  = tulosten keskiarvo

$n$  = tulosten lukumäärä

Keskihajonta voidaan ilmoittaa myös prosenttina (suhteellinen keskihajonta).

## 6 Mediaani

Mediaani on sarjan suuruusjärjestykseen asetettujen tulosten keskimäinen arvo ( $n$  on pariton) tai kahden keskimäisen arvon keskiarvo ( $n$  on parillinen).

## 7 Normaalisuuden tarkastelu

Tulosaineiston normalisuutta tarkastellaan Kolmogorov-Smirnovin testillä, jossa tuloksista  $x_1, x_2, \dots, x_p$  muodostetaan empiirinen kertymä havainnon suuruuden  $x$  funktiona: lasketaan niiden havaintojen  $x_i$  lukumäärä, jotka ovat pienempiä kuin  $x$  ja normeerataan jakamalla havaintojen kokonaismäärällä  $p$ . Näin saatua kertymää verrataan normaalijakauman kertymäfunktioon (lasketaan näiden erotuksen maksimi, jota verrataan ao. testisuureen jakaumaan).

## 8 Robusti keskiarvo ja -hajonta

Robustia keskiarvoa käytetään yleisesti pätevyyskokeiden vertailuarvona ja sitä suositellaan myös kansainvälisissä ohjeissa [5, 7]. Periaatteessa poikkeavien tulosten vaikutus on vähäisempi robustia keskiarvoa laskettaessa kuin keskiarvoa laskettaessa.

Robustissa laskennassa tulosaineistosta poikkeavia tuloksia ei yleensä hylätä harharvoina, vaan niiden vaikutusta vähennetään painottamalla niitä uudelleen ja muuntamalla niitä. Käytäntö on kuitenkin osoittanut, että robustista keskiarvosta paljon poikkeavat tulokset (esim. tulokset, jotka poikkeavat tulosaineistosta enemmän kuin  $5 \times$  tulosaineiston  $s_{rob}$  tai yli 50 % sen robustista keskiarvosta) vaikuttavat myös robustiin keskiarvoon [7]. Jos vaikutusta havaitaan, tällaiset arvot poistetaan aineistosta manuaalisesti ennen lopullista robustilaskentaa.

Lähtöarvona robustilaskennassa pidetään mediaania ja painotuskriteerinä mediaanin ja yksittäisen tuloksen erotusta. Muuntamista tehdään tiettyjen kriteerien perusteella. Robustin keskiarvon ja -hajonnan laskeminen tehdään standardin ISO 13528 algoritmin A mukaan seuraavasti [5]:

Suuruusjärjestyksessä olevista tuloksista ( $x_1, x_2, x_i, \dots, x_p$ ) lasketaan ensimmäinen robusti keskiarvo ja -keskihajonta  $x^*$  ja  $s^*$

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

$s^*$  =  $1,483 \times$  mediaanin ja yksittäisten tuloksen erotuksista  $|x_i - x^*|$  laskettu keskihajonta ( $i = 1, 2, \dots, p$ )

Keskiarvo  $x^*$  lasketaan uudelleen muokaten tuloksia, jotka poikkeavat keskiarvosta enemmän kuin arvo  $\varphi = 1,5 \times s^*$ . Jokaiselle tulokselle  $x_i$  ( $i = 1, 2, \dots, p$ ) lasketaan uusi arvo:

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

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

$$x^* = \sum_{i=1}^p x_i^* / p$$

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

Lopullisen robustin keskiarvon ( $x_{rob}$ ) ja robustin keskihajonnan ( $s_{rob}$ ) saamiseksi robustia keskiarvoa ja -hajontaa  $x^*$  ja  $s^*$  voidaan muuntaa niin kauan, kunnes esim. robustin keskiarvon ja -hajonnan kolmas merkitsevä numero ei enää muutu.

## 9 Säilyvyytestaus

Säilyvyytestaus tehdään määryksille, joissa näytteiden pitoisuudet saattavat muuttua mm. kuljetuksen aikana (esim. pH,  $N_{NH_4}$ , klorofylli *a*). Näytteitä säilytetään kylmässä ja huoneen lämpötilassa kuljetuspäivän ajan. Molemmissa lämpötiloissa säilytetyistä näytteistä määritetään haluttu testisuure. Tulosten eron tulisi olla pienempi kuin  $0,3 \times$  tavoitehajonta [5, 7]:

$$D = |c_{20}^{\circ} - c_4^{\circ}| < 0,3 \times s_{pt}, \text{ missä}$$

$c_{20}^{\circ}$  = näytteen pitoisuus lämpötilassa 20 °C säilytyksen jälkeen

$c_4^{\circ}$  = näytteen pitoisuus lämpötilassa 4 °C säilytyksen jälkeen

$s_{pt}$  = arvioinnissa käytetty tavoitehajonta.

## 10 Vertailuarvon epävarmuus ja luotettavuus

Pitoisuuden karakterisointiin liittyvä epävarmuuden arviointi riippuu vertailuarvon määrittämistavasta. Käytettäessä testinäytteenä varmennettua vertailumateriaalia saadaan vertailuarvon epävarmuus suoraan vertailumateriaalin sertifikaatista. Synteettisen näytteen teoreettisen pitoisuuden epävarmuus lasketaan näytteen eri valmistusvaiheista johtuvien epävarmuustekijöiden avulla ensisijaisesti GUM laskentaa hyödyntäen. Synteettisen näytteen pitoisuuden epävarmuus arvioidaan tulosaineiston robustin keskihajonnan avulla, jos vertailuarvona on käytetty sopimusarvoa. Jos vertailuarvona käytetään tulosaineiston keskiarvoa, epävarmuus arvioidaan keskihajonnan avulla.

Kun vertailuarvo arvioidaan osanottajien tulosten perusteella, sen epävarmuus voidaan arvioida seuraavilla tavoilla.

Keskiarvon keskivirheenä, kun vertailuarvo on laskettu tulosten keskiarvona. Tällöin vertailuarvoon liittyvä laajennettu epävarmuus  $U_{pt}$  lasketaan keskiarvon keskivirheenä 95 % luottamusvälillä seuraavan yhtälön mukaan [5]:

$$U_{pt} = 2 \cdot s / \sqrt{n}, \text{ missä}$$

$s$  = tulosaineiston keskihajonta ja  $n$  = tulosten lukumäärä.

Käytettäessä tulosten robustia keskiarvoa vertailuarvona laajennettu epävarmuus lasketaan robustin keskihajonnan avulla 95 % luottamusvälillä seuraavan yhtälön mukaan [5]:

$$U_{pt} = 2 \cdot 1,25 \cdot s_{rob} / \sqrt{n}, \text{ missä}$$

$s_{rob}$  = robusti keskihajonta ja  $n$  = tulosten lukumäärä.

Vertailuarvon standardiepävarmuuden  $u_{pt}$  tulisi täyttää seuraava ehto pätevyyden arvioinnissa asetettuun hajonnan tavoitearvoon ( $s_{pt}$ ) verrattuna [7]:

$$u_{pt}/s_{pt} \leq 0,3$$

Jos edellä esitetty ehto toteutuu, vertailuarvo on luotettava. Jos  $0,3 < u_{pt}/s_{pt} \leq 1$ , missä  $0,3 < 1 < 0,7$  (1 voidaan asettaa myös pätevyyskohtaisesti), ilmoitetaan, että vertailuarvoon liittyy suuri epävarmuus. Jos  $u_{pt}/s_{pt} > 1$ , z-arvoja ei ilmoiteta [5, 7].

Kun vertailuarvona käytetään metrologisesti jäljitettävää määrittystulosta (mm. ID-ICP-MS) vertailuarvon standardiepävarmuutena voidaan käyttää määrittelyn standardiepävarmuutta (GUM laskettu).

## 11 z-arvo ja sen tulkinta sekä tavoitehajonnan luotettavuus

Tulokselle lasketaan z-arvo seuraavasti [4]:

$$z = \frac{(x_i - x_{pt})}{s_{pt}}, \text{ missä}$$

$x_i$  on yksittäisen osallistujan tulos,  $x_{pt}$  on vertailuarvo (keskiarvo tai teoreettinen arvo) ja  $s_{pt}$  on tulosten arvioinnissa asetettu tavoitehajonta.

z-arvon perusteella arvioidaan osallistujan suoriutumista pätevyyskokeessa.

Osallistujan tulosta voidaan pitää [4]:

- hyväksyttävänä, jos  $|z| \leq 2$
- kyseenalaisena, jos  $2 < |z| < 3$
- ei-hyväksyttävänä, jos  $|z| \geq 3$ .

z-arvojen tulostuksesta esitetään esimerkki liitteessä 3.

Tavoitehajonnan ja samalla z-arvon luotettavuus arvioidaan vertaamalla tulosaineiston hajontaa asetettuun tavoitehajontaan. Kriteerinä pidetään, että tulosaineistosta laskettu  $s$  ( $s_x$  tai  $s_{rob}$ ) on pienempi kuin  $1,2 \times$  asetettu tavoitehajonta, esim.  $s_{rob} < 1,2 \times s_{pt}$ . Tällöin voidaan laskettuja z-arvoja pitää luotettavina [7].

## 12 zeta-arvo ja sen tulkinta

Alustavassa tulosraportissa osallistujille toimitetaan zeta-arvot niille tuloksille, joille on ilmoitettu mittausepävarmuus 95 %:n luottamusvälillä ( $k = 2$ ) [4].

$$\text{zeta} = (x_i - x_{pt}) / \sqrt{u_i^2 + u_{pt}^2}, \text{ missä}$$

- $x_i$  = yksittäisen osallistujan tulos
- $x_{pt}$  = vertailuarvo (the assigned value)
- $u_i$  = yksittäisen osallistujan tuloksen mittausepävarmuus
- $u_{pt}$  = vertailuarvon standardiepävarmuus

Tuloksen zeta-arvo kuvaa, miten kaukana tulos on vertailuarvosta suhteessa tuloksen mittausepävarmuuteen. Jos osallistujan ilmoittama mittausepävarmuus on realistinen, z-arvo ja zeta-arvot ovat lähellä toisiaan. Ero ei ole myöskään suuri, jos erotus  $x_i - x_{pt}$  on pieni, jolloin osallistujan tulos on lähellä vertailuarvoa. Osallistujan pätevyyttä ei arvioida zeta-arvon perusteella, mutta osallistuja voi hyödyntää sitä määrittelyn mittausepävarmuutta arvioidessaan.

z ja zeta-arvojen tulosten tulkinta:

z-arvo	zeta-arvo	Suosittelava toimenpide
Hyväksyttävä	Hyväksyttävä	Ei toimenpiteitä; tulos on hyvä!
Hyväksyttävä	Ei hyväksyttävä	Osallistujan kokonaismittausepävarmuus on mahdollisesti pieni, mutta pätevyyskoekohtaiset vaatimukset täyttyvät.
Ei hyväksyttävä	Hyväksyttävä	Osallistujan tulos on hyväksyttävissä osallistujan mittausepävarmuuteen verrattaessa, mutta pätevyyskoekohtaiset vaatimukset eivät täyty. Osallistujan tulisi arvioida onko kokonaisepävarmuus liian suuri asiakkaan epävarmuusvaatimuksen suhteen.
Ei hyväksyttävä	Ei hyväksyttävä	Tulos ei ole hyväksyttävä ja poikkeaman syy tulisi selvittää.

### 13 D%- ja E<sub>n</sub>-arvot

Osallistujien menestymistä voidaan arvioida D%-arvolla etenkin, jos testisuureella on vähäisesti tuloksia. Käytettäessä D%-arvoja (*'Difference'*) tulosten arviointiin lasketaan osallistujan tuloksen ja vertailuarvon erotus. Jos asetettua vertailuarvoa pidetään testisuureen määrän referenssiarvona, D% voidaan tulkita osallistujan tuloksen mittausvirheeksi.

$$D_i\% = \frac{100(x_i - x_{pt})}{x_{pt}}\%, \text{ missä}$$

$x_i$  = yksittäisen osallistujan tulos,  $x_{pt}$  = vertailuarvo

D%-arvojen arviointi voidaan tehdä esim. suhteuttaen tulokset annettuihin laatusuosituksiin suhteuttaen tai numeerisina arviointeina.

Osallistujien tuloksia voidaan arvioida myös käyttäen E<sub>n</sub>-arvoja. Jos osallistujia on testisuureella vähäisesti ( $n < 6$ ), harkitaan E<sub>n</sub>-arvon käyttöä, jos testisuureelle on asetettu vertailuarvo epävarmuuksineen.

E<sub>n</sub>-arvojen (*'Error, normalized'*) avulla voidaan arvioida osallistujien tulosten ja vertailuarvon välistä eroa huomioiden tulosten ja vertailuarvon laajennetut epävarmuudet (Liite 7).

E<sub>n</sub>-arvo lasketaan kaavalla:

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

$x_i$  = yksittäisen osallistujan tulos,  $x_{pt}$  = vertailuarvo,  $U_i$  = yksittäisen osallistujan tuloksen laajennettu mittausepävarmuus ja  $U_{pt}$  = vertailuarvon laajennettu epävarmuus.

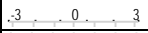








$E_n$ -arvojen tulkinnassa arvot  $-1,0 < E_n < 1,0$  kuvaavat hyväksyttävää tulosta, mikäli mittausepävarmuudet ovat realistisella tasolla. Arvot  $E_n \geq 1,0$  tai  $E_n \leq -1,0$  kuvaavat mittausepävarmuuden uudelleen arvioinnin tai menetelmän uudelleen validoinnin tarvetta



### LIITE 3. OSALLISTUJAKOHTAINEN TULOSTE

Pätevyyskokeen tulosten yhteydessä raportoidaan osallistujakohtainen tuloste, missä osallistujan tulosten ja niistä laskettujen z-arvojen lisäksi esitetään tärkeimmät tilastollisesti lasketut parametrit seuraavan esimerkin mukaisesti:

#### Esimerkki osallistujakohtaisesta tulostaulukosta ja z-arvon laskemisesta

Participant 5												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s <sub>pt</sub> %	Participant's result	Md	Mean	s	s%	n (stat)
N-NH <sub>4</sub>	µg/l	B2N		1.322	73.3	15	80.6	73.3	74.1	3.9	5.3	26
N-NO <sub>2</sub> +NO <sub>3</sub>	µg/l	B2N		0.844	154	10	161	153	153	5.4	3.5	25
N <sub>tot</sub>	µg/l	B2N		0.590	452	15	472	451	451	25.7	5.7	26
pH		B2H		-0.934	7.97	2.5	7.88	7.99	7.98	0.1	1.1	30
P-PO <sub>4</sub>	µg/l	B2P		-0.500	21.6	10	21.1	21.7	21.5	0.8	3.5	24
P-PO <sub>4</sub> -diss	µg/l	B2P		0.256	21.1	10	21.4	21.2	21.0	1.1	5.4	21
P <sub>tot</sub>	µg/l	B2P		-1.602	26.6	10	24.5	26.4	26.6	2.0	7.7	24
P <sub>tot</sub> -diss	µg/l	B2P		-2.056	25.2	10	22.6	25.0	25.2	1.9	7.6	19

missä,

Measurand	Testisuure (määritettävä alkuaine tai yhdiste)
z score	z-arvolle laskettu arvo (hyväksyttävä tulos: $-2 \leq z \leq 2$ )
Assigned value	Vertailuarvo
2 × s <sub>pt</sub> %	Arvioinnissa käytetty tavoitehajonta 95 %:n luottamusvälillä (z-arvoa laskettaessa käytetään arvoa $2 \times s_{pt} \% / 2$ )
Participant's result	Osallistujan tulos (osallistujan tulosten keskiarvo, jos raportoitu rinnakkaistulokset <sup>1)</sup> )
Md	Mediaani
Mean	Keskiarvo
s	Tulosten keskihajonta (absoluuttinen)
s%	Tulosten keskihajonta (suhteellinen)
n (stat)	tilastollinen osallistujatulosten lukumäärä (selvät poikkeamat poistettu)

<sup>1)</sup> Pätevyyden arvioinnissa käytettävä z-arvo lasketaan osallistujan ilmoittamasta tarkasta arvosta. Tulostaulukossa näkyvä osallistujan tulos voi poiketa keskiarvolaskennasta tai raportilla näytettävien desimaalien lukumäärän johdosta laboratorion raportoimasta tarkasta arvosta.

#### z-arvo:

Yllä olevassa esimerkissä näytteen B2N N<sub>tot</sub>-pitoisuuden vertailuarvo oli 452 µg/l (= x<sub>pt</sub>) ja arvioinnissa käytetty tavoitehajonta 15 % (2×s<sub>pt</sub> %, 95 %:n luottamusvälillä), joten s<sub>pt</sub> = 7,5 % vertailuarvosta.

Osallistujan 5 tulos (x<sub>i</sub>) oli 472 µg/l.

$$z = (x_i - x_{pt}) / s_{pt} = (472 - 452) / (0,075 \times 452) = 0,590.$$