

VESI- JA YMPÄRISTÖHALLITUKSEN MONISTESARJA

Nro 357

JÄTEVESIPUHDISTAMOLIETTEIDEN
RASKASMETALLIEN VERTAILUTUTKIMUS
1991

Anneli Joutti

VESI- JA YMPÄRISTÖHALLITUKSEN MONISTESARJA

Nro 357

JÄTEVESIPUHDISTAMOLIETTEIDEN
RASKASMETALLIEN VERTAILUTUTKIMUS
1991

Anneli Joutti

Vesi- ja ympäristöhallitus
Helsinki 1992

Julkaisua saa vesi- ja ympäristöhallituksen teknillisestä tutkimustoimistosta

Tekijä on vastuussa julkaisun sisällöstä eikä siihen voida vedota vesi- ja ympäristöhallituksen virallisena kannanottona.

ISBN 951-47-5560-X

ISSN 0783-3288

Painopaikka: Vesi- ja ympäristöhallituksen monistamo
Helsinki 1992

Julkaisija
Vesi- ja ympäristöhallitus

Julkaisun päivämäärä
28.2.1992

Tekijä(t) (toimielimestä: nimi, puheenjohtaja, sihteeri)
Anneli Joutti

Julkaisun nimi
Jätevesipuhdistamolietteiden raskasmetallien vertailututkimus

Julkaisun laji
Vertailututkimus

Toimeksiantaja

Toimielimen asettamispvm

Julkaisun osat

Tiivistelmä

Julkaisu sisältää yhteenvedon vuonna 1991 puhdistamolietteitä analysoiville laboratorioille järjestetystä laboratorioiden välisestä vertailututkimuksesta. Vertailtavina olivat kadmiumin, kromin, kuparin, lyijyn, nikkelin, sinkin ja elohopean määritykset.

Asiasanat (avainsanat)

Lieteanalyysit
Metallianalyysit
Laboratorioiden välinen vertailukoe

Muut tiedot

Sarjan nimi ja numero
Vesi- ja ympäristöhallituksen
monistesarja nro 357

ISBN

951-47-5560-X

ISSN

0783-3288

Kokonaissivumäärä
75

Kieli
Suomi

Hinta

Luottamuksellisuus
Julkinen

Jakaja
Vesi- ja ympäristöhallitus,
teknillinen tutkimustoimisto,
maa- ja jätelaboratorio, p. 5089434

Kustantaja
Vesi- ja ympäristöhallitus

SISÄLLYS

1 JOHDANTO	7
2 TOTEUTUS	7
2.1 Osallistuneet laboratoriot	7
2.2 Vertailulietenäytteet	7
2.3 Analyysimenetelmät	8
2.4 Tulosten käsittely	8
3 TULOKSET	9
3.1 Kadmium	9
3.2 Kromi	9
3.3 Kupari	9
3.4 Lyijy	9
3.5 Nikkeli	9
3.6 Sinkki	10
3.7 Elohopea	10
3.8 Arseeni ja seleeni	10
4 YHTEENVETO	10
5 VIITTEET	11
6 LIITTEET	16
Liite 1. Vertailututkimukseen osallistuneet laboratoriot	16
Liite 2. Laboratorioiden ilmoittamat analyysimenetelmät	17
Liite 3. Tuloksissa esiintyviä käsitteitä	19
Liitteet 4-31 ja kuvat 1-28. Tulokset	

1 JOHDANTO

Jäteveden puhdistamolla syntyvä puhdistamoliete sisältää runsaasti orgaanista ainesta ja kasviravinteita. Lietteen hyödyntämisaste on hyvä verrattuna muihin jätelajeihin: puolet lietteestä on hyödynnetty maataloudessa ja neljännes viher-rakentamisessa. Puhdistamolietteet sisältävät myös haitallisia aineita kuten raskasmetalleja ja orgaanisia epäpuhtauksia (Levinen 1990).

Puhdistamolietteen maatalouskäytön aiheuttamat ympäristövaarat on tiedostettu ja lietteiden laatuvaatimuksia on tiukennettu. Uusissa viranomaisohjeissa on rajoitettu seitsemän raskasmetallin: kadmiumin, kromin, kuparin, nikkelin, lyijyn, sinkin ja elohopean pitoisuuksia puhdistamolietteessä. Keskeisin riskitekijä on kadmium. Uudet ohjeet metallipitoisuuksista ovat tiukat, joten pienetkin erot määritystuloksissa saattavat ratkaista kelpaako liete viljelykäyttöön. Lietteiden metallipitoisuuksia on useissa laboratorioissa määritetty jo pitkään, mutta määritystulosten luotettavuutta ei tunneta. Laboratorioiden välisissä tuloksissa on havaittu poikkeavuutta.

Toukokuussa 1991 järjestettiin puhdistamolietteiden raskasmetalleja koskeva vertailututkimus analytiikkaerojen kartoittamiseksi. Tutkimus kuuluu osana puhdis-tamolietteiden haitta-aineiden analytiikan kehittämissuunnitelmaan. Vertailututkimuk-seen osallistui kaksikymmentä lietettä analysoivaa laboratorioita. Vertailtavana olivat kadmiumin, kromin, kuparin, nikkelin, lyijyn, sinkin ja elohopean määritykset.

2 TOTEUTUS

2.1 Osallistuneet laboratoriot

Vertailututkimukseen ilmoittautui 22 laboratorioita, joihin kuului valtion tutkimus-laitoksia, kunnallisia ja yksityisiä laboratorioita (liite 1). Vertailunäytteet toimitettiin kaikille ilmoittautuneille laboratorioille, joista 20 lähetti tulokset määrä-ajassa.

2.2 Vertailulietenäytteet

Raskasmetallien määrittämistä varten laboratorioille toimitettiin kaksi kansainvälistä referenssilietenäytettä (näytteet 1 ja 3). Maahantuoja ei pystynyt toimittamaan riittävästi referenssinäytteitä, joten osalle laboratorioista lähetettiin vain toinen näyte. Referenssinäytteiden 1 ja 3 tunnetut teoreettiset metallipitoisuudet on esitetty tulosten yhteenvedotaulukossa (taulukko 1).

Lisäksi kaikille laboratorioille toimitettiin kaksi kotimaista lietenäytettä (näyte 2 "Viikki" ja näyte 4 "Munkkisaari").

Kukin lietenäyte sisälsi 4-5 grammaa homogenoitua, kuivattua lietettä.

2.3 Analyysimenetelmät

Laboratorio tutki vertailunäytteet käyttämällään menetelmällä, josta pyydettiin tarkka kuvaus (liite 2).

2.3.1 Esikäsittely: metallien uutto

Ennen metallimääritystä lietenäytteestä uutetaan metallit happokäsittelyssä kuumentuen (märkäpoltto), jolloin orgaaninen aines hajoaa. Happona käytetään yleensä typpihappoa. Lähes kaikki vertailututkimukseen osallistuneet laboratoriot (18 laboratoriota) käyttivät SFS-standardin (SFS 3044 ja SFS 3045) mukaista typpihappomärkäpolttoa tai sen sovellusta. Märkäpolttoa voidaan tehostaa käyttämällä mikroaaltouunitekniikkaa (laboratorio 18).

Orgaanisen aineksen hajottamiseen käytetään typpihapon ohella myös muita happoseoksia esimerkiksi kuningasvettä (typpihapon ja kloorivetyhapon seos). Kaksi vertailututkimukseen osallistunutta laboratoriota (numerot 3 ja 20) käytti lietenäytteen märkäpolttoon kuningasvesikäsittelyä.

2.3.2 Metallimääritykset

Märkäpoltettu näyte suodatetaan tai sentrifugoidaan ja määritystä jatketaan nestefaasissa. Metallien pitoisuusmääritykset on tehty pääasiassa atomiabsorptio-spektrometrisesti (AAS) pitoisuudesta riippuen joko liekkimenetelmällä (SFS 3044, 3047 ja 5071) tai grafiittiuunimenetelmällä (SFS 5074 ja 5502). Kaksi laboratoriota käytti plasmaemissiotekniikkaa (ICP tai DCP) (liite 2).

Elohopea määritettiin AAS-kylmähöyrymenetelmällä tai hydridimenetelmällä. Arseenin määrittäminen tehtiin suoralla grafiittiuunimäärityksellä, hydridimenetelmällä tai spektrofotometrisesti (SFS 5044). Seleenin määrittämisessä käytettiin ICP-massaspektrometriä (liite 2).

Laboratoriot valmistivat jokaisesta lietenäytteestä kaksi esikäsiteltyä näytettä, joista molemmista tehtiin kaksi rinnakkaismääritystä. Jokaisesta lietenäytteestä pyydettiin ilmoittamaan neljä tulosta neljän merkitsevän numeron tarkkuudella (mg/kg kuiva-ainetta).

2.4 Tulosten käsittely

Tulosten käsittelyssä noudatettiin SFS-ISO-standardia 5725.

Ennen tulosten tilastollista käsittelyä poistettiin ne tulokset, joissa rinnakkais-tulosten erotukset olivat huomattavan suuria (Cochranin varianssitesti). Lisäksi poistettiin ne tulokset, jotka poikkesivat merkittävästi keskiarvosta (Dixonin hylkäämistesti). Jäljelle jääneistä tuloksista laskettiin näytekohtaisesti laboratorion sisäinen hajonta s_w , laboratorioden välinen hajonta s_b ja kokonaisuuden hajonta s_{tot} (taulukko 1, liite 3). Tuloksissa on esitetty myös hajontojen vaihtelukertoimet (CV_w , CV_b ja CV_{tot} , %), määrityksen tehneiden laboratorioden lukumäärä (N_{tot}) ja

tilastolliseen käsittelyyn mukaanotettujen laboratoriodien lukumäärä (N_{til}).

Tuloksista piirrettiin näytekohtaisesti graafiset kuvaajat, joissa on esitetty laboratoriotulosten keskiarvo, teoreettinen pitoisuus ja hyväksyttävyyssrajat. Hyväksyttävyyssrajoihin vaikuttaa metallipitoisuus, määrittämisen vaikeusaste, näytetyyppi, näytteen säilyvyys jne.

3 TULOKSET

3.1 Kadmium (liitteet 4-7, kuvat 1-4)

Laboratorioiden välinen hajonta riippuu selvästi näytteiden pitoisuuksista. Näytteissä 1, 2 ja 4 joissa kadmiumpitoisuudet olivat alle 4 mg/kg laboratoriodien välinen hajonta oli 22-27%. Näytteessä 3, jonka kadmiumpitoisuus oli 18 mg/kg, laboratoriodien välinen hajonta oli 10%.

Kadmiumia on määritetty sekä liekkimenetelmällä että grafiittiuunimenetelmällä. Liekkimenetelmä (laboratoriot 14, 15, 16, 17, 19, 20 ja 21) antaa grafiittiuunimenetelmään verrattuna suurempia tuloksia. Grafiittiuunimenetelmä antaa liekkimenetelmää paremmin pienissä metallipitoisuuksissa teoreettista arvoa lähellä olevia tuloksia.

3.2 Kromi (liitteet 8-11, kuvat 5-8)

Koska kromipitoisuudet olivat korkeita, näytteet on analysoitu pääasiassa liekkimenetelmällä. Osa laboratorioista käytti asetyleeni-typpioksiduuliliekkiä, joka antaa hieman suurempia tuloksia ja vähentää nikkelin ja raudan aiheuttamaa häiriötä. Kaksi laboratoriota (6 ja 10) käytti grafiittiuunimenetelmää. Laboratorio 4 käytti ICP- ja laboratorio 7 DCP-tekniikkaa. Laboratorioiden välinen hajonta (15-31%) oli korkea riippumatta käytetystä menetelmästä.

3.3 Kupari (liitteet 12-15, kuvat 9-12)

Kuparin määrittämiseen käytettiin liekkimenetelmää, koska kuparin pitoisuudet ovat korkeita. Laboratorioiden väliset hajonnat olivat pieniä (4-5%). Laboratorioiden saama keskiarvo vastasi hyvin kuparin teoreettista pitoisuutta näytteissä 1 ja 3.

3.4 Lyijy (liitteet 16-19, kuvat 13-16)

Lyijypitoisuuksien määrittämiseen käytettiin liekkimenetelmää. Laboratorioiden välinen hajonta oli 7-17% riippuen lyijypitoisuudesta. Laboratorioiden saamat keskiarvot olivat samat kuin lyijyn teoreettiset pitoisuudet näytteissä 1 ja 3.

3.5 Nikkeli (liitteet 20-23, kuvat 17-20)

Nikkelin määrittämisessä laboratoriodien väliset hajonnat (9-24%) riippuivat selvästi pitoisuudesta. Suurin hajonta saadaan pienimmällä pitoisuudella (19,5 mg/kg).

3.6 Sinkki (liitteet 24-27, kuvat 21-24)

Liekkimenetelmällä määritetyissä näytteissä laboratorioiden välinen vaihtelu oli melko vähäinen (5-9%), koska sinkkipitoisuudet olivat korkeita (800-3100 mg/kg).

3.7 Elohopea (liitteet 28-31, kuvat 25-28)

Elohopea määritettiin yleensä kylmähöyrymenetelmällä. Laboratorioiden välinen hajonta oli suuri (31-36%), kun pitoisuudet olivat pieniä (1,4-2,7 mg/kg). Elohopeapitoisuuden kasvaessa 8,8 mg/kg:aan hajonta pienenee hieman, 22%:een.

3.8 Arseni ja seleeni

Arsenimäärityksen teki kolme laboratoriota, seleenimäärityksen teki vain yksi laboratorio.

Arsenia oli määritetty useilla menetelmillä. Arseni osoittautui vaikeaksi analysoitavaksi, koska tulokset poikkesivat erittäin paljon toisistaan. Esimerkiksi näytteessä 1 arsenipitoisuudet vaihtelivat 3,3-10,8 mg/kg (teoreettinen pitoisuus 6,7 mg/kg). Koska määritysten lukumäärä oli vähäinen, ei tuloksia ole käsitelty tilastollisesti.

ICP-MS-tekniikalla määritetyt seleenipitoisuudet olivat melko lähellä teoreettisia pitoisuuksia (näytteet 1 ja 3).

4 YHTEENVETO

Vertailututkimukseen osallistui 20 lietteiden raskasmetalleja määrittävää laboratoriota. Kaikki laboratoriot määrittivät lietenäytteestä kadmiumin, kromin, kuparin, lyijyn, nikkelin ja sinkin. 13 laboratoriota määritti elohopean, kolme arsenin ja yksi seleenin.

Lietteen esikäsittelymenetelmä, typpihappo- tai kuningasvesiuutto, ei juuri vaikuta metallimääritysten tuloksiin. Kuningasvesiuuttoa käytti vain kaksi laboratoriota. Näistä uuttomenetelmistä SFS-standardin mukainen typpihappouutto on yksinkertaisempi ja työturvallisuuden kannalta suositeltavampi.

Laboratorioiden tulosten välinen hajonta riippui kaikkien metallien määrittämisessä näytteiden pitoisuudesta siten, että pitoisuuden kasvaessa hajonta pieneni. Lietteessä suurina pitoisuuksina esiintyvien kuparin, lyijyn ja sinkin määrittämisessä laboratorioiden välinen hajonta on pieni (alle 10%). Nikkelin määrittämisessä laboratorioiden välinen hajonta oli yleensä alle 20%, kadmiumin ja kromin määrittämisessä 10-30% ja elohopean 22-36%.

Tässä vertailukokeessa käytetyt kansainväliset vertailunäytteet (näytteet 1 ja 3) oli valmistanut BCR (Community Bureau of Reference). BCR:n järjestämässä kansainvälisessä laboratorioiden välisessä vertailukokeessa samoista lietenäytteistä

saadut tulokset olivat lähellä tässä kokeessa saatuja arvoja. Samoin Yhdysvalloissa New Jerseyssä tehdyssä puhdistamolietteiden vertailututkimuksessa laboratorioden välinen vaihtelu oli eri metalleilla samaa suuruusluokkaa kuin tässä tutkimuksessa (Katz ja Jenniss 1986).

Ongelmallisia ovat elohopea ja kadmium, jotka ovat toksisia jo pieninä pitoisuuksina. Kun kadmiumia oli tutkimuksen lietenäytteissä 2,2-3,7 mg/kg, laboratorioden välinen hajonta oli 22-27%. Uusien viranomaisohjeiden mukaan 1.6.1991 jälkeen maanviljelyyn on voitu käyttää lietettä, jonka kadmiumpitoisuus on pienempi kuin 3 mg/kg kuiva-ainetta. Edelleen 1.1.1995 jälkeen pitoisuusraja on 1,5 mg/kg. On ilmeistä, että pienten kadmiumpitoisuuksien määritykset eivät ole riittävän vertailukelpoisia eri laboratorioden välillä eikä näin tiukkoja rajoja pystytä luotettavasti valvomaan.

Jotta alhaisten metallipitoisuuksien vertailtavuus paranisi, tulisi laboratorioden tehostaa sisäistä laadunvalvontaansa. Jokaisen määrityskerran yhteydessä on määritettävä kontrollinäytteitä, jotka ovat analysoitavan lietenäytteen pitoisuusalueella. Kontrollinäytteiden mittaustulosten luotettavuutta seurataan valvontakortein ja tilastollisin menetelmin.

Julkisen valvonnan alaisia vesilaboratorioita on jo pitkään valvottu säännöllisillä vertailututkimuksilla. Samanlaista säännöllistä valvontaa tarvitsevat myös maa- ja lietenäytteitä analysoivat laboratoriot.

5 VIITTEET

Katz, S.A. & Jenniss, S.W. 1986. Determination of some macronutrients and micronutrients and some toxic elements in sewage sludges. Julk.: R.A. Conway (toim.) Hazardous and Industrial Solid Waste Testing and Disposal, Sixth Volume, ASTM STP 933. American Society for Testing and Materials, Philadelphia. S. 273-292.

Levinen, R. 1990. Puhdistamolietteen viljelykäytön edellytykset. Vesi- ja ympäristöhallituksen julkaisuja A 52. 165s.

Puhdistamolietetyöryhmän mietintö, 1990. Ympäristöministeriö, ympäristönsuojeluosasto, työryhmän mietintö 53. 37s.

Suomen Standardoimisliitto, 1980. SFS 3044. Veden, lietteen ja sedimentin metallipitoisuudet. Määritys atomiabsorptiospektrometrisesti liekkimenetelmällä. Yleisiä periaatteita ja ohjeita.

Suomen Standardoimisliitto, 1982. SFS 3045. Veden, lietteen ja sedimentin metallipitoisuudet. Määritys atomiabsorptiospektrometrisesti liekkimenetelmällä. Nesteutto.

Suomen Standardoimisliitto, 1980. SFS 3047. Veden, lietteen ja sedimentin

metallipitoisuudet. Määrittäminen atomiabsorptiospektrometrisesti liekkimenetelmällä. Erityisohjeita kadmiumille, koboltille, kuparille, lyijylle, nikkelille, raudalle ja sinkille.

Suomen Standardoimisliitto, 1988. SFS-ISO 5025. Testausmenetelmien täsmällisyys. Toistettavuuden ja uusittavuuden määrittäminen laboratorioiden välisissä kokeissa.

Suomen Standardoimisliitto, 1984. SFS 5044. Veden kokonaisarseenin määrittäminen. Spektrofotometrinen menetelmä.

Suomen Standardoimisliitto, 1989. SFS 5071. Veden, lietteen ja sedimentin metallipitoisuudet. Määrittäminen atomiabsorptiospektrometrisesti liekkimenetelmällä. Erityisohjeita kromille.

Suomen Standardoimisliitto, 1990. SFS 5074. Veden, lietteen ja sedimentin metallipitoisuudet. Määrittäminen atomiabsorptiospektrometrisesti liekittömällä menetelmällä. Atomisointi grafiittiuunissa. Yleisiä periaatteita ja ohjeita.

Suomen Standardoimisliitto, 1990. SFS 5075. Vesitutkimukset. Biologisen materiaalin metallipitoisuudet. Määrittäminen atomiabsorptiospektrometrisesti. Hajotus.

Suomen Standardoimisliitto, 1990. SFS 5502. Veden, lietteen ja sedimentin metallipitoisuudet. Määrittäminen atomiabsorptiospektrometrisesti liekittömällä menetelmällä. Atomisointi grafiittiuunissa. Erityisohjeita alumiinille, kadmiumille, koboltille, kromille, kuparille, lyijylle, mangaanille, nikkelille ja raudalle.

Suomen Standardoimisliitto, 1990. SFS 5503. Vesitutkimukset. Näytteenotto luonnonvesistä pienten metallipitoisuuksien määrittämistä varten.

VEKESTA-VYH, 1988. Standardiehdotus 1988-05. Elohopean määrittäminen atomiabsorptiospektrofotometrillä. Kylmähöyrymenetelmä. Hajotus typpihapolla.

TAULUKKO 1. Yhteenveto vertailunäytetutkimuksista

Määrittäminen	Näyte	Teor. pitoisuus	Keski-arvo	Keskihajonnat			Vaihtelukertoimet			Laboratoriot	
				S _w	S _b	S _{tot}	CV _w %	CV _b %	CV _{tot} %	N _{tot}	N _{lit}
Kadmium (Cd) mg/kg, ka	1	3,41	4,05	0,17	0,88	0,89	4,1	21,7	22,1	16	15
	2		3,71	0,23	1,00	1,03	6,2	27,0	27,7	19	19
	3	18,0	17,75	0,43	1,84	1,89	2,4	10,4	10,6	13	13
	4		2,16	0,098	0,48	0,49	4,5	22,3	22,8	19	17
Kromi (Cr) mg/kg, ka	1	485,4	474,0	10,3	70,6	71,4	2,2	14,9	15,1	16	15
	2		202,9	5,98	62,2	62,5	3,0	30,6	30,8	19	18
	3		64,30	1,95	11,5	11,6	3,0	17,8	18,1	13	12
	4		36,59	1,29	9,31	9,40	3,5	25,4	25,7	19	16
Kupari (Cu) mg/kg, ka	1	713,0	714,4	11,7	28,8	31,1	1,6	4,0	4,4	17	15
	2		381,8	5,34	19,1	19,9	1,4	5,0	5,2	20	19
	3	429,0	419,8	7,06	18,6	19,9	1,7	4,4	4,7	14	13
	4		302,0	5,46	13,3	14,4	1,8	4,4	4,8	20	18
Lyijy (Pb) mg/kg, ka	1	495,0	491,6	11,2	39,2	40,8	2,3	8,0	8,3	17	16
	2		131,4	4,12	8,90	9,81	3,1	6,8	7,5	20	20
	3	349,0	348,5	9,40	27,5	29,0	2,7	7,9	8,3	14	14
	4		81,81	4,28	11,6	12,3	5,2	14,1	15,1	20	19

TAULUKKO 1. Yhteenveto vertailunäytetutkimuksista

Määrittys	Näyte	Teor. pitoisuus	Keski-arvo	Keskiahjonnat			Vaihtelukertoimet			Laboratoriot	
				S _w	S _b	S _{tot}	CV _w %	CV _b %	CV _{tot} %	N _{tot}	N _{lit}
Seleenin ¹ (Se) mg/kg, ka	1	2,3	2,70							1	
	2		3,34							1	
	3	3,3	4,07							1	
	4										

¹ Arseenille ja seleenille on laskettu ainoastaan tulosten keskiarvot määritysten vähäisen lukumäärän johdosta.

LIITE 1: Vertailututkimukseen osallistuneet laboratoriot

Espeen kaupungin jätevesilaboratorio
Geologian tutkimuskeskus, Väli-Suomen kemian laboratorio, Kuopio
Helsingin kaupungin vesi- ja viemärlaitos, tutkimustoimisto
Insinööritoimisto Paavo Ristola Oy
Jyväskylän yliopiston ympäristöntutkimuskeskus
Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry
Lahden kaupungin elintarvikelaboratorio
Maa ja Vesi Oy
Maatalouden tutkimuskeskus, maantutkimusosasto
Mikkelin seudun kttkl, elintarvike- ja ympäristölaboratorio
Oulun vesi- ja ympäristöpiiri
Pohjanmaan tutkimuspalvelu
Pohjois-Suomen Vesitutkimustoimisto
Suunnittelukeskus Oy, ympäristölaboratorio
Tampereen kaupungin viemärlaitoksen laboratorio
Vaasan kaupungin maanviljelys- ja kauppakemiallinen laboratorio
Vantaan kaupungin elintarvike- ja ympäristölaboratorio
Valtion maatalouskemian laitos, hivenainelaboratorio
Oy Vesi-Hydro Ab
Vesi- ja ympäristöhallitus, tutkimuslaboratorio

LIITE 2: Laboratorioiden ilmoittamat analyysimenetelmät

Lab.	Metalli	Esikäsittely- ja määrittäminen
3	Cd, Cu, Cr, Pb, Ni, Zn	Kuningasvesiuutto (BCR-ohje 146), AAS
4	Cu, Zn, Cr	Uutto (SFS 3044), ICP-AES
	Cd, Pb, Ni	Uutto (SFS 3044), AAS-grafiittiuuni
	Hg	AAS (FIA + amalgam system)
5	Cu, Ni, Zn, Pb	Uutto (SFS 3044), AAS-liekki (SFS 3047)
6	Cd, Cr, Pb, Ni	Uutto (SFS 5075), AAS-grafiittiuuni (SFS 5502)
	Zn, Cu, Ni	Uutto (SFS 5075 tai SFS 3044), AAS-liekki (SFS 3047)
7	Cd, Cu, Cr, Pb, Ni, Zn	Märkäpoltto, DCP-plasma
	Hg	AAS-kylmähöyrymenetelmä (VTT:n elintarvikelaboratorion menetelmä nro 85)
8	Cd, Cu, Cr, Pb, Ni, Zn	Uutto (SFS), AAS
	Hg	Uutto (SFS), AAS
9	Cd	AAS-grafiittiuuni (SFS 5074, SFS 5502)
	Cu, Cr, Pb, Ni, Zn	AAS-liekki (SFS 3044, SFS 3047 ja SFS 5071)
10	Cu, Zn	Uutto (SFS 3044), AAS-liekki (SFS 3047)
	Cd, Pb, Ni	Uutto (SFS 3044), AAS-liekki (SFS 3047) tai AAS-grafiittiuuni (SFS 5074)
	Cr	Uutto (SFS 3044), AAS-grafiittiuuni (SFS 5071)
	Hg	Uutto (SFS 3044), kylmähöyrytislaukimenetelmällä
	As	Märkäpoltto (Standard Methods for Water and Wastewater Examination, 15. painos), määrittäminen (SFS 5044)
11	Cd, Cu, Cr, Pb, Ni, Zn	SFS 3044, SFS 3047, SFS 5071, SFS 5074, SFS 5502
12	Cd	Märkäpoltto typpihapolla, AAS-grafiittiuuni
	Cu, Cr, Pb, Ni, Zn	Märkäpoltto typpihapolla, AAS-liekki
	As	Märkäpoltto typpihapolla, VGA-76 kaasunkehityksyksikkö
13	Cd, Cu, Cr, Pb, Ni, Zn	Uutto (SFS 3044), AAS

Lab.	Metalli	Esikäsitely- ja määrittymenetelmä
14	Cd, Cu, Cr, Pb, Ni, Zn	Uutto (SFS 3044), AAS-liekki
	Hg	Typpihappo-rikkihappo (1:3)-märkäpoltto, AAS-kylmähöyrymenetelmä
15	Cd, Cu, Cr, Pb, Ni, Zn	Uutto (SFS 3044), AAS-liekki
	Hg	Typpihappo-perkloorihappo-rikkihappo (3:1:1)-märkäpoltto, AAS-kylmähöyrymenetelmä (SFS 5229)
16	Cd, Cu, Cr, Pb, Ni, Zn	Uutto (SFS 3044), AAS-liekki (SFS 3047, 5071)
	Hg	Uutto (SFS 3044), AAS-kylmähöyrymenetelmä (INSTA VH 93)
17	Cd, Cu, Cr, Pb, Ni, Zn	Uutto (SFS 3044), AAS-liekki (SFS 3047)
	Hg	Uutto (SFS 3044), AAS-kylmähöyrymenetelmä (INSTA VH 93, 1986)
18	Cd, Cu, Cr, Pb, Ni, Zn	Typpihappomärkäpoltto mikroaaltouunissa, AAS-liekki ja AAS-grafiittiuni
19	Cd, Cu, Cr, Pb, Ni, Zn	Uutto (SFS 3044, SFS 5074), AAS-liekki (SFS 3047) ja AAS-grafiittiuni (SFS 5502)
	Hg	AAS-kylmähöyrymenetelmä
20	Cd, Cu, Cr, Pb, Ni, Zn	Kuningasvesiuutto, AAS-liekki
	As	Kuningasvesiuutto, AAS-grafiittiuni
	Se	Typpihappouutto, ICP-MS
	Hg	Typpihappouutto, hydridimenetelmä
21	Cd, Cu, Cr, Pb, Ni, Zn	SFS 3047
22	Cd	Uutto (SFS 3044), AAS-liekki (SFS 3047) ja AAS-grafiittiuni (SFS 5502)
	Cu, Cr, Pb, Ni, Zn	Uutto (SFS 3044), AAS-liekki (SFS 3047, SFS 5071)
	Hg	AAS-kylmähöyrymenetelmä (VTT:n elintarvikelaboratorion menetelmä nro 85, 1980)

LIITE 3: Tuloksissa esiintyviä käsitteitä

N_{tot}	Laboratorioiden kokonaislukumäärä
N_{uil}	Tilastollisess käsittelyssä mukana olleiden laboratorioiden lukumäärä
E	Excluded - jätetty pois käsittelystä
M	Missing - Tulos puuttuu
L	Below detection limit - tulos < määrittäysraja
C	Failed Cochran's test - tulos hylätty Cochranin testin perusteella
D	Failed Dixon's test - tulos hylätty Dixonin testin perusteella

Grand mean value - keskiarvo

Theoretical concentration - teoreettinen pitoisuus

Total number of observations - havaintojen kokonaislukumäärä

Standard deviation - keskihajonta

Coefficient of variance (%) - vaihtelukerroin (%)

Within cell - laboratorion sisäinen hajonta tai vaihtelukerroin

Between cells - laboratorioiden välinen hajonta tai vaihtelukerroin

Total - kokonaishajonta tai vaihtelukerroin

LIITTEET 4-31 JA KUVAT 1-28

TULOKSET METALLIMÄÄRITYKSISTÄ

(The table content is extremely faint and illegible due to low contrast and scan quality. It appears to be a multi-column table with several rows of data.)

LIITE 4. KADMIUM (mg/kg), NÄYTE 1

Evaluation of intercalibration results (iso 5725)
(uniform level precision experiment)

Data file: Cd.dat

Inter-laboratory experiment liete/1991.
Cd analysis

Data for level 1
Units: mg/kg

Theoretical concentration = 3.410

Laboratory	1	2	3	4	S.D.	Mean	n
003	3.600	3.500	3.700	4.100	0.263	3.725	4
004	4.000	3.810	4.020	3.760	0.132	3.898	4
005		M	M	M			
006	3.100	4.680	3.950	2.980			4
007	4.840	5.140	5.360	5.180	0.216	5.130	4
008	3.710	3.370	3.440	3.580	0.151	3.525	4
009	3.510	3.440	3.310	3.400	0.083	3.415	4
010	3.650	3.600	3.680	3.620	0.035	3.638	4
011	4.100	4.130	3.890	4.050	0.107	4.043	4
012	3.050	M	3.470	M	0.297	3.260	2
013	5.070	4.750	M	M	0.226	4.910	2
014	4.800	5.000	5.000	5.000	0.100	4.950	4
015	2.820	2.630	2.730	2.940	0.132	2.780	4
016		M	M	M			
017		M	M	M			
018	3.270	3.270	3.100	3.210	0.080	3.213	4
019	3.480	3.320	4.040	3.920	0.345	3.690	4
020	4.700	4.600	4.500	4.500	0.096	4.575	4
021	6.000	6.000	6.000	6.000	0.000	6.000	4
022		M	M	M			

Explanation of symbols:

E: Excluded, M: Missing, L: Below detection limit,

C: Failed Cochran's test, D: Failed Dixon's test

Number of laboratories taking part in the experiment = 20

Number of laboratories with valid data = 15

Theoretical concentration = 3.410

Grand mean value = 4.048

Total number of observations = 56

Standard deviation Coefficient of variance (%)

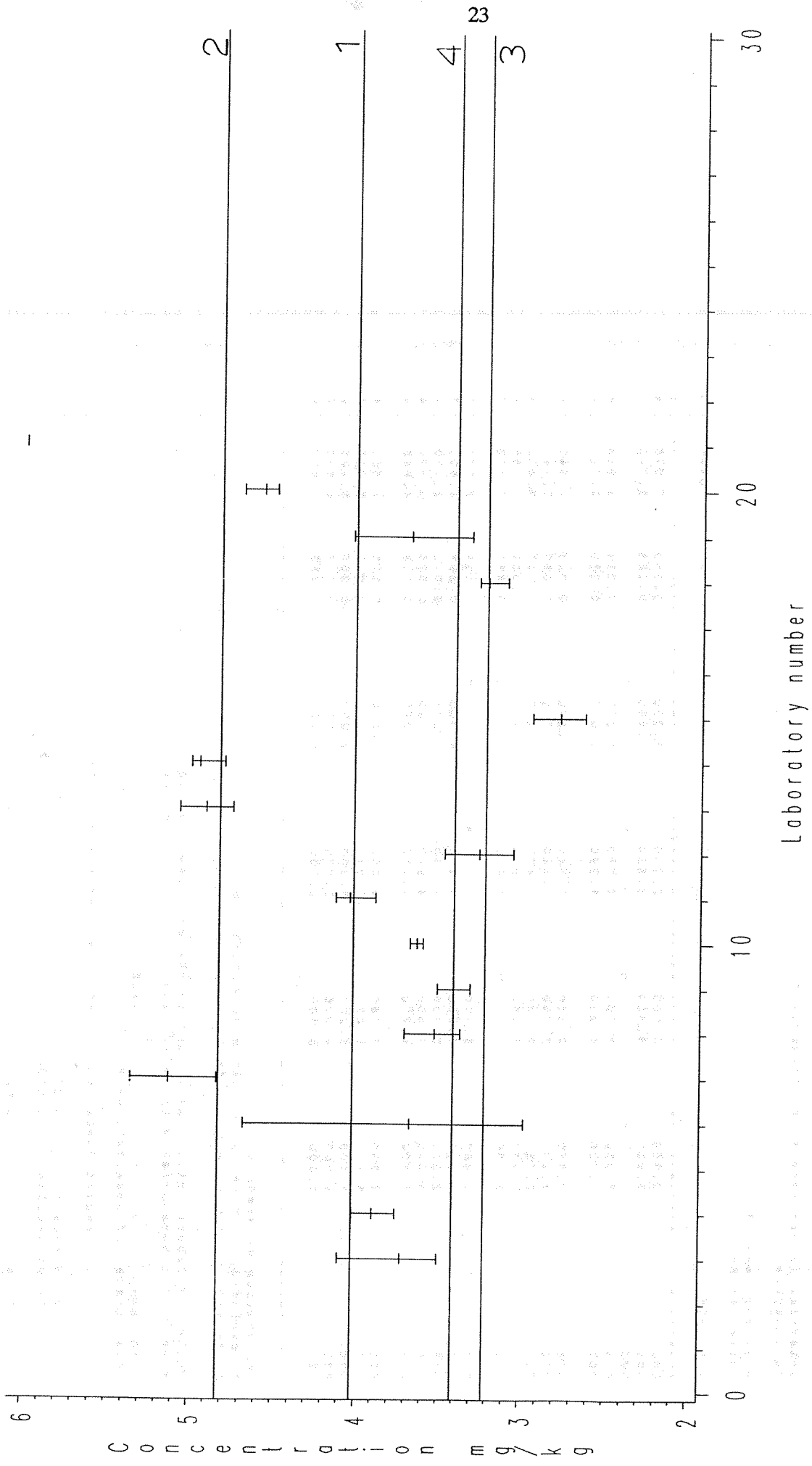
Within-cell 0.168 4.140

Between-cells 0.878 21.704

Total 0.894 22.095

Inter-laboratory experiment liete/1991
Cd analysis
level 1

KUVA 1.



1 : grand mean (xmean)
2/3 : xmean/-0.2/xmean
4 : expected value (lhcnc)

LIITE 5. KADMIUM (mg/kg), NÄYTE 2

Evaluation of intercalibration results (iso 5725)
(uniform level precision experiment)

Data file: Cd.dat

Inter-laboratory experiment liite/1991
Cd analysis

Data for level 2
Units: mg/kg

Laboratory	1	2	3	4	S.D.	Mean	n
003	2.900	3.000	3.200	3.200	0.150	3.075	4
004	3.930	3.810	3.630	3.600	0.156	3.743	4
005		M	M	M			
006	3.950	3.700	4.080	4.200	0.214	3.983	4
007	3.720	4.240	3.790	4.040	0.239	3.947	4
008	2.560	2.480	2.540	2.580	0.043	2.540	4
009	2.780	2.790	2.640	2.750	0.069	2.740	4
010	2.510	2.480	2.470	2.490	0.017	2.488	4
011	4.220	4.160	4.090	4.110	0.058	4.145	4
012	2.090	M	3.010	M	0.651	2.550	2
013	3.480	3.220	M	M	0.184	3.350	2
014	4.960	4.560	4.490	4.000	0.394	4.503	4
015	2.190	2.290	2.340	2.290	0.071	2.290	4
016	3.650	3.660	3.510	3.540	0.076	3.590	4
017	4.800	4.900	4.790	4.890	0.058	4.845	4
018	2.760	2.760	2.560	2.560	0.115	2.660	4
019	5.110	5.020	5.050	5.000	0.048	5.045	4
020	4.100	4.200	3.800	3.800	0.206	3.975	4
021	4.000	4.000	5.000	5.000	0.577	4.500	4
022	5.900	5.900	6.100	5.500	0.252	5.850	4

Explanation of symbols:

E: Excluded, M: Missing, L: Below detection limit,
C: Failed Cochran's test, D: Failed Dixon's test

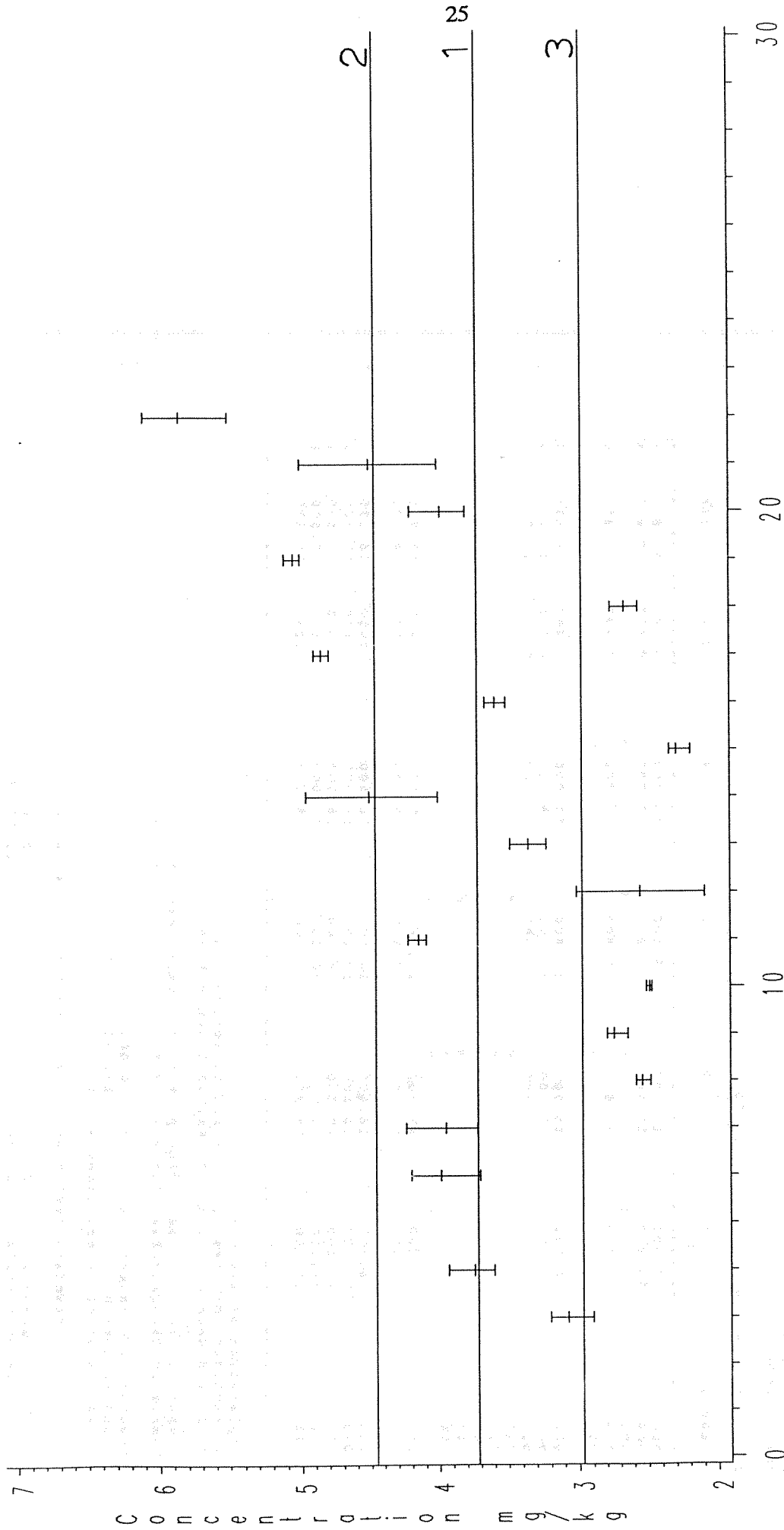
Number of laboratories taking part in the experiment = 20
Number of laboratories with valid data = 19

Grand mean value = 3.715
Total number of observations = 72

	Standard deviation	Coefficient of variance (%)
Within-cell	0.230	6.197
Between-cells	1.003	27.002
Total	1.029	27.704

Inter-laboratory experiment Liete/1991
Cd analysis
level 2

KUVA 2.



Laboratory number

1 : grand mean (xmean)
2/3 : xmean / -0.2 * xmean
4 : expected value (hconc)

17 JUN 91 / 14:51

LIITE 6. KADMIUM (mg/kg), NÄYTE 3

Evaluation of intercalibration results (ISO 5725)
(uniform level precision experiment)

Data file: Cd.dat

Inter-laboratory experiment liete/1991
Cd analysis

Data for level 3
Units: mg/kg

Theoretical concentration = 18.000

Laboratory	1	2	3	4	S.D.	Mean	n
003	15.600	15.400	16.000	16.400	0.443	15.850	4
004	20.800	21.100	20.800	20.000	0.472	20.675	4
005	M	M	M	M			
006	20.300	21.500	20.800	20.800	0.493	20.850	4
007	M	M	M	M			
008	16.000	16.300	16.800	17.000	0.457	16.525	4
009	15.200	15.300	15.400	15.000	0.171	15.225	4
010	17.600	17.500	17.800	17.900	0.183	17.700	4
011	M	M	M	M			
012	M	M	M	M			
013	M	M	M	M			
014	M	M	M	M			
015	M	M	M	M			
016	M	M	M	M			
017	17.200	17.900	17.000	17.000	0.427	17.275	4
	17.600	17.700	18.500	18.600	0.523	18.100	4
018	16.700	16.600	16.600	16.600	0.050	16.625	4
019	17.200	16.800	18.000	18.000	0.600	17.500	4
020	17.100	17.200	18.000	18.100	0.523	17.600	4
021	21.000	21.000	20.000	20.000	0.577	20.500	4
022	16.300	15.900	16.300	16.600	0.287	16.275	4

Explanation of symbols:

E: Excluded, M: Missing, L: Below detection limit,
C: Failed Cochran's test, D: Failed Dixon's test

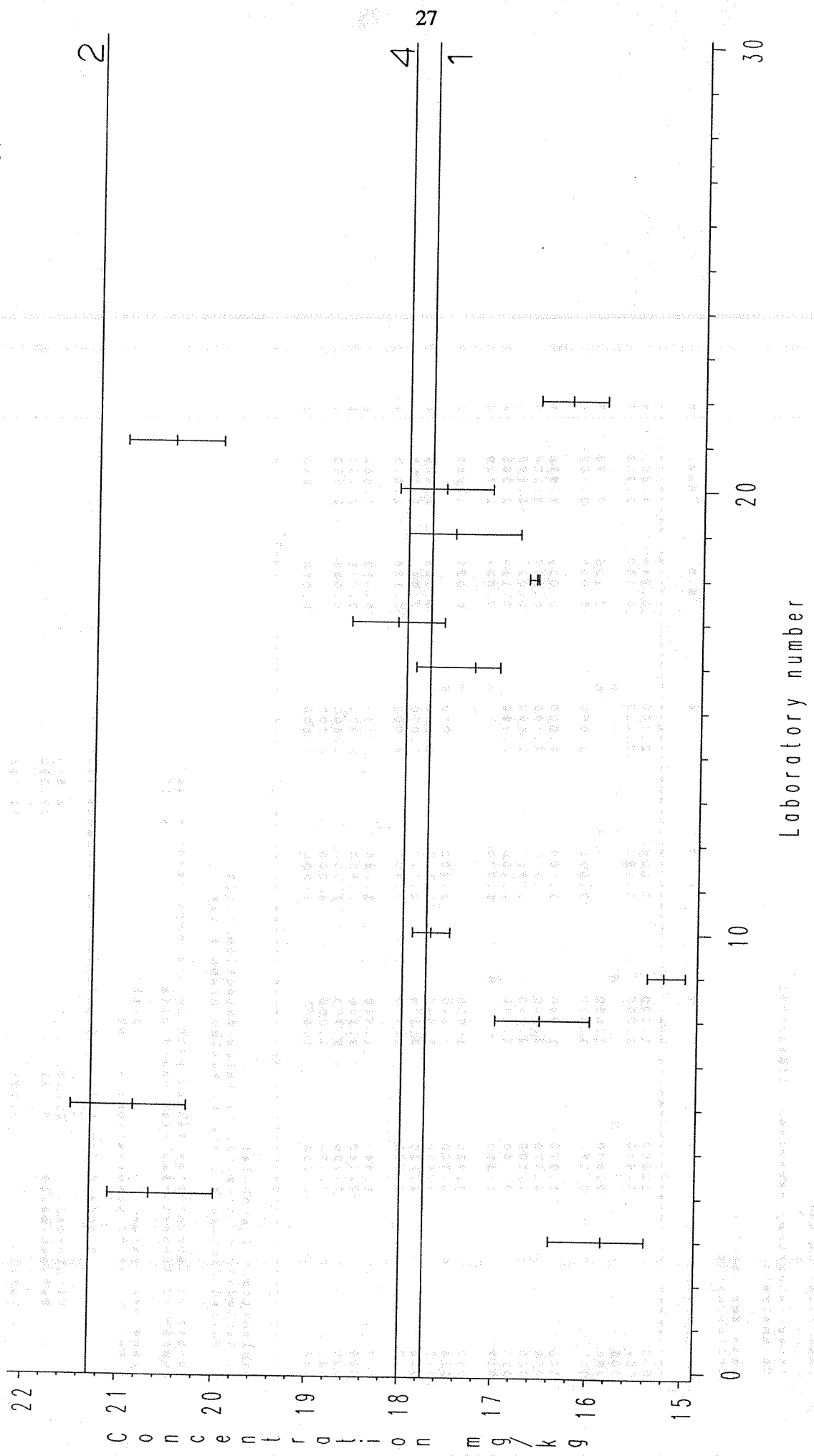
Number of laboratories taking part in the experiment = 20
Number of laboratories with valid data = 13

Theoretical concentration = 18.000
Grand mean value = 17.746
Total number of observations = 52

Standard deviation	Coefficient of variance (%)
Within-cell	0.433
Between-cells	1.838
Total	1.888
	2.442
	10.356
	10.640

Inter-laboratory experiment liete/1991
Cd analysis
level 3

KUVA 3.



1 : grand mean (xmean)
2/3 : xmean ± 0.2 * xmean
4 : expected value (lhcnc)

LIITE 7. KADMIUM (mg/kg), NÄYTE 4

Evaluation of intercalibration results (ISO 5725)
(uniform level precision experiment)

Data file: Cd.dat

Inter-laboratory experiment liete/1991
Cd analysis

Data for level 4
Units: mg/kg

Laboratory	1	2	3	4	S.D.	Mean	n
003	1.800	1.500	1.800	2.100	0.245	1.800	4
004	2.440	2.200	2.190	2.120	0.140	2.238	4
005		M	M	M			
006	2.500	2.650			0.106	2.575	2
007	3.170	3.130	3.070	3.050	0.055	3.105	4
008	1.970	1.940	2.000	2.000	0.029	1.978	4
009	2.270	2.240	2.210	2.190	0.035	2.228	4
010	2.000	2.040	1.960	1.990	0.033	1.998	4
011	2.160	2.170	2.400	2.330	0.119	2.265	4
012	1.350	M	1.270	M	0.057	1.310	2
013	1.920	1.950			0.021	1.935	2
014	C	3.390	3.200	M			
015	1.430	1.540	1.360	2.000	0.085	1.423	4
016	2.170	2.120	2.110	2.070	0.041	2.118	4
017	2.700	2.900	2.900	3.000	0.126	2.875	4
018	1.540	1.540	1.640	1.530	0.052	1.563	4
019	2.440	2.390	2.530	2.370	0.071	2.433	4
020	2.700	2.700	2.600	2.600	0.058	2.650	4
021	C	3.000	4.000	4.000			
022	1.900	1.800	1.900	1.800	0.058	1.850	4

Explanation of symbols:

E: Excluded, M: Missing, L: Below detection limit,
C: Failed Cochran's test, D: Failed Dixon's test

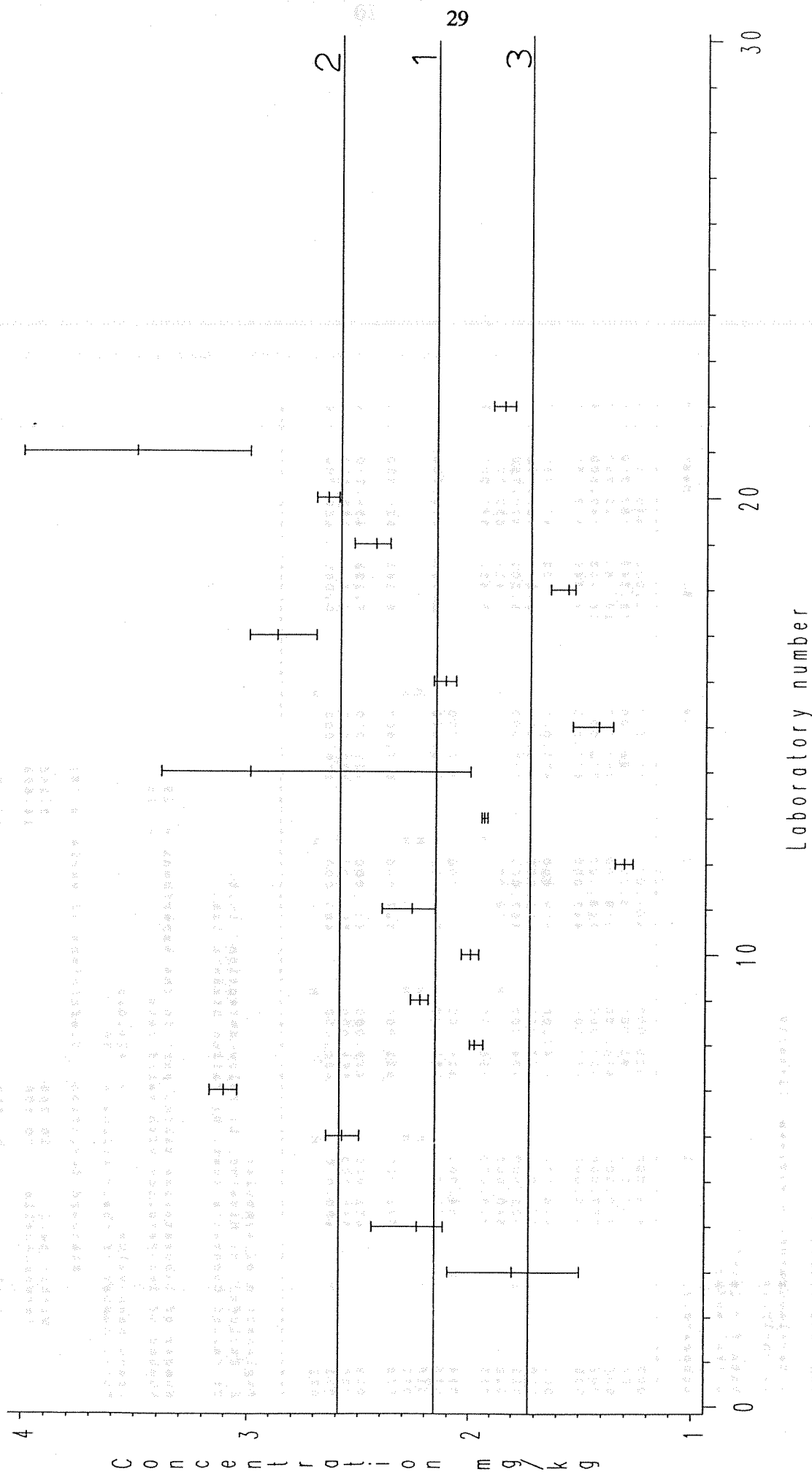
Number of laboratories taking part in the experiment = 20
Number of laboratories with valid data = 17

Grand mean value = 2.157
Total number of observations = 62

	Standard deviation	Coefficient of variance (%)
Within-cell	0.098	4.543
Between-cells	0.481	22.290
Total	0.491	22.748

Inter-laboratory experiment liete/1991
Cd analysis
level 4

KUVA 4.



1 : grand mean (xmean)
2/3 : xmeant/-0.2*xmean
4 : expected value (lthconc)

LIITE 8. KROMI (mg/kg), NÄYTE 1

Evaluation of intercalibration results (ISO 5725)
(uniform level precision experiment)

Data file: Cr.dat

Inter-laboratory experiment liets/1991
Cr analysis

Data for level 1
Units: mg/kg

Laboratory	1	2	3	4	S.D.	Mean	n
003	426.000	425.000	463.000	461.000	21.093	443.750	4
004	467.000	491.000	475.000	496.000	13.549	482.250	4
006	400.000	416.000	418.000	445.000	18.661	419.750	4
007	557.000	527.000	548.000	566.000	16.703	549.500	4
008	448.000	446.000	443.000	438.000	4.349	443.750	4
009	478.000	474.000	489.000	476.000	6.702	479.250	4
010	460.000	460.000	455.000	460.000	2.500	458.750	4
011	473.000	474.000	467.000	469.000	3.304	470.750	4
012	640.000		638.000		1.414	639.000	2
013	348.000	336.000			8.485	342.000	2
014	C	326.000	385.000	325.000			
015		351.000	351.000	346.000	2.708	350.000	4
016	M						
017	M						
018		521.000	527.000	512.000	6.185	520.250	4
019		451.000	449.000	460.000			
020		595.000	596.000	593.000	5.123	454.250	4
021		480.000	480.000	480.000	2.646	593.500	4
022	M			480.000	0.000	480.000	4

Explanation of symbols:

E: Excluded, M: Missing, L: Below detection limit,

C: Failed Cochran's test, D: Failed Dixon's test

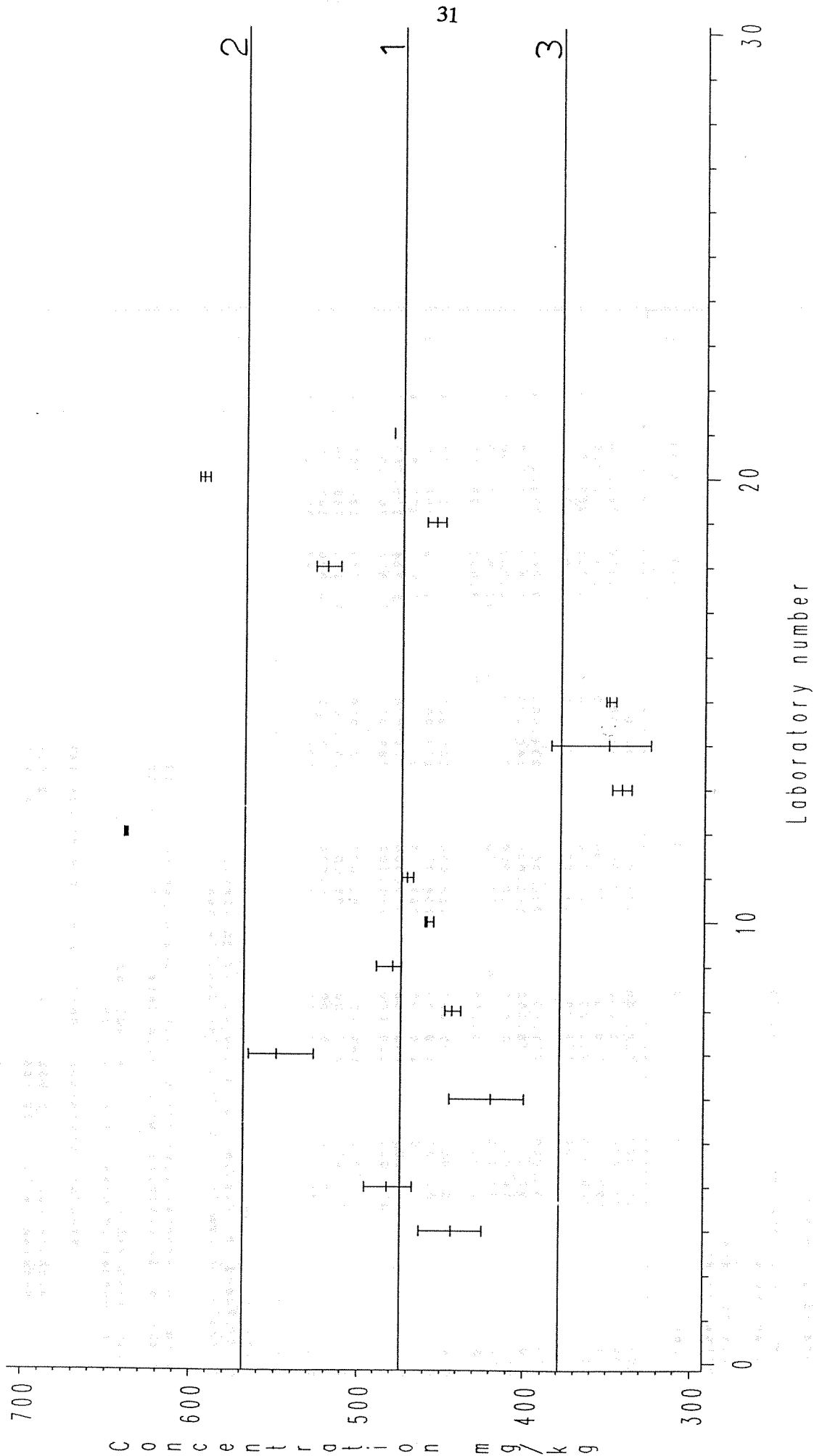
Number of laboratories taking part in the experiment = 19
Number of laboratories with valid data = 15

Grand mean value = 474.018
Total number of observations = 56

	Standard deviation	Coefficient of variance (%)
Within-cell	10.266	2.166
Between-cells	70.608	14.896
Total	71.350	15.052

Inter-laboratory experiment Liete/1991
Cr analysis
level 1

KUVA 5.



1 : grand mean (xmean)
2/3 : xmean ± 0.2 * xmean
4 : expected value (theconc)

LABORATORY REPORT

LIITE 9. KROMI (mg/kg), NÄYTE 2

Evaluation of intercalibration results (ISO 5725)
(uniform level precision experiment)

Data file: Cr.dat

Inter-laboratory experiment liete/1991
Cr analysis

Data for level 2

Units: mg/kg

Laboratory	1	2	3	4	S.D.	Mean	n
003	C	201.000	210.000	273.000	216.000		
004		241.000	241.000	241.000	241.000	1.500	4
006		190.000	190.000	195.000	193.000	2.449	4
007		260.000	262.000	272.000	271.000	6.131	4
008		134.000	123.000	137.000	134.000	6.164	4
009		230.000	231.000	234.000	234.000	2.062	4
010		190.000	188.000	191.000	188.000	1.500	4
011		214.000	211.000	210.000	211.000	1.732	4
012		320.000	M	294.000	M	18.385	2
013		124.000	129.000	M	M	3.536	2
014		121.000	107.000	118.000	103.000	8.617	4
015		108.000	110.000	106.000	109.000	1.708	4
016		280.000	275.000	283.000	277.000	3.500	4
017		178.000	180.000	173.000	174.000	3.304	4
018		310.000	310.000	291.000	289.000	11.576	4
019		187.000	186.000	184.000	179.000	3.559	4
020		273.000	277.000	255.000	257.000	11.121	4
021		135.000	135.000	135.000	135.000	0.000	4
022		209.000	212.000	204.000	204.000	3.948	4

Explanation of symbols:

E: Excluded, M: Missing, L: Below detection limit,
C: Failed Cochran's test, D: Failed Dixon's test

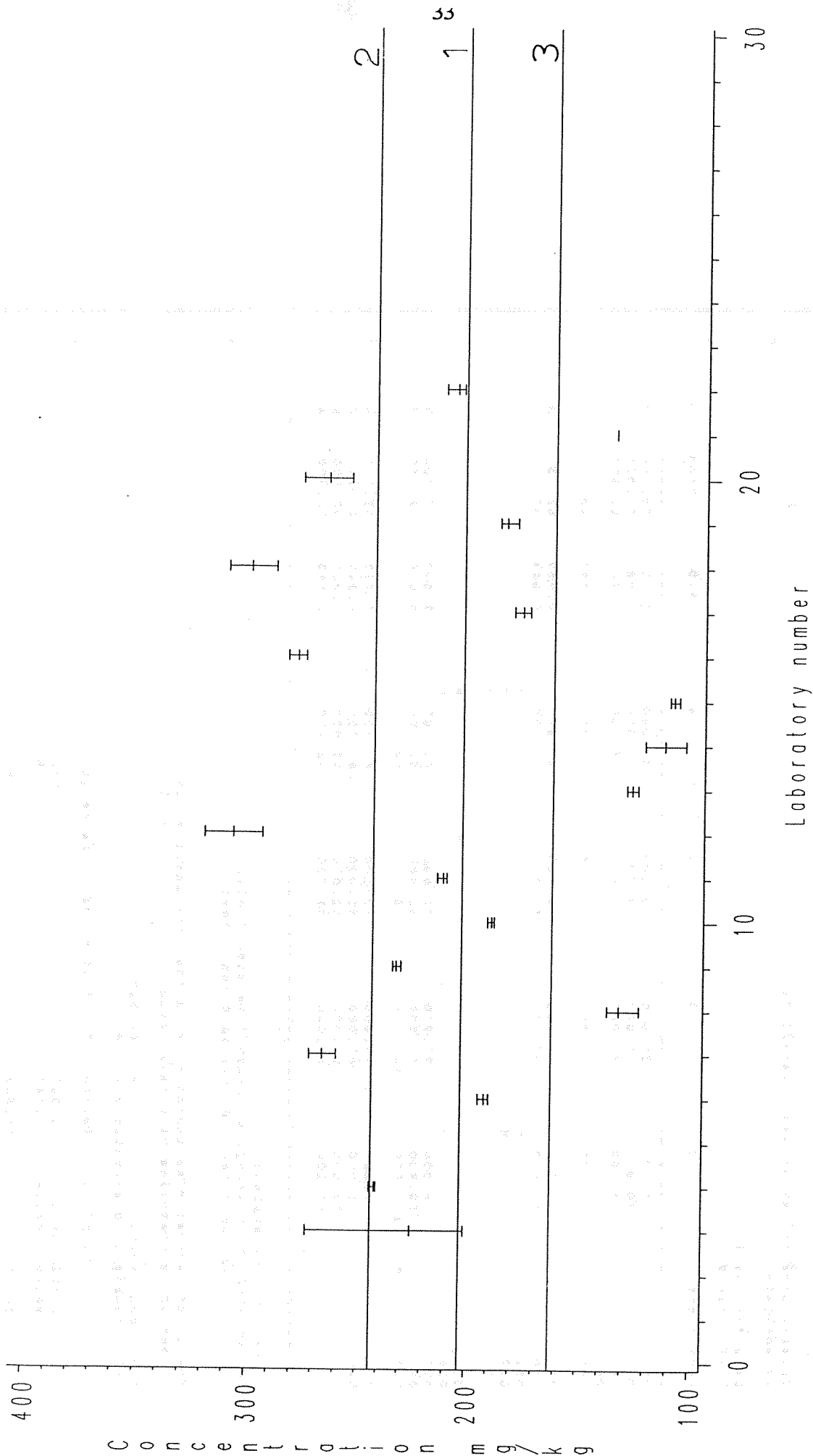
Number of laboratories taking part in the experiment = 19
Number of laboratories with valid data = 18

Grand mean value = 202.882
Total number of observations = 68

	Standard deviation	Coefficient of variance (%)
Within-cell	5.982	2.949
Between-cells	62.166	30.642
Total	62.453	30.783

Inter-laboratory experiment liete/1991
Cr analysis
level 2

KUVA 6.



1 : grand mean (xmean)
2/3 : xmean ± 0.2 * xmean
4 : expected value (theanc)

Makinen/lab
17 JUN 91/14:26

LIITE 10. KROMI (mg/kg), NÄYTE 3

Evaluation of intercalibration results (ISO 5725)
(uniform level precision experiment)

Data file: Cr.dat

Inter-laboratory experiment liite/1991
Cr analysis

Data for level 3
Units: mg/kg

Laboratory	1	2	3	4	S.D.	Mean	n
003	58.000	59.000	62.000	60.000	1.708	59.750	4
004	70.800	70.000	74.600	72.900	2.081	72.075	4
006	85.500	83.000	87.000	86.000	1.702	85.375	4
007	M	M	M	M			
008	41.600	40.700	39.800	40.600	0.737	40.675	4
009	61.900	63.900	63.900	62.900	0.957	63.150	4
010	64.000	63.000	63.500	62.000	0.854	63.125	4
011	M	M	M	M			
012	M	M	M	M			
013	M	M	M	M			
014	M	M	M	M			
015	M	M	M	M			
016	76.000	75.900	78.500	80.000	2.002	77.600	4
017	62.400	62.500	62.400	62.500	0.058	62.450	4
018	C	117.000	108.000	108.000			
019	67.600	73.400	70.100	66.300	3.127	69.350	4
020	61.000	61.000	68.000	69.000	4.349	64.750	4
021	52.000	52.000	52.000	52.000	0.000	52.000	4
022	61.100	60.800	61.900	62.200	0.658	61.500	4

Explanation of symbols:
E: Excluded, M: Missing, L: Below detection limit,
C: Failed Cochran's test, D: Failed Dixon's test

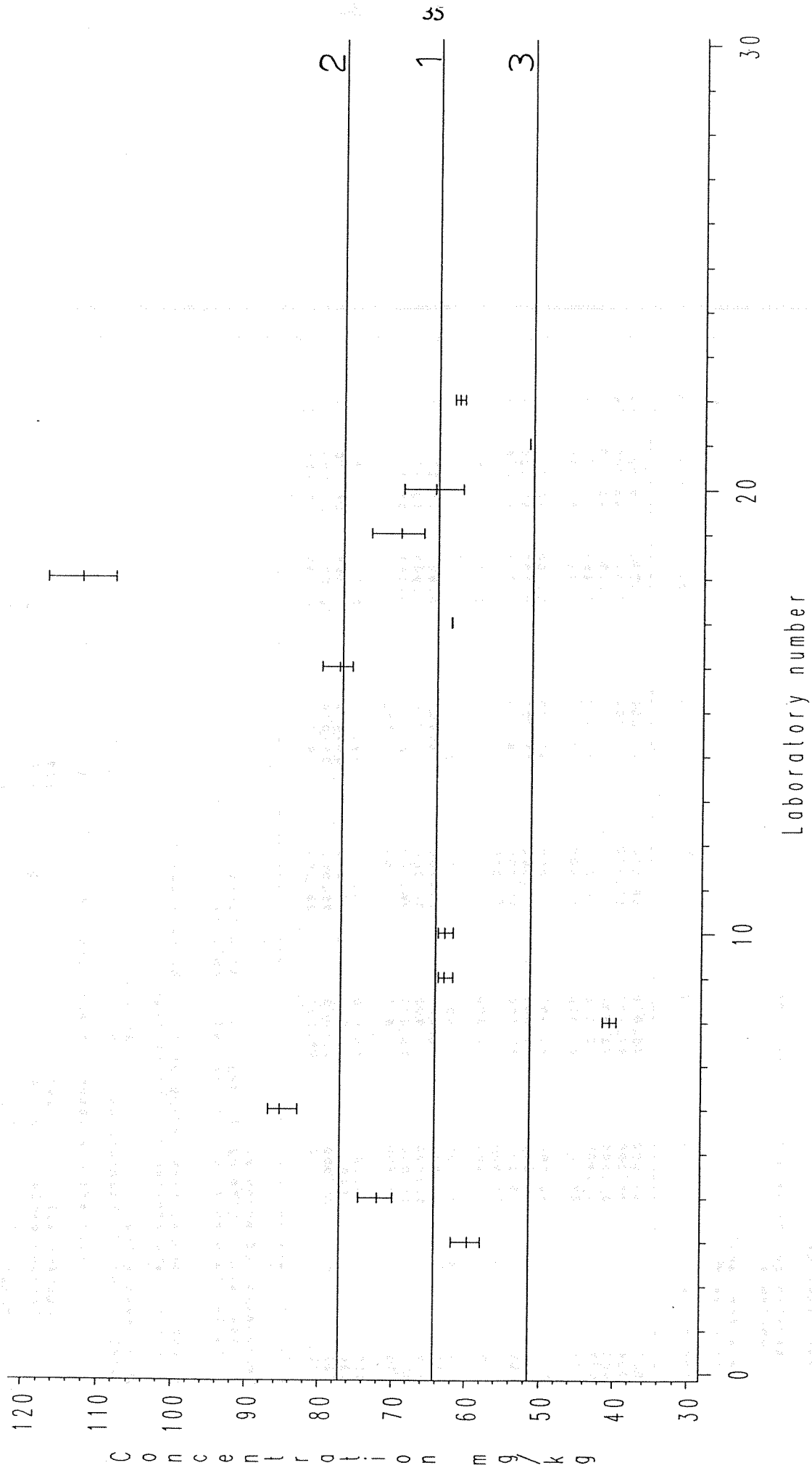
Number of laboratories taking part in the experiment = 19
Number of laboratories with valid data = 12

Grand mean value = 64.317
Total number of observations = 48

	Standard deviation	Coefficient of variance (%)
Within-cell	1.947	3.026
Between-cells	11.445	17.795
Total	11.609	18.050

Inter-laboratory experiment liete/1991
Cr analysis
level 3

KUVA 7.



1 : grand mean (xmean)
2/3 : xmean/-0.2*xmean
4 : expected value (lhcanc)

LIITE 11. KROMI (mg/kg), NÄYTE 4

Evaluation of intercalibration results (ISO 5725)
(uniform level precision experiment)

Data file: Cr.dat

Inter-laboratory experiment liete/1991
Cr analysis

Data for level 4
Units: mg/kg

Laboratory	1	2	3	4	S.D.	Mean	n
003	49.000	45.000	46.000	46.000	1.732	46.500	4
004	48.300	47.900	49.900	46.700	1.322	48.200	4
006	39.500	42.500			2.121	41.000	2
007	46.400	46.100	49.100	48.300	1.457	47.475	4
008	29.300	29.600	32.500	32.300	1.710	30.925	4
009	30.000	30.000	33.000	30.000	1.500	30.750	4
010	35.000	35.000	36.000	35.700	0.506	35.425	4
011	36.100	36.500	36.900	36.200	0.359	36.425	4
012	95.500		102.000				
013	27.200	30.300			2.192	28.750	2
014	33.900	22.900	28.000	21.100			
015	24.800	24.300	25.700	26.100	0.822	25.225	4
016	51.000	49.900	50.000	51.800	0.900	50.675	4
017	36.000	36.800	36.500	36.700	0.356	36.500	4
018	69.600	69.600	64.200	63.500			
019	41.700	38.600	43.900	39.700	2.334	40.975	4
020	18.000	19.000	16.000	18.000	1.258	17.750	4
021	29.000	29.000	29.000	29.000	0.000	29.000	4
022	37.600	38.100	38.400	38.800	0.506	38.225	4

Explanation of symbols:

E: Excluded, M: Missing, L: Below detection limit,
C: Failed Cochran's test, D: Failed Dixon's test

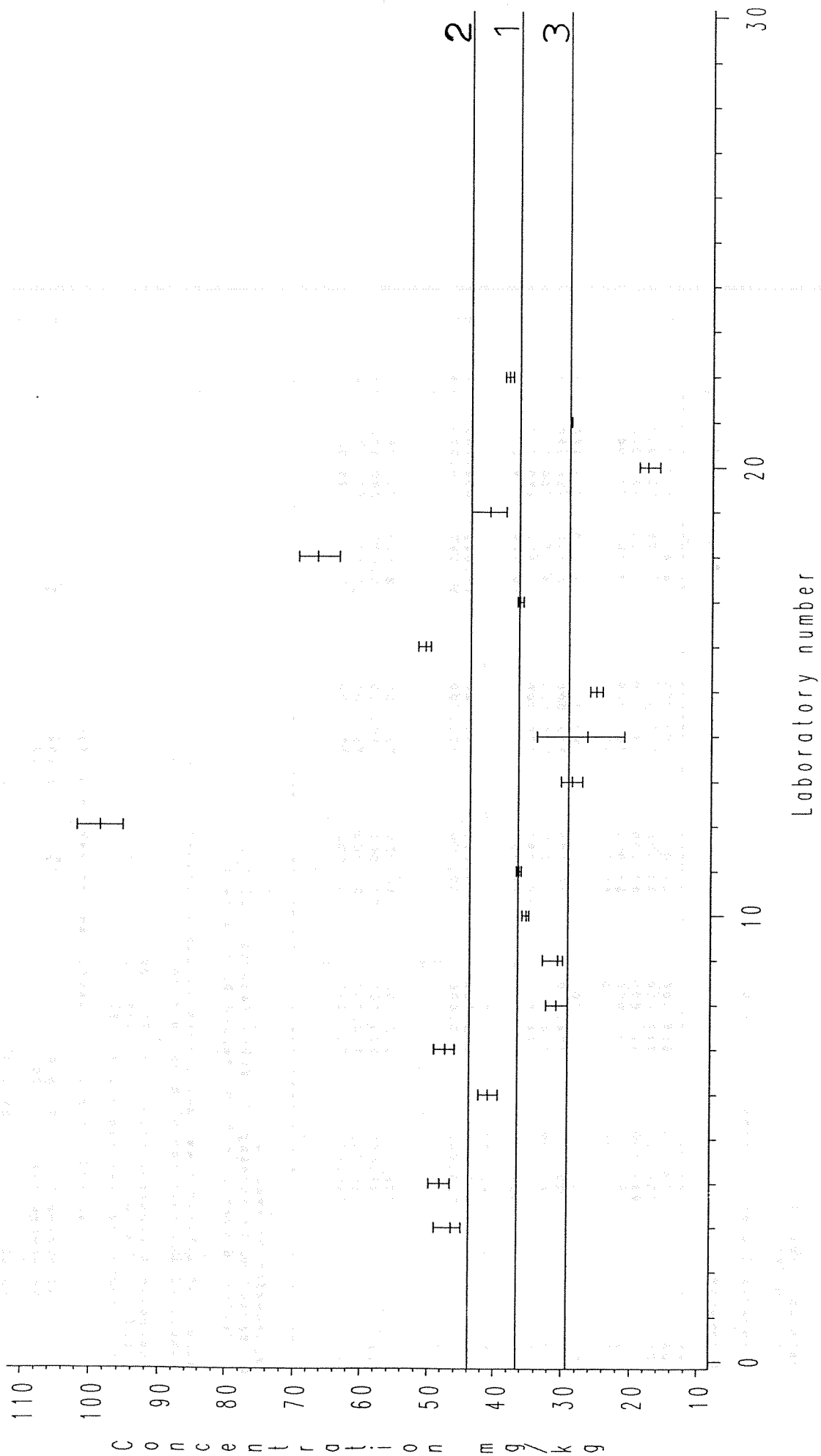
Number of laboratories taking part in the experiment = 19
Number of laboratories with valid data = 16

Grand mean value = 36.595
Total number of observations = 60

	Standard deviation	Coefficient of variance (%)
Within-cell	1.291	3.527
Between-cells	9.306	25.430
Total	9.395	25.673

Inter-laboratory experiment liete/1991
Cr analysis
level 4

KUVA 8.



1 : grand mean (xmean)
2/3 : xmean ± 0.2 * xmean
4 : expected value (lthconc)

Evaluation of intercalibration results (ISO 5725)
(uniform level precision experiment)

LIITE 12. KUPARI (mg/kg), NÄYTE 1

Data file: Cu.dat

Inter-laboratory experiment liete/91
Cu analysis

Data for level 1
Units: mg/kg

Theoretical concentration = 713.000

Laboratory	1	2	3	4	S.D.	Mean	n
003	652.000	655.000	704.000	702.000	28.617	678.250	4
004	754.000	747.000	753.000	747.000	3.775	750.250	4
005	732.000	732.000	734.000	734.000	1.155	733.000	4
006	693.000	680.000	698.000	697.000	8.287	692.000	4
007	911.000	888.000	868.000	837.000			
008	709.000	713.000	712.000	703.000	4.500	709.250	4
009	722.000	724.000	716.000	713.000	5.123	718.750	4
010	716.000	716.000	709.000	705.000	6.351	710.500	4
011	697.000	694.000	686.000	686.000	5.620	690.750	4
012	692.000		664.000		19.799	678.000	2
013	581.000	577.000					
014	656.000	682.000	646.000	651.000	16.029	658.750	4
015	738.000	758.000	767.000	772.000	14.997	758.750	4
016							
017							
018	698.000	703.000	715.000	715.000	8.617	707.750	4
019	744.000	745.000	763.000	750.000	8.737	750.500	4
020	716.000	716.000	737.000	735.000	11.576	726.000	4
021	740.000	740.000	730.000	730.000	5.774	735.000	4
022							

Explanation of symbols:
Z: Excluded, M: Missing, L: Below detection limit,
C: Failed Cochran's test, D: Failed Dixon's test

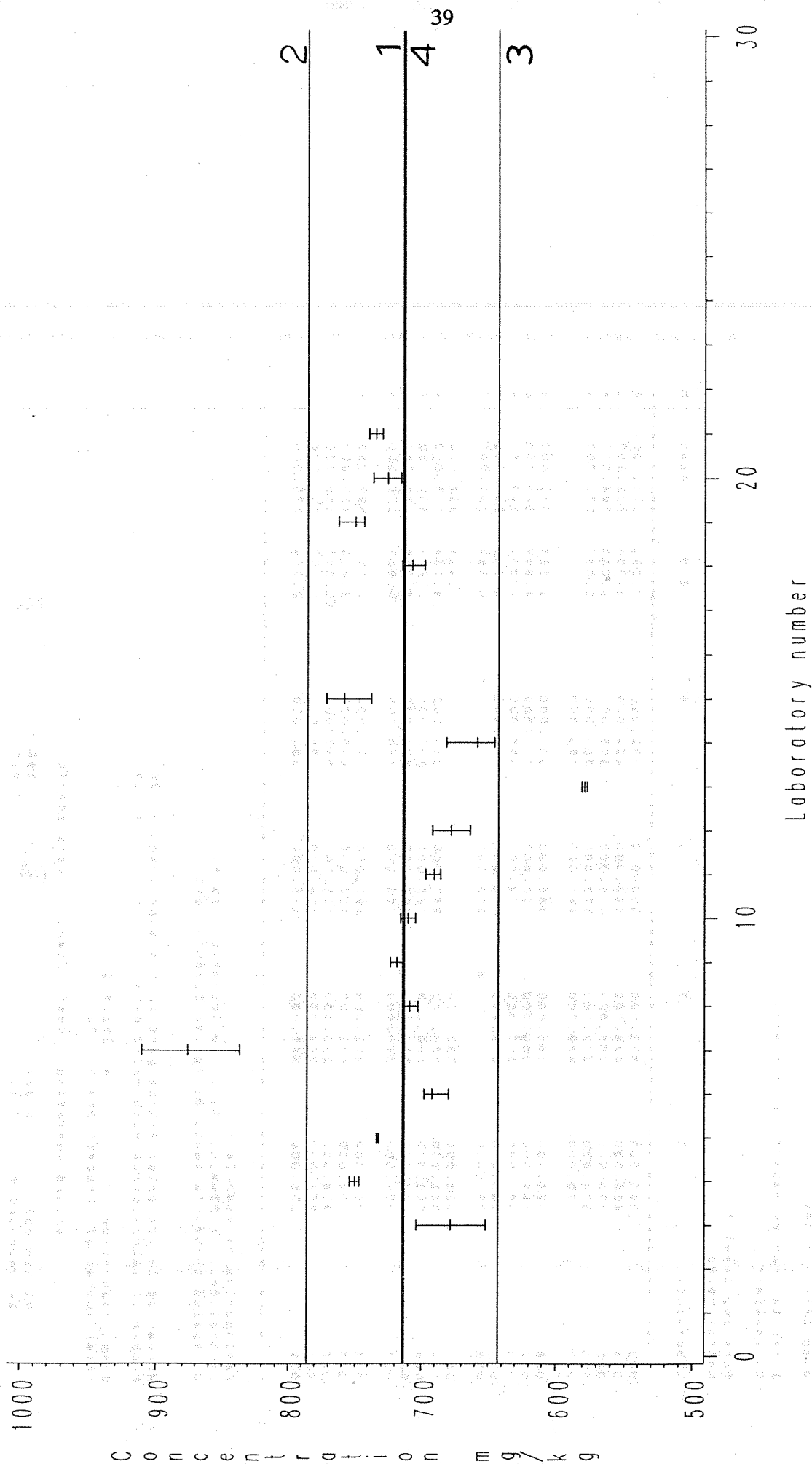
Number of laboratories taking part in the experiment = 20
Number of laboratories with valid data = 15

Theoretical concentration = 713.000
Grand mean value = 714.379
Total number of observations = 58

	Standard deviation	Coefficient of variance (%)
Within-cell	11.670	1.634
Between-cells	28.806	4.032
Total	31.080	4.351

Inter-laboratory experiment liete/91
 Cu analysis
 level 1

KUVA 9.



1 : grand mean (xmean)
 2/3 : xmean +/- 0.1 * xmean
 4 : expected value (thconc)

10 JUN 91 10:51

LIITE 13. KUPARI (mg/kg), NÄYTE 2

Evaluation of intercalibration results (ISO 5725)
(uniform level precision experiment)

Data file: Cu.dat

Inter-laboratory experiment liete/91
Cu analysis

Data for level 2

Units: mg/kg

Laboratory	1	2	3	4	S.D.	Mean	n
003	366.000	372.000	380.000	382.000	7.394	375.000	4
004	420.000	418.000	425.000	424.000	3.304	421.750	4
005	390.000	385.000	406.000	396.000	9.032	394.250	4
006	374.000	372.000	372.000	369.000	2.062	371.750	4
007	C	470.000	445.000	450.000			
008	368.000	366.000	366.000	368.000	1.155	367.000	4
009	384.000	380.000	390.000	390.000	4.899	386.000	4
010	396.000	392.000	392.000	395.000	2.062	393.750	4
011	385.000	389.000	384.000	381.000	3.304	384.750	4
012	397.000	M	385.000	H	8.485	391.000	2
013	331.000	333.000					
014	361.000	359.000	M		1.414	332.000	2
015	390.000	388.000	357.000	343.000	8.165	355.000	4
016	388.000	381.000	397.000	382.000	3.862	385.750	4
017	379.000	380.000	378.000	393.000	6.898	389.750	4
018	396.000	401.000	378.000	380.000	0.957	379.250	4
019	409.000	412.000	397.000	397.000	2.217	397.750	4
020	376.000	375.000	414.000	405.000	3.916	410.000	4
021	356.000	356.000	355.000	357.000	11.295	365.750	4
022	375.000	381.000	356.000	356.000	0.000	356.000	4
			376.000	380.000	2.944	378.000	4

Explanation of symbols:

E: Excluded, M: Missing, L: Below detection limit,
C: Failed Cochran's test, D: Failed Dixon's test

Number of laboratories taking part in the experiment = 20
Number of laboratories with valid data = 19

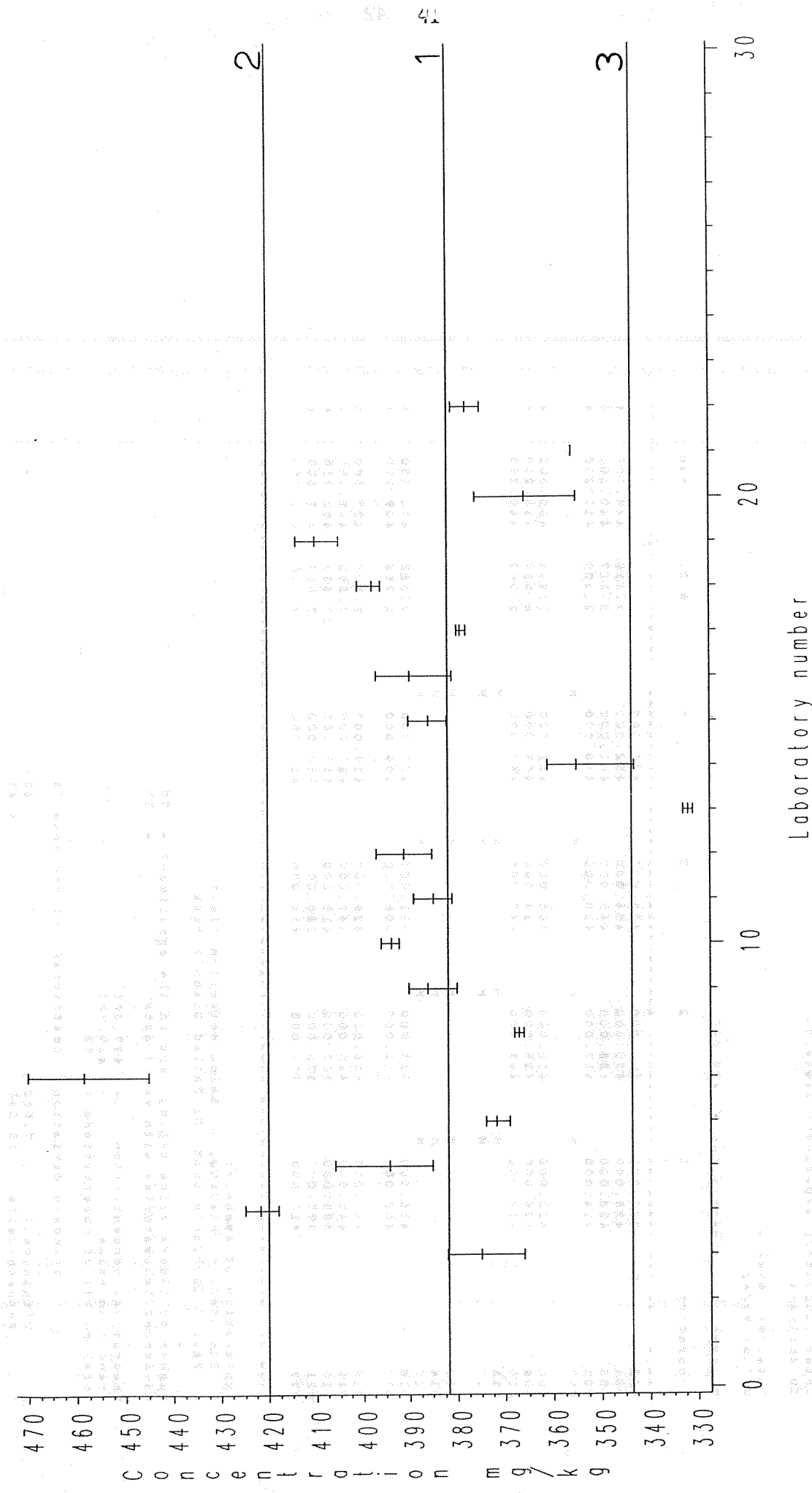
Grand mean value = 381.833
Total number of observations = 72

Standard deviation Coefficient of variance (%)

Within-cell	5.337	1.398
Between-cells	19.131	5.010
Total	19.861	5.201

Inter-laboratory experiment liete/91
Cu analysis
level 2

KUVA 10.



1 : grand mean (xmean)
2/3 : xmeant/-0.1 * xmean
4 : expected value (thconc)

10 JUN 91 10:54

LIITE 14. KUPARI (mg/kg), NÄYTE 3

Evaluation of intercalibration results (ISO 5725)
(uniform level precision experiment)

Data file: Cu.dat

Inter-laboratory experiment liete/91
Cu analysis

Data for level 3
Units: mg/kg

Theoretical concentration = 429.000

Laboratory	1	2	3	4	S.D.	Mean	n
003	C	308.000	401.000	425.000	420.000		
004		438.000	435.000	454.000	452.000	9.639	4
005		438.000	438.000	445.000	441.000	3.317	4
006		414.000	417.000	420.000	418.000	2.500	4
007	M						
008		413.000	410.000	406.000	411.000	2.944	4
009		426.000	425.000	413.000	409.000	8.539	4
010		438.000	443.000	440.000	440.000	2.062	4
011	M						
012	M						
013	M						
014	M						
015	M						
016		418.000	423.000	421.000	423.000	2.363	4
017		409.000	411.000	408.000	409.000	1.258	4
018		416.000	416.000	429.000	429.000	7.506	4
019		448.000	445.000	442.000	430.000	7.890	4
020		388.000	387.000	419.000	417.000	17.633	4
021		375.000	375.000	380.000	380.000	2.887	4
022		410.000	409.000	414.000	414.000	2.630	4

Explanation of symbols:

E: Excluded, M: Missing, L: Below detection limit,
C: Failed Cochran's test, D: Failed Dixon's test

Number of laboratories taking part in the experiment = 20
Number of laboratories with valid data = 13

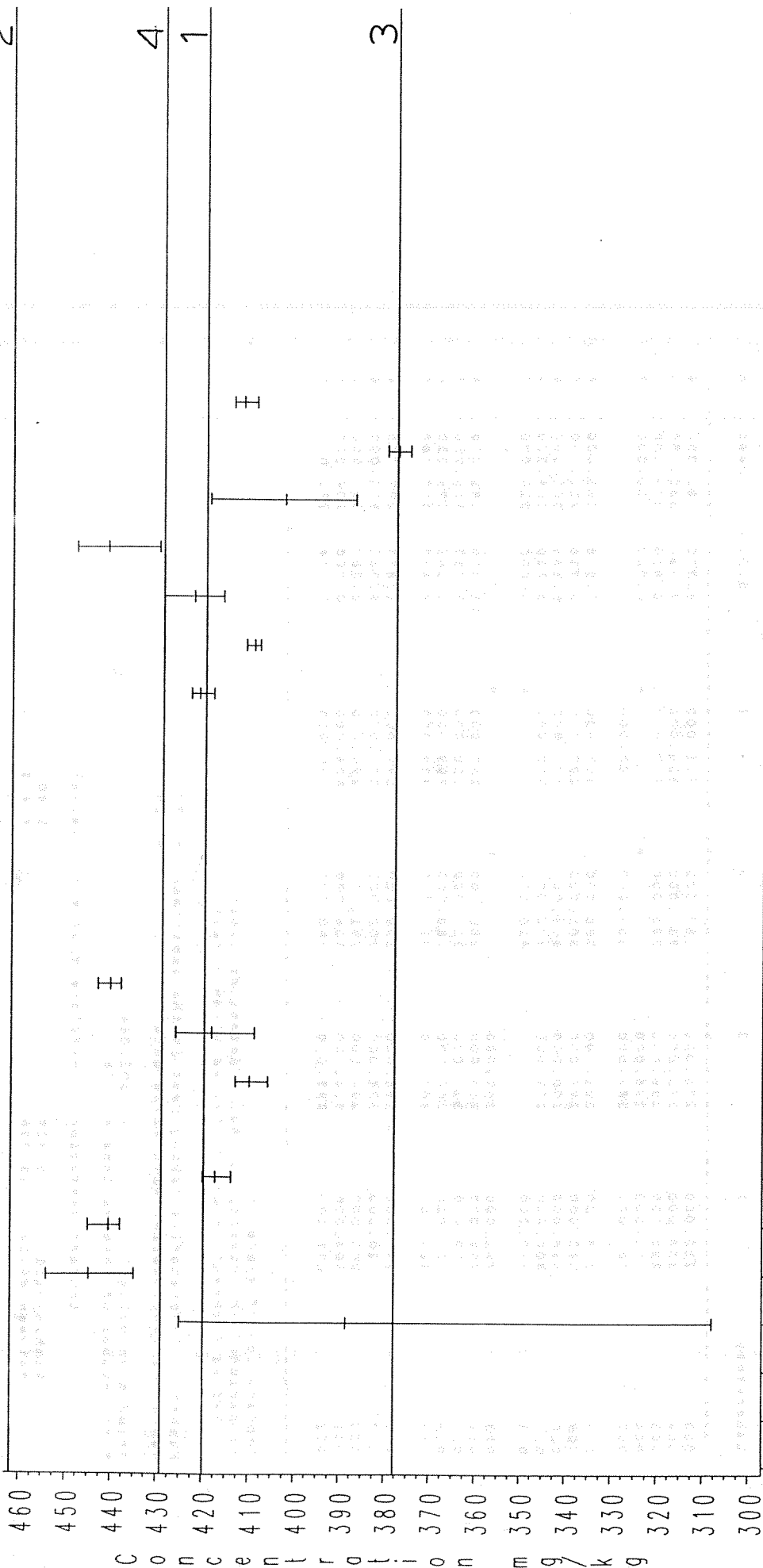
Theoretical concentration = 429.000
Grand mean value = 419.788
Total number of observations = 52

	Standard deviation	Coefficient of variance (%)
Within-cell	7.060	1.682
Between-cells	18.597	4.430
Total	19.892	4.739

Inter-laboratory experiment liete/91
Cu analysis
level 3

KUVA 11.

2



30

20

10

0

Laboratory number

- 1 : grand mean (xmean)
- 2/3 : $x_{\text{meant}} \pm 0.1 \cdot x_{\text{mean}}$
- 4 : expected value (lhcnc)

GROUP 13: XIBL (SAND)

10JUN91/10:57

LIITE 15. KUPARI (mg/kg), NÄYTE 4

Evaluation of intercalibration results (ISO 5725)
(uniform level precision experiment)

Data file: Cu.dat

Inter-laboratory experiment liete/91
Cu analysis

Data for level 4
Units: mg/kg

Laboratory	1	2	3	4	S.D.	Mean	n
003	282.000	285.000	287.000	291.000	3.775	286.250	4
004	338.000	343.000	336.000	338.000	2.986	338.750	4
005	298.000	298.000	299.000	297.000	0.816	298.000	4
006	296.000	296.000	M	M	0.000	296.000	2
007	386.000	382.000	387.000	383.000			
008	295.000	291.000	298.000	300.000	3.916	296.000	4
009	292.000	294.000	301.000	297.000	3.916	296.000	4
010	296.000	300.000	304.000	308.000	5.164	302.000	4
011	300.000	299.000	308.000	310.000	5.560	304.250	4
012	310.000	M	310.000	M	0.000	310.000	2
013	252.000	249.000	M	M			
014	295.000	283.000	280.000	267.000	11.500	281.250	4
015	319.000	323.000	319.000	318.000	2.217	319.750	4
016	302.000	308.000	288.000	299.000	8.382	299.250	4
017	301.000	302.000	317.000	320.000	9.899	310.000	4
018	295.000	298.000	299.000	299.000	1.893	297.750	4
019	320.000	324.000	308.000	308.000	8.246	315.000	4
020	295.000	294.000	291.000	290.000	2.380	292.500	4
021	304.000	304.000	304.000	304.000	0.000	304.000	4
022	291.000	293.000	290.000	290.000	1.414	291.000	4

Explanation of symbols:

E: Excluded, M: Missing, L: Below detection limit,
C: Failed Cochran's test, D: Failed Dixon's test

Number of laboratories taking part in the experiment = 20
Number of laboratories with valid data = 18

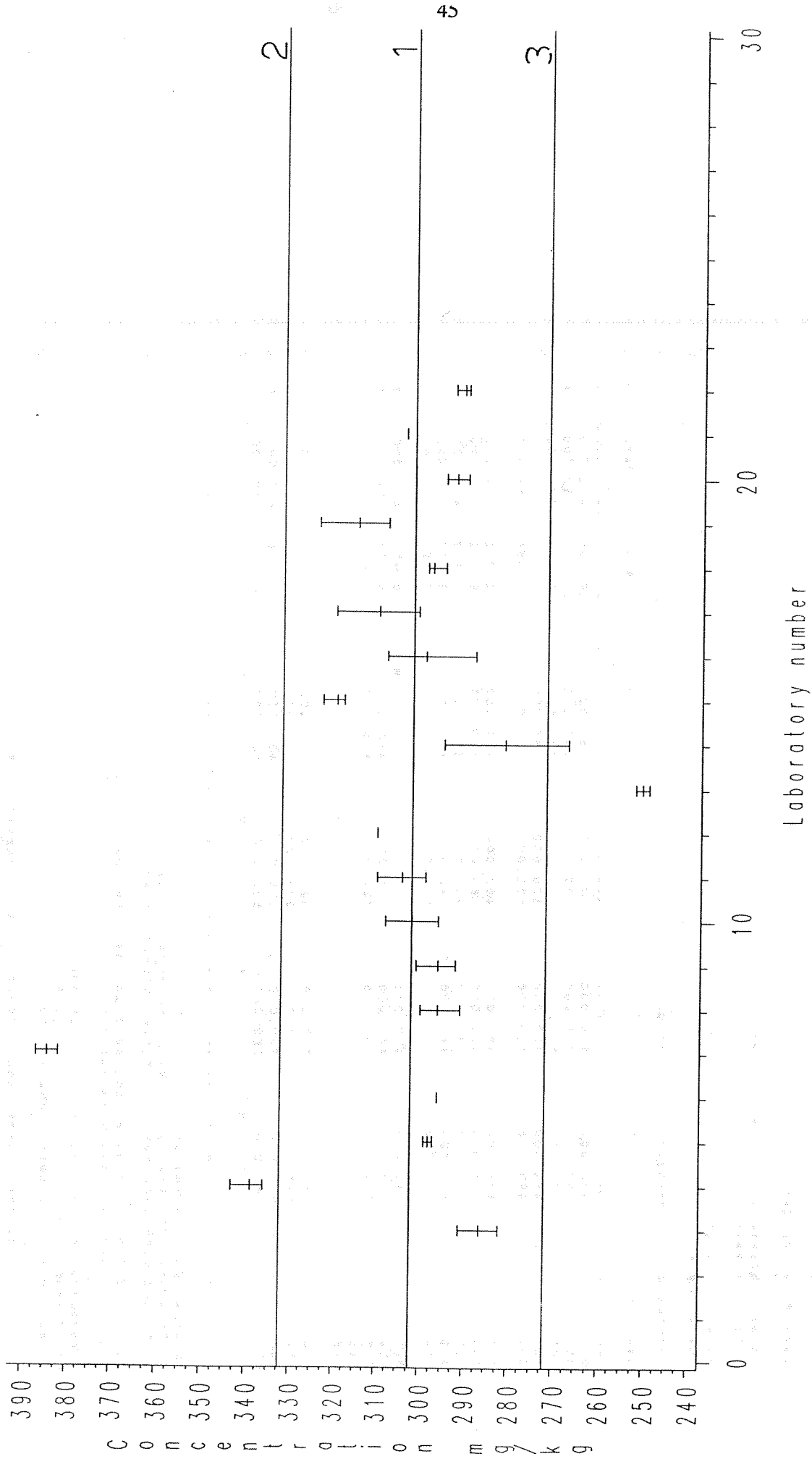
Grand mean value = 302.044
Total number of observations = 68

Standard deviation Coefficient of variance (%)

Within-cell	5.459	1.807
Between-cells	13.298	4.403
Total	14.375	4.759

Inter-laboratory experiment liete/91
 Cu analysis
 level 4

KUVA 12.



1 : grand mean (xmean)
 2/3 : xmean +/- 0.1 * xmean
 4 : expected value (lhcanc)

LIITE 16. LYIJY (mg/kg), NÄYTE 1

Evaluation of intercalibration results (ISO 5725)
(uniform level precision experiment)

Data file: Pb.dat

Inter-laboratory experiment liete/1991
lyijy analysis

Data for level 1
Units: mg/kg

Theoretical concentration = 495.000

Laboratory	1	2	3	4	S.D.	Mean	n
003	433.000	440.000	471.000	467.000	19.050	452.750	4
004	520.000	508.000	537.000	555.000	20.478	530.000	4
005	486.000	502.000	471.000	488.000	12.685	486.750	4
006	452.000	437.000	328.000	458.000			
007	497.000	515.000	531.000	510.000	14.056	513.250	4
008	455.000	450.000	453.000	459.000	3.775	454.250	4
009	496.000	501.000	480.000	496.000	9.142	493.250	4
010	486.000	483.000	493.000	489.000	4.272	487.750	4
011	440.000	444.000	440.000	445.000	2.630	442.250	4
012	468.000		473.000		3.536	470.500	2
013	417.000	417.000			0.000	417.000	2
014	458.000	465.000	456.000	445.000	8.287	456.000	4
015	501.000	497.000	514.000	516.000	9.416	507.000	4
016							
017							
018	532.000	532.000	520.000	520.000	6.928	526.000	4
019	495.000	535.000	533.000	530.000	18.945	523.250	4
020	483.000	480.000	475.000	474.000	4.243	478.000	4
021	580.000	580.000	580.000	580.000	0.000	580.000	4
022							

Explanation of symbols:

E: Excluded, M: Missing, L: Below detection limit,
C: Failed Cochran's test, D: Failed Dixon's test

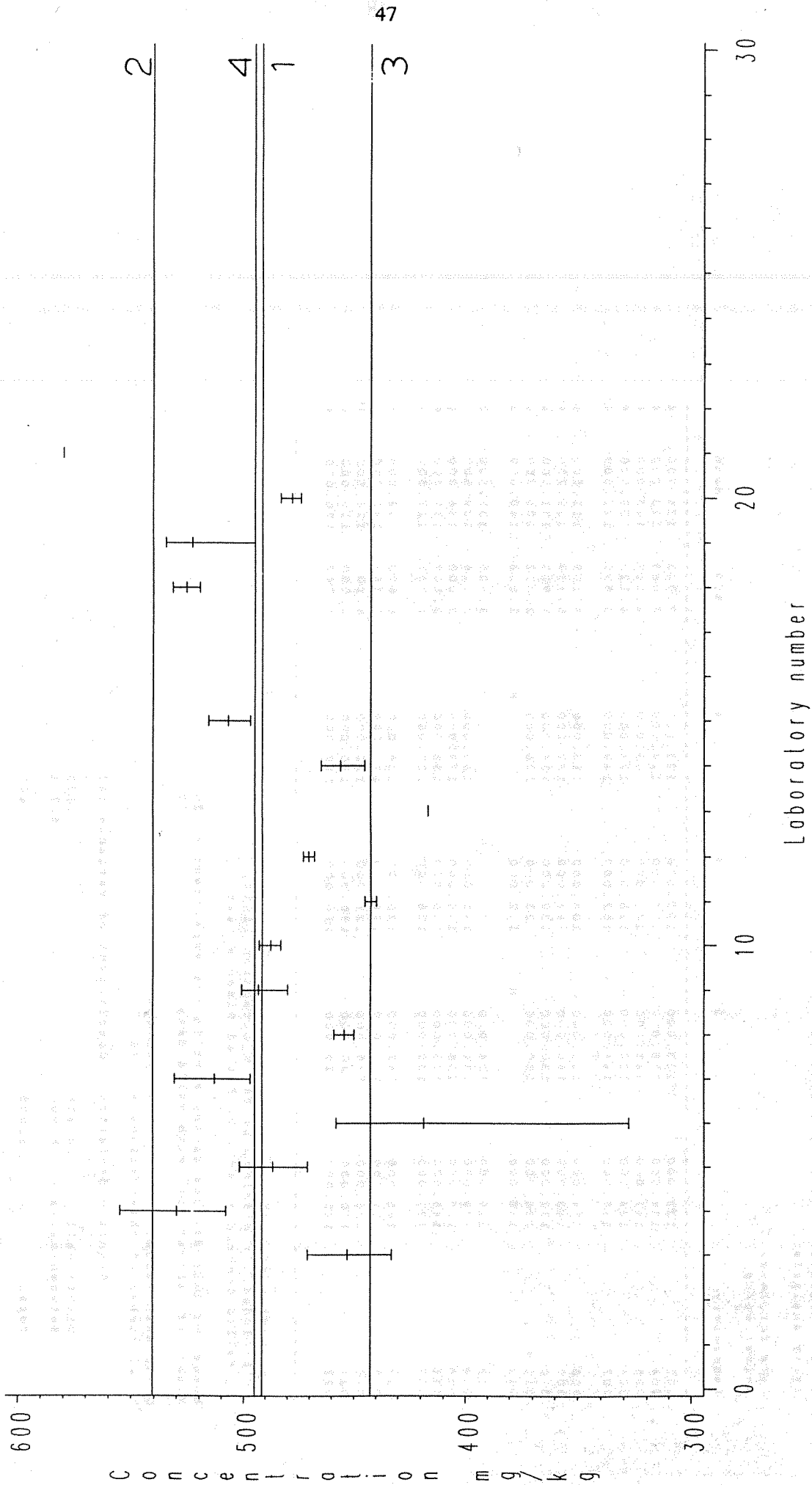
Number of laboratories taking part in the experiment = 20
Number of laboratories with valid data = 16

Theoretical concentration = 495.000
Grand mean value = 491.617
Total number of observations = 60

	Standard deviation	Coefficient of variance (%)
Within-cell	11.232	2.285
Between-cells	39.183	7.970
Total	40.761	8.291

Inter-laboratory experiment liele/1991
 lyijy analysis
 level 1

KUVA 13.



1 : grand mean (xmean)
 2/3 : xmean +/- 0.1 * xmean
 4 : expected value (thconc)

Evaluation of intercalibration results (ISO 5725)
(uniform level precision experiment)

LIITE 17. LYIJY (mg/kg), NÄYTE 2

Data file: Pb.dat

Inter-laboratory experiment liete/1991
lyijy analysis

Data for level 2

Units: mg/kg

Laboratory	1	2	3	4	S.D.	Mean	n
003	128.000	123.000	125.000	123.000	2.363	124.750	4
004	134.000	118.000	116.000	124.000	8.083	123.000	4
005	141.000	141.000	149.000	149.000	4.619	145.000	4
006	124.000	128.000	118.000	124.000	4.123	123.500	4
007	145.000	144.000	152.000	149.000	3.697	147.500	4
008	114.000	115.000	108.000	113.000	3.109	112.500	4
009	143.000	140.000	144.000	132.000	5.439	139.750	4
010	132.000	130.000	130.000	134.000	1.915	131.500	4
011	126.000	130.000	123.000	126.000	2.872	126.250	4
012	138.000	H	142.000	H	2.828	140.000	2
013	129.000	134.000	H	H	3.536	131.500	2
014	129.000	131.000	125.000	133.000	3.416	129.500	4
015	135.000	135.000	135.000	139.000	2.000	136.000	4
016	145.000	143.000	140.000	138.000	3.109	141.500	4
017	127.000	130.000	126.000	127.000	1.732	127.500	4
018	145.000	147.000	138.000	138.000	4.690	142.000	4
019	131.000	133.000	136.000	131.000	2.363	132.750	4
020	136.000	135.000	121.000	122.000	8.103	128.500	4
021	130.000	130.000	130.000	130.000	0.000	130.000	4
022	125.000	120.000	116.000	119.000	3.742	120.000	4

Explanation of symbols:

E: Excluded, M: Missing, L: Below detection limit,
C: Failed Cochran's test, D: Failed Dixon's test

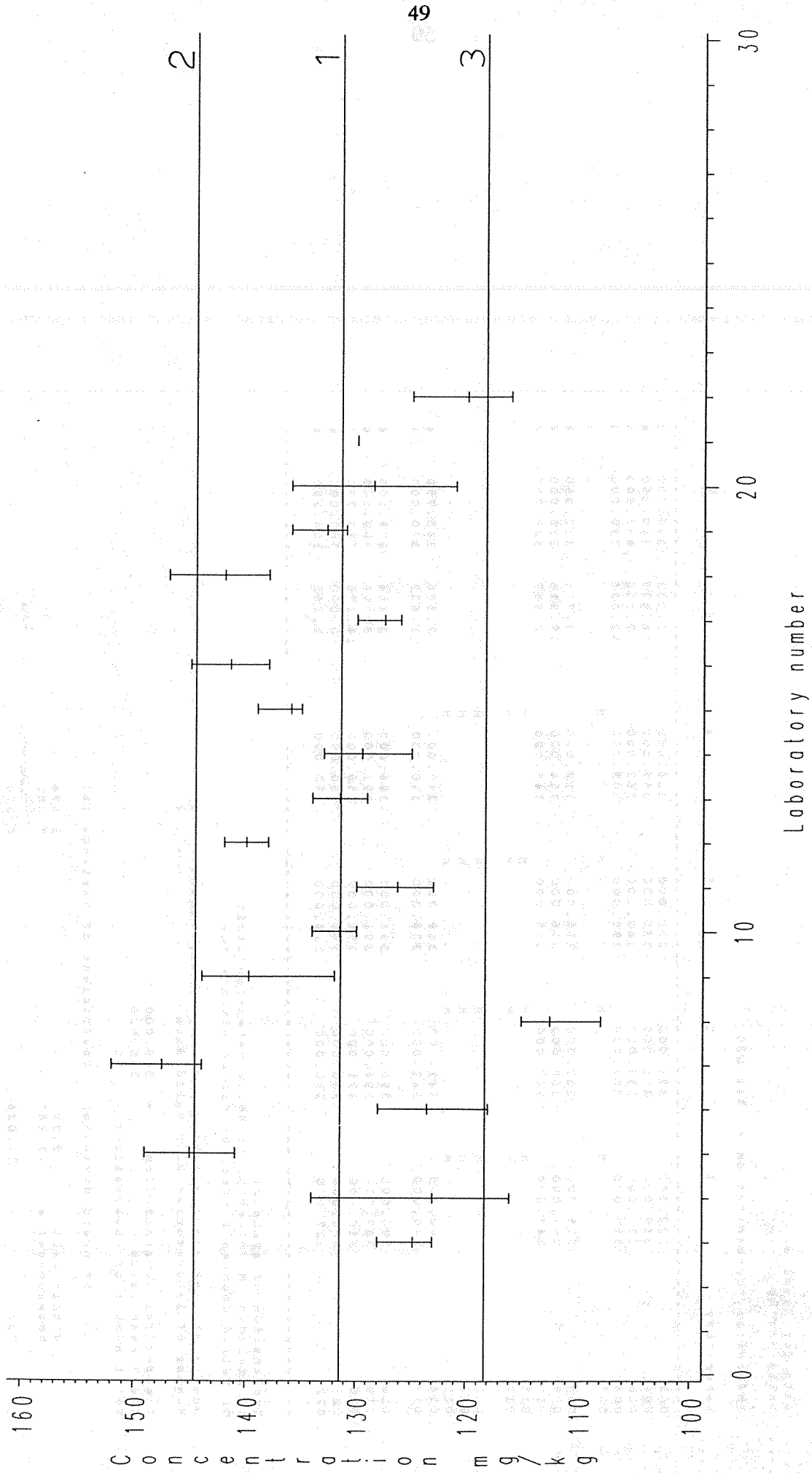
Number of laboratories taking part in the experiment = 20
Number of laboratories with valid data = 20

Grand mean value = 131.434
Total number of observations = 76

Standard deviation	Coefficient of variance (%)
Within-cell	4.118
Between-cells	8.900
Total	9.806

Inter-laboratory experiment liete/1991
 lyijy analysis
 level 2

KUVA 14.



1 : grand mean (xmean)
 2/3 : xmean +/- 0
 4 : expected value (lhtconc)

Data file: Pb.dat

Inter-laboratory experiment liete/1991
lyijy analysis

Data for level 3
Units: mg/kg

Theoretical concentration = 349.000

Laboratory	1	2	3	4	S.D.	Mean	n
003	328.000	324.000	328.000	336.000	5.033	329.000	4
004	319.000	350.000	335.000	357.000	16.879	340.250	4
005	374.000	356.000	362.000	362.000	7.550	363.500	4
006	310.000	281.000	298.000	303.000	12.356	298.000	4
007		M	M	M			
008	315.000	307.000	315.000	312.000	3.775	312.250	4
009	397.000	365.000	356.000	354.000	19.916	368.000	4
010	347.000	347.000	345.000	346.000	0.957	346.250	4
011		M	M	M			
012		M	M	M			
013		M	M	M			
014		M	M	M			
015		M	M	M			
016	346.000	341.000	359.000	349.000	7.588	348.750	4
017	340.000	342.000	338.000	340.000	1.633	340.000	4
018	390.000	390.000	396.000	396.000	3.464	393.000	4
019	382.000	394.000	391.000	391.000	5.196	389.500	4
020	330.000	331.000	354.000	356.000	14.175	342.750	4
021	380.000	380.000	380.000	380.000	0.000	380.000	4
022	327.000	330.000	326.000	330.000	2.062	328.250	4

Explanation of symbols:

E: Excluded, M: Missing, L: Below detection limit,
C: Failed Cochran's test, D: Failed Dixon's test

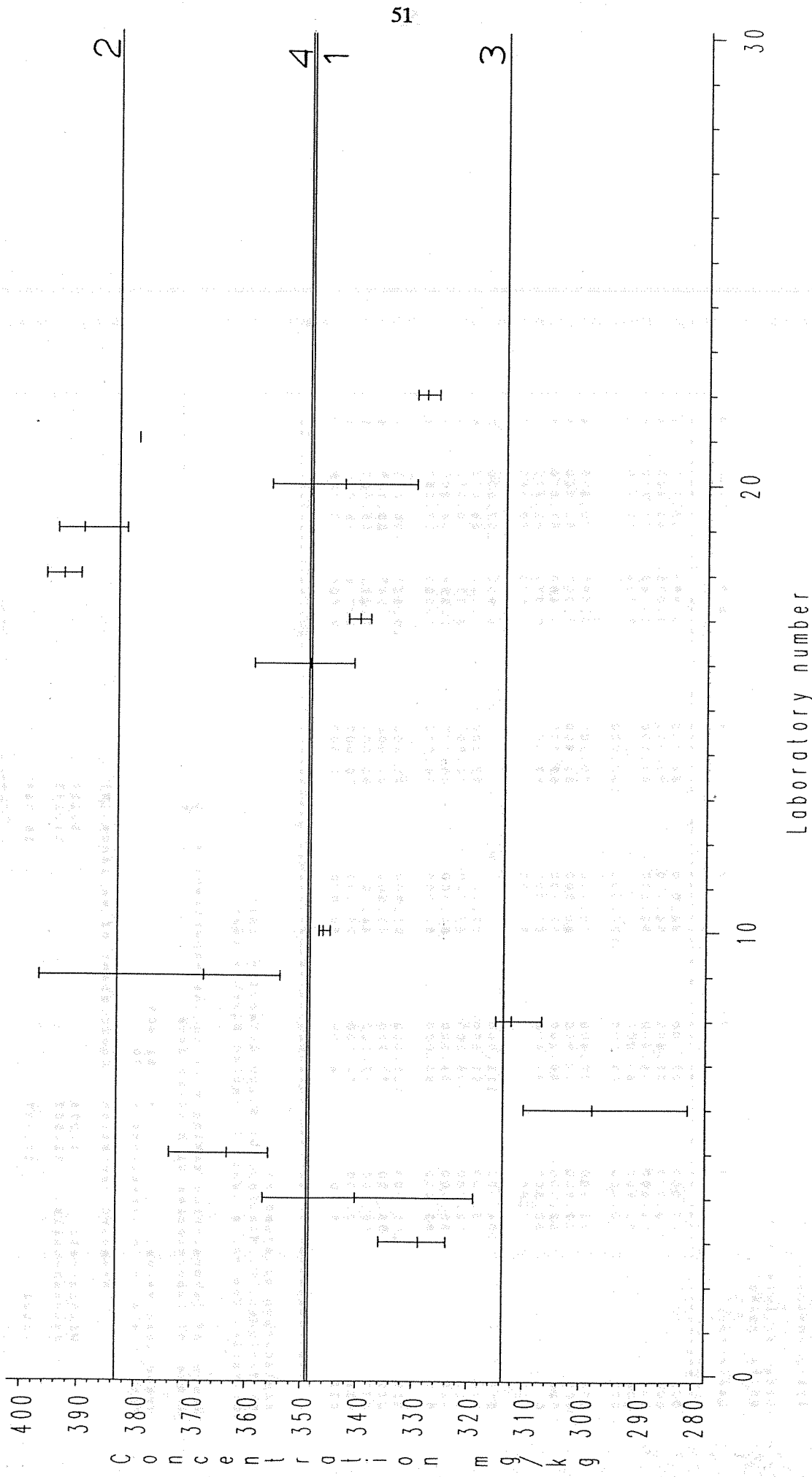
Number of laboratories taking part in the experiment = 20
Number of laboratories with valid data = 14

Theoretical concentration = 349.000
Grand mean value = 348.536
Total number of observations = 56

Standard deviation Coefficient of variance (%)
Within-cell 9.397 2.696
Between-cells 27.463 7.880
Total 29.026 8.328

Inter-laboratory experiment liete/1991
 lyijy analysis
 level 3

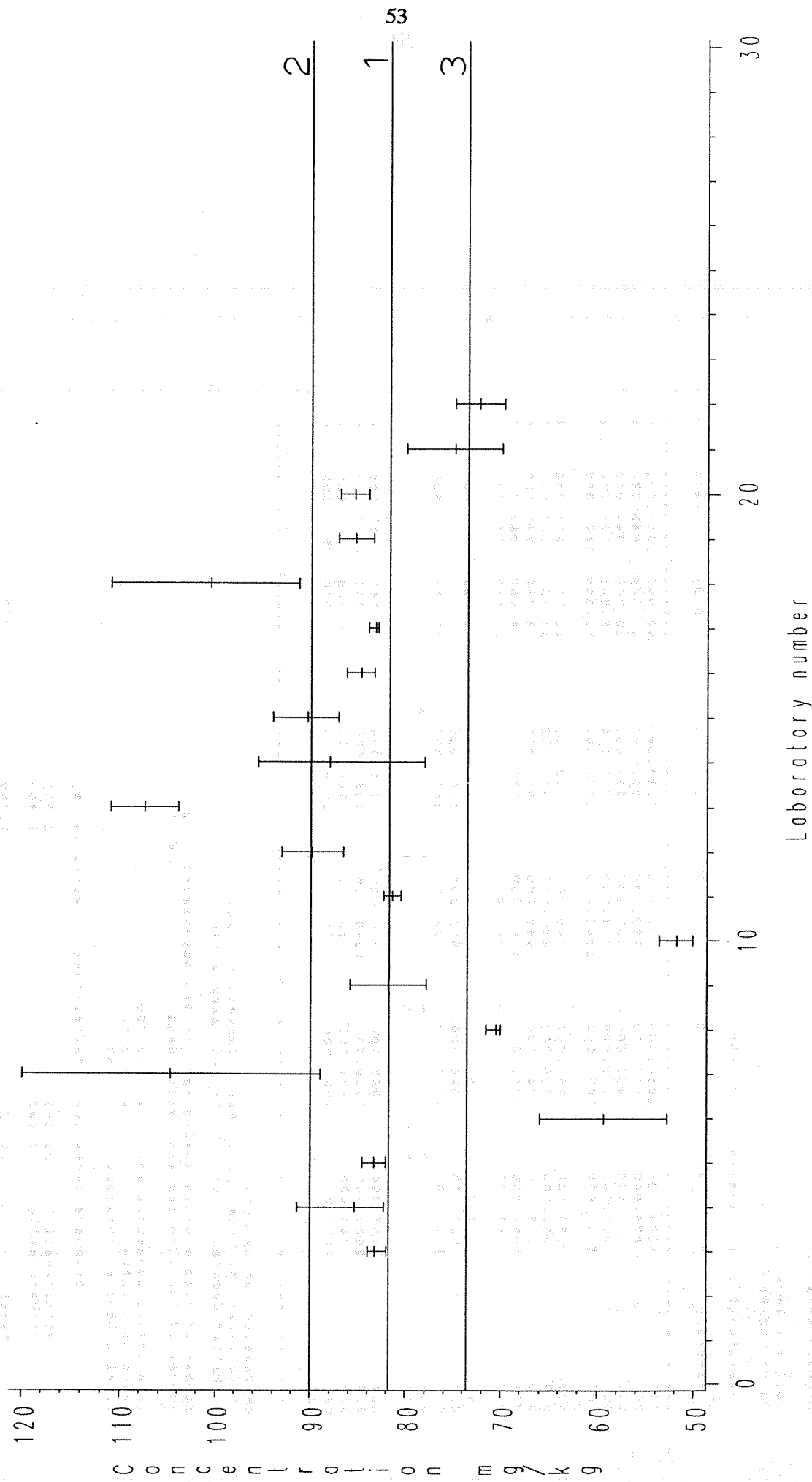
KUVA 15.



1 : grand mean (xmean)
 2/3 : xmean +/- 0.1 * xmean
 4 : expected value (lhcconc)

Inter-laboratory experiment liete/1991
 lyijy analysis
 level 4

KUVA 16.



1 : grand mean (x_{mean})
 2/3 : x_{mean} ± 0.1 * x_{mean}
 4 : expected value (I_{4conc})

Data file: Ni.dat

Inter-laboratory experiment liete/1991
nikkeli analysis

Data for level 1
Units: mg/kg

Theoretical concentration = 942.000

Laboratory	1	2	3	4	S.D.	Mean	n
003	1005.000	1010.000	1100.000	1115.000	58.095	1057.500	4
004	875.000	813.000	932.000	853.000	49.648	868.250	4
005	931.000	931.000	967.000	967.000	20.785	949.000	4
006	800.000	799.000	794.000	782.000	8.261	793.750	4
007	1081.000	1077.000	1162.000	1176.000	52.300	1124.000	4
008	956.000	965.000	980.000	962.000	10.210	965.750	4
009	919.000	888.000	881.000	900.000	16.633	897.000	4
010	945.000	941.000	939.000	957.000	8.062	945.500	4
011	1096.000	1091.000	1091.000	1076.000	8.660	1088.500	4
012	945.000	M	966.000	M	14.849	955.500	2
013	802.000	806.000	M	M	2.828	804.000	2
014	928.000	1084.000	852.000	1057.000	M	M	M
015	1076.000	1065.000	1026.000	1055.000	21.455	1055.500	4
016	M	M	M	M	M	M	M
017	M	M	M	M	M	M	M
018	987.000	987.000	981.000	975.000	5.745	982.500	4
019	1022.000	1030.000	1040.000	1036.000	7.832	1032.000	4
020	940.000	936.000	950.000	948.000	6.608	943.500	4
021	1000.000	1000.000	1000.000	1000.000	0.000	1000.000	4
022	M	M	M	M	M	M	M

Explanation of symbols:

E: Excluded, M: Missing, L: Below detection limit,
C: Failed Cochran's test, D: Failed Dixon's test

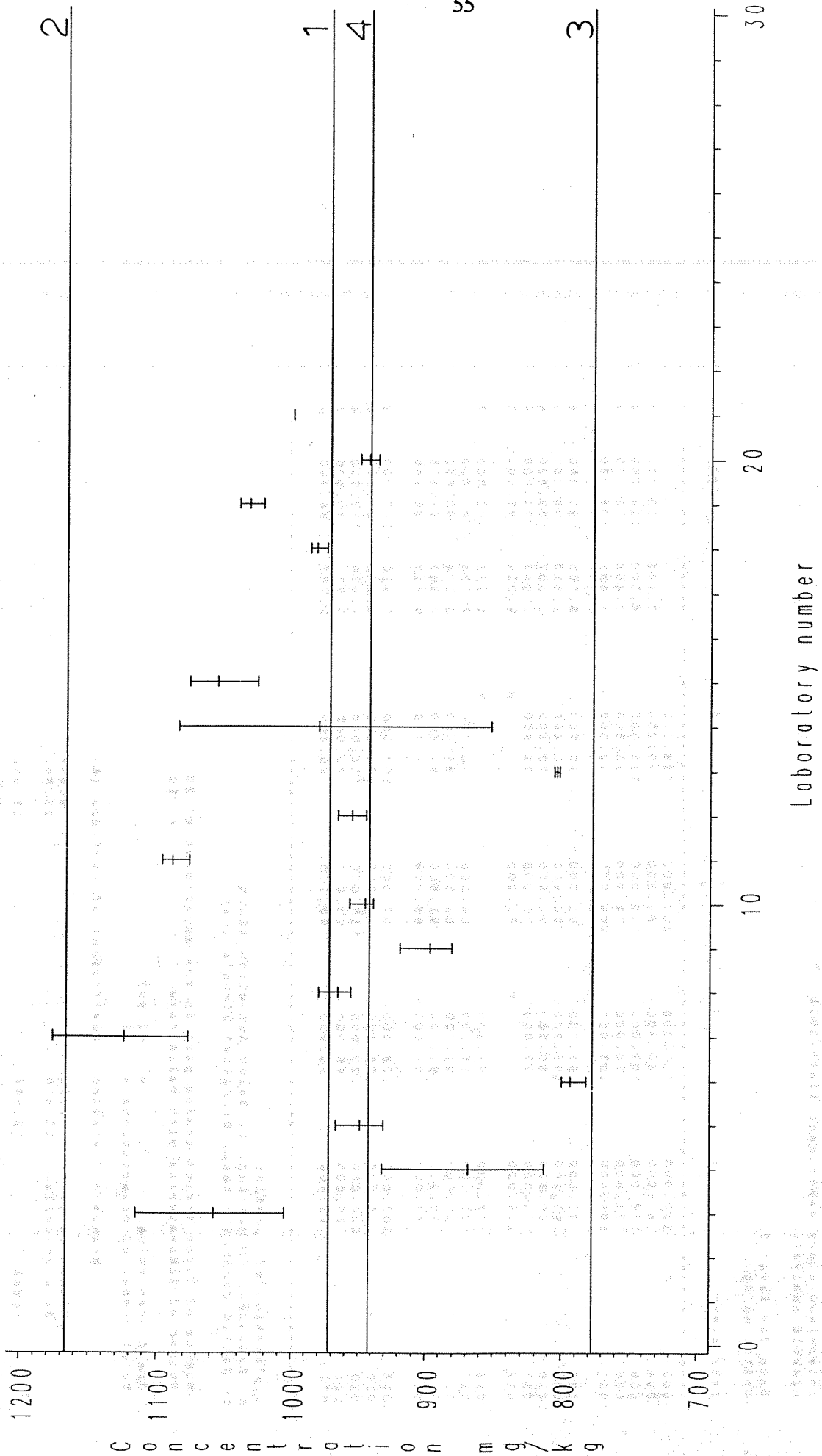
Number of laboratories taking part in the experiment = 20
Number of laboratories with valid data = 16

Theoretical concentration = 942.000
Grand mean value = 972.167
Total number of observations = 60

	Standard deviation	Coefficient of variance (%)
Within-cell	26.463	2.722
Between-cells	91.433	9.405
Total	95.185	9.791

Inter-laboratory experiment liete/1991
 Ni analysis
 level 1

KUVA 17.



1 : grand mean (xmean)
 2/3 : xmean +/- 0.2 * xmean
 4 : expected value (lhconc)

LIITE 21. NIKKELI (mg/kg), NÄYTE 2

Evaluation of intercalibration results (ISO 5725)
(uniform level precision experiment)

Data file: Ni.dat

Inter-laboratory experiment liete/1991
nikkeli analysis

Data for level 2

Units: mg/kg

Laboratory	1	2	3	4	S.D.	Mean	n
C	110.000	117.000	157.000	138.000			
003	84.900	80.300	84.300	79.200	2.846	82.175	4
004	118.000	109.000	119.000	115.000	4.500	115.250	4
005	71.800	76.000	71.500	75.800	2.458	73.775	4
006	104.000	103.000	106.000	112.000	4.031	106.250	4
007	92.500	91.300	91.300	90.700	0.755	91.450	4
008	95.200	95.200	96.400	98.400	1.510	96.300	4
009	80.800	80.500	78.500	78.300	1.307	79.525	4
010	71.200	72.900	71.000	72.900	1.042	72.000	4
011	104.000		91.200		9.051	97.600	2
012	92.000	93.600			1.131	92.800	2
013	90.300	85.100	88.300	86.700	2.224	87.600	4
014	90.900	91.700	86.500	85.500	3.104	88.650	4
015	90.900	91.700	91.500	91.600	0.359	91.425	4
016	87.000	87.000	85.900	87.900	0.819	86.950	4
017	108.000	108.000	107.000	109.000	0.816	108.000	4
018	86.900	89.100	93.300	96.200	4.171	91.375	4
019	120.000	120.000	115.000	116.000	2.630	117.750	4
020	95.000	95.000	96.000	96.000	0.577	95.500	4
021	93.400	96.900	93.100	95.400	1.787	94.700	4
022							

Explanation of symbols:

E: Excluded, M: Missing, L: Below detection limit,
C: Failed Cochran's test, D: Failed Dixon's test

Number of laboratories taking part in the experiment = 20
Number of laboratories with valid data = 19

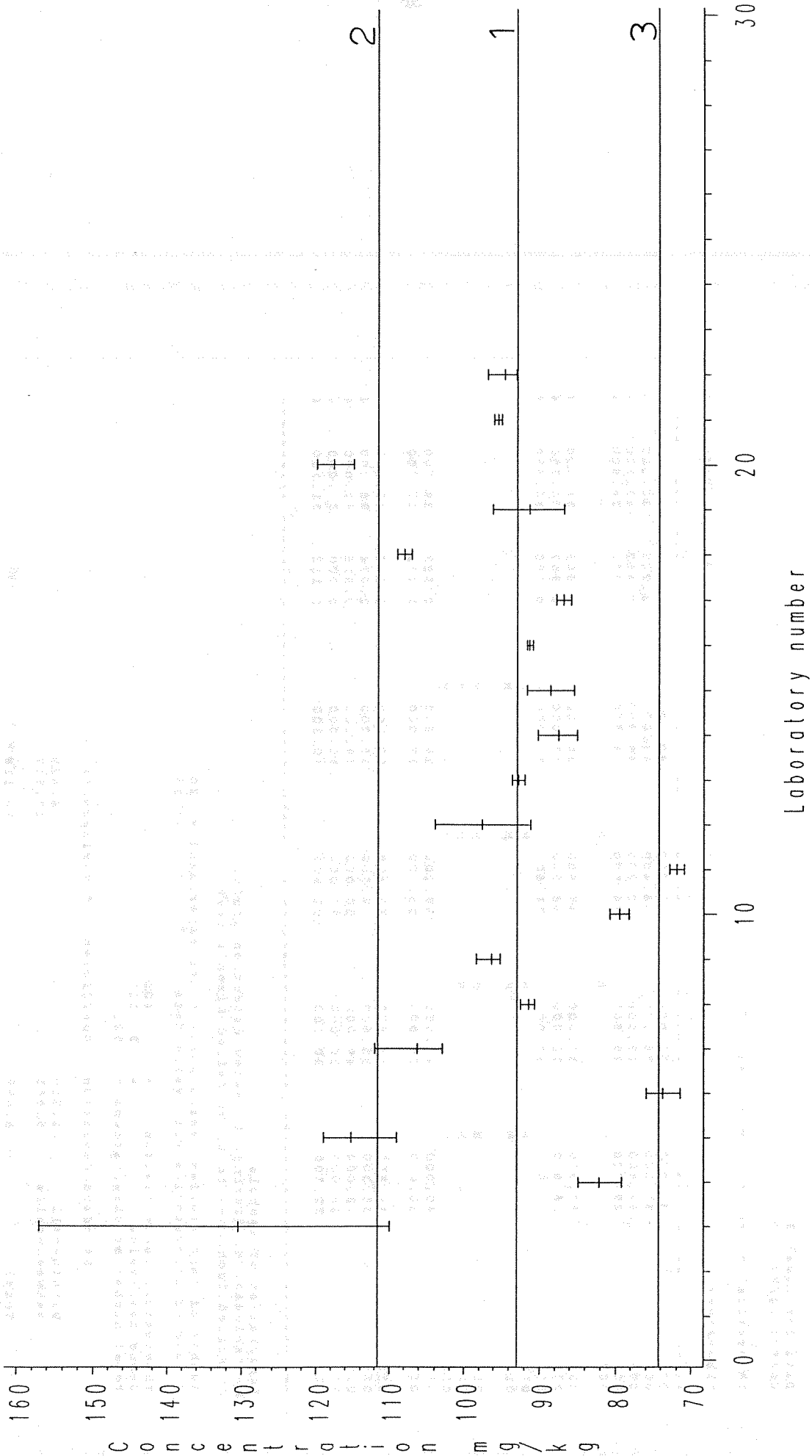
Grand mean value = 92.993
Total number of observations = 72

Standard deviation Coefficient of variance (%)

Within-cell 2.691 2.894
Between-cells 12.610 13.561
Total 12.894 13.866

Inter-laboratory experiment liete/1991
 Ni analysis
 level 2

KUVA 18.



1 : grand mean (xmean)
 2/3 : xmeant/-0.2/xmeant
 4 : expected value (lhcconc)

Evaluation of intercalibration results (ISO 5725)
(uniform level precision experiment)

LIITE 22. NIKKELI (mg/kg), NÄYTE 3

Data file: Ni.dat

Inter-laboratory experiment liete/1991
nikkeli analysis

Data for level 3
Units: mg/kg

Theoretical concentration = 41.400

Laboratory	1	2	3	4	S.D.	Mean	n
C							
003	35.000	32.000	50.000	80.000			
004	37.200	36.200	36.400	43.000	3.229	38.200	4
005	47.500	47.500	48.300	48.300	0.462	47.900	4
006	29.800	29.800	24.500	23.500	3.373	26.900	4
007	M	M	M	M			
008	37.300	36.000	37.500	36.800	0.668	36.900	4
009	36.000	36.000	38.000	37.000	0.957	36.750	4
010	30.000	30.000	31.600	31.000	0.790	30.650	4
011	M	M	M	M			
012	M	M	M	M			
013	M	M	M	M			
014	M	M	M	M			
015	M	M	M	M			
016	40.000	40.000	39.200	39.600	0.383	39.700	4
017	38.000	39.000	36.000	37.000	1.291	37.500	4
018	44.800	44.800	49.400	50.100	2.872	47.275	4
019	35.300	35.600	39.500	39.200	2.074	36.400	4
020	48.000	49.000	50.000	49.000	0.816	49.000	4
021	36.000	36.000	36.000	36.000	0.000	36.000	4
022	32.300	30.100	31.900	30.300	1.112	31.150	4

Explanation of symbols:

E: Excluded, M: Missing, L: Below detection limit,
C: Failed Cochran's test, D: Failed Dixon's test

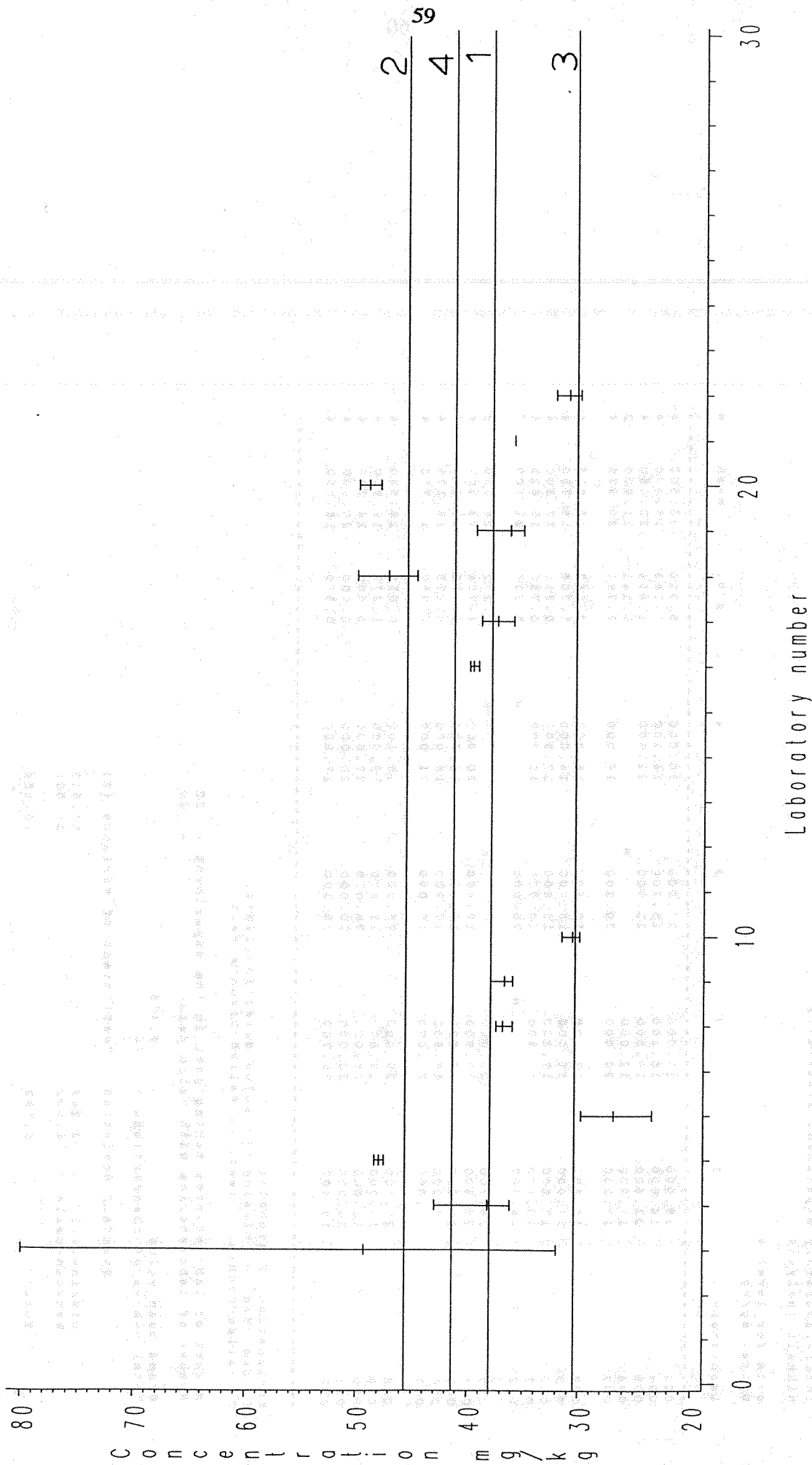
Number of laboratories taking part in the experiment = 20
Number of laboratories with valid data = 13

Theoretical concentration = 41.400
Grand mean value = 38.025
Total number of observations = 52

	Standard deviation	Coefficient of variance (%)
Within-cell	1.760	4.629
Between-cells	6.661	17.517
Total	6.889	18.118

Inter-laboratory experiment liete/1991
 Ni analysis
 level 3

KUVA 19.



1 : grand mean (xmean)
 2/3 : $x_{mean} \pm 0.2 \cdot x_{mean}$
 4 : expected value (lhcnc)

LIITE 23. NIKKELI (mg/kg), NÄYTE 4

Evaluation of intercalibration results (ISO 5725)
(uniform level precision experiment)

Data file: Ni.dat

Inter-laboratory experiment liite/1991
nikkeli analysis

Data for level 4
Units: mg/kg

Laboratory	1	2	3	4	S.D.	Mean	n
003	18.000	19.000	27.000	30.000	5.916	23.500	4
004	16.900	16.100	15.200	14.200	1.163	15.600	4
005	23.600	19.800	21.900	22.900	1.654	22.050	4
006	11.800	12.000			0.141	11.900	2
007	17.200	20.000	20.300	24.000	2.791	20.375	4
008	18.200	19.200	19.500	18.800	0.562	18.925	4
009	14.000	15.000	16.000	16.000	1.708	15.750	4
010	17.800	17.300	16.600	17.500	0.510	17.300	4
011	10.600	10.300	10.900	10.700	0.250	10.625	4
012	18.400		25.800		5.233	22.100	2
013	28.700	29.000			0.212	28.850	2
014	28.500	25.900	18.400	20.000	4.784	23.200	4
015	10.200	9.000	13.600	12.700	2.139	11.375	4
016	18.300	18.500	17.900	18.000	0.275	18.175	4
017	19.000	20.000	19.000	21.000	0.957	19.750	4
018	25.600	25.600	25.500	25.500	0.058	25.550	4
019	19.200	19.800	21.800	19.000	1.279	19.950	4
020	28.000	28.000	28.000	29.000	0.500	28.250	4
021	20.000	20.000	20.000	20.000	0.000	20.000	4
022	18.400	19.700	18.300	17.800	0.810	18.550	4

Explanation of symbols:

E: Excluded, M: Missing, L: Below detection limit,
C: Failed Cochran's test, D: Failed Dixon's test

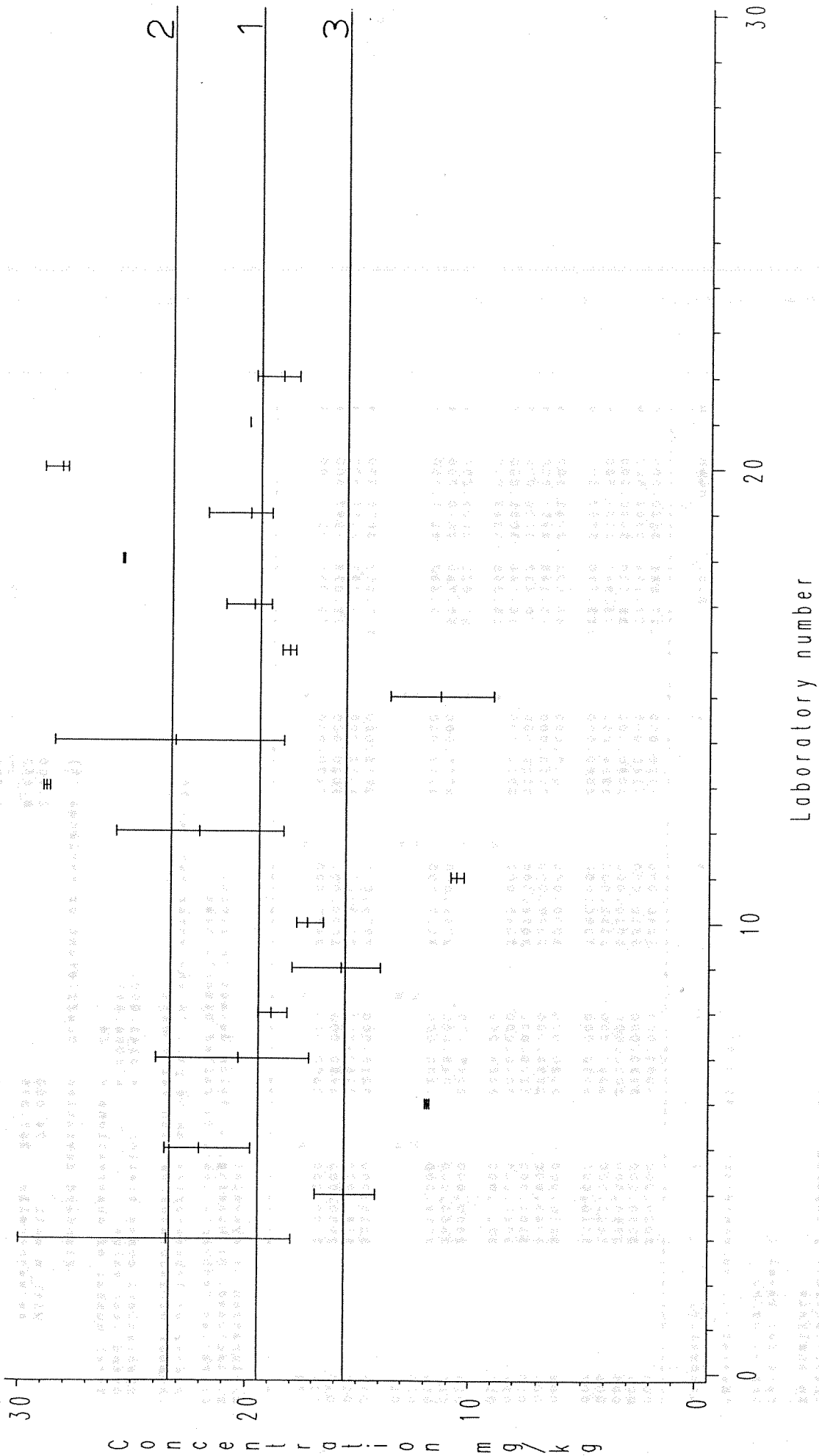
Number of laboratories taking part in the experiment = 20
Number of laboratories with valid data = 20

Grand mean value = 19.478
Total number of observations = 74

	Standard deviation	Coefficient of variance (%)
Within-cell	2.243	11.517
Between-cells	4.682	24.039
Total	5.192	26.656

Inter-laboratory experiment liete/1991
 Ni analysis
 level 4

KUVA 20.



1 : grand mean (xmean)
 2/3 : xmean ± 0.2 * xmean
 4 : expected value (thconc)

LIITE 24. SINKKI (mg/kg), NÄYTE 1

Evaluation of intercalibration results (ISO 5725)
(uniform level precision experiment)

Data file: Zn.dat

Inter-laboratory experiment liets/1991
Zn analysis

Data for level 1
Units: mg/kg

Theoretical concentration = 3143.000

Laboratory	1	2	3	4	S.D.	Mean	n
003	3020.000	3000.000	3240.000	3220.000	127.541	3120.000	4
004	3330.000	3290.000	3310.000	3280.000	22.174	3302.500	4
005	2990.000	3030.000	3010.000	3050.000	25.820	3020.000	4
006	3400.000	3364.000	3332.000	3354.000	28.349	3362.500	4
007	3610.000	3630.000	3680.000	3690.000	153.270	3752.500	4
008	3120.000	3120.000	3000.000	3010.000	66.521	3062.500	4
009	3048.000	2998.000	2947.000	2972.000	43.185	2991.250	4
010	3100.000	3100.000	3075.000	3125.000	20.412	3100.000	4
011	3067.000	3028.000	3045.000	3064.000	18.166	3051.000	4
012	3214.000	3264.000			35.355	3239.000	2
013	2600.000	2645.000			31.820	2622.500	2
014	2866.000	2845.000	2799.000	2731.000	59.785	2810.250	4
015	3113.000	3132.000	3117.000	3117.000	8.382	3119.750	4
016							
017							
018	3215.000	3215.000	2955.000	2916.000	162.153	3075.250	4
019	3187.000	3160.000	3143.000	3132.000	23.951	3155.500	4
020	2980.000	2990.000	3000.000	3020.000	17.078	2997.500	4
021	2600.000	2600.000	2470.000	2470.000	75.056	2535.000	4
022							

Explanation of symbols:

E: Excluded, M: Missing, L: Below detection limit,
C: Failed Cochran's test, D: Failed Dixon's test

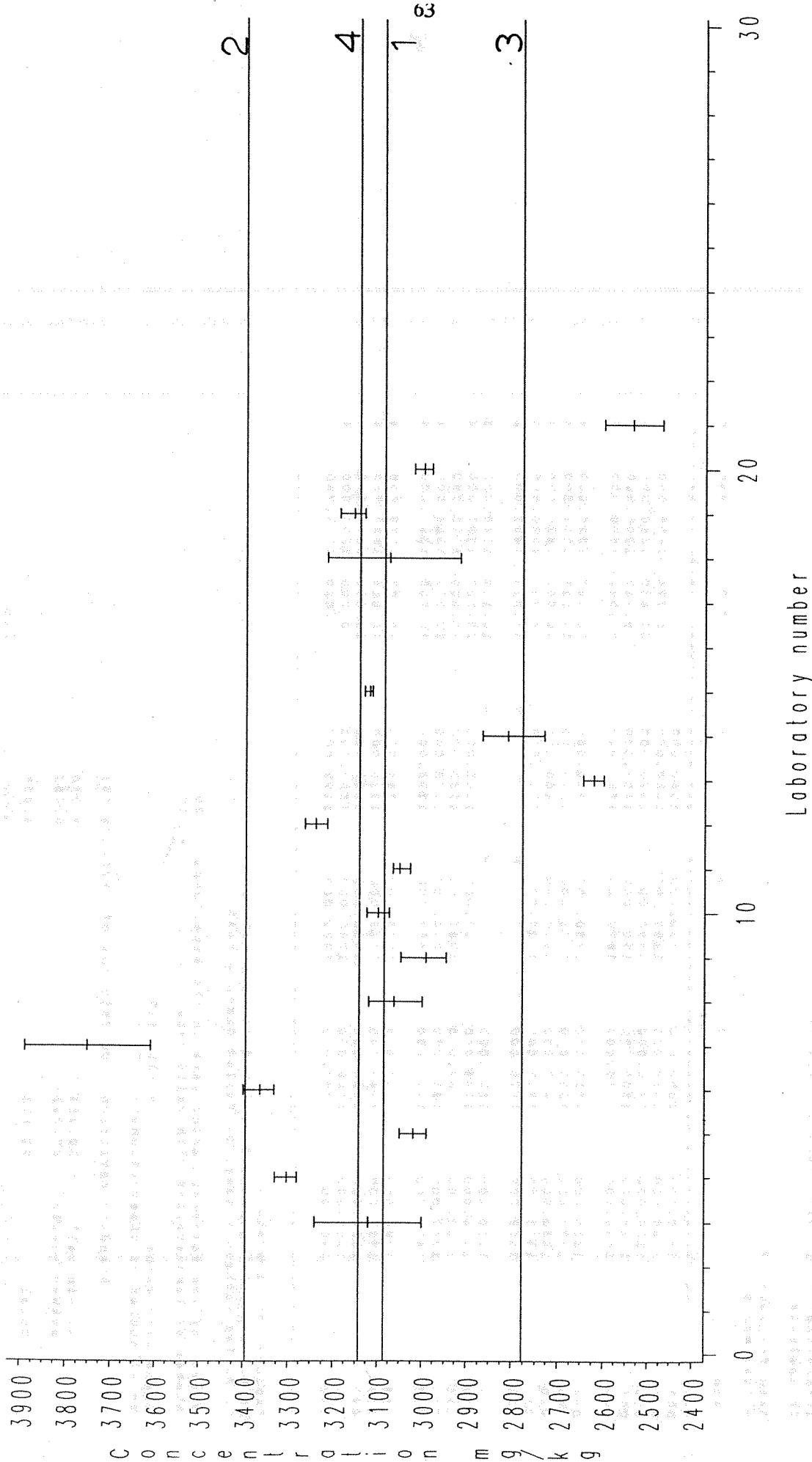
Number of laboratories taking part in the experiment = 20
Number of laboratories with valid data = 17

Theoretical concentration = 3143.000
Grand mean value = 3086.641
Total number of observations = 64

	Standard deviation	Coefficient of variance (%)
Within-cell	74.068	2.400
Between-cells	267.396	8.663
Total	277.465	8.989

Inter-laboratory experiment liete/1991
 Zn analysis
 level 1

KUVA 21.



1 : grand mean (xmean)
 2/3 : xmean ± 0.1 x xmean
 4 : expected value (Ihconc)

LIITE 25. SINKKI (mg/kg), NÄYTE 2

Evaluation of intercalibration results (ISO 5725)
(uniform level precision experiment)

Data file: Zn.dat

Inter-laboratory experiment liete/1991
Zn analysis

Data for level 2
Units: mg/kg

Laboratory	1	2	3	4	S.D.	Mean	n
C	1370.000	1850.000	1330.000	1360.000			
003	1460.000	1450.000	1460.000	1450.000	5.774	1455.000	4
004	1310.000	1309.000	1304.000	1305.000	25.820	1340.000	4
006	1640.000	1540.000	1570.000	1650.000	5.447	1308.500	4
007	1350.000	1320.000	1330.000	1320.000	53.541	1600.000	4
008	1373.000	1333.000	1355.000	1345.000	14.142	1330.000	4
009	1480.000	1400.000	1400.000	1400.000	16.921	1351.500	4
010	1323.000	1323.000	1320.000	1314.000	40.000	1420.000	4
011	1459.000	1475.000	1320.000	1314.000	4.243	1320.000	4
012	1130.000	1150.000			11.314	1467.000	2
013	1304.000	1196.000			14.142	1140.000	2
014	1369.000	1367.000	1237.000	1191.000	52.237	1232.000	4
015	1347.000	1337.000	1282.000	1285.000	48.808	1325.750	4
016	1410.000	1435.000	1396.000	1378.000	27.307	1364.500	4
017	1390.000	1349.000	1353.000	1378.000	35.935	1394.000	4
018	1337.000	1320.000	1355.000	1355.000	20.207	1372.500	4
019	1320.000	1320.000	1323.000	1326.000	11.815	1333.750	4
020	1360.000	1360.000	1220.000	1250.000	50.580	1377.500	4
021	1304.000	1307.000	1360.000	1360.000	0.000	1360.000	4
022			1292.000	1292.000	7.890	1298.750	4

Explanation of symbols:

E: Excluded, M: Missing, L: Below detection limit,
C: Failed Cochran's test, D: Failed Dixon's test

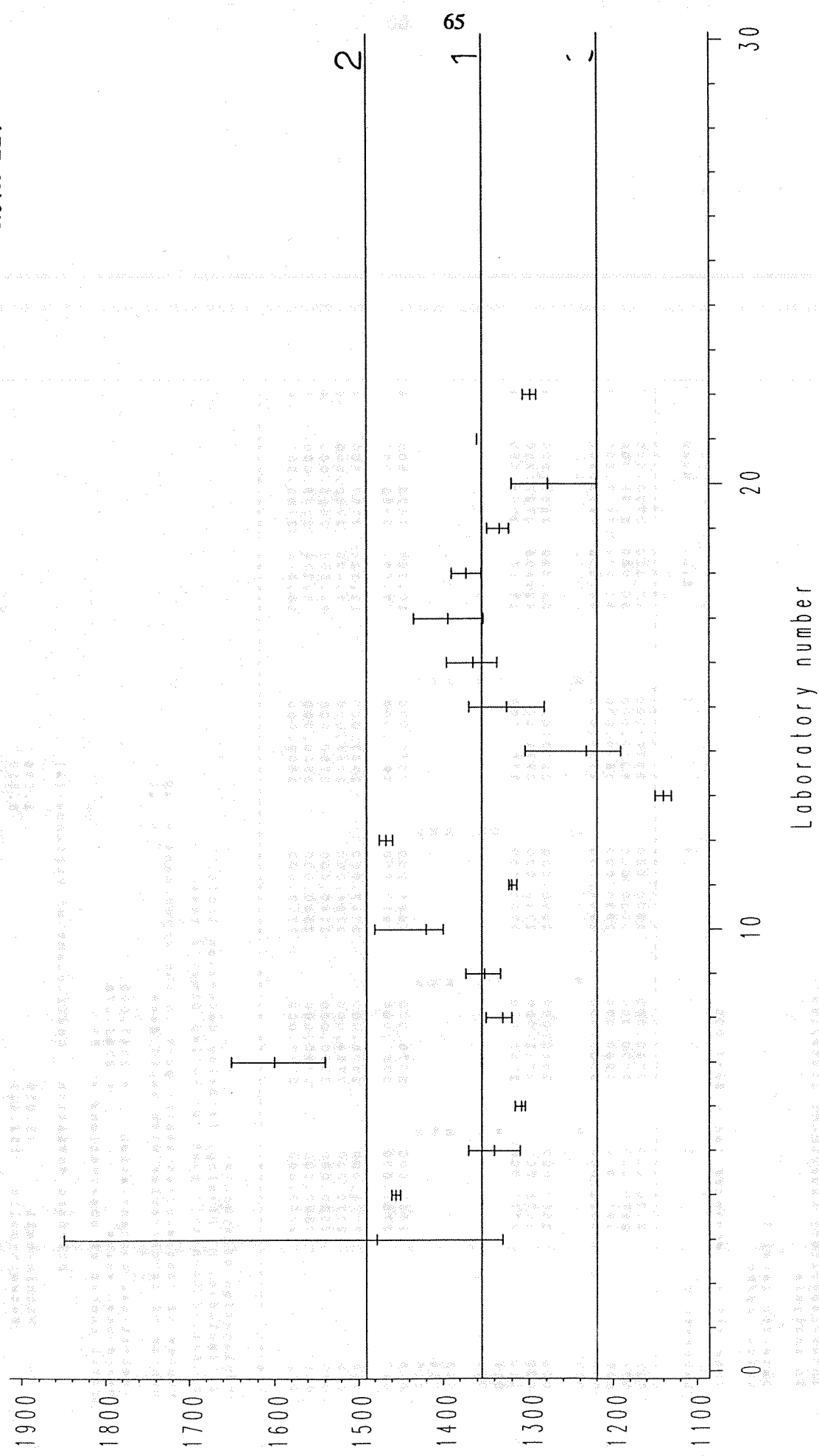
Number of laboratories taking part in the experiment = 20
Number of laboratories with valid data = 19

Grand mean value = 1354.847
Total number of observations = 72

	Standard deviation	Coefficient of variance (%)
Within-cell	30.213	2.230
Between-cells	87.821	6.482
Total	92.873	6.855

Inter-laboratory experiment liete/1991
 Zn analysis
 level 2

KUVA 22.



1 : grand mean (xmean)
 2/3 : xmeant/-0.1xmeant
 4 : expected value (lhcanc)

LIITE 26. SINKKI (mg/kg), NÄYTE 3

Evaluation of intercalibration results (ISO 5725)
(uniform level precision experiment)

Data file: Zn.dat

Inter-laboratory experiment liite/1991
Zn analysis

Data for level 3

Units: mg/kg

Theoretical concentration = 2843.000

Laboratory	1	2	3	4	S.D.	Mean	n
003	2720.000	2740.000	2800.000	2820.000	47.610	2770.000	4
004	2970.000	2970.000	3030.000	3010.000	30.000	2995.000	4
005	2910.000	2960.000	2830.000	2890.000	53.774	2897.500	4
006	3042.000	3008.000	2984.000	2936.000	44.553	2992.500	4
007		H	H	H			
008	2660.000	2640.000	2690.000	2640.000	23.629	2657.500	4
009	2671.000	2721.000	2746.000	2771.000	42.696	2727.250	4
010	2725.000	2750.000	2750.000	2750.000	12.500	2743.750	4
011	H	H	H	H			
012	H	H	H	H			
013	H	H	H	H			
014	H	H	H	H			
015	H	H	H	H			
016	2660.000	2670.000	2684.000	2680.000	10.755	2673.500	4
017	2781.000	2791.000	2910.000	2930.000	77.902	2853.000	4
018	2808.000	2808.000	2787.000	2787.000	12.124	2797.500	4
019	2770.000	2784.000	2784.000	2784.000	7.000	2780.500	4
020	2580.000	2590.000	2740.000	2750.000	92.556	2665.000	4
021	2390.000	2390.000	2380.000	2380.000	5.774	2385.000	4
022	2769.000	2777.000	2799.000	2809.000	18.646	2788.500	4

Explanation of symbols:

E: Excluded, M: Missing, L: Below detection limit,

C: Failed Cochran's test, D: Failed Dixon's test

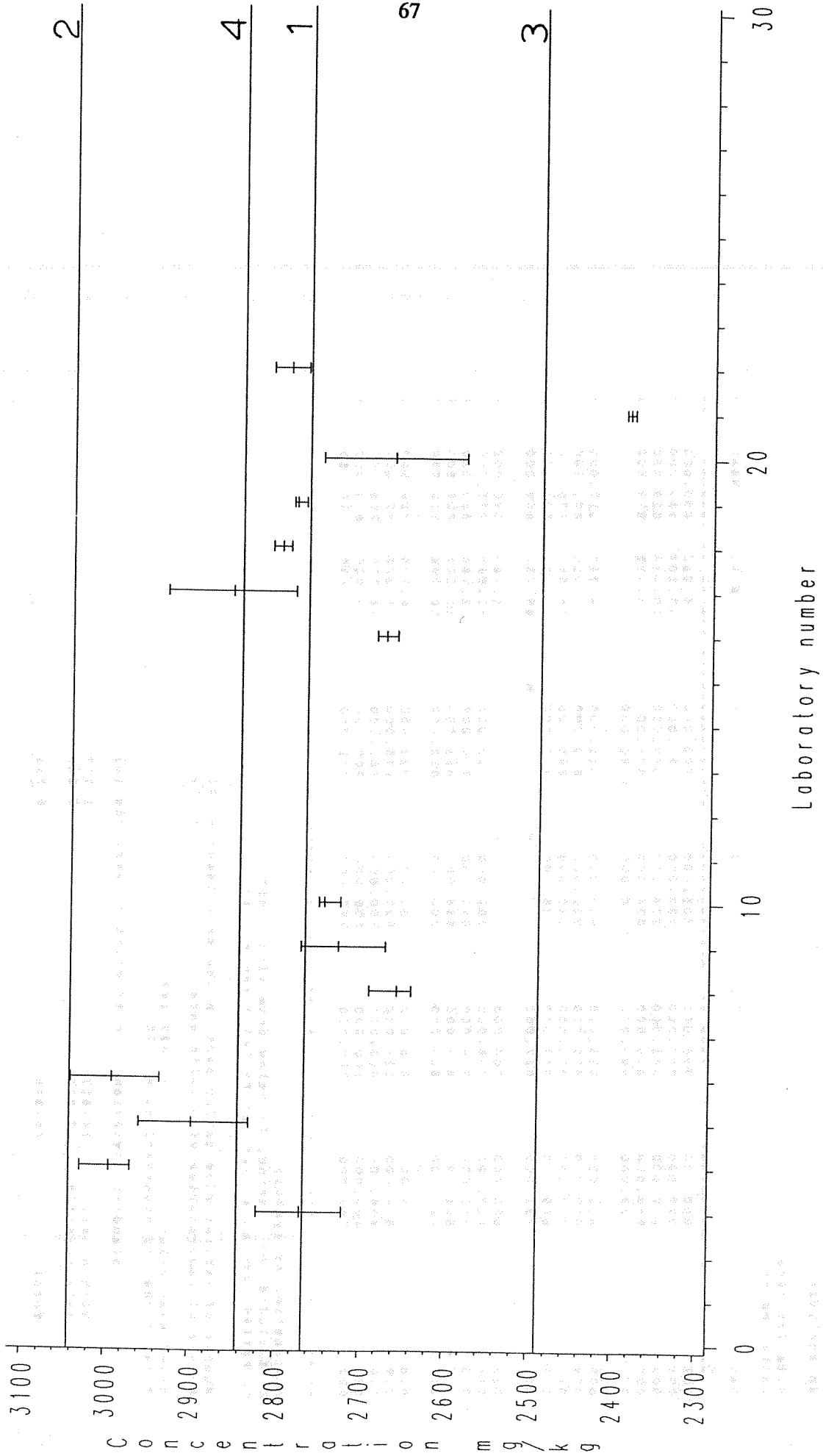
Number of laboratories taking part in the experiment = 20
Number of laboratories with valid data = 14

Theoretical concentration = 2843.000
Grand mean value = 2766.178
Total number of observations = 56

	Standard deviation	Coefficient of variance (%)
Within-cell	43.019	1.558
Between-cells	152.419	5.510
Total	159.373	5.725

Inter-laboratory experiment liete/1991
 Zn analysis
 level 3

KUVA 23.



1 : grand mean (xmean)
 2/3 : xmeant/-0.1;xmeant
 4 : expected value (lhcnc)

LIITE 27. SINKKI (mg/kg), NÄYTE 4

Evaluation of intercalibration results (ISO 5725)
(uniform level precision experiment)

Data file: Zn.dat

Inter-laboratory experiment liete/1991
Zn analysis

Data for level 4
Units: mg/kg

Laboratory	1	2	3	4	S.D.	Mean	n
003	800.000	795.000	805.000	800.000	4.082	800.000	4
004	929.000	922.000	922.000	920.000	17.108	932.000	4
005	828.000	841.000	836.000	852.000	10.046	839.250	4
006	868.000	870.000	874.000	878.000	4.435	872.500	4
007	1038.000	990.000	1070.000	1080.000			
008	813.000	816.000	823.000	816.000	4.243	817.000	4
009	819.000	819.000	829.000	819.000	5.000	821.500	4
010	810.000	815.000	830.000	845.000	15.811	825.000	4
011	809.000	819.000	825.000	830.000	9.032	820.750	4
012	931.000	867.000			45.255	899.000	2
013	680.000	700.000			14.142	690.000	2
014	822.000	766.000	789.000	723.000	41.593	775.000	4
015	842.000	844.000	849.000	846.000	2.986	845.250	4
016	811.000	815.000	835.000	813.000	11.121	818.500	4
017	827.000	828.000	806.000	812.000	10.966	816.250	4
018	815.000	815.000	824.000	824.000	5.196	819.500	4
019	824.000	821.000	822.000	825.000	1.826	823.000	4
020	806.000	805.000	780.000	782.000	14.175	793.250	4
021	800.000	800.000	800.000	800.000	0.000	800.000	4
022	785.000	789.000	790.000	791.000	2.630	788.750	4

Explanation of symbols:

E: Excluded, M: Missing, L: Below detection limit,
C: Failed Cochran's test, D: Failed Dixon's test

Number of laboratories taking part in the experiment = 20

Number of laboratories with valid data = 19

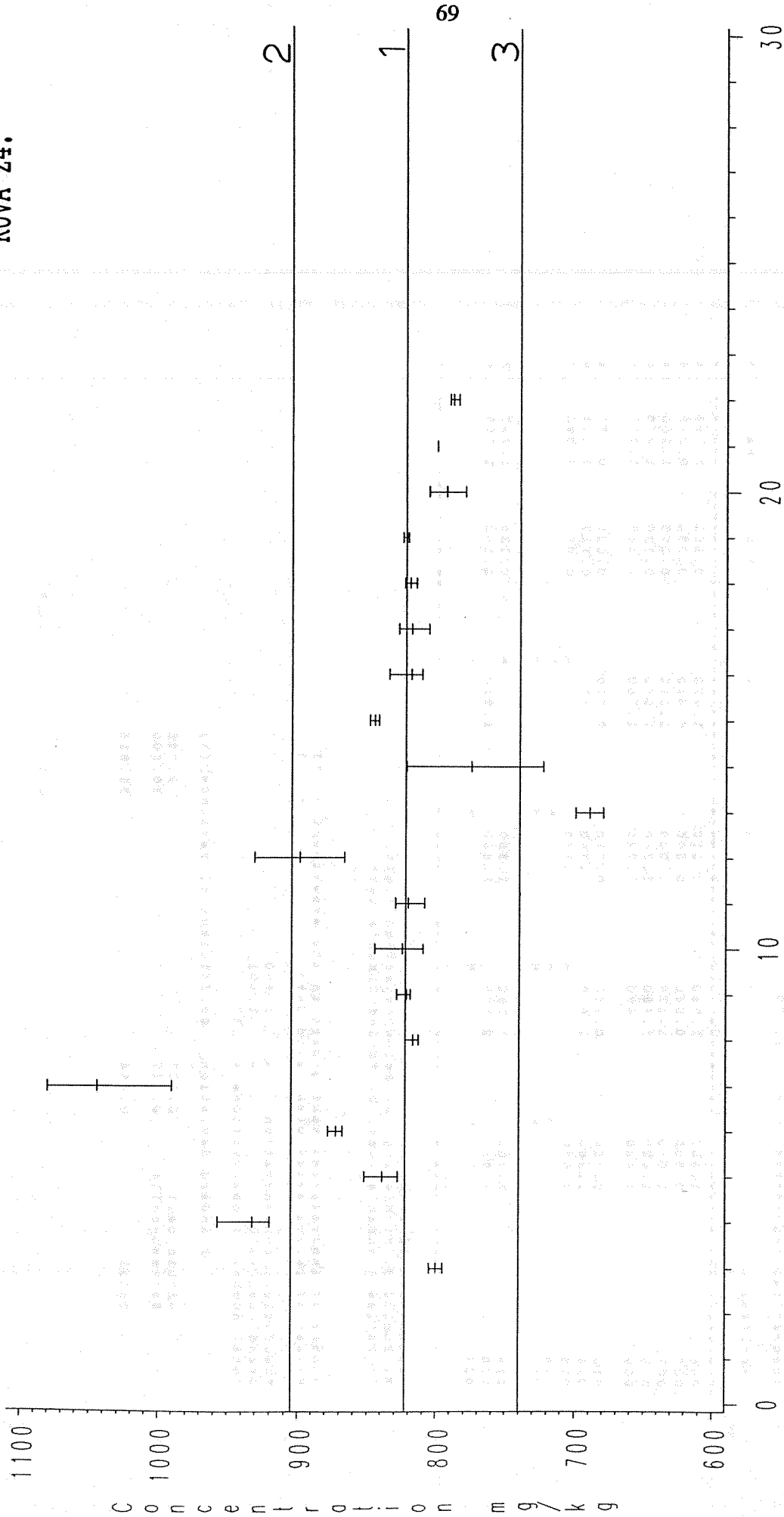
Grand mean value = 822.444

Total number of observations = 72

	Standard deviation	Coefficient of variance (%)
Within-cell	14.617	1.777
Between-cells	42.928	5.220
Total	45.348	5.514

Inter-laboratory experiment liete/1991
 Zn analysis
 level 4

KUVA 24.



Laboratory number

1 : grand mean (xmean)
 2/3 : xmean ± 0.1 * xmean
 4 : expected value (lhcanc)

10 JUN 91 11:41

LIITE 28. ELOHOPEA (mg/kg), NÄYTE 1

Evaluation of intercalibration results (ISO 5725)
(uniform level precision experiment)

Data file: Hg.dat

Inter-laboratory experiment liete/91
elohopea analysis

Data for level 1
Units: mg/kg

Theoretical concentration = 1.490

Laboratory	1	2	3	4	S.D.	Mean	n
004	1.680	1.560	2.010	1.720	0.191	1.743	4
005	0.800	0.840	0.880	0.860	0.034	0.845	4
007	1.010	1.120	1.080	1.190	0.075	1.100	4
008	1.420	1.480	1.240	1.540	0.130	1.420	4
009	1.480	1.490	1.720	1.760	0.148	1.613	4
010	0.760	0.760	0.710	0.710	0.029	0.735	4
014	1.380	1.600	1.350	1.370	0.117	1.425	4
015	2.050	M	2.130	M	0.057	2.090	2
016	M	M	M	M			
017	M	M	M	M			
019	1.700	1.250	1.360	M	0.235	1.437	3
020	1.930	2.100	1.860	1.930	0.102	1.955	4
022	M	M	M	M			

Explanation of symbols:

E: Excluded, M: Missing, L: Below detection limit,
C: Failed Cochran's test, D: Failed Dixon's test

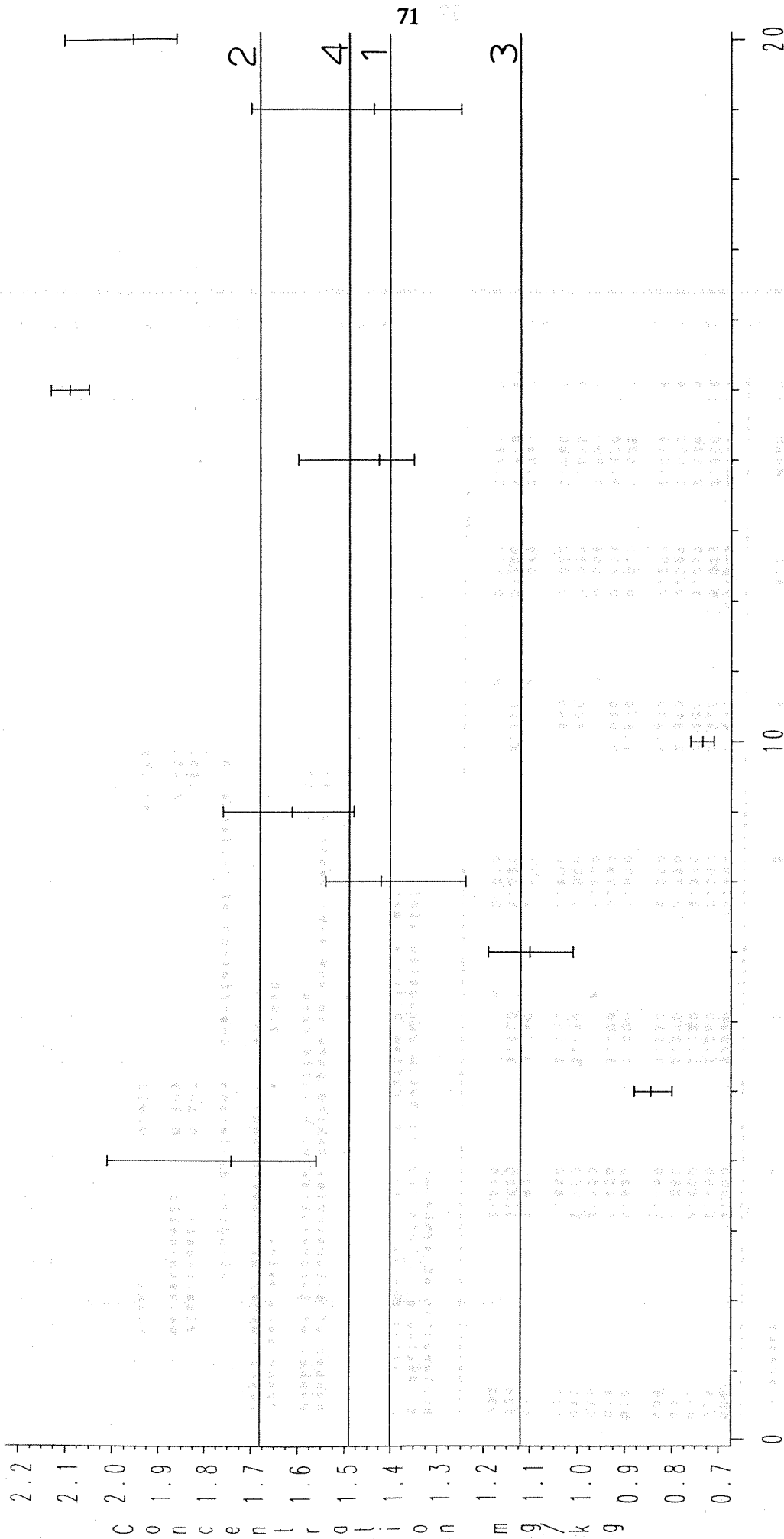
Number of laboratories taking part in the experiment = 13
Number of laboratories with valid data = 10

Theoretical concentration = 1.490
Grand mean value = 1.401
Total number of observations = 37

	Standard deviation	Coefficient of variance (%)
Within-cell	0.127	9.055
Between-cells	0.427	30.500
Total	0.446	31.816

Inter-laboratory experiment liete/91
 elohopea analysis
 level 1

KUVA 25.



1 : grand mean (xmean)
 2/3 : xmean ± 0.2 * xmean
 4 : expected value (hconc)

17 JUN 91/17:29

LIITE 29. ELOHOPEA (mg/kg), NÄYTE 2

Evaluation of intercalibration results (ISO 5725)
(uniform level precision experiment)

Data file: Hg.dat

inter-laboratory experiment liete/91
elohopea analysis

Data for level 2

Units: mg/kg

Laboratory	1	2	3	4	S.D.	Mean	n
004	3.630	3.320	3.400	3.440	0.131	3.448	4
005	1.450	1.360	1.330	1.260	0.079	1.350	4
007	2.400	2.320	2.330	2.260	0.057	2.328	4
008	3.280	3.370	2.770	2.870	0.297	3.072	4
009	3.660	3.910	4.250	4.230	0.282	4.013	4
010	1.630	1.580	1.670	1.660	0.040	1.635	4
014	3.400	3.600	3.260	2.820	0.331	3.270	4
015	3.860	M	4.120	M	0.184	3.990	2
016	1.790	1.870	1.800	1.800	0.037	1.815	4
017	1.880	1.960	1.800	1.880	0.065	1.880	4
019	2.820	2.740	2.730	M	0.049	2.763	3
020	3.880	3.510	3.620	3.310	0.238	3.580	4
022	2.340	M	2.650	M	0.219	2.495	2

Explanation of symbols:

E: Excluded, M: Missing, L: Below detection limit,
C: Failed Cochran's test, D: Failed Dixon's test

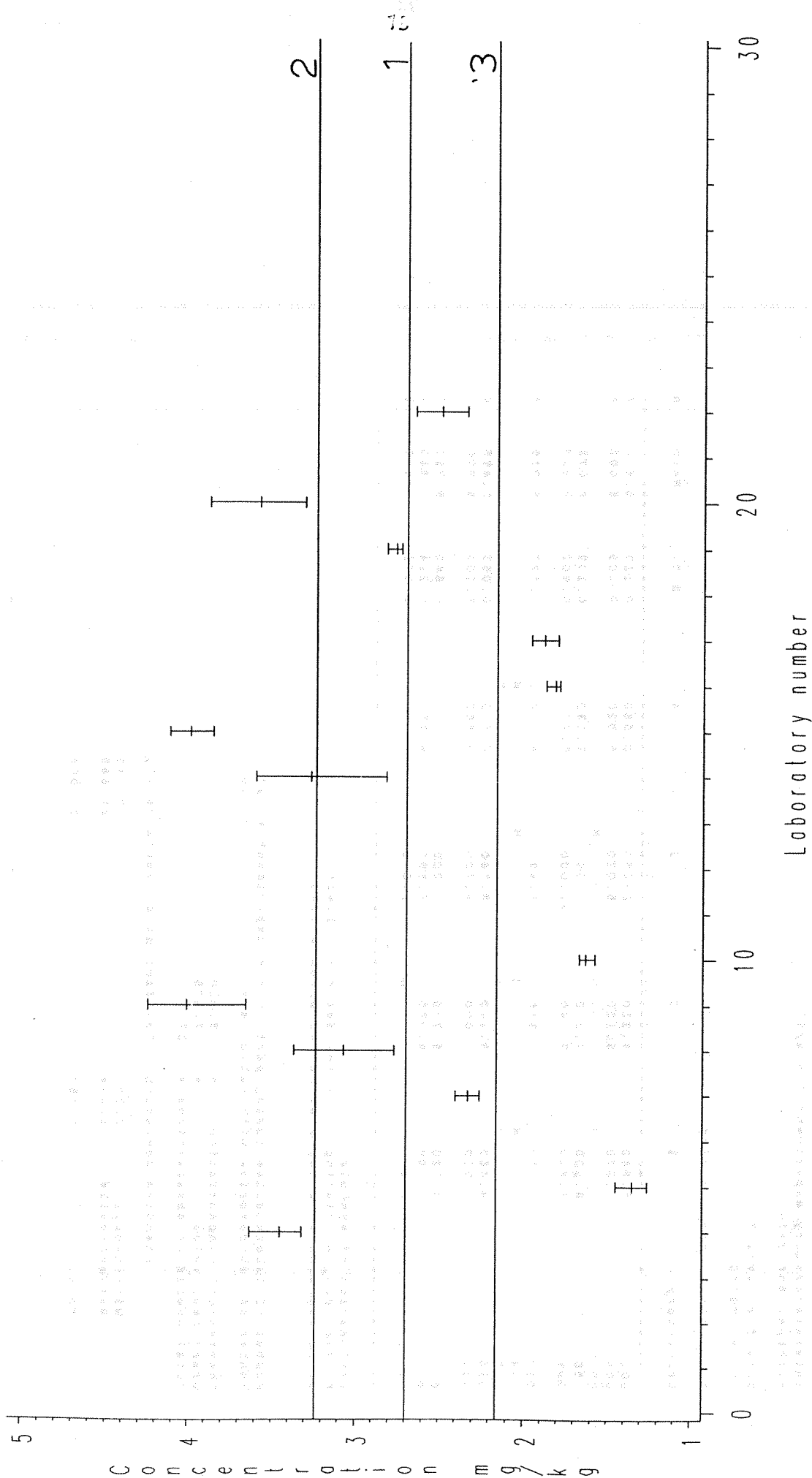
Number of laboratories taking part in the experiment = 13
Number of laboratories with valid data = 13

Grand mean value = 2.698
Total number of observations = 47

	Standard deviation	Coefficient of variance (%)
Within-cell	0.187	6.931
Between-cells	0.903	33.481
Total	0.923	34.191

Inter-laboratory experiment liete/91
 elohopea analysis
 level 2

KUVA 26.



1 : grand mean (xmean)
 2/3 : xmean +/- 0.2 * xmean
 4 : expected value (thconc)

LIITE 30. ELOHOPEA (mg/kg), NÄYTE 3

Evaluation of intercalibration results (ISO 5725)
(uniform level precision experiment)

Data file: Hg.dat

Inter-laboratory experiment liete/91
elohopea analysis

Data for level 3
Units: mg/kg

Theoretical concentration = 8.820

Laboratory	1	2	3	4	S.D.	Mean	n
004	8.840	8.710	8.650	8.560	0.117	8.690	4
005	4.870	5.120	5.020	5.020	0.103	5.008	4
007	M	M	M	M			
008	8.100	7.940	7.940	8.130	0.102	8.028	4
009	8.810	9.240	11.000	10.200	0.982	9.813	4
010	7.410	7.330	6.420	6.500	0.527	6.915	4
014	M	M	M	M			
015	M	M	M	M			
016	8.460	8.440	8.540	8.540	0.053	8.495	4
017	4.700	5.000	6.700	6.800	1.105	5.800	4
019	6.710	5.240	5.200	M	0.860	5.717	3
020	8.990	9.050	8.590	8.750	0.214	8.845	4
022	9.900	M	9.090	M	0.573	9.495	2

Explanation of symbols:

E: Excluded, M: Missing, L: Below detection limit,
C: Failed Cochran's test, D: Failed Dixon's test

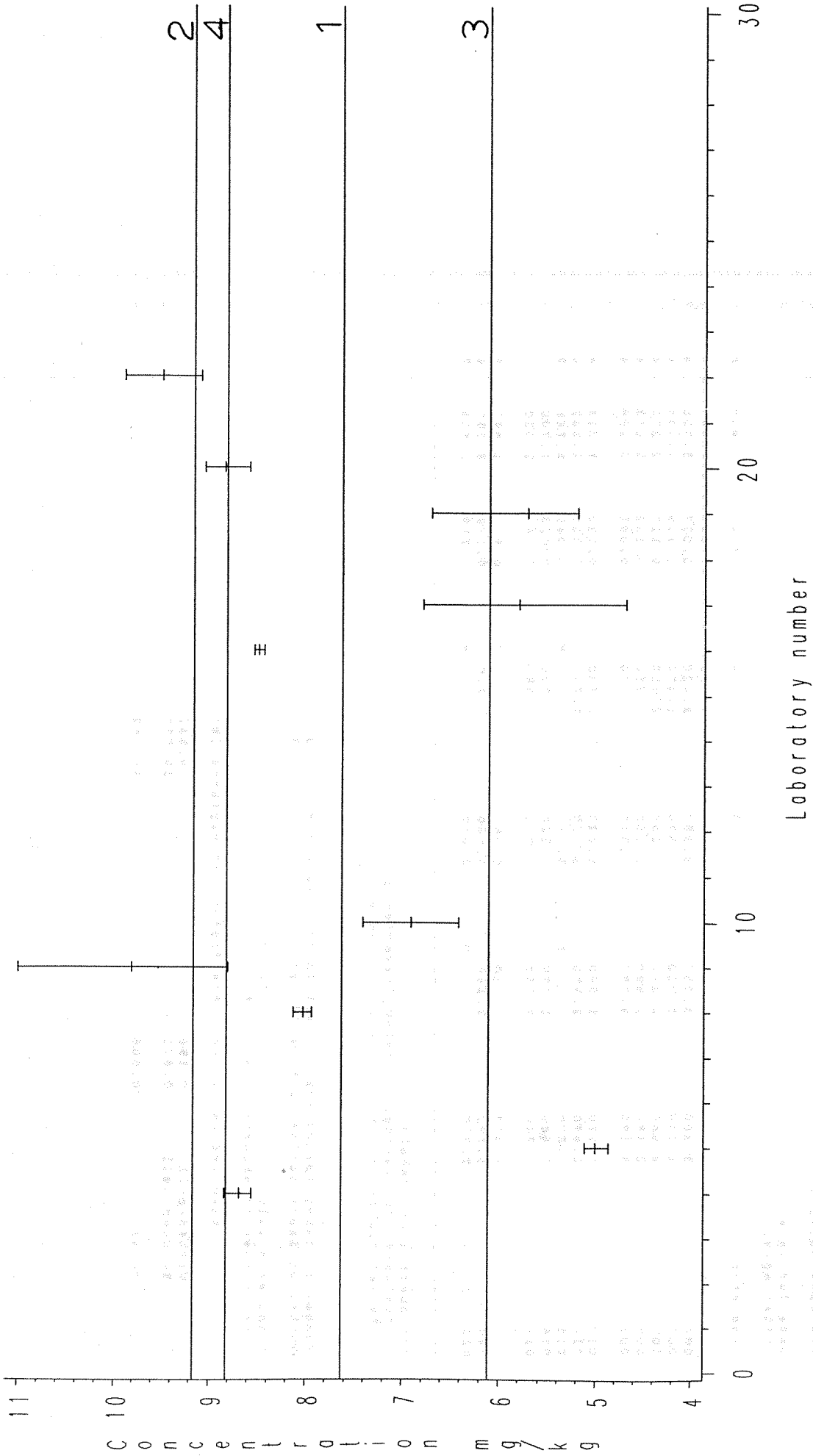
Number of laboratories taking part in the experiment = 13
Number of laboratories with valid data = 10

Theoretical concentration = 8.820
Grand mean value = 7.635
Total number of observations = 37

	Standard deviation	Coefficient of variance (%)
Within-cell	0.591	7.747
Between-cells	1.654	21.665
Total	1.757	23.008

Inter-laboratory experiment, liete/91
 elohopea anglisis
 level 3

KUVA 27.



1 : grand mean (xmean)
 2/3 : xmean ± 0.2 * xmean
 4 : expected value (lhrconc)

LIITE 31. ELOHOPEA (mg/kg), NÄYTE 4

Evaluation of intercalibration results (ISO 5725)
(uniform level precision experiment)

Data file: Hg.dat

Inter-laboratory experiment liete/91
elohopea analysis

Data for level 4
Units: mg/kg

Laboratory	1	2	3	4	S.D.	Mean	n
004	3.300	3.250	3.380	3.420	0.077	3.338	4
005	1.440	1.260	1.570	1.470	0.129	1.435	4
007	2.460	2.220	2.250	2.150	0.133	2.270	4
008	2.480	2.590	2.750	2.750	0.132	2.643	4
009	3.190	3.280	3.350	3.370	0.081	3.298	4
010	1.110	1.090	1.320	1.330	0.130	1.213	4
014	2.890	3.350	2.970	2.740	0.260	2.987	4
015	3.800	M	3.730	M	0.049	3.765	2
016	1.680	1.680	1.720	1.720	0.023	1.700	4
017	2.240	2.240	1.720	1.880	0.262	2.020	4
019	1.090	1.220	0.980	M	0.120	1.097	3
020	3.490	3.160	3.560	3.210	0.199	3.355	4
022	2.970	M	2.660	M	0.219	2.815	2

Explanation of symbols:

E: Excluded, M: Missing, L: Below detection limit,
C: Failed Cochran's test, D: Failed Dixon's test

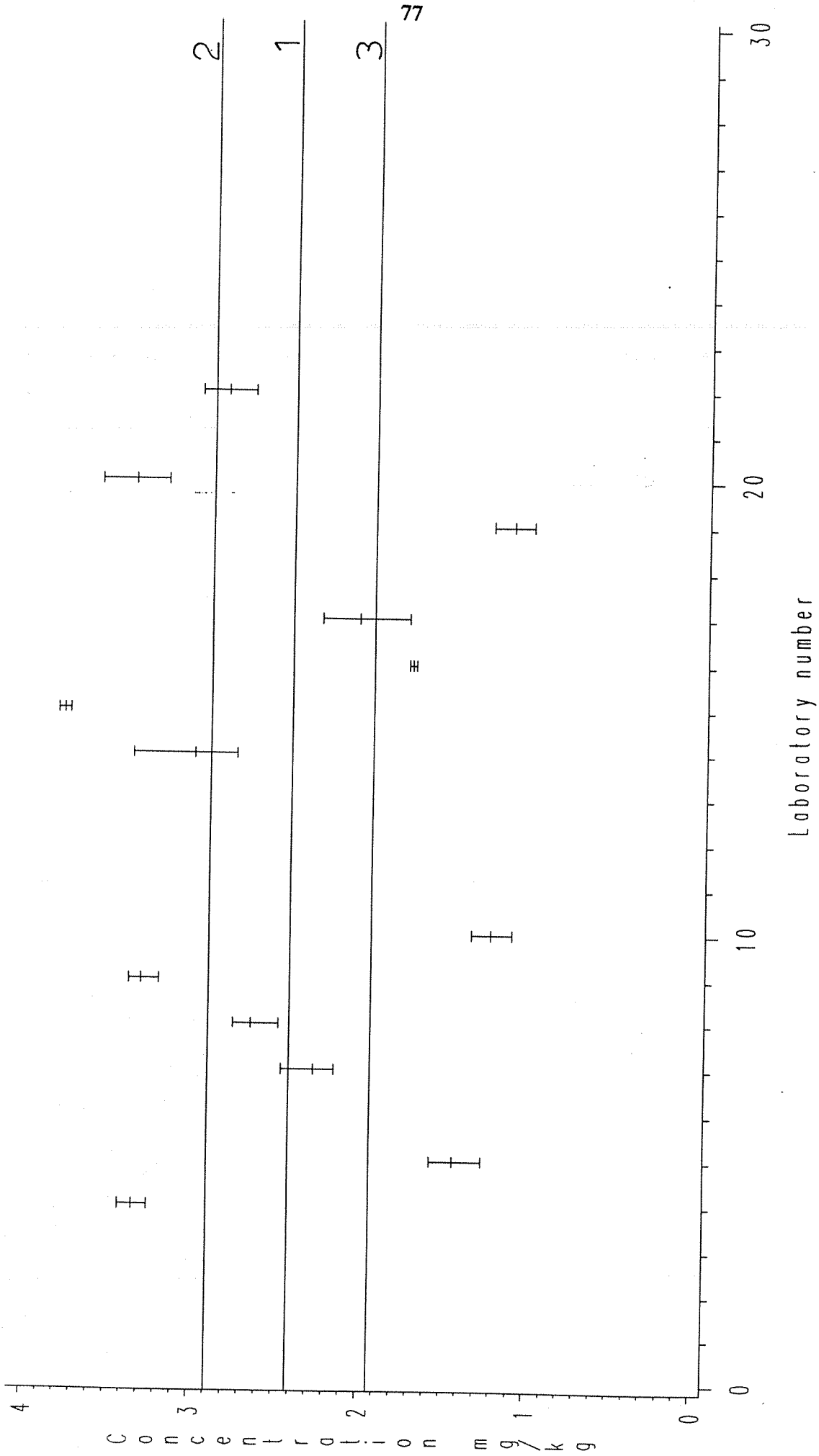
Number of laboratories taking part in the experiment = 13
Number of laboratories with valid data = 13

Grand mean value = 2.414
Total number of observations = 47

	Standard deviation	Coefficient of variance (%)
Within-cell	0.158	6.561
Between-cells	0.871	36.090
Total	0.886	36.682

Inter-laboratory experiment liete/91
 elohopea analysis
 level 4

KUVA 28.



1 : grand mean (xmean)
 2/3 : xmean +/- 0.2 * xmean
 4 : expected value (hconc)

