



# XRF- ja ICP-OES-menetelmien vertailu purkujätteen raskasmetallianalyysissä

Anri Ylitalo

OPINNÄYTETYÖ  
Marraskuu 2023

Laboratoriotekniikka

## TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Laboratoriotekniikan tutkinto-ohjelma

YLITALO, ANRI:

XRF- ja ICP-OES-menetelmien vertailu purkujätteen raskasmetallianalyyseissa

Opinnäytetyö 72 sivua, joista liitteitä 18 sivua  
Marraskuu 2023

---

Opinnäytetyön tavoitteena oli verrata kahta analyysimenetelmää ja tarkastella näiden yhtäpitävyyttä purkujätteestä löydettävien raskasmetallien osalta. Työn tarkoituksena oli käyttää regressioanalyysia ja Bland-Altman-erotuskuvioita kädessä pidettävän XRF-analysaattorin ja rakennustietokortiston suosittelman ICP-OES-menetelmän mittaustulosten yhtäpitävyyden tarkasteluun. Vertailu toteutettiin tilastollisin menetelmin huomioiden mittaustulosten erotusten normaali-jakauman toteutumisen. Vertailu suoritettiin Bland-Altman (1983) -menetelmän mukaisesti erotuskuvioilla harhan merkittävyyttä ja yhtäpitävyyden rajoja tarkastelemalla ja vertaamalla näitä ennalta asetettuihin kriteereihin. Yhtäpitävyyden löytyessä menetelmien välillä toimeksiantajan käytössä olevalla XRF-analyyseilla voisi olla edellytykset menetelmän akkreditointiin.

Vertailun kohteena oli kymmenen rakennuspurkujätteestä tutkittavaa raskasmetallia, joiden yhtäpitävyyttä tarkasteltiin vaaralliselle jätteelle asetettujen raja-arvojen ympäröiviltä pitoisuuksilta. Bland-Altman-menetelmällä yhtäpitävyys löytyi vain kahden raskasmetallin osalta asetettujen kriteerien puitteissa. Loput kahdeksan raskasmetallia eivät olleet yhtäpitäviä asetettujen kriteerien puitteissa, ja osalla mittaustulosten erotusten keskiarvo (harha) poikkesi merkittävästi ideaalista nolasta. Vertailussa yhtäpitävyyttä ei menetelmien välillä löytynyt, joten toimeksiantajan tulisi miettiä vaihtoehtoisia analyysimenetelmiä raskasmetallien tutkimiseen raja-arvoa lähellä olevan analytiikan osalta. Purkumateriaalien osalta vain lyijyanalyysin vertailussa yhtäpitävyyskriteerit toteutuivat <2500 ppm pitoisuuksille.

Vertailussa tarkasteltiin vain raja-arvoihin perustuvaa analytiikka, joka ei kuitenkaan poissulje XRF-analysaattorin käyttöä jatkossa merkittävästi raja-arvosta poikkeavien pitoisuuksien analysoinnissa. Kehitysehdotuksena jatkossa voitaisiin määrittää XRF-analysaattorin mittauserpävarmuus suurilla ja pienillä pitoisuuksilla, jotta analyysitulokset voidaan luotettavasti ilmoittaa asiakkaalle raja-arvon ylittävänä tai alittavana tuloksena. Näytteenkäsittelyä ei työn aikana optimoitu ICP-OES-menetelmälle, eikä XRF-analysaattorin valmistajan asettamaa kalibrointia optimoitu näyttematriiseille soveltuvien standardimateriaalien puutteen takia. Vertailun uusiminen ICP-OES:n näytteenkäsittelyn ja XRF:n kalibroinnin optimoinnin jälkeen voisi parantaa yhtäpitävyyden toteutumista.

Asiasanat: vertailu, bland-altman, erotuskuvio, xrf, icp-oes

## ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Tampere University of Applied Sciences  
Degree Programme in Laboratory Engineering

YLITALO, ANRI:  
Comparing XRF and ICP-OES Methods for Heavy Metal Analysis

Bachelor's thesis 72 pages, appendices 18 pages  
November 2023

---

The objective of the thesis was to compare two analytical methods regarding the agreement between their measured results for ten different heavy metals in demolition waste. The purpose was to utilize regression analysis and Bland-Altman difference plots to determine the level of agreement between the client's hand-held XRF and an outsourced ICP-OES method by comparing the results to preset criteria for agreement. The client can estimate their need for a replacement method based on the results.

The analysis was performed by measuring samples with concentrations near limit values for demolition waste by both methods and plotting their averages and differences in a difference plot and building limits of agreement. Regression analysis was performed by ordinary least squares (OLS) regression to assess the determination coefficient and the slope of the regression line. In addition, the significance of the difference between the average difference of measured results (bias) and zero was assessed as one criterion of agreement.

An agreement was only found in two measured heavy metals within the preset criteria of  $0 \pm 30\%$  for limits of agreement,  $0 \pm 15\%$  for the slope of the regression line,  $>0,85$  for determination coefficient and the requirement of no significant difference between bias and zero. The results indicate that the client should seek a more precise analytical method for determining heavy metal concentrations near the limit values for the eight remaining metals. Alternatively, the measurement uncertainty could be determined for high and low heavy metal concentrations to reliably report measurements significantly differing from the limit value.

---

Key words: comparison, bland-altman, difference plot, xrf, icp-oes

## SISÄLLYS

1	JOHDANTO .....	7
2	TEORIA .....	9
2.1	Lainsäädäntö vaarallisen jätteen luokittelusta .....	9
2.1.1	Rakennustietokortisto .....	9
2.1.2	Raskasmetallipitoisuuksien raja-arvot .....	10
2.2	XRF .....	11
2.3	ICP-OES .....	13
2.4	Tilastolliset menetelmät .....	14
2.4.1	Mittausepävarmuus ja -tarkkuus .....	14
2.4.2	Kahden menetelmän vertailu ja yhtäpitävyys .....	16
2.4.3	Todennäköisyysjakaumat .....	17
2.4.4	Histogrammi ja Shapiro-Wilk testi .....	20
2.4.5	Regressio ja korrelaatio .....	23
2.4.6	Bland-Altman erotuskuvio .....	24
3	KOKEELLINEN OSA .....	29
3.1	Näyttematriisit .....	29
3.2	Reagenssit ja tarvikkeet .....	30
3.3	Laiteparametrit ja kalibrointi .....	31
3.4	Näytteenkäsittely ja analyysien suoritus .....	32
4	TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU .....	34
4.1	Kalibrointi ja toiminnan testaus .....	34
4.1.1	XRF kalibrointi ja toiminnan testaus .....	34
4.1.2	ICP-OES kalibrointi ja toiminnan testaus .....	35
4.2	Menetelmien vertailun tulokset .....	37
4.3	Tulosten tarkastelu .....	45
	POHDINTA .....	48
	LÄHTEET .....	51
	LIITTEET .....	55
	Liite 1. Studentin t-jakauman kriittiset arvot .....	55
	Liite 2. Shapiro-Wilk testin vakiot .....	56
	Liite 3. Shapiro-Wilk testin kriittiset W arvot .....	58
	Liite 4. ICP-OES-menetelmän kalibrointisuorat .....	59
	Liite 5. ICP-OES kalibrointisuorien vasteet .....	62
	Liite 6. Antimonin mittaustulokset ja BA-kuvion arvot .....	63
	Liite 7. Arseenin mittaustulokset ja BA-kuvion arvot .....	64
	Liite 8. Kadmiumin mittaustulokset ja BA-kuvion arvot .....	65

Liite 9. Koboltin mittaustulokset ja BA-kuvion arvot .....	66
Liite 10. Kromin mittaustulokset ja BA-kuvion arvot .....	67
Liite 11. Kuparin mittaustulokset ja BA-kuvion arvot .....	68
Liite 12. Nikkelin mittaustulokset ja BA-kuvion arvot .....	69
Liite 13. Lyijyn mittaustulokset ja BA-kuvion arvot .....	70
Liite 14. Sinkin mittaustulokset ja BA-kuvion arvot.....	71
Liite 15. Vanadiinin mittaustulokset ja BA-kuvion arvot.....	72

## LYHENTEET JA TERMIT

AAS	Atomic absorption spectroscopy / atomiabsorptio spektroskopia
ANOVA	analysis of variance / varianssianalyysi
BA	Bland-Altman
CI	confidence interval / luottamusväli
CLP-asetus	Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus, EY N:o 1272/2008 aineiden ja seosten luokituksesta, merkinnöistä ja pakkaamisesta sekä direktiivien 67/548/ETY ja 1999/45/ EY muuttamisesta ja kumoamisesta ja asetuksen (EY) N:o 1907/2006 muuttamisesta
CRM	Certified reference material / Sertifioitu referenssimateriaali
EDXRF	energy dispersive X-ray fluorescence / energiadisersiivinen röntgensäteily fluoresenssi
ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectroscopy / Induktiivisesti kytketty plasma-massaspektroskopia
ICP-OES/AES	Inductively coupled plasma optical/atomic emission spectroscopy / Induktiivisesti kytketty plasma-optinen/atomispektroskopia
KA	keskiarvo
KH	keskihajonta
LoA	Limits of agreement / yhtäpitävyyden rajat
p-arvo	todennäköisyysarvo
RM	raskasmetalli
RT	Rakennustieto
SE	standard error / keskivirhe
SW	Shapiro-Wilk
WDXRF	wavelength dispersive X-ray fluorescence / aallonpituusdispersiivinen röntgensäteily fluoresenssi
XRF	X-ray fluorescence / Röntgensäteily fluoresenssi

## 1 JOHDANTO

Kahta analyysimenetelmää verratessa tavoitteena on todeta analyysimenetelmien antamien mittaustulosten keskinäinen yhtäpitävyys. Menetelmien yhtäpitävyyden tutkiminen on tarpeen muun muassa silloin, kun aikomuksena on korvata käytössä oleva menetelmä toisella. Nopeasti ajateltuna menetelmien mittaustulosten samankaltaisuuksien tarkastelu voisi olla tarkoituksenmukaista esimerkiksi tulosten välistä korrelaatiota tai regressiota tarkastelemalla. Samankaltaisuuksien sijaan vertailussa tarkastellaan kuitenkin pääasiallisesti mittaustulosten eroja. Toteuttaakseen yhtäpitävyyden menetelmät eivät saa merkittävästi erota toisistaan mittaustulosten erotusten keskiarvon suhteen, eikä myöskään yksittäisten erotusten vaihtelujen osalta. Erotusten keskiarvoa ja vaihtelua tarkastellaan erotuskuviolla, mikä on visuaalinen työkalu havainnollistamaan yhtäpitävyyttä siten, ettei lukijan tarvitse välttämättä olla perehtynyt tilastotieteisiin.

Douglas G. Altman ja Martin J. Bland julkaisivat 1983 artikkelin kahden kvantitatiivisen menetelmän vertailua koskien. Heidän mukaansa silloiset vertailumenetelyt eivät vastanneet tarpeeksi hyvin kysymykseen ”pitävätkö kaksi mittausmenetelmää riittävän läheisesti yhtä?”. Artikkelissaan he kritisoivat aiemmin käytettyjä vertailumenetelmiä ja ehdottavat soveltuvampaa Bland-Altman erotuskuviomenetelmää yhtäpitävyyden toteamiseksi. (Altman & Bland 1983, 307–310.) 1986 julkaistu jatkoartikkeli aiheesta on sittemmin noussut kaikkien aikojen 29. siteeratuimmista tieteellisistä artikkeleista (Mansournia ym. 2021, 1). Heidän ehdottamalleen erotuskuviolle muodostetaan yksittäisten erotusten välille erotusten keskiarvo eli erotusten harha ja yhtäpitävyyden rajat, joiden sisälle 95 % menetelmien välisistä eroista asettuvat. Yhtäpitävyyden rajoja verrataan analyttisen tarpeen mukaan asetettuihin kriteereihin yhtäpitävyyden toteamiseksi. (Altman & Bland 1983, 312–314) Lisäksi kriteereinä yhtäpitävyydelle voidaan soveltaa yleisiä kemiallisten analyysimenetelmien validointiin soveltuvia ohjeistuksia (Tsikas 2023, 25.)

Työn toimeksiantajana toimii Labroc Oy, rakentamisen elinkaaren tutkimus- ja testauslaboratorio, joka tarjoaa asiakkailleen asiantuntevia testauspalveluja

muun muassa rakennus- ja purkujätteen haitta-ainekartoittamista varten. Raskasmetallianalyyseja toimeksiantaja toteuttaa asiakkaiden toimittamille purkumateriaaleille, joiden hävittämiselle sovelletaan jätteelle voimassa olevaa lainsäädäntöä. Suoritettavien analyysitulosten perusteella materiaali luokitellaan joko tavalliseksi jätteeksi tai vaaralliseksi jätteeksi raja-arvojen ylittävien tulosten perusteella, ja täten on hävitettävä asianmukaisesti.

Työn tavoitteena on verrata kahta analyysimenetelmää ja selvittää niiden antamien mittaustulosten yhtäpitävyys raskasmetallianalyyseissa, jotta toimeksiantaja saa selvyuden käytössä olevan menetelmän toimintakelpoisuudesta raskasmetallianalyyseihin. Vertailun lähtökohtana on 10/2022 julkaistun Rakennustietokortin RT 103501 vaatimus ICP-MS, ICP-OES tai AAS menetelmän käyttämisestä raskasmetallianalyyseihin, tai vastaavia tuloksia antavan vaihtoehdoisen menetelmän käyttämisestä yhtäpitävyyden löytyessä jonkin aiemmin mainitun menetelmän antamien tulosten välillä. Jos yhtäpitävyyttä ei vertailtavien menetelmien välillä löydy, toimeksiantaja soveltaa jatkossa rakennustietokortin vaatimusten mukaista menetelmää raskasmetallipitoisuuksien tutkimisessa.

Työssä tarkastelun kohteena on toimeksiantajan käytössä olevan käsikäyttöisen Bruker S1 TITAN XRF-analysaattorin ja ulkopuolisen palveluntarjoajan Agilent 5100 ICP-OES-laitteen mittaustulosten vertailu ja menetelmien yhtäpitävyyden tarkastelu. Työn tarkoituksena on kerätä soveltuva näyteotanta ja toteuttaa mittaukset kummallakin laitteella vertailun suorittamiseksi. Analyysidata käsitellään soveltuvien tilastollisin menetelmin ja yhtäpitävyys todetaan tai hylätään näiden perusteella kullekin tutkittavalle raskasmetallille. Tutkimuksen tulosten perusteella todetaan tulosten puoltavan joko XRF- tai ICP-OES-laitteen käyttöä raskasmetallianalyyseissa. Toimeksiantajan edunmyötäisesti XRF-menetelmän tulisi olla yhtäpitävä ICP-OES-menetelmän kanssa kaikkien tutkittavien raskasmetallien osalta, jotta sitä voitaisiin jatkossa käyttää raskasmetalleja määrittäessä raja-arvoja lähellä olevassa analytiikassa.



## 2 TEORIA

### 2.1 Lainsäädäntö vaarallisen jätteen luokittelusta

Jätteen luokittelu vaaralliseksi perustuu EU:n CLP-asetuksen vaaraluokituksiin ja niille asetettuihin raja-arvoihin. CLP-asetus tuli voimaan vuonna 2009 ja korvasi aiemmin voimassa olleen kemikaalien luokitusjärjestelmän. Vaarallisen jätteen raja-arvot on asetettu vaaraluokitusten mukaan EU:n jätedirektiivin liitteessä III, 1357/2014. Niiden vaaralausekkeiden kohdalla, joille ei ole edellä mainitussa liitteessä pitoisuuden raja-arvoa asetettu, sovelletaan EU:n parlamentin ja neuvoston direktiivin 1999/45/EY liitteen III vanhojen R-lausekkeiden pitoisuusrajoja.

Rakennus- ja purkujätteelle sovelletaan EU:n yleistä jätedirektiiviä. Suomen laissa viitataan EU:n komission vaarallisen jätteen jäteluetteloon 2014/955/EU Finlexin asetuksen 179/2012 liitteessä 4, missä jätetyypit on luokiteltu kukin oman jätenimikkeen alle. Rakentamisessa ja purkamisessa syntyvälle jätteelle, sekä pilaantuneelle maa-ainekselle löytyy jätetyypit nimikeryhmäotsikon 17 alta.

Ympäristöministeriö on tilannut kansallisen oppaan 'Jätteen luokittelu vaaralliseksi jätteeksi' Suomen ympäristökeskukselta, mihin on koottu EU:n kemikaalilainsäädännön ja EU:n komission, parlamentin ja neuvoston säädöksiensä oleelliset osat helpottamaan käytännön soveltamista. Opas on alun perin julkaistu vuonna 2016 ja päivitetty versio vuonna 2019.

#### 2.1.1 Rakennustietokortisto

Rakennustieto Oy on Rakennustietosäätiö RTS sr:n omistama yhtiö, minkä palvelutuotteina ovat ajantasaiset rakennustietokortit, joista löytyy kiinteistö- ja rakennusalan säännökset, ohjeet, yleiset laatuvaatimukset, tuotetiedot ja ympäristöpalvelut. Taustalla toimii rakennusalan eri osapuolien asiantuntevat näkemykset, joiden tehtävänä on taata laadukas ja puolueeton tieto rakentamiselle.

Rakennustietokortti RT 103501 (2022), perehdyttää tutkijan haitallisia aineita sisältävien materiaalien paikallistamiseen, tutkimiseen, näytteenottoon, analyysiin, laadunvarmistusmittauksiin ja raportointiin. Ohje sisältää myös ohjeistuksen raskasmetallien analyysiin viitaten SFS-EN standardeihin näytteenkäsittelyn osalta ja asettaen mittaukselle määräyksessä käytettävät standardoidut menetelmät: ICP-MS, ICP-OES, AAS, tai muu menetelmä, jos vastaavuus mainittujen menetelmien tulosten kanssa tunnetaan.

## 2.1.2 Raskasmetallipitoisuuksien raja-arvot

Raskasmetalleja rakennus- ja purkujätteestä tutkittaessa otetaan huomioon kukin tutkittavan raskasmetallin vaaralausekkeet ja näiden perusteella asetettuja raja-arvoja sovelletaan mittaustulosten tarkastelussa. Mahdollisesti useita saman metallin yhdisteitä sisältävä materiaali tulee luokitella vaaralliseksi jätteeksi alhaisimman raja-arvon omaavan yhdisteen perusteella. (Ympäristöministeriö 2019, 172.) Taulukkoon 1 on lueteltu raskasmetalleille sovellettavat pitoisuuksien raja-arvot ja niitä vastaavat vaaralausekkeet.

TAULUKKO 1. Raskasmetallien vaaralausekkeet ja raja-arvot (Ympäristöministeriö 2019, 173–176.)

Yhdiste	Vaaralauseke	Raja-arvo (%)	Raja-arvo (ppm)
Antimoni (Sb)	H411, Aquatic Chronic 2	2,5	25 000
Arseeni (As)	H410, Aquatic Chronic 1	0,25	2500
Kadmium (Cd)	H410, Aquatic Chronic 1	0,25	2500
Koboltti (Co)	H350i, Carcinogenic 1B	0,038	380
Kromi (Cr)	H350i, Carcinogenic 1B	0,1	1000
Kupari (Cu)	H410, Aquatic Chronic 1	0,1	1000
Nikkeli (Ni)	H350i, Carcinogenic 1A	0,038	380
Lyijy (Pb)	H410, Aquatic Chronic 1	0,25	2500
Sinkki (Zn)	H410, Aquatic Chronic 1	0,1	1000
Vanadiini (V)	H372, STOT RE 1 H342, Mutagenic 2	0,56	5600

Raskasmetalleja voidaan tutkia kiinteistä materiaaleista joko suoraan säteilyyn perustuvalla analytiikalla, joka ei hajota näytettä, uuttamalla raskasmetallit sovel-

tuvaan liuottimeen, tai hajottamalla näyte kokonaan happoliuokseen. Rakennustiedon suositus rakennusmateriaalien kohdalla on suorittaa happohajotus näyttemateriaalille standardin SFS-EN 13656:2020 mukaan. Happohajotusta seuraa näytteen laimentaminen analyysilaitteiston kalibrointivälille.

## 2.2 XRF

XRF-analyysi, eli röntgenfluoresenssi, on röntgensäteilyyn perustuva analyysimenetelmä, missä näyttemateriaalia ei kulu ja analyysi voidaan suorittaa pienelkin näyttemäärälle. Analyysissa voidaan määrittää useita alkuaineita yhtäaikaista joko kiinteästä tai nestemäisestä näytteestä korkealla havaitsemisherkkydellä. Analyysissa näytteen atomit viritetään röntgensäteilyllä, jolloin atomit fluoresoivat röntgensäteilyä takaisin mittalaitteelle, joka tunnistaa aineen kvalitatiivisesti takaisin fluoresoidun säteilyn aineelle ominaisen fotonin aallonpituuden perusteella. Analyysi antaa kvantitatiivisen tuloksen kullekin määritettävälle alkuaineelle takaisin fluoresoidun säteilyn intensiteetin mukaan. XRF virittää atomin joko radioaktiivisella virittäjällä tai röntgen putkella. Virittäjälle ominainen röntgensäteily tähdätään näytteelle, joka ionisoi elektronin atomin kuorelta, jos sen energia on tarpeeksi suuri irrotustyöhön. (Verma 2007, 1–3, 13.) Fotonien aallonpituudet vaihtelevat 0,01 ja 10 nm välillä, mikä vastaa elektronivolteina väliä 125–0,125 keV (Horiba Scientific n.d.).

Monet XRF-laitteet perustuvat EDXRF-tekniikkaan (*energy dispersive x-ray fluorescence*), missä detektori käsittelee röntgensäteilyä fotoneina. SSD (*Silicon-Drift-Detector*) havaitsee fotonien määrän ja energian nopeasti koko energiaspektriltä mahdollistaen useamman alkuaineen yhtäaikaisen määrittämisen. WDXRF (*wavelength-dispersive XRF*) puolestaan havaitsee säteilyn aallonpituutena ja mahdollistaa jopa  $10^2$  kertaa korkeamman havaitsemisrajan ED-tekniikkaan nähden. WD-tekniikka hyödyntää analyysikristalleja röntgenfotonien hajauttamiseen niiden aallonpituuksien perusteella. Alkuaineiden konsentraatiot määritetään peräjälkeen goniometrin vaihdella kristalleja ja niiden kulmia jokaisen aallonpituuden mukaan. (Bruker 2023.)

Virittyessään atomin sisäelektronikuorelta irtoaa elektroni ja uloimmalta kuorelta alemman energian omaava elektroni pyrkii täyttämään muodostuneen tyhjän elektronipaikan vapauttaen samalla irrotustyöhön tarvittun energian kokoisen röntgenfotonin takaisin mittalaitteelle, joka havaitaan detektorilla. Fluoresoiva röntgenfotoni on siis irrotetun sisäelektronin vaatiman sidosenergian ja atomin ulkokuorelta sisäkuorelle siirtyvän elektronin sidosenergian välinen ero. Atomille ominainen takaisin fluoresoituvan röntgenfotonin energia on riippuvainen elektronikuorien välillä tapahtuvasta elektronien siirtymisestä. Tietyn energian omaavan fotonin fluoresoinnin todennäköisyys on riippuvainen 1) ensisijaisen röntgensäteilyn todennäköisyydestä irrottaa elektroni juuri tietyltä elektronikuorelta, 2) todennäköisyydestä, että tyhjäksi jäänyt elektronipaikka täyttyy tietyn ulomman elektronikuoren elektronilla, ja 3) todennäköisyydestä, että takaisin fluoresoiva fotoni lähtee atomista ilman, että se sitoutuu takaisin atomiin niin kutsutun Auger-effektin takia. XRF-spektrin piikkien intensiteettiin vaikuttaa osittain fluoresenssin kvanttituotto, joka on irronneiden fotonien määrä tietyssä ajassa suhteessa atomiin muodostuneiden tyhjiä paikkojen kanssa samaan aikaan. (Verma 2007, 1–3, 8.)

Kevyiden ja raskaiden alkuaineiden kvalitatiivisissa analyysissä energiaspekt-riltä tarkastellaan mitattuja K- ja L-linjan fotoneita spektriipiikkeinä, mitkä havai-taan energiatasolla  $< 20$  keV. K-linjan fotoneilla elektroni irtoaa atomin elektroni-kuoren alimmalta K-kuorelta ja täyttyy ulomman kuoren elektronilla saaden tietyn alaindeksit riippuen siitä, miltä kuorelta elektroni siirtyy tyhjälle K-kuoren elektro-nipaikalle. L-linjan fotonilla elektroni puolestaan irtoaa toiseksi alimmalta L-kuo-relta. Energiaspektrissä raskaiden alkuaineiden L-linjat voivat peittää alleen ke-vyiden aineiden K-linjoja aiheuttaen häiriötä tulosten tulkinnassa. Alkuaineet tun-nistetaankin usein useamman fotonilinjan spektriipiikkien perusteella, ja suurin epävarmuuden aiheuttaja on mittauslaitteen energiaresoluutio. Alhaisen resoluu-tion omaavan laitteen fotonilinjan spektriipiikit eivät erotu toisistaan ja vaikeuttaa aineen tunnistamista sekä kvantitatiivista määrittystä. Kvantitatiivinen määrittys vaatii menetelmän kalibroinnin referenssistandardeilla. (Verma 2007, 48–49.)

### 2.3 ICP-OES

ICP-OES on atomiemissiospektrometriaa, missä alkuaineiden kvantitatiivinen ja kvalitatiivinen analyysi perustuu atomin tai ionin lähettämään ominaiseen elektromagneettiseen säteilyyn atomisaatiota seuraavan viritystilän muodostuessa ja sen purkautuessa. Atomispektrometriassa nestemäinen näyte höyrystetään liekillä tai plasmalla ja kiinteät molekyylit hajoavat atomeiksi (atomisaatio), atomi virittyy energialähteenä toimivan liekin tai plasman toimesta ja viritystilän energia purkautuu säteilyinä. Tämä kokonaissäteily hajautetaan eri aallonpituuksiin monokromaattorilla, joka mahdollistaa aallonpituuden havaitsemisen detektorilla. ICP-OES menetelmässä monokromaattorin sijasta toimii polykromaattori, joka mahdollistaa useamman aallonpituuden havaitsemisen detektorilla. Kvalitatiivinen analyysi perustuu havaittuihin aallonpituuksiin ja kvantitatiivinen analyysi havaittujen aallonpituussignaalien intensiteettien ja tutkittavan aineen konsentraation väliseen suhteelliseen yhteyteen. (Golloch 2017, 145.)

ICP:llä käytetty plasma, jonka polttoaineena toimii osittain ionisoitu argonkaasu, muodostuu korkean taajuuden sähkömagneettisessa kentässä, kun kaasu kulkee korkeajännitteisen induktiokäämin läpi plasmalle. Muodostunut plasma on lämpötilaltaan 6 000–10 000 K ja toimii erinomaisena energianlähteenä näytteen höyrystymiseen, atomisaatioon ja virittymiseen, sekä ionisaatioon. Ennen höyrystymistä näyte kulkee ultraääninebulisaattorin läpi muodostaen hienojakoisen aerosolipilven, joka kulkeutuu argonkaasun mukana plasmalle, samalla kun ylimääräinen liuotin poistuu näytteestä esihöyrystymisputken, kondensaattorin ja polytetrafluoroetyleenin membraanin avulla. Plasmalle saapuva näyte on aerosolinen kuiva ja kiinteä partikkelipilvi, joka pitäytyy plasmalla 2–3 millisekuntia mahdollistaen näytteen täydellisen höyrystymisen ja atomisaation. (Golloch 2017, 146 & Harris 2010, 480–482, 486–487.)

ICP-OES soveltuu jopa 70 alkuaineen yhtäaikaiseen analyysiin omaten laajan dynaamisen lineaarisen alueen, matalan kemikaalihäiriön ja matriisin vaikutuksen, on stabiili ja toistettava, sekä omaa alhaisen havaitsemisrajan. Kalibrointisuora ICP-OES:lle on lineaarinen viiden ( $10^5$ ) suuruusluokan sisällä, kun vastaa-

vasti perinteiselle liekkiatomiabsorptiolle vain kahden ( $10^2$ ) ja ICP-MS:lle kahdeksan ( $10^8$ ) suuruusluokan sisällä. Näytteen atomisaatiota häiritseviä kemikaalihäiriötä ei juuri esiinny ICP:llä plasman korkean lämpötilan ja näytteen tuplasti pidemmän viipymäajan takia, jolloin atomisaatio tapahtuu täydellisesti ja signaali on voimistunut, eikä analyytin oksidit tai hydroksidit vaikuta signaliin. Spektrihäiriöitä voi esiintyä, jos näyte sisältää useita alkuaineita, joiden spektriipiikit limittyvät keskenään vääristäen spektrin signaalia. Tehokkain keino spektrihäiriön välttämiseksi on valita mitattava aallonpituus harkiten. Korkean resoluution omaava laite mahdollistaa lähellä toisiaan olevien piikkien erottumisen toisistaan ja täten spektrihäiriön eliminoimisen. (Harris 2010, 493–494.)

## **2.4 Tilastolliset menetelmät**

### **2.4.1 Mittausepävarmuus ja -tarkkuus**

Menetelmän mittausepävarmuus on laadukkaan analyysin perusta, ja sillä voidaan todeta menetelmän antavan luotettavia tuloksia lasketun vaihtelun rajoissa. Mitä pienempi mittausepävarmuus, sitä pienempi vaihteluväli tuloksella on, ja sitä tarkempaa analytiikka voidaan tehdä. Todellisuudessa mikään menetelmä ei anna näytteelle täysin oikeaa tulosta, vaan tulos on aina arvio, jolle annetaan absoluuttiset tai suhteelliset vaihtelun rajat tuloksen molemmiin puoliin, joiden sisällä oikea tulos todennäköisimmin sijaitsee. (Ehder 2005, 19.)

Analyttisessä kemiassa menetelmän mittausepävarmuuden ajatellaan olevan perinteisesti satunnaisen ja systemaattisen virhelähteen summa. Satunnaista virhettä kertyy yksittäisten mittausten yhteydessä tapahtuvista mittaustarkkuuteen vaikuttavista tekijöistä, jolloin tulokset eroavat todellisesta pitoisuudesta. Systemaattinen virhe puolestaan kielii pitkäaikaisesta virheestä, joka toistuu kaikissa mittauksissa, ja voi johtua monistakin eri syistä, esimerkiksi mittalaitteen epäkunnosta, kalibroinnin virheellisyydestä, tai käyttäjän toistuvasti väärin luetuista tuloksista. Systemaattiset virhelähteet jaetaan menetelmäkohtaisiin ja laboratoriokohtaisiin virheisiin. (Ehder 2005, 31; Magnusson ym. 2014, 30–34.)

Menetelmän mittaustarkkuutta tarkastellaan satunnaisen ja systemaattisen virheen kautta. Satunnaista virhettä tarkastellaan mittaamalla tunnetun pitoisuuden omaava referenssinäytettä useita kertoja toistotarkkuuden määrittämiseksi. Mittaustuloksista määritetään keskihajonta, joka on numeerinen arvo toistotarkkuudelle. Systemaattista virhettä määrittäessä tarkastellaan menetelmän oikeellisuutta tunnettuun arvoon referenssinäytteen toistomittauksin. Näiden mittausten keskiarvoa ja referenssin tunnetun arvon eroa toisistaan kutsutaan mittauksen poikkeamaksi, eli harhaksi. Keskihajonta ja harha antavat hyvin tietoa menetelmän mittausepävarmuudesta. (Ehder 2005, 35–36.)

Menetelmän oikeellisuutta tarkastellaan saantokokein, jotka toteutetaan joko referenssilisäyksin tai tunnetun pitoisuuden omaavan referenssinäytteen avulla. Mittauksessa saatua tulosta verrataan sen tunnettuun pitoisuuteen ja ero ilmoitetaan prosentuaalisena arvona tunnettuun pitoisuuteen nähden kaavan 1 mukaisesti,

$$R(\%) = \frac{\bar{x}}{x_{ref}} \cdot 100 \quad (1)$$

missä  $\bar{x}$  on mittaustulos tai useiden mittausten keskiarvo, ja  $x_{ref}$  CRM:n tunnettu pitoisuus. Saantokokeet suoritetaan usealla rinnakkaisella CRM-näytteellä, joille suoritetaan näytteenkäsittely muiden näytteiden tavoin. Validoidulla menetelmällä saantoa seurataan esimerkiksi kerran päivässä tehtävällä referenssinäytteellä. Uutta menetelmää validoitaessa saantokokeet suunnitellaan tarpeeksi kattavaksi, jotta voidaan määrittää menetelmän harha. (Magnusson ym. 2014, 30.)

## 2.4.2 Kahden menetelmän vertailu ja yhtäpitävyys

Kahta analyysimenetelmää verrattaessa keskenään voidaan tarkastella mittaustulosten erotusten keskiarvoa (harhaa) ja sen merkittävyyttä nollassa, sekä yhtäpitävyyden rajoja. Jos mittaustulosten erotusten keskiarvo olisi nolla tai lähellä nollaa, menetelmien välillä ei olisi eroa tai merkittävää eroa. Harhan merkittävyyden tarkastelu voidaan toteuttaa merkittävyydestillä, esimerkiksi kaksihän-täisellä t-testillä. Yhtäpitävyyden tarkastelussa voidaan soveltaa kuitenkin Bland-Altman kuviota yhtäpitävyysrajojen määrittämistä varten, joka sisältää myös visuaalisen tarkastelun harhan merkittävyyden osalta. Bland-Altman kuvio ottaa huomioon mittausten menetelmien keskinäisen tarkkuuden tulosjoukkojen erojen keskihajontana, minkä vaikutus yhtäpitävyyteen voisi pelkän harhan tarkastelulla jäädä huomiotta. (Altman & Bland 1983. 307–308) Menetelmien välistä yhteyttä puolestaan tarkastellaan regression ja korrelaation kautta. Regressiosuora mittaustulosten välille muodostettuun hajontakuviota antaa tietoa menetelmien tulosten yhteydestä toisiinsa kulmakertoimen ja selitysasteen kautta. Regression tai korrelaation tarkastelu ei kuitenkaan yksistään ole tarpeeksi kattava yhtäpitävyyden toteutamisessa. (Giavarina 2015, 142.)

Vuoden 2023 katselmuksessaan Tsikas D. on tarkastellut analyttisten menetelmien vertailua kolmesta näkökulmasta: lineaarinen regressio, Bland-Altman vertailu, ja Oldham-Eksborg vertailu. Oldham ja Eksborg ovat vuosina 1968 ja 1981 erillään toisistaan ehdottaneet vertailumenetelmää, missä mittaustulosten väliset suhteet ( $\frac{A}{B}$ ) asetetaan hajotuskuvioon mittaustulosten keskiarvoihin nähden. OE-vertailun tavoin myös BA-kuviolla voidaan tarkastella mittaustulosten erojen sijaan mittaustulosten suhteita. Tsikas tarkastelee yhtäpitävyyden osalta analyttisistä parametreista 1) regressiosuoran y-akselin leikkauspistettä, kulmakerrointa ja selitysastetta, 2) Bland-Altman kuvion mittaustulosten erotusten keskiarvoa eli harhaa, sekä 3) Oldham-Eksborg menetelmän mittaustulosten välistä suhdetta. Tsikas on myös tarkastellut Bland-Altman kuvion pisteiden välille muodostetun regressiosuoran selitysastetta. Hänen mukaansa luotettava vertailu kahden analyttisen menetelmän välillä suoritetaan parhaiten useita tilastollisia menetelmiä soveltaen.



Yhtäpitävyyden tarkastelun kohteena on siis menetelmien vertailukelpoisten tulosjoukkojen yhteydet ja erot toisistaan. Bland-Altman erotuskuviolla voidaan tarkastella mittaustulosten eroja tilastollisia menetelmiä soveltaen. Menetelmien yhtäpitävyyden toteamiseksi on tarkoituksenmukaista asettaa ennalta kriteerit yhtäpitävyydelle, joiden sisälle vertailussa laskettujen rajojen tulisi asettua. (Giavarina 2015, 146.) Vaikka kahden menetelmän yhtäpitävyyden tarkastelua Bland-Altman kuviolla on sovellettu laajalti, ei sitä juuri käytetä vielä rutiininomaisesti analyttisen kemian parissa ja tuloksia tulkitaankin usein virheellisesti tarkkojen hyväksyttävyydekriteerien puuttuessa. Bland-Altman-erotuskuvaaja on erinomainen työkalu kahden analyttiseltä tarkkuudeltaan toisiaan lähellä olevan menetelmän tulosten vertailussa, mutta kahden tarkkuudeltaan toisistaan kaukana olevan menetelmän vertailussa se antaa huomattavan suuret luottamusvälit mittaustulosten erojen ollessa suuret. (Tsikas 2023, 2–3) Erotuskuvion muodostaminen käydään läpi kappaleessa 2.4.6.

Yhtäpitävyyttä tarkasteltaessa verrataan erotuskuvion prosentuaalista harhaa ja yhtäpitävyyden rajoja, sekä mittaustulosten välille muodostetun regressiosuoran kulmakerrointa ja selitysastetta määriteltäisiin hyväksyttävyydekriteereihin. Analyttisen kemian metodien suositellut yhtäpitävyyden hyväksyttävyydekriteerit metodin validoinnille on regressiosuoran kulmakertoimelle  $1,00 \pm 15\%$  ja selitysasteelle  $R^2 > 0,85$  ja erotuskuvion prosentuaaliselle harhalle  $0 \pm 15\%$ . (Tsikas 2023, 25.) Yhtäpitävyyden rajoille on syytä määrittää kriteerit analyttisen tarpeen mukaan tapauskohtaisesti. Suurin sallittu erotusten arvo, jotta yhtäpitävyys pitäisi paikkaansa, voidaan laskea esimerkiksi mittausmenetelmien sisäisestä epävarmuudesta variaatiokerroimilla. Menetelmän variaatiokerroin määritetään tietyllä aikavälillä useille konsentraatioille toistomittauksin. (Jensen & Kjølgaard-Hansen 2006, 278–279.)

### 2.4.3 Todennäköisyysjakaumat

Tilastotieteen ytimessä on suoritettavien kokeiden tulosten mallintaminen ja analysointi todennäköisyyksiin perustuen. Kun perusjoukko ei ole tasaisesti eli diskreettisesti jakautunut, tilastollisessa päättelyssä tehdään oletus siitä, että perusjoukko on jatkuvasti jakautunut. Todennäköisyysjakaumaa voidaan ajatella

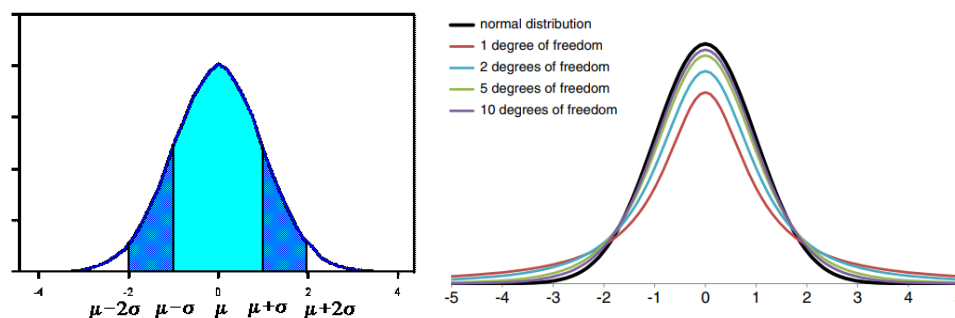
histogrammina perusjoukosta, joka kertoo, kuinka todennäköisesti kukin arvoväli toteutuu koetta toistettaessa. Todennäköisyysjakauman kokonaispinta-ala saa aina arvon 1. Todennäköisyysjakaumiin perustuva tilastollinen päättely, missä pienen näyteotannan avulla tehdään päätelmiä tutkittavasta ilmiöstä eli perusjoukosta, sallii tehokkaan tilastollisen analysoinnin parametrisin hypoteesitestein. Näyteotanta on kuitenkin lähes aina huomattavasti pienempi kuin perusjoukko, joka altistaa päättelyn epävarmuudelle. (King 2019, luku 4.4.)

Hypoteesitestiä jaetaan parametrisiin ja ei-parametrisiin testeihin. Parametrista testiä käytetään silloin, kun näyteotanta on uskottava osa perusjoukkoa, eli se seuraa perusjoukolle oletettua todennäköisyysjakaumaa. Ei-parametrista testiä puolestaan käytetään kokeelle, jonka ei voida olettaa seuraavan perusjoukon todennäköisyysjakaumaa. Parametriset testit ovat luotettavampia kuin ei-parametriset. Hypoteesitesti on keino kysyä ja vastata perusjoukkoa koskevaa kysymystä näyteotannan perusteella. Näyteotannan koosta johtuva epävarmuus otetaan huomioon luottamusasteilla. Luottamusaste liittyy merkittävyytasoon, joka on vaihtoehtoinen tapa ilmaista luottamusaste. Kun luottamusaste on 95 % (todennäköisyys 0,95), merkittävyys on 0,05. Merkittävyys puolestaan liittyy läheisesti p-arvoon. (King 2019, luku 5.2.)

Monet merkittävyytestit palauttavat niin kutsutun p-arvon, jonka perusteella voidaan hylätä tai olla hylkäämättä nollahypoteesi. Nollahypoteesi on tapauskohtainen. Hypoteesin tilastollisella testillä lasketaan testisuure, jota verrataan kriittiseen arvoon. Vertaamalla laskettua testisuureta taulukoituun kriittiseen arvoon saadaan selville, onko p-arvo merkittävä ja kumotaanko nollahypoteesi vai ei. Luottamusasteella 95 % p-arvon tulisi olla alle 0,05 ollakseen merkittävä ja kumotakseen nollahypoteesin. (King 2019, luvut 5.2 ja 5.5.)

Normaalijakauma, eli Gaussin jakauma (kuvio 1), on jatkuva todennäköisyysjakauma, jota sovelletaan usein ensimmäisenä likiarvona kuvaamaan tosiarvoja saavia satunnaisia muuttujia, jotka asettuvat usein yhden keskiarvon ympärille. Käyrän korkeuteen ja leveyteen vaikuttavat tulosjoukon keskiarvo  $\mu$  ja keskihajonta  $\sigma$ . Normaalijakauma soveltuu hyvin suurten tulosjoukkojen mallintamiseen, mutta pienille tulosjoukoille normaalijakauma voi olla vääristynyt. Pienille datajoukoille voidaan soveltaa normaalijakaumaa muistuttavaa Studentin t-jakaumaa,

jonka käyttö perustuu ajatukselle siitä, että tulosjoukko olisi normaalijakautunut isommalla tulosjoukolla. (Brereton 2015, 482.)



KUVIO 1. Gaussin normaalijakauma (vasen) ja Studentin t-jakauma eri vapausasteilla (oikea). Normaalijakaumassa keskiarvona on  $\mu$  ja keskihajontana  $\sigma$ . Huomaa Studentin t-jakauman muodon vaihtelu vapausasteiden mukaan. (Teikari 2004; Brereton 2015, 482.)

Studentin t-jakauman muoto vaihtelee tulosjoukon koon mukaan. Mitä pienempi tulosjoukko, sitä kaukaisemmin t-jakauma muistuttaa normaalijakaumaa, ja mitä suurempi tulosjoukko, sitä lähemmäksi normaalijakauman muotoa päästään. T-jakauman huippu on matalampi ja hännät isommat kuin Gaussin käyrässä. T-jakauman muoto riippuu vapausasteista  $v$ , joka on  $n - 1$ , missä  $n$  on tulosjoukon koko. Vaikka pienen tulosjoukon taustalla oleva ilmiö olisi normaalijakautunut suuremmalla tulosjoukolla, t-jakauma soveltuu pienen joukon käsittelyyn parhaiten, sillä keskihajonta poikkeaa pienten ja suurten tulosjoukkojen välillä huomattavasti. T-jakauma on tilastollinen arvio todennäköisyydestä löytää tulos eri etäisyyksiltä keskiarvoon nähden tulosjoukon keskihajonta huomioiden. (Brereton 2015, 481–482)

Normaalijakaumassa 5 % tulosjoukon arvoista odotetaan sijoittuvan 2 kertaa keskihajonnan ( $1,96\sigma$ ) ulkopuolelle. Tätä prosentuaalista rajaa kutsutaan luottamuskäytännöksi, joista yleisin on 95 % -luottamusväli. Muille luottamusväleille keskihajonnan kerroin vaihtuisi. T-jakaumassa vapausasteella 10 tuloksista 8 % sijoittuisi  $1,96\sigma$  ulkopuolelle. T-jakaumassa 95 % -luottamusvälin keskihajontakerroin vaihtelee vapausasteiden mukaan. Jotta vapausasteella 10 tulokset asettuisivat 95 % -luottamusvälille, keskihajonnan kertoimen tulisi olla 2,228. (Brereton 2015, 482) Vapausasteiden mukaan vaihtelevat kertoimet, eli niin sanotut kriittiset arvot, on kirjattu t-taulukkoon liitteessä 1.

#### 2.4.4 Histogrammi ja Shapiro-Wilk testi

Monet tilastolliset menetelmät, kuten regressio, t-testit ja vaihteluanalyysit perustuvat siihen oletukseen, että tulokset seuraavat normaalijakaumaa. Näyteotannan tuloksia käsitellessä oletus on, että perusjoukko näyteotannan takana on normaalijakautunut. Näyteotannan itsessään ei tarvitse siis olla normaalijakautunut, vaan sen pitää olla vain yhteensopiva perusjoukon kanssa. Normaalikuviolla ja merkittävyystesteillä voidaan arvioida, onko näyteotanta uskottava osa perusjoukkoa. (Altman & Bland 1995, 298.) Tulosjoukon normaalijakautumista voidaan tarkastella graafisesti ja tilastollisesti. Graafinen kuvio normaalijakaumasta todetaan histogrammilla, jossa tulosjoukon tulisi visuaalisen tarkastelun perusteella seurata Gaussin käyrän muotoa. Myös tilastollisia menetelmiä käytetään määrittämään jakauman toteutumista. Tilastollisia menetelmiä ovat muun muassa Shapiro-Wilk-testi, D'Agostino-Pearson-testi, tai Kolmogorov-Smirnov-testi. (Giavarina 2015, 145.)

Histogrammi on pylväsdiagrammin muotoinen kvantitatiivisen datan visuaalinen jakauma, missä data on jaettu leveydeltään yhtä suuriin pylväisiin. Kaksi tärkeintä parametria histogrammille on ensimmäisen pylvään alkupiste ja pylväiden leveys. Alkupiste asetetaan alkamaan yleensä tulosjoukon pienimmän arvon mukaan. Leveys pylväälle on vapaasti valittavissa huomioiden, että pienempi leveys lisää diagrammin vaihtelevuutta, kun taas suurempi leveys pienentää sitä, kun enemmän dataa sisältyy yksittäisiin pylväisiin. Pylvään korkeus määräytyy sen mukaan, kuinka monta datapistettä asettuu kyseisen pylvään leveyden asettamalle välille. (Nuzzo 2019, 310–311; Scott 2010, 45.) Datan normaalijakautumista tarkastellaan vertaamalla histogrammin muotoa Gaussin jakauman muotoon silmä-määräisesti.

Shapiro-Wilk testi on merkittävästi, joka vertaa tulosjoukon arvoja normaalijakauman arvoihin, joilla on sama keskiarvo ja keskihajonta, ja sitä suositellaan käyttämään vain näyteotannalle, joka on pienempi kuin 50. Testi perustuu korrelaatioon tulosjoukon arvojen ja vastaavan normaalijakauman arvojen välillä. Nollahypoteesina toimii ”tuloshajonta on normaali”. Jos testi on merkittävä, eli p-arvo

saa pienemmän arvon kuin 0,05, tulosjoukon jakauma ei ole normaali 95 % luotamustasolla. Pienet näyteotannat harvoin kumoavat nollahypoteesin, joten ne usein läpäisevät merkittävyydestin. (Ghasemi & Zahediasl 2012, 487.)

Testisuurena Shapiro-Wilk testissä toimii  $W$ , joka lasketaan kaavan 2 mukaisesti, missä  $n$  on näyteotannan määrä,  $s$  otoskeskihajonta kaavan 3 mukaisesti, ja  $b$  lasketaan kaavan 4 mukaisesti. Laskukaava  $b$ :lle määräytyy sen mukaan, onko  $n$  parillinen vai pariton. Kun  $n$  on parillinen,  $k = \frac{n}{2}$ , ja kun  $n$  on pariton  $k = \frac{n-1}{2}$

$$W = \frac{b^2}{(n-1) \cdot s^2} \quad (2)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (3)$$

$$b_{\text{parillinen } n} = \sum_{i=1}^k a_{n-i-1} (x_{n-i-1} - x_i) \quad (4)$$

$$b_{\text{pariton } n} = a_n (x_{(n)} - x_{(1)}) + a_{n-1} (x_{(n-1)} - x_{(2)}) + \dots \\ + a_{k+2} (x_{(k+2)} - x_{(k)}),$$

kaavoissa 3 ja 4 muuttuja  $x_i$  viittaa tulosjoukon yksittäisiin arvoihin summalauseen mukaisesti alkaen pienimmästä arvosta ja  $\bar{x}$  on tulosjoukon arvojen keskiarvo. Kaavassa 4 muuttuja  $a$  saa liitteen 2 Shapiro-Wilk testille ominaiset arvot alaindeksillä ositetun  $n$  arvon mukaisesti,  $x_{(n)}$  on otoksen suurin arvo, ja  $x_{(1)}$  otoksen pienin arvo. Parittoman  $b$ :n kaavassa tulosjoukon mediaanipiste  $x_{(k+1)}$  ei sisälly kaavaan, koska vakio  $a_{k+1} = 0$ . (King 2019, luvut 1.5.1 ja 7.3.4; Shapiro & Wilk 1965, 602–603) Seuraavalle sivulle on laskettu laskuesimerkki otoskeskihajonnasta kaavan 3 mukaisesti taulukon 2 arvoilla.

TAULUKKO 2. Satunnaiset mittaustulokset taulukoitu pienimmästä suurimpaan, sekä niiden keskiarvo KA.

<i>i</i>	Erotus
1	-4
2	-2
3	0
4	1
5	5
6	6
7	8
<b>KA</b>	<b>2</b>

$$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = (-4 - 2)^2 + (-2 - 2)^2 + \dots + (8 - 2)^2 = 118$$

$$s = \sqrt{\frac{118}{7-1}} = 4,43$$

Esimerkkinä alle on laskettu testisuure  $W$  taulukon 2 arvoilla ja liitteen 2 vakioilla kaavojen 2 ja 4 mukaan.

$$b_{pariton\ n} = 0,6233(8 - (-4)) + 0,3031(6 - (-2)) + 0,1401(5 - 0) = 10,605$$

$$W = \frac{10,605^2}{(7-1) \cdot 4,43^2} = \frac{10,605^2}{118} = 0,953.$$

Testisuureta  $W$  verrataan liitteen 3 kriittiseen  $W$ -arvoon ja jos testisuure on pienempi kuin kriittinen arvo, nollahypoteesi "tuloshajonta on normaali" kumotaan. Kriittinen  $W$ -arvo valitaan liitteestä 3 vapausasteen  $n-1$  ja halutun merkitsevyystason mukaan. Testisuureen ollessa kriittistä arvoa suurempi  $p$ -arvo on suurempi kuin valittu merkitsevyystaso, ja tulosjoukko todetaan normaaliksi. (King 2019, luku 7.3.4; Shapiro & Wilk 1965, 606.)

## 2.4.5 Regressio ja korrelaatio

Yksi tapa verrata kahden kvantitatiivisen muuttujan yhteyttä toisiinsa on tutkia niiden välistä korrelaatiota. Korrelaatio kuvaa lineaarisen yhteyden vahvuutta muuttujien välillä, kun taas regressio kuvaa yhteyttä näiden välillä yhtälön muodossa. Yhteyden tarkastelussa kahden muuttujan välille luodaan hajontakuviot, ja näille lasketaan Pearsonin korrelaatiokerroin  $r$ . Korrelaatiokerroin voi saada arvon väliltä  $-1,0$  ja  $1,0$ , missä positiivinen arvo kieli muuttujien korkeasta lineaarisesta yhteydestä, ja negatiivinen käänteisestä lineaarisesta yhteydestä: toinen muuttuja kasvaa, kun toinen laskee. Korrelaatio lähellä nollaa tarkoittaa, ettei lineaarisesta korrelaatiota ole. (Bewick ym. 2003, 451.)

Lineaarisessa regressioanalyysissä tulokinnan kohteena on suora ja sen yhtälö,  $y = a + bx$ , missä  $b$  on suoran kulmakerroin ja  $a$  y-akselin leikkauspiste. Kulmakerroin  $b$  kertoo muuttujien suhteesta toisiinsa nähden: saadessaan arvon  $1$  x-akselin ja y-akselin arvot kasvavat suhteessa  $1:1$ . Y-akselin leikkauspiste  $a$  on y-akselin arvo, kun  $x$  saa arvon  $0$ . Suora piirretään muuttujien hajontakuviolle pienimmän neliösumman periaatteella parhaiten sopivaksi suoraksi muuttujien välille. Pienin neliösumma löytää ne  $a$ :n ja  $b$ :n arvot, jotka antavat pienimmän summan kaikkien muuttujien residuaalien neliöille. Residuaali, eli jäännös, on mitaustuloksen y-akselin suuntainen etäisyys muodostettavaan suoraan. Suoran sopivuutta tuloksiin ilmaistaan selitysasteella  $R^2$ , joka saa arvon väliltä  $0$  ja  $1$ , korkeampi arvo tarkoittaen suoran korkeampaa sopivuutta tuloksiin nähden. Selitysaste  $R^2$  on korrelaatiokertoimen neliö  $r^2$ . (Bewick ym. 2003, 454, 456.)

Korrelaatiota tarkastellaan myös analyttisen kemian menetelmien kalibrointien yhteydessä, jolloin tutkitaan yhteyttä menetelmän antaman vasteen ja tutkittavan aineen konsentraation välillä. Kalibrointiväliksi valitaan usein mitattavien näytteiden konsentraatioiden vaihteluväli, tai mittausalue, jos näytteiden konsentraatio ei ole tunnettu. Kalibrointisuoran lineaarisuus ja mittapisteiden yhteensopivuuden aste voidaan todeta osittain regressiosuoran korkealla selitysasteella  $R^2$ , ja residuaalien visuaalisella tarkastelulla voidaan saada varmistus yhteensopivuudesta. (El-Azazy 2018. Luku 2. kappale 3.1.2.2.) Eräs parametri yhteensopivuuden toteamiseksi on kulmakertoimen suhteellinen keskihajonta (kaava 5), jonka

tulisi olla alle 2 % kalibroinnin lineaarisuuden toteamiseksi ja kaava johdetaan kulmakertoimen keskivirheen ja residuaalien keskihajonnan kaavoilla 6 ja 7

$$\%RSD_b = \frac{SE_b}{b} \cdot 100 \quad (5)$$

$$SE_b = s_u \cdot \sqrt{\frac{1}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (6)$$

$$s_u = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}}, \quad (7)$$

missä  $SE_b$  on kulmakertoimen keskivirhe,  $s_u$  residuaalien keskihajonta,  $y_i$  on mittalaitteen antama vaste,  $\hat{y}_i$  regressiosuoran perusteella laskettu vaste x-akselin mukaan ja n on kalibrointipisteiden määrä (Bratinova ym. 2009, 25; Raposo 2016, 25). Myös tilastollisia analyysejä voitaisiin soveltaa kalibroinnin lineaarisuuden tarkastelussa, esimerkiksi ANOVA-testiä. (El-Azazy 2018. Luku 2. kappale 3.1.2.2.)

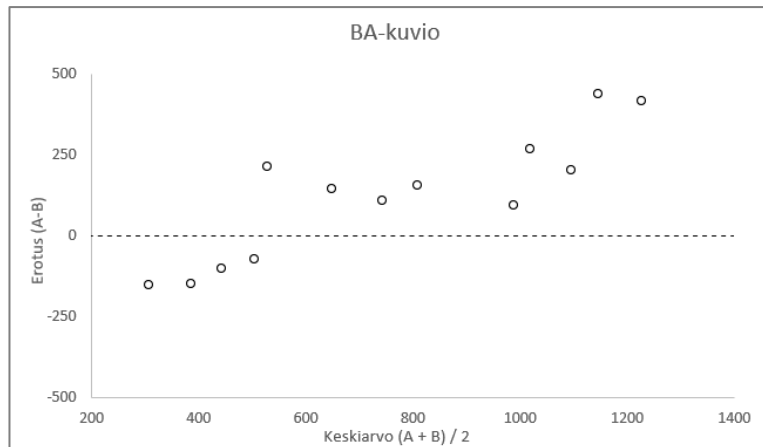
Korrelaatio ei kuitenkaan yksistään anna luotettavaa tietoa menetelmien välisestä yhtäpitävyydestä sillä mitkä tahansa pisteet, jotka asettuvat lineaarisesti toisiinsa nähden omaavat korkean korrelaation mutta eivät välttämättä täsmää arvoiltaan toisiaan. Laajat mitta-alueet omaavat usein korkeamman korrelaation, kuin suppeat mitta-alueet, mikä osaltaan vääristää korrelaation tarkastelua. Korkean korrelaation omaavat datapisteet voivat osoittautua yhtäpitävyydeltään huonoiksi. Yhtäpitävyyttä tutkittaessa tulosjoukkojen yhteyksien sijaan oleellisempää on tutkia niiden eroja toisiinsa nähden. (Altman & Bland 1986, 932.)

#### 2.4.6 Bland-Altman erotuskuvio

Bland-Altman kuvio on J. Martin Blandin ja Douglas G. Altmanin vuonna 1983 kehittämä menetelmä kahden kvantitatiivisen tulosjoukon erotusten keskiarvon ja yhtäpitävyyden rajojen määrittämistä varten. Menetelmän alkuperäinen tarkoitus oli todeta kahden mittausmenetelmän tulosten erojen välinen harha, joka voidaan havaita joko tasaisena eli yksiulotteisena tai suhteellisena eli kaksiulotteisena.



Erotuskuviota varten tulosjoukkojen tuloksille lasketaan niiden erot, ja erotuksille lasketaan niiden keskiarvo  $\bar{x}$  ja keskihajonta  $s$ . Tulosten erotuksille todetaan normaalijakauman toteutuminen joko suoraan mitatuista arvoista tai kääntämällä arvot logaritmiseen muotoon. Bland-Altman kuvion y-akselille asetetaan tulosten erot ja ne asetetaan x-akselia vasten joko tulosjoukkojen keskiarvoihin tai valitun referenssimenetelmän tuloksiin nähden kuvion 2 mukaisesti. (Giavarina 2015, 143–145.)



KUVIO 2. Kuvitteellinen BA-kuvio, missä x-akselilla mittaustulosten keskiarvo ja y-akselilla mittaustulosten erotukset

Jos mittaustulosten erot eivät ole normaalijakautuneet, arvojen logaritmisesta käynnön avulla voidaan mahdollisesti saavuttaa normaalijakauma, jolloin BA-kuvio voidaan muodostaa logaritmisten arvojen erotuksista (Giavarina 2015, 145). Logaritmisten arvojen avulla määritetty harha ja yhtäpitävyyden rajat voidaan kääntää takaisin eksponenttifunktiolla (kaava 9) tulkintaa helpottamaan ja saadut arvot tulkitaan mittaustulosten välisenä suhteena logaritmin osamäärän säännön (kaava 8) mukaisesti

$$\log_b(A) - \log_b(B) = \log_b\left(\frac{A}{B}\right) \quad (8)$$

$$\log_b(x) = y \Leftrightarrow b^y = x \quad (9)$$

$$b^{\log_b\left(\frac{A}{B}\right)} = \frac{A}{B}$$

(Abramson 2021. 576, 608) Yhtäpitävyyttä voidaan tarkastella kolmella tavalla: 1) mittaustulosten erona  $A - B$  tai  $\log(A) - \log(B)$ , 2) mittaustulosten suhteellisenä erona keskiarvoon nähden  $\frac{A-B}{KA(A,B)}$ , tai 3) mittaustulosten välisenä suhteena  $\frac{A}{B}$ , joista jokaisesta voitaisiin muodostaa Bland-Altman kuvio mittaustulosten keskiarvoihin nähden (Ludbrook 2010, 146).

BA-kuviolla tarkastellaan kahden menetelmän erojen välistä harhaa  $\bar{x}$ , joka ilmaisee yhden mittausmenetelmän keskiarvoista mittauseroa toiseen menetelmään nähden tasaisesti koko tarkasteluvälillä. Tasaisen harhan merkittävyys ideaalinnollatasoon, missä menetelmien välillä ei ole eroa, voidaan arvioida tilastollisesti Studentin t-jakaumalla määritetyillä 95 % luottamusväleillä, jotka voidaan hahmottaa BA-kuviolle. Jos nollassa asettuu harhalle määritetyille luottamusväleille, ero ei ole merkittävä ja menetelmät ovat harhan osalta osittain yhtäpitäviä. Huomioitavaa on se, että laajempi näyteotanta pienentää luottamusväliä ja täten asettaa tiukemmat rajat yhtäpitävyyden toteutumiseksi. (Giavarina 2015, 144, 146–147.)

BA-kuvaajalle lasketaan kahden menetelmän tuloksien yhtäpitävyyden ylä- ja alarajat, joiden väliin 95 % toisen menetelmän eroista asettuu ensimmäiseen menetelmään nähden. Näitä rajoja verrataan yhtäpitävyyden kriteereihin yhtäpitävyyden toteutumiselle. (Giavarina 2015, 146.) Tulosjoukon yhtäpitävyyden rajat yksiuotteiselle BA-kuviolle määritetään kaavan 10 mukaisesti

$$LoA = \bar{x} \pm t \cdot s \sqrt{1 + \frac{1}{n}}, \quad (10)$$

missä  $s$  on mittaustulosten erotusten keskihajonta ja  $t$  kaksihäntäisen t-jakauman vapausasteen mukainen kriittinen arvo liitteestä 1 (Ludbrook 2010, 144.). Sekä harhalle, että yhtäpitävyyden rajoille voidaan määrittää 95 % luottamusvälit (*Confidence Interval, CI*), jotka kuvaavat mahdollista virhettä tulosten arvioissa otantavirheet huomioiden. Toisin sanoen luottamusväli on arvio välistä, jolle vastaava perusjoukon arvo todennäköisesti asettuisi. Luottamusvälit yksiuotteiselle harhalle lasketaan kaavalla 11, jossa keskivirhe  $SE$  lasketaan kaavalla 13. Yhtäpitävyyden rajoille luottamusvälit lasketaan kaavalla 12

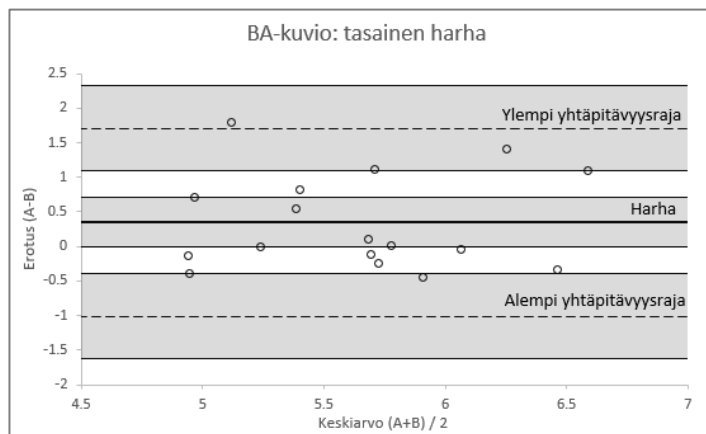
$$CI_{\bar{x}} = \bar{x} \pm (SE \cdot t) \quad (11)$$

$$CI_{LoA} = LoA \pm (\sqrt{3} \cdot SE \cdot t) \quad (12)$$

$$SE = \frac{s}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{s^2}{n}}. \quad (13)$$

(Altman & Bland 1986, 933.)

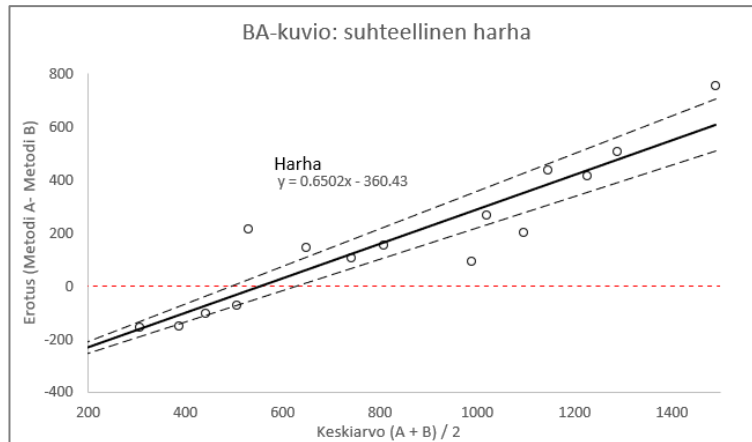
Kuvioon 3 on havainnollistettu kuvitteellinen BA-kuvio yksiulotteisella harhalla ja siihen on sovitettu mittaustulosten erojen harha ja yhtäpitävyyden rajat, sekä harmaalla alueella luottamusvälit. Kuviossa 3 nolla on harhan luottamusvälillä eli harha ei merkittävästi eroa nollost. Laskettujen yhtäpitävyyden rajojen tulisi sijoittua yhtäpitävyys kriteerien sisäpuolelle, jotta yhtäpitävyys toteutuisi (Giavarina 2015, 146). Luottamusvälille asettuva kriteeri toteuttaisi kuitenkin yhtäpitävyyden näyteotannasta johtuvan virheen sisällä.



KUVIO 3. Kuvitteellinen Bland-Altman kuvio yksiulotteisella absoluuttisella harhalla ja yhtäpitävyysrajoilla ja luottamusväleillä.

BA-kuviota tarkastellaan yksiulotteisena silloin, kun mittaustulosten erot asettuvat tasaisesti toisiinsa nähden, eikä erojen välille muodostetun regressiosuoran kulmakerroin poikkea merkittävästi nollost, jolloin harha ei muutu x-arvon suhteen. Jos erotusten välillä havaitaan nouseva/laskeva trendi ja regressiosuoran kulmakerroin poikkeaa merkittävästi nollost, on harhaa tarkasteltava kaksiulotteisesti, eli suhteellisesti: x-akselin arvon muuttuessa myös harha muuttuu. Erotusten välille muodostetun regressiosuoran merkittävyys nollost tutkitaan kulmakerto-

men p-arvon perusteella: jos p-arvo on alle valitun merkittävyytason, nollahypoteesi ”kulmakerroin on nolla” kumotaan ja ero on merkittävä. (Ludbrook 2010, 148.) Kuvioon 4 on havainnollistettu suhteellinen harha yhtäpitävyysrajoineen.



KUVIO 4. Kuvitteellinen BA-kuvio suhteellisella harhalla ja yhtäpitävyysrajoilla. Kulmakertoimen p-arvo:  $1,43 \cdot 10^{-6} < 0,05$ . Nollahypoteesi ”kulmakerroin ei eroa merkittävästi nolasta” kumotaan, kulmakerroin ei ole nolla.

Suhteelliselle harhalle voidaan muodostaa yhtäpitävyyden rajat, mutta niille ei voida muodostaa luottamusvälejä. Luottamusvälit voidaan muodostaa kaksiulotteiselle harhalle kääntäen alkuperäiset mittaustulokset logaritmiseen muotoon ja muodostaen BA-kuvio logaritmisten arvojen erotuksille, jolloin erojen välille muodostetun regressiosuoran kulmakerroin ei useimmiten eroa merkittävästi nolasta ja täten mahdollistaa kaksiulotteisen harhan tarkastelun yksiulotteisena ja luottamusvälien muodostamisen. Vaihtoehtoisesti myös alkuperäisten arvojen suhteellisten erojen  $\left(\frac{A-B}{KA(A,B)}\right)$  tai mittaustulosten suhteiden  $\left(\frac{A}{B}\right)$  hajontakuviota voidaan tarkastella yksiulotteisesti, jos harha osoittautuu muuten kaksiulotteiseksi. (Ludbrook 2010, 146.)

### 3 KOKEELLINEN OSA

Työn kokeellinen osa toteutettiin yhteistyössä toimeksiantajan sekä Oulun Ammattikorkeakoulun kanssa. Vertailtava Bruker S1 TITAN XRF-analysaattori on Labroc Oy:n omistama ja Agilent 5100 ICP-OES laitteisto OAMK:n omistama. Työssä käytetyt näytteet ovat Labroc Oy:n asiakkaiden lähettämiä vanhoja arkistoituja näytteitä, sekä osalle tutkittaville raskasmetalleille terästettyjä näytteitä. Näytteet olivat pääasiassa maaleja, mutta seassa oli muutamia sauma-aine-, muovimatto- ja kyllästepuunäytteitä.

#### 3.1 Näytematriisit

Toimeksiantaja toteuttaa raskasmetallianalyyseja asiakkailleen muutamasta eri rakentamisen materiaalista, joiden haitallisuudelle sovelletaan pilaantuneelle maalille asetettuja jätelakeja. Näitä materiaaleja ovat maalit, saumausaineet, CCA-kyllästetty puu, sekä muovimatot. Säteilyyn perustuva analytiikka soveltuu näille näytetyypeille, kunhan mittauksen suorittaja huomioi näytteen mahdollisen heterogeenisyyden näytteenkäsittelyssä ja mittauksessa, ja perustaa lopullisen tuloksen useamman mittauksen keskiarvoon.

Standardin SFS-EN 13656:2020 mukainen happohajotus ICP:lle ei ole optimoitu rakentamisen purkumateriaaleille, mutta sitä sovelletaan sellaisenaan näytteenkäsittelyssä. Standardin mukainen happohajotus soveltuu homogenisoiduille ja mureneville näytteille hyvin, mutta polymeerit ja elastiset sauma-aineet tuottavat vaikeuksia niin näytteenkäsittelyyn kuin happohajotuksenkin osalta. Polymeerimateriaalit, kuten muovimatot, eivät hajoa happoliuokseen tehokkaasti, eikä kyseisille näytetyypeille ole sovellettavissa olevia standardeja hajotusta varten. Orgaaniset näytteet, kuten kyllästepuu, ovat hajotettavissa, kunhan orgaanisen aineksen määrä tunnetaan, jolloin hajotusliuoksen happosuhteita muuttamalla saadaan koko näyte hajoamaan. Tarkastelun kohteena on kuitenkin puuhun imeytyneet raskasmetalliyhdisteet, eikä itse puun orgaaniset yhdisteet, joten hajotus toteutetaan aiemmin mainitun standardin mukaisesti.

Standardin SFS-EN 13656:2020 mukaan maaperänäytteiden hajotusliuoksena toimii 1:3 HNO<sub>3</sub>/HCl kuningasvesi, mihin on lisätty fluoriboorihappoa. Fluoriboorihappoa lisätään helpottamaan liukenemattomien silikaattimineraalien hajotusta näytematriisista. Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää vetyfluoridia HF, mutta sen toksiset ominaisuudet haittaavat työturvallisuutta ja tämän takia alalla on usein päädytty käyttämään turvallisempaa fluoriboorihappoa. Maaperänäytteiden raskasmetalleille on todettu fluoriboorihapon tehostavan muun muassa antimoniin liukenemistä happoliuokseen. (Javed 2020. 396, 398–399)

### 3.2 Reagenssit ja tarvikkeet

Työssä näytteet hajotettiin happohajotuksella, johon tarvittavat reagenssit on lueteltu taulukossa 3. Taulukkoon 3 on myös lueteltu terästysnäytteissä käytetyt liuokset, sekä ICP-OES laitteiston käyttöön tarvittavat reagenssit.

TAULUKKO 3. Työssä käytetyt reagenssit, niiden laatu, ja käyttökohde

Reagenssi	Laatu	Käyttökohde
Typpihappo, HNO <sub>3</sub>	68 %	Kuningasvesi
Suolahappo, HCl	34 %	Kuningasvesi
Fluoriboorihappo, HBF <sub>4</sub>	50 wt% in H <sub>2</sub> O	Lisäys kuningasveteen
Vesi, H <sub>2</sub> O	Tislattu	Näytematriisi
Antimoni standardi, Sb	10 000 ppm	Näytteen terästys
Arseeni standardi, As	10 000 ppm	Näytteen terästys
Kadmium standardi, Cd	10 000 ppm	Näytteen terästys
Vanadiini standardi, V	10 000 ppm	Näytteen terästys
Multi-element QC standard 84790.180 Lot: 871475	VWR, ARISTAR Nestemäinen	ICP-OES kalibrointi
Metals in Soil SQC001 Lot: LRAD3002	Sigma-Aldrich Kiinteä	ICP-OES, XRF referenssimateriaali
Trace Metals 1-WP QC1132 Lot: LRAC9388	Sigma-Aldrich Nestemäinen	ICP-OES toimintatestiliuos

Näytteenkäsittelyssä käytetyt laitteet ja tarvikkeet on listattu taulukkoon 4.

TAULUKKO 4. Työssä käytettävät tarvikkeet ja laitteisto

Tarvike	Laatu	Käyttökohde
Huhmare, vaihtoterällinen veitsi	Metalli	Näytteen homogenisointi
Minigrip pussit	Muovi	Näytteen säilöminen
Analyysivaaka	tarkkuus: 0,1 mg	Näytteen punnitseminen
15 ml sentrifugi putket	PP	Kuningasvesihajotus, näytelaimennokset
Hiekka, SiO <sub>2</sub> 27460.364 Lot: 22I124116	Puhdas	Hiekkahaude, terästysnäytteet
Lämpökaappi	-	Hiekkahaude
Automaattipipetti	100–1000 µl	Näytelaimennokset
Ruiskusuodatin	Huokoskoko: 45 µm	Näytteen suodatus
XRF-analysaattori Bruker S1 TITAN	EDXRF	Mittauslaite
ICP-laite Agilent 5100 ICP-OES	-	Mittauslaite

### 3.3 Laitteparametrit ja kalibrointi

Työn suorittamisen edellytyksenä oli toimiva ja kalibroitu laitteisto, joka antoi vertailukelpoisia tuloksia. Kalibrointi oli suoritettu XRF-laitteelle valmistajan toimesta ja laite oli käyttökuntoinen sellaisenaan toimintatestin puitteissa. ICP-OES laitteelle kalibrointi suoritettiin kaupallisen kalibroitistandardin avulla taulukon 5 mukaisille pitoisuuksille neljän pisteen kalibroitina, mihin otettiin mukaan nollapitoisuuden omaava liuos viidenneksi kalibroitipisteeksi.

TAULUKKO 5. ICP-OES kalibroitiliuosten pitoisuudet (mg/L)

mg/L	Kalibroitiliuos					
Aine	Kanta-liuos	1	2	3	4	5
Sb, As, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Ni, V, Zn	100	10	1	0,1	0,01	0

Kalibrintiliuokset tehtiin kymmenkertaisina laimennoksina 15 ml koeputkiin aina vahvemmassa liuoksesta laimentaan 5 % typpihappoliuokseen.

ICP-OES laitteen ajometodi luotiin mittaamaan kaikkia määritettäviä alkuaineita kahdella eri aallonpituudella tavoitteena tarkastella ja poissulkea aineiden välisiä mahdollisia interferenssejä. Ajometodi luotiin standardin SFS-EN ISO 11885 parametrien mukaisesti radiaalisella mittaustavalla taulukon 6 aallonpituuksia käyttäen.

TAULUKKO 6. ICP-OES-metodilla mitattavien raskasmetallien aallonpituudet

RM	Aallonpituus (nm)	RM	Aallonpituus (nm)
Sb	206.834	Cu	324.754
Sb	217.582	Cu	327.395
As	188.980	Ni	216.555
As	193.686	Ni	231.604
Cd	214.439	Pb	220.353
Cd	226.502	Pb	283.305
Co	228.615	Zn	202.548
Co	238.892	Zn	213.857
Cr	205.560	V	292.401
Cr	267.716	V	309.310

### 3.4 Näytteenkäsittely ja analyysien suoritus

Analyyseja varten valitut näytteet pyrittiin homogenisoimaan 250 µm partikkelikokoon standardin SFS-EN 13656:2020 ohjeistuksen mukaisesti pääsääntöisesti huumareella. Muovimattojen ja puukuitujen osalta huumareen sijaan käytettiin vaihtoterällistä veistä, jolloin partikkelikoko ei saavuttanut tavoiteltua kokoa, vaan jäi partikkelikokoon ~2000 µm. Näytteet säilytettiin merkityissä Minigrip-pusseissa analyyseja varten.

Terästetyt näytteet antimonille Sb, arseenille As, kadmiumille Cd ja vanadiinille V valmistettiin 15 ml koeputkiin silikahiekkaan siten, että 10 000 mg/L standardiliuoksista laimennettiin 3000 mg/L välilaimennokset, joilla terästettiin kullekin raskasmetallille 15 eri pitoisuuteen näytteitä tasaisesti pitoisuusvälille 200–3000 ppm. Koeputkessa yhteen hiekkagrammaan lisättiin 1 ml nestemäistä terästysliuosta, joka oli valmistettu 3000 ppm välilaimennoksesta tislattuun veteen laimentamalla  $\frac{1}{15}$  harppauksin. Näytteet sekoitettiin hyvin ja nesteen annettiin



haihtua kaksi vuorokautta lämpökaapissa 65 °C lämpötilassa. Antimonista ja vanadiinista tehtiin yhdistelmänäytteet, kuin myös arseenista ja kadmiumista suorittamalla haihdutus kaksi kertaa samoille hiekkänäytteille. Valmiit terästetyt ja kuivuneet hiekkänäytteet siirrettiin Minigrip-pusseihin analyysija varten.

XRF-analysaattori oli asetettu pitotelineeseen mittauksien aikana. Näytteen mitaus suoritettiin Minigrip-pussin läpi menetelmällä, joka mittaa näytettä 90 sekunnin ajan. Mittaustulos kullekin näytteelle saatiin kolmen mittauksen keskiarvona, jossa jokainen mittaus otettiin eri puolelta homogenisoitua näytettä. Mittaustulos ilmoitettiin muodossa mg/kg eli ppm.

ICP-OES analyysia varten kiinteä näyte hajotettiin 4 ml kuningasveteen, johon lisättiin 2 ml fluoriboorihappoa. Happohajotus suoritettiin lämpökaapissa 105 °C lämpötilassa hiekkahauteessa. Lämpökaappi sijoitettiin vetokaappiin myrkyllisten höyryjen muodostuminen ja työturvallisuus huomioiden. Näytteet hajotettiin 15 ml sentrifugiputkissa, joita haudutettiin 2 tuntia lämpökaapissa korkit löyhästi kiinni. Hajotetut näytteet laimennettiin kalibroitivilille laimentamalla happoliuos 1:10 veteen ja liuos suodatettiin 0,45 µm ruiskusuodattimen läpi ennen ICP-ajoa, joka mittasi tuloksen yhdelle näytteelle kolmen rinnakkaismittauksen keskiarvona. Mittaustulokset ilmoitettiin spektrin vastepiikin vasteina, jotka muutettiin yksikköön mg/L liitteen 4 kalibroitisuorien yhtälöillä. Näyteliuoksen ollessa kuningasveden ja veden 1:10 seos yksikön mg/L on oletettu vastaavan yksikköä mg/kg veden tiheyden 1 kg/L mukaan. Kuningasveden osuutta yksikköön ei huomioitu marginaalisen vaikutuksensa takia.

Kummankin mittausmenetelmän yhteydessä mitattiin nollanäyte taustahäiriön poistamista varten. XRF-analyysissä nollanäytteenä toimi silikahiekka. ICP-mittauksen yhteydessä mitattiin nollaliuos, 5 % typpihappoliuos, sekä toimintatestiliuos, jolla tarkasteltiin ICP-OES laitteen toimivuutta saannon perusteella. ICP-analyysia varten käsiteltiin kolme rinnakkaista "Metals in Soil" referenssinäytettä, joiden saantoja tarkasteltiin ICP-OES laitteen tarkkuutta varten näytteenkäsittely huomioiden. XRF:n toiminta testattiin valmistajan testimateriaalilla kuuden mittauksen keskiarvona ja tarkkuutta tarkasteltiin määrittämällä "Metals in Soil" referenssimateriaalin saanto kuuden mittauksen keskiarvona.

## 4 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELO

### 4.1 Kalibrointi ja toiminnan testaus

#### 4.1.1 XRF kalibrointi ja toiminnan testaus

Bruker Titan S1 XRF-analysaattori oli tehdaskalibroitu, eikä kalibrointia tarvinnut tehdä erikseen. Laitteen toiminta testattiin valmistajan toimittamalla referenssimateriaalilla ja taulukkoon 7 on taulukoitu XRF-analysaattorin toiminnan testaus lyijyn ja kuparin osalta kuuden mittauksen keskiarvona. Mittaustulosta verrattiin valmistajan kalibroinnin yhteydessä suoritettuihin 10 mittauksen keskiarvopitoisuuksiin.

TAULUKKO 7. S1 TITAN XRF-analysaattorin toiminnan testaus valmistajan referenssimateriaalille

Raskasmetalli	Valmistajan ilmoittama pitoisuus mg/kg	Hyväksyttävyyserajat mg/kg	Mitattu pitoisuus (6 mittausta) mg/kg	Saanto %
Cu	204	128–279	209	102,5
Pb	822	726–918	844	102,7

”Metals in Soil” referenssinäytteen saannot XRF:llä on esitetty taulukossa 8. Tulosten perusteella vain osa tutkittavista raskasmetalleista antoi odotettua 100 % saantoa vastaavia tuloksia ~20 % heitolla.

TAULUKKO 8. ”Metals in Soil” referenssinäytteen saantojen tulokset XRF:lle, punaisella merkityt saannot poikkeavat huomattavasti odotetusta saannosta.

Raskasmetalli	Teoreettinen saanto	Mitattu saanto (6 mittausta) mg/kg	Saanto %
Sb	59,1	38	64,3
As	65,2	76	116,6
Cd	118	55	46,6
Co	257	271	105,4
Cr	159	184	115,7
Cu	151	177	117,2
Ni	183	90	49,2
Pb	230	65	28,3
Zn	375	422	112,5
V	94,8	193	203,6
<b>yht,</b>	<b>1692,1</b>	<b>1571</b>	<b>92,8</b>

#### 4.1.2 ICP-OES kalibrointi ja toiminnan testaus

ICP-OES kalibrointisuorien (liite 4) selitysasteet olivat kaikkien raskasmetallien osalta lähes 1, mikä viittaa pisteiden korkeaan yhteensopivuuden asteeseen. Suorien lineaarisuutta puoltaa liitteen 4 kuvioihin lasketut kalibrointisuorien kulmakertoimien suhteelliset keskihajonnat, jotka eivät ylittäneet 2 % rajaa (Raposo 2016, 40). Mittalaitteen vasteiden voidaan olettaa korreloivan lineaarisesti kalibrointivälin pitoisuuksia 0–10 mg/L. Alla on esimerkkilasku arseenin kulmakertoimen suhteelliselle keskihajonnalle kaavoilla 5, 6 ja 7 sekä liitteen 5 arvoilla.

$$\begin{aligned}
 S_{u(As\ 188,980)} &= \\
 &= \sqrt{\frac{(4,84 - 3,43)^2 + (16,61 - 7,47)^2 + (50,82 - 43,84)^2 + (388,11 - 407,50)^2 + (4046,03 - 4044,17)^2}{5 - 2}} \\
 &= 13,09 \\
 SE_{b(As\ 188,980)} &= \\
 &= 13,09 \cdot \sqrt{\frac{1}{(0-2,222)^2 + (0,01-2,222)^2 + (0,1-2,222)^2 + (1-2,222)^2 + (10-2,222)^2}} = 1,50 \\
 \%RSD_{b(As\ 188,980)} &= \frac{1,50}{404,1} \cdot 100 \% = 0,371 \%
 \end{aligned}$$

Toimintatestiliuoksen saanto ICP:llä on esitetty taulukossa 9 ja sen perusteella menetelmä mittasi kaikkia muita aineita antimonin lukuun ottamatta todenmukaisesti ~10 % poikkeaman sisällä. Toimintatestiliuos ei sisältänyt antimonin.

TAULUKKO 9. ICP-OES toimintatestin saannot. Taulukko jatkuu sivulle 36.

Raskasmetalli	Teoreettinen saanto µg/L	Mitattu saanto µg/L	Saanto%
As (188,980 nm)	121	120,5	99,6
As (193,696 nm)	121	117,4	97,0
Cd (214,439 nm)	166	172,7	104,0
Cd (226,502 nm)	166	178,5	107,6
Co (228,615 nm)	554	559,2	100,9
Co (238,892 nm)	554	565,2	102,0
Cr (205,560 nm)	186	183,9	98,9
Cr (267,716 nm)	186	202,3	108,8
Cu (324,754 nm)	133	145,5	109,4
Cu (327,395 nm)	133	147,6	111,0
Ni (216,555 nm)	788	780,2	99,0
Ni (231,604 nm)	788	813,7	103,3
Pb (220,353 nm)	1079	1114,4	103,3
Pb (283,305 nm)	1079	1139,1	105,6
Sb (206,834 nm)	-	-	-
Sb (217,582 nm)	-	-	-

Raskasmetalli	Teoreettinen saanto µg/L	Mitattu saanto µg/L	Saanto%
V (292,401 nm)	1406	1406,2	100,0
V (309,310 nm)	1406	1385,2	98,5
Zn (202,548 nm)	629	632,7	100,6
Zn (213,857 nm)	629	634,2	100,8
<b>yht.</b>	<b>10124</b>	<b>10298,8</b>	<b>101,7</b>

Referenssinäytteiden saannot ICP-OES:lle on esitetty taulukossa 10. Terästettyjen hiekkänäytteiden perusteella arseenin kohdalla havaittiin systemaattisesti toistuva kontaminaatio näytteissä, joissa arseenia ei pitänyt olla. Korjaus kontaminaatiolle on otettu huomioon taulukossa 10 ja arseenin tulosten käsittelyssä. Kontaminaation lähteenä on voinut olla happohajotuksessa käytetyt liuokset. Taulukon 10 tulosten perusteella näytteenkäsittely huomioiden menetelmä mittaa antimonia lukuun ottamatta muita raskasmetalleja ~15 % poikkeaman sisällä.

TAULUKKO 10. ICP-OES referenssinäytteiden saantojen tulokset. Punaisella merkityt saannot poikkeavat huomattavasti odotetusta saannosta.

Raskasmetalli	Teoreettinen saanto mg/kg	Mitattu saanto mg/kg	Saanto%
As (188,980 nm)	65,2	60,7 (126,3*)	93 (194*)
As (193,696 nm)	65,2	67,9 (124,2*)	104 (191*)
Cd (214,439 nm)	118	128,8	109
Cd (226,502 nm)	118	131,8	112
Co (228,615 nm)	257	279,8	109
Co (238,892 nm)	257	265,1	103
Cr (205,560 nm)	159	162,4	102
Cr (267,716 nm)	159	181,0	114
Cu (324,754 nm)	151	169,7	112
Cu (327,395 nm)	151	171,5	114
Ni (216,555 nm)	183	194,0	106
Ni (231,604 nm)	183	201,4	110
Pb (220,353 nm)	230	241,1	105
Pb (283,305 nm)	230	293,7	128
Sb (206,834 nm)	59,1	114,3	193
Sb (217,582 nm)	59,1	112,9	191
V (292,401 nm)	94,8	105,9	112
V (309,310 nm)	94,8	77,9	82
Zn (202,548 nm)	375	377,7	101
Zn (213,857 nm)	375	394,8	105
<b>yht.</b>	<b>3384,2</b>	<b>3732,4</b>	<b>110</b>

\*saanto ennen kontaminaation korjausta

"Metals in Soil" referenssimateriaali sisälsi isoissa pitoisuuksissa alumiinia, rautaa ja magnesiumia, mitkä ovat standardin SFS-EN ISO 11885 mukaan spektrin häiriötekijöitä antimonin määrittämisessä, mikä osaltaan voi selittää korkeaa saantoa. Rauta ilmoitetaan standardin mukaan häiriötekijänä kaikilla tutkittavilla raskasmetalleilla, mikä on voinut osaltaan vaikuttaa taulukon 9 kaikkiin saantoihin.

## 4.2 Menetelmien vertailun tulokset

Liitteiden 6–15 taulukoihin 1 on taulukoitu raskasmetallien näyteotantojen mitaustulokset yksikössä ppm ja  $\log_e$  ppm. Otokoko raskasmetalleille vaihteli 10–30 välillä. Tulokset on lajiteltu XRF-tulosten mukaan pienimmästä arvosta suurimpaan ja näytteille on annettu juokseva numerointi #. XRF- ja ICP-tuloksille on laskettu niiden välinen keskiarvo KA ja erotus. Erotuksille on laskettu keskiarvo KA ( $\bar{x}$ ) ja otoskeskihajonta KH (s) kaavan 3 mukaisesti. Alle on laskettu antimoinin otoskeskihajonta taulukon 11 arvoilla.

TAULUKKO 11. Liitteen 5 antimoinin mittaustulosten erotukset taulukoitu pienimmästä suurimpaan, sekä erotusten keskiarvo KA.

<i>i</i>	Erotus ppm	Erotus log ppm
1	-31	-0,020
2	17	0,018
3	22	0,050
4	27	0,069
5	32	0,080
6	50	0,115
7	74	0,155
8	76	0,162
9	92	0,178
10	252	0,224
11	289	0,321
12	295	0,361
13	342	0,459
14	356	0,486
15	389	0,719
<b>KA</b>	152,14	0,225

$$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2_{sb} = (-31 - 152,14)^2 + (17 - 152,14)^2 + \dots + (389 - 152,14)^2 = 307606$$

$$s_{Sb(ppm)} = \sqrt{\frac{307606}{15 - 1}} = 148,23$$

$$s_{Sb(\log ppm)} = 0,207$$

Normaalijakauman toteutuminen on todettu tilastollisesti Shapiro-Wilk testillä kaavan 2 esimerkin mukaisesti. Alle on laskettu antimonille testisuure  $W_{Sb}$  ja  $W_{Sb(\log)}$  taulukon 11 erotuksilla ja liitteen 2 vakioilla kaavojen 2 ja 4 mukaan.

$$b_{Sb(ppm),pariton\ n} = 0,5150(389 - (-31)) + 0,3306(356 - 17) + \dots$$

$$+ 0,0433(92 - 74) = 511,9$$

$$b_{Sb(\log\ ppm),pariton\ n} = 0,736$$

$$W_{Sb} = \frac{511,9^2}{(15 - 1) \cdot 148,23^2} = 0,852$$

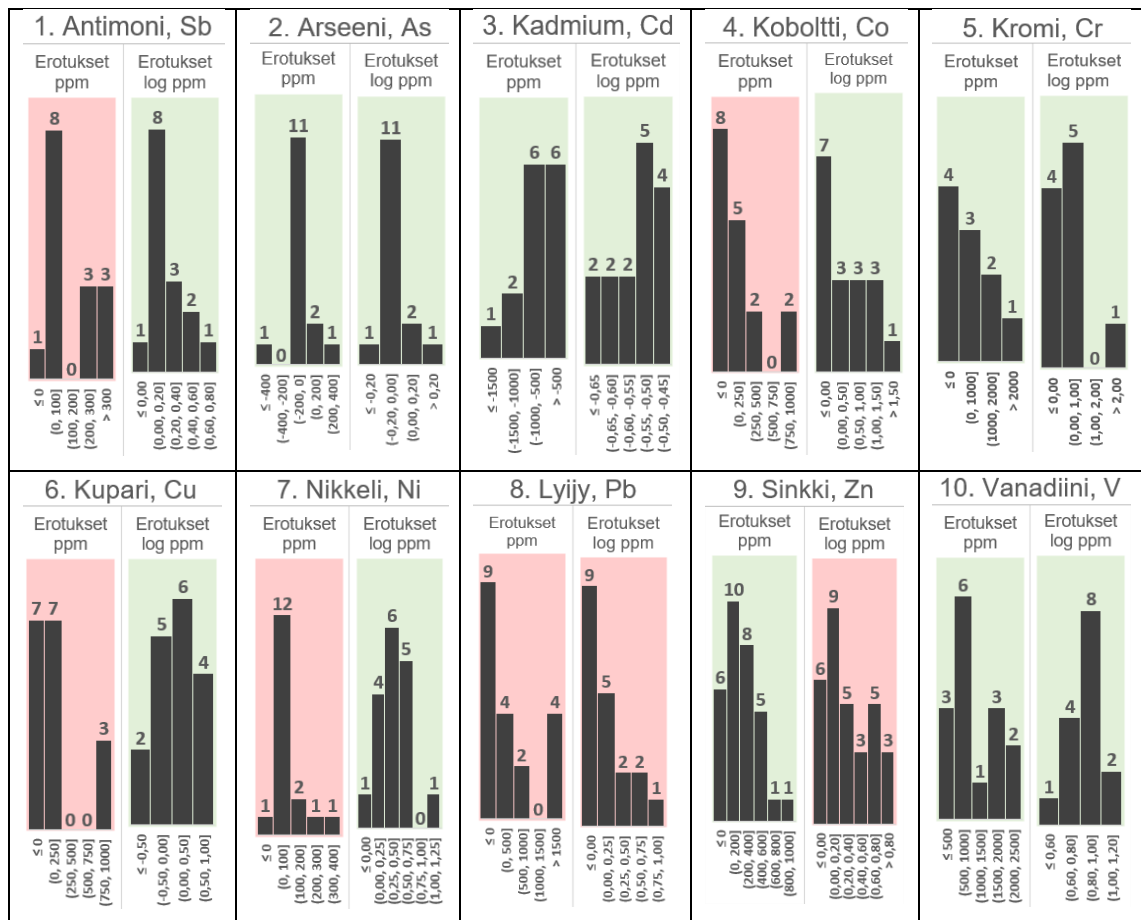
$$W_{Sb(\log)} = \frac{0,736^2}{(15 - 1) \cdot 0,207^2} = 0,903.$$

Kriittinen  $W$ -arvo merkitsevyydellä 0,05 vapausasteella 14 on liitteen 3 mukaisesti 0,881.  $W_{Sb}$  on pienempi kuin kriittinen arvo, joten  $p$ -arvo oli pienempi kuin 0,05 ja nollahypoteesi kumottiin: tulosjoukko ei ollut normaalijakautunut alkuperäisillä arvoilla.  $W_{Sb(\log)}$  oli suurempi kuin kriittinen  $W$ , joten tulosjoukko oli normaalijakautunut logaritmisilla arvoilla. BA-kuvio muodostettiin antimonille logaritmisilla arvoilla. Raskasmetallien erotusten  $W$ -arvot on taulukoitu taulukkoon 12.

TAULUKKO 12. Mittaustulosten erotusten Shapiro-Wilk testin  $W$ -arvot normaalijakauman toteamiseksi. Punaisella merkityt arvot ovat pienempiä kuin  $W_{Kriittinen}$ , jolloin tulosjoukko ei ole normaalijakautunut.

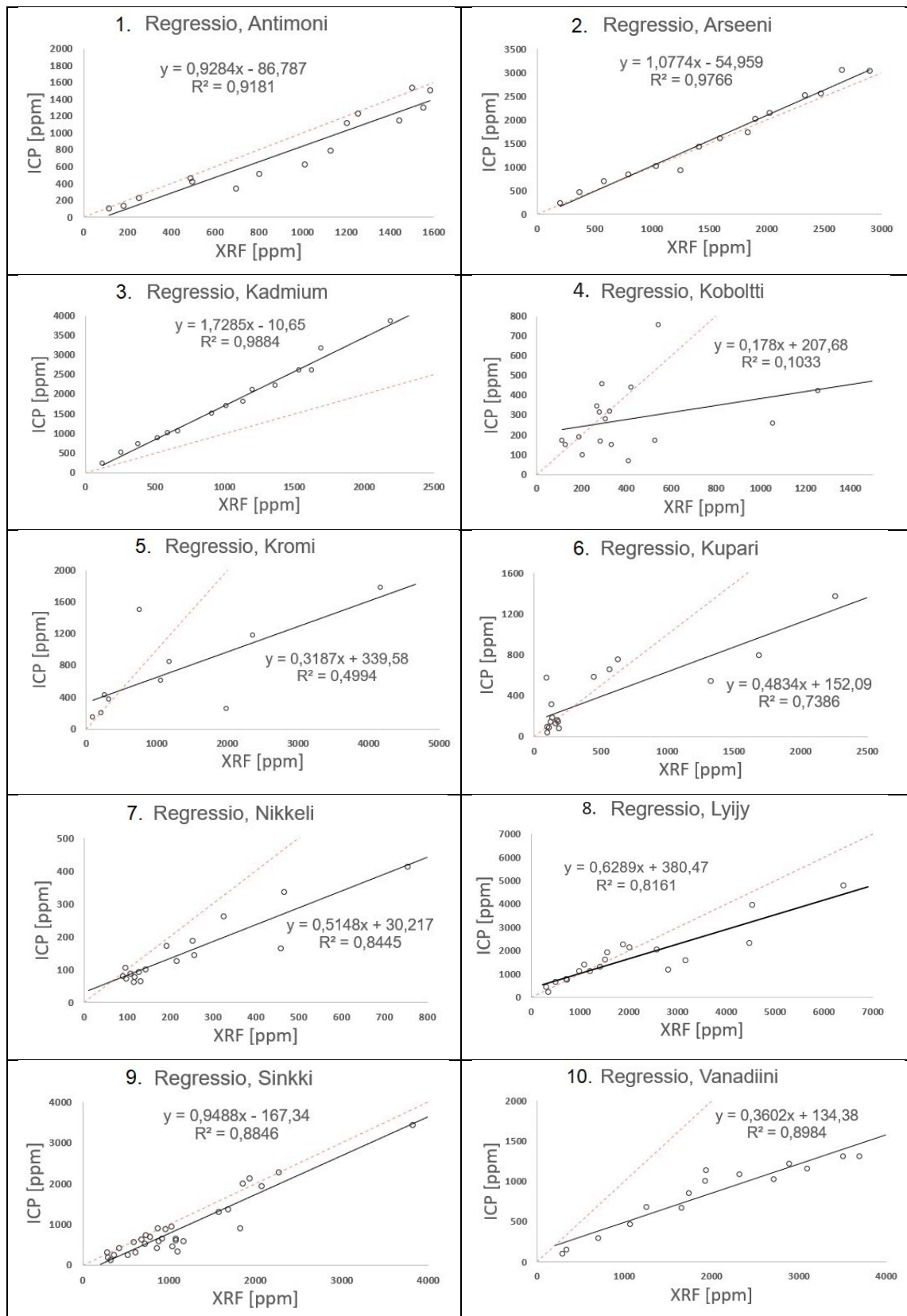
RM	$W_{RM(ppm)}$	$W_{RM(\log\ ppm)}$	$W_{Kriittinen}$	Normaalius
Sb	0,852	0,903	0,881	log ppm
As	0,913	0,884	0,881	ppm, log ppm
Cd	0,938	0,930	0,881	ppm, log ppm
Co	0,814	0,899	0,892	log ppm
Cr	0,906	0,937	0,829	ppm, log ppm
Cu	0,774	0,902	0,892	log ppm
Ni	0,740	0,967	0,892	log ppm
Pb (n=19)	0,777	0,878	0,897	ei toteudu
Pb (n=14)	0,904	0,878	0,866	ppm, log ppm
Zn	0,949	0,914	0,929	ppm
V	0,935	0,940	0,881	ppm, log ppm

Liitteiden 6–15 tulosten erotuksille on muodostettu histogrammit graafista normaalijakauman tarkastelua varten kuvioon 5 sekä alkuperäisille arvoille, että luonnolliseen logaritmiin käännettyille arvoille. Histogrammin x-akseli ilmaisee tulosväliä, mille y-askelin ilmaisema määrä tuloksia asettuu. Kuvioita verrattiin Gaussin käyrän muotoon silmämääräisesti ja tilastollisesti normaalijakauma todettiin Shapiro-Wilk testillä (taulukko 12). Silmämääräisesti kuvion 5 Shapiro-Wilk testin läpäisevät tulosjoukot muistuttivat jokseenkin muodoiltaan Gaussin käyrän muotoa. Pelkkä silmämääräinen tarkastelu on kuitenkin epävarma tapa todeta tulosjoukon normaalius (Ghasemi & Zahediasl 2012. 487).



KUVIO 5. Normaalijakauman tarkastelu histogrammilla sekä ppm että log ppm erotuksille. Shapiro-Wilk testin läpäisevät tulosjoukot on värikoodattu vihreällä, ja hylkäävät punaisella. y-akselin arvot on ilmoitettu kullekin tulosvälille pylväällä numeroarvolla, joka ilmaisee x-akselin tulosvälille asetuvien datapisteiden määrän.

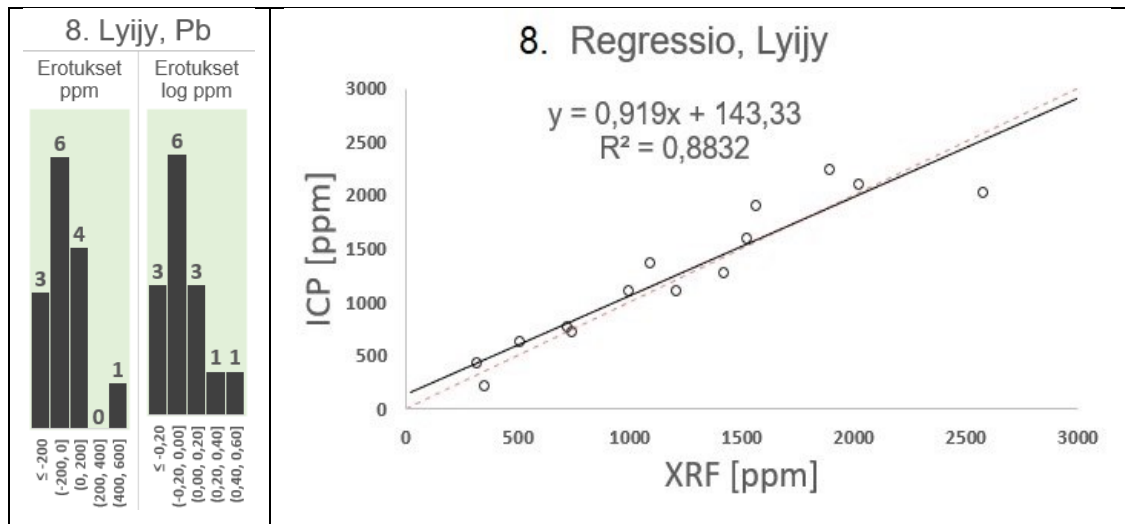
Raskasmetallien tulosten välille muodostetut regressiosuorat ja niiden yhtälöt, sekä selitysasteet  $R^2$  on piirretty kuvioon 6. Punainen katkoviiva on asetettu kuvioihin vertailuksi kuvaamaan ideaalia 1:1 suhdetta.



KUVIO 6. Raskasmetallien mittaustulosten väliset regressiosuorat ja niiden yhtälöt, sekä selitysasteet  $R^2$ . ICP-OES mittaustulokset on asetettu y-akselille ja XRF mittaustulokset x-akselille yksikössä ppm. Regressiosuora kuvaa mittaustulosten yhteyksiä toisiinsa ja mittapisteiden hajontakuviona se on myös visuaalinen työkalu, josta on helppo havaita toisistaan poikkeavat tulokset.

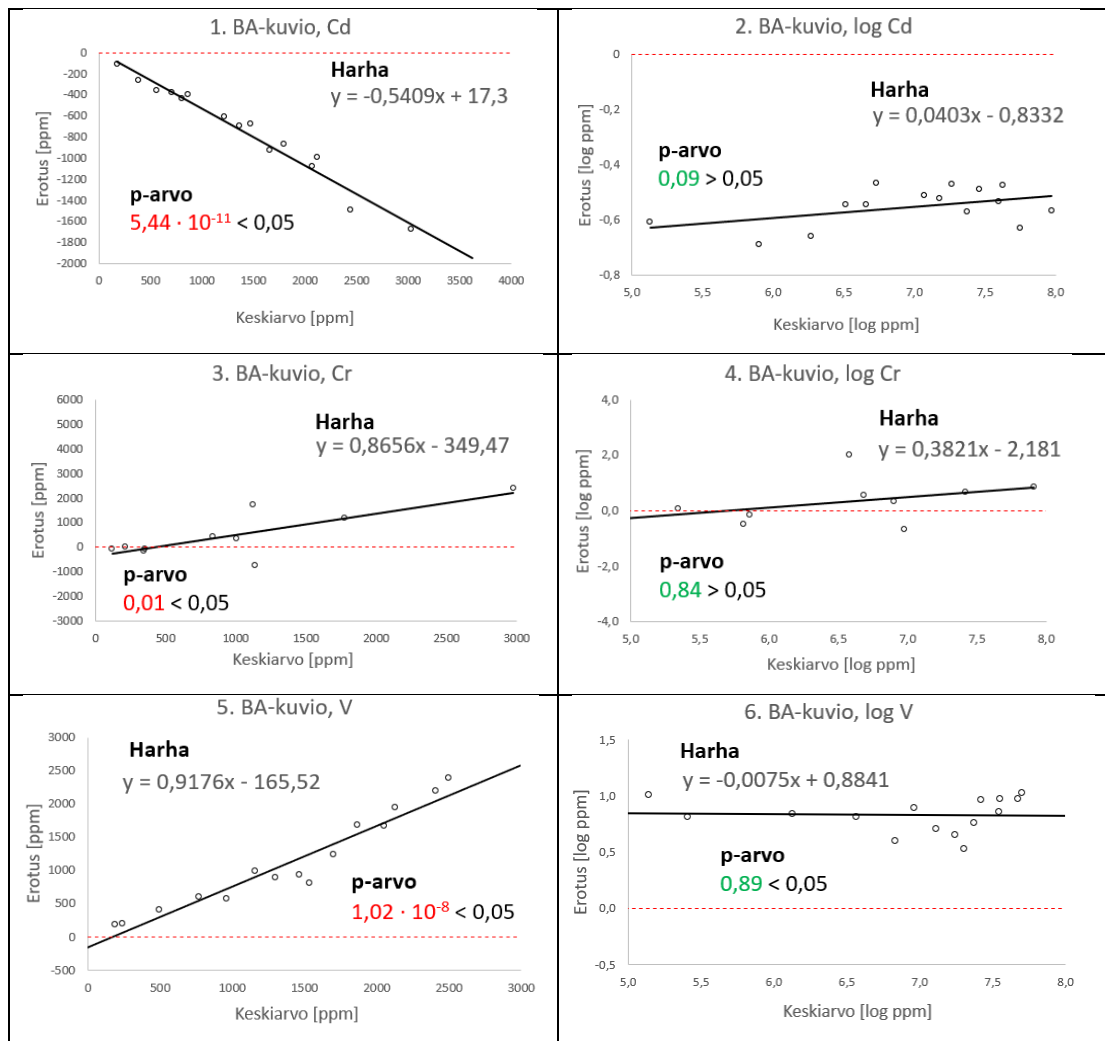


Taulukon 12 lyijyn (n=19) normaalius ei toteutunut, joten kuvion 6 lyijyn regressiosuoran (8) perusteella otannasta vähennettiin viisi suurimman keskiarvon antavaa tulosta, jotka poikkesivat ideaalista 1:1 suorasta eniten. Lyijyn tuloksia on tarkasteltu, kun n =14, jolle histogrammit ja regressiosuora on piirretty kuvioon 7. Tarkasteluvälin korkein arvo lyijylle, kun n=14, on ~2500 ppm, mikä on lyijyn vaarallisen jätteen raja-arvo.



KUVIO 7. Lyijyn histogrammit ppm ja log ppm arvoille, sekä regressiosuora, kun n = 14. Mikään hajontakuvion pisteistä ei silmämääräisesti eroa huomattavasti ideaalista 1:1 suhteesta.

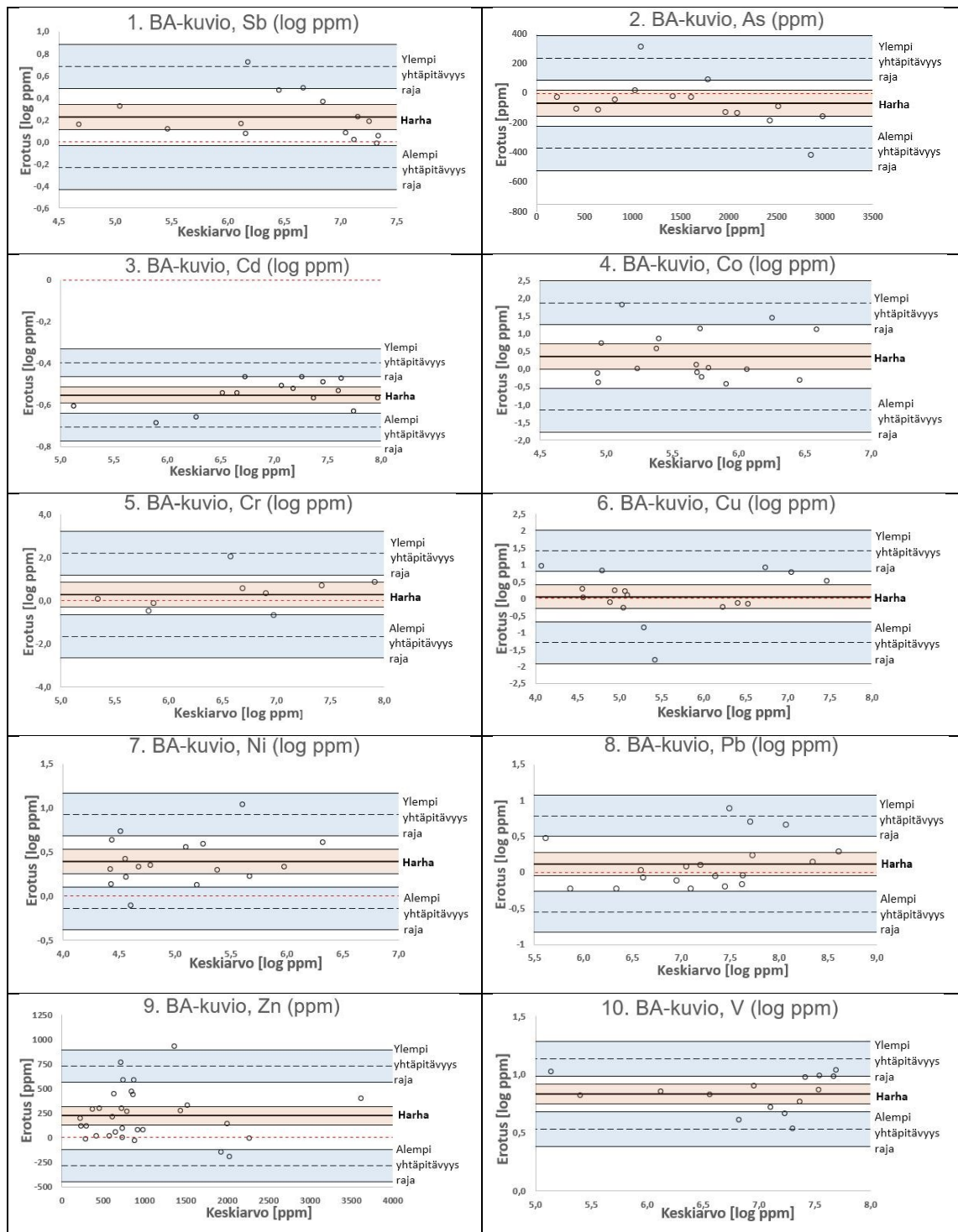
Bland-Altman erotuskuvion pisteet alkuperäisillä ppm-arvoilla kadmiumille, kromille ja vanadiinille muodostivat nousevan tai laskevan trendin, mikä viittasi harhan kaksikulotteisuuteen (Ludbrook 2010. 146–148). Pisteiden ja logaritmistien pisteiden välille muodostetun regressiosuoran kulmakertoimien merkittävyyttä nollasta on tarkasteltu kuviossa 8. Merkittävää eroa nollaan ei ole, kun kulmakertoimen p-arvo on korkeampi kuin merkittävyytaso 0,05, mikä on ilmaistu kuviossa 8 vihreällä korostuksella.



KUVIO 8. Kadmiumin, kromin ja vanadiinin BA-kuvion datapisteiden väliin muodostetut regressiosuorat ja niiden kulmakertoimien merkittävyys nolasta p-arvolla. Punainen p-arvo viittaa kulmakertoimen merkittävästi poikkeavan nolasta ja vihreä ei merkittävästi eroa nolasta.

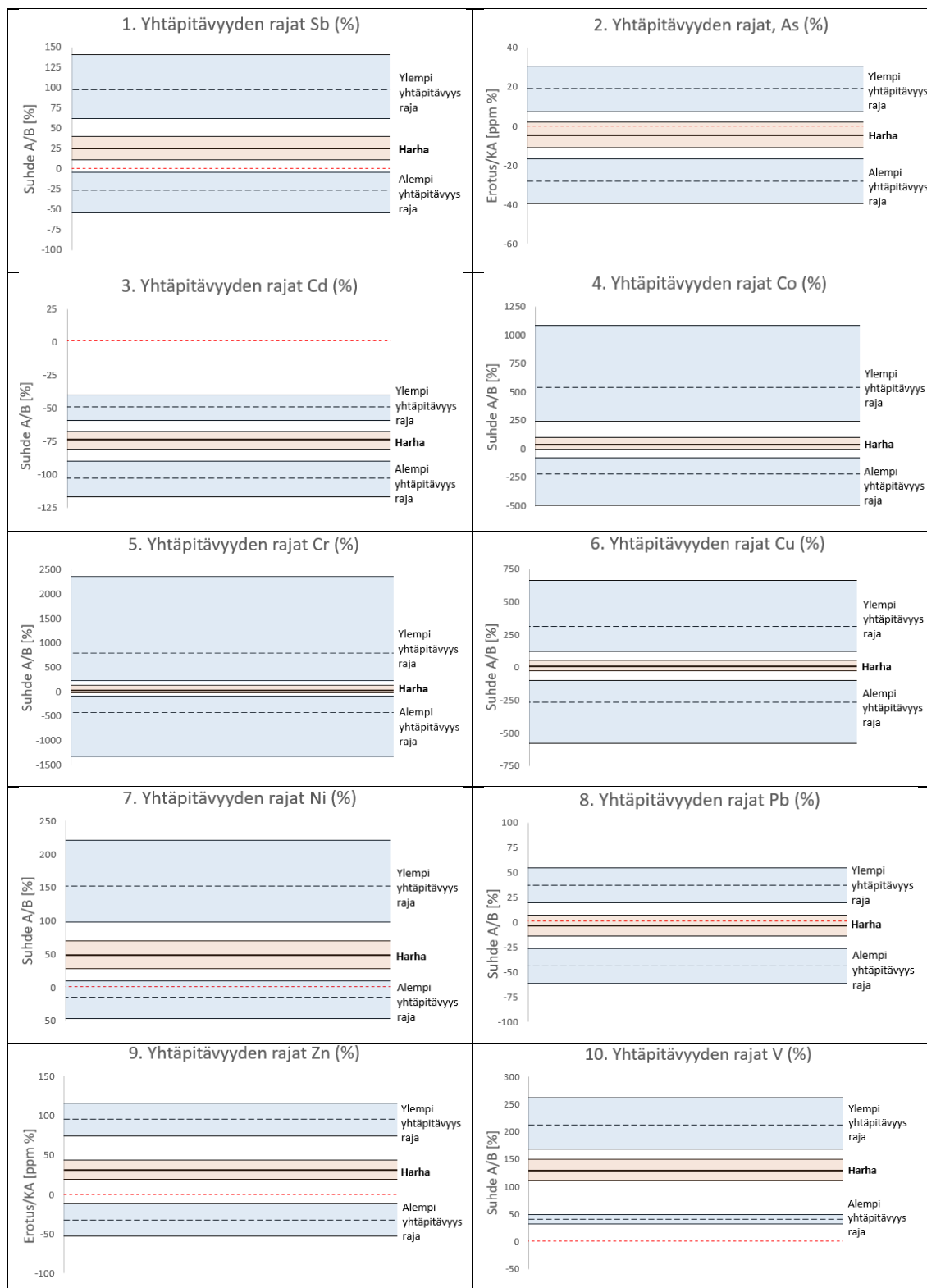
Kadmiumin, kromin ja vanadiinin tuloksia tulisi alkuperäisillä arvoilla tarkastella kaksikulotteisesti, mutta kääntämällä arvot logaritmiseen muotoon, BA-kuvioita voitiin tarkastella yksikulotteisena ja muodostaa harhalle ja yhtäpitävyyden rajoille luottamusrajat (Ludbrook 2010. 146–148).

Yhtäpitävyyden rajat on laskettu liitteiden 6–15 taulukoihin 2 kaavan 10 mukaisesti menetelmien erotusten keskiarvolla  $KA (\bar{x})$  ja keskihajonnalla  $KH (s)$ . Luottamusvälit sekä erotusten keskiarvolle ja yhtäpitävyyden rajoille on laskettu samoihin liitteisiin kaavojen 11 ja 12 mukaisesti. Erotuskuviot on piirretty kuvioon 9.



KUVIO 9. BA-erotuskuvioit harhalla ja yhtäpitävyysrajoilla luottamusvälein. Luottamusvälit harhalle on korostettu punaisella ja yhtäpitävyysrajoille sinisellä. Nolataso, missä menetelmien välinen ero olisi nolla, on merkitty kuvioihin punaisilla katkoviivoilla.

Kuviossa 10 yhtäpitävyysrajat ovat tulkittavassa muodossa liitteiden 6–15 taulukoiden 2 suhteellisten erotusten tai eksponenttifunktioiden arvoista. Yksikkö ppm on ilmoitettu suhteellisenä erotuksena ppm % ja log ppm eksponenttifunktiolla mittaustulosten suhteena, joka on ilmaistu prosentteina.



KUVIO 10. Bland-Altman kuviot tulkittavassa prosenttimuodossa; kuviosta yksittäiset mittapisteet jätetty pois. Menetelmien harhan merkittävyys nolasta todetaan punaisen katkoviivan ja punaisen luottamusvälin avulla. Kun katkoviiva on punaisella luottamusvälillä, ero nolasta ei ole merkittävä. Lisäksi harhan tulisi olla  $\pm 15\%$  kriteerin sisäpuolella yhtäpitävyyden toteamiseksi. Yhtäpitävyyden rajojen kriteerien tulisi asettua sinisten luottamusvälien sisälle yhtäpitävyyden toteamiseksi. Suhde  $A/B$  viittaa XRF (A) ja ICP-OES (B) mittaustulosten suhteeseen.

### 4.3 Tulosten tarkastelu

Saantokokeiden perusteella ICP-OES-menetelmä antaa toistotarkkuudeltaan ja täsmällisyydeltään tarkempia tuloksia referenssimateriaalille XRF-menetelmään verrattuna. XRF-menetelmä mittaa yksittäisiä raskasmetalleja toistuvan epätas- mällisesti. Myös kuvion 10 Bland-Altman-erotuskuviot hiekkänäytteisiin teräste- tyn kadmiumin ja vanadiinin osalta näyttävät selvän tasaisen poikkeaman nol- lasta, mihin yksi syy voi olla XRF-laitteen kalibroinnin epätas- mällisyys, mikä voi myös osittain toistua muidenkin raskasmetallien kohdalla. Erotuskuvioiden x-ak- selille on valittu XRF- ja ICP-menetelmien mittaustulosten keskiarvo, joka on useimmissa vertailuissa täsmällisin arvio oikeasta pitoisuudesta. Tilanteessa, missä toinen menetelmä on niin sanottu ”kultainen standardi” eli antaa lähes tä- smällisiä tuloksia, voidaan erotukset asettaa erotuskuvioille tämän menetelmän mittaustuloksiin nähden (Giavarina 2015, 144). Referenssin saantokokeiden pe- rusteella kuitenkin kumpikin menetelmä antoi vaihtelevia tuloksia odotetusta 100 % saannosta, joten erotuskuvion muodostaminen menetelmien mittaustulosten keskiarvoihin oli perusteltua.

Taulukkoon 13 on koottu kaikkien raskasmetallimittausten erotusten normaalija- kautumisen toteutuminen merkityllä pitoisuusvälillä, regressioanalyysin kulma- kerroin  $b$ , selitysaste  $R^2$ , ja yhtäpitävyyden hyväksyttävyysskriteerien toteutumi- nen kulmakertoimella  $1,00 \pm 0,15$  ja selitysasteella  $>0,85$ . Punaisella merkityt nu- meroarvot eivät kyseisen parametrin osalta täytä hyväksyttävyysskriteeriä.

TAULUKKO 13. Yhteenveto regressioanalyysin tuloksista.

RM	n	Tarkasteluväli (ppm)	Normaalius (Kyllä / Ei)	b	R <sup>2</sup>	Yhtäpitävyys kriteereillä b: $1,00 \pm 0,15$ R <sup>2</sup> : $>0,85$
Sb	15	200–3000	Kyllä*	0,93	0,92	Toteutuu
As	15	200–3000	Kyllä	1,08	0,98	Toteutuu
Cd	15	200–3000	Kyllä	1,73	0,99	Ei toteudu
Co	17	100–1300	Kyllä*	0,18	0,10	Ei toteudu
Cr	10	100–4000	Kyllä	0,32	0,49	Ei toteudu
Cu	17	100–2500	Kyllä*	0,48	0,74	Ei toteudu
Ni	17	100–750	Kyllä*	0,51	0,84	Ei toteudu
Pb	19	300–6500	Ei	0,63	0,82	-
Pb	14	300–2500	Kyllä	0,92	0,88	Toteutuu
Zn	31	300–4000	Kyllä	0,95	0,88	Toteutuu
V	15	200–3000	Kyllä	0,36	0,90	Ei toteudu

\*tulos tarkasteltu logaritmisessa muodossa (log ppm)

Taulukkoon 14 on taulukoitu kullekin raskasmetallille mittaustulosten erotusten harha sekä absoluuttisena, että suhteellisena. Positiivinen harha viittaa XRF-menetelmän antavan poikkeavia tuloksia ICP-OES-menetelmään nähden, ja negatiivinen päinvastoin. Punaisella merkityt %-harhan arvot eivät täytä harhan hyväksyttävyysskriteeriä  $0 \pm 15\%$  puoltaakseen yhtäpitävyyttä. Punaisella merkityt luottamusvälit eivät sisällä nollaa, jolloin harha eroaa merkittävästi nolasta.

TAULUKKO 14. Yhteenveto BA-erotuskuvioiden harhoista ja niiden luottamusväleistä kahden merkitsevän numeron tarkkuudella. Yhtäpitävyysskriteerit %-harhalle on  $0 \pm 15\%$  ja harha ei saa merkittävästi erota nolasta.

RM	n	Harha (ppm)	Harha (%)	Luottamusvälit, CI (%) alaraja – yläraja		Yhtäpitävyys kriteereillä Harha: $0 \pm 15\%$ 0 sisältyy harhan luottamusvälille
Sb	15	0,23*	25	12	40	Ei toteudu
As	15	-65	-4,6	-11	2,1	Toteutuu
Cd	15	-730	-74	-81	-67	Ei toteudu
Co	17	0,35*	42	-0,7	100	Ei toteudu
Cr	10	0,27*	32	-26	130	Ei toteudu
Cu	17	0,05*	5,6	-26	51	Toteutuu
Ni	17	0,39*	48	29	70	Ei toteudu
Pb	14	-46	-3,6	-14	6,7	Toteutuu
Zn	31	220	31	20	43	Ei toteudu
V	15	0,83*	130	110	150	Ei toteudu

\*tulos tarkasteltu logaritmisessa muodossa (log ppm)

Taulukon 14 perusteella nolla asettuu harhan luottamusvälille ja ei ole merkittävä seuraavien raskasmetallien osalta: As, Co, Cr, Cu, Pb. XRF-menetelmä antaa merkittävästi korkeampia mittaustuloksia ICP-menetelmään nähden seuraavien raskasmetallien osalta: Sb, Ni, Zn, V. ICP-menetelmä antaa merkittävästi korkeampia tuloksia XRF-menetelmään nähden kadmiumin (Cd) osalta. Harha on kriteerin  $0 \pm 15\%$  sisällä arseenin (As), kuparin (Cu) ja lyijyn (Pb) osalta.

Taulukkoon 15 on taulukoitu raskasmetalleille yhtäpitävyyden rajat ja niille sisemmän luottamusvälin arvo prosenttimuodossa. Luottamusvälejä on verrattu hyväksyttävyysskriteeriin  $0 \pm 30\%$  yhtäpitävyyden toteutumisen edellytykseksi. Punaisella merkityt yhtäpitävyyden rajat ja luottamusvälit eivät asetu hyväksyttävyysskriteerin sisälle. Asetettu kriteeri on suuntaa antava, eikä työn laajuus mahdollistanut tarkempien hyväksyttävyysskriteerien määrittystä menetelmien variaatioker-toimilla.

TAULUKKO 15. Yhteenvedo yhtäpitävyyden rajoista (ypr), joille kriteeriksi asetettu  $0 \pm 30\%$ , minkä sisälle sisemmän luottamusvälin tulisi asettua yhtäpitävyyden toteutumiseksi.

RM	n	Alempi ypr (%)	A.ypr sisempi luottamusväli	Ylempi ypr (%)	Y.ypr sisempi luottamusväli	Yhtäpitävyys kriteerillä $0 \pm 30\%$
Sb	15	-27	-3,1	98	62	Ei toteudu*
As	15	-28	-16	19	7,4	Toteutuu
Cd	15	-104	-89	-49	-39	Ei toteudu**
Co	17	-220	-72	540	260	Ei toteudu*
Cr	10	-430	-92	800	230	Ei toteudu**
Cu	17	-270	-100	310	120	Ei toteudu*
Ni	17	-15	11	150	985	Ei toteudu*
Pb	14	-44	-26	37	19	Toteutuu luottamusväleillä
Zn	31	-32	-12	95	74	Ei toteudu
V	15	69	97	210	170	Ei toteudu**

\*yhtäpitävyys tarkasteltu logaritmisessa muodossa (log ppm)

\*\*yhtäpitävyys tarkasteltu kaksikulotteisen harhan sijaan logaritmisilla arvoilla yksikulotteisesti

Yhtäpitävyys toteutui taulukon 15 mukaan arseenin ja lyijyn (n=14) yhtäpitävyyden rajoille  $\pm 30\%$  hyväksyttävyyden kriteerien puitteissa. Taulukkojen 13, 14 ja 15 mukaan yhtäpitävyys toteutui arseenin ja lyijyn (n=14) osalta. Arseenille vertailu oli suoritettu terästyille hiekkänäytteille, eikä siitä voida tehdä suoria johtopäätöksiä purkujätteen analyysien yhtäpitävyyden toteutumiselle. Menetelmien välillä on kuitenkin arseenin vertailun perusteella potentiaali antaa yhtäpitäviä tuloksia, kunhan vertailu suoritetaan huolella. Lyijyn osalta yhtäpitävyys toteutuu luottamusrajojen sisällä alle 2500 ppm pitoisuuksille (n=14), mutta ei suoraan vertailuun otetulle näyteotannalle (n=19). Luottamusväli on arvio välistä, mille perusjoukosta otetun satunnaisen otannan yhtäpitävyyden raja voisi asettua vertailua toistettaessa. Huomioitavaa kuitenkin on näyteotannan koko ja siitä aiheutuva epätarkkuus luottamusvälien osalta, sillä suuremmat näyteotannat pienentävät luottamusväliä ja asettaisivat täten tiukemmat rajat yhtäpitävyydelle (Giavarina 2015, 146–147).

## POHDINTA

Tämän vertailun tavoitteena oli selvittää kahden eri analyysimenetelmän, XRF ja ICP-OES, välinen yhtäpitävyys. Tavoite saavutettiin käyttäen Bland-Altman erotuskuvioita mittaustulosten erotuksille ja keskiarvoille, ja regressioanalyysia mittaustuloksille, sekä verraten kuvioista saatuja parametreja asetettuihin yhtäpitävyyden kriteereihin. Vertailtaviksi parametreiksi valittiin regressiosuoran kulmakertoimen, selitysaste, BA-kuvion %-harha ja sen merkittävyys, sekä yhtäpitävyyden rajat luottamusväleineen. Yhtäpitävyyden kriteerit yleisten kemiallisten analyysimenetelmien validointiin soveltuvien ohjeistusten mukaisesti oli regressiosuoran kulmakertoimelle  $1,00 \pm 15 \%$ , regressiosuoran selitysasteelle  $>0,85$ , BA-kuvion harhalle  $0 \pm 15 \%$  (Tsikas 2023. 25). Yhtäpitävyysrajoille hyväksyttävyysskriteeriksi valittiin  $0 \pm 30 \%$  analyttisen tarpeen mukaan. Tarkemmat yhtäpitävyysrajojen kriteerit tulisi kuitenkin määrittää menetelmien sisäisten epävarmuuksien avulla variaatiokertoimilla (Jensen & Kjølgaard-Hansen 2006, 278–279).

Yhtäpitävyyden kriteerit täyttyivät kahden raskasmetallin osalta: arseenin ja lyijyn. Arseenin vertailunäytteet olivat terästettyjä hiekkanäytteitä, eivätkä edusta tuloksia purkujätteelle. Lyijyn alkuperäisestä näyteotannasta ( $n=19$ ) vähennettiin viisi suurimman pitoisuuden antavaa tulosta näyteotannan normaaliuden toteutumiseksi. Pienemmällä näyteotannalla ( $n=14$ ) lyijy antaa yhtäpitäviä tuloksia asetettujen kriteerien sisällä vaarallisen jätteen raja-arvon alittaville pitoisuuksille  $<2500$  ppm. Kriteerien ulkopuolelle jääneet kahdeksan raskasmetallia eivät ole yhtäpitäviä vertailtujen menetelmien välillä, ja niistä määritettävät pitoisuudet tulisi jatkossa tutkia suositusten mukaisella menetelmällä.

Tutkimukseen valittiin rakennusmateriaalinäytteet toimeksiantajan arkistoiduista asiakasnäytteistä, jotta vertailudata saatiin suoraan käytössä oleville näytemateriaaleille, ja osa raskasmetalleista tutkittiin terästetyistä hiekkanäytteistä. ICP-OES-menetelmää varten suoritettua maaperänäytteille tarkoitettua näytteenkäsittelyä ei optimoitu työtä varten, eikä siitä aiheutunutta poikkeamaa tai hävikkiä otettu huomioon. Referenssimateriaalin saantokokeiden perusteella ICP-OES:n tulokset olivat lähellä odotettua 100 % saantoa lukuun ottamatta antimonia ja ar-



seenia. Kelluvien rakennusmateriaalinäytteiden osalta näytteenkäsittelyn happohajotus on voinut olla puutteellinen, sillä punnitut näytteet eivät silmämääräisesti hajonneet happoliuokseen hajotusprosessin aikana, ja olivat happoliuoksen lämpenemisen yhteydessä osittain tarttuneet koeputken seinämille nestepinnan yläpuolelle. Terästetyt hiekkänäytteet puolestaan upposivat koeputken pohjalle, eivätkä hajotuksen aikana poistuneet happoliuoksesta.

XRF-mittausmenetelmän "Metals in Soil" referenssin saantojen perusteella herää kysymys kalibroinnin tarkkuudesta ja mitattujen raskasmetallien interferenssistä keskenään. Kokonaissaanto saavuttaa odotetun CRM:n yhteispitoisuuden jopa pienemmällä heitolla kuin ICP-OES, mutta yksittäiset mittaustulokset poikkeavat huomattavasti odotetuista pitoisuuksista. Myös vertailun perusteella osa raskasmetallien BA-erotuskuvioista omaa huomattavasti nollasta poikkeavan harhan, mikä voi osaltaan viitata analyysimenetelmien tai ainakin toisen menetelmän epätasmalliseen kalibrointiin. Valmistajan kalibroimaa laitteistoa ei ollut optimoitu rakennusmateriaaleille, eikä toimeksiantajan puolelta ollut saatavilla kalibroinnin optimoinnille soveltuvia kalibroitimateriaaleja. XRF ei työn suorittamista varten ollut optimaalisesti kalibroitu saantokokeiden perusteella. Tutkimuksen kohteena oli kuitenkin toimeksiantajan käytössä olevan analyysimenetelmän vertailu sen hetkisellä toiminnallisuudella.

Vuonna 2011 Delgado ym. vertaavat tutkimusartikkelissaan ICP-OES ja XRF-menetelmien yhtäpitävyyttä arseenin ja lyijyn pitoisuuksissa maaperänäytteistä ja ovat käyttäneet vertailumenetelminä parillisten tulosten testiä (*paired-data test*) ja kaksihäntäistä t-testiä erotusten keskiarvon vertailuun, sekä F-testiä varianssin arvioimiseen ANOVA-testillä. Näytteenkäsittely oli tutkimuksessa suoritettu ICP-laitteelle liuottamalla näytettä kuningasveteen ilman HF tai HBF<sub>4</sub> lisäystä mikroaaltouunihajotuksella ja XRF-laitteelle mittaus suoritettiin homogenisoiduille näytteille. Käytetyn parillisten tulosten testissä mittaustuloksista laskettiin niiden erotukset, erotusten keskiarvo KA ja keskihajonta KH, sekä lisäksi keskivirhe SE. Tämä muistuttaa paljolti Bland-Altman erotuskuvaajan vaiheita. T-testissä Delgado ym. ovat laskeneet mittaustulosten erotusten keskiarvon ja keskivirheen suhteella  $\left(\frac{KA}{SE}\right)$  t-arvon ja verranneet sitä t-taulukon 95 % luottamustason arvoon arvioidakseen mittaustulosten erotusten keskiarvon eli harhan merkittävyyttä nol-

lasta. Arseenille erotusten harha ei merkittävästi eronnut nollassa, joten mittausmenetelmät antoivat yhtäpitäviä tuloksia. Lyijyn osalta yhtäpitävyyttä ei löytynyt, minkä Delgado ym. ovat pohtineet johtuneen happohajotusliuoksen HF lisäyksen puutteesta. Heidän mukaansa kuningasvesi itsessään on kykenevä liuottamaan vain helposti liukenevan lyijyn maaperänäytteestä, mutta HF lisäys mahdollistaisi kokonaislyijyn määrittämisen. Lisäksi he ovat käyttäneet ANOVA-testiä merkittävien erojen tarkastelussa näytteiden ja menetelmien välillä, sekä niiden vuorovai-  
kutuksien osalta.

Delgado ym. tutkimusartikkelin vertailumenetelmät poikkeavat tämän työn vertailumenetelmistä. Kaksihäntäinen t-testi jättää huomiotta mittaustulosten erotusten keskihajonnan vaikutuksen yhtäpitävyyteen, mutta toisaalta ANOVA-testi huomioi keskihajonnan varianssina ( $S^2$ ; ANOVA-testissä MSS, *mean sum of squares*). Bland-Altman erotuskuvaaja on visuaalinen kuvio erotusten harhalle, sekä yhtäpitävyyden rajoille keskihajonta huomioiden, mistä on helppo havaita luottamusvälein harhan merkittävyys nollassa ja yhtäpitävyyden merkittävyys asetettuihin kriteereihin nähden. Yksinkertainen vertailu menetelmien harhan merkittävyydestä nollassa kaksihäntäisellä t-testillä olisi tämän vertailun osalta johtanut väärin johtopäätöksiin osan raskasmetallien kohdalla. Regressionanalyysia Delgado ym. eivät ole soveltaneet menetelmien vertailussa, ja tämänkin työn osalta Bland-Altman erotuskuvio on oleellisempi yhtäpitävyyden mittari. Regressionanalyysi kuitenkin tuo lisäarvoa yhtäpitävyyden tarkasteluun, vaikkakin yksistään ei riitä sen toteamiseen.

Toteutetun vertailun perusteella voidaan puoltaa Labroc Oy:lle ICP-OES tai vastaavan laitteen hankintaa, analyysien ulkoistamista alihankintana, tai muuta rakennustietokortiston suosittamaa menetelmää purkujätteen raskasmetallien analysointia varten. XRF-analyysia voidaan jatkossa hyödyntää suurten pitoisuuksien kartoituksessa huomioiden, ettei mitattu tulos ole täsmällinen. XRF-laitteen mittausepävarmuuden määrittäminen suurille ja pienille pitoisuuksille voisi olla tarpeenmukaista, kun arvioidaan pitoisuutta, mikä eroaa merkittävästi vaarallisen jätteen raja-arvosta, ja voitaisiin täten ilmoittaa luotettavasti raja-arvon ylittävänä tai alittavana tuloksena. Jos vertailu toistettaisiin, XRF-laitteen kalibroinnin ja ICP-OES näytteenkäsittelyn optimoinnilla voitaisiin mahdollisesti saavuttaa korkeampi yhtäpitävyys menetelmien välillä useammalle raskasmetallille.

## LÄHTEET

Abramson, J. P. 2021. Algebra and Trigonometry 2e. OpenStax 21.12.2021. Viitattu 15.9.2023. <https://openstax.org/details/books/algebra-and-trigonometry-2e>

Altman, D. G. & Bland, J. M. 1983. Measurement in Medicine: the Analysis of Method Comparison Studies. *The Statistician* 32 (1983) 307-317. Wiley 1983. Viitattu 20.7.2023. doi:10.2307/2987937

Altman, D. G. & Bland, J. M. 1986. Statistical methods for assessing agreement between two methods of clinical measurement. *International Journal of Nursing Studies*, Volume 47, Issue 8, 2010, Pages 931-936. Viitattu 20.7.2023. doi:10.1016/j.ijnurstu.2009.10.001

Altman, D. G. & Bland, J. M. 1995. Statistics notes: The normal distribution. Viitattu 20.7.2023. doi:10.1136/bmj.310.6975.298

Bewick, V., Cheek, L. & Ball, J. 2003. Statistics review 7: Correlation and regression. *Critical Care* 2003. BioMed Central Ltd. Viitattu 20.7.2023. doi:10.1186/cc2401

Bratinova, S., Raffael, B. & Simoneau, C. 2009. Guidelines for performance criteria and validation procedures of analytical methods used in controls of food contact materials. EUR 24105 EN - 1st edition 2009. Luxembourg: European Communities. Viitattu 13.10.2023. doi:10.2788/49046

Brereton, R. G. 2015. The t-distribution and its relationship to the normal distribution. *Journal of Chemometrics* 2015; 29: 481 – 483. Wiley Online Library 7.6.2015. Viitattu 4.8.2023. doi:10.1002/cem.2713

Bruker. 2023. How does XRF work? Verkkosivu. Viitattu 1.9.2023. <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/elemental-analyzers/xrf-spectrometers/how-does-xrf-work.html>

Delgado, R.M., Parsons, J., Garcia, H., Corral, A.A.Y., Cruz, J.G., Campos, T.A., Duarte, M.A. & Gardea-Torresdey, J. 2011. Comparison of ICP-OES and XRF Performance for Pb and As Analysis in Environmental Soil Samples from Chihuahua City, Mexico. *Physical Review & Research International* 1(2): 29-44, 2011. Viitattu 15.10.2023. [https://www.researchgate.net/publication/273141071\\_Comparison\\_of\\_ICP-OES\\_and\\_XRF\\_Performance\\_for\\_Pb\\_and\\_As\\_Analysis\\_in\\_Environmental\\_Soil\\_Samples\\_from\\_Chihuahua\\_City\\_Mexico](https://www.researchgate.net/publication/273141071_Comparison_of_ICP-OES_and_XRF_Performance_for_Pb_and_As_Analysis_in_Environmental_Soil_Samples_from_Chihuahua_City_Mexico)

Ehder, T (ed.), 2005. *Kemian metrologian opas*. MIKES Julkaisu, no. J6/2005, Centre of Metrology and Accreditation (MIKES), Helsinki. Viitattu 22.7.2023. <https://publications.vtt.fi/pdf/MIKES/2005-J6.pdf>

El-Azazy, MS. 2018. *Analytical Calibrations: Schemes, Manuals, and Metrological Deliberations*. *Calibration and Validation of Analytical Methods - A Sampling of Current Approaches*. InTech. Viitattu 17.8.2023. doi:10.5772/intechopen.72580.

Ghasemi, A. & Zahediasl, S. 2012. Normality Tests for Statistical Analysis: A Guide for Non-Statisticians. *Int J Endocrinol Metab*. 2012; 10(2): 486-489. Viitattu 26.7.2023. doi:10.5812/ijem.3505

Giavarina, D. 2015. Understanding Bland Altman analysis. *Biochem Med (Zagreb)*. 2015 Jun 5; 25(2): 141-151. Viitattu 22.7.2023. doi:10.11613/BM.2015.015.

Golloch, A. 2017. *Handbook of Rare Earth Elements: Analytics*. Berlin, Boston: De Gruyter. Viitattu 19.6.2023. doi:10.1515/9783110365085

Horiba Scientific. n.d. What is X-ray Fluorescence (XRF) and how does XRF work? Verkkosivu. Viitattu 1.9.2023. <https://www.horiba.com/int/scientific/technologies/energy-dispersive-x-ray-fluorescence-ed-xrf/what-is-x-ray-fluorescence-xrf/>

Javed, M. B., Grant-Weaver, I. & Shotyk, W. 2020. An optimized HNO<sub>3</sub> and HBF<sub>4</sub> digestion method for multielemental soil and sediment analysis using inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry. *Canadian Journal of Soil Science* 100; 393–407 (2020). Viitattu 18.9.2023. doi: 10.1139/cjss-2020-0001

Jensen, A.J., Kjelgaard-Hansen, M. 2006. Method comparison in the clinical laboratory. *Veterinary Clinical Pathology*, Volume 35, Number 3, 276–286. Viitattu 23.10.2023. doi:10.1111/j.1939-165X.2006.tb00131.x

King, A. P. & Eckersley R. J. 2019. *Statistics for Biomedical Engineers and Scientists*. Academic Press. Viitattu 27.7.2023. doi:10.1016/C2018-0-02241-0

Ludbrook, J. 2010. Confidence in Altman-Bland plots: A critical review of the method of differences. *Clinical and Experimental Pharmacology and Physiology* (2010) 37, 143–149. Viitattu 16.8.2023. doi:10.1111/j.1440-1681.2009.05288.x

Magnusson, B. & Örnemark, U. 2014. *Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*, (2nd ed. 2014). Viitattu 22.7.2023. Saatavilla: [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org). ISBN 978-91-87461-59-0.

Mansournia, M.A., Waters, R., Nazemipour, M., Bland, M. & Altman, D.G. 2021. Bland-Altman methods for comparing methods of measurement and response to criticisms. *Global Epidemiology*, Volume 3. Viitattu 30.7.2023. doi:10.1016/j.gloepi.2020.100045

Nuzzo, R. L. 2019. *Histograms: A Useful Data Analysis Visualization*. American Academy of Physical Medicine and Rehabilitation. Viitattu 5.8.2023. doi:10.1002/pmrj.12145

Raposo, F. 2016. Evaluation of analytical calibration based on least-squares linear regression for instrumental techniques: A tutorial review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Volume 77. Viitattu 6.10.2023. doi:10.1016/j.trac.2015.12.006.

RT 103501. 2022. Haitalliset aineet rakennuksissa. Tutkijan ohje. Rakennustieto. Viitattu 8.6.2023. <https://kortistot.rakennustieto.fi/kortit/RT%20103501?nav-ref=Search>

Scott, D.W. 2010. Histogram. John Wiley & Sons Inc. WIREs Comp Stat 2010 2 44–48. Viitattu 5.8.2023. doi:10.1002/wics.59

Shapiro, S. S., & Wilk, M. B. 1965. An Analysis of Variance Test for Normality (Complete Samples). *Biometrika*, 52(3/4), 591–611. Viitattu 30.9.2023. doi:10.2307/2333709

Teikari, I. 2004. Gaussin käyrä keksittiin puoli vuosisataa ennen Gaussin syntymää. Tilastokeskus. Verkkosivu. Viitattu 31.7.2023. [https://www.stat.fi/tup/tietoaika/tilaajat/ta\\_06\\_04\\_teikari.html](https://www.stat.fi/tup/tietoaika/tilaajat/ta_06_04_teikari.html)

Tsikakos, D. 2023. Mass Spectrometry-Based Evaluation of the Bland–Altman Approach: Review, Discussion, and Proposal. *Molecules*, Volume 28, Issue 13. Viitattu 15.10.2023. doi:10.3390/molecules28134905

Verma, H. R. 2007. Atomic and Nuclear Analytical Methods. XRF, Mössbauer, XPS, NAA and Ion-Beam Spectroscopic Techniques. Springer, Berlin, Heidelberg. Viitattu 27.8.2023. doi:10.1007/978-3-540-30279-7

Ympäristöministeriö. 2019. Jätteen luokittelu vaaralliseksi jätteeksi – päivitetty opas. Ympäristöministeriön julkaisuja 2019:2. Helsinki. Viitattu 8.6.2023. <http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-361-001-9>

## LIITTEET

Liite 1. Studentin t-jakauman kriittiset arvot

## Critical values of $t$ for two-tailed tests

Significance level ( $\alpha$ )

Degrees of freedom ( $df$ )	.2	.15	.1	.05	.025	.01	.005	.001
1	3.078	4.165	6.314	12.706	25.452	63.657	127.321	636.619
2	1.886	2.282	2.920	4.303	6.205	9.925	14.089	31.599
3	1.638	1.924	2.353	3.182	4.177	5.841	7.453	12.924
4	1.533	1.778	2.132	2.776	3.495	4.604	5.598	8.610
5	1.476	1.699	2.015	2.571	3.163	4.032	4.773	6.869
6	1.440	1.650	1.943	2.447	2.969	3.707	4.317	5.959
7	1.415	1.617	1.895	2.365	2.841	3.499	4.029	5.408
8	1.397	1.592	1.860	2.306	2.752	3.355	3.833	5.041
9	1.383	1.574	1.833	2.262	2.685	3.250	3.690	4.781
10	1.372	1.559	1.812	2.228	2.634	3.169	3.581	4.587
11	1.363	1.548	1.796	2.201	2.593	3.106	3.497	4.437
12	1.356	1.538	1.782	2.179	2.560	3.055	3.428	4.318
13	1.350	1.530	1.771	2.160	2.533	3.012	3.372	4.221
14	1.345	1.523	1.761	2.145	2.510	2.977	3.326	4.140
15	1.341	1.517	1.753	2.131	2.490	2.947	3.286	4.073
16	1.337	1.512	1.746	2.120	2.473	2.921	3.252	4.015
17	1.333	1.508	1.740	2.110	2.458	2.898	3.222	3.965
18	1.330	1.504	1.734	2.101	2.445	2.878	3.197	3.922
19	1.328	1.500	1.729	2.093	2.433	2.861	3.174	3.883
20	1.325	1.497	1.725	2.086	2.423	2.845	3.153	3.850
21	1.323	1.494	1.721	2.080	2.414	2.831	3.135	3.819
22	1.321	1.492	1.717	2.074	2.405	2.819	3.119	3.792
23	1.319	1.489	1.714	2.069	2.398	2.807	3.104	3.768
24	1.318	1.487	1.711	2.064	2.391	2.797	3.091	3.745
25	1.316	1.485	1.708	2.060	2.385	2.787	3.078	3.725
26	1.315	1.483	1.706	2.056	2.379	2.779	3.067	3.707
27	1.314	1.482	1.703	2.052	2.373	2.771	3.057	3.690
28	1.313	1.480	1.701	2.048	2.368	2.763	3.047	3.674
29	1.311	1.479	1.699	2.045	2.364	2.756	3.038	3.659
30	1.310	1.477	1.697	2.042	2.360	2.750	3.030	3.646
40	1.303	1.468	1.684	2.021	2.329	2.704	2.971	3.551
50	1.299	1.462	1.676	2.009	2.311	2.678	2.937	3.496
60	1.296	1.458	1.671	2.000	2.299	2.660	2.915	3.460
70	1.294	1.456	1.667	1.994	2.291	2.648	2.899	3.435
80	1.292	1.453	1.664	1.990	2.284	2.639	2.887	3.416
100	1.290	1.451	1.660	1.984	2.276	2.626	2.871	3.390
1000	1.282	1.441	1.646	1.962	2.245	2.581	2.813	3.300
Infinite	1.282	1.440	1.645	1.960	2.241	2.576	2.807	3.291

## Liite 2. Shapiro-Wilk testin vakiot

1 (2)

Table 5. Coefficients  $\{a_{n-i+1}\}$  for the  $W$  test for normality,  
for  $n = 2(1)50$ .

$i \backslash n$	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	
<b>1</b>	0.7071	0.7071	0.6872	0.6646	0.6431	0.6233	0.6052	0.5888	0.5739	
<b>2</b>	—	·0000	·1677	·2413	·2806	·3031	·3164	·3244	·3291	
<b>3</b>	—	—	—	·0000	·0875	·1401	·1743	·1976	·2141	
<b>4</b>	—	—	—	—	—	·0000	·0561	·0947	·1224	
<b>5</b>	—	—	—	—	—	—	—	·0000	·0399	
$i \backslash n$	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>	<b>20</b>
<b>1</b>	0.5601	0.5475	0.5359	0.5251	0.5150	0.5056	0.4968	0.4886	0.4808	0.4734
<b>2</b>	·3315	·3325	·3325	·3318	·3306	·3290	·3273	·3253	·3232	·3211
<b>3</b>	·2260	·2347	·2412	·2460	·2495	·2521	·2540	·2553	·2561	·2565
<b>4</b>	·1429	·1586	·1707	·1802	·1878	·1939	·1988	·2027	·2059	·2085
<b>5</b>	·0695	·0922	·1099	·1240	·1353	·1447	·1524	·1587	·1641	·1686
<b>6</b>	0.0000	0.0303	0.0539	0.0727	0.0880	0.1005	0.1109	0.1197	0.1271	0.1334
<b>7</b>	—	—	·0000	·0240	·0433	·0593	·0725	·0837	·0932	·1013
<b>8</b>	—	—	—	—	·0000	·0196	·0359	·0496	·0612	·0711
<b>9</b>	—	—	—	—	—	—	·0000	·0163	·0303	·0422
<b>10</b>	—	—	—	—	—	—	—	—	·0000	·0140
$i \backslash n$	<b>21</b>	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>	<b>25</b>	<b>26</b>	<b>27</b>	<b>28</b>	<b>29</b>	<b>30</b>
<b>1</b>	0.4643	0.4590	0.4542	0.4493	0.4450	0.4407	0.4366	0.4328	0.4291	0.4254
<b>2</b>	·3185	·3156	·3126	·3098	·3069	·3043	·3018	·2992	·2968	·2944
<b>3</b>	·2578	·2571	·2563	·2554	·2543	·2533	·2522	·2510	·2499	·2487
<b>4</b>	·2119	·2131	·2139	·2145	·2148	·2151	·2152	·2151	·2150	·2148
<b>5</b>	·1736	·1764	·1787	·1807	·1822	·1836	·1848	·1857	·1864	·1870
<b>6</b>	0.1399	0.1443	0.1480	0.1512	0.1539	0.1563	0.1584	0.1601	0.1616	0.1630
<b>7</b>	·1092	·1150	·1201	·1245	·1283	·1316	·1346	·1372	·1395	·1415
<b>8</b>	·0804	·0878	·0941	·0997	·1046	·1089	·1128	·1162	·1192	·1219
<b>9</b>	·0530	·0618	·0696	·0764	·0823	·0876	·0923	·0965	·1002	·1036
<b>10</b>	·0263	·0368	·0459	·0539	·0610	·0672	·0728	·0778	·0822	·0862
<b>11</b>	0.0000	0.0122	0.0228	0.0321	0.0403	0.0476	0.0540	0.0598	0.0650	0.0697
<b>12</b>	—	—	·0000	·0107	·0200	·0284	·0358	·0424	·0483	·0537
<b>13</b>	—	—	—	—	·0000	·0094	·0178	·0253	·0320	·0381
<b>14</b>	—	—	—	—	—	—	·0000	·0084	·0159	·0227
<b>15</b>	—	—	—	—	—	—	—	—	·0000	·0076

(jatkuu)



Table 5. Coefficients  $\{a_{n-i+1}\}$  for the  $W$  test for normality,  
for  $n = 2(1)50$  (cont.)

$i \backslash n$	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
1	0.4220	0.4188	0.4156	0.4127	0.4096	0.4068	0.4040	0.4015	0.3989	0.3964
2	.2921	.2898	.2876	.2854	.2834	.2813	.2794	.2774	.2755	.2737
3	.2475	.2463	.2451	.2439	.2427	.2415	.2403	.2391	.2380	.2368
4	.2145	.2141	.2137	.2132	.2127	.2121	.2116	.2110	.2104	.2098
5	.1874	.1878	.1880	.1882	.1883	.1883	.1883	.1881	.1880	.1878
6	0.1641	0.1651	0.1660	0.1667	0.1673	0.1678	0.1683	0.1686	0.1689	0.1691
7	.1433	.1449	.1463	.1475	.1487	.1496	.1505	.1513	.1520	.1526
8	.1243	.1265	.1284	.1301	.1317	.1331	.1344	.1356	.1366	.1376
9	.1066	.1093	.1118	.1140	.1160	.1179	.1196	.1211	.1225	.1237
10	.0899	.0931	.0961	.0988	.1013	.1036	.1056	.1075	.1092	.1108
11	0.0739	0.0777	0.0812	0.0844	0.0873	0.0900	0.0924	0.0947	0.0967	0.0986
12	.0585	.0629	.0669	.0706	.0739	.0770	.0798	.0824	.0848	.0870
13	.0435	.0485	.0530	.0572	.0610	.0645	.0677	.0706	.0733	.0759
14	.0289	.0344	.0395	.0441	.0484	.0523	.0559	.0592	.0622	.0651
15	.0144	.0206	.0262	.0314	.0361	.0404	.0444	.0481	.0515	.0546
16	0.0000	0.0068	0.0131	0.0187	0.0239	0.0287	0.0331	0.0372	0.0409	0.0444
17	—	—	.0000	.0062	.0119	.0172	.0220	.0264	.0305	.0343
18	—	—	—	—	.0000	.0057	.0110	.0158	.0203	.0244
19	—	—	—	—	—	—	.0000	.0053	.0101	.0146
20	—	—	—	—	—	—	—	—	.0000	.0049
$i \backslash n$	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
1	0.3940	0.3917	0.3894	0.3872	0.3850	0.3830	0.3808	0.3789	0.3770	0.3751
2	.2719	.2701	.2684	.2667	.2651	.2635	.2620	.2604	.2589	.2574
3	.2357	.2345	.2334	.2323	.2313	.2302	.2291	.2281	.2271	.2260
4	.2091	.2085	.2078	.2072	.2065	.2058	.2052	.2045	.2038	.2032
5	.1876	.1874	.1871	.1868	.1865	.1862	.1859	.1855	.1851	.1847
6	0.1693	0.1694	0.1695	0.1695	0.1695	0.1695	0.1695	0.1693	0.1692	0.1691
7	.1531	.1535	.1539	.1542	.1545	.1548	.1550	.1551	.1553	.1554
8	.1384	.1392	.1398	.1405	.1410	.1415	.1420	.1423	.1427	.1430
9	.1249	.1259	.1269	.1278	.1286	.1293	.1300	.1306	.1312	.1317
10	.1123	.1136	.1149	.1160	.1170	.1180	.1189	.1197	.1205	.1212
11	0.1004	0.1020	0.1035	0.1049	0.1062	0.1073	0.1085	0.1095	0.1105	0.1113
12	.0891	.0909	.0927	.0943	.0959	.0972	.0986	.0998	.1010	.1020
13	.0782	.0804	.0824	.0842	.0860	.0876	.0892	.0906	.0919	.0932
14	.0677	.0701	.0724	.0745	.0765	.0783	.0801	.0817	.0832	.0846
15	.0575	.0602	.0628	.0651	.0673	.0694	.0713	.0731	.0748	.0764
16	0.0476	0.0506	0.0534	0.0560	0.0584	0.0607	0.0628	0.0648	0.0667	0.0685
17	.0379	.0411	.0442	.0471	.0497	.0522	.0546	.0568	.0588	.0608
18	.0283	.0318	.0352	.0383	.0412	.0439	.0465	.0489	.0511	.0532
19	.0188	.0227	.0263	.0296	.0328	.0357	.0385	.0411	.0436	.0459
20	.0094	.0136	.0175	.0211	.0245	.0277	.0307	.0335	.0361	.0386
21	0.0000	0.0045	0.0087	0.0126	0.0163	0.0197	0.0229	0.0259	0.0288	0.0314
22	—	—	.0000	.0042	.0081	.0118	.0153	.0185	.0215	.0244
23	—	—	—	—	.0000	.0039	.0076	.0111	.0143	.0174
24	—	—	—	—	—	—	.0000	.0037	.0071	.0104
25	—	—	—	—	—	—	—	—	.0000	.0035

## Liite 3. Shapiro-Wilk testin kriittiset W arvot

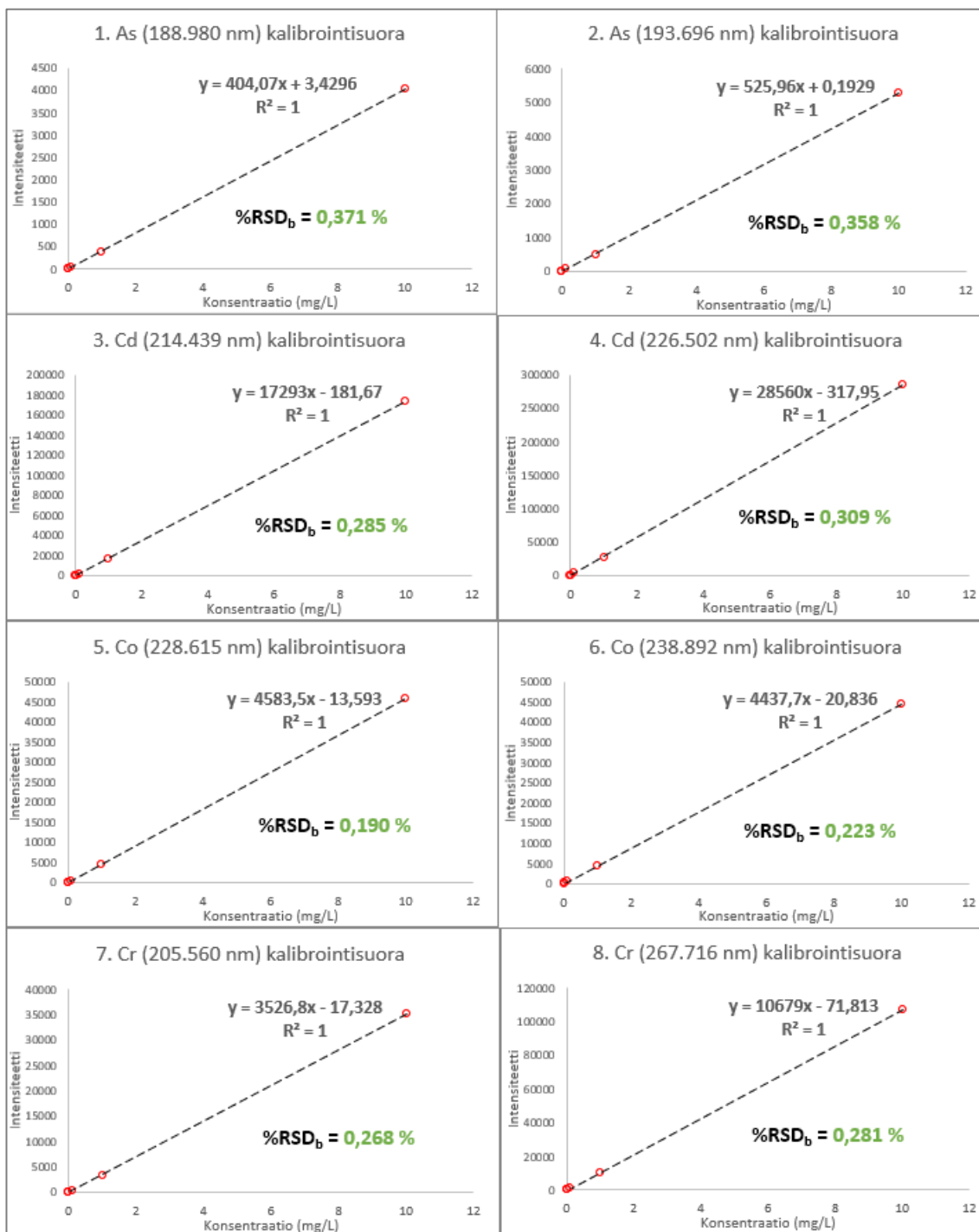
Table 6. *Percentage points of the W test\* for  $n = 3(1)50$*

n	Level								
	0-01	0-02	0-05	0-10	0-50	0-90	0-95	0-98	0-99
3	0-753	0-756	0-767	0-789	0-959	0-998	0-999	1-000	1-000
4	-687	-707	-748	-792	-935	-987	-992	-996	-997
5	-686	-715	-762	-806	-927	-979	-986	-991	-993
6	0-713	0-743	0-788	0-826	0-927	0-974	0-981	0-986	0-989
7	-730	-760	-803	-838	-928	-972	-979	-985	-988
8	-749	-778	-818	-851	-932	-972	-978	-984	-987
9	-764	-791	-829	-859	-935	-972	-978	-984	-986
10	-781	-806	-842	-869	-938	-972	-978	-983	-986
11	0-792	0-817	0-850	0-876	0-940	0-973	0-979	0-984	0-986
12	-805	-828	-859	-883	-943	-973	-979	-984	-986
13	-814	-837	-866	-889	-945	-974	-979	-984	-986
14	-825	-846	-874	-895	-947	-975	-980	-984	-986
15	-835	-855	-881	-901	-950	-975	-980	-984	-987
16	0-844	0-863	0-887	0-906	0-952	0-976	0-981	0-985	0-987
17	-851	-869	-892	-910	-954	-977	-981	-985	-987
18	-858	-874	-897	-914	-956	-978	-982	-986	-988
19	-863	-879	-901	-917	-957	-978	-982	-986	-988
20	-868	-884	-905	-920	-959	-979	-983	-986	-988
21	0-873	0-888	0-908	0-923	0-960	0-980	0-983	0-987	0-989
22	-878	-892	-911	-926	-961	-980	-984	-987	-989
23	-881	-895	-914	-928	-962	-981	-984	-987	-989
24	-884	-898	-916	-930	-963	-981	-984	-987	-989
25	-888	-901	-918	-931	-964	-981	-985	-988	-989
26	0-891	0-904	0-920	0-933	0-965	0-982	0-985	0-988	0-989
27	-894	-906	-923	-935	-965	-982	-985	-988	-990
28	-896	-908	-924	-936	-966	-982	-985	-988	-990
29	-898	-910	-926	-937	-966	-982	-985	-988	-990
30	-900	-912	-927	-939	-967	-983	-985	-988	-990
31	0-902	0-914	0-929	0-940	0-967	0-983	0-986	0-988	0-990
32	-904	-915	-930	-941	-968	-983	-986	-988	-990
33	-906	-917	-931	-942	-968	-983	-986	-989	-990
34	-908	-919	-933	-943	-969	-983	-986	-989	-990
35	-910	-920	-934	-944	-969	-984	-986	-989	-990
36	0-912	0-922	0-935	0-945	0-970	0-984	0-986	0-989	0-990
37	-914	-924	-936	-946	-970	-984	-987	-989	-990
38	-916	-925	-938	-947	-971	-984	-987	-989	-990
39	-917	-927	-939	-948	-971	-984	-987	-989	-991
40	-919	-928	-940	-949	-972	-985	-987	-989	-991
41	0-920	0-929	0-941	0-950	0-972	0-985	0-987	0-989	0-991
42	-922	-930	-942	-951	-972	-985	-987	-989	-991
43	-923	-932	-943	-951	-973	-985	-987	-990	-991
44	-924	-933	-944	-952	-973	-985	-987	-990	-991
45	-926	-934	-945	-953	-973	-985	-988	-990	-991
46	0-927	0-935	0-945	0-953	0-974	0-985	0-988	0-990	0-991
47	-928	-936	-946	-954	-974	-985	-988	-990	-991
48	-929	-937	-947	-954	-974	-985	-988	-990	-991
49	-929	-937	-947	-955	-974	-985	-988	-990	-991
50	-930	-938	-947	-955	-974	-985	-988	-990	-991

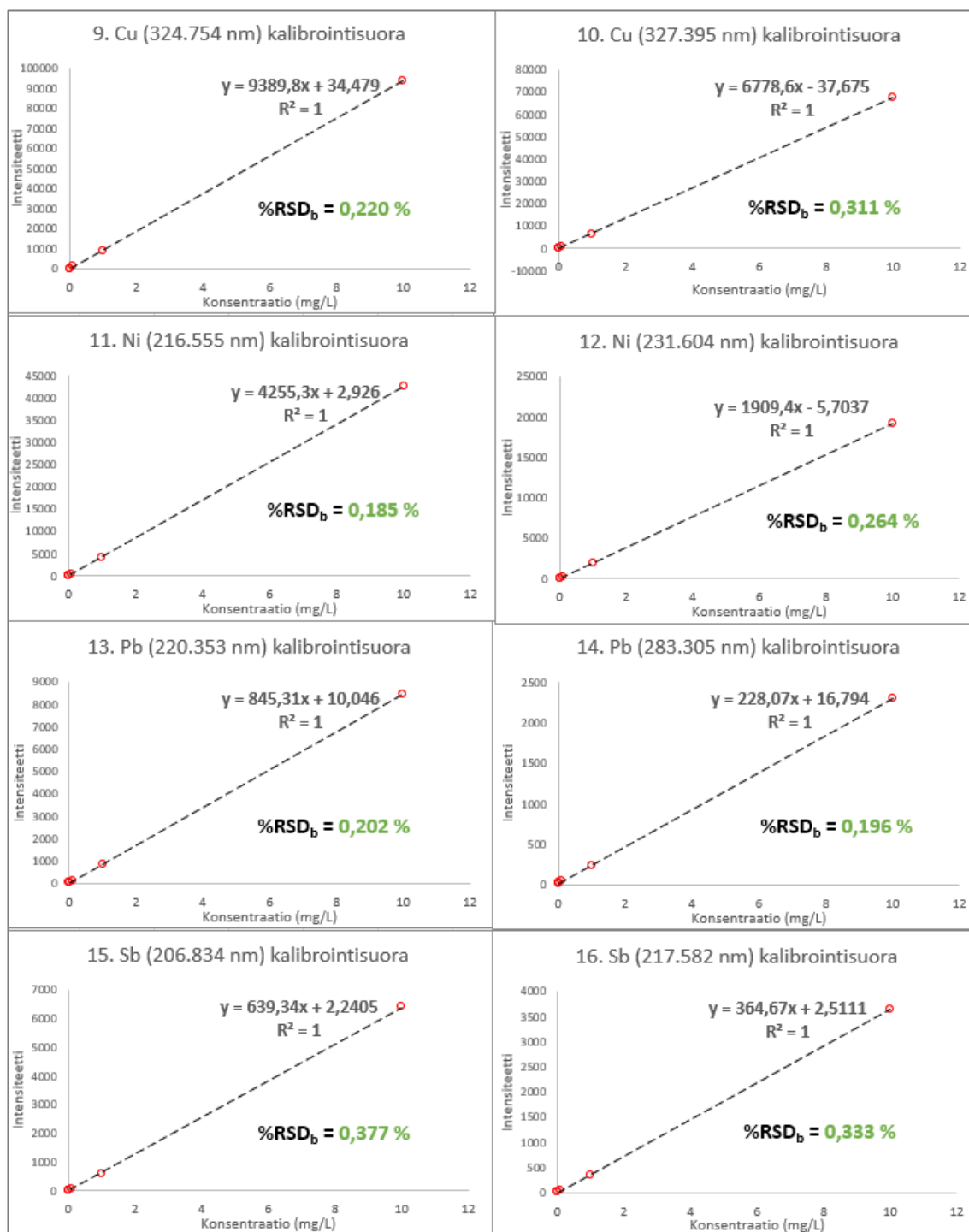
\* Based on fitted Johnson (1949)  $S_B$  approximation, see Shapiro & Wilk (1965a) for details.

## Liite 4. ICP-OES-menetelmän kalibrintisuorat

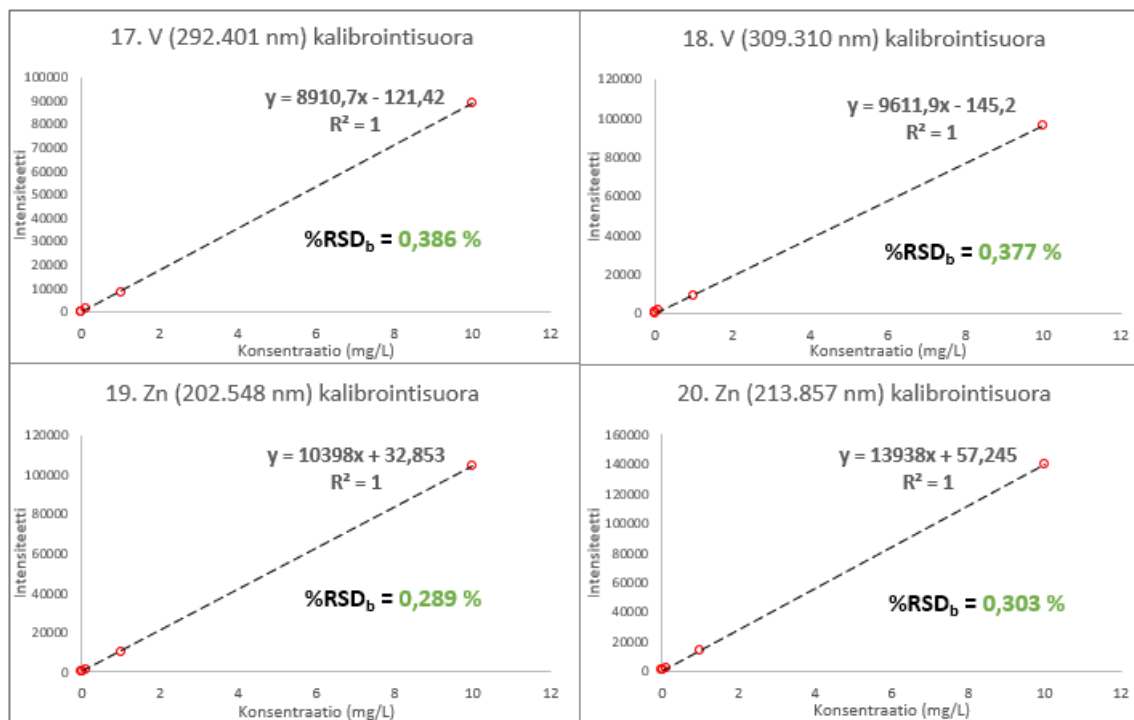
1 (3)



(jatkuu)



3 (3)



## Liite 5. ICP-OES kalibrointisuorien vasteet

<b>Laitteen mittaamat vasteet</b>					
<b>pitoisuus (ng/ml)</b>	<b>0,00</b>	<b>0,01</b>	<b>0,10</b>	<b>1,00</b>	<b>10,00</b>
As (188.980 nm)	4,84	16,61	50,82	388,11	4046,03
As (193.696 nm)	10,96	9,84	60,10	501,28	5262,23
Cd (214.439 nm)	1,62	187,34	1762,86	16453,58	172814,65
Cd (226.502 nm)	15,84	314,18	2924,07	27062,12	285397,65
Co (228.615 nm)	7,79	68,43	491,54	4454,50	45832,27
Co (238.892 nm)	14,60	62,27	468,16	4284,76	44368,94
Cr (205.560 nm)	14,71	57,38	377,68	3383,51	35262,58
Cr (267.716 nm)	32,76	152,30	1136,54	10206,49	106758,73
Cu (324.754 nm)	64,83	200,83	1113,19	9156,43	93957,79
Cu (327.395 nm)	53,68	106,30	727,19	6459,19	67775,95
Ni (216.555 nm)	15,76	78,35	475,75	4155,40	42565,20
Ni (231.604 nm)	8,09	33,04	212,35	1836,70	19094,40
Pb (220.353 nm)	13,49	22,17	107,27	833,49	8465,18
Pb (283.305 nm)	15,84	20,51	43,72	239,80	2297,94
Sb (206.834 nm)	10,33	22,17	73,37	609,65	6398,73
Sb (217.582 nm)	8,12	11,23	42,92	350,98	3650,76
V (292.401 nm)	11,58	108,95	910,34	8329,94	89030,09
V (309.310 nm)	8,94	99,84	950,75	8981,91	96021,10
Zn (202.548 nm)	129,40	258,38	1216,63	10030,53	104053,50
Zn (213.857 nm)	217,58	367,16	1630,49	13430,39	139491,57
<b>Regressiosuoran vasteet yhtälöllä <math>y = a + bx</math> (katso liite 4)</b>					
<b>pitoisuus (ng/ml)</b>	<b>0</b>	<b>0,01</b>	<b>0,1</b>	<b>1</b>	<b>10</b>
As (188.980 nm)	3,43	7,47	43,84	407,50	4044,17
As (193.696 nm)	0,19	5,45	52,79	526,16	5259,82
Cd (214.439 nm)	-181,67	-8,74	1547,66	17111,61	172751,19
Cd (226.502 nm)	-317,95	-32,34	2538,07	28242,23	285283,85
Co (228.615 nm)	-13,59	32,24	444,76	4569,89	45821,24
Co (238.892 nm)	-20,84	23,54	422,93	4416,87	44356,22
Cr (205.560 nm)	-17,33	17,94	335,35	3509,45	35250,45
Cr (267.716 nm)	-71,81	34,98	996,11	10607,38	106720,16
Cu (324.754 nm)	34,48	128,38	973,46	9424,28	93932,47
Cu (327.395 nm)	-37,67	30,11	640,19	6740,96	67748,72
Ni (216.555 nm)	2,93	45,48	428,45	4258,18	42555,43
Ni (231.604 nm)	-5,70	13,39	185,23	1903,67	19087,99
Pb (220.353 nm)	10,05	18,50	94,58	855,35	8463,12
Pb (283.305 nm)	16,79	19,08	39,60	244,86	2297,48
Sb (206.834 nm)	2,24	8,63	66,17	641,58	6395,62
Sb (217.582 nm)	2,51	6,16	38,98	367,18	3649,18
V (292.401 nm)	-121,42	-32,32	769,65	8789,29	88985,70
V (309.310 nm)	-145,20	-49,09	815,99	9466,73	95974,11
Zn (202.548 nm)	32,85	136,84	1072,67	10431,07	104015,01
Zn (213.857 nm)	57,25	196,62	1451,04	13995,23	139437,05

## Liite 6. Antimonin mittaustulokset ja BA-kuvion arvot

TAULUKKO 1. Antimonin mittaustulokset, niiden keskiarvo ja erotus, sekä logaritmiin käännetty vastaavat arvot

ppm					$\log_e$ ppm			
#	XRF	ICP	KA	Erotus	XRF	ICP	KA	Erotus
1	117	100	109	17	4,76	4,61	4,68	0,16
2	182	132	157	50	5,20	4,88	5,04	0,32
3	252	225	238	27	5,53	5,41	5,47	0,11
4	490	458	474	32	6,19	6,13	6,16	0,07
5	495	421	458	74	6,20	6,04	6,12	0,16
6	695	339	517	356	6,54	5,82	6,18	0,72
7	802	507	654	295	6,69	6,23	6,46	0,46
8	1011	622	817	389	6,92	6,43	6,68	0,49
9	1128	786	957	342	7,03	6,67	6,85	0,36
10	1202	1110	1156	92	7,09	7,01	7,05	0,08
11	1253	1231	1242	22	7,13	7,12	7,12	0,02
12	1440	1151	1295	289	7,27	7,05	7,16	0,22
13	1500	1531	1515	-31	7,31	7,33	7,32	-0,02
14	1550	1298	1424	252	7,35	7,17	7,26	0,18
15	1581	1505	1543	76	7,37	7,32	7,34	0,05
KA ( $\bar{x}$ )				152,14	KA ( $\bar{x}$ )			0,23
KH (s)				148,21	KH (s)			0,21

TAULUKKO 2. Antimonin logaritmisten erojen keskiarvo ja yhtäpitävyyden rajat sekä niiden luottamusvälit. Logaritmitet arvot on käännetty eksponenttifunktiolla  $e^{\text{Log}}$  tulkittavaan muotoon.

	arvo	std virhe (se)	t-arvo vapausasteelle n-1 (t)	luottamus (se + t)	Luottamusvälin alempi arvo (arvo - luottamus)	Luottamusvälin ylempi arvo (arvo + luottamus)
KA ( $\bar{x}$ )	0,23	0,05	2,15	0,11	0,11	0,34
Alempi ypr	-0,23	0,09	2,15	0,20	-0,43	-0,04
Ylempi ypr	0,68	0,09	2,15	0,20	0,49	0,88
<b>Käänteinen logaritmi: <math>e^{\text{Log}}</math></b>						
KA ( $\bar{x}$ )	1,25				1,12	1,40
Alempi ypr	0,79				0,65	0,97
Ylempi ypr	1,98				1,62	2,42



## Liite 7. Arseenin mittaustulokset ja BA-kuvion arvot

TAULUKKO 1. Arseenin mittaustulokset, niiden keskiarvo ja erotus, sekä logaritmiin käännetty vastaavat arvot

ppm					$\log_e$ ppm				
#	XRF	ICP	KA	Erotus	XRF	ICP	KA	Erotus	
1	200	226	213	-26	5,30	5,42	5,36	-0,12	
2	365	466	416	-101	5,90	6,14	6,02	-0,24	
3	582	690	636	-108	6,37	6,54	6,45	-0,17	
4	793	835	814	-42	6,68	6,73	6,70	-0,05	
5	1035	1014	1024	21	6,94	6,92	6,93	0,02	
6	1243	928	1085	315	7,13	6,83	6,98	0,29	
7	1411	1427	1419	-16	7,25	7,26	7,26	-0,01	
8	1593	1618	1605	-25	7,37	7,39	7,38	-0,02	
9	1831	1735	1783	96	7,51	7,46	7,49	0,05	
10	1902	2027	1964	-125	7,55	7,61	7,58	-0,06	
11	2021	2151	2086	-130	7,61	7,67	7,64	-0,06	
12	2334	2518	2426	-184	7,76	7,83	7,79	-0,08	
13	2468	2554	2511	-86	7,81	7,85	7,83	-0,03	
14	2651	3065	2858	-414	7,88	8,03	7,96	-0,15	
15	2894	3049	2972	-155	7,97	8,02	8,00	-0,05	
<b>KA (<math>\bar{x}</math>)</b>				-65,33	<b>KA (<math>\bar{x}</math>)</b>			-0,05	
<b>KH (s)</b>				155,64	<b>KH (s)</b>			0,12	

TAULUKKO 2. Arseenin erojen keskiarvo ja yhtäpitävyyden rajat sekä luottamusvälit (ppm) ja suhteellisten erotusten harha ja yhtäpitävyyden rajat sekä luottamusvälit (ppm %).

	arvo	std virhe (se)	t-arvo vapausasteelle n-1 (t)	luottamus (se * t)	Luottamusvälin alempi arvo (arvo - luottamus)	Luottamusvälin ylempi arvo (arvo + luottamus)
<b>KA (<math>\bar{x}</math>)</b>	-65	40	2,15	86	-152	21
<b>Alempi ypr</b>	-370	70	2,15	150	-520	-221
<b>Ylempi ypr</b>	240	70	2,15	150	90	389
<b>Suhteellisten erotusten keskiarvo KA ja keskihajonta KH:</b>						
$\%KA(\bar{x}) = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \left( \frac{Eroitus_i}{KA_i} \cdot 100 \right), KH(s) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Eroitus_i - KA(\bar{x}))^2}{n-1}}$						
<b>%KA (<math>\bar{x}</math>)</b>	-4,6				-11,2	2,1
<b>Alempi ypr</b>	-28,1				-39,6	-16,5
<b>Ylempi ypr</b>	19,0				7,4	30,5



## Liite 8. Kadmiumin mittaustulokset ja BA-kuvion arvot

TAULUKKO 1. Kadmiumin mittaustulokset, niiden keskiarvo ja erotus, sekä logaritmiin käännetty vastaavat arvot

ppm					$\log_e$ ppm			
#	XRF	ICP	KA	Erotus	XRF	ICP	KA	Erotus
1	125	229	177	-104	4,83	5,43	5,13	-0,61
2	259	516	387	-257	5,56	6,25	5,90	-0,69
3	381	736	559	-355	5,94	6,60	6,27	-0,66
4	516	891	703	-375	6,25	6,79	6,52	-0,55
5	594	1023	808	-429	6,39	6,93	6,66	-0,54
6	664	1058	861	-394	6,50	6,96	6,73	-0,47
7	910	1517	1214	-607	6,81	7,32	7,07	-0,51
8	1011	1707	1359	-696	6,92	7,44	7,18	-0,52
9	1130	1807	1468	-677	7,03	7,50	7,26	-0,47
10	1198	2117	1657	-919	7,09	7,66	7,37	-0,57
11	1365	2230	1797	-865	7,22	7,71	7,46	-0,49
12	1533	2613	2073	-1080	7,33	7,87	7,60	-0,53
13	1625	2611	2118	-986	7,39	7,87	7,63	-0,47
14	1692	3182	2437	-1490	7,43	8,07	7,75	-0,63
15	2187	3859	3023	-1672	7,69	8,26	7,97	-0,57
KA ( $\bar{x}$ )				-727,06	KA ( $\bar{x}$ )			-0,55
KH (s)				432,90	KH (s)			0,07

TAULUKKO 2. Kadmiumin logaritmisten erojen keskiarvo ja yhtäpitävyyden rajat sekä niiden luottamusvälit. Logaritmitet arvot on käännetty eksponenttifunktiolla  $e^{\log}$  tulkittavaan muotoon.

	arvo	std virhe (se)	t-arvo vapausasteell e n-1 (t)	luottamus (se * t)	Luottamusvälin alempi arvo (arvo - luottamus)	Luottamusvälin ylempi arvo (arvo + luottamus)
KA ( $\bar{x}$ )	-0,55	0,02	2,15	0,04	-0,59	-0,51
Alempi ypr	-0,71	0,03	2,15	0,07	-0,77	-0,64
Ylempi ypr	-0,40	0,03	2,15	0,07	-0,47	-0,33
<b>Käänteinen logaritmi: <math>e^{\log}</math></b>						
KA ( $\bar{x}$ )	0,58				0,55	0,60
Alempi ypr	0,49				0,46	0,53
Ylempi ypr	0,67				0,63	0,72

## Liite 9. Kobolttin mittaustulokset ja BA-kuvion arvot

TAULUKKO 1. Kobolttin mittaustulokset, niiden keskiarvo ja erotus, sekä logaritmiin käännetyt vastaavat arvot

ppm					$\log_e$ ppm			
#	XRF	ICP	KA	Erotus	XRF	ICP	KA	Erotus
1	115	172	144	-57	4,74	5,14	4,94	-0,40
2	130	150	140	-20	4,87	5,01	4,94	-0,14
3	189	189	189	0	5,24	5,24	5,24	0,00
4	205	101	153	104	5,32	4,61	4,96	0,72
5	272	346	309	-74	5,61	5,85	5,73	-0,24
6	280	315	297	-35	5,63	5,75	5,69	-0,11
7	287	170	228	117	5,66	5,11	5,39	0,55
8	294	459	377	-165	5,68	6,13	5,91	-0,45
9	308	279	294	29	5,73	5,63	5,68	0,10
10	326	321	323	5	5,79	5,77	5,78	0,02
11	335	150	243	185	5,81	4,98	5,4	0,83
12	411	71	241	340	6,02	4,22	5,12	1,80
13	422	438	430	-16	6,05	6,08	6,06	-0,04
14	528	174	351	354	6,27	5,15	5,71	1,12
15	544	754	649	-210	6,30	6,63	6,46	-0,33
16	1054	258	656	796	6,96	5,55	6,25	1,41
17	1257	421	839	836	7,14	6,04	6,59	1,09
KA ( $\bar{x}$ )				128,72	KA ( $\bar{x}$ )			0,35
KH (s)				299,34	KH (s)			0,69

TAULUKKO 2. Kobolttin logaritmistien erojen keskiarvo ja yhtäpitävyyden rajat sekä niiden luottamusvälit. Logaritmitet arvot on käännetty eksponenttifunktiolla  $e^{\text{Log}}$  tulkittavaan muotoon.

	arvo	std virhe (se)	t-arvo vapausasteell e n-1 (t)	luottamus (se ± t)	Luottamusvälin alempi arvo (arvo - luottamus)	Luottamusvälin ylempi arvo (arvo + luottamus)
KA ( $\bar{x}$ )	0,35	0,17	2,12	0,36	-0,01	0,71
Alempi ypr	-1,16	0,29	2,12	0,62	-1,78	-0,54
Ylempi ypr	1,86	0,29	2,12	0,62	1,24	2,48
<b>Käänteinen logaritmi: <math>e^{\text{Log}}</math></b>						
KA ( $\bar{x}$ )	1,42				0,99	2,02
Alempi ypr	0,31				0,17	0,58
Ylempi ypr	6,42				3,46	11,89

## Liite 10. Kromin mittaustulokset ja BA-kuvion arvot

TAULUKKO 1. Kromin mittaustulokset, niiden keskiarvo ja erotus, sekä logaritmiin käännetty vastaavat arvot

ppm					$\log_e$ ppm			
#	XRF	ICP	KA	Erotus	XRF	ICP	KA	Erotus
1	92	145	118	-53	4,52	4,97	4,75	-0,45
2	217	202	209	15	5,38	5,31	5,34	0,07
3	261	430	345	-169	5,56	6,06	5,81	-0,50
4	326	377	351	-51	5,79	5,93	5,86	-0,14
5	761	1508	1135	-747	6,63	7,32	6,98	-0,68
6	1055	611	833	444	6,96	6,42	6,69	0,55
7	1173	843	1008	330	7,07	6,74	6,90	0,33
8	1985	260	1123	1725	7,59	5,56	6,58	2,03
9	2359	1186	1772	1173	7,77	7,08	7,42	0,69
10	4166	1784	2975	2382	8,33	7,49	7,91	0,85
KA ( $\bar{x}$ )				504,94	KA ( $\bar{x}$ )			0,27
KH (s)				964,61	KH (s)			0,81

TAULUKKO 2. Kromin logaritmisten erojen keskiarvo ja yhtäpitävyyden rajat sekä niiden luottamusvälit. Logaritmiset arvot on käännetty eksponenttifunktiolla  $e^{\log}$  tulkittavaan muotoon.

	arvo	std virhe (se)	t-arvo vapausasteell e n-1 (t)	luottamus (se * t)	Luottamusvälin alempi arvo (arvo - luottamus)	Luottamusvälin ylempi arvo (arvo + luottamus)
KA ( $\bar{x}$ )	0,27	0,26	2,26	0,36	0,58	-0,31
Alempi ypr	-1,65	0,44	2,26	0,62	1,00	-2,65
Ylempi ypr	2,20	0,44	2,26	0,62	1,00	1,19
<b>Käänteinen logaritmi: <math>e^{\log}</math></b>						
KA ( $\bar{x}$ )	1,31				0,74	2,35
Alempi ypr	0,19				0,07	0,52
Ylempi ypr	9,00				3,30	24,58

## Liite 11. Kuparin mittaustulokset ja BA-kuvion arvot

TAULUKKO 1. Kuparin mittaustulokset, niiden keskiarvo ja erotus, sekä logaritmiin käännetyt vastaavat arvot

ppm					$\log_e$ ppm			
#	XRF	ICP	KA	Erotus	XRF	ICP	KA	Erotus
1	91	571	331	-480	4,51	6,35	5,43	-1,84
2	95	37	66	58	4,55	3,61	4,08	0,95
3	98	97	97	1	4,58	4,57	4,58	0,01
4	109	84	97	25	4,69	4,43	4,56	0,26
5	125	142	133	-17	4,83	4,95	4,89	-0,13
6	129	312	220	-183	4,86	5,74	5,30	-0,88
7	135	180	158	-45	4,91	5,20	5,05	-0,29
8	159	126	143	33	5,07	4,84	4,95	0,23
9	170	158	164	12	5,14	5,06	5,10	0,07
10	176	145	160	31	5,17	4,97	5,07	0,20
11	182	81	132	101	5,20	4,40	4,80	0,81
12	446	584	515	-138	6,10	6,37	6,23	-0,27
13	565	657	611	-92	6,34	6,49	6,41	-0,15
14	629	753	691	-124	6,44	6,62	6,53	-0,18
15	1323	544	934	779	7,19	6,30	6,74	0,89
16	1685	793	1239	892	7,43	6,68	7,05	0,75
17	2261	1372	1816	889	7,72	7,22	7,47	0,50
KA ( $\bar{x}$ )				102,51	KA ( $\bar{x}$ )			0,05
KH (s)				382,45	KH (s)			0,69

TAULUKKO 2. Kuparin yhtäpitävyyden rajat ja niiden luottamusvälit, sekä luottamusvälit erotusten keskiarvolle

	arvo	std virhe (se)	t-arvo vapausasteell e n-1 (t)	luottamus (se $\pm$ t)	Luottamusvälin alempi arvo (arvo - luottamus)	Luottamusvälin ylempi arvo (arvo + luottamus)
KA ( $\bar{x}$ )	0,05	0,17	2,12	0,36	-0,30	0,41
Alempi ypr	-1,30	0,29	2,12	0,62	-1,92	-0,68
Ylempi ypr	1,41	0,29	2,12	0,62	0,79	2,03
<b>Käänteinen logaritmi: <math>e^{\log}</math></b>						
KA ( $\bar{x}$ )	1,06				0,74	1,51
Alempi ypr	0,27				0,15	0,50
Ylempi ypr	4,10				2,21	7,59

## Liite 12. Nikkelin mittaustulokset ja BA-kuvion arvot

TAULUKKO 1. Nikkelin mittaustulokset, niiden keskiarvo ja erotus, sekä logaritmiin käännetty vastaavat arvot

ppm					$\log_e$ ppm			
#	XRF	ICP	KA	Erotus	XRF	ICP	KA	Erotus
1	90	79	85	11	4,50	4,37	4,44	0,13
2	95	106	101	-11	4,55	4,67	4,61	-0,11
3	97	72	85	25	4,57	4,28	4,43	0,29
4	107	87	97	20	4,67	4,47	4,57	0,21
5	116	62	89	54	4,75	4,12	4,44	0,63
6	117	78	97	39	4,76	4,35	4,56	0,41
7	127	92	109	35	4,84	4,52	4,68	0,33
8	132	64	98	68	4,88	4,16	4,52	0,73
9	142	101	122	41	4,96	4,62	4,79	0,34
10	192	171	182	21	5,26	5,14	5,20	0,11
11	216	125	170	91	5,38	4,83	5,10	0,55
12	252	188	220	64	5,53	5,24	5,38	0,29
13	257	144	200	113	5,55	4,97	5,26	0,58
14	325	261	293	64	5,78	5,56	5,67	0,22
15	458	163	310	295	6,13	5,09	5,61	1,03
16	467	337	402	130	6,15	5,82	5,98	0,33
17	753	413	583	340	6,62	6,02	6,32	0,60
KA ( $\bar{x}$ )				82,33	KA ( $\bar{x}$ )			0,39
KH (s)				95,91	KH (s)			0,27

TAULUKKO 2. Nikkelin yhtäpitävyyden rajat ja niiden luottamusvälit, sekä luottamusvälit erotusten keskiarvolle

	arvo	std virhe (se)	t-arvo vapausasteell e n-1 (t)	luottamus (se * t)	Luottamusvälin alempi arvo (arvo - luottamus)	Luottamusvälin ylempi arvo (arvo + luottamus)
KA ( $\bar{x}$ )	0,39	0,07	2,12	0,14	0,25	0,53
Alempi ypr	-0,14	0,11	2,12	0,24	-0,38	0,10
Ylempi ypr	0,92	0,11	2,12	0,24	0,68	1,17
<b>Käänteinen logaritmi: <math>e^{\text{Log}}</math></b>						
KA ( $\bar{x}$ )	1,48				1,29	1,70
Alempi ypr	0,87				0,68	1,11
Ylempi ypr	2,52				1,98	3,21

## Liite 13. Lyijyn mittaustulokset ja BA-kuvion arvot

TAULUKKO 1. Lyijyn mittaustulokset, niiden keskiarvo ja erotus, sekä logaritmiin käännettyt vastaavat arvot

ppm					$\log_e$ ppm				
#	XRF	ICP	KA	Erotus	XRF	ICP	KA	Erotus	
1	317	431	374	-114	5,76	5,98	5,87	-0,22	
2	349	217	283	132	5,86	5,38	5,62	0,48	
3	505	635	570	-130	6,22	6,45	6,34	-0,23	
4	719	773	746	-54	6,58	6,65	6,61	-0,07	
5	737	718	728	19	6,60	6,58	6,59	0,03	
6	990	1112	1051	-122	6,90	7,01	6,96	-0,12	
7	1088	1366	1227	-278	6,99	7,21	7,10	-0,22	
8	1204	1115	1159	89	7,09	7,01	7,05	0,08	
9	1415	1274	1344	141	7,25	7,15	7,20	0,11	
10	1517	1606	1561	-89	7,32	7,38	7,35	-0,06	
11	1563	1901	1732	-338	7,35	7,55	7,45	-0,19	
12	1893	2239	2066	-346	7,55	7,71	7,63	-0,17	
13	2020	2111	2065	-91	7,61	7,65	7,63	-0,04	
14	2577	2034	2305	543	7,85	7,62	7,74	0,24	
15	2807	1157	1982	1650	7,94	7,05	7,50	0,89	
16	3161	1571	2366	1590	8,06	7,36	7,71	0,70	
17	4475	2319	3397	2156	8,41	7,75	8,08	0,66	
18	4540	3931	4235	609	8,42	8,28	8,35	0,15	
19	6403	4792	5597	1611	8,76	8,47	8,62	0,29	
KA ( $\bar{x}$ ) (n=19)				367,27	KA ( $\bar{x}$ ) (n=19)				0,12
KH (s) (n=19)				782,47	KH (s) (n=19)				0,34
KA ( $\bar{x}$ ) (n=14)				-45,61	KA ( $\bar{x}$ ) (n=14)				-0,028
KH (s) (n=14)				229,96	KH (s) (n=14)				0,202

TAULUKKO 2. Lyijyn erotusten keskiarvo ja yhtäpitävyyden rajat sekä luottamusvälit (ppm) ja suhteellisten erotusten harha ja yhtäpitävyyden rajat sekä luottamusvälit (ppm %), kun n=14

	arvo	std virhe (se)	t-arvo vapausasteelle n-1 (t)	luottamus (se * t)	Luottamusvälin alempi arvo (arvo - luottamus)	Luottamusvälin ylempi arvo (arvo + luottamus)
KA ( $\bar{x}$ )	-46	61	2,16	133	-178	87
Alempi ypr	-496	106	2,16	230	-726	-266
Ylempi ypr	405	106	2,16	230	175	635
<b>Suhteellisten erotusten keskiarvo KA ja keskihajonta KH (katso liite 7)</b>						
KA ( $\bar{x}$ )	-3,6				-13,9	6,7
Alempi ypr	-44,2				-62,0	-26,4
Ylempi ypr	37,1				19,3	54,9

## Liite 14. Sinkin mittaustulokset ja BA-kuvion arvot

TAULUKKO 1. Sinkin mittaustulokset, niiden keskiarvo ja erotus, sekä logaritmiin käännetty vastaavat arvot

ppm					$\log_e$ ppm			
#	XRF	ICP	KA	Erotus	XRF	ICP	KA	Erotus
1	282	303	292	-21	5,64	5,71	5,68	-0,07
2	293	182	238	111	5,68	5,20	5,44	0,48
3	321	129	225	192	5,77	4,86	5,31	0,91
4	360	248	304	112	5,89	5,51	5,70	0,37
5	425	411	418	14	6,05	6,02	6,04	0,03
6	520	238	379	282	6,25	5,47	5,86	0,78
7	586	571	578	15	6,37	6,35	6,36	0,03
8	606	311	459	295	6,41	5,74	6,07	0,67
9	675	623	649	52	6,51	6,43	6,47	0,08
10	721	516	618	205	6,58	6,25	6,41	0,34
11	730	736	733	-6	6,59	6,60	6,60	-0,01
12	776	689	732	87	6,65	6,53	6,59	0,12
13	860	418	639	442	6,76	6,03	6,40	0,72
14	870	903	886	-33	6,77	6,80	6,79	-0,04
15	875	587	731	288	6,77	6,37	6,57	0,40
16	922	659	790	263	6,83	6,49	6,66	0,34
17	954	884	919	70	6,86	6,78	6,82	0,08
18	1023	946	984	77	6,93	6,85	6,89	0,08
19	1041	460	750	581	6,95	6,13	6,54	0,82
20	1079	615	847	464	6,98	6,42	6,70	0,56
21	1079	648	863	431	6,98	6,47	6,73	0,51
22	1097	340	718	757	7,00	5,83	6,41	1,17
23	1165	586	875	579	7,06	6,37	6,72	0,69
24	1576	1309	1443	267	7,36	7,18	7,27	0,19
25	1685	1361	1523	324	7,43	7,22	7,32	0,21
26	1824	903	1364	921	7,51	6,81	7,16	0,70
27	1851	2001	1926	-150	7,52	7,60	7,56	-0,08
28	1932	2130	2031	-198	7,57	7,66	7,61	-0,10
29	2071	1936	2004	135	7,64	7,57	7,60	0,07
30	2265	2274	2270	-9	7,73	7,73	7,73	0,00
31	3817	3425	3621	392	8,25	8,14	8,19	0,11
<b>KA (<math>\bar{x}</math>)</b>				224,00	<b>KA (<math>\bar{x}</math>)</b>			0,33
<b>KH (s)</b>				257,73	<b>KH (s)</b>			0,35

TAULUKKO 2. Sinkin erojen keskiarvo ja yhtäpitävyyden rajat sekä niiden luottamusvälit (ppm). Taulukossa on myös suhteellisten erotusten harha ja yhtäpitävyyden rajat (ppm %).

	arvo	std virhe (se)	t-arvo vapausasteelle n-1 (t)	luottamus (se * t)	Luottamusvälin alempi arvo (arvo - luottamus)	Luottamusvälin ylempi arvo (arvo + luottamus)
<b>KA (<math>\bar{x}</math>)</b>	224	46	2,04	94	130	318
<b>Alempi ypr</b>	-281	80	2,04	164	-445	-118
<b>Ylempi ypr</b>	729	80	2,04	164	566	893
<b>Suhteellisten erotusten keskiarvo KA ja keskihajonta KH (katso liite 7)</b>						
<b>KA (<math>\bar{x}</math>)</b>	31				20	43
<b>Alempi ypr</b>	-32				-53	-12
<b>Ylempi ypr</b>	95				74	116



## Liite 15. Vanadiinin mittaustulokset ja BA-kuvion arvot

TAULUKKO 1. Vanadiinin mittaustulokset, niiden keskiarvo ja erotus, sekä logaritmiin käännetty vastaavat arvot

ppm					$\log_e$ ppm			
#	XRF	ICP	KA	Erotus	XRF	ICP	KA	Erotus
1	284	103	193	181	5,65	4,63	5,14	1,02
2	334	148	241	186	5,81	4,99	5,40	0,82
3	697	299	498	398	6,55	5,70	6,12	0,85
4	1067	470	768	597	6,97	6,15	6,56	0,82
5	1247	684	965	563	7,13	6,53	6,83	0,60
6	1651	673	1162	978	7,41	6,51	6,96	0,90
7	1741	856	1298	885	7,46	6,75	7,11	0,71
8	1928	1002	1465	926	7,56	6,91	7,24	0,65
9	1938	1139	1539	799	7,57	7,04	7,30	0,53
10	2316	1084	1700	1232	7,75	6,99	7,37	0,76
11	2709	1027	1868	1682	7,90	6,93	7,42	0,97
12	2885	1220	2053	1665	7,97	7,11	7,54	0,86
13	3097	1161	2129	1936	8,04	7,06	7,55	0,98
14	3501	1315	2408	2186	8,16	7,18	7,67	0,98
15	3690	1312	2501	2378	8,21	7,18	7,70	1,03
KA ( $\bar{x}$ )				1106,14	KA ( $\bar{x}$ )			0,83
KH (s)				711,07	KH (s)			0,16

TAULUKKO 2. Vanadiinin logaritmisten erojen keskiarvo ja yhtäpitävyyden rajat sekä niiden luottamusvälit. Logaritmiset arvot on käännetty eksponenttifunktiolla  $e^{\log}$  tulkittavaan muotoon.

	arvo	std virhe (se)	t-arvo vapausasteell e n-1 (t)	luottamus (se * t)	Luottamusvälin alempi arvo (arvo - luottamus)	Luottamusvälin ylempi arvo (arvo + luottamus)
KA ( $\bar{x}$ )	0,83	0,04	2,15	0,09	0,75	0,92
Alempi ypr	0,53	0,07	2,15	0,15	0,38	0,68
Ylempi ypr	1,14	0,07	2,15	0,15	0,99	1,29
<b>Käänteinen logaritmi: <math>e^{\log}</math></b>						
KA ( $\bar{x}$ )	2,30				2,11	2,50
Alempi ypr	1,69				1,46	1,97
Ylempi ypr	3,12				2,68	3,62