

**ULKOILMAN HIILIMONOKSIDI-, RIKKIDI-  
OKSIDI- JA TYPPIMONOKSIDIMITTAUS-  
TEN KANSALLINEN VERTAILUMITTAUS  
JA KENTTÄAUDITOINTI 2002-2003**

Jari Walden  
Markus Talka  
Veijo Pohjola  
Tommi Häkkinen  
Kaisa Lusa  
Minna-Kristiina Sassi  
Sisko Laurila

Ilmatieteen laitos  
Meteorologiska Institutet  
Finnish Meteorological Institute

Helsinki 2004

Ilmanlaadun julkaisuja  
Publikationer om luftkvalitet  
Publications on air quality

**No. 35**

**ULKOILMAN HIILIMONOKSIDI-, RIKKIDIOKSIDI- JA  
TYPPIMONOKSIDIMITTAUSTEN KANSALLINEN VERTAI-  
LUMITTAUS JA KENTTÄAUDITOINTI 2002-2003**

Jari Walden  
Markus Talka  
Veijo Pohjola  
Tommi Häkkinen  
Kaisa Lusa  
Minna-Kristiina Sassi  
Sisko Laurila

Ilmatieteen laitos  
Meteorologiska Institutet  
Finnish Meteorological Institute

Helsinki 2004

ISBN 951-697-603-4 (nid)  
ISBN 951-697-604-2 (pdf)  
ISSN 1456-789X

Helsinki 2004



Julkaisija Ilmatieteen laitos, Vuorikatu 24  
PL 503, 00101 Helsinki

Tekijät  
Jari Walden, Markus Talka, Veijo Pohjola, Tommi Häkkinen,  
Kaisa Lusa, Minna-Kristiina Sassi ja Sisko Laurila

Projektin nimi  
Toimeksiantaja

---

**Nimeke****Ulkoilman hiilimonoksidi-, rikkidioksidi- ja typpimonoksidimittausten kansallinen vertailumittaus ja kenttäauditointi 2002–2003**

---

**Tiivistelmä**

Ensimmäinen kaasumaisten yhdisteiden vertailumittauskampanja suoritettiin Suomen ilmanlaadun mittausverkoille vuoden 2002 ja 2003 aikana. Vertailumittauskomponentit olivat hiilimonoksidi (CO), rikkidioksidi (SO<sub>2</sub>) ja typpimonoksidi (NO). Ilmanlaatuasetuksessa (711/2001) on määritelty tietyille epäpuhtauksille raja-arvot ja ajankohdat, jolloin epäpuhtauksien pitoisuuksien tulee viimeistään olla raja-arvoja pienemmät. Ilmanlaatuasetuksessa on myös säädetty mittauksille laatuvaatimet, jotka pitävät sisällään seurantamenetelmille sallitun epävarmuuden, ajallisen kattavuuden ja aineiston vähimmäismäärän.

Ilmatieteen laitos on määrätty ilmanlaadun kansalliseksi vertailulaboratorioksi ympäristönsuojelulain (86/2000) perusteella ja yksi keskeisimmistä tehtävistä on kansallisten vertailumittausten järjestäminen. Ilmatieteen laitos valmisteli vertailumittauskierroksen ja toteutti sen varsin kattavana loppuvuoden 2002 ja kevään 2003 aikana. Vertailumittaukset suoritettiin siten, että vertailulaboratorion henkilöt kiersivät mittausjärjestelmä mukanaan Suomen ilmanlaatu mittaavissa mittausverkoissa ja suorittivat vertailumittaukset paikan päällä. Mittausverkkojen ylläpitäjät lähettivät tuloksensa Ilmatieteen laitokselle, jossa tulokset koottiin yhteen ja tehtiin analyysi saaduista tuloksista. Vertailumittausten yhteydessä suoritettiin myös ensimmäinen kenttäauditointi mittausasemien toimintaan ja laadunvarmennukseen liittyvistä kysymyksistä. Tässä raportissa esitetään vertailumittausten ja kenttäauditoinnin tulokset sekä johtopäätökset.

Hiilimonoksidi- ja rikkidioksiditulokset olivat hyväksyttävää yhtä poikkeusta lukuunottamatta. Mittausverkkojen mittaamien tulosten poikkeama vertailuarvosta oli hyvin pieni ja mittausverkkojen tulosten keskinäinen hajonta oli vähäistä. Typpimonoksidin kohdalla tulokset olivat selvästi edellisiä huonommat. Mittausverkkojen tuloksissa oli selvä systemaattinen poikkeama, jossa mittaustulokset olivat korkeampia kuin vertailupitoisuus. Typpimonoksidin osalta kolmannes mittaustuloksista oli hyväksyttävän alueen ulkopuolella. Koska hyväksyttävä raja oli asetettu kahdeksaksi prosentiksi (8 %), merkitsee se käytännössä sitä, että hyväksyttävän rajan ulkopuolella olevilla mittausasemilla ei voida mittaolosuhteissa päästä alle viidentoista prosentin (15 %) kokonaisu epävarmuusrajan.

Kenttäauditoinnin tulokset olivat ylipäättään hyviä. Mittausverkot ovat laatineet ohjeita mittausaseman sijoittamisesta, mittausmenetelmistä, kouluttamisesta ja toimintojen dokumentoinnista. Kaikissa verkoissa on ilmeisen toimivat tietojenkäsittelymenetelmät. Menetelmät ja menettelytavat kuitenkin poikkeavat toisistaan huomattavasti. Lähes kaikkien analysaattorien peruskalibroinnit tekee yksi ja sama konsultti ja kalibrointiin käytettävät laitteet ja menetelmät ovat samat. Kalibrointipitoisuuksien jäljittäminen ilmanlaadun kansalliseen vertailulaboratorioon on olennaisen tärkeää ilmanlaatumittausten laadunvarmennukselle.

---

Julkaisijayksikkö  
Ilmatieteen laitos, Ilmanlaadun tutkimusyksikkö

Luokitus (UDK): 504.064 ja 504.064.2

Asiasanat: Ilmanlaatu, vertailumittaukset,  
jäljitettävyyys, kenttäauditointi

---

ISSN ja avainnimeke  
1456-789X, Ilmanlaadun julkaisu

---

ISBN  
951-697-603-4 (nid)  
951-697-604-2 (pdf)

Kieli: Suomi

---

Myynti Ilmatieteen laitos / Kirjasto  
PL 503, 00101 Helsinki

Sivumäärä 49  
Lisätietoja

Hinta



FINNISH METEOROLOGICAL INSTITUTE

Published by Finnish Meteorological Institute,  
Vuorikatu 24, P.O. Box 503,  
FIN-00101 Helsinki, Finland

Publication series, number and report code  
**Publications on Air Quality No 35**  
Date 2004

Authors  
Jari Walden, Markus Talka, Veijo Pohjola, Tommi Häkkinen,  
Kaisa Lusa, Minna-Kristiina Sassi and Sisko Laurila

Name of project  
Commissioned by

Title:

## The field comparison of carbon monoxide, sulphur dioxide and nitrogen monoxide ambient air measurements and a field audit 2002–2003

Abstract

The first field comparison campaign of gaseous compounds was carried out at the air quality networks in Finland during 2002 and 2003. The gaseous components used in the comparison studies were carbon monoxide (CO), sulphur dioxide (SO<sub>2</sub>) and nitrogen monoxide (NO). The Government Decree on Air Quality (711/2001) sets limit values for certain air pollutants as well as dates by which attainment must be reached. The Decree also sets data quality objectives for the air quality measurements that include a permitted uncertainty, a temporal scope and a minimum quantity of the data for the monitoring methods.

According to the Environmental Protection Act (86/2000) the Finnish Meteorological Institute is defined as a national reference laboratory of air quality. One of the most essential tasks of the reference laboratory is to arrange national comparison events. The Finnish Meteorological Institute prepared the field comparison tour which was executed quite extensively during the end of 2002 and in spring 2003. During the field comparison campaign the personnel of the reference laboratory made a tour to the local measurement networks carrying out comparison measurements using their own equipment. The administrators of the measurement networks sent their respective results to the Finnish Meteorological Institute, where they were combined and analyzed. Simultaneously with the field comparison campaign also a field audit of the operation and quality control of the measurement stations was conducted. This report includes the results and the conclusions of the field comparisons and the field audit.

For carbon monoxide and sulphur dioxide the results were acceptable, with one exception. The deviation of the results of the measurement networks from the reference value was very small and the dispersion between the measurement networks was insignificant. For nitrogen monoxide the results were clearly more unsatisfactory. The results of the measurement networks had a clear systematic deviation with the measured values higher than the reference concentration. One third of the nitrogen monoxide results were outside of the acceptable limit. With the acceptable limit set at eight percent (8 %), this means that at the networks outside of the acceptable limit it is not possible to get below the fifteen percent (15 %) expanded uncertainty limit under measurement conditions.

The results of the field audit were generally good. The measurement networks had prepared instructions concerning the location of the measurement stations, the measurement methods, the necessity of education and the documentation of the operations. All networks have obviously functional data acquisition, transfer and processing methods. However, the methods and the procedures differ significantly from each other. Almost all the basic calibrations of the analyzers are made by one single consultant and the equipment and methods used in the calibrations are the same. The traceability of the calibration concentrations to the national reference laboratory of air quality is an essentially important for the quality control of the air quality measurements.

Publisher unit Air Quality Research

Classification (UDK): 504.064, 504.064.2

Key words: air quality, comparison study, traceability, field audit

ISSN and key title

1456-789X, Publications on Air Quality

ISBN 951-697-603-4 (paper copy)  
951-697-604-2 (pdf)

Language: Finnish

Sale Finnish Meteorological Institute / Library  
P.O. Box 503, FIN-00101 Helsinki, Finland

Number of pages 49 Price  
Additional information

## SISÄLLYSLUETTELO

### ESIPUHE

1.	JOHDANTO .....	7
2.	MENETELMÄT JA TOTEUTUS .....	9
	2.1. Osallistujat .....	9
	2.2. Vertailumittauksissa käytetyt kaasunormaalit .....	11
	2.3. Vertailumittausten suoritus .....	13
	2.4. Vertailumittausaineiston käsittely .....	14
	2.5. Kenttäauditointi .....	17
3.	TULOKSET .....	17
	3.1. Vertailuarvot ja niiden epävarmuus .....	17
	3.2. Vertailumittausten tulokset .....	22
	3.3. Kenttäauditointitulokset .....	32
	3.3.1. Mittausasema .....	32
	3.3.2. Henkilöstö .....	32
	3.3.3. Dokumentointi .....	33
	3.3.4. Näytelinja .....	33
	3.3.5. Analysoijat .....	34
	3.3.6. Nollakaasu .....	35
	3.3.7. Huollot .....	35
	3.3.8. Kalibroinnit .....	36
	3.3.9. Tiedonkeruu .....	37
4.	YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET .....	38
5.	VIITTEET .....	41
	LIITE 1. VERTAILUMITTAUKSIIN OSALLISTUNEET MITTAUSVERKOT	44
	LIITE 2. VERTAILUMITTAUSTEN MITTAUSOHJE .....	46
	LIITE 3. JÄRJESTELMÄAUDITOINNIN TARKASTUSLOMAKE .....	47

## **ESIPUHE**

Tämä on ilmanlaadun kansallisen vertailulaboratorion valmisteleva raportti, joka käsittelee ensimmäisen ilmanlaadun mittausverkoille suunnatun kaasumaisten yhdisteiden vertailumittauskampanjan tulokset. Vertailumittausten yhteydessä suoritettiin ensimmäinen kenttäauditointi mittausasemien toimintaan ja laadunvarmennukseen liittyvistä kysymyksistä. Myös auditoinnin tulokset julkaistaan tässä raportissa.

Kiitämme kaikkia vertailumittauksiin osallistuneita kuntia, teollisuusyrityksiä ja konsulttia hyvästä yhteistyöstä ja avusta niin mittausten suorittamisen kuin tulosten käsittelyn yhteydessä sekä saadusta palautteesta. Lisäksi kiitämme ylitarkastaja Tarja Lahtista ja ympäristöneuvos Markku Hietämäkeä ympäristöministeriöstä sekä tutkija Pirjo Kurosta Ilmatieteen laitokselta saaduista kommentteista raportin kirjoittamisvaiheessa.

Tekijät

## 1. JOHDANTO

Ilmanlaadun kansallinen vertailulaboratorio perustettiin Ilmatieteen laitokseen vuonna 2001 ympäristöministeriön päätöksellä. Päätös perustui ympäristönsuojelulakiin (86/2000 24§), jonka perusteella ympäristöministeriö voi määrätä asiantuntijalaboratorion toimimaan kansallisena vertailulaboratoriona. Määräyksessään ympäristöministeriö asetti tehtäviksi mm. kansallisten ilmanlaadun vertailumittausten järjestämisen, mittausten laadunvarmennukseen liittyvän koulutuksen järjestämisen ilmanlaadun mittausverkkojen ylläpitäjille sekä tiedon välittämisen ilmanlaatumittaukseen liittyvissä kysymyksissä muiden maiden vertailulaboratorioiden ja kansallisten mittausverkkojen välillä.

VTT järjesti kansallisen vertailumittauskampanjan akkreditoituille päästömittauslaboratorioille vuonna 2002 (Jormanainen ja Vahlman, 2003). Sen sijaan ilmanlaadun mittausverkoille ei ole aikaisemmin järjestetty vertailumittauksia eikä kenttäauditointeja. Ilmanlaadun mittausverkoilla ei ole ollut tietoa omien tulostensa oikeellisuudesta tai vertailukelpoisuudesta muiden mittausverkkojen tuloksiin. Mittaajilla ei myöskään ole ollut ajantasalla olevaa ohjetta mittausten suorittamisesta, mittausmenetelmistä ja mittausten vertaamisesta ohje- ja raja-arvoihin. Aikaisempi ohje oli vuodelta 1986 (ympäristöministeriö, 1986) ja uudistettu ohje valmistui 2004 (Kartastenpää et al., 2004).

Suomen ilmanlaadun seurannan mittaustuloksista on tehty yhteenveto vuoteen 2000 asti (Anttila et al., 2002). Tutkimuksessa on verrattu tuloksia voimassaoleviin ohje-, raja- ja kynnysarvoihin sekä tarkasteltu ilmanlaadun kehittymistä Suomessa ja verrattu tuloksia muualla Euroopassa esiintyviin pitoisuustasoihin. Raportin yhteenvedossa todetaan, että ilmanlaadun seurannan mittaustulosten joukossa on niin poikkeavia tuloksia, että mittausvirheen mahdollisuutta ei voi poissulkea. Toisaalta epäpuhtauksien pitoisuustasot ovat keskimäärin matalia verrattuna muun Euroopan vastaaviin tuloksiin.

Euroopan alueella ilmanlaadun epäpuhtauksia mittaaville kansallisille tahoille on järjestetty vertailumittauksia Euroopan ilmanlaadun referenssilaboratorion (European Reference Laboratory for Air Pollution, ERLAP) toimesta (de Saeger et al., 1996, de Saeger et al., 1997, Borowiak et al., 2000) ja Maailman terveysjärjestön (World Health Organisation, WHO) toimesta (Mücke et al., 1995, 1996, 1999, 2000 ja 2003). Näiden lisäksi korkeamman tason vertailumittauksia ovat järjestäneet metrologian laitokset ja EU:n tutkimusohjelmissa tehdyt yksittäiset projektit (Bell et al., 2000, van der Veen et al., 2004, Sweeney et al., 2002). Ilmatieteen laitos on osallistunut sekä ERLAP:n, metrologialaitosten että EU:n tutkimusohjelmien järjestämiin vertailumittauksiin. Euroopan metrologialaitosten järjestämässä vertailumittauksessa Ilmatieteen laitoksen vertailulaboratorion tulos poikkesi 0,4 % primaarimenetelmällä määritetystä vertailuarvosta (van der Veen et al., 2004). Vertailu koski typpimonoksidia, jonka pitoisuus määritettiin laboratorion tarkimmalla määritysmenetelmällä.

Tässä raportissa esitetään ensimmäisen ulkoilman kaasumaisia epäpuhtauksia koskevan vertailumittauskampanjan sekä kenttäauditoinnin tulokset. Vertailumittauksilla selvitettiin Suomen ilmanlaadun mittausverkkojen tulosten oikeellisuutta ainemäärään jäljitettyyn vertailuarvoon nähden. Vertailtavat kaasukomponentit olivat hiilimonoksidi (CO), rikkidioksidi (SO<sub>2</sub>) ja typpimonoksidi (NO).

Kenttäauditoinnin kohteena oli mittausasemien varustelu ja henkilöstö, mittaus- ja tiedonkeruumenetelmät sekä mittauksen laadunvarmistusmenettelyt ja dokumentointi. Auditointia tehtäessä ei mittausverkoilla ollut vielä käytettävissä yhtenäistä kansallista ohjeistusta mittauksen suorittamisesta (Kartastenpää et al., 2004). Tämän johdosta auditointi tehtiin mittausasemilla kartoitusluonteisena ja tiedot on esitetty yhteenvedona asemilla auditoinnin aikana vallinneista mittaus- ja laadunvarmistuskäytännöistä.

## **2. MENETELMÄT JA TOTEUTUS**

### **2.1. Osallistujat**

Keväällä 2002 ilmanlaadun kansallinen vertailulaboratorio suoritti ilmanlaadun mittausverkoille kyselyn, jossa kerättiin tietoa mittausverkkojen laadunvarmennusjärjestelmistä ja halukkuudesta osallistua vertailumittauskierrokseen. Saatujen vastausten perusteella voitiin todeta, että muutamilla mittausverkoilla laadunvarmennusjärjestelmä oli akkreditoitu tai dokumentoitu laatustandardin mukaisesti (SFS-EN ISO 9001 tai SFS-EN ISO/IEC 17025). Lähes puolella vastanneista laatujärjestelmä oli kuitenkin dokumentoitu joko kokonaan tai osittain. Lisäksi mittausverkot ilmaisivat halukkuutensa osallistua vertailumittauksiin. Tämän perusteella vertailulaboratorio aloitti valmistelut ensimmäisen vertailumittauskampanjan suorittamiseksi. Vertailumittausten ohessa päätettiin tehdä kenttäauditointi, jossa tarkistettaisiin mittausaseman varustus sekä olemassa olevat menetelmäohjeet mittausten, kalibrointien ym. toimien suorittamiseksi asemalla.

Vertailumittaukset olivat mittausverkoille ilmaisia ja vapaaehtoisia. Liitteessä 1 on esitetty vertailumittauksiin osallistuneet mittausverkot, mittausasemat sekä vertailtavat komponentit. Osallistuminen oli mahdollista joko yhden tai useamman kaasukomponentin osalta. Vertailumittaukset suoritettiin pääsääntöisesti yhdessä mittausverkon asemista, mikäli se mitattavien komponenttien suhteen oli mahdollista. Vertailumittauksiin osallistuivat lähes kaikki mittausverkot, jotka toimittavat mittaustuloksensa Ilmatieteen laitoksen ilmanlaadun seurannan tietokantaan. Näiden lisäksi vertailuun osallistui myös yksityinen toiminnanharjoittaja, konsultti, joka kalibroi suurimman osan mittausverkkojen analysaattoreista.

Vertailumittauksiin osallistuville mittausverkoille lähetettiin mittausten suoritusohje, alustava aikataulu mittausten suorittamisesta kussakin paikassa, tulosten



## 2.2. Vertailumittauksissa käytetyt kaasunormaalit

Ensimmäinen kansallinen vertailumittauskampanja käsitti hiilimonoksidin (CO), rikkidioksidin (SO<sub>2</sub>) ja typpimonoksidin (NO) ulkoilmamittaukset. Ilmanlaatuasetus määrittää mm. hiilimonoksidi-, rikkidioksidi- ja typpidioksidipitoisuuksille raja-arvot suurimmille sallituille ulkoilmapitoisuuksille (711/2001). Typpimonoksidin valintaan vertailtavaksi kaasuksi oli syynä se, että typen oksidien (NO<sub>x</sub>) mittauksiin käytetty mittausten menetelmä perustuu typpimonoksidin analysointiin kemiluminesenssimenetelmän avulla (ISO, 1985). Typen oksideilla tarkoitetaan typpimonoksidin ja typpidioksidin summaa (NO<sub>x</sub> = NO + NO<sub>2</sub>). Typpidioksidin pitoisuus määritetään analysaattorissa konvertoimalla typpidioksidi typpimonoksidiksi.

Vertailumittauksia varten hankittiin jokaista vertailtavaa kaasukomponenttia kolme saman nimellisarvon omaavaa kaasunormaaliala (kaasusylinteriä) sekä synteettistä ilmaa nollakaasun syöttöä varten. Pitoisuustasot olivat sellaisia, että vertailunäyte voitiin suoraan syöttää analysaattoriin laimentamattomana. Kaasusylinterit hankittiin kaupalliselta kaasujen toimittajalta tarjousten perusteella. Kaasunormaaliala hankittiin aluksi yli tarpeen, jotta kaasun ehtyessä olisi mahdollista ottaa käyttöön uusi vertailunormaaliala. Tarkoituksena oli kuitenkin käyttää vertailumittauksissa vain yhtä kaasunormaaliala kutakin kaasukomponenttia kohti.

Vertailumittauksiin hankittujen kaasunormaalialien pitoisuudet määritettiin vertailulaboratorion kalibrointijärjestelmän avulla. Laboratorion tarkimmalla kalibrointimenetelmällä kalibroidiin kunkin kaasukomponentin mittaukseen tarkoitettu analysaattori. Kalibrointi suoritettiin ns. monipistekalibroinnin avulla (Kartastenpää et al., 2004) käyttäen kaasujen laimentamiseen tarkoitettua laimenninta ja laboratorion primaarikaasunormaaliala. Tämän jälkeen vertailunormaaliala syötettiin näyte analysaattoriin samalla tavalla kuin vertailumittauksissa oli suunniteltu tehtäväksi. Kalibroidulla analysaattorilla saadun tuloksen perusteella määritettiin vertailunormaalialan pitoisuus eli vertailuarvo. Vertailuarvon määrittämisessä tarvittavien suureiden (ainemäärä,

virtausnopeus, paine ja lämpötila) jäljitettävyyys siirtyi vertailulaboratorion kautta Englannin (National Physical Laboratory, NPL), Hollannin (Nederlands Meetinstituut, NMI), Ranskan (Laboratoire National D'Essais, BNM-LNE) ja Suomen (Mittatekniikan keskus, MIKES) metrologialaitoksiin. Nämä laitokset ylläpitävät kansallisia mittanormaaleja, jotka on jäljitetty SI-yksikköön. Näin vertailunormaalien pitoisuuksille saatiin aukoton ketju SI-yksikköön. Vertailunormaalien pitoisuuksille määritettiin myös kokonaisepävarmuus koko jäljitettävyyshetken osalta.

Vertailunormaalien pitoisuuden stabiilisuutta seurattiin määrittämällä niiden pitoisuudet useita kertoja ennen vertailumittausten aloittamista, vertailumittausten aikana sekä niiden päätyttyä. Tällöin voitiin saada hyvä kuva vertailunormaalien pitoisuuksien ajallisesta vaihtelusta (muuttumattomuudesta). Seurannassa typpimonoksidi- ja hiilimonoksidinormaalit osoittautuivat varsin stabiileiksi. Rikkidioksidinormaalit eivät tasaantuneet ja tästä syystä rikkidioksidin vertailunormaaliksi valittiin laboratorion yksi primaarinormaaleista. Sen käyttö vertailumittauksissa edellytti erillisen laimentimen käyttöä, jolla pitoisuustaso saatiin laimennettua samalle tasolle kuin suunniteltu pitoisuus.

Vertailumittauksissa käytettiin vertailunormaaleina yhtä kaasunormaalialue kutakin kaasukomponenttia kohti muutamaa poikkeusta lukuunottamatta. Yhdessä mittausverkossa jouduttiin rikkidioksidin vertailumittauksessa käyttämään Environnement VE3M-kenttäkalibraattoria, jossa vertailupitoisuus tuotettiin permeaatiolähteen avulla. Permeaatiolähteen tuotto oli määritetty kalibrointilaboratorion kalibrointimenetelmällä vastaavalla tavalla kuin muiden vertailunormaalien pitoisuus. Turvautuminen kenttäkalibraattoriin johtui siitä, että vertailumittauksessa käytetty rikkidioksidinormaali ehtyi ja oli käytettävä muuta menetelmää. Myös typpimonoksidinormaali ehtyi ja kahdessa vertailumittauksessa oli käytettävä uutta vertailunormaalialue. JPP-Kalibrointi Ky:lle tehty vertailumittaus kohdistui konsultin käyttämään kalibrointilaitteistoon ja kaasunormaaleina käytettiin konsultin omia kaasulähteitä. Näissäkin tapauksissa vertailuarvon jäljitettävyyshetju säilyi edelleen SI-yksikköön asti.

Tässä raportissa tulokset esitetään käyttäen pitoisuuden yksikkönä joko  $\mu\text{mol/mol}$  ( $= 10^{-6}$  tilavuusosuutta, ppm) tai  $\text{nmol/mol}$  ( $= 10^{-9}$  tilavuusosuutta, ppb).

### 2.3. Vertailumittausten suoritus

Vertailumittaukset suoritettiin laaditun ohjeen ja sovitun käytännön mukaisesti. Vertailumittausten ohjeessa (liite 2) oli selvitetty vertailumittausten kulku, toimenpiteet ennen mittausten suorittamista ja tulosten lähetysohje. Näin menetellen saatiin vertailumittausten suoritukset yhdenmukaisiksi.

Vertailumittaukset aloitettiin tarvittavien laitteiden, näyteletkujen, rotametrin ja vertailukaasusylinterin kytkemisellä tutkittavaan analysaattoriin. Vertailumittauksissa laitteiden hiukkassuodattimet ohitettiin, jotta suodattimien kunto ei vaikuttaisi tulosten vertailtavuuteen. Vertailunormaalilta syötettävät laimentamattomat kaasupitoisuudet ohjattiin rotametrin kautta analysaattorille. Rotametrimella säädettiin näytelinjaan vähintään kaksinkertainen virtaus suhteessa analysaattorin näytevirtaukseen. Näytelinjasta ylimääräinen virtaus ohjattiin ennen analysaattoria olevan kolmitieventtiilin kautta poistoon. Tällöin varmistuttiin, että näytteen syöttö tapahtui vallitsevassa ilmanpaineessa.

Rikkidioksidin ( $\text{SO}_2$ ) pitoisuuden tuottamisessa käytettiin Ilmatieteen laitoksen omaa kaasuvirtauslaimenninta (Sonimix 6000A1, LN-Industries, Sveitsi), jolla tuotettiin vertailussa käytetty kaasupitoisuus. Myös tässä tapauksessa näytteen syöttö tapahtui samalla tavalla kuin muiden kaasukomponenttien kohdalla.

Vertailumittauksessa syötettiin aluksi nollakaasua 15 min, sitten vertailukaasunäytettä 30 min ja lopuksi vielä nollakaasua 15 min mittausverkon analysaattoriin. Mittausverkko keräsi mittaustulokset omaan tiedonkeruujärjestelmäänsä. Mikäli tiedonkeruujärjestelmä ei pystynyt tallentamaan hetkittäisiä arvoja erikseen, mittausarvot kerättiin paperille joko analysaattorin tai dataloggerin näytöltä. Varsinainen mittaustulos käsitti tasaantuneista

pitoisuusarvoista (minuuttiarvot) lasketun keskiarvon ja keskihajonnan kymmenen minuutin jaksolta.

Vertailumittauksen aikana tarkistettiin myös yleismittarilla analysaattorin signaalin ja näytön arvon vastaavuus mahdollisten virhetilanteiden varalle.

Vertailumittauskierros tehtiin vuoden 2002 marraskuun ja vuoden 2003 toukokuun välisenä aikana. Olosuhteet olivat melko vaihtelevat ja oli tärkeää huolehtia, etteivät kosteus, lämpötilan muutokset ja jäätyminen aiheuttaisi ongelmia mittauksissa. Pääsääntöisesti vertailumittauksissa käytetty laitteisto pyrittiin toimittamaan mittausasemalle edellisenä päivänä, jotta laitteiden ja kaasunormaalien lämpötilat olisivat mittauksissa stabiloituneet huoneen lämpötilaan. Sen lisäksi näyteletkut, rotametrit ja paineenalennusventtiilit olivat erillisissä Minigrip-pusseissa. Sillä pyrittiin estämään kosteuden pääsy ja kondensoituminen kaasulinjojen pintoihin.

Vertailumittaukseen osallistuneen konsultin, JPP-Kalibrointi Ky, vertailumittaus toteutettiin Ilmatieteen laitoksen kalibrointilaboratoriossa. Vertailumittauksessa konsultti tuotti oman kalibrointijärjestelmänsä kautta vertailunäytteen, jonka pitoisuus mitattiin ainemäärään jäljitettävästi kalibroidulla kalibrointilaboratorion analysaattorilla. Menettely toistettiin kaikille vertailukaasukomponenteille ja näytteen syöttö analysaattoriin tapahtui vertailumittauksille laaditun ohjeen mukaisesti. Analysaattorien mittaamat minuuttiarvot tallennettiin laboratorion tiedonkeruujärjestelmään. Tuloksista laskettiin keskiarvopitoisuudet ja keskihajonnat. Tässä tapauksessa vertailuarvona oli kalibrointilaboratorion mittaama pitoisuus.

## **2.4. Vertailumittausaineiston käsittely**

Vertailumittaukseen osallistuneet mittausverkot lähettivät tuloksensa annettujen ohjeiden mukaisesti. Vertailumittauksiin osallistuneet tahot saivat tarkistaa omat tuloksensa ja

esittää tarpeelliset kommentit ennen tulosten lopullista hyväksymistä. Tässä vaiheessa hyväksyttiin yhden aseman mittaustulosten korjaus yksikkömuunnosvirheen vuoksi. Lisäksi yhden aseman käyttämä nollatason elektroninen säätö (ns. offset) 10 mV:n verran huomioitiin tulosten käsittelyssä. Muita korjauksia ei tehty.

Vertailuaineistosta laskettiin aluksi mittaustulosten suhteellinen erotus vertailuarvosta:

$$H_{ij} = 100 (X_{ij}-C_j)/C_j , \quad (2,1)$$

missä  $X_{ij}$  on mittausverkon  $i$  ilmoittama mittaustulos kaasukomponentille  $j$  (= CO, SO<sub>2</sub> ja NO) ja  $C_j$  on kaasukomponentin vertailuarvo. Näistä tuloksista laskettiin kullekin kaasukomponentille tilastollisia tunnuslukuja, jotka esitettiin ns. Boxplot-kuvina. Tuloksista lasketut tunnusluvut olivat prosenttipisteet 25 % ja 75 %, keskiarvo ja mediaani. Kuvassa 2 on havainnollinen esitys Boxplot-kuvasta.

Vertailumittausten tulosten käsittelyssä ja esitystavassa on kirjallisuudessa vaihtelevaa käytäntöä. Erilaisten esitystapojen tarkoituksena on saada tulokset esitettyä mahdollisimman havainnollisesti. Yhdenmukaista käsittelytapaa edustaa kansainvälisen standardointiliiton (International Organization for Standardization, ISO) julkaisema opas, jossa on esitetty menettely testisuureen, Z-arvon, laskemiseksi vertailumittaustuloksille (ISO, 1997). Z-arvo voidaan laskea kullekin kaasukomponentille seuraavasti:

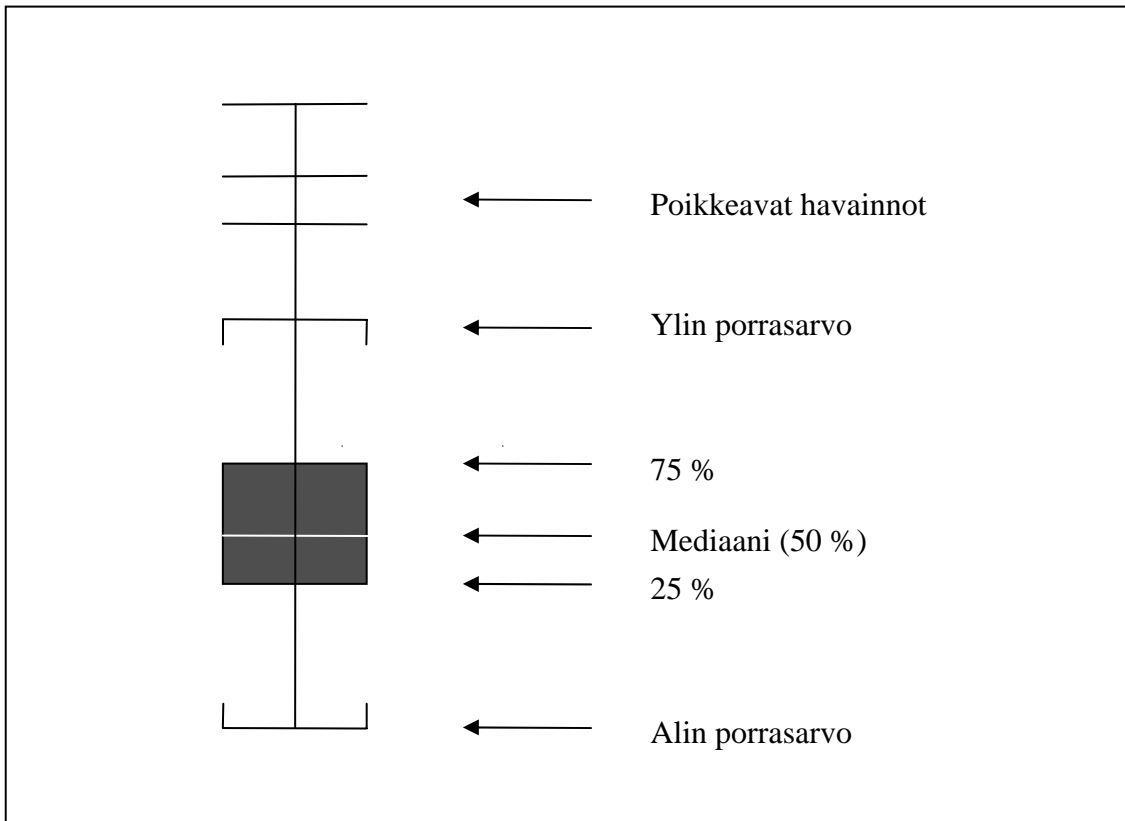
$$Z_{ij} = (X_{ij} - C_j)/s_j , \quad (2,2)$$

Missä  $X_{ij}$  on yksittäisen mittausaseman tulos, alaindeksi  $j$  kuvaa kaasukomponenttia ja indeksi  $i$  mittausasemaa.  $C_j$  on vertailuarvo ja  $s_j$  on asetettu tavoite vertailuarvojen keskihajonnalle. Vertailuarvo  $C_j$  voi olla osallistuneiden laboratorioden keskiarvo, mediaani tai lukuarvo, jonka määrittäminen perustuu SI-yksikköön jäljitettyyn pitoisuusarvoon. Tässä tutkimuksessa käytettiin viimeisintä tapaa, jossa vertailuarvot määritettiin ilmanlaadun kansallisessa vertailulaboratoriossa (ks. kuva 3).

Z-arvoille on asetettu seuraavat hyväksymiskriteerit (ISO, 1997):

$ Z  < 2$	hyväksyttävä tulos	
$2 <  Z  < 3$	arveluttava tulos	(2,3)
$ Z  > 3$	hylättävä tulos	

Tavoitearvo keskihajonnalle  $s_j$  asetetaan tapauskohtaisesti. Kiinteätä arvoa keskihajonnalle ei ole. Ilmanlaatumittauksille hajontatermin tavoitearvoksi asetettiin 4 %, jolloin mittausaseman tulos voi poiketa enimmillään 8 % vertailuarvosta ollakseen kuitenkin vielä hyväksyttävä. Tämä on puolet siitä vaatimuksesta, mitä ilmanlaatumittausten laatutavoitteeksi on asetettu ilmanlaatuasetuksessa (711/2001).



Kuva 2. Boxplot-kuva, jossa aineiston eri tunnusluvut voidaan esittää samassa kuvassa. Kuvan tumma laatikko käsittää aineiston 25 % (alaraja) – 75 % (yläraja) sekä aineiston mediaanin (valkoinen viiva). Alin ja ylin porrasarvo (viikset) ovat yhden portaatan verran laatikon arvojen ulkopuolella. Yleensä porras on määritelty 1,5 x laatikon korkeus (= 75- ja 25-prosenttipistearvojen erotus). Portaatan ulkopuolelle jäävät arvot ovat poikkeavia arvoja.

## **2.5. Kenttäauditointi**

Vertailumittausten yhteydessä tehtiin mittausasemien ja -toiminnan auditointi. Kohteena oli 25 mittausverkkoa ja niissä yhteensä 27 asemaa. Asemista 17 mittasi rikkidioksidia, 20 typen oksideja ja 8 hiilimonoksidia. Asemat olivat tyypiltään joko teollisuusasemia, teollisuus/liikenneasemia, teollisuuden tausta-asemia, liikenneasemia, liikenne/teollisuusasemia tai kaupunkitausta-asemia.

Auditoinnin tarkoituksena oli selvittää mittaustoiminnan toteutus ja laadunvarmennus kussakin yksittäisessä mittausverkossa sekä saada laajemmalti selville mittausten ja laadunvarmennuksen toteutus ja taso Suomessa. Auditoinnissa selvitettäviä asioita olivat mittausaseman tilaratkaisu ja mittausolosuhteet, mittauksista vastaavan henkilöstön pätevyys ja koulutus, näytteenoton järjestäminen asemilla, asemilla olevien analysaattorien ikä ja malli, analysaattorien kalibrointi ja huolto sekä nollakaasun tuottaminen, mittaustulosten tiedonkeruun ja korjausten menettely sekä mittaustoimintaan liittyvien tietojen dokumentointi ja ohjeiden käyttö. Auditoidut asiat ja auditointikysymykset käyvät ilmi liitteestä 3.

## **3. TULOKSET**

### **3.1. Vertailuarvot ja niiden epävarmuus**

Vertailunormaalien pitoisuuksien määrittäminen ja tulosten laskeminen tehtiin Ilmatieteen laitoksen akkreditoitussa kalibrointilaboratoriossa (FINAS; K043, [www.mikes.fi](http://www.mikes.fi)) noudattaen laboratorion laatujärjestelmää.

Vertailuarvojen määrittäminen kalibrointilaboratoriossa perustui siihen, että

- Ilmatieteen laitoksen laboratorio on akkreditoitu kalibrointilaboratorio (K043), jonka kalibrointipitoisuus on jäljitetty SI-yksikköön
- Ilmatieteen laitos on solminut Mittatekniikan keskuksen kanssa sopimuksen jäljitettävien kalibrointipalvelujen ylläpitämisestä kansainvälisen painojen ja mittojen komitean (Comité Internationale des Poids et Mesures, CIPM) solmiman keskinäisen hyväksymissopimuksen mukaisesti.

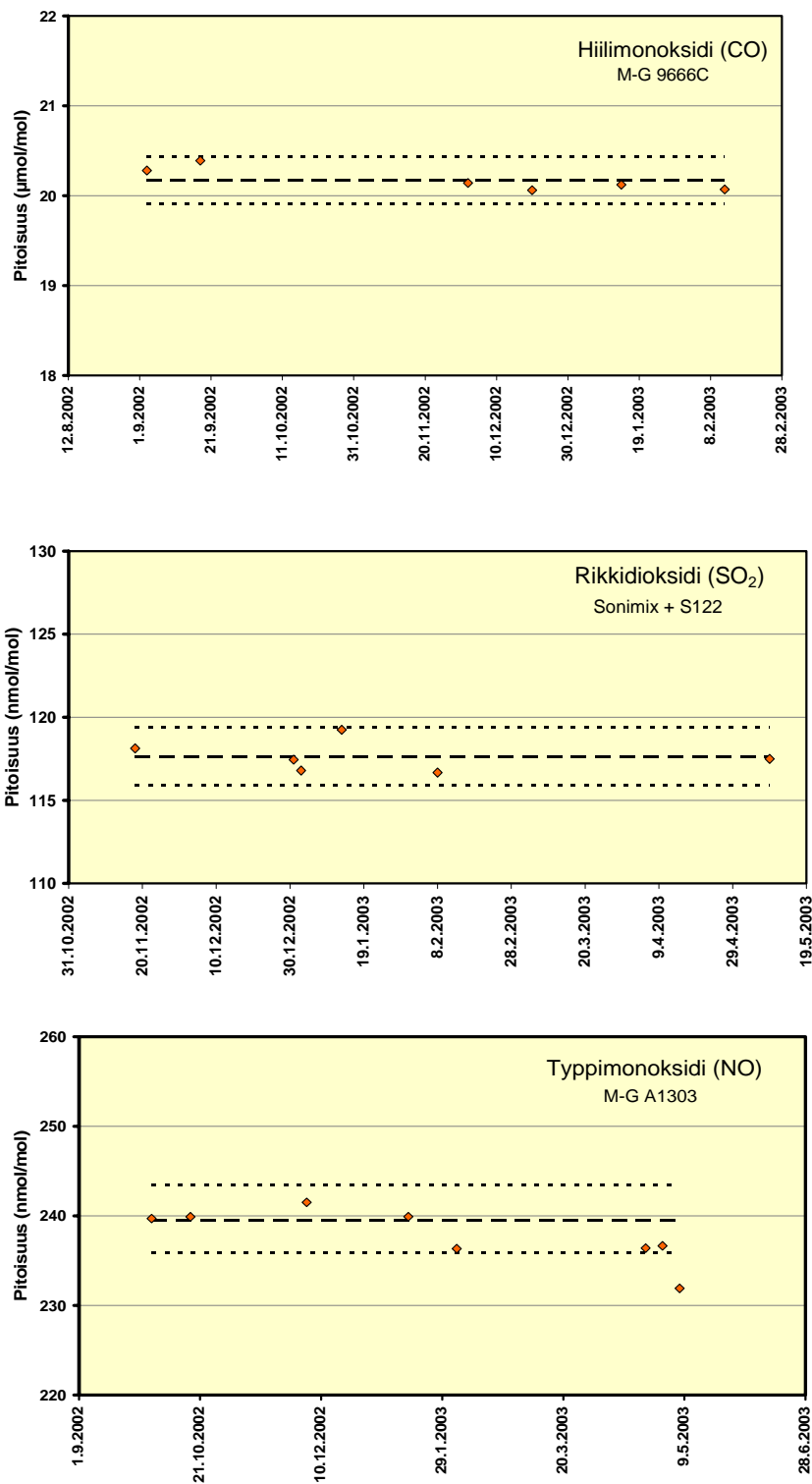
Taulukossa 1 on esitetty vertailunormaalien pitoisuuksien keskiarvot ja keskihajonnat stabiilisuusseurannan ajalta. Kuvassa 3 on esitetty vertailunormaalien mitatut pitoisuudet seurannan ajalta. Kuviin on myös merkitty vertailuarvojen keskiarvot (katkoviiva) sekä keskihajonnat (pisteviivat) 95 %:n luotettavuusrajalta (= 2x keskihajonta).

Taulukko 1. Vertailumittauksissa käytetyt kaasunormaalit, kaasusylinterien tunnistenumerot ja vertailunormaalien keskimääräiset pitoisuudet ja keskihajonnat stabiilisuusseurannan jaksolta.

<b>Vertailunormaali</b>	<b>Keskimääräinen pitoisuus (µmol/mol)</b>	<b>Keskihajonta (µmol/mol)</b>
CO-normaali s/n 9666C	20.2	0.1
- SO <sub>2</sub> -normaali s/n S122 + laimennin s/n 2385	0.118	0.001
- SO <sub>2</sub> -kenttäkalibraattori Environnement VE3M s/n -309	0.118 <sup>(1)</sup>	0.001 <sup>(1)</sup>
- NO-normaali s/n A1303	0.240	0.002
- NO-normaali s/n A4102	0.232 <sup>(1)</sup>	0.002 <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Vertailuarvot ovat keskiarvoja ennen vertailumittausta ja sen jälkeen suoritetusta määrittämisestä

Vertailunormaalien pitoisuuksien ohella määritettiin myös niiden kokonaisepävarmuus ISO:n ohjeen (ISO, 1995) mukaisesti. Vertailunormaalien pitoisuuksien määrittämisessä huomioitujen epävarmuuskomponenttien (standardiepävarmuudet) ja niistä lasketut kokonaisepävarmuudet on esitetty taulukossa 2. Vertailuarvojen kokonaisepävarmuuslaskelmiin on sisällytetty vertailunormaalien määrittämisessä käytettyjen kalibrointipitoisuuksien epävarmuus SI-yksikköön asti sekä vertailunormaalien määrittämisessä käytetyn analysaattorin mittaussominaisuuksista johtuvat epävarmuuskomponentit. Analysaattorin mittaussominaisuuksista huomioitiin lineaarisuus, toistettavuus ja lyhyen ajan liukuma. Rikkidioksidin osalta on huomioitu myös laimentimen käyttö vertailumittauksessa. Vertailumittauksissa käytettyjen vertailunormaalien stabiilisuus määritettiin laskemalla suurin poikkeama keskiarvosta (kuva 3) vertailumittausten ajalta.



Kuva 3. Vertailunormaalien stabiilisuusseuranta. Kuviin on merkitty vertailunormaalien pitoisuuden keskiarvo (katkoviiva) sekä 2x keskihajonnat (pisteviivat). Vertailunormaalien numero on kirjattu oikeaan yläkulmaan.

Taulukko 2. Vertailumittauksissa käytettyjen vertailunormaalien pitoisuuksien kokonaisepävarmuudessa huomioidut epävarmuuskomponentit (standardiepävarmuudet) ja kokonaisepävarmuudet on esitetty suhteellisina osuuksina vertailupitoisuuksista.

<b>Epävarmuuskomponentti</b>	<b>Hiilimonoksidi (CO)</b>	<b>Rikkidioksidi (SO<sub>2</sub>)</b>	<b>Typpimonoksidi (NO)</b>
Kalibrointipitoisuudet $u_{kal}$ (%)	1.0	0.9	0.9
Analysaattorin mittaussominaisuudet, $u_{anal}$ (%)	0.7	0.8	0.5
Vertailunormaalien stabiilisuus, $u_{stab}$ (%)	0.7	1.5	1.5
Yhdistetty standardiepävarmuus, $u_c$ (%)	1.4	1.9	1.8
Suhteellinen kokonaisepävarmuus, $U$ (%) <sup>(1)</sup>	3	4	4

<sup>(1)</sup> Tulos on pyöristetty lähimpään kokonaislukuun

Suhteellinen kokonaisepävarmuus on laskettu standardiepävarmuuksista seuraavan kaavan avulla:

$$U(\%) = k \cdot \sqrt{(u_{kal}(\%))^2 + (u_{anal}(\%))^2 + (u_{stab}(\%))^2} \quad (3,1)$$

missä epävarmuuskomponentit,  $u_{kal}$ ,  $u_{anal}$  ja  $u_{stab}$  on esitetty taulukossa 2. Kattavuustekijälle on käytetty arvoa kaksi ( $k = 2$ ).

Hiilimonoksidin vertailuarvon suhteelliseksi kokonaisepävarmuudeksi saatiin 3 %, kun se rikkidioksidille ja typpimonoksidille oli 4 %. Vertailuarvo voidaan esittää muodossa:

$$C_{ver,j} = C_j \pm U_j(\%) \quad (3,2)$$

missä  $C_{ver,j}$  kuvaa vertailuarvon vaihteluväliä, indeksi  $j$  kuvaa vertailtavia kaasukomponentteja ja  $C_j$  määritettyä vertailuarvoa (kuva 3). Koska suhteellinen

kokonaisepävarmuus  $U_j(\%)$  on laskettu käyttäen kattavuustekijälle arvoa kaksi, merkitsee vaihteluväli sitä, että vertailuarvon vaihteluväli on noin 95 %:n todennäköisyydellä oikean arvon sisällä (ISO, 1995).

Environnement VE3M (s/n 309) kenttäkalibraattorilla tehdyn rikkidioksidi-vertailumittauksen pitoisuuden epävarmuus oli sama kuin taulukossa 2 esitetty arvo. Koska JPP-Kalibrointi Ky:lle tehdyssä vertailumittauksessa vertailuarvo määritettiin konsultin tuottamasta vertailunäytteestä vertailulaboratorion analysaattorilla, määritetään vertailuarvon epävarmuus kalibrointilaboratorion analysaattorin mittaustuloksen epävarmuutena. Taulukon 2 epävarmuuskomponenteista huomioitiin analysaattorin kalibroinnissa käytettyjen kalibrointikaasujen epävarmuus ja analysaattorin mittausominaisuudet. Tällöin vertailuarvon suhteellinen kokonaisepävarmuus oli 2 % hiilimonoksidille, rikkidioksidille ja typpimonoksidille.

### **3.2. Vertailumittausten tulokset**

Taulukoissa 3 – 5 on esitetty hiilimonoksidin, rikkidioksidin ja typpimonoksidin vertailumittausten tulokset. Vertailuarvoina on käytetty lähinnä vertailukierrosta määritettyä arvoa (ks. kuva 3). Hiilimonoksidin osalta vertailuarvot ovat pysyneet vakaina koko vertailun ajan. Typpimonoksidinormalin (M-G A1303) vertailuarvo oli muuttunut 1.3 % vertailukierrosten 5 ja 6 välillä. Täyttä varmuutta ajankohdasta, milloin vertailunormalin arvo oli muuttunut, ei pystytty määrittämään. Tästä syystä kierrosten 5 ja 6 vertailunormalin pitoisuutena käytettiin arvoa, joka oli ennen vertailukierrosta 5 ja vertailukierroksen 6 jälkeen määritettyjen vertailuarvojen keskiarvo. Vertailuarvon muuttuminen johtui todennäköisesti kaasun paineen laskusta kaasusylinterin sisällä. Vertailunormaali vaihdettiin uuteen normaaliin (A4102), jota käytettiin kahdessa vertailumittauksessa.

Mittausverkkojen nimet on piilotettu numeroiden taakse. Numerointi vaihtuu komponentin vaihtuessa.

Kuvassa 4 on esitetty mittausverkkojen tulosten jakaumien tunnusluvut Boxplot-kuvana kaikille kaasukomponenteille.

Kuvissa 5 – 7 on esitetty kunkin mittausverkon tulosten suhteelliset poikkeamat vertailuarvoista kaikille kaasukomponenteille.

Kuvissa 8 – 10 on esitetty Z-arvot kaikille kaasukomponenteille.

Taulukko 3. Hiilimonoksidin vertailumittaustulokset. Taulukkoon on merkitty mittausverkkojen tulosten keskiarvot ja keskihajonnat (k.hajonta) sekä nollakaasulle että vertailukaasulle ja vertailuarvo, vertailunormaanin numero sekä mittausverkon tulosten poikkeamat vertailuarvosta.

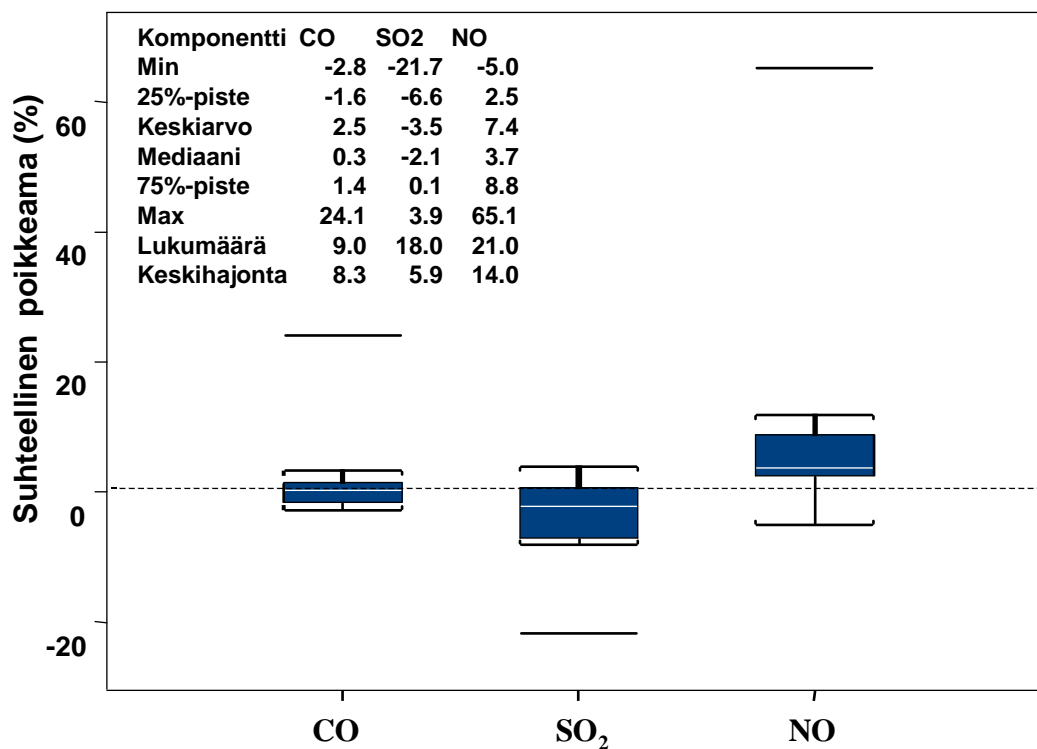
Mittausverkon koodi	Vertailumittaus		Vertailumittaus		Vertailuarvo CO ( $\mu\text{mol/mol}$ )	Vertailunormaanin numero	Poikkeama	Poikkeama
	Nollakaasu		Mitattu vertailupitoisuus				vertailuarvosta	vertailuarvosta
	CO ( $\mu\text{mol/mol}$ )	k.hajonta ( $\mu\text{mol/mol}$ )	CO ( $\mu\text{mol/mol}$ )	k. hajonta ( $\mu\text{mol/mol}$ )			CO ( $\mu\text{mol/mol}$ )	%
1	0.0	0.0	25.0	0.09	20.1	M-G 9666C	4.9	24.3
2	0.4	0.0	19.6	0.98	20.1	M-G 9666C	-0.6	-2.8
3	0.0	0.0	20.2	0.00	20.1	M-G 9666C	0.1	0.4
4	0.0	0.0	20.4	0.00	20.1	M-G 9666C	0.3	1.4
5	0.5	0.1	20.0	0.00	20.1	M-G 9666C	-0.1	-0.6
6	0.0	0.0	19.7	0.03	20.1	M-G 9666C	-0.3	-1.8
7	0.0	0.0	20.8	0.00	20.1	M-G 9666C	0.7	3.3
8	0.1	0.0	20.3	0.00	20.1	M-G 9666C	0.1	0.7
9	0.0	0.0	10.0	0.01	9.8	M-G 9666C	-0.2	2.4

Taulukko 4. Rikkidioksidin vertailumittaustulokset. Taulukkoon on merkitty mittausverkkojen tulosten keskiarvot ja keskihajonnat (k.hajonta) sekä nollakaasulle että vertailukaasulle ja vertailuarvo, vertailunormaanin numero sekä mittausverkon tulosten poikkeamat vertailuarvosta.

Mittausverkon koodi	Vertailumittaus Nollakaasu		Vertailumittaus Mitattu vertailupitoisuus		Vertailuarvo SO <sub>2</sub> (nmol/mol)	Vertailunormaanin numero	Poikkeama vertailuarvosta	Poikkeama vertailuarvosta
	SO <sub>2</sub> (nmol/mol)	k.hajonta (nmol/mol)	SO <sub>2</sub> (nmol/mol)	k.hajonta (nmol/mol)			SO <sub>2</sub> (nmol/mol)	%
1	0.1	0.2	117.0	1.7	118.7	S122	-1.7	-1.2
2	0.0	0.0	109.0	1.0	118.7	S122	-9.7	-8.0
3	0.1	0.1	119.2	2.5	116.9	S122	2.4	0.7
4	0.2	0.2	116.9	1.4	119.0	S122	-2.1	-1.3
5	0.4	0.5	117.7	1.3	116.9	S122	0.8	-0.6
6	8.7	0.6	123.3	1.1	118.7	S122	4.6	4.1
7	0.1	0.1	116.7	2.2	119.0	S122	-2.3	-1.5
8	0.0	0.0	112.6	1.9	119.0	S122	-6.5	-5.0
9	0.0	0.1	110.0	1.6	118.7	S122	-8.7	-7.1
10	0.0	0.1	110.0	1.0	118.7	S122	-8.7	-7.2
11	0.0	0.0	114.3	0.4	118.7	S122	-4.4	-3.5
12	0.0	0.0	92.9	0.0	118.7	S122	-25.8	-21.6
13	0.2	0.2	116.4	0.8	118.7	S122	-2.3	-1.7
14	1.5	1.2	118.1	1.3	116.9	S122	1.2	-0.3
15	0.3	-	110.7	-	119.0	S122	-8.4	-6.6
16	0.1	0.3	121.4	1.0	117.5	S134	3.9	3.3
17	0.0	0.0	100.0	0.5	102.3	S134	-2.3	-2.3
18	0.0	0.3	114.3	0.0	118.7	S122	-4.4	-3.5

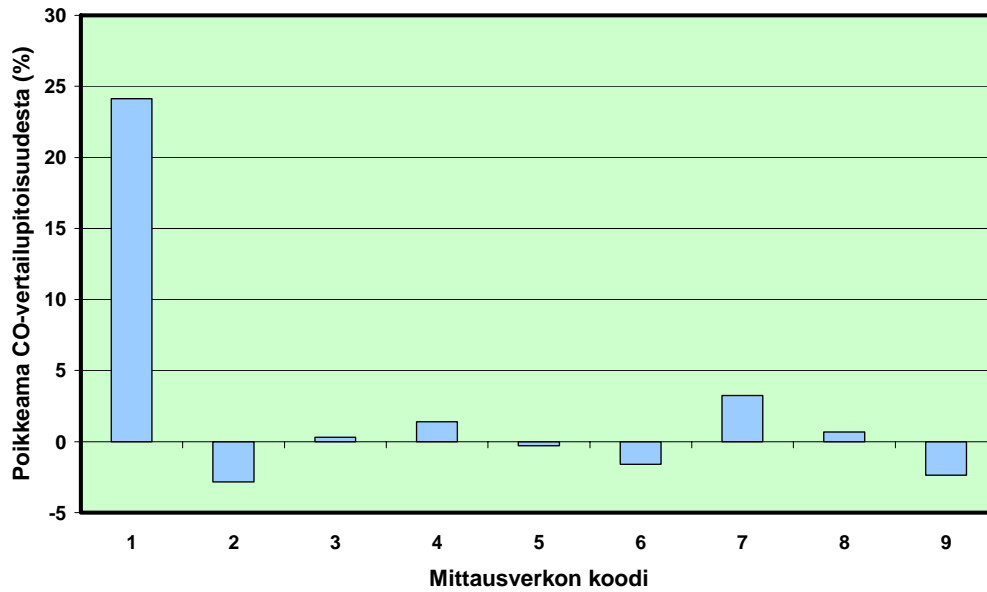
Taulukko 5. Typpimonoksidin vertailumittaustulokset. Taulukkoon on merkitty mittausverkkojen tulosten keskiarvot ja keskihajonnat (k.hajonta) sekä nollakaasulle että vertailukaasulle ja vertailuarvo, vertailunormaanin numero sekä mittausverkon tulosten poikkeamat vertailuarvosta.

Mittausverkon koodi	Vertailumittaus Nollakaasu		Vertailumittaus Mitattu vertailupitoisuus		Vertailuarvo NO (nmol/mol)	Vertailunormaanin numero	Poikkeama vertailuarvosta	Poikkeama vertailuarvosta
	NO (nmol/mol)	k.hajonta (nmol/mol)	NO (nmol/mol)	k.hajonta (nmol/mol)			NO (nmol/mol)	%
1	0.0	0.0	246.2	5.1	239.9	A1303	6.3	2.5
2	0.0	0.0	259.0	1.0	239.9	A1303	19.1	7.8
3	0.0	0.0	234.9	3.4	239.9	A1303	-5.0	-2.2
4	0.2	0.4	265.8	2.2	239.9	A1303	25.9	10.7
5	0.0	0.0	248.8	1.2	239.9	A1303	8.9	3.6
6	0.2	0.4	227.9	1.0	239.9	A1303	-12.0	-5.1
7	0.0	0.0	261.0	0.0	239.9	A1303	21.1	8.7
8	10.0	0.0	246.0	0.5	239.9	A1303	6.1	2.4
9	0.0	0.0	248.8	-	239.9	A1303	8.9	3.6
10	0.0	0.0	257.4	1.3	239.9	A1303	17.5	7.2
11	0.0	0.0	233.0	1.0	239.9	A1303	-6.9	-3.0
12	0.0	-	237.6	-	241.5	A1303	-3.9	-1.1
13	-4.7	3.0	247.1	1.8	239.9	A1303	7.2	2.9
14	-1.3	0.7	382.9	0.4	231.9	A4102	151.0	65.1
15	0.0	0.0	263.0	0.4	239.9	A1303	23.1	9.5
16	0.0	0.0	237.2	0.4	231.9	A4102	5.3	2.3
17	1.5	0.3	268.5	3.0	239.9	A1303	28.6	11.8
18	-0.2	0.0	265.0	1.0	241.5	A1303	23.5	10.3
19	0.7	0.0	200.0	0.3	183.5	NPL 1069	16.5	9.0
20	0.3	0.4	254.4	0.0	239.9	A1303	14.5	5.9
21	0.0	-	248.8	-	241.5	A1303	7.3	3.6

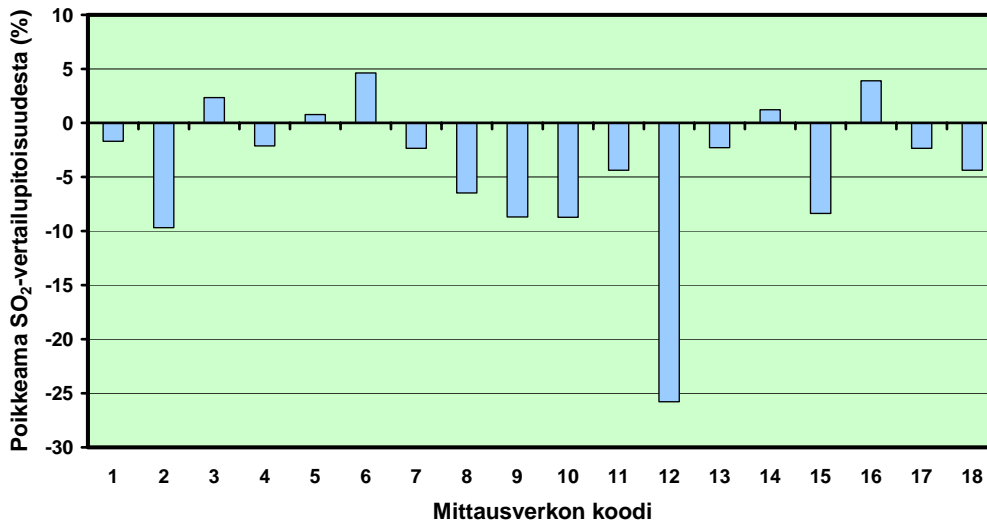


Kuva 4. Boxplot-kuva vertailumittaustulosten suhteellisesta poikkeamasta (%) vertailuarvoon nähden. Kuvan taulukkoon on koottu vertailutulosten jakaumien tunnusluvut.

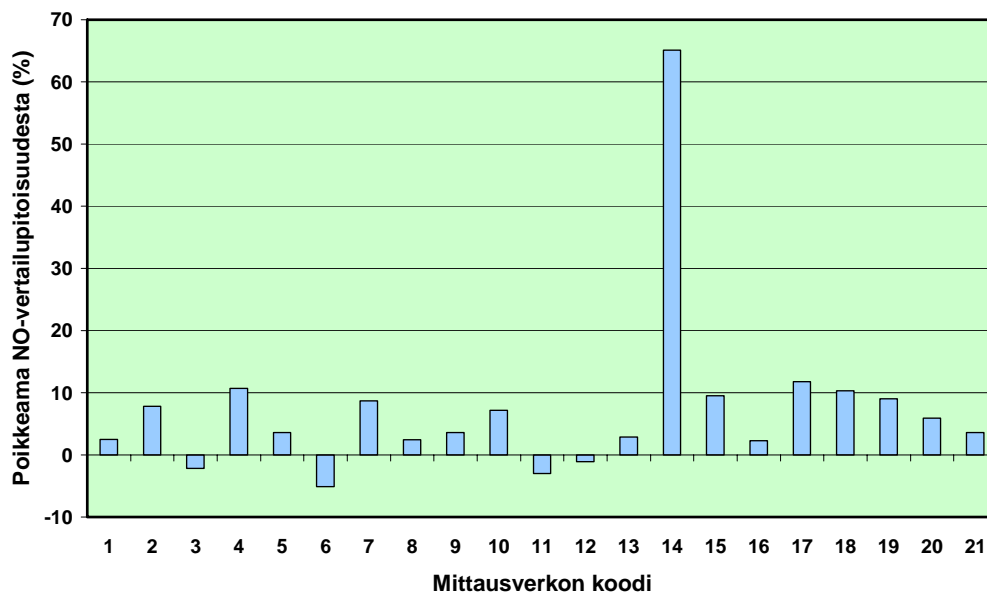
Kuvasta 4 nähdään, että hiilimonoksidin vertailutulokset yhtyivät vertailuarvoon varsin mallikkaasti. Näissä tuloksissa oli yksi poikkeava tulos (poikkeama vertailuarvosta 24 %). Rikkidioksidin osalta mittaustulosten poikkeaman mediaani oli hieman yli kaksi prosenttia negatiivisella puolella. Yksi tuloksista oli selvästi poikkeava (negatiivinen poikkeama vertailuarvosta 21 %). Typpimonoksidin tapauksessa puolet mittaustuloksista (mediaani) poikkesi lähes neljä prosenttia vertailuarvosta. Myös tässä oli yksi selvästi poikkeava tulos (poikkeama vertailuarvosta 65 %).



Kuva 5. Hiilimonoksidin vertailumittaustulosten suhteellinen poikkeama vertailupitoisuudesta.

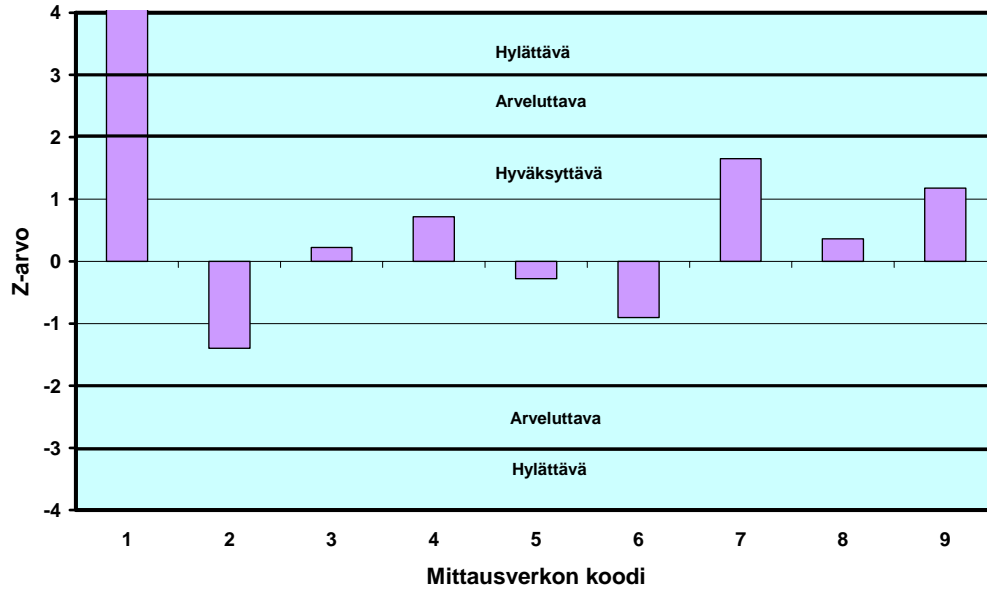


Kuva 6. Rikkidioksidin vertailumittaustulosten suhteellinen poikkeama vertailupitoisuudesta.

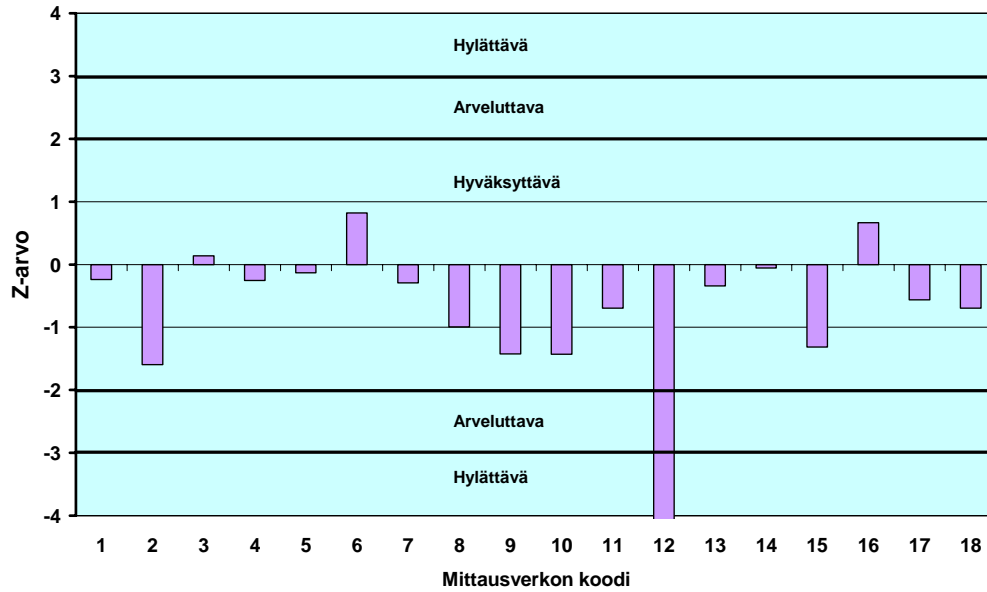


Kuva 7. Typpimonoksidin vertailumittaustulosten suhteellinen poikkeama vertailupitoisuudesta.

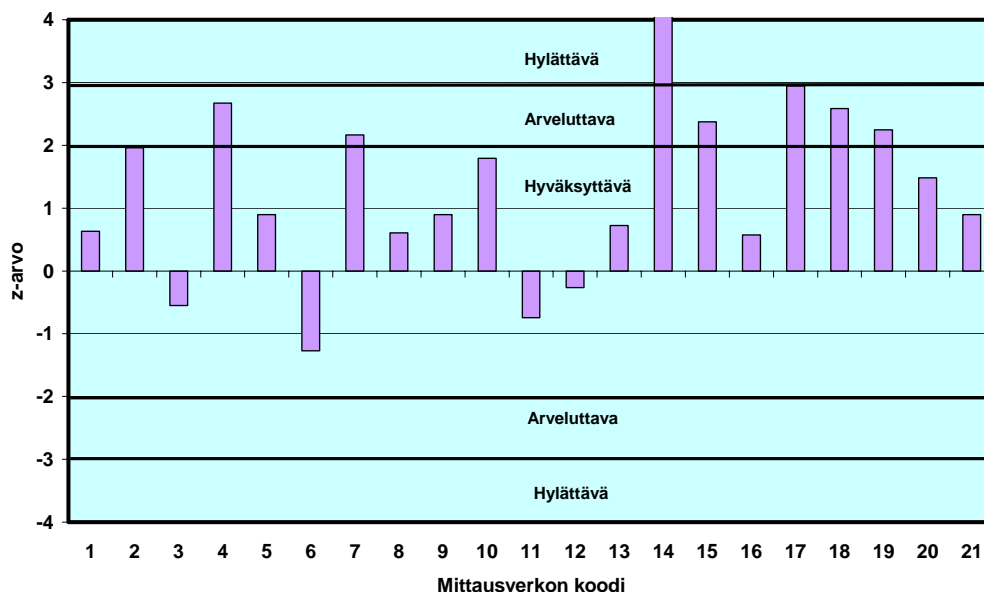
Kuvat 5 – 7 esittävät kullekin kaasukomponentille vertailumittaustulosten suhteelliset poikkeamat vertailuarvoon nähden kunkin mittausverkon osalta. Hiilimonoksidin kohdalla poikkeamat ovat yleisesti ottaen vain muutama prosentti yhtä poikkeusta lukuun ottamatta. Rikkidioksidin vertailumittaustulokset poikkeavat vertailuarvosta keskimäärin enemmän kuin hiilimonoksidilla. Typpimonoksidin osalta 75 % mittausverkkojen tuloksista on suurempia kuin vertailuarvot. Yhdellä asemalla poikkeama on 65 % ja useilla asemilla noin 10 %.



Kuva 8. Z-arvot hiilimonoksidivertailussa.



Kuva 9. Z-arvot rikkidioksidivertailussa.



Kuva 10. Z-arvot typpimonoksidivertailussa.

Kuvan 8 perusteella voidaan todeta, että hiilimonoksidin vertailun osalta tulokset ovat hyväksyttäviä yhtä tulosta lukuun ottamatta. Samoin rikkidioksidin osalta (kuva 9) tulokset ovat hyväksyttäviä yhtä poikkeusta lukuun ottamatta. Sen sijaan typpimonoksidin osalta tulokset ovat huonompia kuin muilla kaasukomponenteilla. Hyväksyttävän rajan sisälle jää kaksi kolmasosaa vertailumittauksiin osallistuneista asemista. Vajaa yksi kolmasosa on arveluttavan rajan sisäpuolella ja yksi tulos on hylättävällä alueella. Kaikki hyväksyttävän rajan ulkopuolelle jäävät tulokset ovat positiivisilla Z- arvoilla.

### **3.3. Kenttäauditointitulokset**

#### **3.3.1. Mittausasema**

Suurin osa asemista oli erillisiä mittauskoppeja. Viisi asemaa sijaitsi rakennuksen huonetilassa ja kaksi kellaritiloissa. Kaikilla asemilla oli lämmityslaite ja yhtä lukuun ottamatta ilmastointilaite. Noin puolet asemista oli tilavia tai melko tilavia, mutta yli kolmannes asemista oli tiloiltaan ahtaita tai hyvin ahtaita.

Useimmilla asemilla laitteisiin pääsy ja niiden käsittely oli helppoa, vain kolmessa tapauksessa tilanahtauden tai laitteiden sijoittelun johdosta vaikeaa. Suurin osa asemista oli sisätiloiltaan siistejä, mutta epäsiisteyttäkin esiintyi; eräs asemista toimi jonkinlaisena varastona.

#### **3.3.2. Henkilöstö**

Mittausaseman vastuuhenkilöiden eli aseman toiminnasta ja mittauksista vastaavien henkilöiden lukumäärä vaihtelee asemittain 1 – 3 välillä. Runsaalla kolmanneksella 25 auditoidusta mittausverkosta on vain yksi asemasta/aseamista vastaava henkilö ja yhdellä kolmanneksella mittausverkoista kaksi henkilöä. Neljän mittausverkon asemien toiminnasta vastaa konsultti ja heiltä yksi henkilö, ja parin verkon asemista vastaa teollisuusyrittäjä ja heidän nimeämänsä henkilöt.

Kaikki vastuuhenkilöt oli jossain määrin perehdytetty asemalla olevien mittalaitteiden käyttöön. Yleisimmin käyttökoulutus oli saatu laitetoimittajilta (puolet verkoista) tai

laitteiden ylläpidosta vastaavan konsultin, JPP-Kalibrointi Ky:n, toimesta (neljännes verkoista). Koulutusta oli saatu myös laitevalmistajalta tai edeltäneiltä mittaajilta.

### **3.3.3. Dokumentointi**

Lähes kaikilla asemilla oli mittauspäiväkirja, johon merkitään mittaustoimintaan liittyviä toimintoja, havaintoja ja huomioita, sekä laitepäiväkirjat, joihin merkitään laitteiden toimintaan, kalibrointiin ja huoltoon liittyviä toimia ja havaintoja. Usealla asemalla oli käytössä toimintakyvyn tarkistuslomakkeet. Muutamassa tapauksessa päiväkirjoja ei pidetty pysyvästi asemalla, vaan ne kulkivat mittaajien mukana.

Päiväkirjamerkinnot oli yleensä tehty asiaankuuluvasti. Vain parilla asemalla merkinnät olivat sekavia tai puutteellisia.

Laitteiden manuaalit olivat asemalla laitteiden lähettyvillä ja mittaajien helposti saatavilla muutamaa poikkeusta lukuun ottamatta. Viidellä asemalla oli käytössä erilliset mittausmenetelmäohjeet.

### **3.3.4. Näytelinja**

Useimmat asemat käyttivät näytteenottoon komponenttikohtaisia erillisiä näytelinjoja. Yhteinen läpivirtausputki oli käytössä noin kolmanneksella asemista. Yhdellä asemalla läpivirtausputkessa oli lämmitys. Parilla asemalla oli käytössä yhteinen näytteenottolinja, josta näytevirtaus haaroitettiin useammalle analysaattorille eri komponenttien mittaamista varten. Useimmiten näytteenotto tapahtui aseman katolta, mutta myös ikkunan tai seinän kautta ulos työnnettyllä sondilla seinän vierustalta. Näytteenottoetäisyyksiä ei auditoinnissa selvitetty.

Kaikissa tapauksissa näytteenottolinjojen päät oli suojattu sadevedeltä ja näytelinjojen materiaali oli teflonia. Parissa tapauksessa oli aseman ulkopuolelle menevän sondin osa valmistettu ruostumattomasta teräksestä.

Näytelinjan pituudet vaihtelivat kaikilla komponenteilla 1-5 metrin välillä mitattuna sondin päästä tai läpivirtaussondista analysaattoriin.

Näytelinjan tilavuusvirraksi ilmoitettiin rikkidioksidimittauksissa arvoja välillä 0.4 – 1.0 l/min, typpimonoksidimittauksissa 0.4 – 1.1 l/min ja hiilimonoksidimittauksissa 0.8 – 1.6 l/min. Yhdellä asemalla ilmoitettiin tilavuusvirtojen olevan riittävät.

Auditoinnissa ei selvitetty näytteen viipymäaikaa näytelinjassa.

### **3.3.5. Analysaattorit**

Auditoitujen asemien rikkidioksidi-, typpimonoksidi- ja hiilimonoksidianalysaattorit olivat viiden eri valmistajan laitteita: Teledyne Advanced Pollution Instruments Inc (API) USA, Thermo Environmental Instruments (TEI) USA, MonitorLabs (ML) USA, Environnement S.A. Ranska ja Horiba Ltd Japani. Mittausmenetelmät olivat UV-fluoresenssi, kemiluminesenssi ja IR-absorptio eli samat kuin ko. komponenttien mittaamisen vertailumenetelmät (tai valmisteilla oleva vertailumenetelmä).

lältään laitteet olivat suhteellisen nuoria, muutamaa poikkeusta lukuun ottamatta alle 10 vuoden ikäisiä, useat vain muutaman vuoden vanhoja. Yleisimmin käytetty mittausalue oli rikkidioksidimittauksissa 0 – 500 ppb (ylärajan vaihteluväli n. 120 – 1000 ppb), typpimonoksidien mittauksissa 0 – 1000 ppb (500 – 2000 ppb) ja hiilimonoksidimittauksissa 0 – 20 ppm (10 – 50 ppm). Analoginen jännitealue oli yleisimmin 0 – 1 V. Yhtä poikkeusta lukuun ottamatta mitattu jännite vastasi

analysaattorin näytön lukemaa. Sarjaportti (RS232) ei ollut käytössä (tai käytettävissä) kuin yhden mittausverkon typpimonoksidi- ja hiilimonoksidianalysaattoreissa.

### **3.3.6. Nollakaasu**

Vallitseva menetelmä nollakaasun tuottamiseen rikkidioksidimittauksissa on puhdistaa ilma aktiivihiilen läpi ja typpimonoksidien mittauksissa silikageelin, alumiinioksidisuodattimen (purafiilin) ja aktiivihiilen läpi. Useissa tapauksissa tähän käytetään Environnement VE3M-kalibraattorin suodattimia. Hiilimonoksidimittauksissa vallitseva menetelmä on nollakaasun tuottaminen analysaattorin omalla nollakaasulähteellä.

Mittausverkot vaihtavat nollakaasusuodatintensa materiaalit yleensä säännöllisin väliajoin. Vaihtovälissä on suuria eroja, mikä osaltaan johtuu suodatinmateriaalin määrästä ja suodattimen käyttöajasta. Muutamit mittausverkot vaihtavat materiaalin vain tarpeen mukaan (mm. silikageeli useimmiten värinmuutoksen mukaan).

### **3.3.7. Huollot**

Mittausasemien analysaattorien huolloista vastaavat konsultit, laitetoimittajat ja mittausverkot itse. Laitetoimittajat tekevät muutamalle verkolle vuosi- tai puolivuotishuoltoja sekä lisähuoltoja tarvittaessa. Mittausverkoista usealla on huoltosopimus JPP-Kalibrointi Ky:n kanssa, joka tekee huoltoja aikataulun mukaisesti sopimuksesta ja laitteesta riippuen: huolto kerran tai useammin vuodessa tai kalibrointien yhteydessä sekä lisäksi tarvittaessa. Jotkut verkoista tekevät itse huollot ja eräät tekevät pienempiä huoltoja laitetoimittajan ja konsultin toimien lisäksi. Runsas neljäsosa verkoista ilmoittaa tekevänsä huollot kirjallisen huoltosuunnitelman (huollot ja niiden

aikataulut) mukaan. Yksi verkoista ei tee huoltoja määrävälein vaan ainoastaan tarvittaessa.

Auditoinnissa kartoitettiin analysaattoreiden etusuodattimen vaihtovälin pituus. Sekä rikkidioksidi-, typenoksidi- että hiilimonoksidianalysointiverkkoille yleisin vaihtoväli (noin puolet tapauksista) oli yksi kuukausi. Vain yhdessä mittausverkossa sen ilmoitettiin voivan olla lyhyempikin, 2 viikkoa – 1 kuukausi. Pisimmillään se oli rikkidioksidianalysointiverkkoille 3 kuukautta (2 verkko), typenoksidien analysointiverkkoille 3 kuukautta (yksi verkko) ja hiilimonoksidianalysointiverkkoille 2 kuukautta (yksi verkko).

### **3.3.8. Kalibroinnit**

Auditoinnin kohteena olleiden mittausverkkojen analysointiverkkojen kalibroinnista ja kalibrointien jäljitettävyydestä vastaa valtaosin JPP-Kalibrointi Ky, vain muutaman verkon osalta verkko itse tai muu konsultti (OleiniTech, Ilmatieteen laitos). Näiden tekemien vuosittaisten monipistekalibrointien määrä vaihtelee välillä 1 – 4 riippuen konsultin kyseessä ollessa mittausverkon ja konsultin välisestä kalibrointisopimuksesta. Useimmiten verkko itse tekee konsultin tekemien monipistekalibrointien välissä lisäkalibrointeja ja/tai kalibroinnin tarkistuksia muutaman viikon tai kuukauden välein. Tehdyn auditoinnin mukaan sekä rikkidioksidi- että typenoksidien analysointiverkkojen kalibrointikertojen vuotuinen määrä, sisältäen myös kalibroinnintarkistukset, vaihteli välillä 1 – 16. Vastaava luku hiilimonoksidianalysointiverkkoille oli 3 – 12.

Rikkidioksidi- ja typenoksidien analysointiverkkojen kalibroinnissa käytetään lähes poikkeuksetta Environnement VE3M-kalibrointiverkkoja. Hiilimonoksidianalysointiverkkojen kalibrointiin käytetään CO-kaasunormaaliala tarpeen mukaan laimennettuna.

Auditoinnissa selvitettiin nolla- ja span-tarkistusten suorittamista. Kaikkien kolmen komponentin osalta käytännössä oli suuria eroja. Rikkidioksidia ja hiilimonoksidia mittaavista verkoista neljäsosa ja typpioksideja mittaavista verkoista puolet ilmoitti tekevänsä tarkistukset päivittäin. Muutamat verkot ilmoittivat tarkistavansa vain nollatason päivittäin. Nolla- ja span-tarkistuksia tehtiin muutamassa rikkidioksidia ja typpioksideja mittaavassa verkossa harvemmallalla aikataululla: kolmesti viikossa tai viikon tai kahden välein. Niiden verkkojen osuus, jotka eivät ilmoittaneet tekevänsä tarkastuksia, oli seuraava: puolet rikkidioksidia, kolmannes typpioksideja ja kolmannes hiilimonoksidia mittaavista verkoista.

Kaikki mittausverkot säilyttävät kalibrointitodistuksia toimistolla tai laboratoriossa. Muutamassa verkossa otetaan todistuksista kopiot asemalle. Konsultin tekemistä kalibroinneista jää kopio konsultille. Useimmilla todistukset ovat paperimuodossa, mutta talletuksia todistuksista tehdään myös verkoston tietokantaan.

### **3.3.9. Tiedonkeruu**

Useimmissa mittausverkoissa tiedonkeruu asemalla tapahtuu dataloggerilla, josta tiedot siirretään modeemin välityksellä Dilta-tiedonkäsittelyjärjestelmään. Kolmessa mittausverkossa on käytössä SyncAirin ohjelmisto. Mittausdata siirretään Synchron Techille, joka toimittaa mittausdatan internetin kautta asiakkaalle. Lisäksi yksi mittausverkko käyttää tiedonkeruussa ja käsittelyssä ILDAS-mittausohjelmaa sekä yksi mittausverkko Linux-pohjaista mittausohjelmaa. Näissä tiedot siirretään päivittäin valvontayksikköön ja edelleen käsittelyyn.

Noin puolet auditoiduista mittausverkoista käyttää raakadatan korjaamiseen ja tulosten editoimiseen konsulttiyrityksen palvelua (JPP-Kalibrointi Ky). Korjaus suoritetaan yleensä kuukauden jaksoissa. Muutamassa verkossa raakadata korjataan omien kalibrointien perusteella, myös yleensä kuukausittain. Kahdessa verkossa raakadatan

korjauksesta vastaavat paikalliset ammattikorkeakoulut, joihin mittausdata lähetetään. Kolmessa verkossa tehdään nollatason liukumakorjausta myös päivittäisten tarkistusten perusteella. Verkoissa, joissa on käytössä SyncAirin ohjelmisto, kalibrointiyhtälöt syötetään itse ohjelmistoon tai kalibrointikerroin toimitetaan konsultille, joka korjaa raakadatan.

#### **4. YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET**

Ilmanlaadun seuranta on tehty jo 1970-luvulta lähtien. Suomessa ilmanlaatumittauksia tehdään lainsäädännön velvoittamina, viranomais määräyksinä, ilmanlaadun tilanteen selvillä olovelvollisuudesta tai tiedonhalusta. Ympäristönsuojelulaki (86/2000) vaatii kunnilta selvillä olovelvollisuuden ilmanlaadun tilanteesta ja tavoitteen ilmanlaadun parantamisesta tai säilyttämisestä hyvänä niillä alueilla, joilla se on tällä hetkellä hyvä. Valtioneuvoston asetus ilmanlaadusta (711/2001) asettaa laatuvaatimuksia mittauksille sekä ohje- ja raja-arvoja eräille epäpuhtauksille. Nyt tehty kansallinen vertailumittauskierros oli ensimmäinen kuntien tai teollisuuslaitosten ylläpitämille ilmanlaadun mittausverkoille. Siinä saatiin ensimmäinen tuntuma siihen, kuinka lähellä oikeaa arvoa mittaustulokset ovat.

Vertailumittaus toteutettiin lähes kaikissa ilmanlaadun mittausverkoissa katsomatta siihen, mikä on kunkin mittausverkon tavoite. Joukossa oli mittausasemia, joiden tulokset raportoidaan Euroopan Unionin tietopankkeihin ilmanlaadun raja-arvon ylittymistä seuraavina asemina Suomessa. Yhteisenä tekijänä vertailumittaukseen osallistuvilla mittausasemilla oli kuitenkin se, että Ilmatieteen laitos kerää ilmanlaatumittausten tulokset ilmanlaadun seurannan tietokantaan. Ympäristönsuojelulaki edellyttää, että mittaukset on suoritettava asiantuntevasti ja hyvää mittauskäytäntöä noudattaen. Näiden lisäksi ilmanlaatuasetus edellyttää raja-arvojen valvonnassa käytettävien

seurantamenetelmien täyttävän tietyt laatuvaatimukset mittausten ajalliselle kestolle, mittausten kattavuudelle ja mittausten suurimmalle sallitulle epävarmuudelle.

Tämä ensimmäinen vertailumittaus toteutettiin hiilimonoksidi-, rikkidioksidi- ja typpimonoksidimittauksille. Hiilimonoksidin ja rikkidioksidin osalta tulokset olivat yhtä poikkeusta lukuun ottamatta hyviä. Typpimonoksidin osalta kolmanneksella mittaustulokset olivat hyväksyttävän rajan ulkopuolella. Koska hyväksyttävä raja oli asetettu kahdeksaksi prosentiksi (8 %), merkitsee se käytännössä sitä, että hyväksyttävän rajan ulkopuolella olevilla mittausasemilla ei voida mittaolosuhteissa päästä alle viidentoista prosentin (15 %) kokonaisepävarmuusrajan. Tulosten analysoinnissa käytettiin suhteellisen lievää asteikkoa, jossa tavoitearvo mittaustulosten poikkeamalle vertailuarvosta asetettiin neljäksi prosentiksi (4 %) kaikille mitattaville kaasukomponenteille.

Jatkossa mittaajien on kiinnitettävä erityistä huomiota analysaattorien kalibrointeihin ja niiden laatuun. Kalibroijilta on vaadittava arviot kalibroinnin epävarmuudesta. Mittaustulosten oikeellisuuden osoittamiseksi tulee kalibroinnissa käytetyt kalibrointikaasut ja muut tarvittavat suureet (virtaus, paine ja lämpötila) olla jäljitettynä kansallisiin mittanormaaleihin (Kartastenpää et al., 2004, SFS-ISO, 1994).

Vertailumittausten yhteydessä suoritettulla kenttäauditoinnilla saatiin tietoja mittausverkkojen käyttämisestä laadunvarmistusmenettelyistä. Auditointitulosten perusteella mittausasemien tilat ja järjestelyt olivat pääosin hyvin tai tyydyttävästi hoidettu. Mittaustilan suunnittelussa tai käyttöönotossa tulisi välttää liian ahtaita ratkaisuja, jotta mittalaitteiden toisiaan häiritsevä vaikutus voidaan minimoida (sähkö-, lämpö-, värinä- yms. vaikutukset). Yleisesti on tiedostettu, että mittaajat tulee kouluttaa ja perehdyttää mittausmenetelmiin ja laitteisiin. Uusille mittaajille tulisi tarpeen mukaan järjestää ”mittaajan peruskurssi”, johon on koottu kaikki mittaamiseen liittyvät perusasiat. Koulutuksen järjestäjänä voisi toimia ilmanlaadun kansallinen vertailulaboratorio. Keskitetyn koulutuksen lisäksi laitetoimittajien tai -valmistajien antamat laitekohtaiset perehdyttämis- ja käyttöönottokoulutukset ovat edelleen tarpeellisia ja välttämättömiäkin.

Mittausverkoissa laadunvarmennustoimien dokumentointi on jokseenkin hyvällä tasolla ja sen tärkeys tiedostetaan. Dokumentointimenettely ja -tyyli vaihtelee kuitenkin huomattavasti. Dokumentointi tapahtuu paperimuodossa yhtä poikkeusta lukuun ottamatta, jossa se hoidetaan sähköisesti. Huoltokäytännössä ja -aikataulussa on melko paljon eroa verkkojen välillä. Huoltotoiminta on kuitenkin suunnitelmallista lähes kaikissa verkoissa, vaikkei kirjallista huoltosuunnitelmaa ole kuin muutamalla.

Lähes kaikkien analysaattorien peruskalibroinnit tekee yksi ja sama konsultti, jolloin kalibrointiin käytettävät laitteet ja menetelmät ovat samat. Suoritettavien kalibrointien ja kalibrointitarkistusten määrä ja tiheys kunkin epäpuhtauskomponentin osalta kuitenkin vaihtelee suuresti eri mittausverkkojen välillä (erilaiset mittauksiin ja niiden laadunvalvontaan käytettävät resurssit).

Kaikissa verkoissa on ilmeisen toimivat tietojenkäsittelymenetelmät. Menetelmät ja menettelytavat kuitenkin poikkeavat toisistaan huomattavasti. Myös tulosten käsittelyä tekevät henkilöt edustavat erilaista asiantuntemusta tai intressipiiriä: mm. mittaajat, mittausten seuranta- tai valvontahenkilöt, konsultit, oppilaitosten henkilöstö/opiskelijat.

Suoritettu vertailumittauskampanja ja kenttäauditointi oli tarpeellinen sekä ilmanlaadun kansalliselle vertailulaboratoriolle että ilmanlaadun mittausverkoille. Vertailulaboratorion suunnitelmissa on kaasumaisten yhdisteiden sekä hiukkasmittausten vertailumittausten järjestäminen määräajoin (kahden vuoden välein). Mittaukset laajennetaan koskemaan otsonin, typpidioksidin ja pelkistyneiden rikkiyhdisteiden mittauksia. Jatkossa vertailutuloksen kokonaisepävarmuuden arviota pyydetään myös mittaajilta. Tällöin mittaustulosten todellinen poikkeama vertailuarvosta voidaan määrittää mittaustuloksista huomioimalla vertailuarvon ja vertailutuloksen epävarmuus.

## 5. VIITTEET

Anttila P., Alaviippola B., Salmi T., 2003. Ilmanlaatu Suomessa – Mitatut pitoisuudet suhteessa ohje- ja raja-arvoihin sekä vertailuja eurooppalaisiin pitoisuustasoihin. Ilmanlaadun julkaisuja 33. Ilmatieteen laitos.

Bell W., Paton Walsh C., Woods P.T., Uprichard I.J., Davies N.M., Sweeney B., Woolley A., D'Souza H., Brookes C., Nieuwenkamp G., Van Wijk J., Hafkenscheid T., Alink A., Borowiak A., De Saeger E., Lagler F., Macé T., Sutour C., Rudolf W., Harju T., Walden J., Lusa K., Ramiro E.D., Fernandez-Patier R., 2000. Final Report on Standards, Measurement and Testing Programme Project SMT4-CT96-2094: HARMONISATION OF AIR QUALITY MEASUREMENTS IN EUROPE ('HAMAQ'), February 2000. NPL Report COEM S31

Borowiak A., Lagler F., Gerboles M., de Saeger E., 2000. EC Harmonisation Programme for Air Quality Measurements – Intercomparison Exercises 1999/2000 for SO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>. EUR 19629 EN.

De Saeger E., Noriega Guerra A., Perez Ballesta P., Amantini L., Rau H., 1996. Inter-comparison of ozone measurements in the Framework of the Project Proposal "Alpine Ozone Measurement". EUR 16361 EN

De Saeger E., Noriega Guerra A., Gerboles M., Rau H., Amantini L., Perez Ballesta P., 1997. Harmonization of directive 92/72/EEC on air pollution by ozone inter-comparison of calibration procedures for ozone measurements. EUR 17662 EN.

ISO 7996, 1985 Ambient air - Determination of mass concentration of nitrogen oxides - Chemiluminescence method

ISO GUIDE 43-1, 1997. Proficiency testing by interlaboratory comparisons – Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes.

ISO, 1995. Guide to the expression of uncertainty in measurement, (GUM).

Jormanainen P., Vahlman T., 2003. Kansallinen kaasukomponenttien vertailumittaus 2002. Projektiraportti PRO 3/P20/03, VTT.

Kartastenpää R., Pohjola V., Walden J., Salmi T., Saari H., 2004. Ilmanlaadun mittausohje, versio 1.0. Ilmatieteen laitos, [www.fmi.fi](http://www.fmi.fi) (pdf-versio).

Mücke H-G., Manns M., Turowski E., Nitz G., 1995. European Intercomparison Workshop on Air Quality Monitoring. Vol 1. Measuring of SO<sub>2</sub>, NO and NO<sub>2</sub>. Air Hygiene Report 7. World Health Organisation/WHO Collaborating Centre for Air Quality Management and Air Pollution Control, Berlin, Germany.

Mücke H-G., Rudolf W., Turowski E., Stummer V., 1996. European Intercomparison Workshop on Air Quality Monitoring. Vol 2. Measuring of CO, NO, NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>. Air Hygiene Report 9. World Health Organisation/WHO Collaborating Centre for Air Quality Management and Air Pollution Control, Berlin, Germany.

Mücke H-G., Kratz M., Medem A., Rudolf W., Turowski E., Stummer V., Sukale G., 1999. European Intercomparison Workshop on Air Quality Monitoring. Vol 3. Measuring of CO, NO, NO<sub>2</sub> and BTX. Air Hygiene Report 11. World Health Organisation/WHO Collaborating Centre for Air Quality Management and Air Pollution Control, Berlin, Germany.

Mücke H-G., Kratz M., Medem A., Rudolf W., Turowski E., Stummer V., Sukale G., 2000. European Intercomparison Workshop on Air Quality Monitoring. Vol 4. Measuring of NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> and SO<sub>2</sub>. Air Hygiene Report 13. World Health Organisation/WHO

Collaborating Centre for Air Quality Management and Air Pollution Control, Berlin, Germany.

Mücke H-G., Kratz M., Sukale G., Stummer V., 2003. European intercomparison workshop on air quality monitoring. Vol 5. Measuring of NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, and O<sub>3</sub>. WHO report 15.

SFS-EN ISO 10012-1. Mittauslaitteiston laadunvarmistusvaatimukset. Osa 1: Mittauslaitteiston metrologinen varmennusjärjestelmä.

SFS-EN ISO/IEC 17025, 2000 Testaus- ja kalibrointilaboratorioiden pätevyys. Yleiset vaatimukset

SFS-EN ISO 9001, 2001 Laadunhallintajärjestelmät. Vaatimukset

Sweeney B.P., Milton M.J.T., Butterfield D.M., and Woods P.T., 2002. COMPARISONS OF NATIONAL PHOTOMETRIC OZONE PRIMARY STANDARDS. Report on Results of Euromet Project 414. Centre for Optical and Analytical Measurement, National Physical Laboratory. Queens Road, Teddington, TW11 0LW

Van der Veen A.M.H., Nieuwenkamp G., Oudwater R., Wessel R.M., Novak J., Perrochet J-F., Ackermann A., Rakowska A., Cortez L., Dias F., Konopelko L., Kustikov Y., Sutour C., Masé T., Milton M.J.T., Uprichard I.J., Woods P.T., Walden J., Lopez Esteban M.T., 2004. International Comparison EUROMET.QM-K1c. Final Report.

Ympäristöministeriö, 1986. Ohjeet ilmanlaadun mittaamisesta ja mittaustulosten vertaamisesta ohjearvoihin. Sarja B 7/1986.

86/2000. Ympäristönsuojelulaki. Annettu Helsingissä 4.2.2000.

711/2001. Valtioneuvoston asetus ilmanlaadusta. Annettu Helsingissä 9.8.2001.

## LIITE 1. VERTAILUMITTAUKSIIN OSALLISTUNEET MITTAUSVERKOT

Mittausverkko	Asema	Vertailumittauksen päivämäärä	Vertailtavat komponentit			Mittauksista vastannut organisaatio ja yhteyshenkilöt
			SO2	NO	CO	
Fortum – Porvoo	Mustijoki	19/11/02	x	x		Fortum Oil and Gas Oy, Ympäristö ja työhygienia Jukka Teittinen, Henrik Westerholm
Kouvola	Keskusta	20/11/02		x		Kouvolan-Valkealan kansanterveystyön kuntayhtymä Jaakko Kuustonen, Reijo Pesonen
Imatra	Rautiokylä	21/11/02	x	x		Imatran kaupunki, ympäristönsuojelu
	Pulp	21/11/02	x			Riikka Litmanen, Taina Rajala, Arto Ahonen
Kotka	Rauhala	22/11/02	x	x		Kotkan kaupunki, ympäristökeskus, Vesa Vihavainen
Lohja	Nahkurintori	26/11/02		x		Envimetria Oy, Matti Lehtola,
Turku	Kauppatori	27/11/02		x		Turun kaupunki, ympäristönsuojelutoimisto
	Kaarina	27/11/02	x		x	Markku Kivivirta, Toni Mattila
Harjavalta	Pirkkala	28/11/02	x			Harjavalta Copper Oy, Kai Wasen
Rauma	Sinisaari	29/11/02	x			Ilmatieteen laitos, Kaj Lindgren
Kemi	Paattio	10/12/02	x			Kemin kaupunki, ympäristöosasto, Risto Pöykiö
Oulu	Pyykösjärvi	11/12/02		x		Oulun kaupunki, ympäristövirasto, Heikki Orava
Raahe	Varikko	12/12/02	x	x		Raahan seudun terveydenhuollon kuntayhtymä Aimo Korpela
Hämeenlinna	Kauriala	13/12/02		x	x	Hämeenlinnan seudun ktt ky, ympäristötoimisto Matti Jokinen, 2003 alusta Reijo Hemilä lomalta
Kuopio	Keskusta	08/01/03		x	x	Kuopion kaupunki, ympäristökeskus
	Sorsasalo	08/01/03	x			Erkki Pärjälä
Kajaani	Keskusta	09/01/03	x	x		Kajaanin kaupunki, ympäristövalvonta Anja Meriläinen, Eila Parkkali, Irmeli Kulju - Seppänen

Mittausverkko	Asema	Vertailumittauksen päivämäärä	Vertailtavat komponentit			Mittauksista vastannut organisaatio ja yhteyshenkilöt
			SO2	NO	CO	
Varkaus	Pääterveysasema	10/01/03	x	x		Varkauden kaupunki, ympäristönsuojelutoimisto Päivi Parikka
Vaasa	Vaasanpuistikko	21/01/03		x	x	Vaasan kaupunki, ympäristöosasto, Jarmo Osmo
Pietarsaari	Keskusta	22/01/03	x	x		Pietarsaaren kaupungin ympäristötoimisto Bertil Hällis, Ann-Cristine Andersson
Kokkola	Keskusta	23/01/03	x	x		Kokkolan kaupunki, ympäristöpalvelut, Risto Koljonen
Seinäjäoki	Vapaudentie	24/01/03		x		Seinäjoen seudun terveysyhtymä, ympäristöosasto Jyri Saranpää
Valkeakoski	Pääterveysasema	28/01/03	x			Valkeakosken kaupunki, ympäristöpalvelut Jorma Kytölä
Tampere	Raatihuone	29/01 ja 22/5/03		x	x	Tampereen kaupunki, ympäristövalvonta Kari Nieminen, Ari Elsilä
Jyväskylä	Keskusta	30/01/03	x	x	x	Jyväskylän kaupunki, ympäristövirasto Timo Sahi, Pekka Kupari
Lahti	Vesku 11	31/01/03		x	x	Lahden kaupunki, Valvonta- ja ympäristökeskus Kaarina Kaasalainen, Johanna Saarola
JPP-Kalibrointi Ky	IL/Mit.lab.	29/04/03	x	x	x	JPP-Kalibrointi Ky, Juha Pulkkinen
YTV	Vallila	12/05/03	x	x	x	Pääkaupunkiseudun yhteistyövaliokunta (YTV), Ympäristötoimisto, Anssi Julkunen

## LIITE 2. VERTAILUMITTAUSTEN MITTAUSOHJE

Vertailumittaukseen voivat osallistua kaikki kunnat tai mittausverkot, jotka toimittavat tulokset Ilmatieteen laitoksen tietorekisteriin. Vertailumittaus suoritetaan pääsääntöisesti yhdessä kunkin mittausverkon asemista, mikäli se mitattavien komponenttien suhteen on mahdollista. Käytännössä vertailumittaus toteutetaan Ilmatieteen laitoksen henkilökunnan ja kunnan mittaajien yhteistyönä. Ilmatieteen laitoksen henkilökunta tuo mittausasemalle kaasunormaalit ja oman nollakaasunsa, joita syötetään analysaattoreihin laimentamatta. Tarpeen mukaan kaasunormaalit jätetään asemalle lämpiämään ennen varsinaista vertailumittausten suorittamista. Mittausverkko vastaa itse analysaattorien toiminnasta, vertailunäytteen näytelinjasta sekä tulosten keruusta ja niiden lähettämisestä Ilmatieteen laitokselle.

Vertailumittaus suoritetaan seuraavaa kaavaa noudattaen:

1. Analysaattorille syötetään ensin 15 minuuttia nollakaasua.
2. Sen jälkeen syötetään 30 minuuttia kaasustandardia.
3. Lopuksi analysaattorille syötetään vielä 15 minuuttia nollakaasua.

Käytettävien kaasunormaalien pitoisuuksien vaihteluvälit eri komponenteille ovat:

- Typpimonoksidi 200 - 250 ppb
- Rikkidioksidi 100 - 150 ppb
- Hiilimonoksidi 18 - 22 ppm

Lisäksi on huomattava, että

- Mitattavat kaasut syötetään analysaattoreille ilman etusuodattimia.
- Laitteessa mahdollisesti käytettävä offset otetaan huomioon tuloksissa.
- Kunnan mittaaja kirjaa ylös syötön aikaiset minuuttiarvot joko mittausverkon tulostenkeruujärjestelmästä tai suoraan analysaattorin näytöltä lomakkeelle. Ilmatieteen laitos toimittaa tulosten kirjaamisessa tarvittavat lomakkeet.
- Lomakkeet, joihin on merkitty mittaustulos (keskiarvo) ja mittaustulosten hajonta, lähetetään Ilmatieteen laitokselle jälkikäteen. Lisäksi esitetään arvio mittaustuloksen epävarmuudesta 95 %:n luotettavuustasolla.

### LIITE 3. JÄRJESTELMÄAUDITOINNIN TARKASTUSLOMAKE

Mittausasema:.....

Auditoinnin suorittaja:.....

Päivämäärä:.....

#### **1. Mittausasema**

a: Mittausaseman kuvaus: .....

.....

.....

.....

b: Mittausaseman lämmitys / ilmastointi / ilmanvaihto?: .....

.....

.....

c: Mittausaseman yleisvaikutelma:.....

.....

d: Muuta mainittavaa:.....

.....

.....

.....

#### **2. Mittausaseman henkilöstö**

a: Mittausaseman vastuuhenkilöt:.....

.....

b: Ovatko aseman vastuuhenkilöt saaneet koulutuksen mittalaitteiden käyttöön?:.....

c: Muuta mainittavaa:.....

.....

#### **3. Näytelinja**

a: Näytelinjan kuvaus:.....

.....

.....

b: Näytelinjan materiaali:.....

c: Näytelinjan pituus:.....

d: Virtaus näytelinjassa:.....

e: Muuta mainittavaa:.....

.....

.....

.....

**4. Analysaattori**

- a: Analysaattori:.....  
 b: Sarjanumero:.....  
 c: Analysaattorin ikä ja käyttöönottopäivä mittausasemalla?:.....  
 .....  
 d: Mittausmenetelmä:.....  
 e: Mittausalue:.....  
 f: Analoginen jännitealue:.....  
 g: Sarjaportti (RS 232):.....  
 h: Vastaako mitattu jännite analysaattorin näytön lukemaa?:.....  
 i: Ulkoinen / sisäinen pumppu?:.....  
 j: Muuta mainittavaa:.....  
 .....  
 .....  
 .....  
 .....

**5. Huollot ja kalibroinnit**

- a: Analysaattorin huoltoväli:.....  
 .....  
 b: Huollossa tehtävät toimenpiteet:.....  
 .....  
 c: Etusuodattimen vaihtoväli:.....  
 d: Nolla- ja span-tarkastukset:.....  
 .....  
 e: Span-tarkastuksen pitoisuus:.....  
 f: Edellisen kalibroinnin suorittaja / päivämäärä / kalibroinnissa käytetyt  
 laitteet:.....  
 .....  
 g: Kuinka usein analysaattori kalibroidaan:.....  
 .....  
 h: Kalibrointitodistusten säilytys: .....  
 .....  
 i: Muuta mainittavaa:.....  
 .....

**6. Nollakaasu**

- a: Nollakaasun tuottaminen:.....  
 .....  
 b: Nolla-suodatinmateriaalien vaihtovälit:.....  
 .....  
 .....  
 c: Muuta mainittavaa:.....  
 .....  
 .....

**7. Tiedonkeruu**

a: Tiedonkeruulaitteiston kuvaus:.....  
.....  
.....

b: Raakadatan korjaus: .....  
.....  
.....

c: Muuta mainittavaa:.....  
.....  
.....

**8. Dokumentointi**

a: Onko mittausasemalla mittauspäiväkirja?:.....  
.....

b: Onko mittausaseman analysaattoreilla laitepäiväkirjat?:.....  
.....

c: Ovatko mittaus- ja laitepäiväkirjat täytetty asiaankuuluvasti?:.....  
.....

d: Ovatko analysaattorien manuaalit asemalla?: .....  
.....

e: Muuta mainittavaa:.....  
.....  
.....

**Ilmansuojelun julkaisuja — Luftvårds publikationer — Publications on  
air quality**

1. Kukkonen, Jaakko, 1987. Modelling of discharges and atmospheric dispersion of toxic gases. 73 p.
2. Walden, Jari, Lättilä, Heikki, Hyppönen, Mauri, Plathan, Pekka and Virtanen, Timo, 1987. Intercalibration of sulphur dioxide monitors. 63 p.
3. Bremer, Pia, 1987. Meteorological aspects of wet deposition in Southern Finland. 46 p.
4. Kukkonen, Jaakko ja Savolainen, Anna Liisa, 1988. Vaarallisten aineiden leviämisen arviointi onnettomuustilanteissa. 112 s.
5. Lindfors, V. ja Joffre, S.M., 1989. Ilman kaasumaisten ja hiukkasmaisten epäpuhtauksien kulkeutuminen, muutunta ja depositio Itämeren alueella. 39 s.
6. Vesala, Timo, Kukkonen, Jaakko and Kulmala, Markku, 1989. A model for evaporation of freely falling droplets. 58 p.
7. Kulmala, Antti, Leinonen, Liisa ja Säynätkari, Tapani, 1990. Tausta-asemien ilmanlaatu Suomessa 1980-1986. 201 s.
8. Parviainen, Maija and Joffre, Sylvain M., 1991. Weekly variations of sulphur dioxide and aerosol sulphate concentrations at Finnish background stations. 43 p.
9. Riikonen, Kari, Kukkonen, Jaakko, Nikmo, Juha ja Savolainen, Anna Liisa, 1991. Helppokäyttöinen laskentaohjelmisto vaarallisten aineiden onnettomuuksien seurauksien arvioimiseksi. 40 s.
10. Heikkilä, Outi, 1991. Ilman epäpuhtauksien vaikutusten arvioiminen infrapunavalokuvauksen avulla. Menetelmätutkimus männyn neulasilla liikenneympäristössä. – IR-photography for conifer forest damage assessment. Method study in traffic environment. 76 p.
11. Valkonen, Esko, 1993. Malli typen oksidien muutunnalle katukuilussa. 57 s.
12. Ilvessalo, Pekko, 1992. Ilmanlaatuindeksit ja niiden soveltaminen Suomen kaupunkien ilmanlaadun seurantaan. 36 s.
13. Riikonen, Kari, Kukkonen, Jaakko, Nikmo, Juha and Savolainen, Anna Liisa, 1992. Laskentaohjelmisto kemikaalionnettomuuksien seurausten arvioimiseksi. 33 s.

14. Hongisto, Marke, 1993. A simulation model for the transport, transformation and deposition of oxidized nitrogen compounds in Finland. Technical description of the model. 51 p.
15. Bremer, Pia, 1993. Assessment of two methods to predict SO<sub>2</sub> concentrations in the Helsinki area. 42 p.
16. Laine, Elina, Jokinen, Juhani ja Meinander, Outi, 1993. Ilman epäpuhtauksien ilmeneminen Kaakkois-Suomen metsissä. 70 s.
17. Paatero, Jussi, Mattsson, Rolf and Hatakka Juha, 1994. Measurements of airborne radioactivity in Finland, 1983-1990, and applications to air quality studies. 106 p.
18. Pakkanen, T.A. et al., 1994. Nordic HNO<sub>3</sub>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> gas/particle intercomparison in Helsinki, 11-22 May, 1992. 125 p.
19. Kangas, Leena, Juntto, Sirkka, Laurila, Tuomas and Nordlund Göran, 1994. Comparison of EMEP model predictions and observations in Finland. 59 p.
20. Ruoho-Airola, Tuija ja Leinonen, Liisa, 1994. Ympäristön yhdennetty seuranta. Mittaustuloksia 1991 - 1992, laskeuman yhteenveto 1987 - 1992. 67 s.
21. Rantakrans, Erkki ja Savunen, Tarja, 1995. Hajuyhdisteiden leviämisen arviointi. 70 s.
22. Hyppönen, M. and Walden, J. A., 1996. A system for vertical profile measurements of sensible heat and chemical concentrations near the ground surface. 55 p.
23. Härkönen, Jari, Valkonen, Esko, Kukkonen, Jaakko, Rantakrans, Erkki, Lahtinen, Kimmo, Karppinen, Ari and Jalkanen, Liisa, 1996. A model for the dispersion of pollution from a road network. 34 p.
24. Ruoho-Airola, Tuija ja Leinonen, Liisa, 1996. Ympäristön yhdennetty seuranta. 83 s.
25. Valkonen, Esko, Härkönen, Jari, Kukkonen, Jaakko, Rantakrans, Erkki and Jalkanen, Liisa, 1996. Dispersion model computations of urban air pollution in Espoo, Finland. 57 p.
26. Paatero, Jussi and Hatakka, Juha, 1997. Measurements of long-lived radioactivity in the air and precipitation in Finland 1991-1994. 71 p.

27. Nikmo, Juha, Tuovinen, Juha-Pekka, Kukkonen, Jaakko and Valkama, Ilkka, 1997. A hybrid plume model for local-scale dispersion. 65 p.
28. Karppinen, Ari, Kukkonen, Jaakko, Nordlund, Göran, Rantakrans, Erkki and Valkama, Ilkka, 1998. A dispersion modelling system for urban air pollution. 58 p.
29. Riikonen, Kari, Nikmo, Juha, Kukkonen, Jaakko, 1999. The extension of a consequence analysis model to include liquid pool vaporisation. 22 p.
30. Paatero, Jussi and Hatakka, Juha, 2002. Observations of long-lived airborne and deposited radioactivity in Finland 1995-1997. 66 p.
31. Salmi, T., Määttä, A., Anttila, P., Ruoho-Airola, T., Amnell, T., 2002. Detecting trends of annual values of atmospheric pollutants by the Mann-Kendall test and Sen's slope estimates – the Excel template application MAKESENS. 35 p.
32. Riikonen, Kari, Nikmo, Juha, Kukkonen, Jaakko, 2002. The extension of a consequence analysis modelling system to allow for continuous vapour release, gas cloud explosion and plume rise. 40 p.
33. Anttila, Pia, Alaviippola, Birgitta, Salmi, Timo, 2003. Ilmanlaatu Suomessa – mitatut pitoisuudet suhteessa ohje- ja raja-arvoihin sekä vertailuja eurooppalaisiin pitoisuustasoihin. 101 s.
34. Ruoho-Airola, Tuija, Anttila, Pia, Tuovinen, Juha-Pekka, Salmi, Timo, 2003. Assessment report on the Finnish EMEP data 1980-2000. 21 p.
35. Walden, Jari, Talka, Markus, Pohjola, Veijo, Häkkinen Tommi, Lusa Kaisa, Sassi Minna-Kristiina, Laurila Sisko, 2004. Ulkoilman hiilimonoksidi-, rikkidioksidi- ja typpimonoksidimittausten kansallinen vertailumittaus ja kenttäauditointi 2002 - 2003. 49 s.