



ILMATIETEEN LAITOS
METEOROLOGISKA INSTITUTET
FINNISH METEOROLOGICAL INSTITUTE

TUTKIMUKSIA
UNDERSÖKNINGAR
STUDIES

2

Ulkoilman
CO-, SO₂-, NO-, H₂S- ja O₃
-mittausten kansallinen vertailumittaus
ja kenttäauditointi 2006

JARI WALDÉN
JARI BERGIUS
VEIJO POHJOLA
SISKO LAURILA
PIRJO KURONEN
ANTTI WEMBERG

Ilmatieteen laitos
Erik Palménin aukio 1, Helsinki
tel. (09) 19 291
www.fmi.fi

ISBN 978-951-697-674-0
ISSN 1796-1203
Yliopistopaino
Helsinki 2008

TUTKIMUKSIA
UNDERSÖKNINGAR
STUDIES

No. 2

504.064
504.064.2

**ULKOILMAN CO-, SO₂-, NO-, H₂S- JA O₃-MITTAUSTEN
KANSALLINEN VERTAILUMITTAUS JA KENTTÄ-
AUDITOINTI 2006**

Jari Waldén
Jari Bergius
Veijo Pohjola
Sisko Laurila
Pirjo Kuronen
Antti Wemberg

Ilmatieteen laitos
Meteorologiska Institutet
Finnish Meteorological Institute

Helsinki 2008

ISBN 978-951-697-674-0 (nid.)
ISBN 978-951-697-675-7 (pdf)
ISSN 1796-1203

Helsinki 2008



ILMATIETEEN LAITOS

Julkaisun sarja, numero ja raporttikoodi
Tutkimuksia-Undersökningar-Studies No. 2 STU-2

Julkaisija Ilmatieteen laitos, Erik Palménin aukio 1 Julkaisuaika 2008
PL 503, 00101 Helsinki

Tekijä(t) Projektin nimi
Jari Waldén, Jari Bergius, Veijo Pohjola, Sisko Laurila,
Pirjo Kuronen ja Antti Wemberg Toimeksiantaja

Nimeke

Ulkoilman CO₂-, SO₂-, NO-, H₂S- ja O₃ -mittausten kansallinen vertailumittaus ja kenttäauditointi 2006

Tiivistelmä

Toinen kaasumaisten yhdisteiden vertailumittauskampanja ja mittausasemien kenttäauditointi suoritettiin Suomen ilmanlaadun mittausverkoille vuoden 2006 aikana. Vertailumittauksessa kaasukomponentit olivat hiilimonoksidi (CO), rikkidioksidi (SO₂), typpimonoksidi (NO), rikkivety (H₂S) ja otsoni (O₃). Vertailupitoisuudet eri komponenteille koostuivat otsonia lukuun ottamatta kahdesta eri pitoisuudesta, joista toinen edusti alhaista pitoisuutta ja toinen korkeahkoa pitoisuutta. Otsonin osalta vertailupitoisuuksia oli kolme. Kenttäauditoinnissa pyrittiin selvittämään mittausverkon laatujärjestelmän laajuus ja toimivuus. Vertailumittauksiin osallistuivat kaikki ilmanlaadun seurantaan suorittavat mittausverkot, joita oli yhteensä 30. Näissä vertailumittauksissa suoritettiin yhteensä 144 mittausta 44:llä eri mittausasemalla. Tässä raportissa esitetään vertailumittausten ja kenttäauditoinnin tulokset sekä johtopäätökset.

Otsonin osalta kaikki 18 tulosta olivat hyväksyttävää. Hiilimonoksidituloksissa oli 13 hyväksyttävää tulosta ja typpimonoksidin osalta hyväksyttävää tuloksia oli 49. Molempien kaasukomponenttien tuloksissa oli myös yksi tulos, joka oli hyväksyttävän rajan ulkopuolella. Rikkidioksidituloksissa oli 29 hyväksyttävää tulosta ja viisi tulosta oli hyväksyttävän tuloksen ulkopuolella. Rikkivedyn osalta tuloksista 19 oli hyväksyttävää ja 9 tulosta oli hyväksyttävän tuloksen ulkopuolella. Kaikki tulokset (myös rikkivety) huomioiden hyväksyttävää tuloksia oli 89 %. Hiilimonoksidin, rikkidioksidin, typpimonoksidin ja otsonin osalta 94 % tuloksista oli hyväksyttävää. Tämä on huomattava parannus aikaisempaan vertailumittausten tulokseen nähden.

Kenttäauditoinnin tulokset olivat ylipäättään hyviä. Mittausverkot ovat laatineet ohjeita mittausaseman sijoittamisesta, mittausmenetelmistä, kouluttamisesta ja toimintojen dokumentoinnista. Laatujärjestelmistä 16 oli laajaa ja 12 suppeaa, jotka olivat myös dokumentoituja. Kahdella mittausverkolla ei ollut käytössä laatujärjestelmää. Menetelmät ja menettelytavat kuitenkin poikkeavat toisistaan eri mittausverkoissa, mutta myös eri asemilla. Pääosin tämä johtui siitä, että sijaintinsa puolesta tiettyihin mittausasemiin panostettiin enemmän kuin esimerkiksi taustamittausasemiin. Kaikissa verkoissa on toimivat tietojenkäsittelymenetelmät. Valtaosa analysaattorien peruskalibroinneista on ulkoistettu konsultille, jonka jäljitettävyyden kansalliseen vertailulaboratorioon on ylläpidetty säännöllisillä kalibroinneilla. Järjestelmä on hyväksyttävä ja toimiva, vaikkakin haavoittuvainen.

Julkaisijayksikkö

Ilmanlaatu

Luokitus (UDK): 504.064 ja 504.064.2
Asiasanat: Ilmanlaatu, vertailumittaukset, jäljitettävyyden, kenttäauditointi

ISSN ja avainnimeke

1796–1203 Tutkimuksia-Undersökningar-Studies

ISBN

978-951-697-674-0 (nid.)

978-951-697-675-7 (pdf)

Kieli: Suomi

Myynti Ilmatieteen laitos/Kirjasto Sivumäärä 71 Hinta
PL 503, 00101 Helsinki Lisätietoja



FINNISH METEOROLOGICAL INSTITUTE

Series title, number and report code of publication
Studies No. 2 STU-2

Published by Finnish Meteorological Institute,
Erik Palménin aukio 1, P.O. Box 503,
FIN-00101 Helsinki, Finland

Date 2008

Authors

Jari Waldén, Jari Bergius, Veijo Pohjola, Sisko Laurila,
Pirjo Kuronen and Antti Wemberg

Name of project

Commissioned by

Title:

Field comparison of CO, SO₂, NO, H₂S and O₃ ambient air measurements and field audit 2006

Abstract

The second field comparison campaign of gaseous compound measurements by the air quality networks in Finland was carried out during 2006. The gaseous components used in the comparison studies were carbon monoxide (CO), sulphur dioxide (SO₂), nitrogen monoxide (NO), hydrogen sulfide (H₂S) and ozone (O₃). Two reference concentrations, one representing a low concentration and the other a higher concentration than normal ambient air concentrations were used for carbon monoxide, sulphur dioxide, nitrogen monoxide, and hydrogen sulfide. For ozone three reference concentrations were used. The extent and functioning of the quality system of each measurement network was examined by a field audit. All Finnish air quality monitoring networks, a total of 30, participated in the comparison measurements. In total, 144 measurements were conducted at 44 different measurement stations. The results and conclusions of the comparison measurements and field audit are presented in this report.

According to the analysis of the results all the 18 results were acceptable for ozone. In case of carbon monoxide 13 out of 14 results were acceptable and for nitrogen monoxide 49 out of 50 were acceptable. For sulphur dioxide there were 29 acceptable results, and 5 results were outside of the acceptable limit. For hydrogen sulfide there were 19 acceptable results, and 9 results were outside of the acceptable limit. Altogether (also hydrogen sulfide), 89 % of the results were acceptable. For carbon monoxide, sulphur dioxide, nitrogen monoxide and ozone, 94 % of the results were acceptable. This is a significant improvement in comparison with the previous results of the first comparison measurements in 2003.

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, training of personnel and the documentation of the operations. All networks have functional data acquisition, transfer and processing methods. Most of the networks had a documented quality system. Some differences in the practises occur in different networks but also within a network. This is mainly due to the fact that at some of the stations more effort is put on quality control procedures than at other stations. Mainly this is based on the location of the stations. A major part of the basic calibrations of the analyzers is made by one consultant, whose traceability to the national reference laboratory is maintained with regular calibrations. The arrangement is acceptable and feasible but rather vulnerable.

Publisher unit Air Quality Research

Classification (UDK): 504.064, 504.064.2

Keywords: air quality, comparison study, traceability, field audit

ISSN and series title
ISSN 1796-1203 Studies

ISBN 978-951-697-674-0 (paper copy)
978-951-697-675-7 (pdf)

Language: Finnish

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

Pages 71 Price
Note

SISÄLLYSLUETTELO

ESIPUHE

1.	JOHDANTO	8
2.	MENETELMÄT JA TOTEUTUS	10
	2.1. Osallistujat	10
	2.2. Vertailumittauksissa käytetty laitteisto	12
	2.3. Vertailumittausten suoritus	14
	2.4. Vertailumittausaineiston käsittely.....	16
	2.5. Kenttäauditointi.....	18
3.	TULOKSET	19
	3.1. Vertailuarvot ja niiden epävarmuus	19
	3.2. Vertailumittausten tulokset	22
	3.3. Kenttäauditointitulokset	31
4.	YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET	39
5.	VIITTEET	43
	LIITE 1. VERTAILUMITTAUKSIIN OSALLISTUNEET MITTAUSVERKOT	47
	LIITE 2. VERTAILUMITTAUSTEN SUORITUS	50
	LIITE 3. JÄRJESTELMÄAUDITOINNIN TARKASTUSLOMAKE	51
	LIITE 4. VERTAILUARVOJEN STABIILISUUSSEURANTA.....	55
	LIITE 5. VERTAILUMITTAUSTEN TULOKSET.....	61
	LIITE 6. Z-ARVOJEN ANALYYSITULOKSET.....	71

ESIPUHE

Tämä on ilmanlaadun kansallisen vertailulaboratorion valmisteleva raportti, joka käsittelee toisen ilmanlaadun mittausverkoille suunnatun kaasumaisten yhdisteiden vertailumittauskampanjan tulokset. Vertailumittausten yhteydessä suoritettiin kenttäauditointi mittausasemien laatujärjestelmän ja sen toimivuuden selvittämiseksi. Myös auditoinnin tulokset julkaistaan tässä raportissa.

Kiitämme kaikkia vertailumittauksiin osallistuneita kuntia, teollisuusyrityksiä ja konsulttia hyvästä yhteistyöstä ja avusta mittausten suorittamisen yhteydessä sekä saadusta palautteesta. Raportin kirjoittamisvaiheessa saaduista kommentteista kiitämme ylitarkastaja Tarja Lahtista ja ympäristöneuvos Markku Hietämäkeä ympäristöministeriöstä.

Tekijät

1. JOHDANTO

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

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, Viallon et al., 2006). Ilmatieteen laitos on osallistunut aktiivisesti näihin kansainvälisiin vertailumittauksiin oman laatujärjestelmänsä toimivuuden osoittamiseksi.

Ensimmäinen kansallinen vertailumittaus suoritettiin 2002 – 2003 (Waldén et al., 2004). Vertailu tehtiin hiilimonoksidille, rikkidioksidille ja typpimonoksidille vain yhdellä vertailupitoisuudella komponenttia kohti. Tuloksissa havaittiin osin systemaattinen poikkeama, joskin kokonaisuutena tuloksia voitiin pitää varsin hyvinä. 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.

Tässä raportissa esitetään toisen 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 (SO₂), typpimonoksidi (NO), rikkivety (H₂S) ja otsoni (O₃). Vertailupitoisuuksia oli otsonin osalta kolme ja muiden kaasukomponenttien osalta kaksi. Tulosten analysointi suoritettiin samoja menetelmiä käyttäen kuin edellisessäkin vertailussa (Waldén et al, 2004).

Ilmanlaatuasetus määrittää mm. hiilimonoksidi-, rikkidioksidi- ja typpidioksidipitoisuuksille raja-arvot suurimmille sallituille ulkoilmapitoisuuksille (Vna 711/2001). Raja-arvojen lisäksi asetus määrittää suurimman sallitun mittausepävarmuuden, ± 15 % ilmaistuna 95 % todennäköisyytenä (ISO, 1995), joka raja-arvopitoisuudessa tulee alittua. Typpimonoksidin valintaan vertailtavaksi kaasuksi oli syynä se, että typen oksidien (NO_x) mittauksiin käytetty mittausmenetelmä perustuu typpimonoksidin analysointiin kemiluminesenssimenetelmän avulla (ISO, 1985). Typen oksideilla tarkoitetaan typpimonoksidin ja typpidioksidin summaa (NO_x = NO + NO₂). Typpidioksidin pitoisuus määritetään analysaattorissa konvertoimalla typpidioksidi typpimonoksidiksi. Otsonin osalta valtioneuvoston asetus (Vna 783/2003) määrittelee otsonille tavoitearvon, pitkän ajan tavoitteen sekä otsonipitoisuuksien tiedotus- ja varoituskynnyksen. Myös otsonimittauksille suurin sallittu mittausepävarmuus on 15 %. Rikkivedylle ei raja-arvoa ole asetettu, vaan voimassa on kansallinen ohjearvo haisevien rikkiyhdisteiden (Total reduced sulphur compounds, TRS) kokonaismäärälle (Vnp 480/1996).

Kenttäauditoinnin kohteena oli mittausasemien varustelu ja henkilöstö, mittaus- ja tiedonkeruumenetelmät sekä mittauksen laadunvarmistusmenettelyt ja dokumentointi. Kenttäauditoinnin tarkoituksena oli selvittää kunkin mittausverkon laatujärjestelmän taso ja toimivuus.

2. MENETELMÄT JA TOTEUTUS

2.1. Osallistujat

Vertailumittausten järjestäminen on yksi keskeisimmistä kansallisen vertailulaboratorion tehtävistä. Ilmoitus vertailumittausten järjestelystä lähetettiin edellisen vertailun tapaan kunnille, jossa heitä pyydettiin nimeämään vertailuun osallistuvat mittausasemat ja vertailtavat kaasumittaukset. Saatujen vastausten perusteella laadittiin liitteessä 1 esitetty lista vertailumittauksiin osallistuvista mittausverkoista, mittausasemista sekä vertailtavista komponenteista. Osallistuminen oli mahdollista joko yhden tai useamman kaasukomponentin osalta. Vertailumittauksiin osallistuivat kaikki mittausverkot, jotka toimittavat mittaustuloksensa Ilmatieteen laitoksen ilmanlaadun seurannan tietokantaan. Savonlinnan mittausasema, jossa suoritettiin kestoaltaan lyhytaikainen seurantamittaus, edusti Mikkelin mittausverkkoa. Liitteen 1 mittausverkoista käytetään virallista lyhennettä. Mittausverkon täydellinen nimi löytyy mittausaseman sijaintikunnan www-sivuilta.

Vertailumittauksiin osallistuville mittausverkoille lähetettiin mittausten suoritusohje, alustava aikataulu mittausten suorittamisesta kussakin paikassa, tulosten raportointilomake sekä kenttäauditoinnin kyselylomake. Ennen varsinaisten vertailumittausten suorittamista varmistettiin vertailun ajankohta mittausverkon vastuuhenkilöltä ja tehtiin tarvittavat muutokset. Kuvassa 1 on esitetty vertailumittausten mittausverkot. Vertailumittauskierrosten ajankohdat ja kohteet olivat seuraavat:

I kierros 8. - 10.5.2006: Äänekoski, Kajaani, Varkaus

II kierros 15. - 17.5.2006: Oulu, Raahe, Kokkola, Pietarsaari, Vaasa

III kierros 30.5. - 2.6.2006: Turku, Rauma, Pori, Harjavalta, Lohja

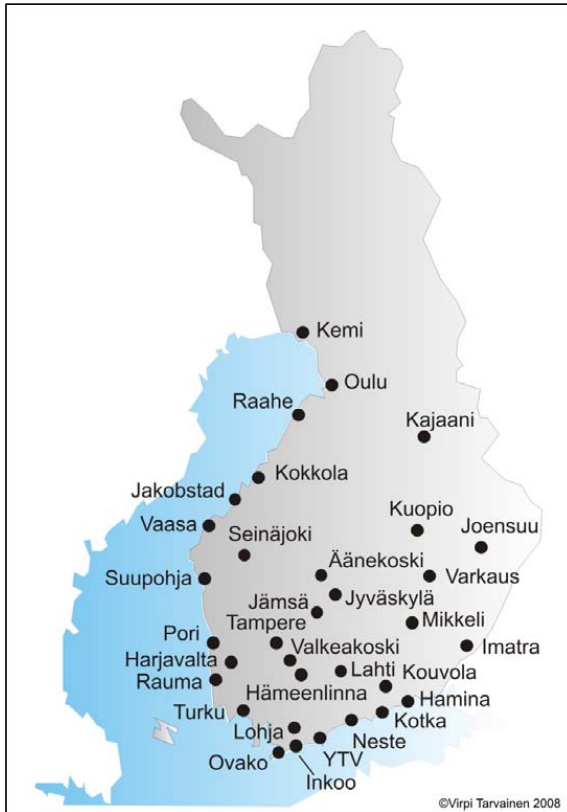
IV kierros 5. - 7.6.2006: Kaskinen, Seinäjoki, Jyväskylä, Tampere, Valkeakoski, Hämeenlinna

V kierros 12. - 16.6.2006: Imatra, Lappeenranta, Kouvola, Kuusankoski, Kotka, Neste

VI kierros 21.6.2006: YTV

VII kierros 27. - 29.6.2006: Lahti, Savonlinna, Kuopio, Joensuu.

Näiden lisäksi suoritettiin uusinta- tai tarkistusvertailuja YTV:n Vallilan asemalla 3.7.2006, Ilmatieteen laitoksen tausta-asemalla Ähtärissä 30.11.2006 ja 20.1.2007 sekä Äänekosken Hiskissä 29.11.2006. Ähtärin aseman NO_x-analysointilaitteen rikkoutumisen vuoksi lopullinen vertailu suoritettiin Ilmatieteen laitoksen kalibrointilaboratoriossa laitteen korjauksen jälkeen.



Kuva 1. Toisen kansallisen vertailumittauskampanjan mittausverkot.

2.2. Vertailumittauksissa käytetty laitteisto

Toinen kansallinen vertailumittauskampanja käsitti hiilimonoksidin (CO), rikkidioksidin (SO₂), typpimonoksidin (NO), rikkivedyn (H₂S) ja otsonin (O₃) mittaukset. Vertailumittauksia varten hankittiin kaupalliset kaasunormaalit otsonia lukuunottamatta. Kaasunormaalit laimennettiin halutuille pitoisuuksille erillisen laimentimen (Sonimix model 2029, LN-Industries, Switzerland) avulla. Kaasunormaalien pitoisuuksien laimennussuhde oli keskimäärin 1/1000.

Laimentimen toiminta perustui ns. kriittisten aukkojen läpäisemään kaasuvirtaukseen, mikä riippui kaasun ominaisuuksista, aukon koosta sekä kaasun paineesta ja lämpötilasta. Laimentimen toiminta testattiin laboratoriossa kaikilla eri muuttujien arvoilla riittävän stabiilisuuden takaamiseksi varsinaisissa vertailumittauksissa. Laimennuskaasuna sekä ns. nollakaasuna käytettiin synteettistä ilmaa, jonka puhtausluokitus oli 5.0 (AGA:n luokitus). Laboratoriomittausten perusteella asetettiin laimentimessa vertailtavan kaasunormaalin syöttöpaineeksi 3 bar ja laimennuskaasun syöttöpaineeksi 7,5 bar. Laimentimen sisälämpötila asetettiin 40 °C. Laimentimessa on kymmenen erikokoista kriittistä aukkoa, jotka voidaan asettaa toimintaan manuaalisesti joko yksinään tai ryhmässä. Laimennuskaasun virtaus kulki yhden kriittisen aukon läpi, jolloin laimennuskaasun määrä oli vakio kaikissa laimennuksissa. Laimentimen avulla tuotettiin jokaista kaasukomponenttia kohti kaksi eri vertailupitoisuutta kriittisten aukkojen avulla. Tuotetuista pitoisuuksista toinen vastasi alhaista pitoisuustasoa ja toinen selvästi korkeampaa pitoisuustasoa.

Otsonin tapauksessa vertailupitoisuus tuotettiin otsonilaitteiden kalibrointiin käytettävästä kalibraattorista (TEI 49CPS, Thermo Environment, USA). Kalibraattoria on käytetty useita vuosia kenttäkalibraattorina ja sen jäljitettävyyttä kansalliseen otsonin primaarinormaaliiin (Standard Reference Photometer, SRP#37) ylläpidetään säännöllisillä kalibroinneilla. Kalibraattorista tuotettiin kolmea eri pitoisuustasoa, joista kaksi alinta

vertailupitoisuutta on mittausverkkojen normaalilla mittausalueella ja korkein vertailupitoisuus on tätä aluetta korkeampi.

Vertailulaitteistojen käytössä oli kaksi poikkeamaa. Kemin vertailumittauksessa rikkidioksidin osalta käytettiin laboratorion kenttälaimenninta (Environnement VE3M), joka perustui permeaatiomenetelmään. Laitteiston toimintaa seurattiin laboratoriossa. Tavoitteena oli, että laimentimen toistettavuus oli samaa luokkaa kuin Sonimix 2029 -laitteiston. Ähtärin vertailumittausten osalta typpimonoksidin vertailupitoisuudet poikkesivat muista arvoista selvästi. Tämä johtui aseman luonteesta ilmanlaadun taustasemana, jossa typen oksidien analysaattorin mittausalue oli asetettu poikkeuksellisen alhaiselle alueelle. Ähtärin vertailumittauksissa käytettiin samaa laitteistoa kuin muissakin vertailuissa, mutta valittiin eri laimennusasteet alhaisille vertailupitoisuuksille.

Vertailuarvon määrittämisessä tarvittavien suureiden (ainemäärä, virtausnopeus, paine ja lämpötila) jäljitettävyyden siirtyä 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 tai otsonin osalta kansalliseen primaarinormaliin (Standard Reference Photometer, SRP). Näin vertailunormaalien pitoisuuksille saatiin aukoton ketju SI-yksikköön. Vertailunormaalien pitoisuuksille määritettiin myös laajennettu mittausepävarmuus koko jäljitettävyysetjun osalta.

Vertailupitoisuuksien stabiilisuutta ja toistettavuutta seurattiin määrittämällä vertailuarvot ennen vertailumittausten aloittamista, vertailumittausten aikana sekä niiden päätyttyä. Liitteessä 4 on esitetty määritettyjen vertailuarvojen vaihtelu.

Tässä raportissa tulokset esitetään käyttäen pitoisuuden yksikkönä joko $\mu\text{mol/mol}$ ($= 10^{-6}$ mooliosuutta = ppm) tai nmol/mol ($= 10^{-9}$ mooliosuutta = ppb). Vertailumittauksissa olleet kaasut muistuttavat ideaalikaasuja, jolloin mooliosuus ja tilavuusosuus ovat lähes samat. Mittausepävarmuutta käsitellään vertailuarvojen ja vertailumittaustulosten

yhteydessä. Raportissa noudatetaan ISO:n (ISO, 1995) terminologiaa, jossa standardiepävarmuudella (u_i) tarkoitetaan mittaustulokseen vaikuttavan yksittäisen virhelähteen (A- tai B-tyypin virhelähde) aiheuttamaa osuutta. Yhdistetty standardiepävarmuus (u_c) tarkoittaa yksittäisten standardiepävarmuuksien yhteisvaikutusta ($u_c = \sqrt{\sum_{i=1}^n (u_i^2)}$), missä summaus suoritetaan kaikkien yksittäisten standardiepävarmuuksien yli. Laajennettu epävarmuus (U) saadaan kertomalla yhdistetty mittausepävarmuus u_c kattavuuskertoimella $k = 2$. Tämä vastaa normaalijakaumalla (Gaussin jakaumalla) noin 95 %:n luotettavuusväliä eli ilmoitettujen mittausepävarmuusrajojen sisäpuolella on noin 95 % tuloksista. Tässä raportissa laajennettu epävarmuus ilmaistaan suhteellisenä arvona, U %.

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, kaasunormaalien ja näyteletkujen kytkemisellä laimennusjärjestelmään ja tutkittavaan analysaattoriin. Vertailumittauksissa vertailupitoisuus syötettiin tutkittavan analysaattorin näytevirtaukseen hiukkassuodattimien läpi. Mittausaseman ylläpidosta vastannut henkilöstö oli voinut suorittaa laitteen kalibroinnin sekä vaihtaa suodattimet uusiin ja suorittaa suodattimen kyllästämisen ennen vertailun suoritusta. Vertailulaboratorio huolehti tarvittavien liitosten tekemisestä ja liittimistä. Vertailumittauksissa letkut oli koodattu värikoodein eri kaasukomponenttien sekä tarkoituksen perusteella. Mittauksissa käytettiin aina samoja letkuja kaasunormaalien ja laimentimen välillä sekä laimentimen ja eri analysaattorien välillä.

Ennen käyttöönottoa laimentimen annettiin stabiloitua asetettuun lämpötilaan (40 °C). Laimentimen laimennuslinja huuhdeltiin laimennusilmalla ja kaasulinjat huuhdottiin ennen vertailun aloittamista vertailtavalla kaasukomponentilla. Tällä menettelyllä pyrittiin kyllästämään kaasulinjat sekä tuottamaan mahdollisimman tuore ja laimentumaton kaasu kriittisille aukoille. Sekä laimennusilman että vertailukaasun käyttöpaineet säädettiin asetettuihin arvoihin laimentimen sisäänmenossa. Lopuksi testattiin kytkennän ilmatiiviys. Näin pyrittiin laimentimen toiminta saattamaan samanlaiseksi kuin laboratoriossa.

Vertailumittauksessa näytemäärä oli valmiiksi säädetty laimentimesta ja se ohjattiin analysaattorin näytelinjaan. Näytelinjasta ylimääräinen virtaus ohjattiin ennen analysaattoria olevan kolmiteliittimen kautta poistoon, joka oli vallitsevassa ilmanpaineessa. Virtausmittauksella (rotametri) varmistuttiin, että näytelinjan virtaus oli vähintään 20 % suurempi kuin analysaattorin tarvitsema näytevirtaus. Tällöin voitiin varmistua siitä, että analysaattorin näytevirtaus oli vallitsevassa paineessa eikä vertailupitoisuus päässyt laimentumaan näytelinjassa.

Vertailumittauksessa syötettiin aluksi nollakaasua 15 min, sitten vertailukaasupitoisuudet 30 min/pitoisuus ja lopuksi vielä nollakaasua 15 min mittausverkon analysaattoriin. Otsonin osalta vertailupitoisuudet syötettiin niin, että ensin syötettiin toiseksi korkein pitoisuus, sitten korkein ja lopuksi alhaisin pitoisuus. Muiden kaasujen osalta vertailupitoisuudet syötettiin siten, että korkeampi pitoisuus syötettiin ensin ja sitten alhaisempi pitoisuus. Mittaustulokset tallennettiin mittausverkon omaan tiedonkeruujärjestelmään. 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 pääosin vuoden 2006 toukokuun ja kesäkuun välisenä aikana (ks. kpl 2.1). Olosuhteet olivat melko vaihtelevat ja oli tärkeää huolehtia, etteivät kosteus ja lämpötilan muutos aiheuttaisi ongelmia mittauksissa. Pääsääntöisesti vertailumittauksissa käytetty laitteisto pyrittiin toimittamaan mittausasemalle edellisenä päivänä, jotta laitteiden ja kaasunormaalien lämpötilat olisivat mittauksissa stabiloituneet mittausaseman sisälämpötilaan. Lisäksi näyteletkut, rotametrit ja paineenalennussäätimet olivat erillisissä Minigrip-pusseissa. Paineenalennussäätimet oli suljettu molemmista päistään. Näin pyrittiin estämään kosteuden pääsy ja kondensoituminen kaasulinjojen tai paineenalennussäätimien pintoihin.

2.4. Vertailumittausaineiston käsittely

Vertailumittaukseen osallistuneiden mittausverkkojen yhdyshenkilöt lähettivät tuloksensa annettujen ohjeiden mukaisesti. Vertailumittauksiin osallistuneet saivat tarkistaa alustavat tuloksensa ja esittää tarpeelliset kommentit ennen tulosten lopullista hyväksymistä.

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, SO₂, NO, H₂S ja O₃) ja C_j on kaasukomponentin vertailuarvo. Näistä tuloksista laskettiin kullekin kaasukomponentille tilastolliset tunnusluvut, jotka on esitetty ns. Boxplot-kuvana (kuva 3). Tuloksista lasketut tunnusluvut ovat prosenttipisteet 25 % ja 75 %, keskiarvo sekä mediaani, jotka on esitetty taulukossa 3. 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 GUIDE 43-1, 1997). Z-arvo voidaan laskea kullekin kaasukomponentille seuraavasti:

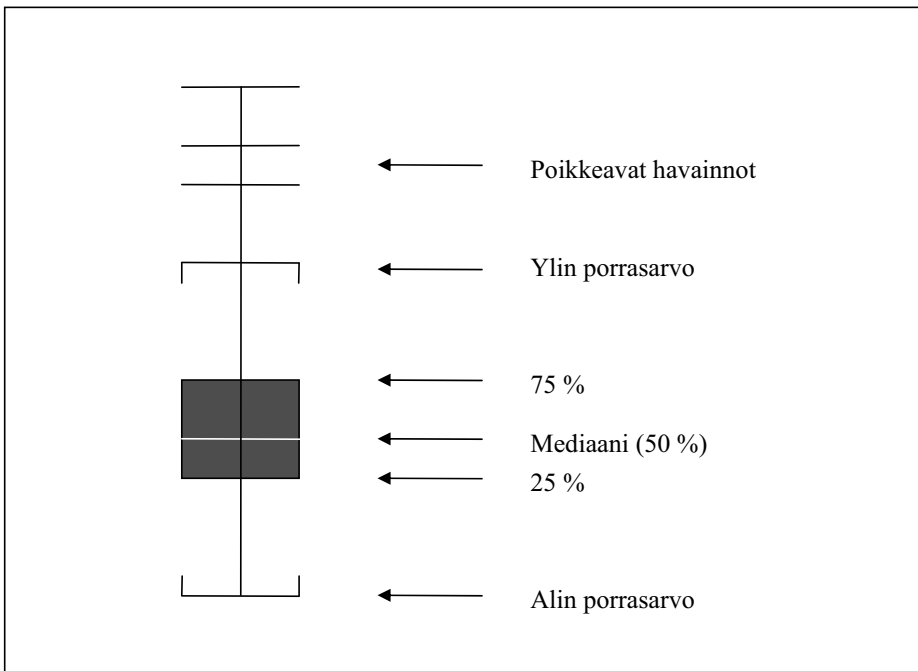
$$Z_{ij} = (X_{ij} - C_j)/s_j, \quad (2.2)$$

missä X_{ij} on yksittäisen mittausaseman tulos, alaindeksi j kuvaa kaasukomponenttia ja indeksi i mittausasemaa, C_j on vertailuarvo ja s_j on asetettu tavoitearvo. Vertailuarvo C_j voi olla osallistuneiden laboratorioiden keskiarvo, mediaani tai lukuarvo, jonka määrittäminen perustuu SI-yksikköön jäljitettyyn pitoisuusarvoon. Tässä tutkimuksessa vertailuarvot määritettiin ilmanlaadun kansallisessa vertailulaboratoriossa.

Z-arvo (kaava 2.2) tarjoaa yksinkertaisen keinon verrata vertailumittaustuloksia osallistuneiden laboratorioiden kesken. Z-arvo voi saada samat arvot riippumatta pitoisuudesta tai kaasukomponentista. Tulosten hyväksyttävyydelle on asetettu seuraavat hyväksymiskriteerit (ISO, 1997):

$ Z \leq 2$	hyväksyttävä tulos	
$2 < Z < 3$	arveluttava tulos	(2.3)
$ Z \geq 3$	hylättävä tulos	

Tavoitearvo s_j asetetaan tapauskohtaisesti. Kiinteää arvoa tavoitearvolle ei ole. Tässä vertailumittauksessa 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 portaan verran laatikon arvojen ulkopuolella. Yleensä porras on määritelty 1,5 x laatikon korkeus (= 75- ja 25-prosenttipistearvojen erotus). Portaan ulkopuolelle jäävät arvot ovat poikkeavia arvoja.

2.5. Kenttäauditointi

Vertailumittausten yhteydessä tehtiin mittausasemien ja -toiminnan auditointi. Kohteena oli 30 mittausverkkoa ja niissä yhteensä 44 asemaa. Asemat olivat tyypiltään joko teollisuusasemia, teollisuus/liikenneasemia, teollisuuden tausta-asemia, liikenneasemia, liikenne/teollisuusasemia, liikenne-kaupunkitausta –asemia, kaupunkitausta-asemia tai tausta-asemia.

Auditoinnin tarkoituksena oli selvittää mittaustoiminnan toteutus ja laadunvarmennustoimet kussakin mittausverkossa sekä saada selville mittausten laadunvarmennuksen taso Suomessa. Auditoinnissa selvitettäviä asioita olivat mm. mittaus- ja näytteenottotilat ja -olosuhteet, mittaajien pätevyys ja koulutus, asemilla olevat analysaattorit ja niiden kalibrointi ja huolto, tiedonkeruu ja käsittely, tietojen dokumentointi ja ohjeiden käyttö. Suoritettu auditointi oli luonteeltaan kvalitatiivinen ns. järjestelmäauditointi. Auditoidut asiat ja auditointikysymykset käyvät ilmi liitteestä 3.

3. TULOKSET

3.1. Vertailuarvot ja niiden epävarmuus

Vertailuarvojen määrittäminen ja tulosten laskeminen tehtiin Ilmatieteen laitoksen kalibrointilaboratoriossa noudattaen laboratorion laatujärjestelmää.

Vertailuarvojen määrittäminen ja käyttö vertailumittauksissa perustuu siihen, että

- Ilmatieteen laitoksen laboratorio on akkreditoitu kalibrointilaboratorio (FINAS; K043, www.mikes.fi), jonka kalibrointipitoisuus on jäljitetty SI-yksikköön tai kansalliseen otsonin primaarinormaliin (Standard Reference Photometer, SRP#37).
- Ilmatieteen laitos on solminut Mittatekniikan keskuksen kanssa sopimuksen jäljitettävien kalibrointipalvelujen ylläpitämisestä ilmanlaadun mittauksille (mittanormaalilaboratorio).

Taulukossa 1 on esitetty vertailuarvojen keskiarvot ja keskihajonnat stabiilisuusseurannan ajalta. Liitteen 4 kuvissa L4a-k on esitetty vertailuarvojen stabiilisuus kullekin kaasukomponentille.

Taulukko 1. Vertailuarvojen keskiarvot ja niiden standardipoikkeamat eri määrittämisistä.¹

Vertailuarvo	CO ($\mu\text{mol/mol}$)	SO ₂ (nmol/mol)	NO (nmol/mol)	H ₂ S (nmol/mol)	O ₃ (nmol/mol)
C1	4,6 ± 0,08	49,9 ± 0,25 80,4 ± 0,8 ²	237,9 ± 2,0 17,2 ± 0,4 ³	92,8 ± 1,6	49,6 ± 0,4
C2	15,4 ± 0,29	126,2 ± 1,1 120,0 ± 1,2 ²	589,0 ± 3,2 57,9 ± 0,6 ³	129,8 ± 2,4	69,6 ± 0,4
C3	–	–	–	–	119,7 ± 0,4

¹ Vertailuarvot ovat keskiarvoja ennen vertailumittausta ja sen jälkeen suoritetuista määrittämisistä.

² Kemin vertailumittaus.

³ Ähtärin vertailumittaus.

Vertailuarvojen laajennettu mittausepävarmuus määritettiin ISO:n ohjeen (ISO, 1995) mukaisesti. Epävarmuuslaskuissa huomioitua epävarmuuskomponentit (standardiepävarmuudet) sekä niistä laskettu yhdistetty mittausepävarmuus (u_c) ja suhteellinen laajennettu mittausepävarmuus (U %) on esitetty taulukossa 2. Vertailuarvojen epävarmuusbudjettiin on sisällytetty kalibrointilaboratorion käytettyjen kaasunormaalien ja laimentimen tuottamien pitoisuuksien epävarmuudet SI-yksikköön asti. Lisäksi budjettiin sisältyy vertailussa käytetyn laimentimen toistettavuudesta ja kaasunormaalien toistettavuudesta johtuvat epävarmuuskomponentit. Analysaattorin mittausominaisuuksista huomioitiin lineaarisuus, toistettavuus ja lyhyen ajan liukuma. Otsonin vertailuarvojen epävarmuusbudjetissa on huomioitu kalibrointilaboratorion otsonin primaarinormaalien (SRP#37) mittausepävarmuuskomponentit sekä vertailuun käytetyn otsonikalibraattorin mittausominaisuuksista johtuvat epävarmuuskomponentit.

Taulukko 2. Vertailumittauksissa käytettyjen vertailuarvojen epävarmuusbudjetit kullekin kaasulle.

Vertailuarvojen epävarmuusbudjetti	CO	SO ₂ ²	NO ³	H ₂ S	O ₃
Vertailuarvojen määrityksen standardiepävarmuus u_{ver} (%)	C1=2,1 C2=1,9	C1=2,0 C2=1,9	C1=1,9 C2=1,8	C1=2,2 C2=2,1	C1=1,2 C2=1,1 C3=1,0
Vertailuarvojen toistettavuus, u_{toist} (%)	C1=1,7 C2=1,9	C1=0,5 C2=0,9	C1=0,9 C2=0,6	C1=1,7 C2=1,8	C1=0,8 C2=0,6 C3=0,3
Yhdistetty standardiepävarmuus, u_c (%)	C1=2,7 C2=2,7	C1=2,2 C2=2,0	C1=2,0 C2=2,0	C1=2,8 C2=2,8	C1=1,4 C2=1,3 C3=1,3
Suhteellinen laajennettu mittausepävarmuus, U (%) ¹	C1=5 C2=5	C1=4 C2=4	C1=4 C2=4	C1=6 C2=6	C1=3 C2=3 C3=3

¹ Tulos on pyöristetty lähimpään kokonaislukuun.

² Kemin vertailumittauksissa käytetyn laitteiston, Environnement VE3M, mittausepävarmuus on sama kuin muiden vertailumittausten epävarmuus rikkidioksidin osalta.

³ Ähtärin vertailumittauksen suhteellinen laajennettu epävarmuus oli 17,2 nmol/mol vertailuarvolle 5 % ja 57,9 nmol/mol vertailuarvolle 4 %.

Suhteellinen laajennettu mittausepävarmuus on laskettu epävarmuuskomponenteista (standardiepävarmuuksista) seuraavan kaavan avulla:

$$U(\%) = k \cdot \sqrt{(u_{ver}(\%))^2 + (u_{toist}(\%))^2}, \quad (3.1)$$

missä epävarmuuskomponentit, u_{ver} , ja u_{stab} on esitetty taulukossa 2. Kattavuustekijälle on käytetty arvoa kaksi ($k = 2$). Vertailuarvo voidaan nyt esittää muodossa:

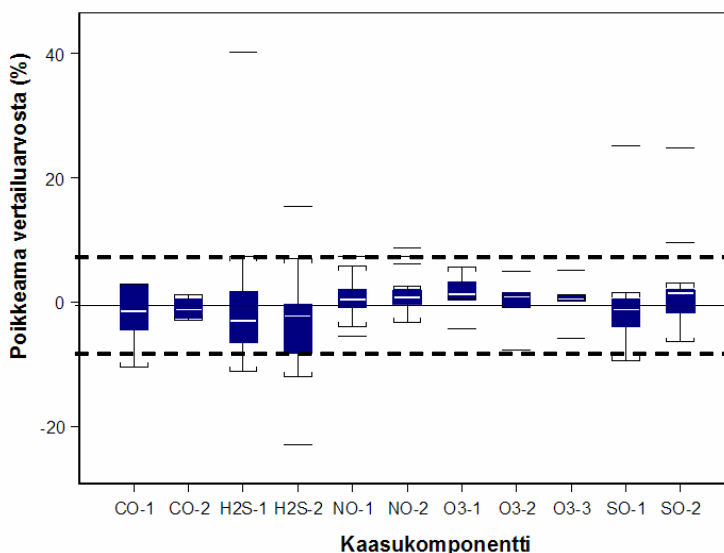
$$C_{ver,j} = C_j \pm U_j(\%), \quad (3.2)$$

missä $C_{ver,j}$ on vertailuarvon vaihteluväli, C_j määritetty vertailuarvo ja $U_j(\%)$ on suhteellinen laajennettu epävarmuus. Indeksij kuvaa vertailtavia kaasukomponentteja.

3.2. Vertailumittausten tulokset

Tässä kappaleessa esitetään vertailumittaukseen osallistuneiden mittausverkkojen tulokset käyttäen mittausaseman nimenä lyhyiden vuoksi aseman sijaintikunnan nimeä. Nesteen ja YTV:n osalta käytetään mittausverkon lyhennettä. Mittausasemien viralliset nimet käyvät ilmi liitteen 1 taulukosta. Siinä on myös esitetty vertailumittausten suoritus eri asemilla komponenteittain. Vertailumittausten alustavat tulokset kaikkien komponenttien osalta on esitetty keskiarvoina liitteen 5 taulukoissa L5.1 - L5.5.

Kuvassa 3 on esitetty Boxplot-kuvana (ks. kuva 2) mittausverkkojen tulokset suhteellisen poikkeamana vertailuarvosta kaikille kaasukomponenteille. Kuvaan on merkitty vertailumittausten tulokset sekä ilmanlaatuasetuksen mukainen mittausten standardiepävamuusraja (= 7,5 %). Taulukossa 3 on esitetty kuvan 3 mittaustulosten tunnusluvut.



Kuva 3. Boxplot-kuva vertailumittaustulosten suhteellisesta poikkeamasta (%) vertailuarvoon nähden. Kuvaan on merkitty katkoviivalla ilmanlaatuasetuksen mittausepävarmuuden arvosta puolet eli 7,5 %.

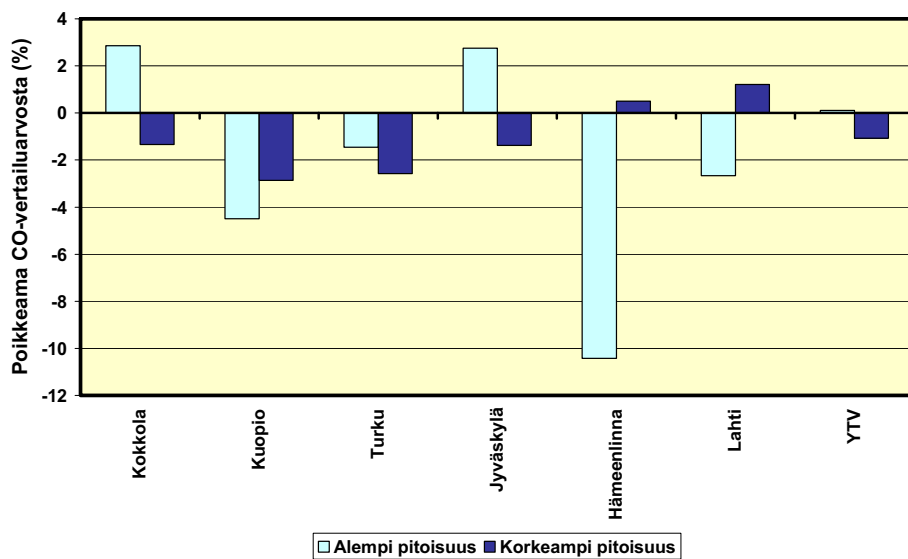
Taulukko 3: Kuvan 3 Box-plot kuvien tunnusluvut prosentteina (%).

Tunnusluku	CO-1	CO-2	NO-1	NO-2
Min	-10.4	-2.9	-5.6	-3.3
25%-piste	-3.6	-2.0	-0.9	-0.4
Keskiarvo	-1.9	-1.1	0.6	1.1
Mediaani	-1.5	-1.3	0.4	0.7
75%-piste	1.4	-0.3	1.9	1.9
Max	2.9	1.2	7.3	8.6
Lukumäärä	7	7	25	25
Keskihajonta	4.6	1.5	2.7	2.8
Pitoisuus	4.6	15.4	237.9	589.0

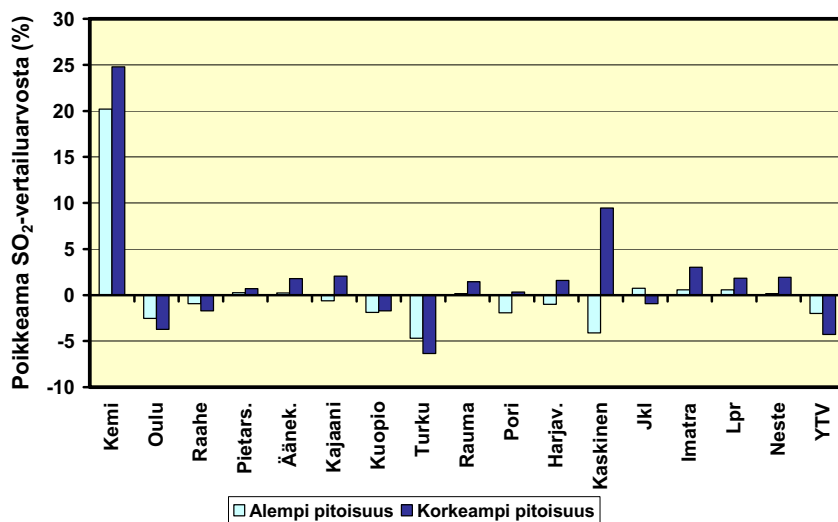
Tunnusluku	O₃-1	O₃-2	O₃-3
Min	-4.4	-7.8	-5.9
25%-piste	0.5	-0.5	0.2
Keskiarvo	1.2	-0.1	0.2
Mediaani	1.2	0.8	0.5
75%-piste	2.8	1.3	1.0
Max	5.6	4.9	5.1
Lukumäärä	6	6	6
Keskihajonta	3.3	4.2	3.5
Pitoisuus	49.6	69.6	119.7

Tunnusluku	SO₂-1	SO₂-2	H₂S-1	H₂S-2
Min	-9.4	-6.4	-11.1	-22.9
25%-piste	-3.9	-1.7	-6.6	-7.0
Keskiarvo	-0.5	1.8	-0.4	-2.8
Mediaani	-1.3	1.4	-3.0	-2.2
75%-piste	0.5	1.9	0.7	-0.4
Max	25.1	24.8	40.2	15.3
Lukumäärä	17	17	14	14
Keskihajonta	7.4	6.9	12.7	8.9
Pitoisuus	49.9	126.2	92.8	129.8

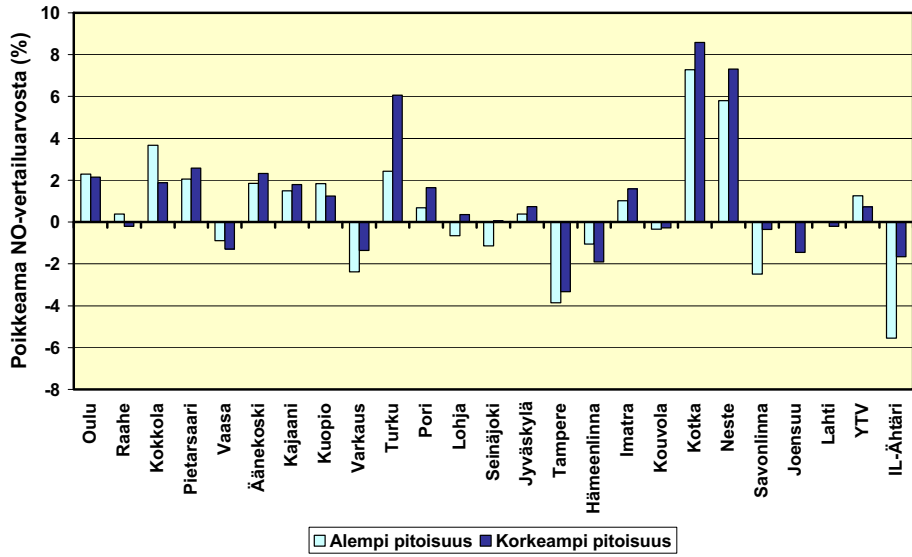
Kuvissa 4 – 8 on esitetty kunkin mittausaseman tulosten suhteelliset poikkeamat vertailuarvoista kaikille kaasukomponenteille.



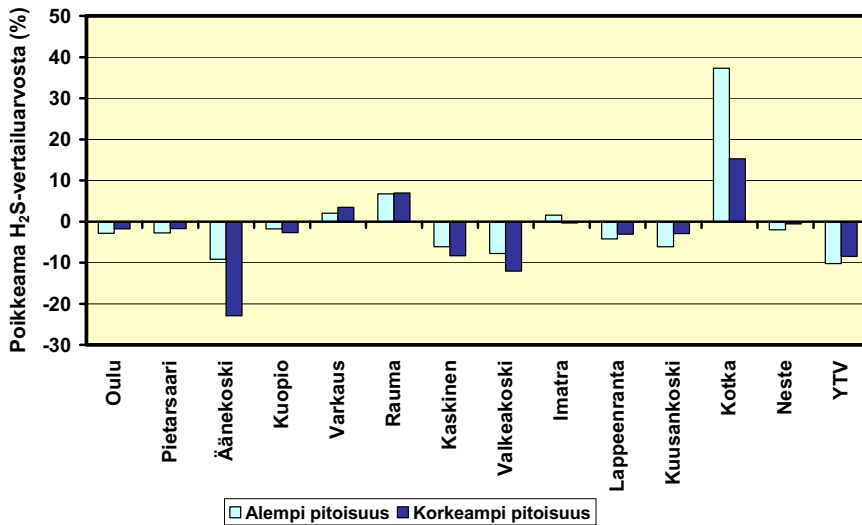
Kuva 4. Hiilimonoksidin vertailumittaustulosten suhteellinen poikkeama vertailuarvoista.



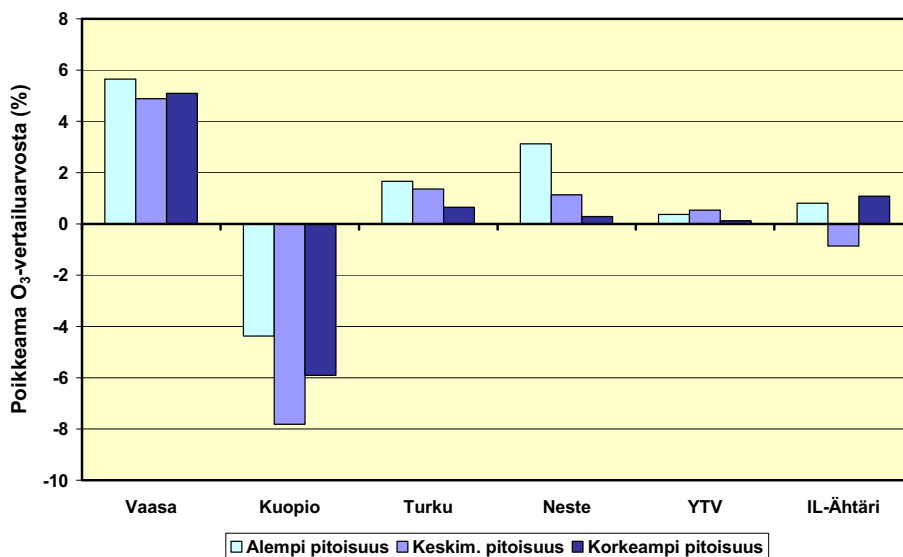
Kuva 5. Rikkidioksidin vertailumittaustulosten suhteellinen poikkeama vertailuarvoista.



Kuva 6. Typpimonoksidin vertailumittaustulosten suhteellinen poikkeama vertailuarvoista.



Kuva 7. Rikkidivedyn vertailumittaustulosten suhteellinen poikkeama vertailuarvoista.



Kuva 8. Otsonin vertailumittaustulosten suhteellinen poikkeama vertailuarvoista.

Kuvan 4 perusteella hiilimonoksidimittauksissa vain Hämeenlinnan mittaustuloksella on liian suuri poikkeama alemmasta vertailuarvosta. Sen sijaan mittaustulos korkeammassa CO-pitoisuudessa on varsin hyvin yhteensopiva vertailuarvon kanssa. Tämä viittaa siihen, että laitteen nollataso on hieman koholla.

Rikkidioksidin osalta (kuva 5) Kemin tulokset ovat vertailuarvoja selvästi korkeammat, mikä viittaa kalibroinnissa olevaan ongelmaan. Kaskisen mittaustuloksella korkeammassa pitoisuudessa on myös hieman liian suuri poikkeama vertailuarvosta.

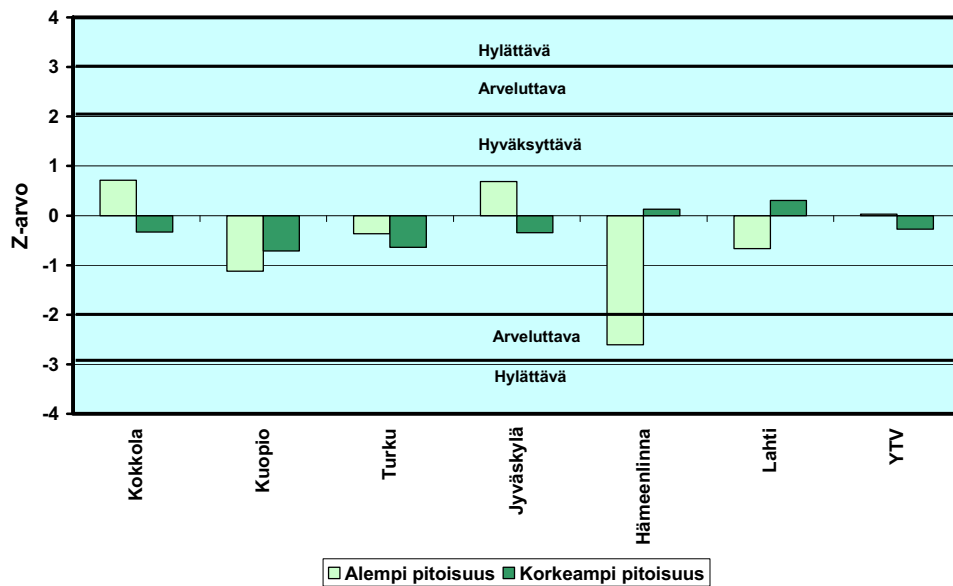
Typinmonoksidin osalta (kuva 6) vertailumittauksiin osallistui selvästi eniten mittausverkkoja. Tulokset ovat hyvät lukuunottamatta Kotkan mittaustulosta korkeammassa vertailupitoisuudessa.

Rikkivedyn tapauksessa mittausten laatuvaatimuksia ei ole asetettu. Mittaus tapahtuu erillisen konvertteriuunin ja rikkidioksidianalysaattorin avulla. Konvertteri muuttaa

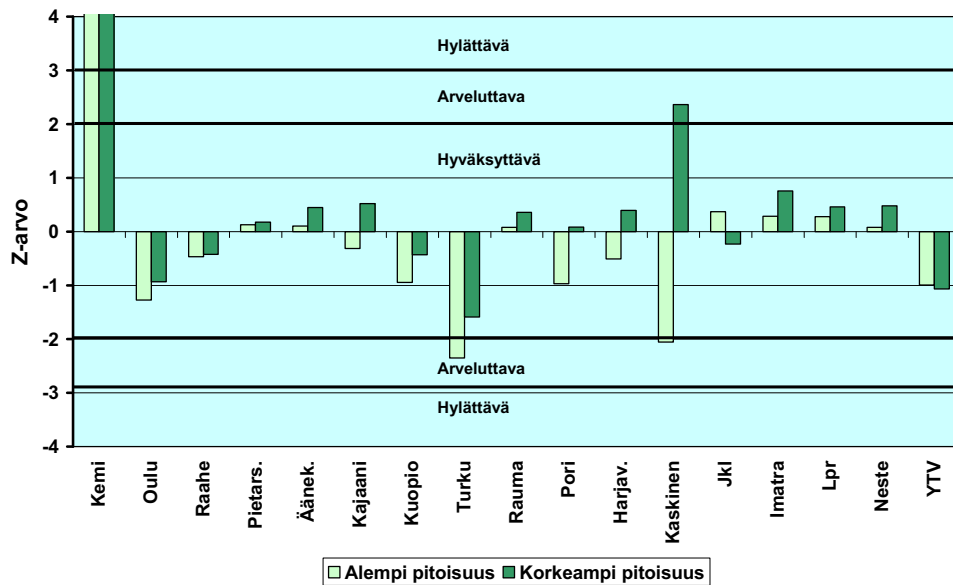
rikkivedyn rikkidioksidiksi. Konverttereissa on eroja konvertteriuunin lämpötilan asetusarvon osalta, mikä vaihteli välillä 650 – 850 °C. Rakenteeltaan konvertteriuuni on lasiputki, joka hehkulangan avulla kuumennetaan asetusarvoon. Rikkivety ja muut pelkistyneet rikkiyhdisteet muuttuvat rikkidioksidiksi uunin lämpötilassa. Tarkkaa selvitystä uunin lämpötilan vaikutuksesta hapettumisreaktiossa ei ole tehty. Uunien valmistajat määrittävät asetusarvot uunin lämpötilalle ja niitä mittajat noudattavat. Rikkivedyn osalta kuvassa 7 havaitaan, että Kotkan mittausasemalla rikkivedyn mittaustulokset kummassakin pitoisuudessa olivat vertailuarvoa selvästi korkeammat, mikä johtuu joko erittäin alhaisesta kalibrointitasosta tai väärin määritetystä uunin konvertointiasteesta. Äänekosken tulos korkeammassa pitoisuudessa oli puolestaan vertailuarvoa huomattavasti pienempi. Valkeakosken tuloksissa korkeampi pitoisuus poikkesi vertailuarvosta selvästi ja YTV:n tuloksissa vastaavasti alhaisempi tulos poikkesi vertailuarvosta. Myös Kaskisen korkeampi pitoisuus poikkesi hieman vertailuarvosta.

Otsonimittaukset (kuva 8) ovat onnistuneet hyvin eivätkä poikkeamat vertailuarvoista ole merkittäviä.

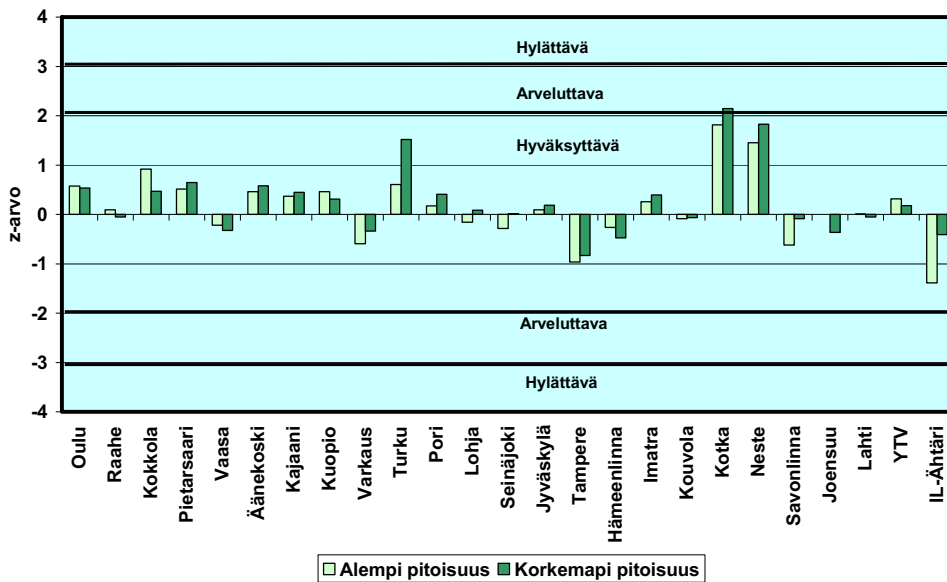
Kuvissa 9 – 13 on esitetty mittausverkkojen Z-arvotestin tulokset kullekin kaasukomponentille kaikissa vertailupitoisuuksissa. Z-arvot on laskettu kaavan 2.2 avulla. Tällöin kaikille mittaustuloksille saadaan tulkinta hyväksyttävä - arveluttava - hylättävä. Hyväksymiskriteerit on esitetty kaavassa 2.3.



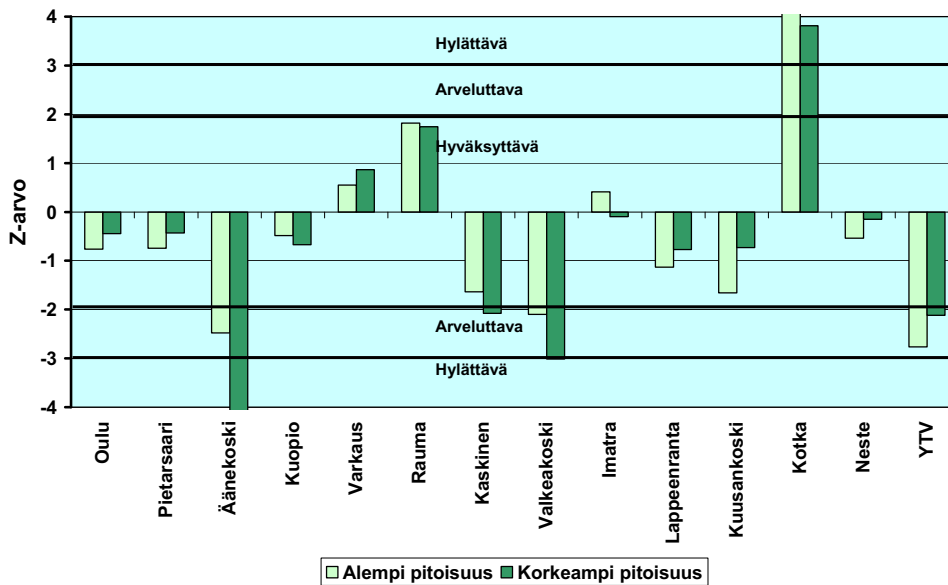
Kuva 9. Z-arvot hiilimonoksidivertailussa.



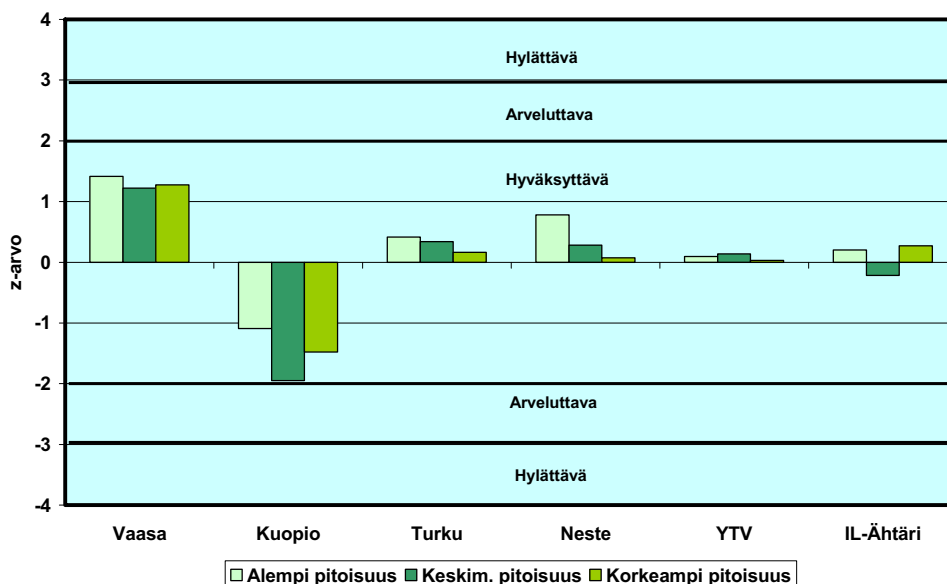
Kuva 10. Z-arvot rikkidioksidivertailussa.



Kuva 11. Z-arvot typpimonoksidivertailussa.



Kuva 12. Z-arvot rikkivetyvertailussa.



Kuva 13. Z-arvot otsonivertailussa.

Hiilimonoksidin osalta vertailumittauksia tehtiin seitsemällä asemalla yhteensä 14 mittausta. Kuvasta 9 voidaan havaita, että Hämeenlinnan osalta alemman vertailupitoisuuden mittaustulos ylittää hyväksymisrajan. Kaikki muut tulokset ovat hyväksyttävän rajan sisällä.

Rikkidioksidin osalta, kuva 10, mittausasemia oli 17 ja vertailumittauksia yhteensä 34. Kemin ja Kaskisen molemmat vertailumittaustulokset sekä Turun mittaustulos alemmassa pitoisuudessa ovat hyväksymisrajan ulkopuolella. Kemin vertailumittauksessa vertailupitoisuudet tuotettiin permeaatiomenetelmään perustuvalla laimentimella ja ne poikkesivat muiden mittausverkkojen pitoisuuksista (ks. liite 4 ja liite 5, taulukot L5.2a ja L5.2b). Poikkeavalla menetelmällä ei kuitenkaan ole vaikutusta itse tulokseen, mikä johtuu pelkästään aseman analysaattorin toiminnasta.

Kuvassa 11 on esitetty Z-arvot typpimonoksidin osalta, jossa vertailumittauksia tehtiin 25 asemalla yhteensä 50. Vain Kotkan mittaustulos korkeammassa vertailupitoisuudessa oli juuri hyväksyttävän alueen ulkopuolella. Ähtärin mittauksissa vertailupitoisuudet olivat selvästi muita alhaisempia, johtuen aseman luonteesta ilmanlaadun tausta-asemana.

Rikkivedyn osalta vertailumittauksia tehtiin 14 asemalla yhteensä 30. Z-arvotulokset on esitetty kuvassa 12. Äänekosken asemalla vertailumittaus uusittiin aseman analysaattorin toimintahäiriön vuoksi. Yhdeksän vertailutulosta oli hyväksymisrajan ulkopuolella. Äänekosken, Valkeakosken, Kotkan ja YTV:n tulokset olivat hyväksyttävän rajan ulkopuolella molemmissa pitoisuuksissa, kun taas Kaskisen tulos oli hyväksyttävän rajan ulkopuolella korkeammassa pitoisuudessa. On muistettava, että rikkivedylle on asetettu vain kansallinen ohjearvo eikä laatuvaatimuksia.

Otsonin osalta mittausasemia oli 6, joissa suoritettiin 21 vertailumittausta. Z-arvotulokset on esitetty kuvassa 13. YTV:n asemalla mittaukset uusittiin aseman ilmanvaihdon ongelman vuoksi. Kaikki mittaustulokset olivat hyväksyttävällä alueella.

Liitteeseen 6 on koottu taulukko Z-arvojen analyysillä saaduista tuloksista.

3.3. Kenttäauditointitulokset

Kenttäauditointi suoritettiin liitteen 3 mukaisen kyselylomakkeen avulla. Taulukossa 4 on esitetty osittainen yhteenveto auditoinnin tuloksista. Taulukkoon on koottu tiedot mittausasemien kalibroinneista, mittaustoimintaan liittyvistä dokumentoinneista ja laatujärjestelmästä.

Kalibroitien osalta taulukossa tarkastellaan kalibroitien lukumäärää ja jäljitettävyyttä. Pääosa mittausverkoista on ulkoistanut kalibroitien suorittamisen konsulteille, joiden

vastuulle jää myös kalibrointien jäljitettävyydestä ja sen osoittamisesta huolehtiminen. Vain Kemin mittausasemalla ei ollut dokumenttia (kalibrointitodistusta) kalibrointien jäljitettävyydestä SI-yksikköön. Muutoin kaikissa muissa ulkopuolisen kalibroijan antamissa dokumenteissa oli kopio kalibrointitodistuksesta, josta oli todettavissa kalibrointien jäljitettävyyden kansalliseen vertailulaboratorioon, joka puolestaan ylläpitää kalibrointiensa jäljitettävyyttä SI-yksikköön. Ulkopuolisen kalibroijan vuosittain suorittamien kalibrointien lukumäärä vaihteli asemittain 1:stä 4:ään. Useilla näistä mittausasemista suoritettiin lisäksi oma kalibrointi 3 – 12 kertaa vuodessa. Asemilla, joilla itse vastattiin kalibrointien suorittamisesta, tehtiin kalibrointeja 1 – 12 kertaa vuodessa. Näistä Oulun, Imatran, Lappeenrannan ja Nesteen oma mittausjärjestelmä kalibroidiin ulkopuolisen kalibroijan tekemää kalibrointia vastaan. Tällöin jäljitettävyyden siirtyi myös asemalla tehtyyn kalibrointiin. YTV:n ja IL:n osalta oma kalibrointi on suoraan jäljitetty kansalliseen vertailulaboratorioon.

Dokumentoinnin osalta asemakuvaus oli tehty kaikkien muiden asemien osalta paitsi Savonlinnasta. Asema, joka sijaitsi pääkadun vieressä ollen selvästi liikenneasema, toimi tilapäisenä mittauspisteinä (kesto vain yksi vuosi). Asema- ja laitevihkot olivat käytössä kaikissa muissa paitsi Joensuun asemalla. Hämeenlinnan ja Kemin asemilla oli käytössä yhdistetty asema- ja laitevihko. Vihkoja säilytettiin joko mittausasemalla tai toimistossa. Analysaattorien toimintakyvyn tarkistuksia tehtiin kaikilla muilla asemilla paitsi Joensuussa. Kemissä toimintakyvyn tarkistus tehtiin huollon yhteydessä ja siitä oli selkeä dokumentti. Laitemanuaalit olivat olemassa kaikista laitteista ja niitä säilytettiin vaihtelevan käytännön mukaisesti joko asemalla tai toimistossa.

Laatujärjestelmässä oli poikkeavuuksia sen kattavuuden, käytön ja auditointien suhteen. Tarkkaa kuvaa laatujärjestelmästä oli vaikea saada lyhyen haastattelukyselyn perusteella. Nesteen laatujärjestelmä oli ainoa, jolla oli akkreditointi. Suurella osalla mittajista oli käytössä Imatran mittausverkon laatima laatujärjestelmä. Sitä käytettiin joko sellaisenaan tai muokattuna omaan mittausjärjestelmään. Jälkimmäinen tilanne on siitä hyvä, että asiat on silloin käyty läpi riittävän tarkasti. Länsi-Suomen ympäristökeskuksen alueella on valmisteltu yhteinen laatujärjestelmä, joka oli käytössä Kokkolassa, Vaasassa,

Seinäjoella, Kaskisissa ja Pietarsaassa. Järjestelmää ollaan kehittämässä ja kunnat käyttävät sitä eri laajuudessa. Ainoastaan Joensuussa laatujärjestelmä oli selvästi vaatimaton eikä sitä ollut dokumentoitu. Auditointeja oli tehty joissakin kunnissa, mutta laajempi yhteistyö tässä suhteessa olisi toivottavaa.

Taulukko 4. Kenttäauditoinnin perusteella koottuja tietoja kalibroinnista, dokumentoinnista ja laatujärjestelmästä.

Mittausverkko (lyhenne)	Asemat	Kalibroinnit O: n/v = oma kalibrointi/vuosi, U: n/v = ulkoistettu/vuosi, SI-jäljitettyyys	Dokumentointi a = asemalla, t =toimistolla					Laatujärjestelmän luonne: suppea/laaja, dokumentoitu, standardin mukainen, akkreditoitu. Auditointi
			Asema- kuvaus	Asema- vihko	Laite- vihko	Toiminta- kyvyn tarkistus	Laite- manuaali	
Äänekoski	- Äänekoski Hiski	U: 4/v, SI-jälj	Tehty	Kyllä	Kyllä	Tehdään	a (osa) t (osa)	Laaja, dokumentoitu. Oma laatujärjestelmä vuodesta 2002, ei standardin mukainen, on laatukäsikirja. Ei auditointia.
Kajaani	- Kajaanin keskusta 2	U: 4/v, SI-jälj	Tehty	Kyllä	Kyllä	Tehdään	a ja t	Suppea, dokumentoitu. Imatran laatukäsikirja hankittu, jäänyt hyödyntämättä. Ei auditointia.
Varkaus	- Pääterveysasema	U: 4/v, SI-jälj	Tehty	Kyllä	Kyllä	Tehdään	a	Suppea, dokumentoitu. Imatran laatukäsikirja hankittu, mutta ei täysin jalkautettu omaan toimintaan. Ei auditointia.
Oulu	- Nokela Pyykösjärvi	O: 6/v, monipiste 3/v, SI-jälj vertailun avulla U: 2/v, SI-jälj	Tehty	Kyllä	Kyllä	Tehdään	a	Suppea, dokumentoitu laatujärjestelmä, Imatran laatukäsikirja. Auditointi: Raaha.
Kemi	- Paattio	O: 1-2/v, ei SI-jälj	Tehty	Kyllä (asema- vihko)	Kyllä	Huollon yhtey- dessä	a	Ei laatukäsikirjaa, joitakin ohjeita. Ei auditointia.
Raaha	- Raahen keskusta 2 - Varikko	U: 2/v, SI-jälj	Tehty	Kyllä	Kyllä	Tehdään	a (osa) t (osa)	Laaja, dokumentoitu. Sisällytetty Raahen seudun terveydenhuollon kuntayhtymän laatujärjestelmään. Auditointi: Oulu.

Kokkola	- Keskusta Pitkänsillankatu - Rautatienkatu	U: 4/v, SI-jäij	Tehty	Kyllä	Kyllä	Ei tehdä	a ja t	Laaja, dokumentoitu. Länsi-Suomen ympäristökeskuksen alueen laatujärjestelmä. Ei standardin mukainen. Laatukäsikirja on. Auditointi: alueellinen yhteistyö (Vaasa).
Pietarsaari	- Bottenviksvägen	U: 4/v, SI-jäij	Tehty	Kyllä	Kyllä	Tehdään	a	Laaja, dokumentoitu. Länsi-Suomen ympäristökeskuksen alueen laatujärjestelmä. Ei standardin mukainen.. Ei standardin mukainen. Laatukäsikirja on
Vaasa	- Vaasan keskusta - Vaasa vesitorni	U: 4/v, SI-jäij	Tehty	Kyllä	Kyllä	Tehdään	t	Laaja, dokumentoitu. . Länsi-Suomen ympäristökeskuksen alueen laatujärjestelmä. Ei standardin mukainen. Laatukäsikirja on. Ei auditointia. Alueellinen auditointi aloitetaan lähikaupunkien kanssa.
Turku	- Ruissalo - Saaronniemi - siirrettävä/jät- teenpolttolaitos - Turun - kauppatori	O: 6/v U: 1/v, SI-jäij	Tehty	Kyllä	Kyllä	Tehdään	t	Laaja, dokumentoitu. Imatran laatujärjestelmä, muokattu ohjeita omiin tarkoituksiin. Laatujärjestelmän teko jatkuu. Ei auditointia. Aikaisempina vuosina tehty kaksi ulkoista auditointia (Pori ja Fortum).
Rauma	- Simisaari	U: 4/v, SI-jäij	Tehty	Kyllä	Kyllä	Tehdään	a	IL:n kalibrointilaboratorion laatujärjestelmää noudatetaan. Ei laatukäsikirjaa. Ei auditointia.
Pori	- Itätulli 3	U: 4/v, SI-jäij	Tehty	Kyllä	Kyllä	Tehdään	a	Laaja, dokumentoitu. Imatran laatukäsikirja. Ei räätälöity erityisesti omaan käyttöön. Ei auditointia. Kerran aikaisemmin ristiinauditointi Turun kanssa.
Harjavalta	- Pirkkalan työkeskus	U: 4/v, SI-jäij	Tehty	Kyllä	Kyllä	Tehdään	a	Suppea, dokumentoituja mittausohjeita. Ei laatukäsikirjaa. Mittaustoininnan ylläpito ABB:lle. Yhteisiä palaveria. Ei auditointia.
Lohja	- Nahkurintori	U: 4/v, SI-jäij	Tehty	Kyllä	Kyllä	Tehdään	a	IL:n kalibrointilaboratorion laatujärjestelmää noudatetaan. Ei omaa laatukäsikirjaa. Ei auditointia.

Suupohja	-	Kaskinen	U: 4/v, SI-jäij	Tehty	Kyllä	Kyllä	Tehdään	t (kulkevat mukana)	Laaja, dokumentoitu. Länsi-Suomen ympäristökeskuksen alueen laatujärjestelmä. Ei standardin mukainen. Laatukäsikirja on. Ei auditointia. Aloitetaan ristiinauditoinnit alueen kuntien kesken.
Seinäjoki	-	Vapaudentie	U: 4/v, SI-jäij	Tehty	Kyllä (kulkee mukana)	Kyllä (kulkee mukana)	Tehdään	a	Laaja, dokumentoitu. Länsi-Suomen ympäristökeskuksen alueen laatujärjestelmä. Ei standardin mukainen. Laatukäsikirja on. Ei auditointia. Aloitetaan ristiinauditoinnit alueen kuntien kesken.
Jyväskylä	-	Lyseo 2	O: 12/v (1-piste) U: 4/v, SI-jäij	Tehty	Kyllä	Kyllä	Tehdään	a	Suppea, dokumentoitu. Imatran laatukäsikirja, ei varsinaisesti sovellettu omaan käyttöön. Ei auditointia.
Tampere	-	Pirkankatu	O: 4-6/v (1-piste) U: 1/v, SI-jäij	Tehty	Ei	Kyllä	Tehdään	a	Suppea, dokumentoitu. Imatran laatukäsikirja. Ei auditointia.
Valkeakoski	-	Sorrila	U: 4/v, SI-jäij	Tehty	Kyllä	Kyllä	Tehdään	a	Suppea, dokumentoitu. Imatran laatujärjestelmä. Ei auditointia.
Hämeenlinna	-	Kaivokatu	U: 4/v, SI-jäij	Tehty	Ei	Kyllä	Tehdään	a	Suppea, dokumentoitu. Ei laatukäsikirjaa. Ei auditointia.
Imatra	- - -	Rautionkylä Lappeenrannan keskusta 2 Kouvolan keskusta	O: 4/v (1-piste) SI-jäij U: 1/v, SI-jäij	Tehty	Kyllä	Kyllä	Tehdään	a	Laaja, omakehitteinen Imatran laatujärjestelmä, akkreditoitistandardia 17025 soveltaen. Ei auditointia.
Kouvola	-	Kuusankoski Urheilukentäntie	U: 4/v, SI-jäij	Tehty	Kyllä	Kyllä	Tehdään	t	Laaja, dokumentoitu. Imatran mallin pohjalte tehty oma laatujärjestelmä. Ei standardin mukainen suoranaisesti. Ei auditointia.
Kotka	-	Rauhala	O: 12/v (1-piste) U: 1/v, SI-jäij	Tehty	Kyllä	Kyllä	Tehdään	a	Suppea. Imatran laatujärjestelmä, muokattu omaan käyttöön. Ei auditointia. Aikaisemmin tehty ristiintarkistuksia Kouvolan kanssa.
Neste	- -	Mustijoki Riemari	O: 10/v (monipiste) SI-jäij U: 2/v, SI-jäij	Tehty	Kyllä	Kyllä	Tehdään	a	Laaja, dokumentoitu. Akkreditoitu standardin 17025 mukaan. Tehdään auditointeja.

YTV	- Vallila 1 - Kallio 2 - Leppävaara 3 - Ammässuo	O: 6/v (1-piste TRS, SO ₂ , CO), 12/v (1-piste O ₃ , NOx), 1/v (monipiste) SI-jälij.	Tehty	Kyllä (sähköiset)	Kyllä (sähköiset)	Tehdään	t	Laaja, dokumentoitu, ei standardin mukainen. Tehdään uutta laatujärjestelmää standardin I7025 mukaisesti. Ei auditointia. Aloitetaan uuden laatujärjestelmän valmistuttua.
Lahti	- Vesku 11	U: 6/v, SI-jälij, O ₃ 1-2/v, SI-jälij	Tehty	Kyllä	Kyllä	Tehdään	a	Suppea. Imatran laatukäsikirja. Ei auditointia.
Mikkeli	- Savonlinna Olavinkatu	U: 8/v SI-jälij	Ei tehty (ei-jatkuva mittaus)	Kyllä	Kyllä	Tehdään	a ja t	Suppea, dokumentoitu. Imatran mallin mukainen. Laatukäsikirja on. Ei auditointeja.
Kuopio	- Kuopion keskusta 2 - Maaherrankatu - Sorsasalo	U: 4/v, SI-jälij	Tehty	Kyllä	Kyllä	Tehdään	a	Laaja, dokumentoitu. Imatran mallin laatujärjestelmä, laatukäsikirja osittain käytössä. Ei auditointia.
Joensuu	- Koskikatu 1	U. 3/v, SI-jälij	Tehty	Ei	Ei	Ei tehdä	a	Ei dokumentoitua laatujärjestelmää. Ei auditointia.
IL	- Ähtiäri	O: 3/v, SI-jälij	Tehty	Kyllä	Kyllä	Tehdään		Suppea laatujärjestelmä. Auditoinnit: IL:n kalibrointilaboratorio.

Ilmatieteen laitos kerää ilmanlaaturekisteriin tietoja mittausasemien analysaattoreista. Tässä auditoinnissa kerättiin tietoja analysaattoreista tarkoituksena päivittää tiedot rekisterin tietokantaan. Analysaattorien osalta on keskeistä, että mittausmenetelmä on referenssimenetelmä tai referenssimenetelmää vastaava ns. ekvivalenttimenetelmä. Lisäksi eurooppalaisten EN-standardien mukaan analysaattorien tulee olla tyyppitestattuja. Vanhoille analysaattoreille sallitaan siirtymäkausi. Käytännössä tämä tarkoittaa, että vuoteen 2010 mennessä kaikki ilmanlaadun raja-arvojen seuranta suorittavat analysaattorit ovat tyyppitestattuja tai ne ovat läpäisseet ns. ekvivalenttisuutta osoittavan testin.

Eurooppalaisissa EN-mittausmenetelmästandardeissa on esitetty laitteiden testaamiselle ja huollolle vaatimukset, joita mittaajien tulee noudattaa. Kriteerit ja aikarajat on esitetty mm. seuraaville toimenpiteille: analysaattorien osien huolto, etusuodattimien vaihto, kuivaus- ja adsorbenttimateriaalien vaihto, näyteletkujen huolto ja näytteenottolinjojen testaukset. Auditoinnin mukaan useat verkot noudattavat jo pitkälti standardien vaatimuksia, mutta joissakin verkoissa vaatimuksia ei ole vielä huomioitu. Mm. kuivaus- ja adsorbenttimateriaalien vaihtoväli ja näytelinjojen huoltoaikaväli ylittää muutamissa verkoissa vaatimukset huomattavasti. Seuraavassa kansallisessa vertailumittauksessa auditoidaan tarkemmin EN-standardien noudattaminen mittauksissa.

Tiedonkeruussa suurin muutos edellisen kansallisen vertailumittauksen jälkeen on ollut usean verkon siirtyminen käyttämään Dilta-tiedonkeruujärjestelmän sijaan Envidas-järjestelmää. Tulosten käsittelyn osalta raakadatan korjauksen suorittaa useimmissa verkoissa edelleen konsultti ja tulosten jatkokäsittelystä vastaa enimmäkseen verkko itse. Tulosten validointiin on ryhdytty kiinnittämään aikaisempaa enemmän huomiota. Useissa verkoissa tiedonkeruuhjelmat (Syncair ja Enview) mahdollistavat tulosten validoinnin (liputuksen). Käytännössä eri mittausverkkojen validointimenettelyt kuitenkin vaihtelevat ja tarvetta menettelyjen yhtenäistämiseksi ja lisäkoulutukselle on.

Mittausasemien toiminnasta ja mittauksista vastaavilla henkilöillä on vaihtelevia koulutustaustoja. Valtaosa mittauksista vastaavista on kunnan ympäristö- tai terveystarkastajia, joiden koulutus pohja ei kuitenkaan ole erityisen teknispainotteinen. Muilla mittauksista vastaavilla koulutus pohjana on mm. laborantti-, teknikko-, insinööri-, kemisti- tai fyysikkokoulutus. Kesälomittajina käytetään myös opiskelijatyövoimaa (mm. Neste). Auditoinnin mukaan mittaajien lisäkoulutus on suunnitelmallista vain muutamassa verkossa. Useimmissa verkoissa osallistutaan koulutukseen ilman etukäteissuunnitelmaa esiin tulevien tarpeiden tai koulutustilaisuuksien mukaan. Vertailulaboratorion toimesta mittaajille tullaan järjestämään yhteistä lisäkoulutusta mm. mittausten epävarmuuden arvioinnissa.

4. YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Ilmanlaadun seuranta on tehty jo 1970-luvulta lähtien. Suomessa ilmanlaatumittauksia tehdään lainsäädännön velvoittamina, viranomais määräyksinä, ilmanlaadun selvittämiseksi tai tiedonhalusta. Ympäristönsuojelulaki (86/2000) vaatii kunnilta selvillä olovelvollisuuden ilmanlaadun tilanteesta ja tavoitteen ilmanlaadun parantamisesta tai säilyttämisestä hyvänä niillä alueilla, joilla se on hyvä. Valtioneuvoston asetus ilmanlaadusta (711/2001) asettaa laatuvaatimuksia mittauksille sekä ohje- ja raja-arvoja eräille epäpuhtauksille. Nyt tehty kansallinen vertailumittauskierros oli toinen kuntien tai teollisuuslaitosten ylläpitämille ilmanlaadun mittausverkoille. Siinä selvitettiin, miten ilmanlaatumittausten laatu ja laatujärjestelmät ovat parantuneet ja kehittyneet ensimmäisestä vastaavasta kampanjasta (Waldén et al. 2004).

Vertailumittaus toteutettiin 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 osallistuville

mittausasemille oli 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.

Tässä toisessa vertailumittauspampanjassa käytettiin kahta vertailupitoisuutta lukuun ottamatta otsonia, jossa vertailupitoisuuksia oli kolme. Vertailupitoisuudet kuvasivat alhaista ja korkeahkoa ulkoilmasta mitattavaa pitoisuutta. Tällä pyrittiin saamaan tarkempi kuva mittalaitteiden pitoisuusvasteesta laajalla mittausalueella. Vertailumittauksessa olivat lisäksi mukana kaikki kaasumaiset epäpuhtaudet, joita kunnissa yleisesti mitataan. Uusina komponentteina olivat rikkivety ja otsoni. Suomessa on useita paperiteollisuuspaikkakuntia, joissa pelkistyneiden rikkiyhdisteiden mittaukset sisältyvät teollisuuden ympäristölupiin. YTV:n alueella mittaukset ovat vapaaehtoisia ja mittauskoppi oli sijoitettuna Ämmässuon kaatopaikka-alueelle. Muilla paikkakunnilla mittaukset sijaitsevat lähellä teollisuuslaitoksia. Otsonimittausten osalta Ilmatieteen laitoksella on päävastuu yhdessä YTV:n kanssa otsoniseurannasta, mutta kunnat seuraavat otsonipitoisuuksia suurella mielenkiinnolla terveyshaittojen ja tiedottamisvelvollisuuden vuoksi.

Vertailulaboratorion käyttämät laitteistot toimivat varsin hyvin mittausten ajan tuottaen toistettavat vertailupitoisuudet lukumääräisesti varsin suuressa mittauskampanjassa. Tuotettujen vertailupitoisuuksien toistettavuus oli varsin hyvä sekä laimentimessa että otsonikalibraattorissa. Laitteistoja testattiin sekä mittauskampanjan aikana että vielä sen jälkeenkin. Vertailuarvojen toistettavuutta kuvaavat standardipoikkeamat vaihtelivat kaasukomponentteittain 0,3 – 1,9 %. Näistä hiilimonoksidin osalta poikkeamat olivat suurimmat molemmilla vertailuarvoilla (1,7 ja 1,9 %). Vertailuarvojen epävarmuusbudjetti koostui pääosin vertailuarvon määrittämisestä ja mittauslaitteiston toistettavuudesta (taulukko 2). Näistä vertailuarvon määrittäminen pitää sisällään vertailuarvojen jäljitettävyysetjun sekä vertailuarvojen määrittämiseen liittyvien laitteiden

ominaisuudet. Yhdistetty mittausepävarmuus vaihteli 1,3 ja 2,8 %:n välillä kaasukomponentista ja vertailuarvosta riippuen. Tällöin vertailuarvon epävarmuuden osuus Z-arvojen määrittämisessä sallitusta tavoitearvosta vaihteli 7,5 - 33 %. Näin ollen vertailuarvojen määrittämisen epävarmuus ei ratkaisevasti vaikuta Z-arvojen tuloksiin.

Kokonaisuutena voidaan sanoa, että ensimmäisestä vertailumittauskampanjasta tulokset olivat selvästi parantuneet. Suoritetuista mittauksista 94 % oli hyväksyttävällä alueella niiden yhdisteiden osalta, joille laatuvaatimukset on asetettu ilmanlaatuasetuksessa. Jos huomioidaan myös rikkivedyn mittaukset, niin hyväksyttävän rajan sisällä on liki 90 % tuloksista. Suurin parannus on tapahtunut typpimonoksidin osalta aikaisempaan vertailumittauskampanjaan verrattuna. Vain yksi mittaustulos viidestäkymmenestä oli hyväksymisrajan ulkopuolella. Otsonin osalta kaikki mittaustulokset olivat hyväksyttävällä alueella. Saatu tulos antaa hyvän kuvan siitä, että valtaosalla mittausasemista on mahdollisuus täyttää ilmanlaatuasetuksen laatuvaatimukset mittausepävarmuuden suhteen.

Vertailumittausten yhteydessä suoritettulla kenttäauditoinnilla saatiin tietoja mittausverkkojen laatu järjestelmistä ja laadunvarmistusmenettelyistä. Pääosa mittausverkoista on ulkoistanut kalibrointien suorittamisen konsulteille. Näiden tekemien kalibrointien jäljitettävyyttä SI-yksikköön oli todennettavissa kaikilla auditoiduilla asemilla yhtä poikkeusta lukuun ottamatta. Muissa verkoissa itse suoritettujen kalibrointien jäljitettävyyttä SI-yksikköön oli toteutettu joko ulkopuolisen kalibroijan jäljitettyä kalibrointia vastaan tai jäljittämällä kalibroinnit suoraan kansalliseen vertailulaboratorioon. Vuosittaisten kalibrointien lukumäärässä oli asemittain suuria eroja.

Mittausten ja laadunvarmistustoimien dokumentointi ja ohjeiden saatavuus asemilla oli yleensä hyvällä tasolla. Asemista oli tehty kuvaukset ja tarpeelliset ohjeet ja manuaalit olivat käytössä. Asema- ja laiteviikoihin oli tehty käyntien yhteydessä tarpeelliset merkinnät mm. analysaattorien toimintakyvyn tarkistuksista. Dokumentointikäytännöissä oli eroja eri verkoissa samoin kuin dokumenttien säilytyspaikoissa.

Laatujärjestelmässä oli poikkeavuuksia sen kattavuuden, käytön ja auditointien suhteen. Taulukon 4 mukaan laatujärjestelmistä 16 oli laajaa, 12 suppeaa ja kahdella mittausverkolla ei ollut käytössä laatujärjestelmää. Suurella osalla verkoista oli käytössä Imatran mittausverkon laatima laatujärjestelmä, jota käytettiin joko sellaisenaan tai muokattuna omaan mittausjärjestelmään. Länsi-Suomen ympäristökeskuksen alueella on valmisteltu usean kunnan yhteinen laatujärjestelmä. Nesteen laatujärjestelmä oli ainoa, jolla oli akkreditointi. Laatujärjestelmistä 28 oli dokumentoituja. Vain kahden verkon laatujärjestelmä oli vaatimaton eikä niitä ollut dokumentoitu. Auditointeja oli tehty joissakin kunnissa, mutta laajempi yhteistyö tässä suhteessa olisi toivottavaa.

Suoritettu vertailumittauskampanja ja kenttäauditointi oli tarpeellinen sekä ilmanlaadun kansalliselle vertailulaboratoriolle että ilmanlaadun mittausverkoille. Vertailumittauksien tulokset olivat selvästi parantuneet edellisestä vertailusta. Tuloksia voidaan jo pitää hyvinä. Mittaustulosten jäljitettävyyden on lähes kaikilla mittausverkoilla järjestetty kansalliseen vertailulaboratorioon, mikä ylläpitää jäljitettäviä kalibrointipalveluja suoraan SI-yksikköön tai kansainvälisesti hyväksytyyn referenssiin.

Vertailulaboratorion suunnitelmissa on jatkaa kaasumaisten yhdisteiden sekä hiukkasmittausten vertailumittausten järjestämistä määräajoin (kahden vuoden välein). Jatkossa mittaustuloksen kokonaisepävarmuuden arviota pyydetään myös mittaajilta. Tällöin mittaustulosten todellinen poikkeama vertailuarvosta voidaan määrittää mittaustuloksista huomioimalla vertailuarvon ja vertailutuloksen epävarmuus. Seuraavassa kansallisessa kenttäauditoinnissa tarkistetaan myös standardien noudattaminen mittauksissa sekä mittalaitteiden tyyppitestaukset tai ekvivalenttisuus.

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 SO₂, CO, NO₂ and O₃. 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, 1995. Guide to the expression of uncertainty in measurement, (GUM).

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

Mücke H-G., Manns M., Turowski E., Nitz G., 1995. European Intercomparison Workshop on Air Quality Monitoring. Vol 1. Measuring of SO₂, NO and NO₂. 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, NO₂ and O₃. 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, NO₂ 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, NO₂, O₃ and SO₂. 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, NO₂, SO₂, and O₃. WHO report 15.

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

Jari Walden, Markus Talka, Veijo Pohjola, Tommi Häkkinen, Kaisa Lusa, Minna-Kristiina Sassi, Sisko Laurila. Ulkoilman hiilimonoksidi-, rikkidioksidi- ja typpimonoksidi mittauksen kansallinen vertailumittaus ja kenttäauditointi 2002 – 2003. Ilmansuojelun julkaisuja no 35, Ilmatieteen laitos, 2004.

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. *Metrologia*, Vol 42, Technical Supplement, 2005.

Joële Viallon¹, Philippe Moussay¹, Michael Esler, Robert Wielgosz¹, Wolfram Bremser², Jiri Novák³, Miroslav Vokoun³, Angélique Botha⁴, Mellisa Janse Van Rensburg⁴, Christoph Zellweger⁵, Sandra Goldthorp⁶, Annette Borowiak⁷, Friedrich Lagler⁷, Jari Walden⁸, Ettore Malgeri⁹, Maria Paola Sassi⁹, Pilar Morillo Gomez¹⁰, Rosalia Fernandez Patier¹⁰, David Galan Madruga¹⁰, Jin-Chun Woo¹¹, Yong Doo Kim¹¹, Tatiana Macé¹², Christophe Sutour¹², Ana Surget¹², Bernhard Niederhauser¹³, Daniel Schwaller¹³, Beata Frigy¹⁴, Irén Györgyné Váraljai¹⁴, Shigeru Hashimoto¹⁵, Hitoshi Mukai¹⁵, Hiroshi Tanimoto¹⁵, Hans Peter Ahleson¹⁶, Axel Egeløv¹⁶, Nils Ladegard¹⁷, Leif Marsteen¹⁷, Kjersti Tørnkvist¹⁷, Franklin R Guenther¹⁸, James E Norris¹⁸, Theo L Hafkenscheid¹⁹, Martin M Van Rijn¹⁹, Paul Quincey²⁰, Bryan Sweeney²⁰, Sarka Langer²¹, Bertil Magnusson²¹, Juliana Bastian²², Volker Stummer²², Marina Fröhlich²³, Andreas Wolf²³, Leonid A Konopelko²⁴, Yuri A Kustikov²⁴ and Dmitry V Rumyanstev²⁴ International Comparison CCQM-P28: Ozone at ambient level 2006 *Metrologia* 43, Technical Supplement

86/2000. Ympäristönsuojelulaki. Annettu Helsingissä 4.2.2000.

Vnp 480/1996. Valtioneuvoston päätös ohjearvoista ja rikkilaskeuman tavoitearvosta. Annettu Helsingissä 19.6.1996.

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

Vna 783/2003. Valtioneuvoston asetus alailmakehän otsonista. Annettu Helsingissä 4.9.2003.

LIITE 1. VERTAILUMITTAUKSIIN OSALLISTUNEET MITTAUSVERKOT

Mittausverkko	Asema	Vertailumittauksen päivämäärä	Vertailtavat komponentit					Mittauksista vastannut organisaatio ja yhteyshenkilöt
			CO	SO ₂	NO	H ₂ S	O ₃	
Äänekoski	Hiski	08/05/06		X	X	X		Äänesedun terveydenhuollon kuntayhtymä, Terveysvalvonta, Jouni Jänkävaara
Kajaani	Kajaanin keskusta 2	09/05/06		X	X			Kajaanin kaupunki, ympäristövalvonta, Paula Malinen, elintarvike- ja ympäristölaboratorio, Anja Meriläinen
Varkaus	Päätterveysasema	10/05/06			X	X		Varkauden kaupunki, ympäristönsuojelutoimisto, Päivi Parikka, Karita Krooks
Oulu	Nokela Pyykösjärvi	15/05/06		X	X			Oulun kaupunki, ympäristövirasto, Heikki Orava
Kemi	Paattio	15/05/06		X				Kemin kaupunki, ympäristöosasto, Risto Pöykiö
Raahе	Raahen keskusta 2 Varikko	15/05/06		X				Raahenseudun terveydenhuollon kuntayhtymä, Aimo Korpela
Kokkola	keskusta Pitkän sillankatu Rautatienkatu	16/05/06	X		X			Kokkolan kaupunki, ympäristöpalvelut, Risto Koljonen
Pietarsaari	Bottenviksvägen	16/05/06		X	X			Pietarsaaren kaupungin ympäristötoimisto, Bertil Hällis, Yrkeskolan Optima, Ann-Christine Andersson
Vaasa	Vaasan keskusta Vaasa vesitorni	17/05/06			X		X	Vaasan kaupunki, ympäristöosasto, Esa Hirvijärvi

Mittausverkko	Asema	Vertailumittauksen päivämäärä	Vertailtavat komponentit					Mittauksista vastannut organisaatio ja yhteyshenkilöt
			CO	SO ₂	NO	H ₂ S	O ₃	
Imatra	Rauti onkylä Lappeenrannan keskusta 2	12/06/06		X X	X	X X		Imatran kaupunki, ympäristönsuojelutoimisto, Minna Ahlqvist
Kouvola	Kouvolan keskusta Kuusankoski Urheilukentäntie	13/06/06			X	X		Kouvola-Valkealan ktt:n ky, Reijo Pesonen
Kotka	Rauhala	13/06/06			X	X		Kotkan kaupunki, Vesa Vihavainen, Eija Väri
Neste	Mustijoki Riemari	16/06/06		X	X	X		Neste Oil Oyj, EHS-palvelut, Jukka Teittinen, Henrik Westerholm
YTV	Vallila 1 Kallio 2 Leppävaara 3 Ämmässuo	21/06/06, 03/07/06	X		X		X	Pääkaupunkiseudun yhteistyövaltuuskunta (YTV), Anssi Julkunen, Tarja Koskentalo
Lahti	Vesku 11	27/06/06	X		X			Lahten kaupunki, valvonta- ja ympäristökeskus, Kaarina Kaasalainen, Johanna Saarola
Mikkeli	Savonlinna Olavinkatu	27/06/06			X			JPP-Kalibrointi Ky, Juha Pulkkinen
Kuopio	Kuopion keskusta 2 Maaherrankatu Sorsasalo	28/06/06	X		X		X	Kuopion kaupunki, ympäristökeskus, Erkki Pärjälä
Joensuu	Koskikatu 1	29/06/06			X			Joensuun kaupunki, ympäristösuojelukeskus, Jari Leinonen
IL	Ähtäri	12/01/07			X		X	Ilmatieteen laitos, Timo Anttila

LIITE 2. VERTAILUMITTAUSTEN SUORITUS

Vertailumittaukseen osallistuvat 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 nollakaasun. Vertailunäyte syötetään analysaattoreihin kaasulaimentimen kautta. Tarpeen mukaan kaasunormaalit jätetään asemalle lämpiämään ennen varsinaista vertailumittausten suorittamista. Mittausverkko vastaa itse analysaattorien toiminnasta, näytelinjasta sekä tulosten keruusta ja niiden lähettämisestä Ilmatieteen laitokselle.

Vertailumittaus suoritetaan seuraavaa kaavaa noudattaen:

1. Nollailmaa: 15 min.
2. Vertailukaasunäyte I: 30 min.
3. Vertailukaasunäyte II: 30 min.
4. Vertailukaasunäyte III (O₃): 30 min.
5. Nollailmaa: 15 min.

Käytettävien kaasunormaalien pitoisuuksien vaihteluvälit eri komponenteille ovat:

- Typpimonoksidi (NO): 200 - 600 ppb
- Rikkidioksidi (SO₂): 50 - 150 ppb
- Hiilimonoksidi (CO): 5 - 15 ppm
- Rikkivety (H₂S): 50 - 150 ppb
- Otsoni (O₃): 30 - 150 ppb

Lisäksi on huomattava, että

- Mitattavat kaasut syötetään analysaattoreille näyteletkun kautta ennen etusuodinta.
- 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

JÄRJESTELMÄAUDITOINNIN TARKASTUSLOMAKE

Mittausasema:

Auditoinnin suorittaja:

Päivämäärä:

1. Mittausasema

a: Asemaluokitus:

b: Mittausaseman kuvaus (aseman koko ja tyyppi, sijainti ja ympäristö, etäisyydet päästölähteisiin, katuihin, rakennuksiin yms.):

c: Onko mittausverkko tehnyt asemakuvauksen (ympäristön kuvaus, valokuvat, kartta)?

d: Asema- ja ympäristömuutokset viime auditoinnista?

e: Mittausaseman ilmastointi ja lämmitys (lämpötilan seuranta)?

f: Mittausaseman ilmanvaihto ja poistoilman aukkojen sijainti:

g: Laitetila ja laitteiden häiriöttömän toiminnan varmistaminen? (mm. huoltotilaa, sähköinen häiriöttömyys, värinäsuojaus, ukkossuojaus):

h: Mittausaseman yleisvaikutelma (mm. järjestys):

i: Muuta mainittavaa:

2. Mittausaseman henkilöstö

a: Mittausaseman vastuuhenkilöt:

b: Millaista koulutusta ja milloin vastuuhenkilöt ovat saaneet mittalaitteiden käyttöön ja laadunvarmennukseen?:

c: Järjestetäänkö koulutusta suunnitelmallisesti (koulutussuunnitelma)?

d. Muuta mainittavaa:

3. Näytteenottoaika ja näytelinjä

- a: Näytteenottosondin sijainti (näytteenottokorkeus maanpinnasta, etäisyydet eri kohteisiin kuten rakennukset, liikenneväylät/risteykset, kadun reuna):**
- b: Näytelinjan kuvaus (sadesuojaus, yksilöllinen/läpivirtaussondi):**
- c: Näytelinjan materiaali (sondi, putket/letkut):**
- d: Näytelinjan pituus:**
- e: Virtaus näytelinjassa:**
- f: Näytelinjan huoltotoimet ja testaukset (painehäviö, keräystehokkuus, näytehäviö):**
- g: Muuta mainittavaa:**

4. Analysaattori

- a: Analysaattori:**
- b: Sarjanumero:**
- c: Analysaattorin ikä ja käyttöönottopäivä mittausasemalla?:**
- d: Mittausmenetelmä:**
- e: Mittausalue:**
- f: Tiedonkeruuväylä (analoginen/sarjaportti):**
- h: Säädetäänkö laite näyttämään oikein kalibroinnissa?**
- i: Ulkoinen/sisäinen pumppu?**
- j: Muuta mainittavaa:**

5. Huollot ja kalibroinnit

- a: Onko mittausasemalla kirjallinen huolto- ja kalibrointisuunnitelma?**
- b: Onko mittausasemalla kirjalliset huolto- ja kalibrointiohjeet?**
- c: Analysaattorin huoltoväli:**
- d: Huollossa tehtävät toimenpiteet:**

e: Etusuodattimen vaihtoväli:

f: Nolla- ja span-tarkastukset:

g: Span-tarkastuksen pitoisuus:

h: Kuinka usein analysaattori kalibroidaan ja kenen toimesta?

i: Kuinka usein lineaarisuus tarkistetaan?

j: Kalibrointien jäljitettävyys ja kalibrointitodistusten säilytys:

k: Vastaako mittauksen jäljitettävydestä mittausverkko vai konsultti?

l: Miten oma kalibrointilaitteisto huolletaan ja kalibroidaan?

m: Arvio kalibroinnin epävarmuudesta (kalibrointitodistus tms. dokumentti):

n: Muuta mainittavaa:

6. Nollakaasu

a: Nollakaasun tuottamismenetelmä:

b: Nolla-scrubbereiden materiaalien vaihtovälit:

c: Muuta mainittavaa:

7. Tiedonkeruu

a: Tiedonkeruulaitteiston kuvaus (ohjelmisto, modeemi, dataloggeri):

b: Raakadatan korjaus (käsittelyrutiini):

c: Vastaako mittausverkko vai konsultti raakadatan korjauksesta?

d: Vastaako mittausverkko vai konsultti tulosten jatkokäsittelystä?

e: Onko tiedonkeruulle ja tulosten käsittelylle ohjeet?

e: Muuta mainittavaa (esim. tulosten validointimenettely):

8. Mittausten dokumentointi

a: Onko mittausasemalla mittauspäiväkirja ja analysaattoreiden laitepäiväkirjat?

b: Onko mittauspäiväkirja- ja laitepäiväkirjamerkintöjä tehty asiaankuuluvasti ja järjestelmällisesti (mm. muutokset asemalla ja ympäristössä, ongelmat, viat, ylläpito, korjaukset, kalibroinnit, kalibrintikaasut/muutokset)?

c: Ovatko laitemanuaalit ja muut mittausohjeet asemalla?

d: Muuta mainittavaa:

9. Auditointi

a: Tehdäänkö sisäisiä laatuauditointeja ja kuinka usein ja kenen toimesta?

b: Tehdäänkö ulkoisia laatuauditointeja ja kenen toimesta?

10. Laatujärjestelmä

a: Noudattaako laatujärjestelmä jotain laatustandardia?

b: Laatukäsikirja (toimintakäsikirja)?

Auditoinnin perusteella todettu laatujärjestelmän taso:

Hyvä mittauskäytäntö (...)

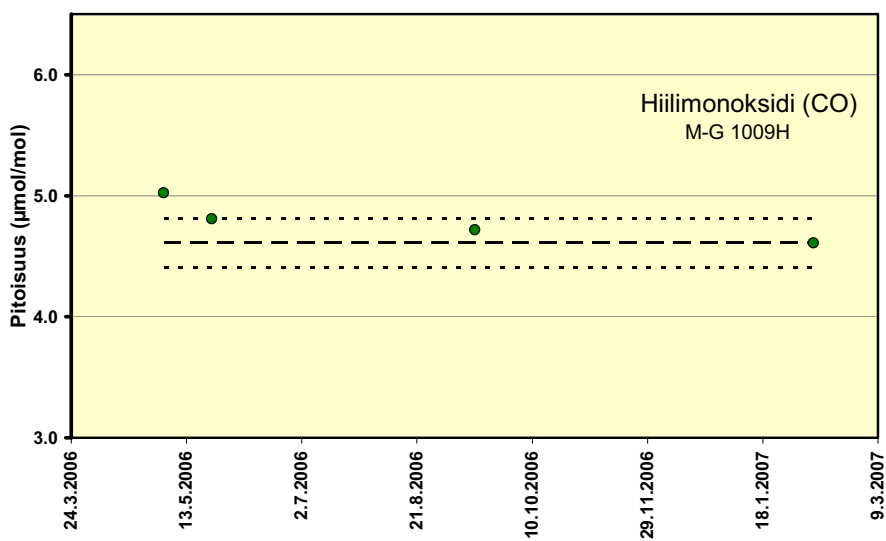
Täyttää vähimmäisvaatimukset (...)

Kattava järjestelmä (...)

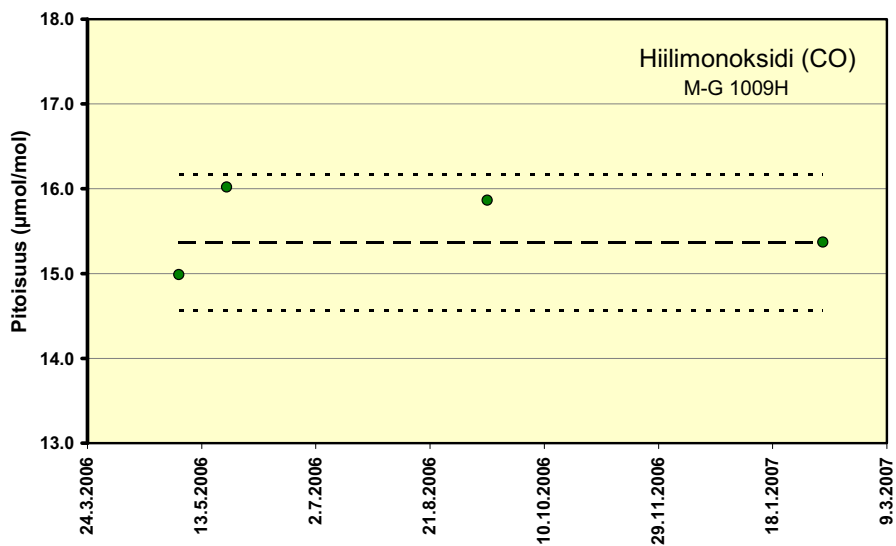
Akkreditoitu tai sertifioitu järjestelmä (...)

LIITE 4. VERTAILUARVOJEN STABIILISUUSSEURANTA

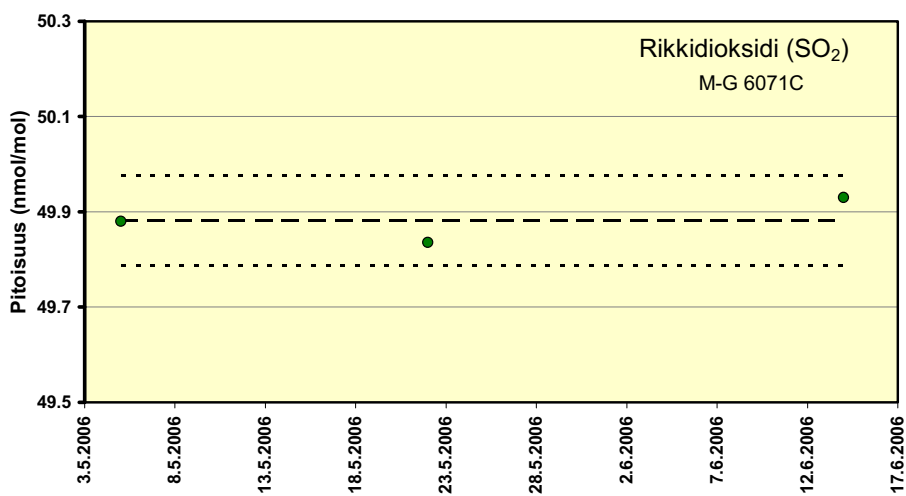
Kuviin on merkitty vertailuarvojen keskiarvot (katkoviiva) sekä keskihajonnat (pisteviivat) 95 %:n luotettavuusrajalla (= 2 x keskihajonta).



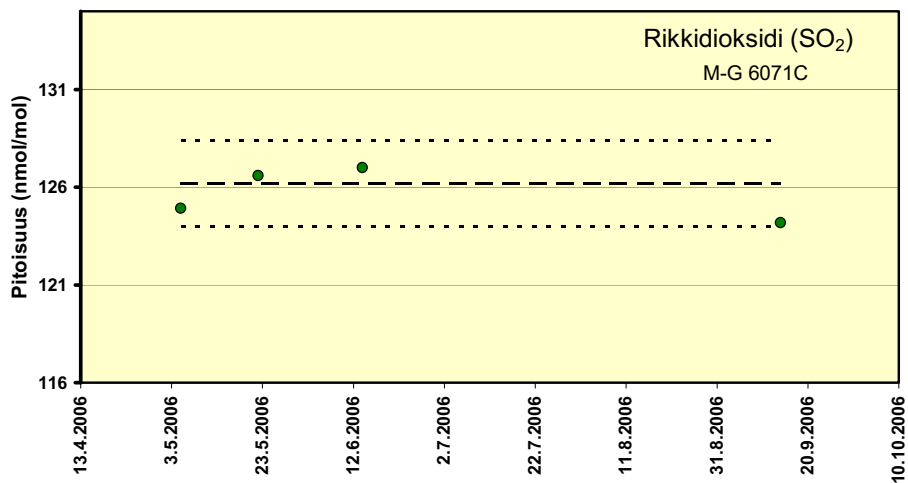
Kuva L4a. Hiilimonoksidin vertailuarvon ($C1 = 4,6 \mu\text{mol/mol}$) seuranta laboratoriossa.



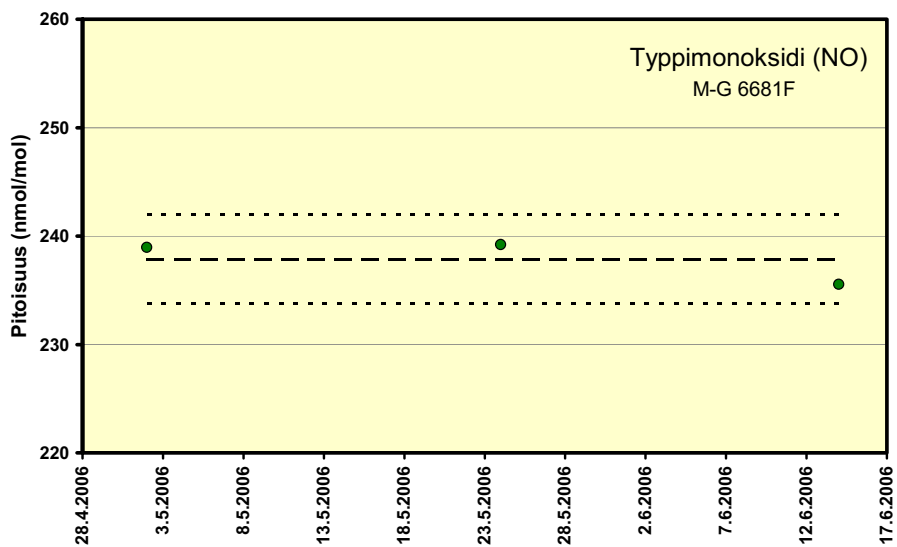
Kuva L4b. Hiilimonoksidin vertailuarvon ($C_2 = 15,4 \mu\text{mol/mol}$) seuranta laboratoriossa.



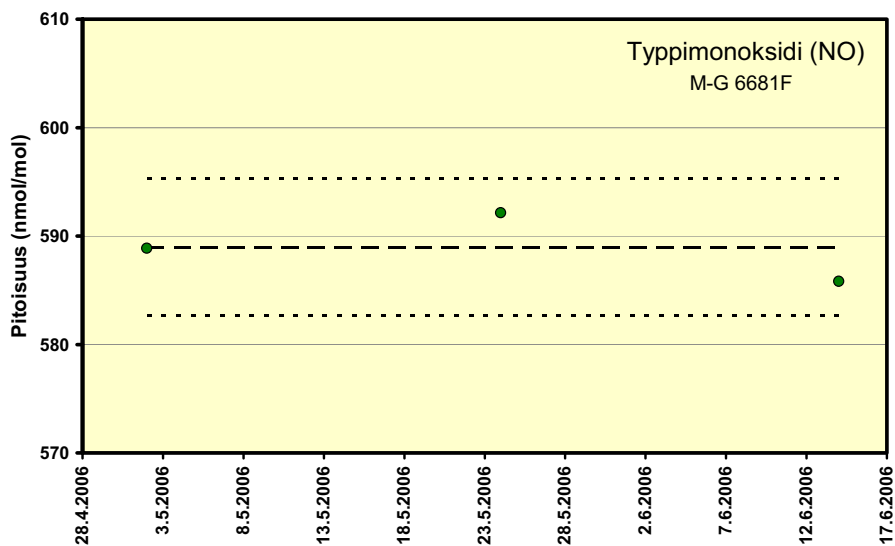
Kuva L4c. Rikkidioksidin vertailuarvon ($C_1 = 49,9 \text{ nmol/mol}$) seuranta laboratoriossa.



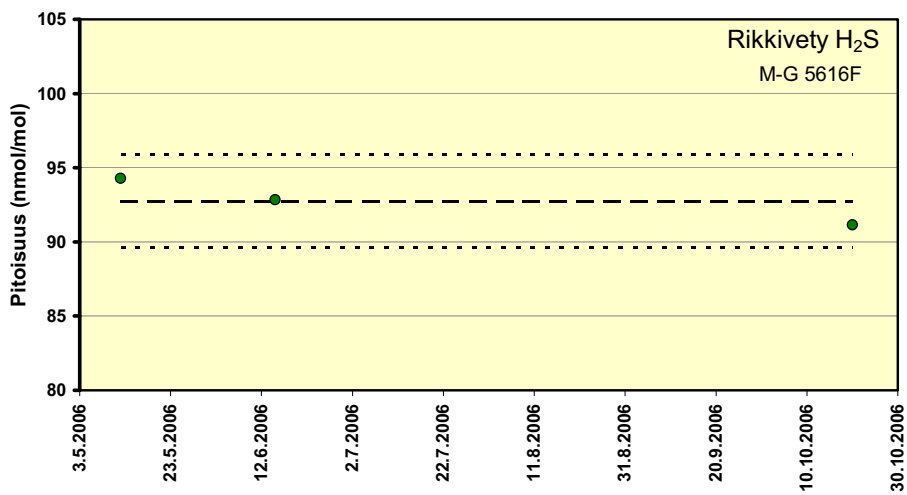
Kuva L4d. Rikkidioksidin vertailuarvon (C2 = 126,2 nmol/mol) seuranta laboratoriossa.



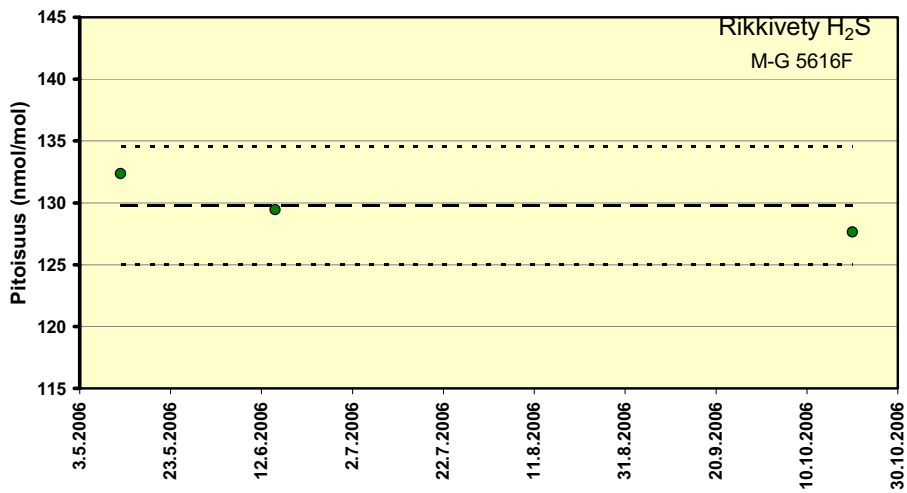
Kuva L4e. Typsimonoksidin vertailuarvon (C1 = 237,9 nmol/mol) seuranta laboratoriossa.



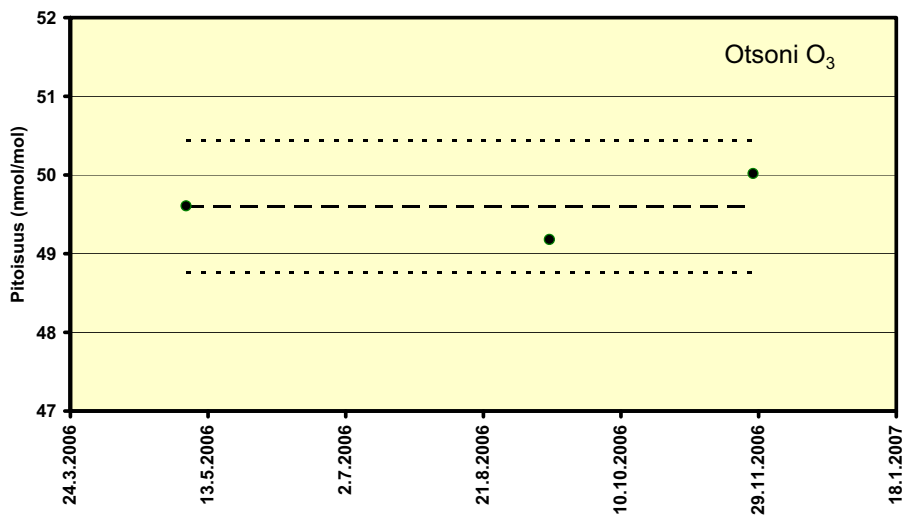
Kuva L4f. Typpimonoksidin vertailuarvon ($C2 = 589,0$ nmol/mol) seuranta laboratoriossa.



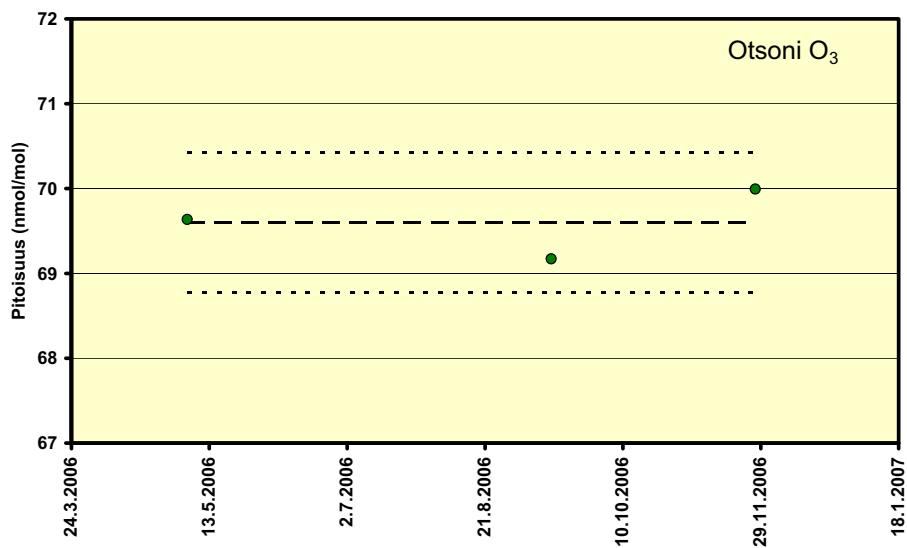
Kuva L4g. Rikkivedyn vertailuarvon ($C1 = 92,8$ nmol/mol) seuranta laboratoriossa.



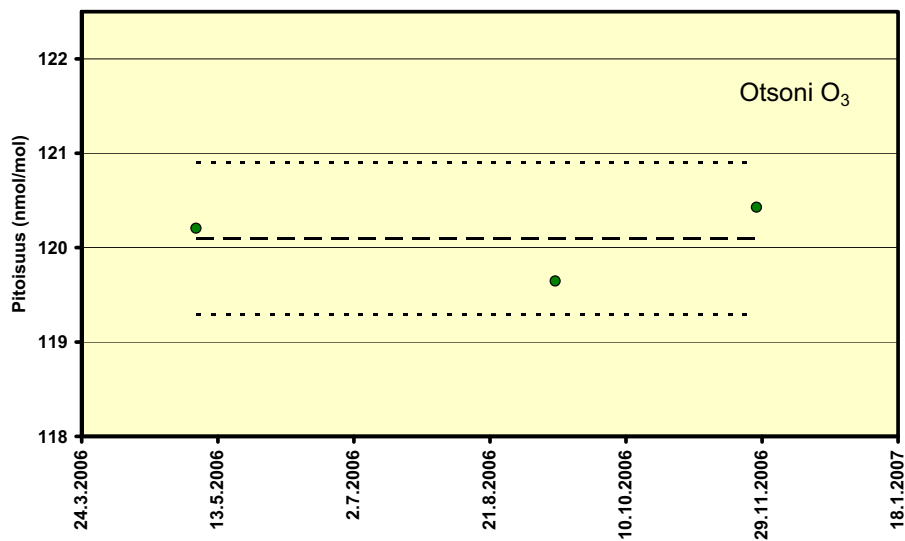
Kuva L4h. Rikkivedyn vertailuarvon ($C_2 = 129,8$ nmol/mol) seuranta laboratoriossa.



Kuva L4i. Otsonin vertailuarvon ($C_1 = 49,6$ nmol/mol) seuranta laboratoriossa.



Kuva L4j. Otsonin vertailuarvon (C2 = 69,6 nmol/mol) seuranta laboratoriossa.



Kuva L4k. Otsonin vertailuarvon (C3 = 119,6 nmol/mol) seuranta laboratoriossa.

LIITE 5. VERTAILUMITTAUSTEN TULOKSET (TAULUKOT L5.1 – L5.5)

Taulukoihin on merkitty mittausasemien tulosten keskiarvot ja keskihajonnat (k. hajonta) sekä nollakaasulle että vertailukaasulle sekä offset-korjatut mitatut vertailupitoisuudet ja vertailuarvo sekä mittausaseman tulosten poikkeamat vertailuarvosta.

Taulukko L5.1a. Hiilimonoksidin vertailumittauksien tulokset, alhaisempi vertailuarvo.

Mittausasema	Vertailumittaus nollakaasu		Vertailumittaus mitattu vertailupitoisuus			Vertailuarvo CO $\mu\text{mol/mol}$	Poikkeama vertailuarvosta CO $\mu\text{mol/mol}$	Poikkeama vertailuarvosta %
	CO $\mu\text{mol/mol}$	k.hajonta $\mu\text{mol/mol}$	CO $\mu\text{mol/mol}$	CO offset $\mu\text{mol/mol}$	k.hajonta $\mu\text{mol/mol}$			
Kokkola	0.2	0.0	5.0	4.7	0.0	4.6	0.1	2.9
Kuopio	0.0	0.0	4.4	4.4	0.0	4.6	-0.2	-4.5
Turku	0.0	0.1	4.6	4.5	0.0	4.6	-0.1	-1.5
Jyväskylä	0.1	0.0	4.8	4.7	0.0	4.6	0.1	2.7
Hämeenlinna	0.2	0.3	4.4	4.1	0.0	4.6	-0.5	-10.4
Lahti	0.0	0.0	4.5	4.5	0.0	4.6	-0.1	-2.7
YTV	0.1	0.0	4.7	4.6	0.0	4.6	0.0	0.1

Taulukko L5.1b. Hiilimonoksidin vertailumittauks tulokset, korkeampi vertailuarvo.

Mittausasema	Vertailumittaus nollakaasu		Vertailumittaus mitattu vertailupitoisuus			Vertailuarvo CO (µmol/mol)	Poikkeama vertailuarvosta CO (µmol/mol)	Poikkeama vertailuarvosta %
	CO µmol/mol	k.hajonta µmol/mol	CO µmol/mol	CO offset µmol/mol	k.hajonta µmol/mol			
Kokkola	0.2	0.0	15.4	15.2	0.0	15.4	-0.2	-1.3
Kuopio	0.0	0.0	15.0	14.9	0.0	15.4	-0.4	-2.9
Turku	0.0	0.1	15.0	15.0	0.0	15.4	-0.4	-2.6
Jyväskylä	0.1	0.0	15.2	15.2	0.0	15.4	-0.2	-1.4
Hämeenlinna	0.2	0.3	15.7	15.4	0.0	15.4	0.1	0.5
Lahti	0.0	0.0	15.5	15.6	0.0	15.4	0.2	1.2
YTV	0.1	0.0	15.3	15.2	0.0	15.4	-0.2	-1.1

Taulukko L5.2a. Rikkidioksidin vertailumittaustulokset, alhaisempi vertailuarvo.

Mittausasema	Vertailumittaus nollakaasu		Vertailumittaus mitattu vertailupitoisuus			Vertailuarvo SO ₂ nmol/mol	Poikkeama vertailuarvosta SO ₂ nmol/mol	Poikkeama vertailuarvosta %
	SO ₂ nmol/mol	k.hajonta nmol/mol	SO ₂ nmol/mol	SO ₂ offset nmol/mol	k.hajonta nmol/mol			
Kemi	-0.3	0.1	100.3	100.6	0.2	80.4	20.2	25.1
Oulu	0.3	0.2	47.6	47.3	0.2	49.9	-2.5	-5.1
Raahе	0.0	0.2	48.9	48.9	0.2	49.9	-0.9	-1.9
Pietarsaari	0.0	0.3	50.1	50.1	0.1	49.9	0.3	0.5
Äänekoski	0.0	0.2	50.1	50.1	0.1	49.9	0.2	0.4
Kajaani	0.2	0.2	49.4	49.2	0.2	49.9	-0.6	-1.3
Kuopio	0.0	0.0	48.0	48.0	0.0	49.9	-1.9	-3.8
Turku	0.2	0.2	45.4	45.2	0.6	49.9	-4.7	-9.4
Rauma	0.0	0.1	50.1	50.0	0.2	49.9	0.2	0.3
Pori	-0.4	0.2	47.5	48.0	0.3	49.9	-1.9	-3.9
Harjavalta	-0.3	0.1	48.5	48.9	0.1	49.9	-1.0	-2.0
Kaskinen	-0.2	0.2	45.6	45.8	0.5	49.9	-4.1	-8.2
Jyväskylä	0.0	0.0	50.6	50.6	0.2	49.9	0.7	1.5
Imatra	0.3	0.3	50.8	50.5	0.0	49.9	0.6	1.1
Lappeenranta	0.0	0.0	50.4	50.4	0.4	49.9	0.6	1.1
Neste	0.4	0.5	50.4	50.0	0.6	49.9	0.2	0.3
YTV	0.5	0.5	48.4	47.9	0.5	49.9	-2.0	-4.0

Taulukko L5.2b. Rikkidioksidin vertailumittaustulokset, korkeampi vertailuarvo.

Mittausasema	Vertailumittaus nollakaasu		Vertailumittaus mitattu vertailupitoisuus			Vertailuarvo SO ₂ nmol/mol	Poikkeama vertailuarvosta SO ₂ nmol/mol	Poikkeama vertailuarvosta %
	SO ₂ nmol/mol	k.hajonta nmol/mol	SO ₂ nmol/mol	SO ₂ offset nmol/mol	k.hajonta nmol/mol			
Kemi	-0.3	0.1	149.4	149.7	0.2	120.0	29.7	24.8
Oulu	0.3	0.2	121.7	121.5	0.3	126.2	-4.7	-3.7
Raahе	0.0	0.2	124.0	124.0	0.5	126.2	-2.2	-1.7
Pietarsaari	0.0	0.3	127.1	127.1	0.1	126.2	0.9	0.7
Äänekoski	0.0	0.2	128.4	128.4	0.5	126.2	2.2	1.8
Kajaani	0.2	0.2	128.9	128.8	0.5	126.2	2.6	2.1
Kuopio	0.0	0.0	124.0	124.0	0.2	126.2	-2.2	-1.7
Turku	0.2	0.2	118.3	118.2	0.6	126.2	-8.0	-6.4
Rauma	0.0	0.1	128.0	128.0	0.6	126.2	1.8	1.4
Pori	-0.4	0.2	126.1	126.6	0.4	126.2	0.4	0.3
Harjavalta	-0.3	0.1	127.8	128.2	0.3	126.2	2.0	1.6
Kaskinen	-0.2	0.2	137.9	138.1	1.2	126.2	11.9	9.5
Jyväskylä	0.0	0.0	125.0	125.0	0.3	126.2	-1.2	-0.9
Imatra	0.3	0.3	130.3	130.0	0.8	126.2	3.8	3.0
Lappeenranta	0.0	0.0	128.5	128.5	0.6	126.2	2.3	1.8
Neste	0.4	0.5	129.0	128.6	0.8	126.2	2.4	1.9
YTV	0.5	0.5	121.3	120.8	0.7	126.2	-5.4	-4.3

Taulukko L5.3a. Typpimonoksidin vertailumittaus tulokset, alhaisempi vertailuarvo.

Mittausasema	Vertailumittaus nollikaasu			Vertailumittaus mitattu vertailupitoisuus			Vertailuarvo NO nmol/mol	Poikkeama vertailuarvosta nmol/mol	Poikkeama vertailuarvosta %
	NO nmol/mol	k.hajonta nmol/mol		NO nmol/mol	NO offset nmol/mol	k.hajonta nmol/mol			
Oulu	0.8	0.0		244.2	243.4	0.4	237.9	5.5	2.3
Raahel	1.4	0.4		240.2	238.8	0.4	237.9	0.9	0.4
Kokkola	0.2	0.2		246.8	246.6	2.2	237.9	8.7	3.7
Pietarsaari	0.0	0.1		242.8	242.8	1.5	237.9	4.9	2.1
Vaasa	0.0	0.0		235.8	235.8	0.8	237.9	-2.1	-0.9
Äänekoski	1.0	1.3		243.4	242.3	0.2	237.9	4.4	1.9
Kajaani	2.4	0.0		243.8	241.4	0.7	237.9	3.5	1.5
Kuopio	-0.3	0.4		242.0	242.3	0.4	237.9	4.4	1.8
Varkaus	0.0	0.0		232.2	232.2	0.5	237.9	-5.7	-2.4
Turku	0.0	0.0		243.7	243.7	0.7	237.9	5.8	2.4
Pori	-0.4	0.4		239.1	239.5	0.9	237.9	1.6	0.7
Lohja	0.0	0.2		236.4	236.4	1.1	237.9	-1.5	-0.6
Seinäjoki	1.4	0.4		236.6	235.2	0.4	237.9	-2.7	-1.1
Jyväskylä	0.2	0.3		239.0	238.8	0.4	237.9	0.9	0.4
Tampere	0.0	0.0		228.7	228.7	0.7	237.9	-9.2	-3.9
Hämeenlinna	1.3	0.4		236.6	235.4	0.7	237.9	-2.5	-1.0
Imatra	0.0	0.0		240.3	240.3	0.4	237.9	2.4	1.0
Kouvola	0.0	0.0		237.1	237.1	0.2	237.9	-0.8	-0.3
Kotka	0.2	0.4		255.4	255.2	0.7	237.9	17.3	7.3
Neste	2.9	2.8		254.6	251.7	2.5	237.9	13.8	5.8
Savonlinna	0.0	0.0		232.0	232.0	1.1	237.9	-5.9	-2.5
Joensuu	0.1	0.2		238.0	237.9	0.7	237.9	0.0	0.0
Lahti	-0.2	0.1		237.8	237.9	0.3	237.9	0.0	0.0
YTV	0.0	0.0		240.9	240.9	0.3	237.9	3.0	1.3
IL-Ähtäri	-0.1	0.0		16.2	16.3	0.1	17.2	-1.0	-5.6

Taulukko L5.3b. Typpimonoksidin vertailumittaustulokset, korkeampi vertailuarvo.

Mittausasema	Vertailumittaus nollakaasu		Vertailumittaus mitattu vertailupitoisuus			Vertailuarvo NO nmol/mol	Poikkeama vertailuarvosta NO nmol/mol	Poikkeama vertailuarvosta %
	NO nmol/mol	k.hajonta nmol/mol	NO nmol/mol	NO offset nmol/mol	k.hajonta nmol/mol			
Oulu	0.8	0.0	602.4	601.6	0.8	589.0	12.6	2.1
Raahе	1.4	0.4	589.1	587.7	0.7	589.0	-1.2	-0.2
Kokkola	0.2	0.2	600.2	600.0	2.2	589.0	11.1	1.9
Pietarsaari	0.0	0.1	604.1	604.1	1.9	589.0	15.2	2.6
Vaasa	0.0	0.0	581.4	581.4	0.9	589.0	-7.6	-1.3
Äänekoski	1.0	1.3	603.7	602.6	0.6	589.0	13.7	2.3
Kajaani	2.4	0.0	601.9	599.5	0.7	589.0	10.6	1.8
Kuopio	-0.3	0.4	596.0	596.3	0.0	589.0	7.3	1.2
Varkaus	0.0	0.0	581.0	581.0	0.3	589.0	-8.0	-1.4
Turku	0.0	0.0	624.6	624.6	1.5	589.0	35.7	6.1
Pori	-0.4	0.4	598.3	598.7	0.8	589.0	9.7	1.7
Lohja	0.0	0.2	591.0	591.0	9.4	589.0	2.1	0.4
Seinäjoki	1.4	0.4	590.7	589.3	2.4	589.0	0.3	0.1
Jyväskylä	0.2	0.3	593.5	593.4	0.9	589.0	4.4	0.7
Tampere	0.0	0.0	569.4	569.4	1.5	589.0	-19.6	-3.3
Hämeenlinna	1.3	0.4	579.0	577.8	1.3	589.0	-11.2	-1.9
Imatra	0.0	0.0	598.2	598.2	2.5	589.0	9.3	1.6
Kouvola	0.0	0.0	587.4	587.3	0.9	589.0	-1.6	-0.3
Kotka	0.2	0.4	639.7	639.5	0.4	589.0	50.6	8.6
Neste	2.9	2.8	635.0	632.0	4.4	589.0	43.1	7.3
Savonlinna	0.0	0.0	586.9	586.9	0.9	589.0	-2.1	-0.4
Joensuu	0.1	0.2	580.6	580.4	1.7	589.0	-8.5	-1.4
Lahti	-0.2	0.1	587.6	587.7	0.4	589.0	-1.2	-0.2
YTV	0.0	0.0	593.2	593.2	1.4	589.0	4.2	0.7
IL-Ahtäri	-0.1	0.0	56.9	57.0	0.2	57.9	-1.0	-1.6

Taulukko L5.4a. Rikkivedyn vertailumittaustulokset, alhaisempi vertailuarvo.

Mittausasema	Vertailumittaus nollakaasu		Vertailumittaus mitattu vertailupitoisuus			Vertailuarvo H ₂ S nmol/mol	Poikkeama vertailuarvosta H ₂ S nmol/mol	Poikkeama vertailuarvosta %
	H ₂ S nmol/mol	k.hajonta nmol/mol	H ₂ S nmol/mol	H ₂ S offset nmol/mol	k.hajonta nmol/mol			
Oulu	0.8	0.0	90.7	89.9	0.6	92.8	-2.8	-3.1
Pietarsaari	0.1	0.4	90.1	90.0	0.2	92.8	-2.8	-3.0
Äänekoski	0.0	0.2	83.6	83.6	0.3	92.8	-9.2	-9.9
Kuopio	0.0	0.5	91.0	91.0	0.5	92.8	-1.8	-1.9
Varkaus	-0.5	0.5	94.3	94.8	0.6	92.8	2.0	2.2
Rauma	-0.1	0.1	99.4	99.5	0.2	92.8	6.7	7.3
Kaskinen	1.2	0.3	87.9	86.7	0.8	92.8	-6.1	-6.6
Valkeakoski	1.2	0.0	86.2	85.0	0.2	92.8	-7.8	-8.4
Imatra	0.2	0.3	94.4	94.3	0.4	92.8	1.5	1.6
Lappeenranta	1.1	0.2	89.6	88.6	0.3	92.8	-4.2	-4.5
Kuusankoski	-2.0	0.9	84.7	86.6	0.9	92.8	-6.1	-6.6
Kotka	0.8	0.0	130.8	130.1	0.4	92.8	37.3	40.2
Neste	-0.1	0.3	90.7	90.8	0.6	92.8	-2.0	-2.1
YTV	0.0	0.0	82.5	82.5	0.7	92.8	-10.3	-11.1

Taulukko L5.4b. Rikkivedyn vertailumittaus tulokset, korkeampi vertailuarvo.

Mittausasema	Vertailumittaus nollakaasu		Vertailumittaus mitattu vertailupitoisuus			Vertailuarvo H ₂ S nmol/mol	Poikkeama vertailuarvosta H ₂ S nmol/mol	Poikkeama vertailuarvosta %
	H ₂ S nmol/mol	k.hajonta nmol/mol	H ₂ S nmol/mol	H ₂ S offset nmol/mol	k.hajonta nmol/mol			
Oulu	0.8	0.0	128.3	127.5	0.4	129.8	-2.3	-1.8
Pietarsaari	0.1	0.4	127.7	127.6	0.3	129.8	-2.2	-1.7
Äänekoski	0.0	0.2	100.1	100.1	1.1	129.8	-29.7	-22.9
Kuopio	0.0	0.5	126.3	126.3	0.6	129.8	-3.5	-2.7
Varkaus	-0.5	0.5	133.8	134.3	0.7	129.8	4.5	3.4
Rauma	-0.1	0.1	138.8	138.9	0.5	129.8	9.0	7.0
Kaskinen	1.2	0.3	120.3	119.0	1.4	129.8	-10.8	-8.3
Valkeakoski	1.2	0.0	115.4	114.2	0.2	129.8	-15.6	-12.0
Imatra	0.2	0.3	129.5	129.3	0.6	129.8	-0.5	-0.4
Lappeenranta	1.1	0.2	126.9	125.8	0.4	129.8	-4.0	-3.1
Kuusankoski	-2.0	0.9	124.1	126.0	1.4	129.8	-3.8	-2.9
Kotka	0.8	0.0	150.4	149.6	0.0	129.8	19.8	15.3
Neste	-0.1	0.3	128.9	129.0	0.5	129.8	-0.8	-0.6
YTV	0.0	0.0	118.8	118.8	1.2	129.8	-11.0	-8.5

Taulukko L5.5a. Otsonin vertailumittaus tulokset, alhaisempi vertailuarvo.

Mittausasema	Vertailumittaus nollakaasu		Vertailumittaus mitattu vertailupitoisuus			Vertailuarvo O ₃ nmol/mol	Poikkeama vertailu- arvosta O ₃ nmol/mol	Poikkeama vertailu- arvosta %
	O ₃ nmol/mol	k.hajonta nmol/mol	O ₃ nmol/mol	O ₃ offset nmol/mol	k.hajonta nmol/mol			
Vaasa	0.0	0.0	52.4	52.4	0.0	49.6	2.8	5.6
Kuopio	-0.2	0.2	47.3	47.4	0.3	49.6	-2.2	-4.4
Turku	-0.5	0.2	49.9	50.4	0.1	49.6	0.8	1.7
Neste	0.0	0.0	51.1	51.1	0.5	49.6	1.5	3.1
YTV	0.2	0.1	50.0	49.8	0.1	49.6	0.2	0.4
IL-Ähtäri	0.0		50.0	50.0		49.6	0.4	0.8

Taulukko L5.5b. Otsonin vertailumittaus tulokset, keskimmäinen vertailuarvo.

Mittausasema	Vertailumittaus nollakaasu		Vertailumittaus mitattu vertailupitoisuus			Vertailuarvo O ₃ nmol/mol	Poikkeama vertailu- arvosta O ₃ nmol/mol	Poikkeama vertailu- arvosta %
	O ₃ nmol/mol	k.hajonta nmol/mol	O ₃ nmol/mol	O ₃ offset nmol/mol	k.hajonta nmol/mol			
Vaasa	0.0	0.0	73.0	73.0	0.0	69.6	3.4	4.9
Kuopio	-0.2	0.2	64.0	64.2	0.3	69.6	-5.4	-7.8
Turku	-0.5	0.2	70.0	70.5	0.1	69.6	0.9	1.4
Neste	0.0	0.0	70.4	70.4	0.5	69.6	0.8	1.1
YTV	0.2	0.1	70.2	70.0	0.1	69.6	0.4	0.5
IL-Ähtäri	0.0		69.0	69.0		69.6	-0.6	-0.9

Taulukko L5.5c. Otsonin vertailumittaustulokset, korkeampi vertailuarvo.

Mittausasema	Vertailumittaus nollakaasu		Vertailumittaus mitattu vertailupitoisuus		Vertailuarvo O ₃ nmol/mol	Poikkeama vertailu- arvosta O ₃ nmol/mol	Poikkeama vertailu- arvosta %
	O ₃ nmol/mol	k.hajonta nmol/mol	O ₃ nmol/mol	O ₃ offset nmol/mol			
Vaasa	0.0	0.0	125.8	125.8	119.7	6.1	5.1
Kuopio	-0.2	0.2	112.5	112.6	119.7	-7.1	-5.9
Turku	-0.5	0.2	120.0	120.5	119.7	0.8	0.7
Neste	0.0	0.0	120.0	120.0	119.7	0.3	0.3
YTV	0.2	0.1	120.1	119.8	119.7	0.1	0.1
IL-Ähtäri	0.0		121.0	121.0	119.7	1.3	1.1

LIITE 6. Z-ARVOJEN ANALYYSILLÄ SAADUT TULOKSET

Komponentti	Vertailu- mittausten lkm	Hyväksytyt lkm	Hylätyt lkm	Hyväksytyt/ komponentti %	Hylätyt/ komponentti %
CO	14	13	1	92.9	7.1
SO ₂	34	29	5	85.3	14.7
NO	50	49	1	98.0	2.0
H ₂ S	28	19	9	67.9	32.1
O ₃	18	18	-	100.0	-
CO, SO ₂ , NO, O ₃	116	109	7	94.0	6.0
Kaikki	144	128	16	88.9	11.1

Tutkimuksia-Undersökningar-Studies

1. Kukkonen, J., Karppinen, A., Sofiev, M., Kangas, L., Karvosenoja, N., Johansson, M., Tuomisto, J., Tainio, M., Koskentalo, T., Aarnio, P., Kousa, A., Pirjola, L., Kupiainen, K., 2007. Kokonaismalli pienhiukkasten päästöjen, leviämisen ja riskin arviointiin – KOPRA. 41s.
2. Waldén, J., Bergius, J., Pohjola, V., Laurila, S., Kuronen, P., Wernberg, A., 2008. Ulkoilman CO-, SO₂-, NO-, H₂S- ja O₃-mittausten kansallinen vertailumittaus ja kenttäauditointi 2006. 71 s.