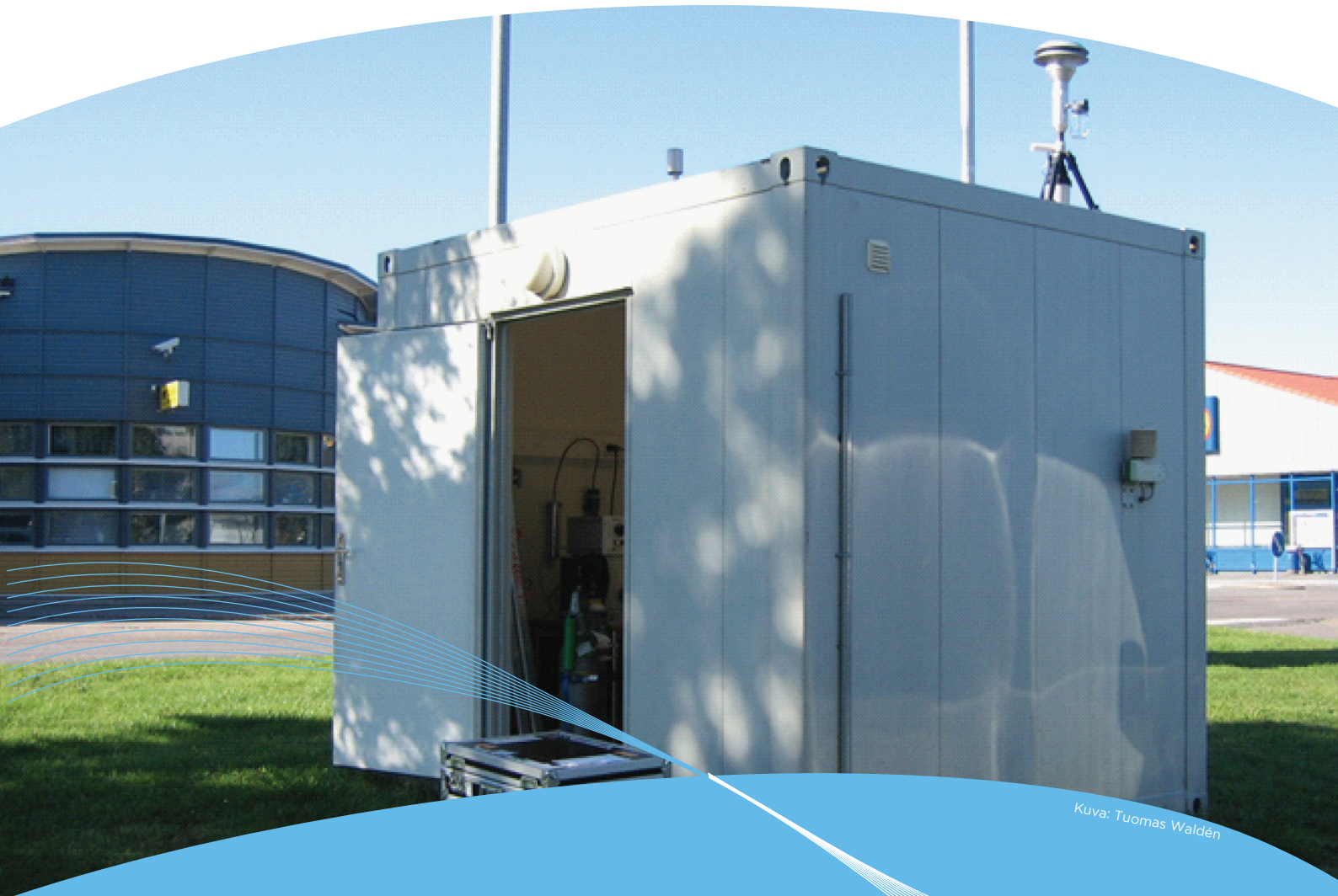




ILMATIETEEN LAITOS

KANSALLINEN VERTAILUMITTAUS JA KENTTÄAUDITOINTI 2011



Kuva: Tuomas Waldén

Ulkoilman CO-, SO₂-, NO- ja O₃-mittaukset

ILMAKEHÄN KOOSTUMUS
ILMANLAATU 2015

**KANSALLINEN VERTAILUMITTAUS
JA KENTTÄAUDITOINTI 2011**

ULKOILMAN CO-, SO₂-, NO- JA O₃-MITTAUKSET

Jari Waldén
Sisko Laurila
Kaisa Lusa
Pirjo Kuronen
Tuomas Waldén
Timo Anttila

Ilmatieteen laitos
Meteorologiska Institutet
Finnish Meteorological Institute

Helsinki 2015

ISBN 978-951-697-867-6 (pdf)
ISSN 0782-6079

Helsinki 2015

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

Julkaisu-aika 2015

Tekijä(t)

Jari Waldén, Sisko Laurila, Kaisa Lusa,
Pirjo Kuronen, Tuomas Waldén ja Timo Anttila

Projektin nimi

Toimeksiantaja

Nimeke

Kansallinen vertailumittaus ja kenttäauditointi 2011 - Ulkoilman CO-, SO₂-, NO- ja O₃-mittaukset

Tiivistelmä

Kolmas kaasumaisten yhdisteiden vertailumittauskampanja ja mittausasemien kenttäauditointi suoritettiin Suomen ilmanlaadun mittausverkoille vuoden 2011 aikana. Vertailumittauksessa kaasukomponentit olivat hiilimonoksidi (CO), rikkidioksidi (SO₂), typpimonoksidi (NO) ja otsoni (O₃). Vertailupitoisuudet eri komponenteille koostuivat kahdesta eri pitoisuudesta, joista toinen edusti alhaista pitoisuutta ja toinen korkeahkoa pitoisuutta. Mittaustulosten raportointi vertailuun osallistuneilta tahoilta edellytti korjatut tulokset jokaisesta vertailumittauksesta sekä arvion mittaustulosten epävarmuudesta. Vertailumittauksiin osallistui suurin osa ilmanlaadun seurantaan suorittavista mittausverkoista, joita oli yhteensä 23. Näissä vertailumittauksia suoritettiin yhteensä 90 mittausta 31:llä eri mittausasemalla. Pitoisuusvertailujen ohessa suoritettussa kenttäauditoinnissa pyrittiin selvittämään mittausverkon laatu- ja toimivuus. Pääpaino oli erityisesti mittausmenetelmää kuvaavien standardien vaatimusten toteutuminen kentällä tehtävissä laadunvarmennustoimissa. Tässä raportissa esitetään vertailumittausten ja kenttäauditoinnin tulokset sekä johtopäätökset.

Otsonin osalta kaikki 16 tulosta olivat hyväksyttäviä. Hiilimonoksidituloksissa oli 6 hyväksyttävää tulosta 8:sta ja typpimonoksidin osalta kaikki 42 tulosta olivat hyväksytyjä. Myös rikkidioksidituloksissa kaikki 24 tulosta olivat hyväksyttäviä. Hiilimonoksidin, rikkidioksidin, typpimonoksidin ja otsonin osalta 97,8 % tuloksista oli hyväksyttäviä. Mittauspävarmuusarvion olivat laatineet noin 60 % osallistuneista mittausverkoista.

Kenttäauditoinnin tulokset olivat ylipäättään hyviä. Mittausverkot ovat laatineet menetelmäohjeita mittausaseman sijoittamisesta, mittausmenetelmistä, laadunvarmennustoimista, tulosten käsittelystä ja raportoinnista. Mittausverkkojen ylläpitämistä laatu- ja toimivuudesta 22 oli dokumentoituja, joista 17 oli luonteeltaan laajoja ja 4 oli suppeaa laatu- ja toimivuudesta. Yhdellä mittausverkolla ei ollut dokumentoitua laatu- ja toimivuudesta. Menettelytavoissa oli poikkeavuuksia eri mittausverkoissa, kuten myös mittausverkkojen sisällä eri asemien välillä. Pääosin tämä johtui siitä, että kunnat keräävät tietoa ilmansaasteista eri tarkoituksiin paikallisesti, alueellisesti sekä erilaisten päästölähteiden vaikutuksista ilmanlaatuun. Tällöin tiettyihin mittausasemiin panostettiin enemmän kuin esimerkiksi taustamittausasemiin. Kaikissa verkoissa oli toimivat tietojen keruu- ja käsittelyohjelmistot. Ilmanlaatumittausten tulokset oli pääosin jäljitetty kansalliseen vertailulaboratorioon joko suoraan mittausverkkojen ylläpitämällä tai välillisillä kalibroinneilla. Välillisistä kalibroinneista suurin osa oli ulkoistettu yhdelle konsultille, jonka jäljitettävyyden kansalliseen vertailulaboratorioon oli ylläpidetty säännöllisillä kalibroinneilla. Rikkidioksidimittausten osalta jäljitettävyyden vaatimus ei toteutunut kaikilta osin ja tätä tullaan jatkossa seuraamaan tarkemmin etenkin niiden tulosten osalta, jotka raportoidaan Euroopan ympäristövirastolle (EEA).

Julkaisijayksikkö

Ilmakehän koostumus

Luokitus (UDK):

Asiasanat: Ilmanlaatu, vertailumittaukset,
jäljitettävyyden, kenttäauditointi

ISSN ja avainnimeke

0782-6079 Raportteja-Rapporter-Reports

ISBN

978-951-697-867-6 (pdf)

Kieli: Suomi

Myynti

Sivumäärä 63
Lisätietoja

Hinta



FINNISH METEOROLOGICAL INSTITUTE

Series title, number and report code of publication
Reports 2015:2

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

Date 2015

Authors

Jari Waldén, Sisko Laurila, Kaisa Lusa,
Pirjo Kuronen, Tuomas Waldén and Timo Anttila

Name of project

Commissioned by

Title:

Interlaboratory comparison exercise and field audit 2011 - measurements of CO, SO₂, NO, and O₃

Abstract

The third field comparison campaign of gaseous compound measurements by the air quality networks in Finland was carried out during 2011. The gaseous components used in the comparison studies were carbon monoxide (CO), sulphur dioxide (SO₂), nitrogen monoxide (NO) and ozone (O₃). Two reference concentrations, one representing a low concentration and the other a higher concentration than normal ambient air concentration were used. The extent and functioning of the quality system of each measurement network was examined by a field audit. Most of the Finnish air quality monitoring networks, a total of 23, participated in the comparison measurements. In total, 90 measurements were conducted at 31 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 16 results were acceptable for ozone. In case of carbon monoxide 6 out of 8 results were acceptable and for nitrogen monoxide all 42 results were acceptable. Also for sulphur dioxide all 24 results were acceptable. For carbon monoxide, sulphur dioxide, nitrogen monoxide and ozone, 97,8 % of the results were acceptable. Approximately 60 % of the participating measurement networks had drawn up an estimate of the measurement uncertainty.

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, processing of the results and reporting. From the quality systems supported by the measurement networks 22 were documented, of which 15 were extensive by nature and 7 were constricted quality systems. One measurement network didn't have 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 municipalities collect data from air pollution for different purposes locally, regionally and also investigating the effects of different emission sources to air quality. In that case more effort was put to some measurement stations than for example to the background measurement stations. All networks had functional data collecting and analysis software. The results of the air quality measurements were mainly traceable to the national reference laboratory either from the direct calibrations supported by the measurement networks or from the indirect calibrations. A major part of the indirect calibrations were contracted out to one consultant, whose traceability to the national reference laboratory was maintained with regular calibrations. As far as the sulphur dioxide was concerned the traceability requirement didn't fulfill in every part and this will be followed closely particularly in part of those results that are reported to the European Environmental Agency (EEA).

Publisher unit Atmospheric Composition Research

Classification (UDK):

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

ISSN and series title

ISSN 0782-6079 Raportteja-Rapporter-Reports

ISBN

978-951-697-867-6 (pdf)

Language: Finnish

Sold by

Pages 63 Price
Note

SISÄLLYSLUETTELO

ESIPUHE

1.	JOHDANTO	7
2.	MENETELMÄT JA TOTEUTUS	11
	2.1. Osallistujat	11
	2.2. Vertailumittauksissa käytetty laitteisto	12
	2.3. Vertailumittausten suoritus	14
	2.4. Vertailumittausaineiston käsittely	16
	2.5. Kenttäauditointi.....	19
3.	TULOKSET	20
	3.1. Vertailuarvot ja niiden epävarmuus	20
	3.2. Vertailumittausten tulokset	23
	3.3. Kenttäauditointitulokset.....	32
4.	YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET	42
5.	VIITTEET	46
	LIITE 1. VERTAILUMITTAUKSIIN OSALLISTUNEET MITTAUSVERKOT	49
	LIITE 2. VERTAILUMITTAUSTEN SUORITUS	51
	LIITE 3. JÄRJESTELMÄAUDITOINNIN TARKASTUSLOMAKE	52
	LIITE 4. VERTAILUMITTAUSTEN TULOKSET.....	57
	LIITE 5. Z-ARVOJEN ANALYYSITULOKSET.....	63

ESIPUHE

Tämä on ympäristönsuojelulain 527/2014 25 §:n (vanha 86/2000, 24 §) mukaisesti nimetyn ilmanlaadun kansallisen vertailulaboratorion valmisteleva raportti, joka sisältää vuonna 2011 toteutetun kolmannen 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 mittausverkkojen edustajia, Ilmatieteen laitoksen teknistä henkilökuntaa, teollisuusyrityksiä ja konsulttia hyvästä yhteistyöstä ja avusta mittausten suorittamisen yhteydessä sekä saadusta palautteesta. Raportin tarkastusvaiheessa saaduista kommentteista kiitämme neuvottelevaa virkamiestä Tarja Lahtista ympäristöministeriöstä sekä erikoistutkija Pia Anttilaa sekä tutkimusprofessori Hannele Hakola Ilmatieteen laitokselta.

Tekijät

1. JOHDANTO

Ilmatieteen laitos on toiminut ympäristönsuojelulain 527/2014 25 §:n (vanha 86/2000, 24 §) mukaisesti nimettynä kansallisena vertailulaboratoriona vuodesta 2001 lähtien. Ympäristöministeriön kirjeessä Dnro 60/481/2001 vertailulaboratorion tehtäviksi määrättiin mm. kansallisten ilmanlaadun vertailumittausten ja mittausten laadunvarmennukseen liittyvän koulutuksen järjestäminen. Lisäksi tiedon välittäminen ilmanlaatumittaukseen ja laadunvarmennukseen liittyvissä kysymyksissä Euroopan unionin sekä muiden maiden vertailulaboratorioiden ja kansallisten mittausverkkojen välillä kuuluu laboratorion tehtäviin.

Euroopan alueella ilmanlaadun epäpuhtauksia mittaaville kansallisille vastuutahoille, pääasiassa kansallisille vertailulaboratorioille, on järjestetty vertailumittauksia Euroopan ilmanlaadun referenssilaboratorion (European Reference Laboratory for Air Pollution, ERLAP) toimesta vuodesta 1994 lähtien (de Saeger et al., 1996, Barbieri et al. 2010). Myös Maailman Terveysjärjestön (World Health Organisation, WHO) toimesta vertailumittauksia on järjestetty vuodesta 1995 lähtien lähinnä entisten Itä-Euroopan maiden vastuulaboratorioille, useimmiten kansallisille terveyslaitoksille (Mücke et al., 1995, 1996, 1999). Vuodesta 2010 lähtien ERLAP:n ja WHO:n vertailumittaukset harmonisoitiin yhteneväksi ERLAP:n vertailumittausohjelman kanssa. Tämä merkitsi, että molempien vertailumittausten tulokset ovat hyväksyttäviä osoitettaessa kansallisen vastuutahon mittaus- ja kalibrointikykyä ilmanlaadusta ja sen parantamisesta annetun Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivin 2008/50/EY (*jäljempänä ilmanlaatudirektiivi*) edellyttämällä tavalla. Näiden vertailumittausten lisäksi Kansainvälinen Painojen ja Mittojen Komitea (International Committee for Weight and Measures, CIPM) järjestää kansallisille mittanormaali-laboratorioille (National Metrological Institutes) maailmanlaajuisia vertailumittauksia (ns. avainvertailuja, key comparison) eri suurealueille (www.bipm.org) maailmanlaajuisen vastavuoroisuussopimuksen (Mutual Recognition Arrangement, CIPM-MRA) mukaisesti. Ilmanlaadun mittauksille avainvertailuja on järjestetty otsonin, rikkidioksidin,

typpimonoksidin, typpidioksidin sekä hiilimonoksidin osalta (www.bipm.org). Myös EU:n tutkimusohjelmissa on yksittäisissä tutkimusprojekteissa (Bell et al., 2000, Mace et al. 2014) järjestetty vertailumittauksia eri kaasumaisille yhdisteille. Ilmatieteen laitos on osallistunut aktiivisesti näihin kansainvälisiin vertailumittauksiin oman laatujärjestelmänsä (http://www.finas.fi/Scopes/K043_M11_2015.pdf) toimivuuden osoittamiseksi.

Ensimmäinen kansallinen vertailumittaus Suomen ilmanlaadun mittausverkoille suoritettiin vuosina 2002–2003 (Waldén et al, 2004). Vertailu tehtiin hiilimonoksidille, rikkidioksidille ja typpimonoksidille vain yhdellä vertailupitoisuudella kaasukomponenttia kohti. Tuloksissa havaittiin selvää systemaattista poikkeamaa vertailuarvon ja mittausverkkojen tulosten välillä, joskin kokonaisuutena tuloksia voitiin pitää varsin hyvinä. Toinen kansallinen vertailumittaus tehtiin vuonna 2006, jossa vertailtavat kaasumaiset yhdisteet olivat hiilimonoksidi, rikkidioksidi, typpimonoksidi, rikkivety sekä otsoni. Tällä kertaa vertailupitoisuuksia oli kaksi eri pitoisuutta muille paitsi otsonille, jolle käytettiin kolmea eri pitoisuutta. Vertailun yhteydessä suoritettiin myös kenttäauditointi, jossa kyselylomakkeen avulla pyrittiin selvittämään mittausverkkojen laatujärjestelmän kattavuus. Tulokset olivat selvästi parantuneet ensimmäisestä vertailusta ja lisäksi voitiin osoittaa, että lähes kaikilla mittausverkoilla oli jonkinlainen laatujärjestelmä (Waldén et al, 2008). Suomen ilmanlaatumittausten laadusta ja kustannuksista on juuri ilmestynyt selvitys (Komppula et al. 2015), jossa on hyödynnetty myös vertailumittauksista kerättyä tietoa.

Tässä raportissa esitetään kolmannen vuonna 2011 toteutetun kansallisen 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) ja otsoni (O₃). Vertailupitoisuuksia oli kaikille kaasukomponenteille kaksi edustaen alhaista ja korkeahkoa pitoisuutta. Vertailumittausten tulokset pyydettiin lähettämään Ilmatieteen laitokselle korjattuina tuloksina kalibrointien mukaan sekä liittämään

mittausepävarmuusarvio kuhunkin pitoisuuteen. Tulosten analysointi suoritettiin samoja menetelmiä käyttäen kuin edellisissäkin vertailuissa (Waldén et al, 2004). Mittausepävarmuuden osalta tulokset analysoitiin käyttäen tarkoitukseen soveltuvaa arviointimenetelmää (ISO 13528:2005).

Ilmanlaadusta annettu valtioneuvoston asetus 38/2011 (*jäljempänä ilmanlaatuasetus tai asetus*) määrittää mm. hiilimonoksidi-, rikkidioksidi- ja typpidioksidipitoisuuksille raja-arvot suurimmille sallituille ulkoilmapitoisuuksille. Raja-arvojen lisäksi asetus määrittää suurimman sallitun mittausepävarmuuden, 15 % ilmaistuna 95 % todennäköisyytenä (JCGM, 2008), joka raja-arvopitoisuudessa sallitaan. Typpimonoksidin valintaan vertailtavaksi kaasuksi oli syynä se, että typen oksidien (NO_x) mittauksiin käytetty vertailumenetelmä perustuu typpimonoksidin määrittämiseen kemiluminesenssimenetelmän avulla (EN 14211). Typen oksideilla tarkoitetaan typpimonoksidin ja typpidioksidin summaa ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$). Typpidioksidin pitoisuus määritetään analysaattorissa konvertoimalla typpidioksidi typpimonoksidiksi. Otsonin osalta ilmanlaatuasetus määrittelee otsonille tavoitearvon, pitkän ajan tavoitteen sekä otsonipitoisuuksien tiedotus- ja varoituskynnyksen. Myös otsonimittauksille suurin sallittu mittausepävarmuus on 15 %.

Kenttäauditoinnin kohteena oli mittausasemien varustelu ja henkilöstö, mittaus- ja tiedonkeruumenetelmät sekä mittauksen laadunvarmistusmenettelyt kenttäoloissa ja niiden dokumentointi. Kenttäauditoinnin tarkoituksena oli selvittää kunkin mittausverkon laatu järjestelmän taso ja toimivuus. Kenttäauditointi suoritettiin kyselylomakkeen avulla sekä tarkistamalla paikan päällä laadunvarmennustoimiin liittyvät dokumentit. Pääpaino tarkistuskohteissa oli Euroopan Standardointielimen laatimien menetelmästandardien vaatimukset kentällä tehtävien laadunvarmennustoimien toteuttamisesta. Auditoinnin aikana voimassa olivat standardit EN 14211:2005, EN14212:2005, EN 14625:2005 ja EN 14626:2005. Laadunvarmennustoimien vertailu suoritettiin juuri vuoden 2005 vaatimusten mukaan. Kyseisiä standardeja oltiin juuri päivittämässä ja uudet versiot em. standardeista tulivat voimaan vuonna 2012. Pääosin laadunvarmennustoimet pysyivät voimassa, joskin käyttäjille annettiin mahdollisuus valita mittausalue pitoisuustason

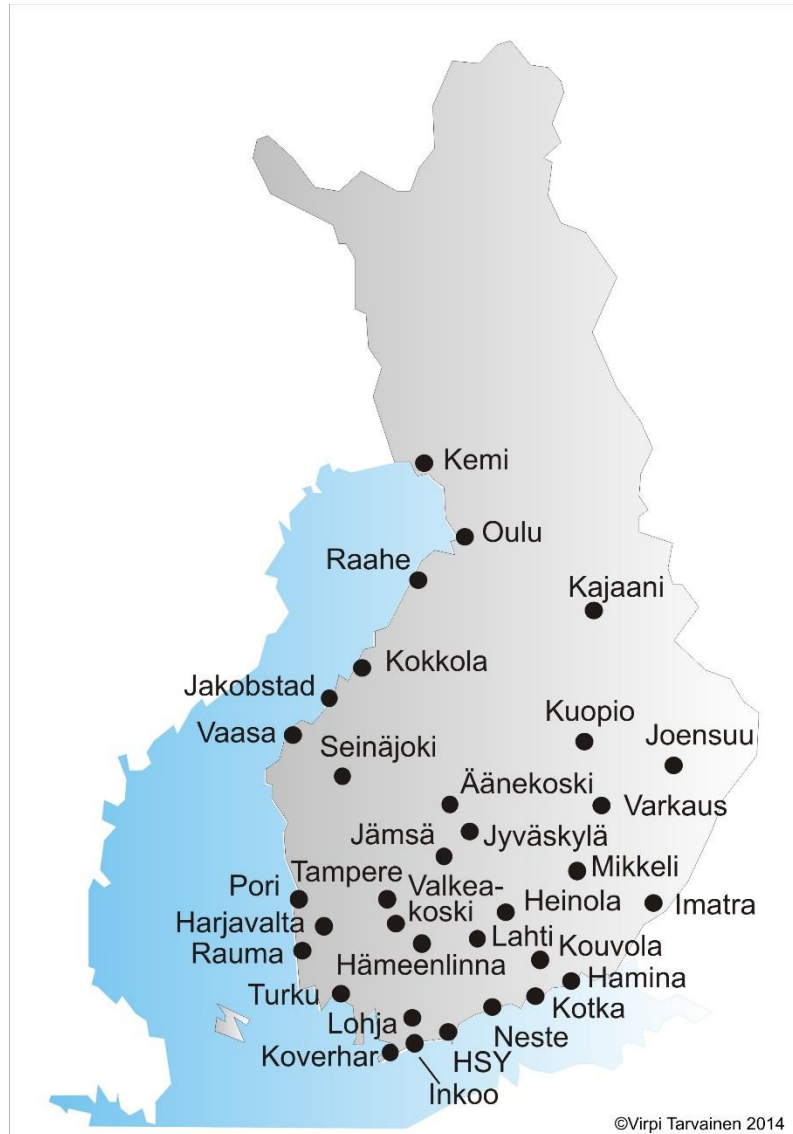
mukaan, lieventää linearisuuden määrittystiheyttä sekä kalibrointitiheyttä, mikäli voitiin osoittaa, että laite on stabiili.

2. MENETELMÄT JA TOTEUTUS

2.1. Osallistujat

Vertailumittausten järjestäminen on yksi keskeisimmistä kansallisen vertailulaboratorion tehtävistä. Ilmoitus vertailumittausten järjestelyistä lähetettiin edellisen vertailun tapaan kuntien ilmanlaadun mittauksista vastaaville yhteyshenkilöille. Tiedot oli kerätty ilmanlaatuportaalista. Kyselyssä yhteyshenkilöitä pyydettiin nimeämään vertailuun osallistuvat mittausasemat ja vertailtavat kaasumittaukset. Saatujen vastausten perusteella laadittiin Liitteessä 1 esitetty lista vertailumittauksiin osallistuvista mittausverkoista, mittausasemista sekä vertailtavista kaasumaisista yhdisteistä. Osallistuminen oli mahdollista joko yhden tai useamman kaasukomponentin osalta. Vertailumittauksiin osallistuivat lähes kaikki mittausverkot, jotka toimittavat mittaustuloksensa merkittäväksi Ilmatieteen laitoksen ylläpitämään ympäristönsuojelun tietojärjestelmän ilmanlaatuosaan ilmanlaatuasetuksen 23 §:n mukaisesti. Harjavallan, Kemin ja Savonlinnan mittausverkot jäivät pois. Näistä Savonlinnan mittausasema oli luonteeltaan suuntaa-antava, eivätkä mittaukset olleet käynnissä vertailun aikana. Harjavallan ja Kemin osalta ei selvitystä poisjäännille saatu.

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 Suomen ilmanlaatua mittaavat mittausverkot. Vertailumittauksiin osallistuneet mittausverkot, mittausasemat, vertailun ajankohta, vertailtavat kaasukomponentit sekä yhteyshenkilöt on esitetty Liitteessä 1.



Kuva 1. Ilmanlaadun mittausverkot Suomessa 2014.

2.2. Vertailumittauksissa käytetty laitteisto

Kolmas kansallinen vertailumittauskampanja käsitti hiilimonoksidin (CO), rikkidioksidin (SO₂), typpimonoksidin (NO) ja otsonin (O₃) mittaukset. Vertailupitoisuudet tuotettiin otsonia lukuun ottamatta laimentamalla kaasunormaalista syötettyä pitoisuutta laimennusilmaan. 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 määritettiin kaasunormaanin sekä laimennuskaasun syöttöpaineet sekä laimentimen sisälämpötila, jotka pidettiin vakioina kaikissa mittauksissa. Laimentimessa oli kymmenen erikokoista kriittistä aukkoa kaasunormaanin syöttöä varten, joiden avulla määritettiin halutut pitoisuudet eri vertailukaasuille. Laimennuskaasun virtaus kulki yhden kriittisen aukon läpi, jolloin laimennuskaasun määrä oli vakio kaikissa laimennuksissa. Laimentimella tuotettiin kaasukomponenttia kohti kaksi eri vertailupitoisuutta. Tuotetuista pitoisuuksista toinen vastasi alhaista pitoisuustasoa ja toinen selvästi korkeampaa pitoisuustasoa.

Otsonin tapauksessa vertailupitoisuudet tuotettiin otsonilaitteiden kalibrointiin käytettävästä kalibraattorista (TEI 49CPS, Thermo Environment, USA). Kalibraattorin jäljitettävyyttä kansalliseen otsonin primaarinormaaliin (Standard Reference Photometer, SRP-37) ylläpidettiin säännöllisillä kalibroinneilla. Kalibraattorista tuotettiin kahta eri pitoisuustasoa, joista alin vertailupitoisuus on mittausverkkojen normaalilla mittausalueella ja korkein vertailupitoisuus on tätä aluetta korkeampi.

Vertailuarvon määrittämisessä tarvittavien suureiden (ainemäärä, virtausnopeus, paine ja lämpötila) jäljitettävyyttä siirrettiin vertailulaboratorion kautta Englannin (National Physical Laboratory, NPL) ja Suomen (Mittatekniikan keskus, VTT-MIKES) metrologialaitoksiin. Nämä laitokset ylläpitävät kansallisia mittanormaaleja, jotka on jäljitetty SI-yksikköön. Otsonin osalta Ilmatieteen laitos ylläpitää kansallista primaarinormaalia (Standard Reference Photometer, SRP). Näin vertailunormaalien pitoisuuksille saatiin aukoton ketju SI-yksikköön. Vertailunormaalien pitoisuuksille määritettiin myös laajennettu mittausepävarmuus koko jäljitettävyyssketjun osalta.

Vertailupitoisuuksien stabiilisuutta ja toistettavuutta seurattiin määrittämällä vertailuarvot ennen vertailumittausten aloittamista, vertailumittausten aikana sekä niiden päätyttyä.

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 (ks. kappaleet 3.1 ja 3.2). Raportissa noudatetaan ISO:n (JCGM, 2008) 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 ($u_c = \sqrt{\sum_i^n (u_i^2)}$), 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 % luotettavuusväliä eli ilmoitettujen mittausepävarmuusrajojen sisäpuolella on noin 95 % tuloksista. Tässä raportissa laajennettu epävarmuus ilmaistaan suhteellisena arvona vertailupitoisuudesta, $U\%$.

2.3. Vertailumittausten suoritus

Vertailumittaukset suoritettiin laaditun ohjeen 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 tarvittavat laadunvarmennustoimet (laitteen kalibrointi, suodattimien vaihto ja suodattimen kyllästäminen) ennen vertailun suoritusta. Vertailulaboratorio huolehti tarvittavien liitosten tekemisestä ja liittimisestä. Vertailumittauksissa letkut oli koodattu värikoodein eri kaasukomponenttien perusteella. Mittauksissa käytettiin aina samoja

letkuja kaasunormaalin 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. Laimennusilman sekä vertailukaasun käyttöpainet säädettiin asetettuihin arvoihin laimentimen sisäänmenossa. Lopuksi testattiin kytkennän ilmatiiviyys; näin pyrittiin laimentimen toiminta saattamaan samanlaiseksi kuin laboratoriossa.

Vertailumittauksessa näytevirtaus oli valmiiksi säädetty laimentimesta ja se ohjattiin analysaattorin näytelinjaan. Näytelinjasta ylimääräinen virtaus ohjattiin ennen analysaattoria olevan kolmitieliittimen 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 ulkoilman 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. Kaikki vertailupitoisuudet syötettiin siten, että aluksi syötettiin korkeampi pitoisuus, jonka jälkeen alhaisempi pitoisuus. Syöttämällä korkeampi pitoisuus aina ennen alhaisempaa pitoisuutta oli syynä mittaustekniset syyt, joilla haluttiin kyllästää käytettävät kaasulinjat vertailupitoisuudella ja tämä on parhaiten toteutettavissa korkealla pitoisuudella. Kaasulinjojen kyllästymisen jälkeen pitoisuuden vaihtelulla ei ole todettu vaikutusta pitoisuustasoon. Mittaustulokset tallennettiin mittausverkon omaan tiedonkeruujärjestelmään. Varsinainen mittaustulos käsitti tasaantuneista pitoisuusarvoista (minuuttiarvot) lasketun keskiarvon ja keskihajonnan kymmenen minuutin jaksolta sekä mittausepävarmuuden.

Vertailumittauskampanja käsitti useita erillisiä mittauskampanjoita, jotka tehtiin vuoden 2011 heinäkuun ja lokakuun välisenä aikana. Olosuhteet olivat melko vaihtelevat ja oli tärkeää huolehtia, etteivät kosteus ja lämpötilan muutos aiheuttaisi ongelmia mittauksissa. Pääsääntöisesti vertailumittauksissa käytetty Ilmatieteen laitoksen laitteisto pyrittiin toimittamaan mittausasemalle edellisenä päivänä, jotta laitteiden ja kaasunormaalien lämpötilat olisivat mittauksissa stabiloituneet mittausaseman sisälämpötilaan. Lisäksi näyteletkut, käytetyt virtausmittarit ja kaasusylinterien paineenalennussäätimet olivat suljettuja molemmista päistään. Näin pyrittiin estämään ilman sekä 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 mittaus tulosten suhteellinen erotus vertailuarvosta:

$$H_{ij} = 100(X_{ij}-C_j)/C_j \quad (2.1)$$

missä X_{ij} on mittausverkon i ilmoittama mittaus tulos kaasukomponentille j (=CO, SO₂, NO ja O₃) ja C_j on kaasukomponentin vertailuarvo. Näistä tuloksista laskettiin kullekin kaasukomponentille tilastolliset tunnusluvut, jotka on esitetty ns. Boxplot-kuvana (Kuva 2). Tuloksista lasketut tunnusluvut ovat prosenttipisteet 25 % ja 75 %, keskiarvo sekä mediaani, jotka on esitetty Taulukossa 4.

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 13528, 2005). 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 laboratorioden keskiarvo, mediaani tai lukuarvo, jonka määrittäminen perustuu SI-yksikköön jäljitettyyn pitoisuusarvoon. Tässä tutkimuksessa käytettiin jälkimmäistä menettelyä, jossa SI-yksikköön jäljitetyt vertailuarvot määritettiin ilmanlaadun kansallisessa vertailulaboratoriossa.

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

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

Tässä vertailumittauksessa tavoitearvoksi s_j asetettiin 4 %, jolloin mittausaseman tulos voi poiketa enimmillään 8 % ($= 2 \cdot s_j$) vertailuarvosta ollakseen kuitenkin vielä hyväksyttävä. Tämä on puolet ilmanlaatumittausten laatutavoitteesta, mikä on asetettu ilmanlaatuasetuksessa (38/2011).

Mittausverkkoja pyydettiin myös arvioimaan omien tulostensa mittausepävarmuudet. Mittausepävarmuus oli mahdollista arvioida Ilmatieteen laitoksella tarkoitusta varten laaditun laskentaohjelman avulla, johon käyttäjien tuli arvioida vertailutulokseen keskeisesti liittyvät mittausepävarmuustekijät. Tällaisia tekijöitä olivat mm. analysaattorin toistettavuus, lineaarisuus, riippuvuudet näytteen lämpötilasta, paineesta ja

mittaushuoneen lämpötilasta sekä kalibroinnin epävarmuudesta. Laskentaohjelma oli mittaajien saatavilla ilmanlaatuportaalin (www.ilmanlaatu.fi) suojatuilla sivuilla. Vastaavasti z-arvojen lisäksi voidaan laskea ns. E_n -arvot, jotka osoittavat, kuinka paljon mittaustulokset poikkeavat suhteessa niiden mittausedpävarmuuteen (ISO 13528, 2005):

$$E_n = \frac{X_{ij} - C_j}{\sqrt{U_{Xij}^2 + U_{Cj}^2}} \quad (2.4)$$

missä X_{ij} on yksittäisen mittausaseman tulos vertailupitoisuudelle C_j . Myös E_n -luvulle voidaan esittää hyväksymiskriteerit:

$$\begin{array}{ll} |E_n| \leq 1 & \text{hyväksyttävä tulos} \\ |E_n| > 1 & \text{hylättävä tulos} \end{array} \quad (2.5)$$

Yhtälöstä 2.4 voidaan havaita, että nimittäjän ollessa suurempi kuin osoittaja, E_n -luku on aina hyväksyttävä. Tässä vertailussa mittausverkon hyväksyttävä maksimiepävarmuus on sama kuin z-arvojen arvioinnissakin ts. $U_{Xij} \leq 8\%$. Näin ollen hyväksyttävät tulokset z-arvojen ja E_n -arvojen osalta voidaan jakaa seuraaviin Taulukon 1 tilanteisiin (JRC 2013):

Taulukko 1. Vertailutulosten yleinen arviointimalli z-arvojen, E_n -arvojen ja mittausepävarmuuden avulla arvioituna.

Z-arvo	E_n -arvo	U_{xij}	Hyväksyttävyys	Luokittelu
$ Z \leq 2$	$ E_n \leq 1$	$\leq 8 \%$	Tulos on täysin hyväksyttävä	1
$ Z \leq 2$	$ E_n \leq 1$	$8 \% \leq U \leq 15 \%$	Tulos hyväksyttävä	2
$ Z \leq 2$	$ E_n > 1$	$\leq 8 \%$ tai $8 \% \leq U \leq 15 \%$	Tulos arveluttava	3
$2 < Z < 3$	$ E_n \leq 1$	$\leq 8 \%$ tai $8 \% \leq U \leq 15 \%$	Tulos arveluttava	4
$2 < Z < 3$	$ E_n > 1$	$\leq 8 \%$ tai $8 \% \leq U \leq 15 \%$	Tulos arveluttava	5
$ Z \geq 3$	$ E_n \leq 1$	$\leq 8 \%$ tai $8 \% \leq U \leq 15 \%$	Tulos hylättävä	6
$ Z \geq 3$	$ E_n > 1$	$\leq 8 \%$ tai $8 \% \leq U \leq 15 \%$	Tulos hylättävä	7

Taulukon 1 perusteella hyväksyttävä vertailumittaustulos on luokilla 1–2, arveluttava luokilla 3–5 ja hylättävä luokilla 6-7.

2.5. Kenttäauditointi

Vertailumittausten yhteydessä tehtiin mittausasemien ja -toiminnan auditointi. Kohteena oli 23 mittausverkkoa ja niissä yhteensä 31 asemaa. Asemat olivat tyypiltään joko teollisuusasemia, teollisuus-/liikenneasemia, teollisuuden tausta-asemia, liikenneasemia, liikenne-/teollisuusasemia, liikennekaupunkitausta-asemia, kaupunkitausta-asemia tai tausta-asemia.

Auditoinnin tarkoituksena oli selvittää mittaustoiminnan toteutus ja kuinka hyvin vertailumenetelmää kuvaavien ilmanlaatuasetuksen liitteessä 10 tarkoitettujen EN-

menetelmästandardien edellyttämät laadunvarmennustoimet toteutuvat kussakin mittausverkossa sekä saada arvio laadunvarmennuksen tasosta Suomessa. Auditoinnissa selvitettäviä asioita olivat mm. mittaus- ja näytteenottotilat sekä -olosuhteet, mittaa- jien pätevyys ja koulutus, asemilla olevat analysaattorit, niiden kalibrointi ja huolto, tiedonkeruu ja käsittely sekä 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 laatu- järjestelmää.

Vertailuarvojen määrittäminen ja käyttö vertailumittauksissa perustuu siihen, että:

- Ilmatieteen laitoksen laboratorio on akkreditoitu kalibrointilaboratorio (FINAS; K043, www.finas.fi), jonka kalibrointipitoisuus on jäljitetty SI-yksikköön tai kansalliseen otsonin primaarinormaaliin (Standard Reference Photometer, SRP-37).
- Ilmatieteen laitos on solminut Mittatekniikan keskuksen (nykyisin VTT-MIKES metrologia, www.vtt.fi) kanssa sopimuksen jäljitettävien kalibrointipalvelujen ylläpitämisestä ilmanlaadun mittauksille (Mittanormaalilaboratorio).

Taulukossa 2 on esitetty vertailuarvojen keskiarvot ja keskihajonnat stabiilisuusseurannan ajalta.

Taulukko 2. Laboratoriomittausten perusteella määritetyt vertailuarvojen keskiarvot ja niiden standardipoikkeamat koko vertailumittausjakson aikana.¹

Vertailu- arvo	CO ($\mu\text{mol/mol}$)	SO ₂ (nmol/mol)	NO (nmol/mol)	O ₃ (nmol/mol)
C1	5,1 ± 0,03	44,3 ± 0,4	128,5 ± 1,1	42,5 ± 0,2
C2	17,0 ± 0,1	141,1 ± 1,2	439,4 ± 2,8	128,2 ± 0,4

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

Vertailuarvojen laajennettu mittausepävarmuus määritettiin ISO:n ohjeen (JCGM, 2008) mukaisesti. Epävarmuuslaskuissa huomioitut epävarmuuskomponentit (standardiepävarmuudet) sekä niistä laskettu yhdistetty mittausepävarmuus (u_c) ja suhteellinen laajennettu mittausepävarmuus ($U \%$) on esitetty Taulukossa 3. Vertailuarvojen epävarmuusbudjettiin on sisällytetty Ilmatieteen laitoksen kalibroitilaboratorion 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 kalibroitilaboratorion otsonin primaarinormaalien (SRP-37) mittausepävarmuuskomponentit sekä vertailuun käytetyn otsonikalibraattorin mittausominaisuuksista johtuvat epävarmuuskomponentit.

Taulukko 3. Vertailumittauksissa käytettyjen vertailuarvojen epävarmuusbudjetit kullekin kaasulle.

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

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_{toist} on esitetty Taulukossa 3. Kattavuustekijälle on käytetty arvoa kaksi ($k = 2$). Vertailuarvo voidaan nyt esittää muodossa:

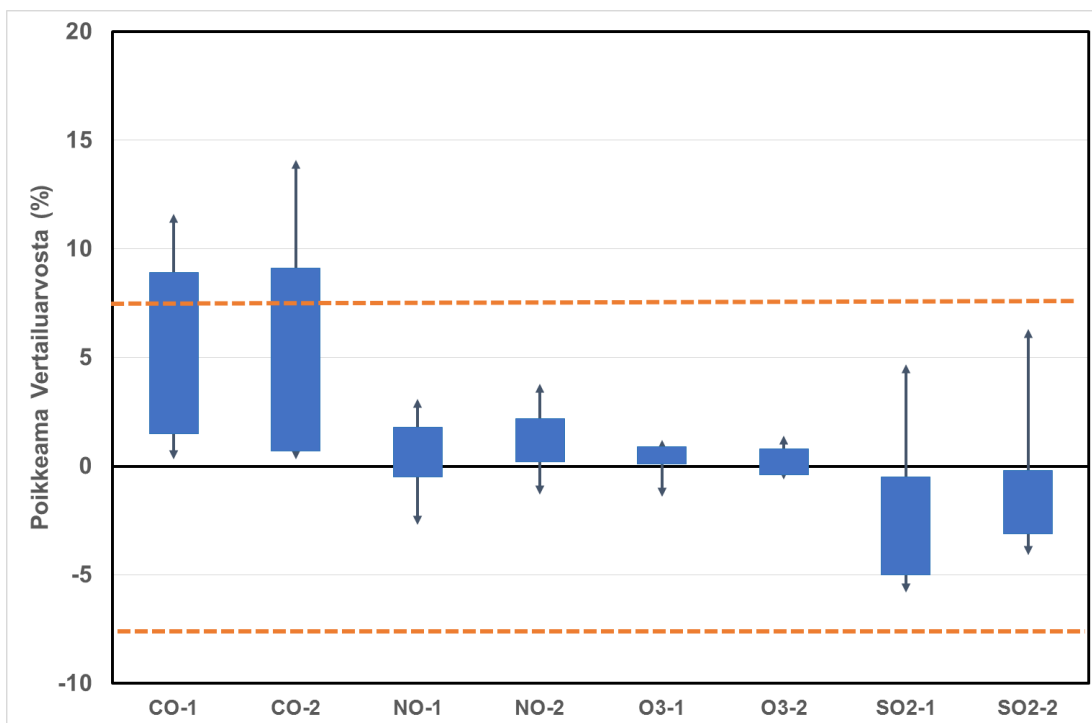
$$C_{ver,j} = C_j \pm U_j(\%), \quad (3.2)$$

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

3.2. Vertailumittausten tulokset

Tässä kappaleessa esitetään vertailumittaukseen osallistuneiden mittausverkkojen tulokset käyttäen mittausaseman nimenä lyhyiden vuoksi aseman sijaintikunnan nimeä. Nesteen ja Helsingin Seudun Ympäristöpalvelut-kuntayhtymä HSY:n osalta käytetään mittausverkon lyhennettä. Mittausasemien nimet käyvät ilmi liitteen 1 taulukosta. Siinä on myös esitetty vertailumittausten suoritus eri asemilla komponentteittain. Vertailumittausten tulokset kaikkien komponenttien osalta on esitetty keskiarvoina liitteen 4 taulukoissa L7.1 – L7.4.

Kuvassa 2 on esitetty mittausverkkojen tulokset suhteellisena poikkeamana vertailuarvosta kaikille kaasukomponenteille. Kuvaan on merkitty vertailumittausten tulokset sekä ilmanlaatuasetuksen mukainen mittausten standardiepävarmuus, mikä on puolet sallitusta mittausepävarmuudesta. Taulukossa 4 on esitetty kuvan 2 mittaustulokset eri tunnuslukuina.



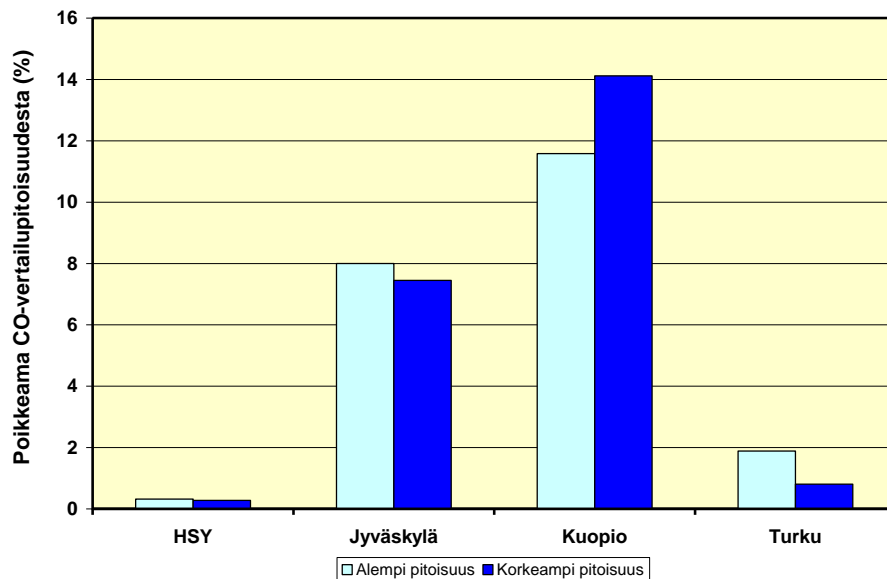
Kuva 2. Vertailumittaustulosten suhteellinen poikkeama (%) vertailuarvosta kaikissa mittauksissa. Kuvassa näkyvä laatikko jokaisen vertailuarvon kohdalla edustaa 25–75 % mitatuista tuloksista. Loput tuloksista asettuvat laatikon ulkopuolelle asettuvien nuolien välille. Kuvaan on merkitty katkoviivalla ilmanlaatuasetuksen mittausepävarmuuden arvosta puolet eli 7,5 %.

Taulukko 4: Kuvan 2 tulosten tunnusluvut prosentteina (%).

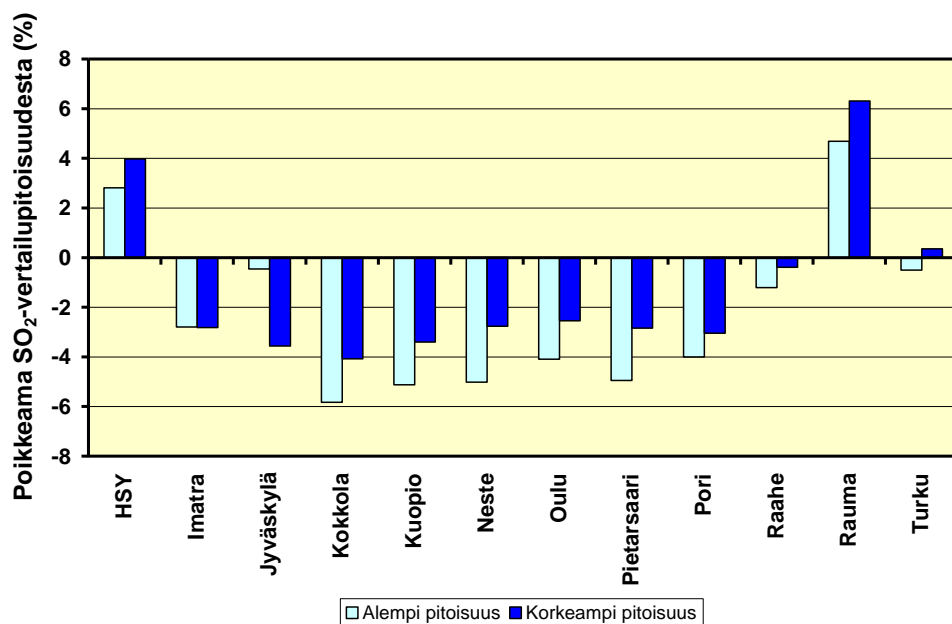
Tunnusluku	CO-1	CO-2	NO-1	NO-2
Min	0.3	0.3	-2.7	-1.3
25%-piste	1.5	0.7	-0.5	0.2
Keskiarvo	5.4	5.7	0.6	1.1
Mediaani	4.9	4.1	1.0	1.3
75%-piste	8.9	9.1	1.8	2.2
Max	11.6	14.1	3.1	3.8
Lukumäärä	4	4	21	21
Keskihajonta	5.3	6.5	1.7	1.4
Vertailupitoisuus	5.1	17.0	128.5	439.4

Tunnusluku	O ₃ -1	O ₃ -2	SO ₂ -1	SO ₂ -2
Min	-1.4	-0.6	-5.8	-4.1
25%-piste	0.1	-0.4	-5.0	-3.1
Keskiarvo	0.3	0.3	-2.2	-1.2
Mediaani	0.3	0.1	-3.4	-2.8
75%-piste	0.9	0.8	-0.5	-0.2
Max	1.2	1.4	4.7	6.3
Lukumäärä	8	8	12	12
Keskihajonta	0.8	0.8	3.4	3.3
Vertailupitoisuus	42.5	128.2	44.3	141.1

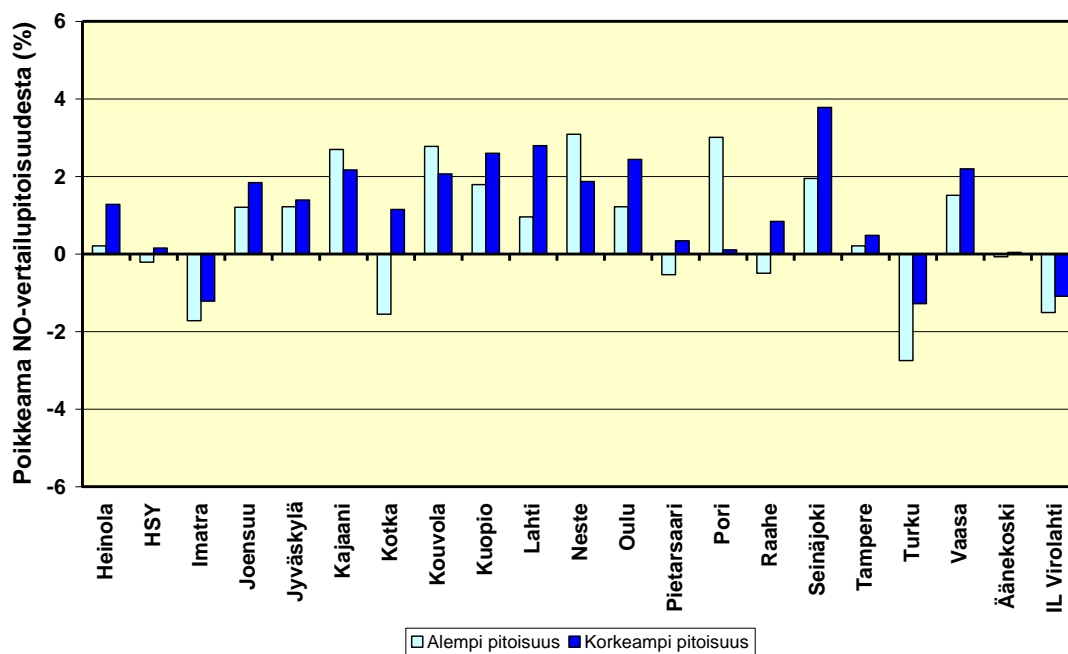
Kuvissa 3–6 on esitetty kunkin mittausaseman tulosten suhteelliset poikkeamat vertailuarvoista kaikille kaasukomponenteille.



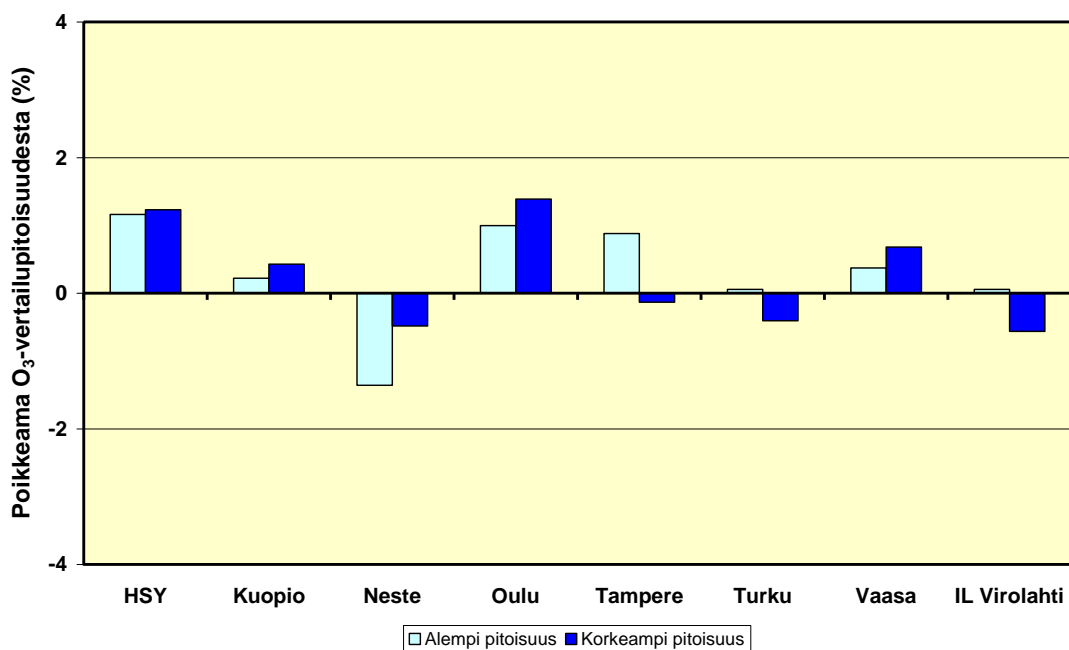
Kuva 3. Hiilimonoksidin vertailumittaustulosten suhteellinen poikkeama vertailuarvoista.



Kuva 4. Rikkidioksidin vertailumittaustulosten suhteellinen poikkeama vertailuarvoista.



Kuva 5. Typpimonoksidin vertailumittaustulosten suhteellinen poikkeama vertailuarvoista.

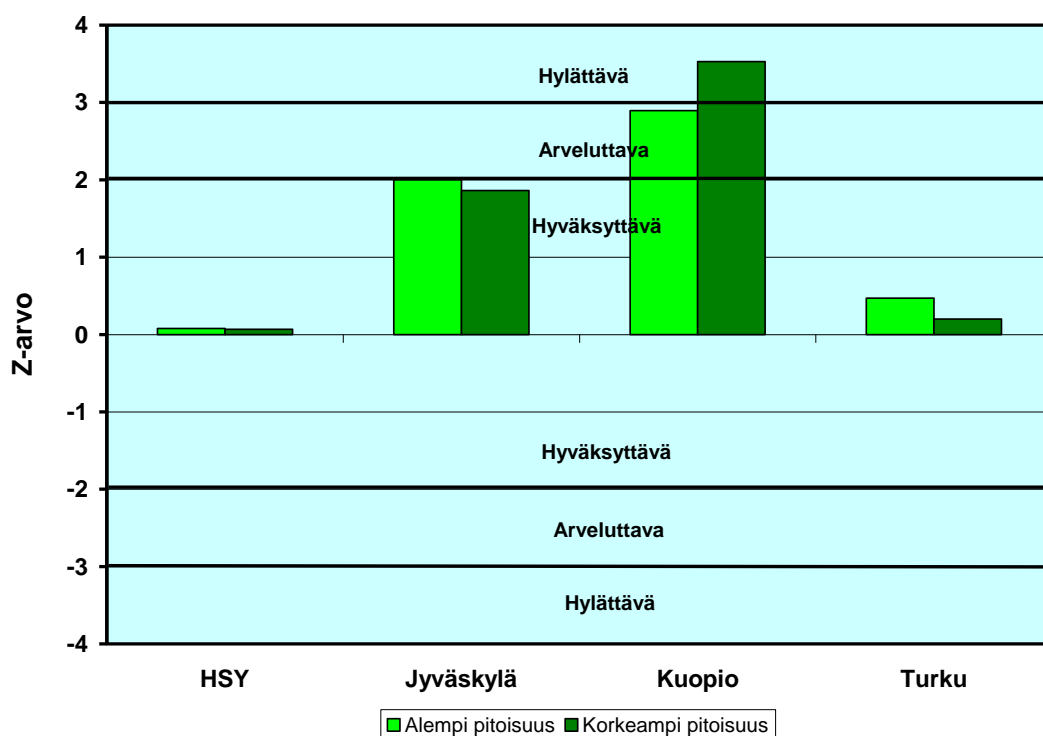


Kuva 6. Otsonin vertailumittaustulosten suhteellinen poikkeama vertailuarvoista.

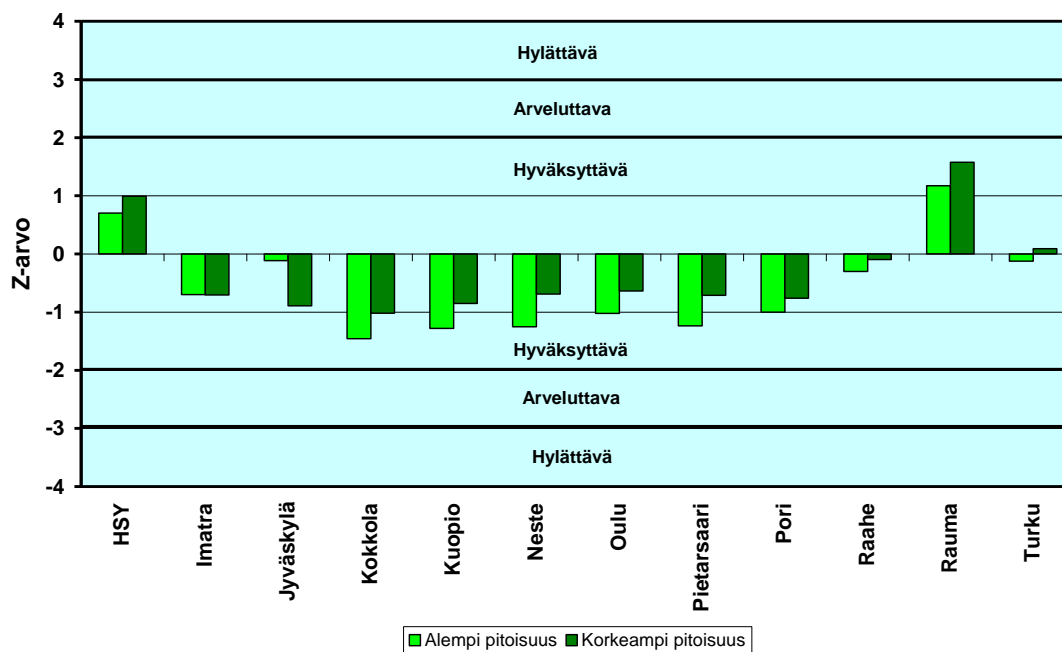
Kuvan 3 perusteella hiilimonoksidimittauksissa vain Kuopion mittaustulokset ylittivät suurimman sallitun poikkeaman sekä alemmassa että korkeammassa vertailupitoisuudessa.

Rikkidioksidin, typpimonoksidin ja otsonin osalta (Kuvat 4-6) kaikki tulokset ovat vertailuarvojen sisällä.

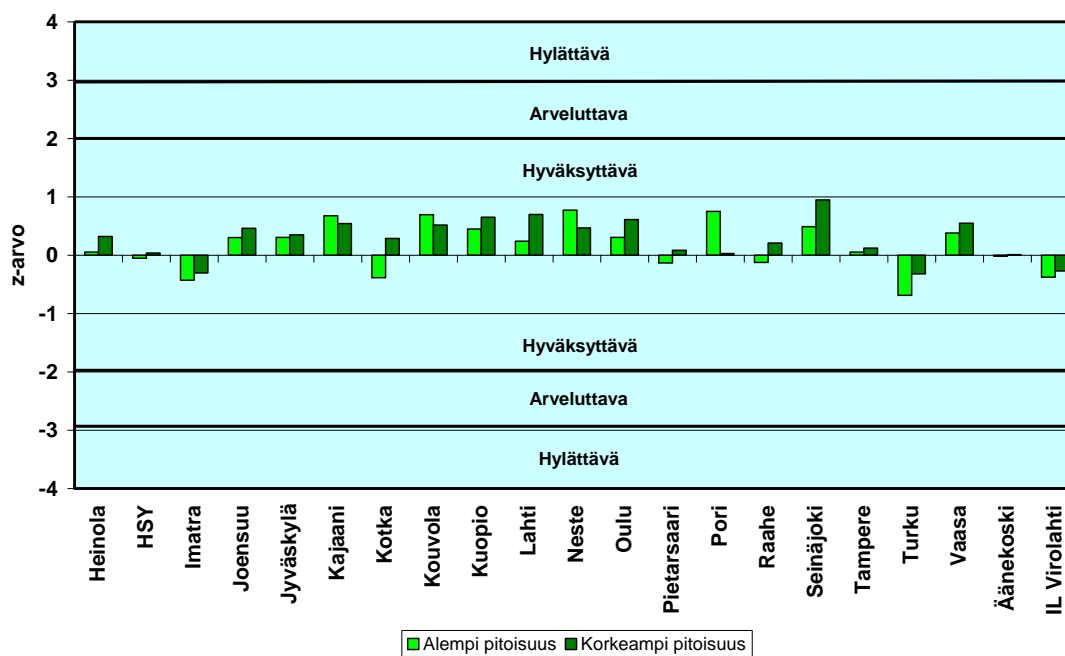
Kuvissa 7–10 on esitetty mittausverkkojen Z-arvotestin tulokset kullekin kaasukomponentille kaikissa vertailupitoisuuksissa. Z-arvot on laskettu kaavan 2.2 avulla. Tällöin kaikille mittaustuloksille saadaan tulkinta hyväksyttävä-arveluttava-hylättävä. Hyväksymiskriteerit on esitetty kaavassa 2.3.



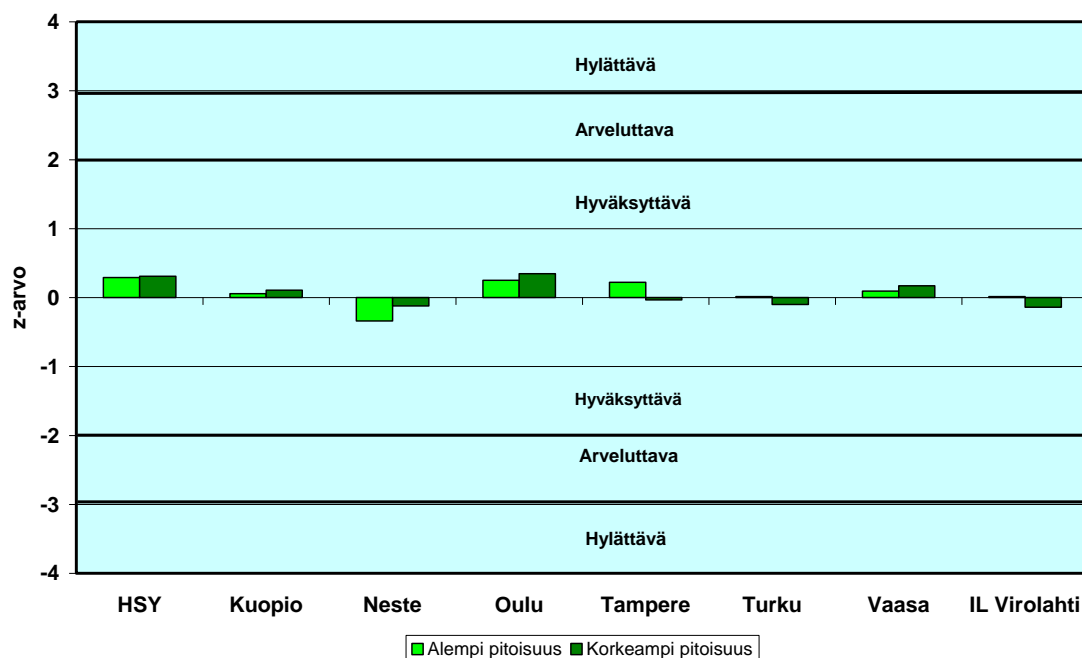
Kuva 7. Z-arvot hiilimonoksidivertailussa.



Kuva 8. Z-arvot rikkidioksidivertailussa.



Kuva 9. Z-arvot typpimonoksidivertailussa.

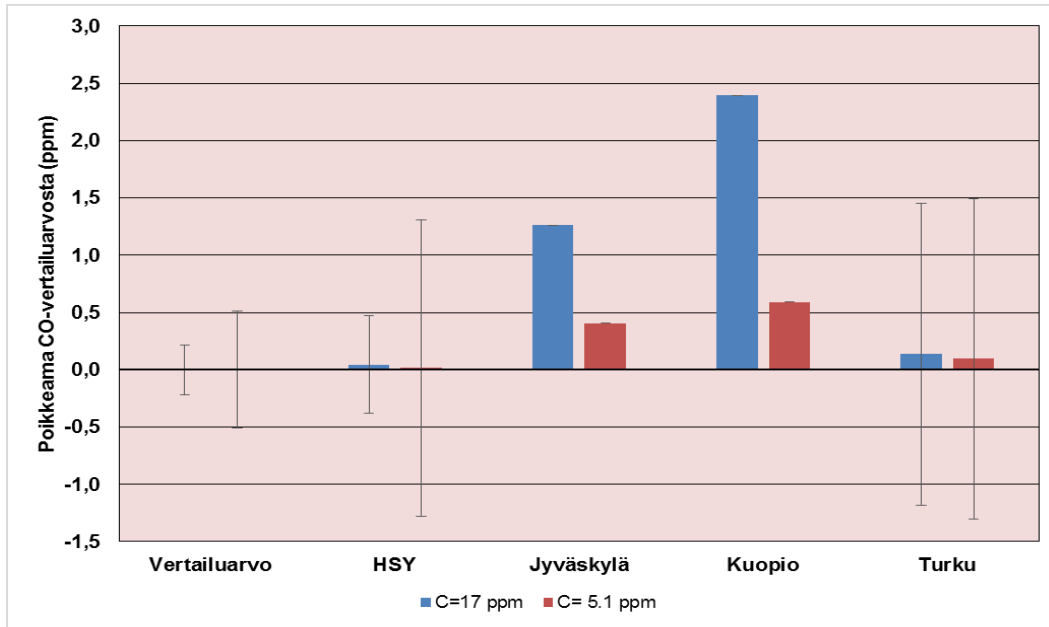


Kuva 10. Z-arvot otsonivertailussa.

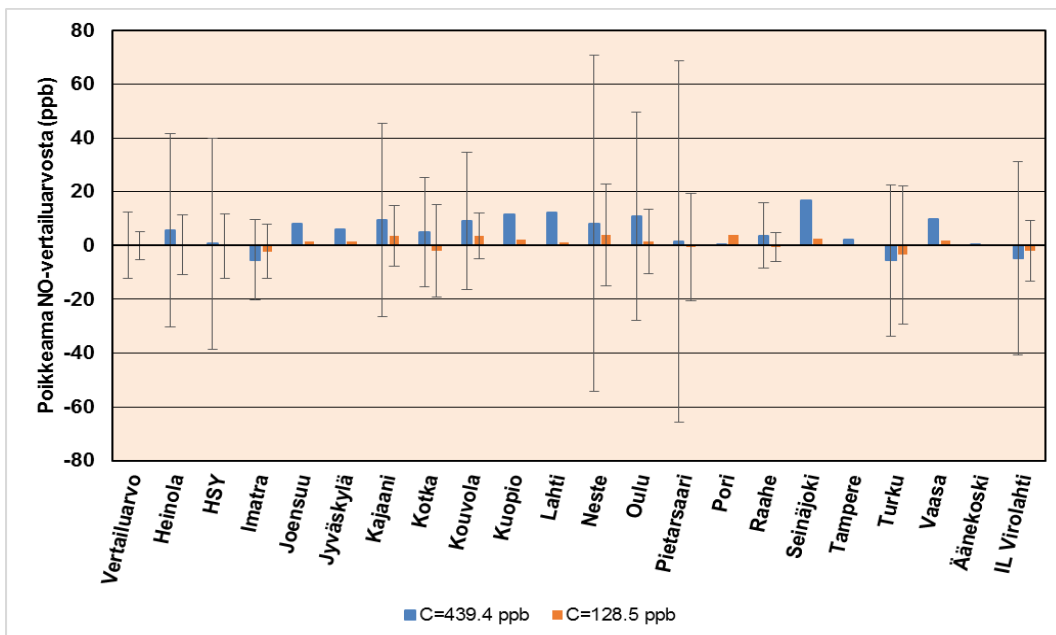
Hiilimonoksidin osalta vertailumittauksia tehtiin neljällä asemalla yhteensä 8 mittausta. Kuvasta 7 voidaan havaita, että Kuopion osalta sekä alemman että korkeamman vertailupitoisuuden mittaustulos ylittää hyväksymisrajan. Kaikki muut tulokset ovat hyväksyttävän rajan sisällä.

Rikkidioksidin osalta, Kuva 8, mittausasemia oli 12 ja vertailumittauksia yhteensä 24. Kaikki tulokset ovat hyväksymisrajan sisällä. Kuvassa 9 on esitetty Z-arvot typpimonoksidin osalta, jossa vertailumittauksia tehtiin 21 asemalla yhteensä 42. Myös typpimonoksidin kaikki tulokset alittavat hyväksymisrajan. Otsonin osalta mittausasemia oli 8, joissa suoritettiin 16 vertailumittausta; Z-arvotulokset on esitetty Kuvassa 10. Kaikki mittaustulokset ovat hyväksyttävällä alueella.

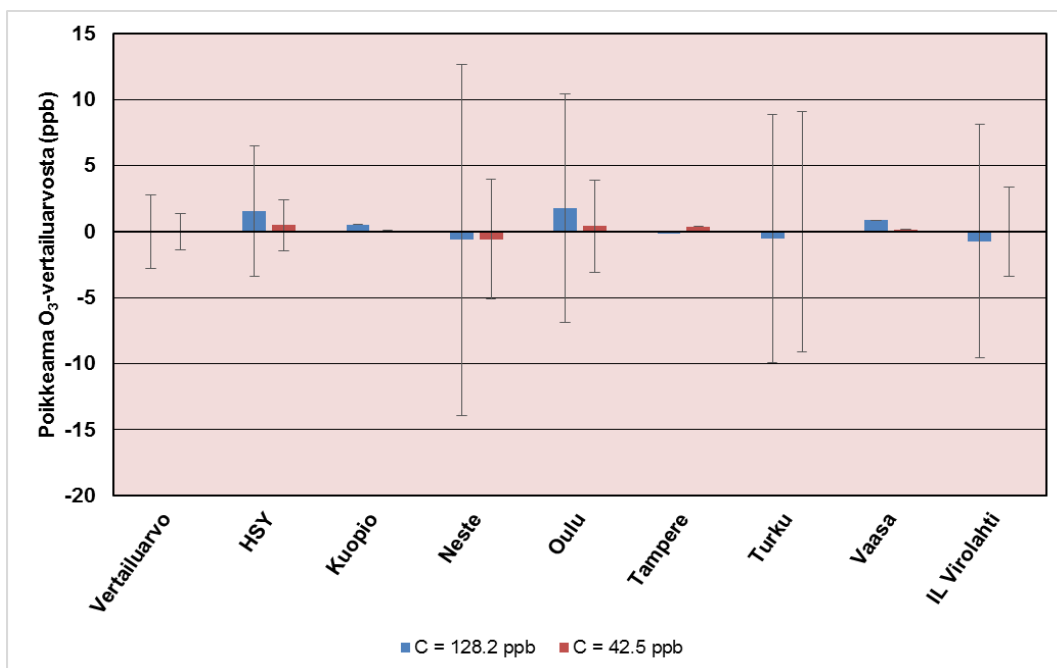
Kuvissa 11–14 on esitetty mitausverkkojen tulosten poikkeamat vertailupitoisuudessa sekä mitausverkkojen ilmoittama mittausepävarmuus.



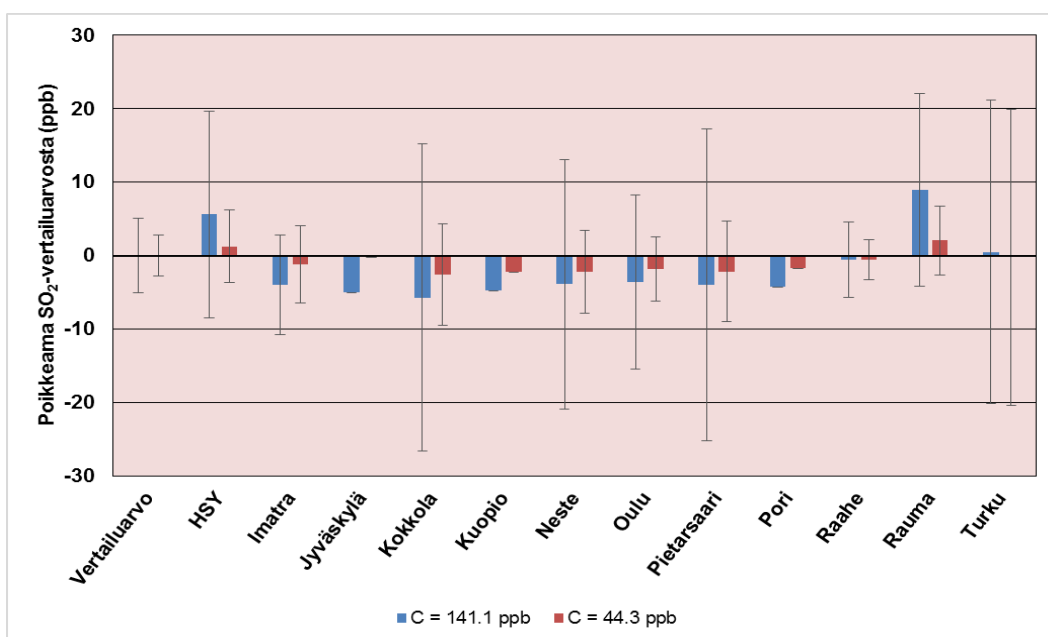
Kuva 11. Poikkeamat CO:n vertailuarvoista yhdistettynä mittausverkkojen ilmoittamaan mittausepävarmuuteen. Missä epävarmuusrajoja ei ole merkitty kuvaan, merkitsee se sitä, että mittausasema ei ole ilmoittanut tietoa tarkastelujaksolle.



Kuva 12. Poikkeamat NO:n vertailuarvoista yhdistettynä mittausverkkojen ilmoittamaan mittausepävarmuuteen. Missä epävarmuusrajoja ei ole merkitty kuvaan, merkitsee se sitä, että mittausasema ei ole ilmoittanut tietoa tarkastelujaksolle.



Kuva 13. Poikkeamat O₃:n vertailuarvoista yhdistettynä mittausverkkojen ilmoittamaan mittausepävarmuuteen. Missä epävarmuusrajoja ei ole merkitty kuvaan, merkitsee se sitä, että mittausasema ei ole ilmoittanut tietoa tarkastelujaksolle.



Kuva 14. Poikkeamat SO₂:n vertailuarvoista yhdistettynä mittausverkkojen ilmoittamaan mittausepävarmuuteen. Missä epävarmuusrajoja ei ole merkitty kuvaan, merkitsee se sitä, että mittausasema ei ole ilmoittanut tietoa tarkastelujaksolle.

E_n -luvut on laskettu ainoastaan siinä tapauksessa, jos mittausverkko on lähettänyt mittausepävarmuusarvion. Liitteeseen 5 on koottu taulukko vertailumittausten tuloksista, jossa on myös esitetty Z - ja E_n -arvot sekä Taulukon 1 mukainen hyväksyttävyyssluokka. Kaikissa niissä tapauksissa, joissa mittausepävarmuudet on arvioitu, E_n -arvot ovat olleet hyväksyttävällä tasolla, mutta hyväksyttävyyssluokat vaihtelevat 1 ja 2 välillä riippuen suhteellisen mittausepävarmuuden $U(\%)$ arvosta.

3.3. Kenttäauditointitulokset

Kenttäauditointi suoritettiin Liitteen 3 mukaisen kyselylomakkeen avulla. Taulukossa 5 on esitetty yhteenveto auditoinnin tuloksista. Taulukkoon on koottu tiedot mittausasemilla tehtävistä kalibroinneista, vertailumenetelmää kuvaavien EN-standardien edellyttämistä laadunvarmennustoimista kentällä kullakin vertailtavalla kaasumaisella yhdisteellä, mittaustoimintaan liittyvistä dokumentoinneista ja laatujärjestelmästä.

Kalibrointien osalta taulukossa tarkastellaan kalibrointien lukumäärää ja jäljitettävyyttä. Pääosa mittausverkoista on ulkoistanut kalibrointien suorittamisen konsulteille, joiden vastuulle jää myös kalibrointien jäljitettävyydestä huolehtiminen 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 kalibroitiin ulkopuolisen kalibroijan tekemää kalibrointia vastaan. Tällöin jäljitettävyyys siirtyi myös asemalla tehtyyn kalibrointiin. HSY: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 laiteviikko. Viikkoja 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 vertailumittausten suoritusten aikana. Suurella osalla mittaajista 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 Pietarsaaressa. 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 5. Huollot ja laadunvarmennustoimet mittausasemilla NO-/SO₂-vertailun osalta. Koska Kokkolassa ja Raumalla ei tehdä NO-mittauksia, niiden osalta taulukossa on SO₂:n mittaukset (k = kyllä, e = ei, na = tietoa ei saatavilla).

Kysymys/ asema	Heinola	HSY	Imatra	Joensuu	Jyväskylä	Kajaani	Kokkola SO ₂	Kotka
a:	k	k	k	e	k	k	k	k
b:	k	k	k	k	k	k	k	k
c:	3 kk	1 v	vaihtelee	tarvittaessa	3 kk	3 kk	1 v	1-12 kk
d:	tarvittavat	laitevalm.	huoltos.	tarvittavat	ennakoiva	Tarvittavat	laitevalm.	huoltos.
e:	3 kk	1 kk	1 kk	2 vko	1,5 kk	3 kk	1 kk	1 kk
f:	1 vrk	1 vko	2 krt/kk	1 vrk	1 kk	1 vrk	1 vrk	1 vrk
g:	280 µg/m ³	800 ppb	100 ppb	980 ppb	useita	120 µg/m ³	338 µg/m ³	380-580 µg/m ³
h:	na	k	na	k	k	na	na	k
i:	e	6-12 krt/v	4 krt/v	3 krt/v	4 krt/v	e	na	e
j:	4 krt/v	12 krt/v	4-12 krt/v	3 krt/v	3-12 krt/v	4 krt/v	4 krt/v	3 krt/v
k:	4 krt/v	2 krt/v	vaihtelee	3 krt/v	3 krt/v	4 krt/v	4 krt/v	3 krt/v
l:	1 krt/v	1 krt/v	4 krt/v	e	3 krt/v	1 krt/v	na	3 krt/v
m:	k	k	k	k	k	k	e	k
n:	ko	m	ko	ko	ko	ko	ko	ko
o:	2 krt/v	laitevalm.	4 krt/v	ei omaa	3-12 krt/v	2 krt/v	ei omaa	ei omaa
p:	kt	kt	kt	kt	10 %	kt	kt	kt

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; menetelmä ja taajuusväli: **g:** Span-tarkastuksen pitoisuus: **h:** Toimintakriteeri span- ja zero-tarkastuksille: **i:** Tarkistetaanko span-lähteen pitoisuus ja kuinka usein? **j:** Kuinka usein analysaattori kalibroidaan ja kenen toimesta? **k:** Kuinka usein lineaarisuus (5 pistettä) tarkistetaan? **l:** Kuinka usein määritetään konvertterin hyötysuhde (NO-NO_x analysaattori)? **m:** Kalibrointien jäljitettävyys ja kalibrointitodistusten säilytys: **n:** Vastaako mittauksen jäljitettävydestä mittausverkko vai konsultti? (ko= konsultti, m=mittausverkko) **o:** Miten oma kalibrointilaitteisto huolletaan ja kalibroidaan? **p:** Arvio kalibroinnin epävarmuudesta (kalibrointitodistus tms. dokumentti): (kt = kalibrointitodistus).

Kysymys/ asema	Kouvola	Kuopio	Lahti	Neste	Oulu	Pietar- saari	Pori	Raaha
a:	k	k	k	k	k	k	k	k
b:	k	k	k	k	k	k	k	k
c:	1 v	1 v	6-12 kk	1 v	1 v	6 kk	3 kk	6 kk
d:	määräi- kaishuolto	tarvittavat	laitevalm.	tarvittavat	tarvittavat	laitekoht.	tarvittavat	laitevalm.
e:	1,5 kk	1 kk	2 vko	2 kk	1 kk	1 kk	3 vko	1 kk
f:	1 vrk	1 vrk	1 vrk	1 vrk	1 vrk	1 vrk	1 vrk	1 vrk
g:	500 ppb	538 µg/m ³	533 µg/m ₃	110 ppb	450 µg/m ³	ko	406 ppb	ko
h:	k	k	na	na	na	k	k	na
i:	3 kk	4 krt/v	na	na	6 krt/v	na	4 krt/v	na
j:	3 kk/v	4 krt/v	1-6 krt/v	4 krt/v	6 krt/v	4 krt/v	4 krt/v	2 krt/v
k:	3 kk (4 pist)	vaihtelee	1-6 krt/v	2 krt/v	1 krt/v	4 krt/v	4 krt/v	2 krt/v
l:	3 kk	4 krt/v	na	2 krt/v	3 krt/v	4 krt/v	4 krt/v	na
m:	k	k	k	K	k	k	k	k
n:	ko	ko	ko	m	ko ja m	ko	ko	ko
o:	ei omaa	ei omaa	ei omaa	na	2 krt/v	ei omaa	ei omaa	ei omaa
p:	kt	kt	< 4 %	5 %	na	kt	na	< 4 %

a: Onko mittausasemalla kirjallinen huolto- ja kalibrointisuunnitelma? **b:** Onko mittausasemalla kirjalliset huolto- ja kalibrointiohjeet? **c:** Analyysointivälit: **d:** Huollossa tehtävät toimenpiteet: **e:** Etusuodattimen vaihtoväli: **f:** Nolla- ja span-tarkastukset; menetelmä ja taajuusväli: **g:** Span-tarkastuksen pitoisuus: **h:** Toimintakriteeri span- ja zero-tarkastuksille: **i:** Tarkistetaanko span-lähteen pitoisuus ja kuinka usein? **j:** Kuinka usein analyysointilaitteisto kalibroidaan ja kenen toimesta? **k:** Kuinka usein lineaarisuus (5 pistettä) tarkistetaan? **l:** Kuinka usein määritetään konvertterin hyötysuhde (NO-NO_x analyysointilaitteisto)? **m:** Kalibrointien jäljitettävyyden ja kalibrointitodistusten säilytys: **n:** Vastaako mittauksen jäljitettävyydestä mittausverkko vai konsultti? (ko = konsultti, m = mittausverkko) **o:** Miten oma kalibrointilaitteisto huolletaan ja kalibroidaan? **p:** Arvio kalibroinnin epävarmuudesta (kalibrointitodistus tms. dokumentti): (kt = kalibrointitodistus).

Kysymys/ asema	Rauma SO ₂	Seinäjoki	Tampere	Turku	Vaasa	Virolahti	Äänekoski
a:	k	k	k	k	k	k	k
b:	k	k	k	k	k	e	k
c:	3 kk	1 v	1 v	6 kk	tarvittaessa	3 kk	3 kk
d:	tarvittavat	huoltos.	tarvittavat	tarvittavat	tarvittavat	tarvittavat	tarvittavat
e:	3 kk	1 kk	3 kk	2 vko	1 kk	3 kk	1 kk
f:	e	1 vrk	6 kk	1 vrk	1 kk	e	1 vrk
g:	na	na	150 µg/m ³	450 µg/m ³	346 µg/m ³	na	600 ppb
h:	na	na	na	> 5 %	k	na	5 %
i:	na	na	na	2 krt/v	12 krt/v	na	4 krt/v
j:	4 krt/v	4 krt/v	1-3 krt/v	12 krt/v	4 krt/v	4 krt/v	4 krt/v
k:	4 krt/v	4 krt/v	1 krt/v	1 krt/v	4 krt/v	4 krt/v	4 krt/v
l:	na	na	1 krt/v	1 krt/v	4 krt/v	1 krt/v	4 krt/v
m:	k	k	k	k	k	k	k
n:	ko	ko	ko	ko ja m	ko	m	ko
o:	2 krt/v	ei omaa	1 krt/v	k	k	k	4 krt/v
p:	kt	kt	kt	< 5 %	kt	e	kt

a: Onko mittausasemalla kirjallinen huolto- ja kalibrointisuunnitelma? **b:** Onko mittausasemalla kirjalliset huolto- ja kalibrointiohjeet? **c:** Analyysointivälit? **d:** Huollossa tehtävät toimenpiteet? **e:** Etusuodattimen vaihtoväli? **f:** Nolla- ja span-tarkastukset; menetelmä ja taajuusväli? **g:** Span-tarkastuksen pitoisuus? **h:** Toimintakriteeri span- ja zero-tarkastuksille? **i:** Tarkistetaanko span-lähteen pitoisuus ja kuinka usein? **j:** Kuinka usein analyysointilaitteita kalibroidaan ja kenen toimesta? **k:** Kuinka usein lineaarisuus (5 pistettä) tarkistetaan? **l:** Kuinka usein määritetään konvertterin hyötysuhde (NO-NO_x analyysointilaitteet)? **m:** Kalibrointien jäljitettävyyden ja kalibrointilaitteiden säilytys? **n:** Vastaako mittausverkko jäljitettävyydestä mittausverkko vai konsultti? (ko = konsultti, m = mittausverkko) **o:** Miten oma kalibrointilaitteisto huolletaan ja kalibroidaan? **p:** Arvio kalibroinnin epävarmuudesta (kalibrointilaitteiden tms. dokumentti): (kt = kalibrointilaitteiden tms. dokumentti).

Mittausverkko	Asema	Kalibroinnit O: n/v = oma kalibrointi/vuosi, U: n/v = ulkoistettu/vuosi, SI-jäljitettävyys	Aseman laatuluokitus: K = kiinteä (jatkuva)/ S = suuntaa-antava/E = luokittamatta Asemakuvaus: T=tehty/P=puutteellinen/E = tekemättä Asema: K/E = ilmastointi/ S/L = näytelinja (sondi/letku) Tyyppitestattu analyysointilaitos: K=Kyllä, E = Ei Standardin mukaiset laadunvarmennustoimet K = kyllä/O = osittain/ P = poikkeavat				Standardin mukaisuus	Laatujärjestelmän luonne: suppea/laaja, dokumentoitu, standardin mukainen, akkreditoitu, O/K =oma/konsultti
			Aseman laatu-luokka	Asema-kuvaus	Asema	Tyyppi-testattu analyysointilaitos		
Kuopion verkko	Kasarmipuisto, Maaherrankatu, Sorsasalo	U: 4/v, SI-jälj U: 4/v, SI-jälj U: 4/v (SO ₂),	K K K	T T T	K/S K/S K/S	ML 9841B (NO _x): K (MCERT, exp 2012)** ML 9830B (CO): K (MCERT, exp 2012)** ML 9850 (SO ₂): K (MCERT, exp 2012)** Thermo 49i (O ₃):K	K K K K	Laaja, dokumentoitu laatujärjestelmä. Noudattaa standardia 17025. O
Lahden verkko	Vesku 11	U: 6/v, SI-jälj	K	T	K/L	AC32M (NO _x): K	K	Laaja, dokumentoitu laatujärjestelmä. O
Oulun verkko	Nokela, Pyykösjärvi	U: 6/v (SO ₂), U: 6/v, SI-jälj	S K	T T	K/L K/L	ML 8850 (SO ₂): K* (MCERT, exp 2012)** API 400 (O ₃): K ML 9841B (NO _x): K (MCERT, exp 2012)**	K K	Suppea, dokumentoitu laatujärjestelmä. O
Pietarsaaren verkko	Bottenviksvägen	U: 4/v, SI-jälj (ei SO ₂)	K	T	K/S	ML 8850 (SO ₂): K (MCERT, exp 2012)** ML 9841B (NO _x): K (MCERT, exp 2012)**	K	Laaja, dokumentoitu laatujärjestelmä. O
Porin verkko	Porin keskusta	U: 4/v, SI-jälj (ei SO ₂)	K	T	K/L	ML 9941B (NO _x): K (MCERT, exp 2012)** TEI 43A (SO ₂): E	K	Laaja, dokumentoitu laatujärjestelmä. O
Raahan verkko	Raahan keskusta 2, Merikatu	U: 2/v, SI-jälj (ei SO ₂)	K	T	K/S	TEI 42C (NO _x):E TEI 43A (SO ₂):E	O	Laaja, dokumentoitu laatujärjestelmä. O
Rauman verkko	Sinisaari	U: 4 /v, SI-jälj	S	T	K/S	APSA 360 (SO ₂):E*	O	Laaja, dokumentoitu laatujärjestelmä, noudattaa standardia ISO/SFS 17025. K
Seinäjoen verkko	Vapaudentie 6a	U: 4/v, SI-jälj	K	T	K/S	ML 9841B (NO _x): K (MCERT, exp 2012)**	O	Laaja, dokumentoitu laatujärjestelmä. O

Tampereen verkko	Pirkankatu, Kaleva	U: 1/v; SI-jälj O: 2-3/v U: 1/v; SI-jälj	K K	T T	K/S K/S	ME 9841B (NOx): K (MCERT,exp 2012)** API 400 (O ₃): K	O O	Laaja, dokumentoitu laatu järjestelmä. O
Turun verkko	Ruissalo/ Saaronniemi, Turun kauppatori	U: 2/v; SI-jälj U: 2/v, O/6/v SI-jälj U: 2/v; O:12/v;SI-jälj	K K K	T T T	K/L K/L K/L	SA O ₃ -41M (O ₃): E TEI 43A (SO ₂): E AC32M (NOx): K APMA-360 (CO): E	K K K K	Laaja, dokumentoitu laatu järjestelmä. O
Vaasan verkko	Vaasan keskusta, Vaasan vesitorni	U: 4/v; SI-jälj U: 4/v; SI-jälj	K K	T T	K/L E/L	APNA-360 (NOx): E SA O ₃ -41M: E	K K	Laaja, dokumentoitu laatu järjestelmä. O
Äänekosken verkko	Äänekoski Hiski	U: 4/v; SI-jälj	K	T	K/S	API 200E (SO ₂): K	K	Laaja, dokumentoitu laatu järjestelmä. O
Ilmatieteen laitoksen verkko	Virolahti 2	O: 4/v; SI-jälj	K	T	K/S	APNA-360 (NOx): E TEI 49C (O ₃): E	O	Suppea, dokumentoitu laatu järjestelmä, noudattaa standardia ISO/SFS 17025. O

* Kyseessä on suuntaa-antava mittaus.

** Testi on tehty MCERT-protokollan mukaan, jonka voimassaolo päättyi 2012.

Ilmatieteen laitos kerää ilmanlaadun tietojärjestelmään tietoja mm. mittausmenetelmistä sekä analysaattoreista saastekomponenteittain jokaiselta asemalta. Tiedot raportoidaan vuosittain EU:n komissiolle sekä Euroopan ympäristövirastolle. Tässä auditoinnissa tarkistettiin käytetyt mittausmenetelmät, käytettiinkö muita menetelmiä kuin vertailumenetelmiä sekä olivatko analysaattorimallit tyyppitestattuja. Analysaattorien osalta on keskeistä, että mittausmenetelmä on vertailumenetelmä tai sitä vastaava ekvivalenttimenetelmä sekä onko laitteille tehty tyyppitestaus EN-standardien mukaan. Vanhoille analysaattoreille sallitaan siirtymäkausi. Käytännössä tämä tarkoittaa, että vuoden 2010 jälkeen kaikkien EEA:lle raportoitavien ilmanlaadun raja-arvojen seurannassa käytettävien analysaattorien tulisi mahdollisuuksien mukaan olla tyyppitestattuja tai ne ovat läpäisseet ns. ekvivalenttisuutta osoittavan testin.

Eurooppalaisissa EN-mittausmenetelmästandardeissa on esitetty laitteiden testaamiselle, kentällä tehtäville laadunvarmennustoimille ja huollolle vaatimukset, joita mittaajien tulee noudattaa. Kriteerit ja aikarajat on esitetty mm. seuraaville toimenpiteille: analysaattorien kalibrointi, nolla- ja span tarkistukset, huoltotoimet, etusuodattimien sekä 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. kalibrointitiheys, kuivaus- ja adsorbenttimateriaalien vaihtoväli ja näytelinjojen huoltoväli ylittää muutamissa verkoissa vaatimukset huomattavasti.

Taulukon 6 tuloksista ilmenee, että kalibrointikäytännöissä on eroja, joissa poiketaan myös minimivaatimuksista. Lisäksi rikkidioksidin osalta jäljitettävyydessä on puutteita. Asemien varustuksissa ja näytteenotossa ei ole sellaisia ratkaisuja, joita ei voitaisi pitää hyväksyttävänä. Erillisen ilmanvaihtokoneen puuttuminen Vaasan vesitornin mittausasemalla on hoidettu lämmönvaihtokoneella. Analysaattorien hyväksynnässä on taas merkittäviäkin eroja. Suuntaa-antavilla asemilla direktiivin velvoitteet ovat lievemmat myös mittausmenetelmävaatimusten suhteen. Kiinteillä asemilla analysaattorin tyyppi hyväksyntä tulee olla täytettynä. Tässä suhteessa poikkeamia vaatimuksista on useilla eri asemilla, joskin pääosin joko CO- ja SO₂-mittauksissa. Tarve

näiden yhdisteiden mittauksiin on usein vähäinen (Komppula et al. 2014). Mittauksissa oli käytössä myös vanhoja analysaattorimalleja, joiille ei tulla tyyppihyväksyntää tekemään. Merkittävä seikka tyyppihyväksynnässä on, että testit on tehty vertailumenetelmää vastavan EN-standardin mukaisesti. Taulukon 6 analysaattoreissa oli kuitenkin malleja, jotka on testattu MCERT-protokollan mukaisesti. MCERT on Englannissa käytössä oleva jatkuvatoimisten ilmanlaadun mittalaitteiden testausjärjestelmä (www.gov.uk/government/publications/mcerts-competency-standard-for-inspectors/). MCERT-testiohjelman ongelmana on se, ettei se ole täysin yhteensopiva vastaavien EN-standardien kesken ja että kyseinen sertifikaatti annetaan määrääjäksi. Suoritetun auditoinnin aikaan analysaattorit olivat vielä tyyppihyväksynnän alaisina, mutta eivät enää, koska vaatimuksenmukaisen sertifikaatin voimassaolo umpeutui vuonna 2012, eikä uusia testejä kyseisille analysaattorien malleille ole tehty. Kyseisten analysaattorien valmistaja on uusinnut mallejaan ja on nyt testauttanut uudet vertailumenetelmiin perustuvat analysaattorimallit uusimpien EN-standardiversioiden mukaisesti (www.qall.de).

Tiedonkeruu on valtaosassa mittausverkkoja järjestetty Envidas-tiedonkeruujärjestelmän avulla (<http://www.envitech.co.il/Home/Index.aspx>). Tulosten käsittelyn osalta raakadatan korjauksen suorittaa useimmissa verkoissa konsultti ja tulosten jatkokäsittelystä vastaa enimmäkseen verkko itse. Tulosten validointiin on ryhdytty kiinnittämään aikaisempaa enemmän huomiota. Useissa verkoissa tiedonkeruuohjelmat 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 henkilöistä on kunnan ympäristö- tai terveystarkastajia, joiden koulutus pohja on teknispainotteinen, esim. laborantti-, teknikko-, insinööri-, kemisti- tai fyysikkokoulutus. Kesämittajina käytetään myös opiskelijatyövoimaa. Auditoinnin mukaan mittajien 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 laadunvarmennustoimista, epävarmuuden arvioinnista sekä raportoinnista.

4. YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Ilmanlaadun seuranta on tehty jo 1970-luvulta lähtien. Suomessa ilmanlaatumittauksia tehdään lainsäädännön velvoittamina, viranomais määräyksiä, ilmanlaadun selvittämiseksi tai tiedonhalusta. Ympäristönsuojelulaki vaatii kunnilta selvillä olovelvollisuuden ilmanlaadun tilanteesta ja tavoitteen ilmanlaadun parantamisesta tai säilyttämisestä hyvänä niillä alueilla, joilla se on hyvä. Ilmanlaatuasetus asettaa laatuvaatimuksia ilmanlaatumittauksille sekä raja-arvoja ja tavoitearvoja erälle ilman epäpuhtauksille. Nyt tehty kansallinen vertailumittauskierros oli kolmas kuntien tai teollisuuslaitosten ylläpitämille ilmanlaadun mittausverkoille. Siinä selvitettiin, miten ilmanlaatumittausten laatu ja laatu järjestelmät ovat parantuneet ja kehittyneet edellisestä vastaavasta kampanjasta (Waldén et al. 2008).

Vertailumittaus toteutettiin kaikissa ilmanlaadun mittausverkoissa katsomatta siihen, mikä on kunkin mittausverkon tavoite. Joukossa oli mittausasemia, joiden tulokset raportoidaan Euroopan ympäristöviraston (EEA) tietojärjestelmiin ilmanlaadun raja-arvoja seuraavina asemina Suomessa. Yhteisenä tekijänä vertailumittaukseen osallistuvilla mittausasemilla oli se, että Ilmatieteen laitos kerää ilmanlaatumittausten tulokset ympäristönsuojelun tietojärjestelmän ilmanlaatuosaan. Ympäristönsuojelulain 209 § (vanha 86/2000, 108 §) 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 vertailumittauspampanjassa käytettiin jokaiselle vertailukaasulle kahta vertailupitoisuutta. Vertailupitoisuudet kuvasivat alhaista ja korkeahkoa ulkoilmasta mitattavaa pitoisuutta. Tällä pyrittiin saamaan tarkempi kuva mittalaitteiden pitoisuusvasteesta laajalla mittausalueella. Vertailumittauksessa olivat mukana kaikki kaasumaiset epäpuhtaudet, joita kunnissa yleisesti mitataan. Otsonimittausten osalta Ilmatieteen laitoksella on päävastuu yhdessä HSY:n kanssa otsoniseurannasta, mutta näiden lisäksi monet 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 kaasukomponenteittain 0,3–0,9 %. Näistä rikkidioksidin osalta poikkeamat olivat suurimmat molemmilla vertailuarvoilla (0,9 %). Vertailuarvojen epävarmuusbudjetti koostui pääosin vertailuarvon määrittämisestä ja mittauslaitteiston toistettavuudesta (Taulukko 3). Näistä vertailuarvon määrittäminen pitää sisällään vertailuarvojen jäljitettävyysetjun sekä vertailuarvojen määrittämiseen liittyvien laitteiden ominaisuudet. Yhdistetty mittausepävarmuus vaihteli 2,1 ja 3,6 % välillä kaasukomponentista ja vertailuarvosta riippuen. Vertailuarvon epävarmuuden osuus Z-arvojen määrittämisessä on kaikissa tapauksissa ollut alle puolet sallitusta, jolloin vertailuarvojen määrittämisen epävarmuus ei ole ratkaisevasti vaikuttanut Z-arvojen tuloksiin.

Kokonaisuutena voidaan sanoa, että ensimmäisestä vertailumittauskampanjasta lähtien tulokset olivat selvästi parantuneet. Suoritetuista mittauksista 97,8 % oli hyväksyttävällä alueella niiden yhdisteiden osalta, jolle laatuvaatimukset on asetettu ilmanlaatuasetuksessa. Typpimonoksidin, rikkidioksidin ja otsonin osalta kaikki mittaustulokset olivat hyväksyttävällä alueella. Hiilimonoksin osalta kaksi tulosta kahdeksasta oli hylättyjä. Saatu tulos antaa hyvän kuvan siitä, että valtaosalla

mittausasemista on mahdollisuus täyttää ilmanlaatuasetuksen laatuvaatimukset mittausepävarmuuden suhteen.

Vertailumittausten yhteydessä suoritettulla kenttäauditoinnilla saatiin tietoa mittausverkkojen laatujärjestelmistä ja laadunvarmistusmenettelyistä. Pääosa mittausverkoista on ulkoistanut kalibrointien suorittamisen konsulteille ja vain pieni osa huolehtii kalibrointien jäljitettävyydestä ja kalibroinneista itse. Konsulttien tekemien kalibrointien jäljitettävyys SI-yksikköön oli todennettavissa kalibrointitodistuksista muiden kaasujen osalta, mutta rikkidioksidimittausten osalta jäljitettävyys SI-yksikköön oli todennettavissa vain HSY:n, Nesteen, Rauman ja Turun mittausverkoilla. Muutamissa verkoissa itse suoritettujen kalibrointien jäljitettävyys SI-yksikköön oli toteutettu jäljittämällä kalibroinnit suoraan kansalliseen vertailulaboratorioon. Vuosittaisten kalibrointien lukumäärässä oli asemittain suuria eroja, kalibrointiheyden vaihdellessa yhdestä kerrasta kahteentoista kertaan vuodessa. Tarkasteltaessa analysaattorien vaatimuksenmukaisuutta havaittiin vanhojen analysaattorimallien käyttö yleiseksi mittausasemilla sekä yllättäväksi ongelmaksi noussut tyyppitestaussertifikaatin voimassaolon päättymisen. Tämä koski yhtä laitevalmistajaa, jonka analysaattoreita oli käytössä useilla eri asemilla. Ratkaisua ongelmaan ei löydy uudella testillä, vaan laitteiden käyttöä tulisi rajoittaa sellaisiin mittauksiin, joita ei raportoida ilmanlaatudirektiivin mukaisina mittauksina.

Mittausten ja laadunvarmistustoimien dokumentointi ja ohjeiden saatavuus asemilla oli yleensä hyvällä tasolla. Asemista oli tehty kuvaukset ja päivittäistarkastuksista oli tarpeelliset ohjeet, joiden päivityksistäkin oli huolehdittu varsin kiitettävästi. Asema- ja laitevihkoihin oli tehty käyntien yhteydessä tarpeelliset merkinnät mm. analysaattorien toimintakyvyn tarkistuksista. Dokumentointikäytännöissä oli eroja eri verkoissa samoin kuin dokumenttien säilytyspaikoissa, joilla ei kuitenkaan mittauksen laadun kanssa ole merkitystä.

Laatujärjestelmässä oli poikkeavuuksia sen kattavuuden, käytön ja auditointien suhteen. Taulukon 6 mukaan laatujärjestelmistä 17 oli laajaa, 4 suppeaa ja yhdellä mittausverkolla

ei ollut käytössä laatujärjestelmää. Suurella osalla verkoista oli käytössä Imatran mittausverkon laatima laatujärjestelmä, jota käytettiin joko sellaisenaan tai muokattuna omaan mittausjärjestelmään. Nesteen laatujärjestelmä oli ainoa, jolla oli akkreditointi vertailumittausten suorituksen aikana. 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. Vertailumittaustulokset olivat vielä parantuneet edellisestä vertailusta. Tuloksia voidaan jo pitää erittäin hyvinä.

Vertailulaboratorion suunnitelmissa on jatkaa kaasumaisten yhdisteiden sekä hiukkasmittausten vertailumittausten järjestämistä määräajoin. Jatkossa mittaustuloksen kokonaisuvarmuuden arviota pyydetään myös mittaajilta. Tällöin mittaustulosten todellinen poikkeama vertailuarvosta voidaan määrittää mittaustuloksista huomioimalla vertailuarvon ja vertailutuloksen epävarmuus. Seuraavassa kansallisessa kenttäauditoinnissa tarkistetaan koko laatujärjestelmä kiinnittämällä erityisesti huomiota standardien noudattamiseen ja tyyppitestattujen sekä ekvivalenttien mittausmenetelmien tai mittalaitteiden käyttöön.

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.

Barbiere M., Belis C., Kapus M., Lagler F., Karagulian F., 2010. Interlaboratory comparison exercise for SO₂, CO, O₃, NO and NO₂ 14 – 17 June, 2010. EUR 24943 EN 2011. ISSN 1831-9424 (online).

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., Waldén 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.

EN 14211:2005. Ambient air quality – Standard method for the measurement of the concentration of nitrogen dioxide and nitrogen monoxide by chemiluminescence.

EN 14212:2005. Ambient air – Standard method for the measurement of the concentration of sulphur dioxide by UV fluorescence

EN 14625:2005. Ambient air quality – Standard method for the measurement of the concentration of ozone by ultraviolet photometry.

EN 14626:2005 Ambient air. Standard method for the measurement of the concentration of carbon monoxide by non-dispersive infrared spectroscopy.

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

ISO 13528:2005, Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.

JCGM 100:2008. GUM 1995 with minor corrections. Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement, First edition 2008, Corrected version 2010, pp.134.

Komppula B., Anttila P., Vestenius M., Salmi T., Lovén K., Ilmanlaadun seurantatarpeen arviointi. Asiantuntijapalvelut, Ilmatieteen laitos 2014.

Macé T. et al. 2014. JRP ENV01 Comparison. NO, NO₂ and SO₂ comparison at limit values. Final report of MACPoll project. LNE report 2014-03-04.

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.

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

527/2014. Ympäristönsuojelulaki. Annettu Naantalissa 27 päivänä kesäkuuta 2014 (vanha 86/2000).

Vna 38/2011. Valtioneuvoston asetus ilmanlaadusta. Annettu Helsingissä 20 päivänä tammikuuta 2011.

LIITE 1. VERTAILUMITTAUKSIIN OSALLISTUNEET MITTAUSVERKOT

Mittausverkko	Asema	Vertailumittauksen päivämäärä	Vertailtavat komponentit				Mittauksista vastannut organisaatio ja yhteyshenkilöt
			CO	SO ₂	NO	O ₃	
Heinola	Keskusta	12.9.2011			X		Ilmatieteen laitos: Kaj Lindgren, Helena Saari
HSY:n verkko (Pääkaupunkiseutu)	Vallila 1, Vartiokylä Huivipolku	1.-2.9.2011	X	X	X	X	Helsingin seudun ympäristöpalvelut: Anssi Julkunen, Tarja Koskentalo
Imatran verkko	Pelkola	15.9.2011		X	X		Imatran kaupunki, ympäristö- ja tutkimusyksikkö: Minna Ahlqvist
Joensuun verkko	Koskikatu 1	18.8.2011			X		Joensuun kaupunki, tekninen virasto: Jari Leinonen, Pauliina Palmgren
Jyväskylän verkko	Lyseo 2	15.-16.8.2011	X	X	X		Jyväskylän kaupunki, ympäristötoimi: Timo Sahi, Pekka Kupari
Kajaanin verkko	Kajaanin keskusta 3	17.8.2011			X		Kajaanin kaupunki, ympäristövalvonta: Paula Malinen; Ilmatieteen laitos: Kaj Lindgren, Helena Saari
Kokkolan verkko	Ykspihlaja	23.9.2011		X			Kokkolan kaupunki, ympäristöpalvelut: Risto Koljonen
Kotkan verkko	Rauhala	13.9.2011			X		Kotkan kaupunki, ympäristökeskus: Paula Vulkko, Eija Värrä
Kouvolan verkko	Kouvola, Käsityöläiskatu	13.9.2011			X		Kouvola-Valkealan ktt:n ky: Reijo Pesonen; JPP-Kalibrointi: Juha Pulkkinen
Kuopion verkko	Kasarmipuisto, Maaherrankatu, Sorsasalo	27.9.2011	X	X	X	X	Kuopion kaupunki, kaupunkiympäristön palvelualue: Erkki Pärjälä
Lahden verkko	Vesku 11	12.9.2011			X		Lahden kaupunki, ympäristöpalvelut, Kaarina Kähäri

Mittausverkko	Asema(t)	Vertailumittauksen päivämäärä	Vertailtavat komponentit				Mittauksista vastannut organisaatio ja yhteyshenkilöt
			CO	SO ₂	NO	O ₃	
Nesteen verkko, Porvoo	Mustijoki	31.8.2011		X	X	X	Neste Oil Oyj, HSE-palvelut, Jukka Teittinen, Henrik Westerholm
Oulun verkko	Nokela, Pyykösjärvi	19.9.2011		X	X	X	Oulun kaupunki, ympäristötoimi: Heikki Orava
Pietarsaaren verkko	Bottenviksvägen	21.9.2011		X	X		Pietarsaaren kaupunki, ympäristötoimisto, Bertil Hällis, Elinor Slotte
Porin verkko	Porin keskusta	9.8.2011		X	X		Porin kaupunki, ympäristövirasto: Jari Lampinen
Raahen verkko	Raahen keskusta 2, Merikatu	2.8.2011		X	X		Lab Team: Leena Junnila
Rauman verkko	Sinisaari	10.8.2011		X			Ilmatieteen laitos: Kaj Lindgren, Helena Saari; Rauman kaupunki: Raija Hakanen
Seinäjoen verkko	Vapaudentie 6a	4.8.2011			X		Seinäjoen seudun terveystyöntekijä, ympäristöosasto: Merja Kyntäjä
Tampereen verkko	Pirkankatu, Kaleva	8.8.2011			X	X	Tampereen kaupunki, ympäristönsuojelu: Kari Nieminen, Ari Elsilä
Turun verkko	Ruissalo Saaronniemi, Turun kauppatori	10.–11.8.2011	X	X	X	X	Turun kaupunki, ympäristö- ja kaavoitusvirasto, Miika Meretoja, Toni Mattila
Vaasan verkko	Vaasan keskusta, Vaasan vesitorni	3.8.2011			X	X	Vaasan kaupunki, ympäristöosasto, Esa Hirvijärvi, Steve Johnson
Äänekosken verkko	Äänekoski Hiski	16.8.2011			X		Äänekosken kaupunki: Unto Huttunen
Ilmatieteen laitoksen verkko	Virolahti 2	16.9.2011			X	X	Ilmatieteen laitos, Timo Anttila

LIITE 2. VERTAILUMITTAUSTEN SUORITUS

Vertailumittaukseen osallistuvat ne 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 lämpenemään 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. Nollailmaa: | 15 min. |

Käytettävien kaasunormaalien pitoisuuksien vaihteluvälit eri komponenteille ovat:

- Typpimonoksidi (NO): 100 - 500 ppb
- Rikkidioksidi (SO₂): 50 - 150 ppb
- Hiilimonoksidi (CO): 5 - 15 ppm
- 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 mittausulos (keskiarvo) ja mittaustulosten hajonta, lähetetään Ilmatieteen laitokselle jälkikäteen. Lisäksi esitetään arvio mittaustuloksen epävarmuudesta 95 % luotettavuustasolla.

LIITE 3.**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. huoltotila, 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. Näytteenottopaikka ja näytelinja

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, kalibrointikaasut/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. VERTAILUMITTAUSTEN TULOKSET (TAULUKOT L7.1 – L7.4)

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

Taulukko L7.1a. Hiilimonoksidin vertailumittaustulokset, alhaisempi vertailuarvo.

Paikkakunta	Vertailumittaus nollakaasu		Vertailumittaus mitattu vertailupitoisuus			Vertailu- arvo CO µmol/mol	Poikkeama vertailu- arvosta CO µmol/mol	Z-arvo	En-arvo	Mittausverkon suhteellinen mittausepävar- muus U(%)	Hyväksyttä- vyyssluokka (Taulukko 1)
	CO	k.hajonta	CO	CO offset	k.hajonta						
	µmol/mol	µmol/mol	µmol/mol	µmol/mol	µmol/mol						
HSY	0,1	0,0	5,2	5,1	0,0	5,1	0,0	0,1	0,04	7,2 %	1
Jyväskylä	0,0	0,0	5,5	5,5	0,0	5,1	0,4	2,0	na	na	na
Kuopio	0,0	0,0	5,7	5,7	0,0	5,1	0,6	2,9	na	na	na
Turku	0,0	0,0	5,2	5,2	0,0	5,1	0,1	0,5	0,07	25,0 %	2

Taulukko L7.1b. Hiilimonoksidin vertailumittaustulokset, korkeampi vertailuarvo.

Paikkakunta	Vertailumittaus nollakaasu		Vertailumittaus mitattu vertailupitoisuus			Vertailu- arvo CO µmol/mol	Poikkeama vertailu- arvosta CO µmol/mol	Z-arvo	En-arvo	Mittausverkon suhteellinen mittausepävar- muus U(%)	Hyväksyttä- vyyssluokka (Taulukko 1)
	CO	k.hajonta	CO	CO offset	k.hajonta						
	µmol/mol	µmol/mol	µmol/mol	µmol/mol	µmol/mol						
HSY	0,1	0,0	17,1	17,0	0,0	17,0	0,0	0,1	0,04	7,0 %	1
Jyväskylä	0,0	0,0	18,2	18,2	0,0	17,0	1,3	1,9	na	na	na
Kuopio	0,0	0,0	19,4	19,4	0,0	17,0	2,4	3,5	na	na	na
Turku	0,0	0,0	17,1	17,1	0,0	17,0	0,1	0,2	0,10	7,6 %	1

Taulukko L7.2a. Rikkidioksidin vertailumittaustulokset, alhaisempi vertailuarvo.

Paikkakunta	Vertailumittaus nollakaasu		Vertailumittaus mitattu vertailupitoisuus			Vertailu- arvo SO ₂ nmol/mol	Poikkeama vertailu- arvosta SO ₂ nmol/mol	Z-arvo	En-arvo	Mittausverkon suhteellinen mittausepä- varmuus U(%)	Hyväksyttä- vyyaluokka (Taulukko 1)
	SO ₂	k.hajonta	SO ₂	SO ₂ offset	k.hajonta						
	nmol/mol	nmol/mol	nmol/mol	nmol/mol	nmol/mol						
HSY	0,2	0,1	45,8	45,6	0,1	44,3	1,2	0,7	0,25	9,0 %	2
Imatra	0,0	0,3	43,1	43,1	0,2	44,3	-1,2	-0,7	0,24	10,4 %	2
Jyväskylä	1,0	0,2	45,1	44,1	0,1	44,3	-0,2	-0,1	na	na	na
Kokkola	0,2	0,6	41,9	41,7	0,3	44,3	-2,6	-1,5	0,38	15,1 %	2
Kuopio	0,1	0,1	42,2	42,1	0,0	44,3	-2,3	-1,3	na	na	na
Neste	0,3	0,1	42,4	42,1	0,5	44,3	-2,2	-1,3	0,39	11,9 %	2
Oulu	0,7	0,2	43,2	42,5	0,3	44,3	-1,8	-1,0	0,42	8,0 %	1
Pietarsaari	0,8	0,2	42,9	42,1	0,7	44,3	-2,2	-1,2	0,32	15,0 %	2
Pori	0,5	0,3	43,1	42,6	0,6	44,3	-1,8	-1,0	na	na	na
Raahe	0,4	0,1	44,2	43,8	0,1	44,3	-0,5	-0,3	0,19	0,8 %	1
Rauma	0,8	0,1	47,2	46,4	0,2	44,3	2,1	1,2	0,44	8,2 %	2
Turku	0,2	0,4	44,3	44,1	0,5	44,3	-0,2	-0,1	0,01	45,4 %	2

Taulukko L7.2b. Rikkidioksidin vertailumittaustulokset, korkeampi vertailuarvo.

Paikkakunta	Vertailumittaus nollakaasu		Vertailumittaus mitattu vertailupitoisuus			Vertailu- arvo SO ₂ nmol/mol	Poikkeama vertailu- arvosta SO ₂ nmol/mol	Z-arvo	En-arvo	Mittausverkon suhteellinen mittausepä- varmuus U(%)	Hyväksyttä- vyysluokka (Taulukko 1)
	SO ₂	k.hajonta	SO ₂	SO ₂ offset	k.hajonta						
	nmol/mol	nmol/mol	nmol/mol	nmol/mol	nmol/mol						
HSY	0,2	0,1	146,9	146,7	0,5	141,1	5,6	1,0	0,40	8,9 %	2
Imatra	0,0	0,3	137,2	137,1	0,6	141,1	-4,0	-0,7	0,59	3,3 %	1
Jyväskylä	1,0	0,2	137,1	136,1	0,3	141,1	-5,0	-0,9	na	na	na
Kokkola	0,2	0,6	135,5	135,3	1,0	141,1	-5,8	-1,0	0,28	15,0 %	2
Kuopio	0,1	0,1	136,4	136,3	0,4	141,1	-4,8	-0,9	na	na	na
Neste	0,3	0,1	137,5	137,2	0,7	141,1	-3,9	-0,7	0,23	11,8 %	2
Oulu	0,7	0,2	138,2	137,5	0,6	141,1	-3,6	-0,6	0,30	7,8 %	1
Pietarsaari	0,8	0,2	137,9	137,1	1,2	141,1	-4,0	-0,7	0,19	15,0 %	2
Pori	0,5	0,3	137,3	136,8	0,4	141,1	-4,3	-0,8	na	na	na
Raahe	0,4	0,1	141,0	140,5	0,4	141,1	-0,6	-0,1	0,11	0,7 %	1
Rauma	0,8	0,1	150,8	150,0	1,0	141,1	8,9	1,6	0,68	8,1 %	2
Turku	0,2	0,4	141,8	141,6	1,4	141,1	0,5	0,1	0,02	14,1 %	2

Taulukko L7.3a. Typpimonoksidin vertailumittaustulokset, alhaisempi vertailuarvo.

Paikkakunta	Vertailumittaus nollakaasu		Vertailumittaus mitattu vertailupitoisuus			Vertailuarvo NO	Poikkeama vertailuarvosta NO	Z-arvo	En-arvo	Mittausverkon suhteellinen mittausepävarmuus U(%)	Hyväksyttävyyssluokka (Taulukko 1)
	NO	k.hajonta	NO	NO offset	k.hajonta						
	nmol/mol	nmol/mol	nmol/mol	nmol/mol	nmol/mol						
Heinola	0,0	0,4	128,8	128,8	0,4	128,5	0,3	0,1	0,02	7,6 %	1
HSY	0,3	0,2	128,5	128,3	0,4	128,5	-0,3	-0,1	0,02	8,5 %	2
Imatra	0,5	0,9	126,8	126,3	0,4	128,5	-2,2	-0,4	0,22	6,7 %	1
Joensuu	3,7		132,9	130,1		128,5	1,5	0,3	na	na	na
Jyväskylä	0,5	0,4	130,6	130,1	0,2	128,5	1,6	0,3	na	na	na
Kajaani	0,2	0,1	132,2	132,0	0,3	128,5	3,5	0,7	0,31	7,6 %	1
Kotka	0,2	0,4	126,7	126,5	0,4	128,5	-2,0	-0,4	0,12	12,8 %	2
Kouvola	0,0	0,3	132,1	132,1	0,1	128,5	3,6	0,7	0,42	5,0 %	1
Kuopio	0,4	0,2	131,2	130,8	0,1	128,5	2,3	0,4	na	na	na
Lahti	0,1	0,1	129,9	129,8	0,2	128,5	1,2	0,2	na	na	na
Neste	0,2	0,1	132,7	132,5	0,5	128,5	4,0	0,8	0,21	13,7 %	2
Oulu	1,6	0,0	131,7	130,1	0,4	128,5	1,6	0,3	0,13	8,2 %	2
Pietarsaari	1,6	1,5	129,5	127,9	4,8	128,5	-0,7	-0,1	0,03	15,0 %	2
Pori	0,3	0,4	132,7	132,4	0,8	128,5	3,9	0,8	na	na	na
Raahe	-0,7	0,0	127,2	127,9	0,1	128,5	-0,6	-0,1	0,12	0,2 %	1
Seinäjoki	0,2	0,4	131,2	131,0	0,0	128,5	2,5	0,5	na	na	na
Tampere	0,8	0,2	129,6	128,8		128,5	0,3	0,1	na	na	na
Turku	0,1	0,1	125,1	125,0	0,3	128,5	-3,5	-0,7	0,14	20,2 %	2
Vaasa	0,6	0,2	131,1	130,5	0,6	128,5	1,9	0,4	na	na	na
Äänekoski	0,1		128,5	128,4		128,5	-0,1	0,0	na	na	na
IL Virolahti	-0,1	0,2	126,5	126,6	0,2	128,5	-1,9	-0,4	0,17	7,9 %	1

Taulukko L7.3b. Typpimonoksidin vertailumittaustulokset, korkeampi vertailuarvo.

Paikkakunta	Vertailumittaus nollakaasu		Vertailumittaus mitattu vertailupitoisuus			Vertailuarvo NO nmol/mol	Poikkeama vertailuarvosta NO nmol/mol	Z-arvo	En-arvo	Mittausverkon suhteellinen mittausepävarmuus U(%)	Hyväksyttävyy.luokka (Taulukko 1)
	NO nmol/mol	k.hajonta nmol/mol	NO nmol/mol	NO offset nmol/mol	k.hajonta nmol/mol						
Heinola	0,0	0,4	445,0	445,0	1,6	439,4	5,6	0,3	0,16	7,3 %	1
HSY	0,3	0,2	440,3	440,1	0,2	439,4	0,7	0,0	0,02	7,9 %	1
Imatra	0,5	0,9	434,5	434,0	0,6	439,4	-5,3	-0,3	0,36	1,8 %	1
Joensuu	3,7		451,2	447,5		439,4	8,1	0,5	na	na	na
Jyväskylä	0,5	0,4	446,0	445,5	1,2	439,4	6,1	0,3	na	na	na
Kajaani	0,2	0,1	449,1	448,9	0,6	439,4	9,5	0,5	0,26	7,1 %	1
Kotka	0,2	0,4	444,6	444,4	1,0	439,4	5,1	0,3	0,25	3,4 %	1
Kouvola	0,0	0,3	448,5	448,5	0,4	439,4	9,1	0,5	0,36	4,8 %	1
Kuopio	0,4	0,2	451,2	450,8	0,4	439,4	11,4	0,6	na	na	na
Lahti	0,1	0,1	451,8	451,7	0,3	439,4	12,3	0,7	na	na	na
Neste	0,2	0,1	447,8	447,6	1,3	439,4	8,2	0,5	0,13	12,9 %	2
Oulu	1,6	0,0	451,7	450,1	0,4	439,4	10,7	0,6	0,28	7,7 %	1
Pietarsaari	1,6	1,5	442,5	440,9	21,8	439,4	1,5	0,1	0,02	14,0 %	2
Pori	0,3	0,4	440,2	439,9	1,4	439,4	0,5	0,0	na	na	na
Raahe	-0,7	0,0	442,4	443,1	0,1	439,4	3,7	0,2	0,30	0,1 %	1
Seinäjoki	0,2	0,4	456,2	456,0	0,4	439,4	16,6	0,9	na	na	na
Tampere	0,8	0,2	442,3	441,5	0,2	439,4	2,1	0,1	na	na	na
Turku	0,1	0,1	433,9	433,8	2,2	439,4	-5,6	-0,3	0,20	5,4 %	1
Vaasa	0,6	0,2	449,7	449,0	1,2	439,4	9,7	0,5	na	na	na
Äänekoski	0,1		439,6	439,6		439,4	0,2	0,0	na	na	na
IL Virolahti	-0,1	0,2	434,5	434,6	0,2	439,4	-4,8	-0,3	0,13	7,4 %	1

Taulukko L7.4a. Otsonin vertailumittaustulokset, alhaisempi vertailuarvo.


Paikkakunta	Vertailumittaus nollakaasu		Vertailumittaus mitattu vertailupitoisuus			Vertailuarvo O ₃ nmol/mol	Poikkeama vertailu- arvosta nmol/mol	Z-arvo	En-arvo	Mittausverkon suhteellinen mittausepä- varmuus %	Hyväksyttävä ysluokka (Taulukko1)
	O ₃ nmol/mol	k.hajonta nmol/mol	O ₃ nmol/mol	O ₃ offset nmol/mol	k.hajonta nmol/mol						
HSY	-0,1	0,1	42,8	43,0	0,1	42,5	0,5	0,3	0,25	3 %	1
Kuopio	0,1	0,1	42,6	42,6	0,1	42,5	0,1	0,1	na	na	na
Neste	0,2	0,1	42,1	41,9	0,3	42,5	-0,6	-0,3	0,13	10 %	2
Oulu	0,0	0,1	42,9	42,9	0,1	42,5	0,4	0,2	0,12	7 %	1
Tampere	0,5	0,1	43,4	42,9	0,1	42,5	0,4	0,2	na	na	na
Turku	0,2	0,1	42,7	42,5	0,1	42,5	0,0	0,0	0,00	21 %	2
Vaasa	0,9	0,1	43,5	42,6	0,1	42,5	0,2	0,1	na	na	na
IL Virolahti	0,2	0,1	42,7	42,5	0,1	42,5	0,0	0,0	0,01	7 %	1

Taulukko L7.4b. Otsonin vertailumittaustulokset, korkeampi vertailuarvo.

Paikkakunta	Vertailumittaus nollakaasu		Vertailumittaus mitattu vertailupitoisuus			Vertailuarvo O ₃ nmol/mol	Poikkeama vertailu- arvosta nmol/mol	Z-arvo	En-arvo	Mittausverkon suhteellinen mittausepä- varmuus U(%)	Hyväksyttävyyssi- uokka (Taulukko1)
	O ₃ nmol/mol	k.hajonta nmol/mol	O ₃ nmol/mol	O ₃ offset nmol/mol	k.hajonta nmol/mol						
HSY	-0,1	0,1	129,7	129,8	0,2	128,2	1,6	0,3	0,32	3 %	1
Kuopio	0,1	0,1	128,8	128,8	0,1	128,2	0,5	0,1	na	na	na
Neste	0,2	0,1	127,8	127,6	0,4	128,2	-0,6	-0,1	0,05	10 %	2
Oulu	0,0	0,1	130,0	130,0	0,3	128,2	1,8	0,3	0,21	6 %	1
Tampere	0,5	0,1	128,6	128,1	0,1	128,2	-0,2	0,0	na	na	na
Turku	0,2	0,1	127,9	127,7	0,0	128,2	-0,5	-0,1	0,06	7 %	1
Vaasa	0,9	0,1	130,0	129,1	0,1	128,2	0,9	0,2	na	na	na
IL Virolahti	0,2	0,1	127,7	127,5	0,2	128,2	-0,7	-0,1	0,08	7 %	1

**LIITE 5. Z-ARVOJEN JA E_N-ARVOJEN ANALYYSILLÄ SAADUT
TULOKSET**

Komponentti	Vertailu- mittausten lkm	Hyväksytyt $Z \leq 2$ lkm	Hyväksytyt $E_n \leq 1$ lkm	Hyväksytyt $Z \leq 2$ %	Hyväksytyt $E_n \leq 1$ %
CO	8	6	2	75.0	25.0
SO₂	24	24	18	100.0	75.0
NO	42	42	24	100.0	57.1
O₃	16	16	10	100.0	62.5
Kaikki	90	88	54	97.8	60.0

A decorative graphic consisting of a solid blue wave shape that curves across the bottom half of the page. On the left side, a series of thin, light blue lines fan out from the wave, creating a sense of movement and depth.

Ilmatieteen laitos
Erik Palménin aukio 1
PL 503, 00101 Helsinki
Puh. 029 539 1000
ilmatieteenlaitos.fi