



Ulkoilman SO₂-, NO- ja O₃-mittausten kansallisen vertailumittauksen tuloksia

Karri Saarnio
Ilmanlaadun mittaajatapaaminen
11.4.2018 Tampere



Ilmanlaadun kansallinen vertailulaboratorio ja mittanormaalilaboratorio (1/3)

Puolueeton palvelulaboratorio

- FINAS-akkreditointipalvelun akkreditoima **kalibrointilaboratorio K043**
- Laatu järjestelmä noudattaa standardia SFS-EN ISO/IEC 17025:2005
- Kalibrointi- ja analysointimenetelmät perustuvat standardeihin
- Tuottaa korkeatasoisia kalibrointipalveluja
 - Akkreditoitu pätevyysalue:
CO, O₃, SO₂, NO, NO₂, virtauskalibroinnit
 - Akkreditoidun alueen ulkopuolisesti:
CO₂, CH₄, N₂O





Ilmanlaadun kansallinen vertailulaboratorio ja mittanormaalilaboratorio (2/3)

Mittanormaalilaboratorio, suurealueena ilmanlaatu

- Vastaa suurealueensa ylläpidosta, tutkimuksesta ja perussuureisiin jäljitettävistä kalibroinneista
→ jäljitettävyyshetketju kaikille ilmanlaadun mittauksille Suomessa
- Seuraa kansallista ja kansainvälistä ilmansuojelulainsäädäntöä sekä tutkii ja kehittää mittaus- ja kalibrointimenetelmiä
- Toiminta perustuu VTT MIKES Metrologian kanssa tehtyyn sopimukseen
- Laboratorion kalibrointi- ja mittauskyky on kansainvälisesti arvioitu





Ilmanlaadun kansallinen vertailulaboratorio ja mittanormaalilaboratorio (3/3)

Vertailulaboratorio

- Pätevyysalueena jäljitettävien kalibrointipalvelujen tuottaminen ja ylläpito, näytteenotto sekä mittalaitteiden ja mittaussmenetelmien testaustoiminta
- Palvelee Suomen ilmanlaadun mittausverkkoja sekä osallistuu eurooppalaisen vertailulaboratorioverkoston toimintaan
- Keskeisimmät tehtävät perustuvat EU:n ilmanlaatudirektiivin (50/2008/EU) sekä ilmanlaatuasetuksen (Vna 79/2017) vaatimuksiin:
- koulutuksen ja tiedon välittäminen ilmanlaatumittaukseen liittyvissä kysymyksissä EU:n ja kuntien mittauksista vastaavien tahojen välillä
- osallistuminen Euroopan kansallisten vertailulaboratorioiden yhteistyöelimen (AQUILA) toimintaan
- osallistuminen uusien menetelmästandardien laatimiseen
- ilmanlaatumittausten vertailukelpoisuuden osoittaminen EU:n alueella
- ***kansallisten ilmanlaadun vertailumittausten järjestäminen***



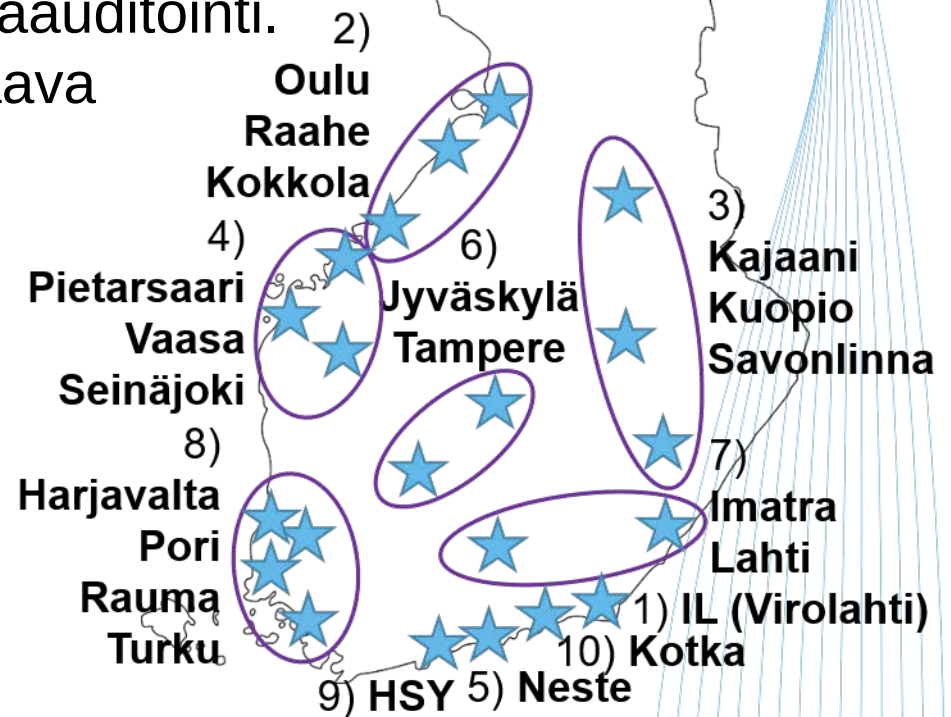


Kansallinen ilmanlaadun vertailumittaus, kaasumaiset komponentit, syksy 2017

- Edelliset vertailumittaukset on tehty 2011, 2006 ja 2002-2003.
- Vertailu tehtiin tällä kertaa *rikkidioksidin* (SO_2), *typpimonoksidin* (NO) ja *otsonin* (O_3) mittauksille.
- Ilmanlaatuasetus määrittää mm. SO_2 - ja NO_2 -pitoisuuksille raja-arvot suurimmille sallituille ulkoilmapitoisuuksille sekä suurimman sallitun mittausepävarmuuden, 15 %, joka raja-arvopitoisuudessa sallitaan.
- NO :n valintaan vertailtavaksi kaasuksi oli syynä se, että typen oksidien ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) mittauksiin käytetty vertailumenetelmä perustuu NO :n määrittämiseen standardimenetelmän avulla (kemiluminesenssi, SFS-EN 14211:2012), jossa NO_2 :n pitoisuus määritetään analysaattorissa konvertoimalla NO_2 NO :ksi.
- O_3 :lle ilmanlaatuasetus määrittelee tavoitearvon, pitkän ajan tavoitteen sekä tiedotus- ja varoituskynnyksen. Myös O_3 -mittauksille suurin sallittu mittausepävarmuus on 15 %.

Vertailumittauskierros

- Osallistumiskutsu lähetettiin mittausverkoille 29.5.2017, ilmoittautuminen 26.6. mennessä.
- Ajanjaksolla elokuu – lokakuu vertailu tehtiin yhteensä 21 mittausverkon 28 asemalla, samalla laatu järjestelmä- ja kenttäauditointi.
- Kahdelle asemalle annettiin korjaava vertailu marraskuussa.
- Yhdellä asemalla suoritettiin uusintavertailu tammikuussa.



Vertailumenetelmät

- Vertailupitoisuudet SO_2 :lle ja NO :lle tuotettiin laimentamalla kaasu-normaalista syötettyä pitoisuutta synteettiseen ilmaan, joka toimi myös ns. nollakaasuna. Laimentimen toiminta perustuu ns. kriittisten aukkojen läpäisemään kaasuvirtaukseen.



- Vertailupitoisuudet O_3 :lle tuotettiin O_3 -kalibraattorilla, jonka jäljitettävyyys oli ylläpidetty kansalliseen O_3 :n primaarinormaaliin (SRP-37). Nollakaasu tehtiin huoneilmasta aktiivihiilellä suodattamalla.

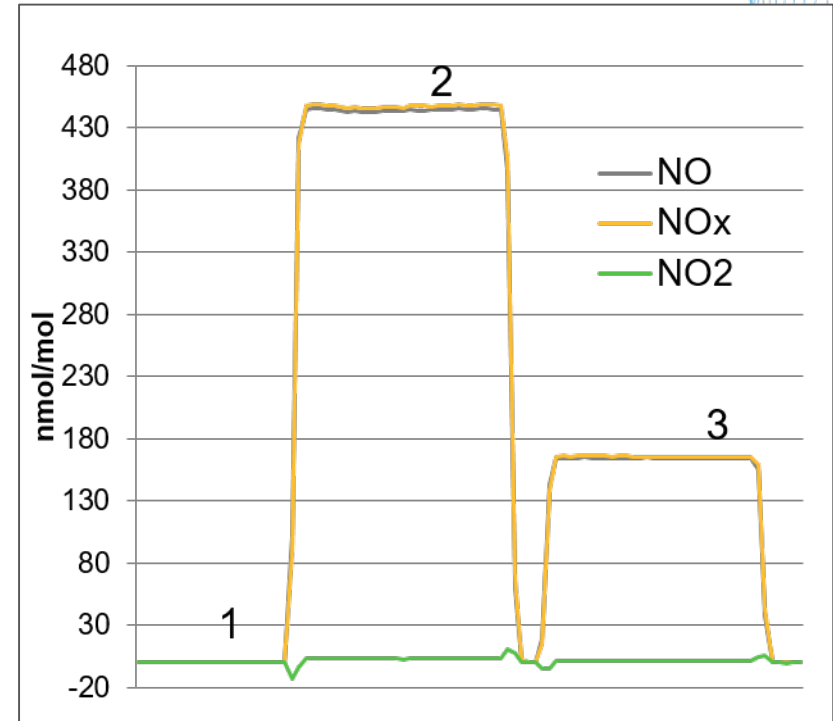


Vertailumenetelmät

- Kutakin vertailukaasua tuotettiin kahta eri pitoisuutta, matalaa ja korkeahkoa:

1. Nollailmaa: 15 min
2. Vertailukaasunäyte I: 30 min
3. Vertailukaasunäyte II: 30 min
4. Nollailmaa: 15 min

- Alun nollailman jälkeen syötettiin ensin korkeampi vertailupitoisuus, koska käytettävät kaasulinjat haluttiin kyllästää vertailupitoisuudella, ja tämä on parhaiten toteutettavissa korkealla pitoisuudella.





Vertailuarvojen määrittäminen

- Vertailuarvot määritettiin IL:n kalibrointilaboratoriossa noudattaen laboratorion laatu järjestelmää.
- Vertailuarvojen määrittäminen perustuu ennen vertailukampanjaa, sen keskipaikkeilla ja sen loputtua tehtyjen laboratorio määritysten keskiarvoon ja standardipoikkeamaan.
- Vertailuarvot ovat jäljitettäviä SI-yksikköön tai kansalliseen otsonin primaaristandardiin (SRP-37).

Vertailuarvo	SO ₂ (nmol/mol)	NO (nmol/mol)	O ₃ (nmol/mol)
matalampi pitoisuus (C1)	50,8 ± 0,5	165,5 ± 0,4	42,8 ± 0,5
korkeampi pitoisuus (C2)	162,1 ± 1,0	445,3 ± 1,3	136,8 ± 1,3



Vertailuarvojen epävarmuus

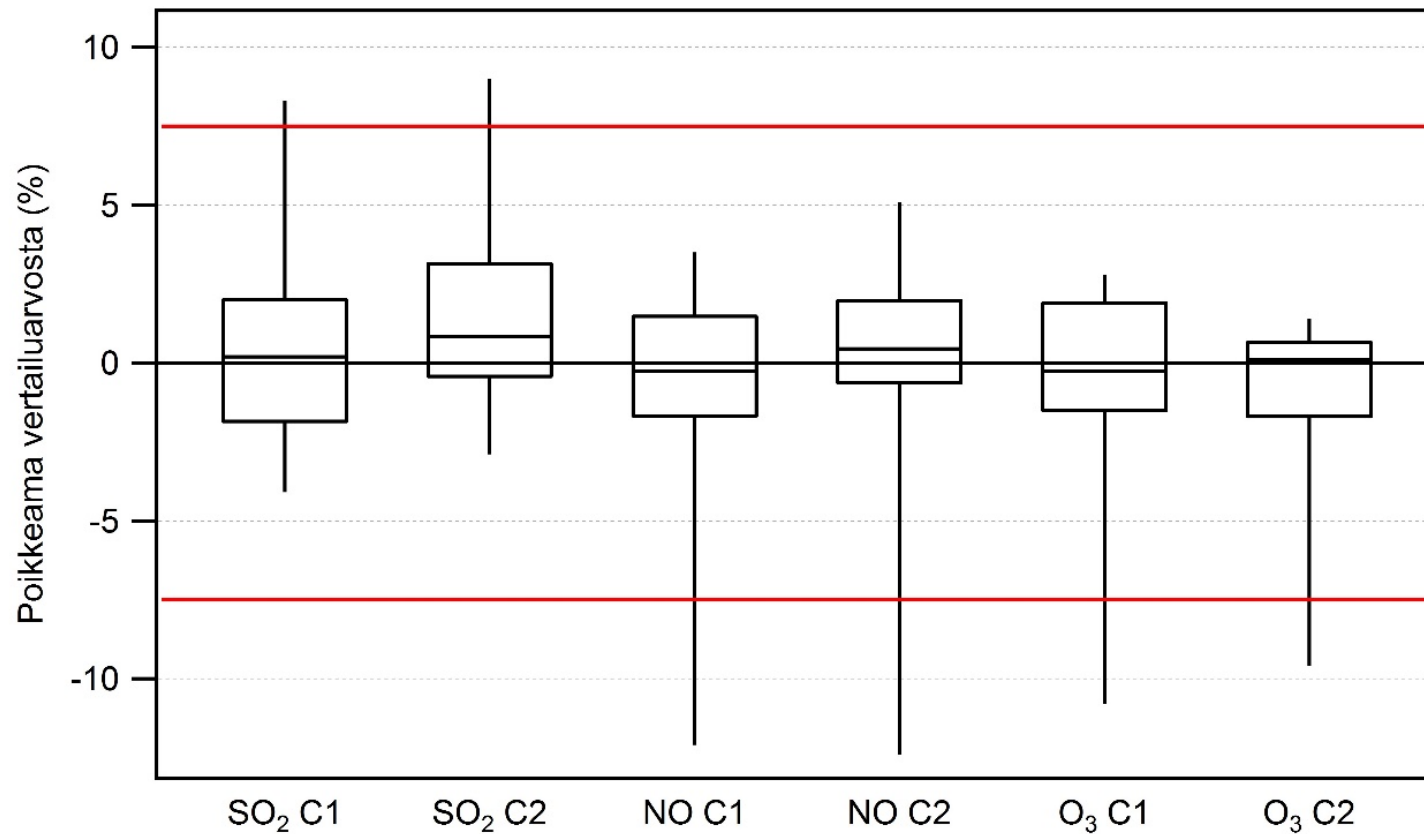
Vertailuarvojen suhteelliseen laajennettuun mittaus-epävarmuuteen on huomioitu epävarmuuskomponenttien standardiepävarmuuksista yhdistetty mittausepävarmuus.

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



Vertailumittausten tulokset

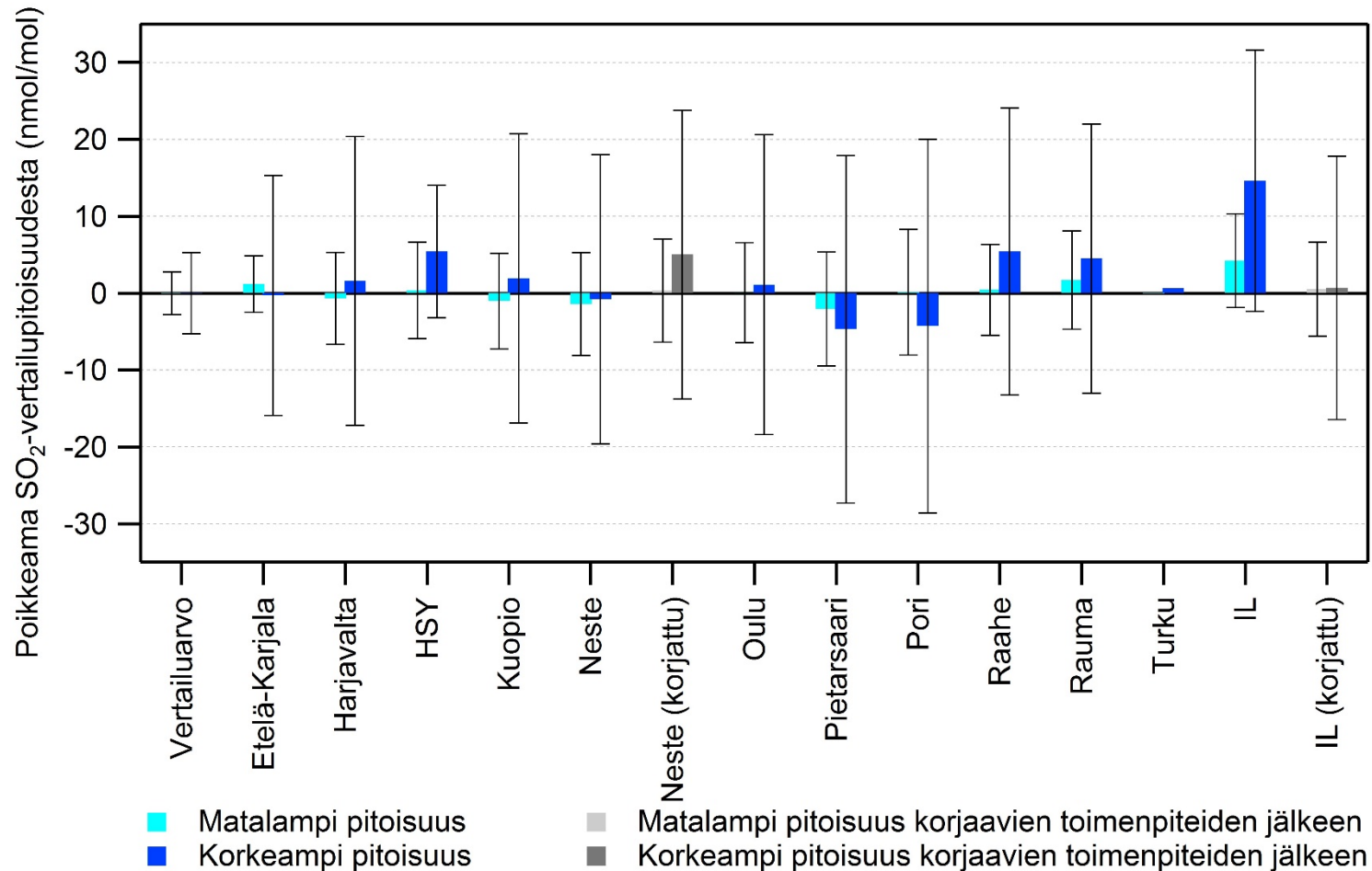
- Tulokset kootusti suhteellisena poikkeamana vertailuarvosta





Tulokset epävarmuuksineen: SO₂

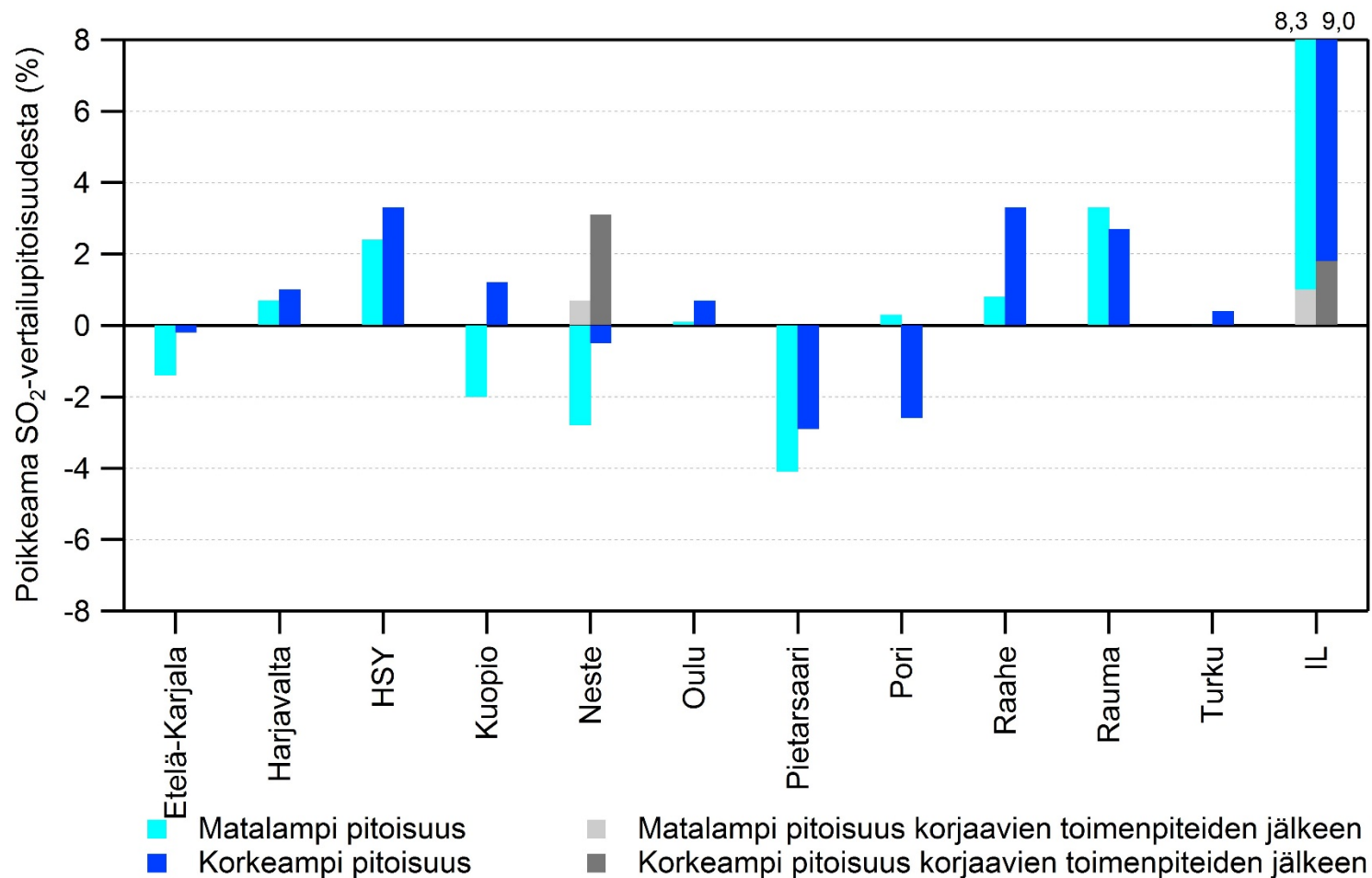
- Tulokset verkoittain poikkeamana vertailupitoisuudesta





Tulokset suhteellisena poikkeamana: SO₂

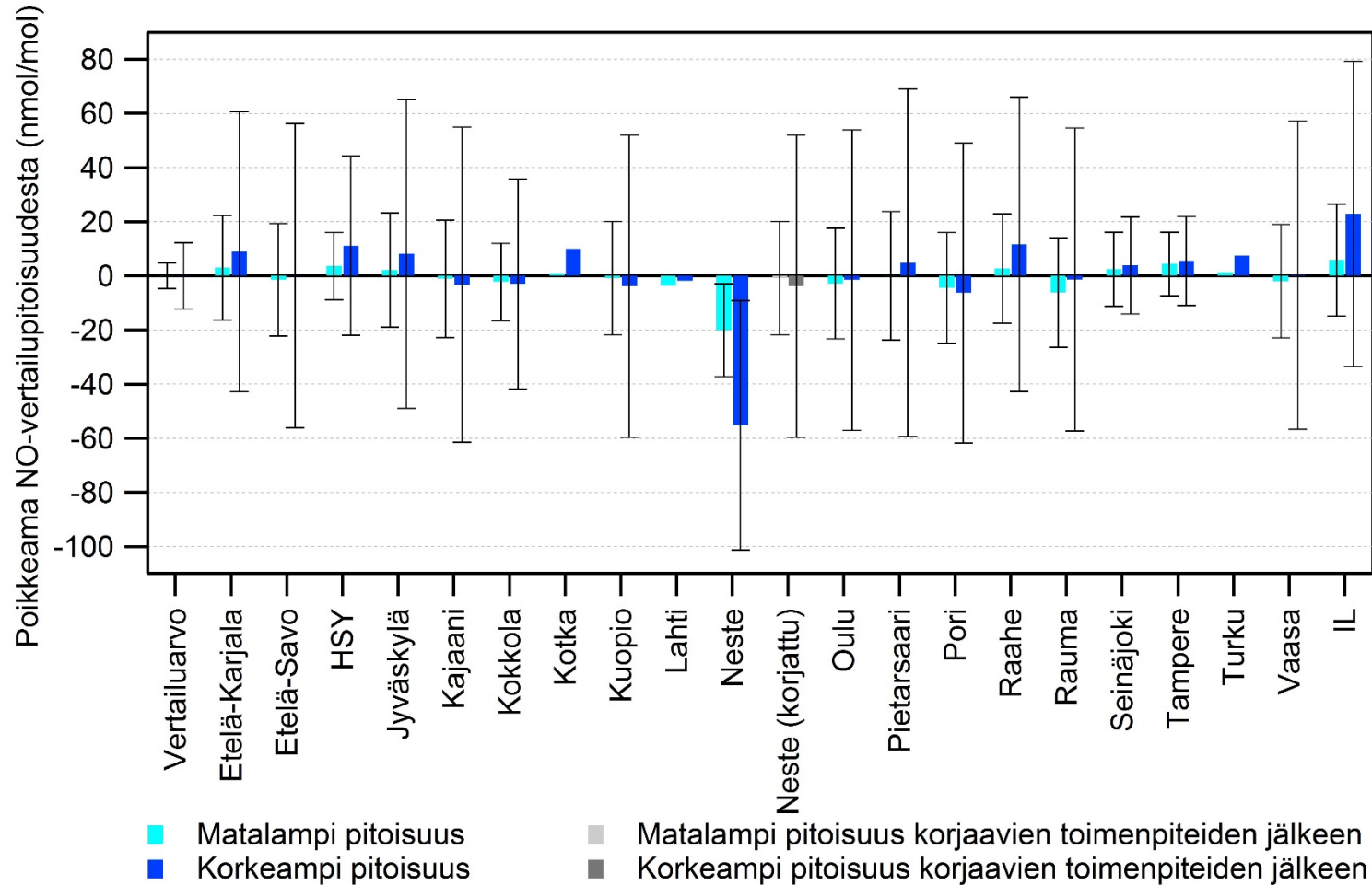
- Tulokset verkoittain suhteellisena poikkeamana vertailuarvosta





Tulokset epävarmuuksineen: NO

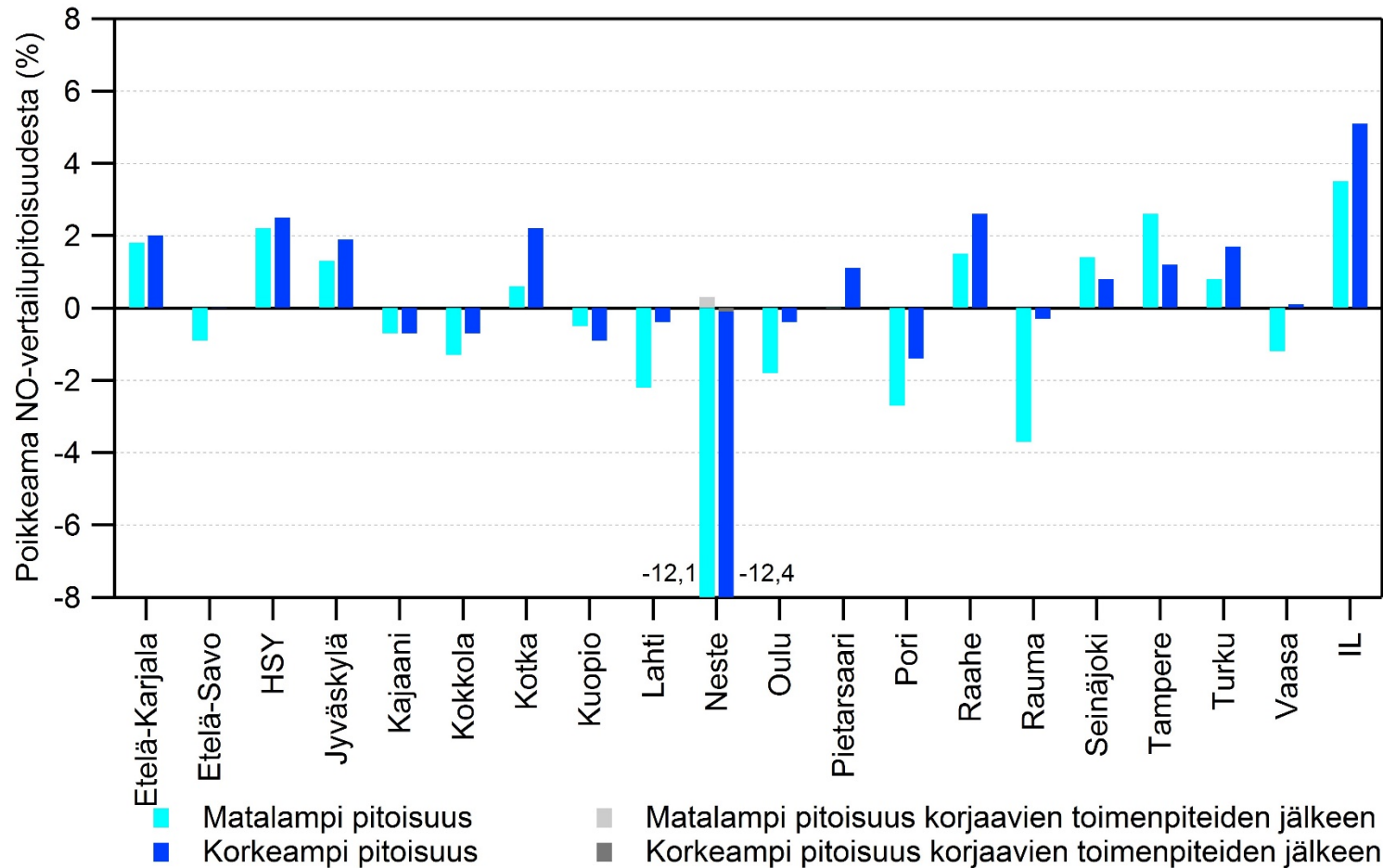
- Tulokset verkoittain poikkeamana vertailupitoisuudesta





Tulokset suhteellisena poikkeamana: NO

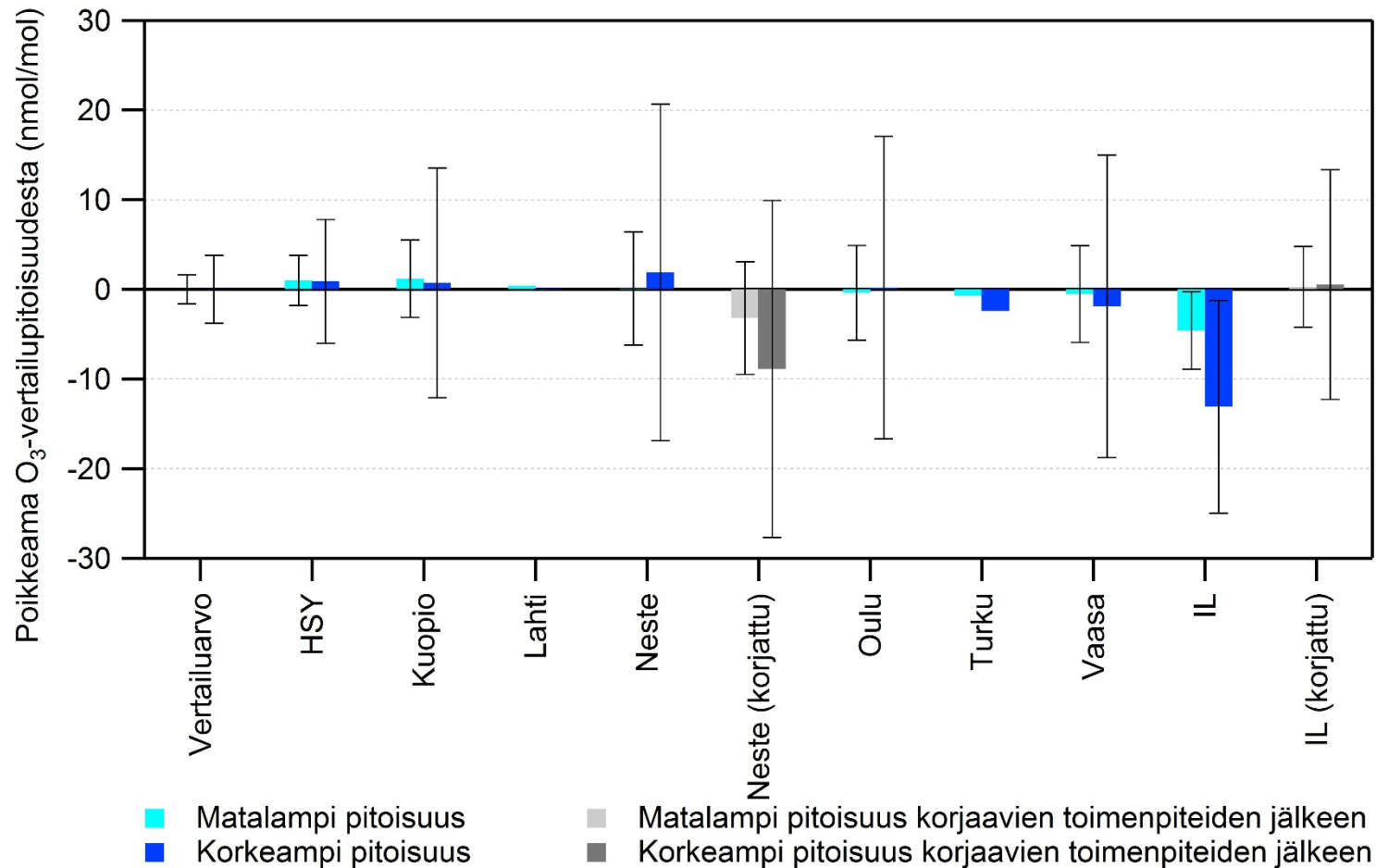
- Tulokset verkoittain suhteellisena poikkeamana vertailuarvosta





Tulokset epävarmuuksineen: O₃

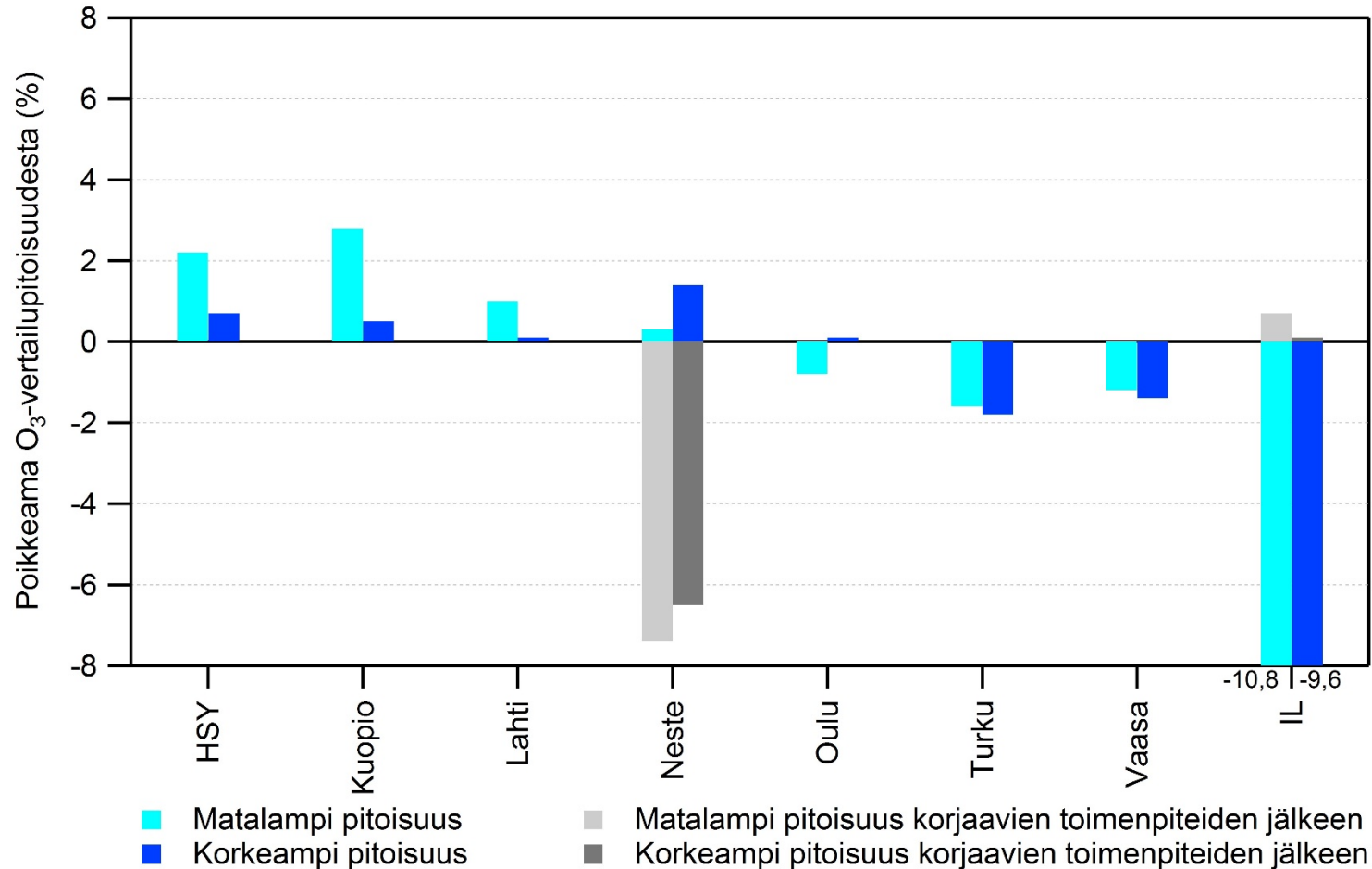
- Tulokset verkoittain poikkeamana vertailupitoisuudesta





Tulokset suhteellisena poikkeamana: O₃

- Tulokset verkoittain suhteellisena poikkeamana vertailuarvosta





Vertailumittaustulosten käsittely (1/2)

Z-arvo: yksinkertainen keino verrata osallistujien tuloksia

$$Z_{ij} = \frac{X_{ij} - C_j}{s_j} \quad \text{jossa } i \text{ kuvaa mittausasemaa, } j \text{ kaasukomponenttia}$$

- X_{ij} on yksittäisen mittausaseman tulos
- C_j on vertailuarvo
- s_j on hajonnalle asetettu tavoitearvo (tässä vertailussa 4%)

Tulosten hyväksyttävyydelle on asetettu hyväksymiskriteerit:

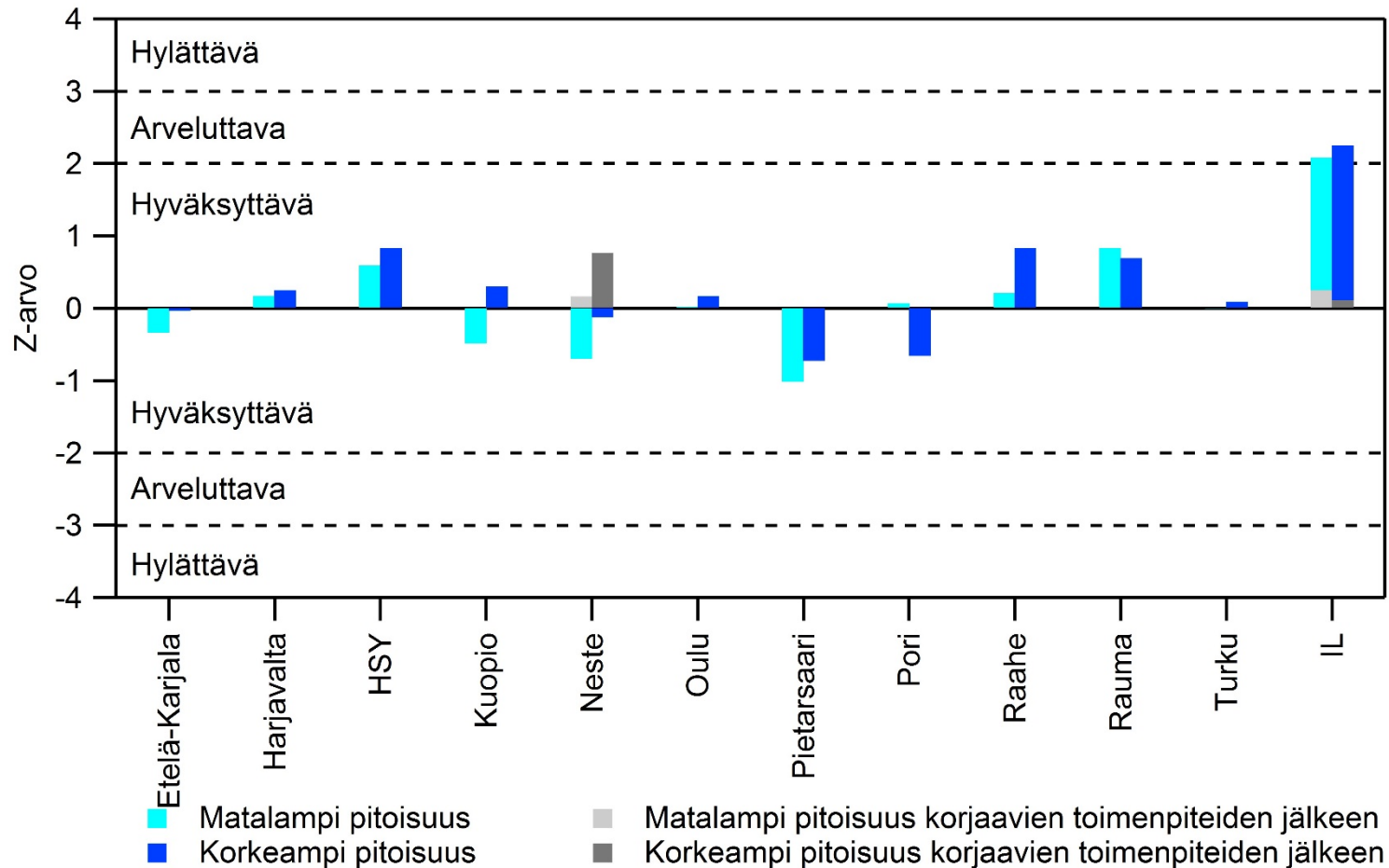
- $|Z| \leq 2$ hyväksyttävä tulos
- $2 < |Z| < 3$ arveluttava tulos
- $|Z| \geq 3$ hylättävä tulos

Mittausaseman tulos voi poiketa enimmillään 8% vertailuarvosta ollakseen vielä hyväksyttävä eli n. puolet jatkuvien mittausten laatutavoitteesta, joka on 15% (Vna 79/2017).



Z-arvot: SO₂

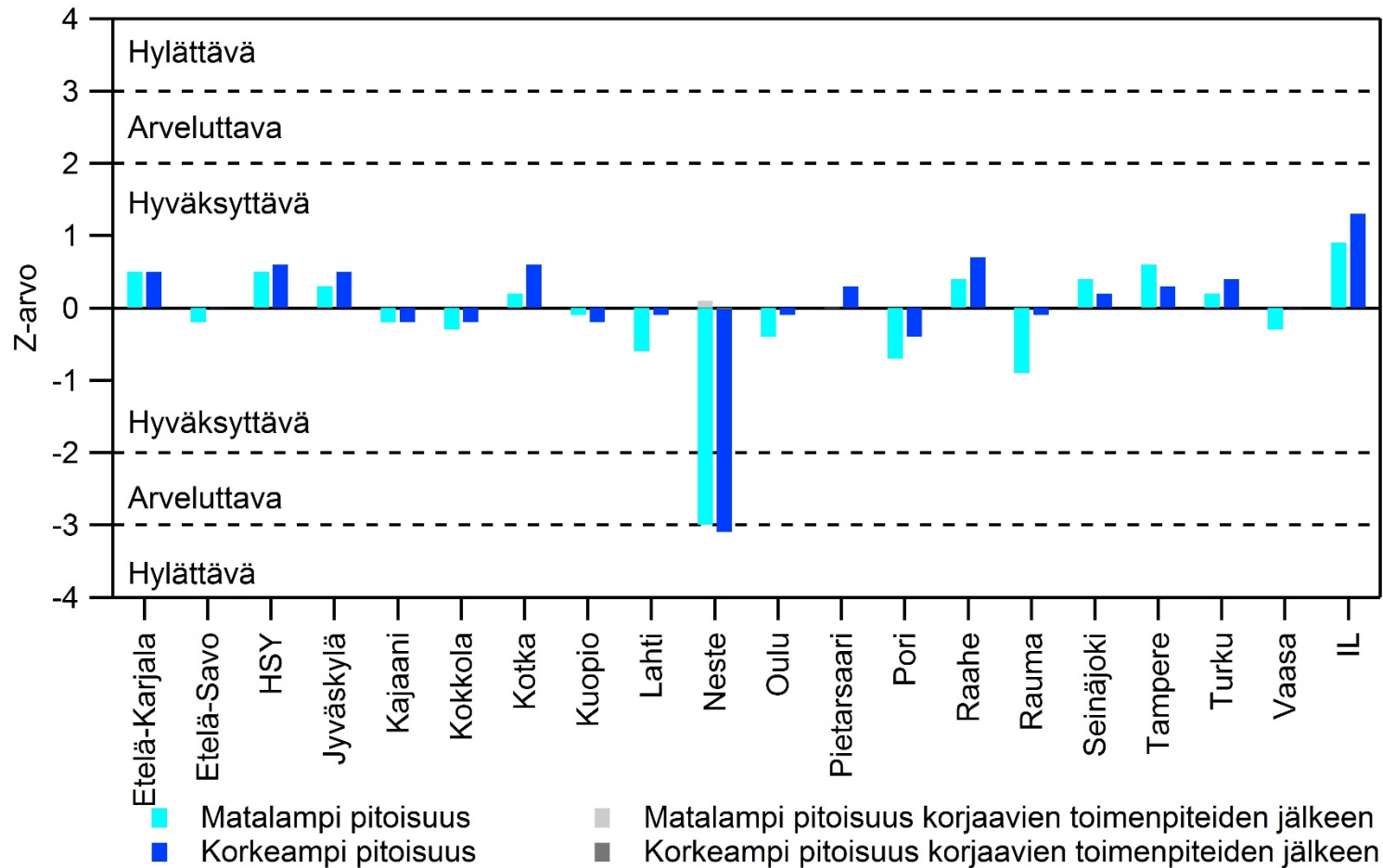
- Tulokset verkoittain Z-arvoina





Z-arvot: NO

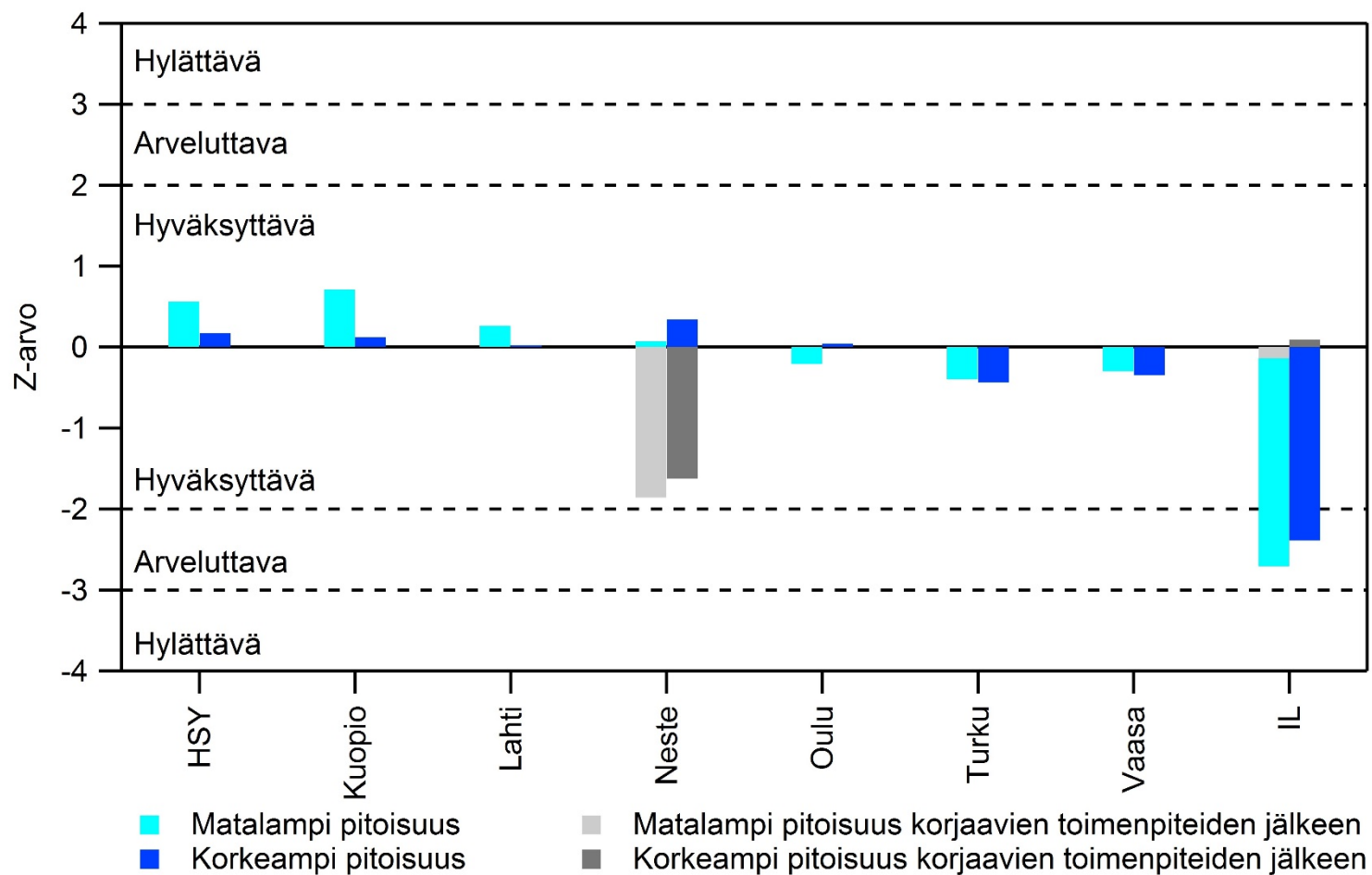
- Tulokset verkoittain Z-arvoina





Z-arvot: O₃

- Tulokset verkoittain Z-arvoina





Vertailumittaustulosten käsittely (2/2)

E_n -arvo: kuinka paljon tulokset poikkeavat suhteessa niiden mittausepävarmuuteen

$$E_n = \frac{X_{ij} - C_j}{\sqrt{U_{X_{ij}}^2 + U_{C_j}^2}} \text{ jossa}$$

- X_{ij} on yksittäisen mittausaseman tulos
- $U_{X_{ij}}$ on mittaustuloksen laajennettu epävarmuus
- C_j on vertailupitoisuus
- U_{C_j} on vertailupitoisuuden laajennettu epävarmuus
- Tulosten hyväksyttävyydelle on asetettu hyväksymiskriteerit:
 - $|E_n| \leq 1$ hyväksyttävä tulos
 - $|E_n| > 1$ hylättävä tulos
- Tässä vertailussa hyväksyttävä maksimiepävarmuus on 8%.
- E_n -luvut on laskettu ainoastaan siinä tapauksessa, jos mittausverkko on lähettänyt mittausepävarmuusarvion raportointilomakkeella.



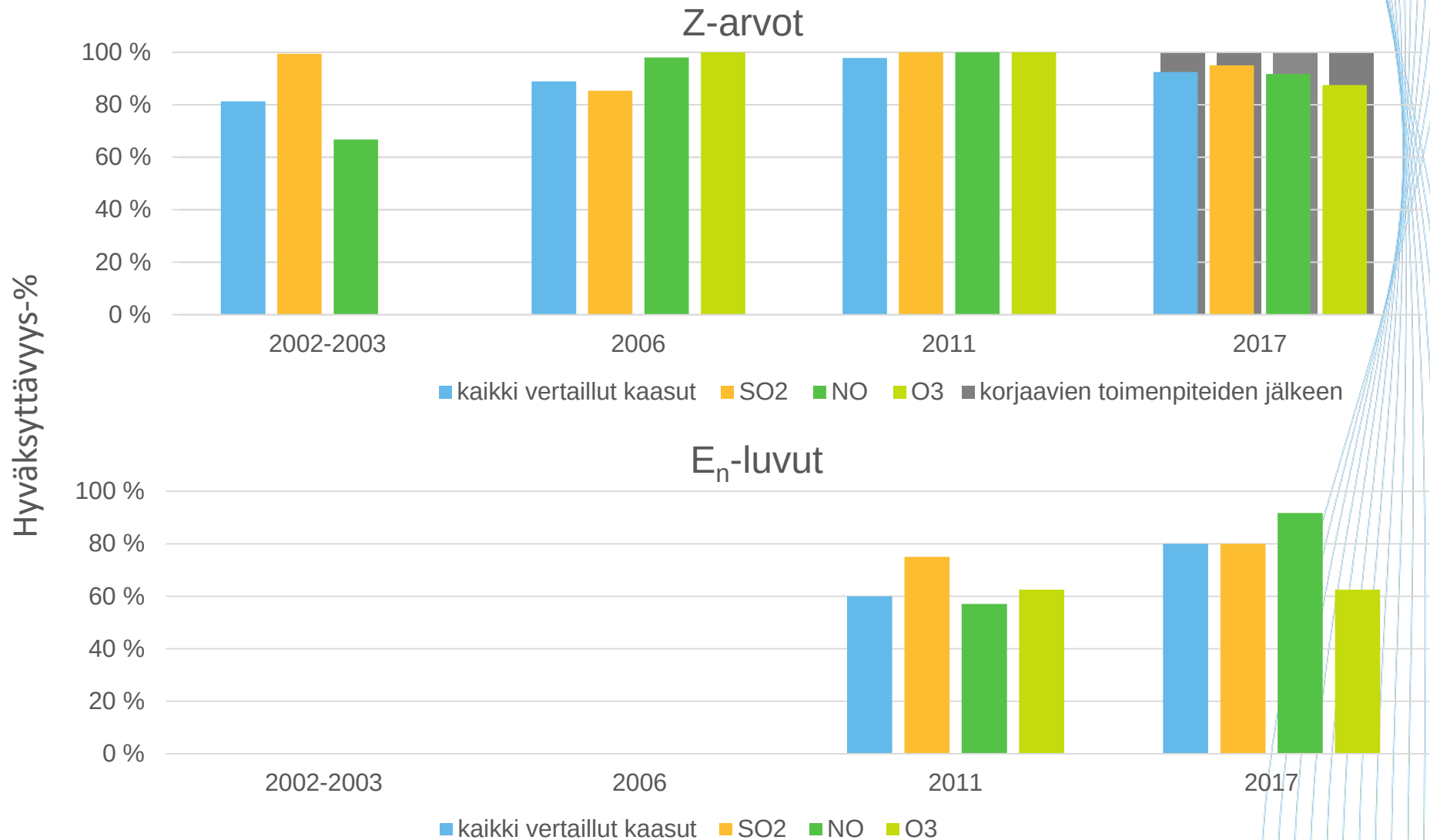
Kooste vertailumittausten tuloksista

Komponentti	Vertailumittausten lkm	Hyväksyttyt $ Z \leq 2$ (lkm)	Hyväksyttyt $ E_n \leq 1$ (lkm)	Hyväksyttyt $ Z \leq 2$ (%)	Hyväksyttyt $ E_n \leq 1$ (%)
SO ₂	24	22	22	91.7	91.7
NO	40	38	32	95.0	80.0
O ₃	16	14	10	87.5	62.5
Kaikki	80	74	64	92.5	80.0

- Muutama mittausverkko ei raportoinut mittausepävarmuuksia, joten niille ei voitu laskea E_n -lukuja, eivätkä ne siten täytä hyväksyttävyysskriteerejä.
- Kun huomioidaan korjaavien toimenpiteiden jälkeen raportoidut tulokset, ovat kaikki tulokset hyväksyttäviä Z-arvojen osalta.
- Tulokset ovat parantuneet vuonna 2011 tehdyn vertailumittauskampanjan tuloksista E_n -lukujen osalta, mutta hieman heikentyneet Z-arvojen osalta.



Vertailutulosten kehitys 2002 – 2017





**Kiitos
mielenkiinnosta!**

Karri Saarnio
p. 029 539 5521
karri.saarnio@fmi.fi