



PASSIIVIKERÄINMENETELMÄN UUDISTAMINEN SYKSYLLÄ 2003

Muistio 2/2004
Kati Loukkola
Tarja Koskentalo
Tero Humaloja
YTV Ympäristötoimisto

TIIVISTELMÄ

YTV on käyttänyt passiivikeräimiä ulkoilman typpidioksidipitoisuuksien määrittämiseen jo vuodesta 1992 lähtien. Keräinmenetelmän uudistamisella haluttiin lisätä määritysten luotettavuutta, ja että menetelmä soveltuisi myös pitkän ajan keskiarvojen määrittämiseen. Syksyllä 2003 testattiin IVL –tyyppisen passiivikeräimen soveltuvuutta NO₂ –pitoisuuksien määrittämiseen. Keräintyyppin valintaan vaikuttivat sekä keräimen yleinen käyttö, raportoidut mittaustulokset ja testausselostukset sekä Ilmatieteenlaitokselta saatu kehitystuki ja opastus menetelmän käyttöön.

Keräimen soveltuvuutta ulkoilman NO₂ –pitoisuuden määrittämiseen testattiin sekä viikon että kuukauden mittaisina keräysjaksoina. Tulosten toistettavuutta arvioitiin vertaamalla rinnakkaisten näytteiden NO₂ –pitoisuuksia toisiinsa. Tulosten luotettavuutta arvioitiin vertaamalla yhtäaikaaisesti eri menetelmillä (IVL –keräin ja jatkuvatoiminen mittaus) saatuja pitoisuuksia toisiinsa. Keräinten säilyvyyttä ennen keräystä testattiin nollanäytteiden avulla. Säilyvyyttä keräyksen jälkeen arvioitiin lisäykestien ja rinnakkaisten näytteiden avulla.

Rinnakkaisten näytteiden pitoisuuksien vaihtelu oli huomattavasti vähäisempää kuukauden mittaisissa keräyksissä kuin viikon mittaisissa keräyksissä. Kuukauden mittaisien keräysjaksojen aikana määritetyt pitoisuudet olivat sekä keräinmenetelmällä että jatkuvatoimisella mittausten menetelmällä lähes saman suuruiset. Viikon mittaisissa keräyksissä eri menetelmillä saadut pitoisuudet poikkesivat toisistaan huomattavasti enemmän kuin kuukausinäytteillä. Keräinten säilyvyys ennen keräystä ja keräyksen jälkeen arvioitiin aika hyväksi.

Testauksen lisäksi suoritettiin viikon mittaisia keräyksiä kolmessa paikassa Helsingin ydinkeskustassa. NO₂ –pitoisuudet riippuivat keräinpaikkojen sijainnista sekä tuuliolosuhteista. Keräinmenetelmällä määritetyt NO₂ –pitoisuudet vaikuttivat oikean kaltaisilta.

Testauksen perusteella uusi menetelmä soveltuu NO₂ –pitoisuuksien määrittämiseen myös vilkkaasti liikennöidyillä keskusta alueilla. Menetelmää voidaan käyttää YTV:n uutena NO₂ –passiivikeräinmenetelmänä jo vuoden 2004 ulkoilman NO₂ –pitoisuuksien kuukausikeskiarvojen määrittämisessä.

PASSIIVIKERÄINMENETELMÄN UUDISTAMINEN SYKSYLLÄ 2003

SISÄLLYSLUETTELO

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | JOHDANTO | 1 |
| 2 | IVL -KERÄINMENETELMÄN ESITTELY | 1 |
| 2.1 | YLEISTÄ PASSIIVIKERÄIMISTÄ | 1 |
| 2.2 | IVL –TYYPPIINEN NO ₂ -PASSIIVIKERÄIN | 2 |
| 2.2.1 | YTV:n käyttämän keräimen rakenne | 2 |
| 2.2.2 | Keräysalustan käsittely ja NO ₂ –analyysi | 2 |
| 3 | KERÄIMEN TESTAUS SYKSYLLÄ 2003 | 3 |
| 3.1 | NOLLANÄYTTEIDEN TESTAUS | 3 |
| 3.2 | SÄILYVYYS KERÄYKSEN JÄLKEEN | 4 |
| 4 | TULOKSET | 4 |
| 4.1 | NOLLANÄYTTEET | 4 |
| 4.2 | SÄILYVYYS KERÄYKSEN JÄLKEEN | 6 |
| 4.2.1 | Töölön mittausasemalla tehty testi..... | 6 |
| 4.2.2 | Lisäytestit | 6 |
| 4.3 | MITTAUSASEMILLA SUORITETUT NO ₂ -PASSIIVIKERÄYKSET | 7 |
| 4.3.1 | Viikon mittainen keräys..... | 7 |
| 4.3.2 | Kuukauden keräysjakso | 8 |
| 4.4 | PASSIIVIKERÄYS HELSINGIN YDINKESKUSTASSA..... | 9 |
| 4.4.1 | Etelä-Esplanadi | 10 |
| 4.4.2 | Mannerheimintie | 10 |
| 4.4.3 | Rautatieasema..... | 10 |
| 5 | YHTEENVETO | 11 |

LIITE 1: Syksyn 2003 IVL –keräysjaksojen aikaiset tuuliruusut

LIITE 2: NO₂ –pitoisuuden laskeminen

1 JOHDANTO

YTV on käyttänyt passiivikeräimiä ulkoilman typpidioksidipitoisuuksien määrittämiseen jo vuodesta 1992 lähtien. Typpidioksidipitoisuuksia on kartoitettu eri puolilla pääkaupunkiseutua, esimerkiksi erilaisissa herkissä kohteissa kuten päiväkotien, koulujen ja vanhustentalojen pihoilla. Lisäksi on arvioitu typpidioksidipitoisuuksien laimenemista vilkkaasti liikennöityjen väylien varrella. Aiemmin keräiminä on käytetty Palmesin -putkia, joilla on voitu määrittää enintään viikkokeskiarvoja. Siitä syystä keräimillä ei ole määritetty vuosikeskiarvoja, vaan pitoisuusmittaukset on tehty lyhyemmiltä jaksoilta. Tyypillisesti keräykset on tehty kevättalvisin kuuden viikon aikana. Lyhyen keräysajan lisäksi Palmesin menetelmään liittyy muitakin ongelmia: Menetelmä yliarvioi typpidioksidipitoisuuksia vilkkaasti liikennöidyssä ympäristössä, jossa on yleensä paljon typpimonoksidia, sillä otsoni hapettaa typpimonoksidia typpidioksidiksi keräimessä. Lisäksi menetelmällä saaduilla tuloksilla on ollut melko suuri hajonta.

Vuonna 2002 YTV:llä testattiin kaupallisia, EU:n referenssilaboratorion JRC:n testaamia Radiello -putkia NO₂-pitoisuuksien määrittämiseen. Radiello menetelmä ei kuitenkaan osoittautunut Palmesin menetelmää paremmaksi, joten sitä ei otettu käyttöön.

YTV:llä on ollut tarve löytää Palmesin menetelmää luotettavampi typpidioksidin passiivikeräinmenetelmä, joka soveltuisi myös pitkän ajan keskiarvojen määrittämiseen. Tästä syystä vuoden 2003 syksyllä testattiin IVL –tyyppisen keräimen soveltuvuutta pääkaupunkiseudun NO₂ –pitoisuuksien määrittämiseen kuukauden ja viikon mittaisilla keräysjaksoilla. IVL –keräimen valintaan vaikuttivat kirjallisuudessa raportoitujen kannustavien mittaustulosten lisäksi se, että Ilmatieteen laitos käyttää samanlaista keräintä tausta-asemien NO₂ –pitoisuuksien määrittämiseen. Ilmatieteen laitokselta saatu kehitystuki ja opastus määrittämismenetelmään vaikuttivat oleellisesti määrittämismenetelmän valintaan.

2 IVL -KERÄINMENETELMÄN ESITTELY

2.1 Yleistä passiivikeräimistä

Passivikeräinten avulla voidaan määrittää ilman kaasumaisten epäpuhtauksien pitoisuuksia vähällä vaivalla ja edullisesti. Keräimet ovat pieniä, kevyitä, uudelleen käytettäviä sekä äänettäviä. Näytteenottoa varten keräimet eivät tarvitse näytteenottoputkistoa, pumppua eivätkä kalibrointia. Keräimillä ei kuitenkaan voida määrittää lyhytaikaisia pitoisuuksia (tunti- tai vuorokausikeskiarvoja), koska keräimet vaativat pitkän näytteenkeräysajan. Usein keräimiä käytetäänkin viikko- tai kuukausikeskiarvopitoisuuksien määrittämiseen. Keräimiä voidaan käyttää esimerkiksi pitoisuuskartoituksissa, joissa selvitetään pitoisuustasoja useissa paikoissa yhtäaikaaisesti.

Passiivikeräyksessä määritettävä kaasu sitoutuu keräysalustalle, josta sitoutunut määrä voidaan analysoida laboratoriossa yksinkertaisin menetelmin. Määritettävän kaasun siirtymisnopeus ilmasta keräysalustalle riippuu aineen pitoisuudesta ilmassa, diffuusiokertoimesta sekä keräimen geometriasta.

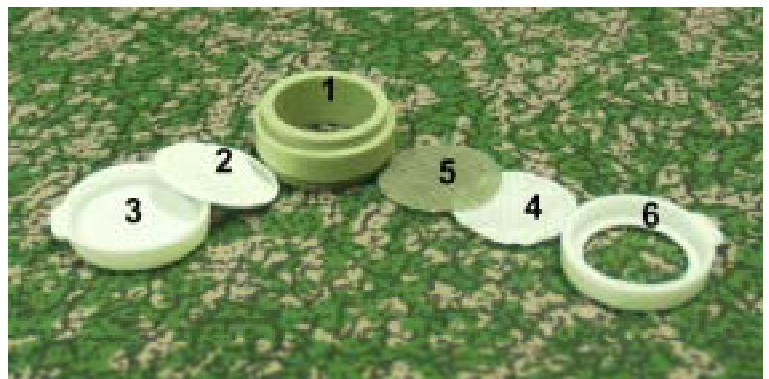
2.2 IVL –tyyppinen NO₂ -passiivikeräin

IVL on kehittänyt Palmesin -putkea lisäämällä keräysnopeutta lyhentämällä putken pituutta, sekä estämällä turbulenttisen virtauksen muodostumista putken sisälle sulkemalla keräimen suuaukon huokoisella suodattimella. Lisäksi absorbentiksi on vaihdettu natriumjodidin ja –hydroksidin seos, estämään stabiiliusongelmia. (Ayers ym., 1998, Ferm ja Rodhe, 1996, Ferm M., 1991)

IVL –tyyppinen keräin on kehitetty alun perin tausta-alueiden ilmanlaadun mittaamiseen, sillä keräimet säilyvät muuttumattomina jopa useita kuukausia ennen ja jälkeen näytteenoton. Keräimen on raportoitu kykenevän keräämään kaksikymmenkertaisen määrän NO₂:a alkuperäiseen Palmesin -putkeen verrattuna. Lisäksi mittauksen toistettavuudeksi on raportoitu keskimäärin 8 % ja keräimillä saatujen NO₂ –pitoisuuksien on todettu vastaavan hyvin jatkuvatoimisissa mittauksissa saatuja pitoisuuksia (ero ± 15 %). (Ferm ja Svanberg, 1998, Ferm ja Rodhe, 1996)

2.2.1 YTV:n käyttämän keräimen rakenne

NO₂ –passiivikeräimen korkeus kasattuna on noin 16 mm ja ulkohalkaisija on noin 27 mm (kuva 1). Keräimen runko on lyhyt ja molemmista päistä avoin muovirengas (kuva 2; 1). NO₂ –keräysalustana on kyllästetty paperisuodatin (kuva 2; 2). Muovinen painokorkki (kuva 2; 3) kiinnittää keräysalustan runkoon. Keräimen sisälle muodostuvan turbulenttisen virtauksen vähentämiseen käytetään huokoista lasikuitusuodatinta (kuva 2; 4), jonka mekaanista hajoamista estetään teräsverkolla (kuva 2; 5). Lasikuitusuodatin ja teräsverkko kiinnitetään keräimen runkoon reiällisellä painokorkilla (kuva 2; 6). Kuljetuksen aikana keräintä säilytetään muovipussissa, joka on pakattu painokannelliseen kuljetuspurkkiin.



Kuva 1. IVL –tyyppinen NO₂ –passiivikeräin. Kuva 2. Keräimen rakenne.

2.2.2 Keräysalustan käsittely ja NO₂ –analyysi

Paperisuodatin kyllästetään absorbenttiliuoksella, joka sisältää natriumjodidia ja –hydroksidia (9 % ja 1 %) metanoliin laimennettuna. Keräyksen jälkeen suodatinpaperin sisältämä NO₂ –uutetaan tislattuun veteen, josta NO₂ määritetään spektrofotometrisesti ($\lambda = 540 \text{ nm}$) diatsotoinnin jälkeen. Keräysalustan kyl-

lästäminen ja kerätyn NO₂ –pitoisuuden analysointi suoritettiin Helsingin kaupungin ympäristökeskuksen ympäristölaboratoriossa menetelmäohjeen mukaisesti (TVNO2ilma1).

3 KERÄIMEN TESTAUS SYKSYLLÄ 2003

Passiivikeräimellä suoritettujen ulkoilman kaasujen ja höyryjen pitoisuusmäärittämisen vaatimukset ja testausmenetelmät on esitetty kolmiosaisessa standardisarjassa SFS-EN 13528:en. Sarjan ensimmäisessä osassa on esitetty menetelmän yleiset vaatimukset, toisessa osassa yksityiskohtaiset vaatimukset ja testausmenetelmät sekä kolmannessa osassa opastusta menetelmä valintaan, käyttöön ja ylläpitoon. YTV:n suorittamassa keräimen testauksessa ei ryhdytty standardin vaatimiin laajoihin testauksiin, koska menetelmä on suora kopio Ilmatieteen laitoksen käyttämästä menetelmästä. YTV:n suorittamaa suppeaa testausta voidaan perustella sillä, että menetelmä on yleisesti käytössä (esim. IVL, IL) ja kirjallisuudesta löytyy menetelmään liittyvää testausselostuksia.

YTV testasi keräimen soveltuvuutta NO₂ –pitoisuuden määrittämiseen sekä viikon että kuukauden mittaisina keräysjaksoina. Vallilan ja Töölön mittausasemilla oli jokaisella keräysjaksolla kolme rinnakkaista keräintä. Tulosten toistettavuutta arvioitiin vertaamalla rinnakkaisilla keräyksillä saatuja NO₂ –pitoisuuksia toisiinsa. Lisäksi arvioitiin tulosten luotettavuutta vertaamalla keräinmenetelmällä saatuja pitoisuuksia jatkuvatoimisissa mittauksissa (kemiluminenssi) saatuihin pitoisuuksiin. Mittausasemien lisäksi suoritettiin viikon mittaisia keräyksiä kolmessa paikassa Helsingin ydinkeskustassa. Mittausten avulla pyrittiin saamaan lisätietoa keskustan NO₂ –pitoisuuksista uuden ilmanlaadun mittausaseman sijoittamista varten.

Yhteenveto keräysjaksojen ajankohdista ja niiden aikana vallinneista sääolosuhteista on koottu taulukkoon 1. Liitteessä 1 on esitetty keräysajankohtien tuuliruusut.

Taulukko 1. Keräysjaksot syksyllä 2003.

| | Ajankohta | Keräysaika (h) | Lämpötila (°C) | Tuulensuunta ja osuus ajasta | Tuulensuunta ja osuus ajasta |
|------------|-----------------|-------------------|-------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| Viikko 1 | 6.11. – 13.11. | 164 | 4,1 | länsi (60 %) | itä (13 %) |
| Viikko 2 | 13.11. – 20.11. | 168 | 3,2 | lounas (44 %) | länsi (26 %) |
| Viikko 3 | 20.11. – 27.11. | 168 | -0,1 | itä (33 %) | länsi (21 %) |
| Viikko 4 | 27.11. – 4.12. | 168 | 4,4 | lounas (30 %) | länsi ja etelä (29 % ja 29 %) |
| Kuukausi 1 | 6.11. – 4.12. | 668 | 2,8 | länsi (33 %) | lounas (21 %) |
| Kuukausi 2 | 4.12. – 5.1. | 770 | -2,0 | länsi (32 %) | lounas (16 %) |

3.1 Nollanäytteiden testaus

Nollanäytteiden keräysalustat kyllästettiin ja analysoitiin yhtäaikaaisesti muiden keräinten kanssa. Nollanäytteiden keräimissä käytettiin molemmissa päissä umpinaista painokorkkia. Muutama nollanäyte tehtiin täysin samankaltaiseksi kuin varsinaiset keräimet (reikäkorkki). Nollanäytteet säilytettiin laboratoriossa pakattuina muovipusseihin ja edelleen kuljetuspurkkeihin.

Nollanäytteiden pysyvyyttä testattiin eri mittaisilla säilytysajoilla, lisäksi näytteet oli sijoitettu eripuolille laboratoriota. Nollanäytteitä oli yhteensä 32 kpl.

3.2 Säilyvyys keräyksen jälkeen

Keräysviikolla 1 kerättiin Töölön mittausasemalla 6 rinnakkaista NO₂ –näytettä. Näytteistä 3 analysoitiin heti laboratorioon saapumisen jälkeen. Kolmea keräintä säilytettiin laboratoriossa (huoneen lämmössä) kaksi viikkoa ennen analysointia.

Säilyvyyttä testattiin myös lisäysmenetelmällä, jossa keräimen kokoamisvaiheessa lisättiin kyllästetylle suodatinpaperille tunnettu määrä NaNO₂ –liuosta. Keräimissä käytettiin molemmissa päissä umpinaista painokorkkia. Keräimiä säilytettiin laboratoriossa pakattuina muovipusseissa kuljetuspurkeihin. Lisäysoestejä tehtiin yhteensä 24 kpl.

4 TULOKSET

Tulosten laskemisen teoria on esitetty liitteessä 2. Liitteessä on myös arvioitu suurin mahdollinen keräimen rakenteesta tuloksiin aiheutuva virhe.

4.1 Nollanäytteet

Suurimmassa osassa nollanäytteitä oli molemmissa päissä umpinainen painokorkki, kuitenkin muutama nollanäyte koottiin samanlaiseksi kuin varsinaiset keräimet eli toisessa päässä reikäkorkki (ns. verk-konolla). Umpikorkillisia nollanäytteitä säilytettiin vuorokauden (1 vrk), viikon (7-9 vrk), kolmen viikon (21 vrk) tai viiden viikon (35 vrk) ajan. Reikäkorkillisia nollanäytteitä säilytettiin viikon (9 vrk) tai kuuden viikon (42 vrk) ajan. Kaikki nollanäytteet säilytettiin kuljetuspurkeissa muovipusseihin pakattuina.

Taulukossa 2 on esitetty yhteenveto nollanäytteiden määrityksistä ja tuloksista.

Ulkoilmasta määritetyt NO₂ –pitoisuudet olivat suurempia kuin 0,90 ppm (sekä viikko-, että kuukausinäytteet). Vaikka kaikkien nollanäytteiden pitoisuudet olivat pienemmät kuin määritetyt ulkoilman pitoisuudet, muutaman nollanäytteen pitoisuus oli kuitenkin lähellä ulkoilman viikkokeskiarvo pitoisuutta. Todennäköisesti nollanäytteet, joiden pitoisuus on huomattavan korkea ,ovat päässeet kontaminoitumaan.

Taulukko 2. Yhteenvedo nollanäytteistä.

| 1 määrittäminen kerta | | 2 määrittäminen kerta | | 3 määrittäminen kerta | | 4 määrittäminen kerta | | 5 määrittäminen kerta | |
|-----------------------|---------------|-----------------------|---------------|-----------------------|---------------|-----------------------|---------------|-----------------------|---------------|
| säilytys / korkki* | pitoisuus ppm | säilytys / korkki | pitoisuus ppm | säilytys / korkki | pitoisuus ppm | säilytys / korkki | Pitoisuus ppm | Säilytys / korkki | pitoisuus ppm |
| 1 vrk / U | -0.06 | 1 vko / U | 0.01 | 1 vko / U | 0.00 | 1 vko / U | 0.12 | 6 vko / R | 0.18 |
| 1 vrk / U | -0.07 | 1 vko / U | 0.05 | 1 vko / U | 0.00 | 1 vko / U | 0.22 | 6 vko / R | 0.32 |
| 1 vko / U | -0.06 | | | 3 vko / U | 0.00 | 1 vko / R | 0.01 | 6 vko / R | 0.00 |
| 1 vko / U | -0.06 | | | 3 vko / U | 0.22 | 1 vko / R | 0.13 | 6 vko / R | 0.07 |
| 1 vko / U | 0.02 | | | 3 vko / U | 0.06 | 1 vko / R | 0.58 | 6 vko / R | -0.01 |
| 1 vko / U | 0.04 | | | 3 vko / U | 0.01 | 1 vko / R | 0.01 | 6 vko / R | -0.02 |
| 1 vko / U | -0.06 | | | | | 1 vko / R | -0.01 | 5 vko / U | -0.02 |
| 1 vko / U | -0.06 | | | | | 1 vko / R | 0.00 | 5 vko / U | 0.57 |

* U = umpikorkki R = reikäkorkki

Mahdollisesti kontaminoituneet nollanäytteet on merkitty taulukkoon 2 kursiivilla. Koska nollanäytteen pitoisuuden tulisi olla mahdollisimman lähellä 0 ppm, on kontaminoituneiksi näytteiksi arvioitu kaikki ne, joiden pitoisuus on yli 0,1 ppm eli yli 10 % pienimmästä kerätyksestä NO₂ –pitoisuudesta. Laboratoriossa testien aikana käytettiin standardisuorana pienimpänä pitoisuutena 0,1 ppm liuosta, täten kontaminoituneeksi on arvioitu ne mitatut nollat, joiden pitoisuus oli suurempi kuin pienimmän standardin. Taulukosta 2 havaitaan, että eniten kontaminoituneita nollanäytteitä oli neljännellä määrittyskerralla, jolloin kaikki kontaminoituneet näytteet oli valmistettu viikkoa aiemmin.

Nollanäytteitä oli yhteensä 32 kpl. Kontaminoituneita nollanäytteitä oli 25 % (8 kpl) kaikista näytteistä. Umpikorkillisista nollanäytteistä oli yhteensä 20 kpl ja näistä kontaminoituneiden osuus 20 %. Reikäkorkillisista nollia oli 12 kpl ja niistä kontaminoituneita 33 %. Yli kuukauden säilytettyjä nollanäytteitä oli 8 kpl, ja niistä kontaminoitui 38 % (33 % reikäkorkillisista ja 50 % umpikorkillisista).

Mikäli nollanäytteistä poistetaan kontaminoituneet näytteet, jäljelle jäävien nollien pitoisuudet vaihtelevat välillä -0,07 – 0,07 ppm (keskiarvo -0,01 ppm). Täten hyväksyttävien nollien pitoisuudet vastaavat hyvin odotusarvoa. Yli kuukauden mittaisen säilytyksen jälkeen nollanäytteiden NO₂ –pitoisuus oli samankaltainen kuin lyhyemmällä säilytysajalla. Nollanäytteiden perusteella voidaan sanoa keräinten säilyvän hyvin ennen keräystä, mikäli keräin ei pääse kontaminoitumaan.

Nollanäytteet valmistettiin, säilytettiin ja analysoitiin laboratoriossa, joten kontaminaatiot ovat peräisin laboratorion ilmassa (happohöyryt) ja astioiden pinnoilla olevista typenoksidoista. Lisäksi jodidi ja näyteliuoksen ilmakuplat häiritsevät NO₂ :n spektrofotometriasta määrittäystä. Mikäli laboratorion ilmassa ei löydy ratkaisuja kontaminaatio-ongelman eliminoimiseen, joudutaan mittaukset teettämään sellaisessa laboratoriossa, jonka työskentelyilmasta aiheutuva kontaminaatoriski on vähäinen.

4.2 Säilyvyys keräyksen jälkeen

4.2.1 Töölön mittausasemalla tehty testi

Kuudesta rinnakkaisesta näytteestä puolet analysoitiin heti laboratorioon saapumisen jälkeen ja loput säilytettiin kaksi viikkoa huoneenlämmössä ennen analysointia.

Heti laboratorioon saapumisen jälkeen analysoiduista keräimistä ulkoilman NO₂ –pitoisuuksiksi saatiin 39,0, 32,5 ja 27,6 µg/m³ (keskiarvo 33,1 µg/m³). Pitoisuuksien huomattavaan vaihteluun vaikuttaa laboratorioissa ko. määrittyskerralla esiintyneet menetelmään liittyvät ongelmat (mm. pipettien epäonnistunut kalibrointi). Kahden viikon säilytyksen jälkeen määritetyt ulkoilman NO₂ –pitoisuudet olivat: 30,6, 30,1 ja 28,5 µg/m³ (keskiarvo 29,7 µg/m³), eli pitoisuuksien vaihtelu oli vähäistä.

Töölön mittausasemalla jatkuvatoimisella menetelmällä mitatun NO₂ –pitoisuuden keskiarvo keräysjakson aikana oli 28,6 µg/m³. Keräinmenetelmällä saatujen NO₂ –pitoisuuksien keskiarvo heti laboratorioon analysoiduissa näytteissä (33,1 µg/m³) oli noin 15 % suurempi kuin jatkuvatoimisella mittauksella saatu pitoisuus. Vastaavasti kahden viikon säilytyksen jälkeen NO₂ –pitoisuuksien keskiarvo (29,7 µg/m³) oli vain 4 % suurempi kuin jatkuvatoimisen mittauksen tulos.

Heti laboratorioon saapumisen jälkeen analysoituihin NO₂ –pitoisuuksien vaihteluun ja korkeaan keskiarvopitoisuuteen vaikuttaa osaltaan laboratorioissa ensimmäisellä määrittyskerralla esiintyneet ongelmat. Testin perusteella voidaan kuitenkin sanoa, että kahden viikon analyysiviiveen vaikutus pitoisuuksiin on vähäinen.

4.2.2 Lisäytestit

Lisäytesteissä laboratorioissa säilytettävien keräinten keräysalustoille pipetoitiin tunnettu määrä NaNO₂ –liuosta. Keräimistä määritetty NO₂ –pitoisuus oli 81 – 150 % lisätystä pitoisuudesta. Mikäli suurin ja pienin saalis poistetaan, määritetyn pitoisuuden vaihtelu on 82 – 126 %. Keskimäärin pitoisuus oli 99 % lisätystä pitoisuudesta, mediaanin ollessa 98 %. Yhteenvedo lisäytesteistä on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3. Lisäytestit.

| Säilytysaika | Keräimiä | Pienin saalis | Suurin saalis | Keskiarvo |
|--------------|----------|---------------|---------------|-----------|
| 1 vrk | 2 kpl | 81 % | 89 % | 85 % |
| 7 vrk | 5 kpl | 82 % | 92 % | 87 % |
| 8 vrk | 5 kpl | 93 % | 126 % | 107 % |
| 9 vrk | 6 kpl | 92 % | 150 % | 109 % |
| 11 vrk | 4 kpl | 93 % | 107 % | 98 % |
| 35 vrk | 2 kpl | 96 % | 99 % | 98 % |

Kaikki keräimet, joita säilytettiin 1 tai 7 vrk on analysoitu ensimmäisellä määrittyskerralla. Ensimmäisellä määrittyskerralla laboratorioissa esiintyi analyysiongelmia. Mikäli ensimmäisen määrittyskerran tulokset poistetaan, NO₂ -saanti on vaihdellut välillä 92 – 150 %. Korkein saalis (150 %) määritettiin määrittysviikolla 4, jolloin myös nollanäytteistä määritettiin erittäin korkeita pitoisuuksia. Määrittyskerralla 4 muut

määritetyt saaliit olivat 92 – 108 %. Todennäköisesti myös lisäysnäyte, jonka saalis oli 150 % on kontaminoitunut ja sen tulos poistetaan.

Testien perusteella voidaan sanoa, että keräimet säilyvät aika hyvin keräyksen jälkeen. Todennäköisesti nollanäytteiden yhteydessä havaittujen ongelmien ja muiden laboratoriossa esiintyvien kontaminaatiolähteiden eliminointi tulee pienentämään NO₂ –saaliin vaihtelua.

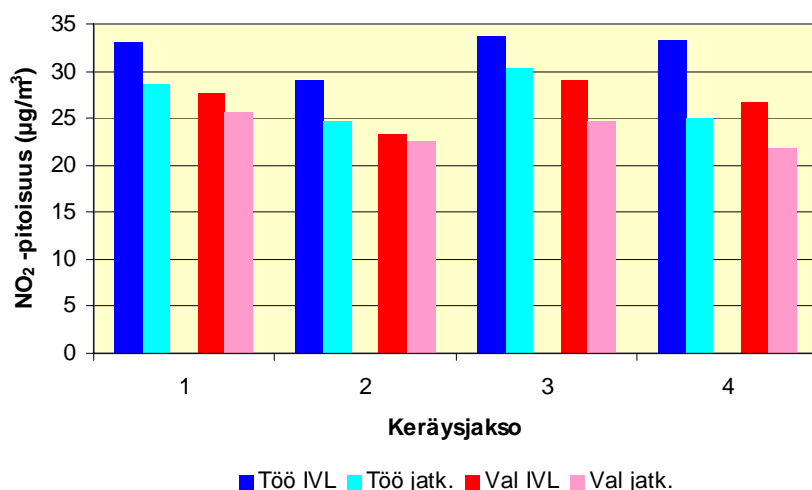
4.3 Mittausasemilla suoritettut NO₂ -passiivikeräykset

4.3.1 Viikon mittainen keräys

Töölön ja Vallilan mittausasemalla suoritettujen viikon mittaisten keräysten NO₂ –pitoisuudet ja niiden vertailu jatkuvatoimisilla mittauslaitteilla saatuihin pitoisuuksiin on esitetty taulukossa 4. Kuvassa 3 on esitetty sekä keräysmenetelmällä, että jatkuvatoimisella mittauksella määritetyt NO₂ –keskiarvopitoisuudet.

Taulukko 4. Ulkoilman NO₂ –pitoisuudet (µg/m³) keräysmenetelmällä ja jatkuvatoimisella mittauksella.

| | Keräysjakso 1 | | Keräysjakso 2 | | Keräysjakso 3 | | Keräysjakso 4 | |
|----------------------------------|---------------|-------------|---------------|-------------|---------------|-------------|---------------|-------------|
| | Töö | Val | Töö | Val | Töö | Val | Töö | Val |
| IVL 1 | 39.0 | 28.3 | 25.3 | 22.8 | 31.6 | 25.5 | 33.2 | 23.8 |
| IVL 2 | 32.5 | 27.0 | 28.1 | 23.3 | 32.3 | 25.2 | 38.2 | 24.0 |
| IVL 3 | 27.6 | 27.9 | 33.3 | 24.0 | 37.1 | 36.4 | 28.4 | 32.2 |
| IVL keskiarvo | 33.1 | 27.7 | 28.9 | 23.4 | 33.7 | 29.0 | 33.3 | 26.7 |
| Jatkuvatoiminen mittaus | 28.6 | 25.6 | 24.7 | 22.6 | 30.3 | 24.6 | 25.0 | 21.9 |
| ero jatkuvatoimiseen mittaukseen | 15 % | 8 % | 17 % | 3 % | 11 % | 18 % | 33 % | 22 % |



Kuva 3. NO₂ –keskiarvopitoisuudet keräysjaksoina.

Keräinmenetelmällä määritetyt NO₂ –keskiarvopitoisuudet olivat systemaattisesti suuremmat kuin jatkuvatoimisella mittauksella saadut vastaavan ajan NO₂ –pitoisuudet. Ero määritysmenetelmien välillä oli suurimmillaan keräysjaksolla 4, jolloin myös nollanäytteissä havaittiin huomattavan paljon kontaminaatioita.

Jokaisella määrittyskerralla oli kolme rinnakkaista IVL -keräintä sekä Vallilassa että Töölössä. Rinnakkaisissa näytteissä suurin pitoisuus oli 6 – 45 % pienintä pitoisuutta suurempi (pienin ero Vallilassa viikolla 1 ja suurin ero Vallilassa viikolla 3). Laboratoriossa esiintyneet analyysi- ja kontaminaatio-ongelmat vaikuttavat myös rinnakkaisten näytteiden väliseen suureen vaihteluun.

Määrittystuloksiin vaikuttaa myös se, että spektrofotometrisessä määrittäksessä suurin käytetty standardi on ollut 3 tai 5 ppm (määrittyskerrasta riippuen). Standardilla 3 ppm mitatut absorbanssit ovat vaihdelleet välillä 1,50 – 1,54. Standardien 3 ppm ja 5 ppm pitoisuudet ovat olleet kalibroitaisuoran lineaarisuusalueen ulkopuolella.

Laboratorio työohjeen (TVNO2ilma1) mukaan standardisuoran määrittäykseen käytettävien standardien pitoisuudet ovat: 0,0 ppm, 0,5 ppm, 1,0 ppm, 1,5 ppm, 2,0 ppm ja 3,0 ppm. Standardiliuoksista tullaan siis poistamaan menetelmätestauksen yhteydessä käytetyt pienet (0,1 ppm ja 0,3 ppm standardit). Standardien vähentäminen tulee väärentämään standardisuoran yhtälöä siten, että epälinearisuusalueella olevan standardin vaikutus voimistuu. Voi olla, että tulevaisuudessa pitoisuuksien analyysivirhe lisääntyy.

4.3.2 Kuukauden keräysjakso

Kuukauden mittaisissa keräyksissä määritetyt NO₂ –pitoisuudet ja niiden vertailu jatkuvatoimisilla mittauslaitteilla saatuihin pitoisuuksiin on esitetty taulukossa 5. Marraskuussa määritettiin keräinmenetelmällä ja jatkuvatoimisella mittauksella yhtä suuret NO₂ –keskiarvopitoisuudet. Joulukuussa Töölössä keräimillä määritetty pitoisuus oli hieman alhaisempi kuin jatkuvatoimisella mittauksella saatu vastaavan ajan keskiarvopitoisuus (ero 4 %). Voidaankin sanoa, että keräinmenetelmä soveltuu hyvin NO₂ –pitoisuuden kuukausikeskiarvon määrittäykseen.

Taulukko 5. Ulkoilman NO₂ –pitoisuudet (µg/m³) keräysmenetelmällä ja jatkuvatoimisella mittauksella.

| | Marraskuu | | Joulukuu | |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | Töölö | Vallila | Töölö | Vallila |
| IVL 1 | 29.0 | 23.8 | 29.6 | 26.8 |
| IVL 2 | 26.8 | 22.8 | 27.9 | 28.2 |
| IVL 3 | 25.6 | 24.2 | 28.5 | 26.3 |
| IVL keskiarvo | 27.1 | 23.6 | 28.7 | 27.1 |
| Jatkuvatoiminen mittaus | 27.1 | 23.6 | 30.0 | 27.0 |
| ero jatkuvatoimiseen mittaukseen nähden | 0 % | 0 % | 4 % | 0 % |

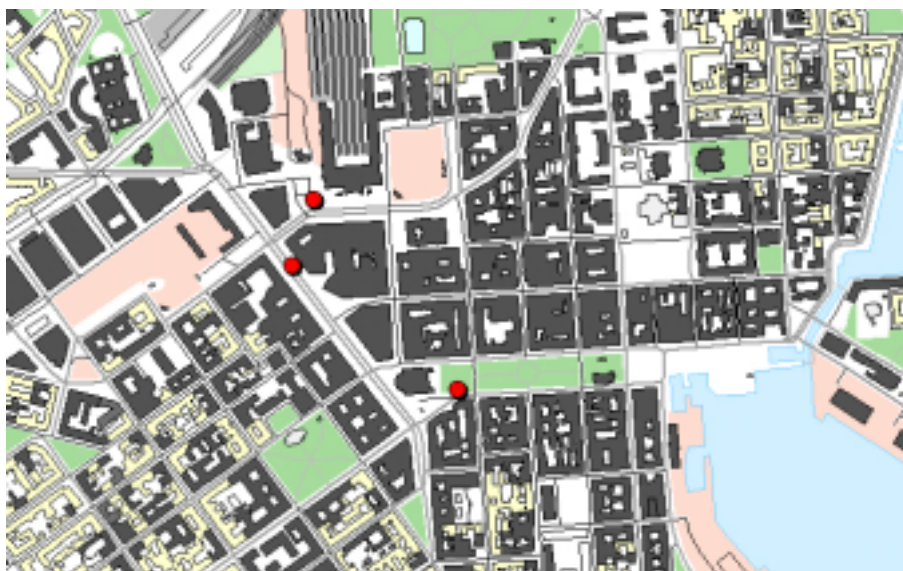
Taulukosta 5. havaitaan rinnakkaisten mittaustulosten olevan hyvin lähellä toisiaan sekä Töölössä että Vallilassa. Rinnakkaisissa mittauksissa suurin NO₂ –pitoisuus on enimmillään 13 % korkeampi kuin pienin pitoisuus (Töölö, marraskuu). Rinnakkaisten näytteiden pitoisuuksien vähäiseen hajontaan vaikuttaa se, että kerätyt NO₂ –määrät ovat neljä kertaa suuremmat kuin viikonnäytteissä. Kun analysoituva NO₂ –määrä kasvaa, vähenee laboratoriossa ilmenevien ongelmien vaikutus pitoisuuteen. Täten nollanäytteiden

yhteydessä kerrottujen analyysi- ja kontaminaatio-ongelmien vaikutus kuukausinäytteiden pitoisuuksiin jää vähäiseksi.

Viikkonäytteiden yhteydessä selitetty, standardisuoraan käytettävien standardien uudelleen valitseminen, tulee todennäköisesti vaikuttamaan keräimistä määritettävien pitoisuuksien analyysivirheen lisäntymiseen.

4.4 Passiivikeräys Helsingin ydinkeskustassa

IVL –passiivikeräys menetelmätestauksen yhteydessä mitattiin kolmessa paikassa NO₂ –pitoisuuksia Helsingin ydinkeskustassa. Mittausten avulla pyrittiin saamaan lisätietoa keskustan NO₂ –pitoisuuksista uuden kiinteän ilmanlaadun mittausaseman sijoittamista varten. Passiivikeräyspaikat on esitetty kuvassa 4 ja mittausten tulokset taulukossa 6.



Kuva 4. Passiivikeräyspaikat Helsingin ydinkeskustassa.

Taulukko 6. NO₂ –pitoisuudet (µg/m³) Helsingin keskustassa ja Töölössä (IVL –keräysmenetelmä).

| | 1. vko | 2. vko | 3. vko | 4. vko |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|
| Etelä Esplanadi | 34 | 31 | 32 | 35 |
| Mannerheimintie | 40 | 33 | 48 | 30 |
| Rautatieasema | 49 | 44 | 46 | 37 |
| Töölö | 30 | 27 | 32 | 31 |

4.4.1 Etelä-Esplanadi

Keräyspiste sijaitsi Esplanadin puiston länsipäässä. Mittauspaikka oli 10 m etäisyydellä Etelä-Esplanadin ajoväylän reunasta. Keräin oli kiinnitetty puuhun 4 m korkeudelle maanpinnasta ja Etelä-Esplanadiin nähden 3,5 m korkeudelle. Mittauspaikan vieressä (alle 2 m itään) sijaitsi yleinen wc.

NO₂ –pitoisuuden viikkokeskiarvo vaihteli välillä 31 – 35 µg/m³. Pitoisuudet olivat hieman korkeammat kuin Töölön mittausasemalla. Pitoisuus on ollut korkeimmillaan keräysviikolla 4, jolloin etelätuulten osuus mittausjakson tuulensuunnista on ollut huomattava (29 %). Etelätuuli tuo liikenteen NO₂ –päästöt suoraan keräyspaikalle.

4.4.2 Mannerheimintie

Keräyspiste sijaitsi Mannerheimintien itäreunassa osoitteessa Mannerheimintie 5. Mittauspaikka sijaitsi alle metrin etäisyydellä Mannerheimintien ajoväylän laidasta. Mittauspisteen itäpuolella oli jalkakäytävä ja korkea rakennus (Yliopiston Apteekki). Pohjoispuolella oli käynti keskustunneliin. Keräin oli kiinnitetty valopylvääseen 3 m korkeudelle maanpintaan nähden.

NO₂ –pitoisuuden viikkokeskiarvo vaihteli välillä 30 – 48 µg/m³. Pitoisuuden vaihtelu oli siten huomattava. Jokaisella mittausviikolla pitoisuus oli samaa tasoa tai huomattavasti korkeampi kuin Töölön mittausasemalla. Mannerheimintien NO₂ –pitoisuudet olivat selvästi korkeammat kuin Esplanadin mittauspisteessä. Korkeisiin pitoisuuksiin vaikuttaa suuret liikennemäärät sekä sijainti liikenteen välittömässä läheisyydessä.

Korkein NO₂ –pitoisuus määritettiin keräysviikolla 3, jolloin itätuulten osuus on ollut huomattava (33 %). Itätuulet tuovat Mannerheimintieltä liikenteen päästöjen NO₂:n suoraan keräyspisteeseen.

4.4.3 Rautatieasema

Rautatieaseman mittauspiste sijaitsi Rautatientorilla aukealla paikalla. Mittauspiste sijaitsi Kaivokadusta 10 metriä pohjoiseen ja Asema-aukealta Postikadulle johtavasta tiestä 25 m itään. Noin 8 m mittauspisteestä pohjoiseen sijaitsee mm. taksien pysäköintialue. Mittauspisteen länsipuolella oli lasirakennus, mistä on käynti keskustunneliin.

NO₂ –pitoisuuden viikkokeskiarvo vaihteli välillä 37 – 49 µg/m³. Pitoisuuden vaihtelu oli siten huomattava. NO₂ –pitoisuudet olivat huomattavasti korkeammat kuin Töölön mittausasemalla. Mittauspisteessä määritettiin kolmena keräysviikkona keräysalueen korkein NO₂ –pitoisuus. Korkeisiin pitoisuuksiin vaikuttavat osaltaan läheisten teiden suuret liikennemäärät sekä pysäköintialueen NO₂ –päästöt.

Korkein NO₂ –pitoisuus määritettiin keräysviikolla 1, jolloin länsituulten osuus on ollut huomattava (60 %). Länsituulet tuovat Kaivokadun ja Asema-aukion risteyksestä liikenteen NO₂ –päästöt suoraan keräyspisteeseen.

5 YHTEENVETO

Syksyllä 2003 testattiin IVL –tyyppisen NO₂ –passiivikeräimen soveltuvuutta ulkoilman NO₂ –pitoisuuksien määrittämiseen YTV –alueella.

Testausten aikana esiintyi laboratoriossa menetelmään liittyviä ongelmia. Ensimmäisellä määrittäykerralla ongelmat liittyivät analysointiin (pipettien rikkoutuminen). Lisäksi neljännes nollanäytteistä oli kontaminoitunut. Laboratoriossa on todettu menetelmän olevan erittäin herkkä kontaminoitumaan typenoksideista, joita on ilmassa ja astioiden pinnoilla. Määrittäysmenetelmän tarkkuus tulee paranemaan, kun laboratoriossa saadaan kontaminaatiolähteet tunnistettua ja eliminoidua.

Keräinten säilyvyys ennen keräystä arvioitiin aika hyväksi nollanäytteiden perusteella. Kuitenkin hyväksyttävien nollanäytteiden määrä oli vähäinen, joten näytteitä tarvitaan lisää säilyvyyden varmistamiseksi. Lisäyksellisten näytteiden perusteella keräimet säilyvät hyvin keräyksen jälkeen. Säilyvyys keräyksen jälkeen osoittautui hyväksi myös testissä, jossa osa rinnakkaisista näytteistä analysoitiin heti ja osa vasta kahden viikon säilytyksen jälkeen.

Rinnakkaisten näytteiden pitoisuuksien vaihtelu oli huomattavasti vähäisempää kuukauden mittaisissa keräyksissä kuin viikon mittaisissa keräyksissä. Keräinmenetelmällä saadut pitoisuudet erosivat vain hieman jatkuvatoimisella menetelmällä saaduista pitoisuuksista. Kuukauden keräysjakson aikana määritetyt pitoisuudet olivat molemmilla määrittäysmenetelmillä lähes saman suuruiset.

Helsingin ydinkeskustassa suoritettujen NO₂ –keräysten pitoisuuksien vaihtelut selittyivät keräinpaikkojen sijainnin ja tuulitietojen perusteella. Keräinmenetelmällä määritetyt NO₂ –pitoisuudet vaikuttivat oikean kaltaisilta.

Testauksen perusteella uusi menetelmä soveltuu NO₂ –pitoisuuksien määrittämiseen myös vilkkaasti liikennöidyillä keskusta alueilla. Menetelmää voidaan käyttää YTV:n uutena NO₂ –passiivikeräinmenetelmänä, jo vuoden 2004 NO₂ –pitoisuuksien kuukausikeskiarvojen määrittämiseen.

Tulevaisuudessa saattaa kuitenkin mittaus epävarmuus lisääntyä, koska standardisuoraan käytettävien standardien uudelleen valitseminen vaikuttaa analyysivirheen lisääntymiseen sekä kuukausi- että viikko-näytteiden kohdalla.

Kirjallisuusviitteet:

Ayers G.P., Keywood M.D., Gillett R., Manins H., Malfroy H. ja Bardsley T., 1998. Validation of passive diffusion samplers for SO₂ and NO₂. *Atmos. Environ.*, 32, 3587-3592.

Ferm M., 1991. A sensitive diffusional sampler. IVL rapport L91-172, Göteborg.

Ferm M. ja Rodhe H., 1997. Measurements of air concentrations of SO₂, NO₂ and NH₃ at rural and remote sites in Asia. *J. Atmos. Chem.*, 27, 17-29.

Ferm M. ja Svanberg P.-A., 1998. Cost-efficient techniques for urban- and background measurements of SO₂ and NO₂. *Atmos. Environ.*, 32, 1377-1381.

SFS-EN 13528-1:en, 2002. Ambient air quality. Diffusive samplers for the determination of concentrations of gases and vapours. Requirements and test methods. Part 1: General requirements

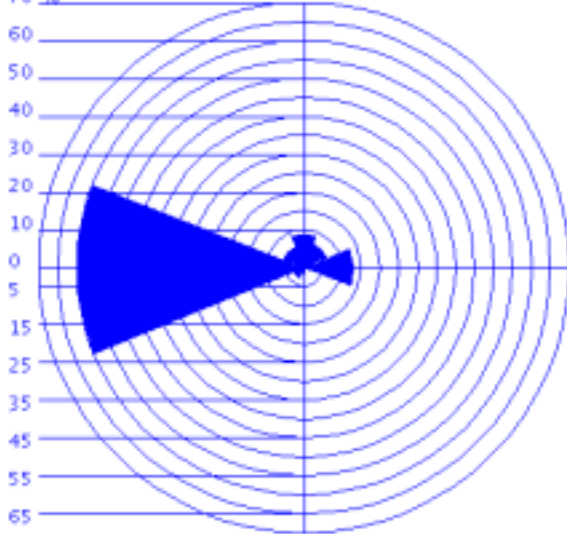
SFS-EN 13528-2:en, 2002. Ambient air quality. Diffusive samplers for the determination of concentrations of gases and vapours. Requirements and test methods. Part 2: Specific requirements and test methods

PrEN 13528-3, 2001. Ambient air quality - Diffusive samplers for the determination of concentrations of gases and vapours. Part 3: Guide to selection, use and maintenance.

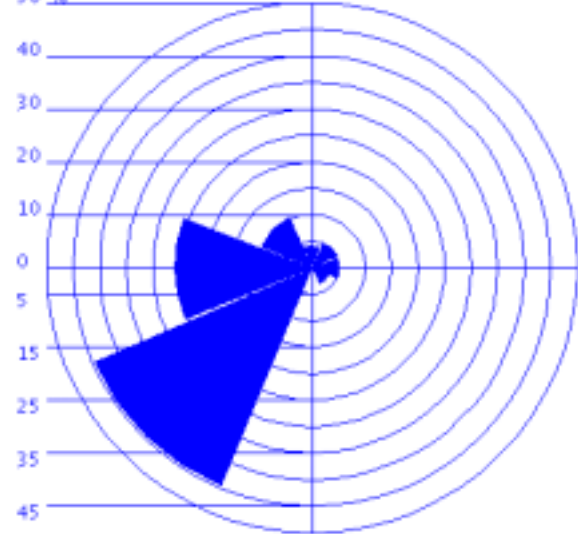
TVNO2ilma1, 2004. Menetelmäohje: Nitriitin määrittäminen spektrofotometrisesti passiivikeräimestä, Helsingin kaupungin ympäristökeskus, Ympäristölaboratorio, Menetelmäkehitys ja tekninen tuki.

SYKSYN 2003 IVL -KERÄYSJAKSOJEN AIKAISET TUULIRUUSUT

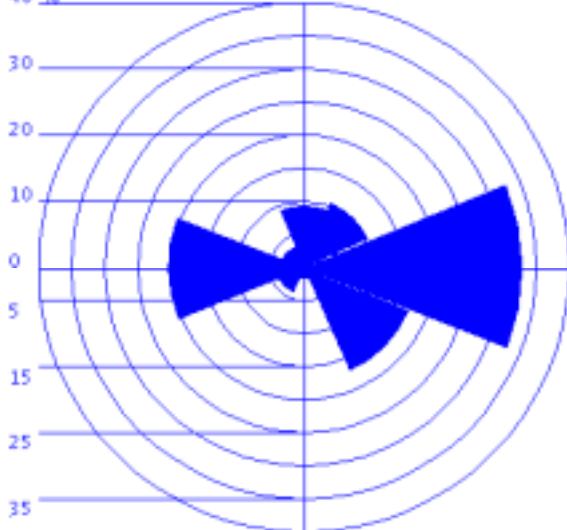
70 % Tuuliruusu PASLA1 HOUR1 06.11.2003-13.11.2003



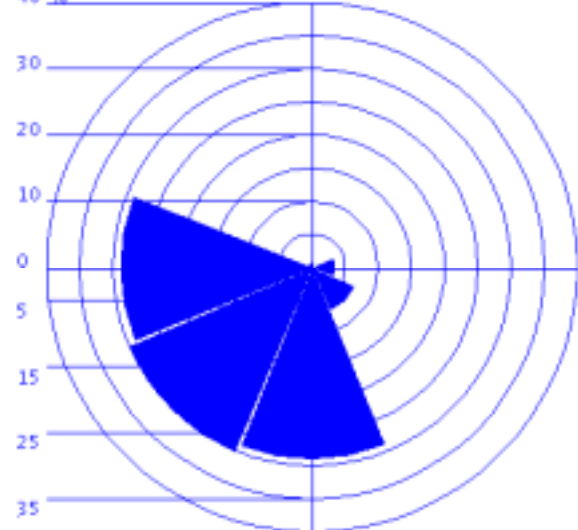
50 % Tuuliruusu PASLA1 HOUR1 13.11.2003-20.11.2003



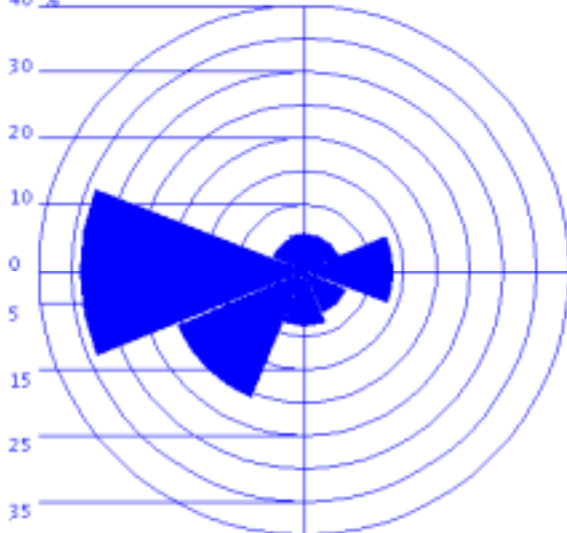
40 % Tuuliruusu PASLA1 HOUR1 20.11.2003-27.11.2003



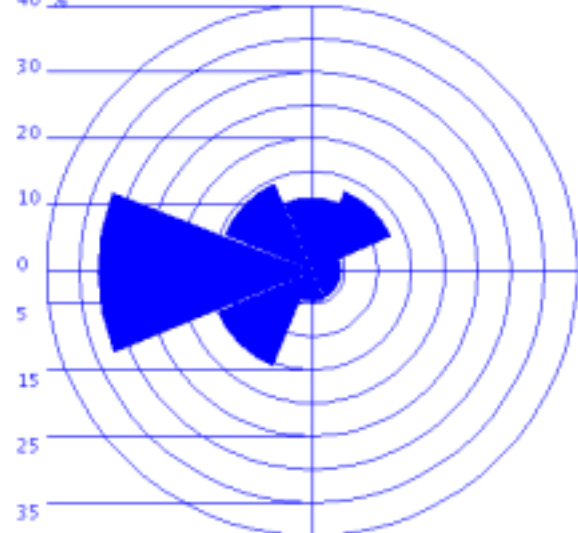
40 % Tuuliruusu PASLA1 HOUR1 27.11.2003-04.12.2003



40 % Tuuliruusu PASLA1 HOUR1 06.11.2003-04.12.2003



40 % Tuuliruusu PASLA1 HOUR1 04.12.2003-05.01.2004



NO₂ –PITOISUUDEN LASKEMINENUlkoilman NO₂ –pitoisuus (C_o):

$$C_o = \frac{X}{t * D} * \left(\frac{L_R}{A_R} + \frac{L_F}{A_F} + \frac{L_N}{A_N} + \frac{L_{LBL}}{A_R} \right)$$

C_o = ulkoilman NO₂ –pitoisuusX = NO₂ –määrä suodattimessa

t = keräysaika

D = diffuusio kerroin (D = 1,54*10⁻⁵ m²/s (21°C) D = (t/294,15)^{1,5} * 1,54*10⁻⁵ m²/s)L_R = keräimen pituus (12 mm)L_F = lasikuitusuodattimen paksuus (0,150 mm)L_N = teräsverkon paksuus (0,16 mm)L_{LBL} = laminaarikerroksen paksuus (1,5 mm)A_R = keräimen avoin ala (Ø = 20 mm, A_R = π * 10² = 314,159 mm²)A_F = lasikuitusuodattimen avoin ala (huokoisuus = 85 %, A_F = A_R * 0,85 = 267,035 mm²)A_N = teräsverkon avoin ala (aukko pinta-ala = 37 %, A_N = A_R * 0,37 = 116,239 mm²)

KERÄIN VAKIO

| | | | | | | | |
|----------------|----------------|----------------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| L _R | L _F | L _N | L _{LBL} | 12 mm | 0,15 mm | 0,16 mm | 1,5 mm |
| —+ | —+ | —+ | —= | ————+ | ————+ | ————+ | ———— |
| A _R | A _F | A _N | A _R | 314 mm ² | 267 mm ² | 116 mm ² | 314 mm ² |

$$= (38,197 + 0,562 + 1,376 + 4,775) \text{ }^1/\text{m} = 44,91 \text{ }^1/\text{m}$$

KERÄINVAKION SUURIN VIRHE

L_{LBL} = 1,5 ± 0,6 mmL_N = 0,16 ± 0,01 mm

Teräsverkon aukkopinta-ala = 37 % ± 2 %

L_F = 0,15 ± 0,025 mm

suodattimen huokoisuus = 85 % ± (oletetaan samaksi kuin teräsverkko eli 2 %)

L_R = 12,0 ± 0,1 mm

Keräimen sisähalkaisija = 20,0 ± 0,1 mm

Keräin termi enimmillään:

$$(38,515 + 0,643 + 1,388 + 6,685) \text{ }^1/\text{m} = 47,228 \text{ }^1/\text{m}$$

Keräin termi vähimmillään:

$$(37,879 + 0,479 + 1,364 + 2,865) \text{ }^1/\text{m} = 42,587 \text{ }^1/\text{m}$$

Keräintermi = 44,91 ¹/m ± 5,2 %.