

## Kansalliset päästöjen vertailumittaukset 2014

Kirjoittajat: Tuula Kajolinna, Tuula Pellikka, Harri Puustinen,  
Harri Mustikkamäki

Luottamuksellisuus: julkinen

<b>Raportin nimi</b>		
Kansalliset päästöjen vertailumittaukset 2014		
<b>Asiakkaan nimi, yhteyshenkilö ja yhteystiedot</b>		<b>Asiakkaan viite</b>
Markku Hietämäki, ympäristöministeriö PL 35 00023 VALTIONEUVOSTO		YM11/481/2014
<b>Projektin nimi</b>		<b>Projektin numero/lyhytnimi</b>
Kansalliset päästöjen vertailumittaukset 2014		VERMIT
<b>Raportin laatija(t)</b>		<b>Sivujen/liitesivujen lukumäärä</b>
Kajolinna T., Pellikka T., Puustinen H. ja Mustikkamäki H.		64 sivua + 10 liitesivua
<b>Avainsanat</b>		<b>Raportin numero</b>
päästömittaukset, vertailumittaukset, laadunvarmistus, EN 14181, QAL2, AST, IE-direktiivi		VTT-R-00242-15
<b>Tiivistelmä</b>		
<p>Teknologian tutkimuskeskus VTT järjesti suomalaisille päästömittauslaboratorioille savukaasujen kansalliset vertailumittaukset vuonna 2014. Mittaukset tehtiin kahdessa osassa. Ensimmäisessä osassa tehtiin vertailumittaukset kaasumaisille komponenteille sekä hiukkasille mittaamalla öljykattilan savukaasuja toukokuussa 2014. Toisessa osassa laboratoriot mittasivat jätteenpolttolaitoksen raskasmetallipitoisuuksia kesäkuussa 2014. Näiden vertailujen lisäksi järjestettiin myös QAL2/AST-laskentojen tarkastelulaskennat.</p> <p>Hankkeen rahoittivat ympäristöministeriö ja VTT. Hankkeen johtoryhmään kuuluivat näiden lisäksi myös Energiateollisuus ry, Metsäteollisuus ry, Teknologiateollisuus ry sekä edustajat Stora Ensolta, Ruukista ja Helsingin Energiasta.</p> <p>Kaasumaisten komponenttien mittaamisessa on tapahtunut selvää kehitystä verrattuna vuoteen 2010. Sen sijaan hiukkasmittaus- ja virtausnopeustuloksissa oli enemmän vaihtelua mittaajien kesken kuin aiemmassa vuoden 2010 vertailumittauksessa.</p> <p>Laboratorioiden QAL2/AST-tuloksissa oli enemmän virheellisyyksiä kuin vuonna 2010.</p> <p>Raskasmetallien vertailumittaukset järjestettiin projektissa ensimmäistä kertaa kansallisella tasolla. Mitatut raskasmetallipitoisuudet olivat kaikilla laboratorioilla alle kyseiselle laitokselle asetettujen päästöarvojen, mutta pitoisuuksissa oli merkittäviä vaihteluita eri laboratorioiden kesken.</p> <p>Toiminnanharjoittajalla ja viranomaisella tulee olla täysi varmuus siitä, että mittaustulokset on määritetty luotettavasti. Mittauksilta tulee edellyttää laatua, jotta niiden perusteella voidaan tehdä oikeita johtopäätöksiä. Päästömittausten laadunvarmistuksessa on vertailumittauksilla merkittävä rooli, sillä niiden avulla saadaan kansallisella tasolla selville päästömittausten laatu ja tarvittaessa niiden perusteella voidaan laatia suosituksia ja ohjeita tason parantamiseksi.</p>		
<b>Luottamuksellisuus</b>	julkinen	
<b>Espoo 21.1.2015</b>		
<b>Laatija</b>	<b>Tarkastaja</b>	<b>Hyväksyjä</b>
Tuula Kajolinna Tutkija	Tuula Pellikka Johtava tutkija	Jukka Lehtomäki Tutkimustiimin päällikkö
<b>VTT:n yhteystiedot</b>		
PL 1000, 02044 VTT		
<b>Jakelu (asiakkaat ja VTT)</b>		
Ympäristöministeriö, Energiateollisuus ry, Metsäteollisuus ry, Teknologiateollisuus ry, johtoryhmän teollisuuden edustajat, vertailumittauksiin osallistuneet laboratoriot, VTT:n kirjaamo		
<i>VTT:n nimen käyttäminen mainonnassa tai tämän raportin osittainen julkaiseminen on sallittu vain VTT:ltä saadun kirjallisen luvan perusteella.</i>		

## Alkusanat

---

Teknologian tutkimuskeskus VTT järjesti suomalaisille päästömittaustalaboratorioille savukaasujen kansalliset vertailumittaukset vuonna 2014. Mittaukset tehtiin kahdessa osassa. Ensimmäisessä osassa tehtiin vertailumittaukset kaasumaisille komponenteille sekä hiukkasille mittaamalla öljykattilan savukaasuja toukokuussa 2014. Toisessa osassa laboratoriot mittasivat jätteenpolttolaitoksen raskasmetallipitoisuuksia kesäkuussa 2014. Näiden vertailujen lisäksi järjestettiin myös QAL2/AST-laskentojen tarkastelulaskennat.

Hankkeen rahoittivat ympäristöministeriö ja VTT. Hankkeen johtoryhmään kuuluivat näiden lisäksi myös Energiateollisuus ry, Metsäteollisuus ry, Teknologiateollisuus ry sekä edustajat Stora Ensolta, Ruukista ja Helsingin Energiasta.

Vertailumittauksiin osallistuneet päästömittaustalaboratoriot olivat Envimetria Oy, Insinööritoimisto AX-LVI Oy, Kontram Oy, Kymenlaakson ammattikorkeakoulu KyAMK, Nab Labs Oy, Outotec Oy, Pöyry Finland Oy, Ramboll Finland Oy, UPM Kymmene Oyj ja Wärtsilä Finland Oy. Osa laboratorioista osallistui kaikkiin vertailumittausosioihin, osa vain yhteen osaan.

Kiitämme projektin rahoittajia, johtoryhmää sekä suomalaisia päästömittaustalaboratorioita aktiivisesta osallistumisesta näihin mittauksiin samoin kuin laitosten henkilökuntaa hyvästä yhteistyöstä vertailumittauksen toteuttamisessa.

Espoo 12.12.2014

Tekijät

## Sisällysluettelo

---

Alkusanat .....	2
Sisällysluettelo.....	3
1. Johdanto.....	5
2. Kaasu- ja hiukkaspitoisuusvertailu .....	6
2.1 Menetelmät ja toteutus.....	6
2.1.1 Mittauspaikan edustavuustarkastelut .....	7
2.1.2 Osallistujat ja mittauspaikat.....	8
2.1.3 Menetelmät.....	9
2.1.4 Tulosaineiston käsittely.....	9
2.2 Mittaustulokset ja niiden vertailu .....	11
2.2.1 Typenoksidit, NO <sub>x</sub> .....	12
2.2.2 Rikkidioksidi, SO <sub>2</sub> .....	15
2.2.3 Happi, O <sub>2</sub> .....	18
2.2.4 Hiilidioksidi, CO <sub>2</sub> .....	21
2.2.5 Hiilimonoksidi, CO.....	24
2.2.6 Kosteus, H <sub>2</sub> O.....	27
2.2.7 Hiukkaspitoisuus.....	30
2.2.8 Virtausnopeus.....	34
2.2.9 Tilavuusvirtaus.....	36
2.2.10 Kanavan lämpötila .....	38
2.2.11 Kanavan paine.....	39
2.3 Ilmoitetut mittausepävarmuudet .....	40
2.4 Havainnot ja korjaustoimenpiteet laboratorioittain .....	41
2.5 Standardin SFS-EN 14791 mukaiset SO <sub>2</sub> -pitoisuusmittaukset.....	43
2.6 Yleiset huomiot mittaus- ja raportointikäytännöistä .....	44
3. Standardin SFS-EN14181 soveltaminen.....	44
3.1 QAL2-tarkastelu.....	45
3.1.1 Hiukkaspitoisuuden kalibroitifunktion määrittäminen ja vaihtelevuustesti...45	
3.1.2 NO <sub>x</sub> -pitoisuuden kalibroitifunktion määrittäminen ja vaihtelevuustesti .....	46
3.1.3 SO <sub>2</sub> -pitoisuuden kalibroitifunktion määrittäminen ja vaihtelevuustesti.....	46
3.2 AST-tarkastelu.....	47
3.2.1 AST-tarkastelun tulokset, hiukkaset .....	47
3.2.2 AST-tarkastelun tulokset, NO <sub>x</sub> .....	48
3.2.3 AST- tarkastelun tulokset, SO <sub>2</sub> .....	48
3.3 Havainnot QAL2- ja AST- laskelmista .....	49
4. Raskasmetallien vertailumittaukset .....	50
4.1 Kohteen kuvaus.....	50
4.2 Osallistujat.....	51
4.3 Mittauksissa käytetyt näytteenottomenetelmät.....	52
4.3.1 Raskasmetallien näytteenottomenetelmä.....	52
4.3.2 Elohopean näytteenottomenetelmä.....	52
4.3.3 Näytteenottotapa.....	52

4.3.4	Kenttä- ja kemikaalinollat .....	53
4.3.5	Absorptiotehokkuuden määrittäminen .....	53
4.3.6	Kemialliset analyysit .....	53
4.4	Tulokset .....	54
4.4.1	Raskasmetallien vertailumittaukset 3.6.2014 .....	54
4.4.2	Raskasmetallien vertailumittaukset 4.6.2014 .....	56
4.4.3	Kenttänoilien tulokset .....	58
4.5	Ilmoitetut mittausepävarmuudet .....	58
4.6	Havainnot raskasmetallien vertailumittauksista .....	59
5.	Vertailumittausten tulosten yhteenveto .....	62
6.	Lähdeviitteet .....	64
Liite 1.	Vertailumittauksiin 20.5.2014 osallistuneiden laboratorioden käyttämät menetelmät, akkreditoitua alueet, akkreditoitua testausmenetelmät ja mittauksissa käytetyt kalibrointikaasut	
Liite 2.	Mittausajonnan vertailuarvoina käytetyt päästöraja-arvot ja mediaanit	
Liite 3.	SFS-EN 14181 laskentaa varten ilmoitetut AMS- ja SRM- tulokset	
Liite 4.	Esimerkit raskasmetallien päävirta- ja sivuvirtakeräysnäytteenotto järjestelmistä	

## 1. Johdanto

---

EU:n yhteisölainsäädännössä on tullut voimaan (6.1.2011) teollisuuspäästödirektiivi (75/2010/EU), joka sisältää vaatimukset suurille polttolaitoksille (large combustion plants) sekä jätteenpolttolaitoksille (waste incinerator). Jäsenmaiden tuli siirtää direktiivi kansalliseen lainsäädäntöön viimeistään 7.1.2013. Direktiivi sisältää vaatimukset muun muassa päästömittauksille ja niiden laadulle. Direktiivin nämä osat on saatettu kansalliseen lainsäädäntöön Suomessa valtioneuvoston asetuksina N:o 96/2013 (suuret polttolaitokset) sekä N:o 151/2013 (jätteenpoltto).

Yhteistä molemmille edellä mainituille asetuksille on se, että niissä esitetään vaatimuksia päästöjen jatkuville mittaukselle ja mittausten laadunvarmistukselle. Nämä mittausvelvoitteet koskevat yli 100 MW:n polttolaitoksia, joissa vaaditaan jatkuvia mittauksia (tiettyjä poikkeuksia lukuun ottamatta) rikkidioksidi-, typenoksidi ja hiukkaspitoisuudelle ja vastaavasti jätteenpolton päästöjen mittausta.

Mittausten laadun toteamiseksi valmistui kesällä 2004 standardi ”Kiinteästi asennettujen mittalaitteiden laadunvarmistus”, Quality assurance of automated measuring systems, EN14181, jossa esitetään seuraavaa

- miten vertailumittauksin osoitetaan laitoksen päästömittalaitteiden toimivan direktiivin/asetusten esittämien vaatimusten mukaisesti sekä
- kuinka mittausten laatu varmistetaan myös vertailumittausten välillä

Laadunvarmistus on standardissa jaettu neljään osaan:

- QAL 1: Quality check of the measuring procedure = mittausmenetelmän soveltuvuus käyttökohteeseen (EN-ISO14956)
- QAL 2: Quality assurance of installation = kiinteästi asennetun mittalaitteen (AMS) kalibrointi ja validointi referenssimenetelmän (SRM) avulla
- QAL 3: Ongoing quality assurance during operation = käytönaikainen laadunvarmistus
- Lisäksi vuosittainen valvonta eli Annual Surveillance Test, AST

Toiminnanharjoittaja teettää ulkopuolisella päästömittaajalla rinnakkaismittauksia osioissa QAL2 ja AST. Niiden avulla osoitetaan kiinteästi asennettujen mittalaitteiden (AMS) kelpoisuus asetuksessa esitettyjen vaatimusten suhteen.

Standardi EN 14181 on juuri päivitetty ja päivitetty versio julkaistaneen vuoden 2014 lopulla.

VTT on järjestänyt ympäristöministeriön rahoittamana useita kansallisia ja kansainvälisiä vertailumittauksia. Kansallisia hiukkasten ja kaasumaisten komponenttien vertailumittauksia on tehty kahdenkymmenen vuoden ajan. Tulokset ovat osoittaneet, että vertailumittauksilla on keskeinen asema päästömittaajien mittausmenetelmien laadunvarmistuksessa. Päästömittaajat ovat käyttäneet vertailumittausten tuloksia muun muassa hakiessaan toiminnalleen akkreditointia. Akkreditoinnin ylläpito edellyttää myös säännöllistä osallistumista vertailumittauksiin.

Edelliset savukaasujen kansalliset vertailumittaukset tehtiin vuonna 2010. Tulokset osoittivat, että savukaasujen mittaustulokset erosivat toisistaan joissakin tapauksissa merkittävästi. Lisäksi standardin SFS-EN 14181 soveltamisessa usealla laboratoriolalla on puutteita ja



joissakin tapauksissa laboratoriodien määrittelemät laitoksen kiinteiden mittalaitteiden (AMS) kalibrointifunktiot olivat virheellisiä. Tämä voi johtaa muun muassa siihen, että vuotuisissa AST- tarkasteluissa saadaan virheellisiä johtopäätöksiä AMS-laitteiden toiminnasta.

Vuonna 2007 Suomessa valmistui kansallinen ohjeistus standardin SFS-EN 14181-tulkinnosta ja käyttöönnotosta. Ohjeistus on ladattavissa mm. osoitteesta:

<http://www.vtt.fi/inf/julkaisut/muut/2008/VTT-R-10958-07.pdf>

Vuonna 2008 VTT teki ympäristöministeriön toimeksiannosta laadullisen evaluoinnin päästömittaajien QAL2- ja AST- raporteille. Evaluoinnissa keskityttiin muun muassa siihen, kuinka raportit täyttävät edellä mainitun standardin EN 14181 asettamat vaatimukset, kuinka hyvin päästömittaaja on evaluoinut omien mittaustensa laatua ja kuinka selkeän raportin päästömittaajat ovat mittauksistaan toimittaneet toiminnanharjoittajalle ja ympäristölupia valvoville viranomaisille. Tämä raportti on ladattavissa osoitteesta:

[http://www.vtt.fi/inf/julkaisut/muut/2009/loppuraportti\\_QAL2.pdf](http://www.vtt.fi/inf/julkaisut/muut/2009/loppuraportti_QAL2.pdf)

Raportissa todettiin, ettei kaikille päästömittaajille ole selvillä standardin EN14181-perusteet ja että myös päästömittausten perustoiminnoissa on kehitettävää. Tämän vuoksi kansallisia vertailumittauksia tulee Suomessa järjestää säännöllisin väliajoin. Näin voidaan varmistua päästömittaajien tasosta ja kohdentaa tarvittavat parannustoimet jo hyvissä ajoin oikeisiin kohtiin, jotta virheellisiltä tuloksilta ja tulkinnoilta vältyttäisiin.

Vuonna 2014 järjestettiin kansalliset vertailumittaukset, joiden avulla voitiin arvioida, kuinka tilanne on Suomessa kehittynyt edellisten vertailumittausten jälkeen. Rahoittajina hankkeessa olivat ympäristöministeriö ja VTT. Tässä raportissa kuvataan hankkeen tulokset sekä esitetään niistä tehdyt johtopäätökset ja suositukset.

Hankkeen aikana VTT liittyi sidosryhmän jäseneksi NPL:n (National Physical Laboratory, Iso-Britannia) koordinoimaan eurooppalaiseen Euramet-projektiin ENV60 IMPRESS Metrology to underpin future regulation of industrial emissions. Tässä hankkeessa muun muassa evaluoidaan nykyisiä mittaustekniikoita ja niiden soveltuvuutta tulevaisuuden alhaisempien päästörajojen mittaamiseen sekä kehitetään valmiuksia, joiden avulla voidaan validoida uusia menetelmiä.

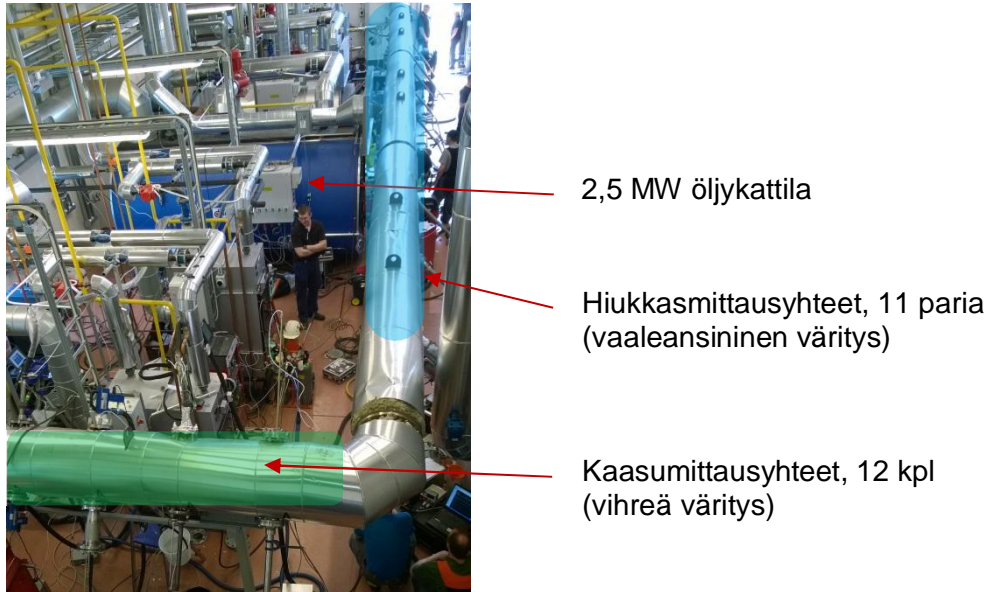
## **2. Kaasu- ja hiukkaspitoisuusvertailu**

---

### **2.1 Menetelmät ja toteutus**

Mittaukset tehtiin Uusiutuvan energian tutkimuskeskuksen Energonin tiloissa Lahdessa, jossa mittauskohteena oli teholtaan 2,5 MW:n öljykattilan savukaasut. Öljykattilan savukaasukanavaksi rakennutettiin vaakakanava, josta kaasu- ja hiukkaspitoisuudet mitattiin VTT:n alustavissa mittauksissa 16.- 19.5.2014 ja varsinaisissa vertailumittauksissa 20.5.2014.

Mittauspaikka on esitetty kuvassa 1. Mittauskanavan alkuosaan oli sijoitettu kaasupitoisuusmittauksia varten 12 kappaletta DN80 laippayhteitä neljään eri mittaustasoon. Kaasumittaustasojen 1-4 mittaussyhteet nimettiin alusta alkaen 1 A-C, 2 A-C, 3 A-C ja 4 A-C. Mittauskanavan loppuosaan oli sijoitettu hiukkaspitoisuus- ja kaasun tilavuusvirran mittauksia varten 22 kappaletta DN100 laippayhteitä yhteentoista eri mittaustasoon. Hiukkasmittaustasojen 1-11 mittaussyhteet nimettiin alusta alkaen 1A-B, 2A-B, ..., 11A-B.



Kuva 1. Kansallisten vertailumittausten mittauskohde, Energon 20.5.2014.

Vertailumittauksissa käytettiin polttoaineena kevyttä polttoöljyä (POK) ja raskasta polttoöljyä (POR). Öljyn toimittajan mukaan raskaan polttoöljyn rikkipitoisuus oli enintään 1,0 m-%. Kevyen polttoöljyn rikkipitoisuus oli enintään 0,10 m-%.

#### 2.1.1 Mittauspaikan edustavuustarkastelut

VTT teki eri mittaustasoilla 16.- 19.5.2014 virtaus-, kaasu- ja hiukkasmittauksia selvittääkseen pitoisuuksien tasaisuutta mittaustasoissa. Alustavia mittauksia tehtiin POR:a poltettaessa.

Kaasupitoisuusmittauksia tehtiin kaasumittausyhteestä nro 2B ja erillisestä yhteestä, joka sijaitsi koko kanaviston viimeisenä hiukkasmittausyhteen 11 jälkeen. Kaasupitoisuusmittaukset tehtiin kaasuyhteestä FTIR-analysaattorilla (Gasmeter Dx4000) ja paramagneettisella happianalysaattorilla (Sick Sidor). Kanaviston viimeisestä yhteestä kaasumittaukset tehtiin Horiba 250-PG-laitteella, jossa on mm. paramagneettinen happipitoisuuden mittaus. Ennen vertailumittauksia tehdyissä kaasumittauksissa ja vertailumittauksen aikana tehdyissä kaasumittauksissa todettiin kaasukomponenttien olevan tasaisesti jakautuneena mittauskanavan poikkipinta-alaan ja etäisyyteen nähden. Verrattaessa edellä mainittujen mittausten pitoisuuksia laboratorioden mittaamiin pitoisuuksiin, voidaan todeta, ettei halli-ilmaa ole päässyt kanavaan laimentamaan mitattavia pitoisuuksia.

Hiukkasmittauksia tehtiin hiukkasmittausyhteistä nrot 2, 4 ja 11. Hiukkaspitoisuusmittauksia tehtiin alustavissa mittauksissa kahdella tavalla;

- 1) Kokonaishiukkaspitoisuus määritettiin gravimetrisesti standardin SFS-EN 13284-1 mukaisesti. Raskasta polttoöljyä (POR) poltettaessa peräkkäisten mittausten hiukkaspitoisuustulokset 16.5.2014 mittaustasoissa 2,4 ja 11 olivat vastaavasti 250, 269 ja 263 mg/m<sup>3</sup> (NTP, kuiva). Tulokset osoittivat, että kokonaishiukkaspitoisuuden vaihteluväli keskiarvosta oli  $\pm 4$  %, joten hiukkaspitoisuuden vaihtelua ei pidetty merkittävänä mittaustasojen välillä.
- 2) Hiukkaslukumäärä- ja hiukkaskokojakaumamittaukset määritettiin alustavissa mittauksissa ja vertailumittauksissa ELPI (Electrical Low Pressure Impactor) -laitteella hiukkasmittausasosta 1. Nämä mittaustulokset osoittivat, ettei prosessin hiukkaskokojakauma muuttunut mittausten aikana.



Virtausmittaukset tehtiin alustavissa mittauksissa 16.5.2014 raskasta polttoöljyä poltettaessa Pitot-menetelmällä jokaisesta hiukkasmittaustasosta. Nopeudet kanavassa olivat tasaisia eri mittaustasoilla (10,2 m/s – 10,6 m/s). Tulokset osoittivat, että mittaustasojen keskimääräiset virtausnopeudet poikkesivat suurimmillaan  $\pm 2$  % keskimääräisestä virtausnopeudesta. Nämä tulokset osoittavat, etteivät mittaustasojen keskimääräiset virtausnopeudet poikkea toisistaan merkittävästi.

Tehtyjen edustavuustarkasteluiden tulosten perusteella voidaan olettaa, ettei mittausyhteillä ja -tasoilla ole oleellista vaikutusta laboratorioden mittaustuloksiin.

#### 2.1.2 Osallistujat ja mittauspaikat

Vertailumittauksiin 20.5.2014 osallistuivat seuraavat päästömittauslaboratoriot ja henkilöt:

Envimetria Oy; Pasi Partanen ja Matti Lamberg  
Kymenlaakson ammattikorkeakoulu KyAMK; Marko Piispa ja Mikko Nykänen  
Kontram; Harri Granath, Mikko Oksanen, Harri Honkala, Ilmar Vann, Mikko Hytti ja Vesa Kaplas  
Nab Labs Oy; Esko Ristinen ja Jani Oksala  
Ramboll Finland Oy; Tuomo Salmikangas ja Jussi Kärtevä  
Outotec Oy; Joni Elers, Henri Huhtala, Juha Paturi ja Jarmo Saarenmaa  
Pöyry Finland Oy; Jukka Halme ja Pasi Mämmi  
Insinööritoimisto AX-LVI Oy; Heikki Paukkunen ja Pauli Pellikka  
UPM Kymmene Oyj; Pasi Kitunen ja Sinikka Vanharanta  
Wärtsilä Finland Oy; Tom Sundell ja Pekka Laine

Päästömittauslaboratorioiden sijoittuminen eri mittausyhteisiin oli seuraava:

Kaasumittausyhteet;

- 1A: Kontram
- 1B: Envimetria Oy
- 1C: Outotec Oy
- 2A: UPM-Kymmene Oyj
- 2B: VTT
- 2C: Insinööritoimisto AX-LVI Oy
- 3A: Pöyry Finland Oy
- 3B: Nablabs Oy
- 3C: Kymen ammattikorkeakoulu KyAMK
- 4A: VTT / SO<sub>2</sub>-kuplitusmenetelmä
- 4B: Wärtsilä Finland Oy
- 4C: Ramboll Finland Oy

Hiukkasmittaustasot;

- 1: VTT/ELPI
- 2: Pöyry Finland Oy
- 3: Outotec Oy
- 4: VTT
- 5: Nablabs Oy
- 6: Insinööritoimisto AX-LVI Oy
- 7: Envimetria Oy
- 8: Kontram
- 9: Ramboll Finland Oy
- 10: UPM Kymmene Oyj
- 11: KyAMK

### 2.1.3 Menetelmät

Päästömittauslaboratorioiden vertailumittauksissa käyttämät mittalaitteet periaatteineen, käytetyt kalibrintikaasut ja akkreditoitujen mittausten mittausalueet on esitetty laboratorioittain liitteessä 1.

Vertailumittauskanavan näytteenottoyhteet kuvattiin osallistuville laboratorioille etukäteen ja pyydettiin, että laboratoriot käyttäisivät näihin yhteisiin sopivia tiiviitä sondien liitososia näytteenotossa. Tämän tarkoituksena oli vähentää mahdollisesti vuotavista mittausyhteistä johtuvaa näytteenoton kontaminaatoriskiä ao. laboratorioille ja muille laboratorioille.

Kanavaan päin vuotavista mittausyhteistä syntynyt riski kuitenkin vältettiin vertailumittauksissa sillä, että kanavan paine pidettiin hieman ulkoilman painetta suurempana.

### 2.1.4 Tulostulosten käsittely

Vertailumittauksiin osallistuneet laboratoriot lähettivät raporttinsa kesäkuun loppuun mennessä VTT:lle. Raporttien perusteella VTT teki yhteenvedotaulukot, jotka lähetettiin osallistuneille laboratorioille tarkasteltavaksi.

VTT kävi osallistuneiden laboratorioiden kanssa palautekeskustelut loka-marraskuussa 2014. Palautekeskusteluissa käytiin läpi laboratorioiden tulokset ja havaittuja syitä mahdollisiin poikkeaviin tuloksiin. Laboratoriot esittivät tuloksiinsa liittyvät kommentit, jotka on esitetty kappaleessa 2.4.

#### 2.1.4.1 Käsittelykaavat

Pitoisuusvertailuissa vertailuarvona käytettiin mittaustulosten mediaania. Mediaani on tulosjoukon keskimäinen tulos tai parillisessa tulosjoukossa keskimäisten tulosten keskiarvo.

Tuloksista laskettiin mittaustulosten suhteellinen ero vertailuarvosta ja ns. z-arvo.

Suhteellinen ero  $H_{ij}$  vertailuarvosta laskettiin seuraavasti:

$$H_{ij} = \frac{100(X_{ij} - C_j)}{C_j} \quad (1)$$

missä

$X_{ij}$  on laboratorion  $i$  ilmoittama mittaustulos komponentille  $j$

$C_j$  on vertailuarvona käytetty mediaani komponentin  $j$  kyseiselle tulosjoukolle.

z-arvo kuvastaa mittaustulosten poikkeavuutta vertailuarvosta. z-arvo laskettiin kansainvälisen standardisointiliiton (International Organization for Standardization, ISO) julkaiseman standardin EN ISO/IEC 17043:2010 ohjeistuksen mukaisesti seuraavasti:

$$z_{ij} = \frac{X_{ij} - C_j}{\sigma \cdot C_k} \quad (2)$$

missä

$X_{ij}$  on laboratorion  $i$  ilmoittama mittaustulos komponentille  $j$

$C_j$  on vertailuarvona käytetty mediaani komponentin  $j$  kyseiselle tulosjoukolle

$\sigma$  on komponentille  $j$  asetetun referenssimenetelmästandardin tai muun virallisen tahon määrittelemä sallittu mittaushajonta

$C_k$  on komponentille  $j$  asetetun sallitun mittaushajonnan vertailuarvo. Käytettävä vertailuarvo on joko päästöraja-arvo mitatussa hapessa tai mittaustulosten mediaani  $C_j$ .

$z$ -arvolle on asetettu seuraavat hyväksymiskriteerit (EN ISO/IEC 17043:2010):

$|z| \leq 2$  Hyväksyttävä tulos

$2 < |z| < 3$  Arveluttava tulos

$|z| \geq 3$  Hylättävä tulos

#### 2.1.4.2 Käytetyt suurimmat sallitut mittaushajonnat

Referenssimenetelmien standardit määrittelevät komponenteille  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  ja virtausnopeus suurimman sallitun mittausepävarmuuden. Mittausepävarmuus  $U_j$  laskettuna 95 %:n luottamusvälillä on  $1,96 \sigma$ . Näissä laskuissa luku on pyöristetty 2:een. Mittaushajonta  $\sigma$  laskettiin seuraavalla tavalla, esimerkkinä  $\text{NO}_x$ :

$$\sigma = \frac{U_j}{2} = \frac{10\%}{2} = 5\% = 0,05 \quad (3)$$

Tulosten käsittelyssä käytetyt referenssimenetelmästandardeissa määritetyt suurimmat sallitut epävarmuudet ja niistä johdetut mittaushajonnat olivat seuraavat:

Typenoksidit  $\text{NO}_x$ , SFS-EN 14792,  $U_j$  10 %  $\rightarrow \sigma$  5 % päästöraja-arvosta

Kosteuspitoisuus  $\text{H}_2\text{O}$ , SFS-EN 14790,  $U_j$  20 %  $\rightarrow \sigma$  10 % mediaanista

Happi  $\text{O}_2$ , SFS-EN 14789,  $U_j$  6 %  $\rightarrow \sigma$  3 % mediaanista

Hiilimonoksidi  $\text{CO}$ , SFS-EN 15058,  $U_j$  6 %  $\rightarrow \sigma$  3 % päästöraja-arvosta

Virtausnopeus, EN ISO 16911-1:2013,  $U_j$  5 %  $\rightarrow \sigma$  2,5 % mediaanista

Rikkidioksidin referenssimenetelmästandardi SFS-EN 14791 perustuu märkäkemialliseen menetelmään, jonka suurimmaksi sallituksi epävarmuudeksi on kyseisessä standardissa määritetty 20 %. Koska mittajat käyttivät näissä vertailumittauksissa jatkuvatoimisia menetelmiä, on tässä tarkastelussa käytetty rikkidioksidille samaa suurinta sallittua epävarmuutta kuin  $\text{NO}_x$ :lle. Tästä johtuen tulosten käsittelyssä on käytetty  $\text{SO}_2$ :lle suurinta sallittua epävarmuutta 10 %, jolloin sallittu mittaushajonta  $\sigma$  on 5 %.

Hiukkaspitoisuuden menetelmästandardissa SFS-EN 13284-1 ei ole esitetty mittauksille suurinta sallittua kokonaisepävarmuutta. Tämän vuoksi raskaan polttoöljyn tulosten käsittelyssä käytetty sallittu mittaushajonta johdettiin LCP-asetuksessa määritetystä jatkuvatoimisen hiukkasmittauksen suurimmasta sallitusta kokonaisepävarmuudesta, joka on 30 % raja-arvopitoisuudessa määritettynä. Koska referenssimittausmenetelmän kokonaisepävarmuus tulisi olla pienempi kuin kiinteästi asennetun mittalaitteen, päätettiin hiukkasmittauksen suurimmaksi sallituksi epävarmuudeksi tästä puolet eli 15 %. Tästä laskettuna ja tulosten käsittelyssä käytetty sallittu mittaushajonta on näin ollen 7,5 %. Kevyen polttoöljyn tulosten käsittelyssä käytettiin referenssimenetelmästandardin määrittelemää mittausepävarmuutta  $2 \text{ mg/m}^3\text{n}$ , joka on määritelty 30 minuutin näytteenottoajalle. Mittaushajontana on käytetty  $1 \text{ mg/m}^3\text{n}$ .

Hiilidioksidille  $\text{CO}_2$  ei ole EN-referenssimenetelmästandardia, jossa olisi määritetty sallittu epävarmuus. Näiden tulosten käsittelyssä päädyttiin käyttämään hiilidioksidille hapen ( $\text{O}_2$ ) sallittua mittaushajontaa 3 %.

Pitot-mittausmenetelmään perustuva EN ISO 16911-1:2013 standardissa ei ole suoraan esitetty kriteeriä menetelmän epävarmuudelle, standardissa on kuitenkin esitetty standardin validoinnin aikaisia tuloksia ja niissä suurimmat mittausepävarmuudet olivat noin 5 %. Tämän vuoksi tulosten käsittelyssä käytetään nopeudelle sallittuna mittaushajontana 2,5 %.

Tilavuusvirtauksen määrittämiselle ei ole erillistä EN-standardia. Näiden tulosten tarkastelussa tilavuusvirtauksen mittausepävarmuutena on käytetty 10 %, joten tulosten käsittelyssä käytetään tilavuusvirtaukselle sallittuna mittaushajontana 5 %.

#### 2.1.4.3 Käytetyt päästöraja-arvot

Sovellettavina päästöraja-arvoina käytettiin pitoisuustasoihin verrattuna mahdollisimman todenmukaisia päästöraja-arvoja. Kaikki sovelletut päästöraja-arvot muunnettiin savukaasun vallinneeseen happipitoisuuteen. Ensisijaisesti on käytetty Valtioneuvoston asetusta 750/2013, josta on valittu sovellettavat päästöraja-arvot typenoksidipitoisuuksille, raskaan polttoöljyn rikkidioksidipitoisuuksille ja raskaan polttoöljyn hiukkaspitoisuuksille. Jätteenpolttoasetusta 151/2013 sovellettiin häkäpitoisuuksille ja kevyen polttoöljyn rikkidioksidipitoisuuksille. Mittaushajonnan vertailuarvoina käytetyt päästöraja-arvot ja mediaanit on esitetty liitteessä 2 tarkempien laskelmien kanssa.

Typenoksidille  $\text{NO}_x$  sovellettiin raskaalla polttoöljyllä päästöraja-arvoa  $800 \text{ mg/m}^3$  3 %:n happipitoisuudessa. Kevyellä polttoöljyllä sovellettiin kivihiilelle asetettua päästöraja-arvoa  $270 \text{ mg/m}^3$  6 %:n happipitoisuudessa.

Rikkidioksidille  $\text{SO}_2$  sovellettiin raskaalla polttoöljyllä päästöraja-arvoa  $850 \text{ mg/m}^3$  3 %:n happipitoisuudessa. Kevyellä polttoöljyllä sovellettiin päästöraja-arvoa  $50 \text{ mg/m}^3$  11 %:n happipitoisuudessa.

Hiilimonoksidille CO sovellettiin sekä raskaalla että kevyellä polttoöljyllä päästöraja-arvoa  $100 \text{ mg/m}^3$  11 %:n happipitoisuudessa.

## 2.2 Mittaustulokset ja niiden vertailu

Mittaustulokset on esitetty komponenteittain ja eri polttoaineittain.

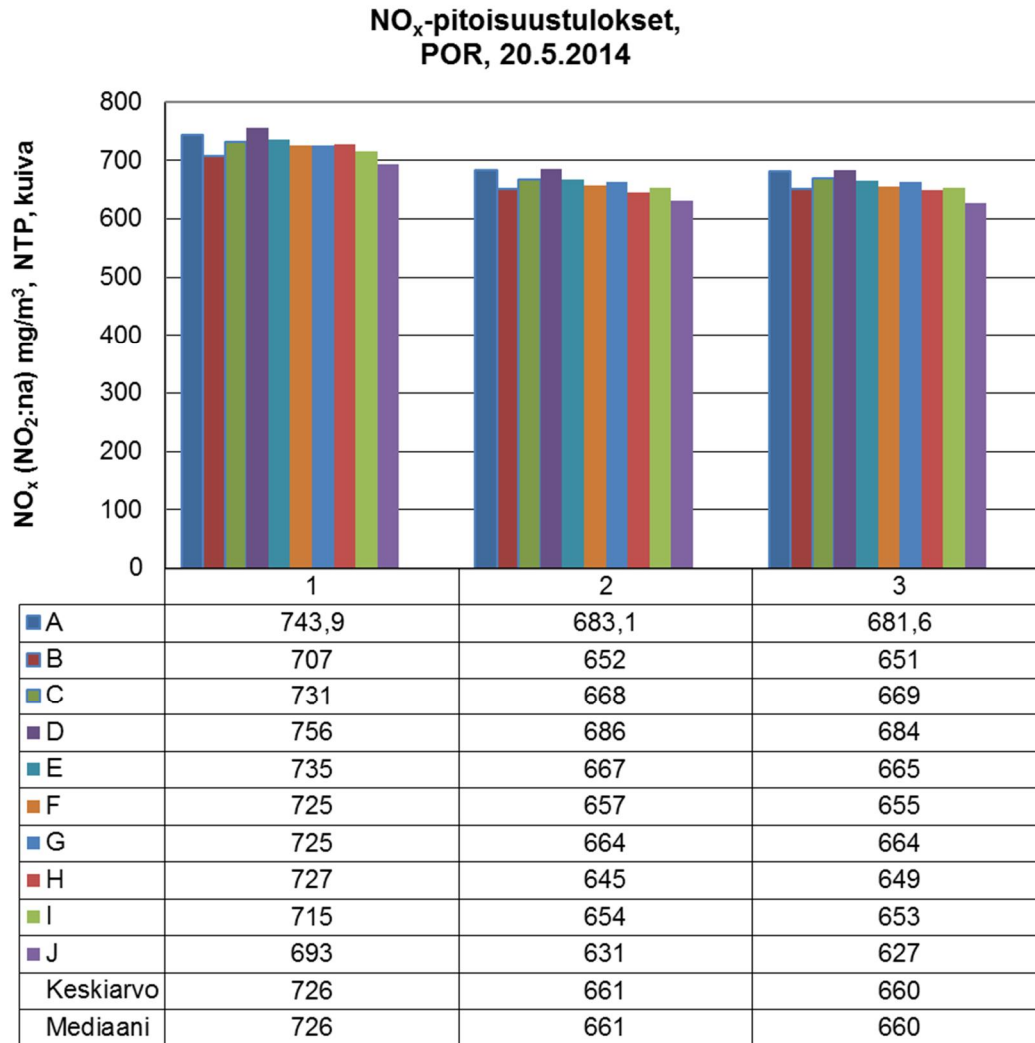
Kaasu- ja hiukkasmittauksissa 1-3 käytettiin polttoaineena raskasta polttoöljyä (POR) ja mittauksissa 4-5 kevyttä polttoöljyä (POK). Mittaus 1 keskeytyi vertailumittauksen aikana, koska öljynpoltin pysähtyi tekniseen vikaan. Hiukkasmittaustulosten ensimmäisen mittauksen tuloksia ei vertailla, koska prosessiolosuhteet ja näytteenottoajat eivät olleet kaikilla laboratorioilla samat. Kaasumittauksen ensimmäistä mittaustulosta vertaillaan, koska vertailtavat mittaustulokset ovat ajanhetkeltä ennen öljypoltin toimintahäiriötä. Näin oletetaan kaasumittaustulosten olevan vertailukelpoisia.

Ensimmäisessä ja toisessa virtausnopeuden ja tilavuusvirtauksen mittauksessa poltettiin raskasta polttoöljyä ja kolmannessa mittauksessa polttoaineena oli kevyttä polttoöljyä.

Kappaleessa 2.3 on esitetty laboratorioiden ilmoittamat mittausepävarmuudet.

2.2.1 Typenoksidit, NO<sub>x</sub>

Typenoksidien pitoisuustulokset typpidioksidina (NO<sub>2</sub>) ilmoitettuna raskasta polttoöljyä poltettaessa on esitetty kuvassa 2.



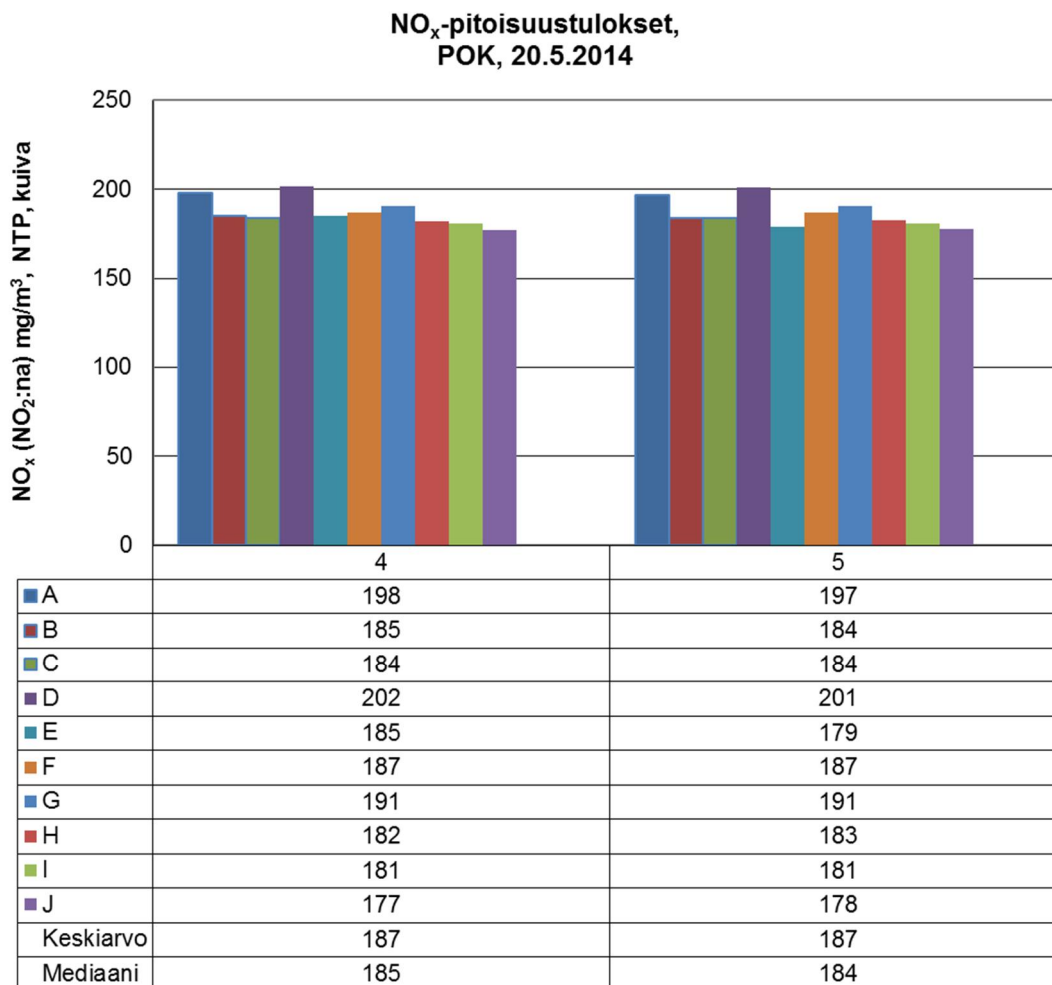
Kuva 2. NO<sub>x</sub>-pitoisuustulokset typpidioksidina (NO<sub>2</sub>) ilmoitettuna vertailumittauksissa 20.5.2014. Polttoaineena raskas polttoöljy POR.

Suhteelliset erot mittauksittain lasketusta mediaanista on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. NO<sub>x</sub>-tulosten suhteellinen ero mediaanista, polttoaineena POR.

Mittaus	Laboratorio	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	% med.:sta	2,5	-2,6	0,7	4,1	1,2	-0,1	-0,1	0,1	-1,5	-4,5
2	% med.:sta	3,4	-1,3	1,1	3,9	1,0	-0,5	0,5	-2,3	-1,0	-4,5
3	% med.:sta	3,4	-1,3	1,4	3,7	0,8	-0,7	0,7	-1,6	-1,0	-4,9

NO<sub>x</sub>-pitoisuustulokset typpidioksidina (NO<sub>2</sub>) ilmoitettuna kevyttä polttoöljyä poltettaessa on esitetty kuvassa 3.



Kuva 3. NO<sub>x</sub>-pitoisuustulokset typpidioksidina (NO<sub>2</sub>) ilmoitettuna vertailumittauksissa 20.5.2014. Polttoaineena kevyt polttoöljy POK.

Suhteelliset erot mittauksittain lasketusta mediaanista on esitetty taulukossa 2.

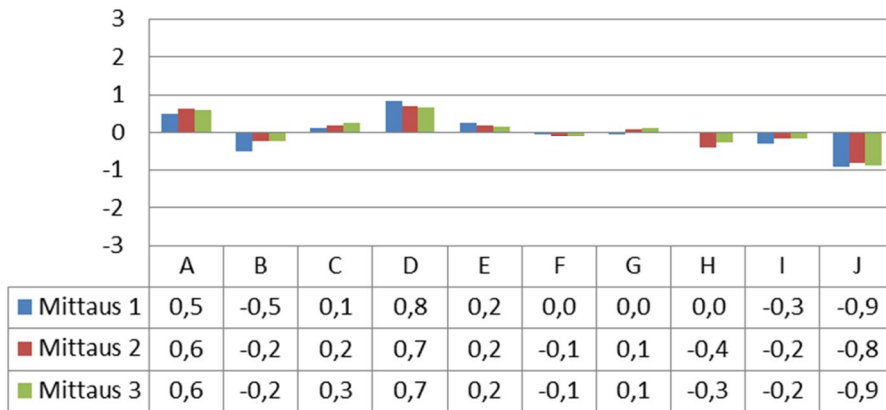
Taulukko 2. NO<sub>x</sub>-tulosten suhteellinen ero mediaanista, polttoaineena POK.

Mittaus	Laboratorio	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
4	% med.:sta	7,0	0,0	-0,5	9,2	0,0	1,1	3,2	-1,6	-2,2	-4,3
5	% med.:sta	7,1	0,0	0,0	9,2	-2,7	1,6	3,8	-0,5	-1,6	-3,3



Kuvassa 4 on esitetty z-arvotestin tulokset pitoisuustuloksille mittauksissa 1-3. z-arvot on laskettu kaavojen 2 ja 3 avulla.

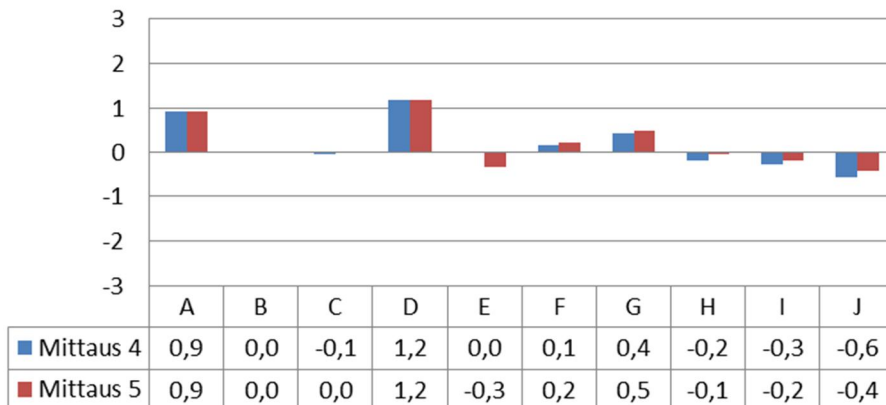
### z-arvo, NO<sub>x</sub> POR, 20.5.2014



Kuva 4. z-arvot NO<sub>x</sub>-pitoisuustuloksille vertailumittauksissa 20.5.2014. Polttoaineena raskas polttoöljy POR.

Kuvassa 5 on esitetty z-arvotestin tulokset pitoisuustuloksille mittauksissa 4-5.

### z-arvo, NO<sub>x</sub> POK, 20.5.2014



Kuva 5. z-arvot NO<sub>x</sub>-pitoisuustuloksille vertailumittauksissa 20.5.2014. Polttoaineena kevyt polttoöljy POK.

2.2.2 Rikkidioksidi, SO<sub>2</sub>

Rikkidioksidipitoisuustulokset raskasta polttoöljyä poltettaessa on esitetty kuvassa 6.



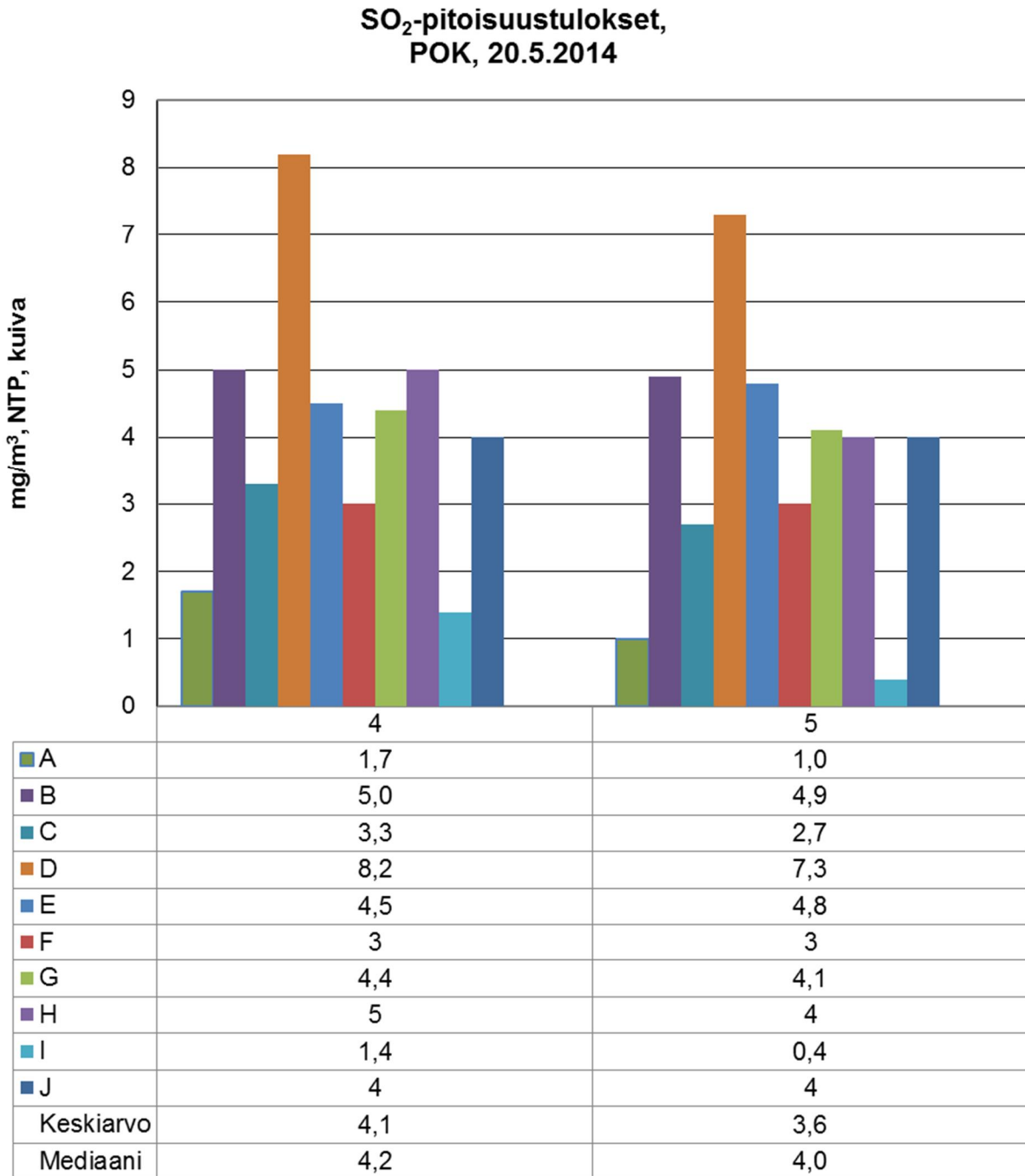
Kuva 6. SO<sub>2</sub>-pitoisuustulokset vertailumittauksissa 20.5.2014. Polttoaineena raskas polttoöljy POR.

Suhteelliset erot mittauksittain lasketusta mediaanista on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3. SO<sub>2</sub>-tulosten suhteellinen ero mediaanista, polttoaineena POR.

Mittaus	Laboratorio	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	% med.:sta	2	3	2	-2	3	-3	-11	-2	-4	2
2	% med.:sta	2	4	2	-2	3	-2	-3	-2	-4	2
3	% med.:sta	2	4	2	-2	3	-3	-2	-2	-4	2

Rikkidioksidipitoisuustulokset kevyttä polttoöljyä poltettaessa on esitetty kuvassa 7.



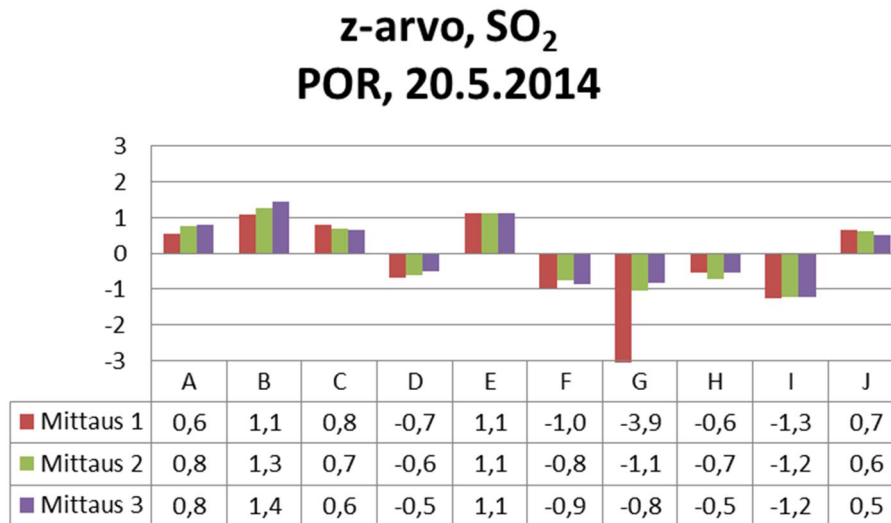
Kuva 7. SO<sub>2</sub>-pitoisuustulokset vertailumittauksissa 20.5.2014. Polttoaineena kevyt polttoöljy POK.

Suhteelliset erot mittauksittain lasketusta mediaanista on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4. SO<sub>2</sub>-tulosten suhteellinen ero mediaanista, polttoaineena POK.

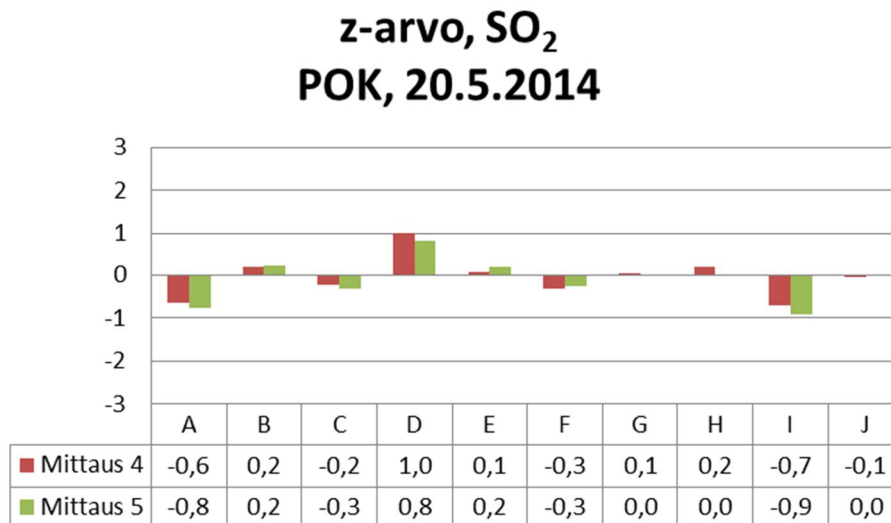
Mittaus	Laboratorio	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
4	% med.:sta	-60	19	-21	95	7	-29	5	19	-67	-5
5	% med.:sta	-75	23	-33	83	20	-25	2	0	-90	0

Kuvassa 8 on esitetty z-arvotestin tulokset pitoisuustuloksille mittauksissa 1-3.



Kuva 8. z-arvot SO<sub>2</sub>-pitoisuustuloksille vertailumittauksissa 20.5.2014. Polttoaineena raskas polttoöljy POR.

Kuvassa 9 on esitetty z-arvotestin tulokset pitoisuustuloksille mittauksissa 4-5.

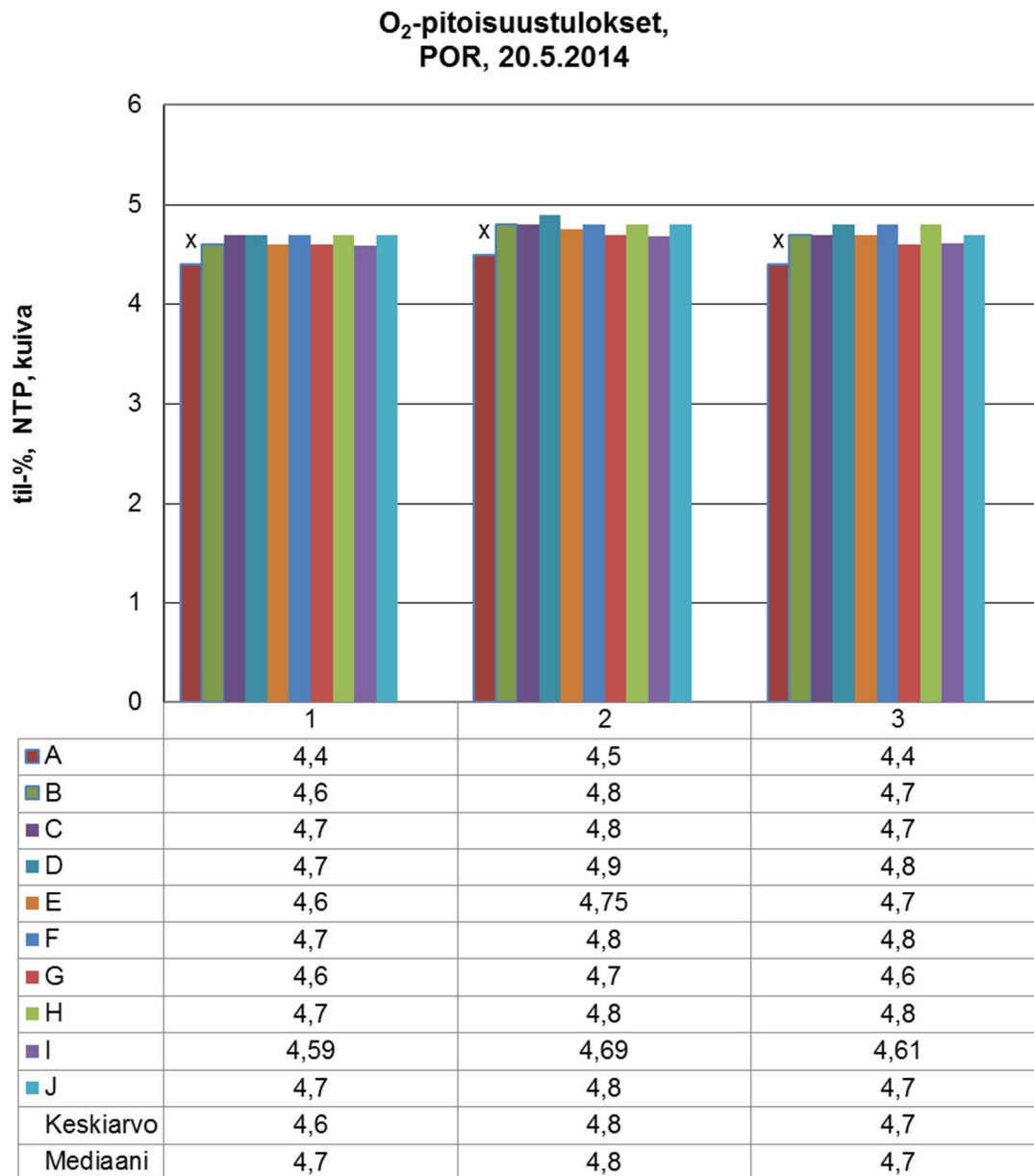


Kuva 9. z-arvot SO<sub>2</sub>-pitoisuustuloksille vertailumittauksissa 20.5.2014. Polttoaineena kevyt polttoöljy POK.

Laboratorion G mittauksen 1 tulos oli hylättävästi vertailuarvoa alempi.

2.2.3 Happi, O<sub>2</sub>

Happipitoisuuksien tulokset kevyttä polttoöljyä poltettaessa on esitetty kuvassa 10.



x Tekninen vika oli havaittu jo ennen mittausta

*Kuva 10. O<sub>2</sub>-pitoisuustulokset vertailumittauksissa 20.5.2014. Polttoaineena raskas polttoöljy POR.*

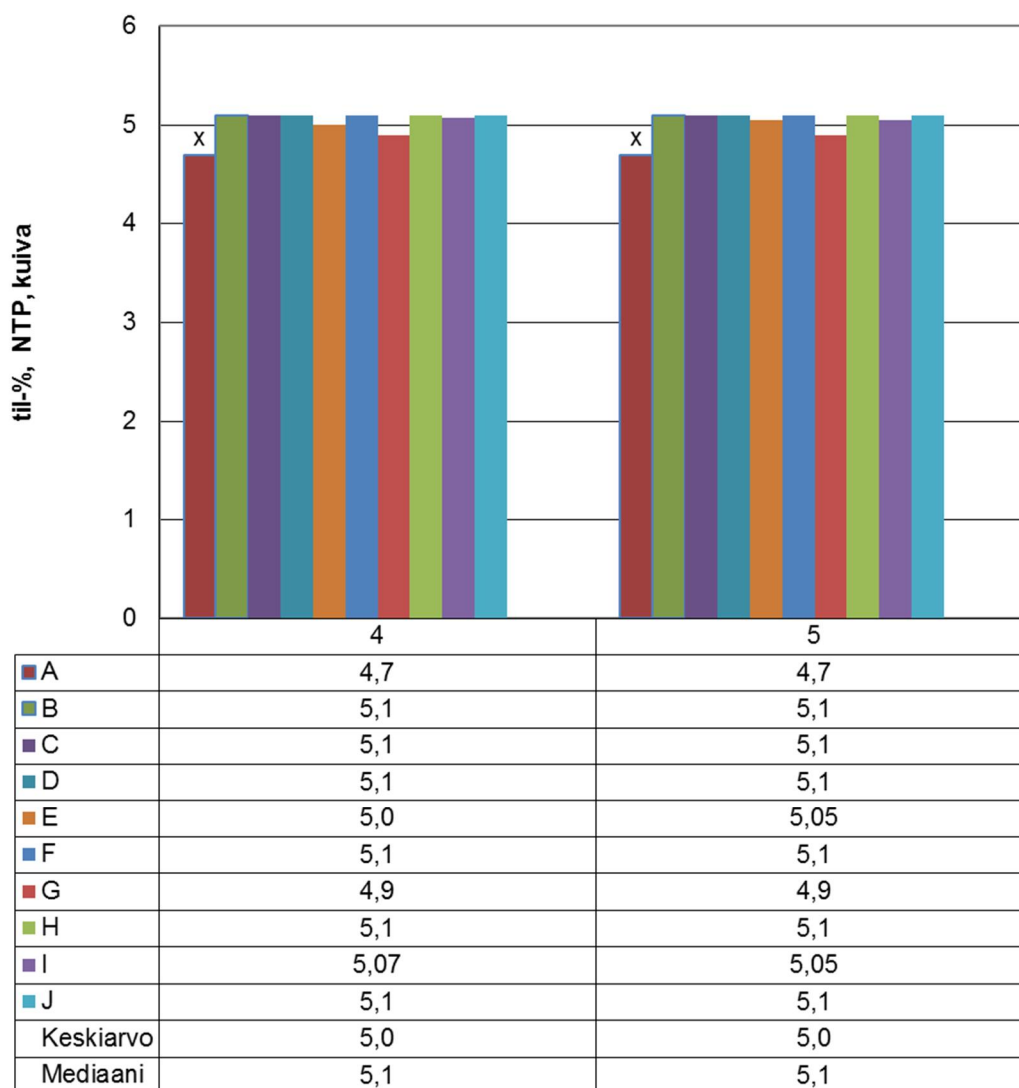
Suhteelliset erot mittauksittain lasketusta mediaanista on esitetty taulukossa 5.

*Taulukko 5. O<sub>2</sub>-tulosten suhteellinen ero mediaanista, polttoaineena POR.*

Mittaus	Laboratorio	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	% med.:sta	-5,4	-1,1	1,1	1,1	-1,1	1,1	-1,1	1,1	-1,3	1,1
2	% med.:sta	-6,3	0,0	0,0	2,1	-1,0	0,0	-2,1	0,0	-2,3	0,0
3	% med.:sta	-6,4	0,0	0,0	2,1	0,0	2,1	-2,1	2,1	-1,9	0,0

Happipitoisuustulokset raskasta polttoöljyä poltettaessa on esitetty kuvassa 11.

**O<sub>2</sub>-pitoisuustulokset,  
POK, 20.5.2014**



x Tekninen vika oli havaittu jo ennen mittausta

*Kuva 11. O<sub>2</sub>-pitoisuustulokset vertailumittauksissa 20.5.2014. Polttoaineena kevyt polttoöljy POK.*

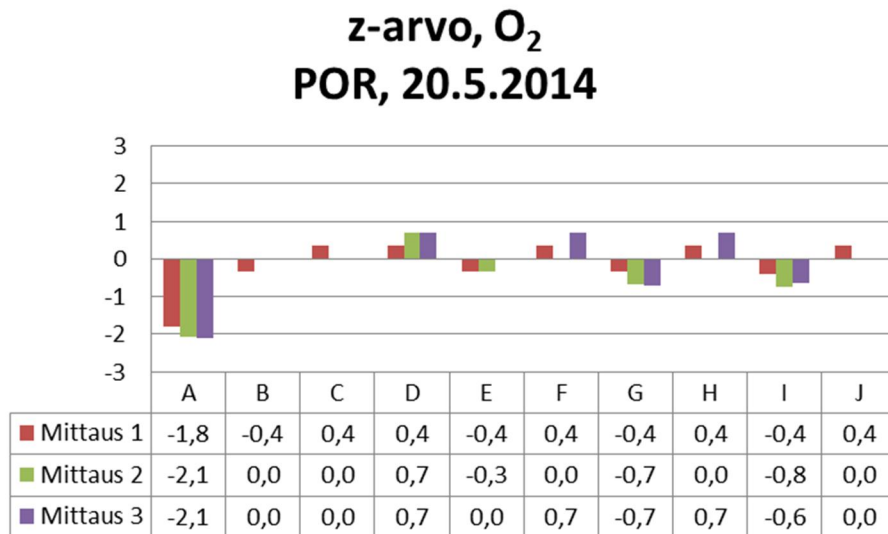
Suhteelliset erot mittauksittain lasketusta mediaanista on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6. O<sub>2</sub>-tulosten suhteellinen ero mediaanista, polttoaineena POK.

Mittaus	Laboratorio	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
4	% med.:sta	-7,8	0,0	0,0	0,0	-2,0	0,0	-3,9	0,0	-0,6	0,0
5	% med.:sta	-7,8	0,0	0,0	0,0	-1,0	0,0	-3,9	0,0	-1,0	0,0

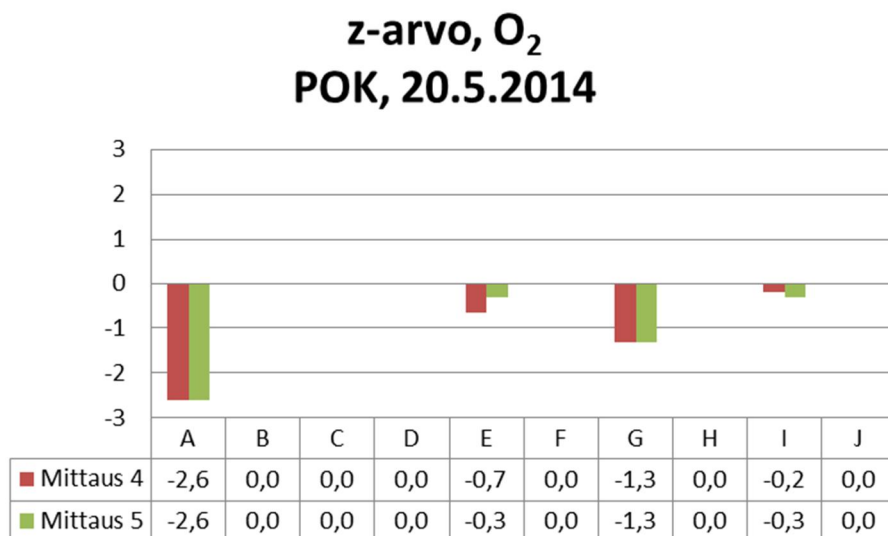


Kuvassa 12 on esitetty z-arvotestintulokset pitoisuustuloksille mittauksissa 1-3.



Kuva 12. z-arvot O<sub>2</sub>-pitoisuustuloksille vertailumittauksissa 20.5.2014. Polttoaineena raskas polttoöljy POR.

Kuvassa 13 on esitetty z-arvotestin tulokset pitoisuustuloksille mittauksissa 4-5.

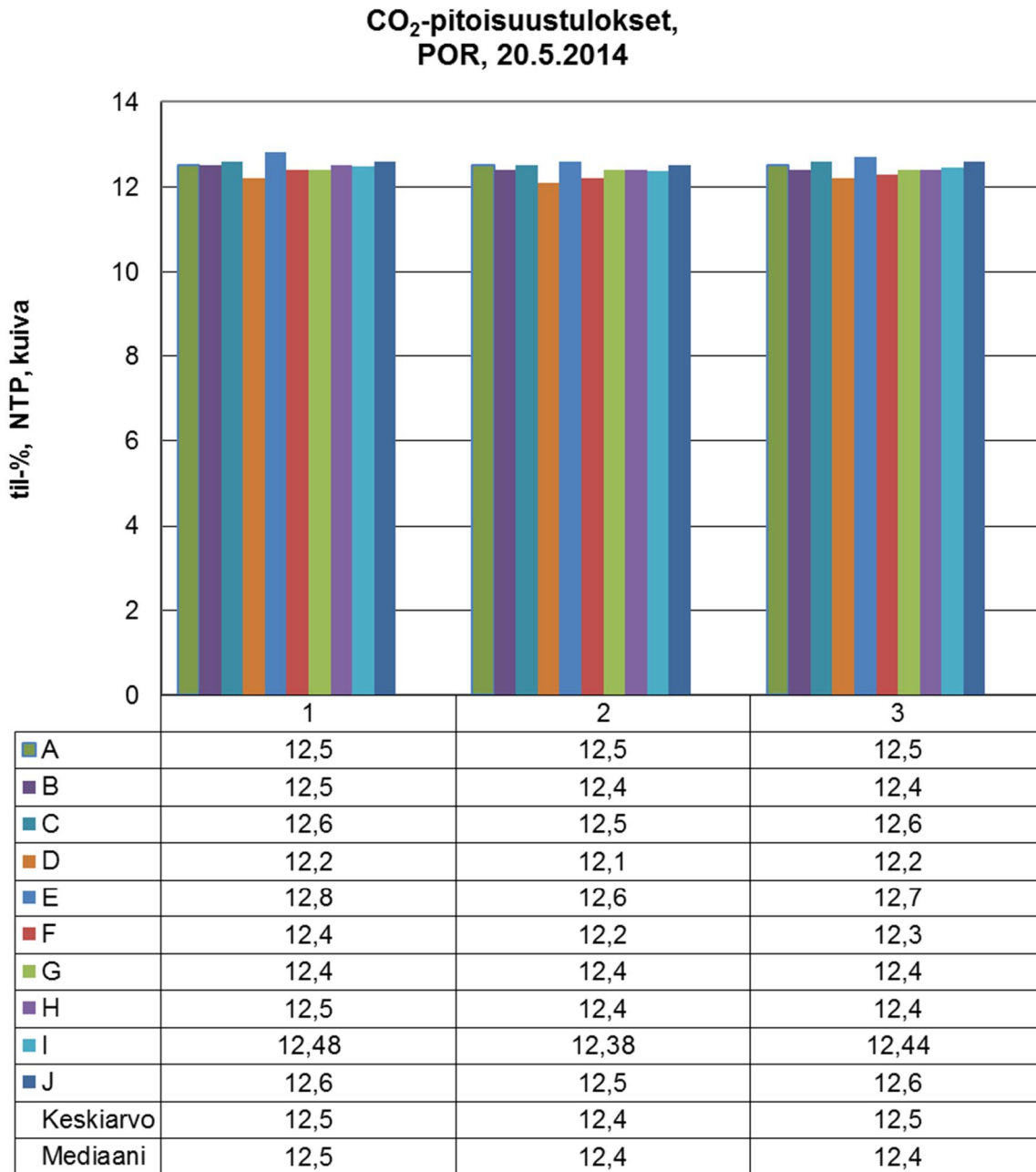


Kuva 13. z-arvot O<sub>2</sub>-pitoisuuksille vertailumittauksissa 20.5.2014. Polttoaineena kevyt polttoöljy POK.

Laboratorion A mittauksien 2-5 mittauksitulokset olivat arveluttavasti vertailuarvoja alempia.

2.2.4 Hiilidioksidi, CO<sub>2</sub>

Hiilidioksidin pitoisuustulokset raskasta polttoöljyä poltettaessa on esitetty kuvassa 14.



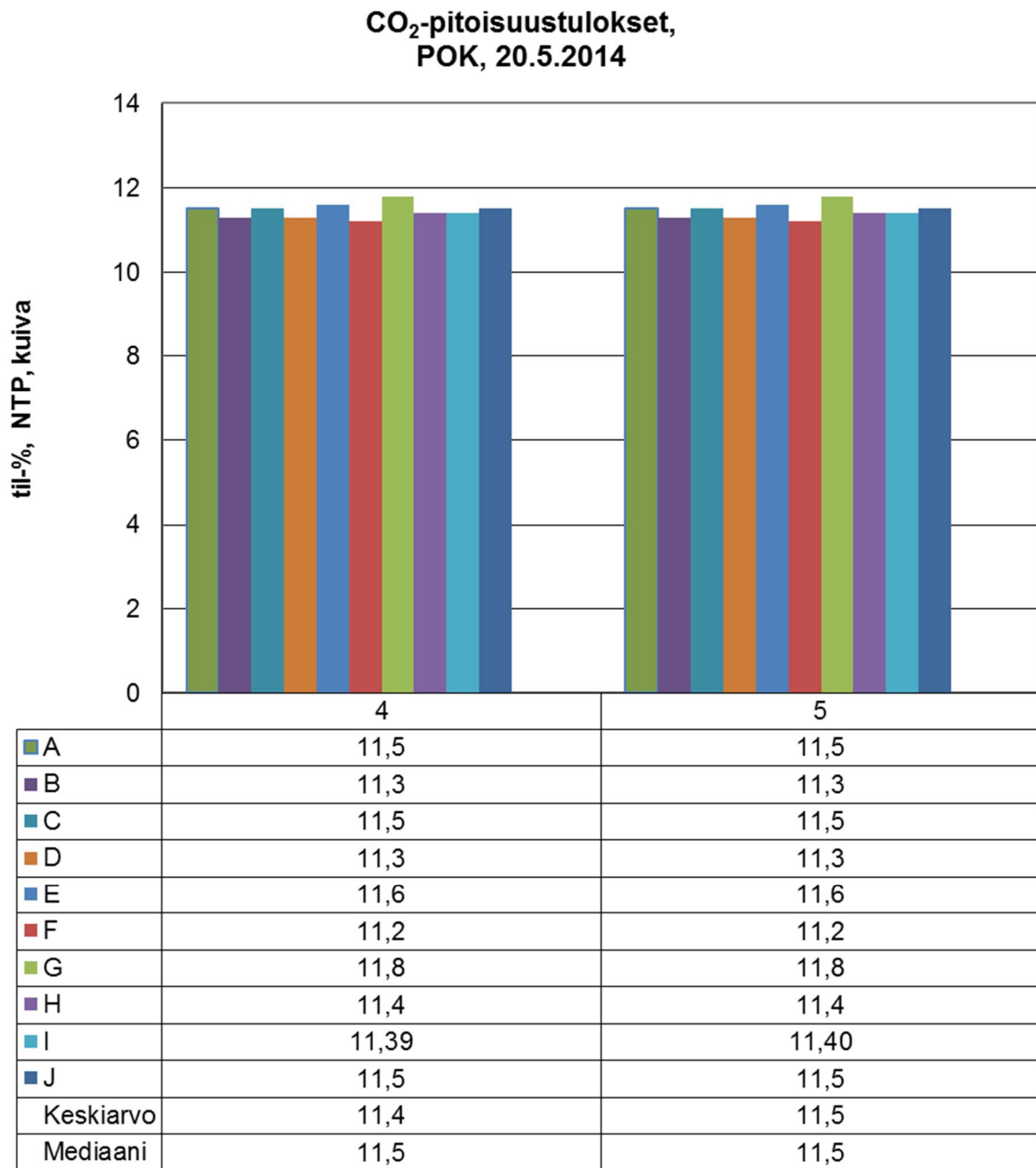
Kuva 14. CO<sub>2</sub>-pitoisuustulokset vertailumittauksissa 20.5.2014. Polttoaineena raskas polttoöljy POR.

Suhteelliset erot mittauksittain lasketusta mediaanista on esitetty taulukossa 7.

Taulukko 7. CO<sub>2</sub>-tulosten suhteellinen ero mediaanista, polttoaineena POR.

Mittaus	Laboratorio	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	% med.:sta	0,0	0,0	0,8	-2,4	2,4	-0,8	-0,8	0,0	-0,2	0,8
2	% med.:sta	0,8	0,0	0,8	-2,4	1,6	-1,6	0,0	0,0	-0,2	0,8
3	% med.:sta	0,6	-0,2	1,4	-1,8	2,3	-1,0	-0,2	-0,2	0,2	1,4

Hiilidioksidipitoisuustulokset kevyttä polttoöljyä poltettaessa on esitetty kuvassa 15.



Kuva 15. CO<sub>2</sub>-pitoisuustulokset vertailumittauksissa 20.5.2014. Polttoaineena kevyt polttoöljy POK.

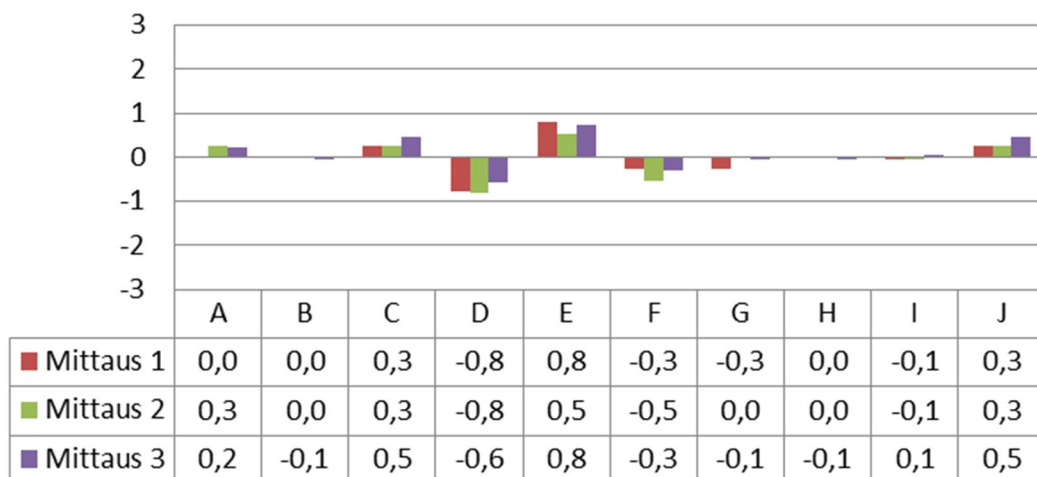
Suhteelliset erot mittauksittain lasketusta mediaanista on esitetty taulukossa 8.

Taulukko 8. CO<sub>2</sub>-tulosten suhteellinen ero mediaanista, polttoaineena POK.

Mittaus	Laboratorio	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
4	% med.:sta	0,4	-1,3	0,4	-1,3	1,3	-2,2	3,1	-0,4	-0,5	0,4
5	% med.:sta	0,4	-1,3	0,4	-1,3	1,3	-2,2	3,1	-0,4	-0,4	0,4

Kuvassa 16 on esitetty z-arvotestin tulokset pitoisuustuloksille mittauksissa 1-3.

## z-arvo, CO<sub>2</sub> POR, 20.5.2014



Kuva 16. z-arvot CO<sub>2</sub>-pitoisuustuloksille vertailumittauksissa 20.5.2014. Polttoaineena raskas polttoöljy POR.

Kuvassa 17 on esitetty z-arvotestin tulokset pitoisuustuloksille mittauksissa 4-5.

## z-arvo, CO<sub>2</sub> POK, 20.5.2014

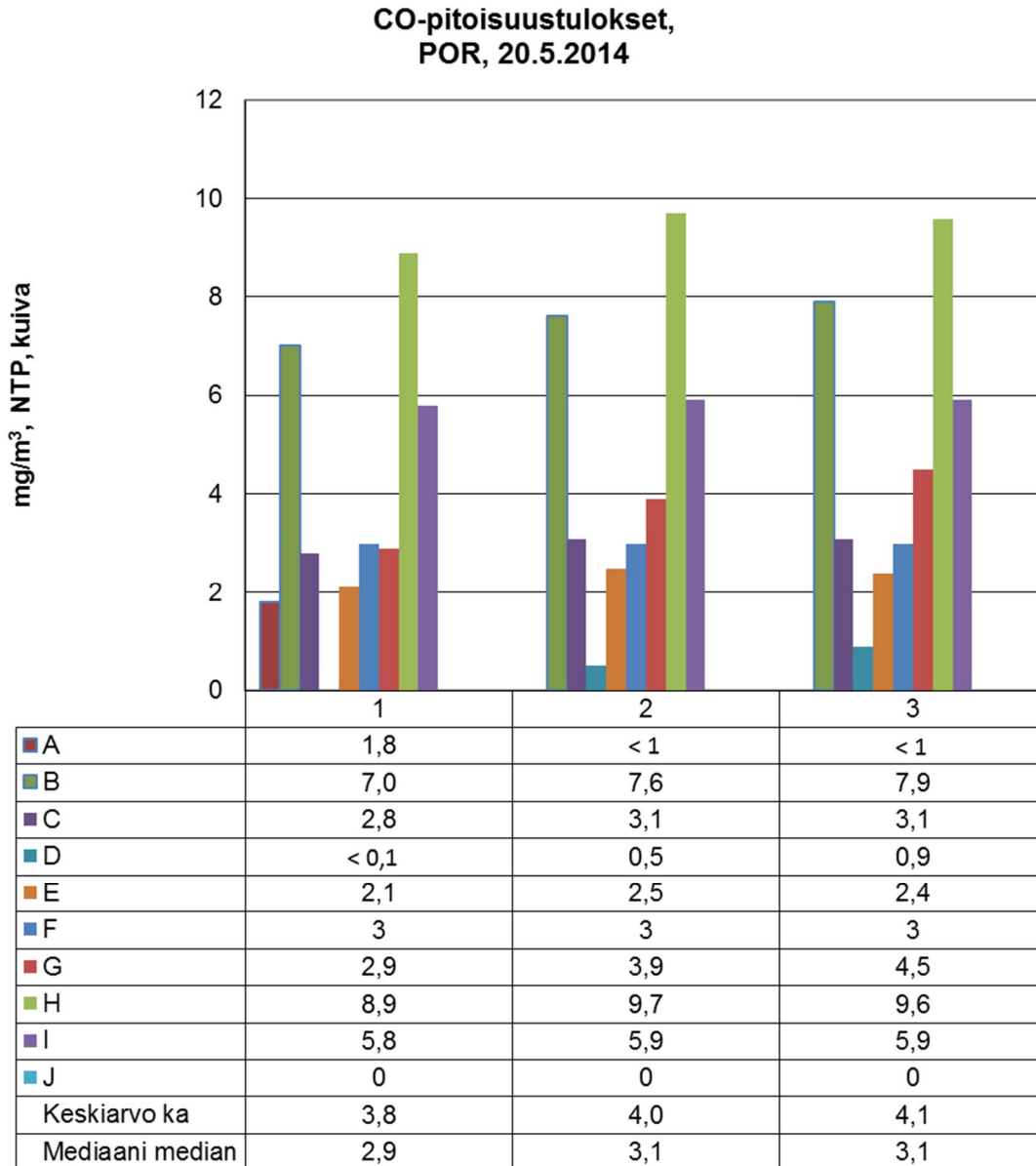


Kuva 17. z-arvot CO<sub>2</sub>-pitoisuustuloksille vertailumittauksissa 20.5.2014. Polttoaineena kevyt polttoöljy POK.

## 2.2.5 Hiilimonoksidi, CO

Hiilimonoksidipitoisuuden mittaustulokset vaihtelivat alle määritysrajan pitoisuuksista alle kymmenen mg/m<sup>3</sup>:n pitoisuuksiin. Mittaustuloksille arvioidut epävarmuudet olivat suuria (taulukot 18 ja 19).

Hiilimonoksidipitoisuustulokset raskasta polttoöljyä poltettaessa on esitetty kuvassa 18.



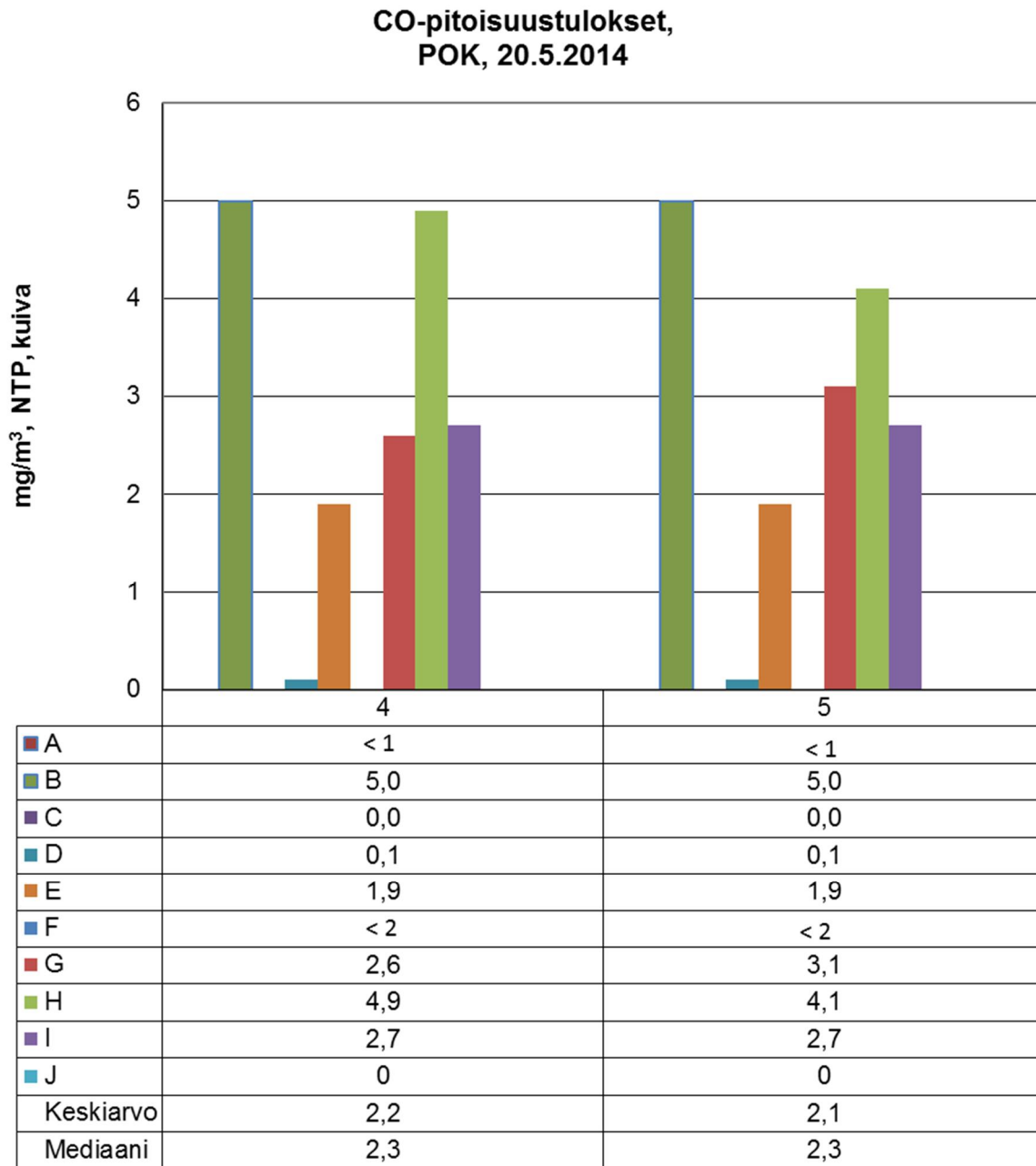
Kuva 18. CO-pitoisuustulokset vertailumittauksissa 20.5.2014. Polttoaineena raskas polttoöljy POR.

Suhteelliset erot mittauksittain lasketusta mediaanista on esitetty taulukossa 9.

Taulukko 9. CO-tulosten suhteellinen ero mediaanista, polttoaineena POR.

Mittaus	Laboratorio	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	% med.:sta	-38	141	-3		-28	3	0	207	100	-100
2	% med.:sta		145	0	-84	-19	-3	26	213	90	-100
3	% med.:sta		155	0	-71	-23	-3	45	210	90	-100

Hiilimonoksidipitoisuustulokset kevyttä polttoöljyä poltettaessa on esitetty kuvassa 19.



Kuva 19. CO-pitoisuustulokset vertailumittauksissa 20.5.2014. Polttoaineena kevyt polttoöljy POK.

Suhteelliset erot mittauksittain lasketusta mediaanista on esitetty taulukossa 10.

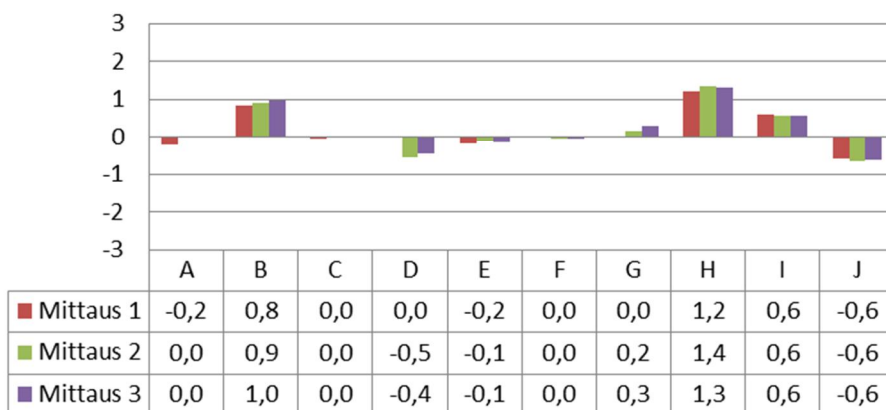
Taulukko 10. CO-tulosten suhteellinen ero mediaanista, polttoaineena POK.

Mittaus	Laboratorio	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
4	% med.:sta		122	-100	-96	-16		16	118	20	-100
5	% med.:sta		117	-100	-96	-17		35	78	17	-100



Kuvassa 20 on esitetty z-arvotestin tulokset pitoisuustuloksille mittauksissa 1-3.

### z-arvo, CO POR, 20.5.2014



Kuva 20. z-arvot CO-pitoisuustuloksille vertailumittauksissa 20.5.2014. Polttoaineena raskas polttoöljy POR.

Kuvassa 21 on esitetty z-arvotestin tulokset pitoisuustuloksille mittauksissa 4-5.

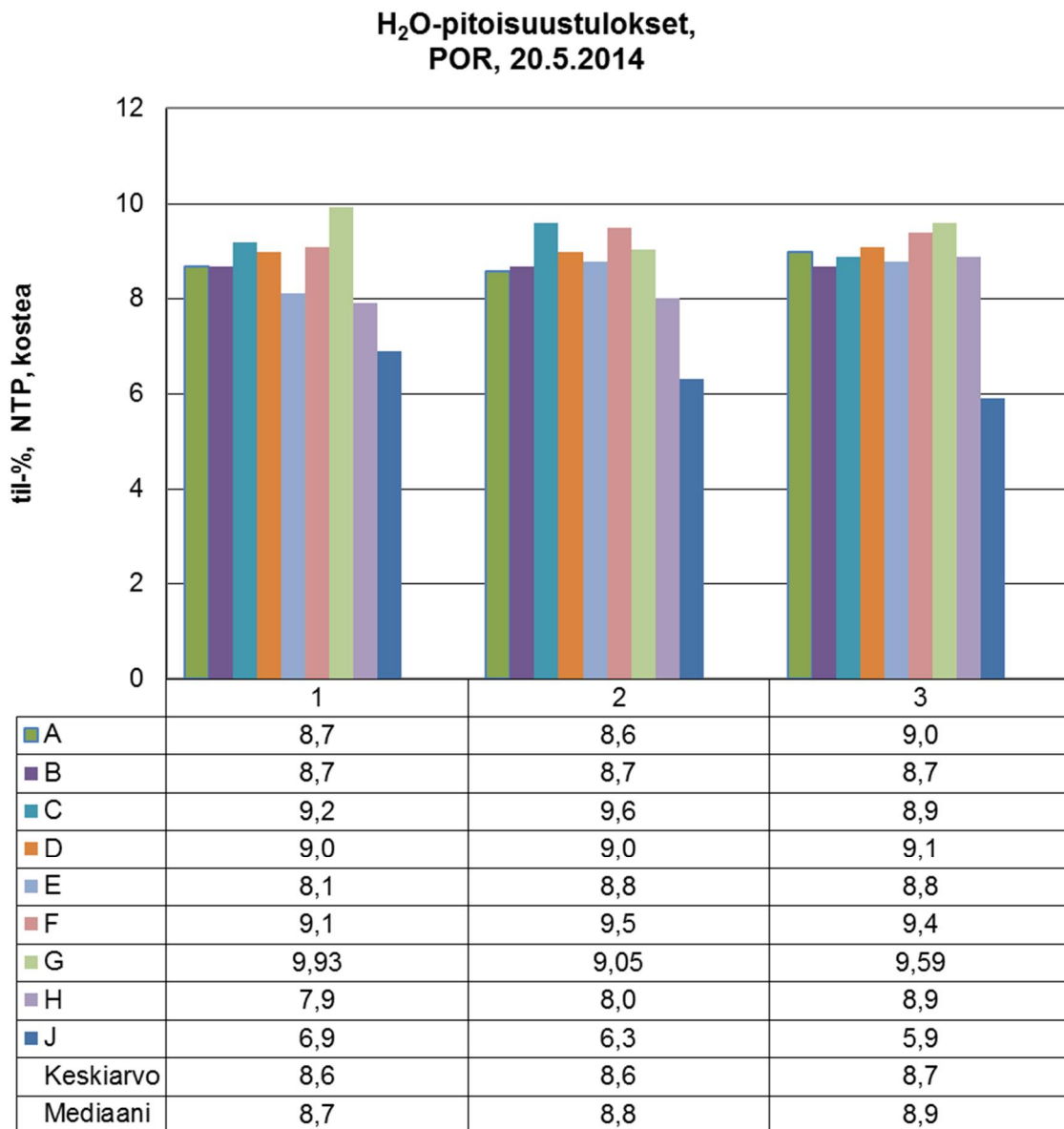
### z-arvo, CO POK, 20.5.2014



Kuva 17. z-arvot CO-pitoisuustuloksille vertailumittauksissa 20.5.2014. Polttoaineena kevyt polttoöljy POK.

2.2.6 Kosteus, H<sub>2</sub>O

Kaasun kosteuspitoisuustulokset raskasta polttoöljyä poltettaessa on esitetty kuvassa 20.



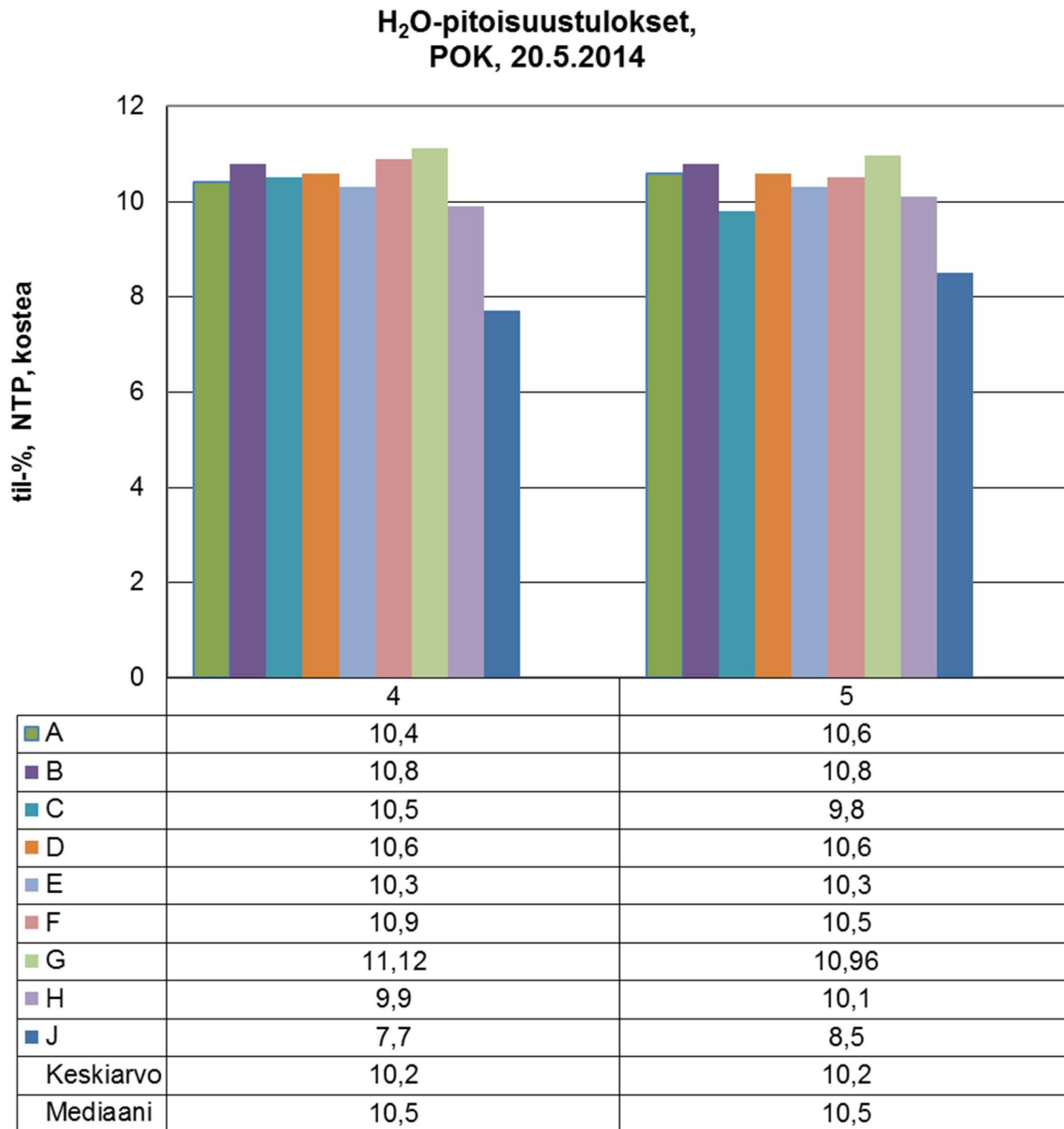
Kuva 20. H<sub>2</sub>O-pitoisuustulokset vertailumittauksissa 20.5.2014. Polttoaineena raskas polttoöljy POR.

Suhteelliset erot mittauksittain lasketusta mediaanista on esitetty taulukossa 9.

Taulukko 9. H<sub>2</sub>O-tulosten suhteellinen ero mediaanista, polttoaineena POR.

Mittaus	Laboratorio	A	B	C	D	E	F	G	H	J
1	% med.:sta	0,0	0,0	5,7	3,4	-6,9	4,6	14	-9,2	-21
2	% med.:sta	-2,3	-1,1	9,1	2,3	0,0	8,0	2,8	-9,1	-28
3	% med.:sta	1,1	-2,2	0,0	2,2	-1,1	5,6	7,8	0,0	-34

Kosteuspitoisuustulokset kevyttä polttoöljyä poltettaessa on esitetty kuvassa 21.



Kuva 21. H<sub>2</sub>O-pitoisuustulokset vertailumittauksissa 20.5.2014. Polttoaineena kevyt polttoöljy POK.

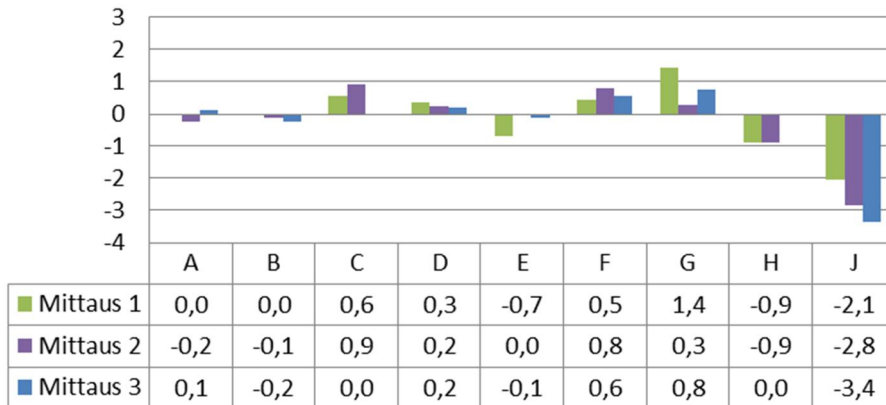
Suhteelliset erot mittauksittain lasketusta mediaanista on esitetty taulukossa 10.

Taulukko 10. H<sub>2</sub>O-tulosten suhteellinen ero mediaanista, polttoaineena POK.

Mittaus	Laboratorio	A	B	C	D	E	F	G	H	J
4	% med.:sta	-1,0	2,9	0,0	1,0	-1,9	3,8	5,9	-5,7	-27
5	% med.:sta	1,0	2,9	-6,7	1,0	-1,9	0,0	4,4	-3,8	-19

Kuvassa 22 on esitetty z-arvotestin tulokset pitoisuustuloksille mittauksissa 1-3.

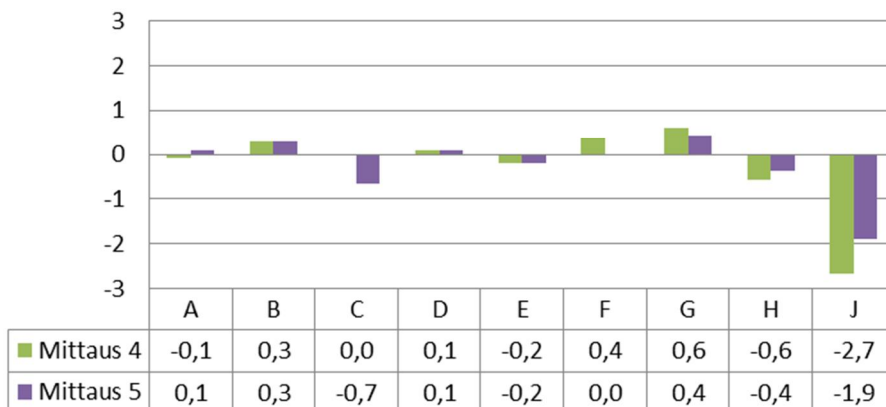
### z-arvo, H<sub>2</sub>O POR, 20.5.2014



Kuva 22. z-arvot H<sub>2</sub>O-pitoisuustuloksille vertailumittauksissa 20.5.2014. Polttoaineena raskas polttoöljy POR. Huom. muunnettu y-akselin skaalaus.

Kuvassa 23 on esitetty z-arvotestin tulokset pitoisuustuloksille mittauksissa 4-5.

### z-arvo, H<sub>2</sub>O POK, 20.5.2014



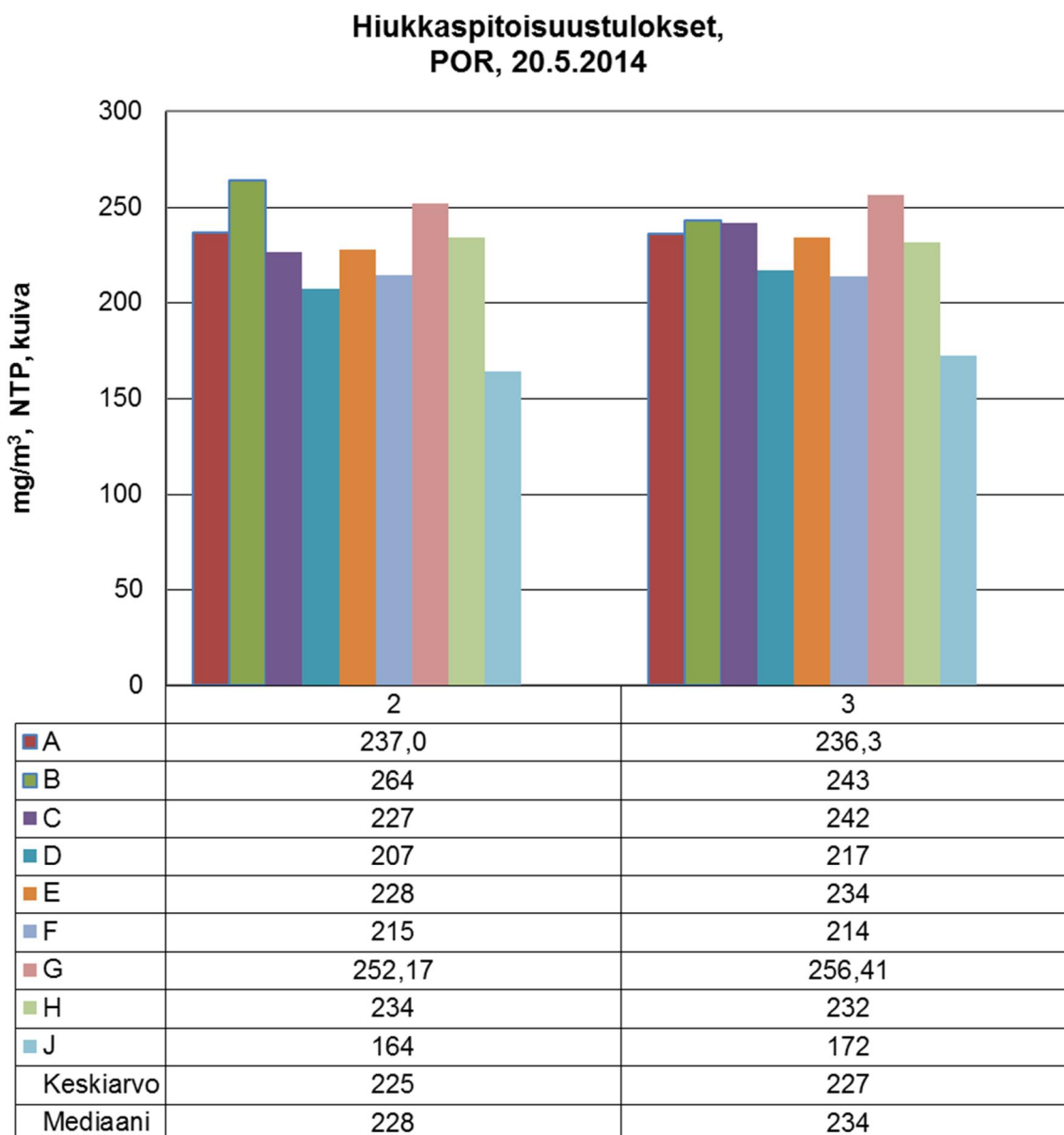
Kuva 23. z-arvot H<sub>2</sub>O-pitoisuustuloksille vertailumittauksissa 20.5.2014. Polttoaineena kevyt polttoöljy POK.

Laboratorion J mittauksen 1, 2 ja 4 mittauks tulokset olivat arveluttavasti vertailuarvoa alempia ja mittauksen 3 mittauks tulos oli hylättävästi vertailuarvoa alempi.

## 2.2.7 Hiukkaspitoisuus

Hiukkaspitoisuusmittausten ensimmäinen näytteenotto keskeytyi öljypolttimen toimintahäiriön vuoksi, eikä kyseisiä mittaustuloksia ei ole käsitelty tässä raportissa.

Hiukkaspitoisuustulokset raskasta polttoöljyä poltettaessa on esitetty kuvassa 24.



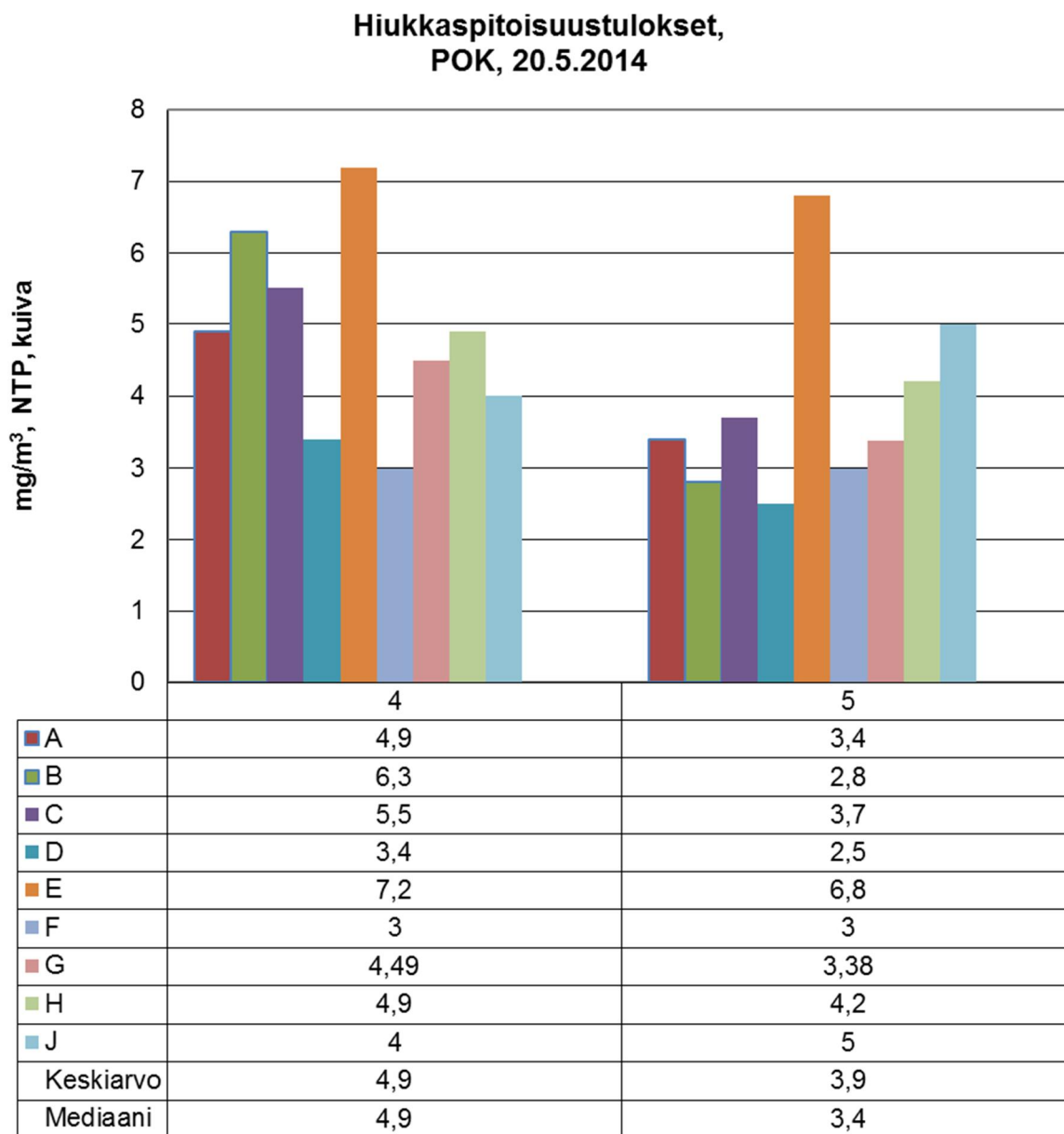
Kuva 24. Hiukkaspitoisuustulokset vertailumittauksissa 20.5.2014. Polttoaineena raskas polttoöljy POR.

Suhteelliset erot mittauksittain lasketusta mediaanista on esitetty taulukossa 11.

Taulukko 11. Hiukkaspitoisuustulosten suhteellinen ero mediaanista, polttoaineena POR.

Mittaus	Laboratorio	A	B	C	D	E	F	G	H	J
2	% med.:sta	3,9	16	-0,4	-9,2	0,0	-5,7	11	2,6	-28
3	% med.:sta	1,0	3,8	3,4	-7,3	0,0	-8,5	10	-0,9	-26

Hiukkaspitoisuustulokset kevyttä polttoöljyä poltettaessa on esitetty kuvassa 25.



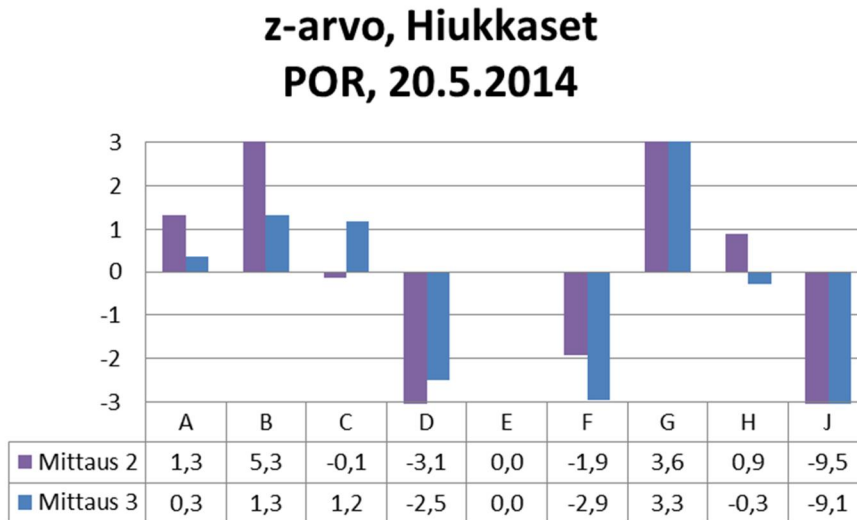
Kuva 25. Hiukkaspitoisuustulokset vertailumittauksissa 20.5.2014. Polttoaineena kevyt polttoöljy POK.

Suhteelliset erot mittauksittain lasketusta mediaanista on esitetty taulukossa 12.

Taulukko 12. Hiukkaspitoisuustulosten suhteellinen ero mediaanista, polttoaineena POK.

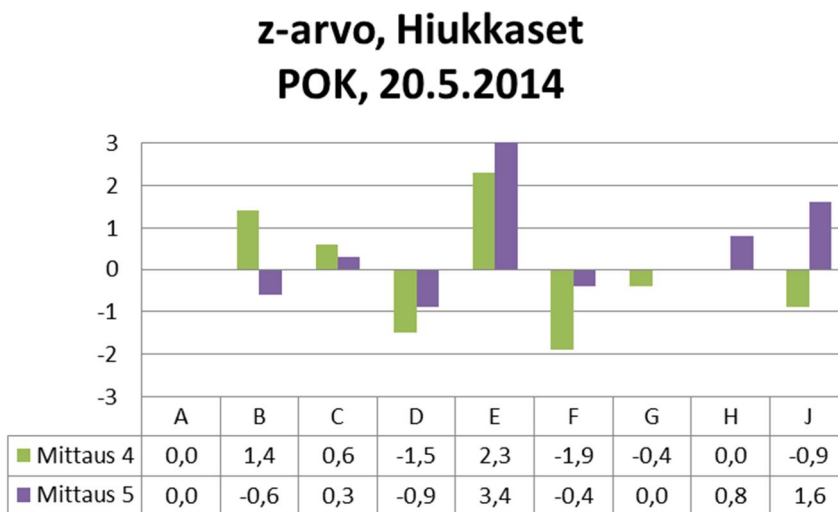
Mittaus	Laboratorio	A	B	C	D	E	F	G	H	J
4	% med.:sta	0,0	29	12	-31	47	-39	-8,4	0,0	-18
5	% med.:sta	0,0	-18	9	-26	100	-12	-0,6	24	47

Kuvassa 26 on esitetty z-arvotestin tulokset pitoisuustuloksille mittauksissa 2-3.



Kuva 26. z-arvot hiukkaspitoisuustuloksille vertailumittauksissa 20.5.2014. Polttoaineena raskas polttoöljy POR.

Kuvassa 27 on esitetty z-arvotestin tulokset pitoisuustuloksille mittauksissa 4-5.



Kuva 27. z-arvot hiukkaspitoisuustuloksille vertailumittauksissa 20.5.2014. Polttoaineena kevyt polttoöljy POK.

Laboratorion B mittauksen 2 mittaustulos oli hylättävästi vertailuarvoa suurempi.

Laboratorion D mittauksen 2 mittaustulos oli hylättävästi vertailuarvoa alempi ja mittaustulos 3 arveluttavasti alempi.

Laboratorion E mittauksen 5 mittaustulos oli hylättävästi vertailuarvoa suurempi ja mittaustulos 4 arveluttavasti suurempi.

Laboratorion F mittauksen 3 mittaustulos oli arveluttavasti vertailuarvoa alempi.

Laboratorion G mittausten 2-3 mittaustulokset olivat hylättävästi vertailuarvoja suurempia.

Laboratorion J mittausten 2-3 mittaustulokset olivat hylättävästi vertailuarvoja alempia.

## Isokineettisyys

Hiukkasnäytteenoton isokineettisyyden poikkeaman hyväksymisrajoiksi on standardissa SFS-EN 13284-1 määritelty -5 - +15 %. Laboratorioiden ilmoittamat poikkeamat isokineettisyydestä hiukkasmittauksissa 20.5.2014 on esitetty taulukossa 13.

Taulukko 13. Laboratorioiden ilmoittamat poikkeamat isokineettisyydestä 20.5.2014.

Mittaus	2	3	4	5
Laboratorio	%	%	%	%
A	-8,98*	-9,21*	-3,37	-3,37
B	3	2	0	11
C	0	0	-2	3
D	2,0	1,9	0,4	0,3
E	-3,0	-3,0	-3,0	-3,0
F	0	0	0	0
G	-2,7	-3,5	2,3	4,7
H	0	1	-1	0
J	12	8	27*	25*

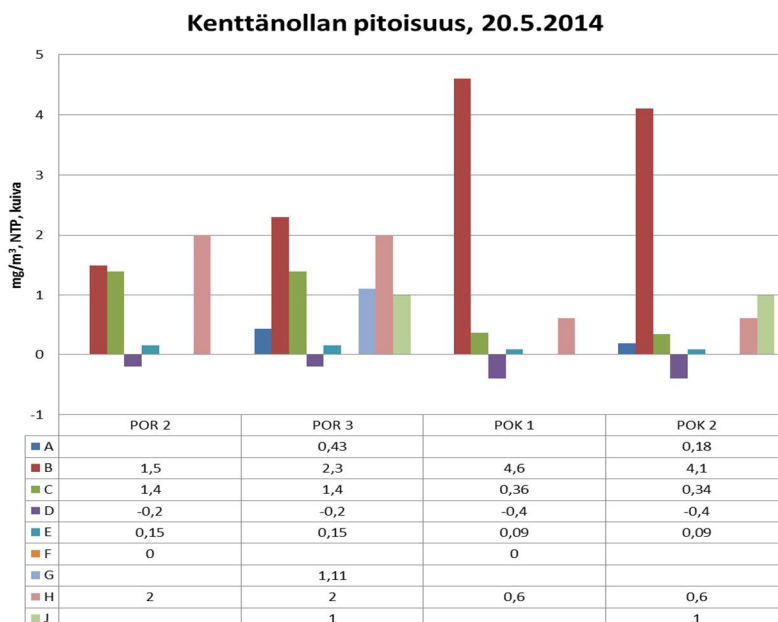
\*Poikkeama isokineettisyydestä standardissa SFS-EN 13284-1 esitettyä sallittua arvoa suurempi

Laboratorioiden A (mittaus 2 ja 3) ja J (mittaukset 4 ja 5) hiukkasmittausten poikkeamat isokineettisyydestä olivat sallittua suurempia taulukon 13 mukaisissa mittauksissa. Näistä laboratorioista J oli huomionnut asian raportoinnissa, laboratorio A ei ottanut asiaan kantaa raportissaan.

## Kenttänolla

Hiukkasnäytteenotossa kenttänollanäytteen tarkoituksena on varmistaa hiukkasmäärityksen luotettavuus varsinkin silloin, kun hiukkaspitoisuus on pieni. Kenttänollan pitoisuusarvo saa olla korkeintaan 10 % päästöraja-arvosta. Kenttänollan pitoisuustulosta pienempi mittaustulos ei ole pätevä.

Laboratorioiden ilmoittamat kenttänollanäytteiden pitoisuudet hiukkasmittauksissa 20.5.2014 on esitetty kuvassa 28.



Kuva 28. Laboratorioiden ilmoittamat kenttänollanäytteiden pitoisuudet 20.5.2014.



## 2.2.8 Virtausnopeus

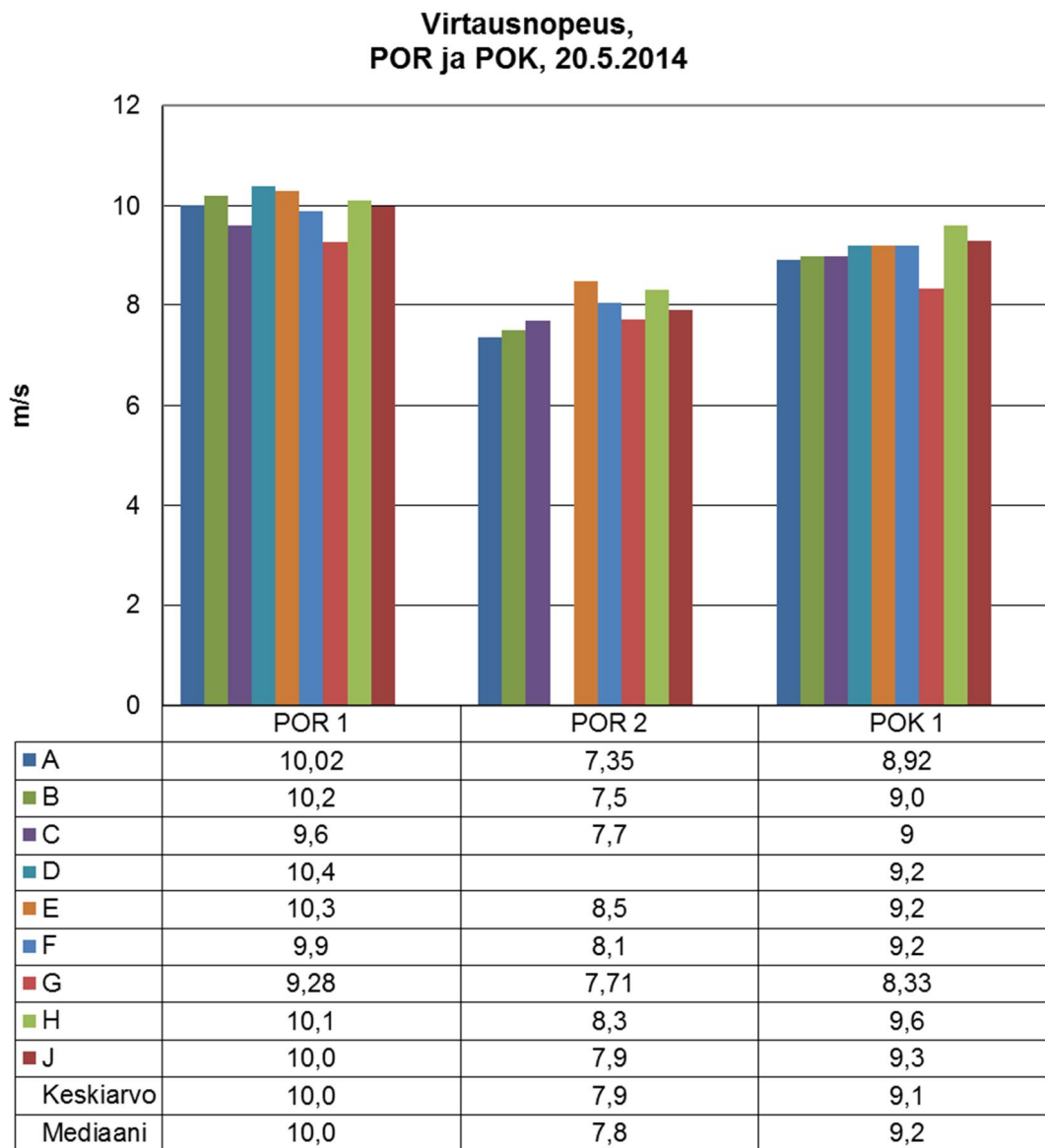
Kaasun virtausnopeus mitattiin kolme kertaa vertailumittauspäivän aikana; kaksi kertaa poltettaessa raskasta polttoöljyä ja yhden kerran poltettaessa kevyttä polttoöljyä. Mittausajankohdat olivat:

POR 1 klo 9:45 - 9:55

POR 2 klo 11:15 - 11:25

POK 1 klo 16:25 - 16:35

Kaasun virtausnopeustulokset kanavan olosuhteissa raskasta ja kevyttä polttoöljyä poltettaessa on esitetty kuvassa 28. Laboratorion D POR2-mittauksessa laitteistossa oli vikaa, joten laboratorio ilmoitti kyseisen mittauksen tulosten olevan hylättyjä.



Kuva 28. Virtausnopeustulokset vertailumittauksissa 20.5.2014. Polttoaineena raskas polttoöljy POR ja kevyt polttoöljy POK.

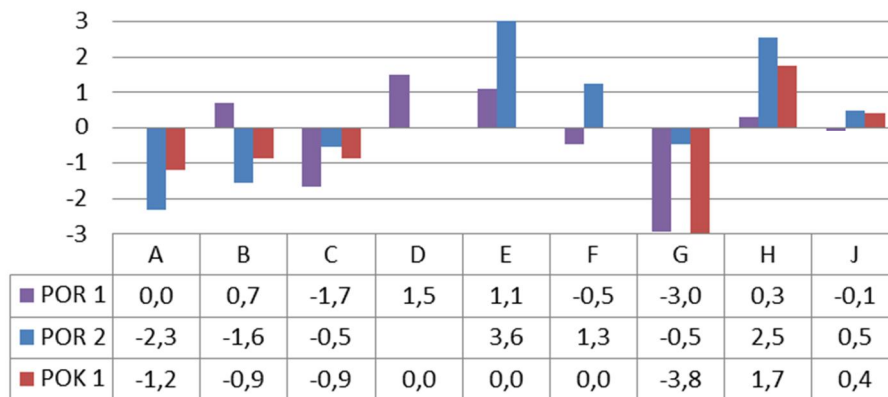
Suhteelliset erot mittauksittain lasketusta mediaanista on esitetty taulukossa 14.

*Taulukko 14. Kaasun virtausnopeustulosten suhteellinen ero mediaanista, polttoaineena POK ja POR.*

Mittaus	Laboratorio	A	B	C	D	E	F	G	H	J
POR1	% med.:sta	0,0	2	-4,2	3,8	2,8	-1,2	-7,4	0,8	-0,2
POR2	% med.:sta	-5,8	-4	-1,3		8,9	3,1	-1,2	6,3	1,2
POK1	% med.:sta	-3,0	-2	-2,2	0,0	0,0	0,0	-9,5	4,3	1,1

Kuvassa 29 on esitetty z-arvotestin tulokset virtausnopeustuloksille.

### z-arvo, Virtausnopeus POR ja POK, 20.5.2014



Kuva 29. z-arvot virtausnopeustuloksille vertailumittauksissa 20.5.2014. Polttoaineena kevyt polttoöljy POK ja raskas polttoöljy POR.

Laboratorion A mittauksen POR 2 mittaustulos oli arveluttavasti vertailuarvoa alempi.

Laboratorion E mittauksen POR 2 mittaustulos oli arveluttavasti vertailuarvoa suurempi.

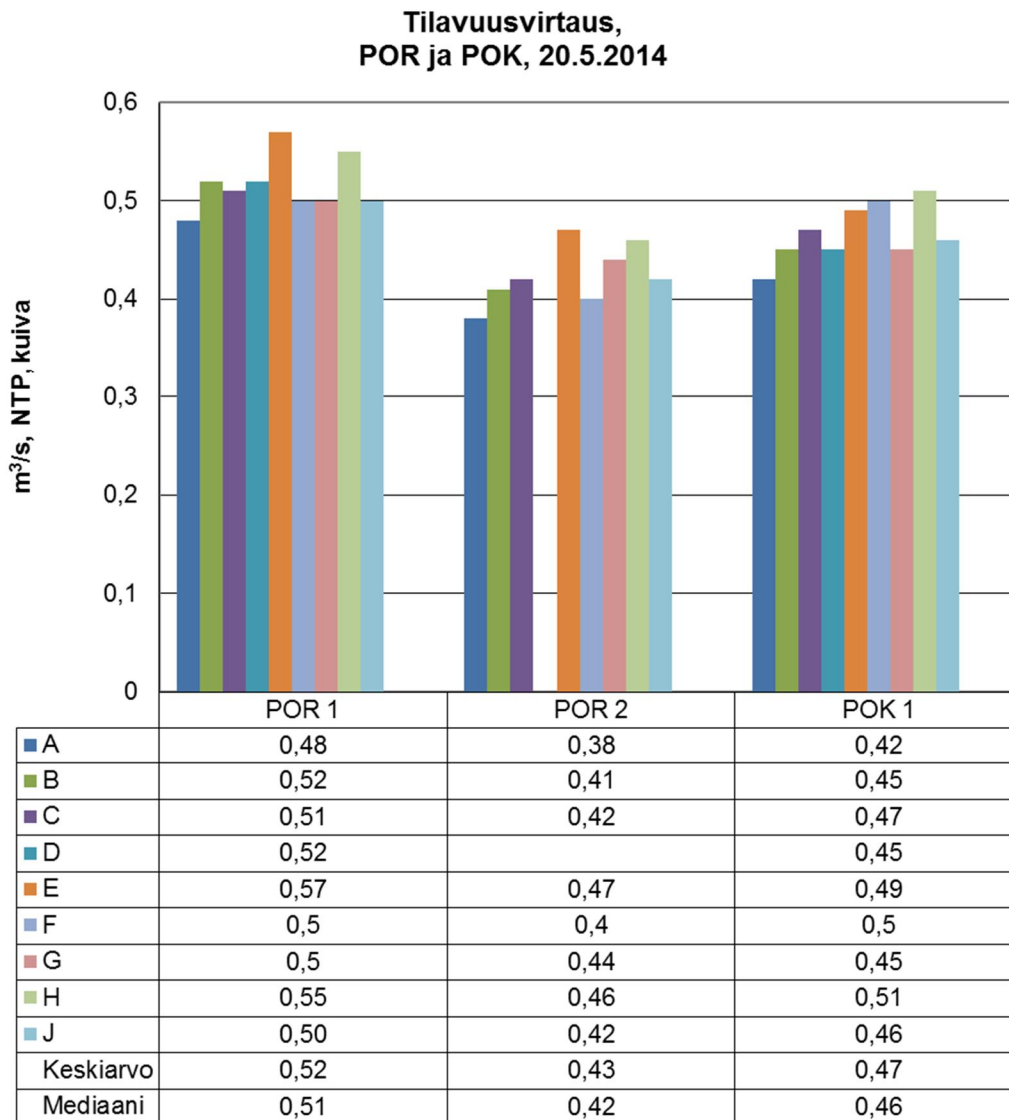
Laboratorion G mittauksen POR1 mittaustulos oli arveluttavasti vertailuarvoa alempi ja mittauksen POK 1 mittaustulos oli hylättävästi alempi.

Laboratorion H mittauksen POR 2 mittaustulos oli arveluttavasti vertailuarvoa suurempi.

## 2.2.9 Tilavuusvirtaus

Kaasun tilavuusvirtaus lasketaan hyödyntäen mitattuja virtausnopeustuloksia, eli mittausajankohdat vastaavat virtausnopeuden mittauksia.

Kaasun tilavuusvirtaustulokset kuivassa NTP – olosuhteessa raskasta ja kevyttä polttoöljyä poltettaessa on esitetty kuvassa 30. Laboratorion D POR2-mittauksessa laitteistossa oli vikaa, joten laboratorio ilmoitti kyseisen mittauksen tulosten olevan hylättyjä.



Kuva 30. Tilavuusvirtaustulokset vertailumittauksissa 20.5.2014. Polttoaineena raskas polttoöljy POR ja kevyt polttoöljy POK.

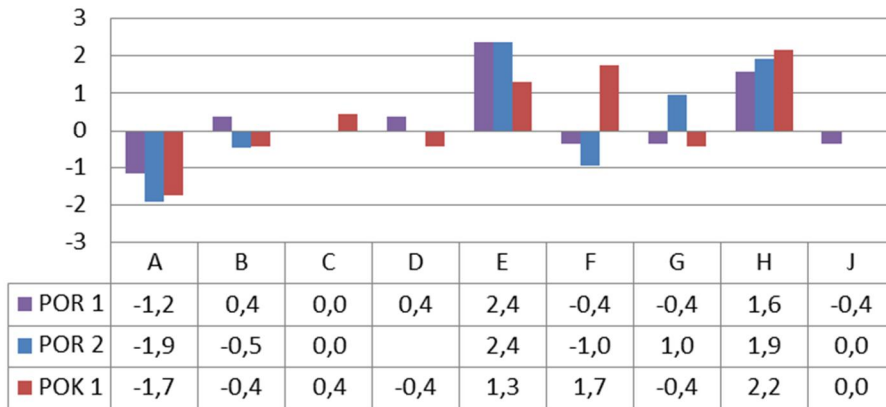
Suhteelliset erot mittauksittain lasketusta mediaanista on esitetty taulukossa 15.

Taulukko 15. Kaasun tilavuusvirtaustulosten suhteellinen ero mediaanista, polttoaineena POR ja POK.

Mittaus	Laboratorio	A	B	C	D	E	F	G	H	J
POR1	% med.:sta	-5,9	2,0	0,0	2,0	12	-2,0	-2,0	7,8	-2,0
POR2	% med.:sta	-9,5	-2,4	0,0		12	-4,8	4,8	9,5	0,0
POK1	% med.:sta	-8,7	-2,2	2,2	-2,2	6,5	8,7	-2,2	11	0,0

Kuvassa 31 on esitetty z-arvotestin tulokset tilavuusvirtaustuloksille.

### z-arvo, Tilavuusvirtaus POR ja POK, 20.5.2014



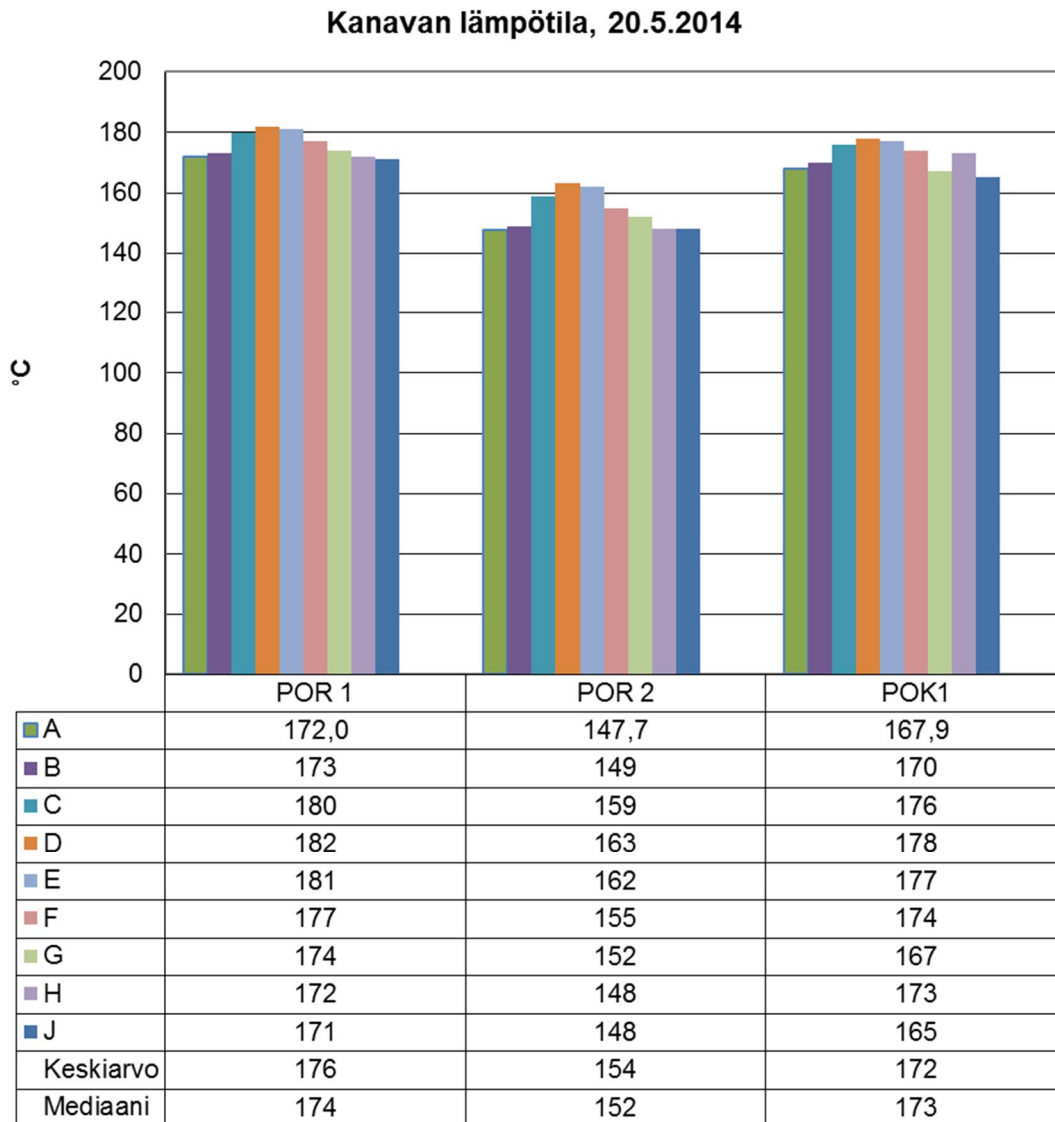
Kuva 31. z-arvot tilavuusvirtaustuloksille vertailumittauksissa 20.5.2014. Polttoaineena raskas polttoöljy POR ja kevyt polttoöljy POK.

Laboratorion E mittausten POR1 ja POR2 mittaustulokset olivat arveluttavasti vertailuarvoja suurempia.

Laboratorion H mittauksen POK1 mittaustulos oli arveluttavasti vertailuarvoa suurempi.

## 2.2.10 Kanavan lämpötila

Kaasun lämpötila kanavassa mitattiin nopeusmittausten ajankohtina. Koska polttoaineen vaihtumisella ei ole merkitystä lämpötilan mittausten menetelmiin, kaikki lämpötilatulokset on esitetty kuvassa 32. Lämpötilamittaukselle ei ole päästömittaustasojen määrittely mittaustasojen varmuutta, joten z-arvotarkastelua ei tehty. Kaikkia lämpötilamittauksia ei ole tehty nopeusmittauksen aikana eikä samassa mittaustasossa, jolloin tulokset eivät ole täysin vertailukelpoisia.



Kuva 32. Lämpötilatulokset vertailumittauksissa 20.5.2014. Kaikkia lämpötilamittauksia ei ole tehty nopeusmittauksen aikana eikä samassa mittaustasossa.

Suhteelliset erot mittauksittain lasketusta mediaanista on esitetty taulukossa 16.

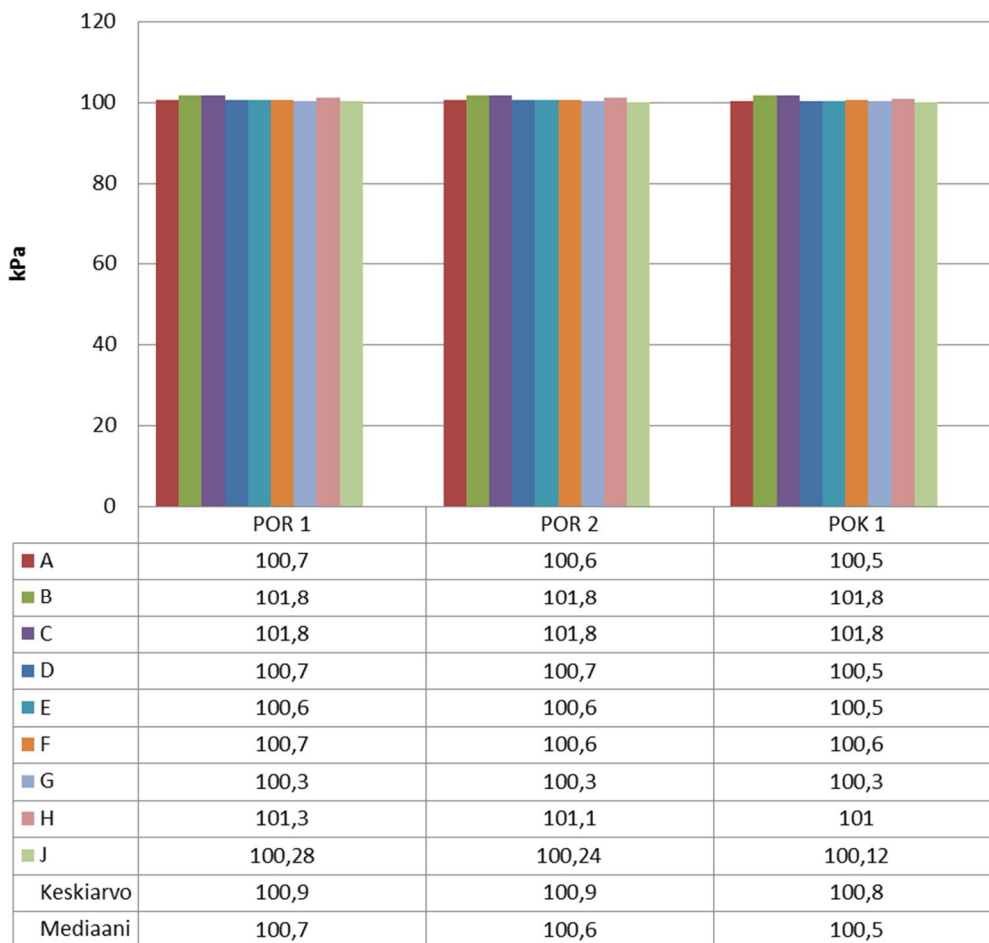
Taulukko 16. Kaasun lämpötilatulosten suhteellinen ero mediaanista.

Mittaus	Laboratorio	A	B	C	D	E	F	G	H	J
POR 1	% med.:sta	-1,1	-0,6	3,4	4,6	4,0	1,7	0,0	-1,1	-1,7
POR 2	% med.:sta	-2,8	-2,0	4,6	7,2	6,6	2,0	0,0	-2,6	-2,6
POK 1	% med.:sta	-2,9	-1,7	1,7	2,9	2,3	0,6	-3,5	0,0	-4,6

## 2.2.11 Kanavan paine

Kanavassa vallitseva absoluuttinen paine mitattiin virtausnopeusmittausten ajankohtina. Koska polttoaineen vaihtumisella ei ole merkitystä paineen mittaamenetelmiin, kaikki absoluuttipainetulokset on esitetty kuvassa 33. Painemittaukselle ei ole määritelty päästömittauksiin liittyvissä standardeissa mittausepävarmuutta, joten z-arvotarkastelua ei tehty.

### Kanavan absoluuttinen paine, 20.5.2014



Kuva 33. Absoluuttipainetulokset vertailumittauksissa 20.5.2014.

Suhteelliset erot mittauksittain lasketusta mediaanista on esitetty taulukossa 17.

Taulukko 17. Kanavan absoluuttipainetulosten suhteellinen ero mediaanista.

Mittaus	Laboratorio	A	B	C	D	E	F	G	H	J
POR 1	% med.:sta	0,1	1,1	1,1	0,0	-0,1	0,0	-0,4	0,6	-0,4
POR 2	% med.:sta	0,2	1,2	1,2	0,1	0,0	0,0	-0,3	0,5	-0,4
POK 1	% med.:sta	0,2	1,3	1,3	0,0	0,0	0,1	-0,2	0,5	-0,4

## 2.3 Ilmoitetut mittausepävarmuudet

Laboratorioiden ilmoittamat mittausepävarmuudet eri komponenteille on esitetty polttoaineittain. Raskaan polttoöljyn poltosta mitattujen tulosten suhteelliset epävarmuudet on esitetty taulukossa 18 ja kevyen polttoöljyn poltosta taulukossa 19. Referenssimenetelmästandardien määrittelemät suurimmat sallitut mittausepävarmuudet on esitetty taulukossa 20. Vertailumittauksiin käytettävien mittausmenetelmien tulee täyttää standardin asettamat vaatimukset sallitun mittausepävarmuuden suhteen.

*Taulukko 18. Ilmoitetut mittausepävarmuudet (suht. ±%) komponenteittain, polttoaineena raskas polttoöljy POR, 20.5.2014.*

	NO <sub>x</sub>	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	Hiukkaset	Tilavuusvirtaus
	±%	±%	±%	±%	±%	±%	±%	±%
A	3	2	14	9	5	156	9	17
B	11	10	24	10	10	50	21	22
C	4	4	5	6	4	100	3	5
D	9	9	Ei r.	6	6	6, *	12	14
E	20	20	10	**	**	10	30	30
F	5	6	11	4	6	100	2	15
G	13	13	Ei r.	10		13	15	15
H	12	12	Ei r.	12	12	12	26, ***	15
I	7	9	Ei m.	7	7	7	Ei m.	Ei m.
J	4	4	30	4	5	Ei r.	20	4

\* kuitenkin vähintään 2 mg/m<sup>3</sup>

\*\* 0,2 %-yksikköä mittaustuloksesta

\*\*\* kuitenkin vähintään 1 mg/m<sup>3</sup>, NTP

Ei r. tarkoittaa Ei ilmoitettu raportissa

Ei m. tarkoittaa Ei mitattu

*Taulukko 19. Ilmoitetut mittausepävarmuudet (suht. ±%) komponenteittain, polttoaineena kevyt polttoöljy POK, 20.5.2014.*

	NO <sub>x</sub>	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	Hiukkaset	Tilavuusvirtaus
	±%	±%	±%	±%	±%	±%	±%	±%
A	7	500	9	9	5	280	9	17
B	15	265	26	10	11	74	121	22
C	10	32	5	6	4	100	86-100	5
D	9	9	Ei r.	6	6	6, **	12	14
E	20	20	10	***	***	10	30	30
F	6	*	9	4	6	**	100	15
G	13	13	Ei r.	10	Ei r.	13	15	15
H	12	12	Ei r.	12	12	12	26, ****	15
I	7	9	Ei m.	7	7	7	Ei m.	Ei m.
J	6	175	25	4	5	Ei r.	25	7

\*kuitenkin vähintään 3 mg/m<sup>3</sup>, NTP

\*\*kuitenkin vähintään 2 mg/m<sup>3</sup>, NTP

\*\*\*0,2 %-yksikköä mittaustuloksesta

\*\*\*\*kuitenkin vähintään 1 mg/m<sup>3</sup>, NTP

Ei r. tarkoittaa Ei ilmoitettu raportissa

Ei m. tarkoittaa Ei mitattu

## 2.4 Havainnot ja korjaustoimenpiteet laboratorioittain

Havainnot Energonilla tehdyistä vertailumittauksista ja niiden pohjalta tehdyt korjaustoimenpiteet on esitetty laboratorioittain. Havainnot on merkitty H:lla ja korjaustoimenpiteet K:lla. Korjaustoimenpiteet perustuvat laboratorioden omiin ilmoituksiin.

### Laboratorio A:

H: O<sub>2</sub>-pitoisuusmittausten 2-5 mittaustulokset olivat arveluttavasti vertailuarvoja alempia.

K: Laboratorio havaitsi mittalaitteessa teknisen vian jo mittauksia tehdessä ja olivat raportissaan ottaneet asian esille.

H: Virtausnopeusmittauksen POR 2 mittaustulos oli arveluttavasti vertailuarvoa alempi.

K: Laboratorio käsittelee havaintoa

### Laboratorio B:

H: Hiukkaspitoisuusmittauksen 2 tulos oli arveluttavasti vertailuarvoa suurempi.

K: Laboratorio käsittelee havaintoa

Laboratorio C: ei erityisiä havaintoja

### Laboratorio D:

H: Hiukkasmittauksen 2 mittaustulos oli hylättävästi vertailuarvoa alempi ja mittaustulos 3 arveluttavasti alempi.

K: Laboratorio käsittelee havaintoa

### Laboratorio E:

H: Hiukkasmittauksen 5 mittaustulos oli hylättävästi vertailuarvoa suurempi ja mittaustulos 2 arveluttavasti suurempi.

K: Laboratorio käsittelee havaintoa

H: Virtausnopeusmittauksen POR 2 mittaustulos oli arveluttavasti vertailuarvoa suurempi.

K: Laboratorio käsittelee havaintoa

H: Tilavuusvirtausmittausten POR1 ja POR2 mittaustulokset olivat arveluttavasti vertailuarvoja suurempia.

K: Laboratorio käsittelee havaintoa

### Laboratorio F:

H: Hiukkasmittauksen 3 mittaustulos oli arveluttavasti vertailuarvoa alempi.

K: Laboratorio käsittelee havaintoa

### Laboratorio G:

H: SO<sub>2</sub>-pitoisuusmittauksen 1 tulos oli hylättävästi vertailuarvoa alempi.

K: Laboratorio käsittelee havaintoa

H: Laboratorion G mittausten 2-3 mittaustulokset olivat hylättävästi vertailuarvoja suurempia.

K: Laboratorio käsittelee havaintoa

H: Virtausnopeusmittauksen POR1 mittaustulos oli arveluttavasti vertailuarvoa alempi ja mittausten POK 1 mittaustulos oli hylättävästi alempi.

K: Laboratorio käsittelee havaintoa

### Laboratorio H:

H: Virtausnopeusmittauksen POR 2 mittaustulos oli arveluttavasti vertailuarvoa suurempi.

K: Laboratorio käsittelee havaintoa

H: Tilavuusvirtausmittauksen POK1 mittaustulos oli arveluttavasti vertailuarvoa suurempi.



K: Laboratorio käsittelee havaintoa

Laboratorio I: ei erityisiä havaintoja

Laboratorio J:

H: H<sub>2</sub>O-pitoisuummittausten 1, 2 ja 4 mittaustulokset olivat arveluttavasti vertailuarvoa alempia ja mittauksen 3 mittaustulos oli hylättävästi vertailuarvoa alempi.

K: Laboratorio käsittelee havaintoa

H: Hiukkaspitoisuusmittausten 2-3 mittaustulokset olivat hylättävästi vertailuarvoja alempia.

K: Laboratorio käsittelee havaintoa

Taulukossa 20 esitetään yhteenveto vertailumittauksiin osallistuneiden laboratorioden tulosten hyväksyttävyydestä. Mittaussuureiden osalta hyväksyttävyyden perustuu z-arvotarkasteluun.

*Taulukko 20. Vertailumittauksiin osallistumiset ja tulosten hyväksyttävyydet.*

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
NO <sub>x</sub>	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
SO <sub>2</sub>	O	O	O	O	O	O	H	O	O	O
O <sub>2</sub>	E	O	O	O	O	O	O	O	O	O
CO <sub>2</sub>	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
CO	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
H <sub>2</sub> O	O	O	O	O	O	O	O	O	-	H
Hiukkaset	O	H	O	H	H	E	H	O	-	H
Virtausnopeus	E	O	O	O	H	O	H	E	-	O
Tilavuusvirtaus	O	O	O	O	E	O	O	E	-	O
Lämpötila	O	O	O	O	O	O	O	O	-	O
Paine	O	O	O	O	O	O	O	O	-	O

O = osallistui, tulos hyväksyttävä

E = osallistui, tulos arveluttava (vähintään yksi tulos arveluttava)

H = osallistui, tulos hylättävä (vähintään yksi tulos hylättävä)

- = ei osallistunut

## 2.5 Standardin SFS-EN 14791 mukaiset SO<sub>2</sub>-pitoisuusmittaukset

EN 14791-standardi on eurooppalainen standardireferenssimenetelmä rikkidioksidin mittaamiseen. Se perustuu rikkidioksidin kuplittamiseen absorptioliuoksen (0,3 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tai 3 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) läpi ja liuosten analysointiin joko Thorin-indikaattorimenetelmällä tai ionikromatografilla.

VTT mittasi tämän mittauskampanjan aikana SO<sub>2</sub>-pitoisuuksia märkäkemiallisella EN 14791-menetelmällä ja tuloksia verrattiin jatkuvatoimisten mittausten antamiin tuloksiin. Näytteenotot tehtiin POR-ajojen aikana. Näytteenotossa nro 2 analysoitiin myös linjan jälkimmäinen absorptiopullo, jotta voitiin varmistua näytteenoton absorptio tehokkuudesta.

Mitatut tulokset sekä niiden vertailu jatkuvatoimisten SO<sub>2</sub>-mittausten mediaaniin on esitetty taulukossa 21. Taulukon 21 näytteet on analysoinut Labtium Oy.

*Taulukko 21. SO<sub>2</sub>-tulosten vertailu, Energon, 20.5.2014*

	Kuplitusnäytteenotto, mg/m <sup>3</sup> , NTP, kuiva	Jatkuvatoimiset menetelmät, mediaani mg/m <sup>3</sup> , NTP, kuiva	Saanto / %
Näyte 2 A (linjan ensimmäinen absorptiopullo)	1065	1291	82 %
Näyte 2 B (linjan toinen absorptiopullo)	0,6		
Näyte 3	1064	1295	82 %

Tämän jälkeen laboratoriossa tehtiin koe, jossa syötettiin kaasulaimentimen avulla tuotettua kuivaa SO<sub>2</sub>-kaasua absorptiopullojen lävitse ja liuosnäytteet lähetettiin kahteen laboratorioon, Eurofins ja Labtium, analysoitavaksi. Tuotetun kaasun pitoisuus oli 1280 mg/m<sup>3</sup>(n).

Tulokseksi saatiin:

- Eurofins 1 136 mg/m<sup>3</sup>(n), saanto 89 %
- Labtium 1 049 mg/m<sup>3</sup>(n), saanto 82 %

Absorptioliuosten SO<sub>4</sub>-mittaukset tehtiin ionikromatografilla (IC). IC-määrittämissä tehtäessä on huomioitava, että IC-mittausten lineaarinen alue on lyhyt, joten korkeita SO<sub>4</sub>-pitoisuuksia mitattaessa on näytteet laimennettava niin, että niiden pitoisuus on lineaarisella alueella, mikä suurentaa analyysin mittaustuloksen mittausepävarmuutta.

IC-mittausten perusteella näyttää että EN14791-standardin mukaisella kuplitusnäytteenotolla kerätyt ja IC-menetelmällä analysoidut tulokset ovat noin 20 % pienemmät kuin jatkuvatoimisilla mittauksella saadut tulokset.

## 2.6 Yleiset huomiot mittaus- ja raportointikäytännöistä

Tähän kappaleeseen on koottu yleisiä huomioita mittaus- ja raportointikäytännöistä Energonin mittauksiin liittyen.

Tulosten esittämistarkkuus oli joissakin tapauksissa jopa ”liian tarkasti” esitetty verrattuna esimerkiksi mittauksen kokonaisepävarmuuteen. Esimerkiksi raskaan polttoöljyn hiukkaspitoisuustuloksia oli ilmoitettu yhden ja kahden desimaalin tarkkuudella, pitoisuustason ollessa noin 230 mg/m<sup>3</sup> (NTP, kuiva). Menetelmän mittausepävarmuus huomioiden mittauksien ilmoittaminen kokonaislukuna voisi olla riittävä.

Akkreditoitujen mittausten mainitseminen raporteissa oli vaihtelevaa.

Hiukkasmittauksissa isokineettisyyden poiketessa standardin määrittelemästä sallitusta suhteesta, raportissa pitää ilmoittaa, että tulokset eivät täytä standardissa esitettyjä kriteerejä ja tulokset eivät ole päteviä. Tätä kaikki laboratoriot eivät olleet raporteissaan tehneet. Ali-isokineettinen näytteenotto voi johtaa liian suuriin tuloksiin ja yli-isokineettinen liian alhaisiin tuloksiin, riippuen mm. hiukkaskokojakaumasta.

Hiukkasmittauksen kenttänollan pitoisuus tarkoittaa suuntaa-antavasti määritysrajaa. Kenttänollan pitoisuusarvo saa olla korkeintaan 10 % päästöarvosta. Kenttänollan pitoisuustulosta pienempi mittauksellinen tulos ei ole pätevä. Kenttänollien teko on oleellinen osa mittauksen laadunvarmistusta ja niihin tulee kiinnittää erityistä huomiota.

Joissakin tapauksissa laboratoriot ovat raporteissaan viitanneet virheellisesti joko kumottuihin standardeihin tai aivan eri asiaa käsittelevään standardeihin.

Mittausyhteiden tiivistystavat mittausten aikana olivat asialliset.

Raporteissa oli jonkin verran näppäilyvirheitä. Moni näppäilyvirhe johtui laskentaohjelmasta kopioitavien tietojen siirrossa raporttiin. Myös laskentoihin oli kirjattu virheellisiä arvoja.

Kalibrointikaasujen pitoisuudet olivat suurimmalla osalla laboratorioista sopivia mitattuihin pitoisuuksiin verrattuna. Joissakin tapauksissa mitatut kaasupitoisuudet ylittivät selvästi kalibrointikaasujen pitoisuudet, jolloin mittalaitteen mahdollisella epälineaarisuudella on vaikutusta tuloksiin.

Mittauksellisen mittausepävarmuuden määrittämisessä käytäntö on kirjavaa. Mittausepävarmuuden määrittäminen vaatii yhtenäistämistä.

## 3. Standardin SFS-EN14181 soveltaminen

---

Päästömittauslaboratorioiden, jotka tekevät vertailumittauksia LCP- ja jätteenpolttodirektiivin alaisille kiinteille mittalaitteille (AMS), tulee käsitellä tulokset standardin SFS-EN 14181 mukaisesti. Kyseisessä standardissa on esitetty, kuinka QAL2 - ja AST - tarkastelut tehdään. QAL2:ssa määritetään kiinteälle mittalaitteelle kalibrointifunktio ja sen voimassaoloalue. AST tarkoittaa vuosittain tehtävää vertailumittauksia, jossa tarkistetaan kalibrointisuoran paikkansapitävyys. Standardissa määritellään myös raportoinnin kattavuus QAL2- ja AST-raportoinneille.

QAL2- ja AST- tarkastelulaskentoihin ilmoitettiin kuusi (6) laboratoriota, joista viisi (5) laboratoriota lähetti VTT:lle laskentojen tulokset. Laboratoriot olivat Envimetria Oy, Insinööritoimisto AX-LVI Oy, KyAMK, Kontram Oy ja Nab Labs Oy.

### 3.1 QAL2-tarkastelu

QAL2/AST-laskennan tarkastelua varten VTT lähetti vertailumittauksiin osallistuneille laboratorioille laskentoihin tarvittavat lähtötiedot typen oksideille, rikkidioksidille ja hiukkaspitoisuudelle. Lähtötietojen perusteella laboratoriot määrittivät komponenteille kalibroitifunktiot ja niiden voimassaoloalueen standardin EN14181 mukaisesti. Samoista lähtöarvoista johtuen kaikkien laboratorioiden määrittämien kalibroitifunktioiden ja niiden voimassaoloalueiden tulee olla samanlaiset. Lähetetyt arvot on esitetty liitteessä 3.

Lähtöarvojen perusteella lasketut arvot on esitetty taulukoissa 22 ja 23. Laboratorioiden ilmoittamat tulokset on esitetty seuraavissa kappaleissa.

Taulukko 22. QAL2- tulokset, hiukkasmittaus ( $y = ax + b$ )

	Kalibroitifunktio		Voimassaoloalue mg/m <sup>3</sup> , NTP, kuiva, 3 % O <sub>2</sub>	Vaihtelevuustesti mg/m <sup>3</sup> (n)
	a mg/m <sup>3</sup> / mg/m <sup>3</sup> kanavassa	b mg/m <sup>3</sup> kanavassa		
Hiukkaset	1,13	-0,75	0 - 266	4,3 < 7,5

Taulukko 23. QAL2-tulokset, NO<sub>x</sub> ja SO<sub>2</sub> ( $y = ax + b$ )

	Kalibroitifunktio		Voimassaoloalue mg/m <sup>3</sup> ,NTP, kuiva, 3 % O <sub>2</sub>	Vaihtelevuustesti mg/m <sup>3</sup> (n)
	a ppm/ppm NTP, kuiva	b ppm NTP, kuiva		
NO <sub>x</sub>	0,92	15,15	0 - 356	8,3 < 19,9
SO <sub>2</sub>	1,04	2,3	0 – 1112*	12,9 < 49,8

\*käytetty muunnoskerroin 1 ppm= 2,85 mg/m<sup>3</sup>

#### 3.1.1 Hiukkaspitoisuuden kalibroitifunktion määrittäminen ja vaihtelevuustesti

Laboratorioiden ilmoittamat kalibroitifunktiot hiukkasmittauksille ja niiden voimassaoloalueet on esitetty taulukossa 24.

Taulukko 24. Hiukkaspitoisuuden kalibroitifunktiot ja niiden voimassaoloalueet laboratorioittain sekä vaihtelevuustesti

Laboratorio	Kalibroitifunktio		Voimassaoloalue mg/m <sup>3</sup> , NTP, kuiva, 3 % O <sub>2</sub>	Vaihtelevuustesti mg/m <sup>3</sup> (n)
	a mg/m <sup>3</sup> / mg/m <sup>3</sup> kanavassa	b mg/m <sup>3</sup> kanavassa		
A	1,13	-0,75	0-266	4,3 < 11,2
B	1,1286	-0,7527	0-265,7	4,3313 < 7,4702
C	1,129	-0,753	0-267	4,3 < 7,5
D	1,129	-0,7527	0-266	4,3 < 7,47
E	1,129	-0,753	0-266	4,3 < 7,5

Taulukosta 24 havaitaan, että laboratorion A on väärät arvot vaihtelevuustestien laskennassa. Laboratorion on jäänyt QAL2- laskentapohjaan vahingossa kaava, jota käytetään AST- laskennassa.

### 3.1.2 NO<sub>x</sub>-pitoisuuden kalibrointifunktion määrittäminen ja vaihtelevuustesti

Laboratorioiden ilmoittamat kalibrointifunktiot NO<sub>x</sub>-pitoisuudelle ja niiden voimassaoloalueet on esitetty taulukossa 25.

*Taulukko 25. Typenoksidipitoisuuden kalibrointifunktiot ja niiden voimassaoloalueet laboratorioittain sekä vaihtelevuustesti*

Laboratorio	Kalibrointifunktio		Voimassaoloalue mg/m <sup>3</sup> , NTP, kuiva, 3 % O <sub>2</sub>	Vaihtelevuustesti mg/m <sup>3</sup> (n)
	a ppm/ppm NTP, kuiva	b ppm, NTP, kuiva		
A	0,92	15,2	0-357	8,3 < 29,9
B	0,916624	15,15263	0-355,5	4,0400 < 9,6614*
C	0,917	15,153	0-356	8,3 < 19,9
D	0,917	15,15	0-356	8,3 < 19,9
E	0,917	15,153	0-277	6,8 < 20

\* ppm

Taulukosta 25 havaitaan, että laboratorion A on väärät arvot vaihtelevuustestien laskennassa. Heillä on jäänyt QAL2- laskentapohjaan vahingossa kaava, jota käytetään AST-laskennassa.

Laboratorion B vaihtelevuustesti oli ilmoitettu ppm- tuloksissa, vaikka se olisi pitänyt ilmoittaa mg/m<sup>3</sup> NTP, kuiva, 3 % O<sub>2</sub> -olosuhteissa. Lisäksi laboratorion B oli tapahtunut kopiointivirhe, kun tuloksia siirrettiin tiedostosta toiseen.

Laboratorion E on väärä kalibrointifunktion voimassaoloalue sekä virheellisesti laskettu vaihtelevuustesti. Syynä tähän on lähtötietojen kopiointissa tapahtunut virhe eli laskennoissa on käytetty väärä happiarvoja.

### 3.1.3 SO<sub>2</sub>-pitoisuuden kalibrointifunktion määrittäminen ja vaihtelevuustesti

Laboratorioiden ilmoittamat kalibrointifunktiot SO<sub>2</sub>-pitoisuuksille ja niiden voimassaoloalueet on esitetty taulukossa 26.

*Taulukko 26. Rikkidioksidipitoisuuden kalibrointifunktiot ja niiden voimassaoloalueet laboratorioittain sekä vaihtelevuustesti*

Laboratorio	Kalibrointifunktio		Voimassaoloalue mg/m <sup>3</sup> , NTP, kuiva, 3 % O <sub>2</sub>	Vaihtelevuustesti mg/m <sup>3</sup> (n)
	a ppm/ppm NTP, kuiva	b ppm, NTP, kuiva		
A	1,04	2,3	0-1143**	13,3 < 74,7
B	1,04409	2,302865	0-500,5	4,5186 < 17,0320*
C	1,044	2,303	0-1144**	13,3 < 49,8
D	1,044	2,3	0-1139	13,2 < 49,8
E	1,044	2,303	0-846	15 < 50

\* ppm

\*\* käytetty muunnoskerroin 1 ppm = 2,93 mg/m<sup>3</sup>(n)

Taulukosta 26 havaitaan, että laboratorion A on väärät arvot vaihtelevuustestien laskennassa. Heillä on jäänyt QAL2- laskentapohjaan vahingossa kaava, jota käytetään AST-laskennassa.

Laboratorion B kalibrointifunktion voimassaoloalue oli laskettu väärin ja vaihtelevuustesti oli ilmoitettu ppm-yksiköissä, vaikka se olisi pitänyt ilmoittaa mg/m<sup>3</sup> NTP, kuiva, 3 % O<sub>2</sub> – olosuhteissa. Lisäksi laboratorion oli tapahtunut kopiointivirhe, kun tuloksia siirrettiin tiedostosta toiseen.

Laboratorion E on väärä kalibrointifunktion voimassaoloalue sekä virheellisesti laskettu vaihtelevuustesti. Syynä tähän on lähtötietojen kopiointissa tapahtunut virhe eli laskennoissa on käytetty väärää happiarvoa.

## 3.2 AST-tarkastelu

AST-mittauksilla tarkastellaan AMS:n kalibroinnin voimassaoloa vaihtelevuustestin ja ns. t-testin avulla.

AST-mittausten perusteella tarkastellaan, onko aiempien QAL2-mittausten (kappale 3.1) mukainen kalibrointifunktio pätevä.

Standardin SFS-EN 14181 mukaan vaihtelevuustestin tulokset hyväksytään, jos

$$S_D \leq 1,5 \cdot \sigma_0 \cdot k_v \quad (4)$$

missä

$S_D$  = AMS- ja SRM-mittausten erotusten keskihajonta

$\sigma_0$  = (p\*ELV) / 1,96

$k_v$  = 0,9161 (viisi mittaparia)

VTT:n laboratorioille lähettämien lähtöarvojen avulla AST- tarkastelun tulokseksi saatavat arvot on esitetty taulukossa 27.

*Taulukko 27. AST- tulokset, hiukkaset, NO<sub>x</sub> ja SO<sub>2</sub>, NTP, kuiva, 3 % O<sub>2</sub>.*

	Vaihtelevuustestit mg/m <sup>3</sup> (n)	Kalibroinnin hyväksyntä mg/m <sup>3</sup> (n)	Uusi tai käyttöön jäävä kalibrointifunktion voimassaoloalue, mg/m <sup>3</sup> , NTP, kuiva, 3 % O <sub>2</sub>
Hiukkaset	3 < 11	9 < 11	0 - 266
NO <sub>x</sub>	37 < 28	37 < 56	0 - 356
SO <sub>2</sub>	17 < 70	28 < 68	0 - 1112

### 3.2.1 AST-tarkastelun tulokset, hiukkaset

Taulukossa 28 on esitetty vaihtelevuustestien tulokset laboratorioittain hiukkasmittausten AST-laskennalle. Mittalaite menee läpi vaihtelevuustestistä, jos vasemmanpuoleinen luku on pienempi tai yhtä suuri kuin oikeanpuoleinen luku.

Taulukko 28. Hiukkaset, AST-laskennat, AST, mg/m<sup>3</sup>, NTP, kuiva, 3 % O<sub>2</sub>

Laboratorio	Vaihtelevuustestit mg/m <sup>3</sup> (n)	Kalibroinnin hyväksyntä mg/m <sup>3</sup> (n)	Uusi tai käyttöön jäävä kalibroitifunktion voimassaoloalue, mg/m <sup>3</sup> , NTP, kuiva, 3 % O <sub>2</sub>
A	3,4 < 10,5	8,6 < 10,9	0-266
B	4,3313 < 10,5	8,61 < 11,7828	0-265,7
C	3,4 < 10,5	8,6 < 10,9	0-267
D	3,4 < 10,5	8,6 < 10,9	0-266
E	3,4 < 11	8,6 < 11	0-266

\* ppm

Kaikki muut laboratoriot olivat laskeneet hiukkasten AST-testien arvot oikein, lukuun ottamatta laboratoriota B. Syynä tähän on laboratorion antamien tietojen mukaan tallennusvirhe.

### 3.2.2 AST-tarkastelun tulokset, NO<sub>x</sub>

Taulukossa 29 on esitetty vaihtelevuustestien tulokset laboratorioittain NO<sub>x</sub>-mittausten AST-laskennalle.

 Taulukko 29. NO<sub>x</sub>, AST-laskennat, AST, mg/m<sup>3</sup>, NTP, kuiva, 3 % O<sub>2</sub>

Laboratorio	Vaihtelevuustestit mg/m <sup>3</sup> (n)	Kalibroinnin hyväksyntä mg/m <sup>3</sup> (n)	Uusi tai käyttöön jäävä kalibroitifunktion voimassaoloalue, mg/m <sup>3</sup> , NTP, kuiva, 3 % O <sub>2</sub>
A	37,1 < 28,0	37,4 < 55,8	0-357
B	18,0313 < 13,5903*	18 < 27,0901	ei ilmoitettu raporttipohjassa
C	37,1 < 28,0	37,4 < 55,7	0-356
D	37,0 < 28,0	37,4 < 55,7	0-356
E	37 < 28	37 < 56	0-277**

\* ppm

\*\* kalibroitifunktion voimassaolo oli ilmoitettu raporttitextissä, AST-raporttipohjasta se puuttui. Voimassaoloalue on virheellinen johtuen QAL2-laskelmissa tapahtuneesta virheestä

Kaikki muut laboratoriot olivat laskeneet hiukkasten AST-testien arvot oikein, lukuun ottamatta laboratoriota B. Syynä tähän on laboratorion antamien tietojen mukaan tallennusvirhe. Laboratorion E virheellinen kalibroitifunktion voimassaoloalue johtui QAL2-laskennassa tapahtuneesta virheestä.

### 3.2.3 AST- tarkastelun tulokset, SO<sub>2</sub>

Taulukossa 30 on esitetty vaihtelevuustestien tulokset laboratorioittain SO<sub>2</sub>-mittausten AST-laskennalle.

Taulukko 30. SO<sub>2</sub>, AST-laskennat , AST, mg/m<sup>3</sup>, NTP, kuiva, 3 % O<sub>2</sub>

Laboratorio	Vaihtelevuustestit mg/m <sup>3</sup> (n)	Kalibroinnin hyväksyntä mg/m <sup>3</sup> (n)	Uusi tai käyttöön jäävä kalibrointifunktion voimassaoloalue, mg/m <sup>3</sup> , NTP, kuiva, 3 % O <sub>2</sub>
A	17,6 < 70,1	26,4 < 67,8	0-1143
B	5,9978 < 23,9495*	9 < 23,1473*	0-500,5
C	17,6 < 70,1	26,5 < 67,8	0-1143,7
D	17,6 < 70,1	26,3 < 67,8	0-1139
E	18 < 70	26 < 68	0-856**

\*ppm

 \*\* väärä kalibrointifunktio QAL2-laskelmissa, QAL2- laskelmissa 0-846 mg/m<sup>3</sup>. Kalibrointifunktiota ei voi laajentaa AST-testien perusteella

Kaikki muut laboratoriot olivat laskeneet hiukkasten AST-testien arvot oikein, lukuun ottamatta laboratoriota B. Syynä tähän on laboratorion antamien tietojen mukaan tallennusvirhe. Laboratorion E virheellinen kalibrointifunktion voimassaoloalue johtui QAL2-laskennassa tapahtuneesta virheestä.

### 3.3 Havainnot QAL2- ja AST- laskelmista

QAL2- ja AST- tarkastelulaskentoihin ilmoittautui kuusi (6) laboratoriota, joista viisi (5) laboratoriota lähetti VTT:lle laskentojen tulokset.

Kaikki osallistuneet laboratoriot olivat käyttäneet tulosten ilmoittamisessa VTT:n laatimia QAL2/AST-raportointipohjia. Osa oli ilmoittanut tulokset vain niitä käyttäen, osa oli lisännyt myös omat, yksityiskohtaisemmat laskentapohjat mukaan raportteihin.

Yksi laboratorio oli tehnyt omaehtoisesti myös apusuureiden laadun tarkastelut, mikä todetaan positiivisena havaintona.

*Kun näitä tuloksia verrataan vuoden 2010 QAL2/AST-laskentoihin, voidaan todeta, että EN14181-standardin soveltamisessa ei ole tapahtunut parannusta. Vuonna 2010 laskentojen tarkasteluun osallistui kuusi (6) laboratoriota ja täysin oikein näistä laboratorioista QAL2-tulokset laski 61 % laboratorioista. Tämän vuoden tarkasteluissa QAL2-tarkastelut teki täysin oikein 54 % laboratorioista.*

Vuonna 2010 kaikki laboratoriot laskivat AST-tarkastelut oikein, nyt 67 %:a laboratorioista teki laskennat oikein.

Taulukossa 31 on esitetty yhteenveto laskelmista. *Huom! Laboratorioiden tunnukset vaihtelevat satunnaisesti eli ne eivät ole samat kuin kpl 2 ja kpl 4.*



Taulukko 31. QAL2/AST-laskennat ja tulosten hyväksyttävyydet.

	A	B	C	D	E
<b>QAL2</b>					
NO <sub>x</sub>	H	H	O	O	H
SO <sub>2</sub>	H	H	O	O	H
Hiukkaset	H	O	O	O	O
<b>AST</b>					
NO <sub>x</sub>	O	H	O	O	H
SO <sub>2</sub>	O	H	O	O	H
Hiukkaset	O	H	O	O	O

O = tulos hyväksyttävä

H = tulos hylättävä (vähintään yksi tulos hylättävä)

## 4. Raskasmetallien vertailumittaukset

### 4.1 Kohteen kuvaus

Raskasmetallien (As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl ja V) sekä elohopean Hg vertailumittaukset tehtiin 2.- 4.6.2014 jätteenpolttolaitoksella. Kyseinen laitos polttaa yhdyskuntajätettä arinakattilassa. Piippu on varustettu jatkuvatoimisella elohopea-analysaattorilla.

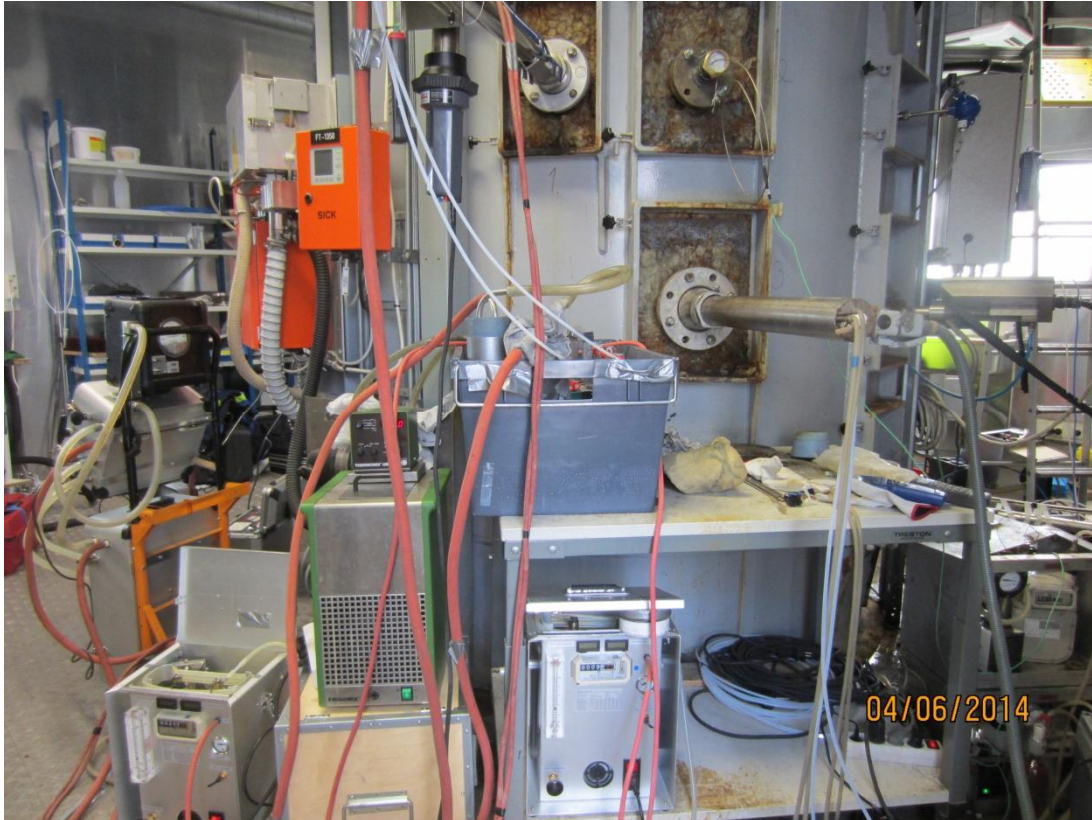
Laitoksen raja-arvot raskasmetalleille ovat:

- raskasmetallit (As,Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb ja V), 0,5 mg/m<sup>3</sup>(n)
- elohopea, kenttänolla maksimissaan 0,05 mg/m<sup>3</sup>(n)
- (Cd+Tl)-summa, kenttänolla maksimissaan 0,05 mg/m<sup>3</sup>(n)

Yllä olevat pitoisuudet on ilmoitettu kuivissa kaasuissa, 11 % happipitoisuuteen muunnettuna.

*Elohopea on myös raskasmetalli, mutta se eritellään tässä raportissa omaksi kokonaisuudekseen, sillä sille on oma mittausstandardi..*

Mittauspaikka on esitetty kuvassa 34. Mittaustasossa oli mittausyhteet neljälle laboratoriolle.



Kuva 34. Raskasmetallimittausten vertailumittauspaikka

## 4.2 Osallistujat

Raskasmetallien vertailumittaukset jaettiin kahdelle päivälle yhteiden lukumäärästä johtuen.

3.6.2014 mittauksiin osallistuivat seuraavat laboratoriot ja henkilöt:

- Envimetria Oy: Pasi Partanen, Emmi Koskela
- Pöyry Finland Oy: Janne Lipponen, Petri Tuovinen
- Ramboll Finland Oy: Mika Vauhkala, Janne Nuutinen
- VTT: Harri Mustikkamäki, Harri Puustinen, Tuula Kajolinna ja Tuula Pellikka

4.6.2014 mittauksiin osallistuivat seuraavat laboratorio ja henkilöt:

- AX-LVI Oy: Marko Liikanen, Perttu Kriikku
- Nablabs Oy: Ilkka Ristinen, Tommi Bimberg
- Outotec Oy: Joni Elers, Henri Huhtala, Juha Paturi, Jarmo Saarenmaa
- VTT: Harri Mustikkamäki, Harri Puustinen ja Tuula Kajolinna

Vertailumittauksiin osallistuneista laboratorioista Pöyry Finland Oy:llä on akkreditointi ko. menetelmiin.

## 4.3 Mittauksissa käytetyt näytteenottomenetelmät

### 4.3.1 Raskasmetallien näytteenottomenetelmä

Raskasmetallien määrittämisessä kaikilla laboratorioilla oli käytössä sama menetelmä SFS-EN 14385 "Stationary source emissions. Determination of the total emissions of As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl and V". Menetelmän mukaisena absorptioliuoksena käytetään liuosta, joka sisältää 3,3 % HNO<sub>3</sub> sekä 1,5 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### 4.3.2 Elohopean näytteenottomenetelmä

Elohopean määrittämismenetelmänä laboratoriot käyttivät menetelmää SFS-EN 13211 "Stationary source emissions. Manual method of determination of the concentration of total mercury".

Menetelmässä absorptioliuoksena voidaan käyttää kahta eri liuosseosta:

- 2 % KMnO<sub>4</sub>/10 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (liuos 1)
- 4 % K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/20 % HNO<sub>3</sub> (liuos 2)

Näissä vertailumittauksissa neljä laboratoriota käytti liuosta 1 ja kolme laboratoriota liuosta 2.

### 4.3.3 Näytteenottotapa

Raskasmetallien näytteenotto tulee tehdä isokineettisesti standardin SFS-EN13284-1 mukaisesti, jotta näytekaasun hiukkas- ja kaasufaasi saadaan edustavasti talteen.

Elohopean näytteenotto tehdään myös isokineettisesti. Ainoastaan silloin, jos Hg:n summapitoisuus (pisaroissa ja hiukkasissa olevan elohopean) on alle 1 µg/m<sup>3</sup>, voidaan standardin mukaan kaasumaisen elohopean keräys tehdä ei-isokineettisesti. Samoin, jos näytekaasussa ei ole pisaroita ja suurimman ja alhaisimman nopeuden suhde missä tahansa mittaustason pisteessä mitattuna on ≤ 1,2, voidaan tehdä ei-isokineettinen näytteenotto.

Näytteenotossa voidaan käyttää kahta eri tapaa:

- sivuvirtakeräystä
- päävirtakeräystä

Raportin liitteessä 4 on esitetty näiden näytteenottojen periaatekuvat.

Päävirtakeräyksessä kerätty näytekaasuvirta kulkee kokonaisuudessaan absorptiopullojen lävitse, kun taas sivuvirtakeräyksessä vain osa näytekaasuvirrasta kulkee ko. pullojen läpi.

Isokineettisen näytteenoton periaatteet on esitetty tarkemmin hiukkasmittausstandardissa SFS-EN13284-1. Siinä suositellaan sitä, että mittauksissa käytettäisiin sondin kärkiä, joiden halkaisija on yli 8 mm ja alle 6 mm:n sondin kärkiä tulee välttää. Syynä tähän on se, että mitä pienempi sondin kärki on, sitä suuremmaksi muodostuu sen pinta-alan määrittämisen epävarmuus.

Näissä mittauksissa kolme laboratoriota käytti näytteenotossa päävirtakeräystä ja sondin kärjen halkaisijat olivat kahdella laboratoriola 4 mm ja yhdellä 3,4 mm.

Neljä laboratoriota teki näytteenoton sivuvirtakeräyksen avulla ja heillä sondin kärjet olivat kooltaan 4 mm, 5 mm, 6 mm ja 6,1 mm.

Kahdella laboratoriola oli käytössään titaaniset näytteenottosondit, muut käyttivät lasisia sondeja.

#### 4.3.4 Kenttä- ja kemikaalinollat

Sekä raskasmetalli- että elohopeastandardeissa edellytetään ns. kenttänollan tekemistä vähintään kerran mittauskampanjan aikana. Kenttänollanäyte otetaan samalla tavalla kuin varsinainen näytekin, mutta siinä ei imetä näytekaasua linjan lävitse. Standardien mukaan kenttänollasta löytyvä pitoisuus saa olla korkeintaan 10 % komponentille asetetusta raja-arvopitoisuudesta eli näissä mittauksissa ko. arvot saavat olla seuraavat:

- raskasmetallit (As, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb ja V), kenttänolla maksimissaan 0,05 mg/m<sup>3</sup>
- elohopea, kenttänolla maksimissaan 0,005 mg/m<sup>3</sup>
- (Cd+Tl) - summa, kenttänolla maksimissaan 0,005 mg/m<sup>3</sup>

Lisäksi standardissa kerrotaan, että mikäli mitatut pitoisuudet ovat alle kenttänollapitoisuuksien, pitää tulokseksi raportoida ≤ kenttänolla.

*Huom! Kenttänollapitoisuuksia ei saa vähennetä mitatuista pitoisuuksista! Sen sijaan, mikäli on määritetty myös ns. kemikaalinollat (eli absorptioluosten ja suodattimien taustapitoisuudet) voidaan nämä arvot niin halutessa vähentää mitatusta tuloksesta. Mittauksissa on huomioitava, että muun muassa suodattimista voi löytyä merkittäviä pitoisuuksia tutkittavaa komponenttia, joten kemikaalinollat tulee aina määrittää.*

#### 4.3.5 Absorptiotehokkuuden määrittäminen

Standardin EN 14385 mukaan raskasmetallilinjan viimeisessä absorptiopullossa pitoisuus saa olla maksimissaan 10 % savukaasunäytteen kokonaispitoisuudesta eli erotustehokkuuden laskentaan otetaan mukaan myös suodattimen sisältämät pitoisuudet (tämä pätee EN 14385-mukaiselle raskasmetallimittaukselle). Elohopean määrittämisessä (EN13211) absorptiotehokkuus puolestaan määritetään vain absorptiopulloista määritettyjen pitoisuuksien avulla. Elohopeanäytteenottolinjan toisessa absorptiopullossa saa olla korkeintaan 5 % absorptiopullojen kokonaispitoisuudesta tai korkeintaan 2 µg/m<sup>3</sup>, näistä tarkasteluun valitaan suurempi arvo. Tarkastelun avulla pyritään varmistamaan se, että komponenttien absorptio liuoksiin on ollut tehokasta eikä komponentteja ole mennyt linjan ”läpi”.

Raskasmetallistandardin EN 14385 ohjeet absorptiotehokkuuden määrittämisen eivät ole selkeitä. Standardin EN 14385 liitteessä D esitettyjen validointitestien absorptiotehokkuudet on laskettu pelkästään absorptiopulloista mitatuista pitoisuuksista, kun taas saman standardin liitteessä C on esitetty ohje laskea absorptiotehokkuudet siten, että mukaan otetaan myös hiukkasfaasiin jääneet pitoisuudet (kaava s.32, EN 14385). Ko. laskukaava on kuitenkin vain opastava (informative), eikä velvoittava (normative), eli siis myös muita tapoja voidaan käyttää.

#### 4.3.6 Kemiaalliset analyysit

Näytteitä analysoitiin seuraavissa analyysilaboratorioissa:

- Eurofins, akkreditointi sekä suodatin- että absorptioluosten analysointiin (savukaasujen raskasmetallit), akkreditointitunnus ISO/IEC 17025 SWEDAC 1125
- Labtium, akkreditointi absorptioluosten analysointiin (savukaasujen kuplitusliuokset), suodatinnäytteistä tehtävä määritykset ei akkreditoitu, akkreditointitunnus T025
- Novalab, akkreditointi absorptioluosten analysointiin (talousvesi ja luonnonvesinäytteet), suodatinnäytteistä tehtävä määritykset ei akkreditoitu, akkreditointitunnus T071. Huom! Analyyseissä ei ole mukana talliumia (Tl)

- Ramboll Analytics, akkreditointi absorptioliuosten analysointiin (ympäristönäytteet), suodatinnäytteistä tehtävä määrittäminen ei akkreditoitu, akkreditointitunnus T039

Raskasmetallit analysoitiin yllä olevissa laboratorioissa ICP-MS-tekniikalla ja elohopea puolestaan AFS-tekniikalla.

Laboratorioiden ilmoittamat määrittämissrajat (limit of quantification, LOQ) analyysille on esitetty taulukossa 32.

*Taulukko 32. Analyysilaboratorioiden ilmoittamat määrittämissrajat raskasmetallinäytteiden analyysille (µg/l)*

Alkuaine	Määrittämissraja	Labtium	Eurofins	Novalab	Ramboll
Hg	µg/l	0,01	0,02	0,1	0,01
As	µg/l	0,05	0,10	0,2	1
Cd	µg/l	0,02	0,02	0,1	0,1
Co	µg/l	0,02	0,02	0,1	0,5
Cr	µg/l	0,2	0,2	0,1	1
Cu	µg/l	0,1	0,2	0,5	1
Mn	µg/l	0,02	0,1	0,3	1
Ni	µg/l	0,05	0,4	0,2	1
Pb	µg/l	0,05	0,04	0,1	0,5
Sb	µg/l	0,02	0,4	0,1	0,5
Tl	µg/l	0,01	0,02	-	1
V	µg/l	0,05	0,1	0,1	1

Analyysilaboratoriot ilmoittivat myös määrittämissrajansa µg/näyte tai µg/suodatin. Nämä määrittämissrajat poikkesivat toisistaan huomattavasti. Kyseisten määrittämissrajojen määrittämistavat vaihtelevat laboratoriosta toiseen, eivätkä ne näin ollen ole vertailukelpoisia, minkä vuoksi niitä ei esitetä tässä raportissa.

Jatkossa näiden määrittämissrajojen määrittämisstapojen tulisi olla yhtenäistetty, jotta päästömittauslaboratoriot voisivat verrata laboratorioiden määrittämissrajoja (LOQ, limit of quantification) keskenään.

## 4.4 Tulokset

### 4.4.1 Raskasmetallien vertailumittaukset 3.6.2014

Ensimmäinen mittauskampanja tehtiin 3.6.2014 klo 11:25 – 16:00. Mittausjakson pituus oli tällöin 4 h 35 min.

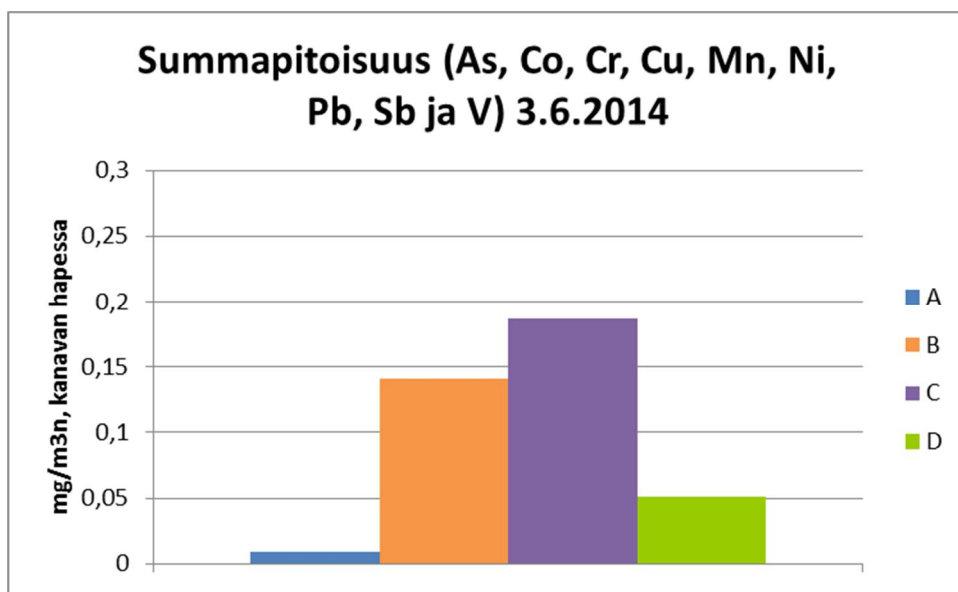
Prosessin tila vaihteli mittauspäivien aikana. 3.6.2014 kosteuspuiteosuudet olivat 16- 17 % ja savukaasun lämpötila noin 58 °C, kun taas 4.6.2014 savukaasun lämpötila oli noin 66 °C ja kosteuspuiteosuus noin 24- 25 %.

Laboratorioiden tulosten ilmoittamistavat silloin, kun käsitellään alle määrittämissrajan (limit of quantification) olevia tuloksia, eroavat toisistaan merkittävästi. Näissä kuvissa tulokset on laskettu vertailun helpottamiseksi kaikkien tulosten osalta samalla tavalla siten, että alle määrittämissrajan olevat tulokset on laskettu summiin mukaan määrittämissrajapitoisuutena.

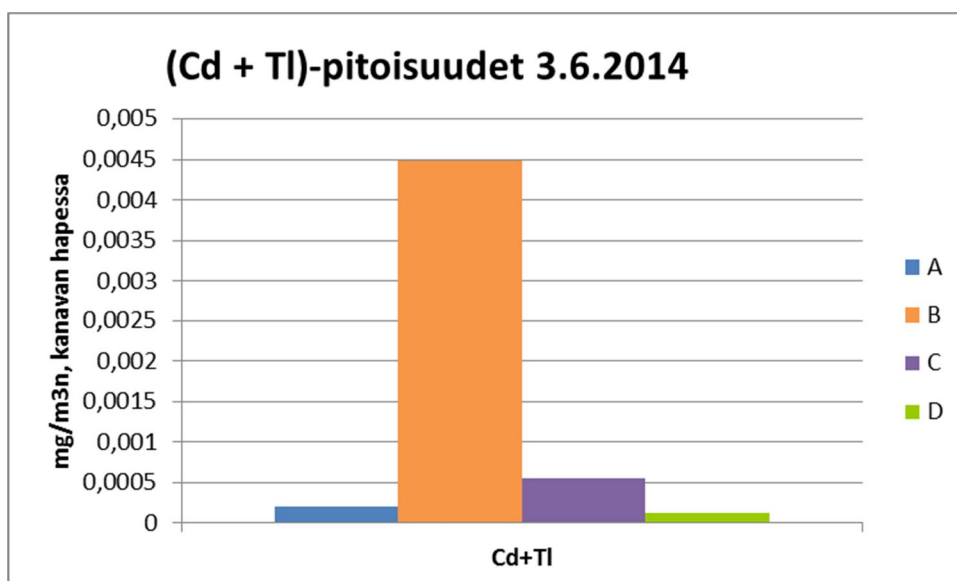
Laboratorioiden ilmoittamat näytteenoton isokineettisytydet olivat:

- Laboratorio A           0,89
- Laboratorio B           ei ilmoitettu
- Laboratorio C           0,76
- Laboratorio D           1,03

Tulokset on esitetty kuvissa 35 - 37. Kaikki kuvien 35 - 37 tulokset on ilmoitettu prosessissa vallitsevassa hapessa, sillä jätteenpolttoasetuksen mukaan happimuunnosta ei tehdä, mikäli prosessin happipitoisuus on alle 11 % O<sub>2</sub>.



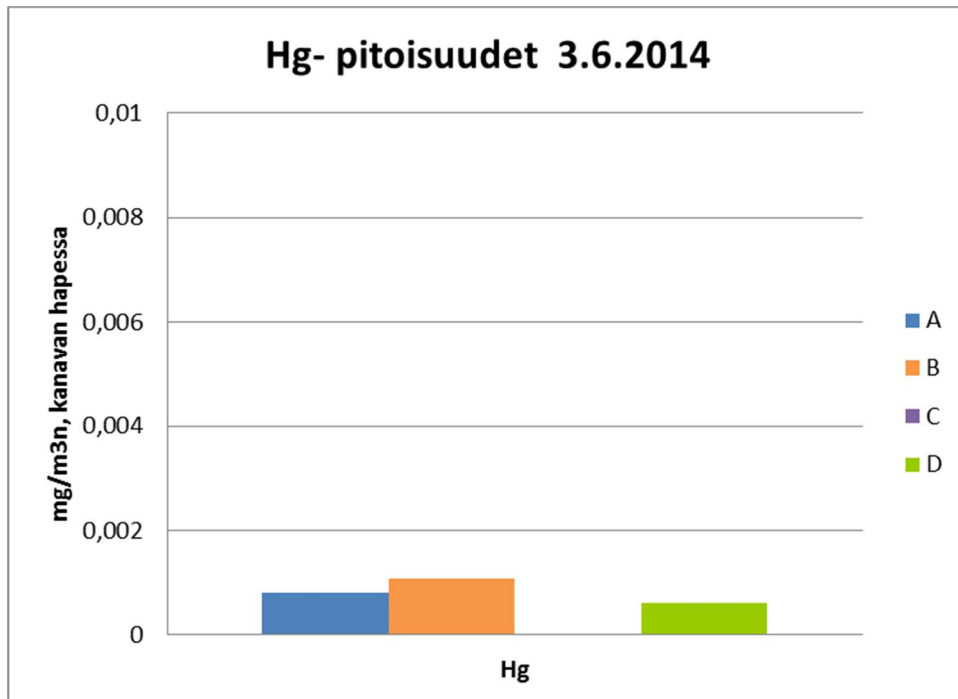
Kuva 35. Raskasmetallien (As,Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb ja V) summapitoisuus, mg/m<sup>3</sup>(n), NTP, kuiva kaasu, jätteenpolttolaitos, 3.6.2014



Kuva 36. (Cd + Tl) - summapitoisuus, mg/m<sup>3</sup>(n), NTP, kuiva kaasu, jätteenpolttolaitos, 3.6.2014. HUOM! Laboratorio B:llä analyysissä mukana vain Cd.



Kuvasta 36 on huomattava, että laboratorio B ilmoitti analyysitulokset vain Cd:lle, sillä analyysissä tapahtuneen virheen vuoksi talliumia (Tl) ei määritetty lainkaan.



Kuva 37. Hg-pitoisuus, mg/m<sup>3</sup>(n), NTP, kuiva kaasu, jätteenpolttolaitos, 3.6.2014

Laitoksen jatkuvatoiminen elohopea-analysaattori antoi tuloksena samalta näytteenottoajalta 0,01 mg/m<sup>3</sup>(n).

#### 4.4.2 Raskasmetallien vertailumittaukset 4.6.2014

Toinen mittauskampanja tehtiin 4.6.2014 klo 10:47 – 15:21. Mittausjakson pituus oli tällöin 4 h 34 min. Prosessin vaihtelevasta tilasta johtuen mittaukset keskeytettiin noin 1 h suunniteltua aiemmin.

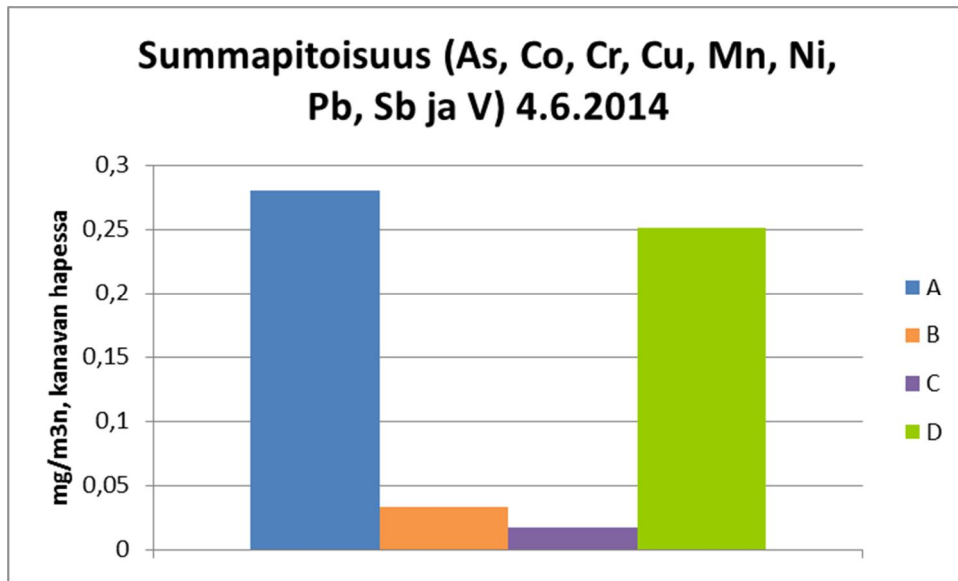
*Laboratorioiden tulosten ilmoittamistavat silloin, kun käsitellään alle määrittämissä (limit of quantification) olevia tuloksia, eroavat toisistaan merkittävästi. Tämän lisäksi päästömittauslaboratorioiden ilmoittamat määrittämissä (µg/m<sup>3</sup>) erosivat toisistaan huomattavasti!*

*Näissä kuvissa tulokset on laskettu vertailun helpottamiseksi kaikkien tulosten osalta samalla tavalla siten, että alle määrittämissä olevat tulokset on laskettu summiin mukaan määrittämissäpitoisuutena.*

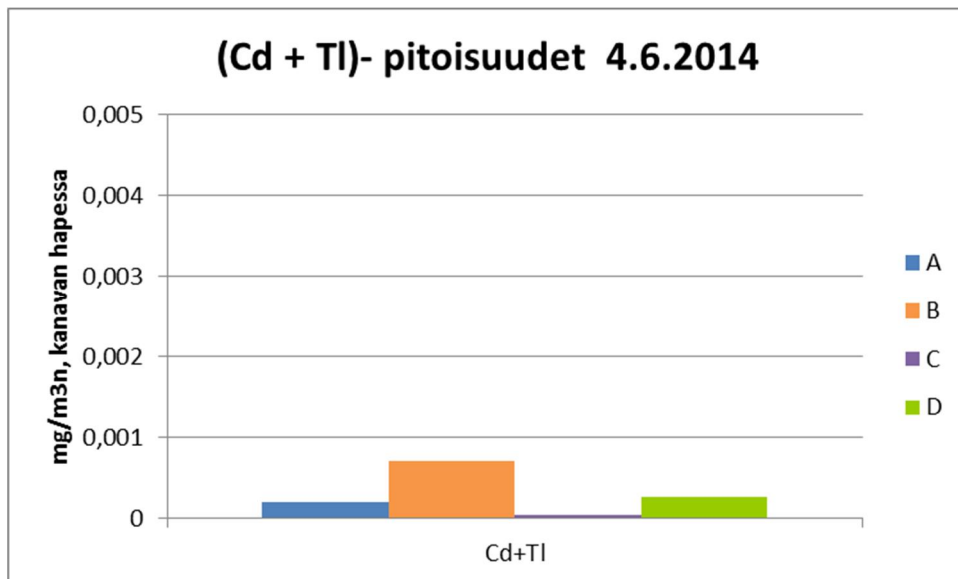
Laboratorioiden ilmoittamat näytteenoton isokineettisyydet olivat:

- Laboratorio A           0,94
- Laboratorio B        ali-isokineettinen, ei ilmoitettu lukuarvoa
- Laboratorio C        1,13
- Laboratorio D        1,04

Tulokset on esitetty kuvissa 38- 40. Kaikki kuvien 38 - 40 tulokset on ilmoitettu prosessissa vallitsevassa hapessa, sillä jätteenpolttoasetuksen mukaan happimuunnosta ei tehdä, mikäli prosessin happipitoisuus on alle 11 % O<sub>2</sub>.

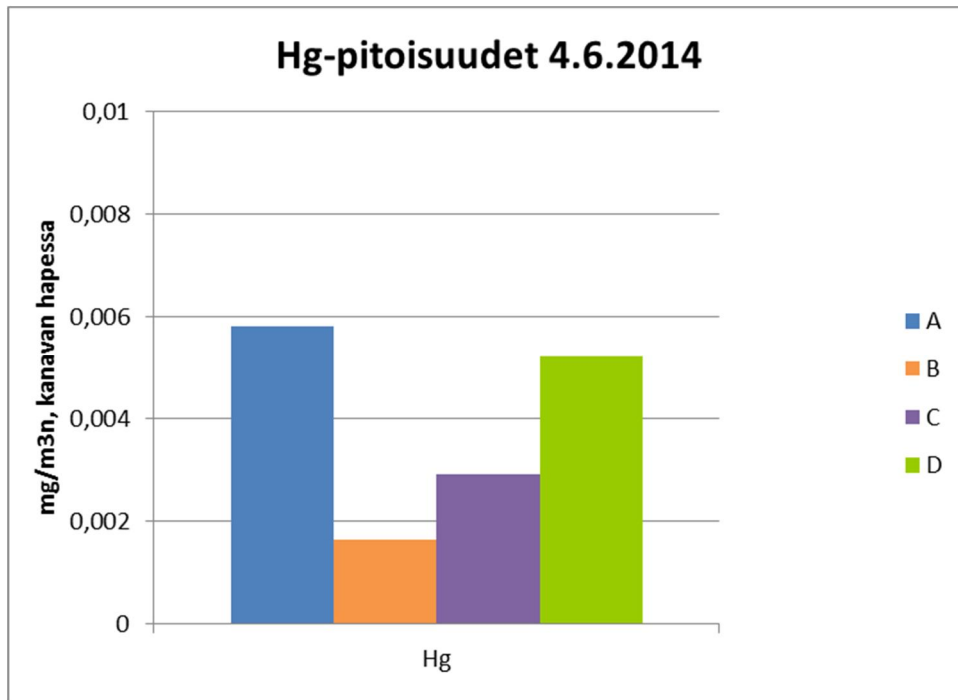


Kuva 38. Raskasmetallien (As,Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb ja V) summapitoisuus, mg/m<sup>3</sup>(n), NTP, kuiva kaasu, jätteenpolttolaitos 4.6.2014



Kuva 39. (Cd + Tl) - summapitoisuus, mg/m<sup>3</sup>(n), NTP, kuiva kaasu, jätteenpolttolaitos, 4.6.2014





Kuva 40. Hg-pitoisuus, mg/m<sup>3</sup>(n), NTP, kuiva kaasu, jätteenpolttolaitos 4.6.2014

Laitoksen jatkuvatoiminen elohopea-analysaattori antoi tuloksena samalta näytteenottoajalta 0,002 mg/m<sup>3</sup>(n).

#### 4.4.3 Kenttänoilien tulokset

Näissä mittauksissa kenttänoilat tehtiin molempina päivinä ennen varsinaista mittauskampanjaa.

Laboratoriot ilmoittivat vaihtelevalla tavalla kenttänoillia:

- yksi laboratorio ei tehnyt kenttänoillakoetta lainkaan
- yksi laboratorio ilmoitti ottaneensa kenttänoilat ja että ne olivat poikkeuksellisen suuret (Cu:n Pb:n ja Zn:n osalta), lukuarvoja ei kuitenkaan raportissa ollut esitetty
- neljä (4) laboratoriota oli laskenut kenttänoilat standardin ohjeen mukaisesti käyttäen imettynä näytetilavuutena sitä tilavuutta, joka otettiin varsinaisessa näytteenotossa
- yksi laboratorio ilmoitti kenttänoillatuloksensa vain muodossa µg/näyte

#### 4.5 Ilmoitetut mittausepävarmuudet

Raskasmetallimittausten mittausepävarmuuksien ilmoittamistapa vaihteli laboratorioista toiseen runsaasti.

Epävarmuuksia ilmoitettiin mm. seuraavasti:

- raskasmetallipitoisuudelle sekä raskasmetallipäästölle
- kaasumaisten metallien päästölle
- sekä kaasu- että hiukkasfaasista erikseen kullekin komponentille, ja epävarmuus kunkin raskasmetallikomponentin kaasu- ja hiukkasfaasin summapitoisuudelle
- epävarmuuksia ei oltu laskettu lainkaan
- ilmoitettu "liukuma", missä epävarmuudet ovat (30-65 %), mutta ei tarkempaa erittelyä
- kaikki laboratoriot eivät ilmoittaneet, millä luottamustasolla ko. epävarmuudet on ilmoitettu

#### 4.6 Havainnot raskasmetallien vertailumittauksista

Mitatut raskasmetallipitoisuudet olivat kaikilla laboratorioilla alle jätteenpolttolaitokselle asetettujen päästöraja-arvojen, mutta pitoisuuksissa oli suuria vaihteluita eri laboratorioiden kesken. Raskasmetallien summapitoisuudet erosivat toisistaan siten, että ilmoitettujen pienempien ja suurimpien pitoisuuksien välinen ero oli lähes 20-kertainen. Kadmium-tallium-summapitoisuuksissa sekä elohopeapitoisuuksissa ero oli suurimmillaan noin 40-kertainen.

Tämän vertailumittauksen perusteella ei voida sanoa yksiselitteistä syytä siihen, mistä nämä erot ovat syntyneet. Seuraavissa kappaleissa on kuvattu tekijöitä, jotka ovat omalta osaltaan vaikuttaneet syntyneisiin eroihin.

Kaikki laboratoriot ilmoittivat käyttäneensä samoja EN- standardimenetelmiä raskasmetallien ja elohopean mittauksessa. Mittauksissa kuitenkin havaittiin, että osa laboratorioista seurasi standardeja yksityiskohtaisesti, kun taas jotkut laboratoriot sovelsivat standardin periaatteita väljästi.

Isokineettinen näytteenotto ei suuremmalla osalla raskasmetallien vertailumittauksiin osallistuneilla laboratorioilla toteutunut. Syynä tähän oli mm. se, että valittujen näytteenottopumppujen tehot eivät riittäneet isokineettisen näytteenoton saamiseksi.

Laboratorioiden tulosten ilmoittamistavat silloin, kun käsitellään alle määritysrajan (limit of quantification) olevia tuloksia, eroavat toisistaan merkittävästi. Lähdestandardeissa ei ole esitetty ohjetta siihen, miten tuloksia tulisi käsitellä. Raporteissa esiintyi kolmea eri tapaa sille, miten alle määritysrajan olevia pitoisuuksia on käsitelty summapitoisuuksia laskettaessa. Esimerkkinä seuraava:

- mitattu hiukkasfaasista komponenttia  $X < 0,1 \text{ mg/m}^3(n)$  (alle määritysrajan oleva tulos) ja kaasufaasista puolestaan  $X:n$  pitoisuus on  $1 \text{ mg/m}^3(n)$  (yli määritysrajan oleva tulos)
  - ⇒ a) tulokseksi laskettu  $< 0,1 \text{ mg/m}^3(n) + 1 \text{ mg/m}^3(n) = 1,1 \text{ mg/m}^3(n)$
  - ⇒ b) tulokseksi laskettu  $< 0,1 \text{ mg/m}^3(n) + 1 \text{ mg/m}^3(n) = 1,0 \text{ mg/m}^3(n)$
  - ⇒ c) tulokseksi laskettu  $< 0,1 \text{ mg/m}^3(n) + 1 \text{ mg/m}^3(n) = < 1,1 \text{ mg/m}^3(n)$

Näistä edellä esitetyistä tavoista kohdan c mukainen laskutapa on virheellinen tapa ilmoittaa tuloksia, sillä kun komponenttia on analysoitu toisessa faasissa yli määritysrajan oleva pitoisuus, on tulos vähintään sen suuruinen.

Päästömittausraporttien ilmoittamat määrittärajat ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) erosivat toisistaan huomattavasti! Määrittärajissa oli joidenkin komponenttien kohdalla jopa 15-kertaiset erot, erityisesti hiukkasfaasin määrittärajissa. Syynä eroihin ovat muun muassa näytteenoton imutilavuusien erot, käytettyjen absorptioliuosten tilavuudet sekä analyysilaboratorioiden määrittärajat.

Standardeissa ei esitetä selkeitä ohjeita, miten tuloksia tulisi käsitellä. Alla esitetään suositus raskasmetallitulosten ilmoittamisesta:

- alle määrittärajan olevia pitoisuuksia ei lasketa loppusummaan mukaan
- määrittäraja saa olla korkeintaan 10 % päästöraja-arvosta (Hg) ja
- määrittärajojen yhteenlaskettu summa saa olla korkeintaan 10 % mitatun prosessin päästöraja-arvosta (tämä koskee siis (Cd+Tl)- ja raskasmetallilaskentaa)
- jos määrittäraja/määrittärajojen summa on yli 10 % päästöraja-arvosta, lasketaan ko. määrittärajat mukaan yhteissummaan
- jos kaikki summaan yhteenlaskettavat pitoisuudet ovat alle määrittärajan (kuten alla olevassa esimerkissä Cd- ja Tl-pitoisuudet ovat), näissä tapauksissa tulokseksi kirjataan korkein määrittärajoista ja se varustetaan <-merkillä

Alla oleva taulukko on *kuvitteellinen esimerkki* (pitoisuudet tai määrittärajat ovat täysin kuvitteellisia) mitatuista raskasmetallipitoisuuksista ja suositus siitä, miten tuloksia tulisi käsitellä jatkossa.

*Taulukko 33. Esimerkki raskasmetallipitoisuuksien laskentasuosituksesta (huom! Pitoisuudet ja jakaumat eri faasien kesken ovat täysin kuvitteellisia, eivät mitattuja tuloksia)*

Komponentti	Kaasufaasi $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Hiukkasfaasi $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Yhteensä $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Yhteensä $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Hg	0,4	0,2	0,6	
Cd	< 0,01	< 0,04	< 0,04	
Tl	< 0,01	< 0,06	< 0,06	
			(Cd+Tl)-summa	< 0,06
As	< 0,05	< 0,5	< 0,5	
Co	0,5	< 0,2	0,5	
Cu	0,4	< 0,5	0,4	
Cr	0,7	< 0,5	0,7	
Mn	0,4	< 1	0,4	
Ni	2,1	0,9	3	
Pb	< 0,5	1,5	1,5	
Sb	< 0,1	0,4	0,4	
V	< 0,1	< 0,4	< 0,4	
			Raskasmetallien summapitoisuus	6,9 <sup>1)</sup>

1) summapitoisuus, vain määrittärajan ylittäneet pitoisuudet mukana

Yllä olevan taulukon lisäksi päästömittausraportin pitää raportoida kaikille komponenteille määrittärajat ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) ja verrata niitä /niiden summaa mitatulle prosessille annettuun päästöraja-arvoon ja todeta raportissaan, että määrittäraja/määrittärajojen summa on < 10 % päästöraja-arvosta.

Absorptiotehokkuuden laskeminen ei ole välttämättä aina yksinkertaista/yksiselitteistä. Raskasmetallistandardin EN 14385 ohjeet absorptiotehokkuuden määrittämisen eivät ole selkeitä. Standardin EN 14385 mukaan raskasmetallilinjan viimeisessä absorptiopullossa pitoisuus saa olla maksimissaan 10 % savukaasunäytteen kokonaispitoisuudesta eli erotustehokkuuden laskentaan otetaan mukaan myös suodattimen sisältämät pitoisuudet (tämä pätee EN 14385-mukaiselle raskasmetallimittaukselle). Elohopean määrittämisessä näytteenottolinjan toisessa absorptiopullossa saa puolestaan olla korkeintaan 5 % absorptiopullossa kokonaispitoisuudesta. Jos mittaustulokset ovat lähellä analyysin määrittämissä rajoja, voidaan tulokseksi saada epärelevanttejä arvoja. Näissä vertailumittauksissa absorptiotehokkuudet vaihtelivat komponentista riippuen välillä 70 – 100 %. Suurin osa laboratorioista oli laskenut absorptiotehokkuudet vain absorptiopullossa pitoisuuksista, muutama oli käyttänyt standardissa esitettyä kaavaa, jossa huomioidaan myös hiukkasiin jääneet pitoisuudet.

Useat laboratoriot totesivat raporteissaan, että kenttänoilien pitoisuudet olivat yllättävän suuria verrattuna sallittuihin kenttänoilipitoisuuksiin päästöraja-arvopitoisuuksista. Syitä näihin korkeisiin pitoisuuksiin ei ole selvinnyt. Ainakin näytelinjojen puhtauteen tulee kiinnittää huomiota.

Kenttänoiliin liittyen:

- kaikista raporteista ei käynyt ilmi, miten kenttänoilinäytteestä mitatut pitoisuudet on laskettu pitoisuudeksi ( $\mu\text{g}/\text{m}^3(\text{n})$ )
- kenttänoilia ei ollut verrattu standardissa esitettyihin kriteereihin
- jotkut kenttänoilat oli ilmoitettu vain  $\mu\text{g}/\text{näyte}$ , jolloin vertailua raja-arvoihin ei voida tehdä

Kaikista raporteista ei käynyt ilmi, mitä noilinäytteillä tarkoitettiin; oliko kyse kenttänoilista vai kemikaalinoilista. Jotkut laboratoriot olivat ilmoittaneet raportissaan vähentäneensä kenttänoilipitoisuudet mitatuista pitoisuuksista, tämä ei ole standardien mukaan sallittua.

Laboratorioille oli ilmoitettu etukäteen siitä, että he voivat tehdä näytteenotossa käyttämänsä absorptio-liuokset jätteenpolttolaitoksen laboratoriossa. Osa teki ne siellä ennen mittausten alkua, sen sijaan osa oli tehnyt liuokset jo valmiiksi. Raskasmetallien absorptio-liuos tulisi standardin mukaan tehdä paikan päällä, sillä vetyperoksidi hajoaa ajan myötä. Elohopean absorptio-liuoksen standardin mukainen säilyvyys on maksimissaan yksi (1) vko.

Mittaustulosten epävarmuuksien ilmoittamistavat tulee yhtenäistää, nyt ne eivät ole vertailukelpoisia.

Raporteissa oli joitakin puutteellisuuksia, kuten:

1. Yksi laboratorio oli todennut virheellisesti, että ali-isokineettinen näytteenotto antaa tulokseksi liian pienen hiukkaspitoisuuden ja yli-isokineettinen vastaavasti liian suuren. *Tilanne on päinvastainen; ali-isokineettinen näytteenotto antaa tulokseksi liian suuren hiukkaspitoisuuden ja yli-isokineettinen vastaavasti liian pienen.*
2. Yksi laboratorio mainitsi, että mittausten epävarmuuslaskelmat oli tehty julkaisun "ISO Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM), 1995" mukaan laaditulla laskentaohjelmalla. Kyseistä opasta on päivitetty vuonna 2008 (ISO/IEC Guide 98-3:2008 Uncertainty of measurement -- Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)). Mitään varsinaista virhettä tästä ei laskelmiin ole aiheutunut, mutta viite on syytä päivittää ajan tasalle.
3. Yhden laboratorion epävarmuuslaskelmien viitteenä oli Finas S12/1992-dokumentti, joka on poistettu käytöstä ennen vuotta 1998

4. Raporttien sisältö vaihteli; joissakin oli ilmoitettu esimerkiksi ilman tarkempia lukuarvoja, että kenttänoilien pitoisuudet olivat suuria, mutta ei ollut ilmoitettu tarkempaa tietoa. Joissakin raporteissa puolestaan oli kerrottu yksityiskohtaisesti mittauksista sekä jo niihin valmistautumisesta.

## 5. Vertailumittausten tulosten yhteenveto

---

Teknologian tutkimuskeskus VTT järjesti suomalaisille päästömittaustalaboratorioille savukaasujen kansalliset vertailumittaukset vuonna 2014. Mittaukset tehtiin kahdessa osassa. Ensimmäisessä osassa tehtiin vertailumittaukset kaasumaisille komponenteille sekä hiukkasille mittaamalla öljykattilan savukaasuja toukokuussa 2014. Toisessa osassa laboratoriot mittasivat jätteenpolttolaitoksen raskasmetallipitoisuuksia kesäkuussa 2014. Näiden vertailujen lisäksi järjestettiin myös QAL2/AST-laskentojen tarkastelulaskennat.

Hankkeen rahoittivat ympäristöministeriö ja VTT. Hankkeen johtoryhmään kuuluivat näiden lisäksi myös Energiateollisuus ry, Metsäteollisuus ry, Teknologiateollisuus ry sekä edustajat Stora Ensolta, Ruukista ja Helsingin Energiasta.

Vertailumittauksiin osallistuneet päästömittaustalaboratoriot olivat Envimetria Oy, Insinööritoimisto AX-LVI Oy, Kontram Oy, Kymenlaakson ammattikorkeakoulu KyAMK, Nab Labs Oy, Outotec Oy, Pöyry Finland Oy, Ramboll Finland Oy, UPM Kymmene Oyj ja Wärtsilä Finland Oy. Osa laboratorioista osallistui kaikkiin vertailumittaustalaboratoriot, osa vain yhteen osaan.

Tarkasteltaessa kaasumaisten komponenttien vertailumittauksissa saatuja tuloksia ja verrattaessa niitä vuoden 2010 vertailumittausten tuloksiin voidaan todeta, että näissä tuloksissa oli vähemmän vaihtelua kuin vuoden 2010 tuloksissa. Kaasumaisten komponenttien mittaamisessa on siis tapahtunut selvää kehitystä.

Sen sijaan hiukkasmittaus- ja virtausnopeustuloksissa oli enemmän vaihtelua mittaajien kesken kuin aiemmassa vuoden 2010 vertailumittauksessa.

QAL2- ja AST- tarkastelulaskentoihin ilmoitettiin kuusi (6) laboratoriota, joista viisi (5) laboratoriota lähetti VTT:lle laskentojen tulokset. Kaikki osallistuneet laboratoriot olivat käyttäneet tulosten ilmoittamisessa VTT:n laatimia QAL2/AST-raportointipohjia. Osa oli ilmoittanut tulokset vain niitä käyttäen, osa oli lisännyt myös omat, yksityiskohtaisemmat laskentapohjat mukaan raporteihin. Yksi laboratorio oli tehnyt omaehtoisesti myös apusuureiden laadun tarkastelut, mikä todetaan positiivisena havaintona.

Kun näitä tuloksia verrataan vuoden 2010 QAL2/AST-laskentoihin, voidaan todeta, että EN14181-standardin soveltamisessa ei ole tapahtunut parannusta. Vuonna 2010 laskentojen tarkasteluun osallistui kuusi (6) laboratoriota ja täysin oikein näistä laboratorioista QAL2-tulokset laski 61 % laboratorioista. Tämän vuoden tarkasteluissa 54 % laboratorioista teki QAL2-tarkastelut täysin oikein. Vuonna 2010 kaikki laboratoriot laskivat AST-tarkastelut oikein, nyt 67 %:a laboratorioista teki laskennat oikein.

Raskasmetallien vertailumittaukset järjestettiin projektissa ensimmäistä kertaa kansallisella tasolla. Mitatut raskasmetallipitoisuudet olivat kaikilla laboratorioilla alle kyseiselle laitokselle asetettujen päästöraja-arvojen, mutta pitoisuuksissa oli suuria vaihteluita eri laboratorioiden kesken. Raskasmetallien summapiitoisuudet erosivat toisistaan siten, että ilmoitettujen pienempien ja suurimpien pitoisuuksien välinen ero oli lähes 20-kertainen. Kadmium-tallium-summapiitoisuuksissa sekä elohopeapiitoisuuksissa ero oli suurimmillaan noin 40-kertainen.

Yhtä yksittäistä syytä näihin raskasmetallitulosten eroihin ei voida antaa. Mittaajat käyttivät kaikki samoihin eurooppalaisiin standardeihin perustuvia menetelmiä, mutta niiden soveltamisessa oli suuria eroja, kuten esimerkiksi:

- isokineettisyyden hallinta
- näytteenottolämpötilojen hallinta
- näytteenottolinjaston rakenne
- kerätyt näytemäärät (m<sup>3</sup>)
- kenttänoilien määrittäminen
- analyysimenetelmän määrittäminen

Tulevaisuudessa päästöraja-arvot tulevat pienentymään muun muassa uusien BAT-päätelmien myötä ja teollisuudelle tulee lisää eri komponenttien mittaavaatimuksia. Esimerkiksi suurille voimalaitoksille on esitetty, että elohopeapitoisuudet tulisi määrittää neljä kertaa vuodessa ja mitattujen elohopeapitoisuuksien keskiarvon tulisi olla välillä 1-10 µg/m<sup>3</sup>(n) (olemassa oleva laitos, < 300 MW).

Tiukentuvat päästörajat asettavat mittaajalle lisää vaatimuksia. Mittaajien pitää käyttää ammattitaidolla asianmukaisia mittaussuunnitelmia, jotka pohjautuvat voimassaoleviin standardeihin. Mikäli mittauksissa tarvitaan kemiallisia analyysejä, täytyy analyysilaboratorion olla pätevä kyseisten komponenttien määrittämiseen savukaasumatriisista ja määrittämissuunnitelmien tulee olla riittävän alhaiset.

Nämä vertailumittaukset osoittivat sen, että vertailumittauksille on edelleen tarvetta erityisesti hiukkasten ja raskasmetallien osalta sekä QAL2/AST-laskentojen tarkistamiselle. Myös muille savukaasukomponenteille tulee lisääntyviä mittaavaatimuksia (HCl, HF, dioksiini/furaanit...), mikä edellyttää vertailumittauksia jatkossa myös näille komponenteille.

Toiminnanharjoittajalla ja viranomaisella tulee olla täysi varmuus siitä, että mittaustulokset on määritetty luotettavasti. Toiminnanharjoittajien ja viranomaisten tulee edellyttää mittauslaitteiden laatua, jotta he voivat tehdä tulosten perusteella oikeita johtopäätöksiä.

Tämän raportin havainnot osoittavat edelleen selkeästi sen, että päästömittausten laadunvarmistuksessa on vertailumittauksilla tärkeä rooli, minkä vuoksi kansallisia vertailumittauksia tulee Suomessa järjestää säännöllisin väliajoin. Näin voidaan varmistua päästömittaajien tasosta ja kohentaa tarvittavat parannustoimet jo hyvissä ajoin oikeisiin kohteisiin, jotta virheellisiltä tuloksilta ja tulkinnoilta vältyttäisiin.

## 6. Lähdeviitteet

---

EN ISO/IEC 17043:2010. Conformity assessment - General requirements for proficiency testing.

Pellikka, T., Puustinen, H., Kiinteästi asennettujen mittalaitteiden laadunvarmistusstandardi, Quality Assurance of Automated Measuring Systems, QA of AMS (SFS-EN 14181) ja sen kansallinen tulkinta/Yhteinen menettelytapa. VTT Tutkimusraportti VTT-R-10958-07. 36 s. Espoo 2008. [www.vtt.fi](http://www.vtt.fi).

SFS-EN 13284-1. Kiinteät päästölähteet. Pienten hiukkauspitoisuuksien määrittäminen. Osa 1: Manuaalinen gravimetrisen menetelmä. 2002.

SFS-EN 14181. Stationary source emissions. Quality assurance of automated measuring systems. 2004.

SFS-EN 14789. Stationary source emissions. Determination of volume concentration of oxygen (O<sub>2</sub>). Reference method. Paramagnetism. 2005.

SFS-EN 14790. Stationary source emissions. Determination of the water vapour in ducts. 2005.

SFS-EN 14791. Stationary source emissions. Determination of mass concentration of sulphur dioxide. 2005.

SFS-EN 14792. Stationary source emissions. Determination of mass concentration of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>). Reference method: Chemiluminescence. 2005.

SFS-EN 15058. Stationary source emissions. Determination of the mass concentration of carbon monoxide (CO). Reference method: Non-dispersive infrared spectrometry. 2006.

SFS-EN ISO 16911-1 Stationary source emissions. Manual and automatic determination of velocity and volumetric flow rate in ducts — Part 1: Manual reference method (ISO16911-1). 2013

Valtioneuvoston asetus 750/2013 polttoaineteholtaan alle 50 megawatin energiantuotantoyksiköiden ympäristönsuojeluvaatimuksista

Vertailumittauksiin 20.5.2014 osallistuneiden laboratorioiden käyttämät menetelmät, akkreditoidut alueet, akkreditoidut testausmenetelmät ja mittauksissa käytetyt kalibroitikaasut.

Envimetria	Laite	Periaate	Akkreditoitu alue	Testausmenetelmä	Kalibroitikaasu
NO <sub>x</sub>	Horiba PGA-250	Kemiluminesenssi	1-2000 ppm	SFS-EN 14792:2005	230 ppm
O <sub>2</sub>	Horiba PGA-250	paramagneettinen	0,5-21 til-%	SFS-EN 14789	4,94 til-%
CO <sub>2</sub>			0,5-35 til-%	SFS 3869, SFS 5624	
CO	Horiba PGA-250	NDIR	1-5000 ppm	ISO 12039	181 ppm
SO <sub>2</sub>	Horiba PGA-250	NDIR	1-600 ppm	SFS-EN 14791	88,9 ppm
H <sub>2</sub> O		kondensointi	0,1 til-% - kylläinen kaasu	SFS 5624	
hiukkaset	Sick Gravimat SHC 502	gravimetrinen	1-2000 mg/m <sup>3</sup>	SFS-EN 13284-1	
lämpötila	Sick Gravimat SHC 502	K-termoelementti			
paine	Mikromanometri				
virtausnopeus		S-pitot	3-30 m/s	ISO 9096 ja SFS 5624	

Insinööri toimisto AX-LVI	Laite	Periaate	Akkreditoitu alue	Testausmenetelmä	Kalibroitikaasu
NO <sub>x</sub>	Horiba PG-350	Kemiluminesenssi	1-500 ppm	SFS-EN 14792:2005	500 ppm
O <sub>2</sub>	Horiba PG-350	Paramagneettinen	0,5-21 til-%	SFS-EN 14789:2005	6,0 til-%
CO <sub>2</sub>	Horiba PG-350	NDIR	0,5-20 til-%	ISO 12039:2001	10 til-%
CO	Horiba PG-350	NDIR	1-500 ppm	ISO 12039:2001	454 ppm
SO <sub>2</sub>	API 100 E	UV-fluoresenssi	1-500 ppm		9 ja 451 ppm
H <sub>2</sub> O		Kondensointi		SFS-EN 13284- 1:2001	
hiukkaset	Sick Gravimat	Gravimetrinen	2-50 mg/m <sup>3</sup>	SFS-EN 13284- 1:2001	
lämpötila	Testo 175 loggeri	K-termoelementti		SFS-EN 13284- 1:2001	
paine	Testo 511 DPM- mikromanometri			SFS-EN 13284- 1:2001	



virtausnopeus		S-pitot	3-30 m/s	mittausohjeet MEN021L perustuvat SFS-EN 13284	
---------------	--	---------	----------	--	--

Kontram	Laite	Periaate	Akkreditoitu alue	Testausmenetelmä	Kalibrintikaasu
NO <sub>x</sub>	Thermo Scientific Model 60i	NDIR	1-2000 ppm	SFS-EN 14792:2005	201 ppm NO 40,4 ppm NO <sub>2</sub>
O <sub>2</sub>	Thermo Scientific Model 60i	Paramagneettinen	0,5-21 til-%	SFS-EN 14789:2005	20,9 til-%
CO <sub>2</sub>	Thermo Scientific Model 60i	NDIR	0,5-20 til-%	ISO 12039:2001	15 til-%
CO	Thermo Scientific Model 60i	NDIR	1-2000 ppm	SFS-EN 15058:2006	198 ppm
SO <sub>2</sub>	Thermo Scientific Model 60i	NDIR	1-1000 ppm	EN-14791:2005	203 ppm
H <sub>2</sub> O	Sick Gravimat	Kondensointi	1-40 til-%	SFS-EN 14790:2005	
hiukkaset	Sick Gravimat	Gravimetrinen	1-200 mg/m <sup>3</sup>	SFS-EN 13284-1:2001	
lämpötila	TCR Tecora Flowtest ST			SFS-EN 13284-1:2001	
paine	TCR Tecora Flowtest ST			SFS-EN 13284-1:2001	
virtausnopeus	TCR Tecora Flowtest ST		2-48 m/s	ISO 5725, SFS-EN 13284-2	

KyAMK	Laite	Periaate	Akkreditoitu alue	Testausmenetelmä	Kalibrintikaasu
NO <sub>x</sub>	Horiba PG-350	Kemiluminesenssi	10-2000 ppm	SFS 5624	400 ppm
O <sub>2</sub>	Horiba PG-350	paramagneettinen	0,1-21 til-%		0 ja ilma
CO <sub>2</sub>	Horiba PG-350	NDIR	0,2-16 til-%		8,01 til-%
CO	Horiba PG-350	NDIR	2-200 ppm		500 ppm
SO <sub>2</sub>	API 152 + laimennus	UV-fluoresenssi	1-1000 ppm		101 ppm

H <sub>2</sub> O	EMES 3866	Kondensointi	ei akkreditoitu		
hiukkaset	EMES 3866	Gravimetrinen	2-500 mg/m <sup>3</sup>	SFS-EN 13284	
lämpötila	Fluke 51	K-termoelementti			
paine	Mikor AP 170S				
virtausnopeus					

Nablabs	Laite	Periaate	Akkreditoitu alue	Testausmenetelmä	Kalibrointikaasu
NO <sub>x</sub>	Monitorlabs 8840 + EPM-laimennus	kemiluminesenssi	1-2000 ppm	Sisäinen menetelmä T202, T205 perustuvat SFS 5425 SFS 3869 ja SFS 5624	151 ppm
O <sub>2</sub>	ABB EL3020	paramagneettinen	0,5-21 til-%	SFS 3869, SFS 5624 ja SFS 5412	4,0 til-% ja ilma
CO <sub>2</sub>	ABB EL3020	NDIR	0,5-30 til-%		12,0 til-%
CO	ABB EL3020	NDIR	1-1000 ppm		502 ppm
SO <sub>2</sub>	Monitor Europe 8850 B + EPM-laimennus	UV-fluoresenssi	1-2000 ppm	Sisäinen menetelmä T205, T202 perustuvat SFS 3869 SFS 5624	151 ppm
H <sub>2</sub> O		kondensointi	0,5-40 til-%	Sisäinen menetelmä P-T208	
hiukkaset	Sick Gravimat	Gravimetrinen	1-200 mg/m <sup>3</sup> 5-1000 mg/m <sup>3</sup>	SFS-EN 13284-1 SFS 3866	
lämpötila	Fluke	K-termoelementti			
paine	Alnor MP6KAV			SFS-EN 13284-1	
virtausnopeus		L-pitot	5-40 m/s	SFS 3866 ja SFS 5624	

Outotec	Laite	Periaate	Akkreditoitu alue	Testausmenetelmä	Kalibrointikaasu
NO <sub>x</sub>	Gasmet DX4000	FTIR	1-1000 ppm NO, 1-300 ppm NO <sub>2</sub>	Sisäiset menetelmät 030KEM, 226KEM ja 269KEM, perustuvat SFS	1020 ppm NO 308 ppm NO <sub>2</sub>
O <sub>2</sub>	OMT355	Laser-absorptio	0-25 til-%		10,0 til-%, 0, ilma

CO <sub>2</sub>	Gasmet DX4000	FTIR	0-25 til-%	3869, SFS 5624	14,9 til-%
CO	Gasmet DX4000	FTIR	3-3000 ppm		3030 ppm
SO <sub>2</sub>	Gasmet DX4000	FTIR	1-1000 ppm		3016 ppm
H <sub>2</sub> O	Gasmet DX4000	FTIR	0 til-% - kylläinen kaasu		
hiukkaset	Sick Gravimat	Gravimetrinen	1-50 mg/m <sup>3</sup>	Sisäinen menetelmä 029KEM ja 268KEM, perustuvat SFS 3866, SFS 5624	
lämpötila	Fluke 54 II	K-termoelementti			
paine	DPM TT570SV Thommen HM30				
virtausnopeus		S-pitot	5-30 m/s	Sisäiset menetelmät 019KEM, 226KEM ja 268KEM perustuvat SFS 3866 ja SFS 5624	

Pöyry	Laite	Periaate	Akkreditoitu alue	Testausmenetelmä	Kalibrintikaasu
NO <sub>x</sub>	Horiba PGA-250	Kemiluminesenssi	1-2000 ppm	SFS-EN 14789	207 ja 404 ppm
O <sub>2</sub>	Horiba PGA-250	paramagneettinen	0,5-21 til-%	SFS-EN 14792	7 til-%
CO <sub>2</sub>	Horiba PGA-250	NDIR	0,5-20 til-%	ISO 12039	11,8 til-%
CO	Horiba PGA-250	NDIR	1-2000 ppm	SFS-EN 15058	101 ja 400 ppm
SO <sub>2</sub>	Horiba PGA-250	NDIR	1-1000 ppm	ISO 7935	150 ja 399 ppm
H <sub>2</sub> O		Kondensointi	1-45 til-%	SFS-EN 14790 SFS-EN 12952-15	
hiukkaset	Sick Gravimat SHC 502	Gravimetrinen	3 mg/m <sup>3</sup> – 100 g/m <sup>3</sup>	SFS-EN 13284-1	
lämpötila		K-termoelementti			
paine					
virtausnopeus		S-pitot	5-40 m/s	SFS-EN 16911-1 SFS-EN 13284-1	

Ramboll	Laite	Periaate	Akkreditoitu alue	Testausmenetelmä	Kalibrintikaasu
---------	-------	----------	-------------------	------------------	-----------------

NO <sub>x</sub>	Teledyne T200M	kemiluminesenssi	0-500 ppm	SFS 3869 SFS 5624	304 ppm
O <sub>2</sub>	ABB EL 3020	paramagneettinen	0-21 til-%		5,01 til-%
CO <sub>2</sub>	ABB EL 3020	NDIR	0-20 til-%		15,2 til-%
CO	ABB EL 3020	NDIR	0-5000 ppm		148 ppm
SO <sub>2</sub>	API 100 A	UV-fluoresenssi	0-1000 ppm		203 ppm
H <sub>2</sub> O		kondensointi	1 til-% -kylläinen kaasu	SFS 3866 SFS 5624	
hiukkaset	Sick Gravimat SHC 502	Gravimetrinen	0,1-5000 mg/m <sup>3</sup>	SFS 3866, SFS 5624 ja EN 13284	
lämpötila		K-termoelementti			
paine	DPM				
virtausnopeus		S-pitot	5-30 m/s	SFS 3866, SFS 5624	

UPM-Kymmene Oyj	Laite	Periaate	Akkreditoitu alue	Testausmenetelmä	Kalibrointikaasu
NO <sub>x</sub>	ML 9841	Kemiluminesenssi	1-1000 ppm	SFS 3869 kum.	450 ppm
O <sub>2</sub>	Sick Maihak Sidor	Paramagneettinen	0-21 til-%	SFS 3869 kum.	ilma
CO <sub>2</sub>	Sick Maihak Sidor	NDIR	0-30 til-%	SFS 3869 kum.	25 til-%
CO	Sick Maihak Sidor	NDIR	ei akkreditoitu	SFS 3869 kum.	1 til-%
SO <sub>2</sub>	Casella ML 2050	UV-fluoresenssi	1-1000 ppm	SFS 3869 kum.	182 ppm
H <sub>2</sub> O	Emes 3866 mod.	Kondensointi	0 til-% - kylläinen kaasu	SFS-EN 14790	
hiukkaset	Emes 3866 mod.,in-stack	Gravimetrinen	in-stack 3-50 mg/m <sup>3</sup> , out-stack 50-1000 mg/m <sup>3</sup>	SFS-EN 13284-1:2001, SFS 3866:1990	
lämpötila		K-termoelementti			
paine					
virtausnopeus		S-pitot	3-25 m/s	SFS 3869 kum., SFS-EN 13284-1	

Wärtsilä	Laite	Periaate	Akkreditoitu alue	Testausmenetelmä	Kalibrointikaasu
NO <sub>x</sub>	Horiba PG-350	Kemiluminesenssi	40-2000 ppm	Modifioitu ISO 8178,	300 ppm

				Part 2	2310 ppm
O <sub>2</sub>	Horiba PG-350	Paramagneettinen	1-25 til-%	Modifioitu IMO NOx code, chapter 6	0 ja 20,9 til-%
CO <sub>2</sub>	Horiba PG-350	NDIR	0,4-10 til-%	Modifioitu ISO 8178,	9,47 til-%
CO	Horiba PG-350	NDIR	30-1000 ppm	Part 2	475 ppm
SO <sub>2</sub>	Horiba PG-350	NDIR	Ei akkreditointia		926 ppm
H <sub>2</sub> O			Ei akkreditointia		

## Mittaushajonnan vertailuarvoina käytetyt päästöraja-arvot ja mediaanit

		Sallitun mittausepävarmuuden vertailukohde	u, %	σ, %	z-arvon laskentaan käytetty $C_k^{**}$ , abs. yksikkönä	z-arvon laskentaan käytetty standardihajonta <sup>***</sup> , abs. yksikkönä	Sovellettu päästöraja-arvo	Päästöraja-arvon perusta
POR	NO <sub>x</sub>	päästöraja-arvosta	10	5	724 / 720 / 724	36,2 / 36,0 / 36,2	800 mg/m <sup>3</sup> n, O <sub>2</sub> 3 %	1-15 MW kattila raskaspolttoöljy
	SO <sub>2</sub> <sup>*</sup>	päästöraja-arvosta	10	5	769 / 765 / 769	38,5 / 38,2 / 38,5	850 mg/m <sup>3</sup> n, O <sub>2</sub> 3 %	1-15 MW kattila raskaspolttoöljy
	O <sub>2</sub>	mediaanista	6	3	4,7 / 4,8 / 4,7	0,14 / 0,14 / 0,14		
	CO <sub>2</sub>	mediaanista	6	3	12,5 / 12,4 / 12,4	0,38 / 0,37 / 0,37		
	CO	päästöraja-arvosta	6	3	164 / 163 / 164	4,9 / 4,9 / 4,9	100 mg/m <sup>3</sup> n, O <sub>2</sub> 11 %	Jätteenpolttoasetus
	Hiukkaset	päästöraja-arvosta	15	7,5	90 / 91	6,8 / 6,7 / 6,8	100 mg/m <sup>3</sup> n, O <sub>2</sub> 3 %	1-15 MW kattila raskaspolttoöljy
	Nopeus	mediaanista	15	7,5	10,0 / 7,8	0,75 / 0,59		
POK	NO <sub>x</sub>	päästöraja-arvosta	10	5	286 / 286	14,3 / 14,3	270 mg/m <sup>3</sup> n, O <sub>2</sub> 6 %	1-15 MW uusi kattila, hiili
	SO <sub>2</sub> <sup>*</sup>	päästöraja-arvosta	10	5	80 / 80	4,0 / 4,0	50 mg/m <sup>3</sup> n, O <sub>2</sub> 11 %	Jätteenpolttoasetus
	O <sub>2</sub>	mediaanista	6	3	5,1 / 5,1	0,15 / 0,15		
	CO <sub>2</sub>	mediaanista	6	3	11,5 / 11,5	0,34 / 0,34		
	CO	päästöraja-arvosta	6	3	160 / 160	4,8 / 4,8	100 mg/m <sup>3</sup> n, O <sub>2</sub> 11 %	Jätteenpolttoasetus
	Hiukkaset	päästöraja-arvosta	15	7,5	1 / 1 ****	0,1 / 0,1		
	Nopeus	mediaanista	15	7,5	9,2	0,69		

u = referenssimenetelmästandardissa mainittu suurin sallittu mittausepävarmuus, %

\* = SO<sub>2</sub>:lla käytetty 10 %, erillinen selitys tekstissä

\*\* = olosuhde kyseisen mittauksen mitatussa hapessa, mittauksittain kenoviivalla (/) eroteltuna

\*\*\* =  $\sigma * C_k$ , mittauksittain kenoviivalla (/) eroteltuna

\*\*\*\* = referenssimenetelmästandardissa esitetty mittaushajonta, erillinen selitys tekstissä

**EN14181- laskentaa varten ilmoitetut AMS- tulokset**

AMS:n ja SRM:n SO<sub>2</sub>- ja NO<sub>x</sub>-mittaukset tehtiin kuivatusta näytekaasusta, ja lukema on pitoisuusarvona (ppm, NTP).

AMS:n hiukkasmittaukset tehtiin in-situ mittalaitteella, lukemana on pitoisuusarvo (mg/m<sup>3</sup>, kanavan olosuhde).

AMS:n ja SRM:n O<sub>2</sub>-mittaukset tehtiin kuivatusta näytekaasusta, ja lukema on pitoisuusarvona (til-%).

**QAL2-laskentaa varten AMS- ja SRM- tulokset:**

	AMS							SRM						
	NO <sub>x</sub>	SO <sub>2</sub>	Hiukkaset	O <sub>2</sub> , kuiva	H <sub>2</sub> O	p <sub>kanava</sub> , abs.	t	NO <sub>x</sub>	SO <sub>2</sub>	Hiukkaset	O <sub>2</sub> , kuiva	H <sub>2</sub> O	p <sub>kanava</sub> , abs.	t
	ppm	ppm	mg/m <sup>3</sup>	til-%	til-%, kostea	kPa	°C	ppm	ppm	mg/m <sup>3</sup>	til-%	til-%, kostea	kPa	°C
1	55	5	0,5	8,9	20,1	101,5	121	67	8	0,2	8,7	19,9	100,7	121
2	60	8	1	8,8	20,2	101,5	121	75	10	0,1	8,9	19,8	100,7	122
3	40	6	1	8,8	19,9	101,5	122	50	7	0,5	8,8	19,5	100,7	123
4	55	6	0,9	8,8	19,8	101,5	121	65	10	0,4	8,9	19,6	100,7	122
5	50	10	0,3	9	19,8	101,5	123	60	11	0,5	9,2	19,5	100,7	124
6	53	21	1	9,1	20	101,5	122	62	25	0,2	9	20,2	100,7	122
7	51	19	1,5	9	19,8	101,5	123	64	22	0,6	8,9	19,7	100,7	122
8	23	18	0,2	9,1	19,5	101,5	121	35	22	0,1	9	19,4	100,7	121
9	24	220	48	9,2	19,2	101,5	121	38	234	50	9,1	19,3	100,7	122
10	60	205	65	9,2	19	101,5	122	72	210	76	9	19,2	100,7	122
11	78	190	60	8,9	20,1	101,5	121	80	200	64	8,8	20	100,7	121
12	90	180	80	8,9	20,2	101,5	123	99	195	92	8,8	19,9	100,7	122
13	100	75	75	8,8	20	101,5	124	108	80	82	8,9	19,8	100,7	124
14	89	60	70	8,8	20,8	101,5	122	96	68	78	8,7	20,4	100,7	122
15	87	8	66	8,9	20,7	101,5	122	95	9	75	8,8	20,4	100,7	123

Päästöraja-arvot tälle prosessille ovat:

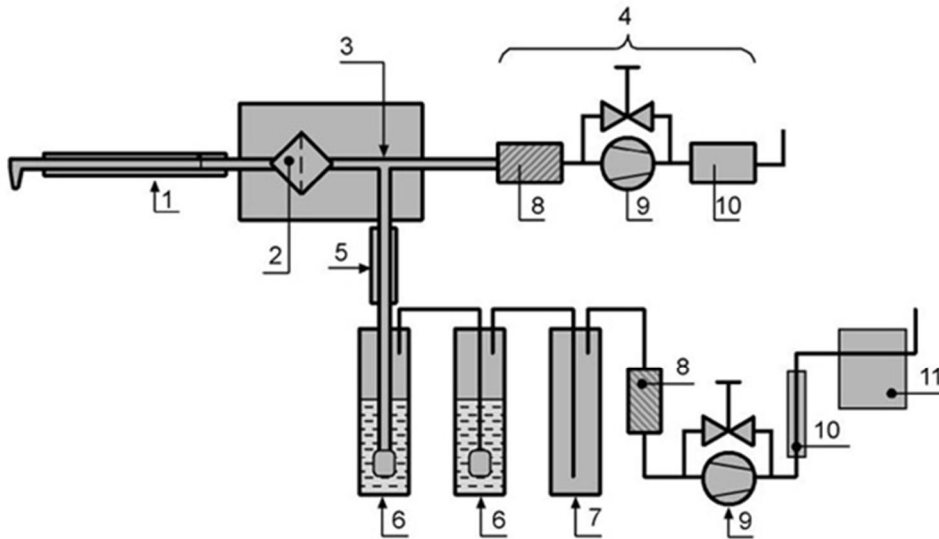
hiukkaset	50 mg/m <sup>3</sup>	epävarmuuskriteeri	30 %
NO <sub>x</sub> (NO <sub>2</sub> :na)	200 mg/m <sup>3</sup>		20 %
SO <sub>2</sub>	500 mg/m <sup>3</sup>		20 %

Kaikki raja-arvot on ilmoitettu kuivissa kaasuissa, 3 % O<sub>2</sub>, NTP

## AST-laskentaa varten AMS- ja SRM-tulokset

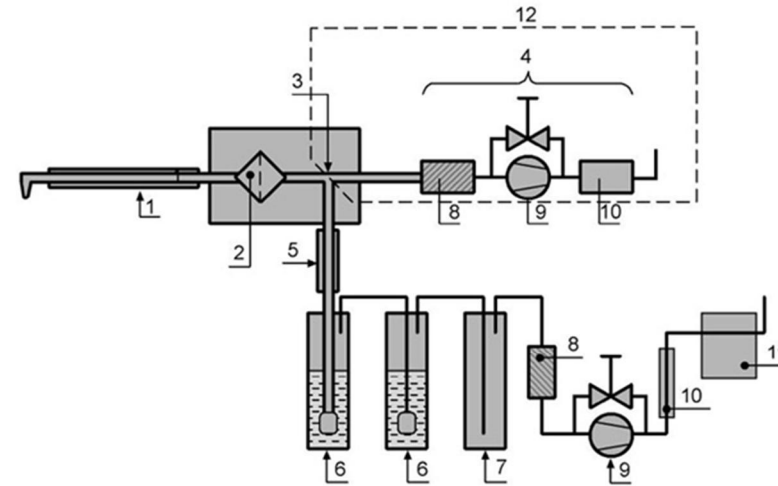
	AMS							SRM						
	NO <sub>x</sub>	SO <sub>2</sub>	Hiukkaset	O <sub>2</sub> , <i>kuiva</i>	H <sub>2</sub> O	p <sub>kanava,</sub> abs.	t	NO <sub>x</sub>	SO <sub>2</sub>	Hiukkaset	O <sub>2</sub> , <i>kuiva</i>	H <sub>2</sub> O	p <sub>kanava,</sub> abs.	t
	ppm	ppm	mg/m <sup>3</sup>	til-%	til-%, <i>kostea</i>	kPa	°C	ppm	ppm	mg/m <sup>3</sup>	til-%	til-%, <i>kostea</i>	kPa	°C
1	40	10	10	9	19,9	101,4	120	55	15	15	8,8	20,1	101	121
2	55	55	15	8,8	20,2	101,4	120	60	65	18	8,9	20,3	101	121
3	59	39	1	8,8	19,7	101,4	121	40	50	5	8,8	19,5	101	122
4	65	170	54	8,8	19,5	101,4	121	55	180	62	9	19,6	101	121
5	51	45	30	9	19,8	101,4	122	50	60	34	9,3	19,5	101	123





- |  |                                       |
|--|---------------------------------------|
| 1. Suutin ja lämmitettävä näytteenottosondi      | 7. Varmistuspullo (harkinnanvarainen) |
| 2. Lämmitettävä suodatinkotelo                   | 8. Kuivain (harkinnanvarainen)        |
| 3. Lämmitettävä T-kappale                        | 9. Pumppu                             |
| 4. Päävirtauksen näytteenottolinja               | 10. Virtausmittari                    |
| 5. Lämmitettävä sivuvirtauksen näytteenottolinja | 11. Kaasumäärän mittaus               |
| 6. Kaasunpesupullot                              |                                       |

Sivuvirtanäytteenotto



- |  |                                       |
|--|---------------------------------------|
| 1. Suutin ja lämmitettävä näytteenottosondi      | 7. Varmistuspullo (harkinnanvarainen) |
| 2. Lämmitettävä suodatinkotelo                   | 8. Kuivain (harkinnanvarainen)        |
| 3. Lämmitettävä T-kappale                        | 9. Pumppu                             |
| 4. Päävirtauksen näytteenottolinja               | 10. Virtausmittari                    |
| 5. Lämmitettävä sivuvirtauksen näytteenottolinja | 11. Kaasumäärän mittaus               |
| 6. Kaasunpesupullot                              | 12. Harkinnanvarainen                 |

Päävirtanäytteenotto (ilman osiota 12)