



Ohjeistuksia päästömittausten laadunvarmistukseen Suomessa

SFS-EN 14181:n tulkinta ja raskasmetallien näytteenotto

Tuula Pellikka | Tuula Kajolinna | Olli Antson



Ohjeistuksia päästömittausten laadunvarmistukseen Suomessa

SFS-EN 14181:n tulkinta ja
raskasmetallien näytteenotto

Tuula Pellikka, Tuula Kajolinna & Olli Antson

Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy



ISBN 978-951-38-8516-8 (nid.)
ISBN 978-951-38-8515-1 (URL: <http://www.vtt.fi/julkaisut>)

VTT Technology 289

ISSN-L 2242-1211
ISSN 2242-1211 (Painettu)
ISSN 2242-122X (Verkkójulkaisu)
<http://urn.fi/URN:ISBN:978-951-38-8515-1>

Copyright © VTT 2017

JULKAISIJA – UTGIVARE – PUBLISHER

Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy
PL 1000 (Tekniikantie 4 A, Espoo)
02044 VTT
Puh. 020 722 111, faksi 020 722 7001

Teknologiska forskningscentralen VTT Ab
PB 1000 (Teknikvägen 4 A, Esbo)
FI-02044 VTT
Tfn +358 20 722 111, telefax +358 20 722 7001

VTT Technical Research Centre of Finland Ltd
P.O. Box 1000 (Tekniikantie 4 A, Espoo)
FI-02044 VTT, Finland
Tel. +358 20 722 111, fax +358 20 722 7001

Alkusanat

Tässä hankkeessa päivitettiin vuonna 2008 laadittu ohjeistus ”Yhteinen menettelytapa eurooppalaisen päästömittausten laadunvarmistusstandardin, EN 14181, tulkintaa varten Suomessa” vastaamaan kyseisen standardin vuonna 2015 ilmestyntä päivitystä. Hankkeen rahoittajina toimivat ympäristöministeriö, Ympäristöpooli (Energiateollisuus ry), Metsäteollisuus ry, Metallinjalostajat ry, Ramboll Finland, AX-LVI, Pöyry Finland, Envimetria, Kontram, KyAMK, Outotec, Nab Labs sekä VTT. Johtoryhmään kuuluivat Juha Lahtela, ympäristöministeriö, Heidi Lettojärvi, Energiateollisuus ry, Anna Häyrinen, Helsingin Energia, Fredrik Blomfelt, Metsäteollisuus ry, Tenho Pakarinen, Stora Enso, Kimmo Järvinen, Metallinjalostajat ry, Juha Parkkinen, Norilsk Nickel, Paula Juuti, Pöyry Finland, Eerik Järvinen, Ramboll Finland, Marko Piispa, XAMK/Kymilabs, Miia Perälä, Nab Labs, Marko Liikanen, AX-Suunnittelu, Kimmo Lindholm, Kontram, Jarmo Saarenmaa, Outotec, Mika Rintala, Envimetria, Jukka Lehtomäki, VTT sekä Tuula Pellikka, VTT.

Hanke toteutettiin kartoittamalla keväällä 2016 tehtyjen taustaselvitysten avulla niitä tärkeimpiä kohtia standardissa EN 14181, jotka aiheuttavat tulkintaepäselvyyksiä mittaajien, toiminnanharjoittajien, viranomaisten ja mittalaittevalmistajien kesken. Näiden pohjalta laadittiin tämä dokumentti, jossa kuvataan kansallisia yhtenäisiä menettelytapoja standardin tulkitsemiseksi.

Hankkeessa käsiteltiin myös raskasmetallimittausten laadunvarmistusta sekä laadittiin yhtenäinen menettelytapa alle määrittämissä olevien tulosten laskentakäytännöille Suomessa.

Projektista vastasi Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy. Projektiryhmä haluaa kiittää kaikkia projektiin osallistuneita osapuolia innokkaasta osallistumisesta ja avoimesta keskustelusta!

Sisällysluettelo

Alkusanat.....	3
1. Johdanto	6
2. Tavoite.....	8
3. Vastuut ja roolit AMS:n laadunvarmistuksessa.....	9
4. Laitoksen kiinteästi asennettujen mittalaitteiden (AMS) laadunvarmistus.....	10
4.1 Mittausmenetelmän soveltuvuus käyttökohteeseen, QAL1	10
4.1.1 Mittalaitteen sijainti.....	10
4.1.2 Mittalaitteen mittausalueen valinta	11
4.2 Kiinteästi asennetun mittalaitteen kalibrointi ja validointi referenssimenetelmän avulla, QAL2.....	11
4.2.1 QAL2-testien taajuus.....	12
4.2.2 Toiminnalliset testit (functional tests).....	13
4.2.3 Kalibrointi	14
4.2.3.1 Kalibrointifunktion määrittäminen.....	16
4.2.3.2 Mahdollisuus säätää prosessia	18
4.2.3.3 Kalibrointialueen laajentamismahdollisuus.....	19
4.2.3.4 Alhaiset pitoisuudet	19
4.2.4 Vaihtelevuustestit (Variability tests).....	20
4.2.5 Vaatimukset vertailumittaajalle ja referenssimenetelmälle.....	21
4.2.6 Apusuureiden (O ₂ , H ₂ O, lämpötila, paine) tarkastelutavat	22
4.2.7 Merkittävän muutoksen määrittely	23
4.2.7.1 Muutos prosessissa.....	23
4.2.7.2 Muutos mittalaitteessa ja ns. tuplalaitteet.....	23
4.2.8 QAL2- ja AST-tarkastelun soveltaminen muille kuin LCP- tai WI- asetuksen alaisille laitoksille	25
4.3 Käytönaikainen laadunvarmistus, QAL3	26
4.3.1 Yleistä	26
4.3.2 QAL3-menetelmät.....	26
4.3.3 Automaattisten kalibrointien salliminen	27
4.3.4 Sallitun keskihajonnan määrittäminen (S _{AMS})	27
4.3.5 Nolla- ja kalibrointipitoisuuksien mittaukset	28
4.3.6 QAL3-testien dokumentointi	29
4.4 Vuositainen valvonta, AST	29
4.5 AMS-mittalaitteen tietojen dokumentointi	30
4.5.1 AMS-tiedosto	30
4.5.2 AMS-tiedoston ylläpito.....	31

5. Raporttien sisältö (QAL2 ja AST)	32
6. Raskasmetallien näytteenottomenetelmien laadunvarmistuksesta	34
6.1 Periaatteet	34
6.1.1 Raskasmetallien määrittäminen SFS-EN 14385	34
6.1.2 Elohopean määrittäminen SFS-EN 13211	35
6.2 Näytteenottotapa	36
6.3 Kenttä- ja kemikaalinollat	39
6.4 Absorptiotehokkuuden määrittäminen	39
6.5 Kemialliset analyysit	40
6.6 Näytteenottovälineiden puhdistaminen	41
6.7 Suositus alle määrittämissuorituskykyjen olevien raskasmetallipitoisuuksien yhteenlaskemiseksi	41

Liitteet

Liite A: Standardin EN 14181/2014 QAL2- ja AST- laskentaesimerkkejä

Liite B: QAL2- ja AST-raportointipohjat

Liite C: Laskentaesimerkki poikkeaville tuloksille (outliers) (lähde TGN M20)

Liite D: Eurooppalaisia standardeja päästöjen mittaamiseen

Liite E: Päästömittauksiin liittyviä CEN-standardeja (tilanne 12/2016)

Liite F: Standardien status

Tiivistelmä

Abstract

1. Johdanto

EU:n yhteisölainsäädännössä on tullut voimaan (6.1.2011) teollisuuspäästädirektiivi (75/2010/EU), joka sisältää vaatimukset suurille polttolaitoksille (large combustion plants) sekä jätteenpolttolaitoksille. 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 151/2013 (jätteenpoltto) sekä N:o 936/2014 (suuret polttolaitokset).

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

Mittausten epävarmuuden toteamiseksi valmistui kesällä 2004 standardi ”Kiinteästi asennettujen mittalaitteiden laadunvarmistus”, Quality assurance of automated measuring systems, QA of AMS, 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, usein käytetään termiä CEMS) kelpoisuus asetuksessa esitettyjen vaatimusten suhteen

QAL2- ja AST-osioissa on päästömittaajalla merkittävä rooli, sillä:

- heidän mittaustensa perusteella määritetään laitokselle kalibrointisuorat (QAL2 ja AST), joiden avulla laitos laskee viranomaisille raportoitavat päästönsä

- heidän mittaustensa perusteella evaluoidaan, täyttävätkö laitoksen kiinteästi asennetut mittalaitteet asetuksessa esitetyt vaatimukset mittausepävarmuudelle.

Näin ollen sekä toiminnanharjoittajan että viranomaisten on pystyttävä luottamaan päästömittaustulosten laatuun.

SFS-EN 14181-standardin tulkinta ja sen käyttö on haastavaa koko toimijakentälle (toiminnanharjoittajat, viranomaiset, mittaajat), minkä vuoksi Suomessa päädyttiin laatimaan suomenkieliset, selventävät ohjeet siitä, miten standardia sovelletaan yhtenäisesti. (Myös useat Euroopan maat, kuten esim. UK, Tanska, Ranska, Hollanti, ovat laatineet omat ohjeensa standardin käyttöön.)

VTT laati vuonna 2008 SFS-EN 14181 -standardin käyttöä varten kansalliset ohjeet (Kiinteästi asennettujen mittalaitteiden laadunvarmistusstandardi, Quality assurance of automated measuring systems, QA of AMS (EN 14181) ja sen kansallinen tulkinta/Yhteinen menettelytapa).

CEN/TC264 päivitti standardissa EN 14181 olleita epäselviä tai tarkennusta vaativia kohtia, ja standardin päivitetty versio SFS-EN 14181 julkaistiin Suomessa tammikuussa 2015. Päivityksen johdosta on tarpeen päivittää myös Suomen kansallista ohjeistusta. Huomioitavaa on, että tämä ohjeistus ei korvaa standardia SFS-EN 14181, vaan ainoastaan täydentää sen tulkinnanvaraisia kohtia.

Tässä hankkeessa käsiteltiin myös raskasmetallimittausten laadunvarmistusta sekä laadittiin yhtenäinen menettelytapa alle määritysrajojen olevien tulosten laskentakäytännöille Suomessa. Tähän ohjeistukseen on kirjattu myös tietoa eurooppalaisista/kansainvälisistä standardeista komponenteille, joille tultaneen esittämään mitausvaatimuksia BREF-dokumenteissa (kuten HCl, HF, N₂O).

Lukijan tulee tarkistaa standardien päivitysten tilanne, tässä ohjeistuksessa kuvataan tilannetta vuonna 2016.

2. Tavoite

Hankkeessa keskityttiin SFS-EN 14181 -standardin tulkintaan Suomessa sekä standardin vuonna 2015 ilmestyneen päivityksen esittämiin tarkennuksiin ja muutoksiin. Hankkeessa käsiteltiin myös raskasmetallimittausten laadunvarmistusta sekä laadittiin yhtenäinen menettelytapa alle määräysrajojen olevien tulosten las-
kentakäytännöille Suomessa.

Projektin johtoryhmä on sopinut keskenään ohjeistukseen kirjattavat seikat.

Hanke toteutettiin seuraavasti:

1. Taustaselvitykset keväällä 2016 (viranomaiset, toiminnanharjoittajat, mittalaittevalmistajat, päästömittauslaboratoriot)
2. Yhteisen kansallisen menettelytavan laatiminen
3. Julkaisuseminaari

Yhteinen menettelytapa pohjautuu niihin kansallisiin tarpeisiin, joita Suomessa standardin SFS-EN 14181 soveltamisessa eniten tarvitaan. Tämä menettelytapa keskittyy pääasiassa tulkinnanvaraisiin standardin SFS-EN 14181 laadunvarmistustoi-
miin eikä siten pyri korvaamaan tätä standardia. Raportissa esitetyt tulkinnat ovat suosituksia eivätkä sinällään sitovia.

3. Vastuut ja roolit AMS:n laadunvarmistuksessa

Toiminnanharjoittajalla on kokonaisvastuu siitä, että heidän päästömittalaitteensa toimivat laadukkaasti ja tämä voidaan myös osoittaa viranomaisille. Muut roolit ja tehtävät mittalaittevalmistajan, mittaajan, toiminnanharjoittajan ja viranomaisten välillä on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. SFS-EN 14181:n mukaiset roolit ja tehtävät kiinteästi asennetun mittalaitteen laadunvarmistuksessa

Organisaatio	Rooli/Tehtävä
Mittalaittevalmistaja	<ul style="list-style-type: none">· Mittalaitteen asianmukainen asennus mittauspaikalle· Yhteistyö toiminnanharjoittajan kanssa ennen vertailumittauksia, tarvittaessa myös niiden aikana· Tarvittaessa toiminnallisten testien suoritus (joko kokonaan tai osittain)
Päästömittauslaboratorio	<ul style="list-style-type: none">· Akkreditoitujen mittausmenetelmien ylläpito vertailumittauksia varten· Vertailumittausten tekeminen QAL2- ja AST-testeissä· Toiminnalliset testit (QAL2 ja AST), joko:<ul style="list-style-type: none">- toiminnallisten testien suoritus tai- muiden osapuolten tekemien toiminnallisten testien raporttien auditointi
Toiminnanharjoittaja	<ul style="list-style-type: none">· QAL2, QAL3 ja AST -raporttien toimittaminen viranomaisille· Huolehtiminen siitä, että toiminnalliset testit on tehty ennen QAL2- ja AST-tarkastelua· QAL3-tarkastelun toteuttaminen
Viranomainen	<ul style="list-style-type: none">· Toiminnanharjoittajan esittämän päästöjen seurannan ja raportointiohjelman hyväksyminen, ohjelmatoimien toteuttamisen valvonta laitoksella sekä raporttien tarkastus ja mahdollisiin toimenpiteisiin ryhtyminen

4. Laitoksen kiinteästi asennettujen mittalaitteiden (AMS) laadunvarmistus

4.1 Mittausmenetelmän soveltuvuus käyttökohteeseen, QAL1

Laitokselle valittavan mittalaitteen on sovelluttava mittauskohteeseen ja sen kokonaispövarmuuden (total expanded uncertainty) on oltava pienempi kuin viranomaisten esittämissä vaatimuksissa (esimerkiksi jätteenpoltto- tai suurten polttolaitosten asetuksessa esitetyt vaatimukset). Kokonaispövarmuus määritetään yksittäisten epävarmuuskomponenttien avulla joko EN-ISO 14956 -standardin tai EN 15267-3 -standardin mukaisesti.

QAL1-vaatimusten toteutumisen osoittaminen kuuluu laitevalmistajan tehtäviin ja usein tämä osoitetaan tyyppihyväksyntätestien (esim. MCERTS tai TÜV) avulla. Kyseessä on toiminnanharjoittajan etu, jolla taataan, että he saavat tarpeisiinsa soveltuvan mittalaitteen. *Mikäli kyseessä on ns. olemassa oleva (vanha) mittalaite, joka läpäisee QAL2- ja AST-testit sekä QAL3-tarkastelun, ei sille tarvitse tehdä QAL1-tarkastelua. Tämä kohta on tarkennettu standardin SFS-EN 14181 päivitykseen kappaleeseen 5.1 sekä liitteeseen H.*

4.1.1 Mittalaitteen sijainti

Mittalaitteen sijainnin valinnassa ja mittautason valmistelussa on huomioitava asianmukaisten standardien asettamat vaatimukset. Standardissa EN 15259 on kuvattu mittauspaikoille sekä mittauksen suunnittelulle asetettavia vaatimuksia. AMS-mittalaite tulee sijoittaa siten, että mittautulokset ovat edustavia. Lisäksi asennuksessa on huomioitava:

- helppo ja turvallinen kulkureitti mittalaitteen luo
- mittalaitteen huollon ympäröivälle tilalle asettamat vaatimukset
- vertailumittauksen asettamat vaatimukset mittauspaikalle (erityisesti hiukasmittauksen ollessa kyseessä).

Mittalaitteen asentaminen on pääsääntöisesti laitevalmistajan vastuulla, mutta toiminnanharjoittajan tulee osoittaa mittalaitteelle sellainen sijoituspaikka ja mittautaso, että asennuksella on edellytykset täyttää yllä olevat vaatimukset. On suositeltavaa, että toiminnanharjoittaja ja laitevalmistaja käyvät yhdessä läpi valitusta mittaustekniikasta johtuvat erityisvaatimukset hyvissä ajoin ennen asennusta. On myös huomioitava, että QAL1-osiossa korostetaan työsuojelullisia asioita, joiden toteuttaminen on toiminnanharjoittajan vastuulla ja joihin päästömittauslaboratorion on otettava kantaa raportissaan ja todettava, täyttääkö mittauspaikka myös työsuojelun asettamat vaatimukset.

Referenssimittauksen (SRM) yhteet on asennettava niin lähelle AMS-yhteitä kuin se on mahdollista ilman, että mittauksiin syntyy häiriöitä.

VTT on laatinut vuonna 2008 raportin ” Ohjeistus päästömittauspaikalle ja mittausyhteille asetettavista vaatimuksista” (Pellikka & Puustinen, 2008). Siinä kerrotaan tärkeimmistä mittauspaikan vaatimuksista, jotka on täyttyttävä, jotta mittaukset voidaan tehdä turvallisesti ja laadukkaasti.

Standardeissa SFS-EN 13284-1 ja SFS-EN 15259 kerrotaan mittausyhteiden paikkojen sijainnille esitettävistä vaatimuksista.

4.1.2 Mittalaitteen mittausalueen valinta

Standardissa EN 15267-3 kuvataan päästömittalaitteiden tyyppihyväksyntätestimenetelmiä (sertifiointimenetelmiä) ja niille asetettavia kriteereitä. Kyseisessä standardissa mainitaan kolme eri termiä:

- sertifiointialue
- kalibrintialue
- mittausalue.

Sertifiointialueella tarkoitetaan sitä pitoisuusaluetta, mille laite on sertifioitu eli millä alueella sille on tehty tyyppihyväksyntätestit. Tyypillisesti suositellaan, että tämä alue määritellään sen mukaan, mikä on sen prosessin päästöraja-arvo, mihin kyseinen AMS tullaan asentamaan.

EN 15267-3 edellyttää, että jätteenpolttolaitoksiin tarkoitettujen AMS-mittalaitteiden sertifiointialue ei saa olla suurempi kuin 1,5 kertaa päiväraja-arvo (daily ELV) eikä 2,5 kertaa suurempi laitteilla, jotka on tarkoitettu suuriin voimalaitoksiin (LCP).

Kalibrintialue on alue, mille QAL2-testeissä on määritetty validi kalibrintifunktio.

Mittausalueella tarkoitetaan aluetta, millä AMS-laite mittaa. Mittausalue voi olla suurempi kuin sertifiointialue ja standardin mukaan viranomaiset edellyttävät yleensä, että mittausalueen tulee olla sellainen, että se käsittää suurimman lyhytaikaisen päästöraja-arvon (maximum short-term ELV).

4.2 Kiinteästi asennetun mittalaitteen kalibrointi ja validointi referenssimenetelmän avulla, QAL2

Tähän osioon kuuluvat:

- kiinteästi asennetun mittalaitteen toiminnan tarkastus (functional test) (kpl 4.2.2)

- vertailumittausten avulla tapahtuva mittalaitteen kalibrointifunktion määrittäminen (kpl 4.2.3)
- mittalaitteen testaus asetuksen vaatimusten suhteen (variability) (kpl 4.2.4).

4.2.1 QAL2-testien taajuus

QAL2-vertailumittaukset pitää tehdä:

- vähintään viiden vuoden välein tai useammin, jos määräykset tai viranomaiset niin vaativat. Suomessa vertailumittaukset tehdään:
 - jätteenpolttolaitokset (WI): kolmen vuoden välein.
 - suuret voimalaitokset (LCP): viiden vuoden välein.
- aina, kun laitoksen toiminnassa tapahtuu merkittäviä muutoksia, esimerkiksi polttoaineen vaihto, uuden puhdistinlaitteen asennus jne. (kpl 4.2.7.1)
- aina, kun mittalaitetta korjataan siten, että sillä on merkittävä vaikutus mittattuihin tuloksiin (kpl 4.2.7.2).

Toiminnanharjoittajan on seurattava viikoittain, onko QAL2-kalibrointifunktio edelleen validi vai ylittävätkö päästöt validin alueen. Standardissa esitetään kaksi kriteeriä, milloin QAL2-kalibrointifunktio on määritettävä uudelleen:

- mikäli enemmän kuin 5 % kalibrointifunktion avulla lasketuista AMS-arvoista ylittää kalibrointifunktion alueen yli viiden viikon ajan kahden AST-testin välisenä aikana
- mikäli enemmän kuin 40 % kalibrointifunktion avulla lasketuista AMS-arvoista ylittää kalibrointialueen yhden tai useamman viikon aikana.

Standardin päivityksessä on tarkennettu toimintamallia sellaisille laitoksille, jotka käyvät vain osan aikaa vuodesta. Niissä tarkastellaan yllä mainittuja kriteerejä 168 tunnille (= 1 vko) laskettuna. Laitoksen ei siis tarvitse käydä yhtäjaksoisesti tätä aikaa, vaan kyseisen tarkastelun aikajakso kerätään niistä ajoista, mitä laitos on ollut käynnissä.

Vertailumittausten tulokset on raportoitava ja kalibrointifunktio otettava käyttöön viimeistään kuuden (6) kuukauden sisällä mittauksista. Ennen uuden kalibrointifunktion valmistumista käytetään edellisiin vertailumittauksiin pohjautuvaa kalibrointifunktiota (mikäli sellainen on aiemmin tehty). QAL2-testit on tehtävä mahdollisimman pian laitteen asentamisen jälkeen.

Toiminnanharjoittajan vastuulla on tiedottaa eri osapuolia (mittalaittevalmistajat, viranomaiset) riittävän aikaisin ennen mittauksia, jotta ne voivat varautua tapahtumaan. (Ennen mittauksia voi olla tarvetta tehdä esimerkiksi laitteen perusteellinen huolto tai tarkentaa viranomaisten toimesta mittausohjelmaa.) Yhteistyön merkitys eri osapuolten välillä ennen vertailumittauksia on näin ollen erityisen tärkeää!

4.2.2 Toiminnalliset testit (functional tests)

Ennen vertailumittauksia tehdään mittalaitteen toiminnan tarkastus (ns. functional test), jossa käydään läpi muun muassa seuraavat taulukossa 2 esitetyt seikat. Mittalaitteelle on suositeltavaa tehdä valmistajan ohjeiden mukaiset vuosihuollot ennen QAL2- ja AST-testejä.

Ennen QAL2- ja AST-kalibrointitestejä on todettava ja dokumentoitava, että mittalaite antaa nollakalibroinnilla nollavasteen.

Taulukko 2. Kiinteästi asennetun mittalaitteen toiminnalliset testit (QAL 2 ja AST)

Toiminta	Ekstraktiivinen AMS	In situ AMS
Mittalaitteen puhtaus ja suuntaus		X
Näytteenkäsittely	X	X
Dokumentointi	X	X
Huollettavuus	X	X
Tiiveystestit	X	
Nolla- ja kalibrointipisteen tarkistus	X	X
Lineaarisuus	X	X
Häiriövaikutukset	X	X
Nolla- ja kalibrointipisteen ryöminnän audit	X	X
Vasteaika	X	X
Raportointi	X	X

Standardin mukaan toiminnallisten testien tekeminen kuuluu pätevälle päästömittauslaboratoriolle (experienced testing laboratory). Useissa tapauksissa, muun muassa in situ -mittalaitteiden ollessa kyseessä, mittalaittevalmistajalla on paras tietämys ja työkalut kyseisten testien tekemiseen. *Standardin päivityksen mukaan toiminnallisten testien tekijällä pitää olla tähän pätevyys, jonka viranomainen on todennut, standardi ei edellytä tähän akkreditointia. (Vrt. sama teksti AST:ssä kpl 4.4.)*

Mikäli mittalaittevalmistaja tekee toiminnalliset testit, päästömittauslaboratorion vastuulla on lopullisten dokumenttien auditointi ja niiden kommentointi QAL2- ja AST-raportoinnin yhteydessä. Myös päästömittaja voi tehdä toiminnalliset testit ja kirjoittaa niistä raportin, mikäli hän on tähän pätevä. Standardissa suositellaan, että toiminnalliset testit olisi tehty korkeintaan kuukausi ennen QAL2-tai AST-testejä.

Lineaarisuustestien tekeminen kuivilla HCl- ja HF-kaasuseoksilla voi kestää kauan. Tällöin suositellaan, että testit tehdään kosteilla kaasuseoksilla. Laitteen lineaarisuus tulee laskea standardin liitteessä B esitetyllä tavalla. Jos laite ei täytä sille asetettuja lineaarisuusehtoja, syy tähän tulee selvittää ja poistaa ennen kuin tehdään QAL2- tai AST-testit.

Häiriövaikutustestit analysaattorille tehdään niillä komponenteilla, jotka on identifioitu QAL1-testeissä mittausta mahdollisesti häiritseviksi kaasuiksi. (Jos vanhalle mittalaitteelle ei ole tehty QAL1-testejä, voidaan tämä tieto pyytää suoraan laitevalmistajalta.)

Standardissa suositellaan toiminnallisten testien tekemistä myös apusuureiden mittalaitteille (happi, kosteuden määrittäminen), sillä näitä tietoja käytetään, kun pitoisuuksia muunnetaan standardiolosuhteisiin, joten näiden komponenttien mittausepävarmuudella on myös merkitystä.

4.2.3 Kalibrointi

Kiinteästi asennetun mittalaitteen kalibrointifunktion määrittäminen tehdään vertailumittauksien avulla, joissa verrataan AMS:n (Automated Measuring Systems) näyttämää referenssimenetelmällä, SRM (Standard Reference Method), saatuihin arvoihin. SRM on CEN-standardissa mainittu menetelmä (manuaalinen tai automaattinen), joka toimii mittauksien referenssinä. Jos CEN-standardia ei ole käytettävissä, käytetään joko ISO-standardia tai omaa, kansallista standardia.

Päästömittaja voi Suomessa käyttää referenssimittauksissa myös joitain muita kuin edellä mainittuja CEN-standardoituja menetelmiä, jos päästömittauslaboratorio on akkreditoitu kyseisen komponentin mittaamiseen ja menetelmällä on samat kriteerit mittausepävarmuuden suhteen kuin yllä olevilla varsinaisilla CEN-standardeilla. Lisäksi menetelmällä on oltava joko kansallinen tai kansainvälinen standardi tai hyväksyntä (esim. CEN/TS-dokumentti). *Muiden menetelmien käyttö on mahdollista, mikäli niiden toimivuus ja laatu on osoitettu (ks. kpl 4.2.5) kansallisella tasolla.*

Vertailumittauksissa käytetään kiinteästi asennetun mittalaitteen raakadataa (esim. mA-muodossa), joka kerätään riippumattomalla tiedonkeruujärjestelmällä. Standardi EN14181 ei siis käsittele laitoksen omaa tiedonkeruuta/käsittelyä ja sen laadunvarmistusta. Tähän ollaan valmistelemassa CEN/TC264:n toimesta uusia

standardeja (Quality Assurance of AMS, "Stationary source emissions — Data acquisition and handling systems"). Tällä hetkellä (1/2017) näiden standardien laadinta on vielä kesken.

Primääri viestin tiedonkeruu voidaan toteuttaa laitoksen oman tiedonkeruujärjestelmän avulla, sillä edellytyksellä, että laitoksen tiedonkeruun toiminta on varmennettu. Tällöin data voi olla mA-, mV-, ppm- tai mg/m³-muotoa.

AMS-signaali suositellaan muutettavaksi pitoisuudeksi (ppm, mg/m³). Kun kalibrointifunktio on määritetty pitoisuusyksiköissä, on helpompaa arvioida sitä, onko funktio realistinen, sillä tällöin korrelaatiotarkastelu AMS:n ja SRM:n välillä voidaan tehdä silmämääräisestikin käyttämällä apuna esimerkiksi kulmakertoimen arvoa (ks. kpl 4.2.3.4).

Vertailumittauksissa tehdään vähintään 15 onnistunutta (validia) mittausta ja mitaukset jaetaan tasaisesti kolmelle päivälle. Mittauksissa on suositeltavaa ottaa enemmän kuin 15 näytettä, jotta voidaan varmistua siitä, että mittauksissa saadaan tarpeellinen määrä valideja mittauksia. Tämä on tärkeää erityisesti hiukkasmittauksissa, joissa näytteiden kelpoisuus varmistuu vasta mittausten jälkeen laboratoriossa. Jos on otettu esimerkiksi 18 hiukkasnäytettä ja todetaan, että ne kaikki ovat valideja, kaikkia mittapareja on käytettävä kalibrointifunktiota laskettaessa.

Yhden mittauksen kesto on vähintään 30 min tai vähintään neljä kertaa AMS:n vasteaika, näistä valitaan ajaltaan pidempi. Mittausten ei tarvitse olla peräkkäisinä päivinä, mutta ne on tehtävä neljän viikon aikana.

Mittausten aloitusajan välin tulee olla vähintään yksi (1) tunti. Päivitettyssä standardissa on selvennetty tätä kohtaa, eli tämä tarkoittaa sitä, että jos klo 12:00–12:30 on otettu yksi näyte, seuraava näyte voidaan ottaa klo 13:00–13:30.

Jatkuvatoimisten hiukkasmittalaitteiden laadunvarmistusstandardissa (EN13284-2, kpl 6.3.1) esitetään poikkeus mittaparien lukumäärään. Jos kaikkien standardireferenssimenetelmällä mitattujen hiukkasmittauksien pitoisuuksien oletetaan olevan alle 30 % päästöraja-arvosta, voidaan mittaparien lukumäärää vähentää siten, että niitä kuitenkin on vähintään viisi kappaletta. Tällöin yhden mittauksen kestoa on pidennettävä siten, että mittausten kokonaisaika säilyy ennallaan (esimerkiksi viisi kertaa 1 h 30 min = 7 h 30 min). Tähän mittaparien lukumäärän vähentämiseen on saatava viranomaisten suostumus.

Myös niille kaasumaisille komponenteille, jotka mahdollisesti mitataan märkämehallilla menetelmällä (HCl, HF ja SO₂), sallitaan Suomessa samanlainen mittausajan keston pidentäminen kuin hiukkasillekin, jotta saadaan määritysrajan ylittäviä pitoisuuksia kemiallista analyysia varten.

Standardissa edellytetään, että poikkeavat tulokset (ns. outlierit) identifioidaan ja esitetään erikseen tulostaulukoissa. Poikkeavien tulosten (outlier) määrittämiseksi ei tällä hetkellä ole olemassa yhtenäistä menettelyä, joten testauslaboratorion on arvioitava tulosten kelpoisuus tapauskohtaisesti. Arviointiin käytetty menetelmä on kuvattava raportissa.

Yleensä, mikäli korrelaatiokerroin R^2 on arvoltaan $\geq 0,9$, ei outlier-testiä tarvitse tehdä. Dokumentissa Technical Guidance Note (TGN) M20 on esitetty seuraava tapa epäkelvojen tulosten identifiointiin:

- Piirretään graafinen esitys AMS- ja SRM-mittalaitteiden antamista raakatuloksista (samassa tilassa annettuina kuin AMS antaa tuloksensa).
- Tästä esityksestä nähdään jo yleensä helposti, mikäli mittauksissa on saatu epäkelvoja tuloksia.
- Seuraavaksi lasketaan AMS- ja SRM-mittaparien väliset erot, D_i .
- Tämän jälkeen lasketaan näiden erojen keskiarvo (\bar{D}) sekä erojen keskihajonta (s_D).
- Mikäli D_i on suurempi kuin $2 * s_D$ tai pienempi, kuin $-2 * s_D$, kyseessä on todennäköisesti epäkelpo tulos, joka voidaan hylätä.
- Liitteessä C on esitetty laskentaesimerkki tähän laskentamenetelmään.

Mittaaja voi käyttää tätä tapaa tai omaa arviointimenettelyään, tärkeintä on, että se kuvataan raportissa.

Standardissa on annettu helpotuksia kosteuden mittaamiseen. Jos mittajalla on käytössä kalibroidut AMS-kosteusarvot, hän voi käyttää niitä SRM-tulosten muuntamisessa kosteisiin tai kuiviin pitoisuuksiin. Jos mitataan esimerkiksi pesurin jälkeisiä, kylläisiä kaasuja, voidaan SRM-pitoisuuksien muunnoksiin tarvittavina kosteuspitoisuuksina käyttää laskennallisia kosteusarvoja (EN 14181, kpl 6.3).

4.2.3.1 Kalibrintifunktion määrittäminen

Referenssimenetelmällä saadut arvot ilmoitetaan aina samassa tilassa kuin AMS:n korjaamattomat tulokset ilmoitetaan ja näiden arvojen avulla muodostetaan kalibrintifunktio. Eli jos esimerkiksi AMS mittaa HCl mg/m^3 kosteissa kaasuisissa, SRM-tulokset ilmoitetaan samoissa olosuhteissa.

Referenssimittauksen (SRM) tuottama mittausdata muunnetaan vaadittuihin olosuhteisiin käyttäen hyväksi referenssimittauksen omia apusuureita. Näiden referenssiolotilaan laskettujen arvojen perusteella valitaan, mitä laskentatapaa kalibrintifunktiossa käytettäville suureille α ja β käytetään.

Standardissa SFS-EN 14181 on esitetty kappaleessa 6.4.3 kalibrintifunktiolle kolme laskentatapaa riippuen siitä, kuinka suuri pitoisuusalue vertailumittauksissa

saadaan katettua verrattuna suurimpaan sallittuun mittausepävarmuuteen (maximum permissible uncertainty) päästöraja-arvopitoisuudessa (ELV) laskettuna:

- a-vaihtoehto: SRM-menetelmällä mitattujen suurimman ja pienimmän arvon erotus on \geq suurin sallittu mittausepävarmuus päästöraja-arvopitoisuudessa laskettuna.
- b-vaihtoehto (korkeat ja tasaiset pitoisuudet): SRM-menetelmällä mitattujen suurimman ja pienimmän arvon erotus on $<$ suurin sallittu mittausepävarmuus päästöraja-arvopitoisuudessa laskettuna ja pienin SRM:llä mitattu arvo on $\geq 15\%$ päästöraja-arvopitoisuudesta (ELV).
- c-vaihtoehto (alhaiset ja tasaiset pitoisuudet): SRM-menetelmällä mitattujen suurimman ja pienimmän arvon erotus on $<$ suurin sallittu mittausepävarmuus päästöraja-arvopitoisuudessa laskettuna ja pienin SRM:llä mitattu arvo on $< 15\%$ päästöraja-arvopitoisuudesta (ELV).

Määritettäessä kalibrintifunktiota pyritään laitosta ajamaan siten, että saavutetaan mahdollisimman laaja pitoisuusalue normaalin toiminnan puitteissa. On kuitenkin huomattava, että useassa tapauksessa laitoksen pitoisuudet ovat tasaiset eikä niitä pystytä säätämään korkeimmiksi normaalin toiminnan aikana. Sellaisissa tapauksissa, joissa kalibrintimitausten aikana saavutettu pitoisuusalue on pienempi kuin kyseiselle komponentille määritetty suurin sallittu epävarmuus, kalibrintifunktio voidaan määrittää joko tavan b tai c avulla.

Laskentatavassa b (korkeat ja tasaiset pitoisuudet) on olennaista, että ennen mitauksia todennetaan, että AMS-mittalaite antaa nollapitoisuudessa lukeman, joka on alle havaittavuusrajan tai havaittavuusrajalla.

Laskentatavassa c (alhaiset ja tasaiset pitoisuudet) hyödynnetään referenssimateriaaleja. Referenssikaasujen tulee olla SI-jäljitettyjä. Niiden avulla selvitetään AMS:n vaste lähellä nollapitoisuutta sekä lähellä päästöraja-arvoa. Tulokseksi saadut arvot otetaan huomioon laskettaessa kalibrintifunktiota. Jos toiminnallisten testien aikana on mitattu vastaavia lukupareja, voidaan myös niitä hyödyntää laskennassa.

Mikäli sopivia referenssimateriaaleja ei ole saatavilla (vrt. hiukkasmittaukset), tulee toiminnanharjoittajan neuvotella viranomaisen kanssa siitä, mitä muita keinoja olisi määrittää kalibrintifunktio. Sovittu vaihtoehtoinen tapa tulee kirjata QAL2-mittausraporttiin.

Tämän ohjeistuksen liitteessä A on esitetty esimerkit yllä mainittujen laskentatapojen käytöstä.

On huomattava, että standardissa mainitaan, että jos a-menetelmää käytettäessä saadaan kelvoton kalibrintifunktio, voidaan laskennassa soveltaa myös b- tai c-menetelmää. Laskentamenetelmän valinta tulee perustella QAL2-raportissa.

Vertailumittausten avulla määritetään AMS:lle kalibroidintifunktio:

$$y_i = \alpha + \beta x_i \quad (1)$$

missä y_i = AMS:n kalibroitu pitoisuusarvo
 α = kalibroidintifunktion y-akselin leikkauspiste
 β = kulmakerroin
 x_i = AMS:llä mitattu pitoisuus

Kalibroidintifunktion avulla lasketaan AMS:lle uudet kalibroidut arvot, jotka muunnetaan vaadittuihin olosuhteisiin (esim. 0 °C, 1013 mbar, 11 % O₂) käyttäen AMS:n omaa mittaustietoa (esim. lämpötila, kosteus ja happipitoisuus).

Toiminnanharjoittajan velvollisuutena on syöttää kalibroidintifunktio laitoksen järjestelmiin ja käyttää sitä laskettaessa viranomaisille raportoitavia pitoisuuksia.

4.2.3.2 Mahdollisuus säätää prosessia

Kalibroidintifunktion pitää kattaa kaikki laitoksen normaaliin toimintaan liittyvät tilanteet, minkä vuoksi vertailumittausten aikana laitosta suositellaan ajettavaksi siten, että pitoisuudet vaihtelevat niin paljon kuin se käytännössä on mahdollista, kuitenkin normaalin toiminnan puitteissa. Tämä tarkoittaa esimerkiksi sitä, että pitoisuuksien kasvattamista varten ei asenneta viallisia tekstiilisuodattimia tai ohiteta suodattimia.

Jatkuvatoimisten hiukkasmittalaitteiden laadunvarmistusstandardissa (EN 13284-2) on esitetty poikkeus edellä mainitusta. Siinä mainitaan, että esimerkiksi puhdistinlaitteiden tehoja voidaan laskea tilapäisesti ja lyhytaikaisesti, jotta saadaan kasvatettua hiukkaspitoisuuksia. Mikäli tällaisiin toimenpiteisiin on tarvetta, niistä on sovitettava etukäteen viranomaisten kanssa. Näihin toimenpiteisiin kulunutta aikaa ei lasketa mukaan LCP-asetuksessa mainittuun ns. 120 h:n sääntöön ("laitos saa toimia ilman savukaasujen puhdistinlaitteita enintään 120 tuntia 12 kuukauden jakson aikana"). Tässä on kuitenkin huomioitava, että hiukkasten ominaisuudet saattavat muuttua tällaisen toimenpiteen johdosta, jolloin kalibroidintifunktio voidaan joutua laskemaan toisen asteen yhtälön avulla ja vertailumittauksiin edellytetään tällöin ainakin:

- viisi mittausta laitoksen normaalissa pitoisuustasossa
- viisi mittausta ajettaessa laitosta "ei-normaalissa" tilassa (hiukkaspitoisuudet korkeimmillaan)
- viisi mittausta näiden välissä olevassa pitoisuustasossa.

Hiukkasmittalaitteiden kalibrointi voi olla joskus haasteellista. Mikäli mitattavat pitoisuudet ovat niin alhaisia, ettei SRM-mittauksilla ei ole mahdollista kalibroida AMS-hiukkasmittalaitetta (pitoisuudet ovat alle SRM:n määrittämissä rajojen), SRM:llä mitattua dataa käytetään todistamaan, että laitoksen pitoisuudet ovat alle sille asetetun päästöarvon. Tällöin AMS-mittalaite toimii lähinnä indikaattorisena mittalaitteena,

jonka avulla saadaan selville merkittävät päästötasojen muutokset. Hiukkasmittalaitteelle käytössä olevia kalibrointimateriaaleja (ns. surrogate materials) käytetään tällöin AMS-mittalaitteen lineaarisuuden todentamiseen sekä nolla- ja spanpisteiden tarkistamiseen. AMS-mittalaite tulisi myös säätää pienimmälle (herkimmälle) mittausalueelleen, jotta se reagoi nopeasti mahdollisiin pitoisuustasojen nousuihin.

4.2.3.3 Kalibrointialueen laajentamismahdollisuus

Standardin SFS-EN 14181 (kpl 6.5) mukaan kalibrointifunktio on voimassa alueella nolla – 1,1 x suurin kalibrointifunktion avulla määritetty arvo tai alueella nolla – 20 % päästöarvoista laskettuna. Näistä alueista valitaan se, kumpi on suurempi.

Useissa tapauksissa kalibrointifunktiota olisi tarvetta laajentaa, sillä esimerkiksi CO-pitoisuudet saattavat vaihdella runsaasti prosessin vaihteluiden mukaan. Tämän vuoksi standardin päivityksessä esitetään keinoja, joilla voidaan varmistua myös kalibrointialueen ylittävien pitoisuuksien luotettavuudesta.

Näissä tapauksissa kalibrointifunktio ekstrapoloidaan käyttäen referenssimateriaaleja (mikäli niitä on saatavilla) nollassa ja lähellä ELV-pitoisuutta. Tällä tavalla voidaan varmistua siitä, että funktio toimii lineaarisesti myös validin alueen ylittävällä osalla. Poikkeama nollapitoisuudessa ei saa ylittää 10 %:a ELV:stä laskettuna, ja ELV:ssä puolestaan poikkeaman tulee olla pienempi kuin kyseiselle komponentille sallittu maksimiepävarmuus. Jos nämä ehdot eivät täyty, syyt tähän tulee selvittää.

Referenssikaasut suositellaan syötettäväksi koko näytteenottolinjan läpi. Kaasut voidaan syöttää suoraan analysointilaitteelle, jos on voitu todeta, että näytteenottolinjalla ei ole vaikutusta tutkittaviin pitoisuuksiin. Mittaajan tulee kuvata raportissaan, mihin referenssikaasu on syötetty.

Hiukkasille kalibrointifunktion pitoisuusalueita voidaan laajentaa maksimissaan 50 %:iin asti päästöarvoista laskettuna. Tällöin edellytyksenä on se, että hiukkasmittalaitteelle on voitu laskea EN 14181 -standardin kappaleessa 6.4.3 esitetyn alaskentatavan mukainen lineaarinen kalibrointifunktio ja korrelaatiokerroin (ns. selityskertoimen) R^2 on vähintään 0,80 (ks. prEN13284-2, kpl 6.5).

Toiminnanharjoittajan on suunniteltava QAL2/AST-mittausjakso sellaiselle ajanjaksolle, että pitoisuustasot kuvaavat laitoksen ”normaalia” ajotilannetta, jolloin pitoisuudet ovat sillä tasolla, jolla ne ovat suurimman osan aikaa vuodesta.

4.2.3.4 Alhaiset pitoisuudet

Useassa tapauksessa mitattavat päästöt ovat niin alhaisia, että niiden mittaaminen on haasteellista. Standardin kappaleessa 6.3 esitetään kriteerit alhaisille pitoisuuksille sekä toimintatavat näihin tapauksiin.

Mikäli pitoisuudet ovat pysyvästi alhaisia, ei kalibrintifunktiota tarvitse välttämättä määrittää kuin yhden kerran. Laitokselle on tehtävä ensimmäinen QAL2-testi ja jos toiminnanharjoittaja pystyy todistamaan viranomaisille, että päästöt ovat pysyvästi alhaisia, voidaan QAL2-testien sijaan tehdä AST-testit.

Edellytyksenä tähän on se, että kaikki AST-testien aikana mitatut SRM-arvot sekä vähintään 95 %:a AMS:llä mitatuista arvoista edellisen AST-mittauksen jälkeen ovat alle kyseiselle komponentille määrätyn suurimman sallitun mittausepävarmuuden.

Esimerkki alhaisen pitoisuuden määritelmästä jätteenpolttolaitoksessa:

- Hiukkasille suurin sallittu epävarmuus on 30 % päästöraja-arvosta (10 mg/m³(n)), mistä alhaisen pitoisuuden määritelmäksi jätteenpolttolaitoksissa saadaan 3 mg/m³(n). (Vastaavasti rikkidioksidille ja typen oksideille suurin sallittu epävarmuus on 20 % päästöraja-arvosta.)

Mikäli ensimmäisissä QAL2-mittauksissa saadaan aikaan realistinen kalibrintifunktio myös alhaisille pitoisuuksille, toiminnanharjoittaja voi halutessaan käyttää sitä. Tällöin QAL2-kalibrintifunktion kelpoisuutta tarkastellaan vuosittain normaalin AST-testien mukaan (toiminnalliset testit ja AST-vertailumittaukset).

4.2.4 Vaihtelevuustestit (Variability tests)

Kalibrintifunktion avulla lasketut AMS:n arvot muutetaan referenssiolosuhteisiin ja niitä verrataan referenssiolosuhteisiin laskettuihin SRM-arvoihin. Referenssiolosuhteisiin laskettaessa tulokset muunnetaan siihen olotilaan, jossa päästöraja-arvo on ilmoitettu (esim. 0 °C, 1013 mbar, 11 % O₂). Näin saatuja SRM- ja AMS-pitoisuusmittaparien arvojen keskihajontoja verrataan asetuksissa esitettyihin vaatimuksiin:

$$S_D < S_0 k_v \quad (2)$$

missä

S_D = mittaparien välinen keskihajonta

S_0 = asetuksen vaatimus mittauksen epävarmuudelle, keskihajontana ilmaistuna

k_v = testikerroin

Asetuksissa ilmoitettu vaatimus mittausepävarmuudelle muutetaan keskihajonnaksi, S_0 , seuraavan kaavan avulla:

$$S_0 = p * ELV/1,96 \quad (3)$$

missä

p = mittausten sallittu epävarmuus suhdelukuna ilmaistuna

ELV = päivittäinen päästöraja-arvo (emission limit value)

Standardin vuoden 2014 päivityksen liitteessä I on esitetty enemmän k_v -arvoja kuin standardin ensimmäisessä versiossa.

Laite ensin kalibroidaan vertailumittausten avulla ja sitten tutkitaan saman datajoukon avulla, täytyvätkö tulosten vaihtelulle asetetut ehdot. Standardi ei käsittele sitä, täytyvätkö asetuksessa asetetut ehdot pitoisuusrajojen suhteen vaan sitä täyttääkö mittalaite sen "laadulle" asetettavat vaatimukset.

Jos vaihtelevuustestit eivät mene läpi käytettäessä AMS:n apusuureita, voidaan referenssimittauksen apusuureita käyttää laskennassa. Jos QAL2 tällöin läpäistään, täytyy laitoksen ensi sijassa korjata apusuureiden mittausta. AMS:lle ei tarvitse tehdä uutta QAL2-testiä.

Huom! Termille Variability test ei ole olemassa virallista suomenkielistä vastinetta. Tässä menettelytapaohjeessa Suomessa ehdotetaan käytettäväksi termiä "vaihtelevuustesti" kuvaamaan tätä laskentaa.

4.2.5 Vaatimukset vertailumittajalle ja referenssimenetelmälle

Standardin SFS-EN 14181 mukaan vertailumittauksia tekevän laboratorion täytyy olla akkreditoitu EN ISO/IEC 17025:n mukaisesti tai sillä täytyy olla viranomaisen hyväksyntä kyseisiin vertailumittauksiin. Mittajalla täytyy lisäksi olla riittävä kokemus referenssimenetelmien käytöstä.

SFS-EN 14181:n mukaan referenssimenetelmänä tulee ensisijaisesti käyttää EN-standardeja. EN-standardin puuttuessa on käytettävä kansainvälisiä tai kansallisia standardeja tai muuten hyväksytyjä menetelmiä.

Referenssimenetelmien suoritusarvoille (performance characteristics) esitetään minimivaatimukset niiden omista standardeissa. Referenssistandardeja on tehty seuraaville komponenteille:

- Hiukkaset: gravimetrinen määrittäminen, SFS-EN 13284-1
- HCl: merkäkemiallinen menetelmä SFS-EN 1911/Osat 1-3
- TOC: liekki-ionisaatioon perustuvat menetelmät SFS-EN 12619
- SO₂: merkäkemiallinen menetelmä, analyysit joko Thorin-menetelmällä tai ionikromatografisesti, SFS-EN 14791
- NO_x: Kemiluminesenssimenetelmä, SFS-EN 14792
- CO: Ei-dispersiinen infrapunamenetelmä, SFS-EN 15058
- O₂: Paramagneettinen menetelmä SFS-EN 14789
- H₂O: Absorptio ja kondensaatio, SFS-EN 14790

Suomessa mittajalla on oltava akkreditointi kyseessä olevalle mittausten menetelmälle, eli viranomaishyväksyntää ei Suomessa käytetä. Tämän lisäksi suositellaan, että mittajalla olisi akkreditointi QAL2- ja AST-laskennalle. Kun mittaja käyttää yllä mainittuja CEN-standardoituja menetelmiä referenssimittauksissa, hänen on osoitettava, että standardeissa esitetyt vaatimukset SRM:n mittausepävarmuudelle alittuvat.

Epävarmuuksille asetetut vaatimukset komponentteittain ovat seuraavat:

- Hiukkaset: ≤ 20 %:a päästöraja-arvosta laskettuna (EN 13284-1)
- NO_x : < 10 % päivittäisestä raja-arvosta laskettuna (EN 14792)
- CO : < 6 % päivittäisestä raja-arvosta laskettuna (EN 15058)
- SO_2 : < 20 % päivittäisestä raja-arvosta laskettuna ((EN 14791)
- O_2 : < 6 % (suht.) mitatusta pitoisuudesta laskettuna ((EN 14789)
- H_2O : < 20 % (suht.) mitatusta pitoisuudesta laskettuna (EN 14790)

On huomattava, että myös muita mittausmenetelmiä kuin yllä mainittuja EN-menetelmiä voidaan käyttää, mikäli niiden tulosten antama laatu on voitu osoittaa. CEN:n tuottamassa dokumentissa EN 14973 "Intralaboratory validation procedure for an alternative method compared to a reference method" kuvataan yksi tapa, jolla tämä voidaan tehdä.

Päästömittaaja voi Suomessa käyttää referenssimittauksissa myös joitain muita kuin edellä mainittuja CEN-standardoituja menetelmiä, jos päästömittauslaboratorio on akkreditoitu kyseisen komponentin mittaamiseen ja menetelmällä on samat kriteerit mittausepävarmuuden suhteen kuin yllä olevilla varsinaisilla CEN-standardeilla. Lisäksi menetelmällä on oltava joko kansallinen tai kansainvälinen standardi tai hyväksyntä (esim. CEN/TS-dokumentti). Muiden kuin edellä lueteltujen menetelmien käyttö on mahdollista, mikäli niiden toimivuus ja laatu on osoitettu kansallisella tasolla.

4.2.6 Apusuureiden (O_2 , H_2O , lämpötila, paine) tarkastelutavat

Apusuureille, kuten O_2 , H_2O , paine ja lämpötila, ei ole asetettu direktiiveissä tai asetuksissa vaatimuksia mittausepävarmuuksien suhteen. Näiden parametrien avulla lasketaan kuitenkin AMS:n pitoisuustulokset referenssiolosuhteisiin vaihtelevuus-testiä varten. Lisäksi niiden avulla laskettuja pitoisuusarvoja verrataan raja-arvoihin ja lasketaan laitoksen päästöt. Apusuureiden mittaustuloksilla on siten keskeinen asema päästöjen mittaamisen laaduntarkkailussa.

Standardissa suositellaan, että O_2 - ja H_2O -mittaukselle tehdään toiminnalliset testit ennen vertailumittauksia sekä vertailumittaukset samanaikaisesti muiden päästökomponenttien kanssa. Mikäli tässä vertailussa huomataan, että AMS-apsuureiden mittaustulokset eroavat SRM-tuloksista, pitää ko. analysaattorit korjata välittömästi. Apusuureille ei siis tarvitse laatia kalibroitifunktioita.

Laitoksen on huolehdittava siitä, että lämpötila- ja painemittaukset ovat jäljitettävästi kalibroituja.

4.2.7 Merkittävän muutoksen määritelmä

4.2.7.1 Muutos prosessissa

Jos muutos polttoaineissa, poltto/puhdistustekniikoissa tai toimintamalleissa on sellainen, että siitä aiheutuu muutoksia päästöarvoihin, muutosta pidetään merkittävänä ja tällöin laitteelle on tehtävä uudet QAL2-testit.

Merkittävä muutos polttoaineessa on kyseessä esimerkiksi seuraavissa tapauksissa:

- Polttoaineen vaihdosta aiheutuu muutos päästötasoon.
- Polttoaineen vaihto aiheuttaa muutoksia ympäristöluvassa.
- Polttoainetyyppi vaihtuu toiseen (kiinteästä polttoaineesta kaasumaiseen jne.).
- Yhden polttoaineen käytöstä siirrytään monipolttoainekäyttöön.

Jos toiminnanharjoittaja pystyy osoittamaan viranomaisille, että tästä muutoksesta huolimatta kalibroinnit pysyvät voimassa (mikä osoitetaan AST-vertailumittausten avulla), ei uutta QAL2-mittausta tarvita.

Huom! Mikäli pitoisuudet ylittävät kalibrointialueen sen takia, että prosessissa on häiriöitä, ei QAL2-testejä tarvitse tehdä uudelleen sen jälkeen, kun prosessin tila on saatu jälkeen kuntoon.

Tämän lisäksi pätevät standardin SFS-EN14181 kappaleen 6.5 määritelmät siitä, milloin QAL2-testit pitää tehdä uudelleen:

- jos enemmän kuin 5 % kalibrointifunktion avulla lasketuista AMS-arvoista ylittää kalibrointifunktion alueen yli viiden viikon ajan kahden AST-testin välisenä aikana
- jos enemmän kuin 40 % kalibrointifunktion avulla lasketuista AMS-arvoista ylittää kalibrointialueen viikon aikana.

Edelliseen kappaleeseen tarkennuksena, että tarkkailtavia AMS-arvoja ovat jätteenpolttolaitoksella ½ h:n keskiarvot ja LCP-laitoksella 1 h:n keskiarvot eikä siis mitatut hetkelliset pitoisuudet.

4.2.7.2 Muutos mittalaitteessa ja ns. tuplalaitteet

Standardissa ei ole tarkkaan eritelty sitä, mitä tarkoitetaan muutoksella mittalaitteessa. Tämän vuoksi esitetään Suomessa käytettäväksi seuraavia tulkintoja.

Mittalaitteen korjaamisen jälkeen jatketaan käytönaikaisella laadunvarmistuksella (QAL3), jolloin toiminnanharjoittaja tarkkailee säännöllisin väliajoin nolla- ja kalibrointipisteen stabiilisuutta. Jos laite läpäisee QAL3-tarkastelun, ei tarvita QAL2/AST-testejä. Jos mittalaite menee epäkuntoon ja käyttäjä vaihtaa korjauksen ajaksi tilalle identtisen laitteen, riittää, kun varalaitteelle tehdään QAL3-tarkastelua.

Toiminnanharjoittajan on tiedotettava valvovaa viranomaista varalaitteen käytöstä ja saatava viranomaiselta hyväksyntä siihen, kuinka pitkän ajan varalaitetta voidaan käyttää.

Jos AMS-mittalaite vaihdetaan samantyyppiseen mittalaitteeseen (kyseessä sama mittausperiaate, mutta eri malli tai eri valmistaja), täytyy QAL2-testit tehdä uudelleen.

Vaihdettaessa AMS toiseen identtiseen laitteeseen riittävät AST:n mukaiset toiminnalliset testit. Mikäli laite läpäisee nämä testit, jatketaan ilman QAL2-testejä, tehden kuitenkin QAL3-tarkkailua kuten aiemminkin.

Jos mittalaite vaihdetaan kokonaan toisella mittausperiaatteella toimivaan laitteeseen (esim. FID vaihdetaan FTIR-mittalaitteeksi), täytyy QAL2-testit tehdä uudelleen.

Jos mittalaite siirretään uuteen kohteeseen, täytyy QAL2-testit tehdä uudelleen.

Jos laitokselle asennetaan varsinaisen AMS-mittalaitteen asennuksen jälkeen myöhemmin varalaite (alla "vara-AMS"), joka on tarkoitettu käytettäväksi varsinaisen AMS-mittalaitteen huollon/korjauksen aikana ja joka on identtinen varsinaisen AMS-mittalaitteen kanssa, ja molemmat laitteet mittaavat samaa savukaasua, voidaan vara-AMS:n laadunvarmistus hoitaa seuraavalla tavalla:

- Vara-AMS:lle tehdään toiminnalliset testit.
- Vara-AMS kalibroidaan käyttämällä samoja nolla- ja spankaasuja kuin varsinainen AMS-mittalaite.
- Vertailumittaus tehdään vara-AMS:n ja varsinaisen AMS:n välillä, käyttäen laskennassa hyväksi kolmen päivän aikana tehtyjä mittauksia.
- Näiden mittaparien avulla määritetään AMS:lle kalibrintifunktio ja lasketaan sen vaihtelevuustestin tulos.
- Jos vara-AMS läpäisee vaihtelevuustestin, voidaan todeta, että vara-AMS:n toiminta on todettu validiksi.
- Laitos voi tehdä nämä testit itse.
- Seuraavan QAL2-testin aikana tehdään molemmille mittalaitteille QAL2-testit.

Mittalaitteiden rikkoutuessa laitos voi joutua käyttämään sellaisia varalaitteita, jotka eivät ole pysyvästi asennettuja laitoksille, vaan ne esimerkiksi lainataan mittalaitevalmistajalta. Tällaisissa tapauksissa mittalaitevalmistaja huolehtii laitteen kunnan tarkistuksesta ennen mittauksia ja ennen asennusta laitokselle mittalaitteet kalibroidaan. Mikäli toiminnanharjoittaja joutuu käyttämään varalaitteita, tulee siitä tiedottaa valvovaa viranomaista.

4.2.8 QAL2- ja AST-tarkastelun soveltaminen muille kuin LCP- tai WI-asetuksen alaisille laitoksille

Suomessa on joissakin tapauksissa vaadittu EN 14181 -standardissa esitetyn laadunvarmistusmenetelmän soveltamista joko osittain tai kokonaan myös muissa kuin jätteenpoltoasetuksen 362/2003 tai suurten voimalaitosten asetuksen 1017/2001 alaisissa laitoksissa. Tyypillisiä kohteita ovat olleet selluteollisuuden meesauunien ja soodakattiloiden pelkistyneiden rikkiyhdisteiden (TRS) mittaukset.

TRS-mittaukset perustuvat usein kahden mittalaitteen avulla tehtävään mittaukseen: toinen mittalaite mittaa SO₂-pitoisuuden ja toinen puolestaan rikkidioksidiksi hapetettujen TRS-yhdisteiden ja SO₂:n kokonaispitoisuuden. TRS-pitoisuus saadaan laskennallisesti näiden kahden mittauksen erotuksena.

Taustahaastatteluissa kävi ilmi, että näitä mittauksia on tarkasteltu muun muassa seuraavilla tavoilla:

- kalibroitifunktio on tehty laskennalliselle TRS- tulokselle ($TRS = (TRS + SO_2) - SO_2$) tai
- kalibroitifunktio on laskettu primääriesteille eli TRS+SO₂:n summalle sekä erikseen SO₂:lle ja vaihtelevuudesta laskettu erotukselle, joka on TRS.

Vertailut ovat olleet haasteellisia johtuen siitä, että yleensä mitatut pitoisuudet ovat alhaisia. Usein TRS-pitoisuudelle ei ole välttämättä annettu päästöraja-arvoa tai ainakaan epävarmuuskriteeriä ja mikäli näin on, ei vaihtelevuudesta voida laskea, vaan voidaan tehdä ainoastaan kalibroitifunktio. Kalibroitifunktion "laadukkuus" voi kuitenkin olla usein kyseenalainen johtuen alhaisista pitoisuuksista.

Jos QAL2-menettelyä ei voida tehdä TRS-mittaukselle, tehdään laitteistolle sen sijaan säännölliset kalibroitien tarkastukset (nolla/span) kerran kuukaudessa.

Mikäli laitoksen oma laite mittaa vain NO-pitoisuutta, kuten yleensä esimerkiksi in situ -mittalaitteet tekevät, tehdään kalibroitifunktio tällöin vertaamalla laitoksen analysaattorin antamaa NO-pitoisuutta referenssimenetelmän mittaamaan NO_x-pitoisuuteen. Tällöin savukaasussa mahdollisesti mukana oleva NO₂-pitoisuus otetaan kalibroinnissa automaattisesti huomioon ja laskennassa ei tarvitse ottaa keinoitekoisesti huomioon savukaasujen NO₂-määriä. AMS:lle tehdään siis vain yksi kalibroitifunktio NO_x:lle, eikä NO:lle ja NO₂:lle tarvitse tehdä erikseen kalibroitifunktioita.

4.3 Käytönaikainen laadunvarmistus, QAL3

4.3.1 Yleistä

Vertailumittausten välisen ajan päästömittalaitteiden laadunvarmistus on laitoksen omalla vastuulla. Näiden toimien tarkoituksena on varmistaa, että AMS-mittalaitteiden antamien tulosten epävarmuudet alittavat niille asetuksissa annetut vaatimukset. Laadunvarmistustoimiin kuuluu ns. QAL3-toimenpiteet, joissa tarkistetaan säännöllisin väliajoin AMS:n nolla/kalibrointipisteet (zero and span). Laitoksen vastuulla on myös tarkkailla sitä, että laitoksen tuottamat päästöt eivät ylitä validia kalibrointifunktion aluetta sallittua määrää enempää (vrt. kpl 4.2.7.1).

Standardissa suositellaan, että laitos aloittaa nämä laadunvarmistustoimet heti AMS-mittalaitteen asennuksen jälkeen, siis jo ennen QAL2-testejä. Näin saadaan hyvissä ajoin tietoa AMS:n toiminnasta.

Standardin päivityksessä on esitetty toimintamalli sellaisia tapauksia varten, joissa laitoksella on kaksi toisistaan riippumatonta AMS- mittaustalaitteistoa, jotka mittaavat samaa komponenttia ja joilla on toisistaan riippumattomat tiedonkeruujärjestelmät. Mikäli mittausten laadun tarkkailu tällaisissa tapauksissa perustuu siihen, että laitos tarkkailee jatkuvatoimisesti näiden kahden laitteiston antamien tulosten välisiä eroja ja järjestelmä antaa hälytyksen, jos viiden perättäisen mittaustalaitteen ero ylittää 5 %:a laitoksen lyhytaikaisesta päästöraja-arvosta, voidaan QAL3-testien taajuutta pidentää siten, että ne tehdään kerran vuodessa.

4.3.2 QAL3-menetelmät

Datajoukkoa käsitellään tilastollisten kontrollikorttien (esim. Shewhart, CUSUM, EMWA) avulla. On huomattava, että myös muut menetelmät kuin edellä mainitut ovat sallittuja. Edellä mainituista menetelmistä CUSUM-menetelmä on herkempi, ja sen avulla saadaan aiemmin tietoa laitteen mahdollisesta ryöminnästä kuin Shewhart-menetelmällä. Toisaalta, Shewhart-menetelmä on yksinkertaisempi käyttää kuin CUSUM.

Tarkastelun avulla havaitaan nolla/kalibrointipisteen siirtymistä muutokset laitteiston kunnossa ja se, milloin laite vaatii huoltoa. Käytönaikaisella laadunvarmistuksella on siis tarkoitus varmistaa se, että laitteisto on samassa kunnossa kuin tehtäessä QAL2-testejä.

Standardin mukaan nolla- ja kalibrointipisteiden tarkistukset tulee tehdä vähintään kerran laitteen huoltovälin aikana (maintenance interval). AMS:n huoltoväli määritetään EN 15267-3:n mukaisissa tyyppihyväksyntätesteissä.

Myös laitevalmistaja voi antaa omat ohjeensa siitä, kuinka juuri hänen laitettaan tarkkaillaan. Tämä tulee esille erityisesti in situ-mittalaitteen tai monikomponentti-analysaattorin, kuten FTIR, ollessa kyseessä. FTIR-mittalaitteelle sallitaan se, että QAL3-tarkkailu tehdään "nollakaasulla" eli tyypellä sekä yhdellä mitattavassa kohteessa tyypillisellä kaasulla eli tarkastelua ei tarvitse tehdä kaikilla mitattavilla kaasuilla. Toiminnanharjoittajan on keskusteltava näistä ohjeista viranomaisen kanssa ja hyväksyttävä ne tapauskohtaisesti.

4.3.3 Automaattisten kalibrointien salliminen

QAL3-tarkkailu voidaan järjestää laitteille myös automaattisten kalibrointijärjestelmien avulla, jolloin laitetta säädetään näyttämään oikeaa arvoa. Jos QAL3-tarkkailu tehdään automaattisten järjestelmien avulla, voidaan se toteuttaa helposti jopa keran päivässä. Standardin mukaan tällaisten automaattisten kalibrointijärjestelmien käyttö on sallittua, mikäli ne on tyyppihyväksytty QAL1-testeissä, jotka on tehty EN 15267-3-standardin mukaisesti.

Tiedot näiden automaattisten kalibrointien tuloksista, sekä nolla- että span-pisteessä, tulee olla toiminnanharjoittajan saatavilla. Mikäli AMS:lle määritetty suurin sallittu keskihajonta (s_{AMS}) ylittyy, tästä pitää myös lähteä hälytys toiminnanharjoittajalle.

4.3.4 Sallitun keskihajonnan määrittäminen (s_{AMS})

Sallittu keskihajonta (s_{AMS}) määritellään sekä nolla- että kalibrointipisteelle.

s_{AMS} -arvot voidaan laskea kahdella eri tavalla:

- a) laskemalla arvot siten, että hyödynnetään QAL1-testien tuloksia (performance data) tai
- b) arvot voidaan määrittää suurimpien sallittujen mittausepävarmuuksien avulla (maximum permissible uncertainty).

Mikäli käytetään a-laskentatapaa, on tiedettävä merkittävimmät tekijät, jotka saattavat aiheuttaa hajontaa nolla- ja span-lukemissa sekä niiden suuruus. Yleensä nämä tekijät löytyvät AMS-mittalaitteen EN 15267-3:n mukaisesti tehdyistä tyyppihyväksyntätestiraporteista. Toiminnanharjoittajan on kuitenkin otettava laitoskohtaiset olosuhteet ja niiden vaihtelu huomioon tässäkin laskennassa. Standardin EN 14181 liitteessä F on esitetty esimerkki sallitun keskihajonnan määrittämisestä tällä periaatteella.

Joissakin tapauksissa keskihajontaa laskettaessa kyseiseksi arvoksi voidaan saada epärealistisen pieni tai suuri luku eli laitetta joudutaan säätämään koko ajan. Standardissa huomautetaankin, että sallitun keskihajonnan määrittäminen on iteratiivi-

nen prosessi ja niitä voidaan joutua ajan kuluessa optimoimaan. Toiminnanharjoittajan on hyvä ottaa tällaisissa tapauksissa yhteyttä laitevalmistajaan ja neuvotella asiasta heidän kanssaan.

Standardissa mainitaan, että koska a-tavan käyttö edellyttää laitospesifisen tiedon keräystä, jossa voidaan joutua tekemään useita oletuksia, voidaan sallittu keskijointa laskea yksinkertaisemmin hyödyntämällä AMS:lle asetettua suurimpaa sallittua mittausepävarmuuskriteeriä. Standardissa on annettu tähän ohjeet eri tilastollisille kontrollikorteille. Esimerkiksi Shewhart-korteilla voidaan käyttää alimpana varoitusrajana (warning limit) arvoa $\pm 25\%$:a suurimmasta sallitusta epävarmuudesta laskettuna ja hälytysrajana (alarm limit) puolestaan $\pm 50\%$:a suurimmasta sallitusta epävarmuudesta laskettuna. Esimerkiksi jätteenpolttolaitoksen hiukkasmittauksissa (suurin sallittu epävarmuus 30% ja päästöarvo $10 \text{ mg/m}^3(\text{n})$) tämä tarkoittaisi siis sitä, että varoitusraja olisi $0,25 \cdot 0,3 \cdot 10 \text{ mg/m}^3 = 0,75 \text{ mg/m}^3(\text{n})$ ja hälytysraja puolestaan $0,5 \cdot 0,3 \cdot 10 \text{ mg/m}^3(\text{n}) = 1,5 \text{ mg/m}^3(\text{n})$.

4.3.5 Nolla- ja kalibrointipitoisuuksien mittaukset

QAL3-testit edellyttävät, että AMS-mittalaitteelle voidaan tehdä nolla- ja kalibrointipisteiden tarkastukset. Laitteen pitää pystyä myös raportoimaan negatiivisia arvoja, eikä niitä saa "pakottaa" nollassi.

Mikäli AMS-mittalaite on sellainen, että ko. tarkastukset tehdään käyttäen referenssimateriaaleja testikaasujen sijasta, voidaan tässä käyttää mittalaitevalmistajan referenssimateriaaleja ja QAL3-testausmenetelmiä, edellyttäen, että ne on validoitu EN 15267-3 mukaisissa QAL1-tyyppihyväksyntäprosesseissa.

Standardissa muistutetaan myös siitä, että testikaasupullon vaihtuessa voidaan joutua määrittämään uusi QAL3-taso johtuen kaasun pitoisuusvaihtelusta.

Standardissa on esitetty esimerkkejä sekä ekstraktiivisten että in situ -mittalaitteiden testimateriaaleista.

Standardin mukaan AMS-mittalaitteen nolla- ja kalibrointipiste tarkastetaan vähintään kerran laitteen huoltovälin aikana, mutta toiminnanharjoittaja saa halutessaan tehdä tarkastukset useamminkin.

Mikäli AMS-mittalaitetta ei ole tyyppihyväksytty standardien EN 15267-1, EN 15267-2 ja EN 15267-3 mukaisesti, ko. pisteiden tarkastukset tulee tehdä vähintään kerran neljässä viikossa, ellei ole perusteltua syytä pidentää tarkastusväliä siten, että tarkastukset tehdään kerran huoltovälin aikana. Perusteltuina syinä mainitaan:

- Jos laitteessa on sisäinen tarkastusjärjestelmä, joka tekee tarkastuksia lyhyin aikavälein ja joka varoittaa, mikäli laitteessa näyttää olevan ongelma. Tässä tarkastelussa tulee olla mukana myös näytteenottojärjestelmä.

- Jos kyseessä on monikomponenttianalysaattori, kuten FTIR, joka mittaa useita kaasuja samanaikaisesti, voidaan tarkastukset tehdä yhdellä testikaa-sulla vähintään kerran neljässä viikossa.

Jos käytetään CUSUM-menetelmää, suositellaan nolla- ja kalibrointipitoisuuksien tarkastuksien tekemistä viikoittain.

Standardissa korostetaan sitä, että toiminnanharjoittajan vastuulla on huolehtia siitä, että AMS-mittalaitte toimii moitteettomasti ja että laitoksen henkilökunta on tietoinen siitä, mitä tulee tehdä, mikäli testit antavat hälytyksen siitä, että laitteen toiminta ei ole enää optimaalista.

4.3.6 QAL3-testien dokumentointi

QAL3-testit tulee tehdä seuraten EN 14181 -standardin periaatteita ja ne tulee dokumentoida. Tiedot AMS-mittalaitteen mahdollisista virittämistä tai muista toimista (korjaukset) tulee löytyä AST- ja QAL2-mittausten aikana tehtäviä auditointeja varten. *Päästömittaajan tulee siis AST- ja QAL2-raporteissaan ottaa kantaa myös QAL3-testausten tuloksiin.* Standardin mukaan QAL3-testien tulokset tulisi säilyttää vähintään viiden vuoden ajan.

EN 14181:n liitteessä C on esitetty esimerkit Shewhart-, CUSUM- sekä EMWA-kontrollikorttien käytöstä.

4.4 Vuosittainen valvonta, AST

Vuosittaisessa valvontatestissä, Annual Surveillance Test, kiinteästi asennetulle mittalaitteelle tehdään toiminnalliset testit, jotka ovat samanlaiset kuin QAL2-testien yhteydessä. Standardin päivitykseen on lisätty maininta siitä, että laboratorion, joka tekee toiminnalliset testit, on omattava kokemusta näiden testien tekemiseen ja sillä on oltava viranomaisen hyväksyntä. Useissa tapauksissa, muun muassa in situ -mittalaitteiden ollessa kyseessä, mittalaittevalmistajalla on paras tietämys ja työkalut kyseisten testien tekemiseen. Mikäli mittalaittevalmistaja tekee toiminnalliset testit, päästömittauslaboratorion vastuulla on lopullisten dokumenttien auditointi ja niiden kommentointi QAL2- ja AST-raportoinnin yhteydessä. Myös päästömittaaja voi tehdä toiminnalliset testit ja kirjoittaa niistä raportin, mikäli hän on tähän pätevä. Standardissa suositellaan, että toiminnalliset testit olisi tehty korkeintaan kuukausi ennen QAL2- tai AST-testejä.

AST-testeissä tehdään päivän aikana vertailumittaukset vähintään viiden mittaparin avulla. AST-testit tehdään kerran vuodessa. Tämän vertailumittauksen tarkoituksena on varmistaa, että edellinen laajoissa vertailumittauksissa (QAL 2) tehty kalib-

rointifunktio on edelleen voimassa. AST-testien tuloksena saatavaa kalibrintifunktiota ei siis syötetä laitoksen laskentaohjelmiin. Mittausaika/näyte on AST-testeissä sama kuin aiemmin tehdyissä QAL2-testeissä (esim. 1 h).

Mikäli standardissa esitetyt kriteerit kalibrintifunktiolle eivät täyty, tulee poikkeamien syyt selvittää ja korjata sekä tehdä uudet laajat vertailumittaukset QAL 2:n mukaisesti. Nämä QAL2-mittaukset tulee tehdä siten, että niiden tulos on raportoitu kuuden kuukauden sisällä.

Standardissa edellytetään, että myös AST-testeissä poikkeavat tulokset (ns. outlierit) identifioidaan ja esitetään erikseen tulostaulukoissa ja kuvaajissa. Poikkeavien tulosten (outlier) määrittämiseksi ei tällä hetkellä ole olemassa yhtenäistä menettelyä, joten testauslaboratorion on arvioitava tulosten kelpoisuus tapauskohtaisesti. Arviointiin käytetty menetelmä on kuvattava raportissa.

Jos AST-testeissä saadaan katettua laajempi pitoisuusalue kuin QAL2-testeissä, voidaan validin kalibrintifunktion aluetta kasvattaa siten, että se on 10 %:a suurempi kuin AST-mittausten aikana mitattu suurin kalibroitu AMS-arvo, mutta maksimissaan pitoisuusaluetta voidaan laajentaa kuitenkin vain 50 %:iin päästöraja-arvosta. Kalibrintialueen laajentaminen tulee hyväksyttävä viranomaisella.

Evaluoinnista on kirjoitettava raportti, josta edellä mainittujen asioiden tarkastuksen tulos käy ilmi.

4.5 AMS-mittalaitteen tietojen dokumentointi

Päivitetyn standardin liitteen D mukaan toiminnanharjoittajan on laadittava jokaisesta AMS-mittalaitteesta dokumentointi, jonka päivityksestä vastaa laitteen vastuhenkilö. Tämän dokumentoinnin avulla päästömittaaja saa helposti tarvitsemansa taustatiedot QAL2- ja AST-mittauksia varten. Samoin viranomainen voi tarkistaa halutessaan laitoksen päästömittauksiin liittyviä tietoja.

4.5.1 AMS-tiedosto

AMS-tiedoston tulee sisältää vähintään seuraavat kohdat:

- Laitteen identifiointi
 - laitteen toimintaperiaate, valmistaja, laitteen sijainti, laiterekisterinumero, takuu, laitteen asennuspäivämäärä, ohjeet laitteen huolto- ja kalibrintinnetelmiin
- Laitteen toiminnan ja kunnon seuranta
- Laitteen verifiointi- ja kalibrintitulokset
- Raportit huolloista, laitteen muutoksista jne.

Tiedostossa voi olla mukana myös laitevalmistajan käyttö- ja huolto-ohjeet.

4.5.2 AMS-tiedoston ylläpito

AMS-mittalaitteella tulee olla nimetty vastuhenkilö, joka on saanut työhön tarvittavan koulutuksen ja täten pätevyyden hoitamaan ko. vastuuta. Vastuuhenkilön tulee huolehtia AMS-tiedoston päivityksestä sekä siitä, että laitteen kalibroinnit ja huollot tehdään suunnitelman mukaisesti.

5. Raporttien sisältö (QAL2 ja AST)

QAL2

QAL2-raportin tulee sisältää vähintään seuraavat tiedot:

- a) kuvaus laitoksesta ja näytteenottoaikoista
- b) kuvaus laitoksen prosessiolosuhteista ja polttoaineista kokeiden aikana
- c) testauslaboratorion ja kokeissa mukana olleiden henkilöiden nimet
- d) yksityiskohdat testauslaboratorion akkreditoinnista EN ISO/IEC 17025 mukaisesti (tai viranomaisen antamasta hyväksynnästä)
- e) kuvaus käytettävästä AMS:stä sisältäen mitattavat suureet, mittausperiaatteet, mittausalueet ja laitteiden sijainnit
- f) kuvaus käytettävästä SRM:stä: mittausperiaate, malli, mittausalue, toistettavuus ja/tai mittausepävarmuus ja mahdollinen EN- tai ISO-referenssinumero
- g) vertailumittausten ajankohdat (päivämäärät ja kellonajat)
- h) kaikki AMS:n ja SRM:n mittausarvot sekä mitattuina arvoina (raakadatanä) että keskiarvoina mittausjaksoilta, myös apusuureiden mittaus tulokset (O₂ ja H₂O, lämpötila ja paine)
- i) poikkeavien tulosten (outliers) arviointimenetelmät ja syyt siihen, miksi näitä tuloksia ei käytetä
- j) kalibroidintifunktio ja validoitu kalibrointialue mukaan luettuna kaikki kalibroidintifunktion ja vaihtelevuustestin laskenta-arvot sekä laskentamenetelmä
- k) graafinen esitys SRM:n ja AMS:n tuloksista ainakin pitoisuuksina ilmoitettuna
- l) mikä tahansa poikkeama tästä EU-standardista ja poikkeaman mahdollinen vaikutus esitettyihin tuloksiin
- m) viimeisimmän toiminnallisen testin (functional test) tulokset

AST

- a) kuvaus laitoksesta ja näytteenottoaikaista
- b) kuvaus AMS:stä mukaan luettuna mitattavat komponentit, toimintaperiaate, malli, mittausalue ja sijainti
- c) kuvaus SRM mukaan luettuna mittausperiaate, malli, mittausalue, toistettavuus ja/tai mittausepävarmuus ja viittaus mahdolliseen SRM:n EU tai ISO referenssiin
- d) vertailumittausten ajankohdat (päivämäärät ja kellonajat)
- e) kaikki AMS:n ja SRM:n mittausarvot sekä mitattuina arvoina (raakadatanä) että keskiarvoina mittausjaksoilta
- f) poikkeavien tulosten (outliers) arviointimenetelmät ja syyt siihen, miksi näitä tuloksia ei käytetä
- g) AMS:n kalibroidintifunktio ja validi kalibrointialue
- h) mittaustulosten esittäminen x-y-asteikolla (mukana kalibroidintifunktio ja sen voimassaoloalue)

- i) AST-vaihtelevuustestin ja kalibrintisuoran hyväksyttävyyys
- j) mikä tahansa poikkeama tästä EU-standardista ja poikkeaman mahdollinen vaikutus esitettyihin tuloksiin
- h) tulokset AST:n toiminnallisesta testistä (functional test)

Molemmissa raporteissa on tärkeää, että päästömittauslaboratorion arvioi kalibrointifunktion käyttökelpoisuutta.

Päästömittaaja voi varmentaa laskentansa käyttämällä työkaluna Excel-ohjelmassa standardin EN 14181 laskuesimerkkejä.

Liitteestä B löytyvät QAL2- ja AST-pohjat, joita suositellaan käytettävän raportoinnin yhteenvetoa laadittaessa. Näiden yksinkertaisten pohjien lisäksi päästömittaaja laatii myös varsinaisen laajemman mittausraportin, näiden pohjien tarkoituksena on se, että kaikki mittaajat esittäisivät QAL2- ja AST-mittausten päätulokset vertailtavalla tavalla.

6. Raskasmetallien näytteenottomenetelmien laadunvarmistuksesta

Seuraavissa kappaleissa kuvataan tärkeimpiä raskasmetallien näytteenoton laadunvarmistukseen liittyviä tekijöitä. Tekstit eivät korvaa varsinaisia esikuvastandardeja SFS-EN 14385 ja SFS-EN 13211, lukijalla on siis oltavat nämä standardit käytössään, jotta hän voi tehdä mittaukset niiden mukaisesti.

6.1 Periaatteet

6.1.1 Raskasmetallien määritysmenetelmä SFS-EN 14385

Raskasmetallien määrittämiseen savukaasuista on Suomessa käytössä 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". Kyseinen standardi on valmistunut vuonna 2004 ja sen päivitystyö on vuonna 2016 alkamassa CEN/TC264/WG8:n toimesta. *Tämän raportin lukijan pitää siis huomioda mahdolliset standardin päivitykset hakemalla käyttöönsä standardin viimeisin versio.*

Menetelmän mukaisena absorptioliuoksena käytetään liuosta, joka sisältää 3,3 % HNO₃ sekä 1,5 % H₂O₂. Menetelmä soveltuu käytettäväksi pääasiassa raskasmetallipitoisuusalueella 0,005 mg/m³ – 0,5 mg/m³. Huom! Standardin esipuheen mukaan kyseiset pitoisuudet on ilmaistu NTP:ssä, kuivissa kaasuissa ja 11 % happipitoisuudessa.

SFS-EN 14385:n validointimittaukset on tehty taulukossa 3 esitetyille savukaasumatriisille jätteenpolttolaitoksilla. Standardin esipuheessa korostetaan sitä, että menetelmää voidaan käyttää myös muissa kohteissa, mutta mikäli savukaasumatriisin kaasujen pitoisuudet eroavat merkittävästi validointipitoisuuksista, täytyy validointitestit tehdä uudelleen.

Taulukko 3. SFS-EN 14385:n validointitestien savukaasumatriisi

Komponentti	Pitoisuusyksikkö	Pitoisuusalue
Hiukkaset	mg/m ³ (n)	0-20
TOC	mg/m ³ (n)	0-20
HCl	mg/m ³ (n)	0-20
HF	mg/m ³ (n)	0-2
SO ₂	mg/m ³ (n)	0-100

CO	mg/m ³ (n)	0-250
NO _x (NO ₂ :na ilmaistuna)	mg/m ³ (n)	0-500
CO ₂	til-% (kuiva, kanavan hapessa)	3-15
H ₂ O	til-% (kanavan hapessa)	10-35
O ₂	til-% (kuiva, kanavan hapessa)	3-17
Lämpötila	°C	60 -200

6.1.2 Elohopean määrittäminen SFS-EN 13211

Elohopean määrittäminen Suomessa käytetään standardia SFS-EN 13211 ”Stationary source emissions. Manual method of determination of the concentration of total mercury”. Menetelmällä määritetään poistokaasun sisältämän elohopean kokonaismäärä ja se soveltuu käytettäväksi pääasiassa elohopeapitoisuusalueella 0,001 mg/m³(n) – 0,5 mg/m³(n).

Kyseinen standardi on valmistunut vuonna 2001, ja sen päivitystyö on vuonna 2016 käynnissä CEN/TC264/WG8:n johtamana. *Tämän raportin lukijan pitää siis huomioida mahdolliset standardin päivitykset hakemalla käyttöönsä standardin viimeisin versio.*

Menetelmässä absorptioliuoksena voidaan käyttää kahta eri liuosseosta:

- 2 % KMnO₄/ 10 % H₂SO₄ (liuos 1)
- 4 % K₂Cr₂O₇/ 20 % HNO₃ (liuos 2)

SFS-EN 13211:n validointimittaukset on tehty taulukossa 4 esitetyille savukaasumatriisille jätteenpolttolaitoksilla. Standardin esipuheessa kerrotaan, että menetelmä voi olla käyttökelpoinen myös muissa sellaisissa kohteissa, joissa savukaasumatriisi on vastaavanlainen. Huom! Standardin mukaan kyseiset pitoisuudet on ilmaistu NTP:ssä, kuivissa kaasuissa ja 11 % happipitoisuudessa.

Taulukko 4. SFS-EN 13211 validointitestien savukaasumatriisi

Komponentti	Pitoisuusyksikkö	Pitoisuusalue
Hiukkaset	mg/m ³ (n)	0-20
TOC	mg/m ³ (n)	0-10
HCl	mg/m ³ (n)	0-50
HF	mg/m ³ (n)	0-10
SO ₂	mg/m ³ (n)	0-250

CO	mg/m ³ (n)	0-250
NO _x (NO ₂ :na ilmaistuna)	mg/m ³ (n)	0-500
CO ₂	til-% (kuiva, kanavan hapessa)	0-15
H ₂ O	til-% (kanavan hapessa)	2-25
O ₂	til-% (kuiva, kanavan hapessa)	8-15
Lämpötila	°C	60-140

6.2 Näytteenottotapa

Sekä SFS-EN 14385 että SFS-EN 13211 -menetelmissä savukaasunäyte johdetaan suodattimen läpi absorptioliuosta sisältäviin pulloihin. Suodattimelta analysoidaan hiukkasfaasissa olevat pitoisuudet ja absorptioliuoksista kaasumaisessa muodossa oleva pitoisuudet.

Näytteenotossa voidaan käyttää joko in-stack-hiukkaskeräystä (suodatin on kanavan sisällä) tai out-stack-keräystä (suodatin sijaitsee kanavan ulkopuolella).

Mikäli käytetään out-stack-näytteenottoa, on suodatinkotelon lämpötilan oltava kontrolloitu ja tarpeeksi korkea, jotta suodattimelle ei tapahdu kosteuden kondensoitumista. Mittaajan on siis huomioitava mitattavan savukaasun lämpötila ja out-stack-suodattimen lämpötilan on oltava vähintään 20 °C korkeampi kuin savukaasun lämpötila.

Mittaajan on lämmitettävä näytteenottosondi ennen kuin se työnnetään kanavaan, näin estetään mahdollinen kondensoituminen.

Mikäli näytteenottosondin materiaalina on titaani, pitää sen lämpötilan olla vähintään 180 °C. (Tämä on mainittu vain Hg-standardissa.)

Raskasmetallistandardissa SFS-EN 14385 mainitaan, että sen avulla tehtyjen mitausten avulla saadaan selville hiukkas- ja kaasufaasipitoisuuksien summa. Niiden avulla ei siis saada validoitua tietoa pitoisuuksien faasijakaumista hiukkas- ja kaasufaasien välillä.

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

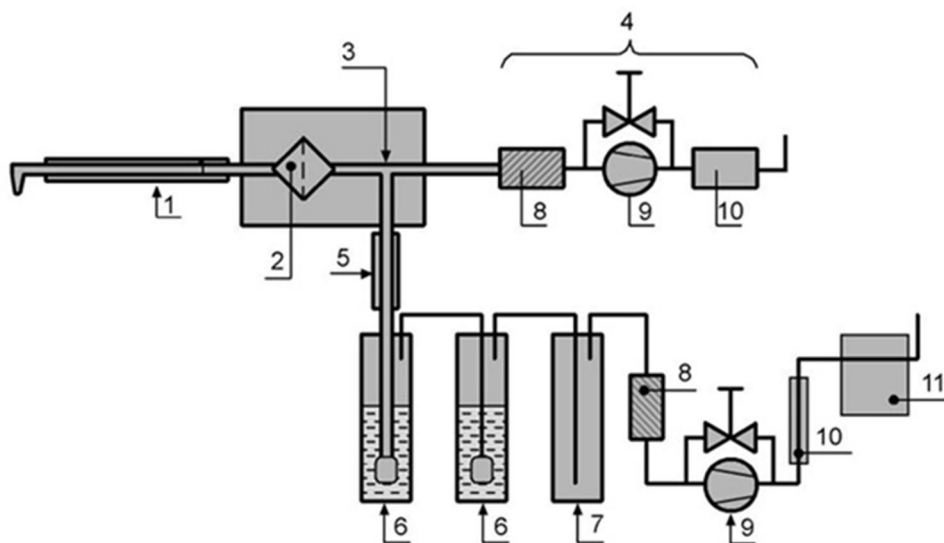
Elohopean näytteenotto tehdään myös isokineettisesti. Elohopeastandardissa on esitetty ne poikkeustapaukset, milloin mittaus voidaan tehdä ei-isokineettisesti.

Näytteenotossa voidaan käyttää kahta eri tapaa:

- sivuvirtakeräystä
- päävirtakeräystä.

Päävirtakeräyksessä näytekaasuvirta kulkee kokonaisuudessaan absorptiopullojen lävitse. Tällöin isokineettisen näytteenoton toteutumisessa pitää huomioida sekä oikean kokoisen suuttimen että oikean kokoisten absorptiopullojen valinta. Sivuvirtakeräyksessä näytteenoton isokineettisyyttä säädetään päävirran avulla (kuva 1, osa 4) ja analysoitavat kaasumaiset komponentit kerätään sivuvirrassa oleviin absorptiopulloihin.

Kuvassa 1 on esitetty sivuvirtanäytteenoton periaate. Jos käytetään päävirtanäytteenottoa, ei kuvassa 1 esitettyä päävirtauksen näytteenottolinjaa (4) tarvita lainkaan.



- | | |
|--|---------------------------------------|
| 1. Suutin ja lämmitettävä näytteenotosondi | 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 | |

Kuva 1. Sivuvirtanäytteenotto (Päästömittausten käsikirja, 2007).

Absorptiopulloina voidaan käyttää joko sintterillä varustettuja pulloja tai sellaisia, joissa on ns. impinger-putket. Molempien standardien liitteissä on esitetty esimerkkejä näistä rakenteista. Impinger-pullojen läpi voidaan imeä tyypillisesti noin 15–30 l/min, kun taas sintterillä varustettujen pullojen läpi noin 2–3 l/min.

Yleensä absorptiopullojen koko on noin 250 ml ja silloin, jos käytetään sintterillä varustettuja pulloja, niiden läpi voidaan kuplittaa näytettä noin 2–3 l/min virtausnopeudella, tätä suurempi nopeus voi aiheuttaa absorptionesteidien siirtymisen pullostasta toiseen. Jos käytetään suurempia sintterillä varustettuja absorptiopulloja, suurenee myös absorptioliuoksen määrä, jolloin myös näytteen pitoisuus liuoksessa laimenee.

Isokineettisen näytteenoton periaatteet on esitetty tarkemmin hiukkasmittausstandardissa SFS-EN13284-1. *Kyseisessä standardissa suositellaan sitä, että mittauksissa käytettäisiin suuttimen kärkiä, joiden halkaisija on yli 8 mm.* Syynä tähän on se, että mitä pienempi suuttimen kärki on, sitä suuremmaksi muodostuu sen pinta-alan määrittämisen epävarmuus. *Näin ollen, mikäli mittaaja käyttää sintterillä varustettuja absorptiopulloja, on mittaajan yleensä käytettävä ns. ”sivuvirta”-näytteenottotapaa, jotta saadaan riittävä näytemäärä ja näytteenotto voidaan tehdä isokineettisesti.*

Sondin ja ensimmäisen näytteenottopullon välisen näytteenottolinjan pituus tulee minimoida ja se ei saa olla yhtä (1) metriä pidempi. Standardeissa asetetaan myös rajoituksia silikonista tehtyjen linjojen käytölle. Elohopeastandardin päivityksessä (vuosi 2016) on silikonin käyttö kielletty kokonaan. *Suosittelavaa on käyttää PTFE-materiaalista tehtyjä linjoja koko linjastossa, siis myös absorptiopullojen välisissä liitoksissa.*

Suodattimen materiaalina käytetään tyypillisesti kvartsikuitua. Standardit sallivat myös lasikuitu- ja PTFE-suodattimien käytön. *Mittauksissa pitää käyttää saman erän suodattimia, jotta voidaan olla varmoja niiden taustapitoisuuksista.*

Näytteenoton aikana on huolehdittava siitä, että linjaston lämpötila pysyy vähintään 20 °C yli savukaasun lämpötilan tai 20 °C yli kaasun kastepisteen, näistä valitaan se lämpötila, joka on korkeampi.

Näytteenottolinjan tiiveys tulee testata ennen näytteenottoa, standardeissa on esitetty tähän eri menetelmiä.

Näytteenoton aikana on suositeltavaan mitata linjan perästä happipitoisuus ja verrata sitä suoraan kanavasta mitattuun happipitoisuuteen. Näin voidaan varmistua siitä, että linjasto ei ole alkanut vuotamaan näytteenoton aikana.

Näytteenoton jälkeen näytteenottolinjan osat huuhdellaan standardin ohjeiden mukaisesti:

- Sondin huuhe sekä suodattimen etuosan huuhe yhdistetään analyysissä suodattimen analyysiin (hiukkasfaasi)
- Suodattimen takaosan huuhe sekä suodattimen jälkeen olevan näytteenotolinjan huuhe puolestaan yhdistetään ensimmäiseen absorptiopulloon (kaasufaasi)

Mittaajan tulee huolehtia siitä, ettei huuhteluun käytetä liian suuria määriä liuosta, sillä tällöin on riski siihen, että määritettävät pitoisuudet laimenevat alle havaittavuusrajojen.

6.3 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. *Kenttänollanäytettä tehtäessä sondia ei laiteta kanavaan.*

Standardien mukaan kenttänollasta löytyvä pitoisuus saa olla korkeintaan 10 % komponentille asetetusta raja-arvopitoisuudesta (emission limit value, ELV). Jätteenpolttolaitoksen mittauksissa ko. arvot saavat siis tällä hetkellä olla:

- raskasmetallit (As, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb ja V), kenttänolla maksimissaan 0,05 mg/m³, (ELV 0,5 mg/m³)
- elohopea, kenttänolla maksimissaan 0,005 mg/m³, (ELV 0,05 mg/m³)
- (Cd+Tl) - summa, kenttänolla maksimissaan 0,005 mg/m³, (ELV 0,05 mg/m³)

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

Huom! Kenttänollapitoisuuksia ei saa vähentää mitatuista pitoisuuksista! Sen sijaan, mikäli on määritetty myös ns. kemikaalinollat (eli absorptioliuosten 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 myös suodattimista!

6.4 Absorptiotehokkuuden määrittäminen

Standardin SFS-EN 14385 mukaan raskasmetallilinjan viimeisessä absorptiopullossa pitoisuus saa olla maksimissaan 10 % savukaasunäytteen kokonaispitoisuudesta eli erotustehokkuuden laskentaan otetaan mukaan myös suodattimen sisältämät pitoisuudet. Tämä pätee siis SFS-EN 14385:n mukaiselle raskasmetallimitaukselle.

Absorptiotehokkuus lasketaan seuraavan kaavan avulla:

$$\eta = 100 \times \left[1 - \frac{m_{gas,3}}{m_{sol} - \sum_{i=1}^n m_{gas,i}} \right] \quad (4)$$

missä η = absorptiotehokkuus
 $m_{gas,3}$ = kolmannen absorptiopullon pitoisuus
 m_{sol} = suodattimelta saatu pitoisuus
 $\sum m_{gas,i}$ = absorptiopulloista yhteensä saatu pitoisuus

Elohopean määrittämisessä (SFS-EN 13211) absorptiotehokkuus puolestaan määritetään vain absorptiopulloista määritettyjen pitoisuuksien avulla. Elohopeanäytteenottolinjan toisessa absorptiopullossa saa olla korkeintaan 5 % absorptiopullojen kokonaispitoisuudesta tai korkeintaan $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, näistä tarkasteluun valitaan suurempi arvo. Tarkastelun avulla pyritään varmistamaan se, että komponenttien absorptio liuoksiin on ollut tehokasta eikä komponentteja ole mennyt linjan "läpi".

On huomioitavaa, että raskasmetallistandardin SFS-EN 14385 liitteessä D esitetyt ohjeet absorptiotehokkuuden määrittämisen eivät ole selkeitä. Standardin SFS-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 hiukkasmaasiin jääneet pitoisuudet (kaava s.32, SFS-EN 14385). Ko. laskukaava on kuitenkin vain opastava (informative) eikä velvoittava (normative), eli siis myös muita tapoja voidaan käyttää.

6.5 Kemiaalliset analyysit

Laboratorion, joka tekee näytteiden kemialliset analyysit, tulee olla pätevä kyseisen analyysin tekemiseen. Standardeissa ei sinänsä vaadita sitä, että laboratoriolle olisi tähän akkreditointi, mutta tämä on silti erittäin suositeltavaa. Mittaajan on myös huomioitava se, että akkreditointi koskee oikeaa näytematriisia.

On suositeltavaa, että päästömittaaja tarkastaa käyttämänsä kemiallisen analyysilaboratorion toiminnan laadun säännöllisin väliajoin. Liuosnäytteitä voidaan esimerkiksi jakaa ja lähettää useaan eri laboratorioon analysoitavaksi, näin saadaan arvokasta tietoa eri laboratorioiden antamien tulosten hajonnasta.

Sekä elohopea- että raskasmetallikeräyksen absorptionäytteet säilytetään kylmässä n. + 6 °C:ssa analyysia varten. Näytteet on analysoitava kahden viikon sisällä näytteenotosta.

6.6 Näytteenottovälineiden puhdistaminen

Standardeissa esitetään useita vaihtoehtoisia tapoja, miten näytteenottovälineistö puhdistetaan ennen mittauksia ja päästömittaajalla voi olla käytössään myös oma menetelmänsä, joka noudattaa GLP-tapoja. (Good Laboratory Practises). Absorptiopulloja voidaan käyttää uudelleen saman mittauskampanjan aikana, mikäli ne on puhdistettu standardissa esitetyllä tavalla.

6.7 Suositus alle määritysrajojen olevien raskasmetallipitoisuuksien yhteenlaskemiseksi

Raskasmetalli- tai elohopeastandardeissa ei esitetä selkeitä ohjeita, miten alle määritysrajojen (limit of quantification, LOQ) olevien tulosten yhteenlasku tulisi tehdä. Alla esitetään suositus siitä, miten raskasmetallituloksia käsitellään Suomessa:

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

Taulukko 5 on *kuvitteellinen esimerkki* (pitoisuudet tai määritysrajat ovat täysin kuvitteellisia) mitatuista raskasmetallipitoisuuksista ja suositus siitä, miten tuloksia tulisi käsitellä jatkossa.

Taulukko 5. Esimerkki raskasmetallipitoisuuksien laskentasuosituksesta (huom! pitoisuudet ovat kuvitteellisia)

Komponentti	Hiukkasfaasi $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Kaasufaasi $\mu\text{g}/\text{m}^3$	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 ¹⁾

1) summapitoisuus, vain määrittärajän ylittäneet pitoisuudet mukana

Taulukon 5 lisäksi päästömittaustulosten on ilmoitettava raporteissaan kaikille komponenteille määrittärajat ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ja verrata niitä/niiden summaa mitatulle prosessille annettuun päästöraja-arvoon ja todeta raportissaan, että määrittärajien summa on < 10 % päästöraja-arvosta.

Mittaajan tulee myös ilmoittaa raportissaan, miten hän on käsitellyt alle määrittärajien olevia mittaustuloksia.

Lähdeviitteet

- CEN/TS 14973/2005 Intralaboratory validation procedure for an alternative method compared to a reference method
- SFS-EN 15259/2008 Requirements for measurement sections and sites and for the measurement objective, plan and report
- SFS-EN 15267-3/2008 Certification of automated measuring systems - Part 3: Performance criteria and test procedures for automated measuring systems for monitoring emissions from stationary sources
- SFS-EN 13211/2001 Manual method of determination of the concentration of total mercury sekä ko. standardin päivitetty luonnosversio 2016
- SFS-EN 13284-1/2002 Determination of low range mass concentration of dust - Part 1: Manual gravimetric method
- SFS-EN 13284-2/2004 Determination of low range mass concentration of dust - Part 2: Automated measuring system
- SFS-EN 14181/2014 Quality assurance of automated measuring systems
- Pellikka, T. & Puustinen, H. 2008. Ohjeistus päästömittaustaipaikalle ja mittausyhteille asetettavista vaatimuksista. VTT-raportti. 36 s.
- Päästömittausten käsikirja. 2007. VTT. 110 s.
- Technical Guidance Note M20. Quality Assurance of continuous emission monitoring systems-application of EN 14181 and BS EN 13284-2, Environmental Agency, version 3, June 2015, 67 s.

Liite A: Standardin EN 14181/2014 QAL2- ja AST-laskentaesimerkkejä

Kalibrointifunktion ja vaihtelevuustestin laskentaesimerkki

Esimerkit perustuvat standardin SFS-EN 14181:2014 laskentaesimerkkeihin liitteessä E. Tässä esityksessä on lisätty joitakin tärkeitä huomioita, joita kyseisissä esimerkeissä ei ole korostettu.

Huom! Jotta vertailtavuus esikuvastandardiin olisi helpompaa, on tässä liitteessä käytetty samoja numeroiteja (sekä otsikoissa, kuvissa että taulukoissa) kuin standardin liitteessä E.

E.2 QAL2 laskentaesimerkki AMS hiukkasmittauksesta korkean pitoisuuden datajoukolla

E. 2.1 Perustiedot

Taulukko E.1. Mittausmenetelmät ja vaatimukset

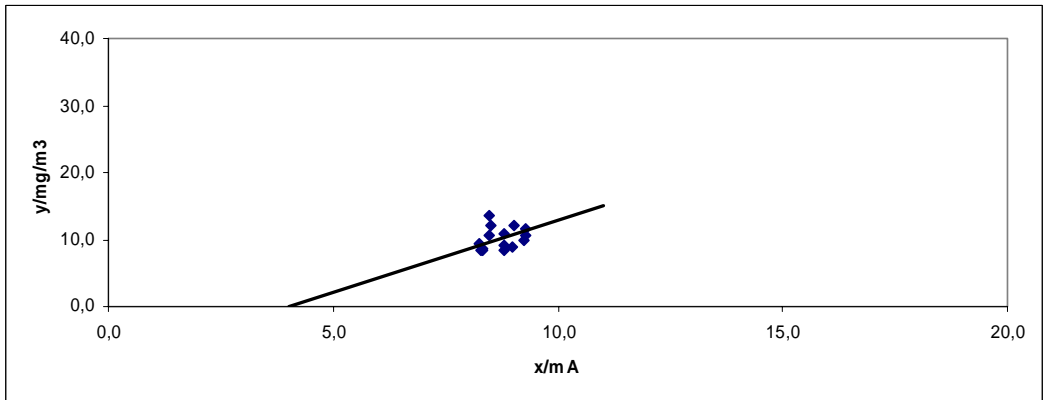
Parametri	Hiukkasmittaus
AMS menetelmä	Opasiteetti, jatkuvatoiminen mittaus
AMS:n offset	4 mA
SRM menetelmä	Gravimetrinen menetelmä, EN 13284-1
Päästöraja-arvo (ELV, daily average) referenssiolosuhteissa ilmoitettuna (273,15 K, 101,3 kPa, kuivat kaasut, 11 % O ₂)	60 mg/m ³
Maksimiepävarmuus, % päästöraja-arvosta (ELV)	30 % ELV:stä = 18,0 mg/m ³
Standardihajonta σ_0 , referenssiolosuhteissa ilmoitettuna	9 mg/m ³

Tässä esimerkissä on tehty 15 vertailumittausparia kolmessa päivässä (5 näyttä/päivä). Mittaustulokset on esitetty Taulukossa E.2.

Taulukko E.2. QAL2-mittaukset

Mittausten numero	SRM kanavan olosuhteissa	AMS kanavan olosuhteissa
i	y_i mg/m ³	x_i mA
1	8,4	8,31
2	9,1	8,81
3	8,7	8,32
4	9,0	9,00
5	8,3	8,82
6	8,5	8,28
7	10,8	8,79
8	10	9,25
9	10,6	8,48
10	10,6	9,28
11	11,6	9,3
12	12	8,51
13	13,5	8,47
14	12,2	9,02
15	9,4	8,25
Summa	152,7	130,89

Huom! Koska AMS:n mittaus on tässä esimerkissä tehty kanavan olosuhteissa, täytyy SRM:n pitoisuuksien olla ilmoitettu samoissa olosuhteissa eli kosteissa kaasuissa, kanavan lämpötilassa ja paineessa.



Kuva E.1. SRM:n mitatut arvot (y) ja vastaavat AMS:n signaaliarvot (x) sekä kohdassa E.2.3 laskettu kalibrointisuora

E.2.2 SRM mittaustulosten laskenta referenssiolosuhteisiin

Tässä esimerkissä AMS:n mittaustulosten maksimiepävarmuus ei saa olla suurempi kuin 30 % päiväraja-arvosta laskettuna (kyseessä hiukkaset) ja päivärajarvo ilmoitetaan referenssiolosuhteisiin laskettuna (0 °C, 101,3 kPa, kuivat savukaasut, 11 % O₂).

Päätettäessä, mitä menetelmää a), b) tai c) käytetään AMS:n kalibrointifunktiota laskettaessa (kts. EN 14181, luku 6.4.3), täytyy SRM:n tulokset muuntaa referenssiolosuhteisiin seuraavan kaavan mukaisesti:

$$y_{i,s} = y_{i,m} \cdot \frac{t + 273,15K}{273,15K} \cdot \frac{101,3kPa}{p} \cdot \frac{100\%}{100\% - h} \cdot \frac{21\% - O_{2,std}}{21\% - O_2} \quad (E.1)$$

missä	$y_{i,s}$	SRM:n tulos esitettyä referenssiolosuhteissa
	$y_{i,m}$	SRM):n avulla mitattu pitoisuus kanavan olosuhteissa
	t	lämpötila kanavassa, °C
	p	kanavan absoluuttinen staattinen paine, kPa (= ilmanpaine +(kanavan ja ilmanpaineen erotus))
	h	savukaasun vesihöyryn pitoisuus, tilavuus-%
	O ₂	savukaasun happipitoisuus kuivissa savukaasuissa, tilavuus-%
	O _{2, std}	referenssiolosuhteen happipitoisuus (kuiva)

Apusuureet SRM-tulosten laskemiseksi referenssiolosuhteisiin esitetään Taulukossa E.3.

Taulukko E.3. SRM-tulokset referenssiolosuhteisiin laskettuna

Mittauksen numero	SRM:n tulos kanavan olosuhteissa	Lämpötila	Vesipitoisuus	Staattinen paine	O ₂ -pitoisuus kuivassa kaasuissa	SRM:n tulos referenssiolosuhteissa
i	$y_{i,m}$ mg/m ³	t °C	h %	p kPa	O ₂ %	$y_{i,s}$ mg/m ³
1	8,4	85	15,4	101,4	10,7	12,6
2	9,1	85	15,8	101,0	10,7	13,8
3	8,7	85	15,8	101,0	10,7	13,2
4	9,0	86	14,8	101,5	10,8	13,6
5	8,3	86	13,9	101,5	10,8	12,4
6	8,5	85	15,3	101,0	10,7	12,8
7	10,8	86	14,3	101,0	10,7	16,1
8	10,0	87	16,3	101,0	9,8	14,1
9	10,6	86	15,5	101,0	9,7	14,6
10	10,6	86	15,1	101,0	10,8	16,1
11	11,6	80	14,5	101,0	9,8	15,7
12	12,0	81	16,8	101,0	9,7	16,6
13	13,5	79	15,0	101,0	10,9	20,3
14	12,2	79	14,4	101,0	9,9	16,6
15	9,4	84	15,8	101,0	9,9	13,2

E.2.3 Kalibrintifunktio

Kalibrintifunktio on muotoa:

$$y_i = a + bx_i \quad (\text{E.2})$$

missä	x_i	AMS-mittaustulos
	y_i	SRM-mittaustulos
	a	y-akselin leikkauspiste
	b	kalibrintisuoran kulmakerroin

Taulukosta E.3 nähdään, että:

y_{\max}	20,3 mg/m ³ (NTP, kuivat savukaasut, 11 % O ₂)
y_{\min}	12,4 mg/m ³ (NTP, kuivat savukaasut, 11 % O ₂)
$y_{\max} - y_{\min}$	7,9 mg/m ³ (NTP, kuivat savukaasut, 11 % O ₂)

Tutkittaessa, onko ($y_{\max} - y_{\min}$) pienempi kuin maksimiepävarmuus, ja onko minimiarvo y_{\min} suurempi kuin 15 % päästöraja-arvosta, tehdään seuraava laskutoimitus:

$$\begin{aligned} U_{\max} &= 0,30 \cdot \text{ELV} = 0,30 \cdot 60 \text{ mg/m}^3 \\ &= 18 \text{ mg/m}^3 \text{ (NTP, kuivat savukaasut, 11 \% O}_2\text{)} \\ \Delta y_{\min} &= 0,15 \cdot \text{ELV} \\ &= 0,15 \cdot 60 \text{ mg/m}^3 \\ &= 9 \text{ mg/m}^3 \end{aligned}$$

Koska tässä tapauksessa ($y_{\max} - y_{\min}$) = 7,9 mg/m³, mikä on pienempi kuin maksimiepävarmuus, ja lisäksi $y_{\min} > 9 \text{ mg/m}^3$, käytetään standardin SFS-EN 14181 kapaleessa 6.4.3 kuvattua b-laskukaavaa apuna laskettaessa a:n ja b:n arvoja.

$$b = \frac{\bar{y}}{\bar{x} - Z}$$

$$a = -b \cdot Z$$

missä

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i = \frac{1}{15} \cdot 130,89 \text{ mA} = 8,72 \text{ mA}$$

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i = \frac{1}{15} \cdot 152,7 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} = 10,2 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$$

Näiden arvojen avulla saadaan laskettua a ja b:

$$b = \frac{\bar{y}}{\bar{x} - Z} = \frac{10,2 \text{mg} / \text{m}^3}{(8,72 - 4) \text{mA}} = 2,15 \frac{\text{mg} / \text{m}^3}{\text{mA}}$$

$$a = -b \cdot Z = -2,15 \frac{\text{mg} / \text{m}^3}{\text{mA}} \cdot 4 \text{mA} = -8,61 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$$

Kalibrintifunktio on tällöin muotoa:

$$y_i = a + bx_i = -8,61 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} + 2,15 \frac{\text{mg} / \text{m}^3}{\text{mA}} x_i \quad (\text{E.3})$$

E.2.4 AMS:n kalibroidut arvot

Kalibrintifunktion (E.3) avulla lasketut AMS-arvot esitetään Taulukossa E.4

Taulukko E.4. AMS-kalibrointi

Näyte i	AMS:n mitattu signaali x_i mA	SRM:n mitattu signaali y_i mg/m ³	AMS:n kalibroitu arvo \hat{y}_i mg/m ³
1	8,31	8,4	9,28
2	8,81	9,1	10,36
3	8,32	8,7	9,31
4	9,00	9,0	10,77

5	8,82	8,3	10,38
6	8,28	8,5	9,22
7	8,79	10,8	10,32
8	9,25	10,0	11,31
9	8,48	10,6	9,65
10	9,28	10,6	11,37
11	9,30	11,6	11,42
12	8,51	12,0	9,71
13	8,47	13,5	9,63
14	9,02	12,2	10,81
15	8,25	9,4	9,15
Summa	130,9	152,7	152,7

E.2.5 Mittaustulosten muuttaminen referenssiolosuhteisiin

Huikkasmittaukselle on asetuksissa esitetty vaatimukseksi, että mittausepävarmuus ei saa ylittää 30 % päiväraja-arvosta laskettuna. Päiväraja-arvot on ilmoitettu kuivissa kaasuisissa, NTP, ja tässä tapauksessa 11 % O₂-pitoisuudessa.

Sekä SRM- että AMS-mittaustulokset lasketaan seuraavaksi näihin referenssiolosuhteisiin. SRM-mittaustulokset muutetaan kaavalla E.1, ja AMS-mittaustulokset muutetaan kaavalla E.4. Huom! AMS-tulosten laskennassa käytetään laitoksen omia apusuuremittauksia apuna ja vastaavasti SRM-tulosten laskennassa referenssimittauksen omia apusuureita.

AMS:n kalibroidut mittaustulokset muunnetaan referenssiolosuhteisiin seuraavan kaavan avulla:

$$\hat{y}_{i,s} = \hat{y}_i \times \frac{t+273,15 K}{273,15 K} \times \frac{101,3 kPa}{p} \times \frac{100\%}{100\%-h} \times \frac{21\%-O_{2,std}}{21\%-O_2} \quad (E.4)$$

Taulukko E.5. Kalibroidut AMS-tulokset referenssiolosuhteisiin laskettuna

Mittauksen numero	AMS mittaus-signaali	AMS:n kalibroitu arvo	Lämpötila	Kosteus	Staatinen paine	O ₂ -pitoisuus kuivassa kaasussa	AMS:n kalibroitu arvo referenssiolosuhteissa
i	x _i mA	\hat{y}_i mg/m ³	t °C	h %	p kPa	O ₂ %	$\hat{y}_{i,s}$ mg/m ³
1	8,31	9,28	82	15	101,2	10,7	13,8
2	8,81	10,36	83	15	101,1	10,6	15,3
3	8,32	9,31	82	14	101,3	10,3	13,1
4	9,00	10,77	82	15	101,2	10,2	15,3
5	8,82	10,38	84	13	101,1	10,3	14,6
6	8,28	9,22	84	15	101,2	10,4	13,4
7	8,79	10,32	82	14	101,4	9,9	14,0
8	9,25	11,31	83	16	101,4	10,2	16,2
9	8,48	9,65	85	14	100,9	10,1	13,6
10	9,28	11,37	81	13	101,2	10,0	15,4
11	9,30	11,42	77	13	101,2	10,0	15,3
12	8,51	9,71	77	13	101,2	10,1	13,1
13	8,47	9,63	77	14	101,2	9,9	12,9
14	9,02	10,81	82	15	101,3	9,7	14,6
15	8,25	9,15	80	15	100,9	9,5	12,2

E.2.6 Kalibrintifunktion voimassaoloalue

Kalibrintifunktion voimassaoloalueeksi valitaan seuraavista kahdesta vaihtoehdosta suurempi alue: $0-1,10 \cdot \hat{y}_{s,max}$, tai 0–20 % päästöraja-arvosta.

Tässä tapauksessa suurin AMS:n kalibroitu ja referenssiolosuhteisiin laskettu arvo on 16,2 mg/m³ (Taulukosta E.5), ja $0,20 \cdot \text{ELV} = 12 \text{ mg/m}^3$. Näin ollen kalibrintifunktion voimassaoloalue on:

$$0 \leq \hat{y}_s \leq 1,10 \cdot 16,2 \text{ mg/m}^3$$

tai $0 \leq \hat{y}_s \leq 17,8 \text{ mg/m}^3$ referenssiolosuhteissa ilmoitettuna (NTP, kuivat savukaasut, 11 % O₂).

E.2.7 Vaihtelevuustesti

Laite läpäisee vaihtelevuustestin, mikäli seuraava ehto pätee:

$$s_D \leq s_0 \cdot k_v \quad (\text{E.5})$$

missä	s_D	SRM- ja kalibroituista AMS-tuloksista laskettu standardihajonta
	s_0	viranomaisten asettamasta maksimiepävarmuudesta laskettu hajonta
	k_v	testausparametri

Standardihajonta s_D lasketaan seuraavasti:

$$s_D = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (D_i - \bar{D})^2} \quad (\text{E.6})$$

missä	$D_i = y_{i,s} - \bar{y}_{i,s}$	(E.7)
-------	---------------------------------	-------

Standardihajonnan laskemiseen tarvittavat suuret esitetään taulukossa E.6.

Taulukko E.6. Vaihtelevuustestin arvot referenssiolosuhteissa

Mittauksen numero i	AMS:n kalibroitu tulos referenssiolosuhteissa $\hat{y}_{i,s}$ mg/m ³	SRM:n tulos referenssiolosuhteissa $y_{i,s}$ mg/m ³	Erotus $D_i = y_{i,s} - \hat{y}_{i,s}$	Erotus $D_i - \bar{D}$	Erotuksen neliö $(D_i - \bar{D})^2$
1	13,8	12,6	-1,17	-1,77	3,12
2	15,3	13,8	-1,51	-2,11	4,44
3	13,1	13,2	0,04	-0,55	0,30
4	15,3	13,6	-1,68	-2,27	5,17
5	14,6	12,4	-2,21	-2,80	7,86
6	13,4	12,8	-0,58	-1,17	1,38
7	14,0	16,1	2,10	1,50	2,26
8	16,2	14,1	-2,13	-2,72	7,42
9	13,6	14,6	1,09	0,49	0,24
10	15,4	16,1	0,72	0,12	0,02
11	15,3	15,7	0,40	-0,19	0,04
12	13,1	16,6	3,45	2,86	8,18
13	12,9	20,3	7,39	6,80	46,21
14	14,6	16,6	1,97	1,37	1,88
15	12,2	13,2	1,03	0,44	0,19
Keskiarvo \bar{D}			0,59		
Summa			8,9		88,71
Referenssiolosuhteet: 0 °C, 101,3 kPa, kuivat savukaasut, 11 % O ₂					

Standardihajonnaksi s_D saadaan tällöin:

$$s_D = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (D_i - \bar{D})^2} = \sqrt{\frac{1}{15-1} \cdot 88,71 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}} = 2,52 \text{mg} / \text{m}^3$$

Viranomaisten asettama vaatimus maksimiepävarmuudelle tässä tapauksessa on 30 % päiväraja-arvosta. Tämä luku muutetaan standardihajonnaksi seuraavan kaavan avulla:

$$s_0 = \frac{p \cdot ELV}{1,96} = \frac{0,30 \cdot 60 \text{mg} / \text{m}^3}{1,96} = 9,2 \text{mg} / \text{m}^3$$

(NTP, kuivat savukaasut, 11 % O₂)

Viidelletoista mittaparille testausparametri $k_v = 0,9761$, jolloin vaihtelevuustestin tulokseksi saadaan:

$$2,52 \text{mg} / \text{m}^3 \leq 9,2 \text{mg} / \text{m}^3 \cdot 0,9761$$

$$\text{P} \quad 2,52 \text{mg} / \text{m}^3 \leq 8,78 \text{mg} / \text{m}^3$$

Vaihtelevuustestin tulos alittaa sille asetetun vaatimuksen ja laite läpäisee testin.

E.3 QAL2-laskentaesimerkki CO-mittauksesta pienen pitoisuuden datajoukolla

Mittauksen perustiedot on esitetty Taulukossa E.7.

Taulukko E.7. Menetelmät ja vaatimukset

Parametri	Hiilimonoksidi
AMS menetelmä	jatkuvatoiminen mittaus
AMS:n offset	ei offsetiä
SRM-menetelmä	EN 15058
IED:n mukainen päästöraja-arvo (ELV) kaasuturbiineille ja -moottoreille (273,15 K, 101,3 kPa, kuivat kaasut, 15 % O ₂)	100 mg/m ³
IED:n mukainen maksimiepävarmuus, % päästöraja-arvosta (ELV)	10 % ELV:stä = 10,0 mg/m ³
Standardihajonta σ_0	5,1 mg/m ³

Tässä esimerkissä käytetään 18 rinnakkaismittaustulosta, jotka on otettu kolmen päivän kuluessa tasaisin aikavälein. Apusuureiden mittaukseen perustuvia korjauksia ei tarvitse tässä tapauksessa tehdä, sillä mittaukset on tehty kuivissa kaasuisissa ja ilmoitettu 273 K:ssa ja 101,3 kPa:ssa. Mittaustulokset on koottu taulukkoon E.8.

Taulukko E.8. QAL2-testin mittaustulokset jatkuvatoimiselle CO-mittalaitteelle

Mittauksen numero i	AMS:n mitattu signaali x_i , mg/m ³	AMS O ₂ -pitoisuus %	SRM O ₂ -pitoisuus %	SRM:n mitattu arvo AMS:n mitausolosuhteissa, y_i , mg/m ³
1	7,3	14,2	14,4	8,3
2	7,3	14,3	14,4	8,1
3	6,7	14,3	14,4	7,7
4	6,4	14,3	14,4	7,7
5	6,4	14,3	14,5	7,5
6	6,0	14,3	14,4	6,9
7	5,6	14,4	14,5	7,5
8	5,4	14,4	14,5	7,3
9	6,0	14,4	14,5	7,6
10	6,3	14,4	14,5	7,6
11	6,2	14,4	14,5	7,8
12	5,7	14,1	14,3	7,0
13	6,0	14,0	14,1	6,9
14	5,9	14,0	14,1	6,6
15	4,6	14,1	14,3	5,9
16	4,5	14,3	14,4	5,8
17	5,1	14,3	14,4	7,0
18	6,2	14,3	14,4	6,9

Referenssiolosuhteisiin muutettu mittausdata QAL2- testissä on esitetty Taulukossa E9.

Taulukko E.9. Mittaustulokset QAL2- testiä varten

Mittausten numero	SRM:n mitatut tulokset referenssiolosuhteissa	AMS:n mitattu signaali referenssiolosuhteissa
i	y_i	x_i
	mg/m ³	mg/m ³
1	7,5	6,4
2	7,4	6,5
3	7,0	6,0
4	7,0	5,7
5	6,9	5,7
6	6,3	5,4
7	6,9	5,1
8	6,7	4,9
9	7,0	5,5
10	7,0	5,7
11	7,2	5,6
12	6,3	5,0
13	6,0	5,1
14	5,7	5,1
15	5,3	4,0
16	5,3	4,0
17	6,4	4,6
18	6,3	5,6
Keskiarvo	6,57	5,33
Minimi	5,3	
Maksimi	7,5	
Vaihteluväli	2,2	

E3.2 SRM-mittaustulosten laskenta referenssiolosuhteisiin

AMS-mittaustulosten sallittu mittausepävarmuus esitetään prosenttiosuutena päästöraja-arvosta (ELV) ja se on annettu referenssiolosuhteissa.

Kun päätetään, mitä standardin EN 14181 kappaleen 6.4.3. mukaista menetelmää a), b) tai c) käytetään AMS-tulosten kalibroinnissa, niin SRM-mittauksista käytetään referenssiolosuhteisiin muutettuja dataa taulukon E.9 mukaan.

E.3.3 Kalibroitifunktio

Taulukon E.9 mukaan maksimi- ja minimiarvot referenssiolosuhteissa ovat

$$y_{s,max} = 7,5 \text{ mg/m}^3$$

$$y_{s,min} = 5,3 \text{ mg/m}^3$$

Maksimi- ja minimiarvojen erotus referenssiolosuhteissa on

$$\begin{aligned} \Delta y_{max} &= (y_{s,max} - y_{s,min}) \\ &= 2,2 \text{ mg/m}^3 \end{aligned}$$

Maksimiepävarmuus U_{max} on

$$\begin{aligned} U_{max} &= 0,10 * ELV \\ &= 10,0 \text{ mg/m}^3 \end{aligned}$$

Kriteeri minimiarvon etäisyydelle nolasta on 15 % päästöraja-arvosta eli

$$\begin{aligned} \Delta y_{min} &= 0,15 * ELV \\ &= 15,0 \text{ mg/m}^3 \end{aligned}$$

Tässä tapauksessa mitattujen arvojen vaihteluväli on pienempi kuin maksimiepävarmuus (eli $2,2 \text{ mg/m}^3 < 10 \text{ mg/m}^3$), ja lisäksi referenssiolosuhteissa esitetty minimiarvo on pienempi kuin kriteeri minimiarvon etäisyydelle nolasta (eli $5,3 \text{ mg/m}^3 < 15,0 \text{ mg/m}^3$). Näin ollen parametrit a ja b lasketaan kappaleessa 6.4.3 olevan menetelmän c) mukaan. Taulukossa E.10 on esitetty data kalibroitifunktion laskemista varten.

Taulukko E.10. Mittaustulokset kalibrintifunktion laskemista varten

Mittauksen numero i	SRM:n mitatut arvot AMS:n olosuhteissa y_i mg/m ³	AMS:n mitatut arvot AMS:n olosuhteissa x_i mg/m ³	Datatyyppi
1	8,3	7,3	SRM
2	8,1	7,3	SRM
3	7,7	6,7	SRM
4	7,7	6,4	SRM
5	7,5	6,4	SRM
6	6,9	6,0	SRM
7	7,5	5,6	SRM
8	7,3	5,4	SRM
9	7,6	6,0	SRM
10	7,6	6,3	SRM
11	7,8	6,2	SRM
12	7,0	5,7	SRM
13	6,9	6,0	SRM
14	6,6	5,9	SRM
15	5,9	4,6	SRM
16	5,8	4,5	SRM
17	7,0	5,1	SRM
18	6,9	6,2	SRM
19	0,0	0,1	Referenssi- kaasulla saatu tulos
20	76,0	75,3	Referenssi- kaasulla saatu tulos
Keskiarvo	10,31	9,15	

Kalibrintifunktio on kaavassa E.8:

$$y_i = a + b * x_i \quad (E.8)$$

missä

x_i on AMS:n mitattu signaali

y_i on SRM:n mittaustulos

a on kalibrintifunktion y-akselin leikkauspiste

b on kalibrintisuoran kulmakerroin.

Menetelmässä c) parametrit a ja b lasketaan seuraavasti:

$$b = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x}) * (y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}$$

$$a = \bar{y} - b * \bar{x}$$

missä

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i = 9,15 \frac{mg}{m^3}$$

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i = 10,31 \frac{mg}{m^3}$$

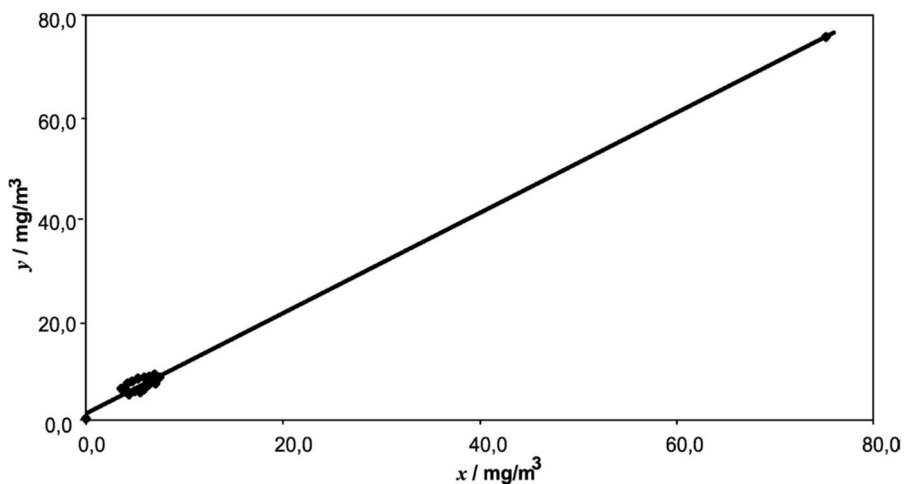
Näillä arvoilla saadaan parametrit a ja b:

$$\hat{a} = 1,208 \frac{mg}{m^3} \quad \text{ja} \quad \hat{b} = 0,994 \frac{mg}{m^3}$$

Kalibrintifunktion muoto on nyt seuraava

$$\hat{y}_i = \hat{a} + \hat{b} * x_i = 1,208 \frac{mg}{m^3} + 0,994 * x_i \quad (\text{E.9})$$

Kuvassa E.2 on esitetty SRM-mittausarvot y ja vastaavat AMS-mittaussignaalit x ja näistä muodostuva kalibrintifunktio.



Kuva E.2. SRM (y) ja AMS (x) mittaustulokset ja kalibrintifunktio

E3.4 Kalibroidut AMS-mittaustulokset ja niiden arvot referenssiolosuhteissa

Taulukon E.11 tulokset saadaan kaavan E.9 avulla AMS-mittaussignaalista ja muunnoksessa referenssiolosuhteisiin käytetään kaavaa E.10:

$$\hat{y}_s = \hat{y} * \frac{21\% - O_{2,std}}{21\% - O_2} \quad (E.10)$$

missä

$O_{2,std}$ = happipitoisuus, jossa päästömittausten tulokset on esitettävä (tässä $O_2 = 15$ %)

O_2 = happipitoisuus kuivassa kaasussa (tilavuus-%)

Taulukko E.11. AMS:n kalibrointi

Mittauksen numero	AMS:n mitatut arvot AMS:n olosuhteissa x_i mg/m ³	Kalibroidut AMS-mittaustulokset AMS-olosuhteissa \hat{y}_i mg/m ³	O ₂ -pitoisuus AMS-olosuhteissa O_i %	Kalibroidut AMS-mittaustulokset referenssiolosuhteissa $\hat{y}_{i,s}$ mg/m ³
1	7,3	8,5	14,2	7,5
2	7,3	8,5	14,3	7,6
3	6,7	7,9	14,3	7,1
4	6,4	7,6	14,3	6,8
5	6,4	7,6	14,3	6,8
6	6,0	7,2	14,3	6,5
7	5,6	6,8	14,4	6,2
8	5,4	6,6	14,4	6,0
9	6,0	7,2	14,4	6,6
10	6,3	7,5	14,4	6,8
11	6,2	7,4	14,4	6,7
12	5,7	6,9	14,1	6,0
13	6,0	7,2	14,0	6,2
14	5,9	7,1	14,0	6,1
15	4,6	5,8	14,1	5,1
16	4,5	5,7	14,3	5,1
17	5,1	6,3	14,3	5,7
18	6,2	7,4	14,3	6,6

E3.5 Hyväksytty kalibrointialue

AMS:n hyväksytty kalibrointialue on suurempi seuraavista kahdesta välistä: nollasta $y_{s,max}$:iin lisättynä 10 %:lla $y_{s,max}$:sta, tai nollasta 20 %:iin päästöraja-arvosta (ELV).

Tälle AMS:lle $y_{s,max} = 7,6 \text{ mg/m}^3$. Tästä saadaan $1,10 * y_{s,max} = 8,4 \text{ mg/m}^3$, joka on pienempi kuin $0,20 * ELV = 20,0 \text{ mg/m}^3$. Hyväksytty kalibrointialue on siis $0,0 \text{ mg/m}^3 - 20,0 \text{ mg/m}^3$ referenssiolosuhteissa.

E3.6 Vaihtelevuustesti

Vaihtelevuustesti hyväksytään, mikäli:

$$s_D \leq s_0 \cdot k_v \quad (\text{E.11})$$

missä s_D SRM- ja kalibroituista AMS-tuloksista laskettu standardihajonta
 s_0 viranomaisten asettamasta maksimiepävarmuudesta laskettu standardihajonta
 k_v testausparametri.

Standardihajonta s_D lasketaan kaavan E.12 mukaan:

$$s_D = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (D_i - \bar{D})^2} \quad (\text{E.12})$$

missä $D_i = y_{i,s} - \hat{y}_{i,s}$

Standardihajonnan s_D laskemiseen tarvittavat suuret esitetään taulukossa E.12.

Taulukko E.12. Vaihtelevuudesta referenssiolosuhteissa laskettuna (0 °C, 101,3 kPa, kuivat savukaasut, 15 % O₂)

Mittauksen numero	Kalibroidut AMS-tulokset referenssiolosuhteissa $\hat{y}_{i,s}$ mg/m ³	SRM- tulokset referenssiolosuhteissa $y_{i,s}$ mg/m ³	Erotus $D_i = y_{i,s} - \hat{y}_{i,s}$ mg/m ³	Poikkeama keskiarvosta $D_i - \bar{D}$ mg/m ³	Erotuksen neliö $(D_i - \bar{D})^2$ (mg/m ³) ²
i					
1	7,5	7,5	0,0	-0,1	0,0
2	7,6	7,4	-0,3	-0,4	0,2
3	7,1	7,0	-0,1	-0,2	0,1
4	6,8	7,0	0,2	0,0	0,0
5	6,8	6,9	0,1	0,0	0,0
6	6,5	6,3	-0,2	-0,3	0,1
7	6,2	6,9	0,7	0,6	0,3
8	6,0	6,7	0,7	0,6	0,3
9	6,6	7,0	0,5	0,3	0,1
10	6,8	7,0	0,2	0,0	0,0
11	6,7	7,2	0,5	0,3	0,1
12	6,0	6,3	0,3	0,1	0,0
13	6,2	6,0	-0,2	-0,3	0,1
14	6,1	5,7	-0,4	-0,5	0,3
15	5,1	5,3	0,2	0,1	0,0
16	5,1	5,3	0,1	0,0	0,0
17	5,7	6,4	0,7	0,5	0,3
18	6,6	6,3	-0,4	-0,5	0,3
Keskiarvo			0,16		
Summa					2,16

Standardihajonta s_D saadaan seuraavasti:

$$s_D = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (D_i - \bar{D})^2} = \sqrt{\left(\frac{1}{18-1}\right) * 2,16 (mg / m^3)^2} = 0,36 mg / m^3$$

(E.14)

Viranomaisten asettama maksimiepävarmuus on tässä tapauksessa 10 % päästö-
raja-arvosta (ELV). Standardihajonta s_0 saadaan kaavasta:

$$s_0 = \frac{p \cdot ELV}{1,96} = \frac{0,10 \cdot 100 \text{ mg} / \text{m}^3}{1,96} = 5,1 \text{ mg} / \text{m}^3$$

Standardin SFS-EN 14181 liitteessä I on esitetty k_v -arvoja. Taulukon I.2 mukaan k_v -arvo 18 mittaukselle on 0,9803. Vaihtelevuustestin tulokset ovat:

$s_D = 0,36 \text{ mg} / \text{m}^3 \leq 5,1 \text{ mg} / \text{m}^3 \cdot 0,9803$ eli ehto $s_D \leq s_0 \cdot k_v$ pätee ja AMS läpäisee testin.

AST-LASKENTAESIMERKKEJÄ

Näissä esimerkeissä tarkastellaan AST-mittausten perusteella, onko aiemmin laajoissa QAL2-vertailumittauksissa määritetty kalibrointifunktio vielä pätevä.

G.2 Hiukkasmittausesimerkki

Mittauksen perustiedot on esitetty taulukossa G.1.

Taulukko G.1. Menetelmät ja vaatimukset

Parametri	Hiukkaspäästö
AMS-menetelmä	Jatkuvatoiminen opasiteettimittaus
AMS:n offset	4 mA
SRM menetelmä	Manuaalinen gravimetrinen menetelmä – EN 13284-1
Päästöraja-arvo (ELV) päiväkeskiarvolle standardiolosuhteissa (0°C, 101,3 kPa, kuivat kaasut, 11 % O ₂)	60 mg/m ³
Maksimiepävarmuus % päästöraja-arvosta	30 % ELV:stä = 18,0 mg/m ³
Kalibrointifunktio: $\hat{y}_i = \hat{a} + \hat{b} * x_i$, jossa x_i on AMS mittaustulos, \hat{y}_i on AMS:n kalibroitu tulos, \hat{a} on y-akselin leikkauspiste, \hat{b} on kulmakerroin.	$\hat{y}_i = \hat{a} + \hat{b} * x_i = -8,61 \frac{mg}{m^3} + 2,15 \frac{mg/m^3}{mA} * x_i$
Hyväksytty kalibrointiväli standardiolosuhteissa	0 – 17,8 mg/m ³
Maksimiepävarmuudesta laskettu standardihajonta σ_0 standardiolosuhteissa (0 °C, 101, kPa, kuivat kaasut, 11 % O ₂)	9 mg/m ³

AST-testissä tehtiin viisi rinnakkaismittausta ja lisäksi mitattiin AMS:n ja SRM:n apusuureet, jotta tulokset voidaan esittää standardiolosuhteissa. Kokeet tehtiin yhden päivän aikana tasaisin väliajoin.

G.2.2 Kalibroituja AMS-mittaustulosten laskenta

Kalibroidut AMS-mittaustulokset lasketaan AMS:n mittaussignaalista kalibroitintfunktion avulla. Kalibroitintfunktio on määrätty edellisessä QAL2-testissä, ja se on muotoa:

$$\hat{y}_i = \hat{a} + \hat{b} * x_i$$

missä

x_i AMS mittaustulos,

\hat{y}_i AMS:n kalibroitu tulos,

\hat{a} y-akselin leikkauspiste,

\hat{b} kulmakerroin.

Taulukon G.1 mukaan kalibroitintfunktio on muotoa:

$$\hat{y}_i = \hat{a} + \hat{b} * x_i = -8,61 \frac{mg}{m^3} + 2,15 \frac{mg/m^3}{mA} * x_i$$

Kun AMS:n mittaussignaali sijoitetaan kalibroitintfunktioon, saadaan taulukossa G.2 esitetyt tulokset. Vaihtelevuustestiä varten AMS:n kalibroidut tulokset ja SRM:n tulokset muunnetaan standardiolosuhteisiin kuten taulukoissa G.2 ja G.3 on esitetty. Laskennassa käytetään apuna kaavoja E.1 ja E.4.

Taulukko G.2. AMS-mittaukset AST-testiä varten

Mittauksen numero	AMS:n mitattu signaali	Kalibroitu AMS:n mitaus-tulos	Lämpötila	Vesihöyryn pitoisuus	O ₂ -pitoisuus kuivassa savukaasussa	Kalibroitu AMS:n mitaus-tulos standardiolosuhteissa
i	x_i mA	\hat{y}_i mg/m ³	t_i °C	h_i %	O ₂ %	$\hat{y}_{i,s}$ mg/m ³
1	8,42	9,48	76	14	9,8	12,59
2	9,25	11,27	75	13	9,9	14,88
3	8,43	9,50	74	14	9,7	12,44
4	9,07	10,88	72	14	9,7	14,16
5	8,72	10,13	76	15	9,8	13,61

Taulukko G.3. SRM-mittaustulokset AST-testiä varten

Mittauksen numero	SRM:n mit-taustulos	Lämpö-tila	Vesihöyryn pitoisuus	O ₂ -pitoisuus kui-vassa sa-vukaa-sussa O ₂ %	SRM:n mit-taustulos standardi-olo-su-hteissa
i	y_i mg/m ³	t_i °C	h_i %		$y_{i,s}$ mg/m ³
1	8,9	80	16,2	10,5	13,08
2	9,8	81	15,8	10,6	14,52
3	9,1	80	15,7	10,9	13,83
4	9,3	79	16,0	10,5	13,60
5	8,2	80	15,8	10,2	11,66

G.2.3 Vaihtelevuustesti

Vaihtelevuustestissä lasketaan aluksi lauseke:

$$s_D = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (D_i - \bar{D})^2}$$

missä

$$D_i = y_{i,s} - \hat{y}_{i,s}$$

$$\bar{D} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N D_i$$

Vaihtelevuustestin laskelmat on esitetty taulukossa G.4.

Taulukko G.4. Vaihtelevuudesta referenssiolosuhteissa

Mittauksen numero	Kalibroidut AMS tulokset referenssiolosuhteissa $\hat{y}_{i,s}$ mg/m ³	SRM tulokset referenssiolosuhteissa $y_{i,s}$ mg/m ³	SRM ja AMS tulosten erotus $D_i = y_{i,s} - \hat{y}_{i,s}$	Poikkeama keskiarvosta $D_i - \bar{D}$	Poikkeaman neliö $(D_i - \bar{D})^2$
1	12,59	13,08	0,49	0,688	0,4733
2	14,88	14,52	-0,36	-0,162	0,0262
3	12,44	13,83	1,39	1,588	2,5218
4	14,16	13,60	-0,56	-0,362	0,1310
5	13,61	11,66	-1,95	-1,752	3,0695
Summa			-0,99	0,000	6,2218
Keskiarvo			-0,198		

Referenssiolosuhteet: 0 °C, 101,3 kPa, kuivat savukaasut, 11 % O₂

Taulukosta G.4 saadaan s_D:lle arvoksi:

$$s_D = \sqrt{\left(\frac{1}{5-1}\right) * 6,2218 \left(\frac{mg}{m^3}\right)^2} = 1,25 \frac{mg}{m^3}$$

Vaihtelevuudesta hyväksytään, mikäli:

$$s_D \leq 1,5 \cdot s_0 \cdot k_v$$

missä s_D D_i -arvojen standardihajonta
s₀ viranomaisten asettamasta maksimiepävarmuudesta laskettu standardihajonta
k_v testausparametri

Testausparametrin k_v -arvo 5 mittaukselle on 0,9161 . Tästä saadaan vaihtelevuustestin tulokseksi:

$$1,25 \text{ mg/m}^3 \leq 1,5 \times 9 \text{ mg/m}^3 \times 0,9161$$

$$1,25 \text{ mg/m}^3 \leq 12,37 \text{ mg/m}^3$$

eli AMS:n vaihtelevuudesta on hyväksytty.

G2.4 Kalibrintifunktion kelpoisuustesti

AMS:n kalibrintifunktio hyväksytään, mikäli:

$$|\bar{D}| \leq t_{0,95}(N-1) \frac{s_D}{\sqrt{N}} + s_0$$

Tässä esimerkissä Student-jakautuman t-arvo vapausasteilla 4 ja 95 % luotettavuusväliillä (yksipuoleinen) on 2,132.

$$\begin{aligned} |\bar{D}| &= 0,198 \frac{mg}{m^3} \\ t_{0,95,N-1} &= 2,132 \\ s_D &= 1,25 \frac{mg}{m^3} \\ \sigma_0 &= 9,00 \frac{mg}{m^3} \\ t_{0,95,N-1} \frac{s_D}{\sqrt{N}} + \sigma_0 &= \left(2,132 \frac{1,25}{\sqrt{5}} + 9,00 \right) \frac{mg}{m^3} = 10,2 \frac{mg}{m^3} \end{aligned}$$

Kalibrintifunktio hyväksytään, sillä epäyhtälö:

$$|\bar{D}| = 0,198 \frac{mg}{m^3} \leq 10,2 \frac{mg}{m^3}$$

on voimassa.

AST-laskentaesimerkki kaasumittauksesta:

Alla oleva esimerkki ei ole peräisin standardista EN 14181.

Taulukko 1. Mittausmenetelmät ja vaatimukset

Mitattava komponentti	SO ₂
AMS	Ei-dispersiivinen IR, ekstraktiivinen menetelmä
SRM	EN 14791 (manuaalinen, märkäkemiallinen menetelmä)
Päästöraja-arvo (ELV) referenssiolosuhteissa: 0 °C, 101,3 kPa, kuiva kaasu, 11 % O ₂	50 mg/m ³
Sallittu epävarmuus 95 %:n luottamustasolla päästöraja-arvosta	20 %
QAL2:ssa määritetty kalibroidintifunktio $\hat{y}_i = \hat{a} + \hat{b} * x_i$	$\hat{y}_i = 0,272 + 0,975 * x_i$
QAL2:ssa määritetty kalibroidintialue referenssiolosuhteissa	0–19,2 mg/m ³
Sallittu mittaushajonta referenssiolosuhteissa	5,102 mg/m ³

Taulukossa 1 laskettu sallittu mittaushajonta 5,102 mg/m³ on laskettu seuraavan kaavan avulla:

$$s_0 = \frac{p * ELV}{1,96} = \frac{0,20 * 50 \text{ mg} / \text{m}^3}{1,96} = 5,102 \text{ mg} / \text{m}^3$$

Taulukossa 2 on esitetty AST-mittausten tulokset.

Taulukko 2. AST-mittaukset (5 mittausta)

Mittaus i	SRM y_i mg/m ³	SRM - AMS:n olosuh- teissa $y_{i,AMS}$ mg/m ³	O _{2,i} %	SRM-referenssiolosuh- teissa, NTP, kuiva kaasu 11 % O ₂ $y_{i,s}$ mg/m ³
1	11,9	11,9	10,6	11,44
2	13,5	13,5	10,5	12,85
3	18,7	18,7	10,4	17,64
4	21,8	21,8	10,6	20,96
5	30,4	30,4	10,8	29,80
Mittaus i	AMS x_i mg/m ³	AMS ¹⁾ QAL2-kalibroitu, NTP, kuiva kaasu \hat{y}_i mg/m ³	O _{2,i} %	AMS- referenssiolosuhteissa, NTP, kuiva kaasu, 11 % O ₂ mg/m ³ $\hat{y}_{i,s}$ mg/m ³
1	13,1	13,0	10,8	12,8
2	12,3	12,3	10,7	11,9
3	17,9	17,7	10,4	16,7
4	19,4	19,2	10,7	18,6
5	31,5	31,0	10,5	29,5

¹⁾AMS:n kalibroidut arvot on laskettu käyttäen apuna QAL2-testeissä määritettyä kalibroitifunktiota:

$$\hat{y}_i = 0,272 + 0,975 * x_i$$

Taulukossa 3 on esitetty vaihtelevuustestin tulokset.

Taulukko 3. AST-vaihtelevuustestin tulokset

Kalibroidut AMS - tulokset referenssiolosuhteissa: NTP, kuiva kaasu, 11 % O ₂ $\hat{y}_{i,s}$ mg/m ³	SRM- tulokset referenssiolosuhteissa NTP, kuiva kaasu, 11 % O ₂ $y_{i,s}$ mg/m ³	SRM – AMS D_i mg/m ³
12,79	11,44	-1,35
11,90	12,85	0,95
16,71	17,64	0,93
18,62	20,96	2,34
29,49	29,8	0,31
Keskiarvo \bar{D}		0,63
Standardihajonta s_D		1,33

Standardin SFS-EN 14181 kappaleen 8.5 mukaan vaihtelevuustestin tulokset hyväksytään, jos:

$$s_D \leq 1,5 \cdot s_0 \cdot k_v$$

Viidelle mittaukselle k_v -arvo on 0,9161. Tällöin tulokseksi saadaan:

$$1,33 \text{ mg} / \text{m}^3 \leq 1,5 \cdot 5,102 \text{ mg} / \text{m}^3 \cdot 0,9161$$

$$\Rightarrow 1,33 \text{ mg} / \text{m}^3 \leq 7,01 \text{ mg} / \text{m}^3$$

Mittausten perusteella laskettu standardihajonta s_D on pienempi kuin lauseke $1,5 \cdot s_0 \cdot k_v$, joten AMS-vaihtelevuustestin tulokset ovat hyväksyttäviä.

Tämän jälkeen lasketaan, onko AMS:n QAL2-mukainen kalibrointi edelleen voimassa.

Kalibrointi on voimassa, mikäli:

$$|\bar{D}| \leq t_{0,95}(N-1) \frac{s_D}{\sqrt{N}} + s_0$$

Tässä esimerkissä t-jakautuman arvo vapausasteella 4 ja 95 % luottamustasolla on 2,132, joten tulokseksi saadaan:

$$0,63 \leq 2,132 \cdot \frac{1,33}{\sqrt{5}} + 5,102$$

$$\Rightarrow 0,63 \text{ mg} / \text{m}^3 \leq 6,37 \text{ mg} / \text{m}^3$$

Koska SRM- ja AMS-mittausten arvojen erotusten keskiarvo on pienempi kuin suurin sallittu arvo, voidaan todeta kalibrointifunktion olevan edelleen voimassa.

AST-mittauksissa saatiin katettua laajempi pitoisuusalue kuin aiemmissa QAL2-testeissä. Näin ollen voidaan neuvotella viranomaisten kanssa siitä, voidaanko kalibrointifunktion aluetta vastaavasti kasvattaa.

Liite B: QAL2- ja AST-raportointipohjat

Liitteessä esitetyt pohjat löytyvät linkistä:

<http://energia.fi/julkaisut/polttolaitosten-paastomittaus-raporttipohjat-standardin-en-14181-quality-assurance-automat>

QAL2 -raportin tiivistelmä		Testauslaboratorio:	
Lähtötiedot			Viite sivulle
Laitos	Oy Tehdas Ab		
Prosessin kuvaus	Kattila 7, 67 MW, turve		s. 3
Mittauspaikka	Piippu, mittausasolla		s. 6
Alkaen		Päättyen	
Päästökomponentti	NOx	Päästöraja-arvo	500 mg/m ³ n (O ₂ 6%), kuiva kaasu
AMS-mittalaitte	Analyzer 321NOx	AMS:n sarjanumero	1234-90B
AMS:n määrittäjä	5 ppm	AMS:n sallittu mittauspöväryys	± 20 %
Kalibrointifunktio käytössä	y=2,4 X + 4,2	Funktion voimassaoloalue	0 - 600 mg/m ³ n
Edellinen vertailumittaus		AST	
Toiminnalliset testit		Suoritettu, joku muu. Katso tarkennus raportin sivulla:	s. 8
Tulokset			Viite sivulle
AMS läpäisee toiminnalliset testit		Kyllä	s. 15
Kalibrointifunktio	y = 2,5 X + 3,1	Voimassaoloalue	0 - 700 mg/m ³ n
Vaihtelevuudesta	13 ≤ 60 mg/m ³ n	AMS läpäisee vaihtelevuustestin	Kyllä
Kuvaajat; kalibrointifunktio	sekä	pitoisuustrendi (AMS primäärimittausaistio ja SRM trendi)	s. 18 ja liite 12
Vertailumenetelmä (SRM)	EN 14792, Monitor MD00	SRM akkreditoitu	Ei
SRM näytelinjälle tehty tiiveystesti mittauspaikalla	Kyllä	Akkreditointitunnus	T000
SRM:n mittauspöväryys	± 10 % max. Mittausalueesta (200 mg/m ³ n)	SRM:n määrittäjä	0,5 ppm
Johtopäätökset ja toimenpiteet			Viite sivulle
Mittalaitte täyttää testin vaatimukset	Kyllä	Ei	
Testauslaboratorio suosittelee	vertailussa perusteella saadun uuden kalibrointifunktion käyttöönottoa		
Vapaat kommentit, esim.	<ul style="list-style-type: none"> -mittauspaikan valaistus on saatava kuntoon -mittaus toteutettiin onnistuneesti suunnitelman mukaan -SRM mittauspiste ei aivan täytä häiriöttömälle virtaukselle asetettuja ehtoja kanavan mittojen osalta, mutta virtausmittaus osoitti paikan soveltuvan vertailumittauksille 		
1) vertailun onnistumisesta			
2) mittausten edustavuudesta,			
3) työturvallisuudesta tai			
4) mittauspaikasta.			

AST -raportin tiivistelmä

Testauslaboratorio:

Lähtötiedot		Viite sivulle
Laitos	Oy Tehdas Ab	
Prosessin kuvaus	Kattila 7,67 MW, turve	s. 3
Mittauspaikka	Piippu, mittausasolla	s. 6
Alkaen		
	Päättyen	
Päästökomponentti	NOx	Päästöraja-arvo 500 mg/m ³ n (O ₂ 6%), kuiva kaasu
AMS -mittalaite	Analyzer 321NOx	AMS:n sarjanumero 1234-908
AMS:n määrittäjä	5 ppm	AMS:n sallittu mittausepävarmuus ± 20 %
Kalibrointifunktio käytössä	y=2,4 X + 4,2	Funktion voimassaoloalue 0 - 600 mg/m ³ n
Edellinen vertailumittaus		AST
Toiminnalliset testit		Suoritettu, joku muu. Katso tarkennus raportin sivulla:
Tulokset		Viite sivulle
AMS läpäisee toiminnalliset testit		Kyllä
Vaihteluvuustesti	13 ≤ 60 mg/m ³ n	AMS läpäisee vaihteluvuustestin
Kalibroinnin hyväksyntä	15 ≤ 82 mg/m ³ n	Kalibrointi hyväksytään
AST:n perusteella kalibrointifunktion voimassaoloaluetta voidaan laajentaa		Kyllä
Uusi tai käyttöön jäävä kalibrointifunktion voimassaoloalue		0 - 700 mg/m ³ n
Kuvaajat; kalibrointifunktio	sekä	pitoisuustrendi (AMS primäärimittaus tieto ja SRM trendi)
		s. 18 ja liite 12
Vertailumenetelmä (SRM)	EN 14792, Monitor M1000	SRM akkreditoitu
SRM:n näytelinjalle tehty tiiveystesti mittauspaikalla	Kyllä	Akkreditointitunnus T000
SRM:n mittausepävarmuus	± 10 % max. Mittausalueesta (200 mg/m ³ n)	SRM:n määrittäjä 0,5 ppm
Johtopäätökset ja toimenpiteet		Viite sivulle
Mittalaite täyttää testin vaatimukset	Kyllä <input checked="" type="radio"/>	Ei <input type="radio"/>
Testauslaboratorio suosittelee	käytössä olevan kalibrointifunktion käyttöä edelleen uudella voimassaoloalueella	
Vapaat kommentit, esim.	<ul style="list-style-type: none"> - mittauspaikan valaistus on saatava kuntoon - mittaus toteutettiin onnistuneesti suunnitelman mukaan - SRM mittauspiste ei aivan täytä häiriöttömälle virtaukselle asetettuja ehtoja kanavan mittojen osalta, mutta virtausmittaus osoitti paikan soveltuvan vertailumittauksille 	
1) vertailun onnistumisesta		
2) mittauksen edustavuudesta,		
3) työturvallisuudesta tai		
4) mittauspaikasta.		

Liite C: Laskentaesimerkki poikkeaville tuloksille (outliers) (lähde TGN M20)

	SRM	AMS	Erotus D_i	$D_i - D_{av}$			
1	8,4	8,31	0,09	-1,43			
2	9,1	8,81	0,29	-1,23			
3	8,7	8,32	0,38	-1,14			
4	9	9	0	-1,52			
5	8,3	8,82	-0,52	-2,04			
6	8,5	8,28	0,22	-1,30			
7	10,8	8,79	2,01	0,49			
8	10	9,25	0,75	-0,77			
9	10,6	8,48	2,12	0,60			
10	10,6	9,28	1,32	-0,20			
11	11,6	9,3	2,3	0,78			
12	12	8,51	3,49	1,97			
13	14,5	8,47	6,03	4,51			
14	12,2	9,02	3,18	1,66			
15	9,4	8,25	1,15	-0,37			
Erostusten keskiarvo D_{av} :				1,52			
Erotusten keskihajonta SD:				1,73			
2*SD:				3,46			

1 Laske erotukset D_i SRM ja AMS arvojen välillä.

2 Laske erotusten keskiarvo, D_{av} .

3 Laske erotusten keskihajonta, SD.

4 Laske 2 x erotusten keskihajonta, 2*SD.

5 Laske erotus $D_i - D_{av}$ kullekin mittausparille.

6 Mikäli erotuksen itseisarvo $|D_i - D_{av}|$ on suurempi kuin 2*SD , niin mittauspari on luultavasti outlier ja se voidaan hylätä.

Tässä siis vertaillaan arvoa 2* SD (3,46) pystysarakkeen E arvoihin.
 Mikä tahansa tulos, joka on yli +3,46 tai alle -3,46, on outlier.
 Mittausparin 13 tulos sarakkeessa E on 4,51, ja se on siis $> 3,46$.
 Mittauspari 13 on outlier ja se voidaan hylätä.

Liite D: Eurooppalaisia standardeja päästöjen mittaamiseen

Eurooppalainen standardisointijärjestö CEN valmistaa aktiivisesti uusia standardeja, joten päivitetty valmiiden standardien tilanne tulee tarkistaa joko CEN:n sivuilta tai SFS:n kautta.

Tällä hetkellä (12/2016) voimassa olevat päästömittauksiin liittyvät CEN-standardit on esitetty liitteessä C.

Seuraavissa kappaleissa esitetään eurooppalaiset standardireferenssimenetelmät sellaisille komponenteille, joille on esitetty BAT-päätelmissä joko merkittäviä uusia mittausvelvoitteita ja/tai merkittävästi alempia päästörajoja. Tässä raportissa ei oteta kantaa ehdotettuihin päästörajoihin.

1.1 Vetykloridi, HCl

HCl:n määrittämiseen savukaasuista on Euroopassa käytössä standardireferenssimenetelmä SFS-EN 1911, joka perustuu savukaasunäytteen kuplittamiseen absorptioliuoksen läpi. Absorptioliuoksena käytetään kloridi-vapaata vettä. Näyteliuoksen analysointiin voidaan käyttää kolmea vaihtoehtoista menetelmää:

- potentiometrinen menetelmä (Menetelmä A)
- elohopea-tiosyanaattispektrometri (Menetelmä B) tai
- ionivaihtokromatografia (Menetelmä C)

Standardi soveltuu poistokaasuille, joiden kloridipitoisuus HCl:nä ilmaistuna vaihtelee välillä 1- 5 000 mg/m³(n). Mikäli menetelmää käytetään standardireferenssimenetelmänä, mittaajan täytyy todentaa, että hänen mittausjärjestelmänsä laajennettu epävarmuus on pienempi kuin 30,0 % päästöraja-arvosta (ELV) laskettuna. Tässä on huomioitava mittauskohde, sillä päästöraja-arvot ovat erilaisia esimerkiksi suurille voimalaitoksille ja jätteenpolttolaitoksille. (Esimerkiksi, jos laitoksen ELV on 1 mg/m³(n), mittaajan käyttämän SFS-EN 1911-menetelmän laajennetun epävarmuuden pitää olla < 0,3 mg/m³(n) ja mikäli ELV on 0,3 mg/m³(n), laajennetun epävarmuuden tulee olla korkeintaan < 0,09 mg/m³(n).

1.2 Vetyfluoridi, HF

Tällä hetkellä (2016) HF:n mittaamiseen savukaasuista ei ole olemassa eurooppalaista standardireferenssimenetelmää. CEN on kuitenkin aloittamassa ko. komponentin standardimenetelmän laatimistyötä.

Suomessa on voimassa standardi SFS 5789 Ilmansuojelu. Päästöt. Epäorgaanisten fluoriyhdisteiden massakonsentraation määrittäminen ioniselektiivisellä elektrodilla. Ko. standardi on valmistunut vuonna 1994.

Kansainvälinen standardisointijärjestö, International Standardisation Organisation, ISO, on julkaissut vuonna 2006 standardin ISO 15713 (2006) "Stationary source emissions - Sampling and determination of gaseous fluoride content". Kyseinen menetelmä soveltuu sellaisten savukaasujen fluoridipitoisuuksien mittaamiseen, jossa pitoisuudet ovat alle $200 \text{ mg/m}^3(\text{n})$. Menetelmää voidaan käyttää myös korkeampien fluoridipitoisuuksien määrittämiseen, mutta silloin absorptiopullojen absorptiotehokkuus pitää tarkistaa, jotta voidaan todeta tulosten olevan valideja. Menetelmän havaittavuusrajan on arvioitu olevan noin $0,1 \text{ mg/m}^3(\text{n})$, kun kerätyn näytteen tilavuus on $0,1 \text{ m}^3$.

1.3 Typpioksiduuli, N_2O

EN ISO 21258 menetelmä "Determination of the mass concentration of dinitrogen monoxide (N_2O) – Reference method: NDIR" on typpioksiduulin referenssimäärittäysmenetelmä.

Standardia on testattu jätevesilietteen polttolaitoksella N_2O - pitoisuuksille, jotka ovat noin $200 \text{ mg/m}^3(\text{n})$. Standardissa kuvataan tärkeimpiä jatkuvatoimisen NDIR- analysaattorin toimintaparametreja ja niiden minimivaatimuksia. Standardissa ei anneta laajennettua epävarmuutta, jonka laitteen tulisi alittaa, sillä se riippuu useasta eri tekijästä (mittausalue, mittausolosuhteet jne), joten vaatimus vaihtelee mitattavan kohteen mukaan.

1.4 Ammoniakki, NH_3

Ammoniakin määrittämiseen ei ole vielä eurooppalaista standardireferenssimenetelmää (tilanne 12/2016). Saksassa on käytössä VDI 3878 (2015) menetelmä "Measurement of ammonia (and gaseous ammonium compounds) - Manual method". Ko. menetelmä perustuu savukaasunäytteen kuplittamiseen rikkihappoon ja ammoniakin analysointiin tästä liuoksesta. Menetelmä on validoitu alueelle $0,1\text{-}300 \text{ mg/m}^3(\text{n})$.

ISO on aloittamassa ammoniakin standardimenetelmän laatimistyötä ja ko. standardi tulee pohjautumaan yllä mainittuun saksalaiseen kuplitusmenetelmään.

1.5 Elohopea, Hg

SFS-EN 13211-standardi on eurooppalainen standardireferenssimenetelmä savukaasujen elohopean määrittämiseen. Tämä menetelmä on validoitu jätteenpolttolaitoksilla tehdyissä validointimittauksissa pitoisuusalueelle $0,001 \text{ mg/m}^3(\text{n}) - 0,5 \text{ mg/m}^3(\text{n})$ ($= 1 \text{ } \mu\text{g/m}^3(\text{n}) - 500 \text{ } \mu\text{g/m}^3(\text{n})$), NTP ($0 \text{ } ^\circ\text{C}$, $101,325 \text{ kPa}$), $11 \text{ } \% \text{ O}_2$.

Pitoisuuksien vertailtavuuden vuoksi päästöt ilmoitetaan tietyssä happipitoisuudessa. Jätteenpolton päästöt muunnetaan 11 % O₂-pitoisuuteen ja voimalaitosten päästöt ilmoitetaan happipitoisuuksissa 6 % O₂ (kiinteät polttoaineet), 3 % O₂ (nestemäiset polttoaineet).

Jos yllämainitut elohopeapitoisuudet muunnetaan 6 % O₂-pitoisuuteen, ne ovat 1,5 µg/m³(n)- 750 µg/m³(n). Keräysaikaa kasvattamalla päästään luonnollisesti pienempiin määritysrajoihin, mutta on huomattava, että rajattomasti keräysaikaa ei voida kasvattaa, sillä absorptioliuokset alkavat tällöin kemiallisesti hajota.

SFS-EN 13211 perustuu savukaasunäytteen suodattamiseen ja sen jälkeen kuplitamiseen absorptioliuoksen läpi. Hiukkasiin keräytynyt elohopea analysoidaan suodattimelta ja kaasumainen elohopea absorptioliuoksista. Tuloksena ilmoitetaan hiukkas- ja kaasufaasien elohopeapitoisuuksien summa. Absorptioliuoksena käytetään kaliumpermanganaatti/rikkihappoliuosta (2 % m/m KMnO₄/10 % m/m H₂SO₄) tai kaliumdikromaatti/typpihappoliuosta (4 % m/m K₂Cr₂O₇/20 % m/m HNO₃).

1.6 Raskasmetallit

SFS-EN 14385 on manuaalinen referenssimenetelmä raskasmetallien (As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl and V) määrittämiseen pitoisuusalueella 0,005 – 0,5 mg/m³(n). Tulokset ilmoitetaan kaasu- ja hiukkasfaasien summapitoisuuksina, eli standardin avulla ei saada validia erittelyä näiden kahden faasin välillä.

SFS-EN 14385 perustuu savukaasunäytteen suodattamiseen ja sen jälkeen kuplitamiseen absorptioliuoksen läpi. Hiukkasiin kerääntyneet raskasmetallit analysoidaan suodattimelta ja kaasumaiset komponentit absorptioliuoksista. Tuloksena ilmoitetaan raskasmetallien hiukkas- ja kaasufaasien summa. Absorptioliuoksena käytetään rikkihappo- vetyperoksidiliuosta (3,3 % HNO₃/1,5 % H₂O₂).

Liite E: Päästömittauksiin liittyviä CEN-standardeja (tilanne 12/2016)

Taulukko 1. Päästömittauksiin liittyviä CEN-standardeja

Referenssi	Otsikko
EN 1948-1:2006	Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs. Part 1: Sampling of PCDDs/PCDFs
EN1948-2:2006	Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs. Part 2: Extraction and clean-up of PCDDs/PCDFs
EN1948-3:2006	Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs. Part 3: Identification and quantification of PCDDs/PCDFs
EN1948-4:2014	Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs. Part 4: Sampling and analysis of dioxin-like PCBs
EN/TS1948-5:2015	Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs. Part 5: Long term sampling of PCDD/PCDFs and PCBs
EN1911:2010	Determination of mass concentration of gaseous chlorides expressed as HCl- Standard reference method
EN/TS16429:2013	Sampling and determination of hydrogen chloride content in ducts and stacks, with infrared technique
EN 12619:2013	Determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon - Continuous flame ionisation detector method
EN ISO 13199:2012	Determination of total volatile organic compounds (TVOC) in waste gases from non-combustion processes - Non dispersive infrared method equipped with catalytic converter
EN 13649:2002	Determination of the mass concentration of individual gaseous organic compounds – Activated carbon and solvent desorption method
EN/TS 13649:2015	Determination of the mass concentration of individual gaseous organic compounds – Sorptive sampling method followed by solvent extraction by thermal desorption
EN 13284 -1:2002	Determination of low range mass concentration of dust- Part 1: Manual gravimetric method
EN 13284-2:2004	Determination of low range mass concentration of dust- Part 2: Automated measuring system
EN 13211:2001	Manual method of determination of the concentration of total mercury
EN 14385:2004	Determination of the total emission of As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl and V
EN 14181:2014	Quality assurance of automated measuring systems
EN 14884:2006	Determination of total mercury: Automated measuring systems

EN 14789:2005	Determination of volume concentration of oxygen-Reference method-Paramagnetism
EN 14790:2005	Determination of water vapour in the ducts
EN 14791:2005	Determination of mass concentration of sulphur dioxide-Reference method
EN 14792:2005	Determination of mass concentration of nitrogen oxides-Reference method-Chemiluminescence
EN 15058:2006	Reference method for the determination of carbon monoxide in emission by means of the non-dispersive infrared method
EN 15259:2008	Requirements for measurement sections and sites and for the measurement objective, plan and report
EN/TS 15675:2007	Measurement of stationary source emissions. Application of EN ISO/IEC 17025:2005 to periodic measurements
EN 15267-1:2009	Certification of automated measuring systems- Part 1: General principles
EN 15267-2:2009	Certification of automated measuring systems- Part 2: Initial assessment of the AMS manufacturer's quality management system and post certification surveillance for the manufacturing process
EN 15267-3:2008	Certification of automated measuring systems- Part 3: Performance criteria and test procedures for automated measuring systems for monitoring emissions from stationary sources
EN 13725:2003	Determination of odour concentration by dynamic olfactometry
EN 15445:2008	Fugitive and diffuse emissions of common concern to industry sectors – Qualification of fugitive sources by Reverse Dispersion Modelling
EN 15446:2008	Fugitive and diffuse emissions of common concern to industry sectors – Measurement of fugitive emissions of vapours generating from equipment and piping leaks
EN ISO 16911-1:2013	Determination of velocity and volume rate in ducts- Part 1: Manual reference method
EN ISO 16911-2:2013	Determination of velocity and volume rate in ducts- Part 2: Automated measuring systems
EN ISO 14956:2002	Evaluation of the suitability of a measurement method by comparison with a stated measurement uncertainty
EN ISO 21258:2010	Determination of the mass concentration of dinitrogen monoxide (N ₂ O) – Reference method: NDIR
EN ISO 23210:2009	Determination of PM ₁₀ /PM _{2,5} mass concentration in flue gas- Part 1: Measurement at low concentrations by use of impactors
EN ISO 25139:2011	Manual method for the determination of the CH ₄ concentration using GC
EN ISO 25140:2010	Automated method for the determination of CH ₄ concentration using FID

EN-ISO 14064-1:2012	Greenhouse gases. Part 1:Specification with guidance at the organization level for quantification and reporting of greenhouse gas emissions and removals
EN-ISO 14064-2:2012	Greenhouse gases. Part 2:Specification with guidance at the project level for quantification, monitoring and reporting of greenhouse gas emission reductions or removal enhancements
EN-ISO 14064-3:2012	Greenhouse gases. Part 3:Specification with guidance for the validation and verification of greenhouse gas assertions
EN-ISO 14065:2013	Greenhouse gases. Requirements for greenhouse gas validation and verification bodies for use in accreditation or other forms of recognition
EN ISO 13833:2013	Determination of the ratio of biomass (biogenic) and fossil-derived carbon dioxide. Radiocarbon sampling and determination
EN ISO 11771:2011	Determination of time-averaged mass emissions and emission factors – General approach
EN-ISO 14064-1:2012	Greenhouse gases. Part 1:Specification with guidance at the organization level for quantification and reporting of greenhouse gas emissions and removals
EN-ISO 14064-2:2012	Greenhouse gases. Part 2:Specification with guidance at the project level for quantification, monitoring and reporting of greenhouse gas emission reductions or removal enhancements
EN-ISO 14064-3:2012	Greenhouse gases. Part 3:Specification with guidance for the validation and verification of greenhouse gas assertions
EN-ISO 14065:2013	Greenhouse gases. Requirements for greenhouse gas validation and verification bodies for use in accreditation or other forms of recognition

Liite F: Standardien status

Eurooppalaisen standardisointijärjestön CEN, European Committee for Standardization, www.cen.eu, tekninen komitea TC 264 "Air quality" vastaa eurooppalaisesta standardisoinnista mm. ilmanlaadun, päästöjen ja sisäilman mittaamiseen liittyen. Eurooppalaiset standardit vahvistetaan Suomessa SFS-standardeiksi (tunnus SFS-EN), ja mikäli Suomessa on voimassa omia kansallisia standardeja ko. aiheeseen liittyen, nämä kansalliset standardit kumotaan CENin standardin valmistuttua.

Valmiit eurooppalaiset standardit merkitään tunnuksella EN (European Standard). Tätä ennen dokumentti on ollut julkisella lausuntokierroksella prEN-tunnuksella merkittynä. Kyseessä on tällöin vasta standardiehdotus, jonka sisältöön voidaan tehdä lausuntojen perusteella muutoksia, eikä valmis standardi.

Muita CENin tuottamia dokumentteja ovat tekniset spesifikaatiot (Technical Specification, CEN/TS) sekä tekniset raportit (Technical Report, CEN/TR). TS-dokumentit ovat normatiivisia dokumentteja, mutta niiden tekninen valmiusaste ei ole vielä sellainen, että niistä olisi voitu tehdä varsinaista standardia. TS-dokumentti katselmoidaan kolmen vuoden kuluttua, jonka jälkeen se voidaan muuttaa viralliseksi standardiksi tai hylätä. Vaikka TS-tekstit ovat normatiivisia, jäsenmailla on kuitenkin oikeus käyttää omia, hyväksi havaitsemiaan käytäntöjä TS-käytäntöjen sijasta eikä ko. aihetta käsitteleviä kansallisia standardeja tarvitse kumota.

TR-dokumentit ovat opastavia, ja ne on tarkoitettu lähinnä jäsenmaihin tapahtuvaa tiedonsiirtoa varten.

Note-merkinnällä varustetut asiat standardeissa eivät ole velvoittavia, vaan ne ovat lähinnä asiaa tarkentavia huomioita. Usein on todettu, että näiden avulla tekstin merkitys kuitenkin aukeaa paremmin.

Suomalaisten osallistumista eurooppalaisten standardien laadintaan koordinoi kansallinen standardisointijärjestömme SFS. Seurantaryhmä SFS/SR 215 "Ilmanlaatu" toimii kansallisena standardisoinnin asiantuntijaryhmänä ja vastinryhmänä tekniselle komitealle CEN/TC 264.

Lisätietoa standardeista ja standardisoinnista löytyy SFS:n kotisivuilta, www.sfs.fi.

Nimeke	Ohjeistuksia päästömittausten laadunvarmistukseen Suomessa SFS-EN 14181:n tulkinta ja raskasmetallien näytteenotto
Tekijä(t)	Tuula Pellikka, Tuula Kajolinna & Olli Antson
Tiivistelmä	<p>Eurooppalainen standardisointijärjestö CEN julkaisi vuonna 2004 standardin EN 14181. Kyseisessä standardissa esitetään, miten kiinteästi asennettujen päästömittalaitteiden laadunvarmistuksesta huolehditaan (Quality Assurance of Automated Measuring Systems, QA of AMS).</p> <p>Tässä hankkeessa päivitettiin Suomeen vuonna 2008 laadittu ohjeistus "Yhteinen menettelytapa eurooppalaisen päästömittausten laadunvarmistusstandardin, EN 14181, tulkintaa varten Suomessa" vastaamaan SFS-EN 14181 -standardin vuonna 2015 ilmestynyttä päivitystä. Hankkeen rahoittajina toimivat ympäristöministeriö, Ympäristöpooli (Energiateollisuus ry), Metsäteollisuus ry, Metallinjalostajat ry, Ramboll Finland, AX-Suunnittelu, Pöyry Finland Oy, Envimetria, Kontram, XAMK/Kymilabs, Outotec, Nab Labs sekä VTT.</p> <p>Hankkeessa käsiteltiin myös raskasmetallimittausten laadunvarmistusta sekä laadittiin yhtenäinen menettelytapa alle määrittärajien olevien tulosten laskentakäytännöille Suomessa.</p> <p>Hankkeessa laadittujen ohjeistusten tavoitteena on suomalaisten päästömittaustoimintojen harmonisointi. Näin voidaan varmistua siitä, että päästömittaustulokset ovat paikkansapitävät ja Suomen raportoimat päästötiedot ovat mahdollisimman luotettavia.</p>
ISBN, ISSN, URN	ISBN 978-951-38-8516-8 (nid.) ISBN 978-951-38-8515-1 (URL: http://www.vtt.fi/julkaisut) ISSN-L 2242-1211 ISSN 2242-1211 (Painettu) ISSN 2242-122X (Verkojulkaisu) http://urn.fi/URN:ISBN:978-951-38-8515-1
Julkaisuaika	Helmikuu 2017
Kieli	Suomi, englanninkielinen tiivistelmä
Sivumäärä	43 s. + liitt. 39 s.
Projektin nimi	
Rahoittajat	
Avainsanat	päästömittaukset, SFS-EN 14181, raskasmetallit, määrittärajat, LOQ, laadunvarmistus
Julkaisija	Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy PL 1000, 02044 VTT, puh. 020 722 111

Title	Quality assurance guidelines for emission measurements in Finland Implementation of SFS-EN 14181 in Finland and guidance for heavy metal sampling
Author(s)	Tuula Pellikka, Tuula Kajolinna & Olli Antson
Abstract	<p>European standardisation organisation CEN published year 2004 standard EN 14181 "Quality Assurance of Automated Measuring Systems, QA of AMS. This European Standard describes the quality assurance procedures needed to assure that an automated measuring system (AMS) installed to measure emissions to air are capable of meeting the uncertainty requirements on measured values given by legislation or more generally by competent authorities. This standard was revised year 2014.</p> <p>Year 2008 VTT wrote implementation guideline for standard SFS-EN 14181 to Finland. Now this guideline was reviewed and updated to follow the revised version of the standard.</p> <p>Project was funded by Finnish Ministry of the Environment, Environmental Research Pool (Finnish Energy), Finnish Forest Industries, Finnish Steel and Metal Producers, Ramboll Finland, AX-Consulting, Pöyry Finland Oy, Envimetria, Kontram, XAMK/Kymilabs, Outotec, Nab Labs and VTT.</p> <p>This project focused also on the quality assurance procedures for heavy metal sampling, as well as on the guidance how to sum up concentrations which are below quantification limits (LOQ).</p>
ISBN, ISSN, URN	ISBN 978-951-38-8516-8 (Soft back ed.) ISBN 978-951-38-8515-1 (URL: http://www.vttresearch.com/impact/publications) ISSN-L 2242-1211 ISSN 2242-1211 (Print) ISSN 2242-122X (Online) http://urn.fi/URN:ISBN:978-951-38-8515-1
Date	February 2017
Language	Finnish, English abstract
Pages	43 p. + app. 39 p.
Name of the project	
Commissioned by	
Keywords	emission measurements, EN 14181, heavy metals, limit of quantification, LOQ, quality assurance
Publisher	VTT Technical Research Centre of Finland Ltd P.O. Box 1000, FI-02044 VTT, Finland, Tel. 020 722 111



Ohjeistuksia päästömittausten laadunvarmistukseen Suomessa

SFS-EN 14181:n tulkinta ja raskasmetallien näytteenotto

ISBN 978-951-38-8516-8 (nid.)
ISBN 978-951-38-8515-1 (URL: <http://www.vtt.fi/julkaisut>)
ISSN-L 2242-1211
ISSN 2242-1211 (Painettu)
ISSN 2242-122X (Verkkajulkaisu)
<http://urn.fi/URN:ISBN:978-951-38-8515-1>

