



Päästöjen vertailumittaukset Suomessa vuonna 2019

COMPI-projektin havaintoja

Tuula Pellikka | Tuula Kajolinna |

Päästöjen vertailumittaukset Suomessa 2019

COMPI-projektin havaintoja

Tuula Pellikka & Tuula Kajolinna

Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy

ISBN 978-951-38-8726-1 (nid.)

ISBN 978-951-38-8725-4

VTT Technology 369

ISSN-L 2242-1211

ISSN 2242-1211 (Painettu)

ISSN 2242-122X (Verkkójulkaisu)

DOI: 10.32040/2242-122X.2020.T369

Copyright © VTT 2020

JULKAISIJA – PUBLISHER

VTT

PL 1000

02044 VTT

Puh. 020 722 111

<https://www.vtt.fi>

VTT

P.O. Box 1000

FI-02044 VTT, Finland

Tel. +358 20 722 111

<https://www.vttresearch.com>

Kansikuva: Tuula Kajolinna, VTT

PunaMusta Oy, Helsinki 2020

Nimeke	Päästöjen vertailumittaukset Suomessa vuonna 2019 COMPI-projektin havaintoja
Tekijä(t)	Tuula Pellikka & Tuula Kajolinna
Tiivistelmä	<p>Kansalliset vertailumittaukset järjestettiin Suomessa vuonna 2019 jätevoimalassa. Kyseinen laitos polttaa yhdyskuntajätettä arinakattilassa. Mittauspaikka sijaitsi noin 20 metrin korkeudella voimalaitoksen piipussa savukaasupuhdistimien jälkeen (sähkösuodatin, kuitusuodatin, HCl-pesuri ja SO₂-pesuri).</p> <p>Näissä vertailumittauksissa mitattiin ensimmäistä kertaa Suomessa samassa mittauskampanjassa kaikki jätteenpoltoasetuksen mukaiset komponentit. Mittauskohdetta valittaessa oli jo etukäteen tiedossa, että mitattavat pitoisuudet kyseisessä prosessissa ovat alhaisia. Päästörajat tulevat tulevaisuudessa alenemaan entisestään nykyisistä arvoista muun muassa BAT-AEL-dokumenttien myötä, joten tämä kohde valittiin, sillä näiden mittausten perusteella saatiin näkemys pienten pitoisuuksien mittaamiseen liittyvistä haasteista Suomessa.</p> <p>Mittauksiin osallistui kahdeksan päästömittauslaboratorioita, joista osalla oli akkreditointi SFS-EN ISO/IEC 17025:n mukaisesti kaikille mitatuille komponenteille ja joillakin akkreditointi oli vain osalle mitatuista komponenteista. Varsinaisten vertailumittausten lisäksi projektissa järjestettiin myös SFS-EN 14181 mukaiset QAL2- ja AST-laskelmien tarkastukset.</p> <p>Yhteenvetona vertailumittauksista voidaan todeta, että merkittäviä poikkeamia mittaajien välisissä tuloksissa ei yleensä ollut, poikkeuksena tästä olivat SO₂- ja TVOC-mittaukset sekä QAL2-laskennat. Suurimmat haasteet tällä hetkellä ovat siinä, että sekä Suomesta, kuten myös muualta Euroopasta, puuttuvat tällä hetkellä yhtenäiset säännöt alhaisten pitoisuuksien mittauksiin liittyen. Ohjeet puuttuvat esimerkiksi siitä, tulisiko mittauksissa käyttää LOD-vai LOQ-arvoja, ja jos näitä käytetään, kuinka ne olisi määritettävä. Toisaalta keskusteluja on käyty myös siitä, tulisiko näiden sijasta keskittyä vain realistisiin epävarmuuskriteereihin alhaisilla pitoisuustasoilla. EU-tason ohjeiden tällä hetkellä puuttuessa tulisi Suomessa luoda näihin oma ohjeistus.</p>
ISBN, ISSN, URN	ISBN 978-951-38-8726-1 (nid.) ISBN 978-951-38-8725-4 ISSN-L 2242-1211 ISSN 2242-1211 (Painettu) ISSN 2242-122X (Verkkojulkaisu) DOI: 10.32040/2242-122X.2020.T369
Julkaisu-aika	2020
Kieli	Suomi, englanninkielinen tiivistelmä
Sivumäärä	86 s. + liitt. 12 s.
Projektin nimi	COMPI
Rahoittajat	
Avainsanat	päästömittaukset, laadunvarmistus, vertailumittaukset
Julkaisija	Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy PL 1000, 02044 VTT, puh. 020 722 111, https://www.vtt.fi/

Title	Intercomparison measurements for emissions in Finland year 2019 Observations from COMPI project
Author(s)	Tuula Pellikka & Tuula Kajolinna
Abstract	<p>Intercomparison measurements for Finnish emission measurement teams were organised year 2019 by VTT Technical Research Centre of Finland. The measurement place was waste to energy plant, combusting municipal waste in the grid furnace. The measurement platform was located at the height of 20 meters, after the flue gas cleaning units (electrostatic precipitator, textile filter and scrubbers for SO₂ and HCl).</p> <p>During this measurement campaign all the pollutants that are required to be measured according to the Waste Incineration Directive were measured and it was first time that such an extensive measurement campaign was carried out in Finland. It was known already when selecting the measurement place that the concentration levels will be there at the low level. However, since BAT-AEL (associated emission levels) describe low emission levels for many components, this place was selected since based on these measurements it was possible to have a picture of the challenges that emission measurement teams will face in the future.</p> <p>Eight emission measurement teams took part in this campaign. Some of these teams had accreditation according to SFS-EN ISO/IEC 17025 for all measured components while others were accredited only for part of the components. In addition to actual flue gas measurements, also verification of calculation procedures according to SFS-EN 14181 was carried out.</p> <p>As a conclusion it can be said that no large deviations were noted between the participants for most of the components. Only exceptions were SO₂ and TVOC results and QAL2 calculations. Major challenges are related to the lack of harmonized rules in Europe when measuring low emission levels. For example, should LOD or LOQ values be used in reporting, how they should be determined or should we focus only on the realistic measurement uncertainty criteria. When guidance on European level is missing at the moment, it is recommended that national guidance will be written in Finland.</p>
ISBN, ISSN, URN	ISBN 978-951-38-8726-1 (Soft back ed.) ISBN 978-951-38-8725-4 ISSN-L 2242-1211 ISSN 2242-1211 (Print) ISSN 2242-122X (Online) DOI: 10.32040/2242-122X.2020.T369
Date	2020
Language	Finnish, English abstract
Pages	86 p. + app. 12 p.
Name of the project	COMPI
Commissioned by	
Keywords	emission measurement, quality assurance, intercomparison measurements
Publisher	VTT Technical Research Centre of Finland Ltd P.O. Box 1000, FI-02044 VTT, Finland, Tel. 020 722 111, https://www.vttresearch.com

Alkusanat

Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy järjesti suomalaisille päästömittausrakenteille kansalliset savukaasujen vertailumittaukset vuonna 2019. Tässä COMPI-nimisessä hankkeessa mitattiin kaikki jätteenpolttoasetuksen mukaiset savukaasukomponentit ja näin kattava vertailu tehtiin ensimmäistä kertaa Suomessa.

Hankkeen rahoittivat ympäristöministeriö, VTT, Adato Energia Oy (Ympäristöpooli), Metsäteollisuus ry sekä useat yritykset (Insinööritoimisto AX-LVI Oy, Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu XAMK, Envimetria Oy, Eurofins Nab Labs Oy, Ramboll Finland Oy, AFRY Finland Oy (ent. Pöyry Finland Oy), Wärtsilä Finland Oy, Outotec Oy, Boliden Kokkola Oy, Valmet Technologies Oy sekä Freeport Cobalt Oy).

Vertailumittausten lisäksi COMPI-hankkeen yhtenä tavoitteena oli tiedonsiirto Suomessa päästömittausten laadunvarmistukseen liittyen, jonka vuoksi projektin aikana järjestettiin kaksi koulutustilaisuutta. Yhteensä näissä oli mukana yli 200 osallistujaa, mikä selkeästi osoittaa aiheen olevan tärkeä ja ajankohtainen Suomessa.

Kiitämme projektin rahoittajia, johtoryhmää sekä vertailumittauksiin osallistuneita päästömittausrakenteita positiivisesta asenteesta, jonka avulla hanke saatiin vietyä yhdessä eteenpäin! Samoin suuret kiitokset laitokselle kaikesta avusta ja mahdollisuudesta käyttää heidän piippuaan vertailumittausten kohteena!

Espoo 25.2.2020

Tekijät

Sisällysluettelo

Alkusanat	3
1. Johdanto	6
2. Kaasu- ja hiukkaspitoisuusvertailu	9
2.1 Menetelmät ja toteutus	9
2.1.1 Mittauspaikan edustavuustarkastelut	11
2.1.2 Osallistujat ja mittauspaikat	11
2.1.3 Menetelmät	11
2.1.4 Tulosaineiston käsittely	12
2.2 Mittaustulokset ja niiden vertailu.....	14
2.2.1 Typenoksidit, NO _x	15
2.2.2 Rikkidioksidi, SO ₂	17
2.2.3 Happi, O ₂	19
2.2.4 Hiilidioksidi, CO ₂	22
2.2.5 Hiilimonoksidi, CO.....	25
2.2.6 Haihtuva orgaaninen kokonaishiili, TVOC.....	28
2.2.7 Vetykloridi, HCl	30
2.2.8 Vetyfluoridi, HF	31
2.2.9 Kosteuspitoisuus, H ₂ O	33
2.2.10 Hiukkaspitoisuus	37
2.2.11 Virtausnopeus	40
2.2.12 Tilavuusvirtaus	42
2.2.13 Savukaasun lämpötila	45
2.3 Päästömittaustulosten ilmoittamat mittausepävarmuudet	47
3. Raskasmetallien vertailumittaukset	49
3.1 Osallistujat.....	49
3.2 Mittauksissa käytetyt näytteenottomenetelmät	49
3.2.1 Raskasmetallien näytteenottomenetelmä	49
3.2.2 Elohopean näytteenottomenetelmä	49
3.2.3 Näytteenottotapa.....	50
3.2.4 Kenttä- ja kemikaalinollat	50
3.2.5 Absorptiokehokkuuden määrittäminen.....	51
3.2.6 Kemialliset analyysit.....	51
3.3 Tulokset.....	54
3.3.1 Raskasmetallipitoisuudet 8.5.2019.....	54
3.3.2 Raskasmetallipitoisuudet 15.5.2019.....	56
3.3.3 Kenttäolien tulokset.....	58
3.4 Ilmoitetut mittausepävarmuudet	58

4. Raskasmetallianalyysien vertailu	60
5. PCDD/F-vertailumittaukset	63
5.1 Osallistujat.....	63
5.2 Mittauksissa käytetyt näytteenottomenetelmät	63
5.2.1 Näytteenottomenetelmät	63
5.2.2 Näytteenottotapa.....	63
5.2.3 Kenttä- ja kemikaalinollat	64
5.2.4 Kemialliset analyysit.....	65
5.3 Tulokset.....	66
5.3.1 PCDD/F-pitoisuudet 9.5.2019	66
5.3.2 PCDD/F-pitoisuudet 16.5.2019	66
5.3.3 Kenttänollat	67
5.4 Ilmoitetut mittausepävarmuudet	67
6. Standardin SFS-EN 14181 soveltaminen.....	69
6.1 Hiukkaset	69
6.1.1 QAL2-tarkastelu	69
6.1.2 AST-tarkastelu	70
6.2 SO ₂	71
6.2.1 QAL2-tarkastelu	71
6.2.2 AST-tarkastelu	72
6.3 Havainnot QAL2- ja AST-laskelmista	73
7. Havainnot tuloksista	75
7.1 Kaasumaisten komponenttien mittaukset.....	75
7.2 HCl, HF	76
7.3 Hiukkasmittaukset	77
7.4 Apusuureet (kosteus, virtausnopeus, lämpötila).....	77
7.5 Raskasmetallimittaukset.....	77
7.6 Raskasmetallianalyysien vertailu.....	78
7.7 PCDD/F-mittaukset	79
7.8 QAL2/AST-tarkastelut	79
7.9 Epävarmuustarkastelut.....	80
8. Vertailumittausten yhteenveto	82
Lähdeviitteet.....	85

Liitteet

Liite A: Vertailumittauksiin osallistuneiden päästömittaustalokatorioiden käyttämät menetelmät

Liite B: Päästömittaajille lähetetyt QAL2/AST-tiedot

Abstract

Tiivistelmä

1. Johdanto

Uudet BAT-päätelmät asettavat alhaisempia päästötasoja (BAT-AEL (associated emission level)) usealle komponentille sekä uusia mittausvelvoitteita. Esimerkiksi suurten voimalaitosten BREF-dokumentissa (LCP-BREF) on esitetty huomattavasti alhaisempi päästötaso savukaasun elohopeapitoisuudelle sekä uutena mittausvaatimuksena savukaasun ammoniakki- ja typpioksiduulipitoisuuksien mittaus. Alhaiset pitoisuudet tarkoittavat sitä, että mittaajan on kyettävä entistä vaativampiin ja laadukkaampiin mittauksiin.

Eri mittaajien ja mittausten tulokset eroavat joskus huomattavastikin toisistaan. Kun päästöjen mittaaminen tai ainakin niiden tulos ja suhde asetettuihin päästörajoihin on toiminnanharjoittajien vastuulla, on tärkeää selvittää, mistä erot johtuvat ja siten saada aikaan parannustoimenpiteitä, jotta virheellisiltä tuloksilta ja tulkinnoilta vältytään. Kansallisella vertailumittauksella pystymme osoittamaan myös kansainväliselle kentälle toimijoiden ja päästömittaustulostemme oikeellisuuden.

Toiminnanharjoittajat raportoivat päästötietojaan kotimaassa valvoville viranomaisille osoittaakseen, että heidän toimintansa täyttää ympäristöluvassa esitetyt ehdot. Tämän lisäksi he raportoivat myös kansainvälisiin rekistereihin, kuten esimerkiksi Euroopan päästörekiisteriin E-PRTR (European Pollution and Transport Register). Päästörekiisterien laitoskohtaiset päästötiedot perustuvat toiminnanharjoittajien omaan ilmoitukseen. Mikäli ilmoitetut tulokset ovat virheellisiä, siitä voi aiheutua Suomen ilmoitettujen päästöjen vääristyminen ja toiminnanharjoittajalle imagohaittaa.

Toiminnanharjoittaja teettää ulkopuolisella päästömittaajalla rinnakkaismittauksia standardin SFS-EN 14181 mukaisesti (QAL2 ja AST). Niiden avulla osoitetaan kiinteästi asennettujen mittalaitteiden (Automated Measuring Systems, AMS) kelpoisuus asetuksessa esitettyjen vaatimusten suhteen.

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

- a) heidän mittaustensa perusteella määritetään laitokselle kalibrointisuorat (QAL2 ja AST), joiden avulla laitos laskee viranomaisille raportoitavat päästönsä
- b) heidän mittaustensa perusteella evaluoidaan täyttävätkö laitoksen kiinteästi asennetut mittalaitteet asetuksessa esitetyt vaatimukset mittausepävarmuudelle.

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

Alemmat päästöraja-arvot aiheuttavat mittausmenetelmille ja mittausvälineistön suorituskyvylle uusia vaatimuksia, koska mitattavien pitoisuuksien alentuessa myös mittausepävarmuuden tulee pienentyä, jotta mittausmenetelmä täyttää asetusten vaatimat mittauskriteerit. Mittausepävarmuusvaatimusten vuoksi mittaajien tulee investoida uusiin mittauslaitteisiin ja näytteenottojärjestelmiin, jotta raja-arvopitoisuuksien alittamiset ja ylittämiset voidaan varmuudella todentaa. Lisäksi osa voimalaitoksista joutuu lisäämään savukaasujen jälkikäsittelyä päästökseen nykyistä alhaisempiin päästöpitoisuuksiin, jolloin mittausten näytteenoton häiriintymättömyys ja mahdolliset näytehäviöt muuttuneessa savukaasussa lisäävät kehityspaineita teknologian ja uusien mittausrutiinien kehittämiseen.

Vertailumittaukset antavat tietoa eri mittausteknologioiden soveltuvuudesta alhaisempien päästörajojen määrittämiseen ja näin saadaan tärkeää tietoa siitä, mitä kehitystarpeita uudistuvat mittausvaatimukset aiheuttavat teknologioille.

Viime vuosina myös toiminnanharjoittajat ovat olleet entistä kiinnostuneempia päästömittaustulosten laadusta. Heille on tärkeää saada luotettavia mittaustuloksia ja he ovat usein korostaneet sitä, että mittaustulosten on oltava vertailtavia eri toimijoiden kesken. Vain näin toiminnanharjoittaja saa vuosittain vertailukelpoista tietoa oman prosessinsa päästöistä. Laadukkaiden päästömittausten merkitys korostuu entisestään, kun päästöraajat tiukkenevat uusien BAT-päätelmien myötä.

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

Edelliset savukaasujen kansalliset vertailumittaukset tehtiin vuonna 2014. Kaasumaisten komponenttien mittaamisessa oli tällöin tapahtunut selvää kehitystä verrattuna vuoteen 2010, jolloin mittaukset järjestettiin edellisen kerran. Sen sijaan hiukkasmittaus- ja virtausnopeustuloksissa oli enemmän vaihtelua mittaajien kesken kuin aiemmassa vuoden 2010 vertailumittauksessa. Laboratorioiden QAL2/AST-tuloksissa oli vuonna 2014 enemmän virheellisyyksiä kuin vuonna 2010.

Raskasmetallien vertailumittaukset järjestettiin vuonna 2014 ensimmäistä kertaa kansallisella tasolla. Mitatut raskasmetallipitoisuudet olivat kaikilla laboratorioilla alle kyseiselle laitokselle asetettujen päästöraja-arvojen, mutta pitoisuuksissa oli merkittäviä vaihteluita eri laboratorioiden kesken.

Tässä raportissa esitetään vuonna 2019 järjestettyjen kansallisten vertailumittausten tulokset sekä niistä tehtävät johtopäätökset ja suositukset. Näissä vertailumittauksissa mitattiin Suomessa ensimmäistä kertaa kansallisella tasolla kaikki jätepolttotoasetuksen mukaiset komponentit.

Laboratoriot on esitetty raportissa koodeilla, jotka vaihtuvat eri mittauksissa satunnaisesti "komponenttiryhmittäin" (eli kaasumaisten komponenttien vertailussa laboratorio A:ksi nimetty voi olla raskasmetallimittauksissa esimerkiksi laboratorio D). Komponenttiryhmät ovat:

- kaasumaiset komponentit, hiukkaset ja tilavuusvirtaus
- raskasmetallit
- PCDD/F
- QAL2/AST-laskennat.

2. Kaasu- ja hiukkaspitoisuusvertailu

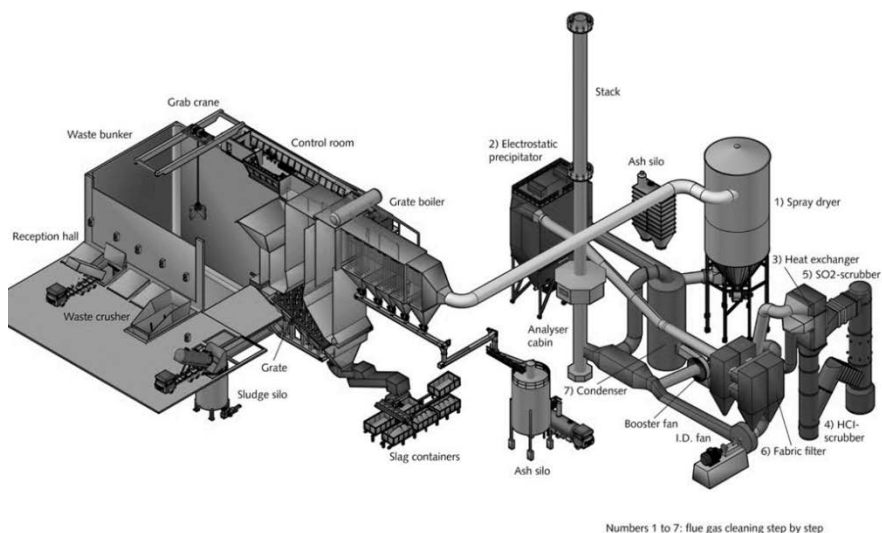
2.1 Menetelmät ja toteutus

Vertailumittaukset tehtiin jätevoimalalla Etelä-Suomessa. Kyseinen laitos polttaa yhdyskuntajätettä arinakattilassa. Mittauspaikka sijaitsi noin 20 metrin korkeudella voimalaitoksen piipussa savukaasupuhdistimien jälkeen (sähkösuodatin, kuitusuodatin, HCl-pesuri ja SO₂-pesuri).

Laitoksen päästöraja-arvot ovat:

- NO_x 200 mg/m³(n)
- SO₂ 50 mg/m³(n)
- CO 50 mg/m³(n)
- TVOC 10 mg/m³(n)
- HCl 10 mg/m³(n)
- HF 1 mg/m³(n)
- raskasmetallien summapitoisuus (As,Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb ja V), 0,5 mg/m³(n)
- elohopea, 0,05 mg/m³(n)
- (Cd+Tl)- summa, 0,05 mg/m³(n)
- PCDD/F 0,1 ng I-TEQ/m³(n).

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



Kuva 1a. Kansallisten vertailumittausten mittauskohteen prosessikuvaus, jätevoimala, 7.–14.5.2019.



Kuva 1b. Vertailumittausten piippu mittausmuttereineen.

Mittauspaikka on esitetty kuvassa 2. Mittauskanavassa oli kuusi yhdettä ja joista neljä yhdettä oli DN100 laippayhteitä. Kaksi yhdettä oli noin DN80 laippayhteitä. Mittausyhteet oli numeroitu.



Kuva 2. Mittaustaso jätevoimalalla vertailumittauksissa toukokuu 2019.

2.1.1 Mittauspaikan edustavuustarkastelut

Mittauspaikan edustavuustarkastelut (homogeenisuustestit) tehtiin mittauspaikalla VTT:n toimesta. Näiden mittausten tavoitteena oli selvittää pitoisuuksien tasaisuus mittaustasoissa.

Mittauspaikka sijaitsi noin 20 m:n korkeudella piipussa, ja se täytti standardin SFS-EN 15259 suositukset häiriöttömistä etäisyyksistä (ennen mittaustasoa $5 \cdot d_h$ ja mittaustason jälkeen $2 \cdot d_h$, missä d_h on kanavan hydraulinen halkaisija).

Homogeenisuustarkastelut tehtiin mittaamalla mittaustason happipitoisuutta. Happipitoisuusmittaukset tehtiin FTIR-analysaattoriin integroidulla happimittauksella (Gasmeter Dx4000) ja sähkökemiallisella happimittarilla. FTIR-mittalaite asetettiin referenssiksi yhteen yhteeseen ja sähkökemiallisella kennolla mitattiin happipitoisuudet kahdesta yhteestä. Näin saatiin selville pitoisuuksien ajallinen että paikallinen vaihtelu.

Tuloksista laskettiin verkkomittauksen tulosten standardihajonta s_{grid} , joka oli 0,18 ja sitä verrattiin referenssipisteen mittausten standardihajontaan s_{ref} , joka oli 0,18. Standardin SFS-EN 15259 mukaan savukaasu on homogeenista ja mittausta voidaan tehdä verkkomittauksen sijaan yhdestä pisteestä, mikäli $s_{grid} \leq s_{ref}$ eli tämä ehto täyttyi. Tehtyjen edustavuustarkasteluiden tulosten perusteella voitiin todeta, että savukaasu on mittauspaikassa homogeenisesti jakautunutta ja eri mittausyhteillä ei ole vaikutusta laboratorioden mittaustuloksiin.

2.1.2 Osallistujat ja mittauspaikat

Vertailumittauksiin 7.-10.5.2019 osallistuivat päästömittauslaboratoriot: AX-Suunnittelu, Envimetria Oy, Pöyry Finland Oy.

Vertailumittauksiin 14.-17.5.2019 osallistuivat päästömittauslaboratoriot: Kaakois-Suomen ammattikorkeakoulu XAMK, Eurofins Nab Labs Oy, Ramboll Finland Oy, Wärtsilä Finland Oy ja Freeport Cobalt Oy.

2.1.3 Menetelmät

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

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

2.1.4 Tulosaineiston käsittely

Vertailumittauksiin osallistuneet laboratoriot lähettivät raporttinsa 15.8.2019 mennessä VTT:lle. Raporttien perusteella VTT teki yhteenvetotaulukot, jotka lähetettiin osallistuneille laboratorioille tarkasteltavaksi.

VTT kävi osallistuneiden laboratorioden kanssa palautekeskustelut lokakuussa 2019. Palautekeskusteluissa käytiin läpi laboratorioden tulokset ja havaittuja syitä mahdollisiin poikkeaviin tuloksiin. Samalla keskusteltiin myös mahdollisista parannustoimista kenttätoimintaan tai raportointiin liittyen, jos sellaisia havaittiin.

2.1.4.1 Tulosten tilastollinen käsittely

Pitoisuusvertailuissa vertailuarvona käytettiin mittaustulosten keskiarvoa. Koska verrattavia tuloksia oli vähän (tyypillisesti 3 tai 4 kpl), voi keskiarvo vääristyä eri tasoista mittaustuloksista. Tuloksista laskettiin myös keskihajonta, jota verrattiin saatuun keskiarvoon. Keskiarvon ”edustavuudelle/hyvyydelle” ei ole selvää kriteeriä, mutta keskihajonnan ollessa merkittä suhteessa keskiarvoon, voidaan keskiarvoa pitää heikosti edustavana.

Tuloksista laskettiin mittaustulosten suhteellinen ero vertailuarvosta ja ns. z-arvo. Suhteellinen ero H_{ij} vertailuarvosta laskettiin seuraavasti:

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

missä X_{ij} on laboratorion i ilmoittama mittaustulos komponentille j
 C_j on vertailuarvona käytetty keskiarvo komponentin j kyseiselle tulosjoukolle.
z-arvo kuvastaa mittaustulosten poikkeavuutta vertailuarvosta.

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

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

missä X_{ij} on laboratorion i ilmoittama mittaustulos komponentille j
 C on vertailuarvona käytetty keskiarvo komponentin j kyseiselle tulosjoukolle
 σ on komponentille j asetetun referenssimenetelmästandardin tai muun virallisen tahon määrittelemä sallittu mittaushajonta
 C_k on komponentille j asetetun sallitun mittaushajonnan vertailuarvo. Käytettävä vertailuarvo on joko päästöraja-arvo mitatussa hapessa tai mittaustulosten keskiarvo C_j .

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

$ z \leq 2$	Hyväksyttävä tulos
$2 < z < 3$	Arveluttava tulos
$ z \geq 3$	Hylättävä tulos

2.1.4.2 Suurimmat sallitut mittaushajonnat

Referenssimenetelmien standardit määrittelevät komponenteille NO_x, O₂, H₂O, CO ja virtausnopeus suurimman sallitun mittausepävarmuuden U_j. Mittausepävarmuus U_j laskettuna 95 %:n luottamusväkillä on 1,96 σ. Näissä laskuissa luku on pyöristetty 2:een. Mittaushajonta σ laskettiin seuraavalla tavalla, esimerkkinä NO_x:

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

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

- Typenoksidit NO_x, SFS-EN 14792, U_j 10 % → σ 5 % päästöraja-arvosta
- Kosteuspitoisuus H₂O, SFS-EN 14790, U_j 20 % → σ 10 % keskiarvosta
- Happi O₂, SFS-EN 14789, U_j 6 % → σ 3 % keskiarvosta
- Hiilimonoksidi CO, SFS-EN 15058, U_j 6 % → σ 3 % päästöraja-arvosta
- Virtausnopeus, SFS-EN ISO 16911-1:2013, U_j 5 % → σ 2,5 % keskiarvosta
- Hiukkaspitoisuus, SFS-EN 13284-1:2017, U_j 20 % → σ 10 % päästöraja-arvosta.

Rikkidioksidin referenssimenetelmästandardi SFS-EN 14791 perustuu märkämikemialliseen menetelmään, jonka suurimmaksi sallituksi epävarmuudeksi on kyseisessä standardissa määritetty 20 %. Koska mittaajat käyttivät näissä vertailumittauksissa jatkuvatoimisia menetelmiä, on tässä tarkastelussa käytetty rikkidioksidille samaa suurinta sallittua epävarmuutta kuin NO_x:lle. Tästä johtuen tulosten käsittelyssä on käytetty SO₂:lle suurinta sallittua epävarmuutta 10 %, jolloin sallittu mittaushajonta σ on 5 % päästöraja-arvosta.

Hiilidioksidille CO₂ ei ole EN-referenssimenetelmästandardia, jossa olisi määritetty sallittu epävarmuus. Näiden tulosten käsittelyssä käytetään hiilidioksidille hapen (O₂) sallittua mittaushajontaa 3 % mittaustuloksesta.

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

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

Mittauskampanjan aikana mitattiin myös TVOC, HCl, HF, raskasmetallit sekä PCDD/F-yhdisteet. Näistä ainoastaan HCl-standardissa SFS-EN 1911 on annettu suurin sallittu epävarmuus (30 %), muille yllä mainituille komponenteille sitä ei ole

annettu. Näiden yhdisteiden pitoisuudet olivat yleensä hyvin matalia tai keskihajonnan osuus vertailuarvona käytetystä keskiarvosta oli huomattavan suuri (vrt. TVOC-mittaukset), joten z-arvotarkastelua ei ollut mielekästä tehdä näille komponenteille.

2.1.4.3 Käytetyt päästöraja-arvot

Sovellettavina päästöraja-arvoina käytettiin pitoisuustasoihin verrattuna mahdollisimman todenmukaisia päästöraja-arvoja. Ensisijaisesti on käytetty vuonna 2018 päivitettyä jätteenpolttu-BREF-tekstiä, ja siinä eri komponenteille esitettyjä päästötasoja (BAT-AEL, Best Available Techniques- Associated Emission Levels). Päästöraja-arvona on käytetty ilmoitettujen päästötasojen ylämpiä arvoja. Päästöraja-arvot muunnettiin savukaasussa vallinneeseen happipitoisuuteen.

Mittaushajonnan vertailuarvoina käytetyt päästöraja-arvot on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Tulosten käsittelyssä käytetyt päästöraja-arvot.

Komponentti	Tulosten käsittelyssä käytetty päästöraja-arvo mg/m ³ n, 11 % O ₂ -pitoisuudessa ilmaistuna
NO _x	180
SO ₂	40
CO	50
Hiukkaset	5
HCl	8
HF	1
TVOC	10
Raskasmetallit	0,3
Cd + Tl	0,02
Hg	0,02
PCDD/F	0,06 ng I-TEQ/m ³ n

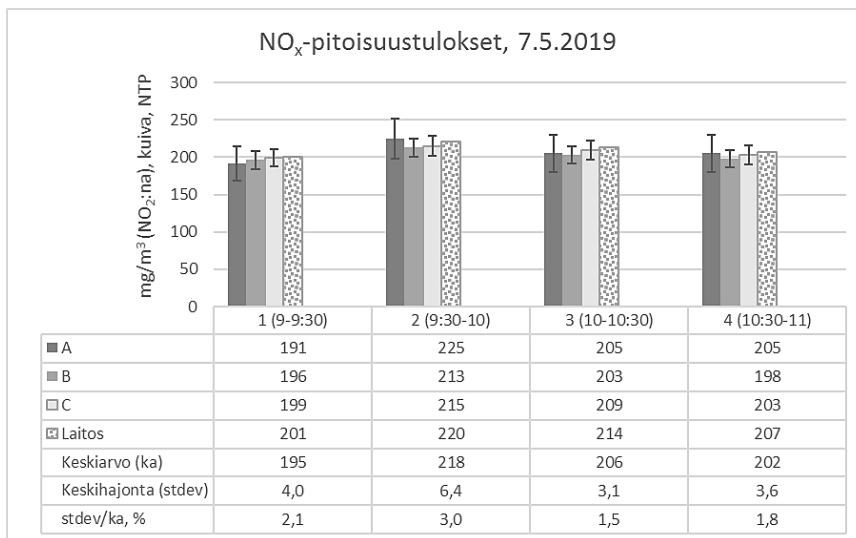
2.2 Mittaustulokset ja niiden vertailu

Mittaustulokset on esitetty komponenteittain ja eri mittauspäivittäin seuraavissa kappaleissa. *Kuvia tarkasteltaessa on huomioitava se, että keskiarvon laskemisessa on käytetty vain mittaajien antamia tuloksia ja laitosdata on esitetty vain vertailun vuoksi, laitosdata ei siis ole mukana keskiarvon laskennassa.*

Kappaleessa 2.3 on esitetty laboratorioiden ilmoittamat mittausepävarmuudet kaasumaisille komponenteille, hiukkasille sekä tilavuusvirtausmittaukselle.

2.2.1 Typenoksidit, NO_x

Typenoksidien pitoisuustulokset typpidioksidina (NO₂) ilmoitettuna mittauspäivältä 7.5.2019 on esitetty kuvassa 3. Kuvaan on merkitty myös laboratorion ilmoittama laajennettu mittaasepävarmuus.



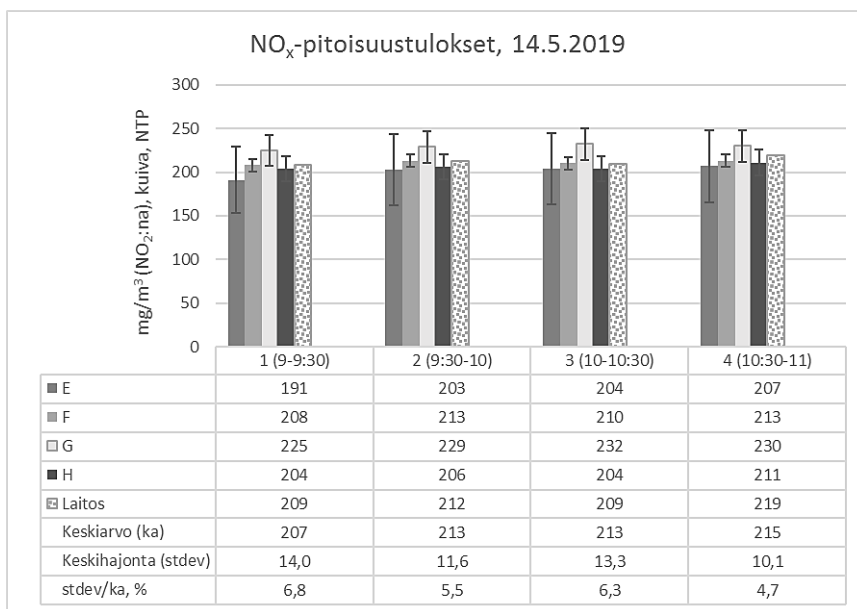
Kuva 3. NO_x-pitoisuustulokset typpidioksidina (NO₂) ilmoitettuna vertailumittauksissa 7.5.2019.

Suhteelliset erot mittauksittain lasketusta keskiarvosta on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. NO_x-tulosten suhteellinen ero keskiarvosta 7.5.2019.

		1	2	3	4
A	ero-% keskiarvosta	-2,2	3,4	-0,3	1,5
B	ero-% keskiarvosta	0,3	-2,1	-1,3	-2,0
C	ero-% keskiarvosta	1,9	-1,2	1,6	0,5

Typenoksidien pitoisuustulokset typpidioksidina (NO₂) ilmoitettuna mittauspäivältä 14.5.2019 on esitetty kuvassa 4.



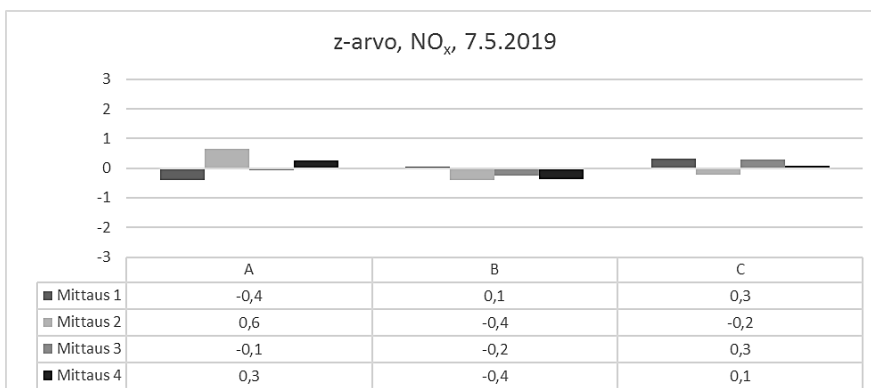
Kuva 4. NO_x-pitoisuustulokset typpidioksidina (NO₂) ilmoitettuna vertailumittauksissa 14.5.2019.

Suhteelliset erot mittauksittain lasketusta keskiarvosta on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3. NO_x-tulosten suhteellinen ero keskiarvosta 14.5.2019.

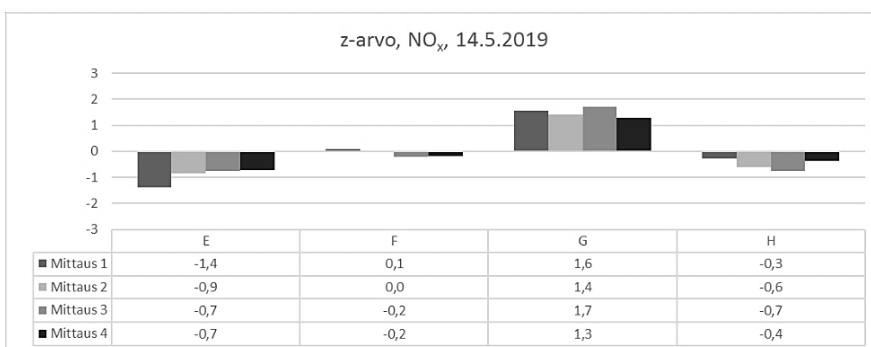
		1	2	3	4
E	ero-% keskiarvosta	-7,7	-4,6	-4,0	-3,8
F	ero-% keskiarvosta	0,5	0,1	-1,2	-1,0
G	ero-% keskiarvosta	8,7	7,6	9,2	6,9
H	ero-% keskiarvosta	-1,4	-3,2	-4,0	-2,0

Kuvassa 5 on esitetty z-arvotestin tulokset pitoisuustuloksille mittauksissa 7.5.2019. z-arvot on laskettu kaavojen 2 ja 3 avulla.



Kuva 5. z-arvot NO_x-pitoisuustuloksille vertailumittauksissa 7.5.2019.

Kuvassa 6 on esitetty z-arvotestin tulokset pitoisuustuloksille mittauksissa 14.5.2019.

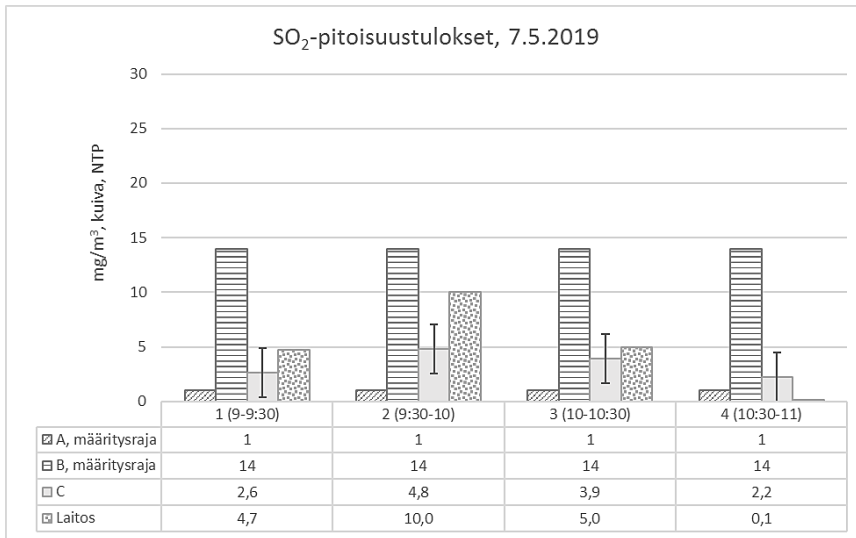


Kuva 6. z-arvot NO_x-pitoisuustuloksille vertailumittauksissa 14.5.2019.

Laboratorio E oli laskenut kaasumaisten komponenttien pitoisuudet väärin, sillä laskennoissa oli mukana myös ns. nollarivejä.

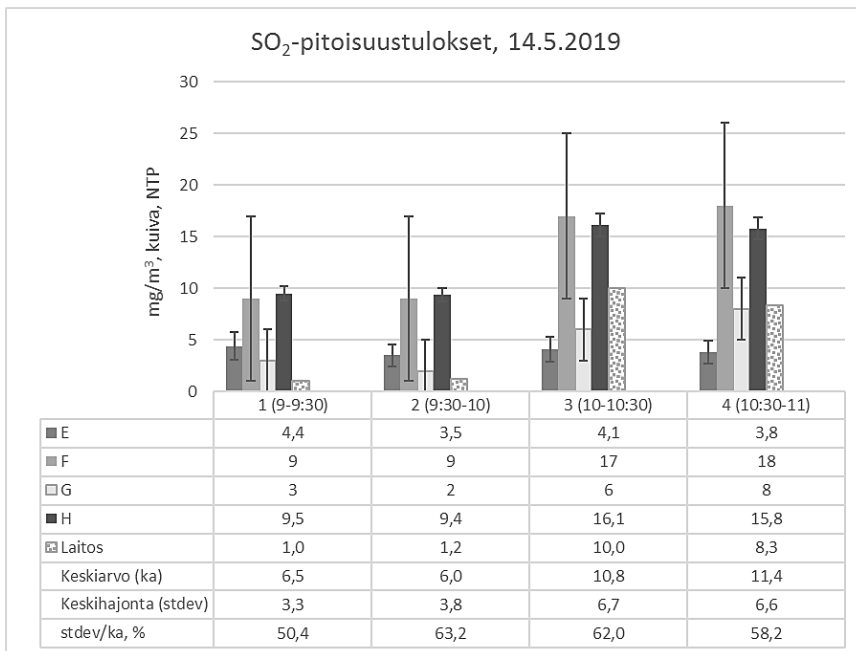
2.2.2 Rikkidioksidi, SO₂

Rikkidioksidin pitoisuustulokset mittauspäivältä 7.5.2019 on esitetty kuvassa 7. Kuvaa on merkitty myös laboratorion ilmoittama laajennettu mittausepävarmuus.



Kuva 7. SO₂-pitoisuustulokset vertailumittauksissa 7.5.2019.

Rikkidioksidin pitoisuustulokset mittauspäivältä 14.5.2019 on esitetty kuvassa 8.



Kuva 8. SO₂-pitoisuustulokset vertailumittauksissa 14.5.2019.

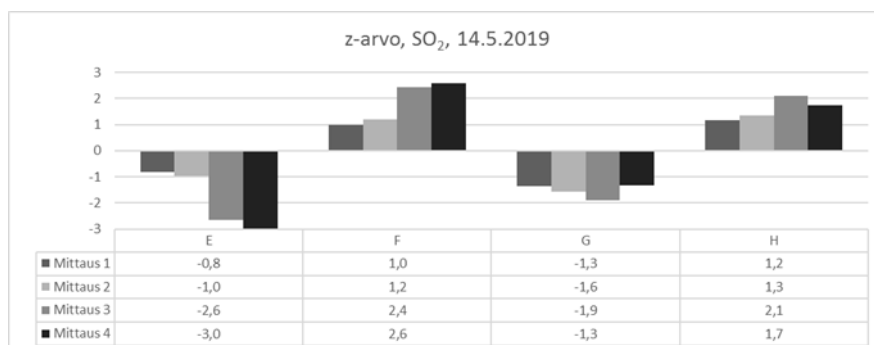
Suhteelliset erot mittauksittain lasketusta keskiarvosta on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4. SO₂-tulosten suhteellinen ero keskiarvosta 14.5.2019.

		1	2	3	4
E	ero-% keskiarvosta	-32,0	-41,4	-62,0	-66,7
F	ero-% keskiarvosta	39,0	50,6	57,4	57,9
G	ero-% keskiarvosta	-53,7	-66,5	-44,4	-29,8
H	ero-% keskiarvosta	46,7	57,3	49,1	38,6

7.5.2019 mittauksissa vain yksi laboratorio oli ilmoittanut yli määrittäysrajan olevan mittaustuloksen ja kaksi muuta alle määrittäysrajan. Näin ollen näistä tuloksista ei voida tehdä z-arvo- tai keskiarvotarkasteluja.

Kuvassa 9 on esitetty z-arvotestin tulokset pitoisuustuloksille mittauksissa 14.5.2019.

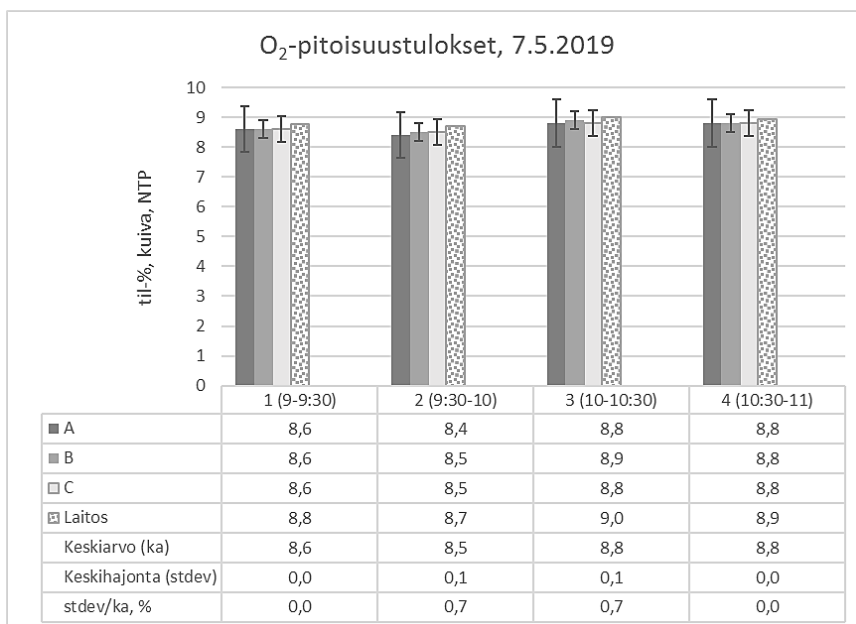


Kuva 9. z-arvot SO₂-pitoisuustuloksille vertailumittauksissa 14.5.2019.

Laboratorio E oli laskenut kaasumaisten komponenttien pitoisuudet väärin, sillä laskennoissa oli mukana myös ns. nollarivejä.

2.2.3 Happi, O₂

Happipitoisuustulokset mittauspäivältä 7.5.2019 on esitetty kuvassa 10. Kuvaan on merkitty myös laboratorion ilmoittama laajennettu mittaasepävarmuus.



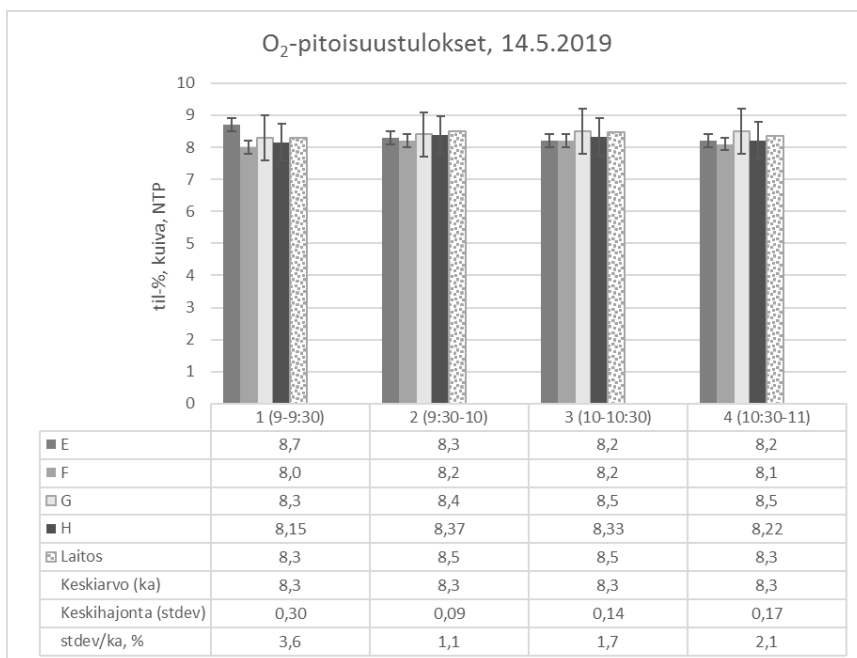
Kuva 10. O₂-pitoisuustulokset vertailumittauksissa 7.5.2019.

Suhteelliset erot mittauksittain lasketusta keskiarvosta on esitetty taulukossa 5.

Taulukko 5. O₂-tulosten suhteellinen ero keskiarvosta 7.5.2019.

		1	2	3	4
A	ero-% keskiarvosta	0,0	-0,8	-0,4	0,0
B	ero-% keskiarvosta	0,0	0,4	0,8	0,0
C	ero-% keskiarvosta	0,0	0,4	-0,4	0,0

Happipitoisuustulokset mittauspäivältä 14.5.2019 on esitetty kuvassa 11.



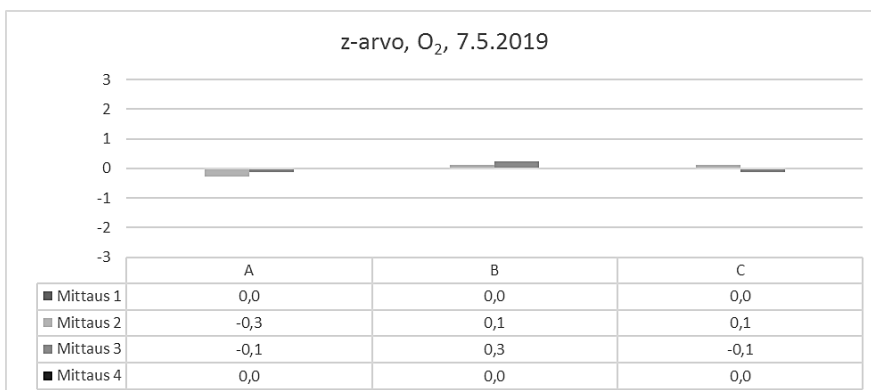
Kuva 11. O₂-pitoisuustulokset vertailumittauksissa 14.5.2019.

Suhteelliset erot mittauksittain lasketusta keskiarvosta on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6. O₂-tulosten suhteellinen ero keskiarvosta 14.5.2019.

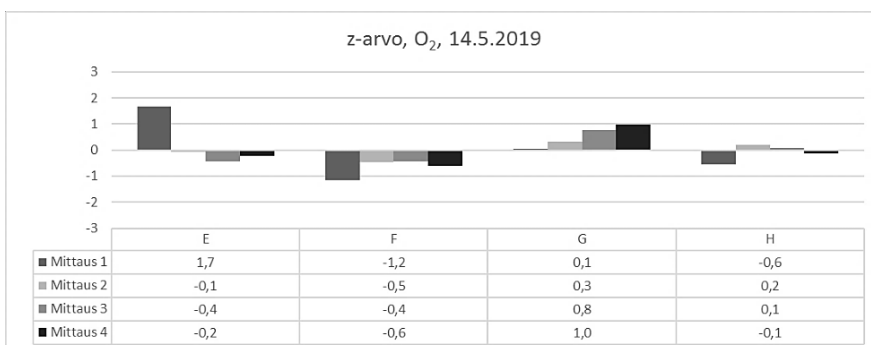
		1	2	3	4
E	ero-% keskiarvosta	5,0	-0,2	-1,3	-0,7
F	ero-% keskiarvosta	-3,5	-1,4	-1,3	-1,9
G	ero-% keskiarvosta	0,2	1,0	2,3	3,0
H	ero-% keskiarvosta	-1,7	0,6	0,3	-0,4

Kuvassa 12 on esitetty z-arvotestin tulokset pitoisuustuloksille mittauksissa 7.5.2019. z-arvot on laskettu kaavojen 2 ja 3 avulla.



Kuva 12. z-arvot O₂-pitoisuustuloksille vertailumittauksissa 7.5.2019.

Kuvassa 13 on esitetty z-arvotestin tulokset pitoisuustuloksille mittauksissa 14.5.2019.

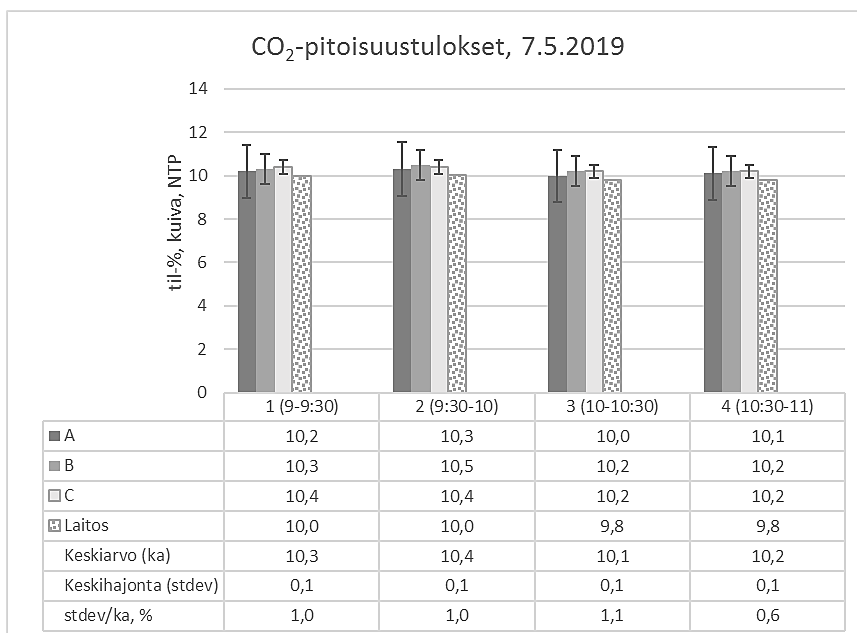


Kuva 13. z-arvot O₂-pitoisuustuloksille vertailumittauksissa 14.5.2019.

Laboratorio E oli laskenut kaasumaisten komponenttien pitoisuudet väärin, sillä laskennoissa oli mukana myös ns. nollarivejä.

2.2.4 Hiilidioksidi, CO₂

Hiilidioksidin pitoisuustulokset mittauspäivältä 7.5.2019 on esitetty kuvassa 14. Kuvaa on merkitty myös laboratorion ilmoittama laajennettu mittausepävarmuus.



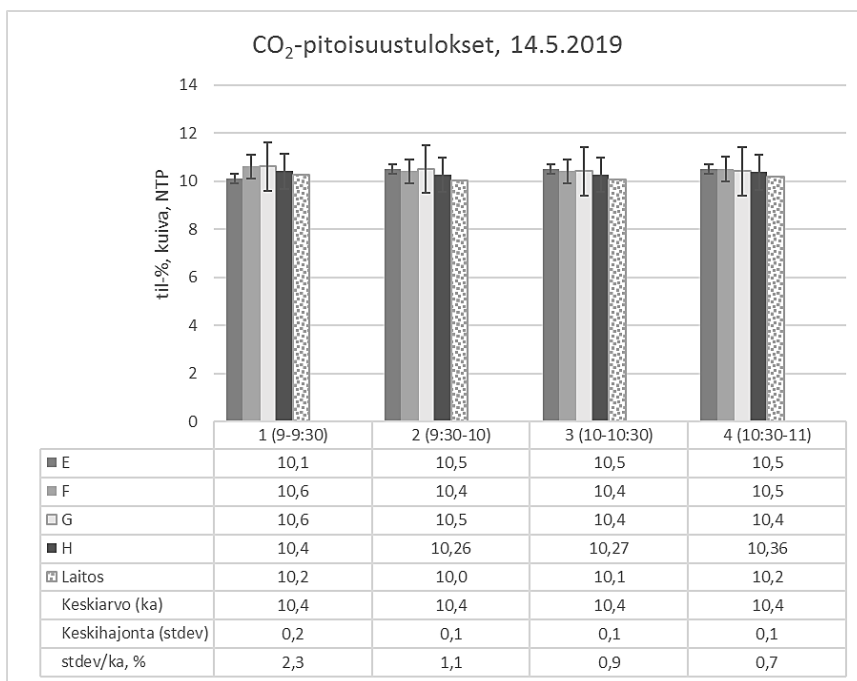
Kuva 14. CO₂-pitoisuustulokset vertailumittauksissa 7.5.2019.

Suhteelliset erot mittauksittain lasketusta keskiarvosta on esitetty taulukossa 7.

Taulukko 7. CO₂-tulosten suhteellinen ero keskiarvosta 7.5.2019.

		1	2	3	4
A	ero-% keskiarvosta	-1,0	-1,0	-2,0	-1,0
B	ero-% keskiarvosta	0,0	1,0	0,0	0,0
C	ero-% keskiarvosta	1,0	0,0	0,0	0,0

Hiilidioksidin pitoisuustulokset mittauspäivältä 14.5.2019 on esitetty kuvassa 15.



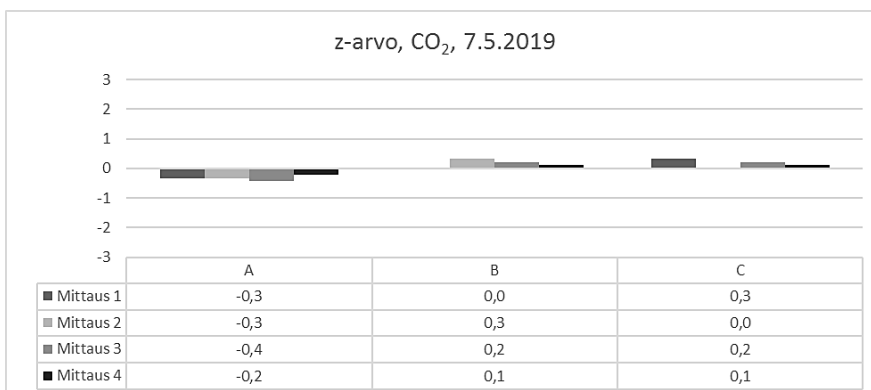
Kuva 15. CO₂-pitoisuustulokset vertailumittauksissa 14.5.2019.

Suhteelliset erot mittauksittain lasketusta keskiarvosta on esitetty taulukossa 8.

Taulukko 8. CO₂-tulosten suhteellinen ero keskiarvosta 14.5.2019.

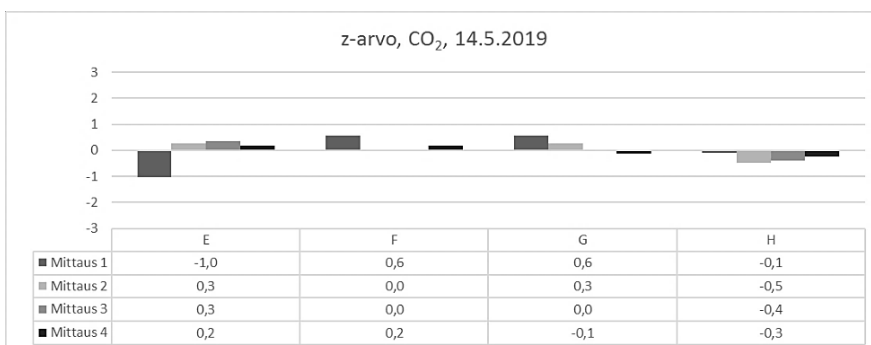
		1	2	3	4
E	ero-% keskiarvosta	-3,1	0,8	1,0	0,6
F	ero-% keskiarvosta	1,7	-0,1	0,1	0,6
G	ero-% keskiarvosta	1,7	0,8	0,1	-0,4
H	ero-% keskiarvosta	-0,2	-1,5	-1,2	-0,8

Kuvassa 16 on esitetty z-arvotestin tulokset pitoisuustuloksille mittauksissa 7.5.2019. z-arvot on laskettu kaavojen 2 ja 3 avulla.



Kuva 16. z-arvot CO₂-pitoisuustuloksille vertailumittauksissa 7.5.2019.

Kuvassa 17 on esitetty z-arvotestin tulokset pitoisuustuloksille mittauksissa 14.5.2019.

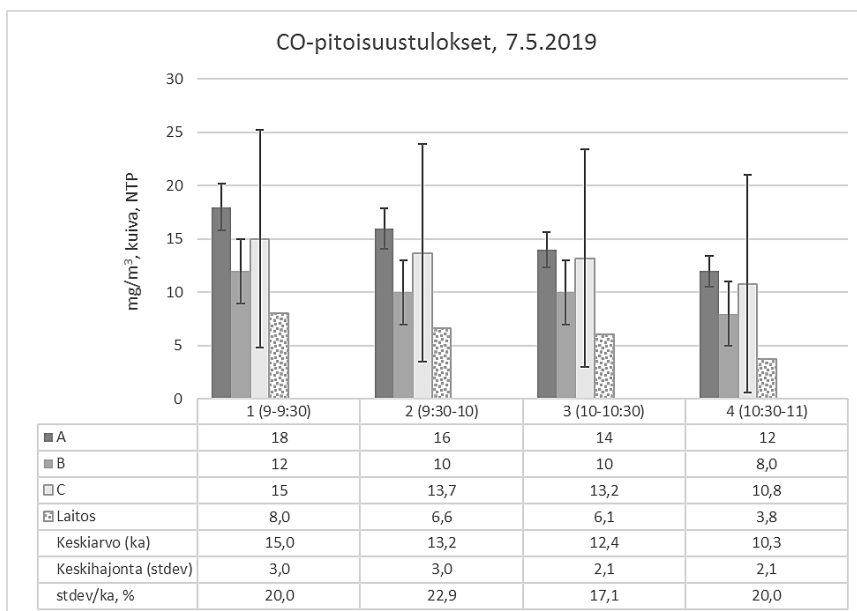


Kuva 17. z-arvot CO₂-pitoisuustuloksille vertailumittauksissa 14.5.2019.

Laboratorio E oli laskenut kaasumaisten komponenttien pitoisuudet väärin, sillä laskennoissa oli mukana myös ns. nollarivejä.

2.2.5 Hiilimonoksidi, CO

Hiilimonoksidin pitoisuustulokset mittauspäivältä 7.5.2019 on esitetty kuvassa 18. Kuvaan on merkitty myös laboratorion ilmoittama laajennettu mittausepävarmuus.



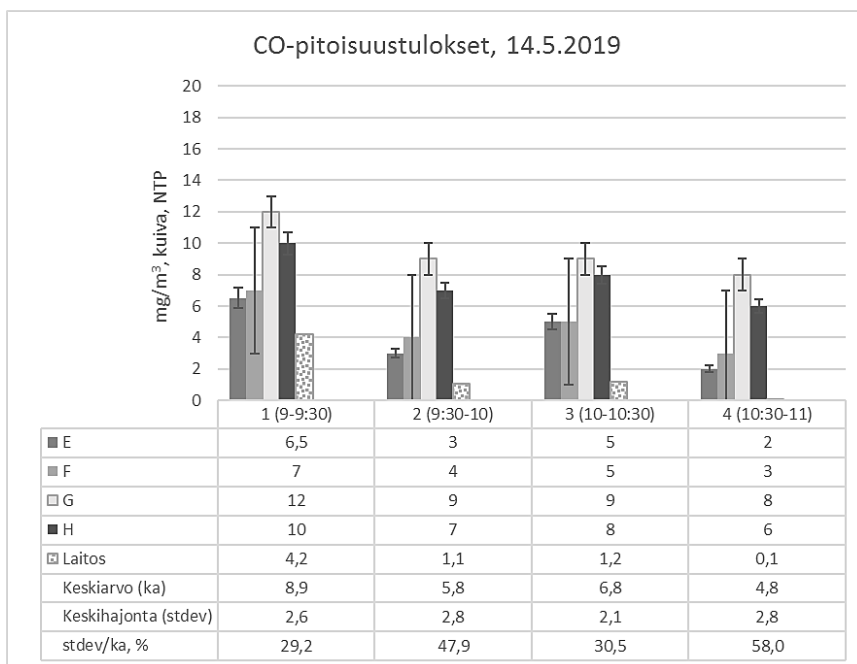
Kuva 18. CO-pitoisuustulokset vertailumittauksissa 7.5.2019.

Suhteelliset erot mittauksittain lasketusta keskiarvosta on esitetty taulukossa 9.

Taulukko 9. CO-tulosten suhteellinen ero keskiarvosta 7.5.2019.

		1	2	3	4
A	ero-% keskiarvosta	20,0	20,9	12,9	16,9
B	ero-% keskiarvosta	-20,0	-24,4	-19,4	-22,1
C	ero-% keskiarvosta	0,0	3,5	6,5	5,2

Hiihimonoksidin pitoisuustulokset on esitetty kuvassa 19, mittauspäivältä 14.5.2019.



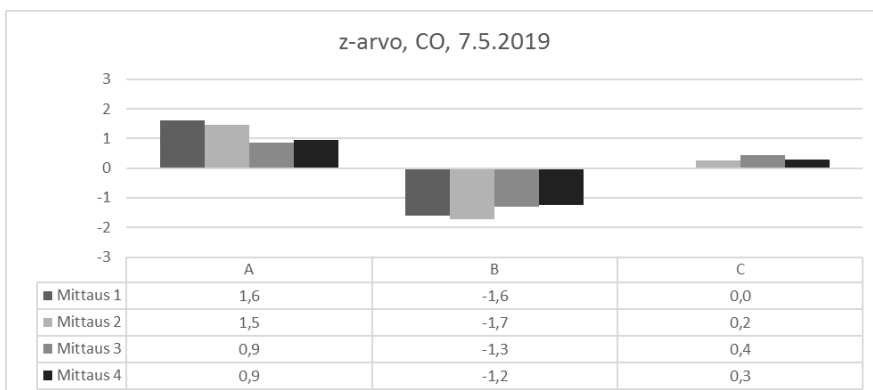
Kuva 19. CO-pitoisuustulokset vertailumittauksissa 14.5.2019.

Suhteelliset erot mittauksittain lasketusta keskiarvosta on esitetty taulukossa 10.

Taulukko 10. CO-tulosten suhteellinen ero keskiarvosta 14.5.2019.

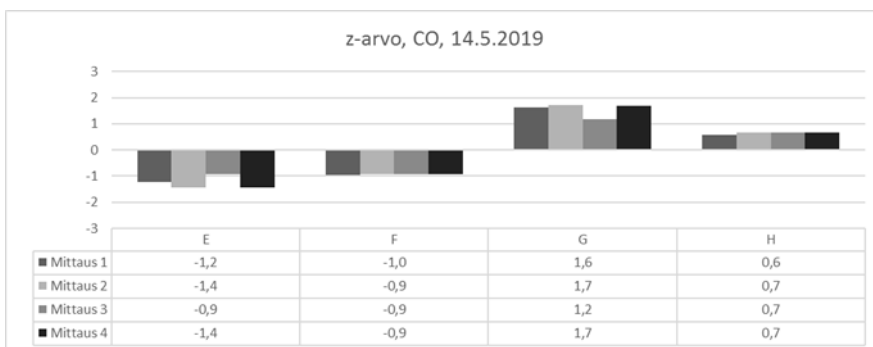
		1	2	3	4
E	ero-% keskiarvosta	-26,8	-47,8	-25,9	-57,9
F	ero-% keskiarvosta	-21,1	-30,4	-25,9	-36,8
G	ero-% keskiarvosta	35,2	56,5	33,3	68,4
H	ero-% keskiarvosta	12,7	21,7	18,5	26,3

Kuvassa 20 on esitetty z-arvoestin tulokset pitoisuustuloksille mittauksissa 7.5.2019. z-arvot on laskettu kaavojen 2 ja 3 avulla.



Kuva 20. z-arvot CO-pitoisuustuloksille vertailumittauksissa 7.5.2019.

Kuvassa 21 on esitetty z-arvotestin tulokset pitoisuustuloksille mittauksissa 14.5.2019.



Kuva 21. z-arvot CO-pitoisuustuloksille vertailumittauksissa 14.5.2019.

Laboratorio E oli laskenut kaasumaisten komponenttien pitoisuudet väärin, sillä laskennoissa oli mukana myös ns. nollarivejä.

2.2.6 Haihtuva orgaaninen kokonaishiili, TVOC

Haihtuvan orgaanisen kokonaishiilen pitoisuudet hiilenä ilmaistuna (C) ja laboratorion ilmoittama laajennettu mittausepävarmuus mittauspäivältä 7.5.2019 on esitetty taulukossa 11.

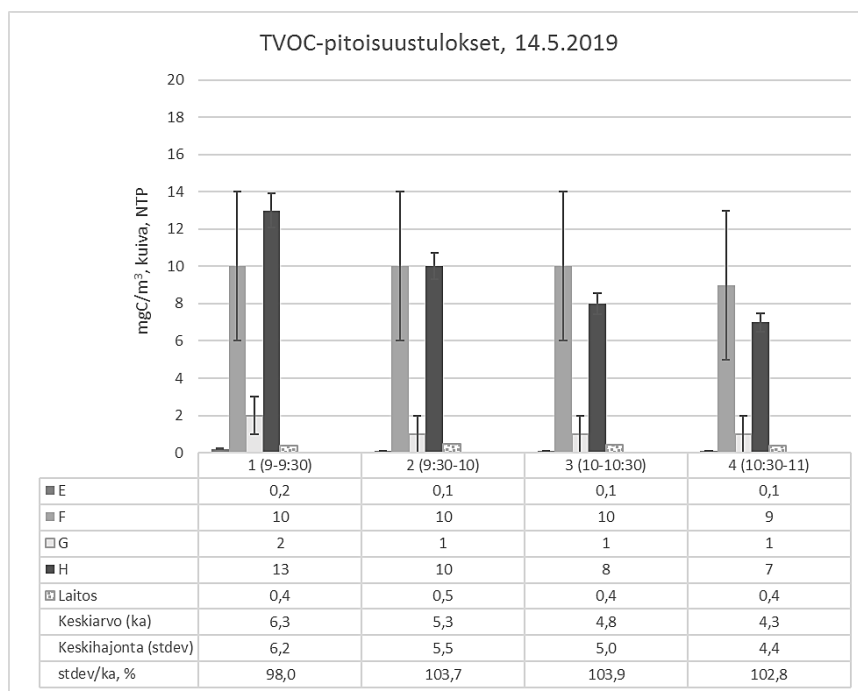
Taulukko 11. TVOC-tulokset 7.5.2019.

		1	2	3	4
B*	mgC/m ³ , kuiva NTP	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5
C**	mgC/m ³ , kuiva NTP	< 0,05			
Laitos	mgC/m ³ , kuiva NTP	0,7	0,6	0,7	0,8

* Tulos alle havaintorajan ja alle akkreditoitun mittausalueen. Mittausepävarmuus ± 3 mgC/m³, kuiva NTP.

** Yksi keräävä näytteenotto, tulos on alle määrittäjäajan. Kokonaisepävarmuus mittausarvosta ± 17 %.

TVOC-pitoisuustulokset hiilenä (C) ilmoitettuna mittauspäivältä 14.5.2019 on esitetty kuvassa 22.



Kuva 22. TVOC-pitoisuustulokset hiilenä (C) ilmoitettuna vertailumittauksissa 14.5.2019.

Suhteelliset erot mittauksittain lasketusta keskiarvosta on esitetty taulukossa 12.

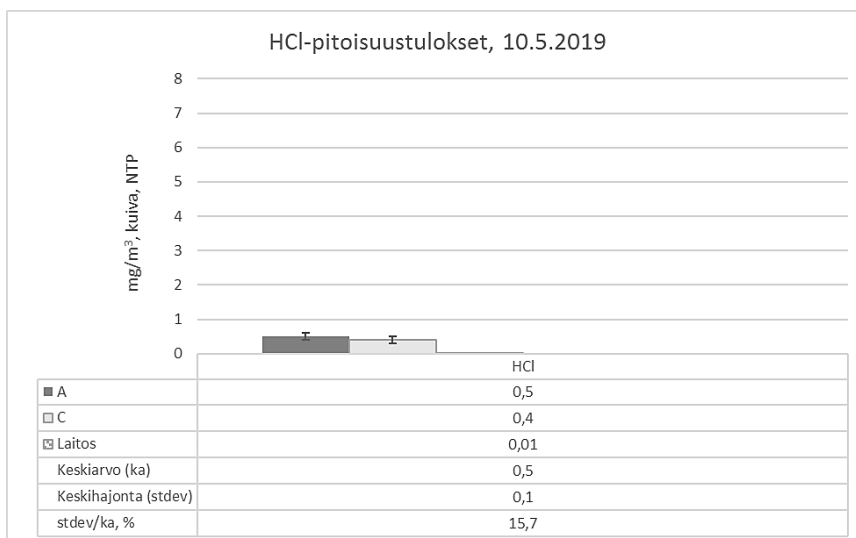
Taulukko 12. TVOC-tulosten suhteellinen ero keskiarvosta 14.5.2019.

		1	2	3	4
E	ero-% keskiarvosta	-97	-98	-98	-98
F	ero-% keskiarvosta	59	90	109	111
G	ero-% keskiarvosta	-68	-81	-79	-77
H	ero-% keskiarvosta	106	90	68	64

z-arvotarkastelua ei ole mielekäästä tehdä, koska keskihajonnan osuus vertailuarvona käytettävästä keskiarvosta on huomattavan suuri (noin 100 %).

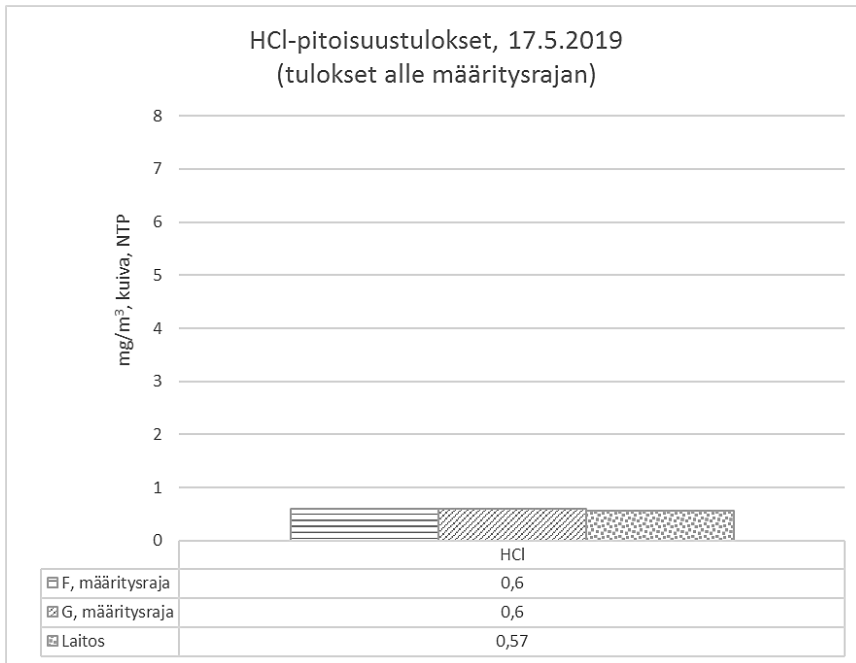
2.2.7 Vetykloridi, HCl

HCl-pitoisuustulokset mittauspäivältä 10.5.2019 on esitetty kuvassa 23. Kuvaan on merkitty myös laboratorion ilmoittama laajennettu mittausepävarmuus.



Kuva 23. HCl-pitoisuustulokset vertailumittauksissa 10.5.2019.

HCl-pitoisuustulokset mittauspäivältä 17.5.2019 on esitetty kuvassa 24. Molempien mittauslaboratorioiden ilmoittamat tulokset olivat alle määritysrajan.

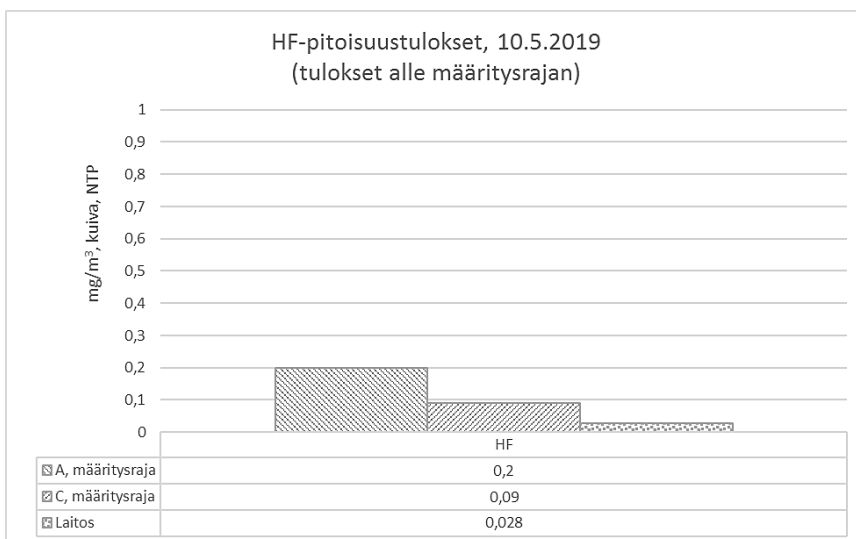


Kuva 24. HCl-pitoisuustulokset vertailumittauksissa 17.5.2019.

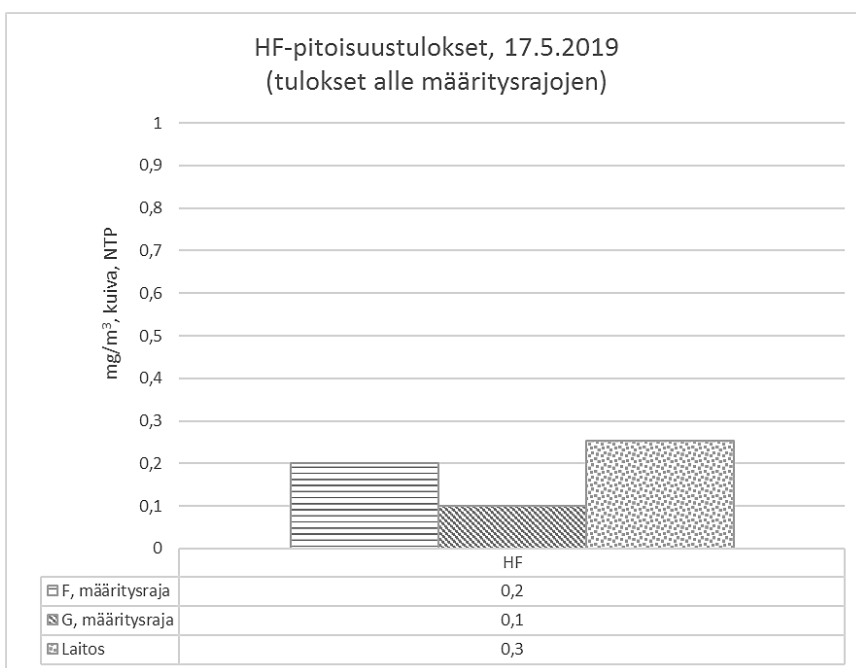
z-arvotarkasteluja ei ole tehty pienten pitoisuuksien vuoksi.

2.2.8 Vetyfluoridi, HF

HF-pitoisuustulokset olivat molempina mittauspäivinä alle päästömittaustulosten ilmoittamien määrittäysrajojen. Määrittäysrajat on esitetty kuvassa 25 mittauspäivältä 10.5.2019 ja kuvassa 26 mittauspäivältä 17.5.2019.



Kuva 25. HF-pitoisuustulokset vertailumittauksissa 10.5.2019.



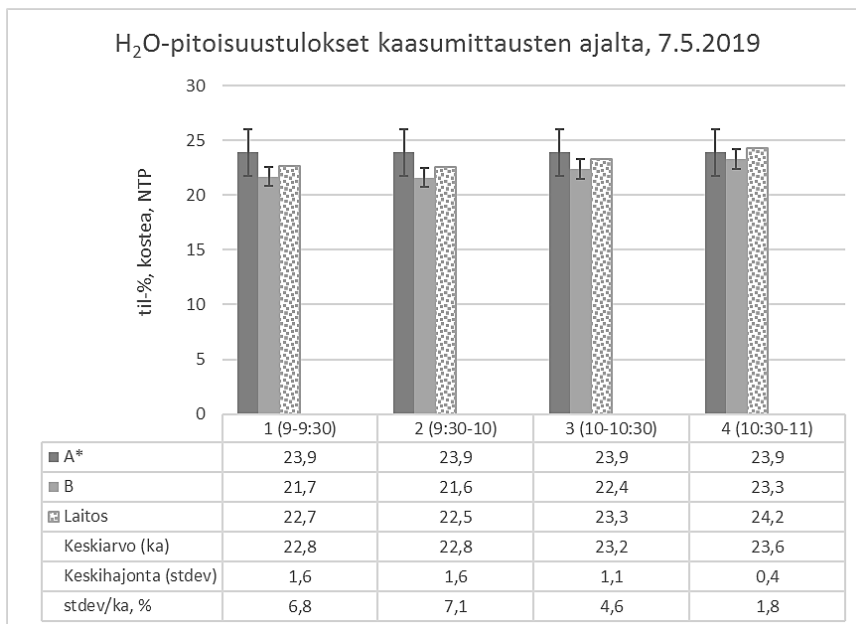
Kuva 26. HF-pitoisuustulokset vertailumittauksissa 17.5.2019.

z-arvotarkasteluja ei voi tehdä pienten pitoisuuksien vuoksi.

2.2.9 Kosteuspitoisuus, H₂O

Kosteuspitoisuuksia on tarkasteltu sekä kaasumaisten komponenttien mittausten että hiukkaspitoisuusmittausten ajoilta 7.5 ja 14.5. Mittausmenetelmistä riippuen kaikki laboratoriot eivät mitanneet kosteuspitoisuuksia molemmilla kerroilla.

Kosteuspitoisuustulokset kaasupitoisuusmittausten ajoilta 7.5.2019 ja 14.5.2019 on esitetty kuvissa 27–28. Kuviin on merkitty myös laboratorion ilmoittama laajennettu mittaasepävarmuus.

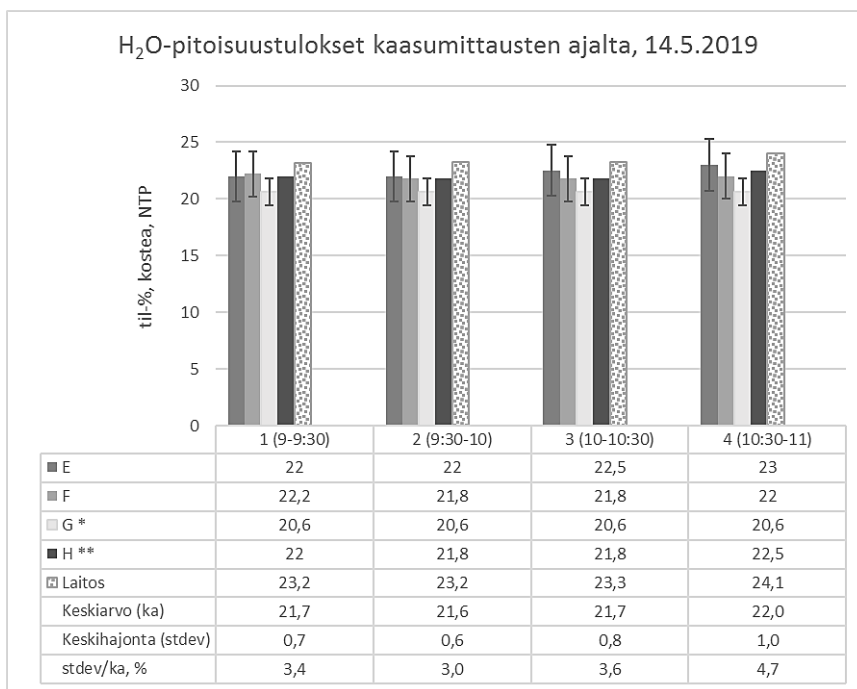


Kuva 27. Kosteuspitoisuustulokset kaasupitoisuusmittauksen ajalta vertailumittauksissa 7.5.2019. * Kertamittaus.

Suhteelliset erot mittauksittain lasketusta keskiarvosta on esitetty taulukossa 13.

Taulukko 13. Kaasupitoisuusmittauksen ajalta kosteustulosten suhteellinen ero keskiarvosta 7.5.2019.

		1	2	3	4
A	ero-% keskiarvosta	4,8	5,1	3,2	1,3
B	ero-% keskiarvosta	-4,8	-5,1	-3,2	-1,3



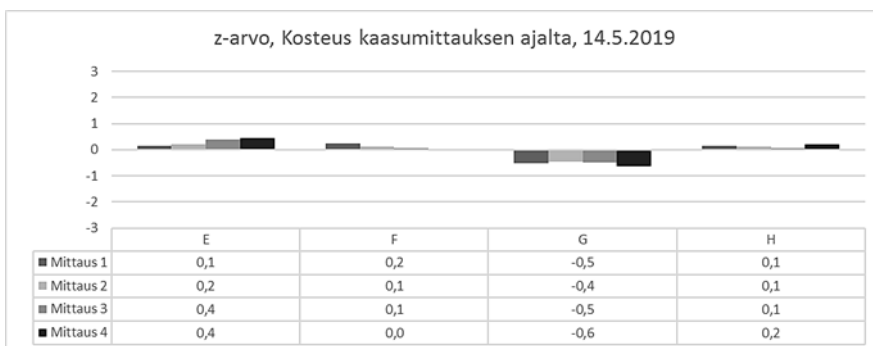
Kuva 28a. Kosteuspitoisuustulokset kaasupitoisuusmittauksen ajalta vertailumittauksissa 14.5.2019. * Kertamittaus. ** Ei akkreditoitu mittaus.

Suhteelliset erot mittauksittain lasketusta keskiarvosta on esitetty taulukossa 14.

Taulukko 14. Kaasupitoisuusmittauksen ajalta kosteustulosten suhteellinen ero keskiarvosta 14.5.2019.

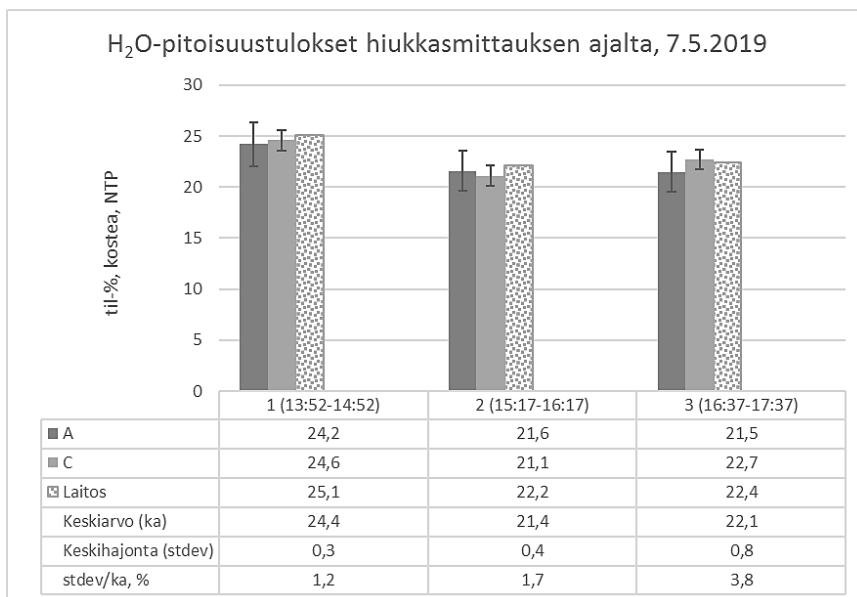
		1	2	3	4
E	ero-% keskiarvosta	1,4	2,1	3,8	4,4
F	ero-% keskiarvosta	2,3	1,2	0,6	-0,1
G	ero-% keskiarvosta	-5,1	-4,4	-5,0	-6,5
H	ero-% keskiarvosta	1,4	1,2	0,6	2,2

Kuvassa 28b on esitetty z-arvotestin tulokset pitoisuustuloksille mittauksissa 14.5.2019. z-arvot on laskettu kaavojen 2 ja 3 avulla.



Kuva 28b. z-arvot kaasumittauksen ajan kosteuspitoisuuksille vertailumittauksissa 14.5.2019.

Kosteuspitoisuustulokset hiukkaspitoisuusmittausten ajoilta 7.5.2019 ja 14.5.2019 on esitetty kuvissa 29–30. Kuviin on merkitty myös laboratorion ilmoittama laajennettu mittausepävarmuus.

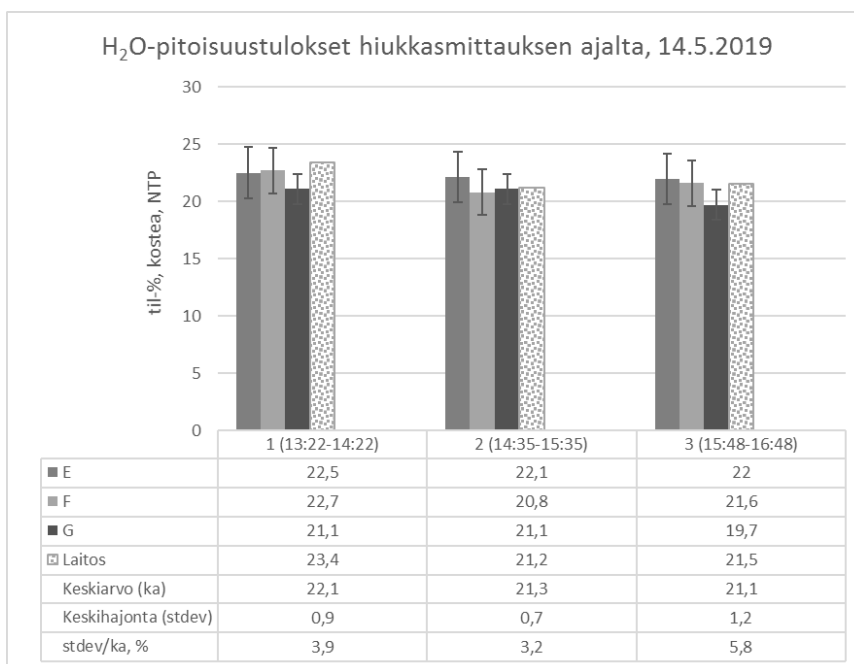


Kuva 29. Kosteuspitoisuustulokset hiukkaspitoisuusmittauksen ajalta vertailumittauksissa 7.5.2019.

Suhteelliset erot mittauksittain lasketusta keskiarvosta on esitetty taulukossa 15.

Taulukko 15. Hiukkaspitoisuusmittauksen ajalta kosteustulosten suhteellinen ero keskiarvosta 7.5.2019.

		1	2	3
A	ero-% keskiarvosta	-0,8	1,2	-2,7
C	ero-% keskiarvosta	0,8	-1,2	2,7



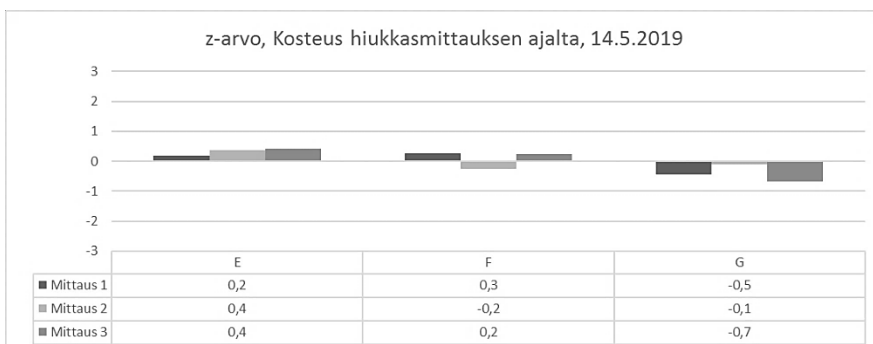
Kuva 30a. Kosteuspitoisuustulokset hiukkaspitoisuusmittauksen ajalta vertailumittauksissa 14.5.2019.

Suhteelliset erot mittauksittain lasketusta keskiarvosta on esitetty taulukossa 16.

Taulukko 16. Hiukkaspitoisuusmittauksen ajalta kosteustulosten suhteellinen ero keskiarvosta 14.5.2019.

		1	2	3
E	ero-% keskiarvosta	1,8	3,6	4,3
F	ero-% keskiarvosta	2,7	-2,5	2,4
G	ero-% keskiarvosta	-4,5	-1,1	-6,6

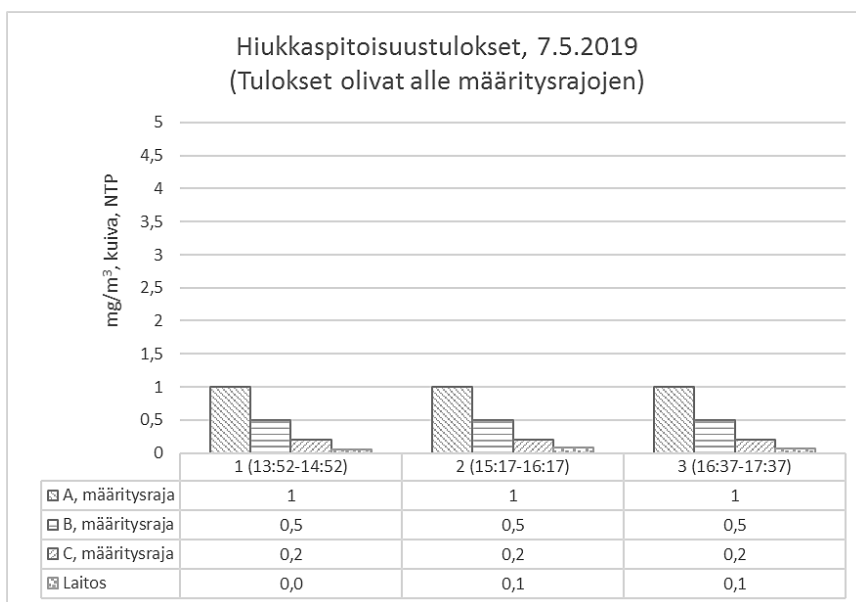
Kuvassa 30b on esitetty z-arvotestin tulokset pitoisuustuloksille mittauksissa 14.5.2019. z-arvot on laskettu kaavojen 2 ja 3 avulla.



Kuva 30b. z-arvot kaasumittauksen ajan kosteuspitoisuuksille vertailumittauksissa 14.5.2019.

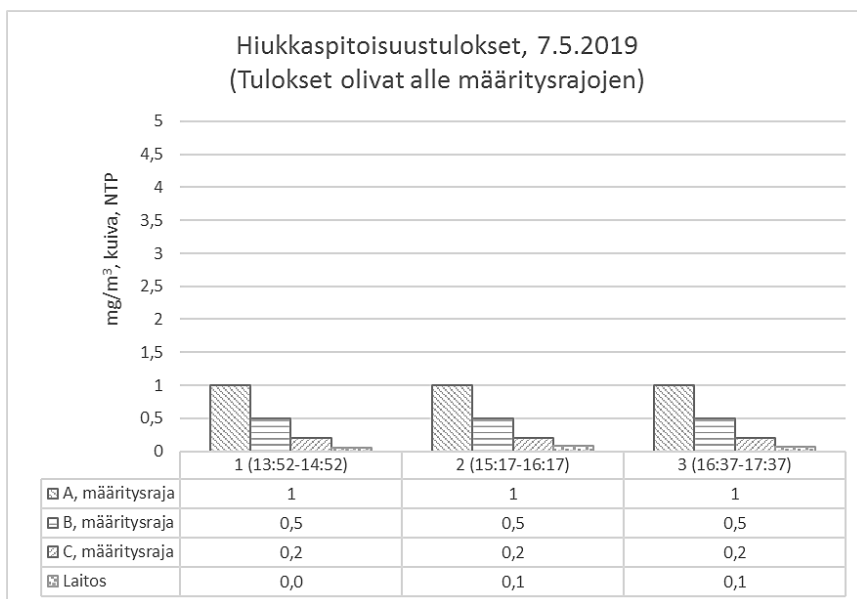
2.2.10 Hiukkaspitoisuus

Hiukkaspitoisuustulokset mittauspäivältä 7.5.2019 on esitetty kuvassa 31. Tulokset olivat alle päästömittauslaboratorioiden ilmoittamien määräysrajojen.



Kuva 31. Hiukkaspitoisuustulokset vertailumittauksissa 7.5.2019.

Hiukkaspitoisuustulokset mittauspäivältä 14.5.2019 on esitetty kuvassa 32.



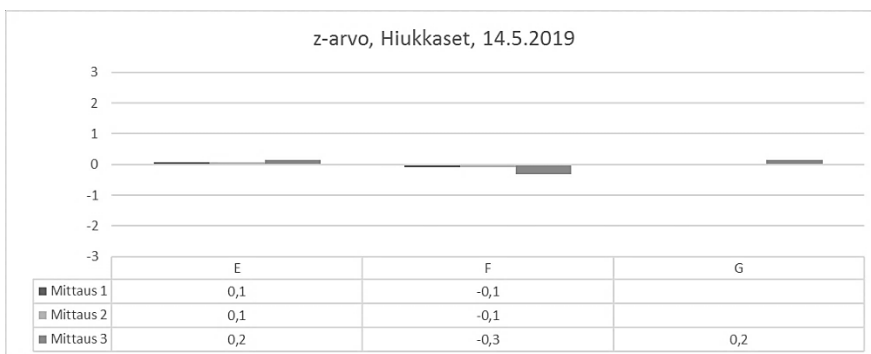
Kuva 32. Hiukkaspitoisuustulokset vertailumittauksissa 14.5.2019.

Laboratorio G:n kaksi ensimmäistä mittaustulosta olivat alle heidän määrittysrajan. Suhteelliset erot mittauksittain lasketusta keskiarvosta on esitetty taulukossa 17. Kahdelle ensimmäiselle hiukkasmittaukselle ei ole laskettu päästömittauslaboratorio G:lle suhteellista eroa keskiarvosta, koska heidän tuloksensa näissä mittauksissa oli alle määrittysrajan.

Taulukko 17. Hiukkaspitoisuustulosten suhteellinen ero keskiarvosta 14.5.2019.

		1	2	3
E	ero-% keskiarvosta	20,0	14,3	33,3
F	ero-% keskiarvosta	-20,0	-14,3	-66,7
G	ero-% keskiarvosta			33,3

Kuvassa 33 on esitetty z-arvotestin tulokset pitoisuustuloksille mittauksissa 14.5.2019.



Kuva 33. z-arvot hiukkaspitoisuustuloksille vertailumittauksissa 14.5.2019.

Isokineettisyys

Hiukkasnäytteenoton isokineettisyyden poikkeaman hyväksymisrajoiksi on standardissa SFS-EN 13284-1 määritelty $-5 - +15$ %. Laboratorioiden ilmoittamat isokineettisyydet hiukkasmittauksissa on esitetty taulukossa 18.

Taulukko 18. Laboratorioiden hiukkasmittausten isokineettisyydet vertailumittauksissa 7.5.2019 (laboratoriot A, B ja C) sekä 14.5.2019 (laboratoriot E, F ja G).

Mittaus	1	2	3	4	5	6
Laboratorio						
A	1	1	1			
B	0,2	-0,2	-0,3			
C	12,8	11,8	12,7			
E				1,02	1,00	1,02
F				101	100	100
G				105	100	100

Tavat ilmoittaa isokineettisyysarvot poikkeavat toisistaan. Joillakin laboratorioilla vertailuarvona on 100, joillakin 1 ja jotkut ilmoittavat poikkeaman.

Kaikilla laboratorioilla isokineettisyys oli standardin hyväksymisrajojen sisällä.

Kenttänolla

Hiukkasnäytteenotossa kenttänollanäytteen tarkoituksena on varmistaa hiukkas­määrittelyn luotettavuus varsinkin silloin, kun hiukkaspitoisuus on pieni. Kenttänollan pitoisuusarvo saa olla korkeintaan 10 % päästö­raja-arvosta tai $0,5 \text{ mg/m}^3(\text{n})$. Vertailu tehdään näistä suurempaan arvoon. Eli jos päästö­raja-arvo on $4 \text{ mg/m}^3(\text{n})$, kenttänollan maksimiarvo saa olla $0,5 \text{ mg/m}^3(\text{n})$, sen ei tarvitse olla $0,4$

mg/m³(n). Mikäli varsinaisen hiukkasnäytteen tulos on pienempi kuin kenttänolla, ilmoitetaan hiukkasnäytteen tuloksena kenttänollan tulos.

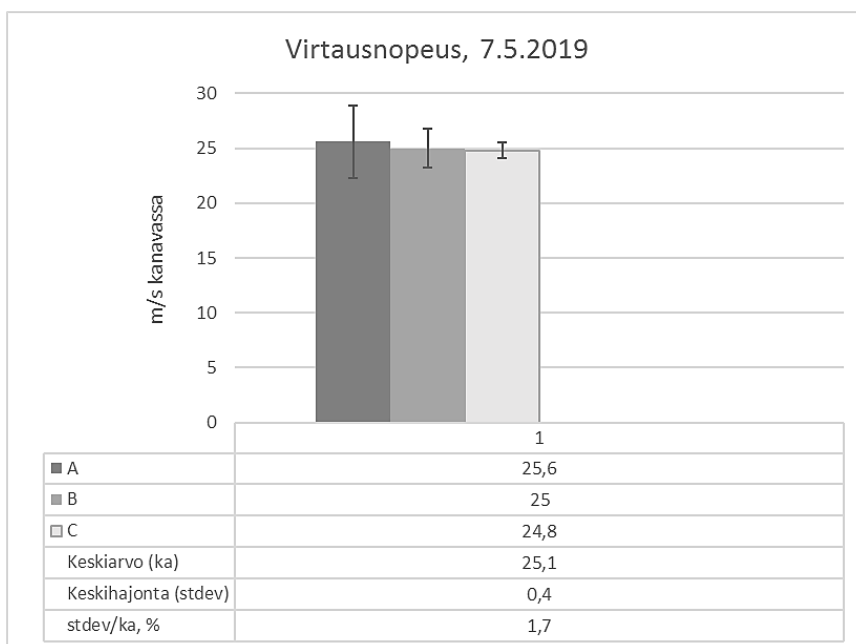
Laboratorioiden kenttänollatulokset olivat:

- laboratorio A: 0,46 mg/m³n
- laboratorio B: 0,0 mg/m³n
- laboratorio C: 0,06 mg/m³n
- laboratorio E: 0,01 mg/m³n
- laboratorio F: 0,20 mg/m³n
- laboratorio G: 0,21 mg/m³n.

2.2.11 Virtausnopeus

Kaasun virtausnopeustulokset kanavan olosuhteissa mittauspäivälle 7.5.2019 on esitetty kuvassa 34. Virtausmittaus tehtiin verkkomittauksena kahdesta yhteestä läpi kanavan.

Molemmilla mittausviikoilla päästömittauslaboratoriot tekivät virtausmittaukset laboratorio kerrallaan eli mittauksia ei ole tehty samanaikaisesti, koska tämä ei ole käytännössä mahdollista silloin, kun useampi mittauslaboratorio tekee mittaukset.



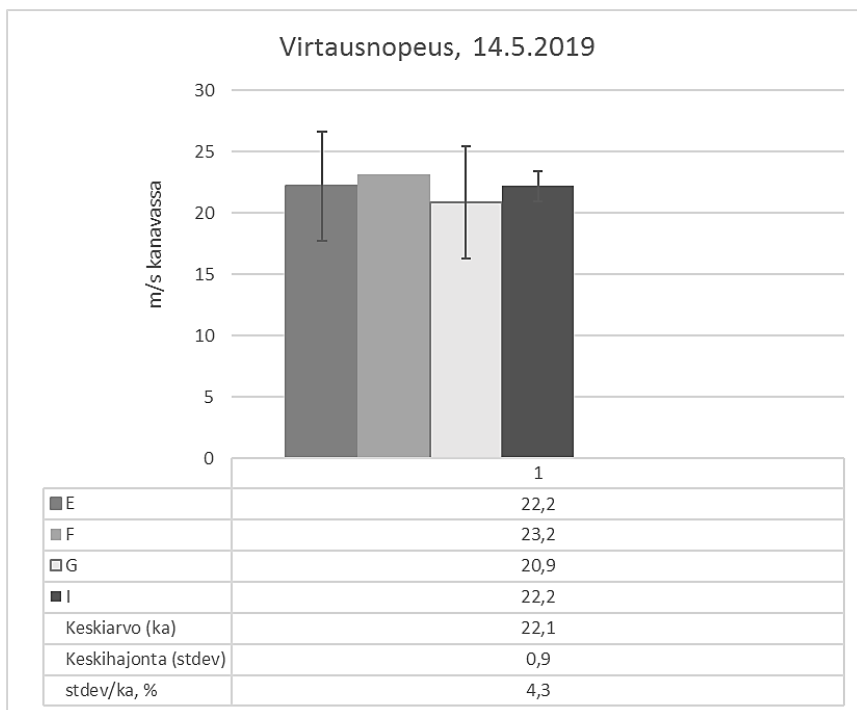
Kuva 34. Savukaasun virtausnopeustulokset vertailumittauksissa 7.5.2019.

Suhteelliset erot mittauksittain lasketusta keskiarvosta on esitetty taulukossa 19.

Taulukko 19. Virtausnopeustulosten suhteellinen ero keskiarvosta 7.5.2019.

A	ero-% keskiarvosta	1,9
B	ero-% keskiarvosta	-0,5
C	ero-% keskiarvosta	-1,3

Kaasun virtausnopeustulokset kanavan olosuhteissa mittauspäivälle 14.5.2019 on esitetty kuvassa 35.



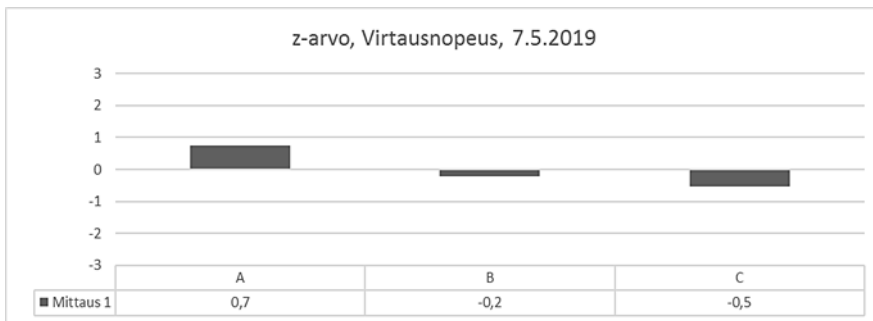
Kuva 35. Savukaasun virtausnopeustulokset vertailumittauksissa 14.5.2019.

Suhteelliset erot mittauksittain lasketusta keskiarvosta on esitetty taulukossa 20.

Taulukko 20. Virtausnopeustulosten suhteellinen ero keskiarvosta 14.5.2019.

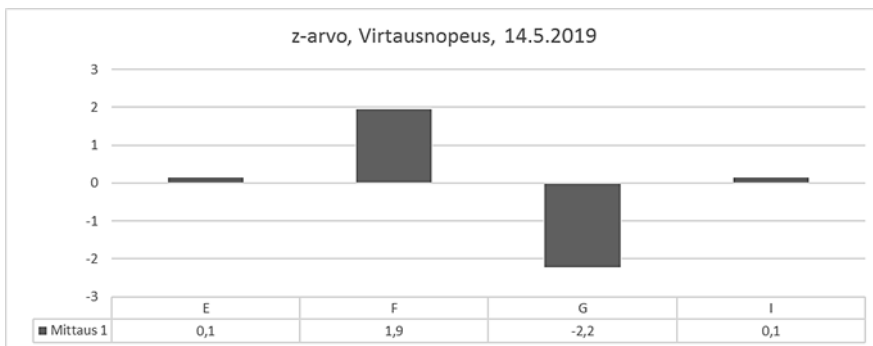
E	ero-% keskiarvosta	0,3
F	ero-% keskiarvosta	4,9
G	ero-% keskiarvosta	-5,5
I	ero-% keskiarvosta	0,3

Kuvassa 36 on esitetty z-arvotestin tulokset mittauksissa 7.5.2019.



Kuva 36. Virtausnopeusmittauksen z-arvot mittauspäivältä 7.5.2019.

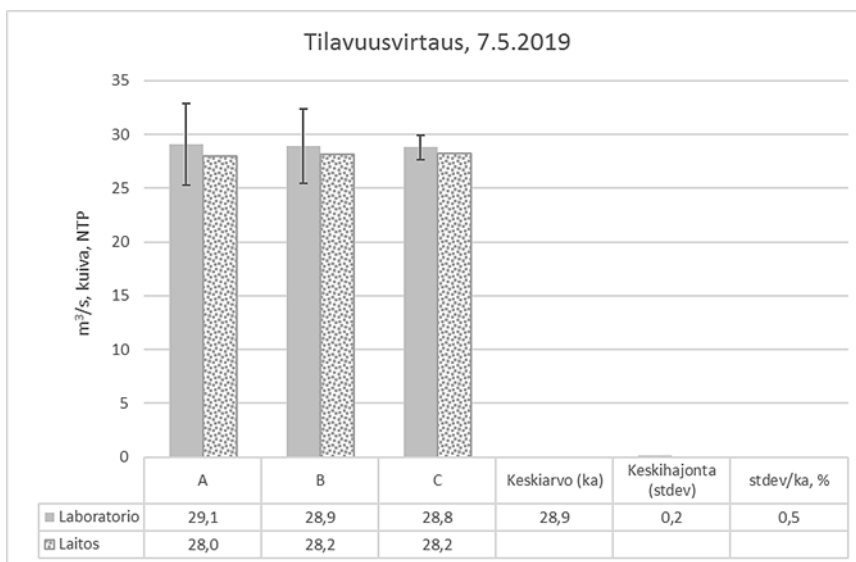
Kuvassa 37 on esitetty z-arvotestin tulokset mittauksissa 14.5.2019.



Kuva 37. Virtausnopeusmittauksen z-arvot mittauspäivältä 14.5.2019.

2.2.12 Tilavuusvirtaus

Kaasun tilavuusvirtaus lasketaan hyödyntäen mitattuja virtausnopeustuloksia, eli mittausajankohdat vastaavat virtausnopeuden mittausajankohtia. Kaasun tilavuusvirtaustulokset mittauspäivälle 7.5.2019 on esitetty kuvassa 38.



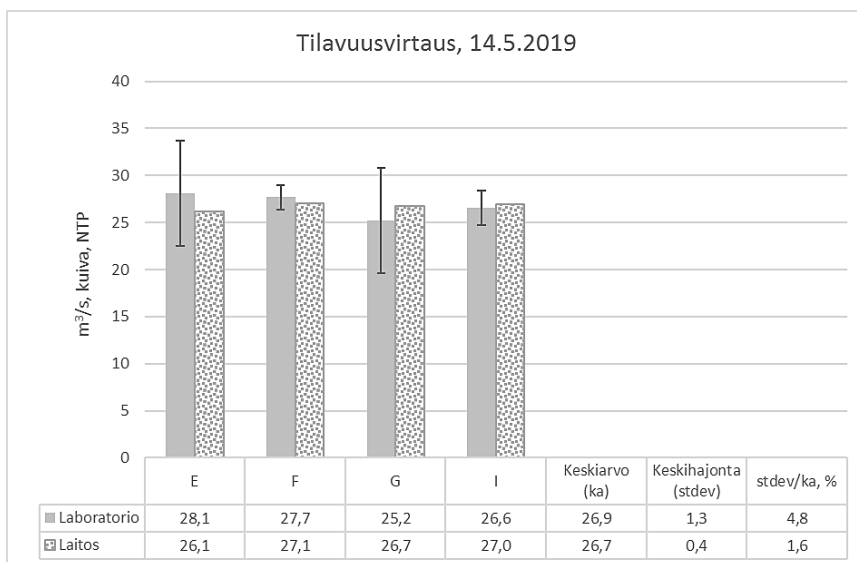
Kuva 38. Savukaasun tilavuusvirtaustulokset vertailumittauksissa 7.5.2019.

Suhteelliset erot mittauksittain lasketusta keskiarvosta on esitetty taulukossa 21.

Taulukko 21. Tilavuusvirtaustulosten suhteellinen ero keskiarvosta 7.5.2019.

A	ero-% keskiarvosta	0,6
B	ero-% keskiarvosta	-0,1
C	ero-% keskiarvosta	-0,5

Kaasun tilavuusvirtaustulokset kanavan olosuhteessa mittauspäivälle 14.5.2019 on esitetty kuvassa 39.



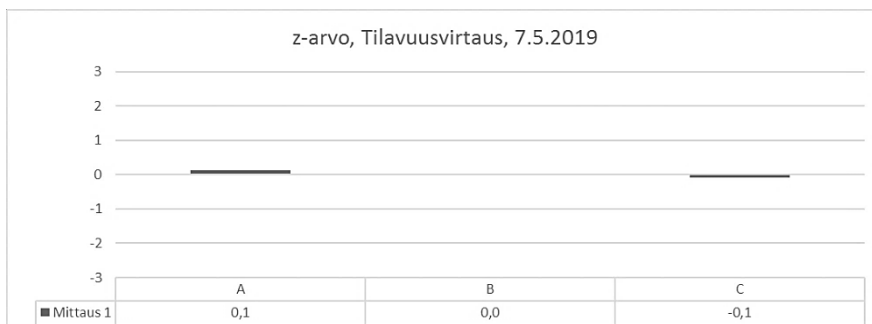
Kuva 39. Savukaasun tilavuusvirtaustulokset vertailumittauksissa 14.5.2019.

Suhteelliset erot mittauksittain lasketusta keskiarvosta on esitetty taulukossa 22.

Taulukko 22. Tilavuusvirtaustulosten suhteellinen ero keskiarvosta 14.5.2019.

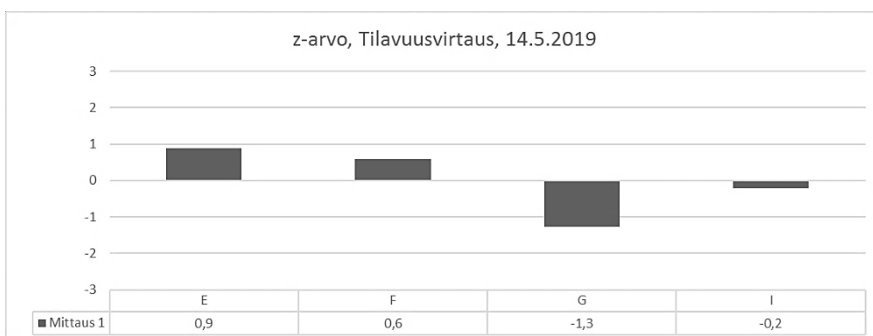
E	ero-% keskiarvosta	4,5
F	ero-% keskiarvosta	3,0
G	ero-% keskiarvosta	-6,3
I	ero-% keskiarvosta	-1,1

Kuvassa 40 on esitetty z-arvotestin tulokset mittauksissa 7.5.2019.



Kuva 40. Tilavuusvirtausmittauksen z-arvot mittauspäivältä 7.5.2019.

Kuvassa 41 on esitetty z-arvotestin tulokset mittauksissa 14.5.2019.

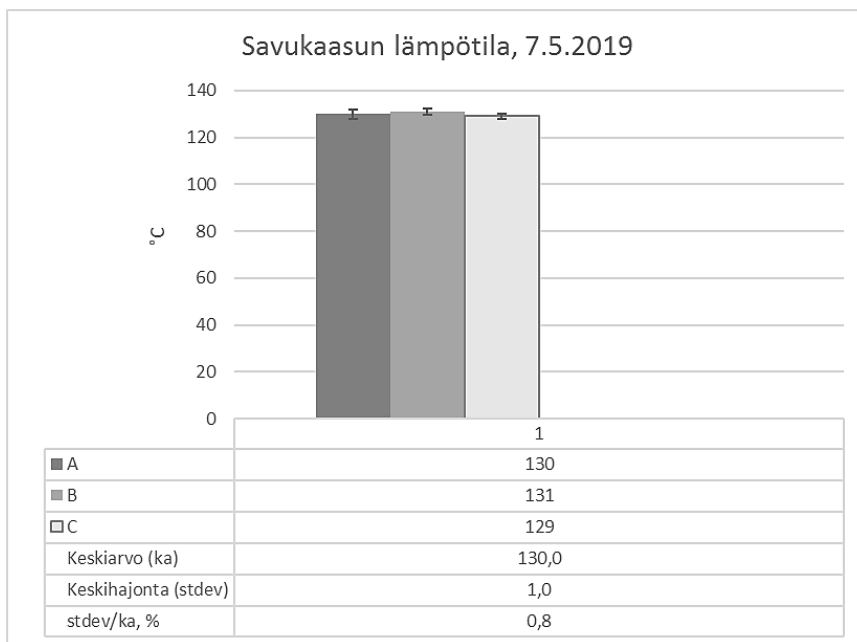


Kuva 41. Tilavuusvirtausmittauksen z-arvot mittauspäivältä 14.5.2019.

2.2.13 Savukaasun lämpötila

Savukaasun lämpötila kanavassa mitattiin nopeusmittausten ajankohtina. Lämpötilamittaukselle ei ole päästömittaustandardeissa määritelty mittausepävarmuutta, joten z-arvotarkastelua ei tehty.

Savukaasun lämpötilatulokset mittauspäivälle 7.5.2019 on esitetty kuvassa 42.



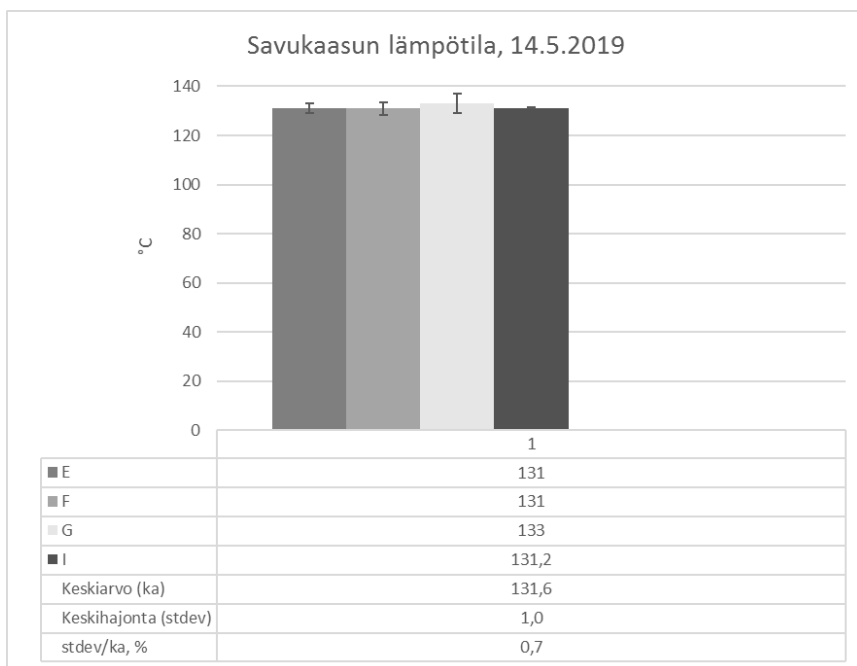
Kuva 42. Savukaasun lämpötilatulokset vertailumittauksissa 7.5.2019.

Suhteelliset erot mittauksittain lasketusta keskiarvosta on esitetty taulukossa 23.

Taulukko 23. Lämpötilatulosten suhteellinen ero keskiarvosta 7.5.2019.

A	ero-% keskiarvosta	0,0
B	ero-% keskiarvosta	0,8
C	ero-% keskiarvosta	-0,8

Savukaasun lämpötilatulokset mittauspäivälle 14.5.2019 on esitetty kuvassa 43.



Kuva 43. Savukaasun lämpötilatulokset vertailumittauksissa 14.5.2019.

Suhteelliset erot mittauksittain lasketusta keskiarvosta on esitetty taulukossa 24.

Taulukko 24. Lämpötilatulosten suhteellinen ero keskiarvosta 14.5.2019.

E	ero-% keskiarvosta	-0,4
F	ero-% keskiarvosta	-0,4
G	ero-% keskiarvosta	1,1
I	ero-% keskiarvosta	-0,3

2.3 Päästömittauslaboratorioiden ilmoittamat mittausepävarmuudet

Päästömittauslaboratorioiden ilmoittamat mittausepävarmuudet eri komponenteille on esitetty taulukoissa 25a ja 25b.

Absoluuttisina arvoina ilmoitetut mittausepävarmuudet on laskettu vertailun helpottamiseksi suhteellisiksi epävarmuuksiksi kyseisen laboratorion mittaustulosten keskiarvosta. Mikäli taulukossa on laboratorion kohdalla viiva, tarkoittaa se sitä, että laboratorio ei osallistunut kyseisen komponentin vertailumittaukseen.

Taulukko 25a. Laboratorioiden ilmoittamat suhteelliset mittausepävarmuudet kaasumaisten komponenttien, hiukkasten, nopeuden ja tilavuusvirran mittauksissa.

	A	B	C	E	F ²⁾	G ²⁾	H	I
	±%	±%	±%	±%	±%	±%	±%	±%
NO _x	12	6	6	20	3	8	7	-
SO ₂	12	>100	87	30	60	68	7	-
H ₂ O	9	4	4 ²⁾	10	9	6	-	-
O ₂	9	4	5	2 ¹⁾	2	8	7	-
CO ₂	12	7	3	2 ¹⁾	5	10	7	-
CO	12	30	77	10	84	10	7	-
HCl	20 ³⁾	-	26	-	*	*	-	-
HF	*	-	26	-	*	*	-	-
TVOC	-	>100	17	?	40	80	8	-
Hiukkaset	13	>100	201	20	300	140	-	-
Nopeus	13	7	3	20	?	22	-	5
Tilavuusvir- taus	13	12	4	20	5	22	-	7

¹⁾ laboratorio ilmoittanut raportissaan epävarmuuden laskettuna "tuloksen vakio-osana", josta se on laskettu tähän vertailun helpottamiseksi suhteelliseksi epävarmuudeksi

²⁾ Epävarmuudet oli ilmoitettu absoluuttisina arvoina ja tähän ne on laskettu vertailun helpottamiseksi suhteellisiksi epävarmuuksiksi laboratorion keskiarvoa käyttäen

³⁾ Epävarmuudessa ei ole mukana kemiallisen analyysin epävarmuutta

* ei ilmoitettu epävarmuutta, koska mitattu tulos on ollut alle määrittämissä rajat

? mittausepävarmuus ei tiedossa.

Taulukossa 25b on esitetty laboratorioiden ilmoittamat mittausepävarmuudet suhteutettuna kyseisen komponentin raja-arvoon tai mittaustulosten keskiarvoon, riippuen komponentille asetetusta vaatimuksesta. Raportin kohdassa 2.1.4.2 on esitetty vertailuarvot ja vaaditut kriteerit mittausepävarmuudelle komponenteittain. Arvot, jotka ylittävät mittaukselle asetetut epävarmuuskriteerit, on merkitty tummalla värillä.

Taulukko 25b. Laboratorioiden ilmoittamat mittausepävarmuudet kaasumaisten komponenttien, hiukkasten, nopeuden ja tilavuusvirran mittauksissa verrattuna sallittuun epävarmuuteen (kpl 2.1.4.2).

	A	B	C	E	F	G	H	I	Kriteeri
	±%	±%	±%	±%	±%	±%	±%	±%	±%
NO _x	13,8	6,7	6,6	21,2	3,9	10,0	7,9	-	10
SO ₂	0,3	35	5,7	3,3	20	10	1,7	-	10
H ₂ O	9,3	3,9	4,4	10,3	9,2	5,5	-	-	20
O ₂	9,0	3,5	5,0	2,4	2,4	8,4	7	-	6
CO ₂	11,9	6,8	3,0	1,9	4,8	9,6	6,9	-	6
CO	3,6	6,0	20,4	0,8	8	2	1,1	-	6
HCl	1,3	-	1,3	-	*	*	-	-	30
HF	*	-	2,3	-	*	*	-	-	30
TVOC	-	30	0,1	?	40	10	7,6	-	30
Hiukkaset	2,6	10	8,0	1,5	12	11,2	-	-	20
Nopeus	13,2	7,0	3	20,1	?	20,8	-	5,5	5
Tilavuusvirtaus	13,1	12	4	20,9	4,8	20,8	-	6,8	10

* ei ilmoitettu epävarmuutta, koska mitattu tulos on ollut alle määrittämissä rajat.

? mittausepävarmuus ei tiedossa.

Taulukosta nähdään, että usealla laboratoriolla mittausepävarmuudet ylittivät sallitut arvot. Epävarmuuksia voidaan saada pienennettyä esimerkiksi valitsemalla mitattuun pitoisuustasoon paremmin soveltuva mittausalue. Joillekin komponenteille, kuten esimerkiksi hapelle, mittausalue on tyypillisesti aina sama, joko 0–21 % tai 0–25 %, eikä siihen voida vaikuttaa.

On kuitenkin muistettava se, että suurin osa mittauksien esikuvastandardeista on laadittu ja validoitu 1990-luvulla, jolloin mitatut pitoisuustasot olivat suuremmat ja tällä hetkellä nämä standardit odottavat validointitestejä alhaisille pitoisuustasoille. *Usean komponentin kohdalla on tiedostettu se, että tällä hetkellä standardeissa esitettyjä mittausepävarmuuskriteereitä ei saavuteta silloin, kun mitataan pieniä pitoisuuksia.*

Esimerkiksi Eurametin rahoittamassa Heroes-hankkeessa (2019–2022) (Euramet Heroes) tullaan tutkimaan, mikä on HCl-mittauksen realistinen, saavutettavissa oleva mittausepävarmuus alle 10 mg/m³ HCl-pitoisuustasolla. Oletuksena on, että näin alhaisissa pitoisuuksissa ei saavuteta standardissa esitettyä mittausepävarmuutta 30 % vaan epävarmuus on suurempi.

3. Raskasmetallien vertailumittaukset

Raskasmetallien (As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl ja V) sekä elohopean Hg vertailumittaukset tehtiin myös mittausviikkojen aikana.

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

3.1 Osallistujat

Raskasmetallien vertailumittauksiin ensimmäisellä mittausviikolla (7.–10.5.2019) osallistuivat: Insinööritoimisto AX-Suunnittelu, Envimetria Oy, Pöyry Finland Oy sekä VTT.

Toisella mittausviikolla (14.–17.5.2019) osallistujat olivat: Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu XAMK, Eurofins Nab Labs Oy, Ramboll Finland Oy ja Freeport Cobalt Oy.

Akkreditointi EN ISO/IEC 17025-mukaisesti raskasmetalli- ja elohopeamittauksiin on seuraavilla laboratorioilla:

- Pöyry Finland Oy
- Eurofins Nab Labs Oy
- Ramboll Finland Oy
- AX-Suunnittelu (akkreditointi saatu 29.6.2019).

3.2 Mittauksissa käytetyt näytteenottomenetelmät

3.2.1 Raskasmetallien näytteenottomenetelmä

Raskasmetallien määrittämisessä kaikilla laboratorioilla oli käytössä sama menetelmä SFS-EN 14385 ”Stationary source emissions. Determination of the total emissions of As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl and V”. Menetelmän mukaisena absorptioliuoksena käytetään liuosta, joka sisältää 3,3 % HNO₃ sekä 1,5 % H₂O₂.

Yksi laboratorio (H) oli käyttänyt liuosta, jonka vahvuus oli 4,5 % HNO₃ sekä 1,7 % H₂O₂.

3.2.2 Elohopean näytteenottomenetelmä

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

Menetelmässä absorptioliuoksena voidaan käyttää kahta eri liuosseosta:

- 2 % KMnO₄/10 % H₂SO₄ (liuos 1): laboratoriot B ja C
- 4 % K₂Cr₂O₇/20 % HNO₃ (liuos 2): laboratoriot A, D, E, F ja H.

3.2.3 Näytteenottotapa

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

Elohopean näytteenotto tehdään myös isokineettisesti. Ainoastaan silloin, jos Hg:n summapitoisuus (pisaroissa ja hiukkasissa olevan elohopean) on alle $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, voidaan standardin mukaan kaasumaisen elohopean keräys tehdä ei-isokineettisesti. Samoin, jos näytekaasussa ei ole pisaroita ja suurimman ja alhaisimman nopeuden suhde missä tahansa mittaustason pisteessä mitattuna on $\leq 1,2$, voidaan tehdä ei-isokineettinen näytteenotto.

Näytteenotossa voidaan käyttää kahta eri tapaa:

- sivuvirtakeräystä
- päävirtakeräystä.

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

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

Näissä mittauksissa neljä laboratoriota (B, C, E ja H) käytti näytteenotossa päävirtakeräystä ja sondin kärjen halkaisijat olivat kolmella laboratorionalla 3 mm ja yhdellä 4 mm.

Neljä laboratoriota (A, D, F ja D) teki näytteenoton sivuvirtakeräyksen avulla ja heillä kahdella laboratorionalla sondin kärjet olivat kooltaan 4 mm ja kahdella 6 mm.

Yhdellä laboratorionalla oli käytössään titaaninen näytteenottosondi, kuudella lasisondit ja yhdellä PTFE-sisäletkulla päällystetty sondi.

3.2.4 Kenttä- ja kemikaalinollat

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

- raskasmetallit (As, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb ja V), kenttänolla maksimissaan $0,05 \text{ mg}/\text{m}^3$
- elohopea, kenttänolla maksimissaan $0,005 \text{ mg}/\text{m}^3$
- (Cd+Tl) - summa, kenttänolla maksimissaan $0,005 \text{ mg}/\text{m}^3$.

Lisäksi standardissa kerrotaan, että mikäli mitatut pitoisuudet ovat alle kenttänolla-pitoisuuksien, pitää tulokseksi raportoida \leq kenttänolla.

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

3.2.5 Absorptiotehokkuuden määrittäminen

Standardin EN 14385 mukaan raskasmetallilinjan viimeisessä absorptiopullossa pitoisuus saa olla maksimissaan 10 % savukaasunäytteen kokonaispitoisuudesta eli erotustehokkuuden laskentaan otetaan mukaan myös suodattimen sisältämät pitoisuudet (tämä pätee SFS-EN 14385 mukaiselle raskasmetallimitaukselle). 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”.

Raskasmetallistandardin SFS-EN 14385 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 hiukkasfaasiin 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.

3.2.6 Kemialliset analyysit

Näytteitä analysoitiin seuraavissa analyysilaboratorioissa:

- Eurofins Environment Testing Finland Oy, akkreditointi sekä suodattimien että absorptioluosten analysointiin (savukaasujen raskasmetallit), Raskasmetallianalyysi ICP-MS, Hg AFS-tekniikka. Akkreditointitunnus T039
- Eurofins Labtium, akkreditointi absorptioluosten analysointiin (savukaasujen kuplitusliuokset, Hg, As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl ja V) sekä suodatinnäytteistä tehtävät määritykset (kaikki muut raskasmetallit, mutta ei Hg). Raskasmetallianalyysi ICP-MS, Hg AFS-tekniikka. Akkreditointitunnus T025
- ALS Finland Oy, akkreditointi savukaasujen absorptioluosten analysointiin (As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Tl, U, V, Zn, Hg), sekä suodatinnäytteistä tehtäviin määrityksiin (lukuun ottamatta Hg). Raskasmetallit absorptioliuoksista ja suodattimista ICP-MS-tekniikalla ja absorptioliuoksen

Hg AFS-tekniikalla. Analysoinnista vastaa ALS Czech Republic, s.r.o., Na Harfe 336/9 Praha 9 – Vysocany Tšekki 190 00 Akkreditointielin: CAI Akkreditointinumero: 1163 (Czech Accreditation Institute)

- Freeport Cobalt, raskasmetallianalyysi ICP-OES, ei akkreditointia.

Laboratorioiden ilmoittamat määrittärajat (limit of quantification, LOQ) analyysille on esitetty taulukossa 26. Freeport Cobalt tekee analyysijä omille toimintoilleen, eivätkä he toimi kaupallisina analyysilaboratoriona, joten heidän määrittärajaja ei ole kirjattu alla olevaan taulukkoon.

Taulukko 26. Analyysilaboratorioiden ilmoittamat määrittärajat raskasmetallinäytteen analyysille ($\mu\text{g/l}$).

Alkuaine	Määrittärajajan yksikkö	Eurofins Environment Testing, T039	Eurofins Lab-tium, T025	ALS, LOR-arvo, 1163 (ČSN)	ALS, "LOQ" ²⁾
Hg	$\mu\text{g/l}$	1 ¹⁾	1 ¹⁾	0,001	0,02
As	$\mu\text{g/l}$	1	0,02	0,05	1
Cd	$\mu\text{g/l}$	0,1	0,02	0,025	0,5
Co	$\mu\text{g/l}$	0,5	0,01	0,025	0,5
Cr	$\mu\text{g/l}$	1	0,1	0,15	3
Cu	$\mu\text{g/l}$	1	0,5	0,05	1
Mn	$\mu\text{g/l}$	2	0,05	0,025	0,5
Ni	$\mu\text{g/l}$	1	0,5	0,25	5
Pb	$\mu\text{g/l}$	0,5	0,1	0,025	0,5
Sb	$\mu\text{g/l}$	0,5	2	0,025	0,5
Tl	$\mu\text{g/l}$	1	0,02	0,025	0,5
V	$\mu\text{g/l}$	1	0,02	0,05	1

¹⁾ absorptioliuksena kaliumdikromaatti/typpihappo -pohjainen liuos

²⁾ ko. arvo laskettu laboratorion ilmoittamasta LOR (limit of reporting) -rajasta. (LOR on ilmoitettu $\mu\text{g/näyte}$. Analyysitodistuksessa tyypilliseksi näytemääräksi on ilmoitettu 50 ml ja tämän tiedon pohjalta on laskettu pitoisuus $\mu\text{g/l}$)

Analysilaboratorioilta kysyttiin:

- 1) miten analyysien määrittärajat on määritetty?
- 2) oletteko osallistuneet kansalliseen/kansainväliseen vertailuun, jossa on analysoitu päästönäytteitä? Kuinka siis analyysinne on validoitu juuri tähän matriisiin sopivaksi?

Vastaukset analyysilaboratorioilta:

ALS Finland Oy

- 1) Määrittärajat on määritetty analyysin validointiprosessissa. Määrittärajaja (LOR) on yhtä suuri tai suurempi kuin havainnointirajaja.

- 2) Laboratorio on osallistunut päästönäytteiden vertailukokeisiin suodatinnäytteiden analyysien osalta. Menetelmävalidoinnissa testaukset suoritetaan kyseisellä matriisilla.

Eurofins Environment Testing Oy

- 1) Metallien määräysrajat on määritetty nollanäytteiden keskiarvon ja keskihajonnan kautta (määritysraja = keskiarvo + 10 * keskihajonta).
- 2) Noin joka toinen vuosi vuodesta 2007 on osallistuttu ielabin, joka on Espanjan kansallisen akkreditointijärjestön ENAC:in akkreditoima pätevyyskoejärjestäjä, päästönäytteiden pätevyyskokeisiin. Osallistujia näissä kokeissa on ollut 30–40 eri laboratorioita. Viimeksi osallistuttu vuonna 2018, seuraavan kerran 2020. Vertailukoemenestys on aina ollut erinomainen.

Eurofins Labtium Oy

- 1) Metallien määräysrajat on määritetty nollanäytteiden keskiarvon ja keskihajonnan kautta (määritysraja = keskiarvo + 6 * keskihajonta).
- 2) Osallistumme LCGn* päästönäytteiden vertailukokeisiin vuosittain Air Hg, Air & Stack Emissions (AIR), Aquacheck. Menestyminen vertailukokeissa on ollut erinomaista. Menetelmän validoinnissa analysoinnit ovat tehty näytematriisista.

*) LGC on englantilainen UKAS:n akkreditoima referenssimateriaalien ja laboratorioiden välisten vertailujen tuottaja.

Freeport Cobalt käytti raskasmetallien analyysimenetelmänä heidän oman laboratorionsa ICP-OES-laitteistoa (inductive coupled plasma-optical emission spectroscopy), muut päästömittauslaboratoriot käyttivät ulkopuolisia analyysilaboratorioita (Eurofins Lahti, Eurofins Labtium ja ALS), joiden analyysimenetelmän oli ICP-MS (inductive coupled mass spectrometry). ICP-MS-menetelmän määräysrajat ovat alemmat kuin ICP-OES-laitteistolla.

Laboratoriot teettivät analyysit seuraavissa laboratorioissa:

- laboratorio A: Eurofins Labtium
- laboratorio B: Eurofins Environment Testing
- laboratorio C: Eurofins Environment Testing sekä elohopea-analyysi Eurofins Labtium
- laboratorio D: Eurofins Labtium
- laboratorio E: Eurofins Environment Testing
- laboratorio F: Eurofins Environment Testing
- laboratorio G: Freeport Cobalt
- laboratorio H: ALS.

3.3 Tulokset

3.3.1 Raskasmetallipitoisuudet 8.5.2019

Ensimmäinen raskasmetallimittausten vertailu tehtiin 8.5.2019 klo 10:07–13:11. Mittausjakson pituus oli tällöin 3 h 4 min.

Molempien raskasmetallien mittauspäivien aikana (8.5.2019 ja 15.5.2019) kosteuspitoisuudet olivat noin 21–23 % ja savukaasun lämpötila noin 130 °C.

Kolme tällä viikolla mitannutta laboratoriota (A, B ja D) oli laskenut summapitoisuudet siten yhteen, että jos tulos jossain faasissa tai jollekin komponentille oli alle määrittäysrajan, sitä ei ole huomioitu lopputuloksena laskettavassa summassa. Mikäli jonkun komponentin osalta molemmat faasit olivat alle määrittäysrajan, otettiin summaan mukaan näistä suurin arvo. Tämä laskentatapa on vuonna 2017 esitetyn ohjeistuksen mukainen (Ohjeistuksia päästömittausten laadunvarmistukseen Suomessa- SFS-EN 14181:n tulkinta ja raskasmetallien näytteenotto”, VTT Technology 289). Ohjeistus on ladattavissa osoitteesta: <https://www.vtt.fi/inf/pdf/technology/2017/T289.pdf>. Standardeissa SFS-EN 13211 ja SFS-EN 14385 ei ole esitetty ohjeita/vaatimuksia siitä, miten summat tulisi laskea.

Laboratorio C ilmoitti tuloksensa käyttäen ns. upper bound/lower bound -laskentatapaa käyttäen. Lower bound -tuloksissa alle määrittäysrajan olevat tulokset laskeaan mukaan summaan nollana ja upper bound -tuloksissa vastaavasti ns. täytenä arvona. Tällöin saadaan tulokseksi pitoisuusalue, missä summat ovat. Tämä laskentatapa on samanlainen kuin SFS-EN 1948-1 -standardissa on esitetty PCDD/F-tulosten laskentaan.

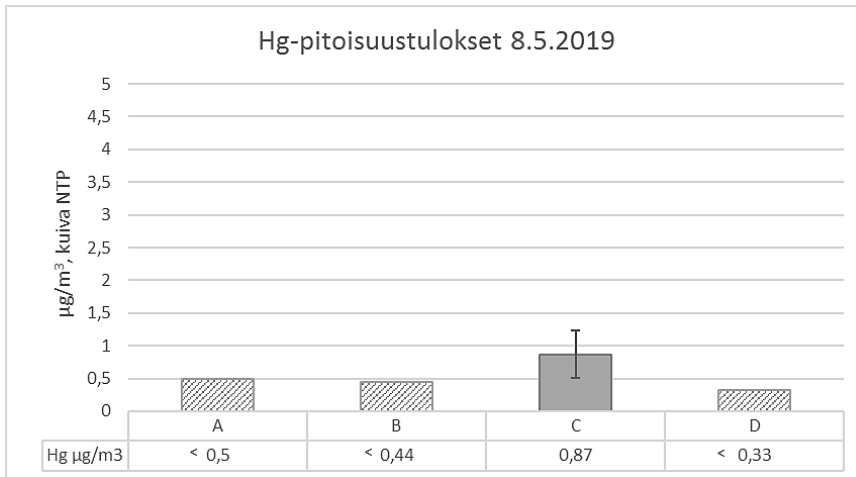
Laboratorioiden ilmoittamat näytteenoton isokineettisyydet olivat:

- Laboratorio A	0,76*
- Laboratorio B	1,07
- Laboratorio C	1,10
- Laboratorio D	1,08

* Laboratorio A on ilmoittanut raportissaan, että savukaasun virtausta seurattiin näytteenoton aikana ja näytevirtaus säädettiin isokineettiseksi. Imunopeuksia jouduttiin kuitenkin pienentämään mittausten aikana, koska kuplituspullot täyttyivät odotettua nopeammin kondenssivedestä. Tämän vuoksi isokineettisyys on poikennut suositelluista arvoista.

Tulokset on esitetty kuvissa 44–46. Tulosten vertailtavuuden vuoksi pitoisuudet on ilmoitettu prosessissa vallitsevassa hapessa eikä niihin ole siis tehty happimuunnosta referenssihappeen.

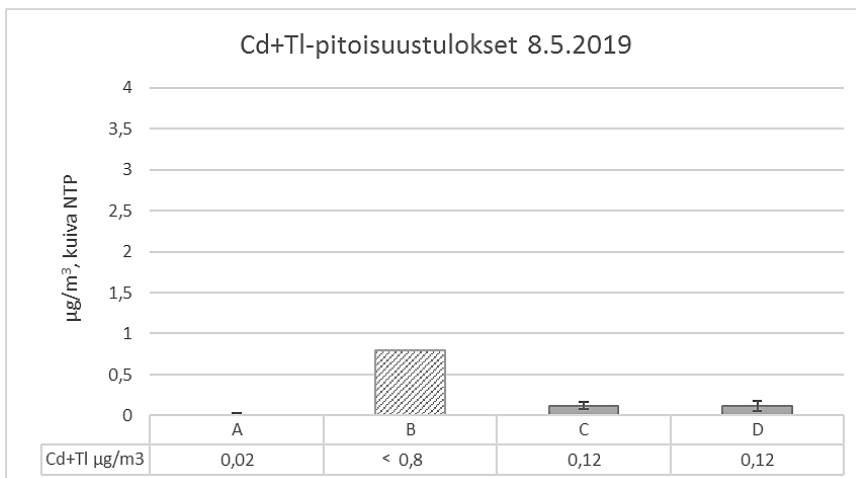
Kaikkien laboratorioiden Hg-tulokset ovat alle heidän ilmoittamien määrittäysrajojen (LOQ).



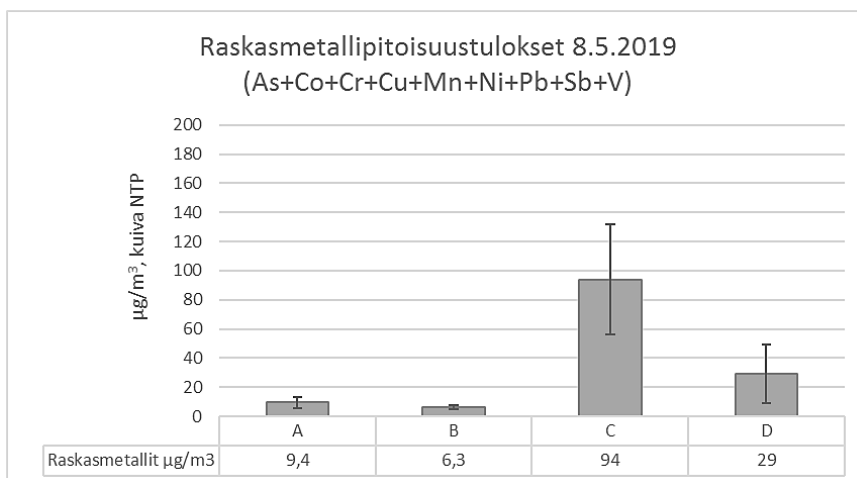
Kuva 44. Hg-pitoisuustulokset 8.5.2019.

Standardin SFS-EN 13211 mukaan Hg-absorptioluoksina voidaan käyttää joko kaliumdikromaatti- tai kaliumpermanganaattipohjaista liuosta. Näissä mittauksissa laboratoriot A ja D käyttivät kaliumdikromaattiliuosta ja laboratoriot B ja C puolestaan kaliumpermanganaattiliuosta. Näissä mittauksissa näillä kahdella eri absorptioliuoksella ei huomattu merkittäviä eroja mitatuissa tuloksissa. Usein kaliumdikromaattiliuoksen käyttöä perustellaan sillä, että sen absorptiotehokkuus on parempi kaliumpermanganaattiliuokseen nähden.

Kuvassa 45 on esitetty (Cd+Tl) -summapitoisuus. Tässä määrittämisessä laboratorien A ja B tulokset olivat alle heidän ilmoittamien määrittämisrajojen.



Kuva 45. Cd+Tl -pitoisuustulokset 8.5.2019.



Kuva 46. Raskasmetallipitoisuustulokset 8.5.2019.

Laboratorio C:llä oli muita merkittävästi suuremmat Cu-pitoisuudet, joiden syytä ei pystytty selvittämään.

3.3.2 Raskasmetallipitoisuudet 15.5.2019

Toinen raskasmetallimittauksen vertailu tehtiin 15.5.2019 klo 10:02–12:07. Mittausjakson pituus oli tällöin 2 h 5 min.

Kaksi laboratoriota (E, F) olivat laskeneet summapitoisuudet siten yhteen, että jos tulos jossain faasissa tai jollekin komponentille oli alle määrittärajän, sitä ei ole huomioitu lopputuloksena laskettavassa summassa.

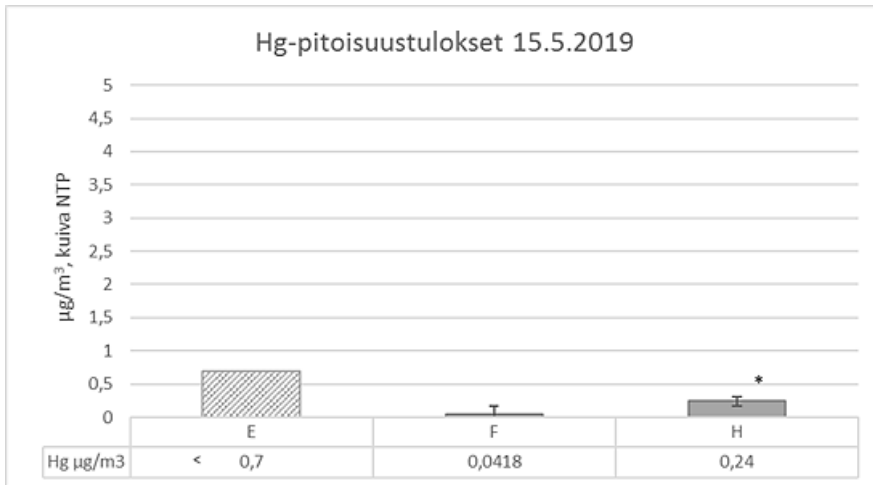
Yksi laboratorio (G) on käsitellyt määrittärajät alittavia pitoisuuksia siten, että jos kaikki yhteenlaskettavat komponentit ovat alle määrittärajän, summan tulos on näistä määrittärajoista korkein. Jos osa yhteenlaskettavista komponenteista on alle määrittärajän ja osa yli, on summa laskettu siten, että on laskettu yhteen kaikki määrittärajän ylittävät komponentit sekä suurin määrittärajän alle jäänyt komponentti.

Laboratorio H:n analyysituloksissa on mukana vain kaasumaisten pitoisuuksien osuus, sillä analyysilaboratorio oli epähuomiossa yhdistänyt heidän suodatinnäytteen absorptioluostuloksiin eikä heillä näin ollen ole tietoa hiukkas- ja kaasufaasin pitoisuuksista erikseen.

Laboratorioiden ilmoittamat näytteenoton isokineettisytydet olivat:

- Laboratorio E 1,04
- Laboratorio F 1,01
- Laboratorio G 1,10
- Laboratorio H ?

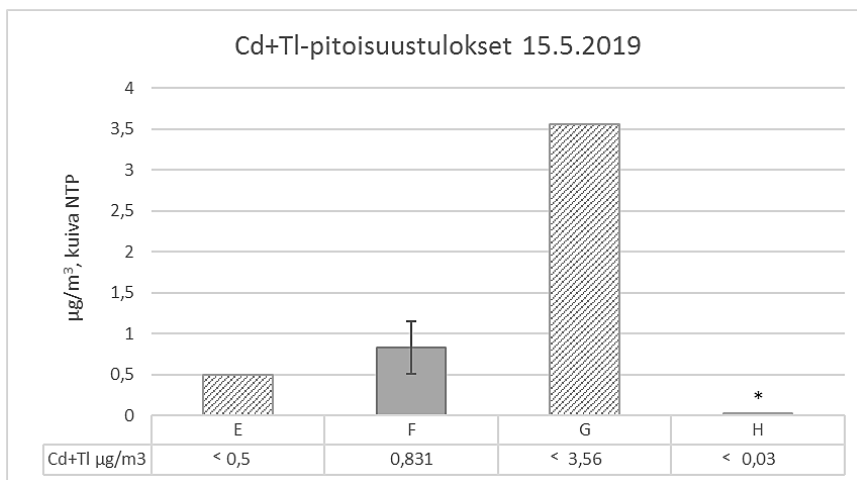
Tulokset tämän viikon mittauksista on esitetty kuvissa 47–49.



Kuva 47. Hg-pitoisuustulokset 15.5.2019. * Laboratorio H:lla mukana vain kaasufaasin tulokset.

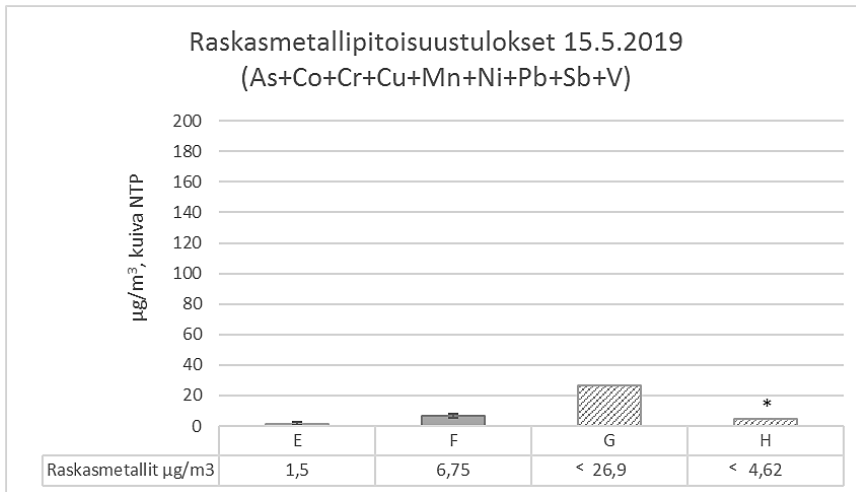
Laboratorio E:n ilmoittamat Hg-pitoisuudet olivat alle heidän määrittärajansa.

Näissä mittauksissa kaikki laboratoriot käyttivät kaliumdikromaattipohjaista liuosta elohopean absorbointiin.



Kuva 48. Cd+Tl-pitoisuustulokset 15.5.2019. * Laboratorio H:lla mukana vain kaasufaasin tulokset.

Laboratorio F:n määrittämät (Cd+Tl) -summapitoisuudet olivat yli heidän määrittärajän, muille ne olivat alle.



Kuva 49. Raskasmetallipitoisuustulokset 15.5.2019. * Laboratorio H:lla mukana vain kaasufaasin tulokset.

Raskasmetallipitoisuudet alittivat laboratorioiden G ja H määrittärajat, laboratorioilla E ja F ne olivat yli määrittärajien.

3.3.3 Kenttänollien tulokset

Laboratoriot ilmoittivat vaihtelevalla tavalla kenttänollia:

- yksi laboratorio ei tehnyt/ilmoittanut kenttänollakoetta lainkaan
- kolme laboratorioita oli ilmoittanut kenttänollat sekä verrannut niitä standardin ohjeen mukaisesti laitoksen päästöarvoihin
- kolme laboratorioita oli ilmoittanut kenttänollapitoisuudet komponentteittain, mutta niitä ei oltu summattu, eikä verrattu ELV:en
- yhdellä laboratoriolla oli ilmoitettu "metallien määrittärajapitoisuudet" ja siinä oli mukana myös sarake "redusoitu pitoisuus". Nämä arvot oli summattu yhteen ja verrattu ELV:en.

Usealla laboratoriolla oli kohonneita pitoisuuksia kenttänollissa.

3.4 Ilmoitetut mittausepävarmuudet

Raskasmetallimittausten mittausepävarmuuksia ilmoitettiin mm. seuraavasti:

- kun erikseen ilmoitetuista hiukkas- ja kaasufaasien epävarmuuksista on määritetty summapitoisuuden kokonaisepävarmuus tietyille komponenteille, on huomioitu suuremman määritetyn pitoisuuden epävarmuus
- ei ilmoitettu lainkaan
- erikseen jokaiselle mitatulle komponentille sekä summapitoisuuksille

- summapitoisuuksille
- ei ilmoitettu, jos pitoisuus oli alle määritysrajan
- sekä kaasu- että hiukkasfaasista erikseen kullekin komponentille, ja epävarmuus kunkin raskasmetallikomponentin kaasu- ja hiukkasfaasin summapitoisuudelle
- kaikki laboratoriot eivät ilmoittaneet, millä luottamustasolla ko. epävarmuudet on ilmoitettu.

Näissä mittauksissa mitatut raskasmetallipitoisuudet ovat pieniä. Kemiallisen analyysin epävarmuudella on merkittävä osa mittauksen kokonaisepävarmuutta määritettäessä.

Nykyisin voimassa olevissa märkäkemiallisissa standardeissa (esim. HCl-standardi SFS-EN 1911) on analyysin epävarmuus huomioitu ainoastaan analyysin toistettavuuden keskihajontana. Tyypillinen standardeissa esitetty kriteeri tälle parametrille on < 2,5 % mitatusta pitoisuudesta. Syynä tähän ohjeeseen on se, että standardireferenssimenetelmien laatimisen aikaan 1990-luvulla, ei vielä osattu määrittää/ottaa huomioon analyysin kokonaisepävarmuutta.

Jos epävarmuuslaskennassa huomioidaan edellä mainitun sijasta analyysin kokonaisepävarmuus, joka on yleensä luokkaa 15–25 %:a, saadaan mitatun raskasmetallipitoisuuden kokonaisepävarmuudeksi huomattavan paljon suurempi arvo.

Näissä vertailumittausten epävarmuuslaskelmissa useat laboratoriot olivat ottaneet analyysilaboratorion ilmoittaman epävarmuuden huomioon analyysin kokonaisepävarmuutena.

SFS-EN 14385 ja SFS-EN 13211-standardeissa ei ole tällä hetkellä esitetty esimerkkiä/ohjetta siitä, kuinka näiden mittausten kokonaisepävarmuus tulisi laskea.

Taulukko 27. Laboratorioiden ilmoittamat mittausepävarmuudet raskasmetallimitauksissa.

	A	B	C	D	E	F	G	H
	±%	±%	±%	±%	±%	±%	±%	±%
Raskasmetallit	40	20 ¹⁾	40	70	60 ²⁾	19 ²⁾	*	30
Cd+Tl	31	20 ¹⁾	35	50	*	38 ²⁾	*	30
Hg	26	*	42	*	*	311 ²⁾	-	30

* ei ilmoitettu epävarmuutta, koska mitattu tulos on ollut alle määritysrajan

- laboratorio ei mitannut kyseistä komponenttia

¹⁾ epävarmuus ei sisällä analyysin epävarmuutta

²⁾ Laboratorioiden ilmoittamista absoluuttisista epävarmuuksista on laskettu suhteelliset epävarmuudet jakamalla ne heidän tuloksellaan.

4. Raskasmetallianalyysien vertailu

Päästömittaustandardeja laadittaessa työryhmissä keskitytään usein päästömitaustapahtumaan ja näytteiden kemiallinen analysointi jää vähemmälle huomiolle. Mitattavien pitoisuuksien laskiessa on kemiallisen analyysin tarkkuudella ja luotettavuudella kuitenkin entistä suurempi merkitys tulevaisuudessa.

Yhtenä tavoitteena COMPI-hankkeessa oli selvittää raskasmetallianalyysejä tekevien analyysilaboratorioiden tulosten mahdollinen hajonta. Tätä varten VTT otti kaksi raskasmetalli- ja elohopeanäytettä, ensimmäiset 8.5.2019 ja toiset 9.5.2019 ja nämä näytteet jaettiin useampaan eri osaan, jotka lähetettiin eri analyysilaboratorioihin vertailtaviksi.

Standardin SFS-EN 13211 mukaan elohopean näytteenotossa voidaan käyttää joko kaliumdikromaatti- tai kaliumpermanganaattipohjaista absorptioluosta. Hankkeessa haluttiin myös selvittää, onko näillä kahdella liuoksella merkittävää eroa mitattuihin tuloksiin. 9.5.2019 näytteet otettiin molempiin edellä mainittuihin liuoksiin.

Taulukoissa 28a-29 b esitetään näiden kemiallisten analyysivertailujen tulokset.

Taulukko 28a. Kemiallisten analyysien vertailu, näyte 8.5.2019.

	Hg	As	Cd	Co	Cr	Cu
Laboratorio	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
1	-	0,1	0,1	0,5	0,6	1,9
2	-	<0,05	0,03	0,4	0,62	1,5
3 (1.pullo)	<1	<0,02	0,08	0,37	0,59	2,03
(2.pullo)	<1	<0,02	0,05	0,17	0,34	1,64
4	0,38	<0,5	0,048	0,37	0,46	1,6

Laboratoriot taulukossa 28a–28b:

- 1: Taltech, Tallinn Technical University, ei akkreditointia
- 2: Estonian Environmental Research Center, EERC, akkreditointi
- 3: Eurofins Labtium akkreditointi
- 4: Synlab Sweden, akkreditointi.

Taulukko 28b. Kemiallisten analyysien vertailu, näyte 8.5.2019.

	Mn	Ni	Pb	Sb	Tl	V
Laboratorio	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
1	0,8	0,9	4,4	0,1	-	0,2
2	0,72	0,89	3,7	<0,05	<0,1	<0,5
3 (1.pullo)	0,99	1,49	4,29	<2	0,03	0,21
(2.pullo)	0,56	0,86	1,79	<2	0,02	0,12
4	0,6	0,79	4	0,45	<0,05	0,074

Eurofins Labtiumille lähetettiin näytteet absorptiotehokkuuden määrittämistä varten eli pullot 1 ja 2 erikseen. Tämän vuoksi heillä on kaksi tulosta. Verrattaessa tuloksia muiden laboratorioden kanssa tulee siis verrata pullon 1 tuloksia muihin.

Eestiläiset laboratoriot, Taltech ja EERC, eivät analysoineet elohopeaa.

Taulukko 29a. Kemiallisten analyysien vertailu, näyte 9.5.2019.

	Hg	As	Cd	Co	Cr	Cu
Laboratorio	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
1	-	<1	<0,1	0,58	1,5	2,7
2	<0,1 ¹⁾	<0,1	0,099	0,56	1,5	2,7
3 (1.pullo)	<1 ²⁾	<0,02	0,16	0,48	1,38	2,49
(2.pullo)	<1 ²⁾	<0,02	0,45	0,42	3,66	3,75
	<1 ¹⁾					

Laboratoriot taulukoissa 29a–29b:

- 1: Eurofins Environment Testing, akkreditointi
- 2: Eurofins Sweden, akkreditointi
- 3: Eurofins Labtium akkreditointi.

1) kaliumpermanganaattiliuos

2) kaliumdikromaattiliuos

Taulukko 29b. Kemiallisten analyysien vertailu, näyte 9.5.2019.

	Mn	Ni	Pb	Sb	Tl	V
Laboratorio	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
1	<2	<1	6	<0,5	<1	<1
2	0,59	0,81	6,4	<0,4	<0,02	<0,1
3 (1.pullo)	0,98	1,86	6,41	<2	0,34	0,14
(2.pullo)	0,52	0,74	28,2	<2	<0,02	0,02

Taulukon tuloksista nähdään, että molempaan näytteen (näyte 8.5.2019 ja näyte 9.5.2019) analyysitulokset eri analyysilaboratorioiden kesken ovat hyvin samankaltaisia ja tulosten välillä ei ole merkittäviä eroja.

Huomiot, mitkä tuloksista käyvät ilmi, ovat:

- määrittäysrajat eroavat laboratorioden välillä joidenkin komponenttien osalta merkittävästi. (vrt. esim. taulukossa 29a arseenin (As) määrittäysrajaa, joka on alimmillaan 0,02 µg/l ja maksimissaan 1 µg/l)
- erityisesti taulukosta 29b (9.5.2019 näyte) nähdään se, että monella komponentilla näytteen toisessa absorptiopullossa on suuremmat pitoisuudet kuin ensimmäisessä absorptiopullossa (vrt. lyijy (Pb) pullossa 1: 6,41 µg/l ja pullossa 2: 28,2 µg/l).

Standardin SFS-EN 14385 mukaan absorptiotehokkuus tulisi olla sellainen, että viimeisessä absorptiopullossa on korkeintaan 10 % näytteen kokonaismäärästä. Tällä pyritään varmistamaan se, että näytteenotto on ollut tehokasta eikä komponentteja ole mennyt ”linjan läpi”. On kuitenkin huomioitava se, että standardin validointitesteissä on aikoinaan havaittu samanlainen ilmiö eli absorptiotehokkuus ei ole ollut vaaditun mukainen.

Kyseisessä kohteessa savukaasun kosteuspitoisuus oli suhteellisen korkea, 21–23 %, minkä johdosta ensimmäiseen absorptiopulloon kertyi runsaasti kondenssia, mikä luonnollisesti kasvattaa analyysin määritysrajoja. Näin ollen on loogista, että usean komponentin kohdalla linjan toisessa absorptiopullossa esiintyi ensimmäistä pulloa suurempia pitoisuuksia.

Englanti on tehnyt tähän standardin kohtaan oman lisäyksen omassa dokumentissaan, Method Implementation Document, MID 14385, jossa esitetään, milloin absorptiotehokkuuskriteereitä ei vaadita:

- jos yksittäisen komponentin pitoisuus on < 1 % metallien summapitoisuudesta tai
- jos metallien summapitoisuus on alle 30 % päästöraja-arvosta.

Mitatussa kohteessa raskasmetallien summapitoisuudet olivat alle 30 %:a laitokselle määrätystä raja-arvoista, joten jos MID 14385-ohjetta sovellettaisiin myös Suomessa, ei absorptiotehokkuuksien tarvitse täyttää standardin kriteereitä.

5. PCDD/F-vertailumittaukset

5.1 Osallistujat

Raskasmetallien vertailumittauksiin ensimmäisellä mittausviikolla (7.–10.5.2019) osallistuivat: Insinööritoimisto AX-Suunnittelu, Envimetria Oy, Pöyry Finland Oy.

Toisella mittausviikolla (14.–17.5.2019) osallistujat olivat: Eurofins Nab Labs Oy, Ramboll Finland Oy ja VTT.

Akkreditointi EN ISO/IEC 17025-mukaisesti PCDD/F-mittauksiin on seuraavilla laboratorioilla:

- Pöyry Finland Oy
- Eurofins Nab Labs Oy
- Ramboll Finland Oy.

5.2 Mittauksissa käytetyt näytteenottomenetelmät

5.2.1 Näytteenottomenetelmät

PCDD/F-määrittämisessä kaikki osallistuvat laboratoriot sovelsivat standardia SFS-EN 1948-1 (2006) Stationary source emissions. Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs. Part 1: Sampling of PCDDs/PCDFs.

Kyseinen standardi on validoitu 0,1 ng/m³(n) PCDD/F-päästötasojen mittaamiseen.

Standardin osa 2 käsittelee näytteiden uuttoa ja puhdistamista ja osa 3 yhdisteiden tunnistamista ja kvantitointia. Osa 4 antaa ohjeet dioksiiniyppisten PCB-yhdisteiden näytteenottoon ja analyysiin.

5.2.2 Näytteenottotapa

SFS-EN 1948-1 antaa vaihtoehdoksi useita eri näytteenottotapoja, jotka on jaoteltu kolmeen pääryhmään:

- suodatin/kondenssimenetelmä
- laimennusmenetelmä
- jäähdytetty näytteenotto-sondi-menetelmä.

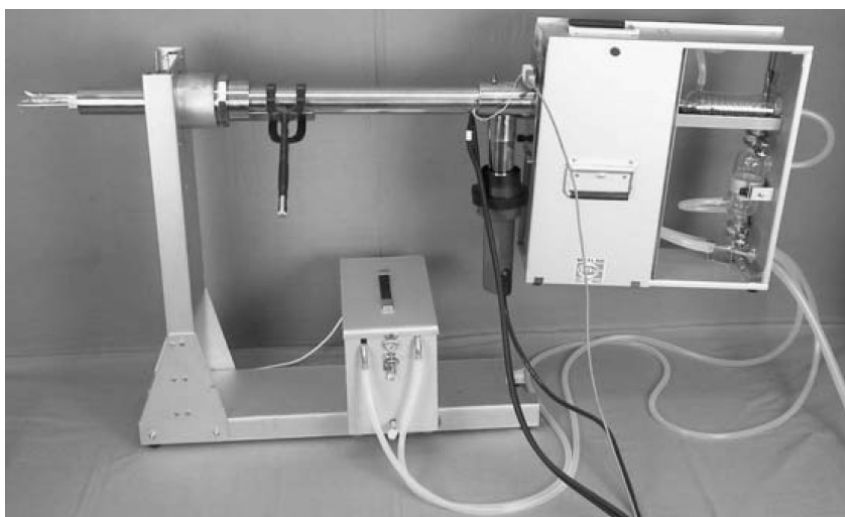
Näissä mittauksissa kaikki osallistujat käyttivät suodatin/kondenssimenetelmää. Tässä näytteenottotavassa suodatin on joko kanavan sisällä (in-stack) tai ulkona (out-stack). Mikäli käytetään out-stack-suodatinta, tulee sen lämpötila pitää alle 125 °C:n, jotta vältetään mahdolliset kemialliset reaktiot, mutta samalla on kuitenkin huolehdittava siitä, että näytteenotto tehdään yli kastepisteen (happokaste) lämpötilassa, jotta vältetään kondenssin muodostuminen.

Suodattimen jälkeen mittauslinjastossa on jäädytin, jonka avulla näytekaasun lämpötila lasketaan 20 °C:een. Tämän jälkeen näytekaasu menee XAD-hartsin lävitse.

Tyypillisesti PCDD/F-mittaukset annetaan hiukkas- ja kaasufaasien summana, eli erittelyä näiden kahden faasin välillä ei edellytetä. Myöskään näissä vertailumittauksissa ei erittelyä eri faasien välillä tehty.

PCDD/F-mittauksessa on tärkeää huolehtia riittävästä näytemäärän keräämisestä, standardin mukaan suositus on 4 m³. Tällöin varmistetaan se, että mitattavasta kohteesta saadaan kerättyä riittävästi näytettä, jolloin saadaan määritysrajat (ng/m³) riittävän suuriksi.

Kuvassa 50 on esitetty esimerkki Metlab Miljö Ab:n toimittamasta PCDD/F-näytteenottolinjastosta, joka on ns. suodatin/kondenssimenetelmä.



Kuva 50. Esimerkki PCDD/F-keräyslaitteistosta.

Näytteenoton jälkeen lasiset linjat, jäädytin sekä suodattimen kotelo tulee huuhdella ensin asetonilla ja sen jälkeen tolueenilla ja myös tämä huuhte analysoidaan.

5.2.3 Kenttä- ja kemikaalinollat

Standardin SFS-EN 1948-1 mukaan kenttänolla on tehtävä vähintäänkin aina ennen mittauskampanjaa (measurement campaign). Standardissa mainitaan myös, että jos PCDD/F-mittauksia tehdään useampia saman mittauskampanjan aikana samasta prosessista, riittää, että tehdään yksi kenttänollanäyte. PCDD/F-kenttänollaan pätevät samat säännöt kuin muissakin ns. keräävissä menetelmissä, kenttänollan on oltava alle 10 % päästöarvosta.

Standardissa huomautetaan, että kohteissa, joissa mitattavat pitoisuudet ovat alhaisia, kenttänolla voi olla samaa suuruusluokkaa kuin näyte.

5.2.4 Kemialliset analyysit

Näytteitä analysoitiin seuraavissa laboratorioissa:

- Eurofins Environment Testing Finland Oy (laboratoriot B, C, D ja E)
- Eurofins GfA Lab Service, Saksa (laboratoriot A ja F).

Molemmat analyysilaboratoriot ovat akkreditoituja, Eurofins Environment Testing Finland Oy T039 ja Eurofins GfA Lab Service saksalaisen akkreditointielimen toimesta tunnuksella D-PL-14629-01-00.

Taulukosta 30 nähdään, että Eurofins Environment Testing Finland Oy:n määrittämissä raja-arvoissa on alemmat kuin saksalaisella Eurofinsin analyysilaboratoriolla.

Taulukko 30. Analyysilaboratorioiden ilmoittamat määrittämissä raja-arvoissa PCDD/F-analyysille.

	Eurofins GfA Lab Service, Saksa	Eurofins Environment Testing, T039, Suomi	Eurofins GfA Lab Service, Saksa	Eurofins Environment Testing, T039, Suomi
	ng/m ³	ng/m ³ (4 m ³ näyte)	pg/näyte (4 m ³ näyte)	pg/näyte
PCDD/F-yhdiste	LOQ	LOQ	LOQ	LOQ
2,3,7,8-TetraCDD	0,0007	0,00025	2,8	1
1,2,3,7,8-PentaCDD	0,001	0,00025	4	1
1,2,3,4,7,8-HeksaCDD	0,0019	0,0005	7,6	2
1,2,3,6,7,8-HeksaCDD	0,0019	0,0005	7,6	2
1,2,3,7,8,9-HeksaCDD	0,0019	0,0005	7,6	2
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	0,0016	0,0005	6,4	2
OktaCDD	0,012	0,0025	48	10
2,3,7,8-TetraCDF	0,0013	0,0025	5,2	10
1,2,3,7,8-PentaCDF	0,0017	0,00025	6,8	1
2,3,4,7,8-PentaCDF	0,0017	0,00025	6,8	1
1,2,3,4,7,8-HeksaCDF	0,0016	0,0005	6,4	2
1,2,3,6,7,8-HeksaCDF	0,0016	0,0005	6,4	2
1,2,3,7,8,9-HeksaCDF	0,0016	0,0005	6,4	2
2,3,4,6,7,8-HeksaCDF	0,0016	0,0005	6,4	2
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	0,0015	0,0025	6	10
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	0,0015	0,0005	6	2
OktaCDF	0,0032	0,005	12,8	20
WHO(2005)-PCDD/F TEQ alaraja		0	0	0
WHO(2005)-PCDD/F TEQ yläraja	0,0036	0,0012175	14,4	4,87

5.3 Tulokset

5.3.1 PCDD/F-pitoisuudet 9.5.2019

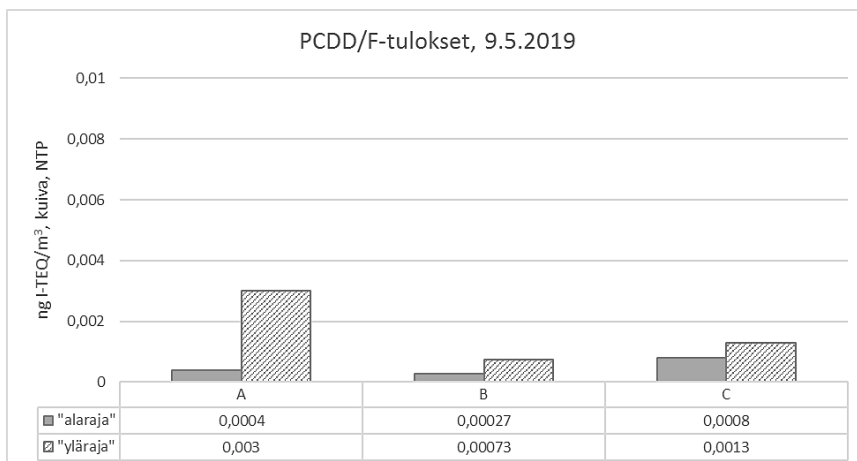
Ensimmäinen PCDD/F-mittausten vertailu tehtiin 9.5.2019 klo 8:45–14:45 (6 h). Mittauksiin osallistuivat laboratoriot A, B ja C. Tulokset on esitetty kuvassa 51.

Kaikki laboratoriot ovat käyttäneet tulosten laskennassa standardin SFS-EN 1948-1-ohjetta eli tuloksista ilmoitetaan ns. upper bound- ja lower bound-tulokset.

Lower bound-laskennassa otetaan alle määrittäysrajan olevat pitoisuudet summaan mukaan nollana ja vastaavasti upper bound-laskennassa alle määrittäysrajan olevat pitoisuudet otetaan mukaan sellaisenaan. Näin saadaan selville se pitoisuusväli, millä mitatut pitoisuudet todennäköisesti ovat.

Laboratorioiden ilmoittamat näytteenoton isokineettisyydet olivat:

- Laboratorio A 0,938
- Laboratorio B 1,05
- Laboratorio C 0,996.



Kuva 51. PCDD/F-tulokset 9.5.2019.

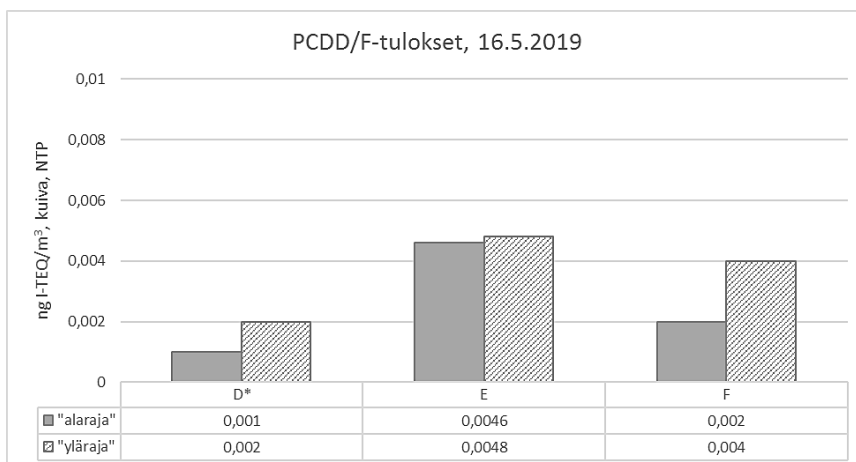
5.3.2 PCDD/F-pitoisuudet 16.5.2019

Toisen vertailumittausviikon PCDD/F-mittaukset tehtiin 16.5.2019 klo 8:45–14:45 välisenä aikana (6 h). Mittauksiin osallistuivat laboratoriot D, E ja F. Tulokset on esitetty kuvassa 52.

Laboratorioiden ilmoittamat näytteenoton isokineettisyydet olivat:

- Laboratorio D 1,03
- Laboratorio E 0,95
- Laboratorio F 1,03.

Kaikki laboratoriot ovat käyttäneet tulosten laskennassa standardin SFS-EN 1948-1-ohjetta eli tuloksista ilmoitetaan ns. upper bound- ja lower bound-tulokset.



Kuva 52. PCDD/F-tulokset 16.5.2019. *Huom! Laboratorio D:n tuloksista puuttuu kondenssivesi- ja linjojen huuhtelunäytteet, sillä ko. näytepullot olivat menneet kuljetuksessa rikki.

5.3.3 Kenttänollat

Kaikki laboratoriot olivat ottaneet kenttänollanäytteen ja ilmoittaneet sen tuloksen raportissaan. Osa oli verrannut tätä standardin vaatimukseen eli ilmoittanut, onko ko. arvo < 10 %*ELV, osa oli jättänyt tämän vertailun tekemättä.

5.4 Ilmoitetut mittausepävarmuudet

PCDD/F-mittausten mittausepävarmuuksia ilmoitettiin mm. seuraavasti:

- ei ilmoitettu lainkaan
- ei ilmoitettu, mikäli mitattu pitoisuus oli alle LOQ
- erikseen jokaiselle mitatulle komponentille sekä summapitoisuuksille
- epävarmuus laskettu summapitoisuuksille.

Standardissa SFS-EN 1948-1 ei ole esitetty ohjetta/vaativuusta siitä, miten PCDD/F-mittausten kokonaisepävarmuudet tulisi laskea eikä myöskään siitä, mikä sen maksimiarvo päästöaraja-arvosta laskettuna saisi olla.

Taulukko 31. Laboratorioiden ilmoittamat mittausepävarmuudet (k=2) PCDD/F-mittauksissa

	A	B	C	D	E	F
	±%	±%	±%	±%	±%	±%
PCDD/F	31	20 ¹⁾	21	50 ²⁾	25 ²⁾	50

1) epävarmuus ei sisällä analyysin epävarmuutta

2) Laboratorioiden ilmoittamista absoluuttisista epävarmuuksista on laskettu suhteelliset epävarmuudet jakamalla ne upper bound-tuloksen arvolla.

6. Standardin SFS-EN 14181 soveltaminen

Päästömittauslaboratorioiden, jotka tekevät vertailumittauksia LCP- ja jätteenpolttodirektiivin alaisille kiinteästi asennetuille mittalaitteille (AMS), tulee käsitellä tulokset standardin SFS-EN 14181 mukaisesti. Kyseisessä standardissa on esitetty, kuinka QAL2- ja AST-tarkastelut tehdään. QAL2-laadunvarmistusosassa määritetään kiinteälle mittalaitteelle kalibroitifunktio ja sen voimassaoloalue sekä tarkastetaan, että mittalaitteen mittausepävarmuus asettaa sille asetetut kriteerit. AST (annual surveillance test) tarkoittaa vuosittain tehtävää vertailumittausta, jossa tarkistetaan kalibrointisuoran paikkansapitävyys. Standardissa määritellään myös raportoinnin kattavuus QAL2- ja AST-raportoinneille.

VTT lähetti vertailumittauksiin osallistuneille laboratorioille laskentoihin tarvittavat lähtötiedot rikkidioksiidi- ja hiukkaspitoisuusmittaukselle (liite B). Lähtötietojen perusteella tähän vertailuun osallistuvat laboratoriot tekivät standardin SFS-EN 14181 mukaiset QAL2- ja AST-laskennat.

QAL2-datajoukko saatiin Environment Agencyltä (EA) Englannista. EA järjestää säännöllisin väliajoin QAL2- sekä AST-laskentojen vertailut paikallisille laboratorioille. Näin tällä laskentojen vertailulla on myös kansainvälistä ulottuvuutta, sillä voimme verrata QAL2/AST-laskentojen tuloksia englantilaisten laboratorioiden tuloksiin.

QAL2- ja AST-laskentoihin osallistuivat: AX-Suunnittelu, Envimetria Oy, Eurofins Nab Labs Oy, Pöyry Finland Oy, Ramboll Finland ja XAMK.

Viidellä vertailuun osallistuneella laboratoriolla on akkreditointi QAL2- ja AST-laskentoihin (AX-Suunnittelu, Pöyry, Envimetria, Eurofins Nab Labs ja Ramboll).

6.1 Hiukkaset

6.1.1 QAL2-tarkastelu

Taulukossa 32 on esitetty laboratorioiden QAL2-laskelmien tulokset hiukkasmittaukselle.

Taulukko 32. QAL2-tulokset, hiukkasmittaus ($y = a + bx$).

	Laskutapa	Outlier-testit tehty (ok)	Kalibrointifunktio a	Kalibrointifunktio b	Kalibroitifunktion voimassaoloalue	Vaihtelevuus-testi
Oikea tulos	a	✓	0,156	0,588	0–2 mg/m ³ (n), 11 % O ₂	ok
Laboratorio						
A	b	✓ (ei ok)	-	0,927	0–2 mg/m ³ (n), 11 % O ₂	ok
B	b	✓ (ei ok)	-	0,927	0–2 mg/m ³ (n), 11 % O ₂	ok

	Lasku- tapa	Outlier- testit tehty (ok)	Kalibroin- tifunktio a	Kalibroin- tifunktio b	Kalibrintifunktion voimassaoloalue	Vaihte- levuus- testi
C	a	✓ (ei ok)	0,198	0,672	0–2 mg/m ³ (n), 11 % O ₂	ok
D	a		0,1976	0,6720	0–2 mg/m ³ (n), 11 % O ₂	ok
E*	a	-	0,08	0,978	0–1,64 mg/m ³ (n)	ok
F	a	-	0,13	1,012	0–0,7 mg/m ³ (n)	ok

* Raportissa suositellaan kuitenkin käytettäväksi funktiota $y = 1,0x$ johtuen alhaisista hiukkaspitoisuuksista

Kolme laboratoriota (A, B ja C) oli käyttänyt tulosten tarkastelussa outlier-testiä. Huomiot näistä testeistä:

- Laboratoriot A ja B olivat noudattaneet outlier-testeissä tällöin voimassa ollutta CEN/TR 15983-ohjetta, jonka mukaan outlier-testejä tehdään niin kauan, kunnes testin perusteella ei enää hylätä yhtään mittaparia. Tämä käytäntö on kuitenkin virheellinen, outlier-testi tehdään vain yhden kerran. CEN/TR 15983-dokumentti on poistettu käytöstä Suomessa 3.9.2019, mutta tulosten laskennan aikaan se on ollut vielä voimassa
- Laboratorio C:llä outlier-testi oli liitteessä, mutta sitä ei oltu kuitenkaan otettu huomioon laskennassa ja raportissa oli virheellinen lopputulema outlier-testin lopputuloksesta.

Laboratorio D ei ollut tehnyt outlier-testejä, minkä vuoksi heidän kalibrintifunktiionsa on virheellinen.

Laboratorio E oli ilmoittanut, että pienistä hiukkaspitoisuuksista johtuen laitoksen suositellaan käyttävän hiukkasille suoraa $y = 1,0x$. He olivat käyttäneet vain 15 mittaparia QAL2-kalibrintifunktion laskemisessa, vaikka niitä oli 20 kpl. Standardin SFS-EN 14181 mukaan kaikki validit mittaparit tulee ottaa mukaan laskentaan.

Laboratoriolla F oli laskennoissa virheitä. He olivat käyttäneet vain 15 mittaparia (vrt. laboratorio E), vaikka kaikki validit mittaparit tulee ottaa mukaan laskentaan. Heidän laskentapohjansa pohjautui standardin SFS-EN 14181 edelliseen versioon vuodelta 2004, siinä kalibrintifunktion laskentatapoja on vain kaksi, a ja b. Ko. standardi on kuitenkin päivitetty vuonna 2014 ja päivitettyssä versiossa on esitetty kolme laskentatapaa (a, b ja c) kalibrintifunktiolle. Näistä päivityksistä on kerrottu Suomessa muun muassa julkaisussa Ohjeistuksia päästömittausten laadunvarmistukseen Suomessa, VTT Technology 289.

6.1.2 AST-tarkastelu

Taulukossa 33 on esitetty laboratorioden AST-laskelmien tulokset hiukkasmittauksen AST-tarkastelulle.

Taulukko 33. AST-tulokset, hiukkasmittaus ($y = a + bx$).

	Vaihtelevuudesta	Kalibroinnin hyväksyntä	Uusi tai käyttöön jäävä kalibroitifunktion voimassaoloalue, NTP, kuiva, 11 % O ₂
Oikea tulos	ok	ok	laajennus, 0–2,3 mg/m ³ (n), 11 % O ₂
Labo- ratorio			
A	ok	ok	laajennus, 0–3 mg/m ³ (n), 11 % O ₂ , vertailuarvot laskettu oikein
B	ok	ok	laajennus, 0–3 mg/m ³ (n), 11 % O ₂ , vertailuarvot laskettu oikein
C	ok	ok	ei laajennusta, vertailuarvoissa pyöristyksestä aiheutuva virhe
D	ok	ok	ei laajennusta, vertailuarvot laskettu oikein
E	ok	ok	laajennus, 0–3,2 mg/m ³ (n), 11 % O ₂ , vertailuarvot laskettu oikein
F	ok	ok	funktio voimassa

AST-tuloksia tarkasteltaessa on pyritty ottamaan huomioon se, jos laboratorio on määrittänyt QAL2-kalibroitifunktion väärin (vrt. taulukko 32) ja tehnyt sen pohjalta AST-vertailuarvojen laskennat.

Laboratoriot A ja B laskivat hiukkasten QAL2-suorat samalla tavalla ja heidän AST-vertailuarvot ovat myös samat ja oikein lasketut.

Laboratorioilla C ja D oli samanlaiset QAL2-kalibroitifunktiot hiukkasille, joten tästä johtuen hiukkasten AST-laskennoista pitäisi tulla heille samanlaiset vertailuarvot. Laboratoriolla C on laskennoissa pyöristyksestä johtuva virhe, minkä vuoksi heidän vertailuarvonsa on väärä, laboratoriolla D se on laskettu oikein.

Laboratorio E:n AST-laskut on tehty oikein.

Laboratoriolla F on AST-laskuissaan virheitä.

6.2 SO₂

6.2.1 QAL2-tarkastelu

Taulukossa 34 on esitetty laboratorioiden QAL2-laskelmien tulokset SO₂-mittaukselle.

Taulukko 34. QAL2-tulokset, SO₂-mittaus ($y = a + bx$).

	Lasketatapa	Outliertestit tehty (ok)	Kalibrointifunktio a	Kalibrointifunktio b	Kalibrointifunktion voimassaoloalue	Vaihtelevuustesti
Oikea tulos	a	✓	-2,744	0,935	0–58,97 mg/m ³ (n), 11 % O ₂	ei ok
Laboratorio						
A	a	✓	-2,74	0,94	0–59,3 mg/m ³ (n), 11 % O ₂	ei ok
B	a	✓	-2,744	0,935	0–59 mg/m ³ (n), 11 % O ₂	ei ok
C	a	✓	-2,744	0,935	0–59 mg/m ³ (n), 11 % O ₂	ei ok
D	a	✓	-2,744	0,93511	0–59 mg/m ³ (n), 11 % O ₂	ei ok
E	a	-	-1,49	0,914	0–60 mg/m ³ (n), 11 % O ₂	ok
F	a	-	-1,543	0,8682	0–31 mg/m ³ (n)	ok

Neljä laboratorioita (A, B, C ja D) ovat laskeneet kaikki QAL2-laskut oikein. SO₂-mittapareissa ei ollut mukana outlier-arvoja.

Laboratoriot E ja F ovat käyttäneet vain 15 mittaparia QAL2-kalibrointifunktion laskemisessa, vaikka niitä oli 22 kpl. Standardin SFS-EN 14181 mukaan kaikki validit mittaparit tulee ottaa mukaan laskentaan. Tästä johtuen näiden laboratorioiden kalibrointifunktiot on laskettu väärin ja heidän vaihtelevuustestitarkastelunsa antaa väärän lopputuloksen.

6.2.2 AST-tarkastelu

Taulukossa 35 on esitetty laboratorioiden AST-laskelmien tulokset SO₂-mittauksen AST-tarkastelulle

Taulukko 35. AST-tulokset, SO₂-mittaus ($y = a + bx$).

	Vaihtelevuustesti	Kalibroinnin hyväksyntä	Uusi tai käyttöön jäävä kalibrointifunktion voimassaoloalue, NTP, kuiva, 11 % O ₂
oikea tulos	ok	ok	ei laajennusta
Laboratorio			
A	ok	ok	ei laajennusta, laskut ok
B	ok	ok	ei laajennusta, laskut ok
C	ok	ok	ei kommentoitu, voiko aluetta laajentaa vai ei, laskut ok
D*	-	-	-
E	ok	ok	ei laajennusta, laskut ok
F	ok	ok	ilmoitettu: funktio voimassa

* tarkastelua ei tehty, koska SO₂-analysointilaitteisto ei läpäissyt edeltävää QAL2-testiä.

Laboratoriot A, B, C ja E ovat laskeneet AST-laskut oikein.

Laboratorio C ei ole kommentoinut, voiko AST-tarkastelun perusteella kalibrointialuetta laajentaa vai ei. Tulkintana heillä on, että silloin, kun asiaa ei mainita, tarkoittaa se sitä, että aluetta ei voi laajentaa.

Laboratorio D ei ollut laskenut SO₂:lle AST-tarkasteluja, koska QAL2-testi ei ollut mennyt läpi. On hyväksyttävää tulkita asia näin.

Laboratorio F:llä oli virheitä SO₂-AST-laskennoissa.

6.3 Havainnot QAL2- ja AST-laskelmista

QAL2- ja AST-tarkastelulaskentoihin osallistui kuusi (6) laboratorioita, joista viidellä on akkreditointi SFS-EN ISO/IEC17025:n mukaisesti näihin laskentoihin.

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

Positiivisena havaintona voidaan todeta seuraavaa:

- usea laboratorio oli ottanut kantaa lähtötietoihin ja huomionnut muun muassa sen, että lähtötietoina ilmoitetut QAL/SO₂-mittaparit oli mitattu kahden päivän aikana, vaikka standardin SFS-EN 14181 -vaatimus on tehdä mittaukset kolmen päivän aikana
- samoin oli kirjattu huomioita siitä, että sekä lämpötilan että kosteusmittausten SRM- ja AMS-arvot poikkesivat toisistaan runsaasti
- moni laboratorio oli tehnyt ns. outlier-testin löytääkseen joukosta mahdolliset epäkelvot mittaparit. Esimerkiksi vuoden 2015 QAL2/AST-laskennoissa ei vielä yksikään laboratorio tehnyt näitä testejä.

Tulosten laskemisen aikana oli vielä voimassa CEN/TR 15983-ohjeistus, jota muutamit laboratoriot sovelsivat outlier-testeissä, mutta jonka outlier-testiesimerkki on

teknisesti ottaen virheellinen. Tästä johtuen tätä ohjetta soveltaneilla laboratorioilla oli tullut tulokseksi virheelliset kalibroitifunktiot. Tällä hetkellä kyseinen tekninen raportti (Technical Report) on kumottu.

Merkittävimmät virheet tapahtuivat hiukkasten ja SO₂:n QAL2-laskennoissa. Testidatat sisälsivät enemmän mittapareja kuin mikä on standardin minimivaatimus (min. 15 mittaparia) ja standardin mukaan kaikkia valideja mittapareja tulee käyttää kalibroitifunktiota laskettaessa. Kaksi laboratorioita käytti kuitenkin vain 15 mittaparia, minkä vuoksi heidän kalibroitifunktionsa ovat virheellisiä.

Yksi laboratorio ei ollut päivittänyt laskentapohjiaan vastaamaan SFS-EN 14181 standardin uusinta versiota (2015), jossa esitetään kolme laskentatapaa kalibrointifunktiolle entisen kahden sijasta.

Kun näitä tuloksia verrataan vuoden 2014 QAL2/AST-laskentoihin, voidaan todeta, että SFS-EN14181 -standardin soveltamisessa on tapahtunut selkeää parannus. Nyt usea laboratorio on ottanut käyttöönsä outlier-testit, joilla saadaan selville mahdolliset tulosjoukosta poikkeavat mittaparit. Näiden testien käytännön toteuttamisessa oli vielä joitain pieniä epäselvyyksiä, jotka on nyt selvitetty laboratorioiden kanssa. Suurin haaste näissä laskennoissa oli kahdella laboratoriolla se, että tulosten laskennassa käytettiin vain 15 mittaparia eikä kaikkia valideja mittapareja.

7. Havaintoja tuloksista

Mittauskohteena olleen jätevoimalan pitoisuustasot olivat erittäin alhaiset, minkä vuoksi esimerkiksi z-arvotarkastelua ei usealle komponentille voitu tehdä. Kohteen pienet pitoisuustasot olivat tiedossa jo ennen mittauksia, mutta kohde valittiin, koska tulevaisuudessa yhä useampi päästömittaus tulee olemaan sellaisissa laitoksissa, joissa pitoisuustasot ovat matalia. Tämän mittauskampanjan aikana saatiin selville niitä haasteita, mitä mittajaajat kohtaavat mitatessaan alhaisia pitoisuuksia.

7.1 Kaasumaisten komponenttien mittaukset

Kaasumaisten komponenttien mittauksissa mitatut pitoisuudet olivat alhaisia. Suurimmat vaihtelut mitatuissa pitoisuuksissa oli seuraavilla kaasumaisilla komponenteilla:

- SO₂
- CO
- TVOC.

LCP-BAT-päätelmissä on esitetty SO₂:lle päästötasoja, jotka ovat 10 mg/m³(n) luokkaa. Näissä mittauksissa havaittiin vaihteluita mitatuissa näytenäytteissä välillä 2–10 mg/m³(n) sekä 4–16 mg/m³(n), joten tämän päästötason mittaaminen näyttää haastavalta.

Usealla laboratorion oli käytössä mitattuihin SO₂- ja CO-tasoihin nähden korkeat kalibroitukaasupitoisuudet ja mittausalueet, mikä luonnollisesti vaikuttaa myös tulokseksi saataviin pitoisuuksiin.

Yhdellä laboratorion (kaasumittauksissa laboratorio E) oli laskettu kaasumaisten komponenttien pitoisuudet väärin ensimmäisen näytteen kohdalla, sillä heidän keskiarvojen laskennoissa oli mukana myös ns. nollarivejä. Laboratorio huomasi tämän palautekeskustelun aikana, joten tässä yhteenvetoraportissa olevia tuloksia ei ole heidän osaltaan muutettu.

TVOC-mittausten suuret pitoisuuserot johtuvat todennäköisesti seuraavista syistä:

- joillakin laboratorion oli käytössä ns. vanhat näytelinjat, joihin on hyvin suurella todennäköisyydellä jäänyt heidän edellisestä mittauksesta orgaanisia epäpuhtauksia, jotka vähitellen irtosivat linjan pinnalta tähän näytteeseen kasvattaen siis mitattuja pitoisuuksia
- yhden laboratorion muunnoskertoimet eivät vastanneet standardin ohjeita
- laboratorio F:n käyttämän kalibroitukaasun tausta oli tyyppi. Standardin SFS-EN 12619 mukaan taustan tulee olla synteettinen ilma tai tyyppi/ilmaseos, sillä hapen synergia on merkittävä häiriötä aiheuttava tekijä TVOC-mittauksissa
- FID-mittalaitteen vastekertoimet on tarkastettava jokaiselle mittalaitteelle, sillä on havaittu, että kertoimet vaihtelevat laitteittain.

NO_x-, O₂- ja CO₂-pitoisuudet olivat samalla tasolla (lukuun ottamatta laboratorio E:n tuloksia).

7.2 HCl, HF

Kaikki HCl-vertailuun osallistuneet laboratoriot sovelsivat mittauksissa SFS-EN1911-standardia. Standardi on validoitu alueelle 1–5000 mg/m³(n) alueelle ja sillä määritetään savukaasun sisältämät kaasumaiset klooriyhdisteet, jotka laskennallisesti muutetaan HCl:ksi. Absorptioliuoksena käytetään tislattua vettä. Menetelmässä annetaan kolme eri tapaa tehdä kloori-ionien analyysi ja näissä mittauksissa kaikki päästömittaustulokset ovat teettäneet analyysit ioninvaihtokromatografisella menetelmällä (menetelmä C).

HF-mittauksissa menetelmänä oli joko SFS 5789-standardi vuodelta 1994 (laboratoriot F ja G) tai ISO 15713/2006 (laboratoriot A ja C). SFS 5789 on edelleen voimassa oleva standardi, sillä eurooppalainen standardisointijärjestö CEN on työstämässä HF-standardia, tällä hetkellä sen valmistuminen odottaa validointitestejä.

Vertailuna näistä kahdesta edellä mainituista HF-standardista muun muassa seuraavaa:

- SFS 5789 -standardissa absorptioliuoksena käytetään tislattua vettä, sen sijaan ISO 15713 -menetelmässä absorptioliuoksena on 0,1 mol NaOH-liuos
- SFS 5789:n ohjeellinen määräysraja on 0,3 mg/m³(n), ISO15713:n vastavasti 0,1 mg/m³(n)
- ISO 15713 -standardin avulla määritetään vain kaasumaiset fluoridiyhdisteet, kun taas SFS 5789 -standardissa on annettu ohjeet myös hiukkasmaisten fluoriyhdisteiden määrittämiseen. (Näissä mittauksissa ei kuitenkaan kumpikaan tätä menetelmää soveltanut päästömittaustulokset määrittänyt suodattimelta hiukkasiin sitoutuneita fluoriyhdisteitä, ainoastaan kaasumaiset)
- ISO15713 -standardissa korostetaan sitä, että linjamateriaalina sekä kuplituspulloina tulee käyttää esim. kvartsilasia, polypropeenä tai polyeteeniä, PTFE-linjamateriaalia ei saa käyttää.
- SFS 5789 ei esitä varsinaista vaatimusta kuplituskeräimien materiaaleista, suosittelee kyllä myös kvartsilasia. Yleensä kuplituskeräinten materiaalina käytetään borosilikaattilasia, mutta sitä ei suositella HF-mittauksissa, sillä borosilikaatti on sellainen materiaali, joka ei kestä pitkäaikaista kontaktia HF:n kanssa.

Mitatut pitoisuudet olivat sekä HCl:n että HF:n osalta kaikilla neljällä mittauksiin osallistuneilla laboratorioilla matalia eikä esimerkiksi z-arvotarkastelua voi tehdä näistä tuloksista, huomioiden myös sen, että mittauksissa oli samanaikaisesti mitaamassa vain kaksi laboratorioita.

Huomioitavaa on se, että laboratorioilla A ja C on esitetty yli määräysrajan olevat HCl-tulokset, jotka ovat samaa suuruusluokkaa kuin laboratorioden F ja G alle heidän määräysrajansa olevat tulokset.

HF-tulokset olivat kaikilla laboratorioilla alle määräysrajojen.

7.3 Hiukkasmittaukset

Mitatut hiukkaspitoisuudet olivat lähes tulkoon kaikilla mittaajilla alle mittaajien määrittävyys- tai havaintorajan ja samaa suuruusluokkaa, tyypillisesti $< 1 \text{ mg/m}^3(\text{n})$. Tässä yhteydessä huomioitavaa on laboratorioden väliset käytännöt siinä, miten havaintoraja (limit of detection, LOD) - ja määrittävyysraja (limit of quantification, LOQ) käsitellään ja miten ne on laskettu. Standardissa SFS-EN 13284-1 ei esitetä ohjeita kummankaan laskemiseen.

Joissakin raporteissa kenttänollan arvoa oli verrattu sekä kriteeriin $< 10 \%$ ELV:stä että $< 0,5 \text{ mg/m}^3(\text{n})$. Standardin SFS-EN 13284-1 mukaan kenttänollan pitoisuusarvo saa olla korkeintaan 10% päästöarvoa tai $0,5 \text{ mg/m}^3(\text{n})$. Vertailu tehdään näistä suurempaan arvoon, ei molempiin. Esimerkiksi jos päästöarvo on $4 \text{ mg/m}^3(\text{n})$, kenttänollan maksimiarvo saa olla $0,5 \text{ mg/m}^3(\text{n})$, sen ei tarvitse olla $0,4 \text{ mg/m}^3(\text{n})$, mikä olisi 10% ELV:stä.

7.4 Apusuureet (kosteus, virtausnopeus, lämpötila)

Kosteuspitoisuutta käytetään päästömittauksissa useaan eri tarkoitukseen, kuten esimerkiksi savukaasun tilan määrittämiseen ja tulosten muuntamiseen kosteista pitoisuuksista kuiviin pitoisuuksiin.

Näissä vertailumittauksissa mitattujen kosteuspitoisuustuloksien erot eivät olleet merkittäviä.

Virtausnopeusvertailut tehtiin yksi laboratorio kerrallaan, sillä käytännön syistä johtuen virtauksia ei ole mahdollista määrittää läpi kanavan samanaikaisesti. Ottaen huomioon mittauksen eri aikaisuuden ja prosessin vaihtelut mitatut tulokset eivät eronneet toisistaan merkittävästi. Päästömittauslaboratorioiden ilmoittamissa virtausnopeuden mittauserpävarmuustuloksissa oli sen sijaan suuria vaihteluita.

Savukaasun lämpötilamittaukset olivat mittaajilla yhteneviä.

7.5 Raskasmetallimittaukset

Raskasmetallien vertailumittaukset järjestettiin Suomessa ensimmäisen kerran vuonna 2014. Tällöin mittaajien mittauskalusto kuten myös standardien tulkinta vaihteli mittaajasta toiseen runsaasti. Jotkut seurasivat esikuvastandardeja tiukasti, kun taas toiset ottivat tulkinnoissa suurempia vapauksia. Myös käytetyissä analyysilaboratorioissa oli eroja, sillä näissä mittauksissa analyysijä teetettiin myös sellaisissa analyysilaboratorioissa, jolla ei ollut pätevyyttä päästönäytteiden analysointiin. Vuoden 2014 tuloksissa oli suuria vaihteluita mittaajien kesken.

Näiden toukokuun 2019 mittauksen yhtenä tavoitteena oli selvittää, miten päästömittaajien raskasmetallimittauksen taso on muuttunut edellisten mittauksen jälkeen. Mittauksen perusteella voidaan todeta, että mittauksen tasossa on tapahtunut selvä positiivinen kehitys:

- mittauskalustot ovat kehittyneet
- analyysilaboratorion pätevyys kiinnitetään huomiota

- menetelmästandardien tuntemus on lisääntynyt selkeästi.

Kuten vuonna 2014, myös näissä mittauksissa mitatut raskasmetallipitoisuudet olivat selvästi alle päästöraja-arvojen.

Jos päästömittauslaboratorio teki raskasmetallimittauksen ns. päävirtamenetelmällä, oli heillä käytössä 3–4 mm:n halkaisijaltaan olevat pienet sondin kärjet. Standardin mukaan suositus olisi kuitenkin käyttää yli 8 mm:n kärkiä, jottei sondin pinta-alan määrittämisvarmuus nouse liian suureksi. Tämän takia yleensä joudutaan käyttämään ns. sivuvirtakeräystä, jolloin sondin kärki voidaan valita suuremmaksi.

Sekä raskasmetalli- että PCDD/F-mittausten isokineettisyys tulee raportoida, tämä laskenta puuttui useasta raportista.

Yksi laboratorio oli huuhtonut linjat mittausten jälkeen vedellä. Standardin mukaan raskasmetallinäytteenoton linjat pitää huuhtoa 25 % HNO₃:lla ja elohopeanäytteenottolinjat joko 5 % HNO₃-liuoksella (silloin, jos absorptioliuoksena on kaliumdikromaattipohjainen liuos) tai 3 %:lla H₂O₂-liuoksella tai 10 %:lla HONH₃Cl-liuoksella (jos on käytetty kaliumpermanganaattipohjaista liuosta).

SFS-EN 14385-tekstiä ollaan parhaillaan päivittämässä ja siinä tullaan esittämään, että raskasmetallilinjojen huuhtelussa voidaan käyttää 5 % HNO₃-liuosta, sillä se on todettu tarpeeksi tehokkaaksi huuhteluun ja toisaalta, se on myös työturvallisuuden kannalta turvallisempi käyttää kenttätyöskentelyssä vahvaan typpihappoon verrattuna. Pelkkää vesiliuosta huuhtelussa ei tule käyttää.

Joillakin laboratoriolla oli kohonneita pitoisuuksia kenttänoissa, ja syyt niihin eivät selvinneet. Kun päästörajat tulevat entisestään tulevaisuudessa laskemaan uusien BAT-päästötasojen myötä, on hyvin todennäköistä, että mittauksissa ei välttämättä saavuteta standardien kriteereitä siitä, että kenttänä olisi pienempi kuin 10 % päästöraja-arvo. Jatkossa mittajien tulee entistä tarkemmin huomioida myös kemikaalinolla eli käyttää sellaisia absorptioliuoksia, joiden taustapitoisuudet ovat riittävän alhaiset sekä tarvittaessa vähentää kemikaalinollan (joka sisältää siis sekä absorptioliuosten että myös suodattimen taustapitoisuudet) pitoisuudet sekä kenttänä että varsinaisen näytteen tuloksesta.

7.6 Raskasmetallianalyysien vertailu

Hankkeessa otettiin raskasmetallinäytteitä 8.5.2019 sekä 9.5.2019, ja ne jaettiin kuudelle analyysilaboratoriolle analysoitavaksi, jotta voitiin vertailla näiden analyysien tuloksia keskenään. Analyysilaboratoriot olivat Eurofins Environment Testing, Eurofins Labtium, Eurofins Sweden, Synlab Sweden, Estonian Environmental Research Centre ja Tallinn Technical University.

Tuloksista nähdään, että molempien näytteen (näyte 8.5.2019 ja näyte 9.5.2019) analyysitulokset eri analyysilaboratorioiden kesken ovat hyvin samankaltaisia ja tulosten välillä ei ole merkittäviä eroja.

Huomiot, mitkä tuloksista käyvät ilmi, ovat:

- määrittäysrajat eroavat laboratorioiden välillä joidenkin komponenttien osalta merkittävästi. (vrt. esim. taulukossa 29a arseenin (As) määrittäysrajaa, joka on alimmillaan 0,02 µg/l ja maksimissaan 1 µg/l)
- erityisesti taulukossa 29b (9.5.2019 näyte) nähdään se, että monella komponentilla näytteen toisessa absorptiopullossa on suuremmat pitoisuudet kuin ensimmäisessä absorptiopullossa (vrt. lyijy (Pb) pullossa 1: 6,41 µg/l ja pullossa 2: 28,2 µg/l). Kyseisessä kohteessa savukaasun kosteuspitoisuus oli suhteellisen korkea, 21–23 %, minkä johdosta ensimmäiseen absorptiopulloon kertyi runsaasti kondenssia, mikä luonnollisesti kasvattaa analyysin määrittäysrajoja. Näin ollen on loogista, että usean komponentin kohdalla linjan toisessa absorptiopullossa esiintyi ensimmäistä pulloa suurempia pitoisuuksia.

7.7 PCDD/F-mittaukset

Mitatut PCDD/F-pitoisuudet olivat alhaiset, ja joillakin laboratorioilla tuloksena ilmoitettiin kenttänollan pitoisuus, sillä varsinaisen näytteen tulos oli alle kenttänollan.

Jotkut laboratoriot käyttivät näytteenottoainjoissa PTFE-linjamateriaalia, mikä ei ole standardin mukaan sallittua. On muistettava myös huolehtia siitä, että linjat tulpataan joko lasitulpilla tai foliolla, parafilmiä ei saa käyttää.

Kenttänollat täyttivät näissä mittauksissa kaikilla laboratorioilla standardin kriteerin eli ne olivat < 10 % nykyisestä päästöarvosta laskettuna.

LCP-BAT -päätelmissä on esitetty PCDD/F-päästöarvoja, jotka ovat luokkaa < 0,01–0,03 ng I-TEQ/m³(n). Jos laitoksen päästöarjaksi määrätään vaikkapa 0,01 ng I-TEQ/m³(n), tarkoittaa tämä sitä, että kenttänolla ei saisi olla suurempi kuin 0,001 ng I-TEQ/m³(n). Näissä mittauksissa usealla laboratorioilla kenttänollan arvo (upper bound -arvo) oli joko tämän suuruinen tai tätä suurempi. Jatkossa voi olla haastavaa täyttää standardin SFS-EN 1911 kriteeriä kenttänollan suhteen, mikäli vertailukriteerinä käytetään upper bound -arvoa. Syynä tähän on se, että upper bound -tulosta laskettaessa lasketaan alle määrittäysrajan olevat tulokset sellaisenaan mukaan summaan ja analyysien määrittäysrajoista johtuen tästä summasta voi tulla suurempi kuin 10 % ELV.

7.8 QAL2/AST-tarkastelut

Positiivisena havaintona QAL2/AST-tarkasteluista voidaan todeta seuraavaa:

- usea laboratorio oli ottanut kantaa lähtötietoihin ja huomionnut muun muassa sen, että lähtötietoina ilmoitetut QAL/SO₂-mittaparit oli mitattu kahden päivän aikana, vaikka standardin SFS-EN 14181 -vaatimus on tehdä mittaukset kolmen päivän aikana
- samoin oli kirjattu huomioita siitä, että sekä lämpötilan että kosteusmittausten SRM- ja AMS-arvot poikkesivat toisistaan runsaasti
- moni laboratorio oli tehnyt ns. outlier-testin löytääkseen joukosta mahdolliset epäkelvot mittaparit. Esimerkiksi vuoden 2015 QAL2/AST-laskennoissa ei vielä yksikään laboratorio tehnyt näitä testejä.

Outlier-testien toteutuksessa oli kuitenkin jonkin verran epäselvyyksiä, sillä tulosten laskemisen aikana oli vielä voimassa CEN/TE 15983 -ohjeistus, jonka outlier-testiesimerkki on teknisesti ottaen virheellinen.

Merkittävimmät virheet tapahtuivat hiukkasten ja SO₂:n QAL2-laskennoissa. Testidatat sisälsivät enemmän mittapareja kuin mikä on standardin minimivaatimus (min. 15 mittaparia) ja standardin mukaan kaikkia valideja mittapareja tulee käyttää kalibrintifunktiota laskettaessa. Kaksi laboratorioita käytti kuitenkin vain 15 mittaparia, minkä vuoksi heidän kalibrintifunktionsa ovat virheellisiä.

Yksi laboratorio ei ollut päivittänyt laskentapohjiaan vastaamaan SFS-EN 14181 standardin uusinta versiota (2015), jossa esitetään kolme laskentatapaa kalibrintifunktiolle entisen kahden sijasta. Joillakin laboratoriolla oli pohjissa kopiointivirheitä. Esimerkiksi raportissa oli vanhasta pohjasta jääneet arvot, mutta liitteissä oli laskettu oikeat arvot.

Kun näitä tuloksia verrataan vuoden 2014 QAL2/AST-laskentoihin, voidaan yhteenvetona todeta, että SFS-EN14181 -standardin soveltamisessa on tapahtunut selkeä parannus. Nyt usea laboratorio on ottanut käyttöönsä outlier-testit, joilla saadaan selville mahdolliset tulosjoukosta poikkeavat mittaparit. Näiden testien käytännön toteuttamisessa oli vielä joitain pieniä epäselvyyksiä, jotka on nyt selvitetty laboratorioiden kanssa. Suurin haaste näissä laskennoissa oli kahdella laboratoriolla, sillä he olivat käyttäneet tulosten laskennassa vain 15 mittaparia eikä kaikkia valideja mittapareja.

7.9 Epävarmuustarkastelut

Mittaajien epävarmuudet vaihtelivat komponenteittain laajasti. Tällä hetkellä raskasmetalli-, elohopea- ja PCDD/F-standardeissa ei ole esitetty esimerkkejä siitä, kuinka näiden tulosten epävarmuustarkastelut tulisi tehdä eikä myöskään kriteereitä siitä, mikä kyseisen mittauksen maksimiepävarmuus saisi olla.

Päästömittaajan on todennettava, että hänen mittausmenetelmänsä epävarmuus on alle esikuvastandardissa esitetyn arvon päästöraja-arvosta laskettuna ja vain silloin hän voi käyttää kyseistä menetelmää esimerkiksi QAL2/AST-mittauksissa. Esimerkiksi hiukkasmittauksessa maksimimittausepävarmuus on 20 % ja kun jätteenpolton BAT-AEL-päästötason yläraja hiukkasille on 5 mg/m³, tämä tarkoittaa sitä, että näissä mittauksissa mittaajan hiukkasmittauksen epävarmuus saa maksimissaan olla 1 mg/m³.

Taulukossa 21b on verrattu mittaajien ilmoittamia mittausepävarmuuksia sallittuihin epävarmuuksiin. Taulukosta nähdään, että usealla laboratoriolla mittausepävarmuudet ylittivät sallitut arvot. Epävarmuuksia voidaan joissakin tapauksessa saada pienennettyä esimerkiksi valitsemalla mitattuun pitoisuustasoon paremmin soveltuva mittausalue. On kuitenkin muistettava se, että suurin osa mittausten esikuvastandardeista on laadittu ja validoitu 1990-luvulla, jolloin mitatut pitoisuustasot olivat suuremmat ja tällä hetkellä nämä standardit odottavat validointitestejä alhaisille pitoisuustasoille. Esimerkiksi Eurametin rahoittamassa Heroes-hankkeessa (2019–2022) tullaan tutkimaan, mikä on HCl-mittauksen realistinen, saavutettavissa

oleva mittausepävarmuus alle 10 mg/m³ HCl-pitoisuustasolla. Oletuksena on, että näin alhaisissa pitoisuuksissa ei saavuteta standardissa esitettyä mittausepävarmuutta 30 % vaan epävarmuus on suurempi.

8. Vertailumittausten yhteenveto

Kansalliset vertailumittaukset järjestettiin Suomessa vuonna 2019 jätevoimalassa. Kyseinen laitos polttaa yhdyskuntajätettä arinakattilassa. Mittauspaikka sijaitsi noin 20 metrin korkeudella voimalaitoksen piipussa savukaasupuhdistimien jälkeen (sähkösuodatin, kuitusuodatin, HCl-pesuri ja SO₂-pesuri).

Näissä vertailumittauksissa mitattiin ensimmäistä kertaa Suomessa samassa mittauskampanjassa kaikki jätteenpolttoasetuksen mukaiset komponentit. Mittauskohdetta valittaessa oli jo etukäteen tiedossa, että mitattavat pitoisuudet kyseisessä prosessissa ovat alhaisia. Päästörajat tulevat tulevaisuudessa alenemaan entisestään nykyisistä arvoista muun muassa BAT-AEL-dokumenttien myötä, joten tämä kohde valittiin, sillä näiden mittausten perusteella saatiin näkemys pienten pitoisuuksien mittaamiseen liittyvistä haasteista Suomessa.

Mittauksiin osallistui kahdeksan päästömittauslaboratorioita, joista osalla oli akkreditointi SFS-EN ISO/IEC 17025:n mukaisesti kaikille mitatuille komponenteille ja joillakin akkreditointi oli vain osalle mitatuista komponenteista.

Varsinaisten mittausten lisäksi projektissa järjestettiin myös SFS-EN 14181 mukaiset QAL2- ja AST-laskelmien tarkastukset.

Hankkeessa tehtiin myös vertailut raskasmetallianalyysijä tarjoavien laboratoriodien kesken. Mittauksissa otettiin raskasmetalli- ja elohopeanäytteet, joiden liuosmuodossa olevat näytteet jaettiin kuudelle laboratoriolle. Kolme näistä laboratorioista toimii Suomessa, yksi Ruotsissa ja kaksi osallistunutta laboratoriota olivat Virosta.

Yleisellä tasolla voidaan todeta, että kaikki laboratoriot mittasivat näitä (pieniä) pitoisuuksia samoilla alhaisilla pitoisuustasoilla ja erityisen merkittäviä hajontoja tulosten välillä ei ollut. Joitakin pieniä eroja tuloksissa oli, erityisesti SO₂- ja TVOC-pitoisuuksissa.

Yhteenvetona kaikista mittauksista voidaan tehdä seuraavia huomioita muutamista teknisistä asioista:

- kalibrintikaasujen pitoisuuden valintaan on jatkossa kiinnitettävä enemmän huomiota. Mikäli kalibrintikaasujen pitoisuudet ovat reilusti suuremmat kuin mitattu pitoisuus on, voi tästä aiheutua suurta epävarmuutta mitattuun pitoisuuteen nähden
- TVOC-mittausten laatua on parannettava. Mittauksissa on käytettävä puhtaita näytelinjoja, jotta niistä ei irtoa TVOC-komponentteja näytevirtaan. Lisäksi päästömittauslaboratorioiden on huomattava käyttää kalibrintikaasuna sellaista propaanikaasua, joka on tehty synteettiseen ilmaan eikä tyypeen. Näin minimoidaan hapen synergiavaikutus, joka saattaa vääristää mitattua tulosta.
- joissakin raporteissa oli laskuvirheitä
- joissakin raporteissa raskasmetalleja oli summattu epähuomiossa väärin yhteen (esimerkiksi siten, että lopullisena tuloksena oli annettu vain alle määritysrajan oleva tulos, eikä varsinaista mitattua tulosta).

Muita huomioita:

- joissakin raporteissa oli viittauksia vanhoihin, poistettuihin dokumentteihin (esimerkkinä kumottu Finas S12/1992) sekä vanhoihin standardeihin.

Joillakin laboratoriolle oli kohonneita pitoisuuksia muun muassa raskasmetallimitausten kenttänollissa, ja syyt niihin eivät selvinneet. Kun päästörajat tulevat entisestään tulevaisuudessa laskemaan uusien BAT-päästötasojen myötä, on hyvin todennäköistä, että mittauksissa ei välttämättä saavuteta standardien kriteereitä siitä, että kenttänolla olisi pienempi kuin 10 % päästöraja-arvo. Kontaminaatorien minimoiminen näin ollen korostuu jatkossa kenttätyöskentelyssä.

Jatkossa mittaajien tuleekin entistä tarkemmin huomioida myös kemikaalinolla eli käyttää sellaisia absorptioliuoksia, joiden taustapitoisuudet ovat riittävän alhaiset sekä tarvittaessa vähentää kemikaalinollan (joka sisältää siis sekä absorptioliuosten että myös suodattimen taustapitoisuudet) pitoisuudet sekä kenttänollan että varsinaisen näytteen tuloksesta.

Näissä vertailumittauksissa raskasmetallistandardin vaatimukset absorptiotehokkuuden suhteen eivät usein täytyneet. Standardin SFS-EN 14385 mukaan absorptiotehokkuus tulisi olla sellainen, että viimeisessä absorptiopullossa on korkeintaan 10 % näytteen kokonaismäärästä. Tällä pyritään varmistamaan se, että näytteenotto on ollut tehokasta eikä komponentteja ole mennyt "linjan läpi". On kuitenkin huomioitava se, että standardin validointitesteissä on aikoinaan havaittu samanlainen ilmiö eli absorptiotehokkuus ei ole ollut vaaditun mukainen.

Kyseisessä kohteessa savukaasun kosteuspitoisuus oli suhteellisen korkea, 21–23 til-%, mikä johdosta ensimmäiseen absorptiopulloon kertyi runsaasti kondenssia, mikä luonnollisesti kasvattaa analyysin määritysrajoja. Näin ollen on loogista, että usean komponentin kohdalla linjan toisessa absorptiopullossa esiintyi ensimmäistä pulloa suurempia pitoisuuksia. Olisikin harkittava, pitäisikö Suomeen antaa ohjeistus siitä, minkälaiset kriteerit absorptiotehokkuudelle asetetaan silloin, kun mitataan pieniä raskasmetallipitoisuuksia.

Tietoisuutta on lisättävä siitä, mitä tarkoitetaan havainto- ja määritysrajoilla sekä pohdittava, onko ne tarpeen määrittää ja jos on, pitäisikö tähän olla harmonisoidut ohjeet. Tällä hetkellä CEN on antanut ohjeet ainoastaan automaattisille mittalaitteille standardissa SFS-EN 15267-3 ja nekin eivät ole selkeitä.

Kertaluonteisen mittausten (kuten esimerkiksi raskasmetallit, PCDD/F) epävarmuuksille ei ole annettu niiden standardeissa mitään kriteereitä eikä myöskään ole esitetty esimerkkiä siitä, miten epävarmuuslaskelmat tulisi tehdä ja mitä ne pitävät sisällään. Näihin tulisi luoda kansalliset ohjeet Suomeen, jotta laskenta tehdään samalla tavalla.

Raskasmetallianalyysijä tekevien analyysilaboratorioiden välillä ei havaittu merkittäviä eroja mitatuissa pitoisuuksissa. Suurimmat erot olivat laboratorioiden määritysrajoissa, jotka vaihtelivat joidenkin komponenttien osalta merkittävästi.

Verrattaessa vuoden 2014 QAL2/AST-laskentoja laboratorioiden nyt tekemiin laskentoihin, voidaan todeta, että SFS-EN 14181 -standardin soveltamisessa on tapahtunut selkeä parannus. Nyt usea laboratorio on ottanut käyttöönsä outlier-testit,

joilla saadaan selville mahdolliset tulosjoukosta poikkeavat mittaparit. Näiden testien käytännön toteuttamisessa oli vielä joitain pieniä epäselvyyksiä, jotka on nyt selvitetty laboratorioiden kanssa. Suurin haaste näissä laskennoissa oli kahdella laboratoriolla se, että tulosten laskennassa käytettiin vain 15 mittaparia eikä kaikkia valideja mittapareja.

Yhteenvetona vertailumittauksista voidaan todeta, että merkittäviä poikkeamia mittaajien välisissä tuloksissa ei yleensä ollut, poikkeuksena tästä olivat SO₂- ja TVOC-mittaukset sekä QAL2-laskennat. Suurimmat haasteet tällä hetkellä ovat siinä, että sekä Suomesta, kuten myös muualta Euroopasta, puuttuvat tällä hetkellä yhtenäiset säännöt alhaisten pitoisuuksien mittauksiin liittyen. Ohjeet puuttuvat esimerkiksi siitä, tulisiko mittauksissa käyttää LOD-vai LOQ-arvoja, ja jos näitä käytetään, kuinka ne olisi määritettävä. Toisaalta keskusteluja on käyty myös siitä, tulisiko näiden sijasta keskittyä vain realistisiin epävarmuuskriteereihin alhaisilla pitoisuustasoilla. EU-tason ohjeiden tällä hetkellä puuttuessa tulisi Suomessa luoda näihin oma ohjeistus.

Lähdeviitteet

Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Waste Incineration. WI_Final_DRAFT. December 2018. BAT 25-31.

Heroes-hanke, <https://www.euramet.org/research-innovation/Heroes>

ISO 15713.2006. Stationary source emissions - Sampling and determination of gaseous fluoride content, 22 s.

Method implementation document, MID EN 14385.2018. Version 5, 11 s.

Pellikka, T., Kajolinna, T., Antson, O..2017. Ohjeistuksia päästömittausten laadunvarmistukseen Suomessa - SFS-EN 14181 tulkinta sekä raskasmetallien näytteenotto. Espoo: VTT. VTT Technology 289, 43 s sekä liitteet 39 s.

SFS 5789.1994. Ilmansuojelu. Päästöt. Epäorgaanisten fluoriyhdisteiden massakonsentraation määrittäminen ioniselektiivisellä menetelmällä, 5 s.

SFS-EN 12619. 2013. Stationary source emissions. Determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon. Continuous flame ionisation detector method, 22 s.

SFS-EN 13211.2001. Air quality. Stationary source emissions. Manual method of determination of the concentration of total mercury, 26 s.

SFS-EN 13284-1.2017. Stationary source emissions. Determination of low range mass concentration of dust. Part 1: Manual gravimetric method, 61 s.

SFS-EN 14798. 2017. Stationary source emissions. Determination of volume concentration of oxygen (O₂). Reference method. Paramagnetism, 39 s.

SFS-EN 14791. 2017, Stationary source emissions. Determination of mass concentration of sulphur oxides. Standard reference method, 64 s.

SFS-EN 14792. 2017. Stationary source emissions. Determination of mass concentration of nitrogen oxides (NO_x). Reference method: Chemiluminescence, 46 s.

SFS-EN 15058. 2017. Stationary source emissions. Determination of the mass concentration of carbon monoxide (CO). Reference method: Non-dispersive infrared spectrometry, 46 s.

SFS-EN 1948-1. 2006. Stationary source emissions. Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs. Part 1: Sampling of PCDDs/PCDFs, 64 s.

- SFS-EN 14181. 2015. Stationary source emissions. Quality assurance of automated measuring systems, 84 s.
- SFS-EN 14385.2004. Stationary source emissions. Determination of the total emission of As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl and V, 40 s.
- SFS-EN 15259. 2008. Air quality. Measurement of stationary source emissions. Requirements for measurement sections and sites and for the measurement objective, plan and report, 78 s.
- SFS-EN 15267-3. 2008. Air quality. Certification of automated measuring systems. Part 3: Performance criteria and test procedures for automated measuring systems for monitoring emissions from stationary sources, 62 s.
- SFS-EN 1911.2010. Stationary source emissions. Determination of mass concentration of gaseous chlorides expressed as HCl. Standard reference method, 46 s.
- SFS-EN ISO 16911-1. 2013. Stationary source emissions. Manual and automated determination of velocity and volume flow rate in ducts. Part 1: Manual reference method, 84 s.
- SFS-EN ISO/IEC 17025. 2017. Testaus- ja kalibrointilaboratorioiden pätevyys. Yleiset vaatimukset, 69 s.

Liite A: Vertailumittauksiin osallistuneiden päästömittaustalaboratorioiden käyttämät menetelmät

Envimetria Oy	Laite	Periaate	Akkreditoitu alue	Testausmenetelmä	Kalibrointikaasu
NO _x	Horiba PGA-250	Kemiluminensssi	1–2000 ppm	SFS-EN 14792:2017	180 ppm
O ₂	Horiba PGA-250	paramagneettinen	0,5–21 til-%	SFS-EN 14789:2017	5,0 til-%
CO ₂	Horiba PG-250	NDIR	0,5–35 til-%	SFS 3869, SFS 5624	14,92
CO	Horiba PGA-250	NDIR	1–5000 ppm	ISO 12039:2001	400,6 ppm
SO ₂	Thermo Environmental Instrument 43 B	Pulssifluorensessi	1–600 ppm	ISO 7935:1992	49,4 ppm
HCl*	Resiproottori:408	suodatus ja absorptio		SFS-EN 1911:2010	
HF*	Resiproottori:407	suodatus ja absorptio		ISO 15713:2006	
H ₂ O	Resiproottori:407	Gravimetrinen: lauhdutus ja silikageeli	0,1 til-% - kylläinen kaasu	SFS-EN 14790: 2017	
hiukkaset	Sick Gravimat SHC 502	gravimetrinen	1–2000 mg/m ³	SFS-EN 13284-1:2017	
lämpötila	Intab loggeri	K-termoelementti			
paine	Mikromanometri				
tilavuusvirta/ virtausnopeus	S-pirot ja mikromanometri		3–30 m/s	SFS-EN ISO 16911-1:2013	
raskasmetallit*		suodatus ja absorptio		SFS-EN 14385:2004	
eiohopea*		suodatus ja absorptio (kaliumpermanaatti-liuos)		SFS-EN 13211:2001	
PCDD/F*		suodatus, lauhdutus ja adsorbentti (XAD)		SFS-EN 1948-1:2006	

* ei akkreditoitu menetelmä

AX-Suunnittelu	Laitte	Periaate	Akkreditoitu alue	Testausmenetelmä	Kalibrointikaasu
NO _x	Horiba PG-350	Kemiluminesenssi	1–500 ppm	SFS-EN 14792	450,3 ppm/225 ppm
O ₂	Horiba PG-350	Paramagneettinen	0,5–21 til-%	SFS-EN 14789	6,1 til-%
CO ₂	Horiba PG-350	NDIR	0,5–20 til-%	ISO 12039	10,06 til-%
CO	Horiba PG-350	NDIR	1–500 ppm	SFS-EN 15058, ISO 12039	450,3 ppm
SO ₂	API 100 E	UV-fluoresenssi	1–500 ppm	ISO 7935	461,2 ppm/17,7 ppm
HCl*	FTIR DX 4000 sekä Absorptio		-	SFS-EN 1911	
HF*	FTIR DX 4000 sekä Absorptio		-	ISO 15713	
TVOC*	FTIR DX 4000 sekä Adsorptio				
H ₂ O		Kondensointi		CEN/TS 13649	
hiukkaset	Mettlan Mini STL	Gravimetrisen		SFS-EN 14790	
lämpötila	Testo 175 loggeri	K-termoelementti	2–50 mg/m ³	SFS-EN 13284-1	
paine	Testo 511 DPM-mikromanometri			ISO 10780	
tilavuusvirta/ virtausnopeus	S-pitot DPM-mikromanometri		3–30 m/s	ISO 10780, SFS-EN 14790	
raskasmetallit*		Absorptio	-	SFS-EN 14385	
elohopea*		Absorptio (kaliumdikro- maattiliuos)	-	SFS-EN 13211	
PCDD/F*		Suodatin+ kondensointi+ adsorptio (XAD)	-	SFS-EN 1948	

* ei akkreditoitu menetelmä. Huom! Raskasmetalli- ja elohopeanäytteenotolle akkreditointipäätös 29.6.2019

XAMK	Laitte	Periaate	Akkreditoitu alue	Testausmenetelmä	Kalibrointikaasu
NO _x	Horiba PG-350	Kemiluminesenssi	10–2000 ppm	SFS-EN 14792	197 ppm
O ₂	Horiba PG-350	paramagneettinen	0,1–21 til-%	SFS-EN 14789	5,0 typpi (99,999 %)
CO ₂	Horiba PG-350	NDIR	0,2–16 til-%	ISO 12039	13,0 til-%
CO	Horiba PG-350	NDIR	2–200 ppm	SFS-EN 15058	200 ppm
SO ₂	Horiba PG350	IR-absorptio	1–1000 ppm	CEN/TS17021:2017	101 ppm
H ₂ O		Kondensointi	ei akkreditoitu		
hiukkaset	Oma	Gravimetrinen	2–500 mg/m ³	SFS-EN 13284	
lämpötila	Fluke 52	K-termoelementti			
paine	Mikor AP 170S				
virtausnopeus*	??				
raskasmetallit*		Absorptio		SFS-EN 14385	
elohopea*		Absorptio (kaliumdikromaattiliuos)		SFS-EN 13211	

* ei akkreditoitu menetelmä

Eurofins Nablabs Oy	Laitte	Periaate	Akkreditoitu alue	Testausmenetelmä	Kalibrointikaasu
NO _x	Teledyne T200 + laimennus ABB EL3020	kemiluminesenssi paramagneettinen	1–1000 ppm 0,5–21 til-%	SFS-EN 14792 SFS-EN 14789	149 ppm 4,0 til-% ja 20,9 til-%
CO ₂	ABB EL3020	NDIR	0,5–30 til-%	SFS 5624	12,0 til-%
CO	ABB EL3020	NDIR	1–1000 ppm	SFS-EN 15058	502 ppm
SO ₂	Teledyne T100 laimennus	UV-fluoresenssi	1–1000 ppm	CEN/TS 17021:2017	149 ppm
HCl		liuosabsorptio	1–50 mg/m ³ (n)	SFS-EN 1911	
HF		liuosabsorptio	0,2–20 mg/m ³ (n)	SFS 5789	
TVOC	JUM VE7	liekki-ionisaatio (FID)	1–1000 ppm	SFS-EN 12619	30 mg/m ³ (n) C ₃ H ₈
H ₂ O		kondensointi	1–100 til-%	SFS-EN 14790	
hiukkaset	Sick Gravimat	Gravimetrinen	1–500 mg/m ³	SFS-EN 13284-1	
lämpötila	Fluke	K-termoelementti			
paine	TT550S			SFS-EN 13284-1	
virtausnopeus	S-tyyppi 2.5 m		5–40 m/s	SFS-EN ISO 16911-1	
raskasmetallit		Absorptio	-	SFS-EN 14385	
elohopea		Absorptio (kaliumdikromaatti-liuos)	-	SFS-EN 13211	
PCDD/F		Suodatin+ kondensointi+adsorptio (XAD)	1–20 pg/näyte	SFS-EN 1948	

Pöyry Finland Oy	Laitte	Periaate	Akkreditoitu alue	Testausmenetelmä	Kalibrointikaasu
NO _x	Horiba PG350E	Kemiluminesenssi	1–2000 ppm	SFS-EN 14789	200 ppm
O ₂	Horiba PG350E	paramagneettinen	0,5–21 til-%	SFS-EN 14792	7 til-%
CO ₂	Horiba PG350E	NDIR	0,5–20 til-%	ISO 12039	12,7 til-%
CO	Horiba PG350E	NDIR	1–2000 ppm	SFS-EN 15058	99,9 ppm
SO ₂	Horiba PG350E	NDIR	1–1000 ppm	ISO 7935	147 ppm
TVOC*	FTIR			Pöyryn menetelmä	
H ₂ O	FTIR		5–35 til-%	Pöyryn menetelmä	
hiukkaset	Sick Gravimat SHC 502	Gravimetrinen	3 mg/m ³ – 100 g/m ³	SFS-EN 13284-1	
lämpötila		K-termoelementti			
paine					
tilavuusvirtaus/virtausnopeus	S-Pitot		5–40 m/s	ISO 16911-1	
raskasmetallit		Absorptio	-	SFS-EN 14385	
eiohopea ¹⁾		Absorptio (kalium-permanganaatti-liuos)	-	SFS-EN 13211	
PCDD/F		Suodatin+ kondensointi+ adsorptio (XAD)	-	SFS-EN 1948-1	

* ei akkr. menetelmä

¹⁾ analyysilaboratorio Eurofins Labtium validoinut menetelmän, akkreditointi puuttui.

Ramboll Finland Oy	Laitte	Periaate	Akkreditoitu alue	Testausmenetelmä	Kalibrointikaasu
NO _x	Teledyne T200 + laimennus	kemiluminesenssi	1–1000 ppm	SFS-EN 14792	304 ppm
O ₂	Horiba PG-250	paramagneettinen	0–21 til-%		5,01 til-%
CO ₂	Horiba PG-250	NDIR	0,5–20 til-%	ISO 12039	15,2 til-%
CO	Horiba PG-250	NDIR	1–5000 ppm	SFS-EN 15058	148 ppm
SO ₂	Teledyne T100 + laimennus	UV-fluoresenssi	1–1000 ppm		203 ppm
HCl	Göthe IteS laite	absorptio	akkreditointi koskee näytteenottoa*	SFS-EN 1911	
HF	Göthe IteS laite	absorptio	akkreditointi koskee näytteenottoa*	SFS 5789	
TVOC	Kuumasondi ja JUM 3-200	liekki-ionisaatio (FID)	1–1000 ppm	SFS-EN 12619	50 ppm C ₃ H ₈
H ₂ O		kondensointi	1 til-% -kyläinen kaasu	SFS-EN 14790	
hiukkaset	Göthe IteS laite	Gravimetrinen	0,1–5000 mg/m ³	SFS- EN 13284-1	
lämpötila		K-termoelementti	20–400 °C	SFS 5624	
paine	DPM		-		
tilavuusvirtaus/ virtausnopeus		S-pitot	5–30 m/s	ISO 10780	
raskasmetallit	Göthe IteS laite	Absorptio (HNO ₃ +H ₂ O ₂ - liuos)	akkreditointi koskee näytteenottoa*	SFS-EN 14385	
eiohopea	Göthe IteS laite	Absorptio (4 % K ₂ Cr ₂ O ₇ / 20 % HNO ₃)	akkreditointi koskee näytteenottoa*	SFS-EN 13211	
PCDD/F	Göthe IteS laite	Suodatin+ kondensointi+ adsorptio (XAD)	akkreditointi koskee näytteenottoa*	SFS-EN 1948-1	

*akkreditointi koskee näytteenottoa, analysointi alihankintana akkreditoidusta laboratorion.

Wärtsilä Finland Oy	Laitte	Periaate	Akkreditoitu alue	Testausmenetelmä	Kalibrointikaasu
NO _x	Horiba PG-350	Kemiluminesenssi	40–2000 ppm	Modifioitu IMO NOx code, chapter 6	475 ppm
O ₂	Horiba PG-350	Paramagneettinen	1–25 til-%	Modifioitu IMO NOx code, chapter 6	20,9 til-%
CO ₂	Horiba PG-350	NDIR	0,4–10 til-%	Modifioitu IMO NOx code, chapter 6	9,51 til-%
CO	Horiba PG-350	NDIR	30–1000 ppm	Modifioitu IMO NOx code, chapter 6	477 ppm
SO ₂	Horiba PG-350	NDIR	2–1000 ppm	ISO 7935	180 ppm
TVOC	Horiba 1170 HFID	liekki-ionisaatio (FID)	50–5000 ppm	Modifioitu IMO NOx code, chapter 6	155 ppm C ₃ H ₈
H ₂ O*	Gasmet DX4000	FTIR			

* ei akkreditoitu menetelmä

Freeport Cobalt Oy	Laitte	Periaate	Akkreditoitu alue	Testausmenetelmä	Kalibrointikaasu
kosteus		Gravimetrinen määrittäminen, lauhdutus + silikageeliadsorptio		SFS-EN 14790	
lämpötila*	Testo-dataloggeri 176T4, termoparianturit		-	SFS-EN 13284-1	
paine-ero*	DPM TT550SV				
ilmanpaine*	Testo 511		-	SFS-EN 13284-1	
tilavuusvirtaus/ virtausnopeus*	S-Pitot ja mikromanometri		-		
raskasmetallit*		Absorptio	-	SFS-EN 14385, SFS-EN 13284-1	

* ei akkreditoitu menetelmä

Liite B: Päästömittaajille lähetetyt QAL2/AST-tiedot

QAL2- ja AST-laskentojen lähtötiedot

Taustatiedot:

Tällä jätteenpolttolaitoksella on seuraavat päästöraja-arvot:

Hiukkaset, päivittäinen raja-arvo ELV = 10 mg/m³

SO₂, päivittäinen raja-arvo ELV = 50 mg/m³

SRM- ja CEMS- hiukkastulosten käsittelyssä pitää huomioida lämpötila-, paine-, happi- ja kosteusmuunnokset.

SRM- ja CEMS- SO₂-tulokset on annettu NTP:ssä ja niiden käsittelyssä tulee huomioida vain happimuunnos.

Referenssiolosuhteet ovat NTP, kuiva, 11% O₂

Sallitut epävarmuudet (95 % luottamustasolla) ovat 20 % päivittäisestä raja-arvosta laskettuna SO₂:lle ja 30 % hiukkasille.

QAL 2 kokeet																			
		Hiukkaset																	
		SRM tulokset									CEMS tulokset								
Koe	Aloitusaika	Lopetusaika	Hiukkaset Mitatut arvot mg/m ³	Paine kPa	Lämpötila °C	Kosteus %	Happi % (kuiva)	Hiukkaset Mitatut arvot mg/m ³	Paine kPa	Lämpötila °C	Kosteus %	Happi % (kuiva)							
1	10:30 02/03/17	11:00 02/03/17	0,56	101,40	115,60	9,90	13,88	0,14	101,20	62,40	16,40	13,94							
2	11:30 02/03/17	12:00 02/03/17	0,23	101,40	119,50	8,10	15,06	0,45	101,20	59,60	15,60	15,12							
3	12:30 02/03/17	13:00 02/03/17	0,21	101,10	128,60	10,50	14,80	0,36	100,60	64,30	17,30	14,83							
4	14:00 02/03/17	14:30 02/03/17	1,40	101,40	130,30	7,80	15,50	0,75	101,20	62,80	15,20	15,30							
5	15:00 02/03/17	15:30 02/03/17	0,25	101,40	127,40	9,20	14,04	0,30	101,30	60,50	16,80	14,20							
6	16:00 02/03/17	16:30 02/03/17	0,26	101,30	129,30	8,50	15,46	0,39	100,70	61,30	14,70	15,23							
7	17:00 02/03/17	17:30 02/03/17	0,23	101,30	125,60	8,30	15,35	0,63	100,80	60,10	14,40	15,32							
8	09:30 03/03/17	10:00 03/03/17	0,21	101,40	119,80	7,90	13,40	0,28	101,00	56,20	16,20	13,81							
9	10:30 03/03/17	11:00 03/03/17	0,22	101,40	119,60	9,00	13,90	0,39	101,20	57,00	16,00	14,21							
10	11:30 03/03/17	12:00 03/03/17	0,43	101,30	123,50	11,30	13,72	0,23	100,80	61,80	17,40	13,68							
11	12:30 03/03/17	13:00 03/03/17	1,80	101,30	129,90	7,10	15,51	0,38	100,90	65,30	14,60	15,31							
12	13:30 03/03/17	14:00 03/03/17	0,25	101,50	126,70	9,40	14,28	0,50	100,80	62,60	17,50	14,50							
13	15:00 03/03/17	15:30 03/03/17	0,24	101,50	130,17	8,90	14,71	0,34	101,20	66,10	16,70	14,68							
14	12:00 16/03/17	12:30 16/03/17	0,25	101,50	128,30	9,20	14,20	0,22	101,20	64,60	17,70	14,31							
15	13:00 16/03/17	13:30 16/03/17	0,39	101,40	127,40	6,60	15,51	0,17	100,90	62,60	13,50	15,31							
16	09:30 17/03/17	10:00 17/03/17	0,49	101,40	125,20	8,70	14,41	0,19	100,80	60,30	15,90	14,50							
17	10:30 17/03/17	11:00 17/03/17	0,22	101,40	128,80	8,00	14,20	0,36	100,80	62,70	16,60	14,57							
18	12:30 17/03/17	13:00 17/03/17	0,25	101,50	127,30	7,80	14,15	0,26	101,10	62,00	15,50	14,27							
19	13:30 17/03/17	14:00 17/03/17	0,50	101,50	125,90	8,50	15,20	0,21	101,10	59,70	16,20	15,00							
20	14:30 17/03/17	15:00 17/03/17	0,30	101,50	120,50	9,20	15,00	0,50	101,30	56,30	17,10	14,70							

		SO ₂											
		SRM tulokset						CEMS tulokset					
Koe	Alitusajka	Lopetusajka	SO ₂ Mitatut arvot mg/m ³	Paine kPa	Lämpötila °C	Kosteus %	Happi % (kuiva)	SO ₂ Mitatut arvot mg/m ³	Paine kPa	Lämpötila °C	Kosteus %	Happi % (kuiva)	
1	12:00	20/03/17	12:30	20/03/17	3,70	-	-	13,82	-	-	-	13,55	
2	13:00	20/03/17	13:30	20/03/17	3,00	-	-	13,41	-	-	-	13,15	
3	14:00	20/03/17	14:30	20/03/17	0,50	-	-	13,58	-	-	-	13,35	
4	15:00	20/03/17	15:30	20/03/17	0,90	-	-	13,75	-	-	-	13,65	
5	16:00	20/03/17	16:30	20/03/17	10,20	-	-	14,20	-	-	-	13,75	
6	18:30	20/03/17	19:00	20/03/17	14,80	-	-	14,25	-	-	-	13,85	
7	19:30	20/03/17	20:00	20/03/17	16,30	-	-	14,37	-	-	-	13,95	
8	20:30	20/03/17	21:00	20/03/17	10,60	-	-	13,34	-	-	-	12,95	
9	21:30	20/03/17	22:00	20/03/17	17,50	-	-	13,91	-	-	-	13,55	
10	22:30	20/03/17	23:00	20/03/17	12,20	-	-	14,34	-	-	-	14,25	
11	23:30	20/03/17	00:00	20/03/17	7,20	-	-	15,26	-	-	-	14,95	
12	00:30	21/03/17	01:00	21/03/17	0,10	-	-	14,39	-	-	-	14,30	
13	01:30	21/03/17	02:00	21/03/17	17,40	-	-	14,31	-	-	-	13,95	
14	02:30	21/03/17	03:00	21/03/17	10,00	-	-	13,84	-	-	-	13,45	
15	03:30	21/03/17	04:00	21/03/17	8,90	-	-	13,63	-	-	-	13,25	
16	04:30	21/03/17	05:00	21/03/17	24,80	-	-	13,61	-	-	-	13,35	
17	05:30	21/03/17	06:00	21/03/17	25,50	-	-	14,00	-	-	-	13,75	
18	06:30	21/03/17	07:00	21/03/17	18,50	-	-	14,50	-	-	-	14,15	
19	07:30	21/03/17	08:00	21/03/17	8,20	-	-	14,23	-	-	-	13,85	
20	08:30	21/03/17	09:00	21/03/17	10,00	-	-	14,50	-	-	-	14,15	
21	09:30	21/03/17	10:00	21/03/17	36,30	-	-	14,60	-	-	-	14,50	
22	10:30	21/03/17	11:00	21/03/17	27,80	-	-	14,00	-	-	-	13,70	

AST- kokeet		Hiukkaset										
		SRM tulokset					CEMS tulokset					
Koe	Aloitusaika	Lopetusaika	Hiukkaset Mitatut arvot mg/m ³	Paine kPa	Lämpötila °C	Kosteus %	Happi % (kuiva)	Hiukkaset Mitatut arvot mg/m ³	Paine kPa	Lämpötila °C	Kosteus %	Happi % (kuiva)
1	10:30	02/03/18	0,84	100,10	113,00	8,90	14,50	0,22	101,00	63,00	15,60	14,00
2	11:30	02/03/18	0,51	100,10	123,00	8,30	15,20	0,49	101,00	65,00	14,70	15,40
3	12:30	02/03/18	0,40	100,10	127,00	10,10	14,40	0,31	101,00	69,00	16,80	14,80
4	14:00	02/03/18	1,90	100,10	136,00	9,30	14,80	1,21	101,00	58,00	14,90	15,10
5	15:00	02/03/18	0,70	100,10	126,00	9,90	13,90	0,68	101,00	61,00	16,80	13,70

		SO ₂										
		SRM tulokset					CEMS tulokset					
Koe	Aloitusaika	Lopetusaika	SO ₂ Mitatut arvot mg/m ³	Paine kPa	Lämpötila °C	Kosteus %	Happi % (kuiva)	SO ₂ Mitatut arvot mg/m ³	Paine kPa	Lämpötila °C	Kosteus %	Happi % (kuiva)
1	12:00	20/03/18	5,60	-	-	-	12,50	10,20	-	-	-	13,70
2	13:00	20/03/18	2,30	-	-	-	12,90	8,50	-	-	-	13,90
3	14:00	20/03/18	0,70	-	-	-	13,70	3,60	-	-	-	14,10
4	15:00	20/03/18	6,70	-	-	-	13,90	7,20	-	-	-	14,30
5	16:00	20/03/18	14,20	-	-	-	12,40	13,40	-	-	-	13,20

Päästöjen vertailumittaukset Suomessa vuonna 2019

COMPI-projektin havaintoja

Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy järjesti suomalaisille päästömittauslaboratorioille kansalliset savukaasujen vertailumittaukset vuonna 2019. Tässä COMPI-nimisessä hankkeessa mitattiin kaikki jätteenpolttoasetuksen mukaiset savukaasukomponentit ja näin kattava vertailu tehtiin ensimmäistä kertaa Suomessa.

Hankkeen rahoittivat ympäristöministeriö, VTT, Adato Energia Oy (Ympäristöpooli), Metsäteollisuus ry sekä useat yritykset (Insinööritoimisto AX-LVI Oy, Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu XAMK, Envimetria Oy, Eurofins Nab Labs Oy, Ramboll Finland Oy, AFRY Finland Oy (ent. Pöyry Finland Oy), Wärtsilä Finland Oy, Outotec Oy, Boliden Kokkola Oy, Valmet Technologies Oy sekä Freeport Cobalt Oy).

Vertailumittausten lisäksi COMPI-hankkeen yhtenä tavoitteena oli tiedonsiirto Suomessa päästömittausten laadunvarmistukseen liittyen, jonka vuoksi projektin aikana järjestettiin kaksi koulutustilaisuutta. Yhteensä näissä oli mukana yli 200 osallistujaa, mikä selkeästi osoittaa aiheen olevan tärkeä ja ajankohtainen Suomessa.

Tässä raportissa kerrotaan vertailumittausten tulokset ja esitetään niistä tehdyt havainnot ja tärkeimmät kehityskohteet tulevaisuudessa.

ISBN 978-951-38-8726-1 (nid.)
ISBN 978-951-38-8725-4
ISSN-L 2242-1211
ISSN 2242-1211 (Painettu)
ISSN 2242-122X (Verkkajulkaisu)
DOI: 10.32040/2242-122X.2020.T369