



# Päästömittausten haasteet alhaisilla pitoisuustasoilla

BATE-projektin havaintoja

Tuula Pellikka | Tuula Kajolinna

# **Päästömittausten haasteet alhaisilla pitoisuustasoilla**

BATE-projektin havaintoja

---

Tuula Pellikka & Tuula Kajolinna

Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy

ISBN 978-951-38-8769-8

VTT Technology 407

ISSN-L 2242-1211

ISSN 2242-122X (Verkkójulkaisu)

DOI: 10.32040/2242-122X.2022.T407

Copyright © VTT 2022

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>

## Alkusanat

Tämä raportti on yhteenveto BATE-projektista (6/2021-6/2022). BATE-hankkeessa keskityttiin alhaisten ilmaan vapautuvien päästöpitoisuuksien mittaamiseen liittyviin haasteisiin sekä siihen, miten mittausten laatua voidaan parantaa.

Hankkeen rahoittajina ja heidän edustajinaan johtoryhmissä toimivat:

- Juha Lahtela, ympäristöministeriö,
- Anna Häyrynen (Helen), Ympäristöpooli (Energiateollisuus ry)
- Marko Mäkinen, ABB
- Marko Liikanen, AX-Suunnittelu- osa A-Insinöörejä
- Juho Iso-Kuusela, Ekonia
- Miia Perälä, Eurofins Nab Labs
- Anna Leino, Gasmot
- Hannu Joutsiniemi, HNU Nordion
- Juha-Matti Uski, Kontram
- Johanna Vainiomäki, Metsäteollisuus ry
- Sauli Lundström, Ramboll Finland
- Timo Välikangas, Sick
- Mikko Londen, Sintrol
- Pasi Partanen, Sitowise
- Tom Sundell, Wärtsilä Finland
- Marko Piispa, XAMK
- Tuula Kajolinna, VTT
- Tuula Pellikka, projektipäällikkö, VTT
- Jukka Lehtomäki, hankkeen vastuullinen johtaja, VTT

Hankkeessa järjestettiin osapuolten kesken työpaja syksyllä 2021. Sen avulla kartoitettiin tärkeimpiä seikkoja, mitkä kaipaavat ohjeistusta mittajien, toiminnanharjoittajien, viranomaisten ja mittalaittevalmistajien kesken pieniä päästöpitoisuuksia mitattaessa. Työpajan sekä johtoryhmän kanssa käytyjen keskustelujen pohjalta laadittiin tämä dokumentti.

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

# Sisällysluettelo

Alkusanat.....	3
Lyhenteet .....	6
<b>1. Johdanto.....</b>	<b>8</b>
<b>2. Päästömittausstandardit .....</b>	<b>10</b>
2.1 EN-, ISO- standardit ja TS-menetelmät.....	10
2.2 CENin tuottamat dokumentit .....	11
<b>3. BREF-asiakirjat ja niiden mittausvelvoitteet uusille komponenteille .....</b>	<b>12</b>
3.1 Uusien komponenttien mittausvelvoitteita .....	13
3.1.1 AsH <sub>3</sub> (arsiini) ja SbH <sub>3</sub> (stibiini).....	13
3.1.2 Kloori ja klooridioksidi.....	13
3.1.3 SO <sub>3</sub> ja H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	13
3.1.4 PBDD/F.....	14
3.1.5 Bentso(a)pyreeni.....	14
3.1.6 Rikkivety.....	15
3.1.7 Amiinit .....	15
3.2 Yhteenvedo eräissä maissa käytetyistä menetelmistä .....	16
<b>4. Mittausepävarmuuden määrittäminen.....</b>	<b>18</b>
4.1 Peruskäsitteitä.....	18
4.2 Päästömittausstandardien epävarmuuslaskennan periaatteet .....	20
4.3 Standardireferenssimenetelmien mittausepävarmuudet .....	21
4.4 Alhaiset pitoisuudet ja niille asetetut kiinteät epävarmuudet .....	22
4.5 Raskasmetallimittausten epävarmuuspohja .....	25
4.6 PCDD/F-mittausten epävarmuuspohja.....	26
<b>5. Toteamis- ja määrittäysrajat (LOD, LOQ) .....</b>	<b>27</b>
5.1 Toteamisraja, limit of detection (LOD) .....	27
5.2 Määrittäysraja, limit of quantification, LOQ.....	27
5.3 IUPAC:in määritelmät.....	28
5.4 Päästömittausstandardeissa esitettyjä määritelmiä.....	28
5.5 Käytännöt Suomessa .....	29
<b>6. Päästömittausten yksiköt .....</b>	<b>31</b>
6.1 PCDD/F- mittaukset .....	31
6.2 PCB-mittaukset .....	31
6.3 TVOC-mittaukset.....	32
6.4 Kaasupitoisuuksien muunnoslaskut .....	33
<b>7. Kiinteästi asennettujen mittalaitteiden (CEMS) laadunvarmistus.....</b>	<b>34</b>
7.1 SFS-EN 14181 .....	34

7.2	Mittausepävarmuuskriteereitä CEMS-mittauksille .....	36
<b>8.</b>	<b>Jaksottaiset näytteenottomenetelmät .....</b>	<b>38</b>
8.1	Jaksottaiset näytteenottomenetelmät ja alhaiset pitoisuudet.....	38
8.2	Kertaluonteisten menetelmien (adsorptio ja pussinäytteenotto) soveltaminen päästömittaukseen .....	41
8.2.1	Adsorptiomenetelmä .....	41
8.2.2	Pussinäytteenotto.....	42
8.3	Jaksottaisten näytteenottojen lukumäärät .....	42
<b>9.</b>	<b>Päästömittauspaikoille asetettavat vaatimukset .....</b>	<b>44</b>
9.1	Mittauspaikalle pääsy .....	44
9.2	Mittauspaikan- ja tason valinta .....	45
9.3	Mittausyhteistä .....	45
9.4	Mittauspaikan varustelu ja olosuhteet .....	46
9.5	Työturvallisuus .....	46
<b>10.</b>	<b>Muuta.....</b>	<b>48</b>
10.1	Päästömittalaitteiden tyyppihyväksynät.....	48
10.1.1	Kiinteästi asennetun mittalaitteen (CEMS) tyyppihyväksyntä.....	48
10.1.2	Kannettavan päästömittalaitteen (P-AMS) tyyppihyväksynät.....	49
10.2	Päästöjen raportointijärjestelmän (DAHS) vaatimukset.....	49
10.3	Elohopean määrittäminen sorbenttimenetelmällä.....	52
10.4	Virtausmittauksen QAL2/AST-mittaukset .....	52
10.5	Määrittely "riittävän tasaiselle" pitoisuustasolle .....	53
10.6	AMS- ja SRM- tulokset alle määritysrajan .....	54
<b>11.</b>	<b>Johtopäätökset.....</b>	<b>56</b>
	<b>Lähdeviitteet.....</b>	<b>60</b>
<b>Liitteet</b>		
	Liite A: Päästömittauksiin liittyviä EN-standardeja sekä TS- ja TR- dokumentteja	
	Liite B: Raskasmetallien epävarmuuslaskentapohja	
	Liite C: PCDD/F-epävarmuuslaskentapohja	

**Abstract**  
**Tiivistelmä**

## Lyhenteet

AMS	Automated Measuring Systems
BAT-AEL	BAT- associated emission level
BATC	BAT Conclusions, BAT-päätelmät
BREF	Best Available Technique Reference Document, BAT-vertailuasikirja
CEMS	Continuous Emission Monitoring System, kiinteästi asennettu jatkuvatoiminen mittausjärjestelmä
CEN	European Committee for Standardization
ELV	Emission Limit Value, päästöraja-arvo
EN	eurooppalainen, CENin laatima standardi
E-PRTR	European Pollutant Release and Transfer Register
EU-ETS	European Emissions Trading System
IED	Industrial Emission Directive, teollisuuspäästädirektiivi
ISO	International Standardisation Organisation
LOD	limit of detection, toteamisraja
LOQ	limit of quantification, määrittäysraja
LCP	Large Combustion Plant
P-AMS	Portable Automated Measuring Systems, kannettava ja siirrettävä päästömittauslaitteisto
SRM	Standard Reference Method, standardireferenssimenetelmä
TR	Technical Report
TS	Technical Specification
US EPA	US- Environmental Protection Agency, Yhdysvaltain ympäristönsuojeluvirasto

# 1. Johdanto

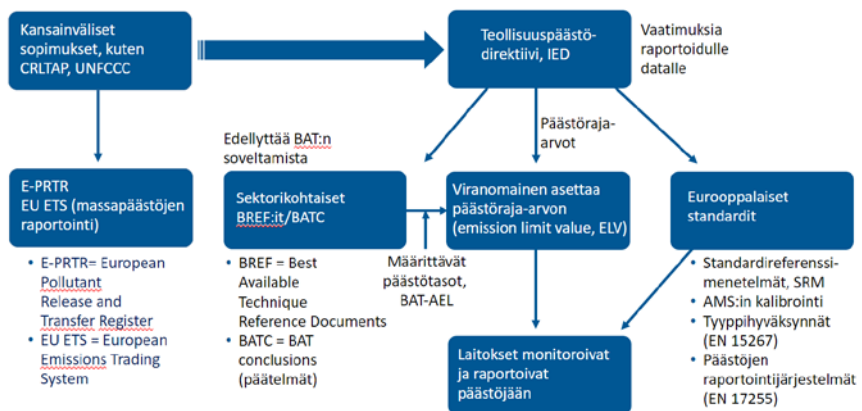
Uudet BAT-päätelmät asettavat alhaisempia päästötasoja (BAT-AEL (associated emission level)) usealle ilmaan vapautuvalle komponentille sekä uusien epäpuh-  
tauskomponenttien mittausvelvoitteita. Alhaiset pitoisuudet tarkoittavat sitä, että  
mittaajan on kyettävä entistä vaativampiin ja laadukkaampiin mittauksiin. Esimer-  
kiksi suurten voimalaitosten BREF-dokumentissa (LCP-BREF) on esitetty huomata-  
vasti alhaisempi päästöraja savukaasun elohopeapitoisuudelle sekä uutena mit-  
tausvaatimuksena savukaasun ammoniakki- ja typpioksiduulipitoisuuksien mittaus.  
Metallinjalostusteollisuuteen on puolestaan tullut mittausvaatimuksia sellaisille  
komponenteille, joille ei ole olemassa standardoituja mittausmenetelmiä (kuten  
AsH<sub>3</sub>, SbH<sub>3</sub>).

Toiminnanharjoittajat raportoivat päästötietojaan kotimaassa valvoville viran-  
omaisille osoittaakseen, että heidän toimintansa täyttää ympäristöluvassa esitetyt  
ehdot. Tämän lisäksi he raportoivat myös kansainvälisiin rekistereihin, kuten esi-  
merkiksi Euroopan päästökisteriin E-PRTR (European Pollutant Release and  
Transfer Register). Päästökisterien laitoskohtaiset päästötiedot perustuvat toimin-  
nanharjoittajien omaan ilmoitukseen. Mikäli ilmoitetut tulokset ovat virheellisiä, siitä  
voi aiheutua Suomen ilmoitettujen päästöjen vääristyminen ja toiminnanharjoitta-  
jalle imagohaittaa. Näin ollen sekä laitoksen että viranomaisten on pystyttävä luot-  
tamaan 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. Laadukkaiden päästömittausten merkitys korostuu enti-  
sestään, kun päästörajat tiukkenevat uusien BAT-päätelmien myötä.

Kuvassa 1 on esitetty kaavion muodossa eurooppalaisten direktiivien, säädösten  
ja standardien välinen yhteys ja kuinka eri toimijat toimivat tässä kokonaisuudessa.





Kuva 1. Eurooppalainen kehys teollisuuspäästöjen monitoroinnille (alkuperäinen esitys: Robinson, R., AQE-konferenssi, 2021).

Tässä raportissa annetaan ohjeita siitä, miten päästömittausten laatua voidaan tehostaa alhaisilla pitoisuustasoilla sekä kuvataan soveltuvin osin käytäntöjä muiden maiden soveltamista tavoista.

## 2. Päästömittaustandardit

Eurooppalaisen standardisointijärjestön CENin, European Committee for Standardization (<https://www.cencenelec.eu>), tekninen komitea CEN/TC 264 "Air quality" vastaa eurooppalaisesta standardisoinnista mm. ilmanlaadun, päästöjen ja sisäilman mittaamiseen liittyen. Standardit laaditaan teknisen komitean työryhmissä (Working Group, WG), jotka kokoontuvat 3 - 4 kertaa vuodessa. CEN/TC 264:n alaisuudessa toimii myös Task Force Emissions-ryhmä, TFE. TFE käsittelee yleisiä, kaikkiin päästömittaustandardeihin liittyviä seikkoja, antaa suosituksia jne ja se kokoontuu yleensä kerran vuodessa.

Eurooppalaiset standardit vahvistetaan Suomessa SFS-standardeiksi (tunnus SFS-EN), ja mikäli Suomessa on voimassa omia kansallisia standardeja ko. aiheeseen liittyen, nämä kansalliset standardit kumotaan CENin standardin valmistuttua.

Valmiit eurooppalaiset standardit merkitään tunnuksella EN (European Standard).

Muita CENin tuottamia dokumentteja ovat tekniset spesifikaatiot (Technical Specification, CEN/TS) sekä tekniset raportit (Technical Report, CEN/TR). TS-dokumentit ovat normatiivisia dokumentteja, mutta niiden tekninen valmiusaste ei ole vielä sellainen, että niistä olisi voitu tehdä varsinaista standardia. TS-dokumentti katselmoidaan kolmen vuoden välein, katselmoinnin perusteella se voidaan muuttaa viralliseksi standardiksi tai hylätä. Teknisessä komiteassa CEN/TC 264 on linjattu, että TS-dokumentit tulee validoida ennen kuin ne voidaan hyväksyä EN-standardeiksi. Vaikka TS-tekstit ovat normatiivisia, jäsenmailla on kuitenkin oikeus käyttää omia, hyväksi havaitsemiaan käytäntöjä TS-käytäntöjen sijasta eikä ko. aihetta käsitteleviä kansallisia standardeja tarvitse kumota.

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

Suomalaisten osallistumista eurooppalaisten standardien laadintaan koordinoi kansallinen standardisointijärjestömme SFS. Seurantaryhmä SFS/SR 215 "Ilmanlaatu" toimii kansallisena standardisoinnin asiantuntijaryhmänä ja vastinryhmänä tekniselle komitealle CEN/TC 264. Lisätietoa standardeista ja standardisoinnista löytyy SFS:n kotisivuilta, <https://www.sfs.fi>.

### 2.1 EN-, ISO- standardit ja TS-menetelmät

EU-direktiivien ja niiden pohjalta laadittujen suomalaisten asetusten mukaan päästömittauksissa tulee Suomessa ensisijaisesti käyttää Euroopan standardisointikomitean (CEN) laatimia eurooppalaisia EN-standardeja. Mikäli kyseiselle komponentille ei ole laadittu EN-standardia, käytetään ISO-standardia tai muita kansallisia tai kansainvälisiä standardeja, joilla varmistetaan, että toimitettavat tiedot ovat laadullisesti yhtä tasokkaita.

Myös US EPA tuottaa menetelmiä päästöjen määrittämiseen. On kuitenkin muistettava, että US EPA-dokumentit ovat menetelmiä, ne eivät ole standardeja. Näiden

menetelmien laatimisprosessi eroaa EN- ja ISO-menetelmien prosessista esimerkiksi sen suhteen, että niiltä ei vaadita validointeja, kuten EN-standardien laadinnassa vaaditaan.

Eurooppalaisia standardimenetelmiä on voimassa suurimmalle osalle mitattavista komponenteista. Tällä hetkellä joillekin komponenteille, kuten HF (CEN/TS 17340:2020) sekä HCHO (CEN/TS17638:2021), ei ole vielä vahvistettua EN-standardia, vaan ainoastaan TS-dokumentit. Jotta TS-dokumentille saadaan EN-status, täytyy kyseinen menetelmä validoida laajoilla EU-tasoisilla vertailumittauksilla ja tällä hetkellä ei ole vielä tiedossa, milloin näiden TS-menetelmien validointi tehdään.

CEN- työryhmissä sekä Task Force Emissions-komiteassa on keskusteltu siitä, voidaananko jäsenmaissa käyttää vaikkapa HF:n mittaamiseen TS-tason dokumenttia, kun on olemassa ISO-standardi HF:n mittaamiseen (ISO 15713:2006). Englannissa viranomainen on tehnyt päätöksen siitä, että CEN/TS 17340 on heillä SRM-menetelmä.

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

## **2.2 CENin tuottamat dokumentit**

Liitteessä A on esitetty toukokuussa 2022 voimassa olleet olennaisimmat päästömittauksiin liittyvät EN-, TS- sekä TR-dokumentit.

### 3. BREF-asiakirjat ja niiden mittausvelvoitteet uusille komponenteille

BAT-vertailuasiakirjojen tarkoituksena on edistää ympäristönsuojelua ja yhtenäistää ympäristölupakäytäntöjä EU:ssa. Suurin osa BAT-vertailuasiakirjoista on ns. sektori-BREFejä. Näiden lisäksi on valmisteltu ns. horisontaali-BREFejä, jotka ovat yhteisiä useille toimialoille.

BAT-päätelmät (BAT Conclusions, BATC) ovat BREFien tärkein osa, jossa esitetään päätelmät parhaista käytettävissä olevista tekniikoista, niiden kuvaus, tiedot niiden sovellettavuuden arvioimiseksi, parhaaseen käytettävissä olevaan tekniikkaan liittyvät päästötasot, siihen liittyvä tarkkailu ja kulustasot ja tarvittaessa asiankuuluvat laitoksen kunnostustoimet. BAT-päätelmiä käytetään lähtökohtana IEDirektiivin II luvun soveltamisalaa kuuluvia laitoksia koskevia lupaehtoja määrittäessä ([https://www.ymparisto.fi/fi-fi/kulutus\\_ja\\_tuotanto/paras\\_tekniikka\\_bat/vertailuasiakirjat](https://www.ymparisto.fi/fi-fi/kulutus_ja_tuotanto/paras_tekniikka_bat/vertailuasiakirjat)). BREF-vertailuasiakirjat löytyvät sivuilta <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/>.

Alla listatut BREF-vertailuasiakirjat ovat Suomessa olennaisimmat:

- Suuret polttolaitokset (Large Combustion Plants), "LCP"
- Jätteiden poltto (Waste Incineration), "WI"
- Massa- ja paperiteollisuus (Production of Pulp, Paper and Board), "PP"
- Rauta- ja terästeollisuus (Iron and Steel Production), "IS"
- Lasiteollisuus (Manufacture of Glass), "GLS"
- Sementti-, kalkki- ja magnesiumoksiditeollisuus (Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide), "CLM"
- Rautametallien jalostus (Ferrous Metals Processing Industry), "FMP"
- Väri- ja kromiteollisuus (Non-Ferrous Metals Industries), "NFM"
- Orgaanisten peruskemikaalien valmistus (Production of Large Volume Organic Chemicals), "LVOC"
- Öljyjäljälähdöt (Refining of Mineral Oil and Gas), "REF"
- Jätteidenkäsittely (Waste Treatment), "WT"
- Kloorialkaliteollisuus (Production of Chloralkali), "CAK"
- Pintakäsittely orgaanisia liuottimia käyttäen (Surface Treatment Using Organic Solvents including Wood and Wood Products Preservation with Chemicals), "STS"
- Kemianteollisuuden jätevesien ja -kaasujen käsittely (Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector), "CWW"

EU on julkaissut myös tarkkailuasiakirjan nimeltään Reference Document on Monitoring, "ROM" (Monitoring of Emissions to Air and Water from IED Installations). Tämä JRC:n (Joint Research Center) toimittama raportti esittää yhteenvetona sekä ilmaan että veteen vapautuvien päästöjen mittaamisesta ja pyrkii antamaan

niihin käytännön ohjeita. Huomioitavaa on, että tällä asiakirjalla ei ole samaa, virallista statusta kuin varsinaisilla BREF-asiakirjoilla.

BREF-dokumenteissa on esitetty lukuisa joukko mittausvelvoitteita sellaisille epäpuhtauksille, joille ei ole laadittu eurooppalaista mittausstandardia. Joillekin on olemassa ISO-standardi, joillekin US EPA-menetelmä, mutta moni näistä epäpuhtauksista on sellaisia, joille ei ole olemassa validoitua mittausmenetelmää lainkaan.

Seuraavissa kappaleissa on kuvattu epäpuhtauksia, jotka BATE-projektin johtoryhmä nosti esille projektin työpajassa. Projektin aikana on selvitetty EU-maiden käytäntöjä näiden epäpuhtauksien mittaamiseen.

### 3.1 Uusien komponenttien mittausvelvoitteita

#### 3.1.1 AsH<sub>3</sub> (arsiini) ja SbH<sub>3</sub> (stibiini)

Arsenivedyn, AsH<sub>3</sub> (toiselta nimeltä arsiini) sekä stibiinin, SbH<sub>3</sub>, mittaamista edellytetään värimetalliteollisuuden NFM-BREF-asiakirjassa. Arseenivedyn ja stibiinin summan BAT-AEL-rajaksi on annettu  $\leq 0,5 \text{ mg/m}^3$  (BAT 114, NFM-BREF). Päästö-taso on annettu näytteenottojakson keskiarvona ja mittauksia on tehtävä kerran vuodessa.

Arsiinin mittaamiseen on sovellettu Iso-Britanniassa *CEN/TS 13649-menetelmää* (kts. kpl 3.2) *Stationary source emissions. Determination of the mass concentration of individual gaseous organic compounds. Sorptive sampling method followed by solvent extraction or thermal desorption* (2015).

#### 3.1.2 Kloori ja klooridioksidi

Kloorikaasun (Cl<sub>2</sub>) ja klooridioksidin mittaamista edellytetään muun muassa CAK-, LVOC- sekä NFM-BREF-dokumenteissa.

EU:ssa käytetään joissain jäsenmaissa kloorin määrittämiseen US-EPA menetelmää M26: *Determination of hydrogen halide and halogen emissions from stationary sources non-isokinetic method*. Menetelmäkuvauksessa kerrotaan, että mm. klooridioksidi ja ammoniumkloridi voivat häiritä kloorin mittausta. Suomessa on sovellettu myös NCASI:n (National Council of the Paper Industry for Air and Stream Improvement) ohjetta vuodelta 1997 "Determination of chlorine and chlorine dioxide in pulp mill bleach vents".

*Tällä hetkellä näiden komponenttien mittaamiseen ei siis ole olemassa validoitua standardimenetelmää.*

#### 3.1.3 SO<sub>3</sub> ja H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Rikkihappoa (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) edellytetään mitattavan muun muassa:

- NFM-BREF (sinkki- ja kadmiumprosessit): BAT 114, BAT- AEL 10 mg/m<sup>3</sup>(n), näytteenottojakson keskiarvo, mittaus kerran vuodessa

Rikkiatrioksidin, SO<sub>3</sub>, mittaamista edellytetään polttolaitoksilla, mikäli niissä on käytössä selektiivinen katalyyttinen pelkistystekniikka (SCR, selective catalytic reduction):

- SO<sub>3</sub>- mittaus kerran vuodessa, päästötaso ei ole määritetty

Eurooppalaisen validoidun standardin puuttuessa *riikkihapon mittaamiseen käytetään yleisesti US EPA:n menetelmää M8 Determination of sulfuric acid and sulfur dioxide emissions from stationary sources*. Menetelmää voidaan käyttää rikkihapon (mukana sekä rikkihapposumu että SO<sub>3</sub>) sekä kaasumaisen SO<sub>2</sub>:n määrittämiseen.

Rikkiatrioksidin määrittämiseen ei ole olemassa EN- tai ISO-standardia. Myöskään US EPA:lla ei ole tähän laadittu menetelmää. Saksassa VDI on laatinut vuonna 2011 standardin *VDI 2462-part 2 Determination of sulphur trioxide in water vapour containing exhaust gas*. Standardin validointitestit on tehty vuosina 2007- 2008. Kyseinen menetelmä on validoitu alueelle 50 mg/m<sup>3</sup>(n) asti ja se sopii kosteiden kaasujen SO<sub>3</sub>-pitoisuuksien määrittämiseen.

### 3.1.4 PBDD/F

Polybromattuja dibentsodioksiineja ja dibentsofuraaneja tulee mitata kerran kuudessa kuukaudessa jätteenpoltossa (WI-BREF, BAT 30), jos kyseessä olevassa prosessissa hävitetään bromattuja palonestoaineita tai laitoksella käytetään päätelmän BAT 31 kohdan d mukaista tekniikkaa jatkuvalla bromi-injektiolla.

*PBDD/F-yhdisteiden näytteenottoon voidaan käyttää PCDD/F-standardia SFS-EN 1948*. On kuitenkin huomioitava, että kyseistä standardia ei ole validoitu erityisesti PBDD/F-yhdisteiden mittaamiseen. Suomessa ei ole tällä hetkellä akkreditoituja analyysilaboratorioita, jotka analysoisivat näitä yhdisteitä. Näytteiden kemiallisia analyysejä tehdään muun muassa Saksassa.

### 3.1.5 Bentso(a)pyreeni

Bentso(a)pyreenin mittausvelvoitteita on esitetty NFM-BREF:ssä. Päästötasot ovat alimmillaan 0,001 mg/m<sup>3</sup>(n) ja korkeimmillaan 0,015 mg/m<sup>3</sup>(n), mittausjakson keskiarvona ilmoitettuna. Mittauksia on tehtävä vähintään kerran vuodessa.

NFM-BREF-tekstissä *bentso(a)pyreenin mittausstandardiksi on esitetty ISO 11338-1 Stationary source emissions – Determination of gas and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons – Part 1: Sampling sekä ISO 11338-2 Stationary source emissions – Determination of gas and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons – Part 2: Sample preparation, clean-up and determination*.

### 3.1.6 Rikkivety

Rikkivetyä edellytetään mitattavan WT-, IS-, GLS- sekä NFM-BREF-asiakirjoissa. Päästötasot vaihtelevat runsaasti, esimerkiksi NFM-BREF:in BAT 89 mukaan mitausjakson keskiarvon pitoisuuden on oltava  $\leq 2 \text{ mg/m}^3(\text{n})$ , kun taas IS-BREF:in BAT 48 antaa vaihteluväliksi yhdelle prosessille 300-1000  $\text{mg/m}^3(\text{n})$  (vuorokausikeskiarvo) ja toiselle puolestaan  $< 10 \text{ mg/m}^3(\text{n})$ .

Joissakin Euroopan maissa sovelletaan rikkivedyn mittaamiseen märkäkemiallisia VDI-standardeja (VDI 3486). Kyseiset standardit on kuitenkin laadittu pääosin 1980-luvulla ja niiden toimivuutta nykyisiin prosesseihin ja pitoisuustasoihin ei ole testattu.

Rikkivedyn mittaamiseen on usein käytetty spesifisenä menetelmänä kaasukromatografista määrittystä. Epäsuorasti rikkivetyä voidaan mitata TRS-mittauksella, (total reduced sulphur), jossa näytekaasun sisältämät pelkistyneet rikkiyhdisteet hapetetaan rikkidioksidiksi, jonka pitoisuus mitataan. Tämä menetelmä sopii rikkivedyn määrittämiseen vain niissä tapauksissa, joissa mitattavassa kaasussa ei ole muita pelkistyneitä rikkiyhdisteitä.

### 3.1.7 Amiinit

Amiini- ja amidiemissioiden mittaus on noussut viime vuosina esille. Syynä tähän on se, että hiilidioksidin talteenottoprosesseissa (Carbon Capture, CC) käytetään absorptioliuoksena yleisesti erilaisia amiinidoksellisia liuoksia, esim. MEA-liuosta (monoetanoliamiini eli 2-aminoetanol,  $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$ ), ja prosessin hajoamistuotteena muodostuu erilaisia amiiniyhdisteitä.

Amiineja on useita erilaisia, mikä tekee niiden mittaamisesta yhdellä ainoalla menetelmällä haastavaa. Ne voivat olla ns. primääri-, sekundääri- tai tertiääriamiinien muodossa ja niitä on sekä alifaattisina että aromaattisina yhdisteinä. Pitoisuustasot voivat olla mikrogrammoja kuutiossa. Amiineja on mitattu tällä hetkellä lähinnä tutkimushankeissa.

Englannin ympäristöviranomaisen, Environment Agency (EA) on esittänyt, että näitä komponentteja voitaisiin mitata esimerkiksi CEN/TS 13649-menetelmällä. Haasteena se, että kun näytettä kerätään adsorbentteihin, keräysnopeudet ovat yleensä vain joitain satoja millilitroja minuutissa. Jotta päästäisiin analyysimenetelmän määrittämisrajalta, näytettä tulisi kuitenkin kerätä useita satoja litroja.

Myös FTIR-mittausta on sovellettu amiinien määrittämiseen. Esikuvamenetelmänä tässä on käytetty dokumenttia CEN/TS 17337 Stationary source emissions. Determination of mass concentration of multiple gaseous species. Fourier transform infrared spectroscopy, 2019.

### 3.2 Yhteenvedo eräissä maissa käytetyistä menetelmistä

CEN:in Task Force Emissions työryhmän jäsenille tehtiin syksyllä 2021 kysely siitä, mitä mittausmenetelmiä heillä on käytössä edellä mainittujen komponenttien mittaamiseen.

Taulukko 1 on esitetty kyselyn tulokset. Suurin osa kyselyyn vastanneista maista kommentoi, että näiden komponenttien mittaaminen on vähäistä tai sitä ei ole ollenkaan. Mittaustarpeen vähäisyyden vuoksi näille menetelmille ei ole ainakaan tällä hetkellä suunnitteilla CEN/TC264:ssä omien mittausstandardien laatimista, vaan niiden mittaamiseen tullaan soveltamaan jo valmiina olevia standardeja/metodeja.

*Taulukko 1. Euroopassa käytettyjä menetelmiä tiettyjen päästökemikaalien mittaamiseen.*

Komponentti	Iso-Britannia	Tanska	Ranska	Saksa	Alankomaat	Italia
Arsiini, AsH <sub>3</sub>	CEN/TS 13649 + NIOSH 6001	-	-	-	-	-
Stibiini, SbH <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-
Rikkihiili, CS <sub>2</sub>	CEN/TS 13649 + NIOSH 1600	-	-	--	Keräys kaasunäytepussiin	-
Karbo-nyyli-sulfidi, COS		-	-		Keräys kaasunäytepussiin	-
Rikkivety, H <sub>2</sub> S	US EPA M11	Modifioitu US EPA M11 (Zn-asettaatti, ei Cd-asettaatti)	-	VDI 2454 part 2 (1982)	VDI 3486 (1980)	UNI 11574:2015
Kloori ja klooridioksidi, Cl <sub>2</sub> ja ClO <sub>2</sub>		US EPA M26 Cl <sub>2</sub> :lle (tai Dräger-putket)	-	VDI 3488 part 1 (1979)	US EPA M26	US EPA M26
Rikki-trioksidi, SO <sub>3</sub>	US EPA M8	US EPA M8a (yli happokastepisteen)	-	VDI 2462 part 2 (2011)	US EPA M8	US EPA M8 + FTIR
Rikki-happo, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	US EPA M8	Yli happokastepis-	NF X 43-329-stand-	modifioitu EN 1911	US EPA M8	US EPA M8



Komponentti	Iso-Britannia	Tanska	Ranska	Saksa	Afankomaat	Italia
		teen: isokineettinen näytteenotto suodattimelle (kationit ja anioinit) ja kuplitus veteen. Häiriöistä vahvoista hapoista	ardi "Stationary source emissions - Sampling and measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons and tars at emission"			
Bentso(a)pyreeni	-	ISO 11338	-	EN 1948	ISO 11338	EN 1948
Polybromatut dibentso-p-dioksiinit ja -furaanit, PBDD/F	-	Näytteenotto: EN 1948. Analyysi PCDD/F-laboratoriossa	-	-	EN 1948	EN 1948

## 4. Mittausepävarmuuden määrittäminen

### 4.1 Peruskäsitteitä

Mittausepävarmuus on mittaustulokseen liittyvä parametri, joka kuvaa mittaussuureen arvojen oletettua vaihtelua. Epävarmuuden arviointi vaatii kaikkien epävarmuuslähteiden huomioon ottamista. Tällä analyysillä voidaan arvioida, mitkä mittausten menetelmän osatekijät vaikuttavat merkittävästi tuloksen epävarmuuteen, ja mitkä eivät ja keskittyä harkiten olennaisten komponenttien tutkimiseen.

Mittauksissa esiintyy *systemaattisia* ja *satunnaisvirheitä*.

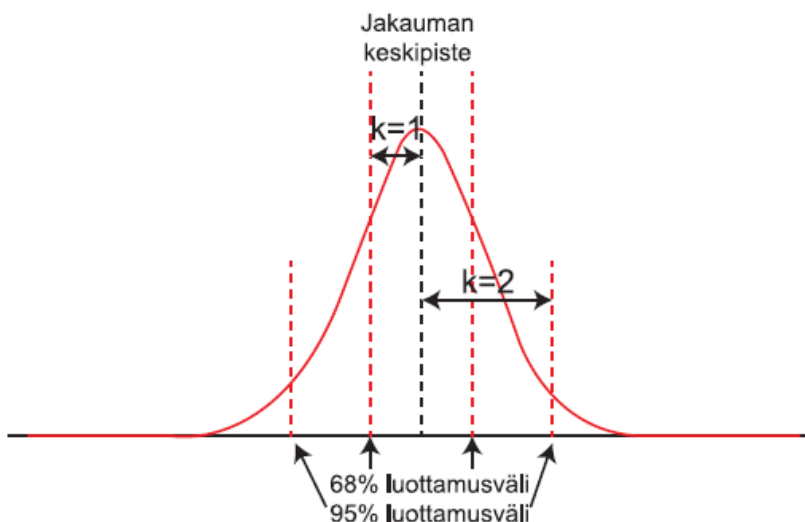
Mittauksen systemaattiselle virheelle on annettu määritelmä (J4/2011): Mittausvirheen osa, joka pysyy mittausta toistettaessa vakiona tai vaihtelee ennustettavalla tavalla.

Systemaattinen virhe pysyy suuruudeltaan vakiona vakio-olosuhteissa ja sitä ei voida eliminoida lisäämällä mittauskertojen lukumäärää. Systemaattista virhettä voi aiheuttaa esimerkiksi laitteen virheellinen kalibrointi tai viallinen laite. Systemaattinen virhe voidaan korjata, mikäli se tunnetaan. Päästämittauksissa esimerkiksi kaasumäärämittarin systemaattinen virhe saadaan selville kalibroinnilla, jonka perusteella voidaan määrittää tarvittaessa korjauskerroin.

Satunnaisvirhe muodostuu ennalta ennustamattomista muutoksista mittauksessa. Päästämittauksissa satunnaisvirheitä ovat mm. kirjaus- ja lukemavirheet, näytteen kontaminoituminen kanavan seinämäkosketuksesta jne. Satunnaisvirhettä ei voida eliminoida korjauskertoimilla. Satunnaisvirheen suuruutta voidaan yleensä pienentää rinnakkaisten mittausten lukumäärää lisäämällä.

Julkaisussa Laadukkaan mittaamisen perusteet (J4/2011) on esitetty hyvin mittausepävarmuuteen liittyviä peruskäsitteitä. Ko. julkaisussa kerrotaan muun muassa, mitä tarkoitetaan epävarmuuksien jakaumilla, alla suora lainaus ko. julkaisun tekstistä (J4/2011, kpl 4.2):

- yleisin jakauma on normaalijakauma (Kuva 2)
- normaalijakaumassa mittaustulokset jakautuvat siten, että jakauman keskikohta  $x$  on todennäköisin. Mittaustuloksen todennäköisyys pienenee sitä mukaa, kun etäännyttään jakauman keskikohdasta
- normaalijakaumaa kuvaavat jakauman keskiarvo  $x$  ja jakauman keskihajonta  $\sigma_x$
- mittaustuloksista 68 % sijaitsee välillä  $x \pm \sigma_x$  ( $k=1$ ) ja 95 % välillä  $x \pm 2 \sigma_x$  ( $k=2$ )
- mikäli komponentin jakaumaa ei tunneta, oletetaan se usein normaalijakaumaksi
- toistettujen mittausten jakauma noudattaa hyvin usein normaalijakaumaa
- samoin epävarmuus, joka saadaan usean epävarmuuskomponentin yhdistelmänä, noudattaa normaalijakaumaa, olivatpa lähtösuureiden jakaumat mitä tahansa



Kuva 2. Normaalijakauma (Laadukkaan mittaamisen perusteet, J4/2011)

Jotkut päästömittauksiin liittyvät epävarmuuskomponentit ovat tasajakautuneita. Esimerkkejä näistä ovat mittalaitteen resoluutio tai ulkoilman lämpötilan vaihtelu mittausten aikana. Tällöin voidaan ajatella, että mittaustulos sijaitsee 100 %:n varmuudella välillä  $x \pm a$ . Tasajakaumasta saadaan hajonta jakamalla vaihteluvälin puolikas ( $a$ ) tekijällä  $\sqrt{3}$  (J4/2011).

Mittausepävarmuus on testaustulokseen liittyvä arvio, joka ilmoittaa rajat, joiden välissä todellisen arvon voidaan valitulla todennäköisyydellä katsoa olevan. Yleensä päästömittausten epävarmuuksia laskettaessa käytetään 95 %:n luottamusväliä ( $k=2$ ). Epävarmuutta ilmoitettaessa on muistettava ilmoittaa, mitä luottamusväliä epävarmuuslaskuissa on käytetty.

Päästömittaustuloksen epävarmuuksia määritettäessä tulee ensimmäisenä identifioida kaikki ne tekijät, mitkä vaikuttavat tuloksen mittausepävarmuuteen. Tämän jälkeen määritetään näiden epävarmuuskomponenttien vaikutus mitattavan suureen epävarmuuteen.

Kun eri standardiepävarmuuskomponentit on määritetty tai arvioitu, yhdistetty standardiepävarmuus saadaan laskemalla standardiepävarmuuskomponenttien neliöt yhteen ja ottamalla summasta neliöjuuri. Tässä on huomioitava, että epävarmuuskomponenttien tulee olla toisistaan riippumattomia.

Yhdistetty standardiepävarmuus,  $u_c$  saadaan seuraavasti:

$$u_c = \sqrt{\sum_p u_p^2} \quad (1)$$

jossa  $u_p$  = standardiepävarmuuskomponentti.

Laajennettu epävarmuus  $U$  saadaan seuraavasti:

$$U = k \times u_c \quad (2)$$

jossa  $U$  = laajennettu epävarmuus

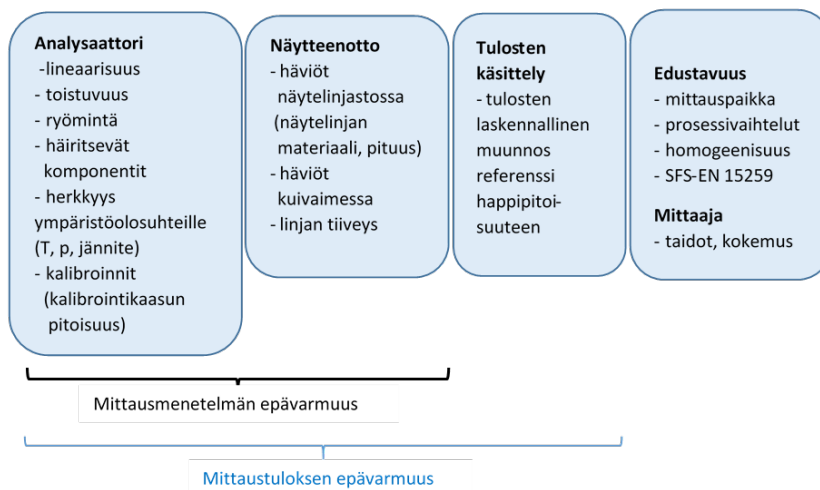
$k$  = kattavuuskerroin (normaalijakauma, 95 %:n luottamusvälillä,  $k=2$ )

$u_c$  = yhdistetty standardiepävarmuus

## 4.2 Päästömittaustandardien epävarmuuslaskennan periaatteet

Päästömittaustandardien epävarmuuslaskentatavat pohjautuvat ajatukseen siitä, että mittajaalla on käytössään mittaustaipaikka, jossa pitoisuudet ovat jakautuneet homogeenisesti läpi kanavan, mittaustaipaikalle päästään helposti ja siellä on hyvä säänsuoja sekä siihen, että mittaajat ovat koulutettuja ja kokeneita. Jos edellä mainitut tekijät eivät täyty, mittaaja ei voi arvioida niiden vaikutusta epävarmuuteen, mutta ne tulee ilmoittaa raportissa sekä lisätä maininta siitä, että ko. tekijät lisäävät mittausepävarmuutta.

Alla kuvassa 3 on esitetty esimerkki siitä, mitä jatkuvatoimisen päästömittauksen mittausten menetelmän epävarmuustarkastelu pitää sisällään. Epävarmuuteen ei siis oteta mukaan esimerkiksi edustavuuden merkitystä tai mittaajan taitoja.



Kuva 3. Jatkuvatoimisen kaasumittauksen (SRM) epävarmuustarkastelun periaatteet. (MECE-projekti, 2018)

Päästömittausten mittausepävarmuuden laskentaan tarkoitetut laskentapohjat on tehty vuonna 2018 Teknologian Tutkimuskeskus VTT:llä menetelmästandardien esimerkkien pohjalta seuraaville komponenteille: HCl, O<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> sekä hiukkaset (MECE-projekti).

BATE-hankkeessa tehtiin epävarmuuspohjat raskasmetalli- ja PCDD/F-mittauksiin (kpl 4.5 ja 4.6). Tämän ohjeen laatimisen aikana näiden yhdisteiden menetelmästandardeissa ei ole esitetty ohjeita siitä, kuinka epävarmuuslaskelmat tulisi tehdä. VTT on käyttänyt laskentapohjien taustana periaatteita, joita on esitetty toisissa märkämiaalisissa mittauksiin perustuvissa standardeissa (raskasmetalleille). Vastaavasti PCDD/F-epävarmuustarkastelussa on hyödynnetty jatkuvatoimisen PCDD/F-mittauksen TS-dokumentin esimerkkiä (CEN/TS 1948-5).

### 4.3 Standardireferenssimenetelmien mittausepävarmuudet

Laitosten kiinteästi asennettujen päästömittausmenetelmien (CEMS) mittausepävarmuuskriteerit on annettu teollisuuspäästädirektiivissä (IED, 2010) ja sen pohjalta laadituissa valtioneuvoston asetuksissa (151/2013, 936/2014) sekä MCP-direktiivin pohjalta laaditussa Pienten polttolaitosten ns. PIPO-asetuksessa 1065/2017. Standardin SFS-EN 14181 "Quality assurance of Automated Measuring Systems" avulla todennetaan näiden arvojen alittuminen.

Tärkeässä osassa CEMS:ien laadunvarmistustoimia ovat vertailumittaukset (lajit QAL2-mittaukset sekä vuosittain tehtävät AST-mittaukset), jotka tekee ulkopuolinen päästömittaaja omilla mittalaitteillaan, käyttäen mittauksissa standardireferenssimenetelmiä (SRM) tai niille vaihtoehtoisia menetelmiä (alternative methods, AM). Jatkuvatoimiset mittalaitteet, joilla nämä vertailut tehdään, ovat P-AMS-mittalaitteita eli Portable Automated Measuring Systems, erotuksena CEMS-laitteista. Vertailuja tehdään joillekin komponenteille myös märkämiaalisilla/adsorptiomenetelmillä, sillä kaikille mitattaville komponenteille (kuten vaikkapa raskasmetallit) ei ole olemassa jatkuvatoimisia mittalaitteita.

Suurimmalle osalle QAL2/AST-mittauksissa käytetyille standardireferenssimittausmenetelmille (SRM) on annettu niiden esikuvastandardeissa maksimimittausepävarmuudet, jotka eivät saa ylittyä, mikäli menetelmää käytetään referenssimenetelmänä. *Päästömittaajan on siis osoitettava tämä laitokselle/viranomaiselle tarvittaessa ennen mittauksia tai hänellä on oltava valmius laskea nämä arvot pyydettyessä myöhemmin.* Alla esimerkkejä sallituista mittausepävarmuuksista (k=2, 95 % luottamusväkillä ilmoitettuna):

- hiukkaset 20 %:a raja-arvosta (SFS-EN 13284-1:2017)
- SO<sub>2</sub> 20 %:a (SFS-EN 14791:2017) tai 15 %:a (CEN/TS 17021:2017) päivittäisestä raja-arvosta tai alimmasta raja-arvosta, mikä laitokselle on annettu
- NO<sub>x</sub> 10 %:a päivittäisestä raja-arvosta tai alimmasta raja-arvosta, mikä laitokselle on annettu (SFS-EN 14792:2017)
- CO 6 %:a päivittäisestä raja-arvosta tai alimmasta raja-arvosta, mikä laitokselle on annettu (SFS-EN 15058:2017)

- HCl 30 % (SFS-EN 1911:2010) ja 20 % (SFS-EN 16429:2021) päivittäisestä raja-arvosta
- O<sub>2</sub> 6 %:a mitatusta arvosta tai maks. 0,3 % (SFS-EN 14789:2017)
- CO<sub>2</sub> 6 %:a mitatusta arvosta tai maks. 0,3 % (CEN/TS 17045:2020)
- H<sub>2</sub>O 10 % mitatusta arvosta (SFS-EN 14790:2017)

On muistettava, että vertailu standardien kriteerien kanssa tehdään laskettuna kuiviin kaasupitoisuuksiin, mutta ennen happimuunnosta. Useassa standardissa on mainittu, että happimuunnos tuo oman lisänsä mittausepävarmuuteen. Mikäli mitatun happipitoisuuden ja referenssihappipitoisuuden välillä on suuri ero, voi happimuunnoksen mukanaan tuoma mittausepävarmuus olla niin suuri, ettei standardien kriteeri epävarmuudelle enää täyty.

Tämän hetkissä standardeissa mittausepävarmuuskriteerit puuttuvat muun muassa raskasmetalli-, PCDD/F- sekä TVOC-standardeista.

#### 4.4 Alhaiset pitoisuudet ja niille asetetut kiinteät epävarmuudet

Uusimmissa standardeissa (EN) sekä teknisissä spesifikaatioissa (TS) on otettu käyttöön ns. *alhaisen pitoisuuden määritelmä*. Syynä tähän on se, että on tiedotettu, että kun mitattavat pitoisuudet laskevat, suhteelliset mittausepävarmuudet kasvavat. On hyvin todennäköistä, että kun standardien päivityksiä tehdään, sama lähestymistapa otetaan niissä käyttöön.

Esimerkkeinä tästä käytännöstä:

- SFS-EN 16429:2021 "Stationary source emissions. Reference method for the determination of the concentration of gaseous hydrogen chloride (HCl) in waste gases emitted by industrial installations into the atmosphere". Kokonaisepävarmuus päivittäisestä raja-arvosta laskettuna ei saa olla suurempi kuin 20 % tai 1 mg/m<sup>3</sup>(n), mikäli päivittäinen raja-arvo on alle 5 mg/m<sup>3</sup>(n)
- CEN/TS 17340:2020 "Stationary source emissions. Determination of mass concentration of fluorinated compounds expressed as HF. Standard reference method". Kokonaisepävarmuus HF-mittaukselle ei saa ylittää 30 %:ia päivittäisestä raja-arvosta (tai alhaisinta päästörajaa, joka laitokselle on annettu). Mikäli HF:n päivittäinen raja-arvo on < 2 mg/m<sup>3</sup>(n), maksimiepävarmuus saa olla 0,6 mg/m<sup>3</sup>(n)
- CEN/TS 17638:2021 "Stationary source emissions - Manual method for the determination of the mass concentration of formaldehyde - Reference method". Mikäli analysoitava HCHO-pitoisuus on > 5 mg/m<sup>3</sup>, epävarmuus saa olla maksimissaan 20 % ja mikäli analysoitava HCHO-pitoisuus on ≤ 5 mg/m<sup>3</sup>(n), epävarmuus saa olla maksimissaan 1,0 mg/m<sup>3</sup>(n)

Joissakin maissa on tehty omat kansalliset määritelmät alhaisille pitoisuuksille. Englannissa hiukkasille (EN 13284-1) on annettu epävarmuusvaatimuksena kertaluonteiselle hiukkasmittaukselle (Monitoring stack emissions: maximum uncertainty values for periodic monitoring, EA, UK):

- hiukkaset, 20 % tai maks. 1 mg/m<sup>3</sup>, mikäli päästöraja-arvo on < 5 mg/m<sup>3</sup>

Englanti on asettanut myös omat maksimiepävarmuuskriteerit sellaisille komponenteille, joille niitä ei ole standardeissa esitetty. Alla esimerkkejä:

- TVOC 15 %
- Cd+Tl: 30 %
- Hg: 30 %
- muut raskasmetallit (summa): 20 %
- dioksiinit ja furaanit: 30 %

Ranskassa on laadittu vuonna 2021 määritelmät alhaisille pitoisuuksille sekä standardireferenssi- että CEMS-mittauksille (Taulukko 2 ja Taulukko 3). Taulukon 2 luvut koskevat standardireferenssimenetelmiä ja taulukon 3 vastaavasti jatkuvatoimisia mittalaitteita. (Taulukoissa esitetyt NF X – alkuiset viittaukset ovat viittauksia Ranskan omiin kansallisiin standardeihin). Lähteenä näissä taulukoissa ovat sekä sähköpostikirjeenvaihto Ineriksen (The French National Institute for Industrial Environment and Risks, <https://www.ineris.fr/en>) kanssa että heidän esitys CIM2021-konferenssissa.

Taulukko 2. Ranskassa ehdotetut määritelmät ns. alhaiselle pitoisuudelle, SRM (tilanne 2022, Raventos et al. CIM2021)

Komponentti	Alhaisen pitoisuuden määritelmä (Low Conc., LC)	U <sub>SRM,max</sub> , jos pitoisuus C ≤ LC	U <sub>SRM,max</sub> , jos C > LC (suht.)
Hiukkaset	5 mg/m <sup>3</sup>	1 mg/m <sup>3</sup> (NF X 43-551)	20 % (EN 13284-1)
Kloridit (ilmaistuna HCl:nä) <sup>1</sup>	5 mg/m <sup>3</sup>	1,5 mg/m <sup>3</sup> (NF X 43-551)	30 % (EN 1911)
HCl <sup>2</sup>	5 mg/m <sup>3</sup>	1 mg/m <sup>3</sup> (NF X 43-551)	20 % (EN 16429)
HF	2 mg/m <sup>3</sup>	0,6 mg/m <sup>3</sup> (NF X 43-551 & CEN/TS17340)	30 % (CEN/TS 17340)
SO <sub>2</sub>	10 mg/m <sup>3</sup>	2 mg/m <sup>3</sup> (NF X 43-551)	20 % (EN 14791)
NH <sub>3</sub>	8 mg/m <sup>3</sup>	1,6 mg/m <sup>3</sup> (NF X 43-551)	20 % (EN ISO 21877)
Hg	0,02 mg/m <sup>3</sup>	0,008 mg/m <sup>3</sup> (NF X 43-551)	-
Raskasmetallit	0,01 mg/m <sup>3</sup> per metalli, n*0,01 metallien summalle <sup>3</sup>	0,01 mg/m <sup>3</sup> (NF X 43-551)	-
PAH	0,01 mg/m <sup>3</sup>	0,005 mg/m <sup>3</sup> (NF X 43-551)	-
PCDD/F	0,1 ng/m <sup>3</sup> I-TEQ	0,015 ng/m <sup>3</sup> I-TEQ (NF X 43-551)	-
CO	100 mg/m <sup>3</sup>	6 mg/m <sup>3</sup> (NF X 43-551)	6 % (EN 15058)
TVOC	25 mg/m <sup>3</sup> (hiilenä ilmaistuna)	3,75 mg/m <sup>3</sup> (NF X 43-551)	15 % (XP X 43-554)
NO <sub>x</sub>	120 mg/m <sup>3</sup> (NO <sub>2</sub> :na ilmaistuna)	12 mg/m <sup>3</sup> (NO <sub>2</sub> :na ilmaistuna) (NF X 43-551)	10 % (EN 14792)
O <sub>2</sub>	5 %	0,3 % (EN 14789)	6 % (EN 14789)
CO <sub>2</sub>	5 %	0,3 % (CEN/TS 17045)	10 % (CEN/TS 17045)
H <sub>2</sub> O	-	-	20 % (EN 14790)

<sup>1</sup> mitattuna EN 1991-menetelmällä  
<sup>2</sup> mitattuna P-AMS:lla  
<sup>3</sup> Jos ELV on annettu metallien summalle (n kpl metalleja + Hg), alhaisen pitoisuuden määritelmä (n\*0,01+0,02)mg/m<sup>3</sup>, epävarmuuskriteeri säilyy ennallaan (0,01 mg/m<sup>3</sup>)



Taulukko 3. Ranskassa ehdotetut määritelmät ns. alhaiselle pitoisuudelle, CEMS (tilanne 2022, Raventos et al. CIM2021).

Komponentti	Alhaisen pitoisuuden määritelmä (Low Conc., LC)	U <sub>CEMS,max</sub> , jos pitoisuus C ≤ LC	U <sub>CEMS, max</sub> , jos C > LC (suht.)
Hiukkaset	5 mg/m <sup>3</sup>	1 mg/m <sup>3</sup> (NF X 43-132)	30 % (IED)
HCl	5 mg/m <sup>3</sup>	2 mg/m <sup>3</sup> (NF X 43-132)	40 % (IED)
HF	1 mg/m <sup>3</sup>	0,4 mg/m <sup>3</sup> (NF X 43-132)	40 % (IED)
SO <sub>2</sub>	10 mg/m <sup>3</sup>	2 mg/m <sup>3</sup> (NF X 43-132)	20 % (IED)
NH <sub>3</sub>	8 mg/m <sup>3</sup>	3,2 mg/m <sup>3</sup> (NF X 43-132)	40 % (AM 12/01/2021) <sup>1</sup>
Hg	0,02 mg/m <sup>3</sup>	0,008 mg/m <sup>3</sup> (NF X 43-132)	40 % (AM 12/01/2021) <sup>1</sup>
CO	50 mg/m <sup>3</sup>	5 mg/m <sup>3</sup> (NF X 43-132)	10 % (IED)
TVOC	10 mg/m <sup>3</sup> (hiilenä ilmaistuna)	3 mg/m <sup>3</sup> (NF X 43-132)	30 % (IED)
NO <sub>x</sub>	80 mg/m <sup>3</sup> (NO <sub>2</sub> :na ilmaistuna)	16 mg/m <sup>3</sup> (NO <sub>2</sub> :na ilmaistuna) (NF X 43-132)	20 % (IED)
O <sub>2</sub>	-	-	15 % (suositus NF X 43-132)
H <sub>2</sub> O	-	-	30 % (suositus NF X 43-132)

<sup>1</sup> Ranskan lainsäädäntöä

On siis tiedostettu se, että markkinoilta ei välttämättä löydy (sertifioituja) jatkuva-toimisia CEMS-mittalaitteita, jotka kykenisivät mittaamaan vaadittuja pieniä pitoisuustasoja.

#### 4.5 Raskasmetallimittausten epävarmuuspohja

Raskasmetallimittausten epävarmuuspohja on esitetty tämän ohjeistuksen liitteessä B. CEN/TC264/WG8-työryhmä on parhaillaan päivittämässä eurooppalaista raskasmetallien mittaamiseen laadittua EN 14385-standardia. Työryhmälle on esitelty BATE-hankkeessa laadittu laskentapohja ja BATE-pohjaa tullaan käyttämään esikuvana tämän standardin epävarmuuspohjien laadinnassa.

Mittausepävarmuuden laskentapohjassa on huomioitu päävirta- ja sivuvirtakeräystävät. Analyysitulosten ja niiden epävarmuuksien tiedonsyöttö on selkeyden vuoksi asetettu tehtävän erilliseen taulukkoon.

#### **4.6 PCDD/F-mittausten epävarmuuspohja**

PCDD/F-mittausten epävarmuuspohja on tämän ohjeistuksen liitteessä C. Kyseisen pohjan laatimisessa on käytetty esikuvana CEN/TS 1948-5 dokumenttia ”Stationary source emissions. Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs. Part 5: Long-term sampling of PCDDs/PCDFs and PCBs” vuodelta 2015. (Tällä hetkellä (2022) standardissa SFS-EN 1948-1 ei ole esitetty mittausepävarmuuden laskentaan esimerkkiä).

## 5. Toteamis- ja määrittäysrajat (LOD, LOQ)

Toteamis- ja määrittäysrajan määritelmiä löytyy kirjallisuudesta useita erilaisia. Määritelmiä on päivitetty vuosien aikana ja niistä on tehty erilaisia tulkintoja (Gegen-schatz et al, 2021). Lisäksi joissakin raporteissa on käytetty myös muita termejä (limit of reporting (LOR), limit of determination, limit of blank), jotka saattavat sekoittaa lukijaa entisestään.

### 5.1 Toteamisraja, limit of detection (LOD)

Toteamisraja on määritelty (J4/2011) seuraavasti:

- määrittävän komponentin pienin pitoisuus, joka voidaan todeta luotettavasti ja joka eroaa nollanäytteen arvosta merkittävästi.

Julkaisussa J4/2011 esitetään myös:

- Analysoitavan aineen toteamisrajan määrittäminen perustuu taustan hajonnan tutkimiseen analysoimalla nollanäytteitä toistuvasti. Nollanäytteelle suoritettujen rinnakkaismäärittäysten perusteella lasketaan taustalle keskiarvo ja keskihajonta. Toteamisraja on se analysoitavan aineen pitoisuus, jonka vaste vastaa nollanäytteen vasteiden keskiarvoa lisättynä kolmikertaisella keskihajonnalla (95 % todennäköisyydellä). Toteamisrajalla analytyille mitatun vasteen tai määritetyn pitoisuuden tulee olla niin suuri, että sen ei enää voida katsoa johtuvan taustan satunnaisvaihtelusta.

Eli toteamisraja määritetään:

$$\text{LOD} = \text{nollanäytteen keskiarvo} + 3 \cdot \text{nollanäytteen keskihajonta}$$

Haasteena tässä määrittäytävissä on usein se, miten saadaan aikaan ns. nollanäyte, jonka perusteella yllä oleva laskenta voidaan tehdä. Kun tätä periaatetta sovelletaan päästömittauksiin, nollanäytteen tulisi siis edustaa samanlaista kaasumatriisiä, missä mittaukset tehdään, mutta siinä ei saisi olla lainkaan tutkittavaa komponenttia. Käytännössä tällaista tilannetta on mahdotonta saavuttaa.

### 5.2 Määrittäysraja, limit of quantification, LOQ

Määrittäysraja on määritetty (J4/2011) seuraavasti:

- Määrittäys- eli kvantitointiraja: kvantitatiivisen määrittäytksen pitoisuusalaraja väliaineessa (matriisissa) mitattuna, jolle voidaan esittää epävarmuusarvio.

Julkaisussa J4/2022 esitetään myös:

- Määrittämissrajat tulee todeta käyttäen sopivaa mittanormaalia tai varmennettua vertailumateriaalia. Useimmiten suositellaan 6–10 mittauksen toistamista. Se on tavallisesti kalibrointikäyrän alhaisin piste nollanäyte pois lukien. Määrittämissrajaa ei tule määrittää ekstrapoloimalla. Useimmiten määrittämissrajojen katsotaan olevan 5, 6 tai 10 kertaa nollanäytteen keskihajonta. Toteamisrajan ja määrittämissrajan väliin jää harmaa alue, jolla analyysi voidaan luotettavasti todeta, mutta sen kvantitointi sisältää huomattavan epävarmuuden.

### 5.3 IUPAC:in määritelmät

International Union of Pure and Analytical Chemistry, IUPAC, on järjestö, jonka tehtävänä on standardoida kemian sanastoa ja mittausmenetelmiä (<https://iupac.org/>).

IUPAC käyttää termejä  $L_Q$  (=LOQ) ja  $L_D$  (=LOD), lisäksi käytössä termi  $L_c$  (critical value) (Currie, L.A., 1999).

IUPAC: n mukaan termejä  $L_Q$  ja  $L_D$  ei voi määrittää ilman tarkkaan määritettyä mittausprosessia ("cannot be specified in the absence of a fully defined measurement process"), eli sellaista, jossa on mukana mahdolliset mittaukselta häiritsevät tekijät. Mukana määrittämissrajassa on siis oltava esimerkiksi näytteenotto, analyysi ja sen mahdolliset häiritsevät tekijät, matriisin vaikutus jne.

Jos LOD/LOQ-määrittämissrajat tehdään pelkästään nollanäytteen avulla, saadut arvot ovat selvästi pienempiä kuin mitä IUPAC:in ohjeissa suositellaan.

### 5.4 Päästömittausstandardeissa esitettyjä määritelmiä

Eurooppalaisissa EN-standardeissa on esitetty seuraavat määritelmät LOD:lle ja LOQ:lle:

- SFS-EN 15267-3: Air quality - Certification of automated measuring systems – Part 3: Performance criteria and test procedures for automated measuring systems for monitoring emissions from stationary sources
  - $LOD = 2 \cdot$  nollapitoisuuden toistettavuuden keskihajonta (repeatability standard deviation at zero)
  - $LOQ = 4 \cdot$  nollapitoisuuden toistettavuuden keskihajonta
- tämä määrittämissrajat koskee siis kiinteästi asennettuja jatkuvatoimisia mittalaitteita (CEMS).
- samaa periaatetta voidaan soveltaa jatkuvatoimisille laitteille (P-AMS)
- manuaalisille menetelmille ei ole esitetty EN-standardeissa yhtenäistä määrittämissrajaa. Joissakin maissa käytetään seuraavia laskentatapoja:
  - $LOD = 3 \cdot S_d$
  - $LOQ = 10 \cdot S_d$ 
    - missä  $S_d$  = nollanäytteen keskihajonta

- Reference Document on Monitoring (ROM, 2018):
  - jos LOQ-arvo ei ole tiedossa, se voidaan arvioida kertomalla EN-standardissa annettu LOD-arvo esimerkiksi luvulla 3
  - *kommenttina*: haasteena tässä ROM-ohjeessa on se, että useassa EN-standardissa ei ole annettu LOD-arvoja, joten niiden pohjalta ei voida laskea LOQ-arvoja
  - ROM- teksti ohjeistaa siihen, että ympäristöluvuissa tulisi olla ohjeet siitä, miten käsitellään pitoisuuksia, jotka ovat alle LOD/alle LOQ (ellei tätä ole erikseen ohjeistettu kansallisessa lainsäädännössä).

## 5.5 Käytännöt Suomessa

Toteamis- ja määrittämissuorituksen käyttö eri maissa vaihtelee, samoin kuin niiden laskentatavat. Jotkut Euroopan maat ovat asettaneet kriteerit sille, mikä LOQ-arvon on oltava suhteessa päästöraja-arvoon, toiset taas vertaavat LOD-arvoa päästöraja-arvoon.

Suomessa on sovittu, että päästömittausten yhteydessä käytetään määrittämissuoritusta (LOQ) eikä toteamisrajaa (LOD), siitä syystä, että LOD-arvolle ei voi antaa epävarmuusarviota. Tähän on viitattu muun muassa VTT:n raportissa (VTT Technology 289, 2017). Myös analyysilaboratoriot Suomessa antavat kemiallisille analyysilleen LOQ-arvon, eivät LOD-arvoa.

Kun LOQ-arvoja määritetään jatkuvatoimiselle mittaukselle, sovelletaan SFS-EN 15267-3 ohjeita eli:

- $LOQ = 4 \times$  nollapitoisuuden toistettavuuden keskihajonta
- tiedot ”nollapitoisuuden toistettavuuden keskihajonta” löytyvät yleensä päästömittalaitteiden tyyppihyväksyntätodistuksista

Manuaalisten menetelmien määrittämissuoritusta laskettaessa merkittävimiksi tekijöiksi tulevat kemiallisten analyysien määrittämissuoritukset (esim. raskasmetalli- ja PCDD/F-määrittämissuoritus) sekä kerätyn näytetilavuuden määrä.

Hiukkaspitoisuuden määrittämissuoritus puolestaan hiukkasmassan punnituksen epävarmuus sekä kerätyn näytetilavuuden määrä vaikuttavat merkittävimmin määrittämissuoritukseen.

SFS-EN-standardeissa ei juurikaan puhuta LOD/LOQ-arvoista, muutamaa poikkeusta lukuunottamatta (esim. SFS-EN 1948-1). Standardisoinnissa pyritään tällä hetkellä siihen, että menetelmälle ei olisi tarvetta määrittää toteamis- tai määrittämissuoritusta. Niiden sijasta käytetään kenttänollaa.

Kenttänollalle on useimmissa standardeissa annettu vaatimuksena, että sen suuruus saa olla maksimissaan 10 %:a annetusta päästöraja-arvosta. Mikäli mitattu pitoisuus on alle kenttänollan, tuloksena raportoidaan kenttänollan arvo. *Päästömit-*

*taajan kannattaa tehdä tilastoa siitä, minkälaisia kentänollan arvoja eri epäpuhtausille on saatu eri kohteissa ja hahmottaa tätä kautta käyttämänsä menetelmän suorituskykyä.*

## 6. Päästömittausten yksiköt

### 6.1 PCDD/F- mittaukset

Polyklooratut dibentso-p-dioksiini ja – furaanit, ns. PCDD/F-yhdisteet, koostuvat 75:stä PCDD-kongeneerista (johdoksesta) ja 135:stä PCDF-kongeneerista, yhteensä 210:stä yhdisteestä. Näiden yhdisteiden myrkyllisyys vaihtelee suuresti ja niistä 17 yhdistettä on myrkyllisiä. TCDD eli 2,3,7,8-tetraklooridibentso-p-dioksiini on yksi voimakkaimmista synteettisistä myrkyistä.

Eri yhdisteiden vertaamiseksi on kehitetty ns. TEF-tekijä (Toxic Equivalency Factor), jonka avulla voidaan laskea seoksessa olevien aineiden yhteisvaikutus. Siinä eri aineet muutetaan laskennallisesti TCDD:ksi.

*Toksisuuskertoimien määritykseen on olemassa useita eri järjestelmiä. Yleisimmin käytetty on vuonna 1988 laadittu I-TEF-luokitus (International toxic equivalency factors). Toinen järjestelmä on WHO:n vuonna 2006 tekemä, WHO-TEF. Tuloksia laskettaessa on huomioitava, kumpaa kerrointa laskuissa tulee käyttää.*

PCDD/F-yhdisteiden summapitoisuus lasketaan kertomalla ensin kunkin yksittäisen yhdisteen pitoisuus sitä vastaavalla I-TEF-kertoimella ja laskemalla näin saadut vakioidut pitoisuudet yhteen. I-TEF-kertoimilla laskettua summaa kutsutaan I-TEQ- eli toksisuusekvivalenttisuudeksi (International Toxic Equivalent). *Päästötaso PCDD/F-yhdisteille on ilmaistu pitoisuutena I-TEQ-yksiköissä (ng I-TEQ /m<sup>3</sup>(n) (WI-BREF, BAT 30). Olemassa olevalle laitokselle näytteenottojakson keskiarvon päästötasot ovat WI-BREF:in mukaan välillä 0,01-0,06 ng I-TEQ /m<sup>3</sup>(n).*

PCDD/F-yhdisteiden näytteenottoon ja analysointiin käytetään standardeja SFS-EN 1948-1, SFS-EN 1948-2 sekä SFS-EN 1948-3.

### 6.2 PCB-mittaukset

Mikäli on tarpeen selvittää PCDD/F-yhdisteiden lisäksi myös kohteen dioksiinin kaltaisten PCB-yhdisteiden määrät (dioxin-like PCBs, polychlorinated biphenyls), tähän sovelletaan standardia SFS-EN 1948-4. Tämän standardin avulla voidaan määrittää 12 merkittävintä, WHO:n identifioimaa, PCB-yhdistettä. *PCB-pitoisuutta laskettaessa on huomattava käyttää standardissa esitettyjä WHO-TEF-kertoimia, eikä siis I-TEF-kertoimia.*

Koska PCB-yhdisteiden kemiallinen rakenne on hyvin samankaltainen PCDD/F-yhdisteiden kanssa, voidaan PCB määrittää samanaikaisesti PCDD/F-yhdisteiden kanssa, jolloin sovelletaan standardisarjan kaikkia osia (SFS-EN 1948:1-4).

Jätteenpolto-BREF-tekstin BAT 30 kertoo, että *mikäli mitataan PCDD/F sekä dioksiinin kaltaiset PCB-yhdisteet, niiden päästötaso ilmoitetaan yksikössä WHO-TEQ ng/m<sup>3</sup>(n). Tällöin siis molempien yhdisteiden laskennassa käytetään WHO-TEF-kertoimia. BAT 30 päästötasot ovat näille yhdisteille olemassa olevalle laitokselle näytteenottojakson keskiarvona 0,01-0,08 ng WHO-TEQ/m<sup>3</sup>(n).*

### 6.3 TVOC-mittaukset

TVOC-termillä tarkoitetaan "total volatile organic carbon" eli orgaanisen hiilen kokonaismäärää. TVOC-mittauksen standardireferenssimenetelmä perustuu mittaukseen liekki-ionisaatiotekniikalla (FID, SFS- EN 12619). Joissakin tapauksissa mitaamiseen on käytetty myös FTIR-tekniikkaa. Termillä tarkoitetaan haihtuvien, kaasumaisten orgaanisten yhdisteiden määrää, siinä ei siis huomioida mahdollisesti hiukkasmuodossa olevia orgaanisia yhdisteitä.

FID-mittalaitteella mitattaessa laite kalibroidaan propaanikaasulla, jonka taustakaasuna on synteettinen ilma. Näin ollen mittaustuloksena FID-mittauksista saadaan orgaanisen hiilen pitoisuus propaaniekvivalentteina ilmoitettuna. Tämä tulos muunnetaan orgaanisen hiilen pitoisuudeksi seuraavalla kaavalla:

$$C_m = C_{v,C_3H_8} \times \frac{3 \times M_c}{V_M} = C_{v,C_3H_8} \times \frac{3 \times 12}{22,4} \quad (3)$$

missä  $C_m$  = orgaanisen hiilen pitoisuus ( $\text{mgC}/\text{m}^3$ , NTP)  
 $C_{v,C_3H_8}$  = FID-laitteen näyttämä ppm (propaaniekvivalentteina ilmaistuna)  
 $M_c$  = hiilen molekyylipaino (12 g/mol)  
 $V_m$  = ideaalikaasun tilavuus (273 K, 101,3 kPa) (=22,4 l/mol)

Käytettäessä FTIR-analysaattoria TVOC-määritykseen on laskettava kunkin hiiltä sisältävän yhdisteen hiilen määrät ( $\text{mg}/\text{m}^3(\text{n})$ ) ja summattava ne yhteen, jotta saadaan TVOC- tulos.

Orgaanisen hiilen määrästä on käytetty ja käytetään vieläkin laajaa joukkoa muita lyhenteitä, jotka eivät kuitenkaan tarkoita samaa asiaa kuin TVOC. Alla esimerkkejä:

- TOC (total organic carbon), tämä termi on nykyään käytössä vesipäästöissä, ei ilmaan vapautuvissa päästöissä
- VOC (volatile organic compounds), määritelmä IE-direktiivissä: volatile organic compound means any organic compound as well as the fraction of creosote, having at 293,15 K a vapour pressure of 0,01 kPa or more, or having a corresponding volatility under the particular conditions of use.
- Sen sijaan US EPA:n määritelmä VOC-yhdisteille on erilainen ("VOC means any compound of carbon, excluding carbon monoxide, carbon dioxide, carbonic acid, metallic carbides or carbonates, and ammonium carbonate, which participates in atmospheric photochemical reactions". (40 CFR Part 51 section 51.100)
- HC (hydrocarbons)
- $C_xH_y$
- VHC (volatile hydrocarbons)
- NMHC (non-methane hydrocarbons) eli muut orgaanista hiiltä sisältävä yhdisteet paitsi metaani (TVOC- $\text{CH}_4$ )



## 6.4 Kaasupitoisuuksien muunnoslaskut

Kaasupitoisuuksien muunnokset ppm-yksiköistä mg/m<sup>3</sup>-muotoon tehdään seuraavasti:

$$C_{mg/m^3} = C_{ppm} \times \frac{M}{V_m} \quad (4)$$

missä  $C_{mg/m^3}$  = yhdisteen pitoisuus mg/m<sup>3</sup>- yksikössä  
 $C_{ppm}$  = yhdisteen tilavuuspitoisuus ppm- yksikössä  
 $M$  = yhdisteen moolimassa (g/mol)  
 $V_m$  = ideaalikaasun moolitilavuus

Kaavassa (4) moolitilavuutena käytetään Euroopassa ideaalikaasun tilavuutta, joka on ilmoitettu lämpötilassa 0°C ja paineessa 101,3 kPa. (Normal Temperature and Pressure, 0°C, 101,3 kPa). Tällöin  $V_m = 22,4$  l/mol.

Muunnoslaskuissa on muistettava huomioida, mikäli NTP on määritetty eri olosuhteisiin. Esimerkiksi USA:ssa on käytössä NTP: 20°C, 101,3 kPa ja tällöin näissä olosuhteissa ideaalikaasun tilavuus on 24,05 l/mol.

*Raporteissa pitää näin ollen aina ilmoittaa, mikä on muunnoslaskuissa käytetty NTP-olosuhde.*

## 7. Kiinteästi asennettujen mittalaitteiden (CEMS) laadunvarmistus

### 7.1 SFS-EN 14181

Kiinteästi asennettujen päästömittalaitteiden laadunvarmistustoimet on esitetty standardissa SFS- EN 14181 "Quality assurance of automated measuring systems".

Laadunvarmistus on standardissa jaettu neljään osaan:

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

Standardin tulkintaa varten on laadittu vuonna 2017 ohjeistus (VTT Technology 289).

*Toiminnanharjoittajalla on kokonaisvastuu siitä, että heidän päästömittalaitteensa toimivat laadukkaasti ja tämä voidaan myös osoittaa viranomaisille. Muut roolit ja tehtävät mittalaittevalmistajan, mittaajan, toiminnanharjoittajan ja viranomaisten välillä on esitetty taulukossa 4.*

Taulukko 4. SFS-EN 14181:n mukaiset roolit ja tehtävät kiinteästi asennetun mittalaitteen laadunvarmistuksessa.

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

*Suomessa viranomainen edellyttää, että mittaajalla on oltava akkreditointi SFS-EN ISO/IEC 17025:n mukaisesti kyseessä olevalle mittausmenetelmälle. Tämän lisäksi suositellaan, että mittaajalla olisi akkreditointi QAL2- ja AST-laskennalle. Kun mittaaja käyttää yllä mainittuja CEN-standardoituja menetelmiä referenssimittauksissa, hänen on osoitettava, että standardeissa esitetyt vaatimukset SRM:n mitausepävarmuudelle alittuvat (kts. kpl 4.3).*

Ennen vertailumittauksia tehdään mittalaitteen toiminnan tarkastus (ns. functional test). *Standardissa suositellaan, että toiminnalliset testit olisi tehty korkeintaan kuukausi ennen QAL2-tai AST-testejä.* Standardin mukaan toiminnallisten testien tekeminen kuuluu pätevälle päästömittauslaboratoriolle (experienced testing laboratory). Useissa tapauksissa, muun muassa in situ -mittalaitteiden ollessa kyseessä, mittalaittevalmistajalla on paras tietämys ja työkalut kyseisten testien tekemiseen. *Standardin päivityksen mukaan toiminnallisten testien tekijällä pitää olla tähän pätevyys, jonka viranomainen on todennut.*

*Kuten yllä olevasta taulukosta nähdään, laadukkaan mittaustuloksen aikaansaaminen edellyttää usean osapuolen toimintaa, sekä itsenäisesti että yhteistyössä toisten kanssa.*

## 7.2 Mittausepävarmuuskriteereitä CEMS-mittauksille

Teollisuuspäästödirektiivissä on annettu jatkuvatoimisille laitosten päästömittalaitteille (CEMS) epävarmuuskriteerit, jotka mittausten tulee täyttää. Taulukossa 5 on esitetty nämä vaatimukset jätteenpoltolle (Jätteenpoltoasetus 151/2013).

*Taulukko 5. Jatkuvatoimisten päästömittalaitteiden epävarmuuskriteerit.*

Päästökomponentti	Epävarmuuskriteeri
Hiilimonoksidi (CO)	10 %
Rikkidioksidi (SO <sub>2</sub> )	20 %
Typhen oksidit (NO <sub>x</sub> )	20 %
Hiukkasten kokonaismäärä	30 %
Orgaanisen hiilen kokonaismäärä (TVOC)	30 %
Vetykloridi (HCl)	40 %
Vetyfluoridi (HF)	40 %

Asetuksessa tämän taulukon yhteydessä on kirjattuna seuraava teksti: Päästöjen vuorokausikeskiarvoja koskevien yksittäisten mitattujen tulosten 95 prosentin luottamusvälin arvot eivät saa ylittää seuraavia prosenttiosuuksia. Useissa keskusteluissa on käynyt ilmi, että kyseinen lause on vaikeasti ymmärrettävä. Lause tarkoittaa sitä, että epävarmuusvaatimus on ilmoitettu 95 %:n luottamustasolla (k=2) päästöraja-arvopitoisuudessa laskettuna. Mikäli päästömittausten tulos on ilmoitettu esimerkiksi 100 mg/m<sup>3</sup> ± 10 % (95 %:n luottamustasolla, k=2), tarkoittaa tämä sitä, että 95 %:ia tuloksista sijaitsee välillä 90-110 mg/m<sup>3</sup>.

Tulosten vertailtavuuden vuoksi päästömittaustulokset muunnetaan yleensä tiettyyn happipitoisuuteen sekä ne ilmoitetaan kuivissa kaasuissa. Näin ollen myös happi- ja kosteusmittausten luotettavuudella on merkittävä rooli ja usein laitokset pyytävät päästömittaajia tekemään myös näiden CEMS-mittalaitteelle QAL2/AST-tarkastelut. Niille ei ole kuitenkaan annettu direktiiveissä/asetuksessa epävarmuuskriteereitä.

Standardissa SFS-EN 15259 on mainittu Note-kohdassa (kpl 8.3), että seuraavia arvoja voidaan käyttää näille muille komponenteille:

- O<sub>2</sub>, 6 % mittausalueesta
- CO<sub>2</sub>, 6 % mittausalueesta
- H<sub>2</sub>O, 30 % mittausalueesta

Näiden lisäksi Suomessa on ohjeistettu käyttämään toistaiseksi seuraavia epävarmuuskriteereitä ammoniakki- ja elohopeamittaukselle (Suurten voimalaitosten BREF, 2017):

- $\text{NH}_3$  40 %
- Hg 40 %

Lukijan on syytä tarkistaa, onko näille komponenteille esitetty tämän ohjeen laatimisen jälkeen uudet epävarmuuskriteerit päivitettyissä direktiiveissä/asetuksissa.

## 8. Jaksottaiset näytteenottomenetelmät

Jaksottaisia näytteenottomenetelmiä ovat menetelmät, joissa savukaasunäyte kerätään esimerkiksi suodattimelle, absorptioluokseen tai adsorbenttiin. Näitä ovat muun muassa gravimetrinen hiukkaspitoisuuden määrittäminen (SFS-EN 13284-1), raskasmetallien määrittäminen (SFS-EN 14385), elohopean määrittäminen (SFS-EN 13211) sekä PCDD/F-määrittäminen (SFS-EN 1911).

Edellä mainitut standardit on laadittu ja validoitu noin parikymmentä vuotta sitten, jolloin mitattavat pitoisuudet olivat korkeampia. Mitattavien pitoisuustasojen pienentyessä näiden menetelmien validointi alemmille pitoisuustasoille on entistä tärkeämpää. Tällä hetkellä on käynnissä usean standardin päivitys, mutta haasteena on se, että menetelmien validointeja alemmille pitoisuustasoille ei ole rahoituksen puuttuessa saatu tehtyä. Niinpä ennen kuin nämä validoinnit saadaan tehtyä, on mietittävä keinoja, miten nykyisten jaksottaisen näytteenottomenetelmien toimintaa saadaan tehostettua.

### 8.1 Jaksottaiset näytteenottomenetelmät ja alhaiset pitoisuudet

Jos jaksottaisen näytteenoton keräystilavuuksia kasvatetaan, saadaan menetelmän määrittäysrajoja alemmaksi. Haasteena tässä on kuitenkin se, että käytettäessä jaksottaisia märkämäärittämismenetelmiä, näytetilavuuden lisääminen voi tuoda ongelmia, kuten muun muassa:

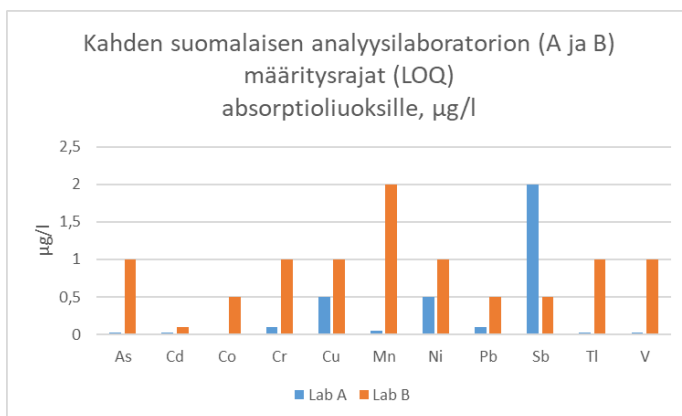
- jos tutkittava savukaasu sisältää runsaasti kosteutta, voi ensimmäinen absorptiopullo täytyä nopeasti johtuen siihen kondensoituvasta kosteudesta
- kosteus aiheuttaa samalla sen, että absorptioluokset "laimenevat", jolloin epäpuhtauksien määrittäminen on niistä haasteellisempaa
- näytetilavuuden lisääminen näytteenkeräysaikaa kasvattamalla ei ole aina taloudellisesti mahdollista, sillä tällöin kustannukset voivat nousta kohtuuttomasti

Keinoja, millä märkämäärittämismenetelmien jaksottaisten näytteenottomenetelmien toimintakykyä voidaan parantaa, ovat muun muassa:

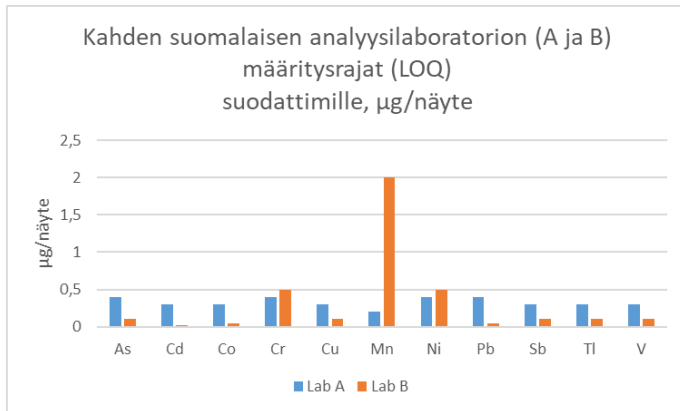
1. Taustojen pienentäminen
  - a. Näytteenottolaitteiston, mukaan lukien myös näytteenottopulot, tehokas puhdistus
  - b. Käytettyjen kemikaalien "puhtaus", eli pyritään käyttämään mahdollisimman pienet taustapitoisuudet omaavia liuoksia, ottaen kuitenkin huomioon järkevä kustannustason
2. Linjojen lämpötilat
  - a. Kaikki liitokset lämmitetyssä osassa näytteenottolinjastoa hyvin lämmitettyjä, ei kylmiä liitoskohtia missään kohtaa linjastoa

- b. Huolehdittava siitä, että sondin lämpötila on tarpeeksi korkea verrattuna savukaasun lämpötilaan (min. 20 °C korkeampi kuin savukaasun happokastepistelämpötila)
- 3. Kerätyn näytemäärän kasvattaminen
  - a. Tavoitteena kasvattaa näytemääriä nykyisestä (usein keräysnopeus absorptioliuosten läpi on noin 2-3 l/min. Tavoite kasvattaa tätä useampiin kymmeneen litroihin. Tämä edellyttää huomattavasti suurempien kuplituspullojen käyttöä).
- 4. Kemiallisen analyysin määrittämissrajat
  - a. Varmistettava, että kemiallisen analyysin tekevällä laboratoriolle on riittävän alhaiset määrittämissrajat kyseiseen analyysiin

Alla on esimerkki siitä, miten analyysilaboratorion määrittämissrajat sekä näytteenottoajat vaikuttavat esimerkiksi siihen, saadaanko mittauksissa täytettyä kenttänollalle asetetut kriteerit, (kenttänolla < 10 %\*päästöraja-arvo). Kuvissa 4 ja 5 on esitetty kahden analyysilaboratorion ilmoittamat raskasmetallien määrittämissrajat absorptioliuokselle ja suodattimelle.



Kuva 4. Analyysilaboratorioiden A ja B määrittämissrajat (LOQ) raskasmetallikeräyksessä käytetylle absorptioliuokselle



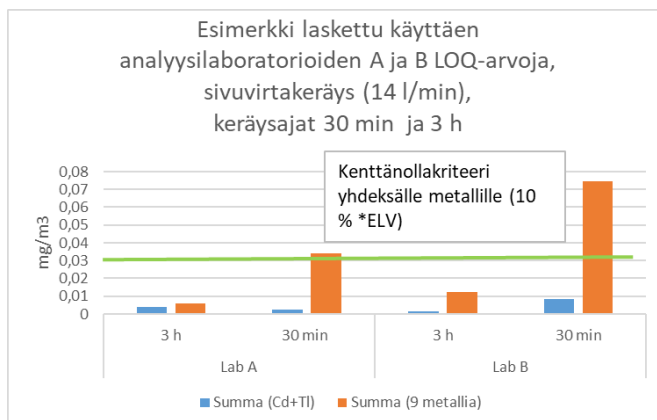
Kuva 5. Analyysilaboratorioiden A ja B määrittämisraajat (LOQ) raskasmetallikeräyksessä käytetyille suodattimille

Jätteenpolttoasetuksen mukaan raskasmetallinäytteenoton keräysajan tulee olla 30 min- 8 h.

WI-BREF-asiakirjan päätelmän BAT 25:ssä mainitut BAT-AEL-yläraajat ovat:

- Cd + Tl 0,02 mg/m<sup>3</sup>
- summapitoisuus (As, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb sekä V) 0,3 mg/m<sup>3</sup>
- Näiden pitoisuuksien kenttäollakriteerit ovat siis:
  - Cd + Tl 0,002 mg/m<sup>3</sup>
  - summapitoisuus (As, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb sekä V) 0,03 mg/m<sup>3</sup>

Kuvan 6 esimerkki on laskettu eri keräysajoilla (30 min ja 3 h) ja verrattu kenttäollakriteerin täyttymistä silloin, kun käytetään analyyseissä laboratoriota A tai B.



Kuva 6. Esimerkki kenttäollakriteerin täyttymisestä eri määrittämisrajoilla ja keräysajoilla



Kuten kuvasta 6 huomataan, kenttänollakriteeri ei täytyisi, mikäli päästömittaaja keräisi raskasmetallinäytettä 30 min ja käyttäisi näytteiden analysointiin analyysilaboratoriota B.

## **8.2 Kertaluonteisten menetelmien (adsorptio ja pussinäytteenotto) soveltaminen päästömittaukseen**

### **8.2.1 Adsorptiomenetelmä**

CEN/TS 13649 "Stationary source emissions. Determination of the mass concentration of individual gaseous organic compounds. Sorptive sampling method followed by solvent extraction or thermal desorption" vuodelta 2015 esittää adsorptiönäytteenottoon perustuvan tavan määrittää orgaanisia yhdisteitä.

Tässä kappaleessa kerrotaan, mitä pitää huomioida silloin, kun adsorptiönäytteenottoa käytetään savukaasuja mitattaessa. Päähuomiot on tehty CEN/TS 13649-dokumentista ja alla keskitytään näytteenottoon.

#### **8.2.1.1 Adsorbenttimateriaalit**

Yleisimmin käytettyjä adsorbenttimateriaaleja ovat aktiivihili ja erilaiset muut materiaalit, kuten Tenax-hartsiputket ja aldehydien mittaamiseen DNPH-patruunat. Adsorptiomateriaali on pakattu putkeen ja putken läpi imetään näytekäasua, jolloin näytteestä tarttuu molekyyliä adsorptiomateriaalin pintaan. Adsorptioaineen soveltuvuuteen sekä pumppausnopeuteen ja -määrään vaikuttavat muun muassa tutkittava yhdiste ja sen pitoisuus. Tyypillisesti käytetyt adsorptiomateriaalit adsorboivat yhdisteitä kiehumispisteiden perusteella, vaihdellen kullekin adsorbentille ominaisesti. Yleensä happi, typpi, jalokaasut, metaani ja metanoli eivät adsorboidu mainittuihin materiaaleihin.

Aktiivihiiilestä epäpuhtaudet uutetaan sopivalla liuoksella liuosmuotoon (solvent extraction), minkä jälkeen liuokset analysoidaan kaasukromatografilla. Näytteenotonopeudet käytettäessä aktiivihiiiliputkia ovat yleensä maksimissaan 0,1 -0,5 l/min ja kerätyt näytemäärät 10- 50 l. Uuttoliuksena käytetään erilaisia liuoksia (esim. CS<sub>2</sub>), riippuen siitä, mitä yhdisteitä tutkitaan. Desorptiotehokkuuden tulee olla yli 80 % tutkittavalle epäpuhtaudelle. Aktiivihiiiliputkissa on kaksi osiota, ensimmäinen on varsinainen keräysosio ja toisella puolestaan varmistetaan, että tutkittavat epäpuhtaudet ovat jääneet ensimmäiseen osioon (ei ns. breakthrough-ilmiöitä).

Tenax-putkista analyysit tehdään puolestaan lämpökäsittämällä putket lämpökäsittelyn (termodesorptio) avulla ja analysoimalla näin saatu kaasumainen näyte. Tenax-putkia voidaan käyttää useita kertoja. Keräysnopeudet niitä käytettäessä ovat yleensä 10 - 100 ml/min ja kerätyt näytemäärät 1- 5 l, pitoisuudesta riippuen.

Mikäli halutaan tutkia mahdollista epäpuhtauskomponenttien läpäisevyyttä (breakthrough), on Tenax-putkia laitettava kaksi peräkkäin.

### 8.2.1.2 Savukaasun lämpötila ja kosteus

Savukaasunäytteen adsorptioon perustuvassa näytteenotossa suurimmat haasteet ovat savukaasun lämpötila sekä savukaasun sisältämä kosteus. Yleensä orgaanisia liuottimia sisältävät kaasut ovat ns. kuivia, eikä poistokaasun kosteus aseta haasteita tälle näytteenotolle. Sen sijaan jos mitataan kuumia ja kosteita savukaasuja, on näytteenotto tehtävä siten, että käytettyjen materiaalien lämpötilan kesto otetaan huomioon. Materiaalit kestävät monesti maksimissaan 40°C:n lämpötiloja, tarkemmat tiedot on selvitettävä adsorbenttiputkien valmistajalta.

Adsorbenttimateriaalien adsorptiokapasiteetti yleensä heikkenee kosteuden lisääntyessä, minkä vuoksi useissa absorptiomateriaalien ohjeissa on esitetty näytteen suhteellisen kosteuden vaatimukseksi 50-80 %RH (relative humidity). Mikäli näytteenotossa on riski siihen, että näytekaasu kondensoituu, on näytteenotto tehtävä laimentamalla näytekaasu alle kastepisteen. Mitään kemiallisia kuivausmateriaaleja ei saa käyttää, sillä ne voivat adsorboida tutkittavia näytekomponentteja. Laimennusmenetelminä voidaan käyttää dynaamista tai staattista laimennusta (kuten esimerkiksi laimennus näytepussiin).

### 8.2.2 Pussinäytteenotto

Joskus näytteenotossa käytetään ns. pussinäytteenottoa, jossa tutkittavasta kohteesta imetään näyte näytepussiin.

Pussinäytteenotossa on huomioitava oikean näytepussimateriaalin valinta. Tutkittavat epäpuhtaudet eivät saa reagoida materiaalin kanssa, eikä näytepussin sisäpinnan materiaali saa läpäistä kaasua. Yleisimmin käytettyjä materiaaleja ovat PTFE-, Tedlar- tai alumiinipussit. Myös pussiin kiinnitettävä venttiili on oltava sellaisesta materiaalista tehty, ettei se reagoi näytteen kanssa, usein käytetään PTFE-venttiileitä.

Itse näytteenotossa ei näytepussiin saa muodostua kondenssia, sillä tällöin tutkittavat komponentit ovat kondenssissa eikä niitä saada analysoitua. Jos näytteenotossa on riski kondensoitumiseen, on näytekaasu laimennettava.

Näytepussit on myös analysoitava mahdollisimman pian näytteenoton jälkeen, jotta varmistetaan se, ettei epäpuhtauksille tapahdu mitään muutunutta säilytyksen aikana.

## 8.3 Jaksottaisten näytteenottojen lukumäärät

Sekä LCP-BREF – että WI-BREF-asiakirjoissa esitetään määritelmät jaksottaisen näytteenoton keskiarvolle:

- Näytteenottojakson keskiarvo = Keskiarvo kolmelle peräkkäiselle mittaukselle, joista kukin kestää vähintään 30 minuuttia

- ohjeen viitteessä mainitaan tarkennuksena: "Jos 30 minuutin näytteenotto/mittaus ja/tai kolmen peräkkäisen mittauksen keskiarvo ei ole muuttujan osalta tarkoituksenmukainen näytteenottoon tai analysointiin liittyvien rajoitusten vuoksi, voidaan käyttää tarkoituksenmukaisempaa menettelyä. PCDD/F:n ja dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden osalta käytetään yhtä 6–8 tunnin näytteenottojaksoa lyhyen aikavälin näytteenoton tapauksessa"

*Yllä oleva ohje tarkoittaa sitä, että esimerkiksi raskasmetallinäytteitä on otettava vähintään kolme kappaletta, ellei viranomaisen määrää tähän jotain toista käytäntöä. Vaatimus näytteenoton lukumäärälle koskee myös hiukkanäytteenottoa.*

Saksassa on käytäntönä, että raskasmetallinäytteitä otetaan kolmen päivän aikana kolme tai joissakin tapauksissa kuusi (jolloin yhden näytteenoton kesto on 1-2 h). Samoin Iso-Britanniassa ja Tanskassa raskasmetallinäytteitä otetaan kolme kappaletta.

*Suomessa on huomioitava nämä BREF-asiakirjoissa esitetyt vaatimukset jaksotusten näytteenottojen lukumäärille.*

## 9. Päästömittauspaikoille asetettavat vaatimukset

Päästömittauspaikan ja mittaustason on täytettävä kaikki vaatimukset, jotka niille on asetettu, jotta voidaan taata mittaustulosten edustavuus ja vertailukelpoisuus asetettuihin velvoitteisiin nähden. *Asianmukaiset päästömittauspaikat ovat myös yksi tärkeä tae sille, että mittaukset saadaan tehtyä huolellisesti ja turvallisesti, varmistaen näin omalta osaltaan mittaustulosten luotettavuutta.*

VTT on laatinut vuonna 2008 raportin ” Ohjeistus päästömittauspaikalle ja mittaustyhteille asetettavista vaatimuksista”, VTT-R- 11101 - 08. Raportissa käsitellään mm. päästömittauspaikan ja –tason valintaa, päästömittauspaikalle pääsyä, päästömittauspaikalle tarvittavaa varustusta, mittausyhteitä ja työturvallisuutta huomioiden mm. eurooppalaisten EN-standardien päästömittauksille asetettavat vaatimukset. Ohjeistusta voidaan käyttää suunniteltaessa ja rakennettaessa päästömittauspaikkoja uusiin laitoksiin sekä asennettaessa uusia yhteitä olemassa oleviin laitoksiin. Tavoitteena on, että ohjeistuksen avulla Suomeen saadaan toimivat, turvalliset mittauspaikat, joiden avulla sekä toiminnanharjoittajien, päästömittaajien, mittalaittevalmistajien että viranomaisten työ päästömittauksiin liittyen helpottuu.

Alla on esitetty yo. raportista otettuja muutamia huomioita päästömittauspaikkojen vaatimuksista.

### 9.1 Mittauspaikalle pääsy

Laitoksen kiinteästi asennettujen päästömittalaitteiden huollon ja säännöllisin väliajoin tehtävien vertailumittausten kannalta on tärkeää, että mittauspaikalle päästään kohtuullisin ponnisteluin ilman liiallista fyysistä kuormitusta sekä ergonomisesti oikealla tavalla. Kulkureittien pitää olla kiinteä osa laitoksen rakennetta, jossa turvallisuusnäkökohdat on huomioitu. Tämän vuoksi esimerkiksi tikkaita ja irtotelineitä ei tulisi käyttää päästömittauspaikalla eikä – mittausten yhteydessä.

Suurten voimalaitosten ja jätteenpolttolaitosten päästömittauksia tehdään vähintään kerran vuodessa useiden päivien ajan. Mittausten aikana mittaja kulkee mittauspaikalle kymmeniä kertoja. Kierreportailla kulkeminen on fyysisesti erittäin raskasta ja silloin kulutetaan myös runsaasti kallista mittausaikaa. Sen vuoksi olisi suositeltavaa, että mittauspaikoille päästäisiin hissillä, jolloin henkilöiden liikkuminen ja mittalaitteiden nosto mittauspaikalle helpottuisi huomattavasti. Lisäksi työturvallisuus paranisi merkittävästi, koska esimerkiksi mahdollisen sairaskohtauksen saanut henkilö saadaan nopeasti piipusta alas ja asianmukaiseen hoitoon.

## 9.2 Mittauspaikan- ja tason valinta

Mittauspaikka ja –taso valitaan standardin SFS-EN 15259 kriteerien mukaisesti.

Päästömittaustason tulee sijaita kanavan pystysuoralla osalla. Mittaustaso on kanavan poikkileikkauksen pinta, jolta näytteet otetaan (AMS ja SRM). Virtauksen häiriötekijöiden (puhallin, kanavamutkat jne.) tulee olla mahdollisimman kaukana ennen mittaustasoa ja sen jälkeen.

Yleensä virtauskriteerien täyttymiseksi riittää, kun häiriöttömän virtauksen etäisyys ennen mittaustasoa on viisi kertaa hydraulinen halkaisija ja kaksi kertaa hydraulinen halkaisija mittaustason jälkeen. Piipun päähän tarvitaan kuitenkin häiriöttömyyttä viisi kertaa hydraulinen halkaisija.

Savukaasun virtauksen suuntaoikeama kanavan akselin suunnasta saa olla enintään 15°. Virtauksen suuntaoikeaman toteaminen on kuitenkin käytännössä haasteellista. Tähän voidaan käyttää apuna Pitot-putkea, jolla voidaan selvittää virtauksen todellinen suunta. Paikallista negatiivista virtausta mittaustasossa ei saa esiintyä ja virtauksen dynaamisen paineen tulee olla suurempi kuin 5 Pa. Kaasuvirran suurimman ja pienimmän nopeuden suhde on oltava pienempi kuin 3:1.

Edellä esitettyjen kriteerien toteutumisella pyritään siihen, että standardin SFS-EN 14181 mukaiset AMS-mittaukset ja SRM-mittaukset ovat edustavia.

## 9.3 Mittausyhteistä

Tarvittavien mittausyhteiden määrä riippuu siitä, mitä epäpuhtauskomponentteja savukaasuista mitataan. Alla on ohjeita hiukkas- ja kaasumittausten yhdevaatimuk-sille.

### *Hiukkasmittaukset:*

Pyöreässä kanavassa, jonka halkaisija on suurempi kuin 2 m, käytetään neljää mit-tausyhdettä ja kun halkaisija on pienempi kuin 2 m, voidaan käyttää kahta mittaus-yhdettä. Mittausyhteet sijoitetaan toisiinsa nähden 90 asteen kulmassa. Suorakai-teen muotoisessa kanavassa yhteen sijoitetaan kanavan leveämmälle sivulle ja/tai vastakkaisille sivuille verkkomittauksen onnistumisen varmistamiseksi.

### *Kaasumittaukset:*

Hiukkasmittausyhteiden lisäksi piippuun sijoitetaan tarpeellinen määrä mittausyh-teitä kaasukomponenttien mittaamista varten.

Mittausyhteiden tulisi olla ensisijaisesti laipallisia yhteitä ja niiden suositeltava ni-melliskoko on DN80 tai DN100. Pienissä kanavissa voivat yhteen olla luonnollisesti pienempiä, mutta niiden koon tulee olla kuitenkin riittävän suuri mittaussondeja var-ten. Laipallisten mittausyhteiden tulee ulottua niin pitkälle eristyksen ulkopuolelle, että kiinnityspulttien paikalleen asettaminen onnistuu helposti.

*Yhteiden paikkaa valittaessa on muistettava varata tarpeeksi työskentelytilaa yhteisen eteen. Esimerkiksi hiukkasmittaus- ja raskasmetallimittaussondit ovat metallisia, noin parin metrin pituisia putkia, joita ei saa taivutettua. Jotta sondit saadaan asetettua kanavaan ongelmitta ja turvallisesti, on yhteen edessä oltava riittävästi tilaa.*

## **9.4 Mittauspaikan varustelu ja olosuhteet**

Mittauspaikan varustuksiin vaikuttavat mittaustekniset seikat ja työturvallisuus. Kulureiteillä ja mittauspaikalla tulee olla hyvä valaistus. Sähköä, paineilmaa ja virtaavaa vettä tulee olla riittävästi saatavilla riippuen käytettävistä mittausrakenteista ja mittausten laajuudesta.

Poistokaasut ohjataan mittauspaikalle sijoitetuista analysaattoreista poistoletkujen avulla ulkoilmaan, jotta mittajille ei aiheudu myrkytysvaaraa. Tätä varten mittauspaikat tulisi varustaa seiniin tehdyillä läpivienneillä, joihin analysaattorien poistoletkut on vaivatonta laittaa.

Mittauksia varten on oltava käytettävissä tila, jossa olosuhteet ovat hallittuja. Lämpötilan tulee olla sellainen, että mittausmenetelmille määritellyt toimintaolosuhteet eivät häiriinny eikä niistä aiheudu mittajan työskentelyedellytyksille tai terveydelle haittaa. Myöskään mittauspaikan pölyisyys tai värinä eivät saa olla mittausmenetelmän luotettavuutta vaarantavia.

Ulkopiipuissa tehtäviä mittauksia varten on suositeltavaa rakentaa mittausuoja-rakennus, jossa mittausolosuhteet ovat hallittuja.

## **9.5 Työturvallisuus**

Merkittävimpiä mittausten onnistumisen edellytyksiä on asianmukaisesti hoidettu työturvallisuus. Työturvallisuuden tulee täyttää kaikki lain säättämät ehdot. Tässä kappaleessa käsitellään muutamia tärkeimpiä päästömittauksiin liittyviä työturvallisuuskysymyksiä.

Sisäpiipuissa ja muuallakin, missä on tarpeellista, tulee olla turvalliset välineet piipusta poistumiseksi kaikille piipussa työskenteleville. Joissain paikoissa tulee olla muun muassa paineilmahengitysvälineitä, joiden avulla on mahdollista päästä paikalta pois, jos ympäröivä ilma on hengityskelvotonta. Turvavälineiden käyttöä on harjoitettava niin hyvin, että hätätilanteessa niitä osataan myös käyttää. Päästömittauspaikalla tulee olla kirjalliset ohjeet, kuinka tulee toimia hätätilanteessa.

Mittauspaikka tulee myös varustaa tarvittaessa asianmukaisin hälyttimin. Yleisimmin hälytystarve aiheutuu hiilimonoksidivaarasta. Myös monet muut savukaasukomponentit ovat hengenvaarallisia ja niistä aiheutuva terveysriski on huomiotava, minkä takia mittajien on usein käytettävä henkilökohtaisia hälyttäimiä. Erityisesti silloin, kun kaasun paine on kanavassa suurempi kuin mittauspaikan ilmanpaine, voi savukaasua päästä purkautumaan mittauspaikalle. Kaasumyrkytysriskin mahdollisuus on aina otettava huomioon.

On myös varmistuttava siitä, että itse laitokselta tulevat hälytykset kuuluvat piipussa työskenteleville.

Päästömittaustyössä nostotöihin lukeutuvat laitoksen kiinteiden nostimien käyttö, käsin suoritettava kantaminen/nostaminen ja köydellä suoritettavat nostot. Nostot on suunniteltava etukäteen riskien minimoimiseksi ja vahinkojen välttämiseksi. Nostimen itsenäiseen käyttöön tulee olla kirjallinen lupa ja perehdytys asiakkaalta.

Päästömittauksiin ryhdyttäessä tehdään riskianalyysi, jolloin mittaajien edustaja kartoittaa yhdessä laitoksen edustajan kanssa etukäteen työturvallisuusriskit ja siitä saadun analyysin perustella tehdään riskejä vähentäviä toimenpiteitä. Päästömittaajien vastaavan työnjohtajan tulee käydä aina läpi yhdessä laitoksen edustajan kanssa mittauspaikkaan liittyvät työturvallisuusasiat ja –käytännöt sekä toimet mahdollisessa hätätilanteessa.

## 10. Muuta

### 10.1 Päästömittalaitteiden tyyppihyväksynät

Päästömittalaitteiden tyyppihyväksynnälle on laadittu CENissä seuraavat standardit:

- SFS-EN 15267-1 Air quality. Certification of automated measuring systems. Part 1: General principles
- SFS-EN 15267-2 Air quality. Certification of automated measuring systems. Part 2: Initial assessment of the AMS manufacturer's quality management system and post certification surveillance for the manufacturing process
- SFS- EN 15267-3 Air quality. Certification of automated measuring systems. Part 3: Performance criteria and test procedures for automated measuring systems for monitoring emissions from stationary sources, 2008
- SFS- EN 15267-4 Air quality. Certification of automated measuring systems. Part 4: Performance criteria and test procedures for automated measuring systems for periodic measurements of emissions from stationary sources, 2017

MCERTS ja TÜV antavat päästömittalaitteille tyyppihyväksyntäsertifikaatteja. Sertifikaatin saaneet laitteet löytyvät sivuilta:

- <https://www.csagroup.org/en-gb/services/mcerts/mcerts-product-certification/mcerts-certified-products/>
- [www.gal1.de](http://www.gal1.de)

#### 10.1.1 Kiinteästi asennetun mittalaitteen (CEMS) tyyppihyväksyntä

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

- sertifiointialue
- kalibrointialue
- mittausalue.

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

SFS-EN 15267-3 edellyttää, että jätteenpolttolaitoksiin tarkoitettujen AMS-mittalaitteiden sertifiointialue ei saa olla suurempi kuin 1,5 kertaa päiväraja-arvo (daily



ELV) eikä 2,5 kertaa suurempi laitteilla, jotka on tarkoitettu suuriin voimalaitoksiin (LCP).

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

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

Laitokselle valittavan AMS-mittalaitteen on sovellettava mittauskohteeseen ja sen kokonaisepävarmuuden (total expanded uncertainty) on oltava pienempi kuin viranomaisten esittämissä vaatimuksissa (esimerkiksi jätteenpolto- tai suurten polttolaitosten asetuksessa esitetyt vaatimukset). Kokonaisepävarmuus määritetään yksittäisten epävarmuuskomponenttien avulla joko SFS-EN-ISO 14956 -standardin tai SFS-EN 15267-3 -standardin mukaisesti. Huom! SFS-EN 15267-3 vaatii, että CEMS:in kokonaisepävarmuus saa soveltuvuustesteissä olla maksimissaan 75 %:ia sallitusta maksimiepävarmuudesta. Tällä pyritään varmistamaan se, että CEMS läpäisee laitokselle asennuksen jälkeen QAL2 ja QAL3-testit.

QAL1-vaatimusten toteutumisen osoittaminen kuuluu laitevalmistajan tehtäviin ja usein tämä osoitetaan tyyppihyväksyntätietien (esim. MCERTS tai TÜV) avulla. Kyseessä on toiminnanharjoittajan etu, jolla taataan, että he saavat tarpeisiinsa soveltuvan mittalaitteen. *Mikäli kyseessä on ns. olemassa oleva (vanha) mittalaite, joka läpäisee QAL2- ja AST-testit sekä QAL3-tarkastelun, ei sille tarvitse tehdä QAL1-tarkastelua. Tämä kohta on tarkennettu standardin SFS-EN 14181 päivitykseen vuodelle 2014 kappaleeseen 5.1 sekä kyseisen standardin liitteeseen H (Pellikka et al, 2017).*

### **10.1.2 Kannettavan päästömittalaitteen (P-AMS) tyyppihyväksynät**

Vuonna 2017 valmistui tyyppihyväksyntästandardin neljäs osa, SFS-EN 15267-4, joka keskittyy kannettavien päästömittalaitteiden tyyppihyväksyntään (P-AMS, portable automated measuring systems). P-AMS-mittalaitteilla tarkoitetaan päästömittaajien käyttämiä mittalaitteita, joita kuljetetaan piippuun mittauksiin.

Tällä hetkellä sertifioituja P-AMS-mittalaitteita ei ole kuin muutama.

*Jatkossa, kun päästömittaaja hankkii itselleen uuden mittalaitteen, hänen on siis huomioitava se, että hankittavalla P-AMS-mittalaitteella on mahdollisuuksien mukaan tyyppihyväksyntä.* Tarkoituksen mukaista ei kuitenkaan ole se, että nykyään käytössä olevia ja toimivia P-AMS-mittalaitteita poistettaisiin nyt käytöstä sen takia, että niillä ei ole sertifikaattia. Niitä on siis lupa käyttää laitteiden elinkaaren päähän.

## **10.2 Päästöjen raportointijärjestelmän (DAHS) vaatimukset**

Laitoksen päästöjen raportointijärjestelmien laadunvarmistus on rajattu laadunvarmistusstandardin SFS- EN 14181 ulkopuolelle.

Standardisarja SFS-EN 17255 paneutuu päästömittausten raportointijärjestelmien, DAHS (Data acquisition and handling systems), laadunvarmistukseen:

- SFS-EN 17255-1: Stationary source emissions. Data acquisition and handling systems. Part 1: Specification of requirements for the handling and reporting of data, 2019
- SFS-EN 17255-2: Stationary source emissions. Data acquisition and handling systems. Part 2: Specification of requirements on data acquisition and handling systems, 2020
- SFS-EN 17255-3: Stationary source emissions. Data acquisition and handling systems. Part 3: Specification of requirements for the performance test of data acquisition and handling systems, 2021
- prEN 17255-4: Stationary source emissions — Data acquisition and handling systems — Part 4: Specification of requirements for the installation and on-going quality assurance and quality control of data acquisition and handling systems (tämä standardiehdotus on vasta lausuntokierroksella keväällä 2022)

Tämän standardisarjan tavoitteena on:

- standardoida laskentatavat
- tehdä päästödatasta helposti vertailtavaa
- antaa työkalut DAHS-järjestelmien tyyppihyväksynnälle
- harmonisoida päästöraporttien sisältö

Osassa 1 kuvataan, kuinka AMS:in raakadata käsitellään siten, että siitä saadaan lopullinen, raportoiva data. Tässä osiossa on myös kerrottu siitä, mitä tulee tehdä, jos AMS-mittalaitteessa on häiriö (korvaavien arvojen käyttö).

Suomessa on usein keskusteltu siitä, voisiko mittauksissa käyttää yhtä mittalaitetta usean piipun mittaamiseen. SFS-EN 17255-1 kappaleessa 8.5 on mainittu, että validien lyhytaikaisten keskiarvojen (STA, short-term averages) muodostamiseen on raakadataa (FLD, First Level Data) oltava saatavilla 2/3- mitatusta ajasta. Tämä tarkoittaa sitä, että päästömittalaitteita on oltava yksi per piippu, eikä siis voida soveltaa sellaista ratkaisua, jossa yksi mittalaite mittaisi vuoron perään kahta (tai useampaa) piippua.

Osa 2 kuvaa muun muassa datan säilytykselle asetettuja vaatimuksia.

Osassa 3 kuvataan testejä, miten DAHS-järjestelmien tyyppihyväksynät tulee tehdä ja siinä viitataan siihen, että DAHS-sertifiointi tullaan kuvaamaan parhaillaan revisioidun alla olevassa standardissa EN 15267-1:ssä. (NOTE 1 The certification of DAHS will be covered by the revised version of EN 15267-1, which is currently in preparation). *Tulevaisuudessa uusilta, asennettavilta päästöjen raportointijärjestelmiltä tultaneen siis edellyttämään sertifiointia.*

Olemassa oleville päästöjen raportointijärjestelmille ei ole tällä hetkellä Suomessa esitetty erillisiä laadunvarmistustoimia. Parhaillaan lausuntokierroksella olevassa prEN 17255-part 4-dokumentissa esitetään laadunvarmistustoimia, mitä DAHS-järjestelmälle tulisi tehdä, jotta sen toimivuus varmistetaan.

Suomessa on tullut ilmi useita sellaisia tapauksia, joissa raportointijärjestelmissä on ollut virheitä. Tyypillisiä virheitä ovat olleet muun muassa:

- happimuunnos referenssihappipitoisuuteen on tehty kaksi kertaa
- tiettyjen pitoisuusmittausten laskennassa on pitoisuudet muunnettu kaksi kertaa kuiviin kaasuihin
- kokonaispäästöjen laskennassa on käytetty savukaasujen määränä virheellistä arvoa
- päästöjen raportointiaika on ollut virheellinen (ympäristöluvassa ilmoitettu 1 h:n keskiarvona, raportointijärjestelmässä kuitenkin laskettu 30 min keskiarvoina)

Tällä hetkellä saatujen tietojen mukaan useassa jäsenmaissa ei ole vielä asetettu erityisiä vaatimuksia DAHS-järjestelmien toiminnan testaamiseksi.

Englannissa on käytössä tällä hetkellä seuraavat toimet:

- DAHS-järjestelmien on oltava MCERTS-sertifioituja, tämä on ympäristöluvassa mainittu ehto
- sertifioidut DAHS-järjestelmät löytyvät sivuilta: <https://www.csagroup.org/en-gb/services/mcerts/mcerts-product-certification/mcerts-certified-products/mcerts-certified-products-environmental-data-management-software/>
- Englanti on parhaillaan päivittämässä sertifiointivaatimuksiaan siten, että ne ovat yhdenmukaisia standardien EN 17255, EN 15267-1 sekä EN 15267-2 vaatimusten mukaisesti
- päästömittaajilla ei ole tällä hetkellä Englannissa akkreditointia DAHS-järjestelmien tarkistamiseen. Todennäköisesti jatkossa DAHS-tarkastuksen tulee tekemään DAHS- tai CEMS-järjestelmän toimittaja ja akkreditoitu päästömittaaja tarkistaa heidän tekemänsä raportin. (Tämä käytäntö on jo voimassa EN 14181-toiminnallisten testien (functional tests) suhteen eli CEMS-valmistaja tekee toiminnalliset testit ja akkreditoitu päästömittaaja tarkistaa ko. raportit)

Päästömittaaja voi tehdä näitä tarkistuksia QAL2- ja AST-testien aikana esimerkiksi seuraavasti:

- toiminnallisten testien (functional tests) aikana voidaan tarkistaa, että syötettäessä CEMS-laitteeseen kalibrointikaasua on raportointijärjestelmän tuottama tieto oikea
- QAL2/AST-testien aikana: laitos toimittaa päästömittaajalle raakadatan (First Level Data, FLD), jota päästömittaaja käyttää QAL2/AST-laskuissa lasiessaan kalibrointifunktiota. Tämän jälkeen päästömittaaja voi tarkistaa sen, että DAHS-järjestelmän kautta saadut lukemat ovat samat, mitkä päästömittauslaboratorio on laskenut (AMS-calibrated value at standard conditions, dry, NTP)
- näillä laskelmilla saadaan selville karkeimmat virheet

Mikäli prEN 17255-4-standardiluonnos hyväksytään ehdotetussa muodossa, siinä kuvataan lisäksi vaatimuksia muun muassa seuraaville seikoille:

- DAHS:in asennuksen tarkistamiselle
- DAHS:in toiminnallisille testeille
- laitoksen vastuulle kuuluville toimille

Koska kyseinen teksti on tällä hetkellä vasta luonnos ja lausuntokierroksella, ei sitä tässä raportissa referoida tämän vuoksi laajemmin.

### 10.3 Elohopean määrittäminen sorbenttimenetelmällä

Elohopean määrittämiseen on annettu useita velvoitteita muun muassa LCP-, WI-, WT, CLM- ja IS-BREF-teksteissä. Pitoisuustasot liikkuvat yleensä tasolla  $< 1-9 \mu\text{g}/\text{m}^3(\text{n})$ , esimerkiksi kiinteää biomassaa ja/tai turvetta polttavalle LCP-laitokselle BAT 27 määrittää elohopean päästötasoksi  $< 1-5 \mu\text{g}/\text{m}^3(\text{n})$ . Tämä pitoisuustaso on annettu mittausjakson keskiarvolle.

Eurooppalainen standardireferenssimenetelmä elohopean kertaluonteiseen määrittämiseen on SFS- EN 13211 Air quality. Stationary source emissions. Manual method of determination of the concentration of total mercury. Standardi on valmistunut vuonna 2001 ja se on validoitu pitoisuusalueelle  $0,001-0,5 \text{ mg}/\text{m}^3(\text{n})$  (11 %  $\text{O}_2$ -pitoisuudessa ilmaistuna) eli  $1-500 \mu\text{g}/\text{m}^3(\text{n})$ . Validoitu pitoisuustaso on huomattavasti korkeampi kuin mitä nykyisin edellytetään mitattavan. Tällä hetkellä CEN on päivittämässä SFS-EN 13211-standardia ja tähän liittyy menetelmän validointi alhaisissa pitoisuustasoissa.

CEN/TS 17286 "Stationary source emissions. Mercury monitoring using sorbent traps" -teknisessä spesifikaatiossa esitetään elohopean mittausmenetelmä, joka perustuu sorbenttien käyttöön. Joissakin EU-maissa tätä menetelmää tullaan käyttämään jatkuvatoimisen CEMS-menetelmän sijasta elohopean mittaamiseen. Toisissa maissa sen sijaan sorbenttimenetelmää suunnitellaan ainoastaan vaihtoehdoksi SFS-EN 13211 menetelmälle eli näissä maissa sorbenttimenetelmää ei hyväksytä CEMS-menetelmän korvaajaksi. Sorbenttimenetelmä on suunniteltu pitoisuusalueelle  $0,1-50 \mu\text{g}/\text{m}^3(\text{n})$ .

### 10.4 Virtausmittauksen QAL2/AST-mittaukset

Laadunvarmistusstandardi SFS-EN 14181 "Stationary source emissions. Quality assurance of automated measuring systems" kertoo ne laadunvarmistustoimet, mitä laitoksen päästömittauslaitteistolle tulee tehdä:

- QAL1: Mittausmenetelmän soveltuvuus käyttökohteeseen
- QAL2: Kiinteästi asennetun mittalaitteen (AMS) kalibrointi referenssimenetelmän (SRM) avulla
- QAL3: Käytönaikainen laadunvarmistus
- AST: Vuosittainen valvonta

SFS-EN 14181-standardin tueksi on laadittu jatkuvatoimisen hiukkasmittauksen laadunvarmistukseen standardi SFS-EN 13284-2 ”Stationary source emissions. Determination of low range mass concentration of dust. Part 2: Automated measuring systems”.

Usealle laitokselle on asennettu päästömittalaitteiden lisäksi myös jatkuvatoimisia virtausmittauslaitteistoja. Virtausmittaustietoja tarvitaan laitoksen massapäästön laskentaan (kg/h, tn/a jne).

Virtausmittaukselle on useassa jäsenmaassa tehty QAL2- ja AST-tarkasteluja. Ne tehdään SFS-EN 16911-2 standardin ”Stationary source emissions. Manual and automatic determination of velocity and volume flow rate in ducts. Part 2: automated measuring systems” ohjeiden mukaan.

Kappaleessa 9.10 em. standardissa kerrotaan siitä, mitä virtausmittauksen vertailumittauksissa tulee käyttää ns. vertailuarvoina:

- virtausmittaukselle ei ole päästöraja-arvoa (ELV), ja SFS-EN 16911-2 esittää, että ELV:nä käytetään 120 %\* maksimitilavuusvirta (QAL2-määrittysten aikana). Kyseinen arvo ei saa kuitenkaan olla < 10 m/s, elleivät viranomaiset anna tähän erillisiä ohjeita
- koska virtausmittaukselle ei ole annettu epävarmuuskriteereitä EU-direktiiveissä, standardin mukaan tarkastelussa tulee käyttää arvoa  $\sigma_0 = 4 \%$ , elleivät viranomaiset ole antaneet muita ohjeita

Standardin liitteessä A on annettu laskuesimerkkejä siitä, miten kalibrintifunktiot eri tapauksissa lasketaan.

*Mikäli virtausmittaukselle halutaan laatia kalibrintifunktiot, tulee QAL2/AST-mittaukset tehdä siis standardin SFS-EN 16911-2 mukaan ja päästömittaajalla, joka näitä mittauksia tekee, tulee olla akkreditointi ko. standardin mukaisesti.*

## 10.5 Määritelmä ”riittävän tasaiselle” pitoisuustasolle

Useassa BREF-asiakirjassa mainitaan termi ”sufficiently stable emission level” eli riittävän tasaiset pitoisuustasot, jolloin jatkuvatoimisten mittausten sijasta voidaan tehdä kertaluonteiset mittaukset tietyin väliajoin. Muun muassa LCP-BREF BAT 4 mainitsee alaviitteessään (13), että jos päästöt ovat riittävän tasaisia, voidaan esimerkiksi jatkuvatoimisen Hg-mittauksen sijasta tehdä kertaluonteiset mittaukset:

- “If the emission levels are proven to be sufficiently stable, periodic measurements may be carried out each time that a change of the fuel and/or waste characteristics may have an impact on the emissions, but in any case at least once every six months”

Myös teollisuuspäästädirektiivissä (Industrial Emission Directive, IED) osassa 6, kpl 2.3 on mainittu seuraavaa:

- “The continuous measurement of HF may be omitted if treatment stages for HCl are used which ensure that the emission limit value for HCl is not

being exceeded. In that case the emissions of HF shall be subject to periodic measurements as laid down in point 2.1(c)”

Jäsenmaista tehdyn kyselyn perusteella niissä ei ole yleensä tehty yleisluontoisia määritelmiä siitä, mikä on riittävän tasainen pitoisuustaso. Alla kommentit:

- Alankomaat: ei ole riittävää, että laitos todistaa päästöjen olevan riittävän tasaisia. Päästöjen on oltava lisäksi sillä tasolla, että päästöt eivät voi ylittyä. Esimerkiksi elohopea- ja raskasmetallipäästöjen on oltava alle 50 % päästöraja-arvosta. HF-mittauksen tarpeellisuuden (IED, kpl 2.3) päättää ympäristölupaviranomainen tapauskohtaisesti.
- Ranska: on keskusteltu ”riittävän tasaisen pitoisuuden” määritelmästä, mutta mitään kansallisia sääntöjä ei tähän ole tehty. HF/HCl-kysymystä heillä ei ole nostettu esiin.
- Saksa: ”riittävän tasainen pitoisuus”- määritelmä on tapauskohtainen, ei ole tehty yleisiä määritelmiä

Environment Agency (EA) (Freeman, 2021) on tehnyt Englannissa laajan tutkimuksen siitä, milloin heidän jätteenpolttolaitoksilla vaaditaan jatkuvatoimista CEMS-mittausta elohopealle ja milloin laitoksella puolestaan riittävät kertaluonteiset Hg-mittaukset säännöllisin väliajoin. Heillä oli tutkimuksen lähtökohtana WI-BREF BAT 31, jossa Hg-AEL-päästöraja on välillä 5-20  $\mu\text{g}/\text{m}^3(\text{n})$ . Tutkimuksessaan EA on laatinut monitorointiohjelman siitä, miten pysyvästi alhaiset (= riittävän alhaiset) Hg-pitoisuudet määritetään ja selvittäneet, mikä tämän pitoisuusrajan tulisi olla. Heidän monitorointiohjelmansa mukaan laitoksen Hg-päästöt ovat pysyvästi alhaisia, mikäli kolmen vuoden aikana tehtyjen kuuden mittauksen (2 mittausta per vuosi) elohopeapitoisuus on kaikissa mittauksissa alle 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3(\text{n})$ .

*Jos Suomeen halutaan määritelmät ”riittävän tasaisille ja alhaisille” pitoisuuksille, tämä edellyttää laajempaa tutkimusta eri tilanteista ja niiden perusteella laadittavaa yhteistä näkemystä.*

## 10.6 AMS- ja SRM- tulokset alle määritysrajan

Jatkuvatoimiselle mittalaitteelle (AMS) pitää tehdä standardin SFS-EN 14181 mukaiset testit, jotta voidaan todentaa AMS-laitteen toimivan asetusten mukaisesti. Näihin testeihin kuuluvat muun muassa QAL2- vertailut, joissa AMS:n näyttämää verrataan standardireferenssimenetelmän (SRM) näyttämään. Tämän vertailun avulla AMS-laitteelle tehdään kalibroitifunktio, jota laitos käyttää raportoidessaan päästönsä.

Joissakin tapauksissa, esimerkiksi vetyfluoridia (HF) mitattaessa, voivat sekä AMS:n että SRM:n antamat pitoisuudet olla alle määritysrajan (LOQ).

Tällaisissa tapauksissa käytetään kalibroitifunktion laskentaan standardin SFS-EN 14181 laskentatapaa c (kpl 6.4.3)

- kaavassa c on sanottu, että mikäli on olemassa referenssimateriaaleja sekä nolalle että pitoisuudelle lähellä päästöraja-arvoa, niitä voidaan käyttää datapareina
- eli testeihin lisätään referenssimateriaalilla mittauksia lähellä nolaa ja päästörajaa ja näin saadaan muodostettua kalibrintifunktio
- standardissa mainitaan, että tässä tarkastelussa voidaan käyttää myös toiminnallisten testien aikana saatuja datapareja

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

Edellytyksenä tähän on se, että kaikki AST-testien aikana mitatut SRM-arvot sekä vähintään 95 %:a AMS:illä mitatuista arvoista edellisen AST-mittauksen jälkeen ovat alle kyseiselle komponentille määrätyn suurimman sallitun mittausepävarmuuden (SFS-EN 14181, kpl 6.3).

Esimerkki alhaisen pitoisuuden määritelmästä jätteenpolttolaitoksessa:

- Hiukkasille suurin sallittu epävarmuus on 30 % päästöraja-arvosta ( $10 \text{ mg/m}^3(n)$ ), mistä alhaisen pitoisuuden määritelmäksi jätteenpolttolaitoksissa saadaan  $3 \text{ mg/m}^3(n)$ . (Vastaavasti rikkidioksidille ja typen oksideille suurin sallittu epävarmuus on 20 % päästöraja-arvosta).

Mikäli sopivia referenssimateriaaleja ei ole saatavilla, laitoksen ja viranomaisen on keskusteltava siitä, mikä on paras tapa kalibrintifunktion määrittämiseen kyseisessä tilanteessa.

# 11. Johtopäätökset

Teollisuusprosessin päästötasot ovat laskeneet vuosien aikana merkittävästi. *Jokaisella toimijalla (mittaajat, toiminnanharjoittajat, mittalaittevalmistajat sekä viranomaiset) on oma roolinsa siinä, kuinka päästömittausten luotettavuutta alhaisella pitoisuustasolla voidaan parantaa.*

## Mittalaittevalmistajat

Päästömittauksissa on käytettävä laadukkaita mittalaitteita. *Sekä uusilla P-AMS-mittalaitteilla että CEMS-mittalaitteilla on oltava tyyppihyväksynät ja niistä huolehtiminen on mittalaittevalmistajan vastuulla.* Tyyppihyväksytyjä mittalaitteita löytyy saksalaisen TÜV:in ja englantilaisen MCERTS:in sivustoilta ([www.qal1.de](http://www.qal1.de) ja <https://www.csagroup.org/en-gb/services/mcerts/mcerts-product-certification/>).

CEMS-laitteen laadukasta toimintaa varmennetaan (useimmissa tapauksissa) standardin SFS-EN 14181-periaatteiden mukaisesti. Laadunvarmistus on standardissa jaettu neljään osaan:

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

## Päästömittaajan pätevyys

Ulkopuolisen päästömittaajan osaaminen on näissä mittauksissa merkittävässä roolissa. Päästömittaaja tekee/tarkistaa toiminnallisten testien tulokset ja heidän mittausten perusteella laaditaan laitoksen CEMS-mittalaitteille kalibrointifunktiot, joiden avulla laitos raportoi päästönsä. *Päästömittaajalla on oltava akkreditointi SFS- EN ISO/IEC 17025:n mukaisesti SFS-EN 14181-mittauksissa käytävälle mittausmenetelmälle.* Lisäksi Suomessa suositellaan, että myös mittaajan QAL2- ja AST-laskennat olisivat akkreditoituja. Akkreditoituidut päästömittaajat löytyvät suomalaisen akkreditointielimen, Finasin, sivuilta: <https://www.finas.fi>.

Päästömittauslaboratorion tulee huolehtia uusien henkilöiden perehdyttämisestä tähän laaditun perehdytysohjelman avulla ja henkilöstön on osallistuttava säännöllisesti alan koulutukseen. Vertailumittaukset, joita Suomessa järjestetään muutamien vuosien välein toimivat tärkeänä laadunvarmistajana henkilöstön osaamisen suhteen (Pellikka et al, 2020). Haasteena Suomessa, kuten useassa muussakin Euroopan maassa on se, että päästömittauskoulutusta ei systemaattisesti järjestetä. Usein oppiminen tapahtuu mestari-kisälli-toiminnalla. *Suomessa olisi syytä pohtia säännöllisen koulutusjärjestelmän luomista päästömittausalalle.* Koulutuksen tulisi pitää sisällään sekä teoriaa laskuharjoitusten muodossa että käytännön harjoitteita kenttäolosuhteissa. Järjestelmän avulla mittaajat voisivat saada eri tasoisia pätevyyyksiä, koulutuksesta ja kokemuksesta riippuen.



Päästömittausten mittausepävarmuuden laskentaan tarkoitetut laskentapohjat on tehty vuonna 2018 Teknologian Tutkimuskeskus VTT:llä menetelmästandardien esimerkkien pohjalta seuraaville komponenteille: HCl, O<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> sekä hiukaset (MECE-projekti). BATE-hankkeessa tehtiin epävarmuuspohjat raskasmetalli- ja PCDD/F-mittauksiin (liitteet B ja C). Näillä pohjilla pyritään harmonisoimaan epävarmuuslaskentoja Suomessa siten, että eri mittajien tulokset ovat keskenään vertailukelpoisia.

#### Päästömittajien käyttämät menetelmät

Päästömittaajan tulee käyttää mittauksissaan ensisijaisesti eurooppalaisia EN-standardireferenssimenetelmiä, ISO-standardeja, kansallisia standardeja tai muita kansainvälisiä standardeja, joilla varmistetaan vastaavaa tieteellistä tasoa olevat tiedot. Päästömittaaja voi Suomessa käyttää referenssimittauksissa myös joitain muita kuin CEN-standardoituja menetelmiä, jos päästömittauslaboratorio on akkreditoitu kyseisen komponentin mittaamiseen ja menetelmällä on samat kriteerit mittausepävarmuuden suhteen kuin yllä olevilla varsinaisilla CEN-standardeilla. Lisäksi menetelmällä on oltava joko kansallinen tai kansainvälinen standardi tai hyväksyntä (esim. CEN/TS-dokumentti). Muiden kuin edellä lueteltujen menetelmien käyttö on mahdollista, mikäli niiden toimivuus ja laatu on osoitettu kansallisella tasolla.

Mittaajan on myös pystyttävä todentamaan se, että hänen mittausmenetelmänsä mittausepävarmuus on alle standardeissa mainittujen maksimiarvojen. Vain näin voidaan olettaa, että QAL2- ja AST-mittauksissa tehtävissä laskelmissa mitaajan menetelmän epävarmuus on sellainen, että sitä ei oteta laskennoissa huomioon. *Toiminnanharjoittajan tulisi huomioida tämä vaatimus päästömittaajaa valitessaan ja myös valvojan viranomaisen tulee tarkistaa asia mittausraportista. Päästömittaajan tulee ottaa tähän kantaa omassa mittausraportissaan.*

Valituilla mittalaitteilla on oltava mittauskohteeseen soveltuvat mitta-alueet ja niille sopivat kalibroitikaasut. Mikäli savukaasun kosteus poistetaan ennen analyysiaattoria, on kuivausmenetelmän oltava sellainen, että tutkittavat epäpuhtaudet eivät absorboitu kondenssiin.

Päästömittalaitteelle on tehtävä säännöllisesti useita erilaisia laadunvarmistustoimia ja systemaattiset virheet on pyrittävä minimoimaan. Linjojen tiiveys on testattava aina ennen mittauksia. Tämä on erityisen tärkeää silloin, kun käytetään mittausta paikasta toiseen siirrettäviä P-AMS-laitteita, jolloin linjojen liitoksia avataan ja suljetaan toistuvasti.

Kun päästömittaaja käyttää niin sanottuja *keräviä, jaksottaisia mittausmenetelmiä*, kuten esimerkiksi raskasmetalli- ja PCDD/F-menetelmät, on mitaajan huolehdittava siitä, että kerätyt näytetilavuudet ovat mahdollisimman suuria. Näin saadaan menetelmän määritysrajoja alemmiksi. Esimerkiksi PCDD/F-standardissa on esitetty suosituksena, että kerätty näytetilavuus on vähintään 4 m<sup>3</sup>, ja tämä on syytä huomioida mittauksissa. Mittaajan on myös valittava sellainen analyysilaboratorio, jonka määritysrajat ovat riittävän alhaiset mitattavaan kohteeseen nähden.

Kaikissa keräävissä menetelmissä vaaditaan kenttänollan (field blank) tekemistä. Kenttänolla tehdään siten, että näytteenottolinjasto kasataan aivan kuten näytteenottoa vartenkin tehdään, mutta erona on se, että sondia ei laiteta kanavaan eikä pumppea käynnistetä. Kenttänollalle on useimmissa standardeissa annettu vaatimuksena, että sen suuruus saa olla maksimissaan 10 %:a annetusta päästörajavarvosta. *Tätä kriteeriä kannattaa käyttää näytteenottotilavuuden suunnittelun pohjana.* Eli kun tiedetään laitoksen päästöraja-arvo ja analyysimenetelmän määrittäysraja, voidaan arvioida, kuinka paljon näytettä tulee kerätä, jotta kenttänolla täyttää tämän ehdon. On muistettava, että kenttänollaa ei vähennetä mitatusta tuloksesta, se toimii ainoastaan laadullisena tarkistustoimenpiteenä. Kenttänolla pitää ilmoittaa mittausraportissa. Mikäli näytteen pitoisuus on alle kenttänollan pitoisuuden, tulokseksi ilmoitetaan kenttänollan pitoisuus.

Sen sijaan ns. kemikaalinolla voidaan halutessa vähentää tuloksesta. Kemikaalinollalla tarkoitetaan sekä absorptio- että huuhteluliouksessa että suodattimessa/hartsissa olevia taustoja. *Pitoisuuksien pienentyessä mittausajan tulee valita sellaiset liuokset, joiden taustat ovat riittävän alhaiset, ottaen kuitenkin huomioon alhaisempien liuosten mahdolliset kustannusvaikutukset.*

Standardeissa on esitetty useita eri vaihtoehtoja siihen, miten keräävän näytteenoton linjasto sekä näytteenottopullot puhdistetaan ennen näytteenottoa. *Olisi suositeltavaa, että päästömittaja tarkistaa käyttämänsä puhdistusmenetelmän tehokkuuden säännöllisin väliajoin.* Tämä tehtäisiin siten, että linjat ja pullot huuhdottaisiin päästömittauslaboratorion käyttämän menetelmän mukaan, minkä jälkeen ne huuhdottaisiin uudelleen ja tämä näyte analysoitaisiin. Näin saadaan selville, onko puhdistus ollut riittävän tehokas. Mikäli kenttänollissa ei havaita poikkeamia ja ne pysyvät alle määrittäysrajojen, ei edellä mainittu toimenpide ole välttämätön.

### Toiminnanharjoittaja

*Toiminnanharjoittajan vastuulla on huolehtia siitä, että mittauspaikat ovat päästömittauksiin soveltuvia sekä työturvallisia paikkoja.* Mittauspaikalla on oltava riittävä määrä oikeankokoisia yhteitä. Laitoksen on myös huomioitava se, että mittausyhteen edessä on tarpeeksi työskentelytilaa, jotta päästömittaussondit saadaan asetettua kanavaan. Sondien pituus voi olla 2- 3 metriä ja ne ovat metallisia, joten niitä ei saa taivutettua. Jos työskentelytila on ahdas, riskinä on se, että asetettaessa sondia kanavaan, voi sondin kärki osua yhteen reunaan ja aiheuttaa näin kontaminaatiota näytteessä.

*Mittauspaikan varustelujen tulee olla kunnossa.* Saatavilla on oltava riittävästi sähköä, sekä tarvittaessa myös paineilmaa ja vettä. Mittauksia varten on oltava käytettävissä tila, jossa olosuhteet ovat hallittuja. Lämpötilan tulee olla sellainen, että mittausmenetelmille määritellyt toimintaolo-suhteet eivät häiriinny eikä niistä aiheudu mittausajan työskentelyedellytyksille tai terveydelle haittaa. Myöskään mittauspaikan pölyisyys tai tärinä eivät saa olla mittausmenetelmän luotettavuutta vaarantavia.

Ulkopiipuissa tehtäviä mittauksia varten on suositeltavaa rakentaa mittausuojarakennus, jossa mittausolosuhteet ovat hallittuja.

Niin sanottujen keräävien näytteenottojen *näytteiden talteenotto tehdään mitauspaikalla*. Tällaisia mittauksia ovat muun muassa raskasmetalli-, PCDD/F- sekä hiukkasmittaukset. Esimerkiksi raskasmetallien näytteenotossa huuhdotaan sondin kärki, sondi, näytteenottolinjat ja kuplituspulot happoa sisältävällä liuksella ja huuhteluliuos otetaan talteen analyysensä varten, samoin kuin suodatin. *Mitattavien pitoisuuksien pienentyessä kontaminaatoriskit tulee tässä työvaiheessa minimoida*. Olisi suositeltavaa, että näytteiden talteenotto tehdään mahdollisimman puhtaassa tilassa, esimerkiksi laitoksen laboratoriossa. Jos siihen ei ole käytännön syistä mahdollisuutta, täytyy mitauspaikan olla mahdollisimman siisti ja siellä tulisi olla tätä työvaihetta varten pöytä/työtaso, jossa työskentely voidaan tehdä vaivattomasti ja turvallisesti.

#### Viranomainen

*Viranomaisella on myös merkittävä rooli siinä, että Suomessa tehdään laadukkaita päästömittauksia*. Viranomaisen on vaadittava laadukkaita päästömittausraportteja, joista käy selkeästi ilmi tulosten lisäksi myös se, miten mittauksen laadunvarmistuksesta on huolehdittu. Päästömittaajan on esimerkiksi laskennallisesti osoitettava se, että hänen käyttämänsä mittausepävarmuus alittaa esikuvastandardin vaatimuksen. Viranomaisen on kuitenkin tällä hetkellä tiedostettava myös se, että nykyisiä standardireferenssimenetelmiä (SRM), joilla vertailut laitoksen jatkuvatoimisiin analysaattoreihin tehdään, ei ole validoitu nykyisille alhaisille pitoisuustasoille. Vaikka Suomessa ei ole vielä otettu käyttöön ns. alhaisen pitoisuuden määritelmää (kts. kpl 4.4, Ranskan käytännöt) ja niille annettuja kiinteitä epävarmuuksia, voidaan tarvittaessa tätä lähestymistapaa käyttää esimerkkinä pienten pitoisuuksien epävarmuuksista.

Edellä mainituilla käytännön toimilla saadaan tehostettua mittauksen laatua pienillä pitoisuustasoilla. Tällä hetkellä on hyvä kuitenkin tiedostaa se, että nykyisillä menetelmillä ei välttämättä aina päästä vaadittaviin mittausepävarmuuksiin ja siten lainsäädäntöjen/vaatimusten täyttymiseen. Tulevaisuuden kehitystarpeita löytyy kaikilta edellä mainituilta osa-alueilta. Tämän vuoksi muun muassa teollisuuspäästödirektiivin päivitys on tärkeässä roolissa, kuten myös eurooppalaisten standardien validointi alhaisimmille pitoisuustasoille. Yhteistyöllä eri osapuolten kesken ja yhteisillä toimilla pääsemme kohti näitä päämääriä.

# Lähdeviitteet

- 40 CFR Part 51 section 51.100. <https://www.epa.gov/air-emissions-inventories/what-definition-voc>
- CEN/TS 1948-5. 2015. Stationary source emissions. Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs. Part 5: Long-term sampling of PCDDs/PCDFs and PCBs. <https://www.cen.eu/>
- CEN/TS 17337. 2019. Stationary source emissions. Determination of mass concentration of multiple gaseous species. Fourier transform infrared spectroscopy, <https://www.cen.eu/>
- CEN/TS 17340. 2020. Stationary source emissions. Determination of mass concentration of fluorinated compounds expressed as HF. Standard reference method. <https://www.cen.eu/>
- CEN/TS 17638. 2021. Stationary source emissions. Manual method for the determination of the mass concentration of formaldehyde. Reference method. <https://www.cen.eu/>
- Currie L.A. 1999. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). *Analytica Chimica Acta* 391, 105-126
- Freeman, B. Environment Agency, AQE-conference, 2021, <https://www.ilmexhibitions.com/aqeshow/>
- Gegenschatz, S., Chiappini, F., Teglia, C., Muñoz de la Peña, A., Goicoechea, H., 2021. Binding the gap between experiments, statistics, and method comparison: A tutorial for computing limits of detection and quantification in univariate calibration for complex samples, *Analytical Chemical Acta*, online 3.12.2021, 11 s.
- Industrial Emission Directive. 2010. <https://ec.europa.eu/environment/industry/stationary/ied/legislation.htm>
- ISO 15713. 2006. Stationary source emissions — Sampling and determination of gaseous fluoride content. <http://www.iso.org/>
- Metrologian neuvottelukunta, J4/2011, Laadukkaan mittaamisen perusteet, Toimitaneet: Hiltunen, E., Linko, L., Hemminki, S., Hägg, M., Järvenpää, E., Saarinen, P., Simonen, S., Kärhä, P.
- Monitoring stack emissions. Maximum uncertainty values for periodic monitoring. Environment Agency, UK, <https://www.gov.uk/guidance/monitoring-stack>

[emissions-maximum-uncertainty-values-for-periodic-monitoring#how-to-assess-compliance-with-an-elv](#)

Pellikka, T., Kajolinna, T., Antson, O. C. 2017. Ohjeistuksia päästömittausten laadunvarmistukseen Suomessa - SFS-EN 14181:n tulkinta ja raskasmetallien näytteenotto Espoo. VTT. VTT Technology 289. 43 p. + app. 39 p. <https://publications.vtt.fi/pdf/technology/2017/T289.pdf>

Pellikka, T., Kajolinna, T., Antson, O., ja Högström, R.. 2018. Päästömittausten epävarmuuspohjat (MECE-projekti). VTT-R- 00922 -18

Pellikka, T. & Kajolinna, T. 2020. Päästöjen vertailumittaukset Suomessa 2019 - COMPI-projektin havaintoja. VTT Technical Research Centre of Finland. VTT Technology, No. 369. <https://doi.org/10.32040/2242-122X.2020.T369>

Puustinen, H., Pellikka, T. 2008. Ohjeistus päästömittausta paikalle ja mittausyhteille asetettavista vaatimuksista. VTT-R-11101-08.

Raventos, C., et al. 2021. Proposal of new provisions for regulatory controls on atmospheric emissions with a view to reducing ELVs, esitys CIM2021-konferenssi

SFS-EN 12619:2013. Stationary source emissions. Determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon. Continuous flame ionisation detector method. <https://www.cen.eu/>

Suurten voimalaitosten BAT. Päätelmien soveltaminen. Tekninen ohjeistus. 2017. Novox. 71 s.

Valtioneuvoston asetus jätteen polttamisesta, 151/2013

Valtioneuvoston asetus suurten polttolaitosten päästöjen rajoittamisesta, 936/2014

Valtioneuvoston asetus keskisuurten energiantuotantoyksiköiden ja -laitosten ympäristönsuojeluvaatimuksista, 1065/2017

## Liite A: Päästömittauksiin liittyviä EN-standardeja sekä TS- ja TR-dokumentteja

Taulukko A1. Päästömittauksiin liittyviä EN-standardeja sekä TS- ja TR-dokumentteja (tilanne toukokuussa 2022).

CEN-dokumentti	Otsikko
SFS-EN 1911:2010	Determination of mass concentration of gaseous chlorides expressed as HCl- Standard reference method
SFS-EN 1948-1:2006	Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs. Part 1: Sampling of PCDDs/PCDFs
SFS-EN 1948-2:2006	Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs. Part 2: Extraction and clean-up of PCDDs/PCDFs
SFS-EN 1948-3:2006	Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs. Part 3: Identification and quantification of PCDDs/PCDFs
SFS-EN 1948-4:2014	Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs. Part 4: Sampling and analysis of dioxin-like PCBs
CEN/TS 1948-5:2015	Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs. Part 5: Long term sampling of PCDD/PCDFs and PCBs
SFS-EN 16429:2021	Reference method for the determination of the concentration of gaseous hydrogen chloride (HCl) in waste gases emitted by industrial installations into the atmosphere
SFS-EN 12619:2013	Determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon- Continuous flame ionisation detector method
SFS-EN ISO 13199:2012	Determination of total volatile organic compounds (TVOC) in waste gases from non-combustion processes - Non dispersive infrared method equipped with catalytic converter
CEN/TS 13649:2015	Determination of the mass concentration of individual gaseous organic compounds – Sorptive sampling method followed by solvent extraction or thermal desorption
SFS-EN 13284 -1:2017	Determination of low range mass concentration of dust- Part 1: Manual gravimetric method
SFS-EN 13284-2:2017	Determination of low range mass concentration of dust- Part 2: Automated measuring system
SFS-EN 13211:2001	Manual method of determination of the concentration of total mercury
SFS-EN 14385:2004	Determination of the total emission of As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl and V
SFS-EN 14181:2014	Quality assurance of automated measuring systems
SFS-EN 14884:2006	Determination of total mercury: Automated measuring systems

<b>CEN-dokumentti</b>	<b>Otsikko</b>
SFS-EN 14789:2017	Determination of volume concentration of oxygen-Reference method-Paramagnetism
SFS-EN 14790:2017	Determination of water vapour in the ducts
SFS-EN 14791:2017	Determination of mass concentration of sulphur dioxide-Reference method
SFS-EN 14792:2017	Determination of mass concentration of nitrogen oxides-Reference method-Chemiluminescence
SFS-EN 15058:2017	Reference method for the determination of carbon monoxide in emission by means of the non-dispersive infrared method
SFS-EN 15259:2008	Requirements for measurement sections and sites and for the measurement objective, plan and report
CEN/TS 15675:2007	Measurement of stationary source emissions. Application of EN ISO/IEC 17025:2005 to periodic measurements
SFS-EN 15267-1:2009	Certification of automated measuring systems- Part 1: General principles
SFS-EN 15267-2:2009	Certification of automated measuring systems- Part 2: Initial assessment of the AMS manufacturer's quality management system and post certification surveillance for the manufacturing process
SFS-EN 15267-3:2008	Certification of automated measuring systems- Part 3: Performance criteria and test procedures for automated measuring systems for monitoring emissions from stationary sources
SFS-EN 15267-4:2017	Certification of automated measuring systems – Part 4: Performance criteria and test procedures for automated measuring systems for periodic measurements of emissions from stationary sources
SFS-EN 13725:2022	Determination of odour concentration by dynamic olfactometry
SFS-EN 15445:2008	Fugitive and diffuse emissions of common concern to industry sectors – Qualification of fugitive sources by Reverse Dispersion Modelling
SFS-EN 15446:2008	Fugitive and diffuse emissions of common concern to industry sectors – Measurement of fugitive emissions of vapours generating from equipment and piping leaks
SFS-EN ISO 16911-1:2013	Determination of velocity and volume rate in ducts- Part 1: Manual reference method
SFS-EN ISO 16911-2:2013	Determination of velocity and volume rate in ducts- Part 2: Automated measuring systems
SFS-EN ISO 14956:2002	Evaluation of the suitability of a measurement method by comparison with a stated measurement uncertainty
SFS-EN ISO 16911-1:2013	Determination of velocity and volume rate in ducts- Part 1: Manual reference method

<b>CEN-dokumentti</b>	<b>Otsikko</b>
SFS-EN ISO 16911-2:2013	Determination of velocity and volume rate in ducts- Part 2: Automated measuring systems
SFS-EN ISO 14956:2002	Evaluation of the suitability of a measurement method by comparison with a stated measurement uncertainty
SFS-EN ISO 21258:2010	Determination of the mass concentration of dinitrogen monoxide (N <sub>2</sub> O) – Reference method: NDIR
SFS-EN ISO 23210:2009	Determination of PM10/PM2,5 mass concentration in flue gas- Part 1: Measurement at low concentrations by use of impactors
SFS-EN ISO 25139:2011	Manual method for the determination of the CH <sub>4</sub> concentration using GC
SFS-EN ISO 25140:2010	Automated method for the determination of CH <sub>4</sub> concentration using FID
SFS-EN ISO 13833:2013	Determination of the ratio of biomass (biogenic) and fossil-derived carbon dioxide. Radiocarbon sampling and determination
SFS-EN ISO 11771:2011	Determination of time-averaged mass emissions and emission factors – General approach
SFS-EN-ISO 14064-1:2012	Greenhouse gases. Part 1: Specification with guidance at the organization level for quantification and reporting of greenhouse gas emissions and removals
SFS-EN-ISO 14064-2:2012	Greenhouse gases. Part 2: Specification with guidance at the project level for quantification, monitoring and reporting of greenhouse gas emission reductions or removal enhancements
SFS-EN-ISO 14064-3:2012	Greenhouse gases. Part 3: Specification with guidance for the validation and verification of greenhouse gas assertions
SFS-EN-ISO 14065:2013	Greenhouse gases. Requirements for greenhouse gas validation and verification bodies for use in accreditation or other forms of recognition
CEN/TS 17021:2017	Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of sulphur dioxide by instrumental techniques
CEN/TR 17078:201	Stationary source emissions – Guidance on the application of EN ISO 16911-1
CEN/TS 17198:2018	Stationary source emissions – Predictive Emission Monitoring Systems (PEMS) – Applicability, execution and quality assurance
SFS-EN 17255-1:2019	Stationary source emissions – Data acquisition and handling systems – Part 1: Specification of requirements for the handling and reporting of data
SFS-EN 17255-2:2020	Stationary source emissions – Data acquisition and handling systems – Part 2: Specification of requirements on data acquisition and handling systems
SFS-EN 17255-3:2021	Data acquisition and handling systems. Part 3: Specification of requirements for the performance test of data acquisition and handling systems
CEN/TS 17286:2019	Stationary source emissions – Mercury monitoring using sorbent traps
CEN/TS 17337:2019	Stationary source emissions – Determination of mass concentration of multiple gaseous species – Fourier transform infrared spectroscopy



<b>CEN-dokumentti</b>	<b>Otsikko</b>
CEN/TS 17340:2020	Stationary source emissions – Determination of mass concentration of fluorinated compounds expressed as HF – Standard reference method
SFS-EN 17389:2020	Stationary source emissions – Quality assurance and quality control procedures for automated dust arrestment plant monitors
CEN/TS 17405:2020	Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of carbon dioxide – Reference method: infrared spectrometry
SFS-EN 19694-1:2016	Stationary source emissions – Determination of greenhouse gas (GHG) emissions in energy-intensive industries – Part 1: General aspects
SFS-EN 19694-2:2016	Stationary source emissions – Greenhouse Gas (GHG) emissions in energy-intensive industries – Part 2: Iron and steel industry
SFS-EN 19694-3:2016	Stationary source emissions – Determination of greenhouse gas (GHG) emissions in energy-intensive industries – Part 3: Cement industry
SFS-EN 19694-4:2016	Stationary source emissions – Determination of greenhouse gas (GHG) emissions in energy-intensive industries – Part 4: Aluminium industry
SFS-EN 19694-5:2016	Stationary source emissions – Determination of greenhouse gas (GHG) emissions in energy-intensive industries – Part 5: Lime industry
SFS-EN 19694-6:2016	Stationary source emissions – Determination of greenhouse gas (GHG) emissions in energy-intensive industries – Part 6: Ferroalloy industry
SFS-EN ISO 21258:2010	Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of dinitrogen monoxide (N <sub>2</sub> O) – Reference method: Non-dispersive infrared method (ISO 21258:2010)
SFS-EN ISO 21877:2019	Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of ammonia – Manual method (ISO 21877:2019)
SFS-EN ISO 23210:2009	Stationary source emissions – Determination of PM <sub>10</sub> /PM <sub>2,5</sub> mass concentration in flue gas – Part 1: Measurement at low concentrations by use of impactors (ISO 23210:2009)
SFS-EN ISO 25139:2011	Stationary source emissions – Manual method for the determination of the methane concentration using gas chromatography (ISO 25139:2011)
SFS-EN ISO 25140:2010	Stationary source emissions – Automatic method for the determination of the methane concentration using flame ionisation detection (FID) (ISO 25140:2010)

## Liite B: Raskasmetallien epävarmuuslaskentapohja

Epävarmuuslaskentapohjan käyttöön liittyviä asioita

- Huomioitavaa on, että tällä hetkellä (1/2022) standardissa EN 14385 ei ole esitetty mittausepävarmuuden laskentaan esimerkkiä, ainoastaan työdokumentissa CEN/TC264/WG8/N543 on esitetty tähän keskeneräinen ehdotus
- Tämän vuoksi VTT on laatinut tämän epävarmuuslaskentapohjan soveltaen N543-dokumenttia, tehden siihen tarpeelliseksi katsottuja lisäyksiä ja korjauksia
- Laskentapohjan käyttäjä on vastuussa lähtötietojen ja laskentojen oikeellisuudesta
- Käyttäjän on varmistettava menetelmästandardien mahdolliset muutokset tai päivitykset
- Laskentapohjan kaavoja ei ole lukittu, jotta käyttäjä voi tarvittaessa muuttaa laskentoja soveltumaan paremmin omaan tarpeeseensa.
- Tämän pohjan avulla saadaan laskettua epävarmuudet (Cd+TI)-summalle sekä (As, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, V)-summalle
- Vihreisiin soluihin käyttäjä lisää arvot sekä "RM-laskenta"- että "Analyysin epävarmuuslaskenta RM"-sivuille.

Analyysin epävarmuuslaskenta RM-välilehti on esitetty kuvissa B1 ja B2.

	A	B	C	D	E	F	
1	<b>Kaasumaiset raskasmetallit, sivuvirrasta V2:</b>						
2	H	I	J	K			
3	Huom. Yksikkö				Laskennasta tai syötä arvo		
	Solun linkitetty laskentasivulle						
	Täytä nämä tiedot			analyysin kokonais-	analyysin		
			Liuospitoisuus	epävarmuus (k=2)	epävarmuus (k=2)		
4			µg/l	%	mg/l		
5							
6		Cd	0,9	20	0,00018		
7		Tl	0,1	15	0,000015		
8		As	4	15	0,0006		
9		Pb	0,02	15	0,000003		
10		Cr	0,3	15	0,000045		
11		Co	2	20	0,0004		
12		Cu	1	15	0,00015		
13		Mn	0,02	20	0,000004		
14		Ni	0,03	15	0,0000045		
15		Sb	0,5	15	0,000075		
16		V	0,13	15	0,0000195		
17		Yhteensä	9	16,6	0,001496		
18				suht. epävarmuus (% k=2)			
19		Cd+TI	1	19,5	0,000195		
20		Ioput 9 kpl	8	16,3	0,001301		
21							

Kuva B1. RM-laskentapohjan analyysin epävarmuustietojen alkutiedot 1/2.

22						
23	<b>Hiukkasissa olevat raskasmetallit, päävirrasta V1:</b>					
24	<b>A) Sondihuuhde:</b>					
25		Liuestilavuus	50 ml			
26				Laskennasta tai syötä arvo		
27		Liuospitoisuus	analyysin kokonais-epävarmuus (k=2)	analyysin epävarmuus (k=2)	Pitoisuus massana	
28		µg/l	%	mg/l	mg	
29	Cd	2,5	15	0,000375	0,000125	
30	Tl	2,5	15	0,000375	0,000125	
31	As	2,5	15	0,000375	0,000125	
32	Pb	2,5	15	0,000375	0,000125	
33	Cr	2,5	15	0,000375	0,000125	
34	Co	2,5	15	0,000375	0,000125	
35	Cu	2,5	15	0,000375	0,000125	
36	Mn	2,5	15	0,000375	0,000125	
37	Ni	2,5	15	0,000375	0,000125	
38	Sb	2,5	15	0,000375	0,000125	
39	V	2,5	15	0,000375	0,000125	
40	Yhteensä	27,5	15,0	0,004125	0,001375	
41			suht. Epävarmuus (% , k=2)			
42	Cd+Tl	5	15	0,00075	0,00025	
43	lopun 9 kpl	22,5	15	0,003375	0,001125	
44						
45	<b>B) Suodattimelta rm-massa:</b>					
46		Liuestilavuus (jos tiedossa):			0 ml	
47						
48		Liuospitoisuus	analyysin kokonais-epävarmuus (k=2)	Pitoisuus massana (laskettu tai suoraan massana)	epävarmuus massana (k=2)	
49		µg/l	%	µg	mg	
50	Cd		25	0,1	0,000025	
51	Tl		25	0,02	0,000005	
52	As		25	0,3	0,000075	
53	Pb		25	0,05	0,0000125	
54	Cr		30	0,25	0,000075	
55	Co		30	0,7	0,00021	
56	Cu		25	0,07	0,0000175	
57	Mn		25	0,01	0,0000025	
58	Ni		25	0,02	0,000005	
59	Sb		25	0,06	0,000015	
60	V		25	0,04	0,00001	
61			27,93	1,62	0,0004525	
62			suht. Epävarmuus (% , k=2)			
63	Cd+Tl	0	25,0	0,120	0,00003	
64	lopun 9 kpl	0	28,2	1,500	0,0004225	
65						

Kuva B2. RM-laskentapohjan analyysin epävarmuustietojen alkutiedot 2/2.

Kuvissa B3-B5 on esitetty mittausepävarmuuden laskentataulukko "RM-laskenta".

	A	B	C	D	E
1					
2					
3	<b>MITTAUSEPÄVARMUUDEN LASKENTA SFS-EN 14385 MUKAISELLE RASKASMETALLIMITTAUKSELLE</b>				
4					
5	<b>Raskasmetalli</b>				
6					
7	<b>Suorituskykyparametrit</b>	<b>Kriteeri</b>	<b>Parametrin</b>	<b>Parametrin arvo</b>	<b>Kriteeri OK ?</b>
8	Absorptioliuoksen tilavuuden laajennettu kokonaisepävarmuus	± 2%	± % liuoksen tilavuudesta	1,0	OK
9	Imety kaasutilavuuden laajennettu kokonaisepävarmuus, päävirta V1	± 5 %	± % kaasutilavuudesta	1,9	OK
10	Imety kaasutilavuuden laajennettu kokonaisepävarmuus, sivuvirta V2	± 5 %	± % kaasutilavuudesta	1,9	OK
11	Kaasukellon lämpötilamittauksen laajennettu kokonaisepävarmuus, päävirta V1	± 2 %	± % absoluuttisesta	0,4	OK
12	Kaasukellon lämpötilamittauksen laajennettu kokonaisepävarmuus, sivuvirta V2	± 2 %	± % absoluuttisesta	0,4	OK
13	Absoluuttisen paineen mittauksen laajennettu kokonaisepävarmuus, päävirta V1	± 2 %	± % absoluuttisesta	0,002	OK
14	Absoluuttisen paineen mittauksen laajennettu kokonaisepävarmuus, sivuvirta V2	± 2 %	± % absoluuttisesta	0,002	OK
15	Absorptioheikkuus	> 95 %	%	98	OK
16					
17	<b>Mittaus tulokset ja epävarmuustiedot</b>	<b>Mitattu arvo</b>	<b>Arvo</b>	<b>Yksikkö</b>	
18	Absorptionesteen tilavuus	200		ml	
19	Mittalasin toleranssi		1,4	ml	
20	Mittalasin lukematarkkuus		2	ml	
21	Sondi huuteen tilavuus	50		ml	
22	Mittalasin toleranssi		1,4	ml	
23	Mittalasin lukematarkkuus		2	ml	
24	Cd+Ti-massa suodattimella (lisäsilvulta)	0,00012		mg	
25	Cd+Ti Suodatinnan analyysin kok. epävarmuus (k=2) (lisäsilvulta)		25,00	± % (k=2)	
26	RM-massa suodattimella (lisäsilvulta)	0,0015		mg	
27	Suodatinnan analyysin kokonaisepävarmuus (k=2) (lisäsilvulta)		28,17	± % (k=2)	
28	Imetty kaasutilavuus, päävirta V1	0,952		m <sup>3</sup>	
29	Kalibroinnin kokonaisepävarmuus		1,5	± % mitatusta arvosta	
30	Mittaussäätöjen siirtymä "ryömintä"		1	± % mitatusta arvosta	
31	Lukematarkkuus		0,0002	m <sup>3</sup>	
32	Imetty kaasutilavuus, sivuvirta V2	0,049		m <sup>3</sup>	
33	Kalibroinnin kokonaisepävarmuus		1,5	± % mitatusta arvosta	
34	Mittaussäätöjen siirtymä "ryömintä"		1	± % mitatusta arvosta	
35	Lukematarkkuus		0,0002	m <sup>3</sup>	
36	Lämpötila mittauksen aikana, päävirta V1	299,1		K	
37	Lämpötilan keskihajonta		0,231	K	
38	Kalibroinnin epävarmuus		1	K	
39	Mittaussäätöjen siirtymä "ryömintä"		0,2	K	
40	Lukematarkkuus		0,1	K	
41	Lämpötila mittauksen aikana, sivuvirta V2	296,2		K	
42	Lämpötilan keskihajonta		0,231	K	
43	Kalibroinnin epävarmuus		1	K	
44	Mittaussäätöjen siirtymä "ryömintä"		0,2	K	
45	Lukematarkkuus		0,1	K	
46	Paine kaasumittarilla, päävirta V1	100285		Pa	
47	Paine-eron keskihajonta		0,404	Pa	
48	Kalibroinnin epävarmuus		1,5	± Pa	
49	Lukematarkkuus		0,01	Pa	
50	Mittaussäätöjen siirtymä "ryömintä"		0,5	Pa	
51	Paine kaasumittarilla, sivuvirta V2	100281		Pa	
52	Paine-eron keskihajonta		0,269	Pa	
53	Kalibroinnin epävarmuus		1,5	± Pa	
54	Lukematarkkuus		0,01	Pa	
55	Mittaussäätöjen siirtymä "ryömintä"		0,5	Pa	
56	Ilmanpaine	100212		Pa	
57	Kalibroinnin epävarmuus		170	± Pa	
58	Lukematarkkuus		10	Pa	
59	Mittaussäätöjen siirtymä "ryömintä"		60	Pa	

Kuva B3. RM-laskentapohjan epävarmuuslaskenta "RM-laskenta", 1/3.

60	Absorptiotehokkuus (1.pullo)	98		%
61	Absorptioliuoksen Cd+Ti-pitoisuus (lisäsivulta)	0,0010		mg/l
62	Analyysin Cd+Ti kok.epävarmuus (k=2) (lisäsivulta)		19,5	± % (k=2)
63	Absorptioliuoksen rm-pitoisuus (lisäsivulta)	0,0080		mg/l
64	Analyysin rm kok.epävarmuus (k=2) (lisäsivulta)		16,3	± % (k=2)
65	Sondihuuhteen Cd+Ti-pitoisuus (lisäsivulta)	0,0050		mg/l
66	Analyysin Cd+Ti kok.epävarmuus (k=2) (lisäsivulta)		15,0	± % (k=2)
67	Sondihuuhteen rm-pitoisuus (lisäsivulta)	0,0225		mg/l
68	Analyysin rm kok.epävarmuus (k=2) (lisäsivulta)		15,0	± % (k=2)
69	O <sub>2</sub> -referenssipitoisuus	11		tl-%
70	O <sub>2</sub> -pitoisuus ja mittauksen epävarmuus (k=2)	12,3	6	± % (k=2)
71	Kaasutilavuus päävirrassa, V1m,ref	0,860		m <sup>3</sup> NTP
72	Kaasutilavuus sivuvirrassa, V2m,ref	0,0447		m <sup>3</sup> NTP
73	Cd+Ti-pitoisuus hiukkasfaasissa, NTP, C <sub>Cd+Ti,p</sub>	0,00043		mg/m <sup>3</sup> NTP
74	Cd+Ti-pitoisuus kaasufaasissa, NTP, C <sub>Cd+Ti,g</sub>	0,00447		mg/m <sup>3</sup> NTP
75	<b>Cd+Ti-pitoisuus yhteensä, NTP, C<sub>Cd+Ti</sub></b>	<b>0,00490</b>		<b>mg/m<sup>3</sup> NTP</b>
76	RM-pitoisuus hiukkasfaasissa, NTP, C <sub>RM,p</sub>	0,00305		mg/m <sup>3</sup> NTP
77	RM-pitoisuus kaasufaasissa, NTP, C <sub>RM,g</sub>	0,03580		mg/m <sup>3</sup> NTP
78	<b>RM-pitoisuus yhteensä, NTP, C<sub>RM</sub></b>	<b>0,03885</b>		<b>mg/m<sup>3</sup> NTP</b>
79				
80	<b>Epävarmuuslaskelma</b>			
	<b>Suorituskykyparametrit</b>	<b>Epävarmuus</b>	<b>Epävarmuus (u)</b>	<b>Suhteellinen epävarmuus (u<sub>rel</sub>)</b>
81				
82	Absorptiosteen tilavuus	u(vs)	0,993	0,005
83	Sondihuuhteen tilavuus	u(vss)	0,993	0,020
84	Cd+Ti massa suodattimella	u(mCd+Ti)	0,00002	0,125
85	Cd+Ti Absorptioliuoksen analyysi	u(qsCd+Ti)	0,00010	0,098
86	Cd+Ti Sondihuuhdeliuoksen analyysi	u(qssCd+Ti)	0,00038	0,075
87	RM-massa suodattimella	u(m)	0,00021	0,141
88	RM Absorptioliuoksen analyysi	u(qs)	0,00065	0,081
89	RM Sondihuuhdeliuoksen analyysi	u(qss)	0,00169	0,075
90	Kaasutilavuuden mittaus, V1	u(V1m)	0,00901	0,0095
91	Kaasutilavuuden mittaus, V2	u(V2m)	0,00047	0,0096
92	Lämpötilan mittaus, V1	u(T1m)	0,563	0,0019
93	Lämpötilan mittaus, V2	u(T2m)	0,563	0,0019
94	Suhteellinen paine kaasumittarissa, V1	u(P1,rel)	0,899	0,0000897
95	Suhteellinen paine kaasumittarissa, V2	u(P2,rel)	0,847	0,0000845
96	Ilmanpaine	u(P <sub>atm</sub> )	91,8	0,00092
97	Kaasutilavuuden mittaus, päävirta V1	u(V1m,ref)		0,009694
98	Kaasutilavuuden mittaus, sivuvirta V2	u(V2m,ref)		0,009840

Kuva B4. RM-laskentapohjan epävarmuuslaskenta "RM-laskenta", 2/3.

99				
100	<b>Cd+Ti</b>			
101	Cd+Ti-pitoisuus NTP	$C_{Cd+Ti}$	0,0049	mg/m <sup>3</sup> NTP
102	Huikkasmaisten kokonaispäävarmuus	$U(C_{Cd+Ti,p})$	0,000063	
103	Kaasumaisten kokonaispäävarmuus	$U(C_{Cd+Ti,g})$	0,000439	
104	Kokonaispäävarmuus	$U(C_{Cd+Ti})$	0,000502	mg/m <sup>3</sup> NTP
105	Laajennettu kokonaispäävarmuus 95% (k=2)	$U(C_{Cd+Ti})$	0,00100	mg/m <sup>3</sup> NTP
106	Suhteellinen laajennettu kokonaispäävarmuus	$U_{rel}(C_{Cd+Ti})$	20,5	%
107				
108	<b>Happimuunnoksen aiheuttama epävarmuus happimuunnettuun pitoisuustulokseen</b>			
109	<b>Cd+Ti-pitoisuus O<sub>2</sub>-referenssipitoisuudessa</b>	$C_{Cd+Ti,O_2ref}$	<b>0,0056</b>	mg/m <sup>3</sup> , NTP O <sub>2ref</sub>
110	Happimuunnoksen kokonaispäävarmuus	$U(C_{Cd+Ti,O_2ref})$	0,0006	mg/m <sup>3</sup> , NTP O <sub>2ref</sub>
111	<b>Happimuunnoksen laajennettu kokonaispäävarmuus 95% (k=2)</b>	<b><math>U(C_{Cd+Ti,O_2ref})</math></b>	<b>0,0013</b>	mg/m <sup>3</sup> , NTP O <sub>2ref</sub>
112	Suhteellinen laajennettu kokonaispäävarmuus	$U_{rel}(C_{Cd+Ti,O_2ref})$	22,2	%
113				
114				
115	Esimerkki menetelmän hyväksyttävyydestä:	Päästörajaa-arvo	0,05	mg/m <sup>3</sup> (dry, NTP, O <sub>2</sub> 11%)
116	Vertailu laajepäävarmuudesta ennen happimuunno	→ kriteeri (20%, UK)	0,01	mg/m <sup>3</sup> (dry, NTP, O <sub>2</sub> 11%)
117		$U(C_{RM}) \leq$ kriteeri	TRUE	Vertailu on informatiivinen
118				
119				
120	<b>RM (As, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, V)</b>			
121	RM-pitoisuus NTP	$C_{RM}$	0,0388	mg/m <sup>3</sup> NTP
122	Huikkasmaisten kokonaispäävarmuus	$U(C_{RM,g})$	0,000492	
123	Kaasumaisten kokonaispäävarmuus	$U(C_{RM,p})$	0,002937	
124	Kokonaispäävarmuus	$U(C_{RM})$	0,003429	mg/m <sup>3</sup> NTP
125	Laajennettu kokonaispäävarmuus 95% (k=2)	$U(C_{RM})$	0,00686	mg/m <sup>3</sup> NTP
126	Suhteellinen laajennettu kokonaispäävarmuus	$U_{rel}(C_{RM})$	17,7	%
127				
128	<b>Happimuunnoksen aiheuttama epävarmuus happimuunnettuun pitoisuustulokseen</b>			
129	<b>Rm-pitoisuus O<sub>2</sub>-referenssipitoisuudessa</b>	$C_{RM,O_2ref}$	<b>0,0447</b>	mg/m <sup>3</sup> , NTP O <sub>2ref</sub>
130	Happimuunnoksen kokonaispäävarmuus	$U(C_{RM,O_2ref})$	0,0044	mg/m <sup>3</sup> , NTP O <sub>2ref</sub>
131	<b>Happimuunnoksen laajennettu kokonaispäävarmuus 95% (k=2)</b>	<b><math>U(C_{RM,O_2ref})</math></b>	<b>0,0087</b>	mg/m <sup>3</sup> , NTP O <sub>2ref</sub>
132	Suhteellinen laajennettu kokonaispäävarmuus	$U_{rel}(C_{RM,O_2ref})$	19,6	%
133				
134				
135	Esimerkki menetelmän hyväksyttävyydestä:	Päästörajaa-arvo	0,05	mg/m <sup>3</sup> (dry, NTP, O <sub>2</sub> 11%)
136	Vertailu laajepäävarmuudesta ennen happimuunno	→ kriteeri (20%, UK)	0,01	mg/m <sup>3</sup> (dry, NTP, O <sub>2</sub> 11%)
137		$U(C_{RM}) \leq$ kriteeri	TRUE	Vertailu on informatiivinen

Kuva B5. RM-laskentapohjan epävarmuuslaskenta "RM-laskenta", 3/3.

## Liite C: PCDD/F-epävarmuuslaskentapohja

Epävarmuuslaskentapohjan käyttöön liittyviä asioita

- Huomioitavaa on, että tällä hetkellä (1/2022) standardissa SFS-EN 1948-1 ei ole esitetty mittausepävarmuuden laskentaan esimerkkiä.
- Tämän vuoksi VTT on laatinut tämän epävarmuuslaskentapohjan soveltaen dokumenttia CEN/TS 1948-5, tehden siihen tarpeelliseksi katsottuja lisäyksiä ja korjauksia.
- Laskentapohjan käyttäjä on vastuussa lähtötietojen ja laskentojen oikeellisuudesta
- Käyttäjän on varmistettava menetelmästandardien mahdolliset muutokset tai päivitykset
- Laskentapohjan kaavoja ei ole lukittu, jotta käyttäjä voi tarvittaessa muuttaa laskentoja soveltumaan paremmin omaan tarpeeseensa.
- Epävarmuuslaskenta perustuu tekniseen spesifikaatioon CEN/TS 1948-5:2015 "Stationary source emissions. Determination of the mass concentration of PCDDFs/ PCDFs and dioxin-like PCBs. Part 5: Long-term sampling of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs"
- Vihreisiin soluihin käyttäjä lisää arvot sekä "PCDDF laskenta"- että "Analyysin epävarmuudet PCDDF"-sivuille.

Analyyysin epävarmuuslaskenta PCDDF-välilehti on esitetty kuvassa C1.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
	Huom. Yksikkö								
	Solu linkitetty laskentasivulle								
	Täytä nämä tiedot						Laskennasta tai syötä arvo		
5	Isomer	I-TEF	Total mass collected $m_{i0}$ ng	Total mass collected $m_{i0} \times I\text{-TEF}_i$ ng I-TEQ	analyysin kokonaisepävarmuus $s(k=2)$ %	analyysin epävarmuus $s(k=2)$ ng			
6									
7	2,3,7,8-TCDD	1	2,88	2,88	30	0,864			
8	1,2,3,7,8-PentaCDD	0,5	8,1	4,05	30	2,43			
9	1,2,3,4,7,8-HexaCDD	0,1	5,4	0,54	30	1,62			
10	1,2,3,4,7,8-HexaCDD	0,1	7,02	0,702	30	2,106			
11	1,2,3,7,8,9-HexaCDD	0,1	5,4	0,54	30	1,62			
12	1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	0,01	31,23	0,3123	30	9,369			
13	OctaCDD	0,001	44,28	0,04428	30	13,284			
14	2,3,7,8-TCDF	0,1	14,58	1,458	30	4,374			
15	1,2,3,7,8-PentaCDF	0,05	26,73	1,3365	30	8,019			
16	2,3,4,7,8-PentaCDF	0,5	27,18	13,59	30	8,154			
17	1,2,3,4,7,8-HexaCDF	0,1	37,8	3,78	30	11,34			
18	1,2,3,7,8,9-HexaCDF	0,1	2,25	0,225	30	0,675			
19	1,2,3,6,7,8-HexaCDF	0,1	37,98	3,798	30	11,394			
20	2,3,4,6,7,8-HexaCDF	0,1	38,88	3,888	30	11,664			
21	1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	0,01	78,3	0,783	30	23,49			
22	1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	0,01	13,23	0,1323	30	3,969			
23	OctaCDF	0,001	30,33	0,03033	30	9,099			
24					suht. epävarmuus $s(k=2)$				
25	summa		411,57	38,08971	30,0	123,471			

Kuva C1. PCDDF-laskentapohjan analyysin epävarmuustietojen alkutiedot.

Mittausepävarmuuden laskentapohja välilehdellä "PCDDF laskenta" on esitetty kuvassa C2.

	A	B	C	D	E
1					
2					
3	<b>MITTAUSEPÄVARMUUDEN LASKENTA CEN/TS 1948-5 MUKAAN</b>				
4					
5			<b>PCDD/F</b>		
6					
7	<b>Suorituskykyparametrit</b>	<b>Kriteeri</b>	<b>Parametrin yksikkö</b>	<b>Parametrin arvo</b>	<b>Kriteeri OK ?</b>
8	Imetyksen kaasutavuuden laajennettu epävarmuus	$\pm 5\%$	$\leq$ % kaasutavuudesta	2,31	OK
9	Kaasukellon lämpötilamittauksen laajennettu epävarmuus	$\pm 2\%$	$\pm$ % absoluuttisesta lämpötilasta	1,39	OK
10	Kaasukellon absoluuttisen painemittauksen laajennettu epävarmuus	$\pm 2\%$	$\pm$ % absoluuttisesta paineesta	0,005	OK
11					
12	<b>Mittaus tulokset ja epävarmuustiedot</b>	<b>Mitattu arvo</b>	<b>Arvo</b>	<b>Yksikkö</b>	
13	Imetty kaasutavuus	732		m <sup>3</sup>	
14	Kalibroinnin kokonaisepävarmuus		2	$\pm$ % mitatusta arvosta	
15	Mittaussäätöjen siirtymä "ryömintä"		1	$\pm$ % mitatusta arvosta	
16	Lukematakkuus		0,002	m <sup>3</sup>	
17	Lämpötila mittauksen aikana	296,2		K	
18	Lämpötilan keskihajonta		2	K	
19	Kalibroinnin epävarmuus		1	K	
20	Mittaussäätöjen siirtymä		0,2	K	
21	Lukematakkuus		0,1	K	
22	Paine-ero kaasukellolla, mittausalueen max	200		Pa	
23	Paine-eron keskiarvo		69,2	Pa	
24	Paine-eron keskihajonta		1,27	Pa	
25	Kalibroinnin epävarmuus		0,6	$\pm$ Pa	
26	Lukematakkuus		0,01	Pa	
27	Lineaarisuus		1,4	$\pm$ % mittausalueesta	
28	Mittaussäätöjen siirtymä		1	$\pm$ % mittausalueesta	
29	Ilmanpaine	100212		Pa	
30	Ilmanpaineenmittauksen suurin sallittu poikkeama		300	$\pm$ Pa	
31	Lukematakkuus		20	Pa	
32	Absorptioheikkuus	96		%	
33	PCDD/F-pitoisuus kanavan hapessa (lisäsvulvalta)	411,57		ng	
34	PCDD/F-pitoisuus kanavan hapessa (lisäsvulvalta)	38,09		ng I-TEQ	
35	Analyyysin kok. epävarmuus (k=2) (lisäsvulvalta)		30,0	$\pm$ % (k=2)	
36	O <sub>2</sub> -referenssipitoisuus	11		til-%	
37	O <sub>2</sub> -pitoisuus ja mittauksen epävarmuus (k=2)	10,8	6	$\pm$ % (k=2)	
38	Kaasutavuus NTP:ssä, V <sub>0d</sub>		667,25	m <sup>3</sup> NTP	
39	PCDD/F-pitoisuus NTP:ssä, C <sub>0,d</sub>		0,057	ng I-TEQ/m <sup>3</sup> NTP	
40					
41	<b>Epävarmuuslaskelma</b>				
42	<b>Suorituskykyparametrit</b>	<b>Epävarmuus</b>	<b>Epävarmuus</b>	<b>Suhteellinen epävarmuus</b>	
43	Mitatun PCDD/F-pitoisuuden analyysin epävarmuus	u(m <sub>ca</sub> )	61,74	0,150	
44	Kaasutavuuden mittaus	u(V <sub>d</sub> )	8,45	0,0115	
45	Lämpötilan mittaus	u(T <sub>a</sub> )	2,06	0,0070	
46	Suhteellinen paine kaasumittarissa	u(P <sub>rel</sub> )	2,38	0,000237	
47	Ilmanpaine kaasumittarissa	u(P <sub>atm</sub> )	173,3	0,00173	
48	Kaasutavuuden mittaus NTP:ssä	u(V <sub>0,d</sub> )		0,013599	
49	Kokonaisepävarmuus	u(C <sub>1,0d</sub> )	ng I-TEQ/m <sup>3</sup> NTP	0,009	
50	Laajennettu kokonaisepävarmuus 95% (k=2)	U(C <sub>1,0d</sub> )	ng I-TEQ/m <sup>3</sup> NTP	0,017	
51	Suhteellinen laajennettu kokonaisepävarmuus	U <sub>rel</sub> (C <sub>1,0d</sub> )	%	30,1	
52					
53	<b>Happimuunnoksen aiheuttama epävarmuus happimuunnettuun pitoisuustulokseen</b>				
54	PCDD/F-pitoisuus O <sub>2</sub> -referenssipitoisuudessa	C <sub>1,0d,O2,ref</sub>	0,0560	ng I-TEQ/m <sup>3</sup> , NTP O <sub>2ref</sub>	
55	Happimuunnoksen kokonaisepävarmuus	u(C <sub>1,0d,O2ref</sub> )	0,0086	ng I-TEQ/m <sup>3</sup> , NTP O <sub>2ref</sub>	
56	<b>Happimuunnettujen tulosten laajennettu kokonaisepävarmuus 95% (k=2)</b>	U(C <sub>1,0d,O2ref</sub> )	0,0172	ng I-TEQ/m <sup>3</sup> , NTP O <sub>2ref</sub>	
57	Suhteellinen laajennettu kokonaisepävarmuus	U <sub>rel</sub> (C <sub>1,0d,O2ref</sub> )	30,8	%	

Kuva C2. PCDD/F-laskentapohjan epävarmuuslaskenta "PCDDF-laskenta".



Nimeke	<b>Päästömittausten haasteet alhaisilla pitoisuustasoilla</b> BATE-projektin havainnot
Tekijä(t)	Tuula Pellikka & Tuula Kajolinna
Tiivistelmä	<p>Tämä raportti on yhteenveto BATE-hankkeesta, jossa keskityttiin alhaisten ilmaan vapautuvien päästöpitoisuuksien mittaamiseen liittyviin haasteisiin sekä siihen, miten mittausten laatua voidaan parantaa. Hankkeessa järjestettiin osapuolten kesken syksyllä 2021 työpaja. Sen avulla kartoitettiin tärkeimpiä seikkoja, mitkä kaipaavat ohjeistusta mittaajien, toiminnanharjoittajien, viranomaisten ja mittalaittevalmistajien kesken pieniä päästöpitoisuuksia mitattaessa. Työpajan sekä johtoryhmän kanssa käytyjen keskustelujen pohjalta laadittiin tämä ohjeistus.</p> <p>Uudet BAT-päätelmät asettavat alhaisempia päästötasoja (BAT-AEL (associated emission level)) usealle ilmaan vapautuvalle komponentille sekä uusien epäpuhtauskomponenttien mittausvelvoitteita. Alhaiset pitoisuudet tarkoittavat sitä, että mittaajan on kyettävä entistä vaativampiin ja laadukkaampiin mittauksiin. Jokaisella toimijalla (mittaajat, toiminnanharjoittajat, mittalaittevalmistajat sekä viranomaiset) on oma roolinsa siinä, kuinka päästömittausten luotettavuutta alhaisilla pitoisuustasoilla voidaan parantaa.</p> <p>BATE-raportissa on kuvattu käytännön toimia, joilla mittausten laatua alhaisilla pitoisuustasoilla saadaan tehostettua. Tällä hetkellä on hyvä kuitenkin tiedostaa se, että nykyisillä menetelmillä ei välttämättä aina päästä vaadittaviin mittausepävarmuuksiin ja siten lainsäädäntöjen/vaatimusten täyttymiseen. Tulevaisuuden kehitystarpeita löytyy usealta osa-alueelta. Muun muassa teollisuuspäästädirektiivin (IED) päivitys, joka on parhaillaan käynnissä, on tärkeässä roolissa, kuten myös eurooppalaisten päästömittaustandardien validointi alhaisimmille pitoisuustasoille. Yhteistyöllä eri osapuolten kesken ja yhteisillä toimilla pääsemme kohti näitä päämääriä.</p>
ISBN, ISSN, URN	ISBN 978-951-38-8769-8 ISSN-L 2242-1211 ISSN 2242-122X (Verkkojulkaisu) DOI: 10.32040/2242-122X.2022.T407
Julkaisu-aika	Kesäkuu 2022
Kieli	Suomi, englanninkielinen tiivistelmä
Sivumäärä	58 s. + liitt. 11 s.
Projektin nimi	BATE
Rahoittajat	
Avainsanat	päästömittaukset, laadunvarmistus, IED, BREF
Julkaisija	Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy PL 1000, 02044 VTT, puh. 020 722 111, <a href="https://www.vtt.fi/">https://www.vtt.fi/</a>

Title	<b>Emission measurement challenges at low concentration levels</b> Observations from BATE project
Author(s)	Tuula Pellikka & Tuula Kajolinna
Abstract	<p>This document is summary of project called BATE which was a jointly funded project carried out in Finland during years 2021-2022 and coordinated by VTT Technical Research Centre of Finland. The focus in the BATE project was on the challenges that different parties face when measuring low air emission concentrations and how to improve the quality of the emission measurements. A workshop was held between the parties in the autumn of 2021. The workshop identified the key issues that need guidance among stack testing teams, plant operators, authorities and instrument manufacturers when measuring low emissions. Based on discussions with the workshop and the project management team, these guidelines were developed.</p> <p>The new BAT conclusions impose lower emission levels (BAT-AELs) for a number of airborne components as well as measurement requirements for new pollutants. Low concentrations mean that the stack testing team must be able to perform more demanding and high-quality measurements. Each party (stack testing team, plant operators, instrument manufacturers and authorities) has a role to play in improving the reliability of emission measurements at low concentrations.</p> <p>The BATE report describes practical measures to improve the quality of measurements at low concentrations. At present, however, it is good to be aware that current methods may not always achieve the required measurement uncertainties and thus compliance with legislation / requirements. Future development needs can be found in several areas. Among other things, the ongoing update of the Industrial Emissions Directive (IED) will play an important role, as will the validation of European emission measurement standards for the lowest concentration levels. Through cooperation between the various parties and further developments, we will move towards these goals.</p>
ISBN, ISSN, URN	ISBN 978-951-38-8769-8 ISSN-L 2242-1211 ISSN 2242-122X (Online) DOI: 10.32040/2242-122X.2022.T407
Date	June 2022
Language	Finnish, English abstract
Pages	58 p. + app. 11 p.
Name of the project	BATE
Commissioned by	
Keywords	emission measurements, quality assurance, IED, BREF
Publisher	VTT Technical Research Centre of Finland Ltd P.O. Box 1000, FI-02044 VTT, Finland, Tel. 020 722 111, <a href="https://www.vttresearch.com">https://www.vttresearch.com</a>

# **Päästömittausten haasteet alhaisilla pitoisuustasoilla**

BATE-projektin havaintoja

ISBN 978-951-38-8769-8  
ISSN-L 2242-1211  
ISSN 2242-122X (Verkojulkaisu)  
DOI: 10.32040/2242-122X.2022.T407



**beyond the obvious**