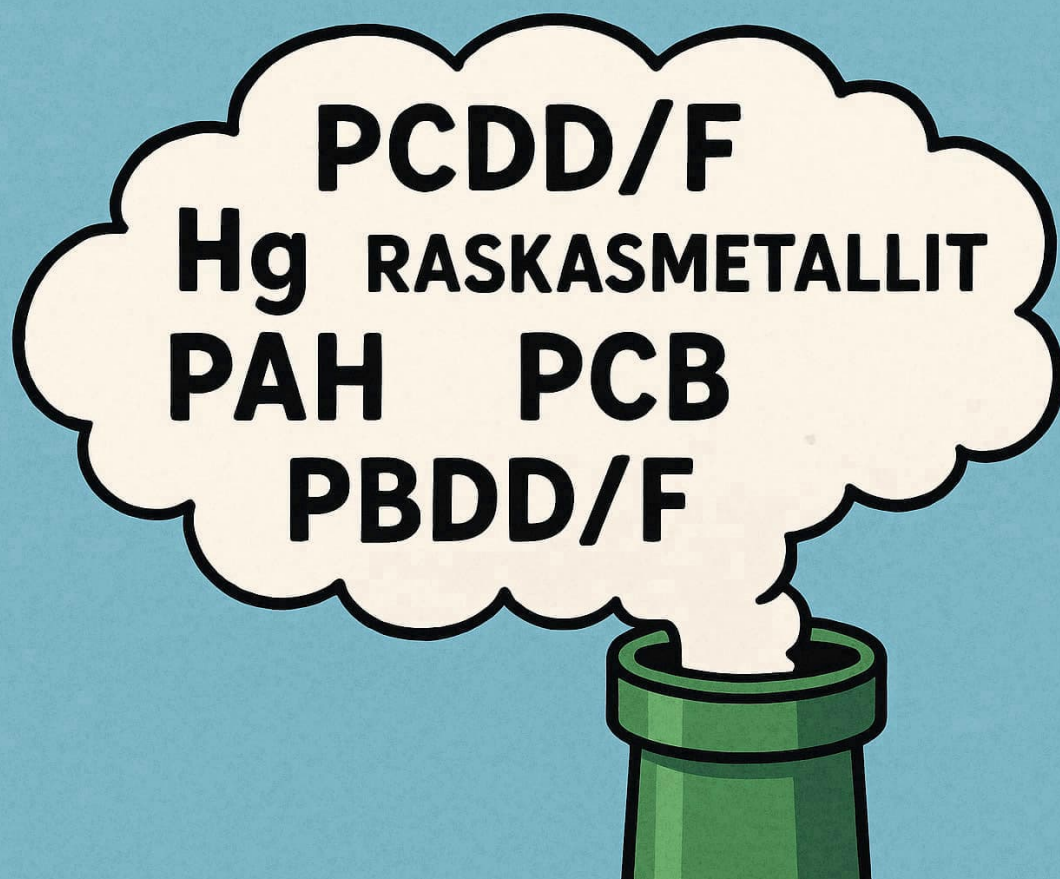




KANSALLISET PÄÄSTÖJEN VERTAILUMITTAUKSET 2025

Tuula Pellikka | Tuula Kajolinna

KANSALLISET PÄÄSTÖJEN VERTAILUMITTAUKSET 2025

Tuula Pellikka

Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy

Tuula Kajolinna

Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy

ISBN 978-951-38-8808-4

VTT Technology 444

ISSN-L 2242-1211

ISSN 2242-122X (Verkkojulkaisu)

DOI: 10.32040/2242-122X.2025.T444

Copyright © VTT 2025

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

Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy järjesti suomalaisille päästömittausrakenturorille kansalliset savukaasujen vertailumittaukset vuonna 2025. Tässä HEVI- hankkeessa mitattiin jätevoimalassa raskasmetalleja sekä orgaanisia yhdisteitä (PCDD/F, PAH, PCB, bentso(a)pyreeni sekä PBDD/F).

Hankkeen rahoittivat ympäristöministeriö, VTT, Adato Energia Oy (Ympäristöpooli), Metsäteollisuus ry sekä useat yritykset (A-insinöörit, Eurofins Nab Labs Oy, Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu XAMK, Ramboll Finland Oy sekä AFRY Finland Oy).

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

Espoo 6.11.2025

Tuula Pellikka
Tuula Kajolinna

Sisällysluettelo

1. Johdanto	7
2. Vertailumittausten toteutus	8
2.1 Mittauspaikan edustavuustarkastelut	9
2.2 Osallistujat.....	10
2.3 Menetelmät	10
2.4 Tulosaineiston käsittely	10
2.4.1 Tulosten tilastollinen käsittely.....	11
2.4.2 Suurimmat sallitut mittaushajonnat	11
2.5 Kenttätoiminnan tarkastelu	12
3. Kaasumaisten komponenttien ja apusuureiden vertailut.....	13
3.1 Happi, O ₂	13
3.2 Hiilidioksidi, CO ₂	14
3.3 Hiilimonoksidi, CO	15
3.4 Kosteuspitoisuus, H ₂ O	16
3.5 Virtausnopeus	17
3.6 Tilavuusvirtaus	18
3.7 Savukaasun lämpötila	19
4. Raskasmetallien vertailumittaukset	21
4.1 Osallistujat.....	21
4.2 Mittauksissa käytetyt näytteenottomenetelmät.....	21
4.2.1 Raskasmetallien näytteenottomenetelmä	21
4.2.2 Elohopean näytteenottomenetelmä	21
4.2.3 Näytteenottotapa.....	21
4.2.4 Kenttä- ja kemikaalinollat	22
4.2.5 Absorptiotehokkuuden määrittäminen.....	22
4.2.6 Alle LOQ-tulosten käsittely (raskasmetallit).....	23
4.2.7 Kemiaalliset analyysit.....	23
4.3 Tulokset.....	25
4.3.1 Raskasmetallipitoisuudet	25
4.3.2 Raskasmetallimittausten isokineettisyydet.....	27
4.3.3 Alle määrittäysrajan (Limit of Quantification, LOQ) olevien tulosten käsittely.....	27
4.3.4 Kenttänollat	28
4.3.5 Absorptiotehokkuudet	29
4.3.6 Raskasmetallimittausten epävarmuudet	30

5. PCDD/F-, PCB-, PAH, B(a)P- ja PBDD/F-vertailut	32
5.1 Osallistujat.....	32
5.2 Mittauksissa käytetyt näytteenottomenetelmät.....	32
5.2.1 Näytteenottomenetelmät.....	32
5.2.2 Näytteenottotapa.....	34
5.2.3 Kenttä- ja kemikaalinollat	34
5.2.4 Alle määritysrajan (limit of quantification, LOQ) olevien tulosten käsittely (PCDD/F)	35
5.2.5 Kemialliset analyysit.....	35
5.3 Tulokset.....	38
5.3.1 Tulokset	38
5.3.2 Orgaanisten yhdisteiden mittausten isokineettisyydet.....	42
5.3.3 Kenttänollat	42
5.3.4 Suodattimen ja hartsin lämpötilan seuranta ja raportointi.....	43
5.3.5 Ilmoitetut mittausepävarmuudet	43
6. Kenttätöiminnän huomiot.....	44
6.1 Laboratorio A.....	44
6.1.1 Mittaus- ja näytteenottomenetelmät	44
6.1.2 Standardien laadullisten vaatimusten täytyminen	45
6.1.3 Muut huomiot	46
6.2 Laboratorio B.....	46
6.2.1 Mittaus- ja näytteenottomenetelmät	46
6.2.2 Standardien laadullisten vaatimusten täytyminen	47
6.2.3 Muut huomiot	48
6.3 Laboratorio C.....	48
6.3.1 Mittaus- ja näytteenottomenetelmät	48
6.3.2 Standardien laadullisten vaatimusten täytyminen	49
6.3.3 Muut huomiot	50
6.4 Laboratorio D.....	50
6.4.1 Mittaus- ja näytteenottomenetelmät	50
6.4.2 Standardien laadullisten vaatimusten täytyminen	51
6.4.3 Muut huomiot	53
6.5 Laboratorio E.....	53
6.5.1 Mittaus- ja näytteenottomenetelmät	53
6.5.2 Standardien laadullisten vaatimusten täytyminen	54
6.5.3 Muut huomiot	55

7. Havaintoja tuloksista	56
7.1 Raskasmetalli- ja Hg-mittaukset.....	56
7.2 Orgaanisten yhdisteiden mittaukset	56
7.3 Kaasumaisten komponenttien mittaustulokset	56
7.4 Apusuureet (kosteus, virtausnopeus, lämpötila).....	57
7.5 Alle määritysrajan (LOQ) olevien pitoisuuksien käsittelytavat	57
7.6 Päästömittaustulosten ilmoittamat mittausepävarmuudet	57
7.7 Huomioita mittausraporteista.....	58
8. Vertailumittausten yhteenveto	59
Lähdeviitteet.....	61

LIITTEET

Liite A: Raportointiohjeet päästömittaajille

1. Johdanto

VTT on järjestänyt ympäristöministeriön rahoittamana useita kansallisia ja kansainvälisiä vertailumittauksia. Kansallisia hiukkasten ja kaasumaisten komponenttien vertailumittauksia on tehty neljänkymmenen vuoden ajan. Mittauskohteet sekä osallistujien määrät kuten myös mitattavat komponentit ovat vaihdelleet kampanjoittain. Uusien BAT-päätelmien myötä usealle päästökomentille on tullut alempia päästötasoja (BAT-AEL) ja pienemmät pitoisuudet tarkoittavat sitä, että mittajan on kyettävä entistä vaativampiin ja laadukkaampiin mittauksiin.

Vertailumittaukset ovat osoittaneet tarpeellisuutensa päästömittausten laadunvarmistuksessa, sillä niissä on havaittu kehityskohteita muun muassa kenttätoiminnassa. Näillä mittauksilla on myös tärkeä merkitys siinä, että ne tarjoavat tilaisuuden päästömittaajille tavata toisiaan, jakaa mielipiteitään eri mittaustekniikoista ja -haasteista sekä keskustella kehitystarpeista esimerkiksi päästömittausten ohjeistuksen suhteen.

Suomessa on ollut käytäntönä se, että vertailumittaukset tehdään todellisissa olosuhteissa eli laitosten savukaasuista. Tällöin saadaan selville kaikki mahdolliset seikat, jotka voivat vaikuttaa mittausten laatuun. Esimerkiksi mittauspaikan olosuhteilla on tähän suuri merkitys kuten myös kaasujen kosteudella, hiukkaspitoisuudella sekä lämpötilalla.

Kansallisella vertailumittauksella pystymme osoittamaan myös kansainväliselle kentälle toimijoiden ja päästömittaustulostemme oikeellisuuden.

Epävarmuudet, niiden laskentatavat ja huomioon ottaminen nousevat entistä merkittävämpään asemaan teollisuuspäästödirektiivin (Industrial Emissions Directive, IED) päivityksessä. Komissio on luvannut antaa artikla 15 (a):an liittyen täytäntöönpanomääräyksen, implementing act, syyskuuhun 2026 mennessä. Näin ollen mittausepävarmuuksien harmonisoidulla määrittävällä tulee olemaan jatkossa suuri merkitys tulkittaessa sitä, ylittyvätkö päästörajat vai eivät.

Tässä raportissa esitetään vuonna 2025 järjestettyjen kansallisten vertailumittausten tulokset sekä niistä tehtävät johtopäätökset ja suositukset.

Laboratoriot on esitetty raportissa anonymisti koodeilla (A, B, C, D ja E).

2. Vertailumittausten toteutus

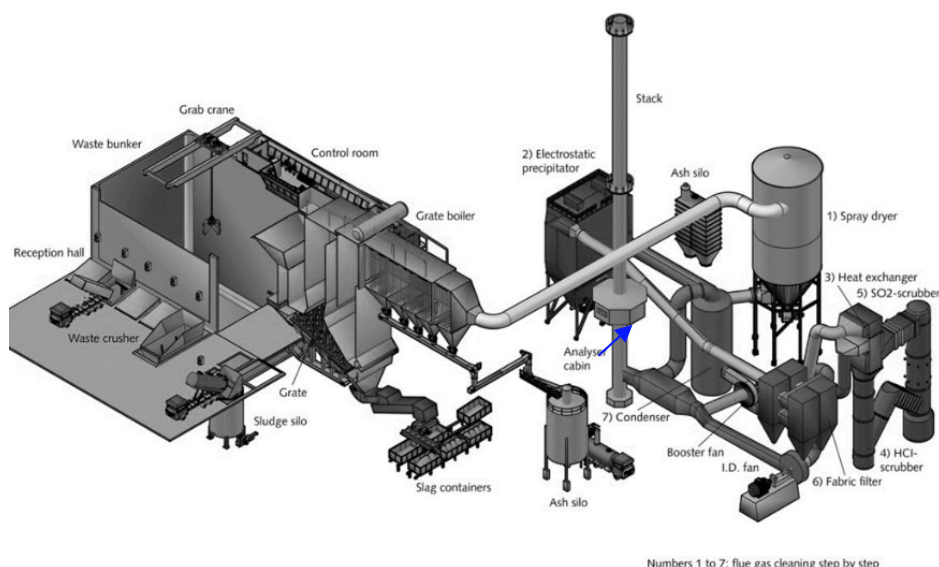
Vertailumittaukset tehtiin jätevoimalassa Etelä-Suomessa. Kyseinen laitos polttaa yhdyskuntajätettä arinakattilassa. Mittauspaikka sijaitsi noin 20 metrin korkeudella voimalaitoksen piipussa savukaasupuhdistimien jälkeen (sähkösuodatin, kuitusuodatin, HCl-pesuri ja SO₂-pesuri). a

Laitoksen päästöraja-arvot ovat:

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

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

Kuvassa 1 ja kuvassa 2 on esitetty kuvat mittauspaikoista.



Kuva 1. Kansallisten vertailumittausten mittauskohteen prosessikuvaus (sinisellä nuolella kuvattu mittauspaikka), jätevoimala, 3.-6.2.2025



Kuva 2. Vertailumittausten piippu ja katettu mittauspaikka piipun ympärillä

Mittauskanavassa oli käytettävissä yhteensä seitsemän yhdettä ja joista neljä yhdettä oli DN100 laippayhteitä ja kolme noin DN80 laippayhteitä. Mittausyhteet oli numeroitu. Prosessissa oli mittausten aikana lämmöntalteenotto (LTO) päällä ja mitattava savukaasu oli kosteudeltaan kylläistä.

2.1 Mittauspaikan edustavuustarkastelut

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

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

Homogeenisuustarkastelut tehtiin mittaamalla mittaustason happipitoisuutta. Happipitoisuusmittaukset tehtiin FTIR-analysaattoriin integroiduilla happimittauksilla (Gaset Dx4000 ja GT6000). FTIR-mittalaite asetettiin referenssiksi yhteen yhteeseen ja toisella FTIR-mittalaitteella happipitoisuudet kahdesta yhteestä. Näin saatiin selville pitoisuuksien ajallinen ja paikallinen vaihtelu. Homogeenisuustestit tehtiin lämmöntalteenoton (LTO) ollessa päällä.

Tuloksista laskettiin verkkomittauksen tulosten standardihajonta s_{grid} , joka kuvaa pitoisuuksien ajallista ja paikallista vaihtelua. Tätä arvoa verrattiin referenssipisteen mittausten standardihajontaan s_{ref} , joka kuvaa pitoisuuksien ajallista vaihtelua. Standardin SFS-EN 15259 mukaan savukaasu on homogeenista ja mittaus voidaan tehdä verkkomittauksen sijaan yhdestä pisteestä, mikäli $s_{grid} \leq s_{ref}$. Tämä ehto täyttyi, sillä s_{grid} oli 0,42 ja s_{ref} oli 0,44. Näiden edustavuustarkasteluiden tulosten perusteella voitiin todeta, että savukaasu on mittaustaikassa homogeenisesti jakautunutta ja eri mittausyhteiden käytöllä ei ole vaikutusta laboratorioden mittaustuloksiin.

2.2 Osallistujat

Vertailumittauksiin 3.-6.2.2025 osallistuivat päästömittauslaboratoriot: AFRY Finland Oy, A-Insinöörit, Eurofins Nab Labs Oy, Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu XAMK sekä Ramboll Finland Oy.

Mittausyhteitä oli riittävästi viidelle laboratorioille, joten mittaukset pystyttiin tekemään yhtä aikaa kaikkien osallistujien kesken. Raskasmetallit mitattiin 4.2.2025 ja orgaaniset komponentit 6.2.2025. Laboratorioilla oli mahdollisuus käyttää laitostaan kaasun tilan määrittämiseen tai mitata itse siihen tarvittavat suureet.

2.3 Menetelmät

Päästömittauslaboratorioiden vertailumittauksissa käyttämät mittalaitteet ja mittausmenetelmät on esitetty laboratorioittain kappaleessa 6.

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

2.4 Tulosaineiston käsittely

Vertailumittauksiin osallistuneet laboratoriot lähettivät raporttinsa 7.4.2025 mennessä VTT:lle. Muut raportit tulivat aikataulun mukaisesti, yksi raportti toimitettiin VTT:lle 14.5.2025. Raporttien perusteella VTT teki yhteenvedotaulukot, jotka lähetettiin osallistuneille laboratorioille tarkasteltavaksi.

VTT kävi osallistuneiden laboratorioden kanssa palautekeskustelut syksyllä 2025. Palautekeskusteluissa käytiin läpi laboratorioden tulokset ja havaittuja syitä mahdollisiin poikkeaviin tuloksiin. Samalla keskusteltiin myös mahdollisista parannustoimista kenttätöimintaan tai raportointiin liittyen, mikäli tällaisia tarpeita havaittiin.

2.4.1 Tulosten tilastollinen käsittely

Pitoisuusvertailuissa vertailuarvona käytettiin mittaustulosten keskiarvoa. Koska verrattavia tuloksia oli vähän, voi keskiarvo vääristyä eri tasoisista mittaustuloksista. Tuloksista laskettiin myös keskihajonta, jota verrattiin saatuun keskiarvoon. Keskiarvon "edustavuudelle/hyvyydelle" ei ole selvää kriteeriä, mutta keskihajonnan ollessa merkittävä suhteessa keskiarvoon, voidaan keskiarvoa pitää heikosti edustavana.

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

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

missä

X_{ij} on laboratorion i ilmoittama mittaustulos komponentille j

C_j on vertailuarvona käytetty keskiarvo komponentin j kyseiselle tulosjoukolle.

z-arvo kuvastaa mittaustulosten poikkeavuutta vertailuarvosta.

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

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

missä

X_{ij} on laboratorion i ilmoittama mittaustulos komponentille j

C_j on vertailuarvona käytetty keskiarvo komponentin j kyseiselle tulosjoukolle

σ on komponentille j asetetun referenssimenetelmästandardin tai muun virallisen tahon määrittelemä sallittu mittaushajonta

C_k on komponentille j asetetun sallitun mittaushajonnan vertailuarvo. Käytettävä vertailuarvo on joko päästöarvo mitatussa hapessa tai mittaustulosten keskiarvo C_j .

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

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

2.4.2 Suurimmat sallitut mittaushajonnat

Referenssimenetelmien standardit määrittelevät komponenteille suurimman sallitun mittausepävarmuuden U_j . Mittausepävarmuus U_j laskettuna 95 %:n luottamustasolla

on 1,96 σ . Näissä laskuissa luku on pyöristetty 2:een. Mittaushajonta σ on laskettu näissä tarkasteluissa seuraavalla tavalla, esimerkkinä NO_x :

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

Referenssimenetelmästandardeissa määritetyt suurimmat sallitut epävarmuudet ja niistä johdetut mittaushajonnat olivat seuraavat:

- Happi O_2 , SFS-EN 14789, U_j 6 % $\rightarrow \sigma$ 3 % keskiarvosta
- Kosteudelle H_2O , SFS-EN 14790:2017, U_j 20 % $\rightarrow \sigma$ 10 % keskiarvosta
- Virtausnopeus, SFS-EN ISO 16911-1:2013, U_j 5 % $\rightarrow \sigma$ 2,5 % keskiarvosta

Hiilidioksidille, CO_2 , ei ole EN-referenssimenetelmästandardia, jossa olisi määritetty sallittu epävarmuus. Näiden tulosten käsittelyssä käytetään hiilidioksidille hapen (O_2) sallittua mittaushajontaa 3 % mittaustuloksesta.

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

Lämpötilamittaukselle ei ole päästömittaustandardissa määritelty mittauserävarmuutta, joten z-arvotarkastelua ei tehty. CO-pitoisuudet olivat niin pieniä, ettei niille voitu tehdä z-arvotarkastelua.

Kertaluonteisille, kerääville näytteenotoille (raskasmetallit, Hg, PCDD/F, PAH, PCB ja PBDD/F) ei tehty z-arvotarkastelua, sillä useimmat mittaustulokset olivat alle määritysrajan eikä näille mittausten menetelmille ole määritetty suurinta sallittua epävarmuutta niiden esikuvastandardeissa.

2.5 Kenttätoiminnan tarkastelu

Näissä vertailumittauksissa kiinnitettiin erityistä huomiota mittaajien kenttätoimintaan. Tämä on yksi standardin SFS-EN 17656 Stationary source emissions - Requirements on proficiency testing schemes for emission measurements- mukaisista vaatimuksista.

Raportointiohjeessa (liite A), joka annettiin mittaajille etukäteen, kerrottiin seuraavat asiat, joihin mittauksissa sekä raportoinnissa tullessa erityisesti kiinnittämään huomiota:

1. Mittausmenetelmien vastaavuus esikuvastandardien kanssa
2. Standardien laadullisten vaatimusten täytyminen (esim. vuototestit)
3. Valokuvat näytteenottojärjestelyistä
4. Perustietoja käytetyistä mittalaitteista
5. Näytteenkäsittelymenetelmä
6. Käytetyt apusuureiden mittausten menetelmät (happi, kosteus, T, p, virtaus)
7. Havainnot mittausten aikaisesta työturvallisuudesta
8. Muut havainnot mittausten aikana

Kenttätoiminnasta tehtyjä havainnot on kuvattu kappaleessa 6.

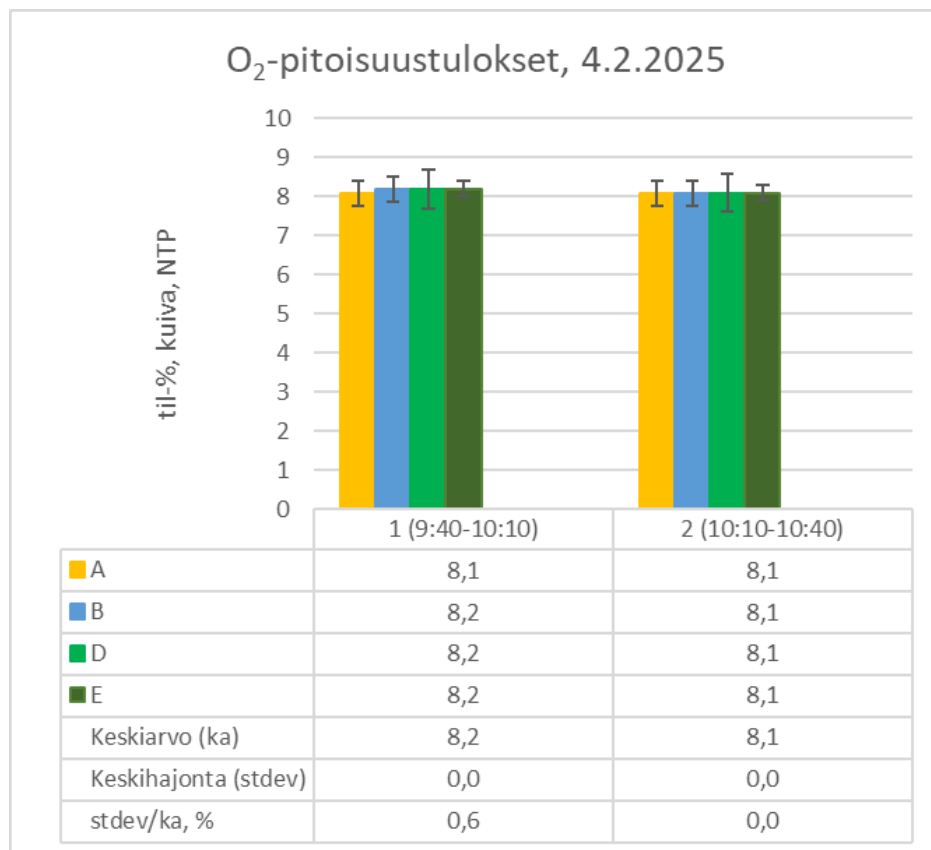
3. Kaasumaisten komponenttien ja apusuureiden vertailut

Mittaustulokset on esitetty komponenteittain seuraavissa kappaleissa.

Kappaleessa 7.6 on esitetty laboratorioiden ilmoittamat mittausepävarmuudet mitatuille komponenteille ja suureille.

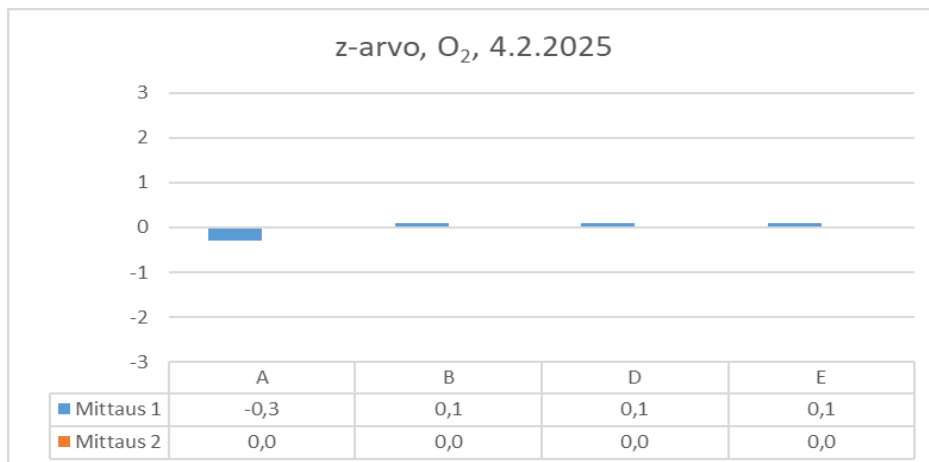
3.1 Happi, O₂

Happipitoisuustulokset mittauspäivältä 4.2.2025 on esitetty kuvassa 3. Kuvaan on merkitty myös laboratorion ilmoittama laajennettu mittausepävarmuus.



Kuva 3. O₂-pitoisuustulokset vertailumittauksissa 4.2.2025

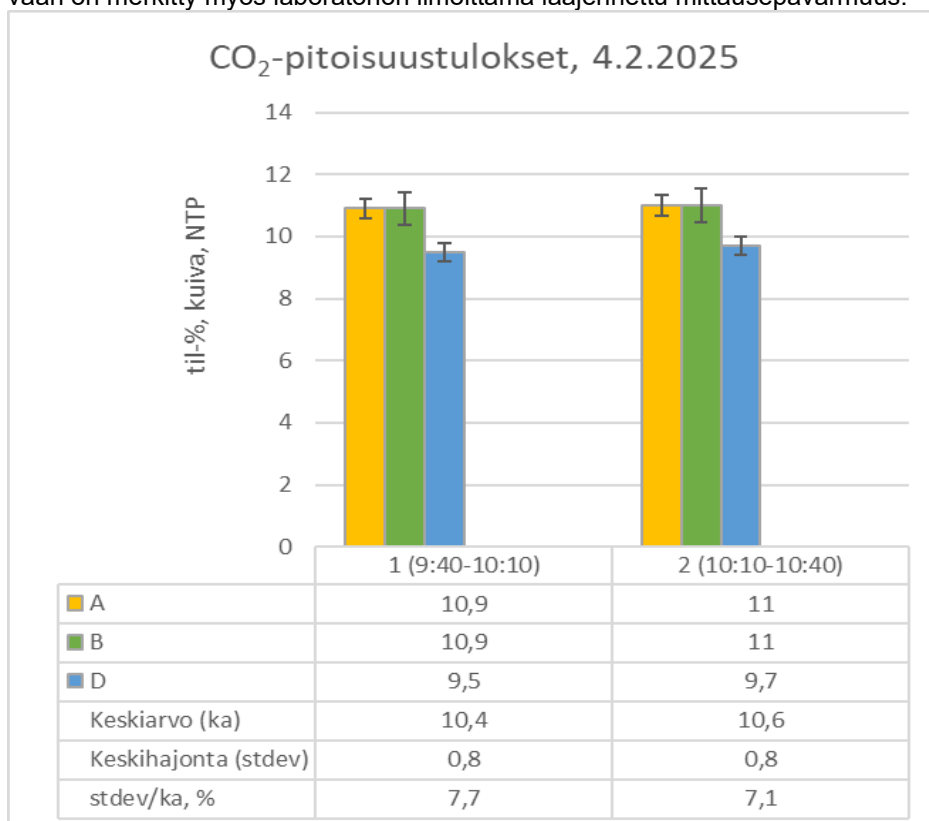
Kuvassa 4 on esitetty z-arvotestin tulokset happipitoisuustuloksille mittauksissa 4.2.2025.



Kuva 4. z-arvot O₂-pitoisuustuloksille vertailumittauksissa 4.2.2025

3.2 Hiilidioksidi, CO₂

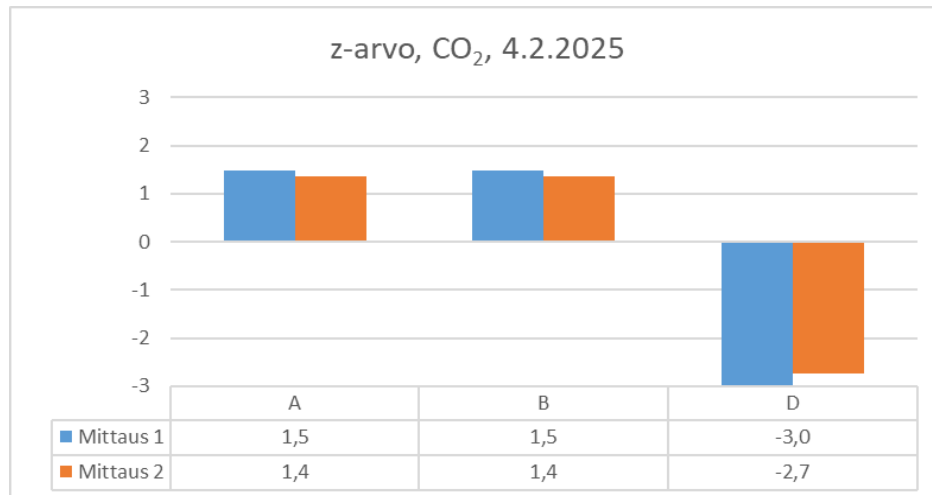
Hiilidioksidin pitoisuustulokset mittauspäivältä 4.2.2025 on esitetty kuvassa 5. Kuvaa on merkitty myös laboratorion ilmoittama laajennettu mittausepävarmuus.



Kuva 5. CO₂-pitoisuustulokset vertailumittauksissa 4.2.2025.

Kuvassa 6 on esitetty z-arvotestin tulokset pitoisuustuloksille mittauksissa 4.2.2025.

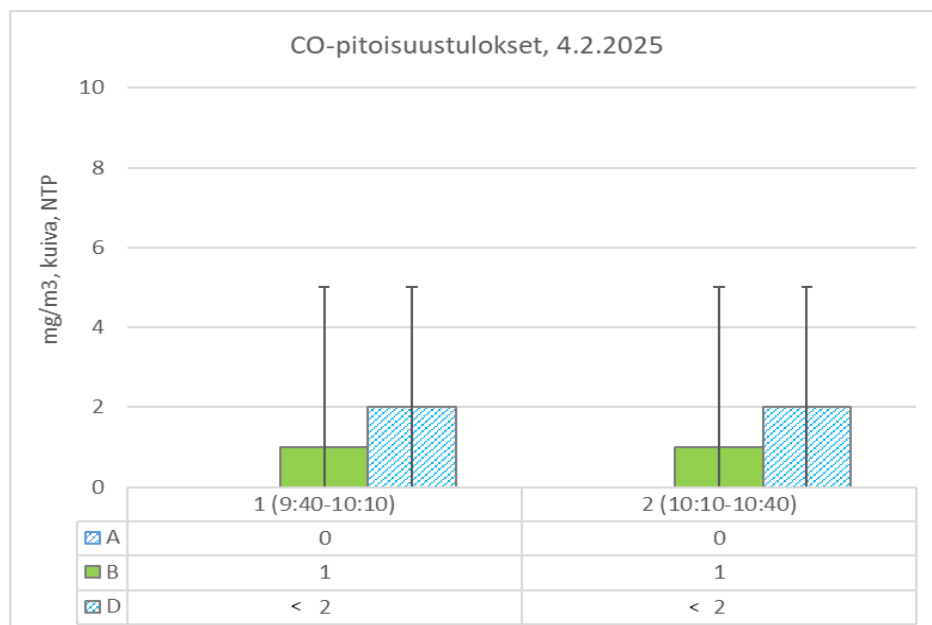
Laboratorio D:n muista poikkeava tulos johtui siitä, että heidän CO₂-analysaattorinsa kalibrointi oli ryöminyt mittausten aikana.



Kuva 6. z-arvot CO₂-pitoisuustuloksille vertailumittauksissa 4.2.2025

3.3 Hiilimonoksidi, CO

Hiilimonoksidin pitoisuustulokset mittauspäivältä 4.2.2025 on esitetty kuvassa 7. Kuvaan on merkitty myös laboratorion ilmoittama laajennettu mittausepävarmuus.

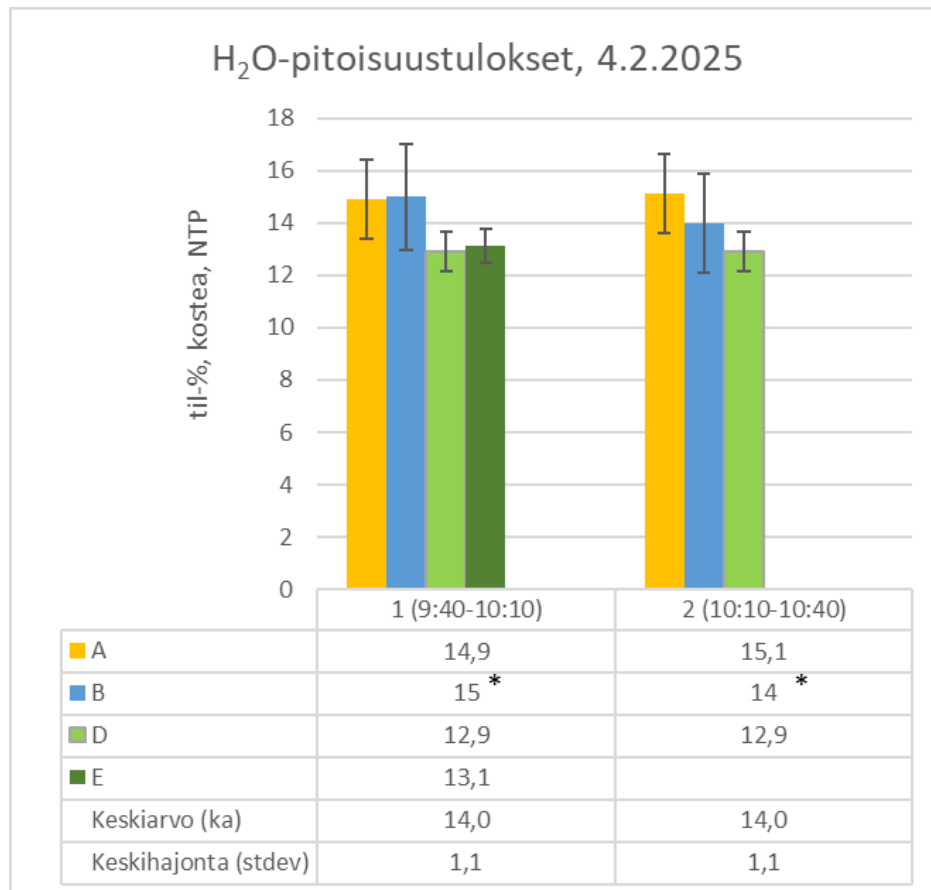


Kuva 7. CO-pitoisuustulokset vertailumittauksissa 4.2.2025.

3.4 Kosteuspitoisuus, H₂O

Mitatut kosteuspitoisuustulokset mittauspäivältä 4.2.2025 on esitetty kuvassa 8. Kuvaan on merkitty myös laboratorion ilmoittama laajennettu mittausepävarmuus.

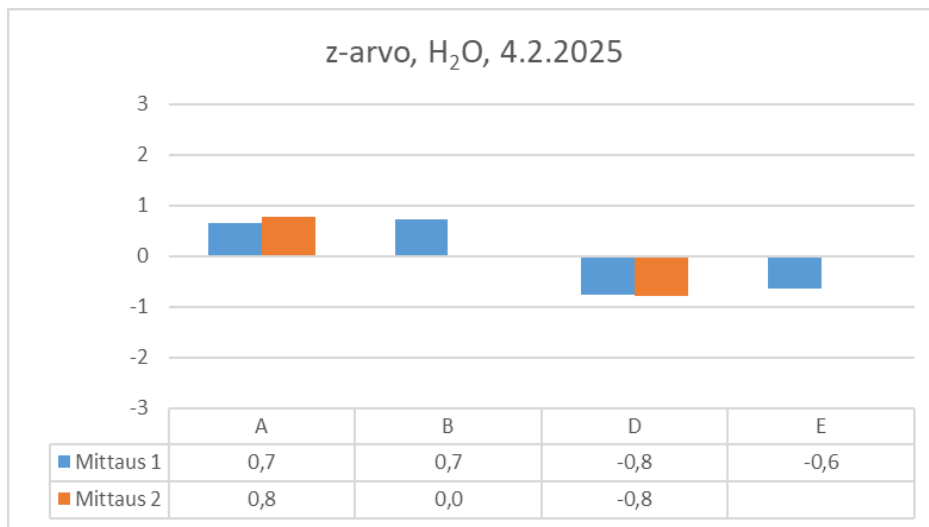
Päästömittauslaboratoriot B ja D tekivät kosteuden määrittämisen ix-diagrammin avulla, ja laboratoriot A ja E määrittivät kosteuden kondensoinnin ja punnituksen avulla.



Kuva 8. Kosteuspitoisuustulokset vertailumittauksissa 4.2.2025. Huom! *- merkinnällä varustettu tulos on ilmoitettu kuivissa kaasuissa

Kuvassa 9 on esitetty z-arvotestin tulokset mitatuille kosteuspitoisuustuloksille 4.2.2025.

Laboratorio B ilmoitti raportissaan, että H₂O-tulos on annettu kuivissa kaasuissa. Palautekeskusteluissa kävi ilmi, että tässä heillä on tullut virhe ja tulos on ilmoitettu kosteissa kaasuissa, kuten kuuluukin eli yllä olevassa kuvassa oleva tulos on vertailukelpoinen muiden laboratorioiden antamien tulosten kanssa.

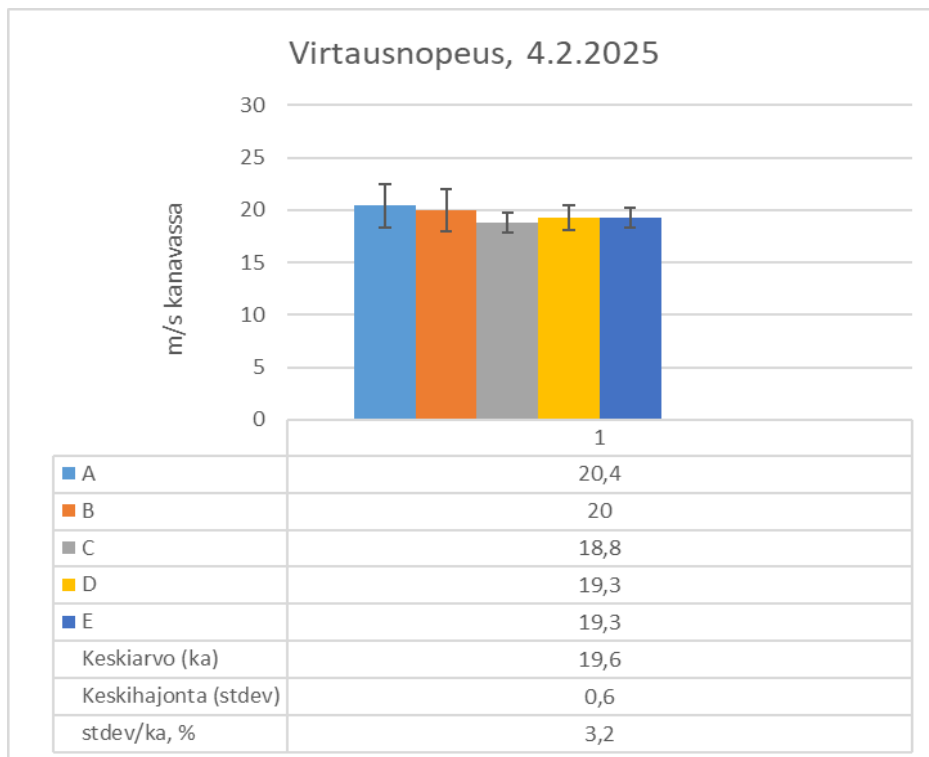


Kuva 9. z-arvot kosteuspitoisuustuloksille vertailumittauksissa 4.2.2025

3.5 Virtausnopeus

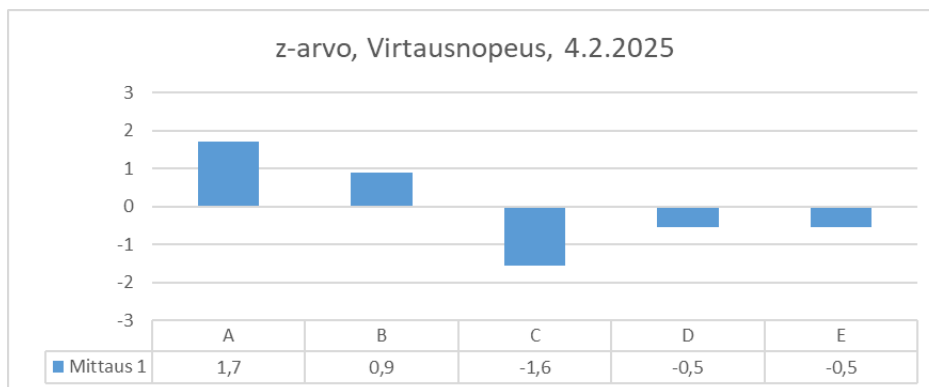
Kaasun virtausnopeustulokset kanavan olosuhteessa mittauspäivälle 4.2.2025 on esitetty kuvassa 10. Virtausmittaus tehtiin verkkomittauksena kahdesta yhteestä läpi kanavan.

Huom! Päästömittauslaboratoriot tekivät virtausmittaukset laboratorio kerrallaan eli mittauksia ei ole tehty samanaikaisesti. (Yhtäaikainen mittaus ei ole käytännössä mahdollista).



Kuva 10. Savukaasun virtausnopeustulokset vertailumittauksissa 4.2.2025

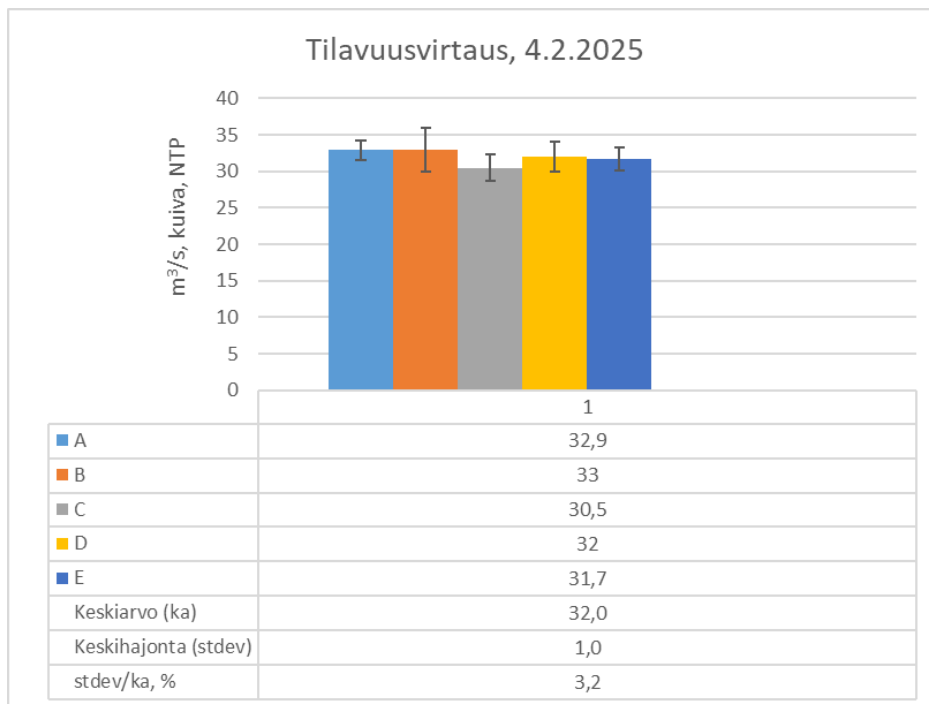
Kuvassa 11 on esitetty z-arvotestin tulokset mitatuille virtausnopeuksille 4.2.2025.



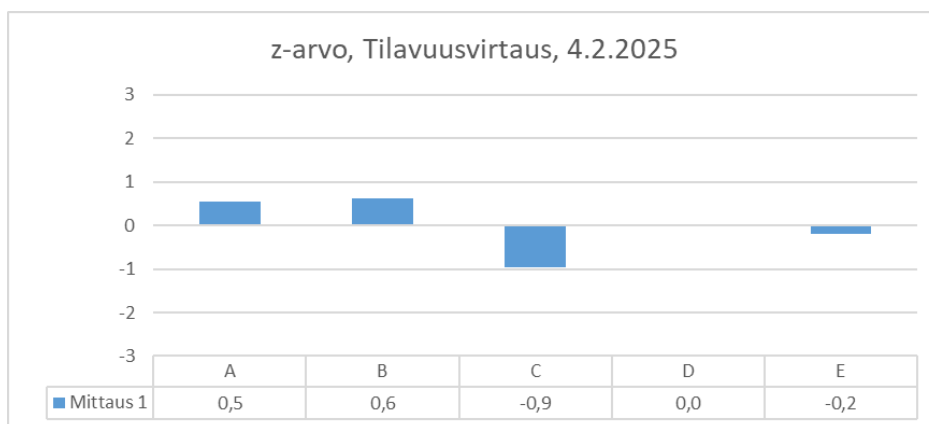
Kuva 11. z-arvot virtausnopeuksille vertailumittauksissa 4.2.2025

3.6 Tilavuusvirtaus

Kaasun tilavuusvirtaus lasketaan hyödyntäen mitattuja virtausnopeustuloksia, eli mittausajankohdat vastaavat virtausnopeuden mittausajankohtia. Kaasun tilavuusvirtaustulokset mittauspäivälle 4.2.2025 on esitetty kuvassa 12.



Kuva 12. Savukaasun tilavuusvirtaustulokset vertailumittauksissa 4.2.2025

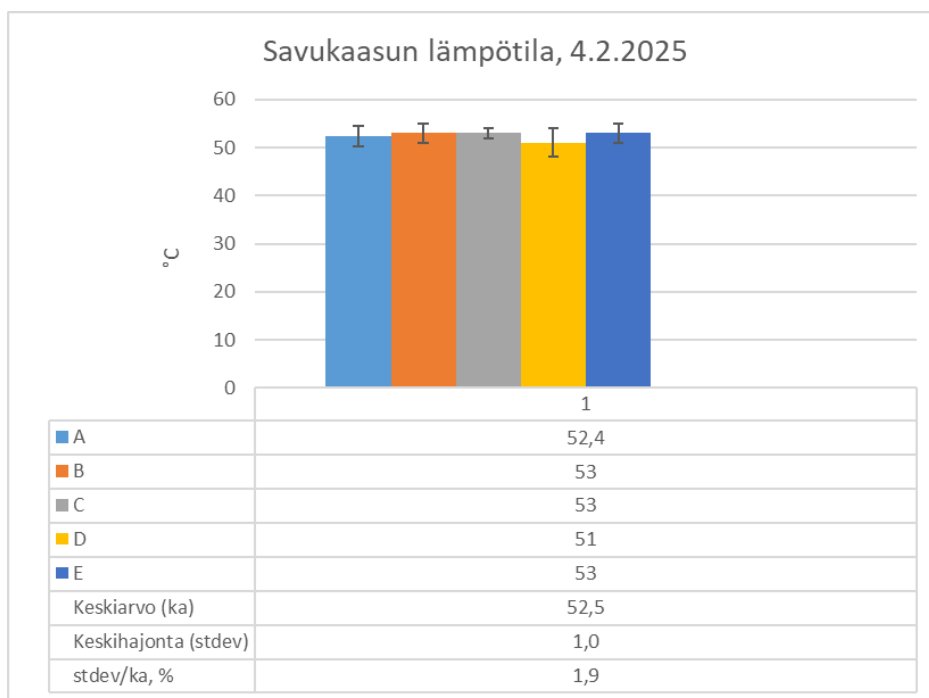


Kuva 13. z-arvot tilavuusvirtausnopeuksille vertailumittauksissa 4.2.2025

3.7 Savukaasun lämpötila

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

Savukaasun lämpötilatulokset mittauspäivälle 4.2.2025 on esitetty kuvassa 14.



Kuva 14. Savukaasun lämpötilatulokset vertailumittauksissa 4.2.2025

4. Raskasmetallien vertailumittaukset

4.1 Osallistujat

4.2 Mittauksissa käytetyt näytteenottomenetelmät

4.2.1 Raskasmetallien näytteenottomenetelmä

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

4.2.2 Elohopean näytteenottomenetelmä

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

Menetelmässä absorptioliuoksena voidaan käyttää kahta eri liuosseosta:

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

4.2.3 Näytteenottotapa

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

Elohopean näytteenotto tehdään myös isokineettisesti. Ainoastaan silloin, jos Hg:n summapitoisuus (pisaroissa ja hiukkasissa olevan elohopean) on alle 1 µg/m³, voidaan standardin mukaan kaasumaisen elohopean keräys tehdä ei-isokineettisesti. Samoin, jos näytekaasussa ei ole pisaroita ja suurimman ja alhaisimman nopeuden suhde missä tahansa mittaustason pisteessä mitattuna on ≤ 1,2, voidaan tehdä ei-isokineettinen näytteenotto.

Näytteenotossa voidaan käyttää kahta eri tapaa:

- sivuvirtakeräystä
- päävirtakeräystä.

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

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

Näissä mittauksissa laboratorio A, B ja E käyttivät näytteenotossa päävirtakeräystä.

Laboratoriot C ja D tekivät näytteenoton sivuvirtakeräyksen avulla.

4.2.4 Kenttä- ja kemikaalinollat

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

- raskasmetallit (As, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb ja V), kenttänolla maksimissaan 0,03 mg/m³
- elohopea, kenttänolla maksimissaan 0,002 mg/m³
- (Cd+Ti) - summa, kenttänolla maksimissaan 0,002 mg/m³.

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

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

4.2.5 Absorptiotehokkuuden määrittäminen

Absorptiotehokkuustarkastelun avulla pyritään varmistamaan se, että komponenttien absorptio liuoksiin sekä keräys suodattimelle on ollut tehokasta eikä komponentteja ole mennyt linjan "läpi".

Raskasmetallistandardin SFS-EN 14385:2024 päivityksessä on täsmennetty ohjeita absorptiotehokkuuden määrittämiseen. SFS-EN 14385:2024, kpl 6.3, on selvennetty sitä, että absorptiotehokkuudet tulee laskea siten, että mukaan otetaan myös hiukkasfaasiin jääneet pitoisuudet, eikä pelkästään absorptiopullojen pitoisuudet. Kyseinen laskutapa on siis nykyään velvoittava (normative), ennen tämä käytäntö oli opastava (informative).

Elohopean määrittämisessä (SFS-EN 13211:2001) absorptiotehokkuus puolestaan määritetään vain absorptiopulloista määritettyjen pitoisuuksien avulla. Elohopeanäytteenottolinjan toisessa absorptiopullossa saa olla korkeintaan 5 % absorptiopullojen kokonaispitoisuudesta tai korkeintaan 2 µg/m³, näistä tarkasteluun valitaan suurempi arvo. Huom! EN 13211-standardia ollaan päivittämässä (tilanne vuonna 2025) ja myös tähän standardiin on ehdotettu samaa laskentatapaa kuin EN 14385:ssä on, eli myös hiukkasfaasi tulee huomioida absorptiotehokkuutta määrittäessä.

4.2.6 Alle LOQ-tulosten käsittely (raskasmetallit)

Päivitettyssä SFS-EN 14385-standardissa on esitetty tavat, miten alle määrittäysrajojen olevien tulosten summapitoisuudet tulee laskea (SFS-EN 14385, kpl 9.1.3). Mikäli jonkun raskasmetallin pitoisuus on alle määrittäysrajan (<LOQ), lasketaan standardin mukaan summapitoisuuteen tällöin arvo $\frac{1}{2} \cdot \text{LOQ}$.

4.2.7 Kemialliset analyysit

Näytteitä analysoitiin seuraavissa analyysilaboratorioissa:

- Eurofins Environment Testing Finland, akkreditointi sekä suodattimien että absorptioliuosten analysointiin (savukaasujen raskasmetallit), akkreditointitunnus T039.
 - Raskasmetallianalyysi liuosnäytteistä ICP-MS, Hg AFS-tekniikka (tämä ei akkreditoitu)
 - Suodatinnäytteiden analyysimenetelmä ICP-MS
- Eurofins Environment Sweden, akkreditointi ISO/IEC 17025:2017 SWEDAC 1125
 - elohopean määrittäminen AFS-tekniikalla 2 % KMnO_4 /10 % H_2SO_4 -liuoksesta
- Eurofins Analyses de l'air SAS, akkreditointi sekä suodattimien että absorptioliuosten analysointiin, akkreditointitunnus nr 1-6925, Cofrac-akkreditointi
 - Raskasmetallianalyysi liuos- ja suodatinnäytteistä ICP-MS
 - Hg ICP-MS (suodatinnäyte sekä sondihuuhde) ja CV-AAS kaliumpermanganaattiabsorptioliuokselle
- ALS Finland Oy, akkreditointi savukaasujen absorptioliuosten analysointiin (As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Tl, U, V, Zn, Hg), sekä suodatinnäytteistä tehtäviin määrittäksiin. Analysoinnista vastaa ALS Czech Republic, s.r.o., Na Harfe 336/9 Praha 9 – Vysocany Tšekki 190 00 Akkreditointiin: CAI Akkreditointinumero: 1163 (Czech Accreditation Institute)
 - Raskasmetallit absorptioliuoksista ICP-MS-tekniikalla ja absorptioliuoksen Hg AFS-tekniikalla.

Laboratoriot teettivät analyysit seuraavissa laboratorioissa:

- laboratorio A: Eurofins Environment Testing (Hg-määrittäminen ei akkreditoitu)
- laboratorio B: Eurofins Analyses de l'air SAS
- laboratorio C: raskasmetallit: Eurofins Environment Testing, Hg: Eurofins Environment Sweden. Huom! Laboratorio C:llä on ollut asiakaskohtaiset määrittäysrajat absorptioliuoksille, ne on myös esitetty seuraavassa taulukossa *- merkillä olevassa sarakkeessa
- laboratorio D: Eurofins Environment Testing (Hg-määrittäminen ei akkreditoitu)
- laboratorio E: ALS Finland Oy

Kemiallisten analyysilaboratorioiden ilmoittamat määrittäysrajat (limit of quantification, LOQ) liuos- ja suodatinnäytteiden analyysille on esitetty taulukoissa 1- 2.

Taulukko 1. Analyysilaboratorioiden ilmoittamat määrittärajat raskasmetallinäytteiden analyysille (µg/l) liuosnäytteestä

Alku- aine	Määrittä- rajan yksikkö	Eurofins Environment Testing, T039, µg/l	Eurofins Environment Testing* T039, µg/l	Eurofins Analyses de l'air SAS, µg/l	ALS, LOR- arvo ³⁾ , µg/näyte	ALS, LOR ⁴⁾ , µg/l
Hg	µg/l	1 ¹⁾	0,1 ⁵⁾	1 ²⁾	0,000164	0,164
As	µg/l	1	0,1	0,2	0,00005	0,05
Cd	µg/l	0,1	0,02	0,2	0,0001	0,1
Co	µg/l	0,5	0,02	0,2	0,00001	0,01
Cr	µg/l	1	0,1	0,5	0,0002	0,2
Cu	µg/l	1	0,04	0,5	0,0003	0,3
Mn	µg/l	2	0,1	0,5	0,00014	0,14
Ni	µg/l	1	0,4	2	0,0004	0,4
Pb	µg/l	0,5	0,04	0,5	0,00012	0,12
Sb	µg/l	0,5	0,4	0,2	0,00005	0,05
Tl	µg/l	1	0,05	0,5	0,00006	0,06
V	µg/l	1	0,1	0,2	0,00004	0,04

1) absorptioliuoksena kaliumdikromaatti/typpihappo -pohjainen liuos, ei akkreditoitu

2) määrittäraja kaliumpermanganaattiliuokselle

3) laboratorion ilmoittama limit of reporting, LOR-arvo, µg/näyte

4) laboratorion ilmoittama LOR- arvo (µg/l), laskettu 1 ml:n näytemäärälle

5) Analyysi tehty Eurofins Environment Sweden

*Laboratorio C:n analyysien määrittärajat

Taulukko 2. Analyysilaboratorioiden ilmoittamat määrittärajat raskasmetallien suodatinnäytteiden analyysille

Alku- aine	Määrittä- rajan yksikkö	Eurofins Environment Testing, T039, (µg/näyte)	Eurofins Analyses de l'air SAS, (µg/suodatin)	ALS, LOR-arvo, 1163 (ČSN), (µg/näyte)
Hg	µg/näyte	0,01	0,04	0,000022
As	µg/näyte	0,1	0,25	0,5
Cd	µg/näyte	0,01	0,1	0,05
Co	µg/näyte	0,1	0,1	0,1
Cr	µg/näyte	0,5	0,25	0,25
Cu	µg/näyte	0,1	1	0,1
Mn	µg/näyte	2	0,1	0,1
Ni	µg/näyte	0,5	1	0,5
Pb	µg/näyte	0,05	0,25	0,5
Sb	µg/näyte	0,1	0,25	0,5
Tl	µg/näyte	0,1	0,1	0,5
V	µg/näyte	0,1	0,1	0,5

Eurofins Environment Testing Finland Oy:n määrittämisrajojen laskentatavat ovat heiltä saadun tiedon mukaan:

$$\text{LOD} = \mu_B + 3 \cdot S_0 \quad (3)$$

$$\text{LOQ} = \mu_B + 10 \cdot S_0 \quad (4)$$

missä LOD = limit of detection

LOQ = limit of quantification

μ_B = nollanäytteen tulosten keskiarvo

S_0 = mittaussarjan keskihajonta (n= 6–15)

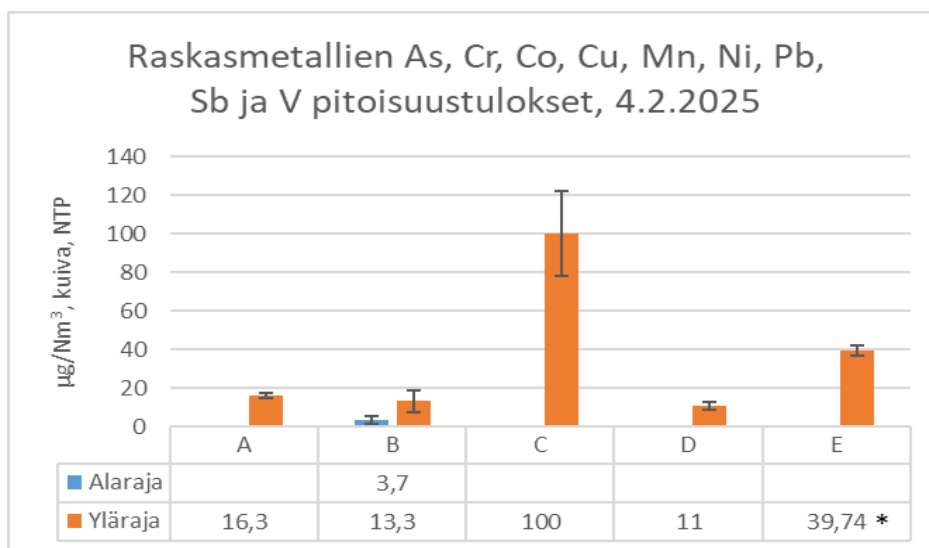
ALS:in määrittämisrajojen laskentatavat ovat heiltä saadun tiedon mukaan:

- Emissionäytteiden metallianalyseissa LOQ-määrittämisraja voi olla vaihdella. Esimerkiksi A-METAXDG menetelmässä $3 \times \text{LOD} = \text{LOR}$, mutta A-METMSADMU menetelmässä LOR riippuu käytetyn absorbaatin määrästä

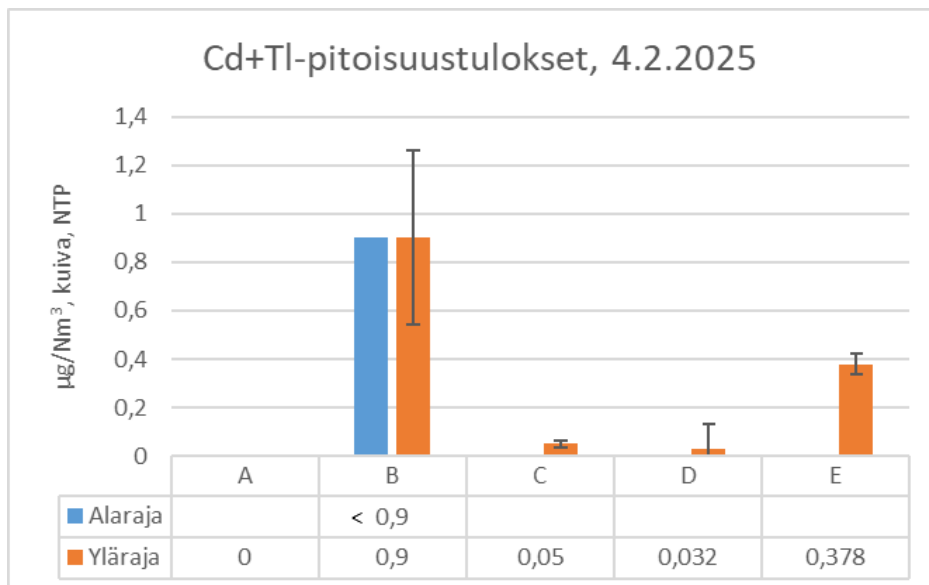
4.3 Tulokset

4.3.1 Raskasmetallipitoisuudet

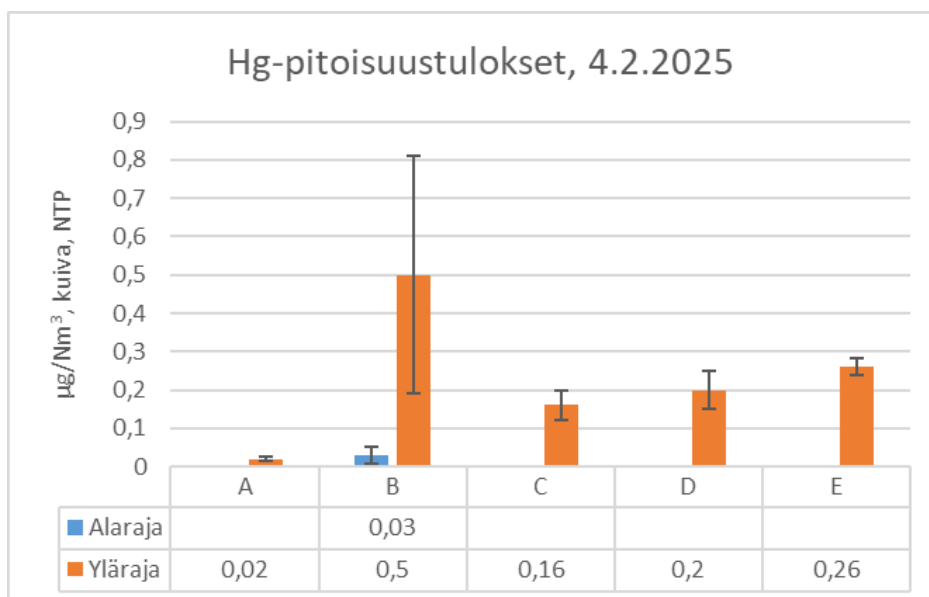
Raskasmetallimittausten vertailu tehtiin 4.2.2025 klo 11:55 – 14:55. Mittausjakson pituus oli tällöin 3 h. Tulokset on esitetty kuvissa 15 - 17.



Kuva 15. Raskasmetallien (As, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb ja V) pitoisuustulokset 4.2.2025. Huom! *-merkinnällä varustetussa tuloksessa on mukana myös seleenin (Se) ja sinkin (Zn) pitoisuudet



Kuva 16. Cd+ Tl-pitoisuustulokset vertailumittauksissa 4.2.2025



Kuva 17. Hg- pitoisuustulokset vertailumittauksissa 4.2.2025

Standardin SFS-EN 13211 mukaan Hg-absorptioliuoksina voidaan käyttää joko kaliumdikromaatti- tai kaliumpermanganaattipohjaista liuosta. Usein kaliumdikromaattiliuoksen käyttöä perustellaan sillä, että sen absorptiotehokkuus on parempi kaliumpermanganaattiliuokseen nähden.

Näissä mittauksissa laboratoriot A ja D käyttivät kaliumdikromaattiliuosta ja laboratoriot B, C ja E puolestaan kaliumpermanganaattiliuosta. Näiden mittausten perusteella ei voida todeta, että näillä kahdella eri absorptioliuoksella olisi merkittäviä eroja mitatuissa tuloksissa tällä pitoisuustasolla.

4.3.2 Raskasmetallimittausten isokineettisyydet

Laboratorioiden ilmoittamat isokineettisyydet olivat:

- A. - 26,4 %: todettu, että isokineettisyys ei ollut vaadituissa rajoissa, mutta johtuen alhaisista hiukkaspitoisuuksista, tällä ei arvioitu olevan vaikutusta mitattuihin pitoisuuksiin
- B. 97 %: todettu olevan ok
- C. 6 %: todettu, että metallien näytteenoton isokineettisyys jäi hieman tavoitteesta
- D. 0,80: ei kommentoitu
- E. + 6 %: ei kommentoitu

4.3.3 Alle määrittämissrajan (Limit of Quantification, LOQ) olevien tulosten käsittely

Mitatun laitoksen päästöt ovat alhaisia, ja laboratoriot ovat ilmoittaneet raporteissaan, kuinka he ovat käsitelleet alle määrittämissrajan (limit of quantification, LOQ) tuloksia:

- Laboratorio A: alle määrittämissrajan olevia pitoisuuksia ei ole laskettu mukaan summapitoisuuksiin. Jos kaasu- ja hiukkasfaasipitoisuus ovat molemmat alle määrittämissrajan, vain korkeampi tulos on huomioitu näiden yhteistuloksessa.
- Laboratorio B: tulosten laskennassa on käytetty ns. upper bound/lower bound-laskentatapaa eli tuloksena annetaan kaksi summapitoisuutta, jossa toisessa alle määrittämissrajan olleita tuloksia ei ole huomioitu (lower bound) ja toinen, jossa alle määrittämissrajan olleet tulokset on otettu huomioon määrittämissrajaipitoisuutena (upper bound)
- Laboratorio C: raportissa on ilmoitettu kolme summapitoisuutta:
 - 1) summa, jossa vain määrittämissrajan ylittäneet pitoisuudet on huomioitu
 - 2) määrittämissrajan alittaneet pitoisuudet on huomioitu $\frac{1}{2}$ LOQ-arvoina
 - 3) alle LOQ-pitoisuudet on huomioitu summassa määrittämissrajaipitoisuutena
- Laboratorio D:
 - Sondin huuhteen ollessa alle määrittämissrajan, ei sitä huomioida, jos suodattimelta saatu tulos on suurempi kuin huuhteesta saatu tulos. Huuhteen tuloksen ollessa suurempi kuin alle määrittämissrajan oleva suodattimeltä saatu tulos, käytetään huuhteen tulosta. Molempien tulosten ollessa alle määrittämissrajan, käytetään laskennassa määrittämissrajojen summaa.
 - Absorptionäynteillä pullon 1+2 ja pullon 3 ollessa molempien alle määrittämissrajan, käytetään laskenta tuloksena suurempaa määrittämissrajoista. Jos toisen absorptiopullon tulos on määrittämissraja suurempi, käytetään tuloksena aina sitä.
 - Jos hiukkasmaisten tai kaasumaisten raskasmetallien osuus on alle määrittämissrajan jonkin metallin kohdalla, lasketaan alle määrittämissrajan

- oleva osuus arvona $\frac{1}{2}$ mukaan ilmoitettuun yhdistettyyn pitoisuuteen, jota ei ilmoiteta alle määritysrajan olevana pitoisuutena.
- Jos hiukkasmaainen raskasmetalli ja kaasumainen raskasmetalli ovat molemmat alle määritysrajan, lasketaan tulokseksi määritysrajojen summa.
- Summissa Cd+Ti ja Rm muut ei lasketa mukaan alle määritysrajan olevia metalleja
- Laboratorio E: kerrottu, että osa tuloksista on ollut alle määritysrajan. Alle määritysrajan olevat pitoisuudet on huomioitu laskennassa ottamalla huomioon puolet havaintorajan pitoisuudesta. VTT:n kommentti: tekstissä puhutaan sekä määritysrajasta (limit of quantification, LOQ) että havaintorajasta (jonka oikea termi on toteamisraja, limit of detection, LOD). Nämä tarkoittavat eri asiaa, joten tulee käyttää näistä vain jompaakumpaa.

4.3.4 Kenttänollat

Laboratoriot A, B, C ja D olivat verranneet raporteissaan kenttänollien tuloksia päästöraja-arvoihin ja kertoneet, täyttävätkö ne niille asetetut kriteerit (kenttänollan ol-tava < 10 % päästöraja-arvo). Laboratorio E kertoi, että kenttänollat olivat ok, ver-tailua kriteereihin tai kenttänollien arvoja ei ole esitetty.

Käytetyt BAT-AEL-arvot tälle laitokselle ovat:

- raskasmetallit: 300 $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{n}$
- Cd + Ti: 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{n}$
- Hg: 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{n}$

Laboratorio A:

- raskasmetallit: 8,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{n}$, alle sallitun arvon, 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{n}$
- Cd + Ti: 0 $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{n}$ alle sallitun arvon, 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{n}$
- Hg: < 0,58 $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{n}$, alle sallitun arvon, 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{n}$
- Lopputulos: kenttänollien arvot ovat alle sallitun, erikseen tätä ei ole mai-nittu raportissa

Laboratorio B:

- raskasmetallit: 0,002 < 0,03
- Cd + Ti: 0 < 0,002
- Hg: 0 < 0,002
- Lopputulos: todettu, että kenttänollan pitoisuudet ovat alle 10 % raja-ar-vosta, tulokset OK

Laboratorio C:

- raskasmetallit: osuus raja-arvosta < 1,8 %
- Cd + Ti: osuus raja-arvosta < 0,2 %
- Hg: osuus raja-arvosta 0,1 %
- Lopputulos: todettu, että kenttänollan pitoisuudet ovat alle 10 % raja-ar-vosta ja tämän perusteella alle määritysrajan jääneiden näyteosien pitoi-suuksina on käytetty $\frac{1}{2}$ LOQ-rajasta.

Laboratorio D:

- raskasmetallit: $< 0,12 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{n}$, osuus raja-arvosta $< 0,6 \%$
- Cd + Tl: $< 0,25 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{n}$, osuus raja-arvosta $< 1,3 \%$
- Hg: $5,5 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{n}$, osuus raja-arvosta $1,8 \%$
- Lopputulos: kenttänollan tulos kaikille raja-arvoon verrattaville arvoille vähemmän kuin 10% raja-arvosta, joten tuloksia ei tarvitse hylätä

Laboratorio E: raportissa ei lukuarvoja, kommentoitu, että kenttänollat olivat ok

4.3.5 Absorptiotehokkuudet

Raporteissa oli kirjattu alla olevia havaintoja määritetyistä absorptiotehokkuuksista.

Laboratorio A:

- Laboratorio A on esittänyt mitatut absorptiotehokkuuden määrittämisestä saadut arvot taulukoituna raportin liitteessä sekä kommentoinut alla olevan mukaisesti näitä arvoja:
 - Yhdisteiden Tl ja Cd osalta ei ole tarpeen noudattaa 10% :n kriteeriä, mikäli yhdisteiden summapitoisuus on alle $0,006 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ (30% päästöraja-arvosta $0,02 \text{ mg}/\text{Nm}^3$). Summapitoisuus oli $< 0,006 \text{ mg}/\text{Nm}^3$
 - Yhdisteiden Cr, Cu, Ni, Pb, Co, Mn, Sb, As ja V osalta ei ole tarpeen noudattaa 10% :n kriteeriä, mikäli yhdisteiden summapitoisuus on alle $0,09 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ (30% päästöraja-arvosta $0,3 \text{ mg}/\text{Nm}^3$). Summapitoisuus oli $< 0,09 \text{ mg}/\text{Nm}^3$
 - Elohopean osalta tulisi noudattaa 5% :n kriteeriä, mutta kummassakin näytteessä Hg-pitoisuus oli alle analyysin määrittämissä. Analyysin tarkkuus ei riitä kriteerin täyttymiseen.

Laboratorio B:

- Laboratorio B on kertonut, että mitatut pitoisuudet olivat alhaisia ja että liuosnäytteiden analyysitulokset olivat alle määrittämissä lukuun ottamatta kuparia. Näytteenoton absorptiotehokkuus oli määritetty komponenteille, joiden pitoisuudet olivat yli määrittämissä
- Absorptiotehokkuus on kerrottu raportin taulukossa (79%). Taulukosta ei käy ilmi, onko annettu luku raskasmetalleille vai elohopealle. Raportin seuraavassa kappaleessa kerrotaan, että vain kuparin pitoisuus oli yli LOQ:in, eli absorptiotehokkuus on määritetty vain sille. Suositus: tästä merkintä myös taulukkoon.

Laboratorio C:

- Laboratorio C on kertonut, että metallien absorptiotehokkuus laskettiin yhdisteittäin sekä ryhmittäin suhteuttaen viimeisen absorptiovaiheen massa yhdisteen/ryhmän kokonaisuuteen. Alle määrittämissä pitoisuuden huomioitu laskennassa LOQ ylärajan pitoisuuksina
- Absorptiotehokkuus oli kadmiumin, antimonin ja kobolttin osalta alle 95% , muiden osalta yli tuon

Laboratorio D:

- Laboratorio D on esittänyt mitatut absorptiotehokkuuden määrittämisestä saadut arvot taulukoituna raportin liitteessä sekä kommentoinut alla olevan mukaisesti näitä arvoja, joista kromi, lyijy ja mangaani alittivat absorptiotehokkuudelle asetetut kriteerit:
 - Raskasmetallistandardin EN 14385 mukaisesti 3. pullon pitoisuuden ylittäessä 10 % kyseisen raskasmetallin pitoisuudesta savukaasussa, tulisi näyte hylätä. Tätä sääntöä ei sovelleta, jos raskasmetallien osuus raja-arvosta on alle 30 %. Tässä tapauksessa näytettä ei kuulu hylätä, koska elohopeatuloksen osuus raja-arvosta oli n. 1 %, Cd+Ti osuus raja-arvosta oli n. 0,2 % ja RM muut osuus raja-arvosta oli n. 3,7 %.

Laboratorio E:

- Laboratorio E on ilmoittanut raskasmetallinäytteenoton absorptiotehokkuuden olleen 99 % ja elohopeanäytteenoton 95 %. Taulukkoa tms. näistä ei ole.

4.3.6 Raskasmetallimittausten epävarmuudet

Raskasmetallien mittausstandardissa SFS-EN 14385:2024 standardin päivityksessä on esitetty esimerkkiohjeet, kuinka raskasmetallimittausten epävarmuudet tulee laskea. Vertailumittauksiin osallistuneita pyydettiin käyttämään tätä esimerkkilaskentaa laskiessaan epävarmuuksia raskasmetallimittauksille.

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

Elohopean mittausstandardissa SFS-EN 13211-standardissa ei ole tällä hetkellä esitetty esimerkkiä/ohjetta siitä, kuinka näiden mittausten kokonaisepävarmuus tulisi laskea. Vertailumittauksiin osallistuneet laboratoriot käyttivät näissä laskennoissaan omia käytäntöjään.

Taulukossa 3 on esitetty yhteenveto laboratorioden ilmoittamista epävarmuuksista.

Taulukko 3. Laboratorioden ilmoittamat mittausepävarmuudet raskasmetallimittauksissa

	A	B	C	D	E
	±%	±%	±%	±%	±%
Raskasmetallit	9	43/50 ¹⁾	22	18	6,5
Cd+Ti	21	40	25	320	11,2
Hg	31	62/72 ¹⁾	23	25	8,8

1) ilmoitettu kaksi epävarmuutta, ensimmäinen ns. upper bound-tuloksille, toinen lower bound-tuloksille.

SFS- EN 14385-epävarmuuslaskentapohjassa huomioidaan seuraavat parametrit ja niiden epävarmuudet:

- kaasukello (lämpötila, tarvittaessa myös paine)
- imetty näytetilavuus (m³)
- näytetilavuuden (ml) määrittäminen absorptiopulloista sekä sondihuuhteesta
- ilmanpaineen mittaaminen
- kemiallisen analyysin epävarmuus

Alla havaintoja päästömittauslaboratorioiden käyttämistä laskentapohjista:

Laboratorio A:

- raskasmetallien laskentapohjana on käytetty EN 14385-esimerkkipohjaa. Pohjan rakenne seuraa esikuvastandardin esimerkkiä
- laskennassa on huomioitu kaikki yllä olevat parametrit
- lisäksi laskentapohjaan on linkitetty tiedot käytetyistä laitteista (kaasukello, Pitot, mikromanometri), josta voi tarkistaa sekä näiden laitteiden kalibroinnit, korjauskertoimet kuin myös kokonaisepävarmuudet

Laboratorio B:

- kun laboratorio B laski epävarmuuksia vertailumittausten tuloksille, he eivät olleet vielä päivittäneet omaa epävarmuuslaskentapohjaansa vastaamaan SFS-EN 14385- pohjaa
- käytössä ollut pohja sisälsi kaikki laskennassa vaadittavat parametrit

Laboratorio C:

- raskasmetallien laskentapohjan esimerkki seuraa EN 14385-esimerkkiä
- laskennassa on huomioitu kaikki laskennassa vaadittavat parametrit

Laboratorio D:

- laboratorio D ei ollut ottanut kaikkia EN 14385-esimerkkipohjassa esitettyjä epävarmuusparametrejä huomioon, kuten esimerkiksi absorptiopullojen näytetilavuuden ja ilmanpaineen määrittämisen epävarmuutta
- laskentapohjassa on otettu yhdeksi epävarmuustekijäksi epäisokineettisyys, mitä laskentaan ei kuulu ottaa mukaan. Isokineettisyys on yksi laadullinen parametri, jota pitää tarkastella, mutta epävarmuuslaskelmissa sen oletetaan olevan sallituissa rajoissa (välillä 95–115 %), sillä jos näytteenotto ei ole näissä rajoissa, on mahdotonta arvioida epäisokineettisyyden vaikutusta epävarmuuksiin
- mukana on myös näytteenoton edustavuuden virhe (suuruus 30 %). Kun epävarmuuslaskelmia tehdään, niissä oletetaan, että näyte on otettu edustavasti, homogeenisesta näytevirrasta, eikä tällaista tekijää kuulu ottaa mukaan tarkasteluun

Laboratorio E:

- laboratorio E on soveltanut SFS-EN 14385- esimerkkiä epävarmuuslaskelmissa
- laskennassa on huomioitu kaikki tarvittavat parametrit
- laskentapohjassa on laskettu myös happikorjatun tuloksen epävarmuus. Jostain syystä raskasmetallien happikorjatun tuloksen epävarmuus on pienempi kuin tuloksen, jolle ei ole tehty happikorjausta. Laskentapohjaa tulee siis tarkastella uudelleen, sillä hapen mittaaminen tuo yhden epävarmuustekijän laskentaan mukaan, jolloin epävarmuus ei voi olla pienempi

5. PCDD/F-, PCB-, PAH, B(a)P- ja PBDD/F-vertailut

5.1 Osallistujat

Orgaanisten yhdisteiden mittaamiseen osallistuivat laboratoriot seuraavasti:

- PCDD/F: kaikki laboratoriot
- PAH sekä bentso(a)pyreeni: kaikki laboratoriot
- PCB: kaikki laboratoriot
- PBDD/F: laboratoriot A, B, C ja D

Akkreditoinnit EN ISO/IEC 17025-mukaisesti on seuraavilla laboratorioilla:

- 1) PCDD/F-mittaukset: kaikki laboratoriot
- 2) PAH-mittaukset: ei akkreditoituja laboratorioita
- 3) PCB-mittaukset: laboratoriot A ja E
- 4) PBDD/F-mittaukset: ei akkreditoituja laboratorioita

5.2 Mittauksissa käytetyt näytteenottomenetelmät

5.2.1 Näytteenottomenetelmät

5.2.1.1 PCDD/F

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

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

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

5.2.1.2 PCB-yhdisteet

PCB-yhdisteiden määrityksessä kaikki laboratoriot sovelsivat standardia SFS-EN 1948-4 (2013) Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs - Part 4: Sampling and analysis of dioxin-like PCBs.

Kyseinen standardi määrittelee 12 kpl PCB-yhdistettä, jotka tulee mitata ja laskea PCB-summaan. Ne ilmoitetaan yksikössä ng WHO-TEQ_{PCB}/m³.

Non-ortho-PCB-yhdisteitä ovat:

- 1) 3,3',4,4'-TeCB (77)
- 2) 3,4,4',5-TeCB (81)
- 3) 3,3',4,4',5-PeCB (126)
- 4) 3,3',4,4',5,5'-HxCB (169)

Mono-ortho-PCB-yhdisteitä:

- 1) 2,3,3',4,4'-PeCB (105)
- 2) 2,3,4,4',5-PeCB (114)
- 3) 2,3',4,4',5-PeCB (118)
- 4) 2',3,4,4',5-PeCB (123)
- 5) 2,3,3',4,4',5-HxCB (156)
- 6) 2,3,3',4,4',5'-HxCB (157)
- 7) 2,3',4,4',5,5'-HxCB (167)
- 8) 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (189)

Standardissa on annettu toksisuuskertoimet (WHO-TEF (toxicity equivalence factors, 2006)), joita tulee käyttää tuloksia laskettaessa.

5.2.1.3 PAH, bentso(a)pyreeni ja PBDD/F

PAH-yhdisteille, bentso(a)pyreenille ja PBDD/F-yhdisteille ei ole olemassa EN-standardia. Nämä yhdisteet mitataan tyypillisesti PCDD/F-näytteenotossa tehdystä näytteestä.

E-PRTR-portaaliin (jatkossa Industrial Emission Portal) pitää raportoida neljä PAH-yhdistettä. Mutta muuten Euroopan tasolla ei ole yksilöity, mitä muita PAH-yhdisteitä tulisi määrittää. Joissain maissa, kuten Englannissa, on laadittu oma lista tarkasteltavista PAH-komponenteista. Tanskassa käytetään toksisuuskertoimia (toxic equivalent factors), kun taas esimerkiksi Englannissa niitä ei käytetä.

Tässä vertailumittauksessa osallistujia ohjeistettiin laskemaan PAH-summaan seuraavat komponentit

- Naftaleeni
- Asenaftyleeni
- Asenafteeni
- Fluoreeni
- Fenantreeni
- Antraseeni
- Fluoranteeni
- Pyreeni
- Bentso(a)antraseeni
- Kryseeni
- Bentso(b/j)fluoranteeni
- Bentso(k)fluoranteeni
- Bentso(a)pyreeni
- Dibentso(ah)antraseeni
- Indeno (1,2,3-cd)pyreeni
- Bentso(ghi)peryleeni

PBDD/F-yhdisteiden määrittämiseen ei ole EN-standardia. Tässä vertailumittauksessa laboratorioita ohjeistettiin ilmoittamaan PBDD/F-yhdisteiden summa (vastaavat yhdisteet kuin PCDD/F), ja käyttämään Englannissa käytössä olevia toksisuuskertoimia, jotka lähetettiin heille tiedoksi (MID-dokumentti BSI EN 1948, 2022).

5.2.2 Näytteenottotapa

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

- suodatin/kondenssimenetelmä
- laimennusmenetelmä
- jäähdytetty näytteenottosondi-menetelmä.

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

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

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

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

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

5.2.3 Kenttä- ja kemikaalinollat

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

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

5.2.4 Alle määrittämissrajan (limit of quantification, LOQ) olevien tulosten käsittely (PCDD/F)

Standardi EN 1948-1 ohjeistaa antamaan PCDD/F-tulokset kahdella tavalla ilmoitettuna, ala- ja yläraja-arvoina eli ns. lower bound ja upper bound-tuloksina. Näistä alarajatuloksessa summapitoisuutta laskettaessa kaikki alle määrittämissrajan olevat pitoisuudet (< LOQ) lasketaan summaan mukaan nollana. Ja ylärajatuloksessa nämä < LOQ-tulokset lasketaan summaan sellaisenaan eli määrittämissraja-arvoina.

5.2.5 Kemiaaliset analyysit

Näytteitä analysoitiin seuraavissa laboratorioissa:

- Eurofins GfA Lab Service GmbH, Saksa (laboratoriot A, B, C ja D)
- ALS, Tsekki (laboratorio E)

Eurofins GfA Lab Service GmbH on akkreditoitu saksalaisen akkreditointielimen toimesta tunnuksella D-PL-14629-01-00 ja ALS tunnuksella 1163.

Taulukoista 4 - 7 nähdään, että Eurofins GfA Lab Service:n määrittämissrajat ovat tyypillisesti alemmat orgaanisille yhdisteille kuin ALS- analyysilaboratoriolla.

Taulukko 4. Analyysilaboratorioiden ilmoittamat määrittämissrajat (LOQ) PCDD/F-analyysille.

	Eurofins GfA ng/sample	ALS ng/sample
PCDD/F	LOQ	LOQ
2,3,7,8-TetraCDD	0,00225	0,01
1,2,3,7,8-PentaCDD	0,003	0,017
1,2,3,4,7,8-HeksaCDD	0,006	0,032
1,2,3,6,7,8-HeksaCDD	0,006	0,032
1,2,3,7,8,9-HeksaCDD	0,006	0,032
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	0,00675	0,019
OktaCDD	0,0275	0,032
2,3,7,8-TetraCDF	0,004	0,011
1,2,3,7,8-PentaCDF	0,0055	0,012
2,3,4,7,8-PentaCDF	0,0055	0,012
1,2,3,4,7,8-HeksaCDF	0,005	0,012
1,2,3,6,7,8-HeksaCDF	0,005	0,012
1,2,3,7,8,9-HeksaCDF	0,005	0,012
2,3,4,6,7,8-HeksaCDF	0,005	0,012
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	0,0065	0,013
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	0,00475	0,013
OktaCDF	0,04	0,029

ALS-analyysitodistuksessa kerrotaan, että <-merkinnällä annetut tulokset ovat joko alle toteamisrajan (Limit of detection, LOD) tai alle määrittämissrajan (Limit of quantification, LOQ). Lisäksi ALS-raportissa kerrotaan epävarmuuksista: "Estimation of uncertainty of each 2,3,7,8-PCDD/F congener is 30% and total I-TEQ is 20%". Raportista ei käy ilmi, onko nämä luvut annettu LOD- vai LOQ-arvoille.

ALS:in raportin mukaan heidän määrittämisrajansa määritetään kertomalla toteamisraja, limit of determination, LOD, luvulla kaksi eli $LOQ = 2 \cdot LOD$.

Eurofins GfA:n mukaan heidän määrittämisrajansa määritetään seuraavasti:

$$LOD = MW + 3 \times SD$$

$$LOQ = MW + 5 \times SD$$

missä MW = nollanäytteen tulosten keskiarvo
SD = mittausarvojen keskihajonta

Mikäli PCDD/F-näytteenotossa otettaisiin esikuvastandardin suosittelema näytemäärä (4 m³), saadaan tulokseksi taulukossa 5 esitetyt arvot.

Taulukko 5. Vertailu Eurofins GfA:n sekä ALS:in määrittämisrajoista sekä niiden avulla lasketusta PCDD/F-yhdisteiden "upper bound"-arvosta

	Eurofins GfA ng/näyte	ALS ng/näyte	I-TEF	Eurofins GfA ng I-TEQ/m ³	ALS ng I-TEQ/m ³
PCDD/F	LOQ	LOQ		4 m ³ näyte	4 m ³ näyte
2,3,7,8-TetraCDD	0,00225	0,01	1	0,00056	0,003
1,2,3,7,8-PentaCDD	0,003	0,017	0,5	0,00038	0,002
1,2,3,4,7,8-HeksaCDD	0,006	0,032	0,1	0,00015	0,001
1,2,3,6,7,8-HeksaCDD	0,006	0,032	0,1	0,00015	0,001
1,2,3,7,8,9-HeksaCDD	0,006	0,032	0,1	0,00015	0,001
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	0,00675	0,019	0,01	0,00002	0,000
OktaCDD	0,0275	0,032	0,001	0,00001	0,000
2,3,7,8-TetraCDF	0,004	0,011	0,1	0,00010	0,000
1,2,3,7,8-PentaCDF	0,0055	0,012	0,5	0,00069	0,002
2,3,4,7,8-PentaCDF	0,0055	0,012	0,05	0,00007	0,000
1,2,3,4,7,8-HeksaCDF	0,005	0,012	0,1	0,00013	0,000
1,2,3,6,7,8-HeksaCDF	0,005	0,012	0,1	0,00013	0,000
1,2,3,7,8,9-HeksaCDF	0,005	0,012	0,1	0,00013	0,000
2,3,4,6,7,8-HeksaCDF	0,005	0,012	0,1	0,00013	0,000
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	0,0065	0,013	0,01	0,00002	0,000
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	0,00475	0,013	0,01	0,00001	0,000
OktaCDF	0,04	0,04	0,001	0,00001	0,000
PCDD/F summa, ng I-TEQ/m³ (oletus 4 m³ kaasunäyte)				0,003	0,010

Yllä olevaan taulukkoon on laskettu ns. upper bound-tulokset kummallekin analyysilaboratoriolle. Eurofins GfA:n summa on 0,003 ng I-TEQ/m³, ja ALS:in antama tulos puolestaan 0,010 ng I-TEQ/m³. Molemmat tulokset ovat alle jätteenpolttolaitosten PCDD/F-yhdisteille annettujen päästöraja-arvon (ELV, 0,1 ng I-TEQ/m³).

Jos laitoksella käytettäisiin BAT-AEL-päästötasojen alinta tasoa, joka on 0,01 ng I-TEQ/m³, tällöin ALS-laboratorion upper bound-tulos olisi samalla tasolla, vaikka kaikki mitatut tulokset olisivat alle määrittämisrajan (LOQ).

Jotta upper bound-tulosta saataisiin pienemmäksi, tulisi päästömittaajan kerätä isompi näytemäärä kuin mitä standardi suosittelee ja/tai analyysilaboratorion tulisi pystyä määrittämään alhaisempia määrittämisrajoja.

Standardissa SFS-EN 1948-1 esitetään, että jokaisen PCDD/F-yhdisteen (congener) määrittämisrajan tulee täyttää seuraava kriteeri:

$$LOQ \leq \frac{0,5 \text{ pg/m}^3}{I-TEF} \quad (5)$$

missä LOQ on määrittäysraja
i-TEF on yhdisteen toksisuuskerroin

Tämä ehto ei täyty kaikille PCDD/F-yhdisteille kummallakaan analyysilaboratorioilla, mikäli mittaus ottaa näytettä vain standardin suosituksen verran eli neljä (4) m³. Näin ollen on suositeltavaa ottaa näytettä standardin suositusta suurempi määrä.

Taulukko 6. PAH-määrittäysrajat (limit of quantification, LOQ)

Komponentti	Eurofins GfA Lab Service µg/näyte	ALS µg/näyte
Naftaleeni	0,05	9,7
Asenaftyleeni	0,05	0,5
Asenaftteeni	0,02	0,5
Fluoreeni	0,05	0,5
Fenantreeni	0,05	0,22
Antraseeni	0,02	0,03
Fluoranteeni	0,02	0,11
Pyreeni	0,02	0,38
Bentso(a)antraseeni	0,02	0,02
Kryseeni	0,02	0,02
Bentso(b/j)fluoranteeni	0,02	0,02
Bentso(k)fluoranteeni	0,02	0,02
Bentso(a)pyreeni	0,02	0,02
Dibentso(ah)antraseeni	0,02	0,02
Indeno (1,2,3-cd)pyreeni	0,02	0,02
Bentso(ghi)peryleeni	0,02	0,1

Taulukko 7. PCB-määrittäysrajat (limit of quantification, LOQ)

Komponentti	Eurofins GfA Lab Service ng/näyte	ALS ng/näyte
PCB 77	0,045	0,16
PCB 81	0,01	0,21
PCB 105	0,098	0,16
PCB 114	0,012	0,13
PCB 118	0,35	0,39
PCB 123	0,01	0,13
PCB 126	0,013	0,17
PCB 156	0,055	0,19
PCB 157	0,011	0,19
PCB 167	0,028	0,21
PCB 169	0,03	0,2
PCB 189	0,01	0,24

Taulukko 8. PBDD/F-määrittämissrajat (LOQ)

	Eurofins GfA Lab Service, Saksa ng/näyte
Yhdiste	LOQ
2,3,7,8-TetraBDD	0,004
1,2,3,7,8-PentaBDD	0,004
1,2,3,4,7,8-HeksaBDD/1,2,3,6,7,8-HeksaBDD	0,012
1,2,3,7,8,9-HeksaBDD	0,012
1,2,3,4,6,7,8-HeptaBDD	0,016
1,2,3,4,6,7,8,9-OhtaBDD	0,02
2,3,7,8-TetraBDF	0,004
2,4,6,8- TetraBDF	0,04
1,2,3,7,8-PentaBDF	0,008
2,3,4,7,8-PentaBDF	0,008
1,2,3,7,8,9-HeksaBDF	0,03
1,2,3,4,7,8/1,2,3,6,7,8-HeksaBDF	0,012
2,3,4,6,7,8-HeksaBDF	0,03
1,2,3,4,6,7,8-HeptaBDF	0,016
1,2,3,4,7,8,9-HeptaBDF	0,04
1,2,3,4,6,7,8,9-OhtaBDF	0,03

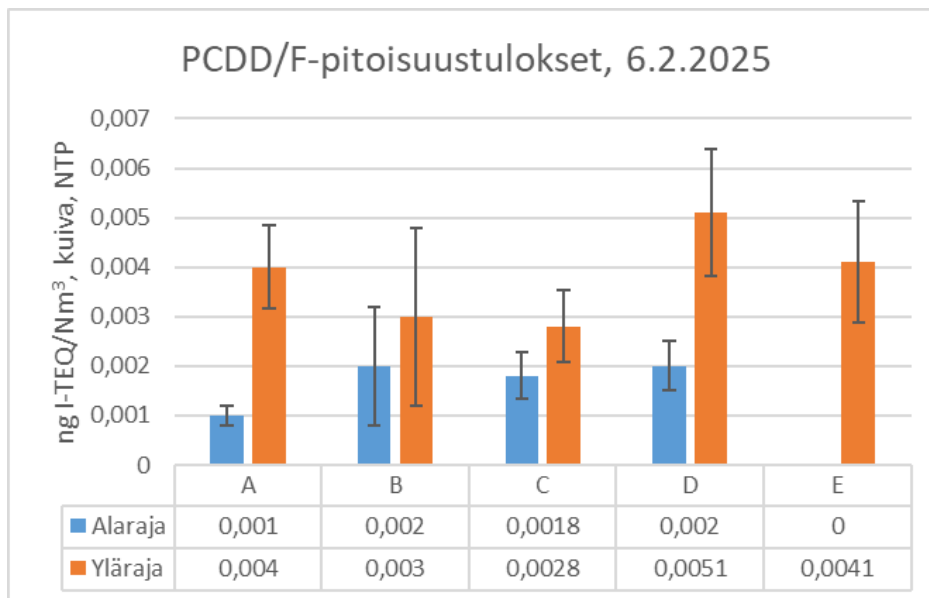
5.3 Tulokset

5.3.1 Tulokset

Orgaanisten yhdisteiden vertailumittaukset tehtiin 6.2.2025 klo 8:46 – 14:47. Mittausjakson pituus oli 6 h.

5.3.1.1 PCDD/F

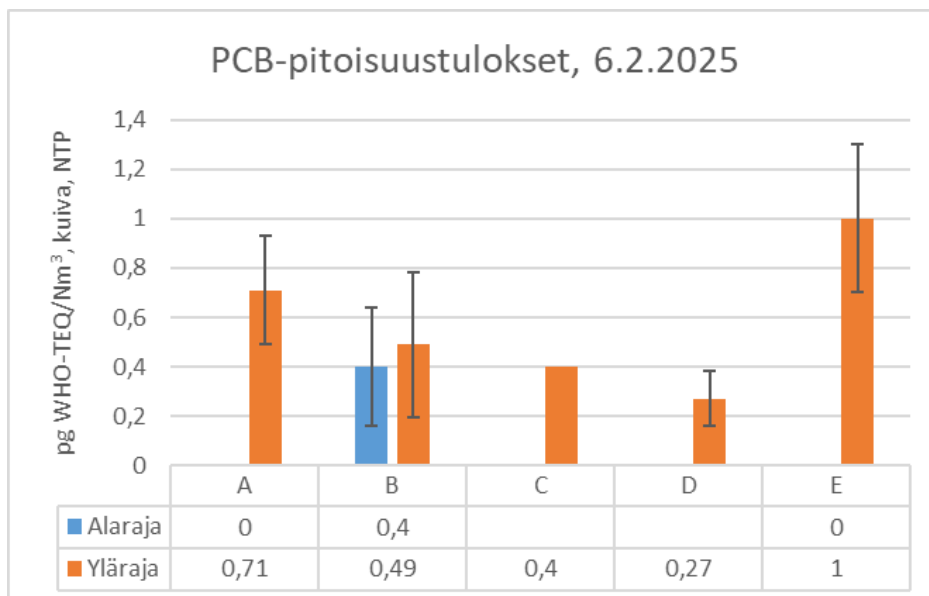
PCDD/F-vertailumittausten tulokset on esitetty kuvassa 18. Kuvaan on piirretty laboratorioiden ilmoittamat ala- ja ylärajapitoisuudet, ns. lower bound ja upper bound-tulokset.



Kuva 18. PCDD/F-pitoisuustulokset vertailumittauksissa 6.2.2025

5.3.1.2 PCB

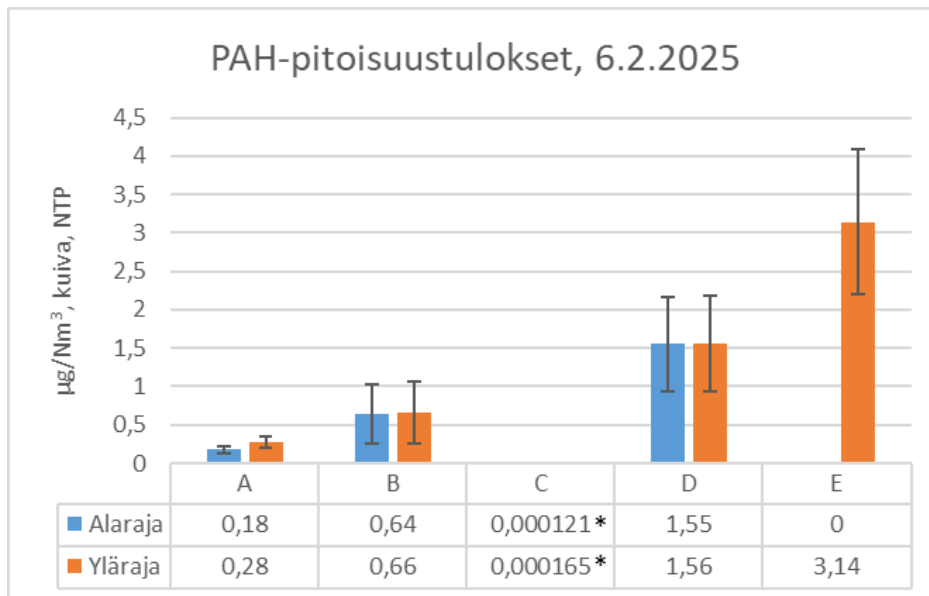
PCB-vertailumittausten tulokset on esitetty kuvassa 19. Kuvaan on piirretty laboratoriodien ilmoittamat ala- ja ylärajapitoisuudet, ns. lower bound ja upper bound-tulokset.



Kuva 19. PCB-pitoisuustulokset vertailumittauksissa 6.2.2025

5.3.1.3 PAH

PAH-vertailumittausten tulokset on esitetty kuvassa 20. Kuvaan on piirretty laboratorioiden ilmoittamat ala- ja ylärajapitoisuudet, ns. lower bound ja upper bound-tulokset.

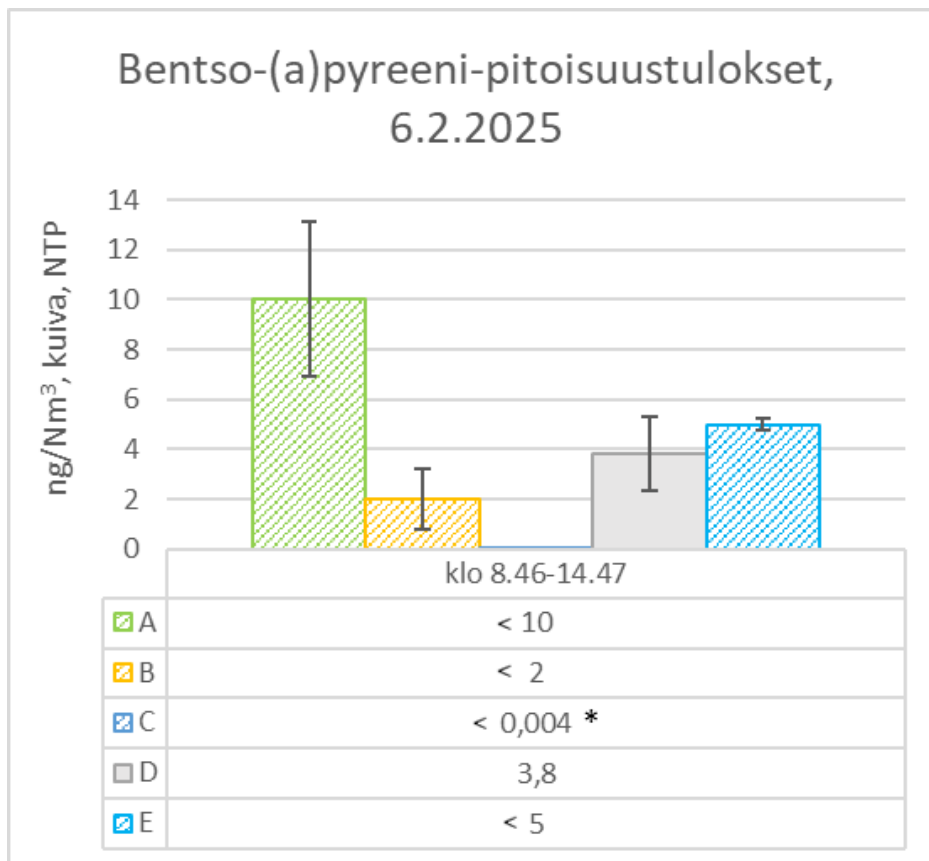


Kuva 20. PAH- pitoisuustulokset vertailumittauksissa 6.2.2025

*Huom! Laboratorio C:n tuloksissa on tullut yksikkövirhe, heidän tuloksensa tulisi olla 1000-kertaisia, eli alaraja 0,121 µg/Nm³ ja yläraja 0,165 µg/Nm³.

5.3.1.4 Bentso(a)pyreeni

Bentso(a)pyreenin vertailumittausten tulokset on esitetty kuvassa 21. Kuvaan on piirretty laboratorioiden ilmoittamat ala- ja ylärajapitoisuudet, ns. lower bound ja upper bound-tulokset.

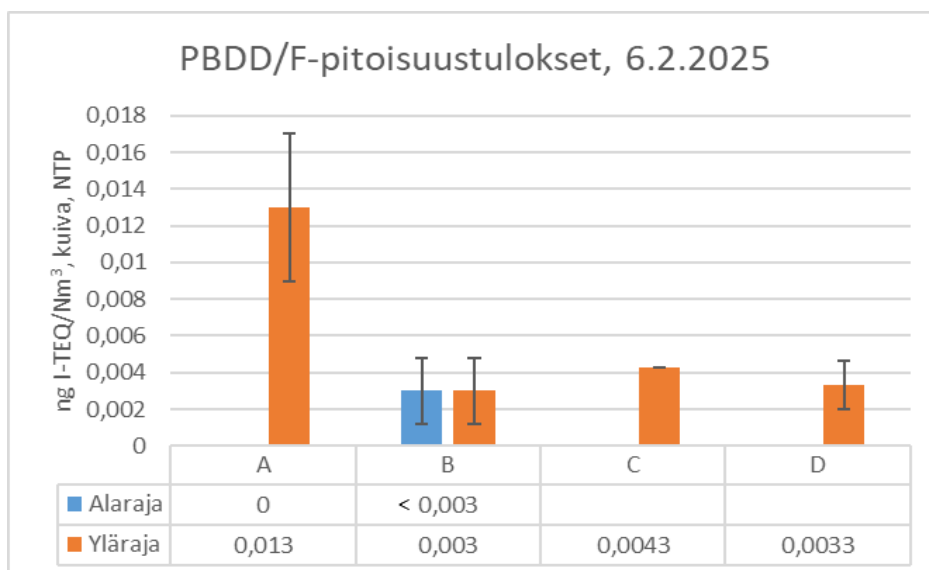


Kuva 21. B(a)P- pitoisuustulokset vertailumittauksissa 6.2.2025

*Huom! Laboratorio C:n tuloksissa on tullut yksikkövirhe, heidän tuloksensa tulisi olla < 4 ng/Nm³

5.3.1.5 PBDD/F

PBDD/F-vertailumittausten tulokset on esitetty kuvassa 22. Kuvaan on piirretty laboratorioden ilmoittamat ala- ja ylärajapitoisuudet, ns. lower bound ja upper bound-tulokset.



Kuva 22. PBDD/F- pitoisuustulokset vertailumittauksissa 6.2.2025

5.3.2 Orgaanisten yhdisteiden mittausten isokineettisyydet

Laboratorioiden ilmoittamat isokineettisyydet olivat:

- A. - 7,8 %: ei kommentoitu
- B. 123 %: todettu, että ei ok, johtuen mittalaitteelle syötetystä virheellisestä Pitot-putken korjauskertoimesta
- C. 1 %: ei kommentoitu
- D. 1,04 (eli 4 %): ei kommentoitu
- E. ei raportoitu

5.3.3 Kenttänollat

Laboratorio A:

- kenttänollat tehty kaikille mitatuille yhdisteille ja esitetty raportissa. Niitä ei ole kuitenkaan verrattu päästöraja-arvoon

Laboratorio B:

- esitetty kenttänollan arvo, jota verrattu kriteeriin (10 % ELV:stä), 0,001< 0,006, kommentoitu, että tämä on ok. Kenttänolla on tehty kaikille muillekin orgaanisille yhdisteille.

Laboratorio C:

- kenttänolla esitetty (upper/lower bound), n.d. -< 0,0016 ng/m³n PCDD/F-mittaukselle, tarkastelu tehty lukuarvoina muillekin orgaanisille yhdisteille

Laboratorio D:

- kenttänolla esitetty lukuarvoina PCDD/F- sekä PCB-yhdisteille, ei vertailua PCDD/F:n osalta päästöraja-arvoon.

Laboratorio E:

- kerrottu, että kenttänolla on ok (PAH-, PCB- sekä PCDD/F-yhdisteille), lukuarvoja ei ole esitetty
- laboratorio E oli kentällä sitä mieltä, että SFS-EN 1948-1, kpl 7.3:n mukaan kenttänollaa ei tarvitse tehdä

5.3.4 Suodattimen ja hartsin lämpötilan seuranta ja raportointi

Laboratorio A:

- kerrottu raportissa, että suodattimen lämpötilana pidettiin 115 °C
- hartsin lämpötilaa seurattiin myös

Laboratorio B:

- sondin ja suodattimen lämpötila 123 °C, esitetty liitteessä olleessa mittauspöytäkirjassa.
- XAD-hartsin lämpötila alussa 20 °C, mutta sitten lämpötila nousi noin 44 °C:een, sillä jäähdytys ei riittänyt (kerrottu mittauspöytäkirjassa)

Laboratorio C:

- suodattimen T 115 °C. Seurattu XAD-hartsin lämpötilaa 20 min välein, lämpötila pysynyt noin 8 °C:ssa

Laboratorio D:

- raportissa taulukko, jossa kerrottu sondin ja suodattimen lämpötila mittauksen aikana (120 °C). XAD-hartsin lämpötilaa seurattiin mittauksen aikana, lämpötilaseuranta oli liitteenä olleessa mittauspöytäkirjassa.

Laboratorio E:

- raportissa eikä kenttäpöytäkirjassa ei ole merkintää lämpötilojen seurannasta

5.3.5 Ilmoitetut mittausepävarmuudet

PCDD/F- mittausstandardissa SFS-EN 1948 ei ole annettu esimerkkiohjeita, kuinka tämän mittauksen epävarmuudet tulisi laskea. Vertailumittauksiin osallistuneet laboratoriot käyttivät näissä laskennoissaan omia käytäntöjään.

Kuten raskasmetallimittauksissakin, näissä mittauksissa mitatut orgaanisten yhdisteiden pitoisuudet olivat pieniä. Näin ollen kemiallisen analyysin epävarmuudella on merkittävä osa mittauksen kokonaisepävarmuutta määritettäessä.

Taulukko 9 on esitetty yhteenveto laboratorioden ilmoittamista epävarmuuksista.

Taulukko 9. Laboratorioden ilmoittamat mittausepävarmuudet PCDD/F-, PCB-, PAH- sekä PBDD/F- mittauksissa

	A, ±%	B, ±%	C, ±%	D, ±%	E, ±%
PCDD/F	21	60	26	25	30
PCB	31	60	¹⁾	41	30
PAH	26	60	25	40	30
B(a)P	31	61	¹⁾	39	?
PBDD/F	31	60	¹⁾	40	-

- eivät mitanneet ko. yhdisteitä

¹⁾ mittausepävarmuutta ei annettu, koska kaikki tulokset olivat alle määrittämissä

6. Kenttätöiminnan huomioid

Mittausten aikana seurattiin muun muassa seuraavia asioita kentällä:

1. Mittausmenetelmien vastaavuus esikuvastandardien kanssa
2. Standardien laadullisten vaatimusten täyttyminen
 - a. linjan tiiveystestit
 - b. keräävien mittausten kenttänolla
 - c. keräävien mittausten sondihuuhteen tekeminen (käytetyt liuokset, huuhtelut)
 - d. muuta
3. Valokuvat näytteenottojärjestelyistä
4. Perustietoja käytetyistä mittalaitteista
5. Näytteenkäsittelymenetelmä
6. Käytetyt apusuureiden mittausten menetelmät (happi, kosteus, T, p, virtaus)
7. Havaintoja mittausten aikaisesta työturvallisuudesta
8. Muut havainnot mittausten aikana

Alla on esitetty kenttätöiminnan tarkastelun aikana havaitut huomioon yllä olevan listan mukaisesti laboratorioittain. Valokuvia ei ole otettu tähän raporttiin mukaan.

Seuraavissa kappaleissa suluissa olevat merkinnät ovat VTT:n kommentteja perustuen kyseisen standardin vaatimukseen ja siihen, onko laboratorio toiminut niiden mukaisesti.

6.1 Laboratorio A

6.1.1 Mittaus- ja näytteenottomenetelmät

Laboratorio A käytti mittauksissaan Taulukko 10 esitettyjä mittaus- ja näytteenottomenetelmiä. Taulukossa on myös mukana käytetyt mittalaitteet.

Taulukko 10. Päästömittauslaboratorio A:n käyttämät mittaus- ja näytteenottomenetelmät sekä käytetyt mittalaitteet

Komponentti	Mittalaite	Mittausmenetelmä	Näytteen esikäsittely	Standardi
O ₂	Horiba-PG250	Paramagneettinen	Lauhdutusmenetelmä	SFS-EN 14789:2017, ISO 12039:2019
CO ₂	Horiba-PG250	NDIR	Lauhdutusmenetelmä	ISO 12039:2019,
CO	Horiba-PG250	NDIR	Lauhdutusmenetelmä	ISO 12039:2019, SFS-EN 15058:2017
H ₂ O		Kondensointi	Kaksi näytettä, joiden keskiarvoa käytettiin savukaasun tilan määrittämiseen	SFS-EN 14790:2017
Raskasmetallit		Absorptioliuos: HNO ₃ /H ₂ O ₂ /H ₂ O	Out-stack, päävirtakeräys, raskasmetalliliina 8 l/min), sondin kärki	SFS-EN 14385

Komponentti	Mittalaite	Mittausmenetelmä	Näytteen esikäsittely	Standardi
			4 mm, 47 mm suodatin (140 °C), 1,05 Nm ³	
Hg		Absorptioliuos: 4 % K ₂ CrO ₇ / 20 % HNO ₃	Out-stack, päävirtakeräys Hg-linja 4 l/min), sondin kärki 4 mm, 47 mm suodatin (140 °C), 0,64 Nm ³	SFS-EN 13211
PCDD/F, PCB, PAH, PBDD/F		Suodatin+kondensointi+ adsorptio	Out-stack, 10 l/min, sondin kärki 4 mm, 47 mm suodatin (115 °C), 3,1 Nm ³	SFS-EN 1948:2006
Virtaus	Pitot-putki, mikromanometri			ISO 10780:1994
Lämpötila	K-tyypin anturi			

VTT:n kommentti:

- sovelletut standardit ovat ajantasaisia ja tarkoituksen mukaisia

6.1.2 Standardien laadullisten vaatimusten täyttyminen

Raskasmetallilinjoiden tiiveystestit

- Laboratorio A testasi linjojen tiiveyden ns. alipainetestin avulla. Siinä näytteenottolinjastoon vedetään alipaine, jonka pysyvyyttä tarkkaillaan määrätyn ajan verran (tämä OK). Raskasmetallinäytteenotossa näytepulloissa ei ollut liuoksia, joten linjasto on jouduttu avaamaan tiiveystestin jälkeen, minkä vuoksi sen tiiveys olisi pitänyt tarkistaa uudelleen. Laboratorio A seurasi kuitenkin linjaston tiiveyttä myös näytteenoton aikana mittaamalla linjan perästä happipitoisuutta, ja tällä toimella on varmistuttu näytteenoton aikaisesta linjaston tiiveydestä (tämä OK).
- Suositus: absorptiopulloihin voisi laittaa liuokset ennen tiiveystestin tekemistä, tällöin linjastoa ei tarvitse enää avata tiiveystestin jälkeen

Raskasmetalli/Hg-mittausten kenttänolla

- Kenttänolla tehtiin ennen mittauksia kasaamalla näytteenottolinjasto kuten normaaliin näytteenottoon valmistautuessa tehdään. Laboratorio A ei laittanut sondia kanavaan (tämä OK) ja he ottivat sondin huuhteen sekä suodatimen mukaan kenttänollaan (tämä OK)

Raskasmetallinäytteenoton liuosnolla

- Laboratorio A analysoi myös liuosnollan (tämä OK)

Näytteenoton seuranta

- Kenttäpöytäkirjan mukaan laboratorio A seurasi raskasmetallimittauksen aikana lämpötilaa kaksi kertaa (tämä ei OK, seurantaa pitäisi tehdä useammin). Standardien mukaan hyvä mittaustapaa on se, että kaasukellon lämpötilaa (kaasun tilavuuden laskemista varten) sekä linjan happipitoisuutta (mahdollisten vuotojen varalta) seurataan säännöllisin väliajoin.

- Laboratorio A mittasi happea raskasmetallilinjan perästä, mutta tietoja ei oltu merkitty kenttäpöytäkirjaan (tämä ei OK). Sen sijaan PCDD/F-mittauksen happimittaukset on merkitty kenttäpöytäkirjaan (tämä OK)
- Raskasmetallimittauksen aikana kuplituspullot eivät olleet jäähauteessa (tämä ei OK). Standardi SFS-EN 14385 suosittelee kylmähauteen käyttöä, jotta mahdollisimman tehokas absorptio liuoksiin varmistetaan.
- PCDD/F-suodattimen lämpötilaa seurattiin (tämä OK), hartsin lämpötilaa myös (kentällä 11,9 °C < 20 °C) (tämä OK)
- Kenttäpöytäkirjoissa oli tiedot käytetyistä laitteista (esim. sarjanro tai muu tunnistetieto), jotta tarvittaessa mittausten jälkeen voidaan varmistaa kalibroinnit tai jos huomataan vikaa, korjata oikea laite) (tämä OK)

Lasiosien puhdistus ennen mittauksia

- laboratorio A oli pessyt kaikki raskasmetallinäytteenoton lasiosat (sondi, kärki, suodatinkotelo sekä kuplituspullot) ennen mittauksia HNO₃/H₂O-liuoksella (tämä OK).
- PCDD/F-linjan kaikki lasiosat ((sondi, kärki, suodatinkotelo) oli pesty asetonilla ennen näytteenottoa standardin SFS-EN 14385 mukaisesti (pesu OK, mutta viite väärään standardiin, pitäisi olla SFS-EN 1948-1).

Sondin kärjen koko

- halkaisija 4 mm raskasmetallimittauksissa
- halkaisija 4 mm PCDD/F-mittauksissa

Sondimateriaali

- lasi (sekä raskasmetalli- että orgaanisten yhdisteiden mittaukset)

6.1.3 Muut huomiot

Mittaajilla oli kaikki vaadittavat suojavarusteet.

6.2 Laboratorio B

6.2.1 Mittaus- ja näytteenottomenetelmät

Laboratorio B käytti mittauksissaan taulukossa 11 esitettyjä mittaus- ja näytteenottomenetelmiä. Taulukossa on myös mukana käytetyt mittalaitteet.

Taulukko 11. Päästömittauslaboratorio B:n käyttämät mittausmenetelmät

Komponentti	Mittalaite	Mittausmenetelmä	Näytteen esikäsittely	Standardi
O ₂	Horiba PG-350	Paramagneettinen	Kondensointi	EN 14789:2017
CO ₂	Horiba PG-350	NDIR	Kondensointi	CEN/TS 17405:2020
CO	Horiba PG-350	NDIR	Kondensointi	SFS-EN 15058:2017
H ₂ O			IX-diagrammi	
Raskasmetallit		Ab-sorptioliuos: 3,3 % HNO ₃ /1,5 % H ₂ O ₂	Out-stack, päävirtakeräys, sondin kärki 3 mm, 47 mm suodatin (50 °C), 0,54 Nm ³	SFS-EN 14385:2004
Hg		2 % KMnO ₄ /10 % H ₂ SO ₄	Out-stack, päävirtakeräys, sondin kärki 3 mm, 47 mm suodatin (50 °C), 0,439 Nm ³	SFS-EN 13211:2001
PCDD/F, PCB, PAH, PBDD/F		Suodatin+kondensointi+ adsorptio	Out-stack, 27,2 l/min, sondin kärki 6 mm, 45 mm suodatin, suodattimen lämpötila 123 °C, 9,555 Nm ³	SFS-EN 1948-4:2014
Virtaus	S-Pitot-putki			EN ISO 16911-1
Lämpötila	K-tyypin anturi			

VTT:n kommentti:

- sovelletut standardit ovat ajantasaisia ja tarkoituksen mukaisia

6.2.2 Standardien laadullisten vaatimusten täyttyminen

Raskasmetallilinjojen tiiveystestit

- Laboratorio B testasi linjojen tiiveyden ns. alipainetestin avulla. Siinä näytteenottolinjastoon vedetään alipaine, jonka pysyvyyttä tarkkaillaan määrätyn ajan verran (tämä OK). Lisäksi laboratorio B seurasi linjaston tiiveyttä myös näytteenoton aikana mittaamalla linjan perästä happipitoisuutta, ja tällä toimella on varmistuttu näytteenoton aikaisesta linjaston tiiveydestä (tämä OK).

Raskasmetallinäytteenoton kenttänolla

- Laboratorio B laittoi Hg-liuoksen suoraan näytepullooon ennen mittauksia ja otti suodattimen talteen, näitä ei siis laitettu linjastoon (tämä ei OK, sillä käytäntö ei ole standardin mukainen). Laboratorio B kertoi, että he ovat tehneet tällaisen päätöksen, sillä kaliumpermanganaattiliuoksen käsittely kentällä on haastavaa ja heidän kokemuksensa mukaan sillä ei ole ollut merkitystä, onko liuos ollut kaasunpesupullossa vai ei.
- raskasmetalliliuos laitetaan standardin ohjeiden mukaisesti kaasunpesupuloihin (tämä OK).

Raskasmetallinäytteenoton liuosnolla

- kemikaalinollaa (liuosnollaa) ei ole joka mittauskampanjassa. Liuosta jää talteen ja sen voi tarvittaessa analysoida, jos nollanäytteessä tai viimeisessä näytepullossa on poikkeavia pitoisuuksia.

- kustannussyistä laboratorio B ei ole nähnyt tarpeelliseksi analysoida liuonnollaa jokaisesta näytesarjasta. Kenttänolla vastaa heidän kokemuksensa mukaan kemikaalinollaa ja sitä he eivät kuitenkaan vähennä tuloksista.

Näytteenoton seuranta

- Kenttäpöytäkirjan mukaan laboratorio B seurasi raskasmetallimittausten aikana lämpötilaa ja happilukemia sekä linjan alipainetta (9 kertaa 3 tunnin aikana) (tämä OK)
- Raskasmetallimittauksen aikana kuplituspullot olivat jäähauteessa (tämä OK).
- PCDD/F-suodattimen lämpötilaa seurattiin (tämä OK), hartsin lämpötilaa myös (kentällä 41 °C > 20 °C) (seuranta OK, mutta hartsin lämpötila liian korkea). Raportissa ja kenttäpöytäkirjassa on kerrottu, että jäähdytys ei riitä
- Kenttäpöytäkirjoissa oli tiedot käytetyistä laitteista (esim. sarjanro tai muu tunnistetieto, jotta tarvittaessa mittausten jälkeen voidaan varmistaa kalibroinnit tai jos huomataan vikaa, korjata oikea laite) (tämä OK)

Lasiosien puhdistus ennen mittauksia

- laboratorio B oli huuhdellut raskasmetallinäytteenoton osat ennen mittauksia 5 % HNO₃/H₂O-liuoksella, minkä jälkeen osat on liotettu pesuainevedessä, huuhdeltu ja pesty pesukoneessa. Pesun jälkeen kuplituspullot on huuhdeltu 5 % typpihapolla ja ultrapuhtaalla vedellä (tämä OK).
- PCDD/F-linjan pesu on tehty ennen mittauksia liottamalla näytteenottovälineitä pesuainevedessä, minkä jälkeen ne on huuhdeltu ja pesty pesukoneessa. Tämän jälkeen osat on huuhdeltu tolueenilla ja asetonilla (tämä OK).

Sondin kärjen koko

- halkaisija 3 mm raskasmetallimittauksissa
- halkaisija 6 mm PCDD/F-mittauksissa

Sondimateriaali

- lasi (raskasmetallimittaukset)
- titaani (orgaaniset yhdisteet)

6.2.3 Muut huomiot

Mittaajilla oli kaikki vaadittavat suojavarusteet.

6.3 Laboratorio C

6.3.1 Mittaus- ja näytteenottomenetelmät

Laboratorio C käytti mittauksissaan taulukossa 12 esitettyjä mittaus- ja näytteenottomenetelmiä. Taulukossa on myös mukana käytetyt mittalaitteet.

Taulukko 12. Päästömittauslaboratorio C:n käyttämät mittausmenetelmät

Komponentti	Mittalaite	Mittausmenetelmä	Näytteen esikäsittely	Standardi
O ₂				Laitosdata
CO ₂				Laitosdata
H ₂ O				Laitosdata
Raskasmetallit		Ab-sorptioliuos: 3,3 % HNO ₃ /1,5 % H ₂ O ₂	Out-stack, sivuvirtake-räys (päälinja 9,2 l/min), sondin kärki 5 mm, 47 mm suodatin (122 °C), 0,656 Nm ³ sivuvirta, päävirta 1,504 m ³	SFS-EN 14385:2024
Hg		2 % KMnO ₄ /10 % H ₂ SO ₄	Out-stack, sivuvirtake-räys (päälinja 9,2 l/min), sondin kärki 5 mm, 47 mm suodatin (122 °C), 0,366 Nm ³ sivuvirta, päävirta 1,504 m ³	SFS-EN 13211:2001
PCDD/F, PCB, PAH, PBDD/F		Suodatin+ konden- sointi+ ad- sorption	Out-stack, 16,9 l/min, sondin kärki 5 mm, 120 mm suodatin, suodattimen lämpötila 113 °C, 5,671 Nm ³	SFS-EN 1948-1:2006
Virtaus	S-Pitot-putki			ISO 16911-1:2013
Lämpötila	K-tyypin anturi			

VTT:n kommentti:

- sovelletut standardit ovat ajantasaisia ja tarkoituksen mukaisia

6.3.2 Standardien laadullisten vaatimusten täyttyminen

Raskasmetallilinjoiden tiiveystestit

- Laboratorio C testasi linjojen tiiveyden ns. alipainetestin avulla. Siinä näytteenottolinjastoon, jossa on absorptioluokset pulloissa, vedetään alipaine (0,4–0,5 bar), jonka pysyvyyttä tarkkaillaan määrätyn ajan verran, samalla tarkkaillaan, että luokset eivät ”pulputa” (tämä OK). Lisäksi laboratorio C seurasi linjaston tiiveyttä myös näytteenoton aikana mittaamalla linjan perästä happipitoisuutta, ja tällä toimella on varmistettu näytteenoton aikaisesta linjaston tiiveydestä (tämä OK).

Raskasmetallimittauksen kenttänolla

- kenttänolla tehtiin ennen mittauksia kasaamalla näytteenottolinjasto kuten normaaliin näytteenottoon valmistautuessa tehdään. Laboratorio C ei laittanut sondia kanavaan (tämä OK) ja he ottivat sekä sondin huuhteen että suodattimen mukaan kenttänollaan (tämä OK).

Raskasmetallinäytteenoton liuosnolla

- laboratorio C analysoi liuosnollan (tämä OK)

Näytteenoton seuranta

- Kenttäpöytäkirjan mukaan laboratorio C seurasi raskasmetallimittausten aikana lämpötilaa ja happilukemia säännöllisesti (tämä OK)
- Raskasmetallimittauksen aikana kuplituspulot olivat jäähähteessä (tämä OK).
- PCDD/F-suodattimen lämpötilaa seurattiin (tämä OK), hartsin lämpötilaa myös (tämä OK)
- Kenttäpöytäkirjoissa oli tiedot käytetyistä laitteista (esim. sarjanro tai muu tunnistetieto, jotta tarvittaessa mittausten jälkeen voidaan varmistaa kalibroinnit tai jos huomataan vikaa, korjata oikea laite) (tämä OK)

Lasiosien puhdistus ennen mittauksia

- laboratorio C oli pessyt lasitavaran ennen mittauksia karkeapesun jälkeen happopesussa (10 m-% HNO₃), minkä jälkeen ne oli huuhdottu UHP-vedellä (tämä OK)
- PCDD/F-lasiosien pesu tehtiin asetonilla ja tolueenilla (tämä OK)

Sondin kärjen koko

- halkaisija 5 mm raskasmetallimittauksissa
- halkaisija 5 mm PCDD/F-mittauksissa

Sondimateriaali

- lasi (sekä raskasmetalli- että orgaanisten yhdisteiden mittaukset)

6.3.3 Muut huomiot

Mittaajilla oli kaikki vaadittavat suojavarusteet.

6.4 Laboratorio D

6.4.1 Mittaus- ja näytteenottomenetelmät

Laboratorio D käytti mittauksissaan taulukossa 13 esitettyjä mittaus- ja näytteenottomenetelmiä. Taulukossa on myös mukana käytetyt mittalaitteet.

Taulukko 13. Päästömittauslaboratorio D:n käyttämät mittausmenetelmät

Komponentti	Mittalaite	Mittausmenetelmä	Näytteen esikäsittely	Standardi
O ₂	Horiba PG-350	Paramagneettinen	Lauhdutusmenetelmä	SFS-EN 14789:2017
CO ₂	Horiba PG-350	IR-absorptio	Lauhdutusmenetelmä	ISO 12039:2019
CO	Horiba PG-350	IR-absorptio	Lauhdutusmenetelmä	SFS-EN 15058:2017
H ₂ O	Lauhdutus, gravimetrisen			SFS-EN 14790:2017
Raskasmetallit		Absorptioliuos: 3,3 % HNO ₃ /1,5 % H ₂ O ₂	Out-stack, sivuvirtakeräys (päälinja 15,3 l/min), sondin kärki 6 mm, 47 mm suodatin (60 °C), 0,3905Nm ³	SFS-EN 14385:2004
Hg		Absorptioliuos: 4 % K ₂ CrO ₇ /20 % HNO ₃	Out-stack, sivuvirtakeräys (päälinja 15,3 l/min), sondin kärki 6 mm, 47 mm suodatin (160 °C), 0,3197 Nm ³	SFS-EN 13211:2001
PDFF/F, PAH, PCB, PBDD/F			Out-stack, 22,8 l/min, sondin kärki 6 mm, 45 mm suodatin, suodattimen lämpötila 120 °C, 8,192 Nm ³	SFS-EN 1948-1:2014
Virtaus	Mikromanometri, S-Pitot			ISO 10780:1994
Lämpötila	Intab Data-loggeri	NiCr-Ni termoelementti		SFS 5624:1990

VTT:n kommentti:

- raskasmetallistandardi SFS-EN 14385 on päivitetty vuonna 2024, joten raportissa on viitattu ei voimassa olevaan standardiin
- muut sovelletut standardit ovat ajantasaisia ja tarkoituksen mukaisia

6.4.2 Standardien laadullisten vaatimusten täyttyminen

Raskasmetallilinjojen tiiveystestit

- Laboratorio D testasi linjojen tiiveyden ns. alipainetestin avulla. Siinä näytteenottolinjastoon, jossa on absorptioliuokset pulloissa, vedetään alipaine, jonka pysyvyyttä tarkkaillaan määrätyn ajan verran (tämä OK). Lisäksi laboratorio D seurasi linjaston tiiveyttä myös näytteenoton aikana mittaamalla linjan perästä happipitoisuutta, ja tällä toimella on varmistuttu näytteenoton aikaisesta linjaston tiiveydestä (tämä OK).

Raskasmetallimittauksen kenttänolla

- Laboratorio D teki kenttänollan ennen mittauksia ja se koostuu suodattimesta sekä näyteliuoksista. Kenttänollaan huuhdeltiin sondi, linjat sekä absorptiopullot (tämä OK).

Raskasmetallinäytteenoton liuosnolla

- Laboratorio D teetti liuosnollan (tämä OK).

Näytteenoton seuranta

- Laboratorio D ei seurannut näytteenottojen aikana kaasukellon lämpötilaa tai mitannut linjan perästä happilukemia (tämä ei OK)
- Raskasmetallimittauksen aikana kuplituspullot olivat jäähauteessa (tämä OK).
- PCDD/F-suodattimen lämpötilaa seurattiin (tämä OK), hartsin lämpötilaa myös (tämä OK)
- Kenttäpöytäkirjoissa oli tiedot käytetyistä laitteista (esim. sarjanro tai muu tunnistetieto, jotta tarvittaessa mittausten jälkeen voidaan varmistaa kalibroinnit tai jos huomataan vikaa, korjata oikea laite) (tämä OK)

Lasiosien puhdistus ennen mittauksia

- raskasmetallinäytteenotto:
 - sondi on puhdistettu harjalla sekä pesuaineella ja se pestään 10 % HNO_3 -liuoksella ja kuivataan lämpökaapissa. Suutin ja suodatinkotelo liotetaan ja pestään laboratoriopesuaineella, minkä jälkeen niille tehdään konepesu 80 asteen lämpötilassa. Lisäksi ne pestään 10 % HNO_3 -liuoksella ja kuivataan lämpökaapissa. Lasiosille tehdään konepesu 80 asteen lämpötilassa, pesu 10 % HNO_3 -liuoksella ja kuivaus lämpökaapissa (tämä OK)
- PCDD/F-näytteenotto:
 - Näytteenottovälineet pestään laboratoriossa (Eurofins Oy, Lahden laboratorio) ja pakataan laatikoihin tai muovikääreeseen ennen näytteenottoa. Näytteenottosondi puhdistetaan mekaanisesti harjalla sekä pesuaineella. Sille tehdään pesu 10 % HNO_3 -lla ja kuivaus lämpökaapissa. Tämän jälkeen sondille tehdään toinen pesuohjelma eli liuotus asetoni (20 %) ja tolueeni (80 %) liuoksessa vähintään 12 h sekä huuhtelu ja kuivaus. Suutin ja suodatinkotelo liuotetaan ja pestään laboratoriopesuaineella. Tämän jälkeen osille tehdään konepesu 80 asteen lämpötilassa. Lisäksi niille tehdään happopesu 10 % HNO_3 -lla ja kuivaus lämpökaapissa. Tämän jälkeen näillekin osille tehdään toinen pesuohjelma eli liuotus asetoni (20 %) ja tolueeni (80 %) liuoksessa vähintään 12 h sekä huuhtelu ja kuivaus. Lasiosille tehdään konepesu 80 asteen lämpötilassa. Lisäksi niille tehdään happopesu 10 % HNO_3 -lla ja kuivaus lämpökaapissa. Tämän jälkeen lasiosillekin tehdään toinen pesuohjelma eli liuotus asetoni (20 %) ja tolueeni (80 %) liuoksessa vähintään 12 h sekä huuhtelu ja kuivaus (tämä OK).

Sondin kärjen koko

- halkaisija 6 mm raskasmetallimittauksissa
- halkaisija 6 mm PCDD/F-mittauksissa

Sondimateriaali

- titaani

6.4.3 Muut huomiot

Mittaajilla oli kaikki vaadittavat suojavarusteet.

6.5 Laboratorio E

6.5.1 Mittaus- ja näytteenottomenetelmät

Laboratorio E käytti mittauksissaan taulukossa 14 esitettyjä mittaus- ja näytteenottomenetelmiä. Kaasumittauksissa laiterikon takia käytössä oli varalaitteisto. Taulukossa on myös mukana käytetyt mittalaitteet.

Taulukko 14. Päästömittauslaboratorio E:n käyttämät mittausmenetelmät

Komponentti	Mittalaite	Mittausmenetelmä	Näytteen esikäsittely	Standardi
O ₂	Horiba PG-350	Paramagneettinen	kondensointikuivaus	SFS-EN 14789
CO ₂	Horiba PG-350	IR-absorptio	kondensointikuivaus	
H ₂ O			Lauhdutus	
Raskasmetallit			Out-stack, päävirtakeräys, sondin kärki 4 mm, 45 mm suodatin, suodattimen lämpötila 180 °C, 1,046 Nm ³ kaasumaiset, suodattimen läpi 2,074 Nm ³	SFS-EN 14385
Elohopea			Out-stack, päävirtakeräys, sondin kärki 4 mm, 45 mm suodatin, suodattimen lämpötila 180 °C, 1,028 Nm ³ kaasumaiset, suodattimen läpi 2,074 Nm ³	SFS-EN 13211
PDFF/F, PAH, PCB	Metlab		Out-stack, 11 l/min, sondin kärki 4 mm, 120 mm suodatin, suodattimen lämpötila 100 °C, 3,878 Nm ³	SFS-EN 1948
Virtaus ja tilavuusvirtaus	MIKOR 570SV			SFS-EN 13284
Lämpötila	Fluke thermo			SFS-EN 13284

VTT:n kommentti:

- viittaus SFS-EN 13284-standardiin lämpötila- ja virtausmittauksen osalta on virheellinen. Lämpötilamittaukselle ei ole olemassa SFS-, EN- tai ISO-standardia. Virtausmittausstandardi on joko SFS-EN 16911-1:2013 tai ISO 10780:1994
- PCDD/F-standardissa SFS-EN 1948 on useita osia, ja esikuvastandardilistassa tulee mainita, mitä osia mittauksissa on sovellettu
- standardien vuosiluvut on suotavaa mainita myös tässä listassa, sillä useassa standardissa on tehty päivityksiä viime vuosina (kuten esimerkiksi raskasmetallistandardi SFS-EN 14385). Mikäli vuosiluvut puuttuvat, jää epäselväksi, onko mittaaja huomionnut uuden standardin päivitykset vai ei.
- muuten sovelletut standardit ovat ajantasaisia ja tarkoituksen mukaisia.

6.5.2 Standardien laadullisten vaatimusten täyttyminen

Raskasmetallilinjoiden tiiveystestit

- Laboratorio E testasi linjojen tiiveyden tulppaamalla linjaston ja vetämällä niiden läpi 0,8–0,9 bar alipaineen. Alipaineen pysyvyyttä seurattiin 60 sekunnin ajan (tämä OK). Näytteenoton aikana linjan perästä ei mitattu happipitoisuutta (tämä ei OK).
- Suositus: näytteenoton aikana on tärkeää mitata linjaston happipitoisuutta, jotta voidaan varmistaa, että linjastoon ei ole tullut vuotoja mittausten aikana

Raskasmetallimittauksen kenttänäolla

- kenttänäolla tehtiin kasaamalla näytteenottolinjasto kuten normaaliin näytteenottoon valmistautuessa tehdään. Laboratorio E laitto suodattimen suodatinkoteloon ja otti sen sieltä pois analyysiä varten (tämä OK). Laboratorio E ei huuhdellut sondia (tämä ei OK).

Raskasmetallinäytteenoton liuosnolla

- laboratorio E teetti liuosnolla-analyysin absorptioliuoksesta (tämä OK).

Näytteenoton seuranta

- Kenttäpöytäkirjoissa ei ollut mainintaa näytteenoton seurannasta (tämä ei OK), laboratorio E:n mukaan lämpötilaa seurattiin 10 min välein, mutta seurannasta ei ole kirjallisia todisteita. Standardien mukaan hyvä mittaustapaa on se, että kaasukellon lämpötilaa (kaasun tilavuuden laskemista varten) sekä linjan happipitoisuutta (mahdollisten vuotojen varalta) seurataan säännöllisin väliajoin.
- Laboratorio E sanoi, että he ovat luopuneet kauan sitten linjan perästä tehtävästä happimittauksesta (tämä ei OK, sillä vain sillä voidaan varmistaa, ettei linjastossa ole vuotoja näytteenoton aikana)
- kuplituspullot eivät olleet jäähauteessa. Standardi SFS-EN 14385 suosittelee kylmähauteen käyttöä, jotta mahdollisimman tehokas absorptio liuoksiin varmistetaan (tämä ei OK)
- PCDD/F-suodattimen lämpötilaa seurattiin (tämä OK), mutta hartsin lämpötilaa ei seurattu (sen pitää olla $< 20\text{ °C}$) (tämä ei OK)
- Kaikki näytteenottojärjestelmät olivat räiteillä tiivistetty yhteeseen, ja koko järjestely heilui. Tiivisterähti tippui kokonaan irti PCDD/F-näytteenoton aikana, jolloin näytteenotin ei ollut tuettuna eikä tiiviisti kanavassa. (tämä ei OK)

- Kenttäpöytäkirjoissa ei ole tietoja käytetyistä laitteista (esim. sarjanro tai muu tunnistus), jotta tarvittaessa mittausten jälkeen voidaan varmistaa kalibroinnit tai jos huomataan vikaa, korjata oikea laite) (tämä ei OK)

Lasiosien puhdistus ennen mittauksia

- Raportin mukaan kaikki lasiosat oli pesty ennen mittauksia typpihappoliuoksella ja lopuksi huuhdeltu tislattulla vedellä.
- Tämä ei ok: edellä mainittu pesu riittää raskasmetallilinjastolle, mutta PCDD/F-linjasto tulee pestä standardin SFS-EN 1948-1 ohjeiden mukaisesti eli tässä tulee käyttää liuotinta (asetoni, tolueeni), jotta varmistutaan siitä, että kaikki orgaanisten aineiden jäämät saadaan pestyä linjastosta
- Palautekeskustelussa kävi ilmi, että laboratorio E on pessyt PCDD/F-linjas-
ton asianmukaisilla liuottimilla, raportissa oli siis virhe.

Sondin kärjen koko

- halkaisija 4 mm raskasmetallimittauksissa
- halkaisija 4 mm PCDD/F-mittauksissa

Sondimateriaali

- titaani (sekä raskasmetalli- että orgaanisten yhdisteiden mittaukset)

6.5.3 Muut huomiot

Mittaajilla oli kaikki vaadittavat suojavarusteet.

Laboratorio E:n mittaajat olivat pitkiäkin aikoja pois mittauspaikalta mittausten ollessa käynnissä. Raskasmetallimittausten jälkeen laboratorio E ei laittanut mittausyhteeseen asianmukaista laippaa takaisin, ja sen takia VTT joutui laittamaan tähän sokean laipan, jottei kondenssia valuisi yhteestä mittaustasolle.

7. Havaintoja tuloksista

7.1 Raskasmetalli- ja Hg-mittaukset

Mitatut raskasmetalli- ja elohopeapitoisuudet olivat kaikilla laboratorioilla alhaisia, ja paljon alle kyseisen laitoksen päästöraja-arvojen.

Raskasmetallien summapitoisuudessa laboratorioilla C oli muita suurempi tulos (silti alle päästöraja-arvon). Suurin osa tästä pitoisuudesta tuli kuparista (noin 80 %:ia). Syytä tälle korkealle kuparipitoisuudelle ei löytynyt.

Laboratoriot A, B, C ja D olivat esittäneet kenttänollatulokset ja verranneet niitä raporteissaan päästöraja-arvoihin ja kertoneet, täyttävätkö ne niille asetetut kriteerit (kenttänollan oltava < 10 % päästöraja-arvo). Laboratorio E kertoi, että kenttänollat olivat ok, vertailua kriteereihin tai kenttänollien tuloksia ei raportissa ole esitetty.

Kaikilla laboratorioilla isokineettisyydet eivät täyttäneet standardin vaatimuksia (laboratorio A ja D). Laboratorio A oli kommentoinut, isokineettisyys ei ollut vaadituissa rajoissa (-26,4 %), mutta johtuen alhaisista hiukkaspitoisuuksista, tällä ei arvioitu olevan vaikutusta mitattuihin pitoisuuksiin. Laboratorio D ei ollut kommentoinut isokineettisyyttä (80 %), joka ei ollut standardin vaatimissa rajoissa (95–115 %).

7.2 Orgaanisten yhdisteiden mittaukset

Orgaanisten yhdisteiden mittauksissa kaikkien laboratorioiden antamat tulokset olivat hyvin samansuuruisia, ja reilusti alle päästörajan sekä laitokselle annetun BAT-AEL-rajan PCDD/F-yhdisteille.

SFS-EN 1948-1 edellyttää, että suodattimen ja hartsin lämpötilaa seurataan mitausten aikana. Suodattimen lämpötilan on oltava alle 125 °C (mutta yli kastepisteen) ja hartsin lämpötilan puolestaan alle 20 °C. Laboratoriot A, B, C ja D seurasivat suodattimen ja hartsin lämpötiloja, laboratorio E ei seurannut hartsin lämpötilaa.

Laboratoriot A, B, C ja D olivat esittäneet kenttänollatulokset raportissaan. Laboratorio E on kertonut raportissaan, että kenttänolla on ok, mutta lukuarvoja ei raportissa ole esitetty.

Isokineettisyydet olivat sallituissa rajoissa laboratorioilla A, C ja D. Laboratorio B:n isokineettisyys oli 123 %: ja siitä B on todennut, että arvo ei ole ok ja että se johtui mittalaitteelle syötetystä virheellisestä Pitot-putken korjauskertoimesta. Laboratorio E ei ilmoittanut isokineettisyyttä orgaanisten yhdisteiden näytteenotolle.

7.3 Kaasumaisten komponenttien mittaustulokset

Mitatut O₂-pitoisuudet olivat laboratorioilla yhteneväisiä. Sen sijaan yhden laboratorion CO₂-tulokset erosivat muista. Palautekeskustelussa kävi ilmi, että kyseisen analyysoijan kalibrointi oli ryöminyt mitausten aikana.

7.4 Apusuureet (kosteus, virtausnopeus, lämpötila)

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

Näissä vertailumittauksissa savukaasu oli kylläistä ja osa päästömittauslaboratorioista määrittä kosteuspitoisuudet ix-diagrammin avulla, osa kondensointimenetelmän avulla. Standardi SFS-EN 14790 suosittelee ix-diagrammin käyttöä silloin, kun kaasu on kylläistä ja sisältää pisaroita, sillä kondensointimenetelmä voi näissä tapauksissa antaa virheellisen tuloksen (liian suuren). Näissä vertailumittauksissa näiden kahden eri määrittämenetelmän välillä ei havaittu eroja.

Virtausnopeusvertailut tehtiin yksi laboratorio kerrallaan, sillä käytännön syistä johtuen virtauksia ei ole mahdollista määrittää läpi kanavan samanaikaisesti. Ottaen huomioon mittausten eri aikaisuuden ja prosessin vaihtelut mitatut tulokset eivät eronneet toisistaan merkittävästi.

Savukaasun lämpötilamittaustulokset olivat mittaajilla yhteneviä.

7.5 Alle määrittärajaa (LOQ) olevien pitoisuuksien käsittelytavat

Raskasmetallimittauksissa käytetyt tavat summata yhteen alle määrittärajaa (limit of quantification, LOQ) vaihtelivat laboratorioittain (kts. kpl 4.3.3). Tämä korostaa yhtenäisten, Euroopan tasoisten ohjeiden tärkeyttä.

Orgaanisten yhdisteiden summapitoisuuksien laskentatavat olivat kaikilla laboratorioilla samanlaiset, ne noudattivat esikuvastandardin SFS-EN 1948-1 ohjeita. Standardi ohjeistaa antamaan tulokseksi kaksi lukuarvoa, ns. lower bound- ja upper bound-arvot. Lower bound-tuloksessa kaikkien alle LOQ:in olleiden tulosten oletetaan olevan nolla ja vastaavasti upper bound-tuloksessa alle LOQ:in olevat tulokset lasketaan summaan mukaan sellaisenaan.

7.6 Päästömittauslaboratorioiden ilmoittamat mittauserävarmuudet

Päästömittauslaboratorioiden ilmoittamat mittauserävarmuudet eri komponenteille on esitetty taulukossa 15.

Osa laboratorioista seurasi raskasmetallistandardin SFS-EN 14385 epävarmuuslaskentapohjan esimerkkiä epävarmuuslaskelmissaan täysin, mutta osalla oli käytössä pohjat, joissa kaikkia epävarmuuskomponentteja ei oltu otettu huomioon laskennassa tai laskentaan oli otettu sellaisia parametreja, joita ei kuulu huomioida epävarmuuksia laskettaessa. PCDD/F-tulosten epävarmuuslaskentaan ei SFS-EN 1948-1- standardissa ole esitetty, joten päästömittaajat laskivat nämä omien epävarmuuskäytäntöjensä mukaisesti.

Harmonisoidut tavat laskea mittausepävarmuuksia sekä niiden huomiointi verrattaessa tuloksia päästöraja-arvoon nousevat entistä merkittävämpään rooliin tulevaisuudessa.

Taulukko 15. Laboratorioiden (A-E) ilmoittamat suhteelliset mittausepävarmuudet HEVI-vertailumittauksissa 2025

	A, ±%	B, ±%	C, ±%	D, ±%	E, ±%
Hg	31	62/72	23	25	8,8
Cd+Tl	21	40	25	320	11,2
Muut raskasmetallit	9	43/50	22	18	6,5*
PCDD/F	21	60	26	25	30
PBDD/F	31	60	2)	40	ei mitattu
PAH	26	60	25	40	30
PCB	31	60	2)	41	30
Bentso(a)pyreeni	31	61	2)	39	?
O ₂	4,0	4	laitos	6	2,4
CO ₂		3	laitos	3	?
CO		400	ei mitattu	150	ei mitattu
Virtausnopeus	4	10	5		?
Tilavuusvirtaus	4	9	6		?
Lämpötila	4	2 ¹⁾	1 ¹⁾	3 ¹⁾	?

*As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl ja V, ~mukana myös Se ja Zn ja nämä epävarmuustulokset on ilmoitettu happimuunnetuissa tuloksissa

1) Epävarmuudet absoluuttisina arvoina

2) mittausepävarmuutta ei annettu, koska kaikki tulokset olivat alle määritysrajan

? epävarmuutta ei raportoitu

7.7 Huomioita mittausraporteista

Edellisissä vuonna 2022 järjestetyissä vertailumittauksissa joissakin raporteissa oli viittauksia vanhoihin, poistettuihin dokumentteihin sekä vanhoihin standardeihin, mutta nyt tällaisia ei huomattu.

Muuten voidaan todeta, että mittausraporttien laatu vaihteli. Jotkut raportit olivat selkeitä ja loogisia, kun taas jotkut olivat vaikeaselkoisia tai niissä oli esimerkiksi käytetty väärä termiä. Alla huomioita:

- virtausmittausten akkreditointi pohjautuu joillakin päästömittauslaboratorioilla ISO 10780:1994 standardiin. CENillä on virtausmittausstandardi SFS-EN ISO 16911-1:2013, jota voidaan soveltaa Suomessa.
- joissain raporttien viittauksissa puuttui standardien osien numerot (esim. SFS-EN 13284, kun pitäisi olla SFS-EN 13284-1)
- joissakin raporteissa oli tulkinnanvaraisia, epäselviä lauseita. Erityisesti mittausepävarmuuksien laskentaan liittyvät teksteissä oli tällaisia kohtia, puhuttiin mm. siitä, että "kaikki käytettävät virheet edustavat 95 %:n luottamusväliä", pitäisi puhua epävarmuuksista, ei virheistä.

8. Vertailumittausten yhteenveto

Kansalliset vertailumittaukset järjestettiin Suomessa vuonna 2025 jätevoimalassa. Kyseinen laitos polttaa yhdyskuntajätettä arinakattilassa. Mittauspaikka sijaitsi noin 20 metrin korkeudella voimalaitoksen piipussa savukaasupuhdistimien jälkeen (sähkösuodatin, kuitusuodatin, HCl-pesuri ja SO₂-pesuri).

Näissä vertailumittauksissa keskityttiin raskasmetallien sekä orgaanisten yhdisteiden (PCDD/F, PAH, PCB, bentso(a)pyreeni sekä PBDD/F) mittaamiseen. Savukaasun tilan selvittämiseksi laboratorioilla oli mahdollisuus käyttää laitostietoja. Jotkut laboratoriot mittasivat myös CO-, O₂- ja CO₂- pitoisuudet, ja näiden komponenttien vertailut on esitetty raportissa. Savukaasu oli kylläistä, minkä vuoksi osa laboratorioista määrittä kosteuspitoisuudet ix-diagrammin avulla ja osa punnitsemalla. Päästömittaajat mittasivat myös savukaasun lämpötilan ja virtausnopeuden sekä määrittivät tilavuusvirtauksen.

Tämän vertailumittauskampanjan aikana painotettiin myös mittaajien käytännön toimien auditointia mittausten aikana.

Mittauksiin osallistui viisi päästömittauslaboratorioita (A-E), joista akkreditointi SFS-EN ISO/IEC 17025:2017:n mukaisesti oli:

- raskasmetalli- ja Hg-mittaukselle: kaikki laboratoriot
- PCDD/F-mittaukselle: kaikki laboratoriot
- PCB-mittaukselle: laboratoriot A ja E
- PAH-mittaukselle: ei akkreditoituja laboratorioita
- PBDD/F-mittaukset: ei akkreditoituja laboratorioita

Kaikkien mittauksiin osallistuneiden päästömittauslaboratorioiden pitoisuustulokset olivat samoilla alhaisilla pitoisuustasoilla ja erityisen merkittäviä hajontoja tulosten välillä ei ollut. Kaasumaisten komponenttien mittauksissa eroja oli CO₂-tuloksissa yhden laboratorion mittaustuloksen osalta.

Kenttätoimintaan kiinnitettiin tällä kertaa erityistä huomiota, ja näissä käytännön laadunvarmistustoimissa kentällä havaittiin joillakin päästömittauslaboratorioilla puutteita, jotka on hyvä korjata. *Kenttätyöskentelyyn on kiinnitettävä huomiota* siten, että mittauslaitteistoja ei jätetä pitkäksi aikaa valvomatta. Tämä on erityisen tärkeää keräävissä näytteenotoissa, joissa näytteenoton tilaa tulee valvoa säännöllisesti.

Yhteenvetona voidaan tehdä seuraavia huomioita raskasmetalli-, Hg-mittauksiin ja orgaanisten yhdisteiden *näytteenottoihin liittyen*:

- näytteenottojen aikana tulee seurata kaasukellon lämpötilaa säännöllisesti (SFS-EN 14385, kpl 8.3, SFS-EN 1948-1, kpl 9.3.4)
- näytelinjojen perästä tulee seurata happipitoisuutta, jotta voidaan varmistaa näytelinjojen tiiveys näytteenoton aikana (suositus SFS-EN 14385, kpl 8.2.4, SFS-EN 1948-1, kpl 9.3.4)
- kenttänollat tulee tehdä aina (SFS-EN 14385, kpl 8.5 sekä SFS-EN 1948-1, kpl 7.3)

Mitattavien pitoisuuksien pienentyessä on entistä tärkeämpää, että *analyysilaboratorion määritysrajoihin* (limit of quantification, LOQ) sekä niiden ilmoittamiin mitausepävarmuuksiin kiinnitetään jatkossa entistä enemmän huomiota. Analyysilaboratorioiden määritysrajojen ilmoitustavat eroavat toisistaan, samoin kuin se, miten määritysrajat on laskettu. Tämä vaikuttaa luonnollisesti tulokseksi saatavien kemiallisten analyysien LOQ-arvojen suuruuteen. Päästömittauslaboratorioiden on puolestaan kerättävä *riittävän suuret näytemäärät*, jotta näytteiden määritysrajoista saadaan tarpeeksi alhaisia.

Päästömittausraporttien laatu vaihtelee. Usealla päästömittauslaboratoriolla raportit ovat selkeitä ja ymmärrettäviä, kun taas joillakin teksti on sekavaa ja niukkaa ja sisältää epätarkkuuksia käytettyjen termien suhteen. *Raporttien laatuun tulee panostaa* jatkossa siten, että sekä laitokset että ympäristöviranomaiset saavat niistä selkeän kuvan siitä, mitä on tehty, miten mittauksen laatu on varmistettu ja mitkä ovat lopputulokset. Suositus myös on, että päästömittausraportteihin lisätään analyysilaboratorioiden raportit raporttien liitteeksi. Näin toiminnanharjoittaja ja viranomainen voivat tarvittaessa tarkastella näitä tuloksia.

Yleisenä huomiona havaittiin myös se, että *analyysilaboratorioiden raportit erosivat toisistaan suuresti ja joistakin oli haastavaa löytää tarvittavia arvoja*. Lisäksi osasta puuttuivat analyysien epävarmuudet. Tästä kertoivat palautekeskusteluissa myös päästömittauslaboratoriot, jotka ovat joutuneet pyytämään mm. epävarmuuksia analyysilaboratoriolta jälkikäteen. *Olisikin toivottavaa, että tulevaisuudessa myös analyysilaboratorioiden raportit ja LOD/LOQ-laskentatavat olisi yhtenäistetty.*

Laboratoriot huomioivat standardien vaatimuksia nyt tarkemmin kuin edellisissä vertailumittauksissa, jotka järjestettiin vuonna 2022. Joitakin tarkennuksia tehtiin kuitenkin nytkin, mikä osoittaa säännöllisten vertailumittausten merkittävyyden päästömittauslaboratorioiden toiminnan jatkuvan parantamisen kannalta.

Lähdeviitteet

- Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Waste Incineration (WIBREF). 2019. European Commission- JRC IPTS EIPPCB
- Method Implementation Document for BS EN 1948: Parts 1-3: 2006 Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs, 2022, 11 s.
- SFS-EN 13211. 2001. Stationary source emissions. Manual method of determination of the concentration of total mercury. 32 s.
- SFS-EN 14181. 2015. Stationary source emissions. Quality assurance of automated measuring systems, 84 s.
- SFS-EN 14385. 2024. Stationary source emissions. Determination of the total emission of As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl and V, 76 s.
- SFS-EN 14790. 2017. Stationary source emissions. Determination of the water vapour in ducts. Standard reference method, 43 s.
- SFS-EN 14798. 2017. Stationary source emissions. Determination of volume concentration of oxygen (O₂). Reference method. Paramagnetism, 39 s.
- SFS-EN 15058. 2017. Stationary source emissions. Determination of the mass concentration of carbon monoxide (CO). Reference method: Non-dispersive infrared spectrometry, 46 s.
- SFS-EN 15259. 2008. Air quality. Measurement of stationary source emissions. Requirements for measurement sections and sites and for the measurement objective, plan and report, 78 s.
- SFS-EN 17656. 2022. Stationary source emissions. Requirements on proficiency testing schemes for emission measurements, 24 s.
- SFS-EN 1948-1. 2006. Stationary source emissions. Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs. Part 1: Sampling of PCDDs/PCDFs, 68 s
- SFS-EN 1948-4. 2013. Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs - Part 4: Sampling and analysis of dioxin-like PCBs, 66 s.
- SFS-EN ISO 16911-1. 2013. Stationary source emissions. Manual and automated determination of velocity and volume flow rate in ducts. Part 1: Manual reference method, 84 s.
- SFS-EN ISO/IEC 17025. 2017. Testaus- ja kalibrintilaboratorioiden pätevyys. Yleiset vaatimukset, 69 s.

Liite A: Raportointiohjeet päästömittaajille

KANSALLISET VERTAILUMITTAUKSET 2025 - HEVI

Tämä ohjeistus on laadittu vuoden 2025 päästömittausten vertailumittausten raportointia varten.

Mittaukset tehdään viikolla 6 jätteenpolttolaitoksen X piipussa. Oletusarvoisesti savukaasun lämmöntalteenotto on päällä, eli savukaasun lämpötila on noin 50 - 70°C ja savukaasu on kylläistä.

Tiistain raskasmetallimittaus: käytetään laboratorioiden aamupäivällä mittaamia tietoja (lämpötila, paine, nopeus, tilavuusvirtaus, pitoisuudet). Näitä kaikkia apusuureiden mittaustuloksia käytetään isokineettisyyden säätöön ja niitä vertaillaan raportissa.

Keskiviikon PCDD/F-mittaus: savukaasun nopeus mitataan aamulla, pitoisuustiedot (CO₂, O₂, H₂O, CO, noin klo 8:30 arvo) laitoksen AMS-mittauksesta. Näitä apusuureiden tuloksia käytetään isokineettisyyden määrittämiseen, mutta ei vertailla raportissa.

1. Savukaasun tilan määrittäminen (ti-aamu)

Laboratoriot mittaavat savukaasun tilan määrittämiseen tarvittavat kaasumaiset komponentit

Kaasumaiset komponenttien tulokset lasketaan mittausajan keskiarvoina ilman happimuunnoksia. VTT ilmoittaa laboratorioille mittausten jälkeen tarkat ajat, miltä keskiarvot lasketaan.

- O₂, NTP, kuiva, til-%
- CO₂, NTP, kuiva, til-%
- CO, mg/m³n, NTP, kuiva (valinnainen)
- H₂O, NTP, til-%

2. Savukaasun nopeuden ja tilavuusvirtauksen mittaus (vain ti-aamun mittaus vertaillaan raportissa)

Laboratoriot mittaavat savukaasun nopeuden peräkkäin. Raporttiin ilmoitetaan:

- mittauksen aika
- savukaasun lämpötila
- kanavan staattinen paine
- virtausnopeus m/s, kanavassa
- tilavuusvirtaus m³/s, kanavassa
- tilavuusvirtaus m³/s, NTP, kostea
- tilavuusvirtaus m³/s, NTP, kuiva

3. Mittausmenetelmät

Raportteihin kirjataan:

- a) mihin standardiin mittaus perustui
- b) mitä absorptioluoksia käytettiin (raskasmetallit, Hg), mikä menetelmä PCDD/F-mittauksessa
- c) mikä oli käytetyn suodattimen materiaali, koko
- d) käytetyt linjamateriaalit (sondi, linjat), sondin kärjen halkaisija
- e) sondin/suodattimen lämpötila
- f) mitkä olivat imutilavuudet per näytteenottolinja (l/min), kerätty näytetilavuus (m³)

4. Raskasmetallimittaukset (As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl ja V sekä Hg)

Raskasmetallimittaukset tehdään yhdestä kohtaa kanavaa, sondit asetetaan samalle syvyydelle kanavassa. Mittausten kesto on 3-4 tuntia.

Mittaustulokset (As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl ja V sekä Hg)

- a) tulokset ilmoitetaan seuraavissa muodoissa:
 - pitoisuudet hiukkasfaasissa sekä pitoisuudet kaasufaasissa komponentteittain
 - hiukkas- ja kaasufaasien pitoisuudet yhteenlaskettuna (µg/m³, kuiva, NTP)
 - ryhmittely:
 - summa: As, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb ja V
 - summa: Cd+Tl
 - Hg
- b) näytteenoton absorptiotehokkuuden määrittäminen
- c) kenttänollanäytteen tulokset
- d) kuinka alle määritysrajan olevat tulokset on käsitelty
- e) isokineettisyyden hallinta
- f) miten näytteenoton jälkeinen linjan huuhtelu on tehty sekä, mitä huuhtelusta tähän on käytetty
- g) näytteiden säilytys, olosuhteet
- h) miten näytteenotossa käytetyt lasitavarat oli pesty ennen mittauksia
- i) analyysimenetelmät sekä analyysitulokset, kuinka nopeasti analyysit tehtiin mittausten jälkeen
- j) muut mahdolliset tiedot

5. PCDD/F-mittaukset (myöhemmin mittauksiin lisättiin myös PCB, PAH sekä PBDD/F-vertailu)

PCDD/F-mittaukset tehdään yhdestä kohtaa kanavaa, sondit asetetaan samalle syvyydelle kanavassa. Mittausten kesto on noin 6 tuntia.

Mittaustulokset ilmoitetaan seuraavissa muodoissa:

- a. hiukkas- ja kaasufaasien pitoisuudet yhteenlaskettuna (ng I-TEQ/m³, kuiva, NTP) standardin mukaisesti ilmaistuna
- b) kenttänollanäytteen tulokset
- c) kuinka alle määritysrajan olevat tulokset on käsitelty
- d) isokineettisyyden hallinta
- e) näytteenoton jälkeinen linjan huuhtelu, miten ja millä liuoksella
- f) näytteiden säilytys, olosuhteet
- g) analyysimenetelmät sekä analyysitulokset, kuinka nopeasti analyysit tehtiin mittausten jälkeen
- h) muut mahdolliset tiedot

6. Mittausepävarmuudet

Mittausepävarmuudet raskasmetallimittauksille lasketaan käyttäen standardin SFS-EN 14385 "Stationary source emissions. Determination of the total emissions of As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl and V" vuonna 2024 ilmestynyttä päivitystä, jonka liitteessä F annettu epävarmuuden laskentaesimerkki.

Muille suureille mittausepävarmuuksien laskennat tehdään päästömittauslaboratorioiden omien käytäntöjen mukaisesti.

7. Vertailuarvon määrittäminen

VTT laskee mittauksissa käytetyn vertailuarvon (ns. assigned value) mittaajien tulosten perusteella (ns. consensus value), pyritään käyttämään mediaania. VTT ei poista outlier-tuloksia.

Mittaustuloksille tehdään ns. z-score tarkastelu standardin EN ISO/IEC 17043:2010 mukaan, mikäli se on mahdollista.

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

$$z_{ij} = \frac{x_{ij} - c_j}{\sigma \cdot c_k} \quad (1)$$

missä

- x_{ij} on laboratorion i ilmoittama mittaustulos komponentille j
- c_j on vertailuarvona käytetty keskiarvo komponentin j kyseiselle tulostajajoukolle
- σ on komponentille j asetetun referenssimenetelmästandardin tai muun virallisen tahon määrittelemä sallittu mittaushajonta

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

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

- Kosteuspitoisuus H_2O , SFS-EN 14790, $U_j 20 \% \rightarrow \sigma 10 \%$ keskiarvosta
- Happi O_2 , SFS-EN 14789, $U_j 6 \% \rightarrow \sigma 3 \%$ keskiarvosta
- Hiilidioksidi, CO_2 , CEN/TS 17045:2020, $U_j 6 \% \rightarrow \sigma 3 \%$ keskiarvosta
- Virtausnopeus, SFS-EN ISO 16911-1:2013, $U_j 5 \% \rightarrow \sigma 2,5 \%$ keskiarvosta

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

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

Raskasmetalli-, elohopea- ja PCDD/F-mittauksille ei ole esitetty kriteerejä menetelmien epävarmuudelle, mutta tässä tarkastelussa suunnitellaan käytettävän niiden mittauserävarmuutena 30 %, joten tulosten käsittelyssä käytetään sallittuna mittaushajontana 15 % mittaustuloksesta.

Sovellettavina päästöraja-arvoina käytetään pitoisuustasoihin verrattuna mahdollisimman todenmukaisia päästöraja-arvoja (vuoden 2019 jätteenpolto-BREF), ja siinä eri komponenteille esitettyjä päästötasoja (BAT-AEL, Best Available Techniques- Associated Emission Levels). Päästöraja-arvona tullaan käyttämään ilmoitettujen päästötasojen ylimpiä arvoja. Päästöraja-arvot muunnetaan savukaasussa vallinneeseen happipitoisuuteen. Mittaushajonnan vertailuarvoina käytetyt päästöraja-arvot on esitetty taulukossa 1.

Komponentti	Tulosten käsittelyssä käytetty päästöraja-arvo, mg/m^3n , 11 % O_2 -pitoisuudessa ilmaistuna
Raskasmetallit (summa: As, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb ja V)	0,3
Raskasmetallit (Cd+Tl)	0,02
Elohopea, Hg	0,02
PCDD/F	0,06 ng I-TEQ/ m^3n

Kenttätyöskentelyn tarkastelulista

Kenttätyöskentelyä vertailumittausten aikana seurataan standardiluonnoksen SFS-EN 17656 Stationary source emissions - Requirements on proficiency testing schemes for emission measurements- periaatteiden mukaan. Alla tarkasteltavia asioita:

- Mittausmenetelmien vastaavuus esikuvastandardien kanssa
- Standardien laadullisten vaatimusten täyttyminen (esim. vuototestit)
- Valokuvat näytteenottojärjestelyistä
- Perustietoja käytetyistä mittalaitteista
- Näytteenkäsittelymenetelmät
- Käytetyt apusuureiden mittausmenetelmät (happi, kosteus, T, p, virtaus)
- Havaintoja mittausten aikaisesta työturvallisuudesta
- Muut havainnot mittausten aikana

8. Raportoinnin aikataulu

Raporttien muoto on vapaasti valittavissa eli voitte tehdä omannäköisen sisällysluettelon, järjestyksen ei siis tarvitse olla yksi yhteen yllä esitetyn järjestyksen mukainen.

Kaikki laboratoriot toimittavat raporttinsa Tuula Pellikalle (tuula.pellikka@vtt.fi) 7.4.2025 mennessä.

Vertailumittausten tulokset ja niiden havainnot, mukaan lukien kenttätyöskentelyn aikana tehdyt havainnot, raportoidaan suomenkielisessä VTT Technology-sarjan raportissa, jossa päästömittauslaboratoriot esitetään anonymoineina.

Terveisin

Tuula Pellikka
Tuula Kajolinna

Nimeke	KANSALLISET PÄÄSTÖJEN VERTAILUMITTAUKSET 2025 HEVI-projektin yhteenveto
Tekijä(t)	Tuula Pellikka ja Tuula Kajolinna
Tiivistelmä	Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy järjesti suomalaisille päästömittauslaboratorioille kansalliset savukaasujen vertailumittaukset vuonna 2025. Tässä HEVI- hankkeessa mitattiin jätevoimalassa raskasmetalleja sekä orgaanisia yhdisteitä (PCDD/F, PAH, PCB, bentso(a)pyreeni sekä PBDD/F). Tämän vertailumittauskampanjan aikana painotettiin myös mittaa- jien käytännön toimia mittausten aikana. Mittauksiin osallistui viisi päästömittauslaboratoriota. Kaikilla näistä laboratorioista oli akkreditointi SFS-EN ISO7IEC 17025:n mukaisesti raskasmetalli-, Hg- sekä PCDD/F-mittauksille ja kahdella laboratoriolla PCB- mittaukselle. PAH- ja PBDD/F-mittaukset eivät olleet akkreditoituja. Kaikkien mittauksiin osallistuneiden päästömittauslaboratorioiden pitoisuustulokset olivat samoilla alhaisilla pitoisuustasoilla ja erityisen merkittäviä hajontoja tulosten välillä ei ollut. Kaasumaisten komponenttien mittauksissa eroja oli CO₂-tuloksissa yhden laboratorion mittaustuloksen osalta. Laboratorioiden tavat laskea mittausepävarmuuksia poikkesivat toisistaan. Osa laboratorioista seurasi esikuvastandardeissa annettuja esimerkkejä näissä laskennoissa. Sen sijaan osalla laboratorioista oli mukana sellaisia tekijöitä, joita epävarmuuslaskentaan ei kuulu ottaa mukaan ja vastaavasti joitain tekijöitä, joita laskennassa tulee huomioida, puuttui niistä. Harmonisoidut tavat laskea mittausepävarmuuksia sekä niiden huomiointi verrattaessa tuloksia päästö- raja- arvoon nousevat entistä merkittävämpään rooliin tulevaisuudessa. Mitattavien pitoisuuksien pienentyessä myös analyysilaboratorion määritysrajoihin (limit of quantification, LOQ) sekä niiden ilmoittamiin mittausepävarmuuksiin tulee kiinnittää jatkossa entistä enemmän huomiota. Päästömittausraporttien laatu vaihtelee. Usealla päästömittauslaboratoriolla raportit ovat selkeitä ja ymmärrettäviä, kun taas joillakin teksti on sekavaa ja niukkaa ja sisältää epätarkkuuksia käytettyjen termien suhteen. Raporttien laatuun tulee panostaa jatkossa siten, että sekä laitokset että ympäristöviranomaiset saavat niistä selkeän kuvan siitä, mitä on tehty, miten mittausten laatu on varmistettu ja mitkä ovat lopputulokset. Laboratoriot huomioivat standardien vaatimuksia nyt tarkemmin kuin edellisissä vertailumittauksissa, jotka järjestettiin vuonna 2022. Joitakin tarkennuksia tehtiin kuitenkin nytkin, mikä osoittaa säännöllisten vertailumittausten merkittävyyden päästömittauslaboratorioiden toiminnan jatkuvan parantamisen kannalta
ISBN, ISSN, URN	ISBN 978-951-38-8808-4 ISSN-L 2242-1211 ISSN 2242-122X (Verkkojulkaisu) DOI: 10.32040/2242-122X.2025.T444
Julkaisuaika	marraskuu 2025
Kieli	Suomi, englanninkielinen tiivistelmä
Sivumäärä	61 s. + liitt. 5 s.
Projektin nimi	HEVI
Rahoittajat	
Avainsanat	päästöt, laadunvarmistus, vertailumittaukset
Julkaisija	Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy PL 1000, 02044 VTT, puh. 020 722 111, https://www.vtt.fi/

Title	INTERLABORATORY COMPARISON (ILC) FOR EMISSIONS IN FINLAND IN 2025 Summary of HEVI project
Author(s)	Tuula Pellikka ja Tuula Kajolinna
Abstract	Interlaboratory comparison (ILC) for Finnish emission measurement teams was organised year 2025 by VTT Technical Research Centre of Finland. In this project, called "HEVI", heavy metals and organic compounds (PCDD/F, PAH, PCB, benzo(a)pyrene, and PBDD/F) were measured at a waste-to-energy plant. During this comparison measurement campaign, practical actions taken by the measurers during the measurements were also emphasised. Five emission measurement laboratories participated in the measurements. All of these laboratories were accredited according to SFS-EN ISO/IEC 17025 for heavy metal, Hg, and PCDD/F measurements, and two laboratories for PCB measurements. PAH and PBDD/F measurements were not accredited. The concentration results of all participating emission measurement laboratories were at the same low concentration levels and there were no particularly significant variations between the results. For the measurements of gaseous components, differences were noted in the CO_x results of one laboratory. The laboratories' methods for calculating measurement uncertainties differed from each other. Some laboratories followed the examples given in the reference standards for these calculations. On the other hand, some laboratories included factors that should not be considered in uncertainty calculations, and conversely, some factors that should be included were missing. Harmonised methods for calculating measurement uncertainties and their consideration when comparing results to emission limit values will become increasingly important in the future. As the measured concentrations decrease, greater attention must be paid in the future also to both the limit of quantification (LOQ) and the measurement uncertainties reported by the analytical laboratory. The quality of emission measurement reports varies. Several emission measurement laboratories produce clear and understandable reports, while others have text that is confusing, sparse, and contains inaccuracies in the terminology used. Efforts must be made to improve report quality so that both plant operators and environmental authorities receive a clear picture of what has been done, how the measurement quality has been ensured, and what the final results are. The laboratories now pay closer attention to standard requirements than in the previous comparison measurements held in 2022. Nevertheless, some clarifications were made this time as well, which demonstrates the significance of regular comparison measurements for the continuous improvement of emission measurement laboratories' operations.
ISBN, ISSN, URN	ISBN 978-951-38-8808-4 ISSN-L 2242-1211 ISSN 2242-122X (Online) DOI: 10.32040/2242-122X.2025.T444
Date	November 2025
Language	Finnish, English abstract
Pages	61 p. + app. 5 p.
Name of the project	
Commissioned by	
Keywords	emission measurements, quality assurance, ILC
Publisher	VTT Technical Research Centre of Finland Ltd P.O. Box 1000, FI-02044 VTT, Finland, Tel. 020 722 111, https://www.vttresearch.com

KANSALLISET PÄÄSTÖJEN VERTAILUMITTAUKSET 2025

ISBN 978-951-38-8808-4
ISSN-L 2242-1211
ISSN 2242-122X (Verkkajulkaisu)
DOI: 10.32040/2242-122X.2025.T444



beyond the obvious