

Päästömittausten laadunvarmistus

Päästöjen määrityksen epävarmuuteen vaikuttavat tekijät

Leena Aunela-Tapola, Pauli Jormanainen, Anja Laukkarinen,
Arvo Mehtonen, Harri Puustinen, Tuomo Salmikangas,
Merja Tolvanen & Tuula Vahlman

VTT Kemiantekniikka



ISBN 951-38-4994-5
ISSN 1235-0605
Copyright © Valtion teknillinen tutkimuskeskus (VTT) 1996

JULKAISIJA – UTGIVARE – PUBLISHER

Valtion teknillinen tutkimuskeskus (VTT), Vuorimiehentie 5, PL 2000, 02044 VTT
puh. vaihde (09) 4561, faksi (09) 456 4374

Statens tekniska forskningscentral (VTT), Bergsmansvägen 5, PB 2000, 02044 VTT
tel. växel (09) 4561, fax (09) 456 4374

Technical Research Centre of Finland (VTT), Vuorimiehentie 5, P.O.Box 2000, FIN-02044 VTT,
Finland
phone internat. + 358 9 4561, fax + 358 9 456 4374

VTT Kemianteeniikka, Ympäristöteeniikka, Betonimiehenkuja 5, PL 1403, 02044 VTT
puh. vaihde (09) 4561, faksi (09) 456 7022

VTT Kemiteeniik, Miljöteeniik, Betongblandargränden 5, PB 1403, 02044 VTT
tel. växel (09) 4561, fax (09) 456 7022

VTT Chemical Technology, Environmental Technology, Betonimiehenkuja 5, P.O.Box 1403,
FIN-02044 VTT, Finland
phone internat. + 358 9 4561, fax + 358 9 456 7022

Kansikuva:
Viestinnän suunnittelutoimisto Savumerkki.

Tekninen toimitus Leena Ukskoski

VTT OFFSETPAINO, ESPOO 1996

Aunela-Tapola, Leena, Jormanainen, Pauli, Laukkarinen, Anja, Mehtonen, Arvo, Puustinen, Harri, Salmikangas, Tuomo, Tolvanen, Merja & Vahlman, Tuula. Päästömittausten laadunvarmistus. Päästöjen määrityksen epävarmuuteen vaikuttavat tekijät [Quality assurance of emission measurements. Factors influencing the determination of emissions]. Espoo 1996, Valtion teknillinen tutkimuskeskus, VTT Tiedotteita - Meddelanden - Research Notes 1799. 66 s. + liitt. 6 s.

UDK 621.311:628.55:54.08

Avainsanat environmental technology, emission, electric power plants, coal, gas plants, uncertainty, measuring methods

TIIVISTELMÄ

Hankkeen tavoitteena oli tehdä selvitys toimintatavoista, joiden avulla voidaan pienentää epävarmuuksia käytettäessä päästömittaustuloksia vuosipäästöjen laskennassa ja verrattaessa niitä laitokselle annettuihin päästövaatimuksiin.

Raportti perustuu pääosin VTT Kemiantekniikan suorittamiin epävarmuuslaskelmiin, kansallisista vertailumittauksista (1992 - 1994) saatuihin tuloksiin ja aikaisempiin tutkimuksiin. Projektin käyttöön on saatu myös kokemusperäistä tietoa suomalaisilta päästömittaajilta. Raportissa arvioidaan tulosten epävarmuudet kahdelle esimerkkilaitokselle (kivihiilivoimalaitokselle ja sellutehtaan hajukaasukattilalle). Näille kansallisten vertailumittausten kohteena olleille laitoksille kuvataan eräs päästöjen mittaustapahtuma sekä vuosipäästöjen laskentatapa. Lisäksi raportissa esitellään kansainvälisiä toimia päästömittausten laadunvarmistuksesta.

Raporttiin on koottu hiukkas-, NO_x-, SO₂- ja tilavuusvirtamittausten epävarmuuteen vaikuttavia tekijöitä ja siinä tehdään ehdotuksia oikeista päästömittaustavoista. Mittausepävarmuuden suuruuden selvittämiseksi päästökomponenttien pitoisuusmittausten ja tilavuusvirtamittausten tulosten epävarmuudet laskettiin kahdessa esimerkkilanteessa ottaen huomioon menetelmästä ja mittausolosuhteista syntyvät epävarmuudet. Tulokset antavat kuvaa siitä, mitä mittausepävarmuus nykytekniikalla pienimmillään on. Raportti käsittelee myös vuosipäästöjen määrittämisen epävarmuuksia kahdessa esimerkkilaitoksessa.

Aunela-Tapola, Leena, Jormanainen, Pauli, Laukkarinen, Anja, Mehtonen, Arvo, Puustinen, Harri, Salmikangas, Tuomo, Tolvanen, Merja & Vahlman, Tuula. Päästömittausten laadunvarmistus. Päästöjen määrityksen epävarmuuteen vaikuttavat tekijät [Quality assurance of emission measurements. Factors influencing the determination of emissions]. Espoo 1996, Technical Research Centre of Finland, VTT Tiedotteita - Meddelanden - Research Notes 1799. 66 p. + app. 6 p.

UDC 621.311:628.55:54.08

Keywords environmental technology, emission, electric power plants, coal, gas plants, uncertainty, measuring methods

ABSTRACT

The aim of the project was to study the means to minimise uncertainties of the emission measurement results in calculation the annual emissions and in comparing the emission data to emission limit values of a plant.

The report is based on uncertainty calculations by VTT Chemical Technology, results obtained from national comparison measurements and previous studies, is completed. Experimental knowledge of Finnish emission measurement institutes has also been available for the project. Uncertainties of the results were estimated for two cases (a coal-fired power plant and a gas boiler in a pulp plant both being a subject for comparison measurements). An emission measurement procedure and a procedure to calculate annual emissions were described for the cases. Additionally, international measures for the quality control of emission measurements are presented.

In the report uncertainty factors of the results of particle, NO_x, SO₂, and flow rate measurements as well as suggestions of methods to minimise the uncertainty are presented. Uncertainties of emission measurement results were estimated in two cases taking into account the method used and the measuring conditions. The results indicate to a lowest achievable uncertainty with a state-of-art emission measurement equipment. The report deals also the uncertainty of calculation of annual emission in two case-plants.

ALKUSANAT

Tämä raportti on ympäristöministeriön tilaama selvitys ”Päästömittausten laadunvarmistus. Mittausrutiinit ja tulosten käyttö ohje- ja raja-arvon seurannassa”. Suomessa ei ole päästömittausten virallista laadunvarmistusta, niinpä hankkeen tavoitteena oli tehdä selvitys toimintavoista, joiden avulla voidaan pienentää epävarmuuksia käytettäessä päästömittaustuloksia vuosipäästöjen laskennassa ja verrattuna niitä laitokselle annettuihin päästövaatimuksiin. Ympäristöministeriö, jolla ilmansuojelulain mukaan on oikeus antaa määräyksiä, ohjeita ja vaatimuksia (1.4.1996 alk.) päästömittausten suorittamisesta, tilasi selvityksen VTT Kemiantekniikan tutkimusyksikön ympäristötekniikan alueelta, jonka päästömittaustoiminta akkreditoitiin (EN45001 ja ISO/IEC Guide 25) vuonna 1995.

Tämän raportin esitykset perustuvat pääosin VTT Kemiantekniikan suorittamiin epävarmuuslaskelmiin, kansallisista vertailumittauksista (1992 - 1994) saatuihin tuloksiin ja aikaisempiin tutkimuksiin. Projektin käyttöön on saatu myös suomalaisilta päästömittaajilta arvokasta kokemusperäistä tietoa syksyllä 1995 Espoossa järjestetyssä keskustelutilaisuudessa (liite 1). Raportissa arvioidaan tulosten epävarmuudet kahdelle esimerkkilaitokselle (kivihiilivoimalaitokselle ja sellutehtaan hajukaasukattilalle). Näille kansallisten vertailumittausten kohteena olleille laitoksille on kuvattu eräs päästöjen mittaustapahtuma sekä vuosipäästöjen laskentatapa. Kiitämme edellä mainittujen laitosten edustajia, jaospäällikkö Lauri Taipaleta (HKE) ja laboratoriopäällikkö Viljo Muurikaista (UPM-Kymmene), vuosipäästöjen laskentaan liittyvistä arvokkaista kommentteista. Lisäksi raportissa esitellään kansainvälisiä toimia päästömittausten laadunvarmistuksesta. Todettakoon, että raportti ei ole päästömittaushjekirja, vaan se on tarkoitettu harjaantuneille päästömittaajille.

Projektin valvojana toimii yli-insinööri Markku Hietamäki ympäristöministeriöstä. VTT Kemiantekniikassa projektin vastuullisena johtajana on erikoistutkija Anja Laukkarinen. Selvityksen on toteuttanut VTT Kemiantekniikan ympäristötekniikan työryhmä, johon kuuluvat tutkija Leena Aunela-Tapola, tutkimusinsinööri Pauli Jormanainen, teknikko Arvo Mehtonen, tutkimusinsinööri Harri Puustinen, tutkija Tuomo Salmikangas, ryhmäpäällikkö Merja Tolvanen ja tutkija Tuula Vahlman.

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ.....	3
ABSTRACT.....	4
ALKUSANAT	5
SISÄLLYSLUETTELO	7
1 JOHDANTO	9
1.1 KANSALLINEN TAUSTA.....	9
1.2 PROJEKTIN TOTEUTUS.....	9
2 PÄÄSTÖMITTAUSTEN LAADUNVARMISTUSTOIMINTA	10
2.1 TAUSTAA.....	10
2.2 LAADUNVARMISTUSTOIMINNASTA EU-MAISSA	10
2.2.1 EU-direktiivin vaatimukset ongelmajätteenpolttolaitosten päästöjen määrittämisestä.....	10
2.2.2 Päästömittausten laadunvarmistustoimet Saksassa	12
2.2.3 Laadunvarmistuksesta Ruotsissa.....	14
2.3 STANDARDIT PÄÄSTÖMITTAUSTOIMINTAA HARMONISOIMASSA.....	15
3 EPÄVARMUUSLASKELMAT VUOSIEN 1992 - 1994 VERTAILUMITTAUKSISSA.....	17
3.1 TAUSTAA.....	17
3.2 KIVIHIILIVOIMALAITOS 1992.....	17
3.3 HAJUKAASUKATTILA 1993	18
3.4 VOIMALAITOKSEN RASKASÖLJYKATTILA 1994	20
4 MITTAUSMENETELMISTÄ JA MITTAUSTEN EPÄVARMUUTEEN VAIKUTTAVISTA TEKIJÖISTÄ	23
4.1 YLEISTÄ.....	23
4.2 TILAVUUSVIRTAMITTAUKSET	23
4.2.1 Menetelmän kuvaus.....	23
4.2.2 Tilavuusvirtamittauksen epävarmuuteen vaikuttavia tekijöitä.....	24
4.2.3 Huomioita standardeista	27
4.3 HIUKKASMITTAUKSET	28
4.3.1 Mittausmenetelmän kuvaus.....	28
4.3.2 Mittaustuloksen epävarmuuteen vaikuttavia tekijöitä.....	28
4.3.3 Huomioita standardista SFS 3866	31
4.4 JATKUVATOIMISET KAASUMITTAUKSET	33
4.4.1 Jatkuvatomiseen kaasunäytteenottoon liittyviä tekijöitä.....	33
4.4.2 Mittaustuloksen epävarmuuteen vaikuttavia tekijöitä.....	34

4.4.3 Huomioita standardeista.....	39
4.5 PÄÄSTÖJEN LASKEMINEN MITTAUSTULOSTEN PERUSTEELLA	40
5 ESIMERKKI MITTAUSTULOSTEN EPÄVARMUUDESTA.....	41
5.1 YLEISTÄ.....	42
5.2 MITTAUSTAPAHTUMAN KUVAUS KOHTEEKSI VALITUISSA LAITOKSISSA	44
5.2.1 Mittaustason valinta.....	44
5.2.2 Kanavan halkaisijan mittaus.....	45
5.2.3 Mittauspisteiden valinta.....	45
5.2.4 Näytteenotto.....	46
5.3 EPÄVARMUUSLASKELMAT.....	50
6 VUOSIPÄÄSTÖJEN LASKENTA.....	53
6.1 YLEISTÄ.....	53
6.2 JATKUVATOIMISTEN JA JAKSOITTAISTEN PÄÄSTÖMITTAUSTEN VERTAILU.....	53
6.2.1 Mittausmenetelmät.....	53
6.2.2 Jaksoittaisen mittauksen edustavuus vaihtelevassa prosessissa.....	53
6.3 VUOSIPÄÄSTÖJEN MÄÄRITYS ESIMERKKILAITOKSISSA.....	56
6.3.1 Kivihiilivoimalaitos.....	56
6.3.2 Sellutehdas, hajukaasujen poltto	59
7 YHTEENVETO ONNISTUNEeseen PÄÄSTÖ-MITTAUKSEEN VAIKUTTAVISTA TEKIJÖISTÄ	61
8 LOPPULAUSE	63
VIITTEET	65

Liite 1. Päästömittaajien ja laitetoimittajien keskustelutilaisuus

Liite 2. Yhteenveto ja johtopäätökset kansallisista vertailumittauksista (v. 1992 - 1994)

Liite 3. Esimerkki epävarmuuden arvioinnista

1 JOHDANTO

1.1 KANSALLINEN TAUSTA

Päästömittausten tulosten laadunvarmistukselle ei Suomessa toistaiseksi ole asetettu yleisiä virallisia vaatimuksia. Ilmansuojeluviranomaisten määräämät ns. velvoitemittaukset voi tehdä kuka tahansa päästömittaaja ilman erityistä pätevyyden osoitusta. Päästömittausten hyväksyttävälle kokonaisepävarmuudelle ei myöskään ole määritelty rajaa.

Kiristyneet päästörajat ja pienentyneet pitoisuudet asettavat yhä suurempia vaatimuksia mittausmenetelmille ja mittaajille. Suomalaisen päästömittaustoiminnan tason selvittämiseksi VTT järjesti ympäristöministeriön tilaamana kansalliset vertailututkimukset vuosina 1992 - 1994 (yhteenveto liitteessä 2) /1, 2, 3/. Kaikkiin vertailumittauksiin osallistui riittävästi päästömittausryhmiä niin, että tulosten tilastollinen tarkastelu oli mahdollinen. Vertailumittausten tuloksista voitiin todeta, että pienissä pitoisuuksissa ja hankalissa savukaasuolosuhteissa eri mittaajien mittaustulosten hajonta on suurta.

Laadunvarmistukseen liittyvät ongelmat on tiedostettu päästömittaajien ja laitetoimittajien keskuudessa; yhtenäisiä ohjeita kaivataan. Esimerkkinä tästä on mm. se, että Ilmansuojeluyhdistys ry:n päästömittaajajao on laatinut ohjeita ns. hyvästä päästömittaustavasta öljykattiloiden velvoitemittauksissa.

1.2 PROJEKTIN TOTEUTUS

Projekti aloitettiin kokoamalla tiedot hiukkas-, NO_x-, SO₂- ja tilavuusvirta- (nopeus, O₂, CO, CO₂, kosteus, lämpötila) mittauksien epävarmuuteen vaikuttavista tekijöistä. Kootun aineiston perusteella laskettiin arviot kahden esimerkkilaitoksen - kivihiilivoimalaitoksen ja sellutehtaan hajukaasukattilan - päästömittaustulosten epävarmuudesta määritellyissä mittausolosuhteissa. Kun kaikissa mittauksiin liittyvissä vaiheissa käytettiin parasta tiedossa olevaa ratkaisua ja otettiin huomioon ainoastaan mittausmenetelmien tekninen epävarmuus sekä mittauksen oletettiin olevan edustava, voitiin määrittää mittaustuloksen minimiepävarmuus. Tuloksen kokonaisepävarmuuteen vaikuttavat menetelmän lisäksi mittaajan työskentely, mittauspaikan edustavuus sekä prosessin vaihtelu. Vuosipäästöjen määrittämisen epävarmuuteen vaikuttaa lisäksi prosessin seurannasta tulevien arvojen luotettavuus. Epävarmuuden laskemiseksi on soveltaen käytetty FINAS S12/1992 ”Suositus kalibroinnin mittaasepävarmuuden määrittämisestä” /4/ mukaista suositusta. Jotta laboratorio voi osoittaa pätevyytensä standardin EN45001 ja ISO/Guide 25 mukaisesti, on mittaustuloksen epävarmuus tunnettava.

2 PÄÄSTÖMITTAUSTEN LAADUNVARMISTUS-TOIMINTA

2.1 TAUSTAA

Päästömittausten laadunvarmistukseen on kiinnitetty viime vuosina yhä enemmän huomiota. Laadunvarmistuksen toteuttaminen on kuitenkin jäljessä monen muun testaustoiminnan laadunvarmistuksesta, mikä pitkälti johtuu päästömittauksiin sisältyvien suureiden (esim. tilavuusvirran ja kosteuden määrittämisen) vaikeasta jäljitettävyydestä.

Päästömittausten menetelmien standardisointi harmonisoi mittauskäytäntöjä. Vasta uusimmissa standardeissa on esitetty menetelmät mittauksen laadun kontrolloimiseksi. Päästömittaja voi kontrolloida oman toimintansa laadukkuutta mm. vertailumittauslaitteiden ja erilaisten laatu- ja mittausjärjestelmien avulla sekä osoittaa laatunsa sertifioidulla ja/tai pätevyytensä akkreditoitumalla.

Suomessa ei ole käytössä viranomaisen velvoittamaa päästömittausten akkreditointijärjestelmää tai mittalaitteiden tyyppihyväksyntäjärjestelmää. Päästömittaja voi halutessaan hakea akkreditointia EN 45001:n mukaan suomalaiselta akkreditointielimeltä, Mittatekniikan keskukselta.

2.2 LAADUNVARMISTUSTOIMINNASTA EU-MAISSA

2.2.1 EU-direktiivin vaatimukset ongelmajätteenpolttolaitosten päästöjen määrittämisestä

Kansallinen päästömittausten laadunvarmistus on Euroopan Unionin maissa toistaiseksi vaihtelevaa. EU-lainsäädäntö tulee sitä kuitenkin vähitellen yhtenäistämään. EU:n ongelmajätteenpolttodirektiivissä (*Council Directive on the Incineration of Hazardous Waste 94/67/EC*) /5/ on tähän asti voimaan tulleista direktiiveistä tarkimmat mittausmenetelmiä koskevat määräykset. Sen mukaan päästömittaustekniikan pitää täyttää mm. seuraavat vaatimukset:

1. Mittaukset on tehtävä edustavasti
2. Kaikkien päästökomponenttien näytteenoton ja analyysien sekä automaattisten mittausmenetelmien kalibrointiin käytettävien referenssimenetelmien on oltava CEN-standardien mukaisia. Ennen kuin ko. CEN-standardi on valmistunut, kansallinen standardi on voimassa.

3. Jatkuvatoimisten mittausten tulosten 95 %:n luottamusvälin suuruus ei saa ylittää arvoa, joka määritetään päästörajoista (päiväkeskiarvoista) seuraavan taulukon mukaan. Kyseessä on tässä mittausmenetelmän hyvyden testaaminen.

Komponentti	Raja-arvo, mg/m ³ (päiväkeskiarvo)	Mittausmenetelmän maksimiepävarmuus (% raja-arvosta)
CO	50	10 %
SO ₂	50	20 %
Hiukkaset	10	30 %
Kaasumaiset ja höyrymäiset orgaaniset yhdisteet (orgaaninen hiili yhteensä)	10	30 %
HCl	10	40 %

Esimerkiksi laitoksen jatkuvatoimisen CO-pitoisuuden päiväkeskiarvon raja-arvo on 50 mg/m³:

$$u = t_{95} \cdot s \leq \frac{10}{100} \cdot 50 \text{ mg} / \text{m}^3$$

$$u = t_{95} \cdot s \leq 5 \text{ mg} / \text{m}^3,$$

missä u on tuloksen kokonaisepävarmuus

t_{95} Studentin t-jakaumasta saatava kerroin (= 2 vapausasteiden ollessa yli 6)

s keskihajonta.

Jatkuvatoimisissa mittauksissa t_{95} -kerroin on 2.

Jatkuvatoimisen mittalaitteen kalibrointiin käytettävältä referenssimittalaitteelta vaaditaan näin ollen sellaista epävarmuutta, että kalibroitavan jatkuvatoimisen mittalaitteen kokonaisepävarmuus täyttää edellä mainitut vaatimukset.

Direktiivin mukaan toimivaltaisen viranomaisen on hyväksyttävä järjestelmä, jolla päästöt määritetään. Tähän kuuluvat mittausmenetelmät sekä näytteenotto- ja mittauspaikkojen sijainnit. Laitoksen on valvottava, että jatkuvatoimiset analysaattorit on oikein asennettu ja että ne toimivat oikein. Laitteet on testattava vuosittain. Lupaviranomainen hyväksyy ennakolta kertamittauksissa käytettävät mittausmenetelmät sekä näytteenotto- ja mittauspaikkojen sijainnit. Taulukossa 1 esitetään raja-arvot kertaluonteisesti mitattaville komponenteille.

Taulukko 1. Esimerkkejä ongelmajätteenpolttodirektiivin raja-arvoista kertaluonteisesti mitattaville komponenteille, jotka on mitattava 2 kertaa vuodessa, kuitenkin ensimmäisen 12 kk:n ajan joka toinen kuukaus. /5/.

Päästökomponentti	Raja-arvo ^{*)}
Raskasmetallit	mg/m ³
Cd, Tl	0,05 ^{**)} tai 0,1 ^{***)}
Hg	0,05 ^{**)} tai 0,1 ^{***)}
Sb, As, Pb, Cr, Cu, Mn, Ni, V, Sn	0,5 ^{**)} tai 1 ^{***)}
Dibentsodioksiini- ja dibentsofuraaniyhdisteet	0,1 ng/m ³

*) NTP, 11% O₂, kuivat kaasut.

***) Uudet laitokset; toimintalupa 31.12.1996 jälkeen.

****) Olemassa olevat laitokset; toimintalupa ennen 31.12.1996.

2.2.2 Päästömittausten laadunvarmistustoimet Saksassa

Saksassa velvoitemittausten laatu varmistetaan päästömittaustoiminnan luvanvaraistamisella. Ilmansuojelulain mukaisia velvoitemittauksia (§ 26,28 BImSchG) /6/ saa suorittaa vain mittaja, joka on saanut hyväksynnän (*anerkannt*) osavaltion ylimmältä ympäristöasioista vastaavalta viranomaiselta. Hyväksymisprosessissa osavaltion ilmansuojelun asiantuntijalaitos suorittaa tarpeelliset testaukset lupaa hakeneen mittajan päästömittaustoiminnan laadun selvittämiseksi ja esittää luvan myöntämistä. Lupa annetaan eri päästökomponenttien mittaamiseen erikseen. Vaatimuksia asetetaan erityisesti analyysien toteamisrajalle ja toistettavuudelle. Luvat ovat määräaikaista (yleensä 8 vuotta), ja niihin sisältyvät veloitteet mm. ylläpitää laitevarustuksensa parhaimman tekniikan tasolla ja ylläpitää henkilöstön vahvuus ja asiantuntemus riittävinä /7/. Lisäksi ilmansuojelulain mukaisesti hyväksytyt mittausinstituutit on osallistuttava vertailumittauksiin tietyin väliajoin ja saatava niistä hyväksyttävää tuloksia. Mikäli mittaja saa kaksissa mittauksissa tuloksia, jotka ylittävät sallitut rajat, lupa poistetaan automaattisesti. Käytäntö Saksassa ei ole aivan yhtenäinen eri osavaltioissa.

Valtiollisen hyväksymismenettelyn lisäksi yksityiset akkreditointielimet Saksassa myöntävät akkreditointeja päästömittaustoiminnoille eurooppalaisen standardin EN 45001 /8/ mukaan. Sekä valtiollisen että yksityisen akkreditointikäytännön laadunvarmistus- ja akkreditointimenetelmien toivotaan Saksassa yhtenäistyvän siten, että niiden myöntämät akkreditoinnit olisivat samanvertaisia. Samoin akkreditointia ja sen ylläpitämistä varten järjestettäviin vertailumittauksiin kaivataan yhtenäisiä, kansainvälisiä säännöksiä. Akkreditoinnin poisvetäminen automaattisesti vertailumittausten tulosten perusteella ei välttämättä ole

oikeudellisesti tarkasteltuna kestävä tai EN 45 001:n mukaista. Ilmansuojeluviranomaiset Saksassa ovatkin alkaneet muokata vertailumittauksille uutta, kansainvälisten säännösten mukaista konseptia. Tärkeitä ominaisuuksia uudessa konseptissa ovat vertailumittausten prosessin läpinäkyvyys, tulostenkäsittelyn jäljitettävyys ja mittausten tarkkuuteen liittyvät laatuvaatimukset /9/. Vertailumittauksia järjestetään Saksassa sekä todellisten polttolaitosten piipuissa että päästöjä simuloivassa kanavassa, ns. ”referenssiipiipussa”, jossa virtaa tunnettuja pitoisuuksia mitattavaa komponenttia /10/.

Referenssiipiipussa 4 mittausryhmää ottaa yhtäaikaaisesti 9 hiukkasnäytettä (à ½ h, kolmella eri pitoisuusalueella) ja 3 nollanäytettä. Osallistuvista ryhmistä on kaksi sellaista, joiden toiminta on todettu puutteelliseksi, ja kaksi sellaista, joiden toiminta on todettu moitteettomaksi kenttämittaustoiminnan seuraamisen perusteella. Vertailutestiin osallistuvien ryhmien tuloksille tehdään ns. Gruppusti:

$$PG = \frac{|x_i - \bar{x}|}{S_L}, \quad (2.1)$$

jossa

PG on ”testisuure” (Grubbs-Testin mukainen)

x_i yksittäinen mittaustulos

\bar{x} osallistuvien ryhmien tulosten keskiarvo yhdellä pitoisuusalueella

S_L = osallistujien välinen standardipoikkema.

Mikäli yksittäinen mittaustulos ylittää keskiarvon yli 10 %, se hylätään tarkastelusta. Tämän jälkeen lasketaan jokaiselle mittausryhmälle kullekin pitoisuusalueelle standardoitu testisuure, Z_b , joka saadaan yhtälöistä:

$$Z_{bi} = \frac{|x_i - \hat{X}|}{\sigma} \quad (2.2)$$

ja

$$Z_b = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Z_{bi}, \quad (2.3)$$

joissa

x_i on yksittäinen mittaustulos tutkittavalla pitoisuusalueella

\hat{X} asetusarvo, oletettu pitoisuus

n mittaustulosten lukumäärä tutkittavalla pitoisuusalueella.

$$\sigma = \sqrt{S_r^2 + S_L^2}, \quad (2.4)$$

jossa

S_r on yksittäisen ryhmän tulosten standardipoikkeama
 S_L ryhmien välinen standardipoikkeama.

Tulokset tulkitaan testisuuren avulla seuraavasti:

$Z_b < 2,0$	Mittaus- ja analyysitulokset moitteettomia
$2,0 < Z_b < 3,0$	Mittaus- ja analyysitulokset kyseenalaisia
$Z_b > 3,0$	Mittaus- ja analyysitulokset puutteellisia

Kun $Z_b > 3,0$, ryhmä joutuu uusimaan vertailumittaukset.

Toiminnan luvanvaraistamisen lisäksi toinen päästömittaustoiminnan laadunvarmistuksen keino Saksassa on jatkuvatoimisten päästömittalaitteiden tyyppihyväksyntä ja laitteiden käyttöön ja huoltoon liittyvät säännökset. Akkreditoitun instituutin on tarkistettava jokaisen kiinteästi laitokseen asennetun päästömittalaitteen oikea asennus sekä kalibroitava se ennen käyttöönottoa. Akkreditoitun instituutin on kalibroitava laitteet aina suurten muutosten yhteydessä sekä joka viides (jätteenpolttolaitoksissa joka kolmas) vuosi. Laitteen toiminnan tarkistus on tehtävä joka vuosi. Toiminnanharjoittaja veloitetaan säännöllisesti huoltamaan mittalaite ja testaamaan sen toiminta. Laitteen toiminnan tarkistuksesta ja kalibroinnista on tehtävä selostus asianosaiselle viranomaiselle /7/.

Kolmas keino Saksan päästömittaustoiminnan laadunvarmistuksessa on standardisoitujen mittaus- ja analyysimenetelmien käyttö.

2.2.3 Laadunvarmistuksesta Ruotsissa

Ruotsissa on useita akkreditoituneita päästömittauslaboratorioita (16 elokuussa 1995). SWEDACin (vastaa Mittatekniikan keskusta Suomessa) toimeksiannosta ITM (Institut för Tillämpad Miljöforskning, Stockholms Universitet) järjestää vuosittain vertailutestit NO_x - ja SO_x -pitoisuuden määrittämiseksi /11/. Vertailutestiin osallistuvat laboratoriot määrittävät pitoisuudet kaasupullon kaasulle. Kaasun koostumuksen tuntevat vain testin järjestäjä ja kaasun toimittaja. Tällaisella vertailutestillä saadaan selville eri laboratorioissa käytettävien mittalaitteiden (analysaattoreiden) vertailtavuus. Vertailutesti ei kerro näytteenoton vertailtavuudesta.

2.3 STANDARDIT PÄÄSTÖMITTAUSTOIMINTAA HARMONISOIMASSA

Päästömittaustoimintaa harmonisoivia standardeja on tehty Suomessa 1970-luvulta lähtien. Niitä on laadittu Suomen Standardisoimisliiton (SFS) ilmakomitean alaisissa työryhmissä. Nykyään standardisoimistyö Suomessa on lähinnä osallistumista eurooppalaisten standardien laadintaan Euroopan Standardisointikomitean (CEN) teknisen komitean CEN TC 264 "Air Quality" alaisissa työryhmissä. Maailmanlaajuisesti päästömittausstandardeja tehdään Kansainvälisen Standardisointijärjestön (ISO) teknisessä komiteassa ISO TC 146 "Air Quality" ja sen työryhmissä. CEN ja ISO pyrkivät koordinoimaan toimintaansa. Euroopan Unionin ongelmajätteenpolttodirektiivi sekä siinä olevat päästörajoitukset ovat merkittävästi vaikuttaneet standardointitarpeeseen Euroopassa. Direktiivissä vaaditaan päästömittaukset suoritettaviksi CEN-standardien mukaan, mikäli sellaisia on olemassa. Standardien valmistumiseen asti kansalliset standardit pätevät. Myös Yhdysvaltojen virallisia EPA-menetelmiä on Suomessa käytetty laajalti ja sovellettu omiin standardeihin. EPA-menetelmät kuvaavat tarkkaan, kuinka mittaus on suoritettava (*prescriptive method*), kun taas standardit antavat yleensä mahdollisuuksia tehdä sovellutuksia (*performance based method*).

Uusimpiin standardeihin on alettu yhä enemmän sisällyttää laadunvarmistukseen liittyviä elementtejä. Useimman tällaisen standardin valmistelu on kuitenkin vielä kesken.

Esimerkkejä laadunvarmistuksesta CEN-standardeissa

Euroopan Standardisoimiskomitean (CEN) standardisointityössä uusi standardi validoidaan vertailumittauksin, ennen kuin ehdotus lähetetään jäsenmaihiin kommentoitavaksi. Vertailumittausten tulokset käsitellään tilastollisesti. Standardin validoinnissa ei eritellä niinkään itse menetelmän epävarmuustekijöitä, vaan pyritään saavuttamaan mahdollisimman hyvä toistettavuus kullekin mittausryhmälle (*repeatability*) ja uusittavuus eri mittausryhmien kesken (*reproducibility*). ISO5725 on antanut ohjeet validointimittausten tilastolliselle tarkastelulle, mutta ei toistaiseksi epävarmuus-tarkastelulle.

Pienten hiukkaspitoisuuksien, alle 20 mg: /m³, mittaamiseksi ollaan valmistelemassa manuaaliseen menetelmään perustuvaa CEN-standardia. Standardiluonnoksen mukainen mittausmenetelmä kuivissa kaasuihin on validoitu tammikuussa 1996 ja syksyllä 1996 toteutetaan validointi kosteissa kaasuihin. Standardissa kuvattu menetelmä tulee olemaan jatkuvatoimisen hiukkaspitoisuusmittauksen referenssimenetelmä.

Ensimmäinen jatkuvatoimista mittausmenetelmää käsittelevä CEN-standardi tulee olemaan standardi polttolaitoksen kaasumaisen orgaanisen hiilen matalan pitoisuuden mittaamisesta jatkuvatoimisella liekki-ionisaatiomenetelmällä

(Stationary Source Emissions - Determination of the Mass Concentration of Total Organic Carbon (TOC) at Low Concentrations in Flue gases - Continuous Flame Ionisation Detector (FID) Method). Standardissa on seikkaperäisesti kuvattu standardin mukaisesti tehdyn mittauksen suoritusominaisuuksia (*performance characteristics*), kuten lineaarisuus, määrittäysraja, häiritsevien komponenttien vaikutus, vasteaika ja eri yhdisteiden ominaisvasteet. Suoritusominaisuudet määritetään laajojen, standardin mukaisesti suoritettujen mittausten tulosten perusteella. Yksittäisen mittauksen suoritusominaisuudet on mahdollista määrittellä, mikäli mittaus on tehty standardin mukaan eli tietyt mittauksen kriteerit (*performance criteria for a measurement*) täyttyvät.

Vuonna 1995 CEN:ssä perustetun työryhmän "*Quality assurance of automated measuring systems*" tehtävänä on kehittää eteenpäin TOC-työryhmässä tehtyä työtä ja luoda yleiset kriteerit automaattisten mittausmenetelmien toiminnalliseksi laadunvarmistukseksi. Tämän standardin valmistuttua viranomaisilla ja muilla asianosaisilla on nykyistä paremmat mahdollisuudet arvioida jatkuvatoimisiin mittauksiin perustuvien päästöjä tarkkailu-järjestelmien laatua.

Esimerkkejä laadunvarmistuksesta ISO-standardeissa

Mittausmenetelmältä vaadittavia suoritusominaisuuksia on esitetty muutamissa kansainvälisissä ISO-standardeissa. Tällaisia (valmistuneita tai tekeillä olevia) standardeja ovat esimerkiksi:

- ISO 7935:1992. Stationary source emissions - Determination of mass concentrations of sulfur dioxide - Performance characteristics of automated measuring methods.
- ISO 10780: 1994. Stationary source emissions - Measurement of velocity and volume flow rate of gas streams in ducts.
- ISO 10155: 1995. Stationary source emissions. Automated monitoring of mass concentration of particles - Performance characteristics, test methods and specifications.
- ISO/Committee draft 13752 (tilanne 1995). Air quality. Assessment of the accuracy of the calibration function of a measurement method under field conditions.
- ISO/Committee draft 12039 (tilanne 1995). Stationary source emissions - Determination of the volumetric concentration CO, CO₂ and oxygen - Performance characteristics and calibration of an automated measuring systems.

3 EPÄVARMUUSLASKELMAT VUOSIEN 1992 - 1994 VERTAILUMITTAUKSISSA

3.1 TAUSTAA

Keväällä 1992 järjestettiin tässä raportissa esimerkkinä käytetyssä kivihiilivoimalassa vertailumittaukset NO_x- ja SO₂-pitoisuusmittausten ja tilavuusvirtamittausten osalta. Syksyllä 1993 järjestettiin vastaavat mittaukset myös esimerkkinä tässä tutkimuksessa olevassa sellutehtaan hajukaasunpolttolaitoksessa. Syksyllä 1994 järjestettiin hiukkasvertailumittaukset voimalaitoksen raskasöljykattilassa. Seuraavassa on yhteenveto mittaajien virhetarkasteluista vertailumittauksissa.

3.2 KIVIHIILIVOIMALAITOS 1992

Vertailumittauksiin osallistui 8 ryhmää, joista 7 ilmoitti tulokselleen jonkinlaisen epävarmuusarvion. Omaa selkeää virhetarkastelua ei ollut millään ryhmällä, vaan kaikki arviot näyttivät pohjautuvan M. Hahkalan taulukkoon (taulukko 2) /12/. Kaksi ryhmää oli taulukkoarvon lisäksi sanallisesti selittänyt epävarmuustarkasteluun.

Taulukko 2. Käytännön virherajat (M. Hahkala, VTT) /12/.

	Kaasu	Hiukkaset
Tilavuusvirta		
1. Hyvät olosuhteet	± 10 %	± 10 %
2. Huonot olosuhteet	± 15 %	± 15 %
3. Erittäin huonot olosuhteet	± 25 %	± 25 %
Pitoisuus		
1. Hyvät olosuhteet	± 10 %	± 10 %
2. Huonot olosuhteet	± 10 %	± 15 %
3. Erittäin huonot olosuhteet	± 10 %	± 30 %
Päästö		
1. Hyvät olosuhteet	± 15 %	± 15 %
2. Huonot olosuhteet	± 20 %	± 25 %
3. Erittäin huonot olosuhteet	± 25 %	± 50 %

Mittausryhmät ilmoittivat tulostensa epävarmuudet käyttäen kohtaa hyvät olosuhteet. Tässä tapauksessa arvio näyttääkin pitävän paikkansa, sillä tämän projektin yhteydessä tehdyillä epävarmuuslaskelmilla myöhemmin tehdyistä

mittauksista on SO₂- ja NO-pitoisuusarvojen epävarmuudeksi saatu 7 - 10 % ja tilavuusvirran epävarmuudeksi 8 %.

3.3 HAJUKAASUKATTILA 1993

Vertailumittauksiin osallistui 21 ryhmää. Taulukossa 3 on yhteenveto mittauksiin osallistuneiden ryhmien virhearvioista tilavuusvirta-, SO₂- ja NO_x-mittauksissa.

Taulukko 3. Vuoden 1993 kaasuvertailumittauksiin osallistuneiden ilmoittamat virherajat /2/.

Ryhmä	Tilavuusvirta	SO ₂ -pitoisuus	NO _x -pitoisuus
A	±10 %	±15 %	±10 %
B	±10 %	±10 %	±10 %
C	±5,1 %	±7,6 %	±6,8 %
D	±10 %	±30 %	±10 %
E	-	±10 %	±10 %
F	±10 %	ei osall.	ei osall.
G	-	-	-
H	-	±15 %	±15 %
I	±15 %	±10 %	±5 %
J	±5 %	±15 mg/m ³	±7 %
K	±5 %	ei tulosta	±5 %
L	ei osall.	-91 % - +88 %	-8% - +5 %
M	±10 %	±10 %	±10 %
N	±12 %	ei aihetta määr.	ei voi määr.
O	±7,2 %	±28 %	±14 %
P	±9 %	±32 %	±6 %
Q	±8 %	ei osall.	±5 %
R	±10 %	±10 %	±10 %
S	±10 %	>100 %, ei voi määr.	±15 %
T	±6 %	±7 %	±7 %
U	±20 %	±3 ppm	±5 %

Tilavuusvirta

Osallistujien epävarmuusarviot olivat selvästi parempia ja perustellumpia kuin vuoden 1992 vertailumittauksissa. Kolme ryhmää ei ilmoittanut raportissaan virhearviota. Virhearviota on yleensä perusteltu sanallisesti. Muutama ryhmä on esittänyt lisäksi laskukaavan, ja yksi ryhmä on ilmoittanut, mitä luottamustasoa

kokonaisepävarmuuden rajat vastaavat. Suurin osa mittauksiin osallistuneista ryhmistä on ilmoittanut virherajaksi $\pm 5 - \pm 10 \%$. Tässä raportissa on taulukossa 12 laskettu tilavuusvirran epävarmuudeksi $\pm 16 \%$ mitatusta arvosta. Ero johtunee siitä, että taulukossa 12 esitetty epävarmuus on laskettu käyttäen varmuuskerrointa 2, joka tarkoittaa sitä, että normaalijakaumassa kokonaisepävarmuuden rajat vastaavat luottamustasoa 95 %. Mittaajien raporttien perusteella näyttäisi siltä, että monet mittausryhmät ovat käyttäneet menetelmää, jossa on luetteloitu eri tekijöitä, jotka aiheuttavat epävarmuutta tilavuusvirtamittauksiin, ja korotettu kukin tekijä toiseen potenssiin ja näiden summasta otettu neliöjuuri. Tällä menetelmällä saatu epävarmuus vastaa lähinnä epävarmuuden määrittämistä varmuuskertoimella 1, joten kun kerrotaan vertailuryhmien virhearviot kahdella, enemmistön virhearvioiden suuruudet ovat lähellä VTT:n epävarmuuslaskelmia. Pari ryhmää on saanut tulokset $\pm 15 \%$ ja $\pm 20 \%$, mutta heidän raporteistaan ei selviä mahdollinen kerroin.

NO_x- ja SO₂-mittaukset

Osallistujien epävarmuusarviot olivat selvästi parempia ja perustellumpia kuin vuoden 1992 vertailumittauksissa.

Ainoastaan yksi ryhmä ei ilmoittanut virhearviota raportissaan. Hyvän epävarmuusarvion tulee sisältää mm. seuraavia asioita:

- mille asialle epävarmuus on ilmoitettu
- laskennan peruste (standardi, suositus tai selvitys laskentakaavoista)
- tarkasteluun mukaan otettavat asiat ja niiden vaikutuksen ymmärtäminen epävarmuuslaskennassa
- tuloksen ilmoittaminen selkeästi ja yksiselitteisesti, tarvittaessa myös sanallisesti.

Kun vertailumittauksiin osallistuneiden virhearvioita tarkastellaan yllä mainittujen kriteerien pohjalta, on lieviä puutteita perusteellisimminkin arvioissa, mikä osittain johtuu siitä, ettei vuonna 1993 päästömittauksissa käytetty vielä tämänhetkisiä esim. FINAS-suosituksiin perustuvia epävarmuusarvioita. Vertailumittausraporttien virhearviot voidaan jakaa kolmeen luokkaan seuraavasti:

- Hyvä virhearvio:
- 4 ryhmää
 - mittaustapahtuma jaettu osatekijöihin, otettu huomioon, mitkä tekijät vaikuttavat mittausalueeseen, mitkä mittausrvoon
 - osatekijöiden summaus selvitetty
- Tyydyttävä virhearvio:
- 10 ryhmää
 - mittaustapahtuman eri osatekijöitä käsitelty, mutta ei

ymmärretty niiden vaikutusta (\Rightarrow liian pienet virheet SO₂-mittauksissa)

- virhettä käsitelty pelkästään sanallisesti

- Huono virhearvio:
- 5 ryhmää
 - ilmoitettu virhearvio ilman perusteluja.

Näissäkin mittauksissa tilavuusvirta- ja NO_x-pitoisuusmittauksen virhearvio onnistui kaikilta ryhmiltä hyvin. Eri tavoilla lasketut virhearviot ja Hahkalan taulukkoon /12/ perustuvat arviot olivat samansuuruisia, mikä johtui siitä, että mitatut pitoisuudet ja käytetyt kalibrointikaasut olivat sopivia käytetyille analysointilaitteille. SO₂-mittauksissa sen sijaan syntyi eroja. Ennakolta laaditut taulukot eivät päteetkään, ja laskelmien kanssa yhtäläiselle epävarmuusalueelle pääsivät vain ne ryhmät, jotka tiesivät, mitkä seikat vaikuttavat ja miten mittaustulokseen.

3.4 VOIMALAITOKSEN RASKASÖLJYKATTILA 1994

Hiukkaspitoisuuden vertailumittauksiin osallistui syksyllä 1994 19 mittausryhmää VTT:n referenssiryhmän lisäksi /3/. Mittausryhmien ilmoittamat tulosten epävarmuudet on koottu taulukkoon 4. Ryhmät esitetään tässä satunnaisjärjestyksessä 1 - 19. 20. ryhmä on VTT:n referenssiryhmä. Tulosten ilmoitetut epävarmuudet etumerkkeineen ja niiden arviointimenetelmät on esitetty taulukossa 4 siten, kuin ne on annettu mittaajien selostuksissa.

Kaikki mittaajat esittivät joitakin arvioita mittaustulosten edustavuudesta. Usein on todettu, että mittaustaso täyttää standardin asettamat ehdot häiriöttömille virtaus-etäisyyksille ja että yksittäisen mittauksen tulos on edustava. Sen sijaan esitetään myös, kolmen mittauksen pitoisuuden vaihdellessa, ettei päästöjä voida luotettavasti määrittää ko. teholla ja ettei yhden tehotason kokeilla voida yleensä laskea kattilan pitkäaikaispäästöjä. On myös epäilty yksittäisen mittauksen epäonnistuneen, jos sen tulos poikkeaa huomattavasti kahden muun mittauksen tuloksesta. Epävarmuuksia on esitetty useinmiten tilavuusvirralle, pitoisuudelle ja päästölle. Redusoitujen pitoisuuksien ja ominaispäästön epätarkkuutta on käsitelty vain muutamassa selostuksessa. Mittausepävarmuuden analysoinnissa on käytetty useita erilaisia tekniikoita, kuten kokonaisvirhettä, suhteellista kokonaisvirhettä, omaa arviota, M. Hahkalan virheanalyysiä, keskivirhettä, kokonaisepävarmuutta, suhteellista maksimivirhettä, arvioitua virhettä mitatuista arvoista, virheen kokoontumislakia, suhteellista virhettä jne.

Huolimatta siitä, että epävarmuusarviot ja -menetelmät poikkeavat toisistaan selvästi, on epävarmuuksilla ilmeisesti haluttu osoittaa tulosten vaihteluväli. Esimerkiksi vain yhdessä epävarmuusarviossa, VTT:n vertailuryhmän lisäksi, ilmoitetaan, millä luottamustasolla epävarmuus on määritetty. Epävarmuuksia on sekä arvioitu kokemukseräisesti että laskettu yksittäisten mittasuureiden

epävarmuuksista. Yleisin epävarmuuden laskentamenetelmä on ollut määrittää erillisten mittasuureiden epävarmuuksien toisten potenssien summan neliöjuuri seuraavasti:

$$U = \sqrt{u_1^2 + u^2 + \dots + u_n^2}, \quad (3.1)$$

jossa u_i on yksittäisen mittasuureen epävarmuus.

Jos yhtä aikaa tehtyjen mittausten hiukkaspitoisuustuloksia ja niille annettuja epävarmuuksia verrataan keskenään /3/, voidaan todeta, että tulokset eivät satu päällekkäin, vaikka epävarmuudesta tuleva vaihtelu otettaisiin huomioon. Tämä johtuu siitä, ettei mittauksen kaikkia epävarmuustekijöitä, kuten satunnaisvirheitä ja/tai systemaattisia virheitä, tunneta eikä ole olemassa yhtenäistä käytäntöä epävarmuuden määrittämiseksi.

Satunnaisvirheiden tunnistaminen ja niiden eliminointi päästömittauksissa edellyttää vankkaa mittauskokemusta. Systemaattisia virheitä voidaan vähentää esimerkiksi kattavalla mittalaitteiston komponenttien kalibroinnilla. Vertailumittaukset kahden tai useamman mittaajan kesken antavat puolestaan arvokasta tietoa mahdollisista tunnistamattomista virheistä. Esimerkiksi kansallisissa hiukkaspitoisuuden vertailumittauksissa löydettiin sellaisia sekä laitteistosta että tulosten laskemisesta johtuvia virheitä, joilla oli ratkaiseva merkitys tuloksiin. Virheet tiedostettiin ja ao. mittausryhmät korjasivat ne.

Vertailumittauksen tulokset on koottu alkuperäisten selostuksen tulosten perusteella eikä niitä ole jälkeempään korjattu.

Johtopäätökset

Mittaustuloksella on enemmän arvoa, jos myös sen kokonaisepävarmuus on ilmoitettu. Mittaustuloksia voidaan verrata toisiinsa silloin, kun mittausmenetelmät ja tulosten epävarmuuden määrittäminen ovat yhtenäisiä. Tällä tavalla tulosten perusteella on tehtävissä johtopäätöksiä prosessin tilasta, mittausten edustavuudesta ja onnistumisesta sekä tarkasteltaessa mittaustuloksen ja määrätyn raja-arvon suhdetta.

Taulukko 4. Vuoden 1994 hiukkasvertailumittauksiin osallistuneiden ilmoittamat epävarmuudet /3/.

Ryhmä	Ilmoitettu epävarmuuden laji	Hiukkas-pitoisuus	Tilavuusvirta	Päästö
1	kokonaisvirhe, %	33, 47, 69	12, 12, 12	34, 48, 69
2	yhteisvirhe, %	14	10	-
3	virheraja, % varmuuskerroin 2	± 13	± 10	± 17
4	toleranssi, %	± 10	± 15	-
5	suhteellinen kokonaisvirhe, %	-	-	10
6	käytännön virheraja (M. Hahkalan malli), %	± 10	-	± 15
7	mittausepävarmuus (M. Hahkalan malli), %	± 10	± 10	± 15
8	kokonaisepävarmuus, %	15 - 20	15 - 20	15 - 20
9	suhteellinen virhe, %	± 10, ± 15, ± 15	± 7,5	± 15, ± 20, ± 20
10	suhteellinen virhe, %	30	-	40
11	suhteellinen -ja kokonaisepäätarkkuus, %	± 7 (suht. epätarkkuus)	± 6 (suht. epätarkkuus)	± 10 (kokonais- epätarkkuus)
12	suhteellinen kokonaisvirhe, %	-	-	vain ominaispäästö 15
13	epävarmuus, kokonaisepävarmuus, %	-	(epävarmuus) 1	(kokonais-epävarmuus) 7
14	suhteellinen virhe, %	± 10	± 10	± 15
15	suhteellinen maksimivirhe / kokonaisvirhe, %		(suhteellinen maksimivirhe) 9	(kokonaisvirhe) 13 -16
16	käytännön virheraja, %	-	-	± 15
17	kokonaisvirhe, %	n. 5	-	n. 7
18	mittausepäätarkkuus, %		20, 10, 10	10, 10, 10
19	epävarmuus, %	± 11	± 10	± 15
20, VTT	kokonaisepävarmuus, % luottamustaso 95 %	± 13	n. ± 8	± 16

4 MITTAUSMENETELMISTÄ JA MITTAUSTEN EPÄVARMUUTEEN VAIKUTTAVISTA TEKIJÖISTÄ

4.1 YLEISTÄ

Tässä luvussa käsitellään Suomessa yleisimmin käytettävien mittausten menetelmien /1, 2, 3/ ominaisuuksia mittaustulosten epävarmuuden kannalta. Esityksessä mittausten menetelmät kuvataan lyhyesti. Menetelmien käyttöön liittyviin yksityiskohtiin puututaan seikkaperäisesti ja epävarmuuksien pienentämiseksi esitetään keinoja.

4.2 TILAVUUSVIRTAMITTAUKSET

4.2.1 Menetelmän kuvaus

Päästöjen määrittämistä varten tarvitaan tiedot savukaasun virtauksesta. Standardin SFS 3866 /13/ mukaan tilavuusvirta määritetään ns. Pitot-putkimittauksella. Tilavuusvirta voidaan määrittää myös polttoaineanalyysin perusteella standardin SFS 5624 /14/ mukaan.

Pitot-putkimittauksessa kaasun nopeus määritetään kanavassa virtaavan kaasun dynaamisen paineen ja tiheyden avulla. Kaasun dynaaminen paine mitataan Pitot-putkella ja mikromanometrillä. Kaasun tiheys määritetään savukaasun paineen, lämpötilan, happi- (O_2), hiilimonoksidi- (CO), hiilidioksidi- (CO_2) ja vesipitoisuuden avulla. Kanavassa vallitseva paine määritetään mittaamalla kanavan ja ympäristön paine-ero sekä mittaustilan ilmanpaine.

Pitot-putkia on L- tai S-tyyppisiä, ja niiden tulee olla kalibroituja. L-tyypin putken käyttö rajoittuu suhteellisen kuiviin kaasuihin ja pieniin hiukkaspitoisuuksiin sen tukkeutumismahdollisuuden vuoksi. S-tyypin putkea puolestaan voidaan käyttää myös kosteissa ja runsaasti hiukkasia sisältävissä kaasuissa. Lämpötila mitataan yleensä termoelementillä ja digitaalilämpömittarilla, tarvittaessa koko kanavan poikkipinnalta. Vesipitoisuus voidaan määrittää kondensoimalla savukaasunäytteen sisältämä vesihöyry kylmävesihauteessa ja punnitsemalla kondensoitunut vesimäärä tai mittaamalla kaasun kastepiste.

Kaasun tilavuusvirta määritetään mittaamalla kanavan halkaisija, laskemalla pinta-ala ja kertomalla se kaasun keskimääräisellä nopeudella.

4.2.2 Tilavuusvirtamittauksen epävarmuuteen vaikuttavia tekijöitä

Mittauspaikan ja -pisteiden valinta

Häiriöitä, jotka voivat aiheuttaa muutoksia kaasun nopeudessa, ovat mm. kanavassa olevat mutkat, venttiilit ja kanavan koon muutokset. Puhdistinlaitteista esimerkiksi sykloni voi aiheuttaa virtauksen pyörteisyyttä. Standardi SFS 3866 asettaa mittauspaikan sijainnille häiriölähteisiin nähden minimivaatimukset: häiriöttömän etäisyyden tulee olla 2 x hydraulinen halkaisija ennen mittaustasoa ja vähintään 0,5 x hydraulinen halkaisija mittaustason jälkeen. Tällöin ohjeellinen mittauspisteiden kokonaislukumäärä mittaustasossa on 12 - 26 kanavan koon mukaan. Mikäli häiriöiden etäisyys on vähintään 5 x hydraulinen halkaisija ennen mittaustasoa ja vähintään hydraulinen halkaisija mittaustason jälkeen, vaadittava mittauspisteiden lukumäärä on pienimmillään (4 - 20 kanavan koon mukaan). Mittauspisteiden lukumäärät on annettu standardissa kanavalle, jonka halkaisija on 300 - 3 000 mm. Jos mittauspisteitä valitaan vähemmän tai ne sijoitetaan eri pisteisiin kuin standardissa esitetään, saattaa näytteenoton edustavuus huonontua.

Pyöreän kanavan poikkipinta-ala voidaan laskea määrittämällä kanavan sisähalkaisija esimerkiksi työntämällä yhteestä tanko kanavan vastakkaiseen seinään. Kanavan halkaisija määritetään mittaamalla esimerkiksi rullametrimitalla tankoon merkitty pituus. Mittaus tehdään kahdesta ristikkäisestä yhteestä. Kanavan halkaisijana käytetään mittausten keskiarvoa. Suorakaiteen muotoisen kanavan pinta-ala määritetään usein mittaamalla kanavan ulkomitat. Tällöin on otettava huomioon eristekerroksen ja kanavan seinämän paksuus. Jos kanavan poikkipinta-ala on vaikea määrittää mittaamalla, se määritetään rakennuspiirustusten avulla.

Pitot-putki ja paine-eromittari

Pitot-putkien on aina oltava kalibroituja ja S-tyyppin Pitot-putken korjauskerroin on tunnettava. Mahdollisten kolhujen tai pinnalle kiinnittyneiden epäpuhtauksien takia putket pitää huoltaa ja kalibroida säännöllisin väliajoin tuulitunnelissa. S-tyyppin putki on syytä kalibroida molempiin suuntiin. Kalibrointi voidaan suorittaa esimerkiksi vertailumittauksena L-Pitot-putken kanssa. Mittaustilanteessa putken suuaukko suunnataan mahdollisimman tarkasti virtausta vastaan. Pitot-putken suuaukon poikkeama kohtisuorasta virtaukseen nähden aiheuttaa mittaukseen epävarmuutta. Tämä vaikutus on suurempi S-putkella kuin L-putkella. L-putkea onkin hyvä käyttää aina, kun se on mahdollista eli savukaasut ovat riittävän kuivia ja hiukkaspitoisuus riittävän pieni. S-Pitot-putkea käytettäessä on otettava huomioon, ettei sitä saa viedä mittauksessa 5 cm:älähemmäksi kanavan reunaa.

Ennen Pitot-putkimittausta on tarkistettava, että paine-eromittauslinja on tiivis ja että kaikki yhteydet ovat auki. Myös painemittarin kytkennät on syytä tarkistaa ennen mittauksen aloitusta. Paine-eromittarista valitaan sopivin mittausalue

huomioiden kanavan dynaaminen paine. Paine-eromittarin lukema saattaa vaihdella huomattavasti kussakin mittauspisteessä, jolloin yhtä pistettä on mitattava riittävän kauan keskiarvon selvittämiseksi ja vaihteluvälin määrittämiseksi. Molemmat arvot kirjataan mittauspöytäkirjaan.

Kaasun keskimääräistä nopeutta kanavassa laskettaessa dynaamisen paineen arvo on muistettava laskea siten, että ensin otetaan kustakin mittaustasosta neliöjuuri ja vasta niiden summasta lasketaan keskiarvo.

Prosessivaihteluista johtuvat kaasun tilavuusvirran muutokset tilavuusvirta- ja päästömittausten aikana aiheuttavat tilavuusvirtamääritykseen epävarmuutta. Tilavuusvirtavaihteluja voidaan seurata laitoksen prosessitietojen avulla ja/tai mittaamalla jatkuvasti koko mittauksen ajan referenssipitot-putkella savukaasun dynaamista painetta yhdestä pisteestä. Varsinaiset nopeusmittaukset uusitaan tarvittaessa.

Kaasun tiheyden määrittämiseen tarvittavat mittaukset

Kaasun tiheyden määrittämiseen tarvittavat mittaukset tehdään Pitot-putkimittausten yhteydessä. Jos on varmistauduttu siitä, että tiheyteen vaikuttavat kaasukomponentit ja kaasun ominaisuudet (O₂, CO₂, lämpötila ja vesipitoisuus) jakautuvat tasaisesti mittaustasossa, ne voidaan mitata yhdestä pisteestä. Näiden parametrien mahdollinen epätasainen jakautuminen mittaustasolla paikallisesti tai ajallisesti aiheuttaa epävarmuutta nopeuden määrittämisessä.

Lämpötila

Savukaasun lämpötila mitataan yleensä K-tyyppin termoelementillä ja digitaalilämpömittarilla. Termoelementti voidaan kiinnittää Pitot-putkeen, jos on syytä epäillä lämpötilan jakautuvan epätasaisesti kanavassa. Jos havaitaan, että lämpötilajakauma on epätasainen mittaustasolla, tulee kaasun nopeus jokaisessa pisteessä laskea erikseen ja näistä arvoista lasketaan nopeuden keskiarvo. Termoelementti, digitaalimittari ja liitosjohto on hyvä kalibroida yhtenä kokonaisuutena.

Kosteus

Savukaasun kosteus voidaan määrittää jatkuvatoimisesti esim. IR- tai FTIR-analysointilaitteilla, mutta käytännössä se määritetään usein hiukkasmittauksen yhteydessä, jolloin näytteenottoaika määräytyy hiukkasnäytteenoton mukaan. Jos määrittäminen tehdään erikseen, näytteenottoajan on oltava niin pitkä, että kondensoitunut vesimäärä voidaan punnita riittävällä tarkkuudella. Jos savukaasussa on pisaroita, näytteenotto kosteusmäärittäystä varten olisi hyvä suorittaa isokineettisesti, sillä pisarat käyttäytyvät hiukkasten tavoin. Lähellä kastepistettä olevissa kaasuissa saatua vesipitoisuusarvoa tulee verrata ix-diagrammista saatuun arvoon. Jos mitattu vesipitoisuusarvo on suurempi kuin

kaasun kastepistettä vastaava vesipitoisuusarvo, tulee laskuissa käyttää jälkimmäistä.

Näytteenottolinjan tiiviys on tarkistettava ennen näytteenottoa. Hiukkasten poistamista varten oleva suodatin ja näytteenottolinja on tarvittaessa lämmitettävä savukaasun kastepisteen yläpuolelle. Kondenssiastiat on pidettävä riittävän alhaisessa lämpötilassa, esim. kylmävesihauteessa, jotta kondensoituminen olisi mahdollisimman täydellistä. Kondensoitumisen tehostamiseksi kondenssiastiassa voi olla pieni määrä vettä valmiina. Näytteenoton jälkeen pyritään saamaan keräyslinjan osiin kondensoitunut vesi talteen kondenssiastiastaan. Kondenssiastia ja silika-geelipatruuna punnitaan ennen ja jälkeen näytteenoton. Punnituksesta aiheutuva epävarmuutta voidaan pienentää huolellisella kondenssiastioiden ulkopinnan kui-vauksella, käyttämällä kyseisellä alueella kalibroituja vaakaa sekä suorittamalla punnitus tärinättömässä ja vedottomassa tilassa. Näytteenotossa käytettävän kaasukellon ja kaasukellon lämpötilamittareiden on oltava kalibroituja näytteenotossa käytettävällä alueella.

Kaasukomponentit

Standardin SFS 3866 mukaan niiden kaasujen pitoisuudet, joiden tilavuusosuudet ovat yli 2 %, on mitattava 10 %:n tarkkuudella. Tuloksia redusoidessa happi- ja hiilidioksidipitoisuus on määritettävä standardin SFS 5624 vaatimusten mukaisesti ($\pm 0,2$ ja $\pm 0,3$ prosenttiyksikköä riippuen komponentin pitoisuusalueesta). Tässä yhteydessä on huomattava, että standardissa oleva määritystarkkuus-käsite tarkoittanee analysoijan lukematarkkuutta, joka on eri asia kuin tässä raportissa käytetty epävarmuus-käsite.

Happipitoisuus on käytännössä mitattava aina. Normaaleissa polttoprosesseissa hiilidioksidipitoisuus voidaan laskea polttoainetietojen ja palamiskolmion avulla. Palamiskolmion käytössä on oltava varovainen, sillä esim. Absorbenttien tai adsorbenttien esiintyminen savukaasuissa muuttaa kaasupitoisuuksia palamiskolmion ilmoittamasta. Jos tällaista epäillään tai polttoaineen koostumusta ei tunneta tarkkaan, on CO₂:kin tarpeen mitata. Muiden kaasukomponenttien pitoisuudet ovat yleensä alle 2 %, jolloin niiden pitoisuutta ei tarvitse mitata kaasun tiheyden laskemista varten. Ne oletetaan tiheyslaskuissa N₂:ksi.

Jos on aihetta epäillä, että kaasukomponentit ovat jakautuneet epätasaisesti mitaustasossa, tehdään näytteenotto verkko- eli monipistemittauksena.

Ilmanpaine

Mittauspäivän ympäristön ilmanpaine mitataan kalibroidulla ilmapainemittarilla.

4.2.3 Huomioita standardeista

Standardissa SFS 3866 on annettu ohjeelliset mittapisteiden kokonaislukumäärät vain kanaville, joiden hydraulinen halkaisija on 300 - 3 000 mm. Tätä pienemmille tai suuremmille kanaville ei ole annettu ohjeellisia mittapisteiden lukumääriä.

Laskentaesimerkeissä normaalitilan määritelmässä käytetään pyöristettyjä lukuarvoja tarkkojen arvojen (273,15 K, 101,325 kPa) sijasta. Pyöristettyjä arvoja käytettäessä lisätään tulosten epävarmuutta.

Pitot-putkimittauksen suorittamisesta on ohjeita useammassa ISO-standardissa. ISO 3966 (1977) /15/ ja ISO 4006 (1977) /16/ kuvaavat menetelmää prosessivirtojen mittaamiselle suljetuissa kanavissa L-Pitot-putkea käyttäen. ISO 9096 (1992) /17/ kuvaa virtauksen määrittämistä hiukkasmittausten yhteydessä. Uusimman tilavuusvirtauksia käsittelevän, ISO 10780 (1994) /18/ -standardin mukaan ISO 3966 ei sovi sellaisenaan savukaasumittauksiin, koska se ei käsittele S-Pitot-putkea eikä Pitot-putkeen liitettävää näytteenottosondia ja lisäksi se määrittelee mittauksille sellaisen tarkkuuden, jota ei ole tarpeen vaatia päästömittauksissa. ISO 10780:n määrittelemät edellytykset Pitot-putkimittauksille esitellään taulukossa 5.

Taulukko 5. Pitot-putkimittausten edellytykset ISO 10780:n mukaan /18./

Ominaisuus	Vaatimus
Savukaasun nopeus	3 - 50 m/s
Savukaasun tiheys, lämpötila, tilavuusvirta ja paine mittauspisteissä	Vakio
Mittauspaikan etäisyys lähimpään virtauksen häiriölähteeseen ennen, jälkeen mittausta	$\geq 2x, \geq 1x$ kanavan hydr. halk.
Kaasuvirran Reynolsin luku	$> 1\ 200$
Paine-ero Pitot-putken aukoissa	$> 5\ Pa$
Kanavan poikkipinta-ala	$\geq 0,13\ m^2$
Pitot-putken kulma virtaukseen nähden	$\leq 15^\circ$
Kaasun paineen vaihtelu, keskiarvoon nähden	$\leq 24\ Pa$
Kanavan sisäiset dimensiot suhteessa lineaarisiin dimensioihin	$\leq 1,0\ \%$
Negatiivinen virtaus	Ei missään kohdassa mittaustasolla
Kaasun lämpötilan vaihtelu eri mittauspisteissä keskiarvoon nähden	$\leq 5\ \%$

Nykyiset standardit eivät anna ohjeita siitä, miten tilavuusvirtamittaukset pitäisi suorittaa vaihtelevissa olosuhteissa.

4.3 HIUKKASMITTAUKSET

4.3.1 Mittausmenetelmän kuvaus

Suomessa hiukkasmittaukset tehdään yleisesti ottaen suomalaisen standardin SFS 3866 mukaisesti /3/. Valittavana on näytteenottoperiaatteeltaan kaksi mahdollisuutta, in-stack- ja out-stack-menetelmät, joiden erona on suodattimen sijainti joko kanavassa (in-stack) tai kanavan ulkopuolella (out-stack). Hiukkassuodatin voi olla muodoltaan joko taso tai kuppi. Molempia on saatavissa eri-kokoisina ja eri materiaaleista valmistettuina. Yleisimmin Suomessa käytössä olevat suodattimet ovat kvartsikuituisia kuppisuodattimia, joiden massa on 5 - 7 g /3/. Kvartsi- tai lasikuituvillaa käytetään hiukkaserottimina lähinnä vain kaasumaisten komponenttien näytteenotossa /2/. Tasomaisia suodattimia (materiaalina kvartsikuitu, lasikuitu, teflon ja polykarbonaatti) käytetään jonkin verran /3/. Suodattimien punnitustarkkuus vaihtelee laboratorioittain käytettävissä olevan vaa'an toimintatarkkuuden mukaan sekä suodatintyypeittäin. Ennen punnitusta suodattimet pääsääntöisesti kuivataan lämpökaapissa ja jäädytetään eksi-kaattorissa ennen ja jälkeen näytteenoton.

Näytekaasun määrä määritetään yleisesti kuivakaasukellolla, jolloin näytekaasu kuivataan ennen kaasumäärän mittaamista /3/. Savukaasun kosteuden määrittämiseksi lauhdutinyksikkö silikageelipatruunoineen voidaan punnita ennen ja jälkeen näytteenoton tai lauhtunut vesimäärä ja silikageelipatruunaan absorboitunut vesimäärä määritetään erikseen. Isokineettinen näytteenotto voidaan toteuttaa nollapainesondin avulla tai mittaamalla Pitot-putkella näytteenottopisteiden dynaaminen paine ja määrittämällä sen perusteella näytteenoton oikea tilavuusvirta. Tilavuusvirta säädetään esimerkiksi rotametrin avulla. Näytteenoton aikana seurataan ja mitataan myös savukaasun lämpötilaa ja kaasukellon sisäänmenevän ja ulostulevan kaasun lämpötilaa.

4.3.2 Mittaustuloksen epävarmuuteen vaikuttavia tekijöitä

Hiukkasten depositioituminen sondin seinämiin

In-stack- ja out-stack-menetelmien paremmuudesta toisiinsa nähden ei ole selvää näyttöä, mutta kansallisten vertailumittausten tulosten perusteella voi nähdä suuremman hajonnan out-stack-menetelmien tuloksissa kuin in-stack-menetelmien tuloksissa /3/. Käytettäessä out-stack-menetelmää on pidettävä huolta siitä, että suodatinkotelon lisäksi myös sondin sisälämpötila on kastepisteen yläpuolella. Sondin seinämille kertyneet ennen suodatinta olevat hiukkaset kuuluvat näytteeseen, joten ne on syytä ottaa talteen esim. huuhtelemalla. Ennen huuhtelua sondin ulkopinta on syytä puhdistaa, ettei myös siellä oleva pöly siirry

huuhteeseen ja edelleen näytteeksi. Huuhde haihdutetaan myöhemmin laboratorioolosuhteissa, haihdutusjäynnös punnitaan ja lisätään suodattimelle saatuun massaansa pitoisuuslaskentavaiheessa. Se, kuinka merkittävä osuus hiukkasista on depositoitunut sondin seinämään, riippuu näytteenotto-olosuhteista, näytekäasun nopeudesta, hiukkasten kokojakaumasta ja koostumuksesta, sondin lämpötilasta jne. Näin ollen, jos sondin huuhtelu jätetään kokonaan tekemättä, jää depositioosuuden määrittäminen mittauksen arvioinnin varaan. Toisaalta tietyissä olosuhteissa sondin seinämiin voi kiinnittyä muutakin kuin hiukkasia. Jos tällaisesta on epäilyä, on syytä tehdä haihdutusjäynnöksestä kemiallinen analyysi.

Suodatintyyppi

Kuppisuodattimia käytetään yleisesti kaikilla pitoisuusalueilla. Kansallisten vertailu-mittausten tulosten perusteella voidaan nähdä, että tulosten hajonta kasvaa pienillä pitoisuuksilla /3/. VTT:n Saksassa tekemien vertailumittausten perusteella kvartsikuituisen kuppisuodattimen epävarmuus on yli 3-kertainen verrattuna pienen tasosuodattimen (halkaisija 47 mm) epävarmuuteen, kun hiukkaspitoisuus on alle 20 mg/m^3 /19/. Tämä antaisi kuppisuodattimella saatavan mittaustuloksen epävarmuudeksi käytännössä 5 - 7 mg/m^3 . Pienen tasosuodattimen epävarmuudeksi on määritetty noin 2 mg/m^3 . Pienillä hiukkaspitoisuusalueilla kuppisuodattimelle kerätyn massan määrittämisen epävarmuutta lisäävät pieni näytemäärä suhteessa suodattimen massaansa sekä va'an punnitustarkkuus ja suodattimen käsittelyhäviöt. Käsittelyhäviöitä voi pienentää käyttämällä suodatinkeräystekniikoita, joissa itse suodatimeen ei kosketa käsin näytteenotossa eikä punnituksissa. Punnitustuloksen epävarmuuden pienentämiseksi vaaka tulisi kalibroida käytetyllä punnitusalueella myös epäsymmetrisellä kuormalla.

Suodatinmateriaali

Suodatinmateriaalina käytetään yleisesti kvartsikuitua, joka on suhteellisen inertti ympäristöolosuhteille. Se kestää jopa 950°C :n lämpötilaa. Lasikuitusuodattimet ovat hinnaltaan hieman edullisempia, mutta niitä käytettäessä on varmistuttava, ettei tutkittava savukaasu sisällä rikkiyhdisteitä, jotka reagoivat helposti lasikuitumateriaalin kanssa ja lisäävät suodattimelle kerättävän hiukkasnäytteen massaa vääristäen hiukkaspitoisuustulosta. Lasikuitusuodattimet kestävät 550°C :n lämpötilaa. Tasosuodattimia on saatavissa myös mm. teflonista, joka on inerttisyytensä takia erinomainen materiaali tehtäessä esim. raskasmetallianalyysijä suodattimelle kerätystä näytteestä. Teflonsuodattimia on saatavissa aina 260°C : n lämpötilan-kesto asti.

Teflonsuodatin on helppokäyttöisempi raskasmetallianalyysien yhteydessä kuin kvartsikuitusuodatin, jonka käsittely raskasmetallianalyysijä varten vaatii useita happoyhdistelmiä luotettavan analyysituloksen saamiseksi /20/.

Suodattimen käsittely

Kuitusuodattimet käsitellään ennen punnitusta lämpökaapissa niiden sisältämän kosteuden poistamiseksi. Lämpökaapin lämpötilan on oltava yli 100 °C (standardin mukaisesti 110 ± 5 °C), jonka jälkeen suodattimia jäähdytetään eksikaattorissa riittävän kauan, jotta suodattimen (ja näytteen) kuivapaino saadaan luotettavasti punnituksi. Suodattimen kuivapainon voi varmistaa punnitsemalla suodatin uudestaan esim. tunnin kuluttua. Käytännössä suuri ja painava kuitusuodatin (esim. suuri kuppisuodatin) vaatii useiden tuntien jäähdytysajan eksikaattorissa.

Näytekaasun määrän ja kosteuden määrittäminen

Määritettäessä näytekaasun määrä kuivakaasukellolla on myös kaasukellon sisälämpötila määritettävä kattavasti koko mittauksen ajalta.

Määritettäessä savukaasun kosteus näytteenottolinjasta lauhdutinyksiköllä, jossa on silikageelipatruuna, on huomioitava, että näytteeseen kuuluu myös lauhdutusyksikön etupuolella olevaan linjaan tiivistynyt kosteus, joka pitää joko mitata tai arvioida

Näytteenoton isokineettisyys

Näytteenoton isokineettisyydestä poikkeaminen vaikuttaa mitattuun hiukkaspitoisuuteen sitä enemmän mitä suurempia hiukkaset ovat kooltaan. Isokineettisen näytteenoton onnistuminen voidaan selvittää mittaustulosten laskennan yhteydessä vertaamalla suuttimen nopeudeksi laskettua arvoa (näytekaasunmäärä/suuttimen pinta-ala/näytteenottoaika) Pitot-putkimittauksilla saatuun kaasun nopeuteen kanavassa. Jos arvot eivät poikkea toisistaan yli 10 %:a, voidaan katsoa isokineettisyyden vaatimuksen toteutuneen. Ali-isokineettinen näytteenotto kasvattaa ja yli-isokineettinen pienentää hiukkaspitoisuustulosta.

Mittaajan toiminnan vaikutus

Hiukkasmittauksessa käytettävä kontrolliyksikkö (pumppu, kaasukello, venttiilit, lämpömittarit, painemittarit) on syytä kalibroida kokonaisuudessaan.

Mittaajan tulee valita näytteenottomäärät (kaasumäärä, näytteiden lukumäärä) siten, että oletetulla pitoisuusalueella ei ylitetä haluttua mittauserävarmuutta. Tähän vaikuttaa olennaisesti käytettävissä oleva mittausten menetelmä laitteineen. Eräs keino selvittää näytteenoton keston, punnituksen tarkkuuden ja näytteenkäsittelyn riittävyttä on verrata näytesuodatinta tausta- tai nollanäytesuodattimeen. Esimerkiksi Eurovent 4/3 -standardiehdotuksessa (*Air Quality. Stationary source emissions. Determination of the dust concentration in gas carrying ducts. Manual method with performance criteria. 2nd edition. Draft March 92*) todetaan näytteenotosta alle 5 mg:n/ m³ hiukkaspitoisuusalueella seuraavaa: näytteenotto on validi, kun suodattimelle kertynyt hiukkasmassa on

vähintään viisinkertainen verrattuna suodattimen massamuutokseen, joka on aiheutunut muuten samanlaisesta mittaustilanteesta paitsi, että näytteenottoaika on 1 minuutti. Alle 30 mg:n/m^3 hiukkaspitoisuusalueella vaatimuksena on kymmenkertainen massa ja yli 30 mg:n/m^3 alueella 20-kertainen. Näytteenottoaikaa päätettäessä on prosessiolosuhteet otettava huomioon edustavan mittaustuloksen saamiseksi.

Laskettaessa ja valittaessa näytteenottopisteitä on syytä huomioida myös mittausyhteen pituus. Näytteenotossa tulee huolehtia siitä, ettei sondia kanavaan laitettaessa tai mittausyhdettä mittauksen aikana vaihdettaessa sondin suutin pääse koskettamaan kanavan seinämää ja aiheuttamaan näytteen kontaminoitumisen. Mittausyhdettä vaihdettaessa on otettava huomioon myös sondin ja suodatinkotelon mahdollinen jäähtyminen ennen näytteenoton jatkamista. Myös kanavan alipaine tulee huomata. Näytteenoton aloituksessa ja lopetuksessa kanavan alipaine voi aiheuttaa sondin suuttimeen ejektorivaikutuksen ulospäin, jolloin osa näytteestä voidaan menettää. Mittausyhteen vuoto alipaineisessa kanavassa voi laimentaa näytteenoton.

Ennen näytteenottoa linjan tiiviys voidaan tarkistaa esimerkiksi sulkemalla linjan kaasukanavan puoleinen letkun pää ja imemällä linjaan pumpulla näytteenottotilannetta suurempi alipaine (esim. näytelinjan paine näytteenotossa -0,4 bar -> paine tarkistuksessa -0,6 bar), joka todetaan näytteenottolinjan alipainemittarista. Kun linjan pääsäätoventtiili suljetaan ja alipaine linjassa pysyy muuttumattomana esim. minuutin ajan, voidaan linja todeta tiiviiksi. Näytteenoton aikana linjan tiiviyttä kuvaa esim. linjan lopusta mitattava O_2 -pitoisuus. Näytteenoton aikana kaasukellon tasainen pyöriminen voidaan varmistaa sekunttikellon avulla vähintään näytteenoton alussa ja lopussa. Nollapainesondia käytettäessä painemittarin lukemakulmaan ja lukemataajuuteen on syytä kiinnittää huomiota. Näytelinjoihin kertynyt kosteus saadaan talteen letkujen loppuimulla (kaasukellon lukema otettu ylös ennen sitä,) ja letkujen sisältö ravistellaan vielä huolellisesti mukaan kondenssiveteen.

Saman henkilön ja saman kalibroidun vään käyttäminen suodattimen punnituksessa ennen ja jälkeen näytteenoton pienentää kokonaisuvarmuuteen vaikuttavia tekijöitä.

4.3.3 Huomioita standardista SFS 3866

Standardi antaa toimintaohjeet hiukkaspitoisuuden ja -päästön määrittämiseksi tasaisessa prosessissa. Siinä ei kuvata menetelmän käyttöä vaihtelevan prosessin päästöjen määrittämiseksi. Käytännössä sitä kuitenkin käytetään myös vaihtelevissa prosesseissa valitsemalla näytteenottopisteiden lukumäärä, näytteenottoaika ja näytteiden lukumäärä mittaajan harkinnan mukaan. Standardi ei anna vaatimuksia toistomittausten lukumäärälle. Standardissa ei myöskään ole erillisiä ohjeita pienten pitoisuuksien määrittämiseksi (suodatintyyppiä, pun-

nitustarkkuutta, näytekasumääriä, jne.). Standardissa vaaditaan näytteenottolinjan tiiviyyttä, mutta siinä ei pyydetä tekemään tiivistystä ennen (ja jälkeen) näytteenottoa tai seuraamaan sitä näytteenoton aikana (esim. O₂-mittausta kaasukellon ulostulosta) eikä tiiviydelle esitetä ehdottomia vaatimuksia.

Standardi ei ota kantaa in-stack- tai out-stack-menetelmän valintaan eikä se kiinnitä huomiota niiden rakenteelliseen erilaisuuteen, jolla voi olla merkittäväkin vaikutus mittaustuloksen epävarmuuteen vaikuttaviin tekijöihin (sondin lämpötilaan, kaasun nopeuteen sondiputkessa, hiukkasten depositioihin sondin seinämiin, sondin ja suodatinkotelon ulkopinnan puhdistukseen jne.).

Suodattimen valintakriteerit ovat hyvin vaillinaiset; mm. suodattimen hiukkaserotuskyvylle ei aseteta vaatimuksia. Vertailumittausten /3/ perusteella voidaan kuitenkin todeta, että yleisesti käytetyt suodattimet ovat kyllä DOP-testattuja mate-riaaleja. Suodattimen käsittelyohjeen pitäisi olla täsmällisempi. Herää kysymys, riittääkö suodattimen kuumennus 110 °C:ssa (suodatinmateriaalista riippumatta) ennen näytteenottoa, jos savukaasun lämpötila on esim. 250 °C. Toisaalta, jos suodatinnäytteestä määritetään esim. helposti höyrystyviä raskasmetalleja, voiko suodatinta kuumentaa 110 °C:ssa ennen analyysia vai pitäisikö siinä oleva kosteus poistaa esimerkiksi pelkässä eksikaattorissa.

Standardissa ei ole selkeitä ohjeita kuivakaasukellon lämpötilan määrittämisestä ja sondin kärjen asennosta. Tulosten redusoinnissa on huomattava, että redusointiin tarvittavien savukaasun komponenttien määritystarkkuus poikkeaa savukaasun tilan määrittämiseen tarvittavien suureiden määritystarkkuudesta. Ohje siitä, miten toimitaan, kun näytteenottoverkkoa ei voida toteuttaa, puuttuu. Näillä ohjeilla on kuitenkin merkittävä vaikutus mittaustuloksen kokonaisepävarmuuteen ja siihen, miten eri mittajien tulokset ovat vertailukelpoisia keskenään.

Standardi SFS 3866 sisältää myös asiavirheen kohdassa 8.5 ”Kuivan kaasun kiintoainepitoisuus normaalitilassa kanavassa”. Standardissa lasketaan keskimääräinen kiintoainepitoisuus mittaustasossa summanäytteenä määritettynä kaavalla

$$\bar{C}_{dn} = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k C_{dni}, \quad (4.1)$$

jossa

\bar{C}_{dn} on keskimääräinen kuiva kiintoainepitoisuus normaalitilassa kanavassa (g/m³)
 C_{dni} mittauspisteen kuiva kiintoainepitoisuus normaalitilassa (g/m³).

Itseasiassa kaava pitäisi olla muotoa

$$\bar{C}_{dn} = \frac{\sum_{i=1}^k m_i}{\sum_{i=1}^k V_{dni}}, \quad (4.2)$$

jossa

m_i on suodattimelle i kertyneen näytteen massa [g]

V_{dni} näytteenoton i kuivan näytekaasun tilavuus normaalitilassa [m^3].

4.4 JATKUVATOIMISET KAASUMITTAUKSET

4.4.1 Jatkuvatoimiseen kaasunäytteenottoon liittyviä tekijöitä

Jatkuvatoimiset kaasuanalysaattorit

Rikkidioksidia mitataan usein UV-fluoresenssiin tai IR-absorptioon perustuvilla laitteilla. Myös sähkökemiallisia kennoja ja UV-absorptioon perustuvia laitteita on käytössä.

Typhen oksidit mitataan yleisimmin kemiluminesenssiin perustuvilla laitteilla, mutta myös sähkökemiallisia kennoja käytetään jonkin verran.

Hiilimonoksidia ja hiilidioksidia mitataan ei-dispersiivisellä infrapunatekniikalla sekä hiilimonoksidia lisäksi sähkökemiallisilla kennoilla.

Happea mitataan paramagneettisuuteen perustuvilla menetelmillä sekä sähkökemiallisilla kennoilla. Voimalaitoksissa käytetään usein zirkoniumoksidiantureita.

Hiilivedyt mitataan useimmiten liekki-ionisaatioon perustuvilla laitteilla.

Näytteenottolinja

Yleisimmin käytetyt linjamateriaalit ovat polyeteeni, teflon, lasi ja haponkestävä teräs. Savukaasuissa esiintyvät hiukkaset poistetaan näytekaasusta suodattimien avulla. Näytteenottolinjan alussa on karkeasuodatin, joka poistaa suuremmat hiukkaset ja myöhemmin hienosuodatin, joka puolestaan poistaa pienemmät hiukkaset.

Näytteenkäsittely

Usein näytekaasu kuivataan esim. ns. jääkaappiperiaatteella toimivan kuivaimen tai suihkuvirtauskuivaimen avulla ennen sen johtamista analysaattoriin.

Erityyppisiä kaasun kuivaimia ja niiden ominaisuuksia on esitetty mm. viitteessä /21/. Käytössä on myös ns. laimennusmenetelmiä, joissa näytekaasua laimennetaan paineilmalla siten, että kaasun kosteuspitoisuus ja lämpötila tulevat riittävän alhaisiksi. Jotkut analysaattorit ovat lämmitettyjä, jolloin kaasu voidaan johtaa analysaattoriin kuumana ja kosteuden poistoa ei tarvita.

Kalibrointi

Analysaattorin oikein suoritettu kalibrointi on yksi tärkeimmistä tekijöistä, joilla varmistetaan mittausten luotettavuus. Kalibroinnin tarkoituksena on saada selville näytön ja näytekaasupitoisuuden välinen yhteys. Laite voidaan kalibroida yksipistekalibroinnilla, jolloin siihen syötetään yhtä pitoisuutta tutkittavaa kaasua ja nollakaasua (yleensä tyypeä tai synteettistä ilmaa). Analysaattorin lineaarisuutta tutkitaan esim. monipistekalibroinnin avulla.

4.4.2 Mittaustuloksen epävarmuuteen vaikuttavia tekijöitä

Analysaattorin mittaasepävarmuuteen vaikuttavat mm. seuraavat tekijät:

- toistettavuus
- lineaarisuus
- ryömintä (nollapisteen ja kalibroinnin)
- kohina
- likaantuminen
- ympäristöolosuhteet
- häiritsevät komponentit
- kalibrointi (kaasujen epätarkkuus).

Mittaajan on tunnettava kaikkien edellä mainittujen tekijöiden yhteisvaikutus mittaustuloksiin, jotta hän voi antaa luotettavaa tietoa mittaustensa laadusta. Laitevalmistajat ilmoittavat yleensä laitteidensa toistettavuuden, lineaarisuuden, ryöminän ja kohinan vaikutuksen tuloksiin. Analysaattorit täytyy huoltaa säännöllisin väliajoin.

Häiritsevät komponentit

NDIR (Non Dispersive InfraRed) -analysaattorin vastetta hiilidioksidille tutkittaessa on huomattu, että mitatut CO-pitoisuudet nousevat 18 %, kun kaasuseokseen lisätään 15 % CO₂:ta. Tämän perusteella voidaan sanoa, että NDIR-laite ei ole täysin selektiivinen CO:n suhteen /22/. Kalibroinnissa suositellaankin käytettävän kaasuseosta, jossa on CO:n lisäksi CO₂:ta.

NO_x-mittausta kemiluminesenssiperiaatteella häiritsevät ennen kaikkea H₂O ja CO₂.

Rikkidioksidin määrittystä UV-fluoresenssilla häiritsevät hiilivedyt sammuttamalla fluoresenssia. Tästä syystä UV-fluoresenssianalysaattorit on varustettu hiilivetyjen poistoyksiköllä, jonka toiminta tulee tarkistaa esimerkiksi tutkittaessa analysaattorin vastetta häiritseville komponenteille. UV-fluoresenssilla tapahtuvassa mittauksessa myös taustakaasun koostumuksella, etenkin O₂:lla, on merkitystä analysaattorin vasteeseen.

Infrapuna-absorptiossa häiritsevien komponenttien vaikutus aiheutuu siitä, että ne absorboivat säteilyä samalla aallonpituudella kuin tutkittava yhdiste. Häiriövaikutukset voidaan yleensä minimoida tai poistaa valitsemalla tutkittavalle yhdisteelle mahdollisimman spesifinen aallonpituus ja käyttämällä analysaattorissa riittävän korkeatasoista optiikkaa. Esimerkiksi rikkidioksidin mittaamista IR-tekniikalla häiritsee vesi, joten tutkittava savukaasu on huolellisesti kuivattava ennen analysaattoria tekniikalla, joka aiheuttaa mahdollisimman vähäiset rikkidioksidihäviö, tai kalibroitava kostutetulla kalibrointikaasulla.

Savukaasun laimentaminen puhtaalla, kuivalla kaasulla ennen analysointivaihetta pienentää savukaasussa esiintyvien analyysiä häiritsevien yhdisteiden pitoisuudet tasolle, jolla häiriövaikutuksia ei yleensä esiinny. Häiritsevien yhdisteiden vaikutus voidaan kompensoida käyttämällä kalibrointiin kaasuseosta, jossa on mukana tärkeimpiä häiritseviä komponentteja ja joiden pitoisuudet vastaavat samojen yhdisteiden pitoisuuksia savukaasuissa. Käytännössä tämä edellyttää sitä, että mittaajalla on käytössään kalibraattori, jolla pystytään mittausta paikalla tuottamaan tarvittavia kaasuseoksia.

Analysaattorin selektiivisyys tutkittavalle kaasukomponentille on testattava esimerkiksi dynaamisten kaasulaimennusten avulla, sillä useat eri kaasut voivat häiritä tietyn komponentin määrittystä. Yleensä laitevalmistaja ilmoittaa yleisimmät tiedossa olevat häiritsevät komponentit, mutta ne eivät välttämättä riitä kaikissa mittaustilanteissa.

Analysaattoreiden vaste eri komponenteille tulisikin selvittää säännöllisin väliajoin tehtävillä laboratoriokokeilla, joissa simuloidaan savukaasujen pitoisuuksia ja seurataan laitteiden antamaa vastetta.

Ympäristöolosuhteet

Analysaattoreiden valmistajat ilmoittavat manuaaleissa sellaiset olosuhteet, joissa he takaavat laitteidensa ”laadukkaan” toiminnan. Sallittu toimintalämpötila voi olla + 5 °C - + 35 °C ja ilman suhteellinen kosteus 5 - 95 %. Mittaajan on otettava huomioon mittausta paikalla vallitsevat olosuhteet (lämpötila, kosteus, ilmanpaine, tärinä, veto, pölyisyys yms.) ja kirjattava ne muistiin esimerkiksi mittauspöytäkirjaan.

Näytteenottolinja

Näytteenottolinjaa valittaessa on muistettava se, että sen on oltava inerttiä, toisin sanoen se ei saa reagoida tutkittavan kaasukomponentin kanssa ja komponentit eivät myöskään saa diffundoitua sen läpi. Tämän takia esimerkiksi silikonia ei voi käyttää kaasujen päästömittauksissa. Kaasu voi myös adsorboitua linjan pinnalle, jolloin mittauksiin syntyy viivettä.

Yleisimmin käytetyt linjamateriaalit ovat polyeteeni, teflon, haponkestävä teräs ja lasi. Näistä on vertailtu VTT:n tekemässä tutkimuksessa polyeteeniä ja teflonia eri pituuksissa ja eri lämpötiloissa /23/. Tehdyissä kokeissa kumpikaan linjoista ei aiheuttanut SO₂:n ja NO:n pitoisuushäviötä kuivissa kaasuisissa. Linjamateriaalia valittaessa on kuitenkin muistettava se, että esimerkiksi linjan lämmitys saattaa vaatia teflonin käyttöä ja polyeteeni ei välttämättä kestä pitkäaikaista käyttöä.

Linjan tiiviys tulee tarkistaa ennen mittausten aloittamista esim. alipainetestin avulla.

Savukaasuissa esiintyvät hiukkaset eivät saa päästä kaasuanalysaattoreihin, vaan ne on poistettava näytevirrasta suodattimien avulla. Suodattimen materiaalia valittaessa on otettava huomioon se, ettei kyseinen materiaali reagoi tutkittavan kaasukomponentin kanssa. Esimerkiksi hiilivedyillä, etenkin pitkäketjuisilla, on taipumusta adsorboitua suodattimiin (kvartsikuituun, lasikuituun), joten tällaisissa tapauksissa, etenkin pienissä pitoisuuksissa, olisi parasta käyttää välittömästi ennen analysaattoria olevaa haponkestävästä teräksestä valmistettua sintrattua suodatinta, joka voidaan puhdistaa takaisinpuhalluksella.

Näytekaasun kuivaus

Perinteisessä kaasujen päästömittauksessa tarvitaan yleensä erillistä kaasujen kuivaukseen tarkoitettua laitteistoa. Vesihöyryn poistaminen näytteestä saattaa aiheuttaa virheen mittaustuloksiin, sillä tutkittavat kaasut voivat absorboitua veteen ja näin poistua analysoitavasta kaasuvirrasta.

Useille päästökomponenteille on kehitetty viime vuosina analysaattoreita, jotka mittaavat näytekaasupitoisuudet suoraan kosteasta ja kuumasta kaasusta. Kokeellisesti on todettu, että kosteudella ei ollut vaikutusta esimerkiksi NO- tai NO₂-pitoisuuksiin mitattaessa lämmitetyllä NO/NO_x-analysaattorilla /21/.

Ns. jääkaappiperiaatteella toimivan kuivaimen on todettu pienentävän SO₂-pitoisuuksia 12 - 15 % ja NO₂-pitoisuuksia puolestaan 35 - 65 %, mikä on otettava huomioon, jos kuivainta käytetään näiden kaasujen näytteenotossa. NO-, O₂-, CO- ja CO₂-pitoisuuksiin ei tällä kuivaustavalla ole huomattu olevan vaikutusta /21/.

Suihkuvirtauskuivaimen on todettu vaikuttavan NO_x-pitoisuuksiin siten, että pitoisuuksilla 10 - 60 ppm NO₂ + (80 - 520 ppm NO) kuivaimen jää noin 8 - 10 % typpidioksidista. Jos typpimonoksidia ei ole kaasuseoksessa, kuivaimen jää

pitoisuudella 50 ppm noin 10 % typpidioksidista ja noin 5 % muuttuu typpimonoksidiksi /23/.

Rikkidioksidia ei jäänyt suihkuvirtauskuivaimen lainkaan käytettäessä 3 l:n/min virtausnopeutta. Sen sijaan pienemmällä virtausnopeudella kuivaimen jäi noin 5 ppm riippumatta tutkitusta SO₂-pitoisuudesta /23/.

Permeaatiokuivaimella on testattu SO₂-pitoista kaasua. Pitoisuusmuutokset alueella 90 - 600 ppm olivat pienempiä (1 - 4 %) kuin näytteenotosta ja analysaattoreista aiheutunut epätarkkuus ± 5 % mitatuista arvoista /23/.

Laimennussondi

Laimennussondia käytettäessä savukaasu laimennetaan heti näytteenottovaiheessa kuivalla laimennusilmalla, jolloin kosteuspitoisuus pienenee laimennussuhteessa eikä erillistä kosteudenpoistoa tarvita.

Laimennussondin käyttöön liittyy seuraavia mahdollisia virhelähteitä /23/:

- paineen muutokset
- savukaasun tiheyden muutokset
- muutokset savukaasun lämpötilassa
- muutokset laimennusilman paineessa
- riittämätön kalibrointikaasun virtausnopeus kalibrointivaiheessa
- laimennusilman puhtaus.

Savukanavassa tapahtuva paineen muutos voi aiheuttaa vastaavan suhteellisen muutoksen analysaattorin näyttämään. Paineen muutos voi aiheutua kuormituksen muutoksesta tai ulkoilman paineen muutoksesta. Ulkoilman paineen muutos pohjoisilla leveysasteilla on enimmillään noin 5 kPa, mikä aiheuttaa noin 5 %:n muutoksen analysaattorin näyttämään. Tämän takia mittauksissa suositellaankin seurattavan mahdollisia paineen muutoksia. Savukaasun nopeuden muutoksesta aiheutuvat muutokset ovat tasolla 0,5 - 1 %.

Laimennusilman tulee olla puhdasta, jotta kontaminaatio ei aiheuta virhettä mitaustuloksiin, ja mittauksissa tulee pitää huolta siitä, että kriittinen aukko ei tukkeudu tai kulu, mikä muuttaa laimennussuhdetta. Kriittiset aukot voidaan puhdistaa esimerkiksi vedellä ultraäänipesurissa.

Laimennusmenetelmän käyttö vaatii huolellista työskentelyä, jolloin em. virhetekijöiden vaikutusta voidaan pienentää.

Mitattaessa laimennussondilla hyvin kosteita poistokaasuja (60 °C, kylläinen kaasu, sellutehtaan savukaasupesurin jälkeen), on kenttämittauksissa havaittu pienissä (5 - 10 ppm) SO₂-pitoisuuksissa selviä eroja oletettuihin tuloksiin. Syynä on voinut olla laimennussuhteen muutos, joka aiheutuu vesipisaran pääsystä kriittiseen aukkoon laimennussondin lämmityksestä huolimatta, tai joidenkin yhdisteiden kondensoituminen kriittisen aukon pinnalle. Myös mittauksen jälkeen

on havaittu pitoisuuden selvää nousua ajettaessa O-kaasua laimennussondiin ja palautuminen O:aan on ollut hyvin hidasta kestäen jopa 1 tunnin.

Mitattaessa kosteista kaasuista (kuuma-analyysissä, laimennusmenetelmällä) on lisäksi huomattava, että H₂O-pitoisuuden määrittystarkkuus vaikuttaa tuloksena ilmoitettaviin pitoisuuksiin, sillä pitoisuudet muutetaan pääsääntöisesti kuiviin kaasuihin.

Kalibrointi

Kalibroinnin tarkoituksena on varmistaa mittaustulosten luotettavuus, mutta myös mittalaitteen kalibroinnissa voidaan tehdä virheitä mittaustulosten luotettavuuden kannalta. Yksipistekalibroinnin haittana on se, että laitteen lineaarisuutta ei saada tällöin selville. Esimerkiksi, jos analysaattori on kalibroitu pitoisuudella 70 ppm alueella 0 - 100 ppm ja tutkittavan näytekaasun pitoisuus on yli 400 ppm, ei kalibrointi takaa mittaustulosten luotettavuutta.

Laitteiden epälineaarisuus aiheuttaa virhettä myös silloin, kun pitoisuudet vaihtelevat paljon mittaushetkellä. Tällöin saattaa ainoa ratkaisu olla käyttää kahta mittalaitetta, joista toinen mittaa pienet pitoisuudet ja toinen puolestaan suuret.

Analysaattorit kalibroidaan ennen ja jälkeen mittausten, millä tarkistetaan kalibroinnin ja nollan pysyvyys. Kalibrointi tehdään mieluiten näytteenottolinjan läpi. Jos kalibrointitulokset mittausten jälkeen on muuttunut eikä muutoksen syytä ja ajankohtaa voida selvittää, voidaan pienet muutokset (2 - 5 % kalibrointi-arvosta) huomioida laskennallisesti ja ottaa huomioon virhetarkastelussa. Jos muutos on suurempi kuin 5 % alkukalibrointi-arvosta, kannattaa harkita mittauksen uusimista.

Monipistekalibroinnin avulla tarkistetaan analysaattorin lineaarisuus. Tällöin kalibrointikäyrän määrittämiseksi riittää yleensä nollakaasun ohella neljä erilaista kaasupitoisuutta, jotka sisältävät tasaisesti mitattavan kaasun pitoisuuksia koko alueen laajuudelta, esimerkiksi 20 %, 40 %, 60 % ja 80 % alueesta. Monipistekalibrointi tulee tehdä riittävän säännöllisin väliajoin, esimerkiksi kerran vuodessa.

Käytettäessä reaktiivisia komponentteja, kuten NO:a ja NO₂:a sisältäviä kaasuseoksia, ongelmia voi aiheuttaa seosten mahdollinen epästabiilius. Tämän takia kalibrointikaasun valmistajat ilmoittavat kaasuseoksille stabiilisuusajat, joita kaasun käyttäjän on noudatettava.

Kaasupullon paineen laskiessa riittävän alhaiseksi tapahtuu kaasuseoksen pitoisuuksissa usein muutoksia. Kalibrointikaasujen valmistajat ovat asettaneet kaasuseosten käyttöpaineille minimirajat (kaasusta riippuen 2 - 5 bar), jotka tulee huomioida käytettäessä kalibrointikaasuja.

Kalibrointikaasut on säilytettävä pullon mukana tulevan kalibrointitodistuksen ilmoittamassa lämpötilassa, sillä kalibrointikaasu voi esimerkiksi kondensoitua, jos kaasupulloja pidetään alhaisemmissa lämpötiloissa kuin kalibrointitodistukseen on merkitty.

Kalibrointikaasuja käytettäessä on lisäksi muistettava huolellisuus paineenalennusventtiiliä avattaessa ja suljettaessa. Jos painesäädin avataan ilman huuhtelua käytetyllä kalibrointikaasulla, säätimessä oleva kostea ulkoilma diffundoituu kalibrointikaasuun, jolloin kalibrointikaasun pitoisuus muuttuu, etenkin jos säädintä joudutaan irrottamaan ja kiinnittämään usein.

Kalibrointikaasun tausta vaikuttaa myös mittaustuloksiin. Esimerkiksi mitattaessa rikkidioksidia UV-fluoresenssiin perustuvalla laitteella on taustakaasun happipitoisuuden havaittu selvästi vaikuttavan mitattuihin SO₂-pitoisuuksiin. Tämän takia kalibroinnissa suositellaan käytettäväksi kaasua, jonka tausta vastaa mahdollisimman hyvin mitattavan näytekaasun koostumusta. Laimennussondia käytettäessä analysaattorille tulevan kaasun happipitoisuus on käytännössä sama kuin laimennuskaasun happipitoisuus, joten kalibrointikaasun ja näytekaasun taustakaasun vaikutus analysaattorin vasteeseen on pieni.

Tulosten laskenta

Mitattujen pitoisuuksien keskiarvoja laskettaessa on otettava huomioon, että laskuissa käytetään vain todellisia mitattuja pitoisuuksia eikä esimerkiksi kalibroinnin aikaisia arvoja, mitta-alueen ylityksiä tai laitteen häiriötilanteiden aikaisia mitta-arvoja.

Muutettaessa pitoisuuksia kosteista kaasuista kuiviin ovat yleensä käytössä vain hetkellisesti mitatut vesipitoisuudet. Jos polttoaineen kosteuspitoisuus tai palamisen ilmakerroin vaihtelee voimakkaasti, muuttuu myös kaasun vesipitoisuus, mikä lisää kosteuden mukaan muunnettujen tulosten epävarmuutta.

4.4.3 Huomioita standardeista

Jatkuvatoimista kaasunäytteenottoa on standardissa SFS 3869 ”Ilmansuojelu. Kaasu-maisten päästöjen määrittäminen” /24/ käsitelty melko vähän. Eri näytteenottomenetelmistä (ns. kuuma-kostea- ja laimennusnäytteenotosta) ei standardissa ole mainintaa, kuten ei myöskään kaasun kuivauksesta ja analysaattorin kalibroinnista.

Standardissa SFS 5624 ”Ilmansuojelu. Päästöt. Savukaasun tilan määrittäminen” /14/ on ilmoitettu hiilidioksidin ja hapen määrittämissä tarkkuudet redusointia varten. Määrittämissä tarkkuudet käsittävät ko. standardissa analysaattorin lukematarkkuutta, mikä on eri asia kuin tässä raportissa käytetty epävarmuus-käsite.

Kaasunäyte otetaan yleensä yhdestä pisteestä. Kaasun jakauman tasaisuudesta mittaustasolla standardi SFS 3869 ilmoittaa ainoastaan sen, että mittaajan on varmistettava kaasuvirran homogeenisuus.

Kaasuvirta on yleensä homogeeninen, jos ennen mittauskohtaa on turbulenssia aiheuttavia tekijöitä, kuten esimerkiksi puhallin, ja jos kanavassa ei ole vuotoja turbulenssia aiheuttavan tekijän jälkeen. Jos on vähänkin epävarmuutta kaasun homogeenisuudesta, on kaasujakauma mittaustasolla määritettävä. Jakauman voi määrittää esimerkiksi O₂:lla, joka on eräs tarkimmin ja helpoimmin määritettäviä kaasuja. Yleensä tämän määrittämisen tulos antaa selvityksen myös muiden kaasujen jakaumasta, mutta jos mittaus tapahtuu välittömästi jonkin tietyn kaasun puhdistimen jälkeen, on jakauma parasta määrittää ko. kaasulla. Esimerkiksi SO₂-pitoisuuden epätasaisesta jakaumasta on esitetty arveluja, kun mittaustaso on lähellä SO₂-pesuria /25/.

4.5 PÄÄSTÖJEN LASKEMINEN MITTAUSTULOSTEN PERUSTEELLA

Yksittäisen mittauksen päästö on mittauksen aikaisen keskimääräisen tilavuusvirran (m³/s) ja keskimääräisen hiukkas-kaasupitoisuuden (mg/m³) tulo /13, 23/. Palamisprosesseissa ilmoitetaan usein myös ominaispäästö sisäänsyötettyä energiayksikköä kohti. Standardissa SFS 5624 ”Ilmansuojelu. Päästöt. Savukaasun tilan määrittäminen.” on kohdassa 6.1 esitetty ominaispäästön laskemiseksi laskentayhtälö /14/

$$q_e = c_m \cdot n \cdot k \cdot Q_s, \quad (4.3)$$

jossa

- q_e on ominaispäästö sisäänsyötettyä energiayksikköä kohti (mg/MJ)
- c_m mitattu epäpuhtauspitoisuus kuivassa kaasussa normaalitilassa (mg/m³)
- n ilmakerroin
- k polttoaineen kosteudesta johtuva kerroin
- Q_s kuivan polttoaineen palamisesta syntyvä kuiva savukaasumäärä energiayksikköä kohti normaalitilassa (m³/MJ).

Pelkällä päästöarvolla sinänsä on hyvin vähän painoarvoa, joten tulos on aina sidottava prosessiin. Kertaluonteisen päästömittauksen tulosta käytetään yleensä pidempiaikaisen, mm. vuosipäästöjen, laskennan pohjana, joten mittauksen tulee olla prosessin suhteen edustava.

Epävarmuus päästömittauksessa aiheutuu pitoisuusmittauksesta ja tilavuusvirtamittauksesta. Lisäksi prosessista aiheutuvat mittaustason pitoisuus- ja lämpötilavaihtelut lisäävät päästömittauksen epävarmuutta.

5 ESIMERKKI MITTAUSTULOSTEN EPÄVARMUUDESTA

5.1 YLEISTÄ

Koska yksittäisen päästömittaustuloksen kokonaispävarmuus riippuu lukuisista tilannekohtaisista tekijöistä, sen suuruuden arviointia lähestytään tässä käsittelemällä erilaisia esimerkkitapauksia. Valittiin kaksi erityyppistä mittausta paikkaa, joissa annetaan tehtäville mittauksille toimintatapaohjeet ja arvioidaan tulosten epävarmuudet tällaisissa olosuhteissa.

Kriteerit valittaville laitoksille olivat:

- tyypillinen Suomessa
- VTT mitannut ko. laitoksessa
- laitos mittaa itse sekä jatkuvatoimisesti että jaksoittaisesti
- kivihiiivoimalaitos (savukaasujen suhteellinen kosteus pieni): NO_x- ja SO₂-vähennystekniikkaa
- sellutehdas, hajukaasujen poltto (savukaasujen suhteellinen kosteus suuri, lähellä kyllästymispistettä): savukaasupesuri, savukanavassa kulkee erilaisia poistokaasuja.

Valitut kohteet on kuvattu taulukoissa 6 ja 7.

Taulukko 6. Mittausolosuhteet kivihiilivoimalaitoksessa esimerkkitapauksessa.

Mittauksiin liittyvä prosessi	Kivihiilen pölypoltto, low-NO _x -polttimet, puolikuiva rikinpoisto	
Paikka		Piippu, rikinpoiston jälkeen
Korkeus maasta	m	35
Etäisyys ed. mutkasta	m	n. 20 (> 5 x hydr. halk.)
Kanavan muoto		pyöreä
Kanavan sisämitat	m	3,0
Savukaasut		
Kosteus, ka. ¹⁾ ± vaihtelu ²⁾ ajallisesti ³⁾	kg/kg	0,074 ± 5%
Lämpötila, ka. ¹⁾ ± vaihtelu ²⁾ ajallisesti ³⁾	°C	86 ± 1%
Nopeus, keskiarvo	m/s	28
Nopeuden vaihtelu ²⁾ mittaustasolla	%	± 3 %
Nopeuden vaihtelu ²⁾ ajallisesti	%	± 5 %
Savukaasukomponentit		
SO ₂ ka. ¹⁾ ± vaihtelu ²⁾ ajallisesti ³⁾	mg/m ³	280 ± 12 %
NO _x ka. ¹⁾ ± vaihtelu ²⁾ ajallisesti ³⁾	mg/m ³	330 ± 21 %
Hiukkaset, keskiarvo	mg/m ³	1
O ₂ , keskiarvo ± vaihtelu ²⁾ ajallisesti ³⁾	%	6,5 ± 5
CO ₂ , keskiarvo	%	12,5
CO, vaihtelu	ppm	140 - 1 400

1) ka. on keskiarvo.

2) Suhteellinen vaihtelu keskiarvoon nähden.

3) 1 mittauspäivän aikana.

Tässä luvussa 5 esitettäviin epävarmuuslaskelmiin ei sisällytetty edustavuudesta ja toistettavuudesta johtuvia epävarmuuksia, joten saatu lukema kuvaa menetelmän epävarmuutta hyvissä mittausolosuhteissa eli tavallaan menetelmän minimi epävarmuutta. Puutteet mittauksen edustavuudessa ja toistettavuudessa kasvattavat epävarmuutta.

Taulukko 7. Mittausolosuhteet sellutehtaan hajukaasujen polton jälkeen esimerkkitapauksessa.

Mittauksiin liittyvä prosessi	Hajukaasujen poltto, polttoaineen keittämöltä ja haihduttamolta tuleva metanoli sekä väkevät hajukaasut, savukaasupesuri	
Paikka		Savukaasupesurin jälkeen
Korkeus maasta	m	12
Etäisyys ed. mutkasta	m	4,5
Kanavan muoto		Pyöreä
Kanavan sisämitat, halkaisija	m	1,1
Savukaasut		
Kosteus, ka. ¹⁾ ± vaihtelu ²⁾ ajallisesti ³⁾	kg/kg	0,168 ± 3 %
Lämpötila, ka. ¹⁾ ± vaihtelu ²⁾ ajallisesti ³⁾	°C	61 ± 2 %
Nopeus, keskiarvo	m/s	4,8
Nopeuden vaihtelu ²⁾ ajallisesti ³⁾	%	± 4
Nopeuden vaihtelu ²⁾ mittaustasolla	%	± 12
Savukaasukomponentit		
SO ₂ ka ± vaihtelu ²⁾ ajallisesti ³⁾	mg/m ³	23 ± 30%
NO _x keskiarvo	mg/m ³	830
Hiukkaset, keskiarvo	mg/m ³	<5
O ₂ , ka. ± vaihtelu ²⁾ ajallisesti ³⁾	%	11,9 ± 3%
CO ₂ , ka. ± vaihtelu ajallisesti ³⁾	%	4,7 ± 5%
CO, keskiarvo	ppm	100

1) ka. on keskiarvo.

2) Suhteellinen vaihtelu keskiarvoon nähden.

3) 7 mittauspäivän aikana.

5.2 MITTAUSTAPAHTUMAN KUVAUS KOHTEEKSI VALITUISSA LAITOKSISSA

5.2.1 Mittaustason valinta

Kivihiiuvoimalaitos

Mittaustaso valitaan piipusta 35 m:n korkeudelta (ritilätaso), jossa on useita mittaussyhteitä. Etäisyys häiriölähteestä on n. 20 m. Tämä on n. 6,5 kertaa kanavan hydraulinen halkaisija.

Sellutehtaan hajukaasujen poltto

Mittaustaso on 12 m korkeudella maasta, etäisyys edeltävään häiriölähteeseen on 4,5 m. Koska kanavan hydraulinen halkaisija on 1 m, etäisyys edeltävään häiriölähteeseen on hieman alle 5 x kanavan hydraulinen halkaisija.

5.2.2 Kanavan halkaisijan mittaus

Kivihiiuvoimalaitos

Kanavan halkaisija on n. 3 metriä. Kanavan halkaisija mitataan työntämällä mittaussyhteestä tanko kanavan vastakkaiseen seinään. Mittaus suoritetaan kahdesta vastakkaisesta yhteestä. Tankoon merkitty halkaisija mitataan normaalilla rullametrimitalla. Kanavan halkaisijana käytetään mittausten keskiarvoa.

Sellutehtaan hajukaasujen poltto

Kanavan halkaisija on n. 1 metri. Kanavan halkaisija mitataan työntämällä mittaussyhteestä tanko kanavan vastakkaiseen seinään. Mittaus suoritetaan kahdesta vastakkaisesta yhteestä. Tankoon merkitty halkaisija mitataan normaalilla rullametrimitalla. Kanavan halkaisijana käytetään mittausten keskiarvoa.

5.2.3 Mittauspisteiden valinta

Mittauspisteiden lukumäärä mittaustasossa määräytyy standardin SFS 3866 mukaisesti. Kivihiiuvoimalaitoksen tapauksessa mittauspisteitä valitaan mittaustasolle 20 kpl eli 10 pistettä halkaisijalle. Mittauspisteiden etäisyydet kanavan sisäpinnasta lasketaan standardin SFS 3866 mukaisesti ja merkitään Pitot-putkeen. Mittauspisteet merkitään Pitot-putkeen 0,01 m:n tarkkuudella. Kivihiiuvoimalaitoksessa mittauskohda on sellainen, että siinä ei esiinny kanavoituneisuutta tai pyörteisiä virtauksia.

Sellutehtaassa mittauspaikka on lähellä savukaasupesuria, jolloin on syytä epäillä kaasujen kanavoitumista. Ennen varsinaisten mittausten aloitusta kartoitetaan mittaustason happipitoisuusprofiili. Jos happipitoisuus vaihtelee merkittävästi mittaustasossa, tehdään myös kaasujen näytteenotto monipistemittauksena.

5.2.4 Näytteenotto

Kivihiilivoimalaitoksessa savukaasun lämpötila on yli kastepisteen, jolloin erillistä sondin lämmitystä ei tarvita. Sellutehtaalla mittaukset tehdään savukaasupesurin jälkeen, jossa savukaasu on kylläistä. Tällöin suodatinkotelo ja näytteenottosondi on lämmitettävä. Suodatinmateriaalina käytetään kvartsikuitua, joka ei absorboi rikkidioksidia. Kaasumittausten linjamateriaalina käytetään sellaista materiaalia, joka ei reagoi tutkittavan savukaasun kanssa, esimerkiksi PTFE:tä tai haponkestävää terästä. Näytteenottolinjojen tiiviys tarkastetaan tiiviystestin avulla. Jos 0,2 baarin alipaine ei pysy sondin päästä suljetussa linjassa kahta minuuttia, tarkistetaan liitokset ja testataan tiiviys uudelleen.

Savukaasun tilavuusvirran mittaukseen käytetyt erilliset laitteet ja niiden laadunvarmistustoimet esimerkkitapauksissa esitetään taulukossa 8. Tilavuusvirran määrittämiseen tarvittavat kaasukomponentit määritetään jatkuvatoimisella analysaattorilla ja kosteus hiukkasmittauslinjan avulla.

Taulukko 8. Tilavuusvirran mittaukseen valitut laitteet esimerkkikohteissa ja niiden laadunvarmistus. (Kohteet kuvattu taulukoissa 6 ja 7.)

Tilavuusvirta	Kivihiilivoimalaitos	Sellutehdas (hajukaasujen poltto)
Pitot-putki	L-Pitot	S-Pitot
kalibrointi	jäljitetyksi ¹⁾ kerran vuodessa	
paine-eromittari	mikromanometri	
kalibrointi	jäljitetyksi kerran vuodessa	
lämpötila	NiCr/Ni-termoelementti + digitaalimittari	
kalibrointi	jäljitetyksi kerran vuodessa	

1) Jäljitettävyys: mittaustuloksella on yhteys mittanormaalien katkeamattoman vertailuketjun kautta asianmukaisiin, kansainvälisiin tai kansallisiin mittanormaaleihin /26/.

Kaasumaisten komponenttien mittaukseen käytetyt laitteet ja niiden laadunvarmistustoimet esimerkkitapauksissa esitetään taulukossa 9.

CO-, CO₂- ja O₂-mittaukset: Näytekaasu kuivataan kondensoinnin avulla. Tutkittujen kaasujen (O₂, CO ja CO₂) ei ole todettu jäävän kondenssiveteen, joten kui-

vauksessa ei tapahdu häviöitä näiden komponenttien suhteen.

SO₂-mittaus: Rikkidioksidia mitattaessa käytetään laimennussondia, joka laimentaa näytekaasun siten, että muuta kosteudenpoistoa ei tarvita.

NO_x-mittaus: Typen oksidit määritetään kuumista kaasuista, jolloin kosteuden poistoa ei tarvita.

Mittalaitteet valitaan siten, että niiden alueet ovat sopivia mitattaville pitoisuuksille.

CO-mittauksiin tarvitaan kolme eri laitetta, sillä pitoisuudet kivihiilivoimalaitoksen savukaasuissa olivat 140 - 1 400 ppm. Koska CO₂ vaikuttaa häiritsevästi CO-mittaukseen NDIR-laitteella, mittauksissa käytetään kalibrointikaasuna CO/CO₂-seoskaasua.

Kivihiilivoimalaitoksen mittauksissa kriittisen aukon koko on 250 ml/min ja laimennuskaasun virtaus 6 000 ml/min, jolloin laimennussuhde on 25. Vastaavasti sellutehtaan mittauksissa kriittisen aukon koko on 150 ml/min ja laimennuskaasun virtaus 5 500 ml/min, jolloin laimennussuhde on 38. Tällöin saadaan savukaasun kosteuspitoisuus laimennettua niin alhaiseksi, ettei näytteenotossa tapahdu kondensoitumista.

Taulukko 9. Kaasumaisten komponenttien mittaukseen valitut laitteet esimerkkikohteissa ja niiden laadunvarmistus. (Kohteet kuvattu taulukoissa 6 ja 7.)

	Kivihiilivoimalaitos	Sellutehdas (hajukaasujen poltto)
O₂: mittausalue	0 - 10 %	0 - 25 %
periaate	hapen paramagneettisuus	
laitteen tarkkuus *)	< ± 1 % täydestä näytämästä	
kalibrointi	N ₂ ja 5,0 % O ₂ , ennen ja jälkeen mittauksen	N ₂ ja ilma, ennen ja jälkeen mittauksen
CO-analysaattori 1		
mittausalue	0 - 2 %	
periaate	ei-dispersiivinen infrapuna- absorptio (NDIR)	
laitteen tarkkuus	± 1 % täydestä näytämästä	
kalibrointi	N ₂ ja 4000 ppm CO, ennen ja jälkeen mittauksen	
CO-analysaattori 2		
mittausalue	0 - 200 ppm	
periaate	ei-dispersiivinen infrapuna- absorptio (NDIR)	
laitteen tarkkuus	± 2 % täydestä näytämästä	
kalibrointi	N ₂ ja 100 ppm CO, ennen ja jälkeen mittauksen	
CO-analysaattori 3		
mittausalue	0 - 4 000 ppm	
periaate	kemiallinen kenno	
kalibrointi	N ₂ ja 4 000 ppm CO ennen ja jälkeen mittauksen	
CO₂: mittausalue	0 - 20 %	0 - 20 %
mittauseriaate	ei-dispersiivinen infrapuna- absorptio	ei-dispersiivinen infrapuna- absorptio
laitteen tarkkuus	± 1 % täydestä näytämästä	± 1 % täydestä näytämästä
kalibrointi	N ₂ ja 15 % CO ₂ ennen ja jälkeen mittauksen	N ₂ ja 5,0 % CO ₂ ennen ja jälkeen mittauksen
SO₂: mittausalue	0 - 5 ppm	0 - 2 ppm
periaate	UV-fluoresenssi	
laitteen tarkkuus	1 % lukemasta	
kalibrointi	synt. ilma ja 70 ppm SO ₂ ennen ja jälkeen mittauksen	synt. ilma ja 70 ppm SO ₂ ennen ja jälkeen mittauksen
NO_x: mittausalue	0 - 1 000 ppm	
periaate	kemiluminesenssi	
kalibrointi	N ₂ ja 400 ppm NO ennen ja jälkeen mittauksen	
näytteenoton kesto	2 h	

*) Laitevalmistajan ilmoittama.

Analysaattorien lineaarisuus tarkistetaan esimerkiksi kerran vuodessa laboratoriossa monipistekalibroinnin avulla. Varsinainen kalibrointi ennen mittauksia tehdään mahdollisimman lähellä tutkittavaa pitoisuutta. Monipistekalibroinnin jälki haetaan säännöllisin välein, kalibrointikaasut ovat jäljitettäviä ja kalibrointikaasujen käytössä noudatetaan valmistajan antamia ohjeita (säilytyslämpötila, minimikäyttöpaine, stabiilisuus aika). Kalibrointikaasujen valmistajan ilmoittama tarkkuus on normaalisti kaasusta riippuen $\pm 1 - \pm 3$ % pitoisuusarvosta.

Hiukkasmittauksessa käytetyt laitteet ja niiden laadunvarmistus esimerkkitapauksissa esitetään taulukossa 10.

Taulukko 10. Hiukkasmittaukseen valitut laitteet esimerkkikohteissa ja niiden laadunvarmistus. (Kohteet kuvattu taulukoissa 6 ja 7..

	Kivihiiivoimalaitos	Sellutehdas (hajukaasujen poltto)
menetelmä	in stack	out stack
suodatinmateriaali	kvartsikuitu	kvartsikuitu
kuppi- tai tasosuodatin	taso	taso
kontrolliyksikkö:		
näytekaasun tilavuus	5 m ³	5 m ³
näytämäärä	5 mg	5 mg
punnitustarkkuus	0,01 mg	
mitattu O ₂ -pitoisuus	6,5 %	12 %
mittapisteeet (paikan sopivuus/lukumäärä)	hyvä/20	huono/12
laitteiden kalibrointi ja huolto		
hiukkasvaaka	jäljitetty kalibrointi esim. kerran vuodessa ¹⁾ , seurantapunnus	
kondenssivaaka	-----”-----	
sondinsuutin	halkaisijan tarkistus kerran vuodessa ¹⁾	
lämpötilat		
termoelementti + digit. mittari: savukaasu, kaasukello	jäljitetty kalibrointi kerran vuodessa ¹⁾	
lämpötilamittari: kuivausuuni	lämpötilan kalibrointi kerran vuodessa ¹⁾	
näytekaasun tilavuusvirta		
kaasukello	kalibroidaan käyttönormaanin ²⁾ avulla kerran vuodessa ₁₎	
rotametri	kalibroidaan käyttönormaanin avulla tarvittaessa	
sekundaattori	-----”-----	
ilmanpaine	jäljitetty kalibrointi kerran vuodessa ¹⁾	
pumpun huolto	suodattimien vaihto tarvittaessa	
näytteenoton edustavuus	hyvä	kohtalainen
näytteenoton kesto	2,5 h	2,5 h
tiivestestaus	alipainetesti koko linjalle	

1) Kalibrointi ohjeellinen.

2) Käyttönormaali = mittanormaali, jolla tarkistetaan käyttömittauslaitteita.

Mittanormaali, ks. taulukko 8.

5.3 EPÄVARMUUSLASKELMAT

Mittauksen epävarmuuslaskelmat tehtiin FINAS S12/1992 /4/ -ohjetta soveltaen. Taulukoissa 11 ja 12 esitetään eri savukaasukomponenttien mittaamisessa syntyneet epävarmuudet. Epävarmuuslaskelmat sisältävät kaikki mittausten menetelmien epävarmuuslähteet, niitä vastaavat keskihajonnat ja laskentatavat tai arviointimenetelmät. Tuloksen epävarmuus on ilmoitettu siten, että keskihajonnat on kerrottu kertoimella kaksi, mikä vastaa normaalijakautuneessa aineistossa 95%:n luottamustasoa. Laskuissa on otettu huomioon **vain mittalaitteista ja näytteenkäsittelystä aiheutuvat tekijät**. Mittausten edustavuutta epävarmuuslaskelmissa ei ole otettu huomioon. Liitteessä 3 on esimerkki hiukkaspitoisuuden epävarmuuden laskennasta.

Tilavuusvirran määrittämisen eräs merkittävimpiä epävarmuuteen vaikuttavia tekijöitä on mittaustason pinta-alan määrittämisen epävarmuus.

Hiukkaspitoisuusmittausten epävarmuuteen vaikuttaa merkittävästi hiukasmassan määrittämisen epävarmuus, joka muodostuu mm. sondidepositioista, käsittelyhäviöistä, punnituksen epävarmuudesta ja suodattimen massan vakioimisesta ennen punnitusta.

Kaasumittausten epävarmuuteen vaikuttaa eniten analysaattorin lineaarisuus. Tämä tulee hyvin esiin CO-mittauksissa, joissa pitoisuuksien voimakkaan vaihtelun takia on jouduttu käyttämään useita eri mittalaitteita ja mittausalueita. Kun toimitaan mittaustason alarajoilla (esim. 1 400 ppm mitattu 20 000 ppm:n alueella), suurenevät epävarmuudet voimakkaasti.

NO₂-mittauksissa alue on NO:n takia 1 000 ppm. Tällöin jo pelkästään analysaattorien epälineaarisuuden vuoksi epävarmuus mitatuille (tai arvioiduille) 10 ppm NO₂-pitoisuuksille on yli 100 %. Lisäksi NO₂:n määrittäminen vaikeuttaa joissakin tapauksissa NO₂:n muuntuminen NO:ksi (linjojen tai epäpuhtaiden suodattimien vaikutuksesta) ja NO:n mahdollinen hapettuminen NO₂:ksi runsaasti happea sisältävässä ympäristössä. Yleensä typpidioksidia on savukaasuissa pieniä määriä, joten NO_x-määrityksen epätarkkuus aiheutuu suurimmalta osaltaan NO-määrityksen epävarmuuksista.

Taulukko 11. Päästöjen määrittämiseen liittyvät mittaukset ja niiden epävarmuudet esimerkkitapauksessa. Kivihiilivoimalaitos.

Komponentti	Mittausarvo	Laskettu arvo	Epävarmuus % ^{*)}
Savukaasun tila			
Kanavan halkaisija	3,0 m		2
Lauhtunut vesimäärä	460 g		4
Savukaasun lämpötila	86 °C		2
Dynaaminen paine	400 Pa		12
Ylipaine kanavassa	-0,64 kPa		23
Ilmanpaine	101,7 kPa		0,2
Kuivan kaasun tiheys		1,36 kg/m ³	1
Kostean kaasun nopeus		29 m/s	6
Kostean kaasun tilavuusvirta kanavassa		204 m ³ /s	8
Kuivan kaasun tilavuusvirta normaalitilassa		138 m ³ /s	8
Hiukkaspitoisuudet			
Hiukkasnäytemäärä ^{**)}	5,0 mg		48
Näytekkaasun tilavuus	5,0 m ³		7
Kaasukellon lämpötila	25 °C		6
Kuivan kaasun hiukkaspitoisuus normitilassa		1 mg/m ³	48
Hiukkaspäästö		540 g/h	49
Kaasukomponenttien pitoisuudet			
SO ₂	99 ppm	290 mg/m ³	5
NO	150 ppm	200 mg/m ³	10
NO ₂	10 ppm (arvio)		>100
CO	140 ppm		4
CO (alue 4 000 ppm)	1 400 ppm		7
CO (alue 20 000 ppm)	1 400 ppm		30
CO ₂	12,5 %		4
O ₂	6,5 %		3
Kaasukomponenttien päästöt			
SO ₂		144 kg/h	9
NO		99 kg/h	13

*) 95 %:n luottamustasolla.

***) Suutindepositioksi ja käsittelyhäviöksi arvioitu 2 mg.

Taulukko 12. Päästöjen määrittämiseen liittyvät mittaukset ja niiden epävarmuudet esimerkkitapauksessa. Sellutehtaan hajukaasujen poltto.

Komponentti	Mittausarvo	Laskettu arvo	Epävarmuus % *)
Savukaasun tila			
Kanavan halkaisija	1,1 m		2
Lauhtunut vesimäärä	1 010 g		3
Savukaasun lämpötila	61 °C		2
Dynaaminen paine	12 Pa		29
Ylipaine kanavassa	-0,16 kPa		15
Ilmanpaine	101,7 kPa		0,2
Kuivan kaasun tiheys		1,31 kg/m ³	1
Kostean kaasun nopeus		5,0 m/s	15
Kostean kaasun tilavuusvirta kanavassa		4,8 m ³ /s	16
Kuivan kaasun tilavuusvirta normaalitilassa		3,1 m ³ /s	16
Hiukkaspitoisuudet			
Hiukkasnäytemäärä **)	5,0 mg		49
Näytekaasun tilavuus	5,0 m ³		7
Kaasukellon lämpötila	25 °C		6
Kuivan kaasun hiukkaspitoisuus normitilassa		1 mg/m ³	50
Hiukkaspäästö		11 g/h	52
Kaasukomponenttien pitoisuudet			
SO ₂	8 ppm	23 mg/m ³	24
NO	400 ppm	530 mg/m ³	6,3
NO ₂	10 ppm		>100
CO	100 ppm		5,2
CO ₂	4,7 %		8,8
O ₂	11,9 %		3,0
Kaasukomponenttien päästöt			
SO ₂		0,3 kg/h	29
NO		5,8 kg/h	17

*) 95 %:n luottamustasolla.

**) Suutindepositioksi ja käsittelyhäviöksi arvioitu 2 mg ja lisäksi sondidepositioksi 0,5 mg.

6 VUOSIPÄÄSTÖJEN LASKENTA

6.1 YLEISTÄ

Päästökomponentin pitoisuuden mittaaminen savukaasuista on vain yksi osa päästöjen määrittämisestä. Päästöt aika- tai tuotantoyksikköä kohti ovat määreitä, joita esiintyy lainsäädännössä ja esimerkiksi kansainvälisissä päästöjen vähentämissopimuksissa. Näiden laskemiseksi tarvitaan pitoisuuden lisäksi useita tekijöitä, joilla on omat epävarmuutensa. Täten päästön epävarmuus on aina suurempi kuin pitoisuuden. Päästöt vuositasolla on yleinen tapa ilmoittaa laitoksen päästöt. Kirjallisuudesta löytyy hyvin vähän viitteitä vuosipäästöjen laskentamenetelmistä ja niiden epävarmuustekijöiden hallitsemisesta.

Poistokaasun tilavuusvirran määrittäminen on yksi tärkeimmistä vuosipäästöjen määrittämiseen vaikuttavista tekijöistä pitoisuusmäärityksen lisäksi. Tilavuusvirtaa ei yleensä mitata suoraan vaan epäsuorasti muista prosessiarvoista. Jos pitoisuuden ja tilavuusvirran mittaus ei ole jatkuvatoimista vaan jaksoittaista, aiheutuu epävarmuutta siitä, kuinka hyvin nämä jaksoittaiset arvot kuvaavat prosessin eri tilanteita.

6.2 JATKUVATOIMISTEN JA JAKSOITTAISTEN PÄÄSTÖMITTAUSTEN VERTAILU

6.2.1 Mittausmenetelmät

Jatkuvatoiminen päästömittaus toteutetaan yleensä kiinteästi laitokseen asennetuilla mittalaitteilla, ja mittaustulokset antavat informaatiota päästökomponenttien ajallisesta vaihtelusta koko prosessin toiminta-ajan. Jaksoittainen päästömittaus toteutetaan manuaalisena kertamittauksena tai lyhytaikaisena jatkuvatoimisena mittauksena.

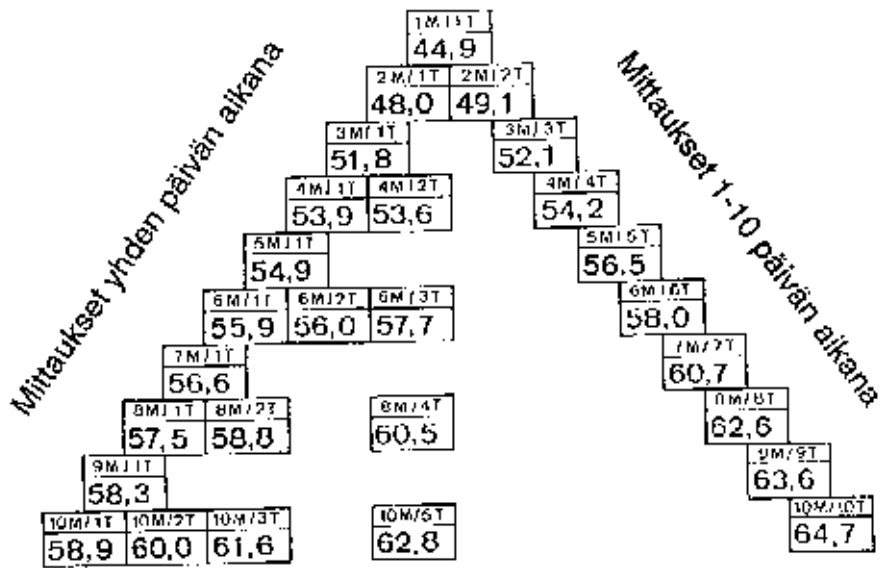
6.2.2 Jaksoittaisen mittauksen edustavuus vaihtelevassa prosessissa

Jatkuvatoimisen päästömittauksen tulosten perusteella voidaan laskea, prosessin ajallisesta vaihtelusta huolimatta, sekä lyhytaikaiset päästöarvot (tunti- ja vuorokausikeskiarvot) että pitkäaikaispäästöt (vuosipäästöt). Tulosten avulla voidaan myös ennustaa laitoksen käytettävissä oleva käyntiaika päästövelvoitteiden suhteen.

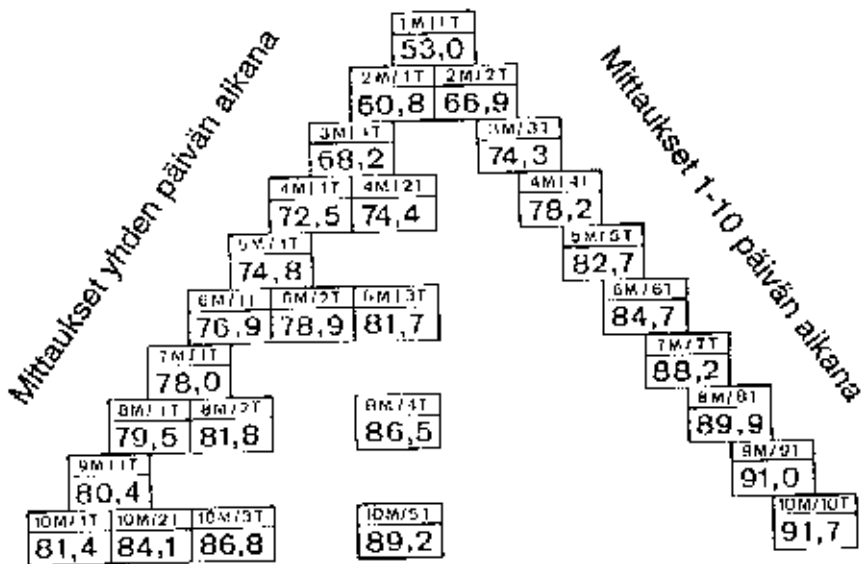
Manuaalinen kertamittaus antaa mitattavan komponentin näytteenottoajan keskiarvon ja jatkuvatoiminen mittaus tarkastelujakson pitoisuusvaihtelut. Prosessin luonteesta riippuu täysin, voidaanko jaksoittaisella mittauksella saada riittävästi informaatiota luotettavaan päästölaskentaan. Jos prosessin syklit tunnetaan ja jaksoittaisia mittauksia on tehty kattamaan vaihtelut, päästöt on mahdollista laskea käyttämällä ns. pysyvyyskäyriä (esim. teho-, ähkösuodatin- ja pesurivaihtelut ajan suhteen).

Ajallisesti vaihtelevan prosessin päästöjen määrittäminen on vaikeaa, jos ei ole olemassa ohjeita eikä määräyksiä siitä, kuinka paljon ko. mittauksia tulisi tehdä ja mikä on tulosten epävarmuus /27/. Saksalaisessa tutkimuksessa /27/ ajallisesti vaihtelevien prosessin savukaasujen jatkuvatoimisia mittaustuloksia on käsitelty siten, että on otettu tiedostoista lyhyitä mittausjaksoja tarkasteluun ja selvitetty mittausjaksojen ja jatkuvatoimisten mittausten informaation suhdetta. Mittausjaksojen ajankohdat on simuloitu siten, että ne vastaisivat mittaajan päivittäin muuttuvaa työskentelyaikataulua, jossa on otettu huomioon mm. virkistystauot jne. Jaksoittaisten mittausten antamaa informaatiota on tutkittu siten, että mittausten lukumäärää on yhden päivän ja kymmenen päivän aikana lisätty yhdestä kymmeneen. Lisäksi mittauksia simuloitiin mittaus/päivä seuraavasti: 4/2, 6/2, 6/3, 8/2, 8/4, 10/2, 10/3 ja 10/5.

Samassa tutkimuksessa tarkasteltiin puolen tunnin pitoisuuskeskiarvojen suhdetta vastaavaan maksimiarvoon ja vastaavaan keskiarvoon. Tulokset esitetään kuvissa 1 ja 2.



Kuva 1. Puolen tunnin keskiarvojen suhde vastaavaan maksimiarvoon /27/.



Kuva 2. Puolen tunnin keskiarvojen suhde vastaavaan keskiarvoon /27/.

Tulokset osoittavat, että yksi mittaus päivässä antaa 45 % ja 10 mittausta 10:ssä päivässä 65 % suurimmasta puolen tunnin arvosta (kuva 1) ja vastaavasti 53 % ja 92 % keskimääräisestä puolen tunnin arvosta (kuva 2).

Kun otetaan huomioon, että käytännössä jaksoittaisia mittauksia tehdään 1 - 5 kpl, voi informaatio todellisista päästöistä jäädä riittämättömäksi. Jaksoittaisten mittausten edustavuutta huonontaa usein myös se, että mittaukset tehdään laitoksen toimiessa moitteettomasti. Mittauksiin ei oteta helposti mukaan prosessimuutoksia eikä häiriötilanteita.

Koska yksittäismittaukset antavat tulokseksi pitoisuuden tai päästön tietyissä ajo-olosuhteissa, voivat prosessin vaihtelut jäädä päästölaskelmissa huomioitta. Prosessivaihteluiden aiheuttamat muutokset voivat olla molempiin suuntiin. Toisin sanoen pitoisuus voi kasvaa pienelläkin kuormalla, mikä ei tule näkyviin lopullisissa laskelmissa, ja päästö määrä jää tämän takia liian pieneksi.

Jatkuvatoimisen mittauksen tulosten edustavuus päästöjen suhteen voidaan varmistaa toimivalla laatujärjestelmällä (huolto, kalibroinnit jne.) sekä vertailumittausmenetelmillä, joiden mittausepävarmuus tunnetaan. Vertailumittausten avulla määritetään laitoksen kiinteiden mittausten epävarmuus, joka sisältää myös mittaustason vaikutuksen mittauksen edustavuuteen.

6.3 VUOSIPÄÄSTÖJEN MÄÄRITYS ESIMERKKILAITOKSISSA

Esimerkkilaitoksista kivihiilivoimalaitoksessa määritetään vuosipäästöt t/vuosi (SO_2 , NO_2 ja hiukkaset) viranomaisia varten. Lisäksi lasketaan päästöt kuukautta kohti sekä päästö yksikkönä mg/MJ (sisäänsyötetty energia).

Hajukaasunpolttolaitoksessa ei mittaustuloksia tarvitse viranomaisia varten ilmoittaa päästöyksikkönä vaan pitoisuusyksikkönä: TRS-pitoisuus mg/m^3 laskettuna SO_2 :ksi. Laitos kuitenkin määrittää hajukaasukattilan SO_2 -päästön ja NO_x -päästön.

6.3.1 Kivihiilivoimalaitos

6.3.1.1 Vuosipäästön laskenta

NO_x ja SO_2

Päästö (mg/MJ) saadaan seuraavasta yhtälöstä:

$$C_{MJ} = \frac{n_{sklv} \cdot C_g \cdot M_g}{Q \cdot 1kg}, \quad (6.1)$$

jossa

- C_{MJ} on kaasun päästö (mg/MJ)
- n_{sklv} savukaasujen määrä 1 kg:sta hiiltä (mol)
- C_g kaasun pitoisuus (ppm = 10^{-6} , tuntikeskiarvo)
- M_g kaasun molekyylipaino (mg/mol)
- Q poltettavan kivihiilen lämpöarvo (MJ/kg).

Edelleen päästö C_p (kg/h) saadaan seuraavasta yhtälöstä:

$$C_p = C_{MJ} \cdot 10^{-6} \cdot P \cdot 3600 \text{ s}, \quad (6.2)$$

jossa

- P on polttoainetehto MJ/s.

Yhtälöissä (6.1) ja (6.2) poltettavan kivihiilen lämpöarvo on vuoden painotettu keskiarvo ja muut tekijät ovat tuntikeskiarvoja.

Tästä edelleen kuukausipäästö saadaan kertomalla tuntipäästön määrä kuukauden käyttötunneilla ja vuosipäästö vuoden käyttötunneilla.

Yhtälöiden (6.1) ja (6.2) tekijät:

Kaasun pitoisuus:

- saadaan jatkuvatoimisilta prosessianalysaattoreilta
- mittausalueet riittävät myös häiriötilanteiden pitoisuuksiin

Savukaasujen määrä 1 kg:sta hiiltä

- perustuu hiilen elementaarianalyysiin ja O_2 -mittaukseen

Poltettavan kivihiilen lämpöarvo

- edellisen vuoden näytteenottojen painotettu keskiarvo

Polttoainetehto

- määritetään kattilan sähkön ja kaukolämmön tuotannon sekä hyötysuhteen perusteella
- tapahtuu jatkuvatoimisesti.

Hiukkaset

Päästö (mg/MJ) saadaan seuraavasta yhtälöstä:

$$C_{PMJ} = \frac{n_{sklv} \cdot C_p}{Q \cdot 1kg}, \quad (6.3)$$

jossa

C_{PMJ} on hiukkaspäästö (mg/MJ)
 n_{sklv} savukaasujen määrä 1 kg:sta hiiltä (m^3)
 C_p hiukkaspitoisuus (mg/m^3)
 Q poltettavan kivihiilen lämpöarvo (MJ/kg).

Päästöarvo C_{PMJ} määritetään kerran vuodessa, jolloin otetaan polttoainenäyte siten, että se edustaa hiukkaspitoisuuden mittauksen aikana poltettua kivihiiltä. Hiukkas-mittaukset tehdään rikinpoiston jälkeen piipussa tilanteessa, jossa rikinpoisto on päällä ja ohituksessa. Mittausten aikana kattilaa ajetaan täydellä kuormalla.

Hiukkaspäästö aikayksikössä saadaan yhtälön (6.2) mukaan.

6.3.1.2 Laskennan epävarmuuteen vaikuttavia tekijöitä

NO_x ja SO₂

Pitoisuusmittaus

Ihanteellisessa tapauksessa, kun kaasu on täysin sekoittunut, pitoisuusmittauksen epävarmuus on $\pm 15\%$ - $\pm 5\%$ mitattaessa 10 - 100 % mittausalueesta. Esimerkkitapauksessa näytteenotto kohta on 35 m:n tasolla piipussa, joten kaasu on täysin sekoittunut. Laitteiden kalibroinnin ja huollon ollessa kunnossa pitoisuus-mittauksen epävarmuusarvio on keskimäärin noin $\pm 10\%$.

Savukaasujen määrä (1 kg hiiltä)
Lasketaan hiilen elementaarianalyysin perusteella. Tuloksen tarkkuuteen vaikuttavat eniten hiilinäytteen edustavuus ja O₂-mittauksen epävarmuus. Molemmat asiat laitoksessa ovat kunnossa.

Poltettavan kivihiilen lämpöarvo

Lämpöarvon määrittäminen kuuluu rutiinianalyysien piiriin, ja vuosipäästöä ajatellen hiilinäytteen edustavuus vaikuttaa eniten tulokseen, sillä esimerkiksi vuonna 1994 lämpöarvo on vaihdellut tuoduissa kivihiilierissä 20 - 27 MJ/kg.

Polttoaineteho

Määritetään jatkuvasti kattilan tuotantoarvoista. Kun tunnetaan hyvin laitoksen kattilan hyötösuhde yms. seikat, on tällainen taaksepäinlaskenta käytännössä

tarkempi kuin hiilimäärän mittausta. Hiilimäärän mittausta tai arviointia käytetään varmistamaan laskentaa.

Jos savukaasujen määrän, poltettavan kivihiilen lämpöarvon ja polttoainetehon epävarmuuksiksi arvioidaan $\pm 10 \%$, ovat ne samaa luokkaa kuin pitoisuusmittauksen epävarmuus, kun pitoisuustaso on mittaavan analysaattorin oikealla alueella - pitoisuudet ovat yli 10% mittausalueesta. Tällöin vuosipäästön epävarmuus on $\pm 25 \%$. Jos pitoisuudet ovat hyvin pieniä - vähemmän kuin 5% mittausalueesta - analysaattorin epälineaarisuus suurentaa pitoisuusmittauksen epävarmuutta ja sitä kautta edelleen päästön epävarmuutta.

Hiukkaset

Muut tekijät hiukkaspäästössä ovat samat kuin kaasuilla, mutta pitoisuus määritetään kertamittauksena. Vuosittain hiukkaspitoisuuksia mitataan yhden päivän aikana tilanteessa, jossa rikinpoisto on päällä ja yhden päivän aikana tilanteessa, jossa rikinpoisto on ohituksella. Näin saatuja kertoimia käytetään päästöjen laskennassa. Suurin virhe päästöjen laskennassa aiheutuu häiriöistä prosessissa. Letkusuodattimet voivat vaurioitua käytössä, ja osa sähkösuodattimesta voi olla poissa käytöstä, eikä tällaiselle tilanteelle löydy aina hiukkaspitoisuusarvoa, koska mittausta ei ole jatkuvatoimista. Jonkin verran tilannetta helpottaa se, että laitoksella on käytössä savukaasujen tummuusmittari sähkösuodattimen jälkeen, mutta mittari ei näytä absoluuttisia hiukkaspitoisuuksia vaan ainoastaan pitoisuusmuutoksia.

6.3.2 Sellutehdas, hajukaasujen poltto

6.3.2.1 Pitoisuusmittaukset

Hajukaasujen polttolaitoksella mitataan jatkuvasti TRS-pitoisuutta. Viranomaiset ovat määränneet pitoisuusrajan. Viranomaisille lähetettävässä vuosiraportissa ilmoitetaan kuukausikeskiarvot ja vuosikeskiarvot, ja raportin liitteenä on esitetty graafisesti pitoisuusmittaukset kuukausittain. Kertaluonteisilla pitoisuusmittauksilla määritetään SO_2 - ja NO_x -pitoisuudet. Tällaisten tarkistusmittausten kesto on vuosittain 1 - 2 viikkoa. Pitoisuusmittausten aikana mitataan poistokaasun tilavuusvirta Pitot-putkella päivittäin.

Häiriötilanteessa, jolloin pääpoltin sammuu, kaasut ohjataan varapolttimelle, jonka jälkeen ei ole pesuria. SO_2 -pitoisuus on tällöin hyvin suuri. Häiriötilanteessa savukaasun SO_2 -pitoisuus arvioidaan määrittämällä normaalitilanteessa S-pitoisuutta pesurin kiertoilpeestä, jolloin saadaan selville lipeään absorboitunut SO_2 -määrä, ja tämä määrä lisättyä pesurin jälkeisen poistokaasun SO_2 -määrään on häiriötilanteen päästö.

6.3.2.2 Epävarmuuteen vaikuttavia tekijöitä

NO_x -mittaukset

NO_x-pitoisuusmittaus ei ole ongelma, koska pitoisuus oli esim. vuoden 1993 vertailumittauksissa noin 400 ppm ja analysaattorin toiminnan kannalta sopivalla tasolla. Päästötkään eivät koko tehdasta ajatellen ole kovin suuret, koska poistokaasun tilavuusvirta on vain noin 10 000 m³/h. Vuosipäästöä ajatellen pitoisuus- ja tilavuusvirtamittauksen kertaluonteisuus aiheuttaa suurimman epävarmuuden.

TRS-mittaukset (SO₂:na)

Pitoisuusmittausta ajatellen suurin virhettä aiheuttava tekijä on tässä tapauksessa pieni TRS-pitoisuus, jolloin analysaattorin epälineaarisuudesta johtuen voi aiheutua suuri prosentuaalinen virhe. Toisaalta absoluuttisen määrän ollessa pieni virheellä ei ole päästöjen kannalta suurta merkitystä.

Häiriötilanteessa ei ole jatkuvaa mittausta, mikä aiheuttanee suurimman epävarmuuden SO₂-päästön laskennassa. Häiriötilanteissa päästöjen kannalta on tärkein seikka häiriöajan pituus, sillä jos SO₂-pesurin hyötysuhde on 99 %, niin häiriön kestäessä 4 päivää vuosipäästö on kaksinkertainen normaalitilanteeseen verrattuna .

7 YHTEENVETO ONNISTUNEeseen PÄÄSTÖMITTAUKSEEN VAIKUTTAVISTA TEKIJÖISTÄ

Lähtökohtana onnistuneelle mittaukselle ovat mm. seuraavat tekijät:

Mittauksen suorittaja

Mittauksen suorittajalla on oltava tarpeellinen koulutus ja kokemus tarvittaviin tehtäviin. Mittausta suorittavalla laboratoriolle on oltava tarvittava laatujärjestelmä ja menetelmäohjeet, joilla varmistetaan mittausten vastaavanlainen suoritus eri henkilöiden välillä.

Mittalaitteet

Laitteiden on oltava sopivia tapahtuviin mittauksiin: ”oikea mittalaite oikeaan paikkaan” (esim. oikea mitta-alue). Laitteet kalibroidaan mitta-alueella käyttäjän menetelmäohjeiden mukaan sekä niille tehdään tarvittavat määräaikaikalibroinnit. Näytteenottolinjojen tiiviyydet tarkistetaan ennen näytteenottoa (ja näytteenoton jälkeen). Laitteiden ja oheislaitteiden (esim. vaa’an tai uunin) toiminta-arvot, kuten lineaarisuus, häiriövaste yms, tarkistetaan säännöllisin väliajoin ja laitteet pidetään kunnossa sopivin huoltovälein.

Mittauksen suoritus

Mittaustaso valitaan sopivaksi mitattavalle komponentille (kaasu, tilavuusvirta, hiukkaset).

Koska kaasut mitataan jatkuvatoimisilla kaasuanalysaattoreilla yleensä yhdestä pisteestä, tulee kaasumittauksissa tietää, onko kaasun jakauma mittaustasolla tasainen. Näytteenottoa valittaessa pyritään tämä tilanne varmistamaan esim. siten, että kanavassa on ennen mitta-alueella turbulenssia aiheuttavia tekijöitä (puhallin) ja ettei kanavassa ole turbulenssin aiheuttajan jälkeen vuotoja. Jos mitta-alue on sellainen, että kaasujen sekoittumista voidaan epäillä, tulee kaasun jakauma mittaustasolla tarkistaa. Tämä voidaan toteuttaa tekemällä verkkomittaus esimerkiksi O₂:lla. Jos O₂-pitoisuusjakauma on tasainen, voidaan olettaa, että muutkin kaasut ovat tasaisesti jakautuneet. Jos mitta-alue on välittömästi jonkin kaasukomponentin poistolaitteiston jäljessä, tulisi verkkomittaus tehdä ko. komponentilla.

Pitot-putkella tehtävä nopeusmittaus on yleensä kertaluonteinen kestäen muutamasta minuutista muutama kymmeniä minuuttia. Jos prosessin vaihtelusta aiheutuu tilavuusvirtamuutoksia, seurataan niitä laitoksen prosessitietojen avulla tai mitataan koko mittauksen ajan savukaasun dynaamista painetta referenssipitot-putkella yhdestä pisteestä.

Hiukkaspitoisuusmittauksissa on syytä huolehtia mm. isokineettisyydestä ja näytteenoton edustavuudesta (esim. pisteiden lukumäärä, näytteenottoaika, näytteiden lukumäärä).

Koska lyhytaikaisten päästömittausten perusteella määritetään pidempiaikaisia päästöjä (mm. vuosipäästöjä), tulisi mittausten yhteydessä selvittää, onko prosessi panosprosessi vai jatkuvatoiminen prosessi ja onko prosessi tasainen vai vaihteleva. Näytteenoton kesto ja lukumäärä tulisi valita siten, että päästömittauksen tulos kuvaa kohtuullisen hyvin prosessin päästöjä eri ajotilanteissa.

8 LOPPULAUSE

Julkaisussa tuodaan esille päästömittaustuloksen epävarmuuteen vaikuttavia tekijöitä ja kuvataan eräs luotettava päästömittaustapa. Raportti ei missään tapauksessa ole ohjekirja päästömittauksia aloittaville vaan kooste mittausten epävarmuustekijöistä ja niiden hallitsemisesta alan ammattilaisille. Tärkeintä on tuoda esille päästömittausten epävarmuuteen vaikuttavia tekijöitä ja niiden pienentämismahdollisuuksia sekä jakaa tietoa ja kokemusta, jota hyväksi käyttäen suomalaisten päästömittausten tasoa voidaan kehittää edelleen.

Päästökomponenttien pitoisuusmittausten ja tilavuusvirtamittausten epävarmuudet laskettiin kahdessa esimerkiksi otetussa mittaustilanteessa, kivihiilivoimalaitoksen ja sellutehtaan hajukaasupolton savukaasuissa. Tulokset antavat kuvaa siitä - kun on otettu huomioon vain itse analysointivirheistä ja näytteenkäsittelystä aiheutuvat virheet - mitä mittausepävarmuus nykytekniikalla pienimmillään on.

Vuosipäästöjen määrittämisen epävarmuutta tarkastellaan kahdessa esimerkkitapauksessa. Esimerkkitalon tapauksessa olevassa kivihiilivoimalaitoksessa kaasujen (SO_2 , NO_x) vuosipäästöjen laskennassa ei ole ongelmia, koska suurin osa tekijöistä mitataan jatkuvatoimisesti. Prosessi on vakaa ja poltettavan kivihiilen lämpöarvo ja koostumus pystytään määrittämään kohtuullisen tarkasti. Hiukkasmittauksessa tilanne ei ole aivan näin hyvä, sillä pitoisuus määritetään kertamittauksena, ja vaikka päästökertoimet tietyille prosessitilanteille onkin määritetty, voi tulla sellaisia häiriötilanteita (osa sähkösuodattimesta pois käytöstä, vaurio rikinpoiston jälkeisessä letkusuodattimessa), joita ei ole voitu ennakolta määrittää eikä näin ollen saada todellista tietoa hiukkaspitoisuudesta.

Sellutehtaan hajukaasujen polttokattilan TRS-päästön (SO_2 :na) laskennassa ei synny ongelmia myöskään silloin, kun pesuri on päällä ja pitoisuusmittaus on jatkuvatoimista. Häiriötilanteessa ulkoilmaan menevän savukaasun SO_2 -pitoisuus on korkea. Koska pitoisuus määritetään epäsuorasti (pesulipeän S-pitoisuus, savukaasun TRS- ja SO_2 -pitoisuudet), pitoisuutta ei voida kovin tarkasti määrittää häiriötilanteessa. Polttoaine vaihtelee niin pitoisuudeltaan kuin koostumukseltaankin, joten sitä ei voida käyttää apuna polttoon tulevan TRS-määrän selvittämisessä. Hajukaasukattilan SO_2 -päästöt ovat normaalitilanteessa erittäin pienet verrattuna koko sellutehtaan SO_2 -päästöihin. Jos häiriötilanteiden aika pidetään pienenä verrattuna vuotuiseen käyntiaikaan, ei hajukaasukattilan SO_2 -päästöillä ole merkittävää osaa sellutehtaan SO_2 -päästöihin.

Jaksoittaisten mittausten tuloksille tulisi määritellä kriteerit, joiden ehdoilla tuloksia voidaan käyttää päästölaskentaan. On määriteltävä mittausten lukumäärä, tulosten maksimihajonta, peräkkäisten tulosten suhde (prosessin suunta) jne. On huomattava, että tulosten käytettävyyteen voivat vaikuttaa prosessin todelliset vaihtelut ja/tai mittaustulosten toistuvuus. Tällä hetkellä vallitseva käytäntö on ilmoittaa muutaman mittaustuloksen keskiarvo hajonnasta riippumatta.

Vaihtelevassa prosessissa tällaisten tulosten perusteella laskettuihin päästöt edustavat heikosti todellisia päästöjä.

Kansallisten vertailumittausten tulosten pohjalta on syytä pohtia pätevyyden osoittamiskeinoja Suomessa. EN45001:n ja ISO/IEC Guide 25:n mukainen akkreditointi on mahdollista saavuttaa osoittamalla pätevyytensä vertailumittauksin. Osallistujille tuntemattoman kaasupitoisuuden määrittäminen kaasupullon kierrätystestissä antaa kuvan laitteiden toiminnasta. Todellisen laitoksen piipun päästöjen vertailumittauksiin osallistuminen antaa kuvan mittaustapahtuman käytännön tasosta. Tuloksia voidaan verrata vain suhteessa muihin vertailumittauksiin osallistuneihin. Päästöjä simuloivassa kanavassa, ns. referenssipipussa, tiedetään lisäksi tutkittavan komponentin todellinen pitoisuus ja nopeus, joihin kunkin osallistujan tuloksia voidaan verrata. Tällainen vertailumittaus kertoo mittauksen todellisen tason näissä testausolosuhteissa.

VIITTEET

1. Tirkkonen, T., Jormanainen, P. ja Laukkarinen, A. Rikkidioksidin, typenoksidien ja tilavuusvirran kansalliset vertailumittaukset. Espoo 1993, VTT Tiedotteita 1474. 31 s. + liitt. 6 s.
2. Jormanainen, P., Tirkkonen, T. Kansalliset kaasuvertailumittaukset. Raportti ympäristöministeriölle, 1994.
3. Puustinen, H., Tolvanen, M., Laukkarinen, A., Mehtonen, A. ja Kinnunen, V. Kansalliset vertailumittaukset savukaasun hiukkaspitoisuuden ja hiukkaspäästön määrittämiseksi. Espoo 1995, VTT Tiedotteita 1649. 39 s. + liitt. 6 s.
4. Finas S12/1992. Suositus kalibroinnin mittausepävarmuuden määrittämisestä. Helsinki 1992, Mittatekniikan keskus. 23 s.
5. Council Directive of the Incineration of Hazardous Waste 94/67/EC, 1994. Official Journal of the European Communities, No L 365/34.
6. Hansmann, K. Bundes-Immissionschutzgesetz und ergänzende Vorschriften, Das Deutsche Bundesrecht, Erläuterte Ausgabe, 8.painos, Baden-Baden 1991, Nomos Verlagsgesellschaft, 422 s.
7. Bröker, G. Emissions-Messberichte als Element der Qualitätssicherung. Aus der Tätigkeit der LIS 1990. Essen 1991, Landesanstalt für Immissionschutz Nordrhein-Westfalen. 183 s.
8. EN 45001. General criteria for the operation of testing laboratories. September 1989. 13 s.
9. Buck, A. Qualitätssicherung im Umweltschutz bei Emissions- und Immissions-Untersuchungen. Staub-Reinhaltung der Luft 55(1995), s. 143 - 147.
10. Eickhoff, W., Huckfeldt, U. ja Kaletta, G. Meßtechnische Qualitätssicherung durch Ringversuche zur Bestimmung von Staub und Staubinhaltsstoffen. WLB Wasser, Luft und Boden 4/1995, s. 56 - 58.
11. Nyquist, G. Automatiska rökgasmätningar. Provningsjämförelse 1995. ITM, Solna, 1995, ITM-rapport 37. 22 s.
12. Hahkala, M. Päästötietojen hankintamenetelmät. Insko 42 - 85 II, 1985. 9 s.
13. SFS 3866. Ilmansuojelu. Päästöt. Kiintoaineen määrittäminen manuaalisella menetelmällä, 1990. 13 s.

- 14.SFS 5624. Ilmansuojelu. Päästöt. Savukaasun tilan määrittäminen. 1990. 10 s.
- 15.ISO 3966. Measurement of fluid flow in closed conduits. Velocity area method using Pitot static tubes. 1977.
- 16.ISO 4006. Measurement of fluid flow in closed conduits. Vocabulary and symbols. 1977.
- 17.ISO 9096. Stationary source emissions. Determination of concentration and mass flow rate of particulate material in gas-carrying ducts. Manual gravimetric method. 1992.
- 18.ISO 10780. Stationary source emissions. Measurement of velocity and volume rate of flow of gas streams in ducts. 1994.
- 19.VTT-vertailumittaukset. Kassel, Saksa, helmikuu 1994. Suullinen tiedonanto.
- 20.Laitinen, T., Revitzer, H. ja Tolvanen, M. Trace metal analysis of coal fly ash collected plain and on a quartz fibre filter. Fresenius J. Anal. Chem. (1995), s. 352. 6 s.
- 21.Vahlman, T. ja Larjava, K. Rikkidioksidin ja typen oksidien jatkuvatoiminen analysointi savukaasuista. Kalibroinnin ja näytteenoton vaikutus. Espoo 1990, VTT Tutkimuksia 712. 50 s.
- 22.Vahlman, T. FTIR-mittaustekniikka savukaasuanalytiikassa Espoo 1994, VTT Julkaisuja 794. 36 s.
- 23.Jormanainen, P. ja Tirkkonen, T. Päästömittausten laadunvarmistus. Rikkidioksidin ja typen oksidien jatkuvatoiminen mittaus savukaasuista. Virhelähteiden vaikutus. Raportti ympäristöministeriölle. 1994.
- 24.SFS 3869. Ilmansuojelu. Kaasumaisten päästöjen määrittäminen. 1982. 21s.
- 25.Tolvanen, M., Jormanainen, P. ja Kinnunen, V. Vertailumittaus Kaukas Oy:n hajukaasukattilassa 7. - 8.9.1994. SO₂-pitoisuus eri mittauspisteissä. Raportti ympäristöministeriölle. 1995.
- 26.FINAS S4/1993. Akkreditointiin liittyviä käsitteitä. Helsinki 1993. 25 s.
- 27.Bühne, K.W., Shenk, H. ja Bresser, H. Überlegungen zur Planung und Bewertung von stichprobenartigen Emissionmessungen. Staub - Reinhaltung der Luft 48(1988), s. 405 - 409.

PÄÄSTÖMITTAAJIEN JA LAITETOIMITTAJIEN KESKUSTELU-TILAISUUS ESPOO 5.10.1995

Yhteenvedo kirjallisesti toimitetusta aineistosta päästömittausten epävarmuuteen vaikuttavista tekijöistä.

Yleistä

- Näytteenoton aiheuttama häiriö tutkittavaan kaasuun, esim. laimennusta aiheuttavat vuodot
- Laitteiden ajoittainen huolto ja kalibroinnin tarkistus
- Mittaajan ammattitaito ja prosessituntemus
- Mittaustulosten muunnoslaskelmiin käytettävien suureiden tarkkuus

Hiukkasmittaukset

- Edustava näytteenotto poikki-pinta-alaltaan suuresta kanavasta
- Isokineettisyyden onnistuminen kosteissa olosuhteissa
- Suolamaisten yhdisteiden tukkeutuminen sondin aukkoon
- Suuttimen ja suodatinkotelon sisäpinnoille jäävien hiukkasten talteenotto

Kaasumittaukset

- Mitattavan komponentin epätasainen jakautuminen kanavassa
- Kosteuden, näytteenottoa häiritsevien erilaisten suolojen ja analyysejä häiritsevien yhdisteiden vaikutukset
- Kosteuden poiston aiheuttamat vaikutukset
- Laimennusilman puhtaus ja laimennussuhteen oikeellisuus mittauksen kuluessa, laimennusta säättävän virtausmittarin tarkkuus
- Analyyssaattorin kunto ja kalibroinnin tarkistukset
- Pitoisuuden vaihtelut eri mittausalueille, mittalaitteen lineaarisuus eri pitoisuuksissa
- Mittalaitteen kannalta epäedulliset ympäristöolosuhteet
- Lämpötilan ja paineen muutoksen vaikutus analyyssaattorin vasteeseen
- Kalibrointikaasun epätarkkuus

Tilavuusvirtamittaukset

- Painemittarin lukemaepätarkkuus
- Kosteuden aiheuttamat häiriöt
- Happi-, hiilidioksidi- ja häkämittausten tarkkuus ja edustavuus kanavan poikkipinta-alalla
- Epävarmuus keräystehokkuudessa kosteuden määrittämisessä
- Virtauksen vaihtelu ajallisesti ja paikallisesti

Aineistoa olivat antaneet:

Enso-Gutzeit Oy, Tutkimuskeskus, Ilmalaboratorio
Kotkan Ammattikorkeakoulu
PPM-Systems Oy
Kontram Oy
IndMeas Ky
Temet Instruments Oy
MIP Oy

YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET KANSALLISISTA VERTAILUMITTAUKSISTA (V. 1992 - 1994)

TAVOITE

Selvittää päästömittausten sen hetkinen taso, jotta nähtäisiin mistä tilanteesta laadunvarmistusjärjestelmää lähdetään Suomessa toteuttamaan. Laadunvarmistusjärjestelmän avulla pyritään kohottamaan päästömittausten laadullista tasoa nykyisestä ja takaamaan mittaustulosten kotimainen ja kansainvälinen vertailukelpoisuus. /1/

I TILAVUUSVIRTAUSMITTAUKSET

Erot vertailuryhmään $\pm 10 \%$ /1, 2/. Dynaamisen paineen mittausepävarmuudella ja pinta-alan määrittämissä virheillä on tilavuusvirtamittauksen eri osatekijöistä suurimmat vaikutukset. /2/ Virherajoiksi mittaajat arvioineet luokkaa $\pm 10 \%$. /2/ Realistinen. /2/

II NO_x-MITTAUKSET

1. Kalibraattorilla tuotettu kaasuseos

Pääasiassa erot $\pm 5 \%$. Jos analysointia ei kalibroida lainkaan mittaustaikalla, ero kaasukalibraattorilla tuotetusta kaasusta jopa 30 %. Sähkökemiallinen kenno: $\pm 20 \%$. Kaksi 20 % eroa ilman selitystä. /2/

2. Hanasaari

6/7 mittaajan tulos eroaa vertailuryhmästä alle $\pm 10 \%$. Maksimissaan ero on 25 %. /1/

3. Kaukas

Erot referenssiryhmästä pääasiassa $\pm 10 \%$. Maksimissaan 30 %. Kalibrointi toteutettu tutkittavan kaasun pitoisuusalueella. Kylläinen kaasu ollut ongelmallinen joillekin laimennussondin käyttäjille (laimennussondi lämmitettävä riittävän pitkällä matkalla, ettei kosteus tiivisty ja vääristä tuloksia). /2/

Virherajoiksi 15 ryhmää 18 osallistuneesta (15/18) on arvioinut $\pm 10 \%$, 3/18 arvioinut $\pm 15 \%$. Suht' realistinen. /2/

III SO₂-MITTAUKSET

1. Kalibraattorilla tuotettu kaasuseos

Suurimmalla osalla (12/19) erot alle 10 %. Mutta 7/19 erot 20 - 40 %, mikä ei selity pelkällä kalibrointikaasun puuttumisella tai kalibrointikaasun "väärällä" pitoisuudella. /2/

2. Hanasaari

4/7 mittajaista eroaa referenssiryhmästä alle $\pm 5\%$. Suurin ero 90 %./1/

3. Kaukas

Ainoastaan 5/18 eroaa referenssiryhmästä alle $\pm 20\%$. Suurimmat erot 200 - 400 %. IR-laitteella jopa 1350 %. Selityksenä pienet pitoisuudet kylläisessä kaasussa, mikä vaatii erityistä huolellisuutta näytteenottolinjan rakenteessa. Laimennussondin lämmityksen puuttuminen tai liian alhainen lämmitys/liian lyhyellä matkalla ei hyvä. Lämmitetty esisuodatin ja lämmitetty laimennussondi osoittautuivat hyväksi ratkaisuksi. Häiritsevien komponenttien vaikutus korostuu pienissä pitoisuuksissa, joten se on otettava huomioon virhearvioinnissa. Esim. IR-laitteistossa veden vaikutus./2/

11/16 mittajat ovat arvioineet virheiksi $\pm 15\%$ tai alle. 3/16 arvioinut $\pm 30\%$. Vertailuryhmä arvioi $\pm 30 - \pm 50\%$ pitoisuudesta ($45 - 15 \text{ mg/m}^3$) riippuen. Käytännössä luotettava määrittäjäraja ko. olosuhteissa olisi vrt.mittausten perusteella ollut 50 mg/m^3 . /2/

Mittausryhmien raporttien epävarmuusarvioiden perusteella suhteellisen harvalla mittajailla ollut selkeä käsitys, miten esimerkiksi mittalaitteille ilmoitettuja toimintaparametrejä (esim. lineaarisuus) käytetään mitattaessa pitoisuuksia lähellä mit-tausalueen alarajaa. Koska monet parametrit ilmoitetaan %:eina **mittausalueesta**, suhteellinen epävarmuus suurenee voimakkaasti mittausalueen alaosassa. Hahkalan taulukkoa ei ole ilmeisesti suunniteltu tällaisiin äärimmäisiin olosuhteisiin, joten sen käyttö antoi tässä yhteydessä epärealistisen tuloksen. /2/

IV MOLEMMILLE JATKUVATOIMISILLE

Rikkidioksidimittaus oli tehdyistä mittauksista selvästi vaativin. /1/ Syynä tähän oli ennen kaikkea se, että SO_2 -pitoisuus savukaasuissa oli pieni, Hanasaareissa 30 - 50 ppm ja Kaukaksella 5 - 15 ppm (referenssiryhmän tulokset). /1, 2/

NO_x -pitoisuus oli lähempänä analysointialueen toiminta-alueella kuin SO_2 -pitoisuus. NO :n osuus typen oksideista on voimalaitoksessa yli 95 %, jolloin näytteenoton vaikutus NO_x :hin on selvästi pienempi kuin rikkidioksidimittauksissa. /1/

Kaasukalibraattorilla tuotetun kaasuseoksen määrittäminen onnistui paremmin kuin todellisissa olosuhteissa Kaukaksella. /2/

Mittausraporteissa ei välttämättä mainintaa kalibroinnin suorittamisesta. Suurimmat puutteet tulosten käsittelyssä, tulosten ilmoittamisessa ja virhearvioinnin tekemisessä. /1, 2/

V HIUKKASMITTAUKSET /3/

Hiukkaspitoisuuksien pienentyessä, rajoitusten kiristymisen ja hiukkas-erotustekniikoiden kehittymisen myötä, tulee hiukkaspäästömittausten epävarmuutta vähentää kehittämällä mittausmenetelmiä ja -laitteita.

Mitatut hiukkaspitoisuudet vaihtelivat pitoisuusalueella $50 \text{ mg/m}^3 \pm 32 \%$, pitoisuusalueella $100 \text{ mg/m}^3 \pm 16 \%$ ja pitoisuusalueella $140 \text{ mg/m}^3 \pm 11 \%$.

Tilavuusvirran epävarmuuksiksi ilmoitettu $\pm 5 - \pm 15 \%$, hiukkaspitoisuuden epävarmuus $\pm 10 - \pm 30 \%$ ja päästön epävarmuudeksi $\pm 10 - \pm 40 \%$.

Mittausraporteissa tulosten edustavuuden analysointi kirjavaa. Laitteet Suomessa varsin yhteneväisiä, mutta laadunvarmistuksessa on suuria eroja.

Laadunvarmistus mittalaitteiden säännöllisellä kalibroinnilla.

Viitteet

1. T. Tirkkonen: Rikkidioksidin, typen oksidien ja tilavuusvirran kansalliset vertailumittaukset. AEL-INSKO 251485/93 V. 5 s.
2. P. Jormainen: Rikkidioksidin, typen oksidien ja tilavuusvirran toiset kansalliset vertailumittaukset. AEL-INSKO R3227J/94 IV. 18 s.
3. H. Puustinen, M. Tolvanen, A. Laukkarinen, A. Mehtonen, V. Kinnunen: Kansalliset vertailumittaukset savukaasun hiukkaspitoisuuden ja hiukkaspäästön määrittämiseksi. Valtion teknillinen tutkimuskeskus, VTT Tiedotteita 1649. 39 s. + liitt. 6 s.

ESIMERKKI EPÄVARMUUDEN ARVIOINNISTA

Esimerkkinä kaasua- ja hiukkaspitoisuusmittausten epävarmuuslaskelmista esitetään **hiukkaspitoisuuden** (kuiva, NTP) **epävarmuuden laskeminen** soveltaen Mittatekniikan keskuksen julkaisua: FINAS S12/1992 ”Suositus kalibroinnin mittaasepävarmuuden määrittäminen”.

Hiukkaspitoisuus c_{dn} saadaan kaavasta:

$$c_{dn} = \frac{m}{V_{dn}} \quad (1)$$

jossa

$$m = \text{kerätty hiukkasmäärä (g)}$$

$$V_{dn} = \text{näytekaasun määrä (NTP) (m}^3\text{)}.$$

Pitoisuuden c_{dn} yhdistetty epävarmuus $s(c_{dn})$ saadaan yhtälöstä:

$$s(c_{dn}) = \sqrt{\left(\frac{1}{V_{dn}}\right)^2 s(m)^2 + \left(\frac{m}{V_{dn}^2}\right)^2 s(V_{dn})^2} \quad (2)$$

jossa

$$s(m) = \text{kerätyn hiukkasmassan epävarmuus (g)}$$

$$s(V_{dn}) = \text{näytekaasun määrän epävarmuus (m}^3\text{)}.$$

Kerätyn hiukkasmassan yhdistetty epävarmuus $s(m)$ saadaan puolestaan yhtälöstä:

$$s(m) = \sqrt{s_1(m)^2 + s_2(m)^2 + s_3(m)^2 + s_4(m)^2 + s_5(m)^2 + s_6(m)^2} \quad (3)$$

missä

$$s_i(m) = \frac{a_i}{\sqrt{3}} \quad (4)$$

missä

$$a_1 = \text{vaa'an toistokyky/tarkkuus}$$

$$a_2 = \text{vaa'an lukematarkkuus}$$

$$a_3 = \text{vaa'an epälineaarisuus}$$

$$a_4 = \text{sondidepositio}$$

$$a_5 = \text{isokineettisyys}$$

$$a_6 = \text{suodattimen käsittelyhäviöt.}$$

LIITE 3 2 (2)

Koska suureen a_i jakauma on tuntematon, oletetaan sen jakauma tasaiseksi. Tällöin voidaan käyttää yhtälöä (4) keskihajonnan $s_i (m)$ määrittämiseksi.

Näytekaasun määrän epävarmuus $s (V_{dn})$ määritetään vastaavasti huomioiden sen epävarmuuteen vaikuttavat tekijät.

Hiukkaspitoisuuden kokonaisepävarmuus, $\pm u$, saadaan kertomalla $s(c_{dn})$ kertoimella k :

$$u = k \cdot s(c_{dn}) \quad (5)$$

WECC (*Western European Calibration Cooperation*) on päättänyt, että kertoimelle k käytetään arvoa 2. Normaalijakaumassa kerroin $k=2$ tarkoittaa sitä, että kokonaisepävarmuuden rajat vastaavat luottamustasoa 95 %.