

PÄÄSTÖMITTAUSTEN KÄSIKIRJA

OSA 1

Päästömittaustekniikan perusteet



ALKUSANAT

Ilmansuojeluyhdistys ry. ja VTT Prosessit tekivät keväällä 2002 ympäristöministeriölle aloitteen hankkeesta, jossa harmonisoidaan päästömittauskäytäntöjä kansallisella tasolla. Hanke toteutettiin vuosien 2002 ja 2003 aikana ympäristöministeriön, VTT Prosessien ja hankkeessa mukana olleiden yritysten rahoittamana. Hankkeen tuloksena valmistui **Päästömittausten käsikirja**, jonka laatimisesta on vastannut VTT Prosessit. Hankkeen koordinoinnista vastasi Ilmansuojeluyhdistys ry. ja valvonnasta Uudenmaan Ympäristökeskus.

Päästömittausten käsikirja koostuu kolmesta osasta. Tässä ensimmäisessä osassa käsitellään määraikaismittauksia ja niiden luotettavuuteen vaikuttavia tekijöitä. Toisessa osassa keskitytään päästöjen tarkkailuun sekä kiinteästi asennettujen mittalaitteiden laadunvarmistukseen. Kolmannessa osassa esitetään laitevalmistajien näkemyksiä mittausjärjestelmiin ja laadunvarmistukseen liittyen. Käsikirja auttaa mittaajaa täyttämään uusien CEN -standardien ja EU:n direktiiveihin liittyvien kansallisten asetusten vaatimukset päästömittauksille.

Hankkeen johtoryhmään kuuluivat Harri Pietarila (koordinaattori ja johtoryhmän puheenjohtaja, Ilmansuojeluyhdistys ry.), Heli Antson (projektin valvoja, Uudenmaan ympäristökeskus), Markku Hietamäki (Ympäristöministeriö), Markku Tapola (AX-LVI Oy), Mikko Moisio (Dekati Oy), Minna Kaila (Ekokem Oy), Pekka Hämäläinen (Envimetria Oy), Jukka Lönnfors (Kontram Oy), Jouni Lukkari (MIP- Elektroniikka Oy), Veli Linna (VTT Prosessit), Kai Torp (PPM-Systems Oy), Martti Haapala (Temet Instruments Oy) ja Erkki Välimäki (Dekati Measurements Oy).

Pysyvinä asiantuntijoina johtoryhmätyöskentelyyn osallistuivat Martti Muurinen (Enemi Oy) ja Matti Hahkala (SFS-Inspecta Sertifiointi Oy).

Hankkeessa järjestettiin hiukkas- ja TOC-vertailumittaukset, joihin osallistuivat Ekokem Oy, Dekati Measurements Oy, Kemira Pigments Oy, Laiteoptimointi Oy, Outokumpu Research Oy sekä VTT Prosessit. Lisäksi pidettiin kaksi työseminaaria, joissa käytiin läpi vertailumittauksissa sovellettavien standardien sisältöjä. Työseminaarien aineisto on käsikirjan liitteissä 4 ja 5.

Hankkeen kokonaistoteutuksesta vastasi VTT Prosessit, jonka työryhmään kuuluivat erikoistutkija Tuula Vahlman, tutkija Tuomo Salmikangas, tutkija Kari Wellman, tutkimusinsinööri Pauli Jormanainen, mittausteknikko Arvo Mehtonen, teknikko Jorma Sipilä, erikoistutkija Jaakko Räsänen, tutkimusavustaja Vesa Kinnunen, teknikko Johannes Roine ja tutkimusinsinööri Kauko Tormonen. Projektipäällikkönä hankkeessa toimi tutkimusinsinööri Harri Puustinen ja vastuullisena johtajana ryhmäpäällikkö Jukka Lehtomäki.

ALKUSANAT	2
1. JOHDANTO	5
2. MITTAUSTASON VAATIMUKSET	6
2.1 Mittaustaso	6
2.2 Mittausyhteet	7
2.2.1 Mittausyhteiden sijainti mittaustasossa	7
2.2.2 Mittausyhteen rakenne	9
2.3 Mittauspisteiden valinta ja lukumäärä	10
2.3.1 Pyöreä kanava	10
2.3.2 Suorakaiteen muotoinen kanava	10
2.4 Mittauspaikka	11
3. TILAVUUSVIRRRAN MÄÄRITYS	13
3.1 Pitot –putkimittaus	13
3.2 Vesisisällön määrittäminen	15
3.3 Kostean kaasun tiheyden määrittäminen	16
4. HIUKKASMITTAUKSET	17
4.1 Yleistä	17
4.2 Hiukkasmittaukseen vaikuttavia tekijöitä	17
4.2.1 Suodatinmateriaali	17
4.2.2 Punnitus	18
4.2.3 Kenttänolla-näyte	18
4.2.4 Näytekaasumäärä	19
4.2.5 Isokineettisen näytteenoton merkitys	19
4.3 In –stack -näytteenotto	21
4.4 Out-stack -näytteenotto	22
5. KAASUMITTAUKSET – JATKUVATOIMISET MENETELMÄT	24
5.1 Näytteenotto	24
5.1.1 Näytteenottolinja	24
5.1.2 Näytteenkäsittelytekniikat	25
5.2 Mittaustekniikka	28
5.2.1 IR-tekniikka	28
5.2.2 FTIR-(Fourier Transform Infrared Spectroscopy) analysaattori	29
5.2.3 Kemiluminesenssi	30
5.2.4 UV-fluoresenssi	31
5.2.5 Paramagnetismi	32
5.2.6 Liekki-ionisaatio FID	34
5.2.7 Sähkökemialliset mittauskennot	36
5.3 Jatkuvatoimiselle mittalaitteelle tehtävät tarkistukset	37
5.3.1 Kalibrointi	37
5.3.2 Lineaarisuuden tarkistus	38
5.3.3 Häiritsevien komponenttien vasteen tutkiminen	38
5.3.4 NO ₂ -konvertterin testaus	39
5.4 Jatkuvatoimisen mittauksen luotettavuuteen vaikuttavat tekijät	39
5.4.1 Ympäristöolosuhteet	40
5.4.2 Näytteenottolinja	40
5.4.3 Näytekaasun kuivaus	40
5.4.4 Kalibrointikaasut	40

6. KAASUMITTAUKSET - KERTALUONTEISET MENETELMÄT	41
6.1 Absorptiomenetelmät	41
6.1.1 Absorptionäytteenotto	41
6.1.2 Analyysimenetelmät	44
6.2 Adsorptiomenetelmät	45
7. PÄÄSTÖMITTAUKSIIN LIITTYVÄ LASKENTA	46
7.1 Tilavuusvirtalaskennan vaiheet SFS 3866 mukaisesti	46
7.2 Hiukkaspitoisuuden ja -päästön laskennan vaiheet SFS 3866 mukaisesti	49
7.3 Kaasumaisten komponenttien pitoisuuksien yksikkömuunnokset	52
7.4 Muunnokset kosteiden ja kuivien pitoisuuksien kesken sekä happipitoisuusmuunnokset	52
8. MITTAUSEPÄVARMUUDEN MÄÄRITTÄMINEN	53
8.1 Mittausepävarmuus	53
8.2 Mittausepävarmuuden laskenta	53
9. PÄÄSTÖMITTAUSTEN RAPORTOINTI	54
10. PÄÄSTÖMITTAUSTEN STANDARDISOINTI	55
10.1 Yleistä	55
10.2 SFS-standardit	55
10.3 EN-standardit	55
10.3.1 Valmiit EN-päästömittausstandardit	56
10.3.2 Valmisteilla olevat EN-standardit vuonna 2004	57
10.4 ISO-standardit	57
10.5 Muita standardeja	57
KIRJALLISUUTTA	58

Liitteet:

1. Tilavuusvirran arviointi polttoainetietojen perusteella
2. Vesisisällön määrittäminen kuiva/märkälämpötilamittauksen ja I, x –diagrammin avulla
3. Palamiskolmion käyttö hiilidioksidipitoisuuden määrittämisessä
4. Hiukkastyöseminaari
5. TOC-työseminaari
6. Hiukkaspitoisuuden ja -päästön epävarmuuden laskentaesimerkki
7. Kaasupitoisuuden epävarmuuden laskentaesimerkki

1. JOHDANTO

Päästömittauksia tehdään yleensä teollisuusprosessien päästöjen määrän ja laadun selvittämiseksi. Tähän toiminnanharjoittajaa velvoittaa ilmansuojeluun liittyvä lainsäädäntö ja siihen pohjautuva toiminnanharjoittajalle viranomaisen toimesta määrätty ympäristölupa. Ympäristölupaa laatiessaan lupaviranomainen huomioi kyseiseen teolliseen toimintaan liittyvät lainsäädännölliset erityispiirteet. Nykyään toiminnanharjoittajalta edellytetään lupaehdoissa usein myös tapauskohtaisen mittaus-suunnitelman laatimista.

Mittauksia tehdään myös esimerkiksi polttoprosessin tai puhdistuslaitteen takuuarvojen täyttymisen toteamiseksi. Myös prosessin tuotehävikkien selvittämisen, prosessin optimoinnin tai puhdistuslaitteinvestointien suunnittelun tueksi on usein tarvetta selvittää päästöt mittaamalla.

Päästömittauksen toteuttamista ohjaavat EU:n direktiivien perusteella säädetyt kansalliset ilmansuojeluun liittyvät asetukset sekä erityisesti kansalliset ja kansainväliset standardit. Valitettavasti päästömittausten standardisointi on sekä kansallisella että kansainvälisellä tasolla hajanaista ja kirjavaa. Jotkut standardit ovat selvästi vanhentuneita, eivätkä huomioi prosessi- ja mittausteknologian kehittymistä eivätkä sitä, että tietämys päästöistä on lisääntynyt. Myöskään kansallinen asetusteksti ei suorien direktiivikäännösten myötä ole aina helposti ymmärrettävää ja yksikäsitteistä.

Euroopassa – toisin kuin esimerkiksi USA:ssa – asiaan on viime vuosina havahduttu ja standardeja uudistetaan CEN:n (Euroopan standardisointi -organisaatio) toimesta melko ripeästi. Suomi osallistuu CEN:n työhön aktiivisesti, jotta uusin tieto saadaan nopeasti mittaajien käyttöön. Tästä huolimatta tarve päästömittausten kansalliselle harmonisoinnille on suuri. Tämä ”Päästömittausten käsikirja” auttaa omalta osaltaan kansallisia päästömittaajia ja toiminnanharjoittajia sekä viranomaisia toimimaan siten, että päästömittaustieto on mahdollisimman vertailtavaa ja luotettavaa. Huomattavaa kuitenkin on, että käsikirja on luonteeltaan opas; kaikissa epäselvissä tapauksissa on syytä verrata ja pohtia käytäntöjä mittaajien, toiminnanharjoittajien ja viranomaisten välisessä vuoropuhelussa.

Ennen mittausten aloittamista tulee miettiä vastauksia kysymyksiin: Miksi mitataan? Mitä mitataan? Miten mitataan? Ennen mittauksia selvitetään myös prosessin luonne ja sen vaihtelut, joiden perusteella mittausmenetelmä, mittaustapa ja –kalusto valitaan. Samalla sovitaan eri osapuolten välillä mittausyhteiden sijainti, tarvittava mittauspaikan varustus, prosessitietojen kirjaus ja työturvallisuusasiat.

Jos mittauksia tehdään riittämättömällä suunnittelulla, saattavat puutteelliset tulokset aiheuttaa vääriä johtopäätöksiä ja kohtuuttomia kustannuksia. Hyvin suunniteltu ja tehty mittaus edellyttää myös yhteisymmärrystä tuotantolaitosten henkilökunnan ja mittaajien välillä.

Mittausmenetelmä valitaan mittauksille asetettujen tarpeiden ja vaatimusten mukaisesti. Mittauksissa tulee ensisijaisesti käyttää standardisoituja (esim. CEN, SFS, ISO, EPA, VDI) menetelmiä tai muulla tavoin tunnustettuja menetelmiä. Mittaaja voi käyttää myös standardeihin perustumattomia tai niistä poikkeavia menetelmiä. Tällöin menetelmä on dokumentoitava riittävän laajasti, jotta varmistetaan sen asianmukainen toteuttaminen ja mittausten toistettavuus. Mikäli eri menetelmäkoelmista tai julkaisuista ei löydy sellaisenaan tarkoitukseen sopivia menetelmiä, voidaan käyttää itse kehitettyjä ja kyseiseen tarkoitukseen validoituja menetelmiä, joista tulee olla selkeät ohjeet.

Menetelmävalinnan jälkeen kohteessa toteutettavan päästömittauksen työjärjestys on esimerkiksi seuraava:

1. Mittaustason valinta
2. Mittausyhteiden sijainnin valinta mittaustasossa
3. Mittalaitteiden asennus ja mahdollinen kalibrointi
4. Mittauspisteiden ja niiden lukumäärän valinta ja merkintä hiukkasnäytteenotossa
5. Kaasun virtausnopeuden mittaaminen isokineettiseen mittaukseen ja tilavuusvirran määrittämiseen (tarvittaessa)
6. Näytteenotto/jatkuvatoiminen mittaaminen
7. Näytteiden käsittely ja mahdollinen loppukalibrointi
8. Tulosten laskenta
9. Raportointi

Päästömittausten käsikirja on jaettu kolmeen osaan. Tässä **osassa 1** käsitellään laitoksella tehtäviä määräaikaismittauksia; niiden tekniikoita sekä mittausten luotettavuuteen vaikuttavia tekijöitä. Lisäksi osassa 1 esitetään päästömittauksiin liittyvää laskentaa ja epävarmuuden määrittämistä.

Osa 2 keskittyy päästöjen tarkkailuun ja kiinteiden asennettujen mittalaitteiden laadunvarmistukseen. **Osassa 3** esitetään laitevalmistajien näkemyksiä mittausjärjestelmiin ja laadunvarmistukseen liittyen.

2. MITTAUSTASON VAATIMUKSET

2.1 Mittaustaso

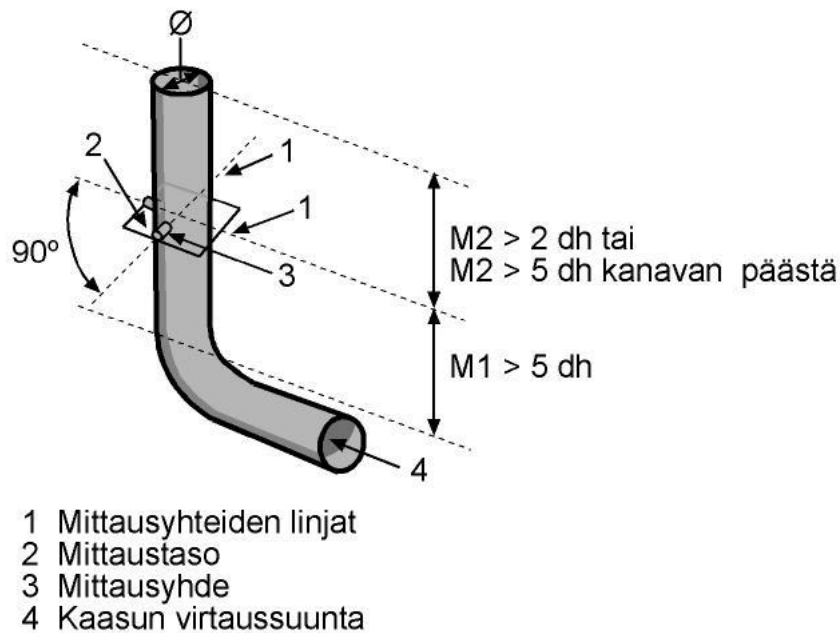
Mittaustaso valitaan siten, että kaasun virtaus on tässä kohdassa mahdollisimman häiriötöntä. Etenkin hiukkasmittauksissa mittaustason tulisi sijaita kanavan pystysuoralla osalla. Hiukkasmittaussondi on silloin vaakasuorassa, eikä mahdollisesti sondissa lauhtuvat näytekaasun komponentit pääse pilaamaan suodattimelle kerääntyvää hiukkasnäytettä.

Mittaustaso valitaan siten, että häiriötön virtausetäisyys ennen mittaustasoa (M_1) on vähintään viisi kertaa hydraulinen ($5d_h$) halkaisija ja mittaustason jälkeen (M_2) vähintään kaksi kertaa hydraulinen halkaisija ($2d_h$). Lisäksi mittaustason valinnassa on varmistettava, että häiriötön etäisyys ennen piipun päätä on vähintään viisi kertaa hydraulinen halkaisija ($5d_h$). Jos edellisiä vaatimuksia ei voida täyttää, valitaan mittaustaso suhteessa $M_1/M_2 = 5/2$ tai piipun pää huomioiden $M_1/M_2 = 5/5$ (SFS 5625). Kuvassa 1 esitetään mittaustason sijaintiin liittyvät vaatimukset.

Usein joudutaan mittaustason häiriöttömäksi virtausetäisyyksiksi valitsemaan standardien minimivaatimuksia pidemmät etäisyydet, koska esimerkiksi aksiaalipuhaltimet, säätöpellit ja syklonit saattavat aiheuttaa häiriöitä kaasuvirtaukseen yllättävän pitkälle. Standardissa SFS –EN 13284-1 on esitetty minimivaatimukset hiukkasmittausten mittaustasolle.

Kaasumittauksissa mittaustaso voi sijaita lähellä virtaushäiriötä. Tällöin on kuitenkin varmistuttava kaasuseoksen homogeenisuudesta.

Pyöreässä kanavassa hydraulinen halkaisija on sama kuin kanavan halkaisija ja suorakulmaisessa kanavassa hydraulinen halkaisija on neljä kertaa kanavan pinta-ala jaettuna kanavan ympärysmitalla.

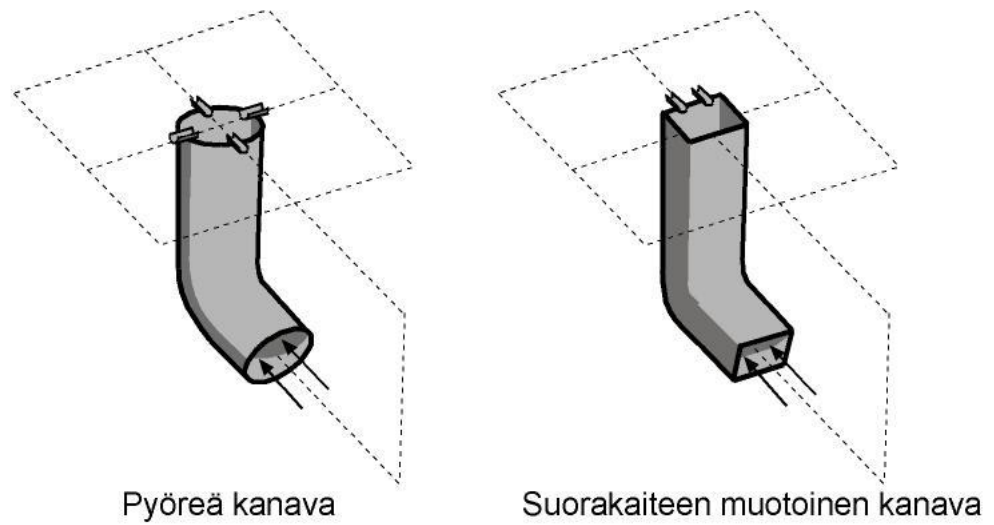


Kuva 1. Mittastason sijainti kanavassa (SFS 5625).

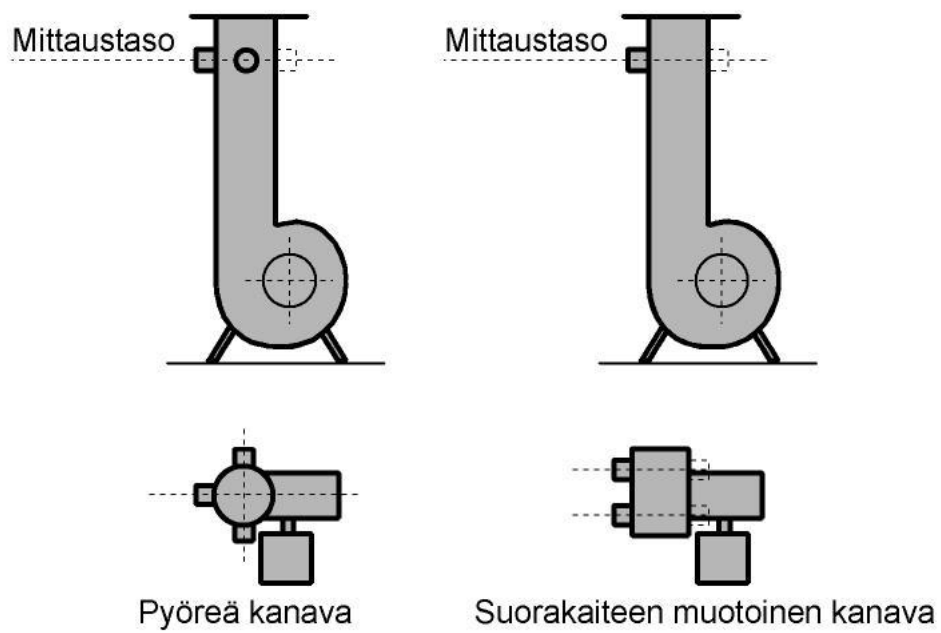
2.2 Mittausyhteet

2.2.1 Mittausyhteiden sijainti mittastasossa

Jos mittastaso valitaan vaakasuorasta tai vinosta kanavasta, ei mittausyhteitä tulisi sijoittaa kanavan yläpuolelle, sillä yläpuolisten mittausyhteiden kautta on vaikeaa arvioida kanavan pohjalla olevan pöly- tai nestekerroksen paksuutta, jolloin näytteenottosuutin tai -sondi voi joutua tähän kerrokseen pilaten mittauksen. Lisäksi tehtäessä hiukkasmittausta In-stack -menetelmällä saattaa pystyssä olevasta sondista tippua lauhdevesipisaroita kanavassa olevalle suodattimelle, varsinkin näytteenoton alussa. Vesi voi aiheuttaa suodattimella kemiallisia reaktioita, jolloin punnittavan massan määrä kasvaa ja tuloksena saatava pitoisuus on liian suuri. Kuvissa 2 - 3 esitetään mittausyhteiden sijainti mutkan ja puhaltimen jälkeen.



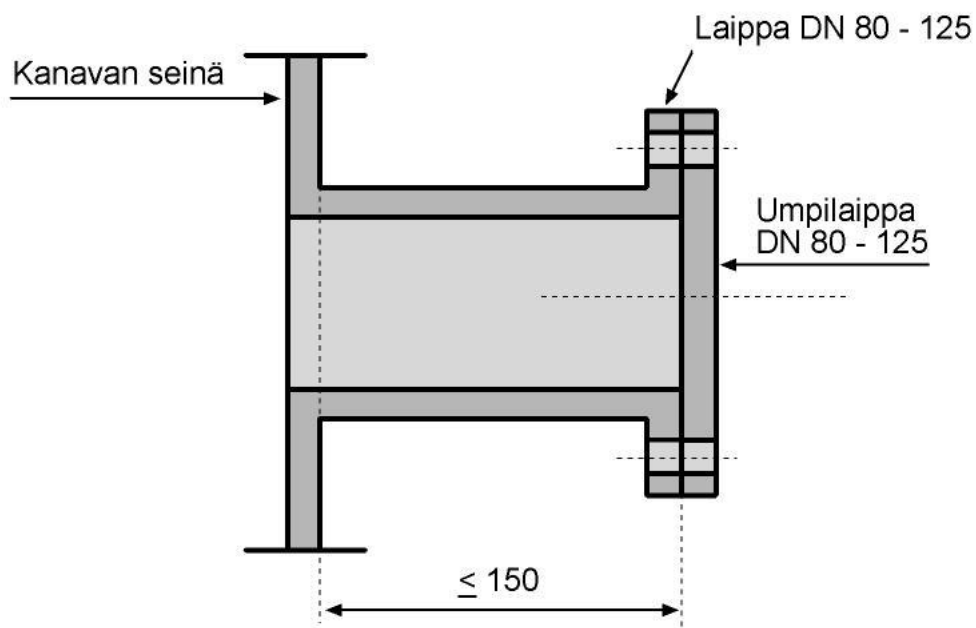
Kuva 2. Mittausyhteet kanavan mutkan jälkeen (SFS 5625).



Kuva 3. Mittausyhteet puhaltimen jälkeen (SFS 5625).

2.2.2 Mittausyhteen rakenne

Käytännössä paras yhde on laipallinen mittausyhde, jossa kansi on kiinnitetty pulteilla ja muttereilla. Laipan pultit on helppo irrottaa kaikissa tilanteissa. Sitä vastoin esimerkiksi muhvilaipan irrottamiseen tarvitaan usein muun muassa kuumailmakäsittelyä laipan ruostuttua tiukasti kiinni. Laippojen paineluokka on päätettävä tapauskohtaisesti. Kuvassa 4 esitetään laippayhteen perusrakenne (kts. standardi SFS 5625). Kanavan eristystä asennettaessa on huomioitava, että laipan kiinnityspultteihin on päästävä esteettä käsiksi.

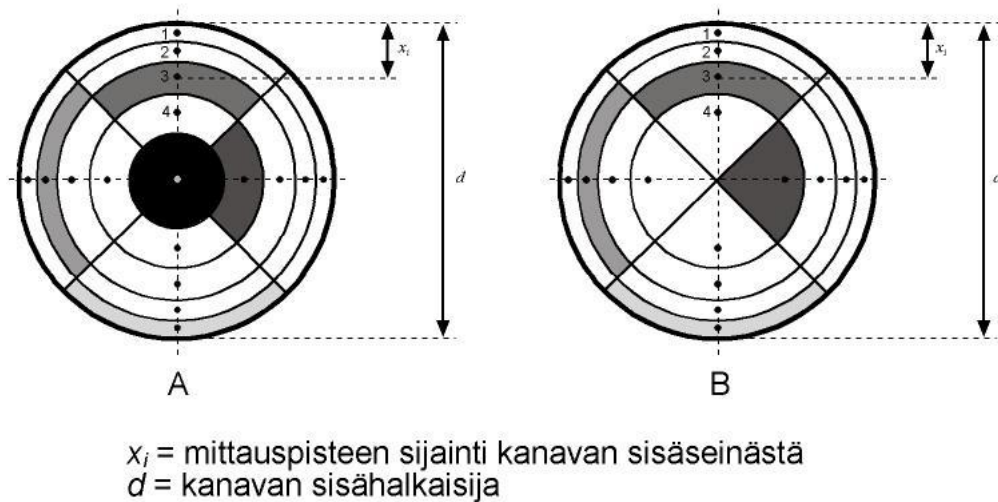


Kuva 4. Laipallinen näytteenottoyhde (SFS 5625).

2.3 Mittauspisteiden valinta ja lukumäärä

2.3.1 Pyöreä kanava

Kuvassa 5 esitetään kaksi tapaa valita mittauspisteiden sijainti pyöreässä kanavassa standardin SFS-EN 13284-1 mukaisesti. A-tapauksessa yksi mittauspiste sijaitsee kanavan keskellä ja B-tapauksessa kanavan keskellä ei ole mittauspistettä.



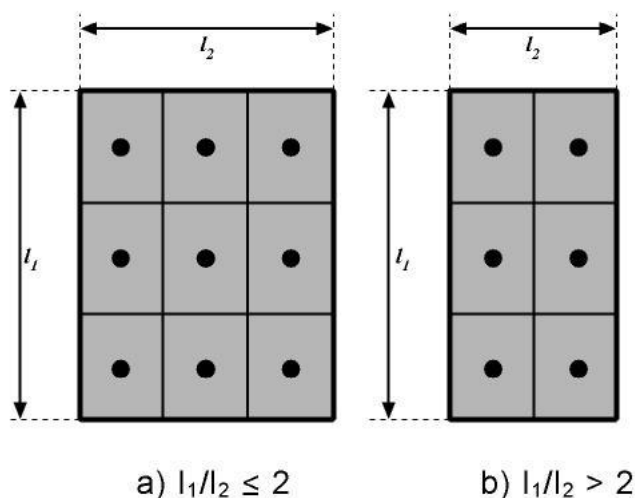
Kuva 5. Mittauspisteiden sijainti pyöreässä kanavassa (SFS-EN 13284 – 1).

Molemmissa tapauksissa mittauspisteen valinta perustuu siihen, että piste sijaitsee yhtä suurien osapinta-alojen painopisteessä. Mittaaja voi valita kumman tavan hyvänsä. Käytännössä usein käytetään B-tapaa, joka esitetään myös standardissa SFS 3866.

A-tapauksessa näyte otetaan siten, että ristiin mitattaessa keskipisteestä otetaan näyte vain yhden kerran.

2.3.2 Suorakaiteen muotoinen kanava

Kuvassa 6 esitetään mittauspisteiden sijainti suorakaiteen muotoisessa kanavassa. Mittauspisteet sijaitsevat yhtä suurien osapintojen painopisteessä.



Kuva 6. Näytteenottopisteiden sijainti suorakaiteen muotoisessa kanavassa (SFS-EN 13284 –1).

2.4 Mittauspaikka

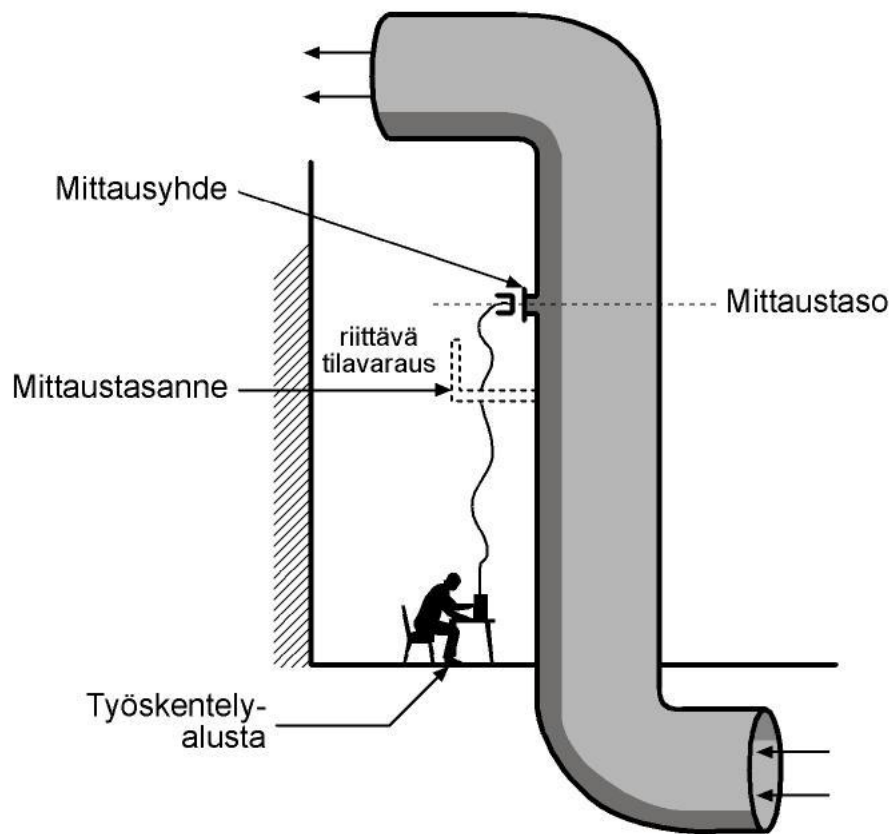
Kun mittaustason paikka ja näytteenottoyhteiden sijainti on valittu, rakennetaan mittausta paikka mit-taustasanteineen ja työskentelyalustoineen (kuvat 7 ja 8).

Mittaustasanteen tulee olla riittävän leveä, jotta työskentely yhteen sivulta onnistuu. Mittaustasanne varustetaan kiinteillä portailla tai tikkailla sekä tarpeellisilla suojakaiteilla. Mittauksissa ei tulisi käyttää irtotikkaita, sillä ne ovat suuri työturvallisuusriski.

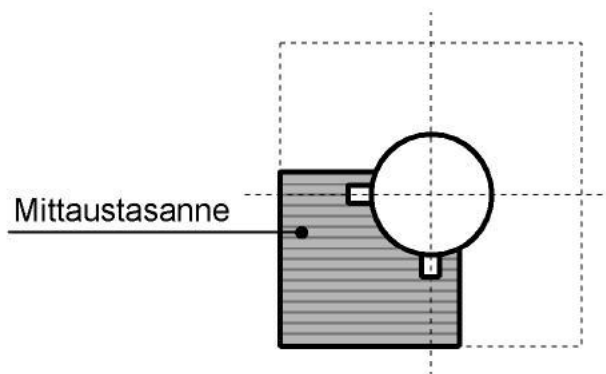
Näytteenottosondi on saatava huolellisesti asennettua yhteeseen ilman, että takana oleva seinä tai muu este vaikeuttavat työtä. Mittauspaikalle on pystyttävä kuljettamaan kaikki mittauksessa tarvit-tavat varusteet (esim. tuolit, pöydät ja telineet). Mittauspaikka on suojattava ulkoisilta ympäristö-olosuhteilta (sade, tuuli, kylmyys, pöly jne). Suojaus voidaan toteuttaa kiinteillä seinärakenteilla (mittauskoppi) tai väliaikaisilla asianmukaisilla suojarakenteilla (pressut, telta jne.). Mittauspaikan sähköistyksen ja valaistuksen on oltava riittävät. Mittauspaikka on varustettava tarvittaessa paineil-malla sekä vesipisteellä. Mittaustasolta ja ylipäättään mittausta paikalta on oltava esteetön poistumis-reitti hätätilanteiden varalta.

Jos mittausta paikalla on kaasumyrkytyksen riski (esim. CO -vuotovaara ylipaineisesta kanavasta), on mittausta paikka (mittaajat) varustettava kaasu-hälyttimillä. Mittauspaikalla on hyvä olla myös hengi-tysilmalaitteet paikalta poistumisen varmistamiseksi. Mittauspaikalla on oltava riittävä ilmanvaihto satunnaisten kaasuvuotojen varalta. Lisäksi näytteenoton kaasut tulee ohjata pois mittausta paikalta.

Kaikki työturvallisuusriskit ja mittausta paikan teknilliset vaatimukset on kartoitettava etukäteen lai-toksen ja mittaajan kesken, sillä mittausta paikan on täytettävä kaikki työturvallisuusvaatimukset.



Kuva 7. Mittauspaikka (SFS 5625).



Kuva 8. Mittaustasanne (SFS 5625).

3. TILAVUUSVIRRRAN MÄÄRITYS

Päästöjen massavirran määrittämistä varten tarvitaan tiedot savukaasun tilavuusvirrasta. Tilavuusvirta voidaan määrittää mittaamalla virtaavan kaasun nopeus sekä kanavan halkaisija mittaustasossa.

Pyöreän kanavan poikkipinta-ala voidaan laskea määrittämällä kanavan sisähalkaisija esimerkiksi työntämällä yhteestä tanko kanavan vastakkaiseen seinään. Kanavan halkaisija määritetään mittaamalla 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 rakennepiirustusten avulla.

Tilavuusvirta saadaan karkeasti selville myös prosessitietojen, kuten esimerkiksi polttoainetehon, perusteella. Liitteessä 1 esitetään esimerkki tästä.

Kanavassa olevat mutkat, venttiilit, puhaltimet ja kanavan koon muutokset voivat aiheuttaa häiriöitä kaasuvirtaukseen. Puhdistinlaitteista esimerkiksi sykloni voi aiheuttaa virtauksen pyörteisyyttä. Nämä seikat on otettava huomioon mittaustasoa ja näytteenottopisteitä valittaessa.

Virtaavan kaasun nopeus voidaan määrittää esimerkiksi Pitot -putkimittauksella. Ei-kuumien poistokaasujen kaasun nopeus voidaan määrittää anemometrillä, mikäli poistokaasu ei ole räjähdysaltista.

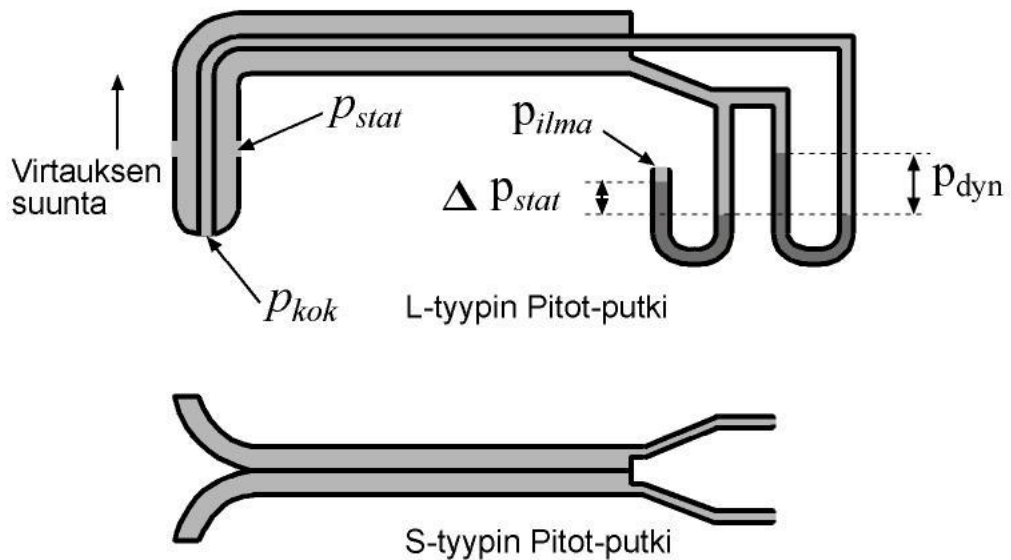
Tilavuusvirran ja päästöjen määrittämisen lisäksi kaasun nopeuden paikallisia arvoja tarvitaan todentamaan virtausmuodolle (profiilille) asetettuja vaatimuksia ja valittaessa näytteenottosuutinta hiukkasnäytteenoton tai muun isokineettisen näytteenoton yhteydessä.

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

3.1 Pitot –putkimittaus

Pitot -putkimittauksessa kaasun nopeus määritetään kanavassa virtaavan kaasun dynaamisen paineen ja kostean kaasun tiheyden avulla. Kaasun dynaaminen paine mitataan Pitot -putkella ja paine-eromittarilla (esim. mikromanometrillä).

Pitot -putkia on L- tai S-tyyppisiä. L-tyypin putken käyttö rajoittuu suhteellisen kuiviin kaasuihin ja pieniin hiukkaspitoisuuksiin sen tukkeutumisriskin vuoksi. S-tyypin putkea puolestaan voidaan käyttää myös kosteissa ja runsaasti hiukkasia sisältävissä kaasuissa. S-tyypin Pitot -putkelle nopeuden kalibroitu korjauskerroin vaihtelee yleensä välillä 0,82 – 0,83. Kuvassa 9 esitetään dynaamisen paineen mittauksen periaate ja eri Pitot -putkityypit.



p_{kok} = kokonaispaine
 p_{stat} = staattinen paine
 p_{stat} = kanavan staattisen paineen ja ilmanpaineen erotus
 p_{dyn} = dynaaminen paine
 p_{ilma} = ilmanpaine

Kuva 9. L-tyypin ja S-tyypin Pitot -putket.

Mahdollisten kolhujen tai pinnalle kiinnittyneiden epäpuhtauksien takia putket pitää huoltaa ja kalibroida säännöllisin väliajoin tuulitunnelissa. S-tyypin Pitot -putki voidaan kalibroida molempiin suuntiin. Kalibrointi tehdään vertailumittauksena standardinmukaisen (ISO 10780) L-tyypin Pitot-putken kanssa. Mittaustilanteessa Pitot -putken suuaukko suunnataan mahdollisimman tarkasti virtaukseen vastaan, sillä suuaukon poikkeama kohtisuorasta virtaukseen nähdessä aiheuttaa mittaukseen epävarmuutta. L-tyypin Pitot -putkea onkin hyvä käyttää aina, kun se on mahdollista eli savukaasut ovat riittävän kuivia ja hiukkaspitoisuus riittävän pieni. S-tyypin Pitot -putkea käytettäessä on otettava huomioon, ettei sitä saa viedä mittauksessa liian lähelle kanavan seinämää, sillä seinämä aiheuttaa häiriötä.

Paine-eromittarin lukema saattaa vaihdella huomattavasti kussakin mittauspisteessä, jolloin yhtä pistettä on mitattava riittävän kauan keskiarvon selvittämiseksi ja vaihteluvälin määrittämiseksi. Dynaaminen paine, p_{dyn} , on virtausnopeuden funktio seuraavasti:

$$p_{dyn} = \frac{\rho_{ws} \cdot v_{ws}^2}{2} \quad (1)$$

missä

ρ_{ws} = kostean kaasun tiheys kanavassa
 v_{ws} = kostean kaasun nopeus kanavassa

$$\Rightarrow v_{ws} = \sqrt{\frac{2p_{dyn}}{\rho_{ws}}} \quad (2)$$

Käytännössä dynaamisen paineen arvot mitataan useista mittaustason pisteistä, jolloin kaasuvirran keskimääräinen nopeus on:

$$v_{ws_{ka}} = \sqrt{\frac{2}{\rho_{ws}}} * \frac{\sum_{i=1}^n \sqrt{p_{dyn_i}}}{n} \quad (3)$$

Jos dynaaminen paine määritetään esimerkiksi neljästä pisteestä, keskimääräinen kaasuvirran nopeus lasketaan jokaisen pisteen nopeuden keskiarvona:

$$v_{ws_{ka}} = \sqrt{\frac{2}{\rho_{ws}}} * \frac{\sqrt{p_{dyn_1}} + \sqrt{p_{dyn_2}} + \sqrt{p_{dyn_3}} + \sqrt{p_{dyn_4}}}{4} \quad (4)$$

Esimerkki tilavuusvirran laskennasta esitetään kappaleessa 7.1.

3.2 Vesisisällön määrittäminen

Kaasun vesisisältö määritetään yleensä gravimetrisesti lauhduttamalla näytekaasu, joko hiukkasmaittauksen yhteydessä tai erikseen, jos hiukkaspitoisuutta ei mitata. Jos määrittäminen tehdään erikseen, on näytteenottoajan oltava niin pitkä, että kondensoitunut vesimäärä voidaan punnita riittävällä tarkkuudella. Lauhduttamisen lisäksi jäännöskosteus on syytä adsorboida esimerkiksi silikageeliin.

Vesisisällön mittauksessa kondenssiastiat on pidettävä riittävän alhaisessa lämpötilassa (esim. kylmävesihauteessa), jotta kondensoituminen olisi mahdollisimman täydellistä. Näytteenoton jälkeen keräyslinjaan kondensoitunut vesi otetaan talteen kondenssiastian. Kondenssiastia ja silikageelipatruuna punnitaan ennen ja jälkeen näytteenoton. Punnituksesta aiheutuvaa epävarmuutta voidaan pienentää huolellisella kondenssiastioiden ulkopinnan kuivauksella, sekä punnitsemalla astiat täysin tyhjinä ja vedottomassa tilassa.

Jos savukaasussa on pisaroita, näytteenotto kosteusmäärittystä varten olisi hyvä suorittaa isokineettisesti, sillä pisarat käyttäytyvät hiukkasten tavoin. Lähellä kastepistettä olevissa kaasuissa mittaamalla saatua vesipitoisuusarvoa tulee verrata I,x -diagrammista (liite 2) saatuu arvoon. Jos mitattu vesipitoisuusarvo on suurempi kuin kaasun kastepistettä vastaava vesipitoisuusarvo, tulee laskuissa

käyttää kastepistettä vastaavaa vesipitoisuuden arvoa. Kaasu voi sisältää vain kastepistettä vastaavan vesiosuuden höyrynä - loppu on pisaroina, jotka eivät vaikuta kaasun tiheyteen.

Kaasun vesisisältö voidaan määrittää myös kuiva-märkälämpötilamittauksen avulla. Liitteessä 2 esitetään esimerkki kuiva-märkä-lämpötilojen muutoksesta mittauksen aikana.

Savukaasun kosteus voidaan määrittää jatkuvatoimisesti esim. IR- tai FTIR -analysaattorilla (kts. kappale 5.2.1)

3.3 Kostean kaasun tiheyden määrittäminen

Kaasun tiheyden määrittämiseen tarvittavat mittaukset tehdään yleensä Pitot -putkimittauksen yhteydessä. Kanavassa virtaavan *kostean kaasun tiheyden* (ρ_w) määrittämiseen tarvitaan seuraavat tiedot:

- Ø Lämpötila
- Ø O₂, CO₂ tai mikä tahansa kaasukomponentti, jonka pitoisuus on merkittävä (> 2 %)
- Ø Kanavan ja ulkoilman paine-ero
- Ø Ulkoilman paine
- Ø Kanavan paine
- Ø Vesisisältö

Lämpötila mitataan yleensä termoelementin (esim. K -tyyppi) avulla.

O₂, CO₂ tai mikä tahansa muun pitoisuudeltaan (> 2 %) merkittävän kaasukomponentin pitoisuus mitataan kappaleen 5.2 mukaan.

Polttoprosesseissa hiilidioksidipitoisuus voidaan laskea polttoainetietojen ja palamiskolmion avulla, kun happipitoisuus on mitattu. Näin erillistä hiilidioksidimittausta ei tarvita. Palamiskolmion käytössä on oltava huolellinen, sillä esimerkiksi savukaasujen puhdistaminen voi muuttaa kaasupitoisuuksia palamiskolmion ilmoittamasta. Jos tällaista epäillään tai polttoaineen koostumusta ei tunneta tarkkaan, on CO₂ tarpeen mitata. Liitteessä 3 esitetään esimerkki palamiskolmion käytöstä.

Kanavan ja ulkoilman paine-ero mitataan esimerkiksi L-tyypin Pitot -putkella siten, että mikromanometristä irroitetaan Pitot -putken kokonaispaineen letku (vrt. kuva 9) Pitot -putken pysyessä nopeudenmittaussuunnassa. S-tyypin Pitot -putkella mittaus tehdään vastaavasti siten, että Pitot -putki käännetään poikittain virtaukseen ja irrotetaan toinen Pitot -putken letkuista. Molemmissa tapauksissa mikromanometristä irrotettu letku tukitaan siten, ettei sen kautta pääse ulkoilmaa virtaamaan Pitot -putken kärkeen, jos kanavassa vallitsee alipaine.

Ulkoilman paine mitataan barometrillä.

Kanavassa vallitseva paine määritetään mittaamalla kanavan ja ympäristön paine-ero sekä mittauspaikan ilmanpaine. Kanavan paine määritetään seuraavasti:

- Ø Kanavassa ylipaine: kanavan paine = ilmanpaine + kanavan ja ilmanpaineen erotus
- Ø Kanavassa alipaine: kanavan paine = ilmanpaine – kanavan ja ilmanpaineen erotus

4. HIUKKASMITTAUKSET

4.1 Yleistä

Tässä kohdassa käsitellään pääasiallisesti standardin SFS-EN 13284 – 1 (Kiinteät päästölähteet. Pienten hiukkaspitoisuuksien määrittäminen. Osa 1: Manuaalinen gravimetrinen menetelmä) mukaista hiukkasmittausta.

SFS-EN 13284 – 1 on alun perin tarkoitettu jätteenpolton päästömittauksiin pienissä hiukkaspitoisuuksissa, mutta se soveltuu myös muihin päästökohteisiin ja suurempiin hiukkaspitoisuuksiin, mikäli hiukkasten keräyskapasiteettia kasvatetaan käyttämällä isompia suodattimia. Uudessa standardissa ei kuitenkaan ole esitetty päästölaskentaa, joten vanhan standardin SFS 3866:n hiukkaspitoisuus- ja päästölaskentaa voidaan jatkossakin käyttää. Laskentaa on kuvattu tarkemmin kappaleessa 7. Standardi SFS-EN 13284 – 1 tullaan lähiaikoina suomentamaan. Suomentamisen yhteydessä standardiin on suunniteltu lisättäväksi pitoisuus- ja päästölaskenta.

Liitteessä 4 esitetään hiukkastyöseminaarin aineisto, jossa käsitellään standardin SFS-EN 13284 – 1 keskeisimpiä asioita.

4.2 Hiukkasmittaukseen vaikuttavia tekijöitä

Hiukkasnäytteenotossa keskeisimpiä asioita ovat:

- Ø näytteenoton edustavuuden varmistaminen
- Ø näytteenottolinjan tiiveyden varmistaminen
- Ø suuttimen seinämäkosketusten välttäminen
- Ø suuttimen, sondin ja suodattimen lämpötilojen hallinta kastepistehaittojen eliminoimiseksi
- Ø isokineettisen näytteenoton hallinta
- Ø näytekaasun kuivauksen varmistaminen ennen kaasumäärän mittausta
- Ø kanavan alipaineesta aiheutuvan sondin suuttimen imuvaikutuksen eliminoiminen, ettei osaa näytteestä menetettäisi
- Ø sellaisen mittausyhteen vuodon estäminen, joka johtaisi näytteen laimentumiseen alipaineisessa kanavassa

4.2.1 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.

4.2.2 Punnitus

Punnituksen luotettavuutta voidaan parantaa monin keinoin. Punnituksissa käytetään näytteiden lisäksi kolmea samanlaista vertailukappaletta (esim. suodatin alustoineen, haihdutusmalja, suutin), jotka käsitellään ennen ja jälkeen mittausten samalla tavoin kuin varsinaiset näytteetkin. Osia säilytetään laboratoriossa ja niiden punnitustulosten perusteella voidaan tarvittaessa korjata näytteiden punnitustuloksen systemaattista virhettä. Menetelmällä huomioidaan laboratorio-olosuhteiden vaikutus näytteiden punnitustuloksiin. Usein esi- ja jälkipunnituksen välinen aika on useita päiviä ja laboratorio-olosuhteet erilaisia, millä saattaa olla vaikutusta punnitustulokseen.

Lisäksi laboratorion täytyy määritellä koko punnitusmenetelmän epävarmuus tekemällä mittauksessa käytetyillä osilla punnitussarjoja pitkän aikavälin kuluessa. Osat käsitellään jokaisella punnituskerralla kuten näytteetkin (uunikuivaus > eksikaattori > punnitus). Tällä saadaan selville koko käsittelyprosessin satunnaisvirhe (vrt. kappale 8).

Käytäntö on osoittanut, että punnituslaboratorion huoneilman kosteuden minimoiminen, lämpötilan vakioiminen ja punnittavien osien vakiopunnitusjärjestys vähentää hajontaa ja parantaa punnitustulosten luotettavuutta. Mitä huokoisempi ja suurempi suodatin on, sitä enemmän ympäristön ilman kosteus vaikuttaa punnitustulokseen. Vakioimalla osien punnitusjärjestys vähennetään eksikaattorin avaamisista aiheutuvaa punnitusepävarmuutta.

Saman henkilön ja saman kalibroidun vaa'an käyttäminen punnituksissa ennen ja jälkeen näytteenoton pienentää kokonaisepävarmuuteen vaikuttavia tekijöitä.

4.2.3 Kenttänolla-näyte

Kenttänollanäytteen tarkoituksena on varmistaa hiukkasmäärityksen luotettavuus varsinkin silloin, kun pitoisuus on pieni. Kenttänollanäyte otetaan savukaasuista standardin SFS-EN 13284 – 1 mukaisesti kuten varsinainen näytekin, mutta näytekasua ei imetä suodattimen läpi.

Kenttänollanäytteen pitoisuus lasketaan siten, että sen hiukkasmassa jaetaan mittaussarjan keskimääräisellä näytekasutilavuudella (kuiva, NTP). Kenttänollan pitoisuusarvo ei saa olla korkeampi kuin 10 % päästöraja-arvosta.

Esimerkki: Jätteenpolttolaitos, hiukkaspitoisuuden raja-arvo 10 mg/m³

- sallittu kenttänollan max. pitoisuus = 1 mg/m³
- kenttänollan punnitustulos 0,5 mg
- koesarjan keskimääräinen näytekasun tilavuus 1 m³

=> pitoisuus 0,5 mg/m³ => kenttänollan tulos on hyväksyttävä!

Esimerkistä nähdään, että tässä tapauksessa mittaussarjan keskimääräinen näytekasun tilavuus ei saa olla pienempi kuin 0,5 m³, koska silloin kenttänollan pitoisuus ylittäisi tässä tapauksessa suurimman hyväksyttävän kenttänollan pitoisuuden, joka on 1 mg/m³ (kts. kappale 4.2.4).

4.2.4 Näytekaasumäärä

Standardi SFS-EN 13284-1 vaatii, että näytemassan määrittelyn epävarmuuden on oltava alle 5 % laitoskohtaisesta raja-arvosta.

Esimerkki: Jätteenpolttolaitos, hiukkaspitoisuuden raja-arvo 10 mg/m^3

Mitattu massan määrittelyn (punnituksen) epävarmuus 95 %:n luottamustasolla on $\pm 0,66 \text{ mg}$. Tämä epävarmuus on määritetty toistokokeiden perusteella (kts. kappale 4.2.2).

5 % 10 mg/m^3 :sta on $0,5 \text{ mg/m}^3$:

*$\Rightarrow 0,66 \text{ mg} / 0,5 \text{ mg/m}^3 = x \text{ m}^3 \Leftrightarrow x > 1,32 \text{ m}^3$ näytekaasua / näytteenotto
(vrt. SFS-EN 13248-1, liite G).*

Tästä seuraa, että näytekaasua on otettava enemmän kuin $1,32 \text{ m}^3$ (NTP).

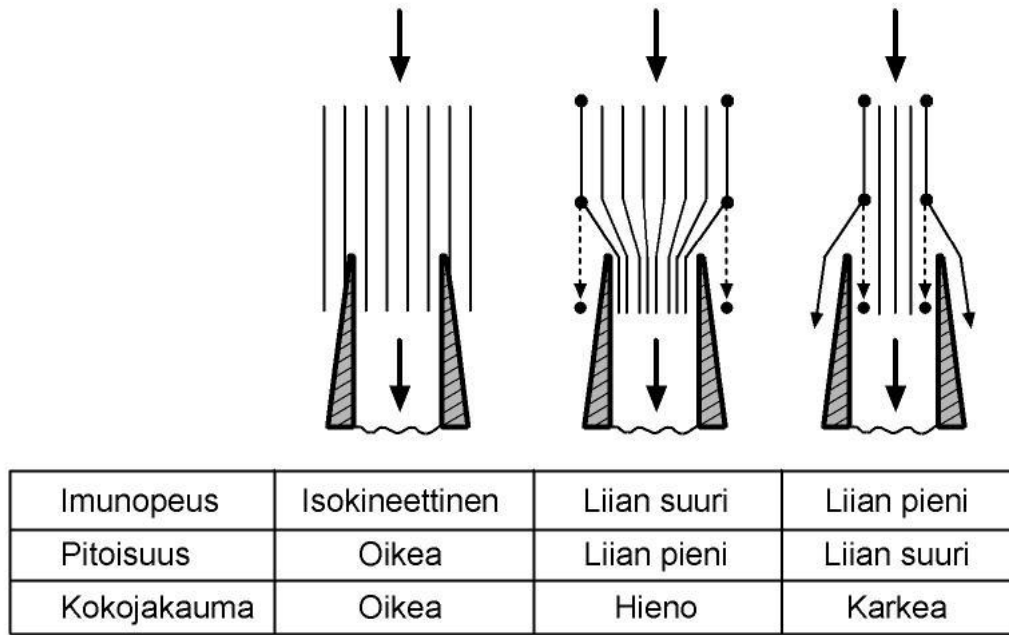
Mittaajan täytyy siis etukäteen arvioida mitattavan kaasun hiukkaspitoisuus voidakseen valita riittävän näytteenottokaasun määrän suhteutettuna sekä kenttänollan arvoon että punnitusepävarmuuteen.

4.2.5 Isokineettisen näytteenoton merkitys

Isokineettinen näytteenotto tarkoittaa sitä, että kaasun virtausnopeus on yhtä suuri suuttimessa kuin suuttimen kohdalla kanavassa.

Kuvassa 10 esitetään, miten poikkeaminen isokineettisestä näytteenotosta vaikuttaa hiukkaspitoisuuteen.

Sallittu isokineettisyyspoikkeama standardissa SFS-EN 13284 – 1 on $-5 \% \dots +15 \%$.



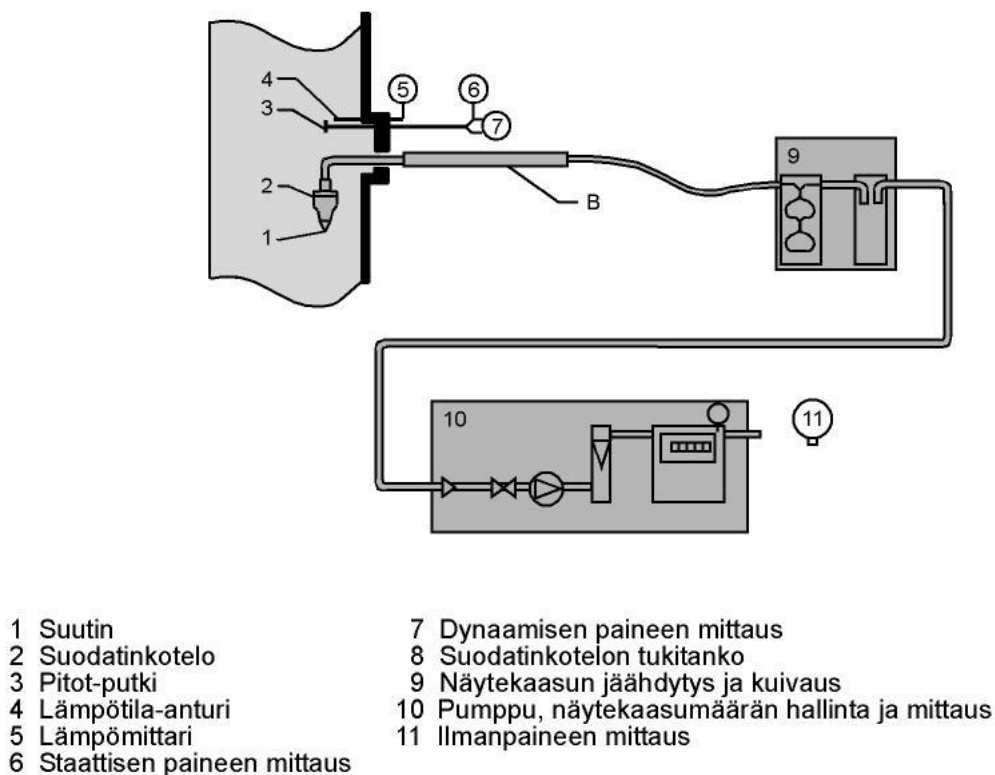
Kuva 10. Isokineettisen näytteenoton vaikutus hiukkaspitoisuuteen.

Isokineettisessä näytteenotossa saadaan hiukkaspitoisuuden ja – jakauman oikeat arvot. Jos näytteenoton imunopeus on liian suuri verrattuna kaasun nopeuteen kanavassa (yli-isokineettinen näytteenotto), saadaan pitoisuudeksi liian pieni arvo ja hiukkasten kokojakautuma muodostuu liian hienoksi. Tämä johtuu siitä, että liian suuri näytekaasuvirta kerää vain pienimmät hiukkaset näytteen suutinta suuremmalta alalta isojen hiukkasten, jotka määräävät hiukkasfaasin massan, kulkien hitausvoimiensa vuoksi ohi suuttimen.

Jos näytteenoton kaasuvirtaus on liian pieni (ali-isokineettinen näytteenotto), tulee hiukkaspitoisuudesta vastaavasti liian suuri ja hiukkasten kokojakaumasta liian karkea. Silloin pienet hiukkaset kulkeutuvat ohi suuttimen ja näytevirtaan kuulumattomat isommat hiukkaset virtaavat näytesuodatimelle.

4.3 In –stack -näytteenotto

Kuvassa 11 esitetään In-stack -mittausperiaate.



Kuva 11. In-stack-menetelmä (SFS - EN 13284 – 1).

In-Stack -menetelmä käy aina silloin, kun kaasun lämpötila on veden tai hapon tai minkä tahansa muun hiukkaspitoisuuteen merkittävästi vaikuttavan komponentin kastepisteen yläpuolella eli kun mitataan *ei-kylläisiä kaasuja*.

In-stack -menetelmällä ei-kylläisiä kaasuja mitattaessa toimitaan seuraavasti:

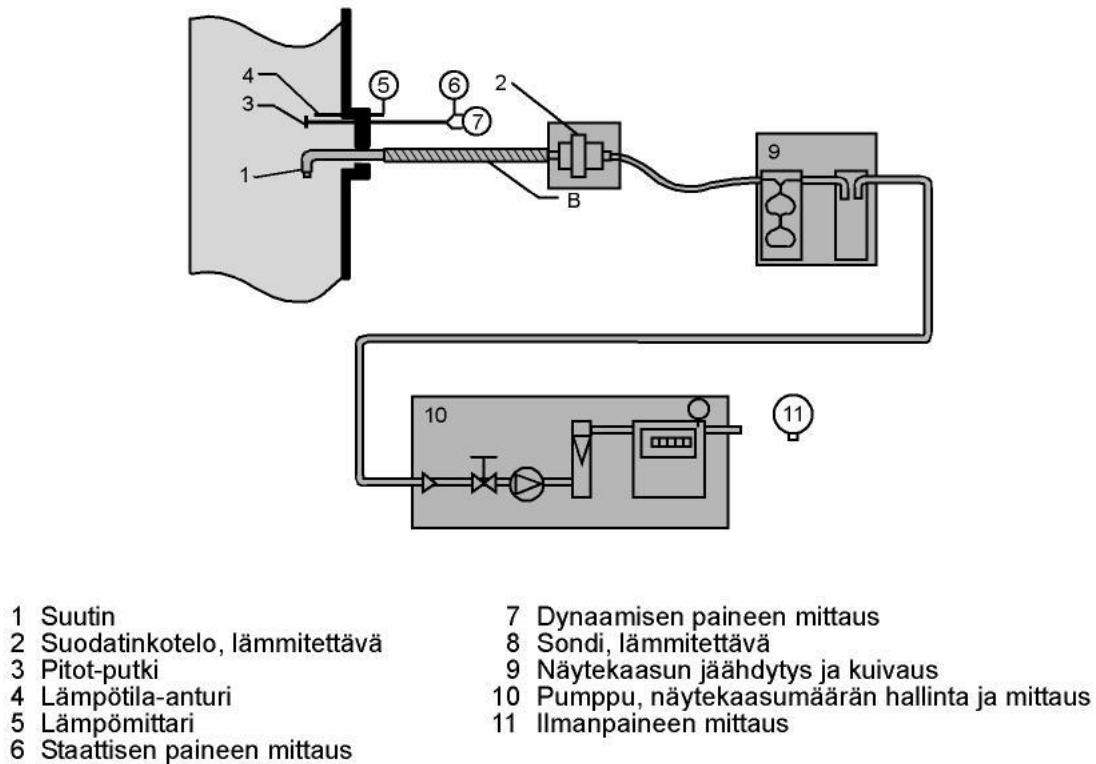
- a) suodattimen esikäsittely min. 180 °C ja aina vähintään 20 °C suurempi kuin savukaasun lämpötila.

Jos esimerkiksi savukaasun lämpötila on 200 °C, on suodattimien esikäsittelylämpötila vähintään 220 °C; suodattimet on tällöin käsitelty kestämaan muuttumattomina savukaasun lämpötilaa.

- b) näytteenotto savukaasun lämpötilassa
c) suodattimen jälkikäsittely *aina* 160 °C

4.4 Out-stack -näytteenotto

Kuvassa 12 esitetään Out-stack -mittausperiaate.



Kuva 12. Out-stack-menetelmä (SFS-EN 13284 – 1).

Out-stack -mittalaitteiston sondi ja suodatinkotelo on voitava lämmittää niin, että standardissa määritetyt näytteenottolämpötilat (sekä savukaasun lämpötila) voidaan saavuttaa. Näytekaasun lämpötila mitataan välittömästi suodattimen jälkeen. Lämpötilojen hallintaa kannattaa etukäteen harjoitella laboratoriossa ohjaamalla sondiin eri lämpötiloihin lämmitettyä näyteilmaa.

Out-stack -menetelmää voidaan käyttää aina mitattaessa ei-kylläisiä savukaasuja sekä erityisesti silloin, kun savukaasuissa on lauhtumisriski.

Ei-kylläisiä savukaasuja Out-stack -menetelmällä mitattaessa:

- suodattimen esikäsittely min. 180 °C ja aina vähintään 20 °C suurempi kuin savukaasun lämpötila
- näytteenotto savukaasun lämpötilassa
- suodattimen jälkikäsittely *aina* 160 °C

Mitattaessa Out-stack -menetelmällä savukaasuja, joissa on lauhtumisriski ja savukaasun lämpötila alle 160 °C:

- a) suodattimen esikäsitteily min. 180 °C
- b) näytteenottolinja 160 °C ¹⁾
- c) suodattimen jälkikäsitteily aina 160 °C

¹⁾ Näytteenottolinjan lämpötila voi olla matalampi kuin 160 °C, jos erityistarpeet (viranomaisen, tutkimus jne.) sitä edellyttävät.

Mitattaessa Out-stack -menetelmällä savukaasuja, joissa on lauhtumisriski ja savukaasun lämpötila yli 160 °C:

- a) suodattimen esikäsitteily aina vähintään 20 °C suurempi kuin savukaasun lämpötila
- b) näytteenotto savukaasun lämpötilassa
- c) suodattimen jälkikäsitteily aina 160 °C

Esi- ja jälkilämpötiläkäsitteilyt koskevat suodattimien lisäksi myös muita punnittavia osia.

Merkittävin esimerkki erikoisolosuhteista ovat pesurin poistokaasut, joita ei ole jälkilämmitetty. Silloin kaasu on lähes aina vesihöyryn kyllästämä. Tilanteen voi helposti todeta esimerkiksi kuiva/märkä -lämpötilamittauksella (kts. liite 2).

Jos pesurin poistokaasut jälkilämmitetään selvästi kastepisteiden yläpuolelle, voidaan hiukkasnäyte ottaa myös In-stack –menetelmällä.

Jos polttoaineen rikkiipitoisuus on korkea, saattaa hapon kastepiste savukaasuissa nousta selvästi veden kastepistettä korkeammaksi. Silloin esimerkiksi 140 °C:n savukaasu saattaa olla hapon kylästämä - tällöin näytteenotossa on käytettävä Out-stack –menetelmää.

Taulukko 1. Yhteenvedo hiukkasmittausmenetelmien käytöstä eri tilanteissa.

Menetelmä	Savukaasun Tila	Savukaasun lämpötila	Näytteenotto-lämpötila	Esikäsitteily-lämpötila	Jälkikäsitteily-lämpötila
In- stack	ei kylläinen	mikä tahansa	savukaasun lämpötila	aina savukaasun lämpötila + 20 °C, kuitenkin vähintään 180 °C	160 °C
Out-stack	ei kylläinen	mikä tahansa	savukaasun lämpötila	aina savukaasun lämpötila + 20 °C, kuitenkin vähintään 180 °C	160 °C
Out-stack	Kylläinen	< 160 °C	160 °C	180 °C	160 °C
Out-stack	Kylläinen	> 160 °C	savukaasun lämpötila	aina savukaasun lämpötila + 20 °C	160 °C

5. KAASUMITTAUKSET – JATKUVATOIMISET MENETELMÄT

5.1 Näytteenotto

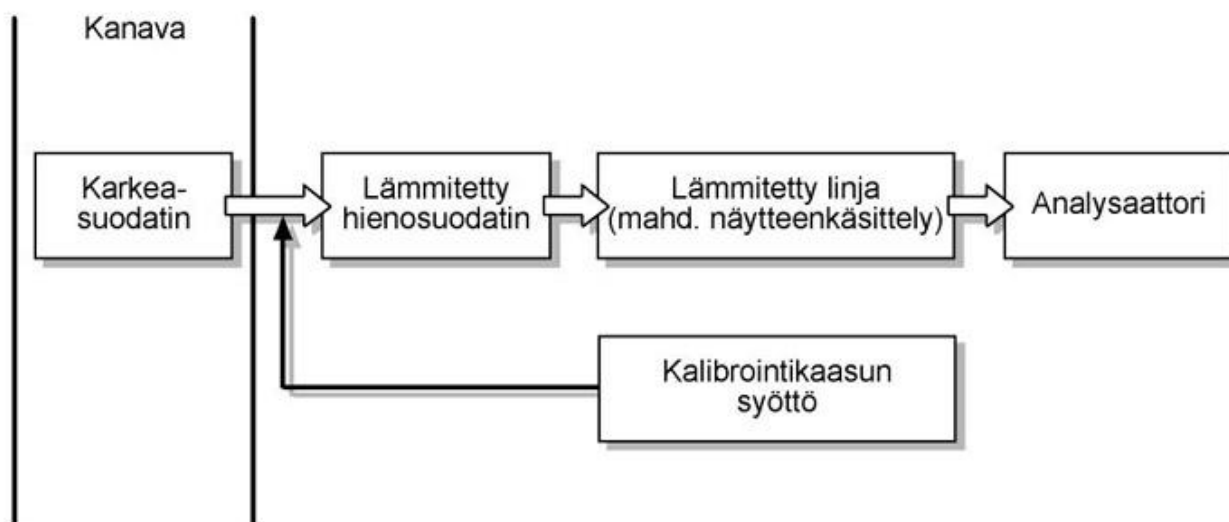
Jatkuvatoimiset menetelmät voidaan jakaa eri luokkiin näytteenotosta riippuen:

- ◆ Ekstraktiiviset menetelmät
- ◆ In-situ-menetelmät
- ◆ Kaukoilmaisimet (remote sensors)

Käsikirjan tässä osassa keskitytään ekstraktiivisiin eli näytettä ottaviin menetelmiin ja niiden yleisimpiin näytteenkäsittely- ja analysointitekniikoihin sekä käytännön mittaustoiminnan laadunvarmistukseen.

5.1.1 Näytteenottolinja

Kuvassa 13 esitetään yksinkertaistettu kuva ekstraktiivisesta näytteenottolinjasta.



Kuva 13. Ekstraktiivinen näytteenottolinja.

Usein mitattava näytekaasu on kosteaa ja kuumaa ja se saattaa sisältää paljon hiukkasia. Jotta kosteus ei kondensoituisi linjoihin, käytetään näytteenotossa lämmitettäviä suodatinkoteloita sekä lämmitettäviä linjoja.

Suodatin- ja linjamateriaalin tulee olla inerttiä. Yleisimmät käytössä olevat linjamateriaalit ovat PTFE (Teflon), polyeteeni (PE), lasi ja ruostumaton teräs.

Kalibrointikaasu syötetään yleensä linjan alkuun, jolloin se kulkee saman reitin analysaattoriin kuin näytekaasu. Tällöin näytelinjan vaikutukset molempiin kaasuihin ovat samat.

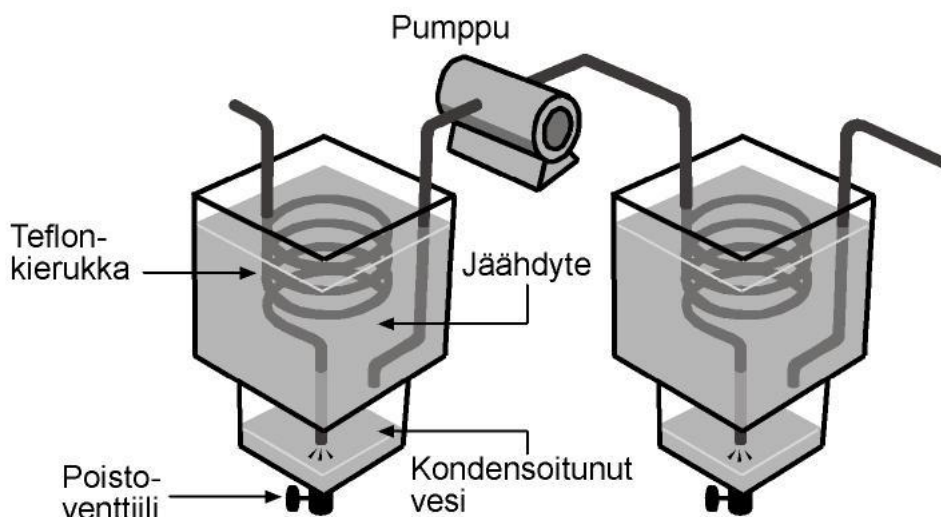
Ekstraktiivista näytteenottolinjaa rakennettaessa on huomioitava ainakin seuraavat seikat:

- ◆ Sondi; rakenne ja materiaali
- ◆ Suodattimet; materiaali, painehäviö
- ◆ Näytteenottolinja; materiaali, pituus, halkaisija
- ◆ Liittimet ja venttiilit; ”kylmäsiltojen” eliminointi
- ◆ Painemittarit; laatu ja lukemataarkkuus
- ◆ Kalibrointikaasut; tarkkuus, oikeellisuus, voimassaoloaika, epäpuhtaudet, syöttökohta linjaan
- ◆ Pumput; teho, tyyppi
- ◆ Näytteenkäsittelytekniikat

5.1.2 Näytteenkäsittelytekniikat

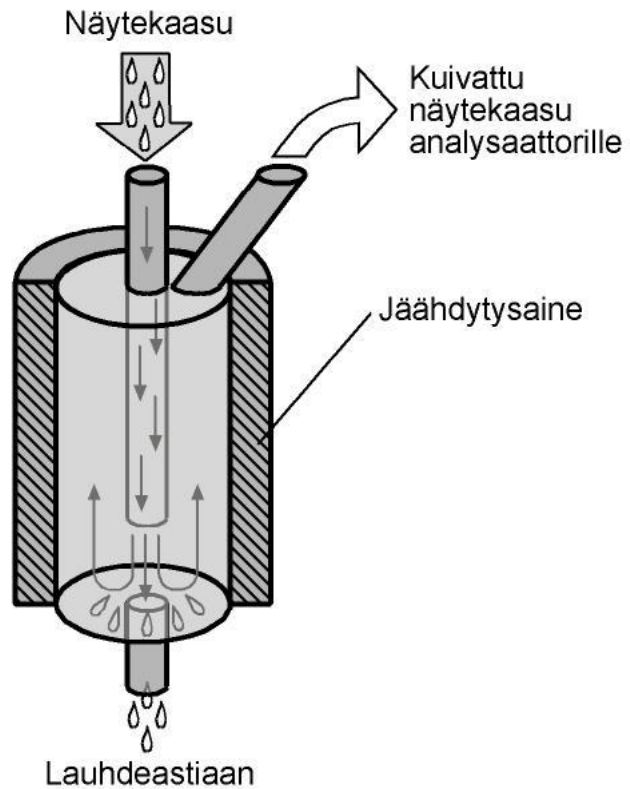
Yksinkertaisin ja suositeltavin näytteenkäsittelytapa on johtaa näytekaasu suoraan kuumana ja kosteana lämmitettyyn analysaattoriin. Etuna tällä analysointitavalla on se, että tutkittavia komponentteja ei poistu kondenssin mukana. Eräät analysaattorit vaativat kuitenkin näytekaasun kuivausta. Näytekaasu voidaan kuivata erilaisilla menetelmillä ennen sen johtamista analysaattoriin tai näytekaasun kastepistettä voidaan alentaa laimentamalla.

Näytekaasu voidaan *kuivata* kondensointiin perustuvilla laitteilla. Eräs yleisimmistä kondensointi-periaatteella toimivista laitteista on ns. *jääkaappiperiaatteella toimiva kuivain* (kuva 14). Siinä teflon-, teflon- tai lasikierukan läpi kulkeva näytekaasu jäähtyy kierukkaa ympäröivän kylmäaineen ansiosta ja kondensoitunut vesi kerätään erilliseen astiaan.



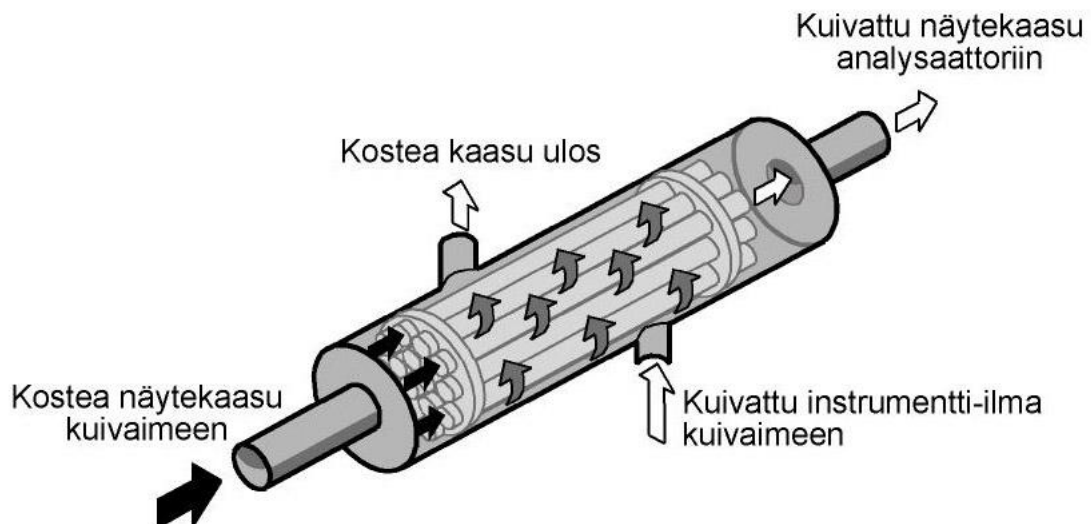
Kuva 14. Jääkaappiperiaatteella toimiva kuivain.

Kuvassa 15 esitetään toinen kondensoiva menetelmä, ns. *suihkuvirtauskuivain*. Siinä jäähdytys tapahtuu nopeasti ja kondensoituvan veden kontaktiaika näytekaasun kanssa minimoituu. Tällöin mahdollisuus siihen, että tutkittavat kaasukomponentit absorboituisivat kondenssiveteen, pienenee.



Kuva 15. Suihkuvirtauskuivain.

Permeaatiokuivain (kuva 16) koostuu ioninvaihtomembraaniputkista, jotka päästävät vesimolekyylit lävitseen ja täten kuivaavat näytekaasuvirran.



Kuva 16. Permeaatiokuivain.

Tämä kuivain ei vaadi kondenssiastiaa. Toisaalta, permeaatiokuivain tukkeutuu herkästi, jos näytekaasu sisältää paljon hiukkasia tai kondensoituvia komponentteja. Tämän vuoksi näytekaasu suodatetaan ennen sen johtamista permeaatiokuivaimeen. Permeaatiokuivaimeen johdettavan kaasun lämpötilan pitää olla myös veden kastepistettä korkeampi. Permeaatiokuivaimesta näytekaasu kuivataan kaasufaasissa, jolloin näytteestä ei meneteta veteen liukenevia komponentteja (esimerkiksi NO_2 ja SO_2).

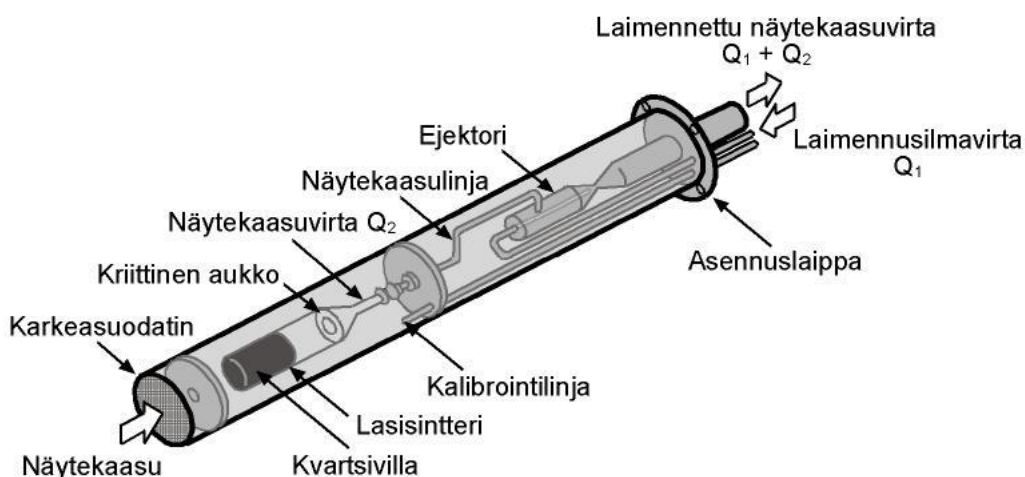
Permeaatiokuivainta ei yleensä suositella käytettäväksi kohteissa, missä näytekaasun kosteus on yli 40 % (abs.). Jos näytekaasun kosteus on korkeampi kuin 40 % (abs.), tulee se huomioida erikseen kuivainta mitoitettaessa. Lisäksi on huomioitava, että tietyt kaasut, esimerkiksi ammoniakki, voivat reagoida membraanin kanssa, jolloin pitoisuuden määrittystulos voi vääristyä.

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

Laimennussondin käyttöön vaikuttavat mm. seuraavat tekijät:

- Ø savukaasun paineen muutokset
- Ø savukaasun tiheyden muutokset
- Ø muutokset savukaasun lämpötilassa
- Ø muutokset laimennusilman paineessa
- Ø riittämätön kalibrointikaasun virtausnopeus kalibrointivaiheessa (virheellinen laimennuskerroin)
- Ø laimennusilman puhtaus

Laimennusilman tulee olla puhdasta, jotta kontaminaatio ei aiheuta virhettä mittaustuloksiin ja mitauksissa tulee pitää huolta siitä, että kriittinen aukko ei tukkeudu tai kulu, sillä se muuttaa laimennussuhdetta. Kriittiset aukot voidaan puhdistaa esimerkiksi vedellä ultraäänipesurissa. Esimerkki erästä laimennussondista esitetään kuvassa 17.



Kuva 17. Laimennussondin rakenne.

5.2 Mittaustekniikka

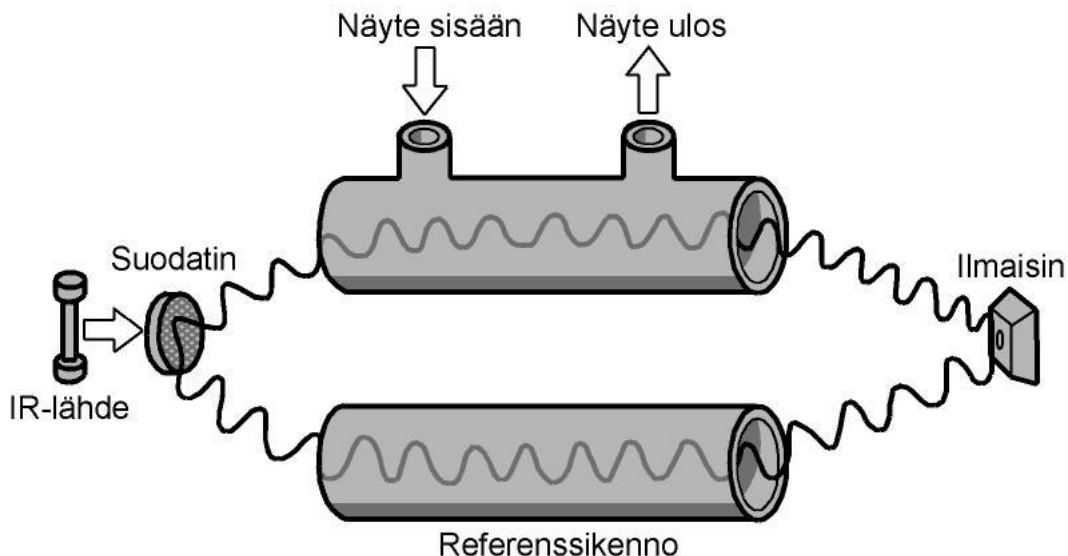
Taulukossa 2 esitetään yleisimpiä mittausperiaatteita eri kaasukomponenteille.

Taulukko 2. Yleisimpiä mittausperiaatteita eri kaasukomponenteille.

Komponentti	Mittausmenetelmä
O ₂	Zirkoniumoksidikenno, Paramagnetismiin perustuvat menetelmät, Sähkökemialliset kennot
O ₃	UV, FTIR
H ₂	Palavan kaasun detektorit, Lämmönjohtavuusdetektorit
H ₂ O	Kuiva/märkälämpötilojen määrittäminen, Lämmitetty IR tai kanavan läpi mitattaava IR, Psykrometrinen määrittäminen, FTIR
N ₂	Kaasukromatografia, Massaspektrometria
CO ₂	IR, FTIR, Lämmönjohtavuusdetektorit
CO	IR, FTIR, Sähkökemialliset kennot, Puolijohdeanturit, Palavan kaasun detektorit
SO ₂	IR, FTIR, UV, UV –fluoresenssi, Sähkökemialliset kennot
TRS	Konvertteri/UV –fluoresenssi, konvertteri/FTIR
H ₂ SO ₄	Absorbointi liuokseen, kolorimetrinen määrittäminen
H ₂ S	UV, Kaasukromatografia, Sähkökemialliset kennot
NO/NO ₂	Kemiluminesenssi, IR, FTIR, UV, Sähkökemialliset kennot
N ₂ O	IR, FTIR
NH ₃	UV, Kemiluminesenssi, IR, FTIR
HCN	IR, FTIR
HCl	IR, FTIR
HF	IR, FTIR
Cl ₂	UV absorptio, Massaspektrometria
CH ₄	IR, FTIR, Palavan kaasun detektorit
Yksittäiset hiilivedyt	IR, FTIR, Kaasukromatografia
Orgaanisen kokonaishiilen (TOC) määrittäminen	Liekki-ionisaatioilmaisella FID

5.2.1 IR-tekniikka

Infrapunaspektrometria perustuu siihen, että kaikki kaasut, lukuunottamatta jalokaasuja ja kaksiatomisia, samanytimisiä kaasuja (esim. O₂, N₂), absorboivat infrapunasäteilyä kullekin kaasulle spesifisillä aallonpituuksilla. IR-tekniikalla mitataan mm. CO, CO₂, SO₂, NO ja HCl. Käytetyt mittalaitteet voidaan jakaa ei-dispersiivisiin ja dispersiivisiin analysaattoreihin. Ei-dispersiivisissä analysaattoreissa aallonpituuskaista valitaan optista suodatinta käyttäen mitattavalle kaasulle sopivaksi ja laitteet ovat pääsääntöisesti ns. yksikomponenttianalysaattoreita. Dispersiivisissä analysaattoreissa puolestaan analysoidaan laajempi aallonpituuskaista ja tällainen analysaattori on mm. FTIR-analysaattori. Kuvassa 18 esitetään yksinkertaisen infrapuna-analysaattorin toiminta.



Kuva 18. Infrapuna-analysaattorin toimintakuva.

Säteilylähteestä lähtevä valo kulkee sekä vertailukennon että näytekennon läpi ilmaisimelle. Vertailukello sisältää kaasua, joka ei absorboi valoa, esim. typpeä tai argonia. Kun valo kulkee tällaisen vertailukennon läpi, sen energia ei muutu. Valon kulkiessa tutkittavaa kaasua sisältävän näytekennon läpi, valo absorboituu tähän kaasuun, jolloin kennon läpäisevän valon määrä pienenee. Ilmaisim tunnistaa näin saadun energiaeron, josta kaasun pitoisuus voidaan määrittää.

Infrapunatekniikassa kaasun absorptioon vaikuttaa lämpötila ja paine, mikä nykyisissä analysaattoreissa on otettu huomioon jo valmistusvaiheessa. Ongelmana IR-tekniikassa on se, että jotkut kaasut absorboivat valoa samalla aallonpitoisuusalueella kuin mitattava kaasu. Esimerkiksi savukaasuissa vesi ja hiilidioksidi häiritsevät hiilimonoksidin mittausta.

5.2.2 FTIR-(Fourier Transform Infrared Spectroscopy) analysaattori

Laitetekniikan ja tietokoneiden kehittyminen ovat mahdollistaneet FTIR-tekniikan laitteiden käytön vaativissa päästömittaussovelluksissa. FTIR:n avulla voidaan määrittää yhdellä analysaattorilla jatkuvatoimisesti useita eri yhdisteitä samanaikaisesti. Mittauksen tuloksena on spektri, josta voidaan määrittää kvalitatiivisesti, mitä komponentteja näytekaasussa esiintyy. Kvantitatiivinen analyysi tehdään absorptioviivojen voimakkuuksien perusteella.

FTIR -tekniikan etuna on muun muassa se, että useat kertaanäytteenottoon perustuvat analyysit (kuten esimerkiksi HCl ja NH_3) voidaan korvata jatkuvatoimisella menetelmällä. Lisäksi analysointi tapahtuu kosteista kaasuista, jolloin kuivauksen mahdolliset riskit poistuvat. Itse asiassa vesi on yksi mitattavista komponenteista.

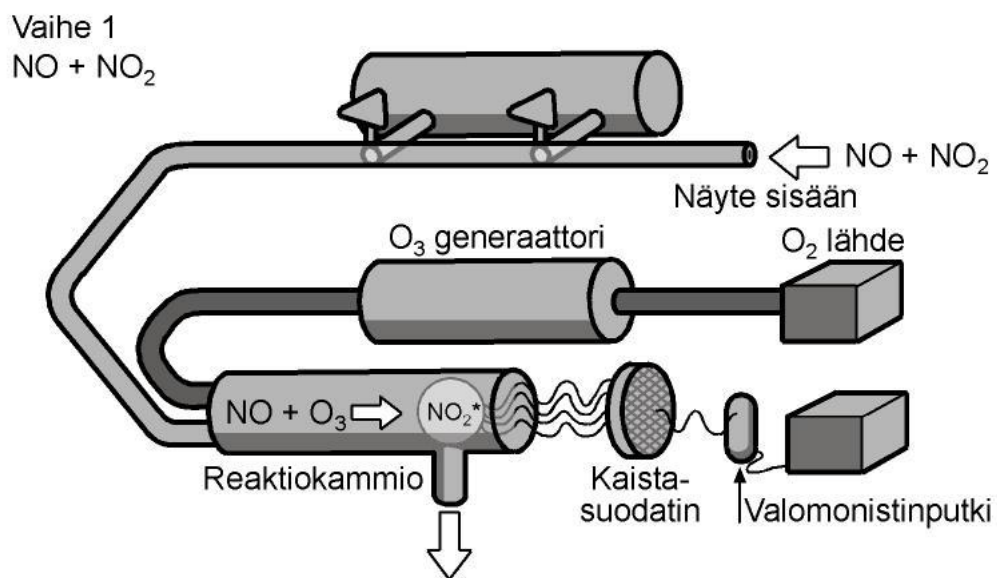
Perinteisten päästömittauskomponenttien (CO , CO_2 , NO_x , SO_2) lisäksi FTIR:llä on mahdollista mitata mm. HCl, HF, NH_3 ja erilaisia orgaanisia yhdisteitä.

5.2.3 Kemiluminesenssi

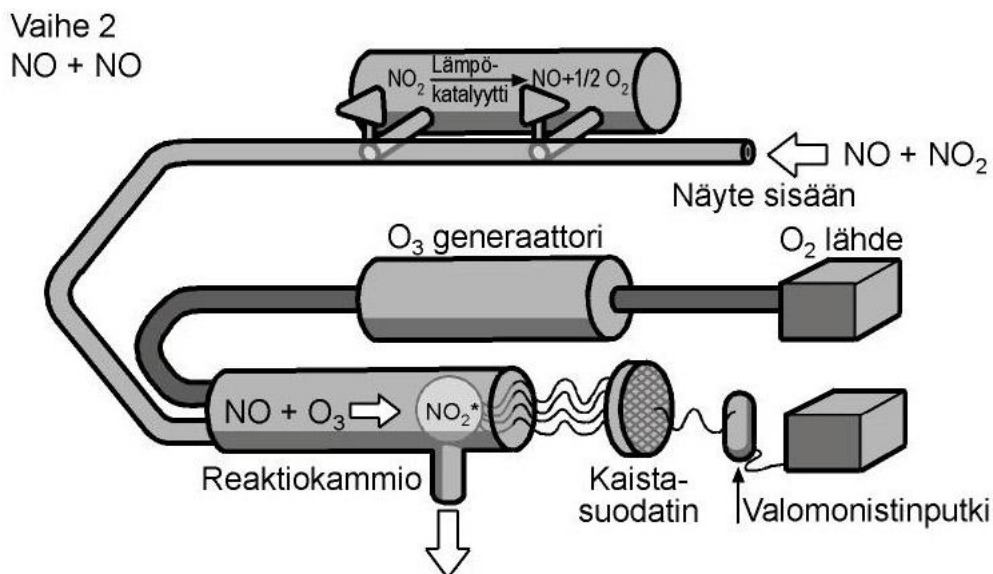
Menetelmää käytetään typen oksidien mittaamiseen. Kemiluminesenssireaktio perustuu typpi-monoksidin ja otsonin väliseen reaktioon, joka tuottaa infrapunavaloa aallonpituusvälillä 500 – 3000 nm:



Kuvissa 19 ja 20 esitetään kemiluminesenssianalysaattorin toimintaperiaate.



Kuva 19. Kemiluminesenssianalysaattorin toiminta, NO- mittaus.



Kuva 20. Kemiluminesenssianalysaattorin toiminta, NO+NO₂ –mittaus.

Kun mitataan pelkästään NO:ta, näytekaasu kulkee suoraan reaktiokammioon, jolloin NO reagoi O₃:n kanssa. Muodostunut valo johdetaan optisen suodattimen läpi valomonistinputkelle ja analyysaattorin elektroniikka muuntaa vasteen NO -pitoisuudeksi. Kun halutaan määrittää kaasun NO_x-pitoisuus (NO+NO₂), johdetaan kaasuseos konvertertiin, jossa kaasun sisältämä NO₂ muuttuu NO:ksi. Kun tämä kaasuseos menee reaktiokammioon, saadaan tulokseksi typen oksidien kokonaispitoisuus. Kun samanaikaisesti mitataan molemmat pitoisuudet, saadaan NO₂ -pitoisuus vähentämällä NO_x -pitoisuudesta NO -pitoisuus.

Analysaattori voidaan rakentaa niin, että automaattiventtiileillä kaasua johdetaan vuoron perään konverterin kautta tai konverterin ohi ja analyysaattorin ohjelma laskee keskiarvoa molemmille tilanteille. Toinen tapa on varustaa analyysaattori kahdella eri reaktiokammioilla, jolloin toiseen kammioon menee kaasu suoraan ja toiseen kammioon konverterin kautta. Tällainen rakenne on kalliimpi, mutta suositeltavampi ratkaisu mittauksissa, joissa halutaan selvittää nopeita pitoisuusmuutoksia.

Savukaasujen typen oksidit ilmoitetaan usein typpidioksidina (NO₂), sillä ilmakehässä typen oksidit muuttuvat typpidioksidiksi.

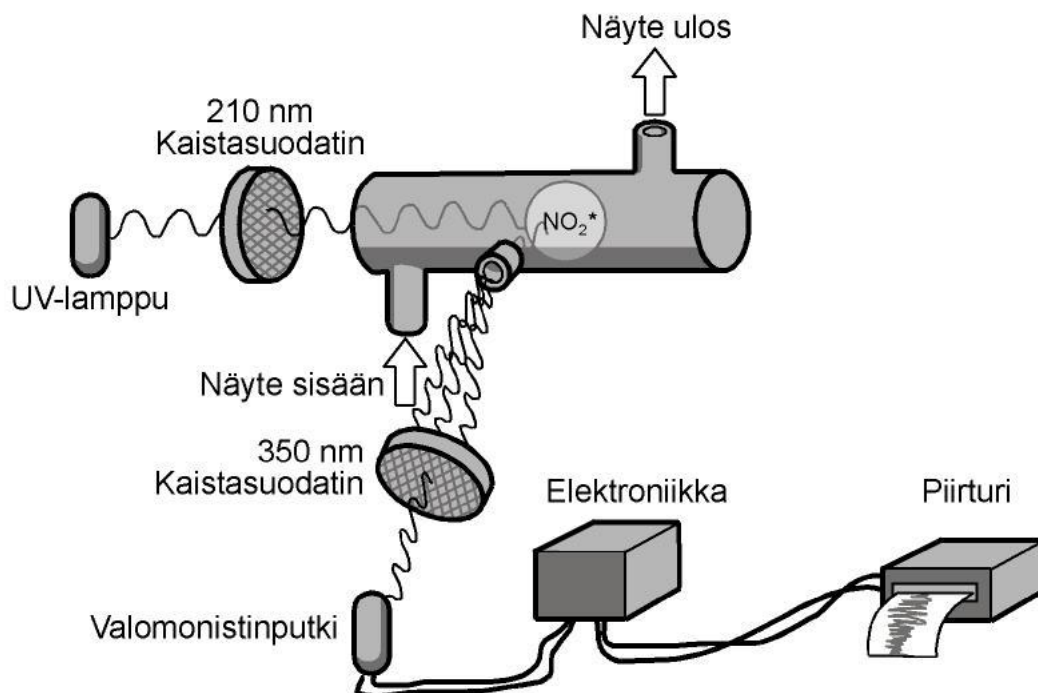
5.2.4 UV-fluoresenssi

Fluoresenssimenetelmä on yleisin rikkidioksidin mittaamenetelmä. Fluoresenssireaktiota voidaan kuvata seuraavasti:



Rikkidioksidimolekyyli viritetään elektroniseen viritystilaan UV-valon avulla ja kun viritystila purkautuu, emittoituu samalla pitempiaaltoista UV-valoa, joka mitataan.

Kuvassa 21 esitetään tyypillisen UV-fluoresenssiin perustuvan SO_2 -analysaattorin toimintaperiaate.



Kuva 21. UV-fluoresenssianalysaattorin toimintaperiaate.

UV-lampulta tuleva valo suodatetaan siten, että noin 210 nm aallonpituutta sisältävä valo menee reaktiokammioon. Reaktiokammiossa tapahtuu SO_2 molekyylien virittyminen ja syntyvä valo kulkee ilmaisimelle suodattimen läpi. Suodatin päästää valomonistinputkeen ainoastaan 350 nm aallonpituutta sisältävän valon. Valomonistimen mittaaman valonvoimakkuuden avulla määritetään tutkittava pitoisuus.

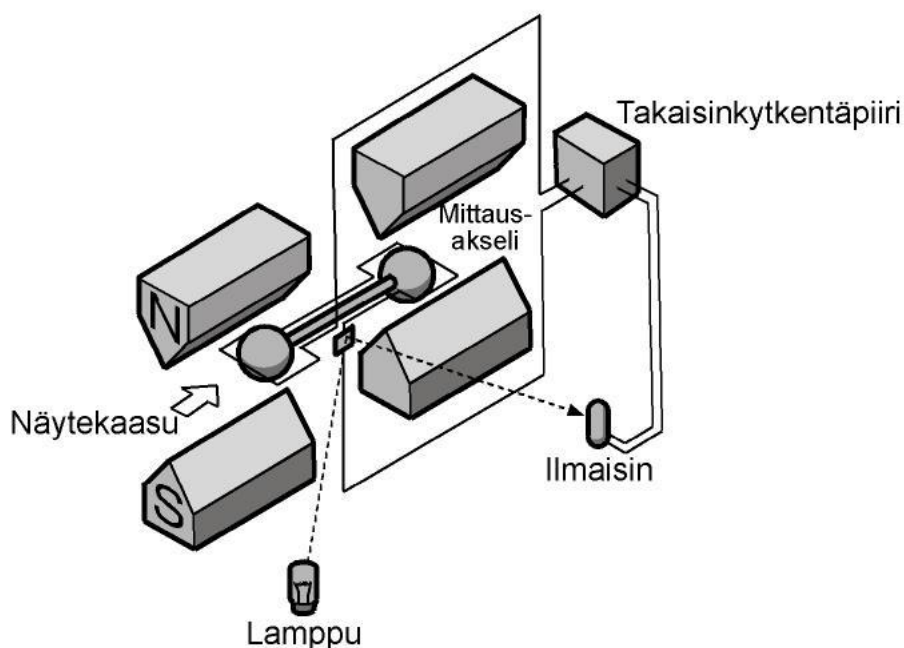
Ongelmana fluoresenssimenetelmällä tehtävissä päästömittauksissa on se, että virittynyt rikkidioksidimolekyyli voi yhtyä toisiin molekyyliin, ennen kuin viritystila loppuu ja valo vapautuu. Vapautunut valoenergia on pienempi kuin ennen yhtymistä ja tällöin puhutaan signaalin vaimentumisesta (quenching). Savukaasuissa muun muassa vesi, hiilidioksidi, happi, typpi ja hiilivedyt vaimentavat fluoresenssia. Vaimennuksen suuruus vaihtelee kaasusta riippuen.

5.2.5 Paramagnetismi

Magneettikenttä vetää puoleensa molekyyliä tai sitten lievästi hylkii niitä. Aineita, joita magneettikenttä vetää puoleensa sanotaan paramagneettisiksi ja muita taas diamagneettisiksi. Paramagneettisuutta esiintyy, kun molekyyli sisältää parittoman määrän elektroneja ja vastaavasti diamagneettisella aineella molekyyli sisältää parillisen määrän elektroneja. Suurin osa aineista on diamagneetti-

sia, mutta muutamat aineet ovat paramagneettisia ja tätä ominaisuutta voidaan käyttää hyväksi niiden määrittämisessä. Kaasuista paramagneettisia ovat mm. NO, NO₂ ja ClO₂, joiden molekyyliessä on pariton määrä elektroneja. Happi on erikoistapaus sen vuoksi, että sillä on parillinen määrä elektroneja, mutta ne ovat järjestäytyneet molekyylissä siten, että muodostuu kaksi paritonta elektronia. Tämä ominaisuus tekee hapesta voimakkaasti paramagneettisen aineen.

Kuvassa 22 esitetään erään paramagneettisen happianalysaattorin toimintaperiaate.



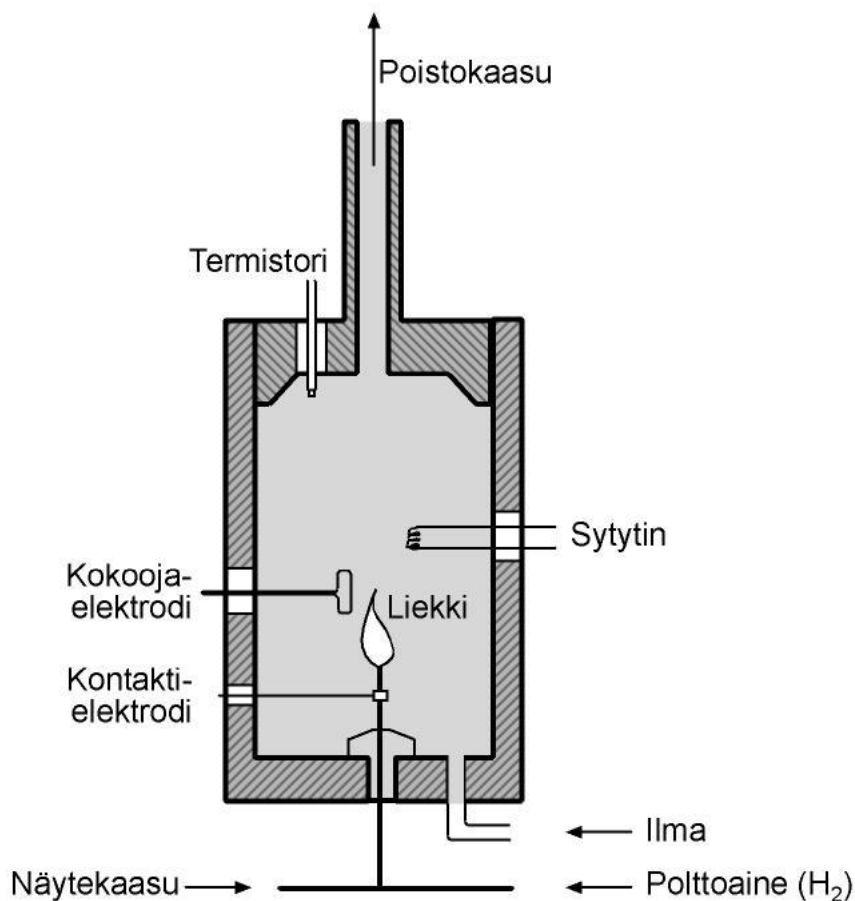
Kuva 22. Paramagnetismiin perustuvan O₂-analysaattorin toimintaperiaate.

Magneettikentässä on torsiovaaka, jonka molemmissa päissä on lasipallot. Tilanteessa, jossa happea ei ole läsnä, on torsiovaaka kuvan mukaisesti ja lampusta lähtevä valonsäde suuntautuu ilmaisiimeen. Tilanteessa, jossa happea sisältävää näytekaasua johdetaan systeemiin, aiheuttavat happimolekyylit sähkömagneettisen kentän, jolloin torsiovaaka alkaa kiertyä ja valonsäde ei enää osukaan ilmaisiimeen. Tämä vaikutus kompensoidaan johtamalla sähkövirta lasipallojen ympärillä oleviin johtimiin, jolloin syntyy sähkömagneettinen kenttä, joka kumoaa happimolekyylien aiheuttaman poikkeaman magneettikentässä. Tämä kompensatiovirta on suoraan verrannollinen näytekaasun happipitoisuuteen.

Vaikka savukaasuissa on muun muassa typen oksideja, jotka ovat paramagneettisia, ei niistä käytännön mittaustilanteessa ole haittaa, koska niiden pitoisuudet ovat pieniä happeen verrattuna. Esimerkiksi 100 %:n typpimonoksidin häiriövaikutus analysaattorille on + 43 %. Käytännön mittauksissa typpimonoksidipitoisuudet ovat suurimmillaan luokkaa 1000 ppm, joten todellinen vaikutus tässä tapauksessa on $10^3 \text{ ppm} / 10^6 \text{ ppm} \times 43 \% = 0,043 \%$ eikä virhe ole merkittävä.

5.2.6 Liekki-ionisaatio FID

Liekki-ionisaatioon perustuvassa analysaattorissa näyte johdetaan laitteen ilmaisimeen, jossa näytekaasun hiiliatomit palavat yhdessä polttokaasun kanssa ja ionisoituessaan hiiliatomit aiheuttavat mitattavan sähkövirran. Kuvassa 23 esitetään kaaviokuva liekki-ionisaatioilmaisimesta.



Kuva 23. Liekki-ionisaatioilmaisimen (FID) kaaviokuva.

Liekki-ionisaatioilmaisimen pääosat ovat polttokammio ja poltin. Polttokaasu, joko vety tai vety-heliumseos, sekä näytekaasu johdetaan suuttimen läpi ja palamisilma suuttimen ympärillä olevan raon kautta polttokammioon. Pelkkä vety tuottaa palaessaan vähän ioneja, mutta jos näytekaasussa on orgaanisia yhdisteitä, niistä syntyy hiili-ioneja. Liekki-ionisaatioilmaisimella on erilainen vaste eri orgaanisille yhdisteille.

Analysaattorin vastetta erilaisille hiilen yhdisteille kuvaa vastekerroin. Vastekerroin hiilen yhdisteelle tai yhdisteille saadaan, kun analysaattorin vaste hiiliyhdisteelle jaetaan analysaattorin vasteella propaanille. Vastekertoimen laskenta tapahtuu seuraavasti:

$$f_c = \frac{\frac{S_i}{C_{c,i}}}{\frac{S_{ref}}{C_{c,ref}}} \quad (9)$$

jossa:

f_c	on vastekerroin
S_i	on analysaattorin vaste tutkittavalle hiiliyhdisteelle
S_{ref}	on analysaattorin vaste propaanille
$C_{c,i}$	on tutkittavan hiiliyhdisteen pitoisuus mg/m ³ (273 K, 101,3 kPa)
$C_{c,ref}$	on propaanipitoisuus mg/m ³ (273 K, 101,3 kPa)

Jokainen analysaattori on oma yksilönsä, ja sen takia samanmerkkisilläkin analysaattoreilla voi olla erilaiset vasteet samalle yhdisteelle. Yksittäisenkin analysaattorin vaste samalle yhdisteelle voi muuttua ajan kuluessa. Edellä mainittujen seikkojen johdosta FID -vasteen testaus tulee tehdä säännöllisesti.

TOC -mittausten ongelmat aiheutuvat FID -analysaattorin erilaisesta vasteesta eri yhdisteryhmille ja yksittäisille yhdisteille. Erityisesti happea sisältävien yhdisteiden (alkoholit, orgaaniset hapot, aseatit) FID -analysaattorin vasteet ovat huomattavasti propaanin vasteita pienempiä. Mitattaessa poistokaasuja, joissa näiden yhdisteiden osuuden tiedetään olevan merkittävä, on niiden osuudet poistokaasussa määritettävä jollain muulla mittausmenetelmällä (esim. FTIR, absorptio/adsorptio-näytteenotto). Yhdisteiden vastekertoimet mittauksissa käytettävälle analysaattorille tulisi määrittää ja saatuihin mittauksiloksiin tulisi tehdä vaadittava korjaus. Tulokset on tällöin syytä esittää sekä korjattuina että korjaamattomina sekä kuvattava, miten korjaus on tehty.

Myös poistokaasun happi-, hiilidioksidi- ja vesipitoisuudet sekä kalibrointireferenssi (propaani vs. metaani) ja referenssin taustakaasu (typpi vs. synteettinen ilma) vaikuttavat FID:n vasteisiin.

FID -analysaattori kalibroidaan yleensä propaanilla ja tulokset ilmoitetaan propaaniekvivalenttina. Propaanipitoisuus voidaan muuttaa orgaanisen hiilen kokonaismääräksi seuraavasti (vrt. kappale 7.3):

$$C_m = C_v * 36/22,4 \quad (10)$$

jossa,

C_m	on kokonaishiilen (TOC) pitoisuus mg/m ³ (273 K, 101,3 kPa)
C_v	on propaanipitoisuus ppm (tilavuus)

FID -tekniikalla tehtäviä TOC -mittauksia käsittelee kaksi CEN -standardia. Standardeissa on pyritty minimoimaan FID -analysointitekniikasta johtuvat virheelliset vaikutukset mittaustulokseen. Niissä ei kuitenkaan esitetä edellä mainittua keinoa vastekertoimen korjaamiseen.

Liitteessä 5 esitetään TOC -työseminaarin aineisto, jossa käsitellään kyseisten standardien keskeisiä asioita.

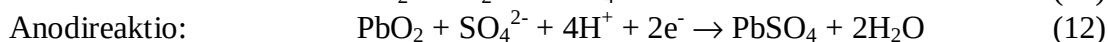
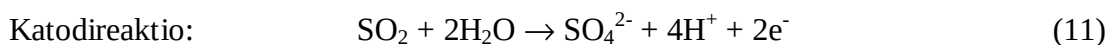
Standardi SFS-EN 12619 on tarkoitettu jätteenpolttolaitosten poistokaasujen sisältämien TOC-pitoisuuksien (0-20 mg/m³) mittaamiseen. Standardissa esitetään vähimmäisvaatimukset liekki-ionisaatioon perustuvalle mittalaitteelle sekä ohjeet sen kalibroinnille ja käytölle. Näissä vaatimuksissa esitetään eri yhdisteryhmien vastetekijöiden hyväksytyt ala- ja ylärajat. Näin varmistetaan, että mittauksiin käytettävillä analysaattoreilla on tarpeeksi hyvä vaste mitattaville komponenteille. Lisäksi analysaattori on kerran vuodessa testattava tarkistuskaasuseoksella, jonka koostumus vastaa tyypillistä jätteenpolton poistokaasua. Mittaustuloksen sallittu poikkeama annetusta pitoisuudesta saa olla enintään 15 %. Tällä varmistetaan, että muut savukaasun komponentit eivät vaikuta liikaa mittaustulokseen. Lisäksi on määritelty hapen aiheuttaman häiriön suurin sallittu vaikutus (0,8 mg/m³) mittaustulokseen.

Standardi SFS-EN 13526 on laadittu kaasumaisen orgaanisen hiilen kokonaispitoisuuden (TOC) mittaamiseen liuottimia käyttävistä prosesseista. Standardi soveltuu pitoisuusalueelle 20 – 500 mg/m³. Toimintaperiaatteensa vuoksi liekki-ionisaatiodetektorilla (FID) voidaan mitata myös suurempia pitoisuuksia. Standardissa esitetään vähimmäisvaatimukset mittalaitteelle samalla tavalla kuin standardissa SFS-EN 12619. Vaatimukset poikkeavat kuitenkin toisistaan jonkin verran, esimerkiksi esitetyt vastekertoimet ovat erilaiset. Kun mittauksia tehdään standardin SFS-EN 13526 mukaan, ei standardissa SFS-EN 12619 kuvattua tarkistuskaasuseosta tarvita.

5.2.7 Sähkökemialliset mittauskennot

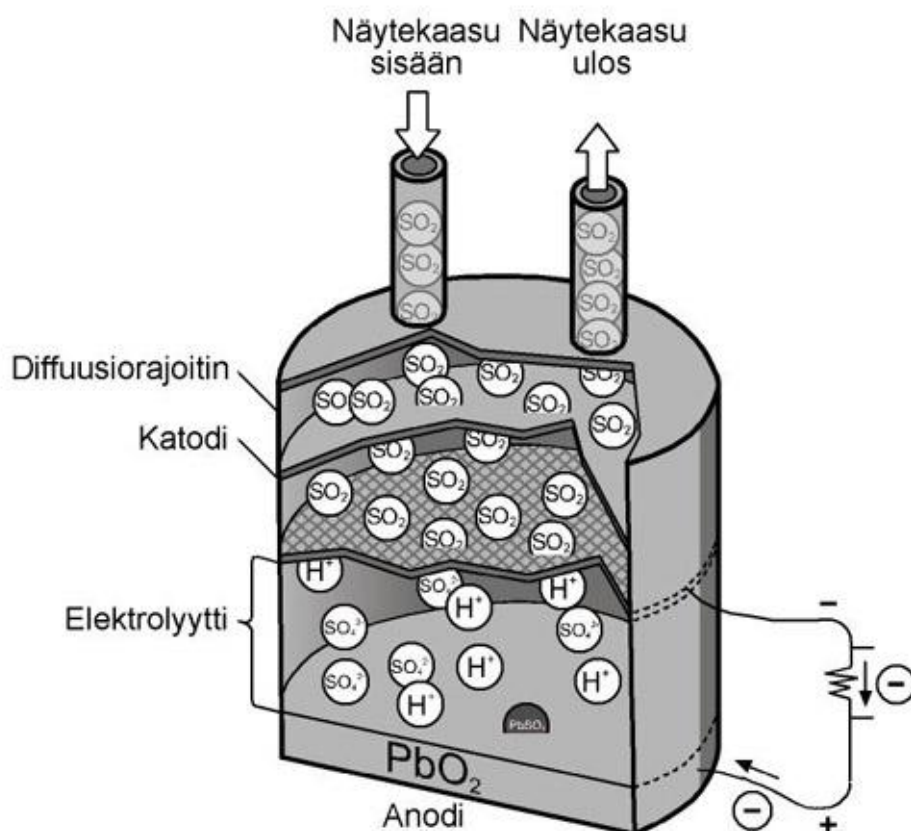
Sähkökemiallisilla kennoilla voidaan savukaasuista mitata happea, hiilimonoksidia, rikkidioksidia, typen oksideja sekä monia muita kaasuja. Kennon toiminta perustuu hapetus-pelkistys reaktioon, joka on kullekin kaasulle ominainen. Kuvassa 24 esitetään kaaviokuva sähkökemiallisesta kennosta.

Seuraavassa esimerkissä kuvataan SO₂-kennossa tapahtuvat reaktiot:



Syntyvä virta on verrannollinen siihen nopeuteen, millä SO₂ -molekyylit kulkevat diffuusiorajoittimen läpi anodille. SO₂-molekyylien kulkunopeus diffuusiorajoittimen läpi puolestaan riippuu mitattavan kaasun SO₂-pitoisuudesta, joten kennon tuottama virta on suoraan verrannollinen kaasun rikkidioksidipitoisuuteen.

Toimintaperiaatteensa mukaisesti sähkökemialliset kennot kuluvat käytössä ja niinpä ne soveltuvat lähinnä lyhytaikaisiin mittauksiin ja hälyttimiin.



Kuva 24. Sähkökemiallisen SO₂- kennon kaaviokuva.

5.3 Jatkuvatoimiselle mittalaitteelle tehtävät tarkistukset

5.3.1 Kalibrointi

Analysaattorin oikein suoritettu kalibrointi on yksi tärkeimmistä tekijöistä, joilla varmistetaan mitausten luotettavuus. Kalibroinnin tarkoituksena on saada selville näytön ja näytekaasupitoisuuden välinen yhteys. Laitte voidaan kalibroida syöttämällä siihen yhtä pitoisuutta tutkittavaa kaasua sekä nollakaasua (yleensä typpeä tai synteettistä ilmaa). Tällainen kalibrointi tehdään mittaustaikalla, joten kalibrointikaasut tulee olla analysaattorin mukana.

Analysaattori tulee kalibroida riittävän usein; vähintään ennen ja jälkeen mittauksen sekä useita päiviä kestävässä mittauksessa esimerkiksi aamulla ja illalla. Laboratorion on määritettävä mahdolliselle kalibroinnin ryöminnälle suurimmat sallitut hyväksymisrajat sekä toimintaohjeet tilanteeseen, jossa kalibrointi on muuttunut mittauksen aikana.

5.3.2 Lineaarisuuden tarkistus

Lineaarisuuden tarkistus tehdään laboratoriossa säännöllisin väliajoin, esimerkiksi vuoden välein. Tarkistus tulee tehdä kaikille käytetyille mitta-alueille. Tarkistuksessa analysaattorille syötetään vähintään viittä eri pitoisuutta nollakaasun lisäksi siten, että pitoisuudet jakautuvat tasan 10 - 95 % mitta-alueesta. Eräs tapa tehdä lineaarisuuden tarkistus on käyttää laimenninta ja kalibrointikaasua, jonka pitoisuus on 90 - 100 % mitta-alueesta ja tehdä tästä kaasusta tarvittavat laimennukset.

5.3.3 Häiritsevien komponenttien vasteen tutkiminen

Savukaasumittauksissa häiritseviä komponentteja ovat yleensä ne, joita kaasussa on suuria määriä (esim. vesi ja hiilidioksidi). Myös tilanteessa, jossa mitattavan kaasukomponentin pitoisuuden suhde häiritsevään kaasukomponenttiin on pieni, häiriövaikutus voi olla merkittävä.

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. Muuan muassa hiilidioksidilla on vaikutusta hiilimonoksidivasteisiin mitattaessa *NDIR-menetelmällä*. Kalibroinnissa suositellaankin käytettävän kaasuseosta, jossa on hiilimonoksidin lisäksi hiilidioksidia likimain yhtä paljon kuin mitattavassa kaasussa.

NO_x-mittausta kemiluminesenssiperiaatteella häiritsevät ennen kaikkea H₂O ja CO₂.

Rikkidioksidin määrittystä UV-fluoresenssilla häiritsevät orgaaniset yhdisteet sammuttamalla fluoresenssia. Tästä syystä UV-fluoresenssianalysaattoreissa on orgaanisten yhdisteiden poistoyksikkö, jonka toiminta tulee tarkistaa esimerkiksi tutkittaessa analysaattorin vastetta häiritseville komponenteille. UV-fluoresenssilla tapahtuvassa mittauksessa myös taustakaasun koostumuksella, etenkin O₂:lla, on merkitystä analysaattorin vasteeseen.

Häiritsevien yhdisteiden vaikutusta 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 käytösään dynaaminen kaasunlaimennin, 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.

Häiriövaikutustestit tulisi tehdä ainakin uutta analysaattoria käyttöönotettaessa ja silloin, kun analysaattoriin on vaihdettu sen toiminnan kannalta jokin tärkeä osa. Häiriövaikutustesti suoritetaan siten, että mittausta mahdollisesti häiritsevät kaasukomponentit syötetään yksitellen analysaattorille ja analysaattorin vaste rekisteröidään.

Vaste lasketaan seuraavan yhtälön mukaan ja ilmoitetaan %:na mittausalueesta:

$$S = \frac{100}{M_r} \sum_{i=1}^n R_i \quad (13)$$

jossa,

- S = häiritsevien komponenttien summavaste
- R_i = yksittäisen komponentin vaste analysaattorilla
- M_r = analysaattorin mittausalue
- n = testattujen kaasujen lukumäärä

Useissa standardeissa on esitetty, että häiriövaikutus saa olla korkeintaan ± 4 % mittausalueesta.

5.3.4 NO₂ -konvertterin testaus

Tilanteissa, joissa savukaasujen NO₂ -pitoisuus on suuri, on NO₂:n määrittämisen kannalta erittäin tärkeää, että konvertteri on kunnossa.

Konvertterin toiminta tulee tarkistaa säännöllisin väliajoin, esimerkiksi vuoden välein. Tarkistus voidaan tehdä esimerkiksi NO₂-kalibrointikaasulla, jota syötetään NO:lla kalibroidulle analysaattorille sekä suoraan että konvertterin kautta. Kun konvertteri toimii moitteettomasti, on tulos NO-moodissa nolla ja NO_x-moodissa tuloksena on kalibrointikaasun NO₂-kaasun pitoisuus.

Konvertteritesteri on nimenomaan konvertterin testausta varten rakennettu laite, jota useat laitevalmistajat ja standardit suosittavat. Kaasuina testerit käyttävät NO:a ja O₂:a. Etuna pelkillä kalibrointikaasuilla suoritettuun testiin on parempi tarkkuus ja se, ettei NO₂-kalibrointikaasua tarvita.

Konvertterin hyötysuhteelle on yleensä asetettu vaatimus vähintään 95 %.

5.4 Jatkuvatoimisen mittauksen luotettavuuteen vaikuttavat tekijät

Analysaattorin mittausepävarmuuteen vaikuttavat muun muassa seuraavat tekijät:

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

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

5.4.1 Ympäristöolosuhteet

Analysaattoreiden valmistajat ilmoittavat manuaaleissaan sellaiset olosuhteet, joissa he takaavat laitteidensa ”laadukkaan” toiminnan. Sallittu toimintalämpötila voi olla $+5\text{ °C}$ - $+35\text{ °C}$ ja ilman suhteellinen kosteus 5 - 95 %. Mittaajan on otettava huomioon mittauspäikällä vallitsevat olosuhteet (lämpötila, kosteus, ilmanpaine, värinä, veto, pölyisyys yms.) ja kirjattava ne muistiin esimerkiksi mittauspöytäkirjaan.

5.4.2 Näytteenottolinja

Näytteenottolinjan on oltava inerttiä materiaalia, toisin sanoen se ei saa reagoida tutkittavan kaasukomponentin kanssa ja komponentit eivät myöskään saa diffundoitua sen läpi. Tämän takia esimerkiksi silikonilla ei tule käyttää näytteenottolinjoissa. Kaasu voi myös adsorboitua linjan pinnalle, jolloin mittauksiin syntyy viivettä.

Savukaasuissa esiintyvät hiukkaset eivät saa päästä kaasuanalysaattoreihin ja siksi hiukkaset on poistettava näytevirrasta suodattimien avulla. Suodattimen materiaalia valittaessa on huomioitava, ettei kyseinen materiaali reagoi tutkittavan kaasukomponentin kanssa. Esimerkiksi pitkäketjuisilla orgaanisilla yhdisteillä on taipumusta adsorboitua suodattimiin (kvartsi/lasikuitu). Näissä tapauksissa ja erityisesti pieniä pitoisuuksia mitattaessa olisi parasta asentaa välittömästi ennen analysaattoria haponkestävästä teräksestä valmistettu sintrattu suodatin, joka voidaan puhdistaa esimerkiksi paineilma tai ultraäänipesussa.

5.4.3 Näytekaasun kuivaus

Perinteisessä kaasujen päästömittauksessa tarvitaan usein erillinen kaasujen kuivaukseen tarkoitettu laitteisto. Vesihöyryn poistaminen näytteestä saattaa aiheuttaa virheen mittauksituloksiin, sillä tutkitavat kaasut voivat absorboitua veteen ja näin poistua analysoitavasta kaasuvirrasta.

Mittaajan tulee selvittää kuhunkin mittaukseen soveltuva näytteenkäsittelytapa ja kaasunkuivauksen vaikutus tuloksiin.

5.4.4 Kalibrointikaasut

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

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, säätimessä oleva kostea ulkoilma dif-

fundoituu kalibroitikaasuun, jolloin kalibroitikaasun pitoisuus muuttuu, etenkin jos säädintä joudutaan irrottamaan ja kiinnittämään usein.

Kalibroitikaasun 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 kalibroitikaasun ja näytekaasun taustakaasun vaikutus analysaattorin vasteeseen on pieni.

6. KAASUMITTAUKSET - KERTALUONTEISET MENETELMÄT

Kertaluonteiset menetelmät perustuvat keräävään näytteenottoon ja erillisanalyysiin laboratoriossa. Näytteitä tulee ottaa niin monta, että pitoisuuksien vaihtelu saadaan selville. Yksittäisnäytteenotto edustaa aina hetkellistä pitoisuutta ja on näytteenottojakson keskiarvo.

6.1 Absorptiomenetelmät

Absorptionäytteenotto perustuu määritettävän yhdisteen liukenemiseen absorptioliuokseen. Absorptioliuos valitaan määritettävän yhdisteen liukoisuusominaisuuksien perusteella. Absorboitunut yhdiste analysoidaan absorptioliuoksesta kuhunkin tapaukseen sopivalla analyysiteknikalla.

Absorptionäytteenottoa voidaan käyttää myös primäärimenetelmänä esimerkiksi jonkin jatkuvatoimisen näytteenottomenetelmän tuloksen varmistamisessa.

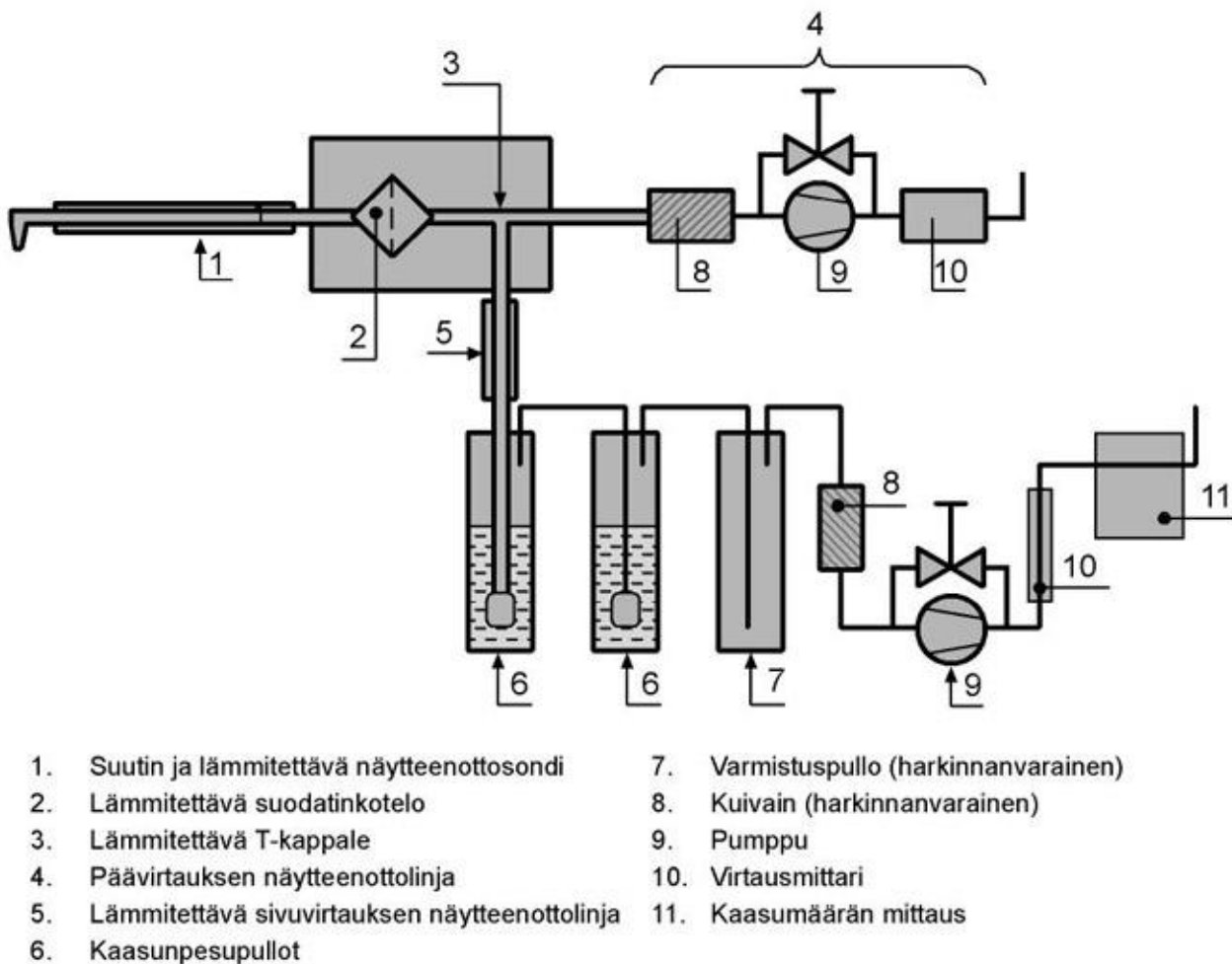
Näytteenotossa käytetyt absorptioliuokset voidaan jakaa epäorgaanisiin ja orgaanisiin liuoksiin. Epäorgaanisia liuoksia käytetään yleensä epäorgaanisten ja orgaanisia liuoksia orgaanisten yhdisteiden näytteenottoon. Yleisimpiä epäorgaanisia absorptioliuoksia ovat vesi, erilaiset hapot (HNO₃, H₂SO₄) sekä emäkset (esim. NaOH). Orgaanisina absorptioliuoksina käytetään muun muassa alkoholeja, esimerkiksi etanolia.

6.1.1 Absorptionäytteenotto

Näytteenotossa käytetään isokineettistä tai ei-isokineettistä näytteenottoa riippuen näytekaasun koostumuksesta. Näytteenotto on tehtävä isokineettisesti, jos määritettävä yhdiste on sitoutunut näytekaasun sisältämiin hiukkasiin tai näytekaasussa on pisaroita. Esimerkiksi epäorgaaniset fluoriyhdisteet sekä erityisesti raskasmetallit voivat olla sitoutuneena poistokaasun sisältämiin hiukkasiin, jolloin hiukkaset on erotettava kaasufaasista ennen liuosabsorptiota ja analysoitava.

Ei-isokineettistä näytteenottoa voidaan käyttää, jos määritettävä yhdiste ei esiinny hiukkasissa eikä siinä esiinny pisaroita.

Isokineettisyysvaatimus edellyttää yleensä niin suurta näytteenottonopeutta, ettei näytekaasuvirtaa voida ongelmitta johtaa absorptiopulloiin. Tämän vuoksi näytteenottolinja jaetaan suodattimen jälkeen kahdeksi erilliseksi linjaksi. Kuvassa 25 esitetään absorptionäytteenottoon soveltuva isokineettinen näytteenottolaitteisto ja kuvassa 26 ei-isokineettinen näytteenottolaitteisto.



Kuva 25. Isokineettinen näytteenottolaitteisto.

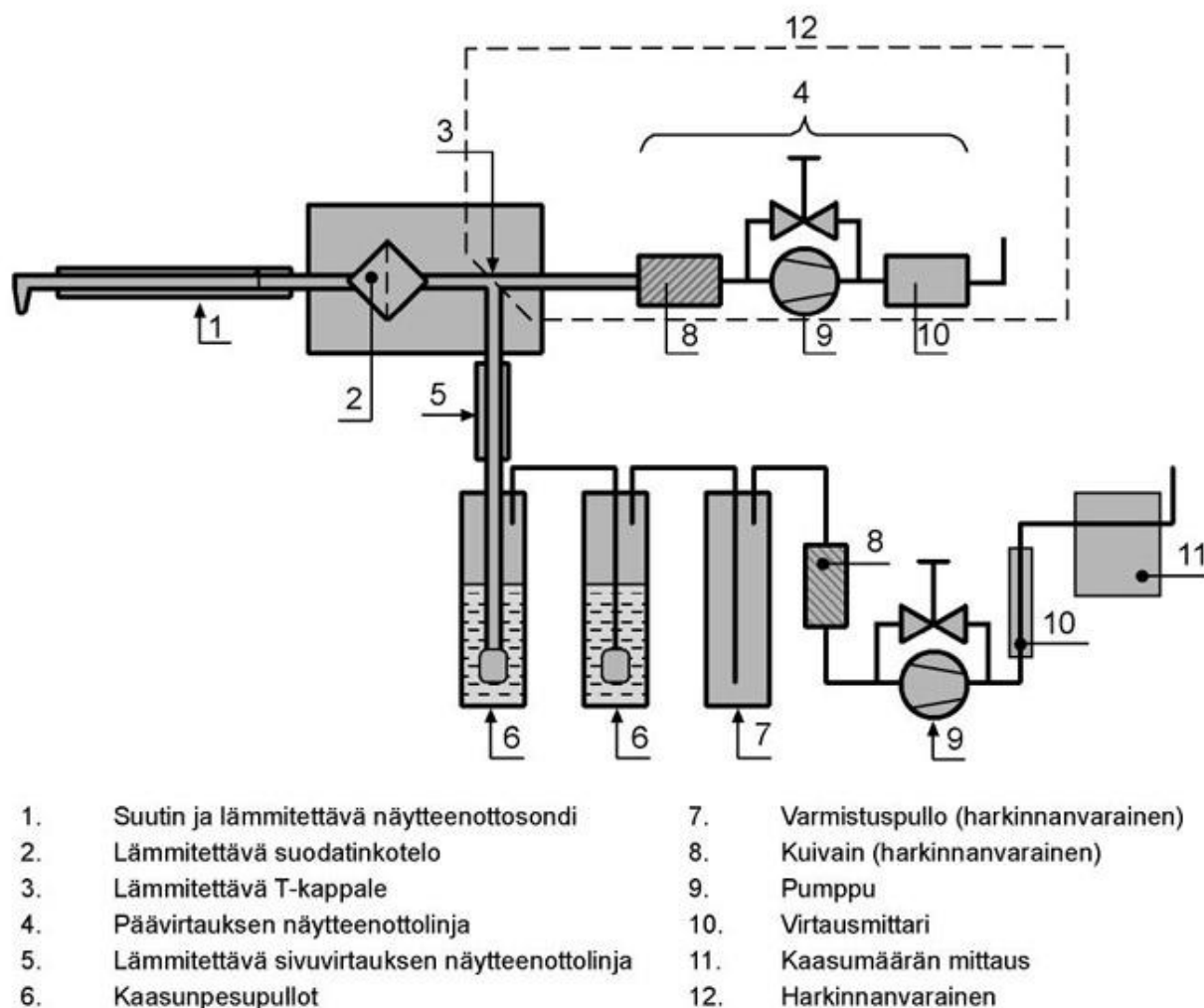
Kaasun viipymä sondin kärjen ja absorptiopullojen välillä pitää minimoida; linjan on oltava mahdollisimman lyhyt sekä sondin ja linjojen halkaisijoiden sopivia tähän tarkoitukseen.

Näytekaasun kanssa kosketuksissa olevien näytelinjan osien on oltava korroosion ja lämpötilan kestäviä eivätkä ne saa absorboida tai reagoida tutkittavan kaasun kanssa. Borosilikaattilasi, titaani ja PTFE (polytetrafluoroethylene) ovat hyväksytyjä materiaaleja. Ruostumaton teräs ei sovellu HCl-näytteenottoon.

Jos kaasu ei sisällä pisaroita, voidaan isokineettistä näytteenottoa yksinkertaistaa ja tehdä se yhdestä kanavan pisteestä. Näytteenottopisteessä vallitsevan virtauksen on oltava edustava verrattuna kokonaisvirtaukseen. Tämä toteutuu, jos seuraavat ehdot ovat voimassa:

- Ø Nopeuksien keskihajonta ei saa ylittää 10 %:a nopeuden keskiarvosta
- Ø Lämpötilaerot kanavassa eivät saa olla yli 10 °C:ta
- Ø Happipitoisuuden keskihajonta ei saa olla yli 10 %:a happipitoisuuden keskiarvosta

Mittausohjelmaa laadittaessa on huomioitava odotettavissa olevat mitattavien yhdisteiden pitoisuudet ja otettava nämä huomioon määritettäessä näytteenottojaksojen pituuksia.



Kuva 26. Ei-isokineettinen näytteenottolaitteisto.

Ennen jokaista koesarjaa puhdistetaan sondi ja suodatinkotelo ja asennetaan uusi suodatin. Jotta absorptioluokset eivät imeytyisi alipaineiseen kanavaan, näytteenoton lopetuksessa pysäytetään ensin päävirran pumppu, sitten sivuvirran pumppu ja otetaan sondi pois kanavasta. Absorptiopullot huudellaan absorptioliuoksella ja tämä huuhde lisätään näytepulloihin.

Näytteenoton aikana näytelinjan tiiveyttä voidaan seurata mittaamalla poistokaasun O_2 - tai CO_2 -pitoisuutta näytteenottolinjan ulostulosta ja vertaamalla sitä suoraan kanavasta mitattuihin pitoisuuksiin.

Liuosabsorptioon perustuvia näytteenottomenetelmiä esitetään taulukossa 3.

Taulukko 3. Liuosabsorptioon perustuvia näytteenottomenetelmiä.

Määritettävä yhdiste	Standardi/ Menetelmäohje	Absorptioliuos	Analyysimenetelmä
Ammoniakki (NH ₃)	SFS 3869	0,1 M H ₂ SO ₄	Ammoniumspesifinen elektrodi
Ammoniakki (NH ₃)	VDI 2461 Blatt 1 ja VDI 2461 Blatt 2	0,05 M H ₂ SO ₄	Titraus
Elohopea (Hg)	SFS-EN 13211	4 % K ₂ Cr ₂ O ₇ + 20 % HNO ₃	Kylmähöyryatomi- absorptiospektrometria
Etanoli ja metanoli (C ₂ H ₅ OH ja CH ₃ OH)	VDI 2457, Blatt 2	Metyylidiglykoli	Kaasukromatografia
Kaasumaiset fluoriyhdisteet	VDI 2470 Blatt 1	NaOH-liuos	Ioniselektiivinen elektrodi
Formaldehydi (HCHO)	VDI 3862 Blatt 2	DNPH	Nestekromatografia
Kloorivety (HCl)	SFS-EN 1911	H ₂ O	Ionikromatografia
Pelkistyneet rikkiyhdisteet (TRS)	SFS 5727	Vetyperoksidiliuos	Titraus
Perkloorietyleeni	SFS 3869	C ₂ H ₅ OH	Kaasukromatografia
Raskasmetallit (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl, V)	EN 14385	4,5 % HNO ₃ + 1,7 % H ₂ O ₂	ICP-AES
Rikkidioksidi (SO ₂)	SFS 5265	Vetyperoksidiliuos	Titraus
Rikkidioksidi (SO ₂)	VDI 2462 Blatt 2	Jodiliuos	Titraus
Rikkitrioksidi (SO ₃)	EPA Method 8	Isopropyylialkoholi	Gravimetria
Syaanivety (HCN)	SFS 3869	1 M NaOH	Polarografia

6.1.2 Analyysimenetelmät

Analyysimenetelmää valitessa on huomioitava, että näytteenotossa käytetty absorptioliuos ei häiritse tehtävää analyysia. Absorptioliuosten analysoinnissa käytettyjä analyysimenetelmiä ovat esim. seuraavat menetelmät:

- Ø Atomiabsorptiospektrometria (AAS)
- Ø Korkean suorituskyvyn nestekromatografia (HPLC)
- Ø Kaasukromatografia (GC)
- Ø Ionispesifinen elektrodi (ICE)
- Ø Spektrofotometria (SP)
- Ø Ionikromatografia (IC)
- Ø Titraus
- Ø Jodometrinen määrittely
- Ø Gravimetrinen määrittely
- Ø Polarografia

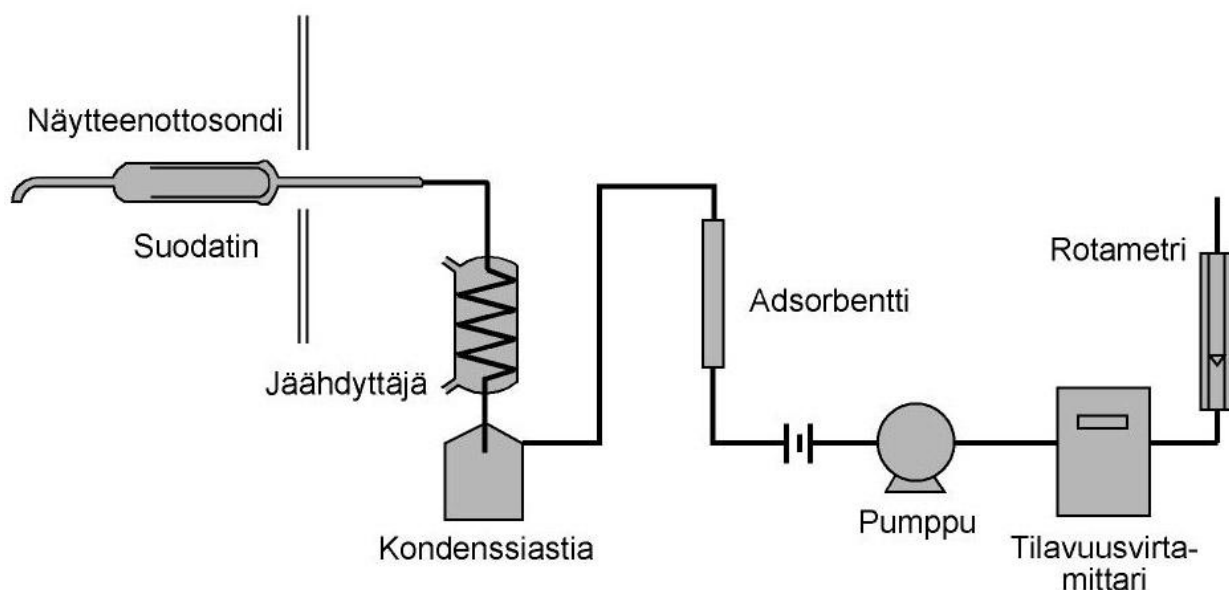
6.2 Adsorptiomenetelmät

Adsorptionäytteenotto perustuu määritettävän yhdisteen pidättymiseen kiinteän aineen pintaan ja huokosiin. Adsorptioaine valitaan määritettävän yhdisteen ominaisuuksien perusteella.

Näytteenotossa käytettyjä adsorptioaineita on useita erilaisia. Yleisesti käytetään aktiivihiliä, Tenax -hartsia, XAD-hartsia ja polyuretaaniadsorbenttia (PUF). Määritettävä yhdiste uutetaan tai vapautetaan kuumennuksella (termodesorptio) ja analysoidaan kuhunkin tapaukseen sopivalla analyysitekniikalla. Termodesorptiota pidetään pienten pitoisuuksien tapauksessa suositeltavampana, koska uuton yhteydessä näyte laimenee ja uuttoliuospiikki saattaa häiritä analyysiä.

Yleisin *analysointimenetelmä* haihtuville yhdisteille on kromatografia (kaasu/neste). Parhaan erotuskyvyn takaamiseksi käytetään kapillaarikolonneja komponenttien erotukseen. Yhdisteiden tunnistamista voidaan helpottaa detektorivalinnalla. Yksittäisten komponenttien tunnistamista helpottaa kaasukromatografiin liitetty massaspektrometri (GC/MS).

Dioksiinien ja furaanien määrittämiseen on laadittu standardi SFS-EN 1948/1-3 (Stationary source emissions. Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs). Standardin ensimmäinen osa käsittelee näytteenottoa, toinen osa näytteiden uuttoa ja puhdistamista ja kolmas osa yhdisteiden tunnistamista ja kvantitointia.



Kuva 27. Dioksiininäytteenoton periaate.

7. PÄÄSTÖMITTAUKSIIN LIITTYVÄ LASKENTA

Päästömittaustietojen laskennassa ja raportoinnissa pitoisuudet muutetaan laskennallisesti samaan olotilaan vertailuarvon (takuuarvo, raja-arvo jne.) kanssa. Tulokset ilmoitetaan yleensä kuivissa kaasuihin ja normaalitilassa. Normaalitila on eri maissa määritelty eri tavalla, joten tulosten ilmoittamisen yhteydessä on aina ilmoitettava, mitä normaalitilalla tarkoitetaan.

Normaalitilan (NTP, Normal Temperature and Pressure) määritelmiä:

- 273 K, 101,3 kPa - käytössä Suomessa ja Euroopassa
- 293 K, 101,3 kPa - käytössä mm. USA:ssa
- 298 K, 101,3 kPa - käytössä mm. Intiassa

Palamisprosessien savukaasupitoisuudet ilmoitetaan vertailtavuuden vuoksi yleensä myös tietyssä happipitoisuudessa.

7.1 Tilavuusvirtalaskennan vaiheet SFS 3866 mukaisesti

Laskennan lähtötiedot:

Kaasujen tilavuusosuudet

$$\begin{aligned} r_{\text{CO}_2} &= 0,090 \\ r_{\text{O}_2} &= 0,088 \\ r_{\text{CO}} &= 0,00 \\ r_{\text{N}_2} &= 0,82 (= 1 - r_{\text{CO}_2} - r_{\text{O}_2} - r_{\text{CO}}) \end{aligned}$$

- dynaamiset paineet (yht. 16 pistettä)	$p_{\text{dyn}} =$	40 Pa, 50 Pa, 60 Pa, 100 Pa, 95 Pa, 80 Pa, 70 Pa, 60 Pa, 60 Pa, 80 Pa, 100 Pa, 115 Pa, 100 Pa, 80 Pa, 70 Pa, 55 Pa
- lauhtunut vesimäärä	$m_c =$	328 g
- vallitseva ilmanpaine	$p_b =$	101,9 kPa (= p_a)
- kanavan alipaine	$p_{\text{alip}} =$	- 0,3 kPa
- paine kanavassa	$p_s =$	$p_b - p_{\text{alip}} \Rightarrow 101,9 \text{ kPa} - 0,3 \text{ kPa} = 101,6 \text{ kPa}$
- lämpötila kanavassa	$t_s =$	131 °C
- kanavan poikkileikkauspinta-ala	$A =$	2,269 m ²
- kaasun tilavuusmittarin lukema	$V_{\text{wa}} =$	1,346 m ³
- lämpötila kaasun tilavuusmittarissa	$t_a =$	27 °C
- vesihöyryn tiheys normaalitilassa	$\rho_{\text{vn}} =$	0,8038 kg/m ³

Muunnoskertoimet on laskettu NTP:ssä (normal temperature and pressure), 273 K ja 101,3 kPa.

Laskennan vaiheet:

- a) Kuivan kaasun tiheys normaalitilassa.
 - Laskennassa käytetyt kaasujen moolimassat ja moolitilavuudet ovat standardista SFS 3866

$$\rho_{dn} = r_{CO_2} \times \frac{M_{CO_2}}{V_{CO_2n}} + r_{O_2} \times \frac{M_{O_2}}{V_{O_2n}} + r_{N_2} \times \frac{M_{N_2}}{V_{N_2n}} \quad (14)$$

$$\Rightarrow \rho_{dn} = 0,090 \frac{44,01}{22,26} + 0,088 \frac{32,00}{22,39} + 0,82 \frac{28,02}{22,40} \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 1,332 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

b) Veden ja kuivan kaasun massasuhte

$$x_s = \frac{m_c}{V_{dn} \times \rho_{dn}} = \frac{m_c}{V_{wa} \times \frac{T_n}{T_a} \times \frac{p_a}{p_n} \times \rho_{dn}} \quad (15)$$

$$\Rightarrow x_s = \frac{0,328}{1,346 \times \frac{273}{300} \times \frac{101,9}{101,3} \times 1,332} = 0,200 \frac{\text{kg}}{\text{kg}}$$

ja kostean kaasun tiheys normitilassa

$$\rho_{wn} = \rho_{dn} \frac{1 + x_s}{1 + \frac{x_s \times \rho_{dn}}{\rho_{vn}}} \quad (16)$$

$$\Rightarrow \rho_{wn} = 1,332 \frac{1 + 0,200}{1 + \frac{0,200 \times 1,332}{0,8038}} \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 1,201 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

c) Kostean kaasun tiheys kanavassa

$$\rho_{ws} = \rho_{wn} \times \frac{T_n}{T_s} \times \frac{p_s}{p_n} \quad (17)$$

$$\Rightarrow \rho_{ws} = 1,201 \times \frac{273}{273 + 131} \times \frac{101,6}{101,3} \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 0,814 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Kostean kaasun tiheys kanavassa tarvitaan siitä syystä, että Pitot -putkimittaus tehdään kanavan olosuhteissa.

d) Kostean kaasun keskimääräinen nopeus kanavassa (L –tyypin Pitot -putkella mitattu)

$$\bar{v}_{ws} = \sqrt{\frac{2}{\rho_{ws}}} \times \frac{1}{k} \sum_{i=k}^k \sqrt{p_{dyi}} \quad (18)$$

$$\Rightarrow \bar{v}_{ws} = \sqrt{\frac{2}{0,814}} \times \frac{1}{16} \times (\sqrt{40} + \dots \sqrt{50}) \frac{m}{s} = 13,53 \frac{m}{s}$$

e) Kostean kaasun tilavuusvirta kanavassa

$$\bar{q}_{ws} = v \times A \quad (19)$$

$$\Rightarrow \bar{q}_{ws} = 13,53 \times 2,269 \frac{m^3}{s} = 30,70 \frac{m^3}{s}$$

f) Kostean kaasun tilavuusvirta normaaliolosuhteissa

$$\bar{q}_{wn} = q_{ws} \times \frac{T_n}{T_s} \times \frac{p_s}{p_n} \quad (20)$$

$$\Rightarrow \bar{q}_{wn} = 30,70 \times \frac{273}{273+131} \times \frac{101,6}{101,3} \frac{m^3}{s} = 20,81 \frac{m^3}{s}$$

g) Kuivan kaasun tilavuusvirta normaaliolosuhteissa

$$\bar{q}_{dn} = \bar{q}_{wn} \times \frac{1}{1 + \frac{x_s \times \rho_{dn}}{\rho_{vn}}} \quad (21)$$

$$\Rightarrow \bar{q}_{dn} = 20,81 \times \frac{1}{1 + \frac{0,200 \times 1,332}{0,8038}} = 15,63 \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$$

Tätä tietoa tarvitaan päästön laskemiseksi, koska pitoisuus ilmoitetaan vastaavissa olosuhteissa

7.2 Hiukkaspitoisuuden ja -päästön laskennan vaiheet SFS 3866 mukaisesti

Laskennan lähtötiedot (vrt. edellisen kohdan tilavuusvirtalaskelman esimerkki):

- hiukkasnäytemäärä (sis. deposition)	m	= 5,30 mg
- lämpötila kaasun tilavuusmittarissa	t _a	= 27 °C
- kaasun tilavuusmittarin lukema	V _{wa}	= 1,346 m ³
- vallitseva ilmanpaine	p _b	= 101,9 kPa (= p _a)
- kanavan poikkileikkauspinta-ala	A	= 2,269 m ²
- näytteenottoaika	T	= 48 min
- kuivan kaasun tilavuusvirta	$\bar{q}_{dn}$	= 15,63 m ³ /s

Muunnoskertoimet on laskettu NTP:ssä (normal temperature and pressure), 273 K ja 101,3 kPa.

Laskennan vaiheet:

h) Kuivatun näytekaasun tilavuus normaaliolosuhteissa

$$V_{dn} = V_{wa} \times \frac{T_n}{T_a} \times \frac{p_a}{p_n} \quad (22)$$

$$\Rightarrow V_{dn} = 1,346 \times \frac{273}{273 + 27} \times \frac{101,9}{101,3} = 1,232 \text{ m}^3$$

i) Kuivan kaasun kiintoainepitoisuus normaaliolosuhteissa

$$c_{dn} = \frac{m}{V_{dn}} \quad (23)$$

$$\Rightarrow c_{dn} = \frac{5,30 \text{ mg}}{1,232 \text{ m}^3} = 4,3 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$$

j) Kiintoaineen massavirta kanavassa

$$q_s = c_{dn} \times \bar{q}_{dn} \quad (24)$$

$$\Rightarrow q_s = 4,3 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \times 15,63 \frac{\text{m}^3}{\text{s}} = 67,21 \frac{\text{mg}}{\text{s}} = 242 \frac{\text{g}}{\text{h}}$$

Huomio!

Standardi SFS 3866 sisältää asiavirheen kohdassa 8.5 ”Kuivan kaasun kiintoainepitoisuus normaalitilassa kanavassa”. Standardissa lasketaan keskimääräinen kiintoainepitoisuus mittaustasossa. Menetelmä koskee tilannetta, jossa suodatin täytyy vaihtaa kesken mittauksen esim. suodattimen ylikuormituksen johdosta.

Standardissa SFS 3866 esitetty virheellinen kaava:

$$\bar{C}_{dn} = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k C_{dni}$$

jossa

$\bar{C}_{dn}$ on keskimääräinen kuiva kiintoainepitoisuus normaalitilassa kanavassa (g/m^3)

C_{dni} on mittauspisteen kuiva kiintoainepitoisuus normaalitilassa (g/m^3)

k on mittapisteiden lukumäärä

Kaavan pitää olla muotoa:

$$\bar{C}_{dn} = \frac{\sum_{i=1}^k m_i}{\sum_{i=1}^k V_{dni}} \quad (25)$$

jossa

m_i on suodattimelle i kertyneen näytteen massa [g]

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

Tämä tarkoittaa sitä, että summataan pölymassat ja jaetaan kokonaispölymassa vastaavien osakaasutilavuuksien summalla, ikään kuin olisi kerätty näyte yhdelle suodattimelle!

Tämä edellyttää yhtä pitkää näytteenottoa kussakin pisteessä. Jos näytteenottoajat ovat eri pituisia, lasketaan keskimääräinen hiukkaspitoisuus siten, että se on painotettu eri pisteiden tilavuusvirtojen suhteessa.

Päästölaskennan tulos voidaan varmentaa ns. suoralla päästölaskennalla (kts. esimerkiksi ISO 9096/1992).

Tällöin suhteutetaan kanavan ja suuttimen pinta-alat kerättyyn näytemäärään ja näytteenottoaikaan seuraavasti:

$$q_{\text{pika}} = \frac{A_k}{A_s} \times \frac{m}{T} \quad (26)$$

jossa (arvot edellisestä laskentaesimerkistä):

$$\begin{aligned} q_{\text{pika}} &= \text{hiukkaspäästö } 242 \text{ g/h} \\ A_k &= \text{kanavan pinta-ala} = 2,269 \text{ m}^2 \\ A_s &= \text{suuttimen pinta-ala} = \pi d^2/4 = 3,14 \times 0,0084^2 / 4 = 0,0000554 \text{ m}^2 \\ m &= \text{kerätty hiukkasmassa} = 5,30 \text{ mg} = 0,00530 \text{ g} \\ T &= \text{näytteenottoaika} = 48 \text{ min} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow q_{\text{pika}} = \frac{2,269}{0,0000554} \times \frac{0,00530}{48} \frac{\text{g}}{\text{min}} = 271,4 \frac{\text{g}}{\text{h}}$$

Edellä esitetty päästölaskenta antoi kuitenkin tulokseksi 242 g/h (kaavan 24:n mukaan). Mikäli näytteenotto ei toteutunut täysin isokineettisesti, huomioidaan poikkeama isokineettisyydestä pika-tarkastuksessa seuraavasti:

$$q_{\text{pika, korjattu}} = \frac{q_{\text{pika}}}{k} \quad (27)$$

jossa
k = isokineettisyysuhde

Näytettä on otettu tässä esimerkissä 12 % yli-isokineettisesti. Isokineettisyysuhde k on silloin 1,12.

$$\Rightarrow q_{\text{pika, korjattu}} = \frac{271,4 \text{ g}}{1,12 \text{ h}} = 242 \frac{\text{g}}{\text{h}}$$

Tulos on siis sama kuin monimutkaisen päästölaskennan tulos. Jos pikalaskennan tulos poikkeaa varsinaisen päästölaskennan tuloksesta, mittaustapahtuma ja laskenta täytyy tarkistaa uudelleen.

7.3 Kaasumaisten komponenttien pitoisuuksien yksikkömuunnokset

Kaasun tiheys on kaasun moolimassa jaettuna moolitilavuudella.

$$c_{\text{mg/m}^3} = c_{\text{ppm}} \times \frac{M}{22,4} \quad (28)$$

jossa

$$\begin{aligned} c_{\text{mg/m}^3} &= \text{yhdisteen pitoisuus mg/m}^3 \text{-yksikössä} \\ c_{\text{ppm}} &= \text{yhdisteen pitoisuus ppm -yksikössä} \\ M &= \text{yhdisteen moolimassa (g/mol)} \end{aligned}$$

Kaavassa 28 käytetään kaasujen moolitilavuutena yleensä ideaalikaasun moolitilavuutta 22,4 m³/kmol (NTP; 101,3 kPa, 0 °C). Jos ideaalikaasun moolitilavuuden sijasta käytetään kaasun todellista moolitilavuutta, tulee se ilmoittaa erikseen tulosten esittämisen yhteydessä.

7.4 Muunnokset kosteiden ja kuivien pitoisuuksien kesken sekä happipitoisuusmuunnokset

Kostea pitoisuus kuivaksi pitoisuudeksi:

$$c_{\text{kuiva}} = \frac{c_{\text{kostea}}}{1 - \frac{c_{\text{H}_2\text{O}}}{100}} \quad (29)$$

jossa

$$\begin{aligned} c_{\text{kostea}} &= \text{komponentin kostea pitoisuus} \\ c_{\text{H}_2\text{O}} &= \text{vesihöyryn osuus (\%)} \end{aligned}$$

Kuiva pitoisuus kosteaksi pitoisuudeksi:

$$c_{\text{kostea}} = c_{\text{kuiva}} \times \left(1 - \frac{c_{\text{H}_2\text{O}}}{100}\right) \quad (30)$$

Happimuunnos tehdään yleensä kuivien kaasujen perusteella, koska mm. raja-arvot määritellään kuivien kaasujen pitoisuuksina määrättyssä kuivan kaasun happipitoisuudessa.

$$c_{\text{O}_2\text{-muunnettu}} = c_{\text{kuiva}} \times \frac{20,9 - \text{O}_{2,\text{vertailu}}}{20,9 - \text{O}_{2,\text{mitattu}}} \quad (31)$$

8. MITTAUSEPÄVARMUUDEN MÄÄRITTÄMINEN

8.1 Mittausepävarmuus

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

Mittauksissa esiintyy *systemaattisia* ja *satunnaisvirheitä*. *Systemaattinen* virhe pysyy suuruudeltaan vakiona vakio-olosuhteissa. Sitä ei voida eliminoida lisäämällä mittauskertojen lukumäärää. *Systemaattinen* virhe voidaan korjata, mikäli se tunnetaan. Päästömittauksissa esimerkiksi kaasumäärämittarin systemaattinen virhe saadaan selville kalibroinnilla, jonka perusteella voidaan määrittää tarvittaessa korjauskerroin.

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

Mittaustulosten ilmoittamiseen tulee kiinnittää kriittistä huomiota. Erityisesti on syytä harkita mittaustuloksen merkitsevien numeroiden lukumäärää mittausraportissa.

8.2 Mittausepävarmuuden laskenta

Päästömittaustuloksen kokonaisepävarmuus koostuu seuraavista osa-alueista:

- a) Mittauslaitteisto (voidaan laskea)
- b) Prosessiolosuhteet ja mittaustapahtuma (arvioidaan tarvittaessa)

Koko päästömittausketjun laadunvarmistuksen perustana on mittauslaitteiston jatkuva laadun varmistus. Kaikkien mittausten menetelmän mittalaitteiden täytyy olla kalibroituja. Jatkuvalle säännöllisellä mittalaitteiden kalibroinneilla *minimoidaan* laitteista aiheutuva *systemaattinen mittaustuloksen virhe*.

Liitteissä 6 ja 7 on esimerkki hiukkasten ja kaasujen pitoisuuksien ja päästöjen epävarmuuksien laskemiseksi.

Prosessiolosuhteiden ja mittaustapahtuman vaikutus päästömittaustulosten luotettavuuteen eli edustavuuteen on arvioitava tapauskohtaisesti erikseen. *Mittauksissa pyritään toimimaan siten, etteivät mittaussympäristön olosuhteet vaikuta näytteenoton epävarmuuteen.*

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

Yhdistetty standardiepävarmuus, u_c saadaan seuraavasti:

$$u_c = \sqrt{\sum_p u_p^2} \quad (32)$$

jossa

u_p = standardiepävarmuuskomponentti

Laajennettu epävarmuus saadaan seuraavasti:

$$U = k \times u_c \quad (33)$$

jossa

U = laajennettu epävarmuus

k = kattavuuskerroin (normaalijakaumalla 95 % luottamusvälillä, $k=2$)

u_c = yhdistetty standardiepävarmuus

Arvioidun mittaustuloksen *kokonaisepävarmuus* voidaan todentaa muiden laboratorioden kanssa tehtyjen *vertailumittausten* avulla. Vertailumittaukset tehdään todellisissa olosuhteissa ja silloin osallistuvien laboratorioden tulokset vastaavat normaalia mittauskäytäntöä. Tulosten hajonnassa ovat mukana kaikki mittaustulokseen vaikuttavat seikat kuten henkilöiden työskentely, kenttäolosuhteet, laboratoriotyöt, kuljetukset jne. Vertailumittausten tulosten pohjalta laboratorio voi varmistaa mittaustuloksensa kokonaisepävarmuuden.

9. PÄÄSTÖMITTAUSTEN RAPORTOINTI

Eri päästömittausstandardit antavat tarkkojakin ohjeita raportin sisällöstä. Seuraavassa esimerkissä tarkastellaan raportin keskeisintä sisältöä.

Raportin sisältö:

- tilaaja
- tilaus
- tehtäväkuvaus
- tarvittaessa prosessikuvaus
- mittausten kulku ja tarvittaessa prosessin toiminta mittausten aikana
- mittaustulosten yhteenvetotaulukko
- mittausten menetelmät ja niiden laadunvarmistus
- tulosten tarkastelu (mittaustuloksiin vaikuttavat poikkeamat, takuuarvojen täytymisen arviointi tarvittaessa, tulosten epävarmuus tarvittaessa jne.)

Mikäli prosessitietoja halutaan raportoida, voidaan kuvata mm. seuraavia prosessitietoja:

- polttoainevirrat / prosessiainevirrat
- kattilatehot / nimellistehot
- savukaasuvirrat ja kaasukomponentit
- prosessin vaihtelut mittausten aikana
- polttoaineanalyysit
- valvomopöytäkirjat
- savukaasupuhdistimien toiminta

Mittaustulosten jäljitettävyyden takaamiseksi mittauspöytäkirjat, tulosten laskenta ja raportti säilytetään mittajaajan laatujärjestelmän mukaisesti – mielellään vähintään kolme vuotta.

10. PÄÄSTÖMITTAUSTEN STANDARDISOINTI

10.1 Yleistä

Suomen Standardisoimisliitto SFS on standardisoinnin keskusjärjestö maassamme. SFS on Suomen virallisena edustajana sekä kansainvälisessä standardisoimisjärjestössä ISO:ssa (International Organization for Standardization) että eurooppalaisessa standardisoimisjärjestössä CENissä (European Committee for Standardization).

EU ja EFTA ovat antaneet CENin tehtäväksi aikaansaada Euroopan yhteismarkkinoiden vaatimat eurooppalaiset standardit. EU-direktiiveissä esitetään olennaiset vaatimukset ja standardeissa määritellään, kuinka nämä direktiiveissä esitetyt vaatimukset täytetään.

CENin laatimat eurooppalaiset standardit on vahvistettava jäsenmaissa kansallisiksi standardeiksi ja päällekkäiset kansalliset standardit, kuten esimerkiksi SFS-standardit, on kumottava.

CEN ja ISO koordinoivat työtään siten, että päällekkäisiä toimintoja vältetään. Jos ISOlla on voimassaoleva CENin tarvitsema standardi, CEN voi ottaa sen käyttöön eurooppalaisena standardina.

10.2 SFS-standardit

Voimassa olevien SFS-standardien www-osoite on:

<http://www.sfs.fi/luettelo/ryhma13.040.htm>

SFS:n kautta voi myös tilata EN- ja ISO-standardeja.

10.3 EN-standardit

CEN/Tekninen komitea TC 264 kehittää työryhmissään standardeja, jotka liittyvät päästömittaukseen, sisäilman laatuun sekä ilmanlaatuun. TC 264:n toimenkuvaan ei kuulu itse mittalaitteiden standardisointi (tyyppihyväksyntä). Lisätietoa TC 264:n toiminnasta löytyy sivun <http://www.cenorm.be/default.htm> kautta.

Tekninen komitea kokoontuu kerran vuodessa tarkastelemaan työryhmien (Working Group, WG) työn edistymistä sekä hyväksymään mahdolliset uudet standardityöryhmien aiheet. Jokaiselle kom-

ponentille, jolle on annettu mittausvelvoite EU-direktiiveissä, on oltava EN-standardi, minkä vuoksi työryhmien työ liittyy EU-direktiivien päästömittauksille asettamiin vaatimuksiin. Tällä hetkellä valmisteilla olevista päästömittausstandardeista lähes kaikki liittyvät jätteenpoltto- tai suurten polttolaitosten direktiiveihin sekä niiden mittaustekniikalle ja erityisesti laadunvarmistukselle asetettiin vaatimuksiin.

10.3.1 Valmiit EN-päästömittausstandardit

Valmiita EN-päästömittausstandardeja vuonna 2004 ovat seuraavat:

- ◆ EN 1948-1: Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs: Part 1: Sampling
- ◆ EN 1948-2: Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs: Part 2: Extraction and clean up
- ◆ EN 1948-3: Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs: Part 3: Identification and quantification
- ◆ EN 1911: Manual method of determination of HCl
Part 1: Sampling of gases
- ◆ EN 1911: Manual method of determination of HCl
Part 2: Gaseous compounds absorption
- ◆ EN 1911: Manual method of determination of HCl
Part 3: Absorption analysis and calculation
- ◆ EN 12619: Determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon at low concentrations in flue gases - Continuous flame ionisation detector method
- ◆ EN 13526: Determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon in flue gases from solvent using processes- Continuous flame ionisation detector method
- ◆ EN 13649: Determination of the mass concentration of individual gaseous organic compounds - Activated carbon and solvent desorption methods
- ◆ EN 13211: Manual method of determination of the concentration of total mercury
- ◆ EN 13284-1: Determination of low range mass concentration of dust
- ◆ EN 14181: Quality assurance of automated measuring systems
- ◆ EN 14385: Determination of the total emission of As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, TI and V

Päivitetyt tiedot EN-standardeista löytyvät [www-osoitteesta:](http://www.cenorm.be/catweb/13.040.40.htm)
<http://www.cenorm.be/catweb/13.040.40.htm>

10.3.2 Valmisteilla olevat EN-standardit vuonna 2004

Vuonna 2003 TC264:ssä toiminnassa ovat seuraavat päästömittauksiin liittyvät työryhmät:

- ◆ WG 16: Reference methods for SO₂, NO_x, O₂, CO and H₂O in emission measurements
- ◆ WG 17: Fugitive and diffuse emissions of common concern to industry sectors
- ◆ WG 19: Emission monitoring strategy
- ◆ WG 22: Certification scheme for automatic measurement systems
- ◆ WG 23: Manual and automatic determination of velocity and volumetric flows in ducts

10.4 ISO-standardit

Päivitetyt tiedot ISO-standardeista löytyvät seuraavasta osoitteesta:

<http://www.iso.ch/iso/en/ISOOnline.opennerpage>

10.5 Muita standardeja

EPA-standardit löytyvät seuraavalta www-sivulta:

<http://www.epa.gov/ttn/emc/>

EPA-standardit voi ladata ja tulostaa veloituksetta kyseiseltä sivulta käyttöönsä.

Päästömittauksia käsitteleviä standardeja löytyy myös usean järjestön/maan omista kokoelmista, kuten esimerkiksi seuraavien www-sivujen kautta:

- Ø <http://www2.din.de> (saksalaiset standardit)
- Ø <http://www.afnor.fr/portail.asp> (ranskalaiset standardit)
- Ø <http://www.bsi-global.com/index.xalter> (englantilaiset standardit)

KIRJALLISUUTTA

EA-4/16.2003. EA guidelines on the expression of uncertainty in quantitative testing. 27 s.

Western European calibration Cooperation (WECC), Doc. 19. 1990. Guidelines for Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibrations.

FINAS S51/2000. Opas näytteenoton teknisten vaatimusten täyttämiseksi akkreditointia varten. Helsinki: Mittatekniikan keskus. 129 s.

Alakangas, Eija. Suomessa käytettyjen polttoaineiden ominaisuuksia. Espoo 2000. Valtion teknillinen tutkimuskeskus, VTT Tiedotteita 2045. 172 s. + liitt. 17 s.

TILAVUUSVIRRRAN ARVIOINTI POLTTOAINETIETOJEN PERUSTEELLA

Pitot-mittauksin määritetty savukaasumäärä voidaan polttoprosessien yhteydessä helposti varmistaa, jos tunnetaan polttoaineen koostumus, polttoaineen massavirta ja ilmaylimäärä eli ilmakerroin.

Taulukossa 1 esitetään eräiden polttoaineiden parametrejä.

Taulukko 1. Tyypillinen polttoaineen koostumus, vesisisältö, kaasumäärä ja CO₂-maksimipitoisuus (laskettu SFS 5624:n mukaan).

Polttoaine	Kuiva-aineen koostumus % C H ₂ S N ₂ O ₂ tuhka							Polttoaine-kilon vesi-sisältö %	Kosteasta polttoainekilosta syntyvä savukaasumäärä (NTP)								Teoreettinen kuivan savu- kaasun CO ₂ - maksimi Ilmakerroin k = 1 %
									Ilmakerroin k = 1,0		Ilmakerroin k = 1,2		Ilmakerroin k = 1,4		Ilmakerroin k = 1,6		
									kuiva m³/kgP	kostea m³/kgP	kuiva m³/kgP	kostea m³/kgP	kuiva m³/kgP	kostea m³/kgP	kuiva m³/kgP	kostea m³/kgP	
Puolalainen kivihiili	71,5	4,5	0,8	1,3	8,5	13,4	10,0	6,4	7,1	7,7	8,4	9,0	9,7	10,3	11,1	18,6	
Raskas polttoöljy	88,5	10,1	0,8	0,4	0,2	0,04	0,2	10,0	11,3	12,1	13,4	14,2	15,6	16,3	17,7	16,4	
Kevyt Polttoöljy	86,0	13,2	0,3	0,2	0,3	0	0,1	10,4	12,1	12,6	14,3	14,9	16,6	17,1	18,9	15,3	
Puuhake, mänty	51,8	6,1	0,01	0,3	41,2	0,6	50,0	2,4	3,4	2,9	3,9	3,4	4,4	3,9	4,9	20,0	
Kuori: -mänty	54,4	5,9	0	0,4	37,6	1,7	60,0	2,0	3,1	2,4	3,5	2,9	3,9	3,3	4,3	19,8	
-kuusi	50,6	5,9	0	0,4	40,3	2,8	60,0	1,9	2,9	2,2	3,3	2,6	3,7	3,0	4,1	20,1	
Turve	54,5	5,6	0,2	2,0	32,6	5,1	48,5	2,7	3,6	3,2	4,2	3,8	4,7	4,3	5,3	19,5	
Maakaasu	74,6	24,8	0	0,6	0	0	0	11,8	14,8	14,5	17,5	17,1	20,2	19,8	22,9	11,7	

P = kilogramma kosteaa polttoainetta

Palamisilman lämpötila 20 °C

Palamisilman suhteellinen kosteus 70 %

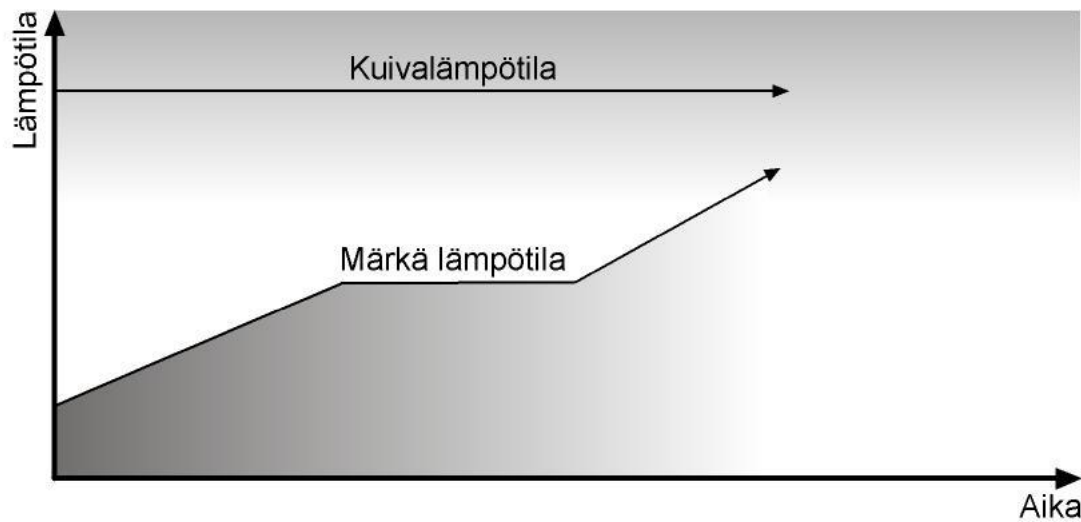
Ilmanpaine 101,3 kPa

Ilmakerroin k = 1,0 – 1,6

Kaasumäärä voidaan myös arvioida, jos tunnetaan laitoksen polttoaineteho. Standardin SFS 5624:n mukaan kuivan polttoaineen palamisesta syntyy muutaman prosentin hajonnalla sama savukaasumäärä (ominaiskaasumäärä) polttoaineen sisältämää energiayksikköä kohti, joka on noin **0,25 m³/MJ** (kuiva kaasu, NTP).

VESISISÄLLÖN MÄÄRITTÄMINEN KUIVA/MÄRKÄLÄMPÖTILAMITTAUKSEN JA I, X –DIAGRAMMIN AVULLA

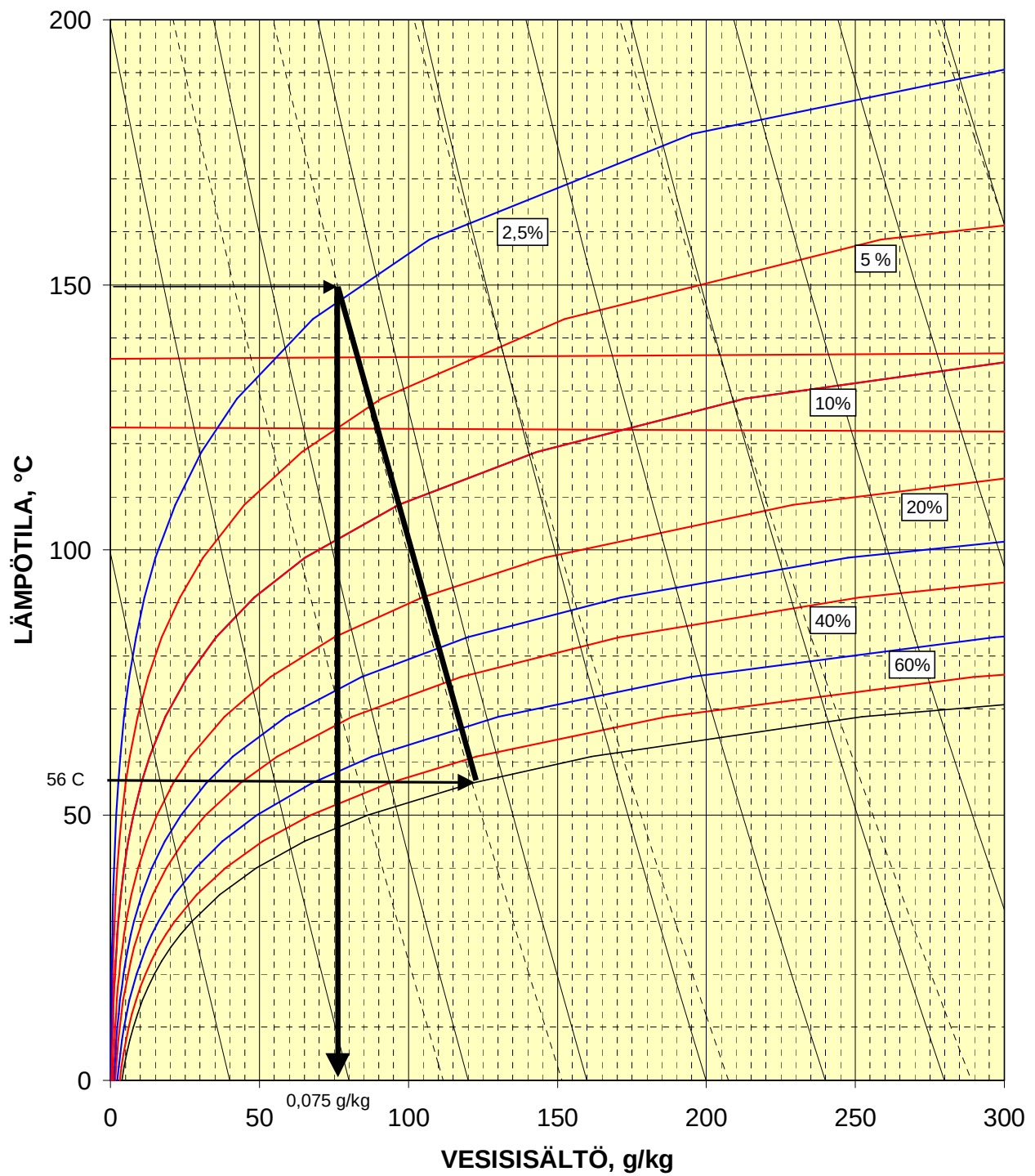
Kaasun vesisisältö voidaan määrittää myös kuiva/märkälämpötilojen avulla. Tällöin kaasun kuivalämpötilan lisäksi mitataan kanavasta ns. märkälämpötila termoelementillä, jonka ympärille on kääritty kostutettu kangas. Kun termoelementti asetetaan kanavaan, alkaa sen lämpötila nousta. Kun saavutetaan kaasun märkälämpötila, pysähtyy lämpötilan nousu niin kauaksi aikaa, kun höyrystyvää vettä riittää kankaassa ylläpitämään termistä tasapainoa, jossa lämpöä siirtyy yhtä paljon molempiin suuntiin. Kankaan kuivuessa lämpötila lähtee jälleen nousemaan. Kuvassa 1 esitetään esimerkki kosteuden määrittämisestä kuiva-märkälämpötilan muutoksen avulla.



Kuva 1. Esimerkki kosteuden määrittämisestä kuiva-märkälämpötilan muutoksen avulla.

Kuvassa 2 on i,x-diagrammi, jota käytetään apuna määritettäessä kuiva-märkä-lämpötilojen avulla kaasun vesisisältöä.

KOSTEAN ILMAN i,x-DIAGRAMMI



Kuva 2. i,x -diagrammi

I,x -diagrammiin on piirretty standardin SFS 3866:n esimerkki kaasun vesipitoisuuden määrittämisestä.

Kuiva lämpötila 150 °C ja märkä lämpötila 56 °C, jolloin i,x -diagrammista saadaan vesisisällöksi 0,075 kg vettä / kg kuivaa kaasua. Saatu vesisisältö saadaan tilavuusosuutena seuraavasti:

- Ø Kuivan kaasun tiheys normitilassa on laskettu kaasuanalyysin perusteella SFS 3866:n laskentaesimerkin mukaan ja saatu tiheydeksi $1,35 \text{ kg/m}^3$. Yhdessä kilossa kuivaa kaasua on silloin tilavuutta $1/1,35 \text{ m}^3 = 0,741 \text{ m}^3$ (NTP).
- Ø Vettä on 0,075 kg kuivaa kaasukiloa kohti ja veden normitilan tiheys on $0,804 \text{ kg/m}^3$ (NTP). Veden tilavuus on silloin $0,075 / 0,804 \text{ m}^3 = 0,093 \text{ m}^3$ (NTP).
- Ø Kaasua on yhteensä $0,741 \text{ m}^3 + 0,093 \text{ m}^3 = 0,834 \text{ m}^3$ (NTP).

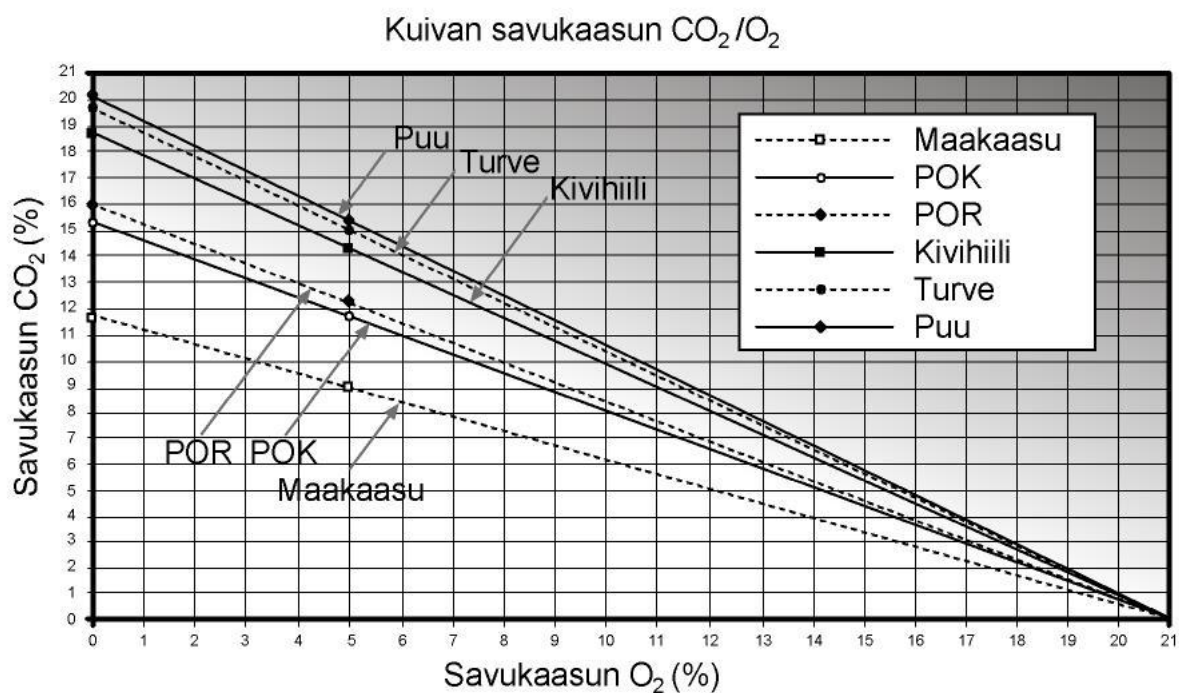
=> Vesisisältö on $0,093 / (0,741 + 0,093) \times 100 \text{ til. \%} = 11,2 \text{ til. \%}$.

Kuvassa 2 esitetty i,x –diagrammi on laadittu paineelle 1013 mbar. Suuret kanavan ali- tai ylipaineet voivat vääristää tulosta. Kokemus on kuitenkin osoittanut, että i,x -diagrammi soveltuu usein vesisisällön määrittämiseen muiden menetelmien rinnalla.

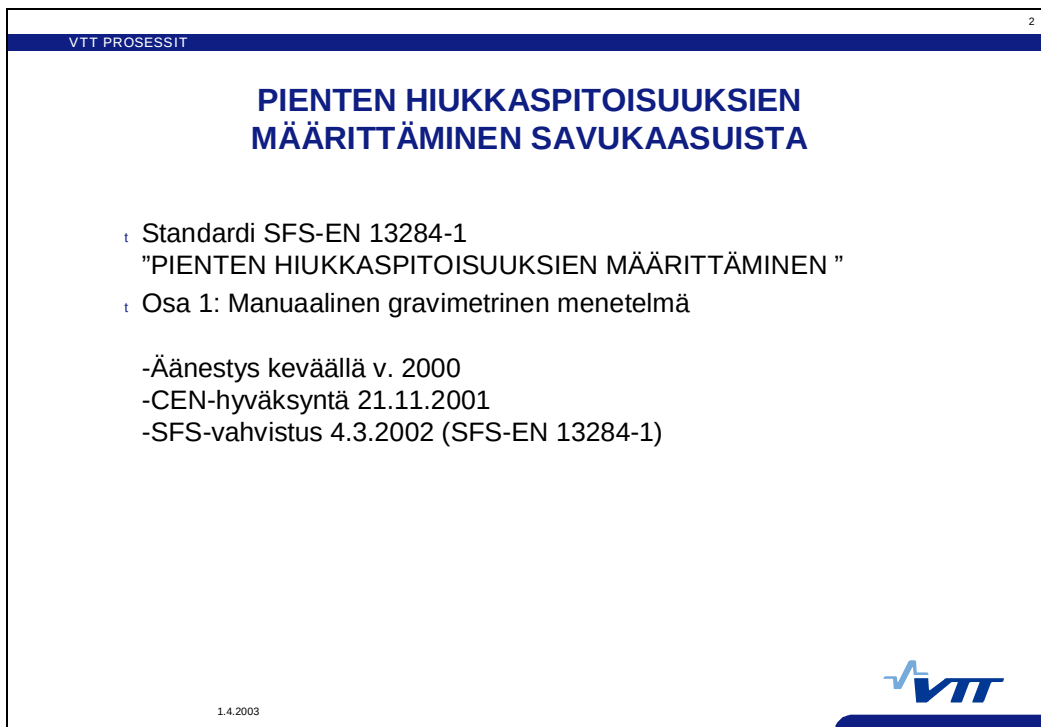
PALAMISKOLMION KÄYTTÖ HIILIDIOKSIDIPITOISUUDEN MÄÄRITYKSESSÄ

Palamiskolmio pätee vain kuiville kaasuille. Palamiskolmiosta saadaan myös eri polttoaineiden kuivan kaasun teoreettinen CO₂-pitoisuuden maksimiarvo. Silloin O₂:n arvo 0 %.

Esimerkiksi kivihiilestä syntyvän kuivan palamiskaasun CO₂-pitoisuuden maksimiarvo on 18,8 %, kun happipitoisuuden arvo 0 %.



Kuva 1. Palamiskolmio (kuivat savukaasut).



3

VTT PROSESSIT

ESIPUHE (Foreword)

- t Tekijä: Teknillinen komitea CEN/TC 264 "Ilman laatu"
- t Standardille annettava kansallinen status
- t Kaksi osaa:
 - osa 1: gravimetrinen menetelmä
 - osa 2: jatkuvatoiminen mittaus
- t Liitteet A, B, C, E ja F ovat normatiivisia
- t Liitteet D, G ja H ovat informatiivisia
- t Mm. Suomi on sitoutunut ottamaan standardin käytäntöön



1.4.2003

4

VTT PROSESSIT

1 SOVELTAMISALA (scope)

- t Referenssimenetelmä pienten hiukkaspitoisuuksien määrittämiseksi kanavassa virtaavassa kaasussa
- t Määritysalue alle 50 mg/m³ (NTP)
- t Kelpoisuustestit on tehty pitoisuusalueella 5 mg/m³, 1/2 h:n keskiarvoina
- t Standardi on kehitetty ja kelpuutettu etupäässä jätteenpolton savukaasujen hiukkaspitoisuuden määrittämiseen
- t Standardia voidaan soveltaa toistenkin laitosten savukaasujen mittaamiseen suuremmissa hiukkaspitoisuuksissa



1.4.2003

VTT PROSESSIT5

2 NORMATIIVISET REFERENSSIT

t Mm.: ISO 3966:1977 "Pitot"-menetelmä
ja ISO 5725-2 "mittaustarkkuus" jne

1.4.2003

VTT PROSESSIT6

3 TERMIT JA MÄÄRITELMÄT

3.1

t **HIUKKASET, PÖLY:**

-Kaikki ne näytekaasussa olevat yhdisteet, jotka voidaan kerätä suodatintekniikalla tietyissä olosuhteissa ja jotka jäävät joko näytteenottolinjaan suodattimen etupuolelle tai suodattimelle ja jotka ovat määritettävissä tietyn näytteenkäsittelyn jälkeen

3.2

t **SUODATUSLÄMPÖTILA:**

-näytekaasun lämpötila välittömästi suodattimen jälkeen
jne.

1.4.2003

VTT PROSESSIT 7

jatkuu...

3.11

- t Standarditila (NTP):
 - kuiva, 101,3 kPa, 273 K
- t "kenttänolla" (overall blank):
 - käsitellään samoin kuin "oikea" näyte ilman näytekaasun ottamista kanavasta (kaikki vaiheet mukana!)

↓

havaitsemisrajan selvittäminen



1.4.2003

VTT PROSESSIT 8

4 MITTAUKSEN PERIAATE

- t Verkkomittaus
- t Isokineettisyys
- t Tasosuodatin
- t Hiukkasdepositiot huomioidaan: hiukkasmassa = suodattimen massan lisäys + depositioiden massa
- t In Stack Sampling tai Out Stack Sampling
- t Kenttänollan mittaustuloksen arvon saa olla korkeintaan 10 %:a prosessin vuorokauden päästöraja-arvosta (kenttänollan arvo = näyte / mittaussarjan keskimääräinen näytekaasumäärä, sisältäen myös mahdolliset depositiot, esim.: raja-arvo = 10 mg/m³, keskim. kaasumäärä 2 m³/näyte ----> kenttänollan arvo maks. = 2 mg --> 1 mg/ m³
- t näytteenotto- ja punnitusmenetelmissä on huomioitu odotettavissa olevat hiukkasmassat



1.4.2003

VTT PROSESSIT9

5 MITTAUSTASO JA MITTAUSPISTEET

5.1 Yleisesti

- riittävät häiriöttömät virtausetäisyydet (min. $5 \times d_h$ ennen ja $2 \times d_h$ jälkeen, ennen piipun päätä $5 \times d_h$)
- Mittauspaikalle päästävä helposti (liite A)
- Riittävästi mittauspisteitä (kpl 5.3)

1.4.2003



VTT PROSESSIT10

5.2 MITTAUSTASO

- Mittautaso valittava siten että (kpl 5.2):
 - kaasun virtaussuunnan poikettava vähemmän kuin 15° kanavan akselin suunnasta
 - ei negatiivista virtausta
 - p_d suurempi kuin 5 Pa
 - virtausnopeuksien suhde mittapisteissä pienempi kuin 1 : 3
- Jos ehdot eivät toteudu valitaan uusi taso tai toimitaan kohdan 10.2 mukaisesti (raporttiin selvitys ettei mittaus ole standardin mukainen ja miksi ei)

1.4.2003



VTT PROSESSIT11

5.3 MITTAUSPISTEIDEN MINIMILUKUMÄÄRÄ JA SIJAINTI

- Taulukot 1 ja 2 sivulla 10 ja liite C
- jos perusvaatimuksia mittaustason suhteen ei saavuteta voidaan edustavuutta parantaa pisteiden määrää lisäämällä (ammattitaito)
- minimietäisyys seinämästä 3 % tai 5 cm halkaisijasta (suurempi mitta-arvo valitaan)

1.4.2003



VTT PROSESSIT12

6 MITTALAITTEET JA NIIDEN MATERIAALI

6.1 Kaasun nopeus, lämpötila, paine ja mittalaitteiden rakenne

- Standardi L-Pitot -putki (ISO 10780) tai S-Pitot, joka on kalibroitu L-Pitot-putkella
- Lämpötila, paine ja kaasukomponentit mitataan niin, että tiheys voidaan määrittää $\pm 0,05 \text{ kg/m}^3$
- Kaasun kosteus ja O₂-pitoisuus mitataan näytteenottotekniikasta riippuen redusointeja varten

1.4.2003



VTT PROSESSIT13

jatkuu...

6.2 Mittalaitteet

- † In Stack- menetelmä (kuumat kaasut) (kuva 3)
 - suodatin $d = 50 \text{ mm}$, näytekaasuvirta $1 \text{ m}^3/\text{h} - 3 \text{ m}^3/\text{h}$
- † Out Stack- menetelmä (esim. kosteat kaasut tai komponenttien kastepisteet) (kuva 4)
 - sondissa ja suodatinkotelossa on säädettävä lämmitys, jonka avulla voidaan höyrystää mahdolliset vesipisarat tai estää happokastepisteiden ongelmat suodattimessa

1.4.2003

VTT PROSESSIT14

jatkuu...

- † Näytteenottomenetelmät (kuva 5)
 - 1. rotametri - kaasukello (näytekaasu kuivataan)
 - 2. kaasukello - virtausmittari (näytekaasu kuivataan)
 - 3. laippamittaus - ejektori (näytekaasua ei kuivata)

1.4.2003

VTT PROSESSIT15

jatkuu...

6.2.3

- t Näytteenottolaitteet eivät saa aiheuttaa kontaminaatioita
- t Suodatinta edeltävien osien on oltava sileäpintaisia ja helposti puhdistettavia ja liittimiä käytettävä minimimäärä
- t Suuttimessa / sondissa ennen suodatinta ei saa olla olakkeita
- t Kaikki osat, jotka ovat tekemisissä näytteen kanssa on suojattava kontaminaatiolta mm. käsittelyn ja kuljetusten aikana

1.4.2003

VTT PROSESSIT16

jatkuu...

6.2.4 Suutin

- t Suutin on kytketty joko sondiin tai suodatinkoteloon
- t Tarvitaan useita erikokoisia suuttimia
- t Suuttimen on oltava terävä (liite E)
 - liitteessä E on esitetty kolme koeteltua mallia
 - muitakin malleja voi käyttää, edellyttäen että ne ovat validoitu ts. testattu päteviksi esim. vertailumittauksilla
- t Suositellaan käytettäväksi yli 8 mm suuttimia ja alle 6 mm suuttimia ei suositella käytettäväksi

1.4.2003

VTT PROSESSIT
17

jatkuu...

6.2.4 Suutin

jatkuu...

- a) suutinkärjen suoraosa vähintään 1 x d ja vähintään 10 mm
- b) suuttimen sisähalkaisijan muutokset tulee olla loivia ja muutuskulmien pienempiä kuin 30 °
- c) taivutuksia ennen (hanhenkaula) suoraa osaa min. 30 mm ja taivutussäde min. 1,5 x sisähalkaisija
- d) ulkohalkaisijan muutokset 50 mm lähempänä suuttimen suuaukkoa täytyvät olla loivennettuja min. 30 °
- e) mittalaitteita (esim. S-Pitot) ei saa olla suuttimen edessä vaan vähintään 50mm sivulla tai takana tai vähintään laitteen halkaisijan etäisyydellä riippuen siitä, kumpi on suurempi

1.4.2003


VTT PROSESSIT
18

jatkuu...

6.2.5 Sondi (Out - Stack)

- † Sileä, helposti puhdistettava
- † Lämmitettävissä suunniteltuun lämpötilaan

6.2.6 Suodatinkotelo

- † Kuten sondikin

1.4.2003


VTT PROSESSIT19

jatkuu...

- t Punnittavat osat:
 - a) suodatin tai suodatin+ tukiverkko +mahdolliset tiivisteet, jos depositiot punnitaan erikseen
 - b) suodatin + suodatinkotelo + osat ennen suodatinta jos depositiot otetaan huomioon samalla (osat puhdistetaan ulkopuolelta huolellisesti) (esim. Sick-mittalaite)
- t Käytettävä verkkoa suodattimen tukemiseen

1.4.2003

VTT PROSESSIT20

jatkuu...

6.2.7 Suodattimet

- a) tasosuodatin; keräystehokkuus min. 99,5 % (D_p 0,3 μm) tai 99,9 % (D_p 0,6 μm) (toimittajan taattava)
- b) suodatinmateriaali ei saa reagoida kaasukomponenttien kanssa ja lämpötilakestävyys huomioitava

1.4.2003

21

VTT PROSESSIT

jatkuu...

jatkuu...

- a) esimerkki paine-erosta yli suodattimen
- b) orgaaniset suodattimen sidosaineet voivat aiheuttaa ongelmia mm. lämmityksissä
- c) lasikuitusuodattimen käyttöä ei suositella
(Huom! lasikuitusuodattimet reagoivat esim. SO₃:n kanssa kasvattaen hiukkasmassaa)
- d) kvartsisuodattimet soveltuvat useisiin tapaukseen
- e) PTFE-suodattimissa huomioitava rajoituksena lämpötilankesto max. 230 °C)



1.4.2003

22

VTT PROSESSIT

jatkuu...

Huomautukset (sivu 16)

- † 1. suodatinmateriaali vaikuttaa kenttänollan arvoon
- † 2. jos määritetään hiukkasten koostumusta, on se otettava huomioon suodatinmateriaalia valittaessa
- † 3. sähkövaraukset usein punnituksen häirtana
- † 4. suodattimen kuituhäviöt voivat aiheuttaa lisää mittausepävarmuutta (kenttänollan läpi ei imetä kaasua)



1.4.2003

VTT PROSESSIT23

jatkuu...

6.2.8 Kontrolliyksikkö

† Esitetty muutamia vaatimuksia:

- 1) vedenerottimen jälkeen kaasun kosteus max. 10 g/m³ maksimimullalla
- 4) kaasumäärämittauksen epävarmuus alle 2 % ja absoluuttisen paineen ja lämpötilan mittauksen epävarmuus alle 1 %

Lisäksi: Huomio! liite F

1.4.2003

VTT PROSESSIT24

jatkuu...

6.3 Hiukkasdepositioiden keräystarvikkeet

- a) ionisoitua suodatettua vettä ja asetonia (PA-laatu, haihdutusjäännös alle 10 mg/l
- b) puhtaat keräyspullot
- c) asetoninkestävät sondin tulpat

1.4.2003

VTT PROSESSIT
25

jatkuu...

6.4 Esikäsittely- ja punnituslaitteet

- a) lasi- ja keraamiset astiat sopivat haihdutusjäännösten punnitsemiseen
(VTT on kokeillut menestyksellä myös muovi ja metallimaljoja!)
- b) eksikaattori punnitushuoneessa
- c) kuivausuuni $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$
- d) vaaka, erottelukyky 0,01 mg - 0,1 mg
- e) vaakahuoneessa lämpömittari ja kosteusmittari
- f) paineilmaa
- g) depositiopesunesteiden haihdutuslaitteet (huuvut + lämmityslevyt jne.)

1.4.2003


VTT PROSESSIT
26

7 PUNNITUSMENETELMÄ

7.2 Esikäsittely

- † Punnittavat osat kuivataan min. 1 h vähintään $180\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa (kohta 9)
- † Vähintään 4 h:n Jäähdytys eksikaattorissa huoneen lämpötilaan punnitushuoneessa (kokemuksen perusteella "yli yön" jäähdytys)

1.4.2003


27

VTT PROSESSIT

jatkuu...

7.3 Punnitus

t Mieluummin aina sama vaaka ennen ja jälkeen mittausten

- a) vaaka tarkastetaan ennen jokaista punnitusrupeamaa referenssipainoilla
- b) tehdään vertailupunnitukset identtisillä puhtailla osilla (esim. haihdutusmaljat, suodatin + verkko, jne.), jotka käsitellään samoin kuin varsinaiset mittaukseen liittyvät vastaavat osat
- c) rekisteröidään huoneen kosteus, lämpötila ja ilmanpaine

Käytetään kolmea vertailuosaa jokaisesta punnittavasta näyteosasta. Laboratorio-olosuhteiden vaikutus massojen tuloksiin saadaan selville. Jos olosuhteista johtuvia massaeroja havaitaan on erot huomioitava varsinaisten näytteiden massojen määrittämisessä



1.4.2003

28

VTT PROSESSIT

jatkuu...

t **Punnitustulokset voivat vaihdella esim. seuraavien häiriöiden vuoksi:**

- a) staattisten sähkövarauksien haittoja voidaan vähentää esim. maadoituksella ja ionilähteellä
- b) eksikaattorista oton jälkeen punnitukset:
1 min. 2 min. ja 3 min. kohdalla (ts. 3 min. sisällä 3 lukemaa eksikaattorista oton jälkeen)

Jos ryömintä on merkityksellistä toistetaan vähintään 4 h:n eksikaattorikuivaus ennen uutta punnitusrupeamaa

Kuiva referenssimassa ekstrapoloidaan hetkeen 0 min.

- c) pienet lämpötilaerot punnittavien osien ja ympäristön välillä voivat pilata punnituksen



1.4.2003

29

VTT PROSESSIT

jatkuu...

7.4 Näytteenoton jälkeen punnittavien osien käsittely

- † Osat kuivataan min. 1 h ja 160 °C(+ ks. 9) ja jäähdytetään eksikaattorissa ympäristön lämpötilaan (ks. 7.2)

7.5 Näytteenoton jälkeinen pesunesteiden käsittely

- † Pesuneste (asetoni ja vesi) siirretään astioihin, jotka ovat etukäteen kuivattuja ja punnittuja (ks. 7.2)
- † Pesunestettä ei saa keittää



1.4.2003

30

VTT PROSESSIT

jatkuu...

Note: Kokeiltuja haihdutusmenetelmiä

- 1) Haihdutus uunissa 120 °C :ssa ilmanpaineessa. Suositellaan ilmatyypilaimennusta räjähdysriskin välttämiseksi.
- 2) Haihdutus suljetussa astiassa (esim. eksikaattori). Lämpötila 90 °C ja paine 40 kPa. Vähitellen lämpötilaa nostetaan 140 °C :een ja painetta lasketaan 20 kPa:iin (absoluuttinen paine)

Haihdutuksen jälkeen astiat kuivataan uunissa 1 h ja 160 °C (ks. 9:n lisäykset), ja jäähdytys ympäristön lämpötilaan kohdan 7.2 mukaisesti

Edellä esitetty menettely tehdään myös kolmelle samanlaiselle tyhjälle astialle mahdollisten korjausten tekemiseksi

Puhtaasta pesunesteestä (vesi + asetoni) tehdään ns. taustanolla korjauksia varten (vähintään 1 määrittäminen)



1.4.2003

31

VTT PROSESSIT

jatkuu...

7.6 Punnitusmenettelyn parantaminen

- t Tehdään etukäteen runsaasti punnituksia viikkojen aikana eri olosuhteissa mittauksissa käytettävillä osilla
- t Voidaan määrittää ao. laboratorion punnitusten mittaustulosten keskihajonta (epävarmuus)
- t Tuloksia voidaan käyttää hyväksi myös arvioitaessa kerättävän kaasun määrää, jotta saataisiin riittävästi hiukkasmassaa (ks. liite G) ja että saataisiin lisäksi luotettava kenttä -O-näyte



1.4.2003

32

VTT PROSESSIT

8 NÄYTTEENOTTO

8.1 Yleisiä näkökohtia

- a) miksi, mitä, ja miten mitataan
- b) asiat sovittava laitoksen kanssa
- c) tehdään etukäteislaskelmat (riittävä näytemäärä jne.) (ks. liite G)
 - hiukkasmäärä / kenttänolla
 - hiukkasmassan ylikuormitus
 - jos lyhyt näytteenottoaika max. 30 min. on mitattava ristiin yhtä aikaa kahdella mittalaitteella, jotta saavutettaisiin epävarmuus $\pm 2 \text{ mg/m}^3$
 - näytteenottoajan pidentäminen pienentää havaittavuusrajaa (ks. liite G)
 - mutta näytteenottoaika pitäisi aina määrittää, että voitaisiin minimoida epätasaisen prosessin haittoja ja kemiallisia reaktioita suodattimelle kertyvissä hiukkasissa



1.4.2003

VTT PROSESSIT33

jatkuu...

d) otetaan huomioon mittausten tarkoitus ja savukaasujen tila:

- 1) jos savukaasu on kylläistä (esim. vesi, SO_3 jne.) käytetään Out Stack- menetelmää
- 2) jossain tapauksissa valitaan suodatuslämpötila ja suodattimen käsittelymenetelmät ennen ja jälkeen mittausten (ks. 9)

e) kenttänäyteen otetaan myös (ks. 8.6)

1.4.2003

VTT PROSESSIT34

jatkuu...

8.2 Valmistautuminen

- † Mittalaitteet puhdistetaan mekaanisesti ja pesemällä hyvin varsinkin jos aikaisemmin on mitattu korkeissa hiukkaspitoisuuksissa
- † Punnitukset kohdan 7 mukaisesti
- † Estettävä kontaminaatiot reissussa ja varastoinnissa

1.4.2003

35

VTT PROSESSIT

jatkuu...

8.3 Esimittaukset

- † Valitaan mittapisteiden lukumäärä ja sijainti (ks. 5.3 ja liite C)
- † Mitataan lämpötila ja nopeus valituista pisteistä ja samalla tarkistetaan kaasun virtaussuunta suhteessa kanavaan; varmista että kohdan 5.2 vaatimukset täyttyvät, muussa tapauksessa ks. 10.2
- † Näytteenoton aikaisen virtausvaihtelun tarkastamiseksi asennetaan esim. Pitot-putki referenssipisteeseen seuraamaan kaasun nopeutta

Huomio 1: Pitot-putki voi olla myös kiinteästi näytteenottosondissa ja silloin nähdään mahdolliset virtausvaihtelut eri pisteissä verrattuna etukäteen tehtyyn Pitot-mittaukseen

Huomio 2: lämpötilan ja /tai CO₂ / O₂ tai jonkun muun vaikuttavan parametrin seuraaminen antaa lisäinformaatiota prosessin pysyvyydestä

Savukaasuista on määritettävä aina erityisesti O₂, CO₂ ja vesisisältö! (jos on O₂ / CO₂ / H₂O redusointeja --> ao. komponentti mitattava)

Esimittausten ja laskujen (ks. liite H) jälkeen valitaan sopiva suutin isokineettisen näytteen ottamiseksi



1.4.2003

36

VTT PROSESSIT

jatkuu...

8.4 Näytteenotto

- a) -tiivestesti: vuodot enintään 2 % mittauksessa käytettävällä max. alipaineella
-ja tarkistustoimet: CO₂ ja / tai O₂ - mittaukset kanavasta ja näytelinjan päästä
---> korjataan tarvittaessa linja
- b) -näytteenottolinjan (Out-stack) esilämmitys kanavan lämpötilaan tai 160 °C ± 5 °C, ks. kohta 9, In-stack:n esilämmitys kanavan lämpötilaan
-suutin + suodatin / suutin + sondi kanavaan ja suutin myötävirtaan
-yhteen tiivistys ---> estetään myrkytysriski ja mahdollinen näytteen laimennus
- c) -käännetään suutin vastavirtaan ± 10 °, avataan venttiili ja säädetään näyttevirtaus - 5 % - + 15 % isokineettisyydestä
- d) -pisteissä sama näytteenottoaika
- e) -näytteenottoaika min. 30 min.



1.4.2003

37

VTT PROSESSIT

jatkuu...

f) -isokineettisyystarkistus vähintään 5 min. välein: kirjataan esim. Pitot p_d 5 min välein valitusta pisteestä tai sondin yhteydessä olevasta Pitotista (ks. 8.3)
 Huomio: hyvän laboratoriokäytännön mukaan kirjataan myös kaasukellon lämpötila ja paine 5 min välein

g) -jatkuva imu pisteestä pisteeseen suutinta siirrettäessä+ isok. säätö

h) -kirjataan keräysaika ja kaasuvirtaus joka pisteessä

i) -lopetus: suljetaan venttiili ja pumppu ja siirrytään toiseen mittausyhteeseen

Huomio 1 : pienissä pitoisuuksissa on hyvä käyttää yhtä suodatinta / näytteenotto (kumulatiivinen näytteenotto)

Huomio 2: valmistajan suosittelemia suodattimen pölykuormaa ja max. nopeutta ei saisi ylittää



1.4.2003

38

VTT PROSESSIT

jatkuu...

j) -näytteenoton lopetus:

- 1) sulje venttiili ja pumppu ja ota sondi ulos kanavasta
- 2) tee tiiveystesti (ks 8.4) jos tiiveyttä **ei** ole monitoroitu näytteenotossa
- 3) pura näytteenottolaitteet ja tarkasta silmämääräisesti onko suodatinrepeytymiä tai lauhdetahroja; Jos havaitaan, ei näyte ole pätevä. Tarkasta myös hiukkasten tasaisuus suodattimella

k) mittaa ja kirjaa ilmanpaine

l) pane punnittavat osat sähkövarauksettomaan tiiviiseen astiaan kuljetusta ja punnitusta varten



1.4.2003

VTT PROSESSIT 39

jatkuu...

8.5 Hiukkasdepositioiden talteenotto

- t Kaikki osat ennen suodatinta, joita ei punnita pestään depositioiden talteenottamiseksi paitsi jos depositioiden määrittämistä ei vaadita (ks. 10.5)
- t Pesu tehdään seuraavasti:
 - a) suutin, suutinvarsi (hanhenkaula) ja kaikki osat ennen suodatinta pestään varovasti vedellä **kahdesti** ennen **asetonipesua** ja varastoidaan samaan astiaan. Vältettävä osien ulkopuolelle tartuneen pölyn joutumista mukaan näytteeseen
 - b) sondi suljetaan toisesta päästä ja täytetään (1/3 tai 1/2 sondin tilavuudesta) ja suljetaan täyttöpää. Sondia pyöritetään ja kallistellaan useita kertoja ja valutetaan sen jälkeen keräysastiaan.

Pesu toistetaan samalla tavalla toiseen kertaan vedellä ja sen jälkeen **kerran asetonilla** ja valutetaan samaan astiaan

Huom! Kuumasta sondista voi saada asetonit silmille!

Mekaanista puhdistusta ei tehdä!



1.4.2003

VTT PROSESSIT 40

jatkuu...

- t Osat pestään vähintään jokaisen samasta tasosta tehdyn mittaussarjan jälkeen ja vähintään kerran päivässä. Depositomassa jaetaan näytteiden suodattimelle kerättyjen massojen suhteessa

(mittaussarja tarkoittaa mittauksia yhdestä ajotilanteesta samasta näytteenottotasosta)



1.4.2003

VTT PROSESSIT
41

jatkuu...

8.6 Kenttänolla

- t Kenttänolla tehdään jokaisen mittausarjan jälkeen tai vähintään kerran päivässä kohdan 8.4 mukaisesti **ilman pumpun käynnistämistä**
- t Tällä menetelmällä arvioidaan tulosten hajontaa lähellä nollaa olevissa pitoisuuksissa huomioiden suodattimien ja pesunesteiden kontaminaatiot kenttätöiden, kuljetuksen, varastoinnin, laboratoriotöiden ja punnitusten osalta.
- t Kaikki kenttänollatulokset raportoidaan erikseen

1.4.2003


VTT PROSESSIT
42

9 Hiukkasten lämpökäsittely

- t Hiukkaspitoisuus riippuu usein suodatuslämpötilasta ja / tai kuivatuslämpötilasta ennen lopullista punnitusta
- t Esimerkkejä:
 - a) rikinpoisto prosessit ---> hydraatteja
 - b) raskasta polttoöljyä käyttävät voimalaitokset tai dieselmoottorit ---> SO₃ ja / tai orgaaniset yhdisteet
 - c) sintrausuunit ---> puolihaihtuvat booriyhdisteet
 - d) jätteenpolttouunit ---> märkä ja puolikuivat kaasunkäsittelyprosessit

1.4.2003


43

VTT PROSESSIT

jatkuu...

- t Mittaustulokset kiinnitetään määrättyyn lämpötilaan
- t Olosuhteiden suuren vaihtelun vuoksi ei ole mahdollista määrittää mitään normilämpötilaa, joka olisi ratkaisu kaikissa olosuhteissa
- t Oli miten oli, toistettavampia tuloksia voidaan saavuttaa jos kaasukomponentteja ei näytteenotossa lauhduteta tai ne haihdutetaan kuivatuksessa. Tästä syystä on valittu lämpötila 160 °C, jolla vältetään suurimmaksi osaksi haihtuvien yhdisteiden lauhtuminen näytteenotossa (Out - Stack - Sampling) ja kuivatuksessa tämä lämpötila on sopiva haihduttamaan suurimman osan hydraateista



1.4.2003

44

VTT PROSESSIT

jatkuu...

- t Tästä sopimuksesta seuraa, että punnittavat osat täytyy:
 - a) käsitellä 180 °C ennen näytteenottoa
 - b) näytteenotossa 160 °C tai vähemmän 1)
 - c) käsitellä 160 °C näytteenoton jälkeen tai vähemmän 1)

Näytteenotto Out - Stack - menetelmällä

1) **Poikkeukselliset säädökset ja laitosta koskevat määräykset tai erikoiset päästöt tai mittauksen erityistavoitteet voivat johtaa muun lämpötilan käyttöön, jos on otettava huomioon aerosoleja tai kondensoituvia komponentteja!** (esim. vertailumittaukset SRM / AMS, standardiehdotus prEN 13284 - 2:20002 (E))

Huom! edellinen pätee, kun savukaasun lämpötila on 160 °C tai vähemmän!



1.4.2003

VTT PROSESSIT45

jatkuu...

- t Joka tapauksessa:
 - a) punnittavat osat käsiteltävä ennen näytteenottoa vähintään 20 °C korkeammassa lämpötilassa kuin näytteenoton ja kuivatuksen maksimilämpötila
 - b) näytteenottolämpötila ja kuivatuslämpötila kirjataan testiraporttiin

1.4.2003

VTT PROSESSIT46

10 Tulosten pätevyys

10.1 Yleistä

- t Liitteessä F esitetään tämän standardin kootut vaatimukset

10.2 Päästölähteestä riippuvat parametrit

- t Jos ei löydy sopivaa mittausta paikkaa tai prosessiolosuhteet eivät ole tasaisia ja ne johtavat mittaustuloksen epävarmuuden lisääntymiseen, niin mittausraportissa on ilmoitettava, ettei mittaus ole standardin mukainen ja syyt tähän
- t Kaasun virtausominaisuudet ja / tai virtauksen muutokset mittaustasossa kirjataan testiraporttiin

1.4.2003

VTT PROSESSIT 47

jatkuu...

10.3 Vuototesti

- t Vuototestin tulos < 2 % normaalista kaasuvirrasta

10.4 Isokineettisyys

- t Mittaustulos on pätevä, jos isokineettisyys = - 5 % - + 15 %
(jos isok. ehto ei täyty ks. 10.2)

1.4.2003 

VTT PROSESSIT 48

jatkuu...

10.5 Hiukkasdepositio suodattimen etupuolella osissa, joita ei punnita

- t Kaikki osat pestään ja määritetään depositiot
- t Depositiot kirjataan testiraportissa yhdessä saman mittaussarjan suodattimien hiukkasmassojen kanssa
- t Depositioita ei tarvitse määrittää jos:
 - käytetään In - Stack-menetelmää ilman hanhenkaulaa kuivissa kaasuissa selvästi kastepisteen yläpuolella, edellyttäen, että menetelmän validoinnilla, samoissa olosuhteissa mitattavan prosessin kanssa, on todistettu, että depositio ei ylitä arvoa, joka on 0,1 x daily average limit value (ks. kalvo 8)

1.4.2003 

VTT PROSESSIT49

jatkuu...

10.6 Kenttänolla

- t Kenttänollan mittaustuloksen arvon saa olla korkeintaan 10 %:a prosessin vuorokauden päästöraja-arvosta (ks. kalvo 8)
- t Kenttänollaa pienemmät tulokset eivät ole päteviä
- t Punnituksen epävarmuuden pitää olla pienempi kuin 5 % vuorokausiraja-arvosta laskettuna
- t esim. vuorokausiraja-arvo 10 mg/m^3 , näytekaasumäärä ka. 1 m^3

-----> punnitusepävarmuus maksimi 5 % raja-arvosta (0.5 mg/m^3) !

-----> punnitusepävarmuus maksimi 0.5 mg

1.4.2003

VTT PROSESSIT50

11 Laskenta

11.1 Näytekaasuvirta

ks. kaavat sivulla 24 - 25

11.2 Hiukkaspitoisuus

ks. kaavat sivulla 25

1.4.2003

VTT PROSESSIT51

12 Menetelmän suoritusarvot

- t Tarkastellaan sisäistä epävarmuutta ja toistuvuutta (yksi mittaaja jne.) ja uusittavuutta (eri mittaaja jne.)
- t Tarkastelu tarkoitettu menetelmien kehittämiseksi ja laadun varmistamiseksi
- t Voidaan soveltaa yhden mittaajan rinnakkaismittauksiin ja usean mittaajan rinnakkaismittauksiin

-repeatability = lyhyin aikavälein, samalla menetelmällä, sama mittaaja, samat laitteet, samassa paikassa, samoissa olosuhteissa

-reproducibility = eri menetelmä, eri mittauslaite, eri paikoissa, eri mittaaja, aikavälein, jotka ovat pitkat verrattuna yksittäisen mittauksen kesto aikaan

1.4.2003



VTT PROSESSIT52

jatkuu...

12.2 Kokeellinen data

- t ks. standardi s. 26 - s. 27

1.4.2003



VTT PROSESSIT 53

jatkuu...

12.3 Kommentit
t ks. sivu 27

13 Mittausraportin sisältö
t käydään läpi standardista

Liitteet
t standardista, erityisesti liite F

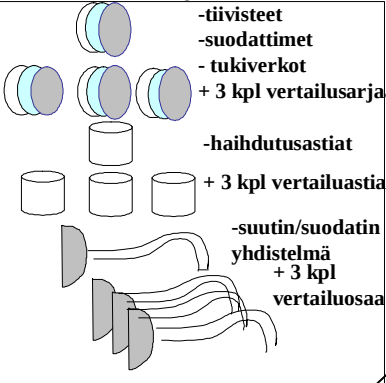


1.4.2003

VTT PROSESSIT 54

VUOKAAVIO NÄYTTEISTÄ

A. Ennen näytteenottoa:



-tiivisteet
-suodattimet
-tukiverkot
+ 3 kpl vertailusarjaa

-haihdutusastiat
+ 3 kpl vertailuastiaa

-suutin/suodatin
yhdistelmä
+ 3 kpl
vertailuosaa

B. Näytteenoton jälkeen:

kuivaus 160 °C

Kuivaus min. 180 °C, min. 1 h
tai mitattava savukaasun t + 20 °C
esim.: savukaasut 200 °C > kuivaus 220 °C

Jäähdytys eksikaattorissa, min. 4 h

punnitus, 3 :ssa minuutissa
eksikaattorista + 1 min. > 1. lukema
+ 2 min. > 2. lukema + 3 min. > 3. lukema
Huom! käytä varauksenpoistajia



1.4.2003

t Esimerkki: 3 näytteenottoa**Näytteet:**

- 3 näytesuodatinta + 1 kenttänollasuodatin = **4 suodatinta**
- 3:n näytteenoton jälkeinen depositiopesuneste (sis. 2 H₂O + 1 asetoni- huuhteen) = **1 pullo**
- kenttänollanäytteen depositiopesuneste (sis. 2 H₂O + 1 asetoni- huuhteen) = **1 pullo**
- puhtaiden pesunesteiden (H₂O + asetoni) taustanolla = **1 pullo**

Yhteensä: 4 suodatinta + 3 nestepulloa

tai jos käytetään suutin/suodatin yhdistelmää:

Yhteensä: 4 suutin/suodatin yhdistelmää



HARMONISOINTIPROJEKTIN
TOC- SEMINAARI
15.1.2003
Tuomo Salmikangas



VTT PROSESSIT 2

EUROPEAN STANDARD EN 12619 (1999-04-06)

- † **Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon at low concentrations in flue gases - Continuous flame ionisation detector method**
- † Standardissa esitetään vähimmäisvaatimukset liekki-ionisaatioon perustuvalle mittalaitteelle ja ohjeet sen kalibroinnille ja käytölle
- † Tarkoitettu yhdyskuntäjätteen- ja ongelmajätteen polttolaitosten poistokaasujen sisältämien TOC-pitoisuuksien (0 - 20 mg/m³) mittaamiseen
- † Ei suositella käytettäväksi liuottimia käyttävän teollisuuden poistokaasujen mittauksissa



3

VTT PROSESSIT

STANDARDIN EN 12619 ONGELMAT

- t FID:n vasteen kerran vuodessa tapahtuva tarkistaminen vaatii tarkistuskaasuseoksen, jonka koostumus on seuraava:
- t metaani 2,0 mg/m³
- t etaani 1,5 mg/m³
- t tolueeni 0,5 mg/m³
- t bentseeni 0,5 mg/m³
- t metyleenikloridi 0,5 mg/m³
- t happi 11 %
- t hiilidioksidi 10 %
- t hiilimonoksidi 50 mg/m³
- t seos valmistettu tyypeen
- t seoksen koostumus on tunnettava ja TOC-analyysin suurin sallittu mittauserävarmuus on ± 6 %
- t FID:llä mitattaessa tarkistuskaasuseoksen suurin sallittu poikkeama ilmoitetusta konsentraatiosta saa olla enintään 15 %



4

VTT PROSESSIT

NEUVOSTON DIREKTIIVI 1999/13/EY (11.3.1999)

- t **Orgaanisten liuottimien käytöstä tietyissä toiminnoissa ja laitoksissa aiheutuvien haihtuvien orgaanisten yhdisteiden päästöjen rajoittamisesta**
- t Velvoitteet uusille ja olemassa oleville laitoksille
- t Poistokaasujen päästöraja (mg C/Nm³), päästöraja hajapäästöille (% liuottimen käytöstä) ja kokonaispäästöraja (% käytetystä liuottimesta)
- t Tietyillä vaarallisilla yhdisteillä (vaaralausekkeet R45, R46, R49, R60, R61 ja R40) päästöjen raja-arvo viittaa yksittäisten yhdisteiden massojen summaan, josta seuraa, että niitä ei pystytä mittaamaan FID:llä



VTT PROSESSIT
5

MÄÄRITELMIÄ

- t VOC (Volatile Organic Compounds) = Haihtuvat Orgaaniset Yhdisteet
- t VOC-DIREKTIIVI: orgaaninen yhdiste, jonka höyrynpaine 293,15 K:n lämpötilassa on vähintään 0,01 kPa tai jolla on vastaava haihtuvuus tietyissä olosuhteissa
- t Päästö
- t Hajapäästö
- t Poistokaasu
- t Kokonaispäästö
- t Päästöjen raja-arvo
- t Massavirta



VTT PROSESSIT
6

EUROPEAN STANDARD EN 13526 (2002-03-04)

- t **Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon in flue gases from solvent using processes - Continuous flame ionisation detector method**
- t Standardissa esitetään vähimmäisvaatimukset liekki-ionisaatioon perustuvalle mittalaitteelle ja ohjeet sen kalibroinnille ja käytölle
- t Standardi laadittu **Direktiivin 1999/13/EEC** tarpeisiin
- t Tarkoitettu liuottimia käyttävän teollisuuden poistokaasujen sisältämien TOC-pitoisuuksien (20 - 500 mg/m³) mittaamiseen, mutta voidaan käyttää myös pienempien ja korkeampienkin pitoisuuksien mittaamiseen.



7

VTT PROSESSIT

FID:N TOIMINTAPERIAATE

- † Näytekaasu johdetaan vetyliekkiin, jossa orgaaniset hiiliyhdisteet ionisoituvat
- † Ionit kerätään kollektorielektrodille ja syntynyt sähkövirta mitataan ja rekisteröidään
- † Virran suuruus riippuu näytekaasussa olevien hiiliatomien määrästä, sidoksien muodosta ja atomeista joiden kanssa hiiliatomit muodostavat yhdisteen
- † Vastekerroin riippuu detektorin rakenteesta ja laitteen asetuksista
- † FID:n etu on se, että sillä on hyvä vaste orgaanista hiiltä sisältäviin yhdisteisiin mutta huono vaste savukaasun epäorgaanisiin yhdisteisiin (CO, CO₂, NO, H₂O)



8

VTT PROSESSIT

LAITTEEN TOIMINTAVAATIMUKSET

- † **Laitteen täytyy täyttää tietyt toimintavaatimukset:**
- † Mittausalue vähintään 0 - 50 mg/m³, 150mg/m³ tai 500 mg/m³
- † Havaitsemisraja 5 % päästöraja-arvosta
- † Vaste-aika (0-90 %) alle 1 min
- † Lineaarisuus sallittu poikkeama 5 % päästörajasta
- † Vastekertoimet hyväksyttävä alue
- † Metaani 0,9 - 1,2
- † Alifaattiset hiilivedyt 0,9 - 1,1
- † Aromaattiset hiilivedyt 0,8 - 1,1
- † Alifaattiset alkoholit 0,7 - 1,0
- † Esterit 0,7 - 1,0
- † Ketonit 0,7 - 1,0
- † Orgaaniset hapot 0,5 - 1,0
- † Hapen vaikutus sallittu häiriö: 5% päästörajasta



VTT PROSESSIT
9

FID:N SUORITUSARVOJEN MÄÄRITTÄMINEN

- t Lineaarisuuden tarkistus
- t Havaitsemisraja
- t O₂:n vaikutus
- t Vasteajan määrittäminen
- t Vastetekijän määrittäminen



VTT PROSESSIT
10

O₂:n, CO₂:n ja H₂O:n VAIKUTUS FID:N VASTEeseen

- t Kokeet tehty laboratorio-oloissa 3 erilaisella FID-analysaattorilla:
- t Kun näytekaasun happipitoisuus on 1-5 % alenee puhdasta vetyä polttoainekaasuna käyttävien FID-analysaattorien vasteet 19 - 27 % analysaattorista riippuen.
Referenssikaasuna metaani synteettisessä ilmassa
- t Kun näytekaasun happipitoisuus on 10 %, vaste alenee 11 %. Referenssikaasuna propaani synteettisessä ilmassa
- t Hiilidioksidin aiheuttama maksimivirhe vasteeseen oli - 5 %, hiilidioksidipitoisuuden ollessa 18 % ja happipitoisuuden 20 %
- t Vesihöyryn vaikutus vasteeseen oli +9 % kuivassa kaasussa, vesihöyryn pitoisuus oli tällöin 20 %
- t Huomioitavaa:
- t Edellä esitetyt muutokset vasteissa esiintyivät FID-analysaattoreissa, jotka käyttivät puhdasta vetyä polttokaasuna
- t Polttokaasuna vety/helium-seosta (40%/60%) käyttävässä FID-analysaattorissa ei vastaavia vasteiden muutoksia tapahtunut



11

VTT PROSESSIT

FID-MITTAUKSEN ONGELMAT

- † FID:llä on erilainen vaste erilaisille orgaanisille yhdisteille
- † Saman yhdisteen vastekertoimet ovat myös hieman erilaiset jokaiselle yksittäiselle FID-analysaattorille
- † Mitä monimutkaisempi orgaaninen yhdiste on kysymyksessä, sitä enemmän FID-mittauksiin perustuva laskettu pitoisuus poikkeaa todellisesta pitoisuudesta.
- † Erityisesti happea sisältävien alkoholien ja asetaattien vastekertoimet poikkeavat paljon propaanin vastekertoimesta
- † Seuraavassa taulukossa on esitetty laboratoriokokeissa saatuja FID-mittaustuloksia mittalaitteella, joka on kalibroitu propaanilla.



12

VTT PROSESSIT

FID-mittaustuloksia (kalibrointi propaanilla)

		Metaani	Propaani	Iso-propanoli	Etyyli-asettaatti
Todellinen pitoisuus	ppm	100	100	100	100
FID:n näyttämä	ppm	40	100	50	60
Laskettu pitoisuus propaaniekvivalenttina	mg/m ³ mg C/m ³	29 21	196 161	134 80	236 129
Todellinen pitoisuus	mg/m ³ mg C/m ³	71 54	196 161	268 161	393 214
Hiilen osuus yhdisteen molekyylipainosta	%	75	82	60	54
Todellinen pitoisuus (mgC/m ³) / propaaniekvivalenttipitoisuus (mgC/m ³)		2,5	1	2,0	1,7
Todellinen pitoisuus (mg/m ³) / propaaniekvivalenttipitoisuus (mgC/m ³)		3,3	1,2	3,3	3,1



VTT PROSESSIT13

ESIM 1. PÄÄSTÖMITTAUS

- Edellä esitetyn taulukon perusteella on mahdollista, että laitoksella A, jolle on FID-mittauksissa saatu suuremmat päästöt, todelliset päästöt ovat kuitenkin pienemmät kuin laitoksella B, jonka päästöt ovat FID-mittausten mukaan pienemmät
- Eri laitosten ja erityisesti eri toimialoilla toimivien laitosten FID-mittausten tuloksia voidaan verrata keskenään vain silloin kuin tiedetään mittauksissa käytettyjen FID-analysaattoreiden kertoimet mitatuille yhdisteille ja korjataan niillä mittauksissa saadut tulokset vastaamaan todellisia päästöjä



VTT PROSESSIT14

ESIM 2. PUHDISTUSLAITTEISTON MITOITUS

- Mitoitettaessa poistokaasujen puhdistuslaitteistoa FID-mittausten perusteella voidaan myös tehdä virhe
- Esimerkiksi painotalon, jossa käytetään paljon etyyliasettaattia, todelliset päästöt yksikössä (mg/Nm^3) voivat olla jopa kaksinkertaiset FID-mittauksissa saatuihin propaaniekvivalentteina ilmoitettuihin tuloksiin



15

VTT PROSESSIT

ESIM 3. HAJAPÄÄSTÖJEN MÄÄRITTÄMINEN

- † Päästöraja hajapäästöille (% liuottimen käytöstä) on useille uusille laitoksille hyvin tiukka esim. julkaisusyväpaine (yli 25 t/vuosi) 10 %
- † Liuottimia käyttävän teollisuuden hajapäästöt määritetään usein ainetaseita laskemalla
- † Laitoksen käyttämästä liuotinmäärästä vähennetään poistokaasujen sisältämät liuotinpäästöt ja jäljellä jäävä osuus on hajapäästö
- † Jos poistokaasujen päästön määrittämisessä tehdään virhe se näkyy taselaskennan kautta hajapäästön kokonaismäärässä



16

VTT PROSESSIT

ESIM 4. VAIHTELEVAT PROSESSIT

- † Prosessissa, jossa ei tapahdu muutoksia orgaanisten yhdisteiden keskinäisissä suhteissa, mittaaminen FID-analysaattorilla antaa oikean tuloksen, kun otetaan huomioon yksittäisten yhdisteiden vastekertoimet ja korjataan saatu tulos niillä
- † Prosessissa, jossa orgaanisten yhdisteiden keskinäiset suhteet muuttuvat prosessin eri vaiheissa, FID-mittauksen tulos ei anna todellista kuvaa prosessista vapautuvasta VOC-yhdisteiden määrästä
- † Tällaisessa tapauksessa FID-mittauksen sijasta/lisäksi olisi käytettävä jotain spesifistä mittaustapaa esim. FTIR-analysaattoria, jolla saadaan selville eri orgaanisten yhdisteiden keskinäiset suhteet



HIUKKASPITOISUUDEN EPÄVARMUUDEN LASKENTAESIMERKKI

Mittaustulokset

O ₂ -pitoisuus kanavassa	8,8 %
Imetty kaasumäärä mittarin olosuhteissa	1,346 m ³
Kerätty pölymäärä	5,30 mg
Paine kaasukellolla	101,9 kPa
Kaasukellon lämpötila	27 °C
Tulokset redusoidaan O ₂ -pitoisuuteen	6,0 %
Imetty kaasumäärä NTP	1,232 m ³

Laskelma seuraa seuraavissa viiteissä esitettyjä periaatteita :

Guidelines for Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibrations, (WECC)

FINAS S 12/1992: Suositus kalibroinnin mittausepävarmuuden määrittämisestä. Mittatekn. keskus

Näytekaasun tilavuuden mittaustuloksen epävarmuus

S ₁ (V _{wa})	on kaasukellon valmistajan ilmoittaman tarkkuuden standardipoikkeama	0,25 % lukemasta	0,001943 m ³	Huom 1)
S ₂ (V _{wa})	on mittarin lukemataarkkuus	0,0001 m ³	5,77E-05 m ³	1)
S ₃ (V _{wa})	on kalibroinnin epävarmuus kalibrointitodistuksen mukaan (vk=2)	0,0001 m ³	0,00005 m ³	1)
S ₄ (V _{wa})	on hyväksyttävä maks. kalibrointipoikkeama jos ei tehdä kalibrointikorjausta	5 % lukemasta	0,038856 m ³	1)

$$s(V_{wa}) = \sqrt{s_1(V_{wa})^2 + s_2(V_{wa})^2 + s_3(V_{wa})^2 + s_4(V_{wa})^2}.$$

S(V _{wa})	saadaan näytekaasun tilavuuden epävarmuudeksi	0,0389 m ³	2,89 %	k=1
			5,8 %	k=2

Paineenmittauksen epävarmuus

S ₁ (p _y)	on kalibroinnin epävarmuus kalibrointitodistuksen mukaan (vk=2)	0,3 kPa	0,150 kPa	
S ₂ (p _y)	on mittalaitteen lukemataarkkuus	0,1 kPa	0,058 kPa	1)
S ₃ (p _y)	on mittalaitteen tarkkuus valmistajan mukaan	0,1 kPa	0,058 kPa	1)
S ₄ (p _y)	on hyväksyttävä maks. kalibrointipoikkeama jos ei tehdä kalibrointikorjausta	1 %	lukemasta	0,588 kPa 1)

$$s(p_y) = \sqrt{s_1(p_y)^2 + s_2(p_y)^2 + s_3(p_y)^2 + s_4(p_y)^2}.$$

S(p _y)	saadaan paineenmittauksen epävarmuudeksi	0,61 kPa	0,60 %	k=1
			1,20 %	k=2

Lämpötilamittauksen epävarmuus

S ₁ (T _a)	on kalibroinnin epävarmuus kalibrointitodistuksen mukaan (vk=2)	0,25 K	0,125 K	
S ₂ (T _a)	on mittalaitteen lukemataarkkuus	0,5 K	0,289 K	1)
S ₃ (T _a)	on mittalaitteen tarkkuus valmistajan mukaan	0,5 K	0,289 K	1)
S ₄ (T _a)	on hyväksyttävä maks. kalibrointipoikkeama jos ei tehdä kalibrointikorjausta	1 K	0,577 K	1)

$$s(T_a) = \sqrt{s_1(T_a)^2 + s_2(T_a)^2 + s_3(T_a)^2 + s_4(T_a)^2}.$$

S(T _a)	saadaan lämpötilan epävarmuudeksi	0,72 K	0,24 %	k=1
			0,48 %	k=2

Kuivan kaasumäärän mittausepäv. normaalitilassa:

$$s(V_{dn}) = \sqrt{\left(\frac{T_n P_a}{T_a P_n}\right)^2 s(V_{wa})^2 + \left(V_{wa} \frac{T_n}{T_a P_n}\right)^2 s(p_y)^2 + \left(V_{wa} \frac{T_n P_a}{T_a^2 P_n}\right)^2 s(T_a)^2}.$$

S(V _{dn})	saadaan kuivan kaasumäärän epävarmuudeksi normaalitilassa	0,036 m³	2,71 %	k=1
		0,073 m³	5,4 %	k=2

Punnituksen epävarmuus:

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

jossa

$S_1(m)$	on kalibroinnin epävarmuus kalibrointitodistuksen mukaan ($vk=2$)	0,083 mg	0,0415 mg	
$S_2(m)$	on mittalaitteen lukematarkkuus	0,02 mg	0,0115 mg	¹⁾
$S_3(m)$	on mittalaitteen tarkkuus valmistajan mukaan	0,1 mg	0,0577 mg	¹⁾
$S_4(m)$	on koepunnitusten hajonta eri aikoina ($vk=2$)	0,64 mg	0,3200 mg	$k = 2$
$S_5(m)$	on epävarmuus, kun kalibrointituloksilla ei painoa korjata	0,01 mg	0,0058 mg	¹⁾
$S_6(m)$	on menetelmän muut epävarmuudet (epäisokineettisyys tms)	0,25 mg	0,1443 mg	¹⁾
$s(m)$	saadaan punnituksen epävarmuudeksi	0,358 mg	6,8 % 13,5 %	k =1 k = 2

Hiukkaspitoisuus, NTP, kuiva

$$C_{dn} = \frac{m}{V_{dn}},$$

m	on kerätty pölymäärä	5,30 mg
V_{dn}	on imetty näytekaasumäärä NTP	1,232 m ³
C_{dn}	saadaan savukaasun hiukkaspitoisuus	4,302 mg/m³

Hiukkaspitoisuuden, NTP, epävarmuus

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

saadaan hiukkaspitoisuuden epävarmuus NTP:ssä

0,318 mg/m³	$k = 1$
0,635 mg/m³	$k = 2$
7,4 %	$k = 1$

Hiukkaspitoisuus NTP redusoituna 6 % happeen

$$C_{ref}(O_2) = \left[\frac{20.9 - E_{ref}}{20.9 - E_m} \right] C_{dn}, \text{ jossa}$$

E_{ref}	on happipitoisuus, johon redusoidaan	6,0
E_m	on mitattu happipitoisuus	8,8
C_{dn}	on hiukkaspitoisuus normaalitilassa	4,302

$C_{ref(O_2)}$	saadaan hiukkaspitoisuus redusoituna 6 %:n happeen	5,30 mg/m³
----------------	--	------------------------------

Happiredusoinnin epävarmuus

$s(E_m)$	Happimittauksen epävarmuus	2 % lukemasta	0,18 % yksikköä
----------	----------------------------	---------------	-----------------

$$s(C_{ref}(O_2)) = \sqrt{\left[\frac{20.9 - E_{ref}}{20.9 - E_m} \right]^2 s(C_m)^2 + \left[C_m \frac{20.9 - E_{ref}}{(20.9 - E_m)^2} \right]^2 s(E_m)^2},$$

saadaan happiredusoinnin epävarmuudeksi

0,400 mg/m³ $k=1$ **LASKENNAN TULOS****Hiukkaspitoisuus redusoituna 6 % happeen**

5,30 mg/m³	$\pm$	0,40 mg/m³	k=1
		7,5 %	$k=1$
5,30 mg/m³	$\pm$	0,80 mg/m³	k=2
		15 %	$k=2$

Huom.

¹⁾ Näiden epävarmuuskomponenttien epävarmuuden oletetaan olevan tasaisesti jakautunut. Siksi laskelmissa ko. epävarmuus on jaettu neliöjuuri kolmella.

SAVUKAASUN TILAVUUSVIRRRAN JA PÄÄSTÖN EPÄVARMUUDEN LASKENTAESIMERKKI

Mittaustulokset						Mi/Vni kg/kmol	
O ₂ - pitoisuus kanavassa			8,8 %			1,4292	32
CO ₂ - pitoisuus kanavassa			9,0 %			1,9771	44
CO- pitoisuus kanavassa			0 %			1,2500	28
N ₂ - pitoisuus kanavassa			82,2 %			1,2509	28
vedenkeräysastian lauhtunut vesimäärä			0,328 kg				
kaasun lämpötila kanavassa			404,0 K				
kaasun paine kanavassa			101,60 kPa				
Dynaamiset paineet, [Pa]	40	95	60	100	Pa		
yhteensä 16 pistettä	50	80	80	80	Pa		
	60	70	100	70	Pa		
	100	60	115	55	Pa		
Savukanavan halkaisija			1,70	m			

Kuivan kaasun tiheys

$$\rho_{dn} = \sum_{i=1}^k r_i \frac{M_i}{V_{ni}},$$

jossa

r_i on kaasun i tilavuusosuus

M_i on kaasun i moolimassa

V_{ni} on kaasun i moolitilavuus

ρ_{dn} saadaan kuivan kaasun tiheydeksi

1,332 kg/m³

Kuivan kaasun tiheyden epävarmuus

$$s(\rho_{dn}) = \sqrt{\sum_{i=1}^k \left(s(r_i) \frac{M_i - M_{N2}}{V_{ni}} \right)^2},$$

jossa

M_i on typen moolipaino

28 kg/kmol

$s(r_i)$ on arvioitu kaasun i tilavuusosuuden r_i virhe

arvioitua virheitä:

Huom

$s(r_{O2})$ on hapen tilavuusosuuden virhe

0,2 %- yks

0,11547

¹⁾

$s(r_{CO2})$ on hiilidioksidin tilavuusosuuden virhe

0,2 %- yks

0,11547

¹⁾

$s(r_{CO})$ on hiilimonoksidin tilavuusosuuden virhe

0,0001 %- yks

5,77E-05

¹⁾

$s(r_{N2})$ on typen tilavuusosuuden virhe

0,2 %- yks

0,11547

¹⁾

$s(\rho_{dn})$ saadaan kuivan kaasun tiheyden epävarmuudeksi

0,00085 kg/m³

k=1

0,06383 %

Veden ja kuivan kaasun massasuhte

$$x_s = \frac{m_c}{V_{dn} \rho_{dn}},$$

jossa

m_c on vedenkeräysastian lauhtunut vesimäärä

0,328 kg

V_{dn} on imetty näytteen otusmäärä normaalitilassa

1,23 m³

ρ_{dn} on kuivan kaasun tiheys normaalitilassa

1,332 kg/m³

x_s saadaan veden ja kuivan kaasun massasuhte

0,200 kg/kg

Vedenkeräysastian lauhtuneen vesimäärän epävarmuus

$$s(m_c) = \sqrt{s_1(m_c)^2 + s_2(m_c)^2 + s_3(m_c)^2 + s_4(m_c)^2 + s_5(m_c)^2 + s_6(m_c)^2}.$$

jossa

$s_1(m_c)$	on vaan kalibroinnin epävarmuus kalibroitodistuksen mukaan (vk=2)	0,3 g	0,1500 g	
$s_2(m_c)$	on vaan lukemataarkkuus	0,1 g	0,0577 g	¹⁾
$s_3(m_c)$	on vaan tarkkuus valmistajan mukaan	0,1 g	0,0577 g	¹⁾
$s_4(m_c)$	on koepunnitusten hajonta eri aikoina (vk=2)	0,5 g	0,2500 g	
$s_5(m_c)$	on epävarmuus, kun kalibroitutuksilla ei painoa korjata	1 g	0,5774 g	¹⁾
$s_6(m_c)$	on imulinjaan jäävän kosteuden epävarmuus	2 g	1,1547 g	¹⁾
$s(m_c)$	saadaan punnituksen epävarmuudeksi	1,33 g	0,40 %	k = 1

Veden ja kuivan kaasun massasuhteen epävarmuus

$$s(x_s) = \sqrt{\left(\frac{1}{V_{dn} \rho_{dn}}\right)^2 s(m_c)^2 + \left(\frac{m_c}{V_{dn}^2 \rho_{dn}}\right)^2 s(V_{dn})^2 + \left(\frac{m_c}{V_{dn} \rho_{dn}^2}\right)^2 s(\rho_{dn})^2},$$

jossa

V_{dn}	imetty näytekaasumäärä normaalitilassa	1,232 m ³
ρ_{dn}	kuivan kaasun tiheys normaalitilassa	1,332 kg/m ³
m_c	vedenkeräysastian lauhtunut vesimäärä	0,328 kg
$s(V_{dn})$	imetyt näytekaasumäärän epävarmuus normaalitilassa	0,036 m ³
$s(\rho_{dn})$	kuivan kaasun tiheyden epävarmuus normaalitilassa	0,00085 kg/m ³
$s(m_c)$	punnituksen epävarmuus	0,001326 kg
$s(x_s)$	saadaan massasuhteen epävarmuudeksi	0,005974 kg/kg
		3,0 %

k=1**Kostean kaasun tiheys**

$$\rho_{wn} = \rho_{dn} \frac{1 + x_s}{1 + \frac{x_s \rho_{dn}}{\rho_{vn}}},$$

jossa

ρ_{dn}	on kuivan kaasun tiheys normaalitilassa	1,332 kg/m ³
ρ_{vn}	on vesihöyryn tiheys normaalitilassa	0,8038 kg/m ³
x_s	on veden ja kuivankaasun massasuhte kanavassa	0,1999 kg/kg
ρ_{wn}	saadaan kostean kaasun tiheydeksi normaalitilassa	1,201 kg/m ³

Kostean kaasun tiheyden epävarmuus normaalitilassa

$$s(\rho_{wn}) = \sqrt{\left[\frac{1 + x_s}{(1 + x_s \rho_{dn} / \rho_{vn})^2}\right]^2 s(\rho_{dn})^2 + \left[\rho_{dn} \frac{1 - \rho_{dn} / \rho_{vn}}{(1 + x_s \rho_{dn} / \rho_{vn})^2}\right]^2 s(x_s)^2},$$

jossa

ρ_{dn}	on kuivan kaasun tiheys normaalitilassa	1,332 kg/m ³
ρ_{vn}	on vesihöyryn tiheys normaalitilassa	0,804 kg/m ³
x_s	on veden ja kuivan kaasun massasuhte kanavassa	0,1999 kg/kg
$s(x_s)$	on veden ja kuivan kaasun massasuhteen epävarmuus	0,005974 kg/kg
$s(\rho_{dn})$	on kuivan kaasun tiheyden epävarmuus normaalitilassa	0,00085 kg/m ³
$s(\rho_{wn})$	saadaan kostean kaasun tiheyden epävarmuudeksi normaalitilassa	0,00301 kg/m³
		0,25 %

k=1

Kostean kaasun tiheys kanavassa

$$\rho_{ws} = \rho_{wn} \frac{T_n p_s}{T_s p_n}, \quad \text{jossa}$$

ρ_{wn}	on kostean kaasun tiheys normaalitilassa	1,201 kg/m ³
T_n	on normaalitilan lämpötila = 273.15 K	273,15 K
T_s	on kaasun lämpötila kanavassa [K]	404,0 K
p_n	on normaalitilan paine = 101.325 kPa	101,325 kPa
p_s	on kaasun paine kanavassa [kPa].	101,60 kPa
ρ_{ws}	saadaan kostean kaasun tiheydeksi kanavassa	0,814 kg/m ³

Kostean kaasun tiheyden epävarmuus kanavassa

$$s(\rho_{ws}) = \sqrt{\left(\frac{T_n p_s}{T_s p_n}\right)^2 s(\rho_{wn})^2 + \left(\rho_{wn} \frac{T_n}{T_s p_n}\right)^2 s(p_s)^2 + \left(\rho_{wn} \frac{T_n p_s}{T_s^2 p_n}\right)^2 s(T_s)^2}, \quad \text{jossa}$$

$s(\rho_{wn})$	on kostean kaasun tiheyden epävarmuus normaalitilassa, [kg/m ³],	0,00301 kg/m ³
$s(p_s)$	on arvioitu kanavassa olevan kaasun paineen epävarmuus [kPa],	0,61 kPa
$s(T_s)$	on arvioitu kanavassa olevan kaasun lämpötilan epävarmuus [K].	0,72 K
ρ_{wn}	on kostean kaasun tiheys normaalitilassa	1,201 kg/m ³
$s(\rho_{ws})$	Kostean kaasun tiheyden epävarmuus kanavassa	0,00551 kg/m³
		0,68 %
		k=1

Kostean kaasun nopeus kanavassa

$$v_{wsi} = C \sqrt{\frac{2 p_{dyni}}{\rho_{ws}}}, \quad \text{jossa}$$

C	on pitot-putken peruskertoimen,	L- Pitot	1,0
ρ_{ws}	on kostean kaasun tiheys kanavassa [kg/m ³].		0,814 kg/m ³
p_{dyni}	on mitattuja dynaamisia paineita [Pa],	40 95 60 100 Pa	
		50 80 80 80 Pa	
		60 70 100 70 Pa	
		100 60 115 55 Pa	
v_{si}	on kostean kaasun nopeus kanavassa pisteessä i, [m/s]	9,91 15,28 12,14 15,68 m/s	
		11,08 14,02 14,02 14,02 m/s	
		12,14 13,12 15,68 13,12 m/s	
		15,68 12,14 16,81 11,63 m/s	
v_{s1-16}	on kostean kaasun keskinopeus kanavassa		13,53 m/s

Dynaamisen paineen epävarmuus kanavassa

$$s(p_{dyn}) = \sqrt{s_1(p_{dyn})^2 + s_2(p_{dyn})^2 + s_3(p_{dyn})^2 + s_4(p_{dyn})^2 + s_5(p_{dyn})^2 + s_6(p_{dyn})^2}$$

jossa

$s_1(p_{dyn})$	on valmistajan ilmoittama manometrin tarkkuus.	1 % lukemasta + 1 Pa	1,016 Pa	¹⁾
$s_2(p_{dyn})$	on mikromanometrin epälineaarisuus valmistajan mukaan	0,5 % lukemasta	0,219 Pa	¹⁾
$s_3(p_{dyn})$	on mikromanometrin resoluutio.	0,5 Pa	0,219 Pa	¹⁾
$s_4(p_{dyn})$	on mittalaitteen kalibroinnissa jäävä epävarmuus	1,2 Pa	0,600 Pa	
$s_5(p_{dyn})$	on mittaolosuhteiden vaikutusten aiheuttama epävarmuus	2 Pa	1,155 Pa	¹⁾
$s_6(p_{dyn})$	on epävarmuus, jos painetuloja ei korjata kalibroitodistuksen arvoilla	3 % lukemasta	1,315 Pa	¹⁾
Epävarmuus lasketaan vain keskimääräiselle paineelle		75,9 Pa		
$s(p_{dyn})$	saadaan dynaamisen paineen epävarmuudeksi kanavassa	2,13 Pa	k=1	
		2,81 %		

Kostean kaasun nopeuden epävarmuus kanavassa

$$s(v_{wsi}) = \sqrt{\frac{2 p_{dyni}}{\rho_{ws}} s(C)^2 + \frac{C^2 p_{dyni}}{2 \rho_{ws}^3} s(\rho_{ws})^2 + \frac{C^2}{2 \rho_{ws} p_{dyni}} s(p_{dyni})^2 + s_1(v_{wsi})^2 + s_2(v_{wsi})^2 + s_3(v_{wsi})^2 + s_4(v_{wsi})^2}$$

ρ_{ws}	on kostean kaasun tiheys kanavassa, [kg/m ³]	0,8139 kg/m ³		
p_{dyn}	on mittattujen dynaamisten paineiden keskiarvo, [Pa]	75,9 Pa		
C	on Pitot- putken kerroin	1		
	saadaan keskimääräistä painetta vastaava nopeus	13,66 m/s		
$s(C)$	on putken vakiokertoimen epävarmuus,	0,009	0,0052	¹⁾
$s(\rho_{ws})$	on kostean kaasun tiheyden epävarmuus [kg/m ³],	0,0055 kg/m ³		
$s(p_{dyni})$	on laskettu dynaamisen paineen epävarmuus pisteessä i [Pa],	2,13 Pa		
$s_1(v_{wsi})$	on menetelmän muut epävarmuudet (turbulenttisuus, suutaus, puristuvuus)	1,7 %	0,134 m/s	¹⁾
Epävarmuus lasketaan ainoastaan keskimääräiselle nopeudelle.				
$s(v_{ws})$	saadaan kostean kaasun nopeuden epävarmuudeksi kanavassa	0,249 m/s	k=1	
		1,82 %		

Kanavan poikkipinta-ala

Kanavan poikkipinta-ala lasketaan kaavasta

$$A = \frac{\pi D^2}{4}, \text{ jossa}$$

D	on kanavan halkaisija	1,70 m
A	on kanavan poikkipinta-ala	2,27 m ²

Kanavan poikkipinta-alan epävarmuus

$$s(A) = \frac{\pi D}{2} s(D), \text{ jossa}$$

$s(D)$	on kanavan halkaisijan epävarmuus	0,01 m	0,0058 m	¹⁾
D	on kanavan halkaisija	1,70 m		
$s(A)$	saadaan kanavan poikkipinta-alan epävarmuudeksi	0,02 m²	k=1	
		0,68 %		

Kostean kaasun tilavuusvirta kanavassa

$$q_{ws} = v_{ws} A, \quad \text{jossa}$$

v_{s1-4}	on kaasun keskinopeus kanavassa [m/s],	13,53 m/s
A	on kanavan poikkipinta-ala [m ²].	2,27 m ²
q_{ws}	saadaan kostean kaasun tilavuusvirraksi kanavassa	30,71 m ³ /s

Kostean kaasun tilavuusvirran epävarmuus kanavassa

$$s(q_{ws}) = \sqrt{A^2 s(v_{ws})^2 + v_{ws}^2 s(A)^2}, \quad \text{jossa}$$

A	on kanvan poikkipinta-ala [m ²]	2,27 m ²
v_{ws1-4}	on kostean kaasun keskinopeus kanavassa	13,53 m/s
$s(v_{ws})$	on kostean kaasun keskinopeuden epävarmuus	0,25 m/s
$s(A)$	on kanavan poikkipinta-alan epävarmuus	0,02 m ²
$s(q_{ws})$	saadaan kostean kaasun tilavuusvirran epävarmuudeksi kanavassa	0,60 m³/s
		k=1
		1,96 %

Kostean kaasun tilavuusvirta normaalitilassa

$$q_{wn} = q_{ws} \frac{T_n p_s}{T_s p_n}, \quad \text{jossa}$$

q_{ws}	on kostean kaasun tilavuusvirta kanavassa	30,71 m ³ /s
T_n	on normaalitilan lämpötila = 273.15 K	273,15 K
T_s	on kaasun lämpötila kanavassa [K]	404,0 K
p_n	on normaalitilan paine = 101.325 kPa	101,325 kPa
p_s	on kaasun paine kanavassa [kPa].	101,60 kPa
q_{wn}	saadaan kostean kasun tilavuusvirraksi kanavassa normaalitilassa	20,82 m ³ /s

Kostean kaasun tilavuusvirran epävarmuus normaalitilassa

$$s(q_{wn}) = \sqrt{\left(\frac{T_n p_s}{T_s p_n}\right)^2 s(q_{ws})^2 + \left(q_{ws} \frac{T_n}{T_s p_n}\right)^2 s(p_s)^2 + \left(q_{ws} \frac{T_n p_s}{T_s^2 p_n}\right)^2 s(T_s)^2}, \quad \text{jossa}$$

$s(q_{ws})$	on kanavassa olevan kostean kaasun tilavuusvirran epävarmuus [m ³ /s],	0,60 m ³ /s
$s(p_s)$	on kanavassa virtaavan kaasun paineen epävarmuus [kPa],	0,61 kPa
$s(T_s)$	on kanavassa virtaavan kaasun lämpötilan epävarmuus [K].	0,72 K
$s(q_{wn})$	saadaan kostean kaasun tilavuusvirran epävarmuudeksi normaalitilassa	0,43 m³/s
		k=1
		2,06 %

Kuivan kaasun tilavuusvirta normaalitilassa

$$q_{dn} = q_{wn} \frac{1}{1 + \frac{x_s \rho_{dn}}{\rho_{vn}}}, \quad \text{jossa}$$

q_{wn}	on kostean kaasun tilavuusvirtaus normaalitilassa [m ³ /s]	20,82 m ³ /s
ρ_{dn}	on kuivan kaasun tiheys normaalitilassa [kg/m ³]	1,332 kg/m ³
ρ_{vn}	on vesihöyryn tiheys normaalitilassa [= 0.8038 kg/m ³]	0,8038 kg/m ³
x_s	on vesihöyryn ja kuivan kaasun massasuhte kanavassa [kg/kg].	0,1999 kg/kg
q_{dn}	saadaan kuivan kaasun tilavuusvirraksi normaalitilassa	15,64 m ³ /s

Kuivan kaasun tilavuusvirran epävarmuus normaalitilassa

$$s(q_{dn}) = \sqrt{\left[\frac{1}{1 + \frac{x_s \rho_{dn}}{\rho_{vn}}} \right]^2 s(q_{wn})^2 + \left[\frac{q_{wn} x_s}{\rho_{vn} \left(1 + \frac{x_s \rho_{dn}}{\rho_{vn}} \right)^2} \right]^2 s(\rho_{dn})^2 + \left[\frac{q_{wn} \rho_{dn}}{\rho_{vn} \left(1 + \frac{x_s \rho_{dn}}{\rho_{vn}} \right)^2} \right]^2 s(x_s)^2}, \quad \text{jossa}$$

$s(q_{wn})$	on kostean normaalitilassa olevan kaasun tilavuusvirtauksen q_{wn} epävarmuus	0,4288 m ³ /s
$s(\rho_{dn})$	on kuivan kaasun tiheyden epävarmuus	0,00085 kg/m ³
$s(x_s)$	on massasuhteen x_s epävarmuus	0,0059741 kg/kg
ρ_{dn}	on kuivan kaasun tiheys normaalitilassa	1,332 kg/m ³
ρ_{vn}	on vesihöyryn tiheys normaalitilassa	0,8038 kg/m ³
x_s	on vesihöyryn ja kuivan kaasun massasuhte kanavassa	0,1999 kg/kg
q_{wn}	on kostean kaasun tilavuusvirta normaalitilassa	20,82 m ³ /s
$s(q_{dn})$	saadaan kuivan kaasun tilavuusvirran epävarmuudeksi normaalitilassa	0,342 m³/s
		2,19 %

Päästö**Kokonaispäästö**

$$q_e = c_{dn} q_{dn}, \quad \text{jossa}$$

c_{dn}	on hiukkaspitoisuus kuivassa kaasussa normaalitilassa	4,30 mg/m ³
q_{dn}	on kuivan kaasun tilavuusvirta normaalitilassa	15,64 m ³ /s
q_e	Kokonaispäästö	67,27 mg/s 242,17 g/h

Kokonaispäästön epävarmuus

$$s(q_e) = \sqrt{c_{dn}^2 s(q_{dn})^2 + q_{dn}^2 s(c_{dn})^2}, \quad \text{jossa}$$

c_{dn}	on hiukkaspitoisuus kuvassa kaasussa normaalitilassa	4,30 mg/m ³
q_{dn}	on kuivan kaasun tilavuusvirta normaalitilassa	15,64 m ³ /s
$s(q_{dn})$	on kuivan kaasun tilavuusvirran epävarmuus normaalitilassa	0,34 m ³ /s
$s(c_{dn})$	on hiukkaspitoisuuden epävarmuus kuivassa kaasussa normaalitilassa	0,32 mg/m ³

Kokonaispäästön epävarmuus	5,18 mg/s	k=1
	7,7 %	

LASKENNAN TULOS**KOKONAISPÄÄSTÖ**

242,2	g/h ±	18,65	g/h	k=1
		7,7	%	k=1
242,2	g/h ±	37,29	g/h	k=2
		15	%	k=2

Huom.

1)

Näiden epävarmuuskomponenttien epävarmuuden oletetaan olevan tasaisesti jakautunut. Siksi laskelmissa ko. epävarmuus on jaettu neliöjuuri kolmella.

KAASUPITOISUUDEN EPÄVARMUUDEN MÄÄRITTÄMINEN

Kun halutaan määrittää keskimääräinen kaasukomponentin pitoisuus esimerkiksi savukanavasta suuria epävarmuustekijöitä löytyy itse prosessista (kanavoituminen, paineenvaihtelut yms.), joiden vaikutusta on joskus hyvin hankala arvioida ja jotka voivat olla erittäin merkittäviä. Sen sijaan näytteenottosondin sisään tulevan kaasukomponentin pitoisuuden epävarmuus voidaan paremmin hallita, sillä siihen vaikuttaa lähinnä näytteenkäsittely, analysaattorin ominaisuudet sekä ympäristöolosuhteet.

Näytteenoton ja mittauksen epävarmuus

ISO:n oppaassa (GUM, 1995) epävarmuuskäsitteet jaetaan kahteen luokkaan riippuen siitä, miten niiden numeroarvo on arvioitu:

Tyyppi A: Tilastollisin menetelmin määritetty arvot

Tyyppi B: Muilla kuin tilastollisilla menetelmillä määritetyt arvot

Tässä esityksessä käsitellään virheitä tyyppi B:n mukaisesti, koska lähtötiedot saadaan käsikirjoista, aiemmista mittaustiedoista, kokemuksesta jne.

Epätarkkuudet ilmoitetaan yleensä virheen ylä- ja alarajana ja tällöin jos ylä- ja alarajat ovat symmetrisesti 0:n molemmin puolin standardiepävarmuus saadaan seuraavasta kaavasta:

$$u_p = \frac{\Delta x_p}{\sqrt{3}}$$

Yhdistetty standardiepävarmuus saadaan seuraavasti:

$$u_c = \sqrt{\sum_p u_p^2}$$

Laajennettu epävarmuus saadaan seuraavasti:

$$U = k u_c$$

jossa

U = laajennettu epävarmuus

k = kattavuuskerroin (normaalijakaumalla 95 % luottamusvälillä $k=2$)

u_c = yhdistetty epävarmuus

Esimerkissä on käsitelty analysaattoria, joka mittaa pitoisuutta (ppm) kuivatusta kaasusta ilman laimennusta. Laskennassa on sovellettu standardia ISO 14956.

Kaasupitoisuuden epävarmuus saadaan kaavasta

$$u_c = \sqrt{u_{lin}^2 + u_n^2 + u_r^2 + u_{temp}^2 + u_{pres}^2 + u_{int}^2 + u_d^2 + u_{cal}^2} c$$

jossa

- u_{lin} = analysaattorin epälineaarisuus. Tämän osakomponentin oletetaan olevan tasaisesti jakautunut ja siksi standardiepävarmuus on (epälineaarisuus [% alueesta]) / $\sqrt{3}$
- u_n = analysaattorin kohina. Tämän osakomponentin oletetaan olevan tasaisesti jakautunut ja siksi standardiepävarmuus on (kohina [% lukemasta]) / $\sqrt{3}$
- u_r = analysaattorin toistettavuus. Tämän osakomponentin oletetaan olevan tasaisesti jakautunut ja siksi standardiepävarmuus on (toistettavuus [% alueesta]) / $\sqrt{3}$
- u_{temp} = ympäristön lämpötilan vaikutus analysaattoriin. Tämän osakomponentin oletetaan olevan tasaisesti jakautunut ja siksi standardiepävarmuus on (lpt. vaikutus [% lukemasta]) / $\sqrt{3}$
- u_{pres} = ympäristön paineen vaikutus analysaattoriin. Tämän osakomponentin oletetaan olevan tasaisesti jakautunut ja siksi standardiepävarmuus on (paineen vaikutus [% lukemasta]) / $\sqrt{3}$
- u_{int} = muiden kaasujen häiriövaikutus analysaattoriin. Tämän osakomponentin oletetaan olevan tasaisesti jakautunut ja siksi standardiepävarmuus on (häiriövaikutus [% lukemasta]) / $\sqrt{3}$
- u_d = kuivauksen vaikutus (esim. kaasun liukeneminen kondensoituvaan veteen) analysaattorille tulevaan kaasuun. Tämän osakomponentin oletetaan olevan tasaisesti jakautunut ja siksi standardiepävarmuus on (kuivausvaikutus [% lukemasta]) / $\sqrt{3}$
- u_{cal} = kalibrointikaasun epävarmuuden vaikutus. Tämän osakomponentin oletetaan olevan tasaisesti jakautunut ja siksi standardiepävarmuus on (kalibrointikaasun epävarmuus [% pitoisuudesta]) / $\sqrt{3}$

Taulukossa 1 on esimerkki epävarmuuden laskennasta. Selvyyden vuoksi taulukossa on käytetty numeroita, jotka eivät ole mitään yleisiä vakioita, vaan todellisessa tilanteessa tiedot poimitaan manuaaleista, suoritetuista testeistä tai kokemuksen perusteella. Lisäksi on huomattava, että analysaattorista, näytteenottotavasta ja mittauksen kestosta riippuen joudutaan tarkasteluun ottamaan muitakin tekijöitä, kuin mitä taulukossa on käsitelty.

Taulukko 1.

EPÄVARMUUSLASKENTA

Analysaattori	Uras
Mitattava kaasu	CO
Mittausalue	1000 ppm
Mitattu arvo	340 ppm

Toimintaolosuhteet

Mittaukset tehty ympäristössä, jossa

ympäristön lämpötilan vaihtelu verrattuna lpt:hen kalib. aikana
 ympäristön paineen vaihtelu verrattuna paineeseen kalib.aikana
 kalibrointiväli

5 °C
 0,5 kPa
 8 h

Suoritusarvot Suoritusarvojen suuruus

Epälineaarisuus	2 % alueesta
Toistettavuus	0,5 % lukemasta
Ryömintä	1 % alueesta/8h
Painevaikutus	1 %/kPa
Lämpötilavaikutus	0,3 %/ °C
Muiden kaasujen häiriövaikutus	1 % alueesta
Kuivauksen vaikutus	1 % lukemasta
Kalibrointikaasun epävarmuus	2 % lukemasta

Standardiepävarmuuden arvo

Suoritusarvot	Standardi- epävarmuus		u_p ppm	u_p^2
Epälineaarisuus	u_{lin}	$\frac{2}{100} \times \frac{1000}{\sqrt{3}} =$	11,55	133,33
Lämpötilavaikutus	u_t	$\frac{0,3}{100} \times 5 \times \frac{340}{\sqrt{3}} =$	2,94	8,67
Painevaikutus	u_p	$\frac{1}{100} \times 0,5 \times \frac{340}{\sqrt{3}} =$	0,98	0,96
Toistettavuus	u_r	$\frac{0,5}{100} \times 340 =$	1,70	2,89
Ryömintä	u_d	$\frac{1}{100} \times \frac{1000}{\sqrt{3}} =$	5,77	33,33
Muiden kaasujen häiriövaikutus	u_{hv}	$\frac{1}{100} \times \frac{1000}{\sqrt{3}} =$	5,77	33,33
Kuivauksen vaikutus	u_k	$\frac{1}{100} \times \frac{340}{\sqrt{3}} =$	1,96	3,85
Kalibrointikaasun epävarmuus	u_{cal}	$\frac{2}{100} \times \frac{340}{\sqrt{3}} =$	3,93	15,41
			Yhteensä	231,79

Yhdistetty standardiepävarmuus

$$u_c = \sqrt{11,55^2 + 2,94^2 + 0,98^2 + 1,70^2 + 5,77^2 + 5,77^2 + 1,96^2 + 3,93^2}$$

15,22 ppm

Laajennettu epävarmuus

$$U_c = 2 \times u_c$$

= 30,45 ppm

Laajennettu suhteellinen epävarmuus

$$\frac{U_c}{c_{test}} \times 100$$

= 9,0 %