

Miia Nikula

PÄÄSTÖMITTAUS GASMET FTIR KAASUANALYSAATTORILLA

Laitteen käyttöönotto

**Opinnäytetyö
CENTRIA-AMMATTIKORKEAKOULU
Sähkötekniikan koulutusohjelma
Maaliskuu 2016**

TIIVISTELMÄ OPINNÄYTETYÖSTÄ

Centria-ammattikorkeakoulu	Aika Maaliskuu 2016	Tekijä/tekijät Miia Nikula
Koulutusohjelma Sähkötekniikka		
Työn nimi PÄÄSTÖMITTAUS GASMET FTIR KAASUANALYSAATTORILLA		
Työn ohjaaja Kari Pieniniemi	Sivumäärä 28	
Työelämäohjaaja Niina Nieminen ja Teija Sipola		
<p>Tämä työ on tehty Kokkolan Eurofins Scientific Finland Oy yksikölle ja se käsitteli Gasmetin FTIR kaasuanalysointilaitteen käyttöönottoa ja päästömittausta. Työn teoreettisessa osassa käytiin läpi lyhyesti IR spektrometriaan ja siihen liittyviin määritelmiin, kuten aaltoluku ja interferometri. Tämän jälkeen käsitellään lyhyesti päästömittauksen teoriaa ja tulosten laskentaa</p> <p>Koska työ tehtiin akkreditoidulle laboratoriolle, työssä kiinnitettiin huomiota myös laadunvalvontaa ja siihen liittyviin määritelmiin. Ensin määriteltiin laadunvalvontaan liittyvää sanastoa, tutustuttiin normaalijakaumaan, analyttiseen laatuun ja sen valvontaan, laadunvalvontakortteihin sekä mittausepävarmuuteen.</p> <p>Kokeellisessa osassa tutustuttiin ensin laitteeseen ja mittausohjelmaan, jonka jälkeen suunniteltiin laitteen käyttöohje ja huoltosuunnitelma. Työssä tutustuttiin myös tulosten käsittelyyn ja niihin vaikuttaviin ongelmiin.</p> <p>Mittauslaitteelle suoritettiin validointi, jossa tutkittiin toistettavuutta, toteamisrajoja ja lineaarisuutta.</p>		
Asiasanat: FTIR-analysointilaitteet, Päästömittaus, Validointi, Gasmet		

ABSTRACT

Centria University of Applied Sciences	Date May 2016	Author Miia Nikula
Degree program me: Electrical engineer		
Name of thesis: EMISSION MEASUREMENT WITH GASMET FTIR		
Instructor: Kari Pieniniemi	Pages: 28	
Supervisor: Niina Nieminen ja Teija Sipola		
<p>This thesis is done for Eurofins Scientific Finland Oy located in Kokkola and it deals with Gasmet's FTIR gas analyzer commissioning and emission measurement. Thesis theoretical part briefly describes IR spectrometry ja its definitions, for example wave number and an interferometer. After this section,theory of emission measurement and results calculation are presented.</p> <p>The thesis was done for an accredited laboratory and therefore it took notice of quality control and related it definitions. First defined related quality control terminology is defined, normal distribution, analytical quality and control, quality control charts and uncertainty of measurement are explained.</p> <p>Experimental part presents the FTIR device and the used measurement program. After that, I planned device operating instructions and a service plan. In this thesis, the results processing and issues they face are presented.</p> <p>Validation of the FTIR device studied repeatability, detection limits and linearity of oxygen and carbon dioxide.</p>		

Key words: FTIR analyzer, pollution measurement, validation, Gasmet

KÄSITTEIDEN MÄÄRITTELY

λ	Aallonpituus [nm]
$\bar{\delta}_0$	Nollanäytteen keskihajonta
c	Valon nopeus = $2,998 \cdot 10^8$ m/s
c_{H_2O}	Mitatn veden pitoisuus til-%
$c_{kosteaa}$	Mitatun komponentin märkäpitoisuus mg/m ³
c_{kuiva}	Lasketun komponentin kuivapitoisuus mg/m ³
c_{mg/m^3}	Mitatun komponentin pitoisuus yksikössä mg/m ³
c_{O_2}	Mitatun komponentin pitoisuus, joka vastaa ilmakehän happipitoisuutta mg/m ³
c_{ppm}	Mitatun komponentin pitoisuus yksikössä ppm
CH ₄	Metaani
CO	Hiilimonoksidi
CO ₂	Hiilidioksidi
CRM	Certified reference material, vertailumateriaali
dl	Toteamisraja
E	Säteilyn energia
FTIR	Fourier-muunnosinfrapuna
h	Planckin vakio = $6,626 \cdot 10^{-34}$ Js
HCl	Suolahappo
HF	Vetyfluoridi
H ₂ O	Vesi
IR	Infrapuna
k	Kattavuuskerroin
KBr	Kaliumbromidi
M	Moolimassa [g/mol]
MS	Massaspektrometri
n	Mittauskertojen määrä
NH ₃	Ammoniakki
NMR	Ydinmagneettinen resonanssi
NO	Typpioksidi

NO ₂	Typpidioksidi
N ₂ O	Dityppiokidi
O _{2, vertailu}	Hapen vertailuarvo
QC	Quality Control, laadunvalvonta
s	Keskihajonta
SO ₂	Rikkidioksidi
u	standardiepävarmuus
U	Laajennettu epävarmuus
u _c	Yhdistetty standardiepävarmuus
u _p	Standardiepävarmuuskomponentti
UV	Ultravioletti
v	Säteilyntaajuus
\bar{v}	Aaltoluku
VOC	haihtuvat orgaaniset yhdisteet
\bar{x}_0	Nollanäytteen keskiarvo
x _i	Yksittäinen mittaustulos
\bar{x}	Mittaustulosten keskiarvo

TIIVISTELMÄ
ABSTRACT
KÄSITTEIDEN MÄÄRITTELY
SISÄLLYS

1 JOHDANTO	1
2 SPEKTROSKOOPPISET MENETELMÄT.....	1
2.1 Määritelmiä	2
3 FOURIER-MUUNNOSINFRAPUNASPEKTROMETRI (FTIR)	4
3.1 Rakenne ja toimintaperiaate.....	5
3.2 Kyvetit	6
3.2.1 Kaasukyvetti	6
3.3 Interferometri.....	7
3.3.1 Michelsonin interferometri	7
4 PÄÄSTÖMITTAUS FTIR:LLÄ.....	9
4.1 Päästömittauksen liittyvät kaavat ja laskenta	9
5 LAADUNVALVONTA.....	12
5.1 Määritelmiä	12
5.1.1 Laboratorion sisäinen uusittavuus	12
5.1.2 Toistettavuus.....	14
5.1.3 Uusittavuus	14
5.1.4 Selektiivisyys ja spesifisyys.....	14
5.1.5 Lineaarisuus.....	15
5.1.6 Toteamisrajat.....	15
5.1.7 Määrittäminen eli kvantitointiraja	15
5.1.8 Poikkeama.....	16
5.1.9 Systemaattinen virhe.....	16
5.1.10 Satunnaisvirhe.....	16
5.1.11 Saanto.....	16
5.2 Normaalijakaumakäyrä	17
5.3 Analyttinen laatu ja sen valvonta	18
5.4 Laadunvalvontakortit	18
5.4.1 X-valvontakortit	19
5.4.2 R-valvontakortit	20
5.5 Laadunohjausnäytteet	20
5.6 Mittausepävarmuus	21
5.6.1 Mittausepävarmuuden määrittäminen tilastollisen menetelmän avulla	23
5.6.2 Mittausepävarmuuden määrittäminen muiden menetelmien avulla	24
5.7 Mittauskäytäntö	25
LÄHTEET	26
LIITTEET	
KUVAT	
KUVA 1. FTIR-laitteen rakenne ja toimita.	5

KUVA 2. Kaasukyveti	6
KUVA 3. Gasmet analysaattorin interferometrin toimintaperiaate.	8
KUVA 4. Laboratorion laatutikkaat.....	13
KUVA 5. Hajonnan vaikutus normaalijakaumakäyrän muotoon ja mittausten toistettavuus.	17
KUVA 6. Valvontakortin ja normaalijakauman yhteys.....	20
KUVA 7. Esimerkki epävarmuuslähteiden määrittämisestä HCl:lle happo-emästitrauksessa.....	22

TAULUKOT

TAULUKKO 1. Hapen vertailuarvot.....	11
--------------------------------------	----

1 JOHDANTO

Työn aiheena on Gaset Fourier-muunnosinfrapunaspektrometrin (FTIR) käyttöönottoaminen ja päästömittaus. Tarkoituksena on tutustua Gaset Dx4000 FTIR-laitteen toimintaan ja kehittää toimivat kaasun tunnistusmenetelmät päästömittauksia varten. Tämä edellyttää syvällisempää tutustumista kaasujen tunnistusmenetelmien kehittämiseen, josta saadun tiedon avulla pystytään kehittämään käyttötarkoitukseen sopivia analyysimenetelmiä. Menetelmien kehittäminen edellyttää tutustumista laitteen mittaasepävarmuuksiin, laitteen kalibrointiin sekä niihin parametreihin, joiden avulla tunnistetaan laitteen huoltotarve.

Kaasuanalysointilaitteen analyysimenetelmään on asetettu valmiiksi kaikki mahdollisesti tutkittavassa savukaasussa esiintyvät komponentit ja niiden referenssit. Mittauksen aikana Calcmet-ohjelma vertaa mitattua näytespektriä analyysimenetelmään valittujen komponenttien referenssispektreihin ja määrittää spektrissä esiintyvät absorptiot ja niiden pitoisuudet. Tuloksiin aiheuttaa virhettä komponenttien puuttuminen analyysimenetelmästä sekä mahdollinen spektraaliset häiriöt

On tärkeää määritellä mittauksiin liittyvät mittaasepävarmuudet, koska ne antavat tietoa mittausten luotettavuudesta sekä toistettavuudesta. Mittaasepävarmuus antaa tietoa mittauksen aikana syntyvän virheen suuruudesta ja mahdollisista virhelähteistä. Mittaasepävarmuudessa huomioidaan mahdollisimman laajasti tuloksiin vaikuttavia tekijöitä ja niiden vaikutuksen suuruutta saatavaan tulokseen. Tällä menetelmällä voidaan määrittää virhemarginaalit mittaustuloksille. Mitä pienempi virhemarginaali on, sitä luotettavampi on tulos.

Keskeisintä työssä on laitteen toiminnan ja käytön kuvaus. Tämä osuus painottuu käytännön kokemukseen laitteesta ja sen toiminnasta sekä valmistajan antamiin käyttöohjeisiin. Valmistajan käyttöohjeista saadaan tietoa laitteen asentamisesta, kalibroinnista sekä mittauksen suorittamisesta.

Työssä keskitytään laitteiston toiminnan läpikäymisiin sekä tulosten tarkasteluun ja käsittelyyn. Tulosten tarkastelun yhteydessä käydään läpi ongelmat, jotka vaikuttavat tulosten luotettavuuteen. Ongelmia voivat aiheuttaa ympäristö, laite, prosessi tai ohjelman asetukset. Osa ongelmista ratkeaa huolto toimenpiteillä tai asetuksia muuttamalla, mutta esimerkiksi prosessin muutoksiin ei voida suoraan vaikuttaa.

2 SPEKTROSKOOPPISET MENETELMÄT

Kemiassa käytetään erilaisia instrumentaalimenetelmää kuten massaspektrometria (MS), infrapunaspektrometria (IR), UV/Vis-spektrometria sekä ydinmagneettinen resonanssi (NMR). Näistä neljästä IR- ja UV/Vis-spektrometriat sekä NMR kuuluvat spektroskooppisiin menetelmiin, joissa sähkömagneettisen säteilyn ja aineen välillä on keskinäisiä vuorovaikutusta. Massaspektrometria ei ole spektroskooppinen menetelmä, koska siinä mittaukset eivät pohjautu aineen ja sähkömagneettisen säteilyn vuorovaikutukseen. (Pieniniemi 2016, 1)

2.1 Määritelmiä

Absorptiospektroskopiaan kuuluu useita tutkimusmenetelmiä, kuten NMR, IR- ja UV/Vis-spektroskopioid, joissa tutkitaan näytteen absorboimaa sähkömagneettista säteilyä useilla aallonpituuksilla. Menetelmä antaa hyödyllistä tietoa tutkittavan aineen rakenteesta tai näytteessä olevista yhdisteistä. (Pieniniemi 2016, 1; Jauhiainen 2008, 1)

Aallonpituus merkitään symbolilla λ . Sen avulla voidaan kuvata infrapunasäteilyä, jonka aallonpituusalue on $0,5 \mu\text{m} - 0,4 \text{mm}$. Kaasuanalyseissä käytetään keski-infrapuna-aluetta, jonka aallonpituusalue on $2,5-50 \mu\text{m}$. Aallonpituus saadaan määrittämällä kahden samassa vaiheessa olevan pisteen etäisyys. (Jauhiainen 2008, 2)

Taajuuden arvo saadaan kaavasta 1, jossa c on valon nopeus eli $2,998 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ ja λ mitattu aallonpituus. (Jauhiainen 2008, 2)

$$v = \frac{c}{\lambda} \tag{1}$$

v = säteilyn taajuus [1/s]

c = valonnopeus = $2,998 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

λ = aallonpituus [nm]

Sähkömagneettisen säteilyenergian määrä voidaan laskea kaavalla 2, jossa huomioidaan Planckin vakio (h), joka on $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$, ja taajuus, tai käyttämällä Planckin vakiota, valon nopeutta ja aallonpituutta. (Jauhiainen 2008, 2)

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2)$$

E = säteilyn energia

h = Planckin vakio = $6,626 \cdot 10^{-34}$ Js

Yleensä spektroskooppisilla menetelmillä tutkittaessa käytetään aallonpituuden sijaan aaltolukua, jonka yksikkö on [1/cm] ja symbolina $\bar{\nu}$. Aaltoluvun käytön etuna on, että aallonpituus alue 2,5-50 μm on sama kuin aaltolukualue 4000-200 cm^{-1} ja se on energian kanssa suoraan verrannollinen (Jauhiainen 2008, 2-3)

3 FOURIER-MUUNNOSINFRAPUNASPEKTROMETRI (FTIR)

Fourier-muunnosinfrapunaspektrometri (FTIR) on analysointimenetelmä, jonka avulla voidaan tunnistaa useita erilaisia molekyyliyhdisteitä. Erilaisten molekyylien tunnistaminen perustuu molekyylin sidosten värähtelyyn, joka on ainutlaatuinen kaikilla molekyyliyhdisteillä. Sitä kutsutaan myös molekyyli-sormenjäljeksi. Yhdisteet tunnistetaan funktionaalisten ryhmien perusteella. (Thermo Nicolet 2001; Pieniniemi 2016, 7)

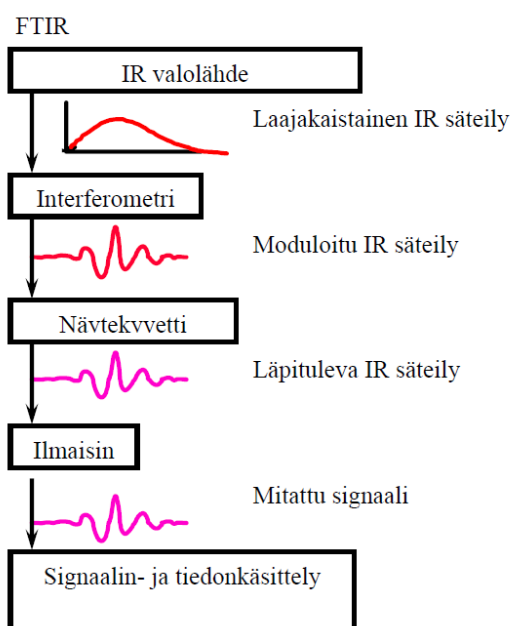
Vaikka FTIR-laitteisto pystyy tunnistamaan useita erilaisia molekyyliyhdisteitä, on olemassa muutamia poikkeuksia, jotka eivät näy IR-spektrissä. Tällaisia molekyyliä ovat symmetriset kaksiatomiset molekyylit, joilla ei ole havaittavissa dipolimomentin muutosta värähtelyn aikana. Esimerkiksi kaksiatominen happi ja kloori eivät näy FTIR-laitteen antamassa spektrissä, koska molekyylin atomien välillä ei tapahdu värähtelyn aikaista varauksen muutosta. (Environment Agency 2012, 2)

FTIR-laitteen avulla voidaan määrittää tuntemattomien yhdisteiden koostumus näytteessä tai sitä voidaan käyttää apuna molekyylin rakenneanalyysissä. Vaikka koko molekyyli-rakennetta ei yksistään FTIR-laitteella pystytä määrittämään, sen avulla voidaan tunnistaa rakenteessa olevat erilaiset funktionaaliset ryhmät. FTIR-kaasuanalysointia sovelletaan savukaasujen mittaamiseen teollisuudessa, koska se pystyy tunnistamaan savukaasussa olevat molekyylit sekä määrittämään niiden konsentraatiot. (Thermo Nicolet 2001)

FTIR-laitteessa on monia häiriötekijöitä, jotka vaikuttavat mittauksen tarkkuuteen. Yksi mittauksiin virhettä aiheuttava tekijä on absorptiopiikkien tunnistaminen. Vaikka kaikilla yhdisteillä on omat aallonpituusalueensa, saattavat spektrissä esiintyvät piikit mennä osittain päällekkäin. Häiriötä ei voi kokonaan sulkea pois, mutta niiden vaikutusta voidaan vähentää. Toinen tuloksiin vaikuttava tekijä on vesimolekyylien esiintyminen näytteessä. Vesimolekyylit absorboivat voimakkaasti IR-alueella, minkä seurauksena ne saattavat samalla peittää tutkittavien molekyylien piikkejä alleen. Veden häiritsevää vaikutusta voidaan ehkäistä kuivaamalla tutkittava näyte ennen mittauksen aloittamista. (Environment Agency 2012, 2)

3.1 Rakenne ja toimintaperiaate

FTIR-laitteisto sisältää viisi pääkomponenttia: infrapunälähde, interferometri, näytekyvetti eli näytekammio, infrapunailmaisin ja signaalinkäsittelyelektronikka. Alla olevassa kuvassa 1 on esitetty kaaviomaisena esityksenä rakenteelliset osat ja niiden toiminta. (VTT 2004, 15)



KUVA 1. FTIR-laitteen rakenne ja toiminta. (VTT 2004, 16)

Ensimmäisenä on valolähde, josta lähetetään infrapunavaloa moduloitavaksi interferometriin. Interferometrin moduloima valo kulkeutuu näytekyvetin läpi, jossa se absorboituu näytekaasuun. Näytekaasun molekyylit absorboivat niille ominaisilla aallonpituuksilla ja absorboimaton valo kulkeutuu kyvetin läpi infrapunailmaisimelle. Absorboimattoman valon saapuessa infrapunailmaisimelle se lähettää sähköisen signaalin eli interferogrammin digitoitavaksi signaalinkäsittelyelektronikkaan. Digitoitava signaali kulkeutuu tietokoneelle, joka sisältää analysointiohjelman, ja luetaan absorptiospektriiksi, joka saadaan Fourier-muunnoksen avulla. (VTT 2004, 16)

Taustan mittaaminen on erittäin tärkeää luotettavien tulosten saamiseksi. Tausta mitataan nollakaasulla, joka on usein typpi. Nollakaasun pitää olla inerttikaasu, joka ei absorboi IR-säteilyä mitta-alueella. Tällaisia kaasuja ovat kaksiatomiset molekyylit ja jalokaasut. Esimerkiksi happi, typpi ja helium ovat tällaisia yhdisteitä, niitä voidaan puhtaina käyttää nollakaasuna. (VTT 2004, 16; Environment Agency 2012, 2)

Lopullinen absorbanssispektri saadaan mittaamalla nollakaasun avulla taustaspektri ja näytekaasusta näytespektri. Näistä molemmista saadaan yksisädespektrit ja laskemalla niiden suhde saadaan transmittanssispektri. Transmittanssispektri käännetään automaattisesti absorbanssispektriä, josta voidaan määrittää kaasussa olevien yhdisteiden pitoisuudet. (VTT 2004, 16)

3.2 Kyvetit

IR-spektroskopia sopii sekä kaasujen, nesteiden että kiinteiden aineiden mittaamiseen. Eri olomuodossa olevien aineiden mittaaminen vaatii erilaisen näytekyvetin. Kiinteitä näytteitä mitattaessa on huomioitava, että näyte pitää käsitellä ennen sen laittamista näytekyvetiin. (Jauhiainen 2008, 22)

3.2.1 Kaasukyvetti

Kaasujen mittaamiseen tarvitaan erillinen kaasukyvetti (KUVA 2). Kyvetin päissä on lasit, jotka infrapunasäteily läpäisee. Lasin materiaalina käytetään kaliumbromidia tai natriumkloridia. Molemmat aineet ovat erittäin herkkiä kosteudelle. (Jauhiainen 2008, 22)



KUVA 2. Kaasukyvetti. (Specac 2016)

Optisella pituudella tarkoitetaan säteen näytteessä kulkemaa matkaa. Koska kyvetti ei yleensä ole kovin pitkä, voidaan käyttää peilejä, joista säde heijastuu. Tällä tavoin optista pituutta voidaan kasvattaa jopa 40 metriin saakka. Optisen pituuden kasvattamisen seurauksena voidaan mitata erittäin pieniä pitoisuuksia. (Jauhiainen 2008, 22)

Lisäksi on olemassa erilaisia kyvettejä kiinteiden ja nestemäisten näytteiden mittaamiseen. Kiinteitä mittaustapoja ovat muun muassa KBr-tablettien valmistaminen, öljysuspensiotekniikka ja muovifilmitekniikka. Nestemäisiä näytteitä voidaan mitata esimerkiksi kaasukyvetissä alipaineessa, jolloin neste muuttuu kaasuksi ja KBr-tablettien avulla, jolloin neste laitetaan kahden tabletin väliin. (Jauhiainen 2008, 22)

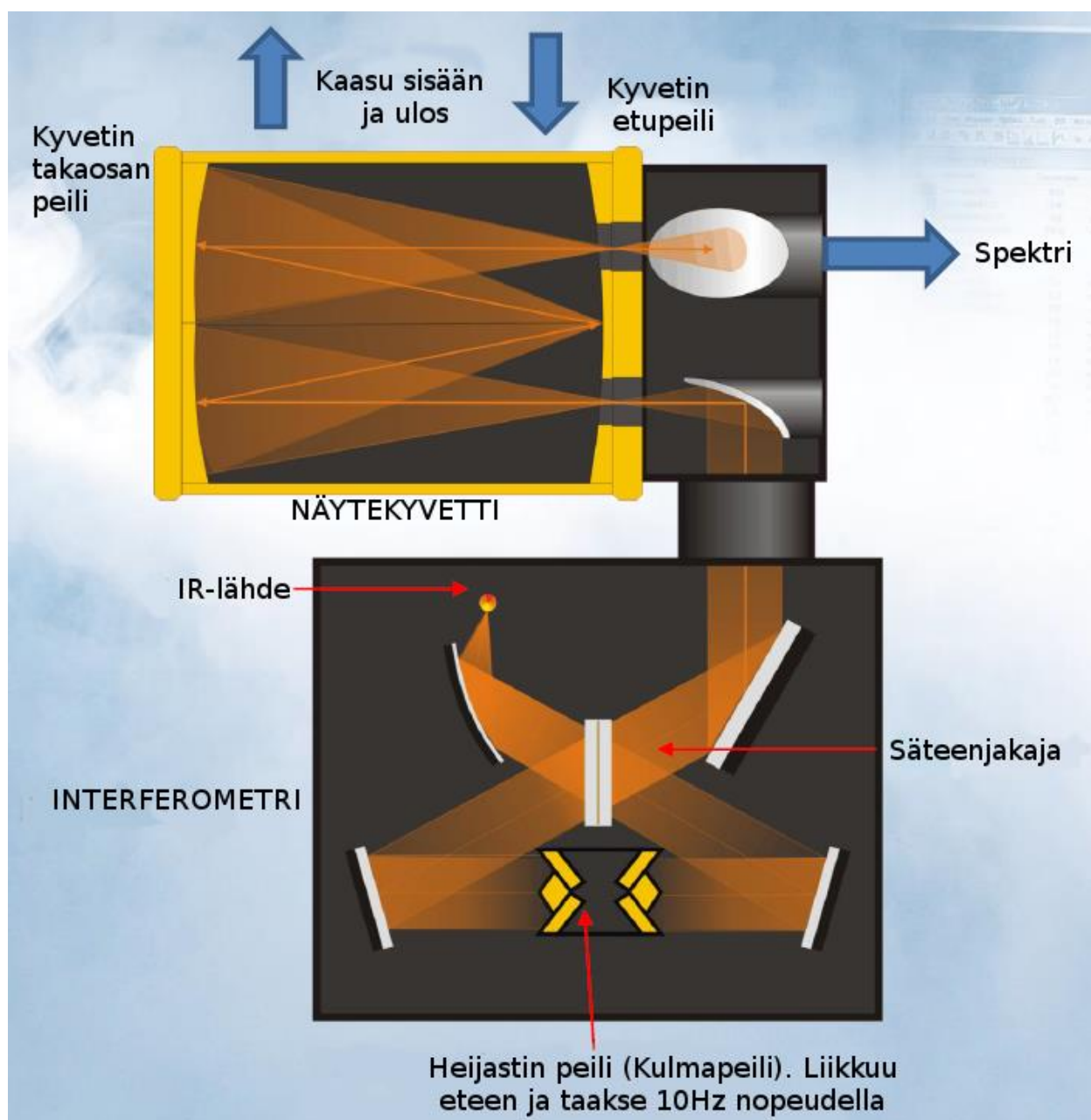
3.3 Interferometri

FTIR-laitteiden toiminta perustuu interferometriin. Sen tehtävänä on muuttaa säteilylähteestä lähtevä IR-säteily interferogrammiksi, joka sisältää kaikki IR-säteilyn taajuudet. Interferogrammille suoritetaan laskennallinen Fourier-muunnoksella, josta saadaan näytespektri. (Gasmeter Technologies 2016)

3.3.1 Michelsonin interferometri

Michelsonin interferometri koostuu laserista, kahdesta tasopeilistä, puoliläpäisevästä peilistä ja varjostimesta. Puoliläpäisevän peilin tehtävä on jakaa tuleva aalto kahteen eri suuntaan kulkevaan aaltoon. Molemmat aallot kulkevat peileille, josta ne heijastuvat takaisin puoliläpäisevälle peilille. Kun aallot saavuttavat puoliläpäisevän peilin, ne yhdistyvät ja jatkavat matkaa varjostimelle, joka tunnistaa valon interferenssin. (interferometri 2016, 1)

Gasmeterin kaasuanalysoitsijan interferometrin toiminta eroaa Michelsonin interferometrin toiminnasta. Gasmeterin interferometrissa on säteenjakaja ja kiinteitä peilejä, jotka heijastavat sädettä. Lisäksi Gasmeterissa liikkuvat peilit ovat kulmapeilejä, jotka liikkuvat edestakaisin 10 Hz nopeudella. Analysoitsijassa kyvetin sivuilla on kiinteät peilit, joista säde heijastuu edestakaisin (KUVA 3) noin viiden metrin matkan. Kyvetistä ulostuleva absorboitumaton säteily tunnistetaan detektorissa, josta saadaan spektri. Saadusta spektristä poistetaan aiemmin mitattu taustaspektri ja lopuksi Calcmet-ohjelma laskee spektrin avulla komponenttien pitoisuudet. (Gasmeter Technology 2016)



KUVA 3. Gasmets analyysaattorin interferometrin toimintaperiaate. (Gasmets Technologies 2016)

4 PÄÄSTÖMITTAUS FTIR:LLÄ

Ilmakehään joutuu päivittäin savukaasuja erilaisista päästölähteistä. Näitä lähteitä ovat teollisuus, liikenne, asuminen, tulivuoret ja niin edelleen. Teollisuus voidaan lukea päästöjen kiinteäksi lähteeksi, koska ne vaikuttavat ilmakehän saastumiseen. Voidaan määrittää kaksi tapaa, jolla teollisuudessa syntyy päästöjä. Ensimmäisessä tapauksessa tehtaassa käytetään kiinteitä polttoaineita, kuten hiiltä, öljyä, puuta ja maakaasua. Toisessa tapauksessa teollisuusprosessin aikana tapahtuvat saastuttavan aineen häviöt, jotka pääsevät ilmakehään asti. (Mikel, Merrill, Colby, Footer, Crawford & Alvarez-Aviles 2011, 3-4)

Ilmaan päässeet päästöt vaikuttavat ympäristöön useilla erilaisilla tavoilla. Ne ovat vaarallisia ihmisen terveydelle, luonnon kasveille ja eläimille. Kasveille päästöjen aiheuttamat vaikutukset voivat olla joko suoria tai välillisiä. Varsinkin havupuissa päästöjen aiheuttamat vauriot näkyvät neulasissa, koska ne eivät uusiudu joka vuosi niin kuin lehtipuiden lehdet. Välillinen vaikutus ilmakehässä olevilla päästöillä on maaperän happamoituminen, joka vaikuttaa maaperän ravinteisiin ja kasveihin. Ilmakehän saastumisella on vaikutusta myös rakennuksiin ja kulttuurikohteisiin, sillä happosateet aiheuttavat korroosiota, mikä lisää korjaus- ja huoltokustannuksia. (Torvela, 1993)

Ilmansuojelulainsäädäntö ja ympäristöluvut vaativat säännöllisiä päästömittauksia teollisuusalueella. Ympäristölaki ja jätteenpolttodirektiivi määrittävät enimmäispitoisuusrajat teollisuuden savukaasuille. Savukaasut koostuvat monista komponenteista, mutta merkittävimmät komponentin savukaasussa ovat happi, hiilidioksidi, hiilimonoksidi, rikkioksidi, typenoksidit, pienhiukkaset ja raskasmetallit. Näistä rikkioksidille, typenoksideille ja pienhiukkasille on määritetty Suomessa päästörajat ja vuoden 2016 alusta näiden komponenttien päästörajoja on kiristetty entisestään. Päästöjen rajoittaminen määritetään valtioneuvoston asetuksessa: suuret polttolaitokset, SuPo, 936/2014. asetus koskee kaikkia vähintään 15 MW kattilalaitoksia, joissa kokonaispolttoineteho on yli 50 MW ja kaikki savukaasut ohjataan samaan piippuun. (VTT 2007, 32; Mäki & Posio 2004, 2-3; Sjöholm 2006)

4.1 Päästömittauksen liittyvät kaavat ja laskenta

Mittauksissa saadut tulokset ilmoitetaan aina samassa yksikössä kuin käytetyt vertailuarvojen yksiköt. Yleensä laite antaa tulokseksi merkäkomponenttien pitoisuudet. Näistä pitoisuuksista lasketaan kuiva-

pitoisuus standardissa EN 14792 ilmoitetulla kaavalla. Kuivapitoisuudelle pitää lisäksi tehdä happikorjaus, jossa tuloksesta suljetaan pois hapen vaikutus. Hapenkorjauskaava löytyy samasta standardista kuin kuivapitoisuuden laskentakaava. Kaavat 1-3 ovat saatujen mittaustulosten käsittelyyn. (VTT 2007, 52; SFS 14792 2005)

$$c_{\text{mg/m}^3} = c_{\text{ppm}} * \frac{M(\text{g/mol})}{22,4\text{m}^3/\text{kmol}} \quad (3)$$

Kaavassa 3 tehdään yksikkö muunnos ppm:stä mg/m³:ksi. $c_{\text{mg/m}^3}$ on mitatun komponentin pitoisuus mg/m³ yksikkönä ja c_{ppm} on saman komponentin pitoisuus ppm yksikköinä. M on komponentin moolimassa yksikössä g/mol. Jakajassa oleva 22,4 m³/kmol on ideaalikaasun moolitilavuus normaalitilassa, jossa paine on 101,3 kPa ja lämpötila 0°C:sta. Jos käytetään komponentin todellista moolitilavuutta, siitä pitää ilmoittaa erikseen. (VTT 2007, 52)

$$c_{\text{kuiva}} = \frac{c_{\text{kostea}}}{1 - \frac{c_{\text{H}_2\text{O}}}{100}} \quad (4)$$

Yllä olevassa kaavassa 4 lasketaan komponentin kuivapitoisuus kosteanpitoisuuden ja veden määrän avulla. c_{kuiva} on komponentin kuivapitoisuus, josta veden vaikutus on poistettu ja c_{kostea} on komponentin pitoisuus, jossa vesi vaikuttaa tulokseen. $c_{\text{H}_2\text{O}}$ on veden määrä mitattavassa näytteessä. (VT, 2007, 52)

$$c_{\text{O}_2\text{-muunnettu}} = c_{\text{kuiva}} * \frac{20,9 - \text{O}_{2,\text{vertailu}}}{20,9 - \text{O}_{2,\text{mitattu}}} \quad (5)$$

Kaavassa 5 on esitetty happikorjauksenkaava. $c_{\text{O}_2\text{-muunnettu}}$ on pitoisuus, joka on laskennallisesti muutettu vastaamaan pitoisuutta ilmakehän happipitoisuudessa. $\text{O}_{2,\text{vertailu}}$ on vertailuarvo, joka löytyy standardista SFS-EN 14789. Standardissa käsitellään paramagneettisia mittausten menetelmiä, kaasun happipitoisuuden määrittämisen sekä automaattisten mittausjärjestelmien valvonnan ja kalibroinnin standardoiduilla referenssijärjestelmillä. (VTT 2007, 52; SFS 14789 2005)

Alla olevassa taulukossa 1 on kaavassa 5 käytettyjä hapen vertailuarvoja sekä selitys milloin vertailuarvoa käytetään laskennassa.

TAULUKKO 1: Hapen vertailuarvot.

Hapen vertailuarvo	Milloin käytetään
11 %	Jätteidenpolttaja jätteenpolttolaitoksessa
10 %	Yhteinen jätteiden poltto sementti uunissa
3 %	Kaasumaisten tai nestemäisten polttoaineiden palaminen
6 %	Kiinteiden polttoaineiden palaminen
15 %	Kaasuturbiinit

5 LAADUNVALVONTA

5.1 Määritelmiä

Laadunhallinta on tärkeä osa laboratoriotyöskentelyä. Sitä käsitellään standardissa ISO/IEC 17025 tarkemmin. Laadunhallintaan kuuluvia määritelmiä ovat mittausepävarmuus, laboratorion sisäinen uusittavuus, toistettavuus, uusittavuus, poikkeama, satunnaisvaihtelu ja normaalijakauma. Näiden määritelmien tarkastelu kertoo laboratorion laadunvalvonnan tasosta. (Suomen ympäristökeskus 2006, 11)

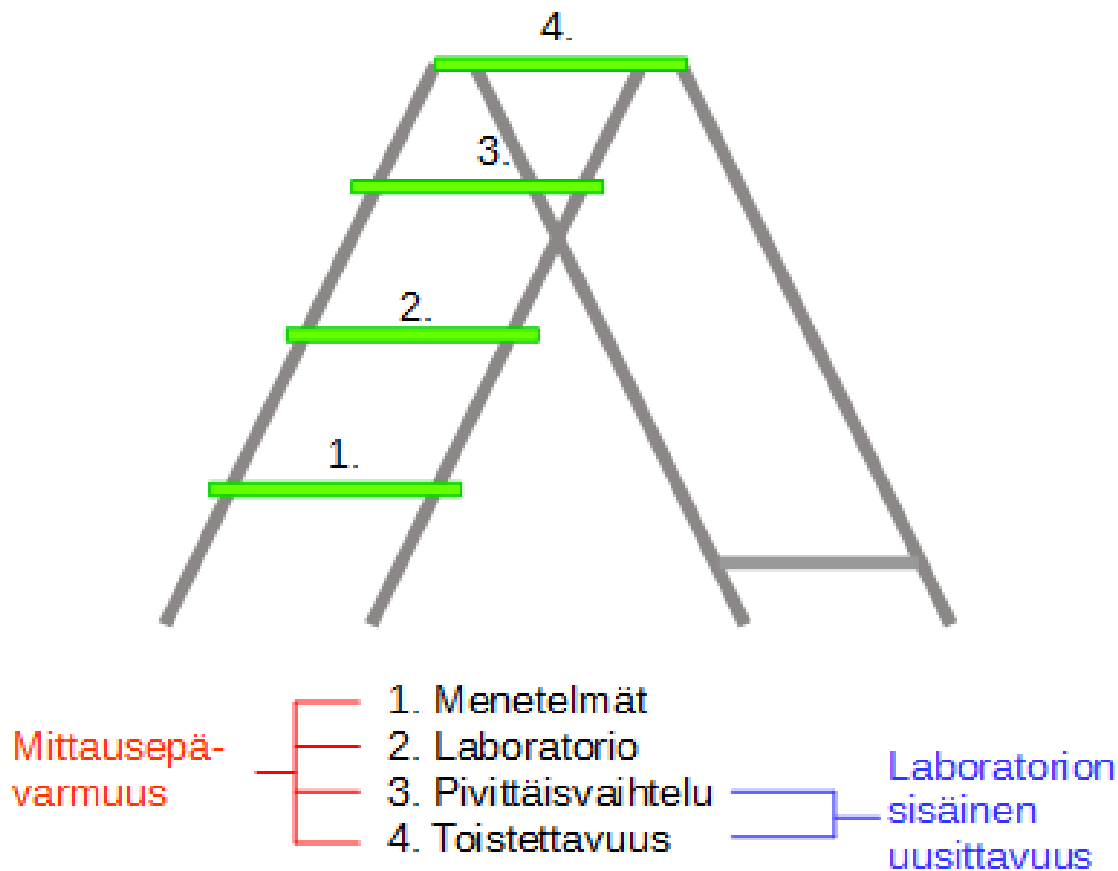
Tärkeimpiä laatumuuttujia laboratoriossa ovat mittaustulostenhajonta ja mittausepävarmuus. Mittausepävarmuus saadaan määrittämällä systemaattinen virhe ja satunnaisvirhe. Näiden spektrien eroavaisuus on suurin mahdollinen poikkeama. Toinen vaihtoehto on verrata mitatun näytteen tulosta muiden laboratorioden saamaan keskiarvoon samasta näytteestä. (Suomen ympäristökeskus 2006, 30)

Mittausepävarmuus voidaan määrittää myös satunnaisvirheen ja systemaattisen virheen yhteisvaikutuksesta mitattavaan näytteeseen. Mittausepävarmuutta voidaan kuvailla kuvassa 10 olevalla laboratorion laatutikkailla. (Suomen ympäristökeskus 2006, 30)

5.1.1 Laboratorion sisäinen uusittavuus

Laboratorion sisäinen uusittavuus kuvaa tulosten määrityksissä tapahtuvaa vaihtelua. Esimerkiksi voidaan määritellä kerran kuukaudessa tutkittavien samanlaisten näytteiden mittaustulosten vaihtelevuutta seuraamalla saatuja tuloksia. Laboratorion sisäinen uusittavuus on yleensä, jossakin toistettavuuden ja uusittavuuden välimaastossa. Sisäistä uusittavuutta voidaan kuvailla samoilla kuvan 4 laboratorion laatutikkailla. (Suomen ympäristökeskus 2006, 34)

Laboratorion laatutikkaat



KUVA 4. Laboratorion laatutikkaat.

Kuvassa 4 on kuvattu neljä askelmaa: menetelmä, laboratorio, päivittäisvaihtelu ja toistettavuus. Sininen väri kuvaa laboratorion sisäiseen uusittavuuteen vaikuttavia tekijöitä. Punainen väri kuvaa mittausepävarmuuteen vaikuttavia tekijöitä. Ensimmäiselle askelmalle on sijoitettu menetelmä, joka tarkoittaa, että saadussa mittaustuloksessa on otettava huomioon käytettävään menetelmään liittyvät satunnaisvirhe ja systemaattinen virhe. Laboratorio on sijoitettu toiselle askelmalle. Sillä tarkoitetaan, että mittaustulokseen on huomioitava laboratoriosta aiheutuva systemaattinen virhe. Kolmas askelma sisältää päivittäisvaihtelun, jossa huomioidaan satunnaisvirheen ja systemaattisen virheen yhteisvaikutus. Tämä yhteisvaikutus johtuu muun muassa näytteen määritysajankohdasta. Neljäs ja viimeinen askel kuvaa toistettavuutta, jossa määritellään näytteen ja rinnakkaisnäytteen välillä oleva satunnaisvirhe. Kaikki edellä mainitut askelmat vaikuttavat suoraan mittausepävarmuuden suuruuteen, mutta ainoastaan kaksi ylintä, päivittäisvaihtelu ja toistettavuus, vaikuttavat laboratorion sisäiseen uusittavuuteen. (Suomen ympäristökeskus 2006, 3-4)

Mittausepävarmuuteen liittyy systemaattinen virhe ja satunnaisvirhe. Molemmat virheet esiintyvät saaduissa tuloksissa, mutta niiden vaikutusta voidaan jossain määrin ehkäistä. Systemaattinen virhe pysyy vakiona vakio-olosuhteissa ja satunnaisvirhe on ennalta arvaamaton muutos, joka aiheuttaa virhettä. Satunnaisvirheen avulla voidaan havaita näytteen kontaminoituminen. Satunnaisvirhettä ei voida poistaa korjauskertoimien avulla kuten systemaattiset virheet. Sen suuruuteen ei vaikuta rinnakkaisnäytteiden määrä, joka vaikuttaa satunnaisvirheen suuruuteen tuloksessa. (VTT 2007, 53)

5.1.2 Toistettavuus

Mittausnäytteiden toistettavuuteen vaikuttavat näytteen analysoija, laboratorio, mittauslaitteisto ja näytteiden määrä. Jotta toistettavuus olisi mahdollisimman hyvä, näytteen analysointi pitää aina suorittaa tismalleen samalla tavalla ja aina saman henkilön toimesta. Tällöin saadaan näytteiden välillä pienin mahdollinen hajonta. (Suomen ympäristökeskus 2006, 5)

5.1.3 Uusittavuus

Uusittavuus tarkoittaa samaa kuin toistettavuus, mutta uusittavuudessa näytteiden määritysolosuhteet saattavat vaihdella. Näytteen analysoivia henkilöitä voi olla useampia ja analysointi voidaan suorittaa eri laboratorioissa. Mittausmenetelmä ja -laitteisto voivat olla eri mittauskerroilla erilaisia. (Suomen ympäristökeskus 2006, 5)

5.1.4 Selektiivisyys ja spesifisyys

Analyysin selektiivisyydessä tutkitaan mittausjärjestelmän kykyä pitää mittaussuureiden arvot toisistaan riippumattomina, kun kyseessä on tunnettu menetelmä, jossa on yksi tai useampi mitattava suure. Mittausjärjestelmän on kyettävä pitämään saadut arvot riippumattomina myös muista tutkittavista ilmiöistä sekä aineeseen tai kappaleeseen liittyvistä suureista. Spesifisyys eroaa selektiivisyydestä sillä, että siinä tutkitaan ainoastaan tiettyä analyyttiä. (Hiltunen, Linko, Hemminki, Hägg, Järvenpää, Saarinen, Simonen & Kärhä 201, 10-11)

5.1.5 Lineaarisuus

Lineaarisuutta määritettäessä tutkittavien pitoisuuksien pitää olla mittausalueella. Mittausalue eli toiminta-alue on ryhmä suureita, jotka ovat samaa lajia. Suureiden arvot mitataan joko tunnetulla mittauslaitteella tai järjestelmällä, joiden epävarmuus tunnetaan. Lineaarisuus antaa tietoa hyväksyttävästä lineaarisesta korrelaatiosta saatujen tulosten ja näytteistä saadun pitoisuuden välillä. Kun mittauslaitteiston ulostulon ja sisäänmenon muutoksien suhde on vakio, voidaan järjestelmää pitää lineaarisena. (Hiltunen ym. 2011, 11-13)

5.1.6 Toteamisrajat

Mittausten toteamisraja voidaan määrittellä kaavalla:

$$dl = \bar{x}_0 + 3\delta_0 \quad (6)$$

dl = toteamisraja

\bar{x}_0 = nollanäytteen keskiarvo

δ_0 = nollanäytteen keskihajonta

Toteamisraja saadaan, kun analysoidaan nollanäytteitä toistuvasti. Saaduista tuloksista voidaan laskea keskiarvo ja hajonta, joista saadaan toteamisraja. Toteamisraja kertoo tutkittavan komponentin pienimmän pitoisuuden, joka voidaan määrittää luotettavasti. (Hiltunen ym. 2011, 13)

5.1.7 Määrittäminen eli kvantitointiraja

Määrittäminen eli kvantitointiraja määrittää pitoisuusalarajan aineessa, joka voidaan luotettavasti määrittää. Määrittäminen tapahtuu joko sopivalla mittanormilla tai varmennetulla vertaismateriaalilla, joilla tehdään 6-10 toistoa. On todettu, että tekemällä 6-10 toistoa mittauksessa, päästään lähelle kalibrointikäyrän alhaisinta pistettä. (Hiltunen 2011, 13)

5.1.8 Poikkeama

Kun tulos eroaa vertailuarvosta, puhutaan poikkeamasta. Poikkeaman suuruuteen vaikuttavat suoraan laitteissa tai ympäristössä tapahtuvat muutokset. Poikkeamaan vaikuttaa systemaattinen virhe ja satunnaisvirhe. Silloin kun poikkeama on pieni, on vaikea määrittellä, onko kyseessä satunnaisvirhe vai systemaattinen virhe. (Suomen ympäristökeskus 2006, 5)

5.1.9 Systemaattinen virhe

Tulokseen vaikuttava systemaattinen virhe johtuu näytteenoton ja analysoinnin välillä olevasta näytteen epästabiilisudesta, analyysin kaikkien olomuotojen määrittämisen epäonnistumisesta, erilaisista häiriöistä mittauksessa, virheellisestä kalibroinnista tai virheellisestä nollanäytekorjauksesta. Häiriöitä, jotka aiheuttavat virhettä, voivat olla muiden aineiden vasteet tai kalibraatiokäyrän kulmakertoimen ero kalibrointiliuosten ja näytteen välillä. (Suomen ympäristökeskus 2006, 5)

5.1.10 Satunnaisvirhe

Satunnaisvaihtelu vaikuttaa saataviin tuloksiin. Satunnaisvaihtelua ovat yksittäisissä tekijöissä epäsäännöllinen ja vaikeasti havaittava vaihtelu, erot reagenssienlisäyksessä, reaktioaikojen erot, muutokset laboratoriovälineiden ja –ympäristön puhtaudessa, mittalaitteiden epästabiilisuus, lukematarkkuus, lämpötilavaihtelut ja erilaiset kalibrointiliuokset. Satunnaisvaihtelu tapahtuu mittaustulosten välillä. (Suomen ympäristökeskus 2006, 5-6)

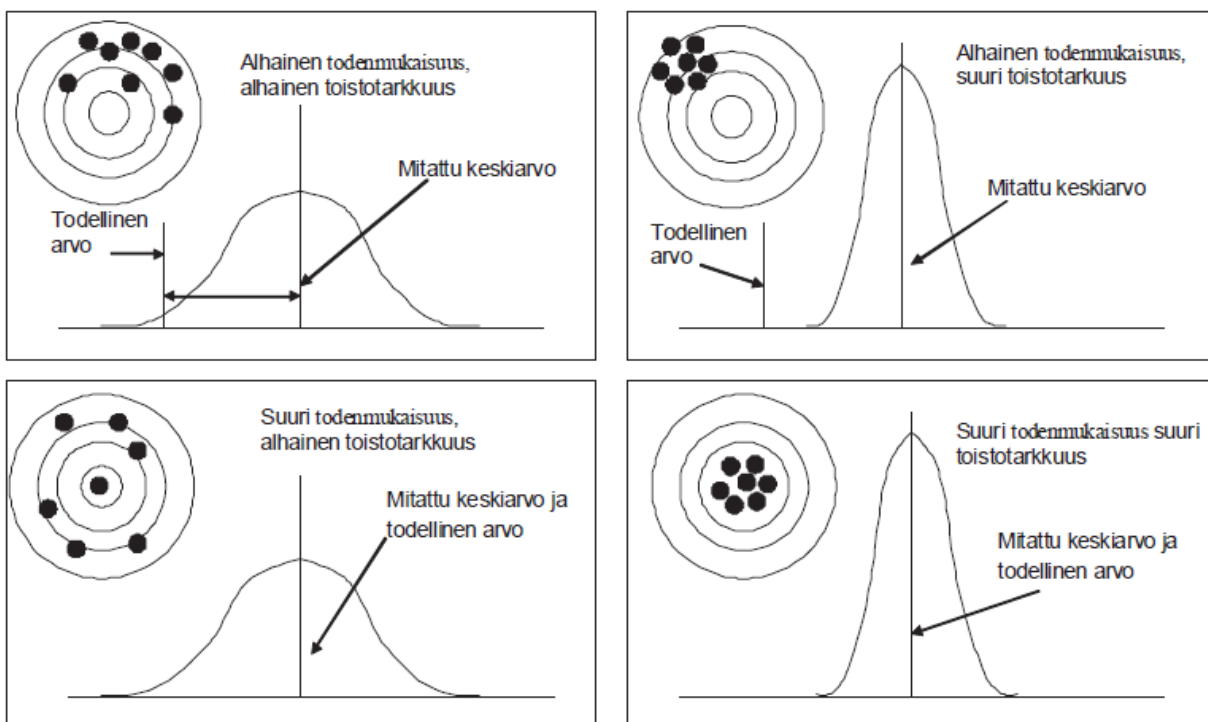
5.1.11 Saanto

Jokaisessa menetelmässä pitää erikseen määrittää komponentin saanto, koska mittauksen aikana on useita häiritseviä yhdisteitä, jotka vaikuttavat saatavaan saannon määrään. Mittauksessa saatu tulos on saanto, joka kertoo, kuinka paljon mittausmenetelmän avulla voidaan saada tutkittavaa komponenttia. Uudessa menetelmässä saatua saantoa voidaan esimerkiksi verrata jo tunnetulla menetelmällä saatuun saantoon. (Hiltunen ym. 2011, 16)

Kaikissa mittausten menetelmissä on häiriötekijöitä, jotka vaikuttavat mittaustulokseen. Siksi kaikille mittausten menetelmille määritetään häiriönkestävyys. Se kertoo kuinka hyvin mittausten menetelmä sietää mittaustuloksessa tapahtuvia pieniä muutoksia ja kuinka nämä muutokset vaikuttavat tulokseen. (Hiltunen ym. 2011, 16)

5.2 Normaalijakaumakäyrä

Kun satunnaisjakauman tulokset jaetaan ryhmiin, joilla on kapeat pitoisuusrajat, saadaan normaalijakaumakäyrä, johon sisäisen laadunvalvonnan valvontakortit pohjautuvat. Mitattujen tulosten pitää olla normaalijakaumakäyrän mukaisia, jolloin voidaan käyttää tilastollisia menetelmiä. Ajan saatossa laitteiston mittausteho saattaa muuttua, mikä vaikuttaa tuloksiin ja niiden pysymiseen normaalijakaumakäyrällä. Jos tulokset menevät yli tai jäävät alle normaalijakaumakäyrässä esitettyjen keskiarvojen. Tällöin ei voida käyttää tilastollisia menetelmiä, mutta ne voidaan hyväksyä, jos tulokset pysyvät hälytysrajoiden sisällä. Hälytysrajasta kerrotaan kappaleessa 5.4.1. (Suomen ympäristökeskus 2006, 5-6)



KUVA 5. Hajonnan vaikutus normaalijakaumakäyrän muotoon ja mittausten toistettavuuteen.

Normaalijakaumakäyrällä keskiarvo on aina käyrän maksimikohdassa. Keskihajonta on yksittäisten tulosten hajonta. Mittaustulosten hajonta vaikuttaa aina normaalijakaumakäyrään. Kuvassa 5 on neljä

normaalijakaumakäyrää, joista vasemmanpuoleiset on matalia sekä leveitä ja oikeanpuoleiset korkeita sekä kapeita. Vasemmanpuoleisissa jakaumissa toistettavuus on molemmissa huono, mutta todenmukaisuus on alemmalla käyrällä hyvä ja ylemmässä huono. Oikeanpuoleisissa jakaumissa on molemmissa erinomainen toistotarkkuus, mutta ylemmässä jakaumassa todenmukaisuus on huono. Alemmassa jakaumassa todenmukaisuus on hyvä. Se on ihannetapaus mittaustuloksen hajonnasta. (Suomen ympäristökeskus 2006, 5-6)

5.3 Analyytinen laatu ja sen valvonta

Kun tutkitaan ja määritellään näytteiden mittaustuloksia, on muistettava, ettei saatu tulos oli absoluuttisen oikea, vaan se sisältää virheen. Esimerkiksi mitattaessa samasta näytteestä kahta rinnakkaisnäytettä saadaan kaksi tulosta, jotka eroavat toisistaan. Usein tulosten käyttötarkoitus määrittää laadun, jolla mitauksia suoritetaan. Laatuvaatimuksissa käytetään yleensä kahta arvoasteikkoa pitoisuusyksikköä ja prosenttiyksikköä. (Suomen ympäristökeskus 2006, 3)

Laatuun kuuluu osana myös mittausepävarmuus. Mittausepävarmuus on usein verrannollinen pitoisuuteen. Ongelma syntyy, kun pitoisuus saavuttaa raja-arvon ja menee sen alle, mittausepävarmuus ei olekaan enää verrannollinen pitoisuuteen vaan se pysyy vakiona. Halutut laatuvaatimukset voidaan esittää mittausepävarmuuden vaatimuksina. (Suomen ympäristökeskus 2006, 3)

5.4 Laadunvalvontakortit

Laadunvalvonnassa käytetään apuna laadunvalvontakortteja. Analyysitulokset kirjataan korteille, jolloin on helppo seurata mittaustulosten laatuvaatimusten täyttymistä. Analyyseissä on mukana myös QC-näytteitä (Quality Control), jotka voidaan valmistaa standardiliuoksista, oikeista rutiininäytteistä, nollanäytteestä, laboratorion sisäisistä vertailumateriaaleista tai varmennetuista vertailumateriaaleista. (Suomen ympäristökeskus 2006, 12)

Kun tehdään laadunvalvontaa ja mittauksessa käytetään QC-näytteitä, tulokset merkitään ylös valvontakortteihin. Huomioidaan, että tuloksia ylös kirjattaessa QC-tulokset merkitään rutiininäytteiden tuloksiin verrattuna tarkemmin eli QC-tuloksissa on yksi merkitsevä numero enemmän kuin muissa tuloksissa.

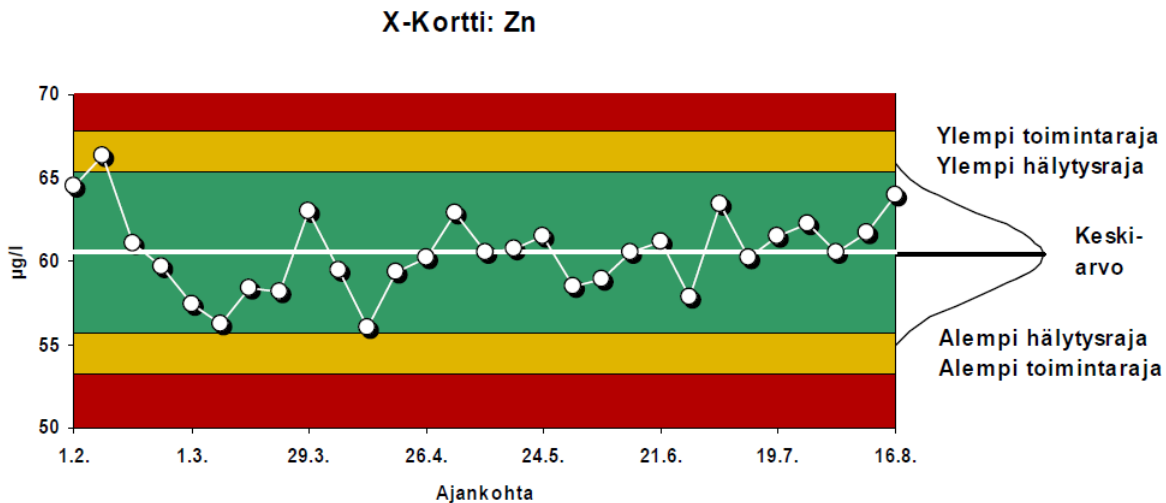
Korttiin ilmoitetaan kaikki tulokset myös määritysrajan alapuolella olevat ja negatiiviset tulokset. (Suomen ympäristökeskus 2006, 12)

Laadunvalvontakortteja on erilaisia eritarkoituksiin. X-kortissa on keskiviivan lisäksi ylempi ja alempi häiriöraja ja toimintaraja. Tämä valvontakorttityyppi on vanhimpia ja helppokäyttöisempiä valvontakortteja. Kortissa QC-arvot jakaantuvat joko todellisten tai odotusarvojen ympärille. Samalla voidaan helposti seurata systemaattisen virheen ja satunnaisvirheen summan vaikutusta yksittäisiin mittaustuloksiin. (Suomen ympäristökeskus 2006, 14)

5.4.1 X-valvontakortit

X-valvontakortteihin kuuluvat myös nollakortit ja saantokortit. Nollakortit ovat x-korttien erikoissovelluksia, joilla seurataan niitä näytteitä, jotka sisältävät erittäin pieniä pitoisuuksia tutkittavaa ainetta. Koska pitoisuudet tutkittavissa näytteissä ovat erittäin pieniä, kontaminaatiot näkyvät selvästi tuloksissa. Lisäksi voidaan tarkkailla mittauslaitteen tilaa. Tähän korttiin merkitään sekä positiiviset että negatiiviset arvot. Saantokortti on myös X-valvontakorttien sovellus. Siinä tutkitaan tunnettujen standardiliuosien saantojen avulla matriisihäiriöitä sekä kalibroinninmuuttujia, kuten suorankulmakerrointa ja –leikkauspistettä. (Suomen ympäristökeskus 2006, 14)

Kuvassa 6 on esimerkki X-valvontakortista ja sen suhteesta normaalijakaumakäyrään. Kuvan valvontakortissa on selkeästi erotettavissa viisi viivaa. Keskellä on keskiviiva, joka on QC-tulosten keskiarvo tai varmennettujen vertailumateriaalien vertailuarvo. Keskiviivan molemmin puolin ovat vihreät alueet, jotka päättyvät keltaiseen alueeseen. Keltaisen ja vihreän alueen välissä ovat hälytysrajat. Hälytysrajan etäisyys keskiviivasta on kaksi kertaa keskihajonnan pituinen matka. Keltaisen alueen jälkeen tulee punainen alue ja näiden kahden alueen välissä on toimintaraja. Toimintaraja on kolme kertaa keskihajonnan etäisyys keskiviivasta. Jos tulokset ylittävät toimintarajan, mittaustulos on virheellinen. (Suomen ympäristökeskus 2006, 14)



KUVA 6. Valvontakortin ja normaalijakauman yhteys. (Suomen ympäristökeskus 2006, 14)

5.4.2 R-valvontakortit

R-valvontakortit on tarkoitettu toistettavuuden seuraamiselle. Toisin kuin X-valvontakorteissa R-kortteista puuttuvat alemmat häiriörajat ja toimintarajat. R-korttien vaihteluväli saadaan, kun kahden tai useamman näytteen yksittäisten arvojen suurimmasta arvosta vähennetään pienin arvo. R-kortteja käytetään rinnakkaismääritysten tulosten välisen eron seuraamiseen. (Suomen ympäristökeskus 2006, 14-15)

5.5 Laadunohjausnäytteet

Laadunohjausnäytteet voidaan jakaa neljään kategoriaan. Quality Control-näytetyypit ovat I-IV. QC-näytetyyppi I on varmennettu vertailumateriaali-matriisi CRM (Certified reference materials), jonka avulla voidaan osoittaa systemaattiset virheet. Tässä tarkkaillaan tulosten keskihajonnan toistettavuutta. Yleensä vertailumateriaalien paremman homogeenisuuden takia toistettavuus on parempi kuin rutiini-näytteillä. QC-näytetyyppi I:ssä käytetään aina varmennettuja vertailumateriaaleja ja saaduista tuloksista nähdään välittömästi mahdolliset satunnaisvirheet ja systemaattiset virheet. Tulosten avulla voidaan määrittää myös mittausepävarmuus. (Suomen ympäristökeskus 2006, 16)

QC-näytetyyppi II:ssä käytetään standardiliuoksia, laboratorion sisäisiä vertailumateriaaleja tai vertailumateriaaleja. Tällä laaduntarkastelumenetelmällä voidaan selvittää mittaukseen vaikuttavat systemaattiset virheet ja satunnaisvirheet. Tarkoituksena on tarkastella mittauksen yhteydessä laboratorion sisäisen

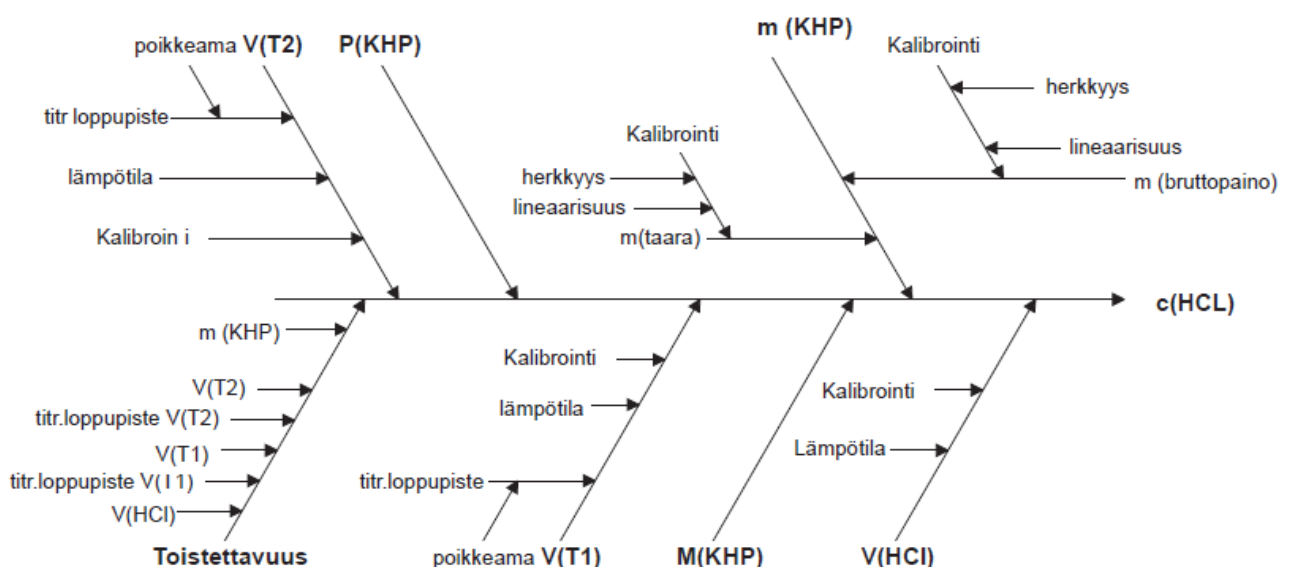
uusittavuuden laatua. QC-liuoksina käytettävät liuokset voidaan valmistaa laboratoriossa, mutta niissä on käytettävä eri kemikaaleja kuin kalibrointiliuoksissa. (Suomen ympäristökeskus 2006, 16-17)

QC-näytetyypissä III tutkitaan nollanäytettä. Sen avulla voidaan seurata toteamisrajoja ja näytteiden kontaminaatioita. Jos nollanäyte on mitattu virheellisesti, se vaikuttaa systemaattisen virheen esiintymiseen pienissä pitoisuuksissa. (Suomen ympäristökeskus 2006, 17)

Rutiininäytteelle käytetään omaa QC-näytetyypin IV menetelmää. Tätä menetelmää käytetään ainoastaan silloin, kun QC-näytetyyppien I ja II hajonta on pienempi kuin rutiininäytteessä tai QC-näytteen ovat epästabiileja. (Suomen ympäristökeskus 2006, 18)

5.6 Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuudella kuvataan mitatun tuloksen vaihtelua, sillä samasta näytteestä mitatut tulokset eivät koskaan ole täysin samanlaisia. Kun muodostetaan tulokselle mittausepävarmuutta, on huomioitava mahdollisimman tarkasti kaikki epävarmuutta aiheuttavat tekijät. On olemassa useita tapoja määrittää mittauksen epävarmuus, esimerkiksi voidaan piirtää kaavio (KUVA 7), josta nähdään suoraan millaiset tekijät epävarmuuteen vaikuttavat. Epävarmuuslähteitä voivat olla laite, ympäristö, käyttäjä, mitauskohde tai näytteenottotapa. (VTT 2007, 53; Hiltunen ym 2011, 35-38)



KUVA 7. Esimerkki epävarmuuslähteiden määrittämisestä kaaviossa HCl:lle happo-emästitrauksessa. (Hiltunen ym. 2011, 52)

Laitteen vaikutus tuloksiin riippuu laitteelle suoritetusta kalibroinnista, jolle määritetään oma epävarmuus, sekä kalibrointiin kuluneesta ajasta. Muita vaikuttavia tekijöitä on lineaarisuus ja ryömintä, joka koskee sekä nollapistettä että kalibrointia, sekä mittausten toistettavuus. Kalibrointia lukuun ottamatta kaikille muille yllä mainituille tekijöille valmistaja on laitteen käyttöohjeessa määrittänyt niiden vaikutuksen tulokseen. (Aunela-Tapola, Jormainen, Laukkarinen, Mehtonen, Puustinen, Salmikangas, Tolvanen & Valhman 1996, 34; Hiltunen ym. 2011, 35-38)

Ympäristön olosuhteilla on aina merkitystä mittaukseen. Suositeltavaa on, että mittaukset voitaisiin aina suorittaa samoissa olosuhteissa kuin kalibrointi. Lämpötila ilman suhteellinen kosteus ja ilmanpaine vaikuttavat mittaustulokseen, ne on hyvä merkitä muistiin. Koska lämpötilalla ja ilman kosteudella on erittäin suuri vaikutus mittauksiin ja laitteeseen, valmistaja antaa käyttöohjeissa valmiiksi lämpötila ja kosteus alueet, joilla laite toimii luotettavasti ja antaa tarkat mittaustulokset. (Aunela-Tapola ym. 1996, 38-39; Hiltunen ym. 2011, 35-38)

Useissa mittausohjeissa suositellaan, että mittauksia tehtäessä, ne suoritaisi aina sama mittaja, koska kaksi eri henkilöä, jotka tekevät tarkalleen saman mittauksen samalla laitteella saavat todennäköisesti toisistaan eroavat tulokset. Tämä johtuu muun muassa siitä, että mittaus saatetaan katkaista jo siinä vaiheessa, kun haluttu tulos on saavutettu tai koska ihmisillä on henkilökohtainen reagointiaika, mittauksen lopetusaika vaihtelee. (Hiltunen ym. 2011, 41)

Mittaustilanteessa suoritettava näytteenotto vaikuttaa lopulliseen epävarmuuteen, koska näytteenotto-kohta ei välttämättä ole aina homogeeninen. Esimerkiksi jos mitattavassa savupiipussa on laminaarisen virtauksen sijaan turbulентtinen virtaus, pitoisuudet piipun erikohdissa saattavat olla erilaiset. Ongelmana mittauksissa on laitteiston ja näytteen kontaminoituminen, mikä aiheuttaa häiriötä mittaustulokseen. Lisäksi kontaminaatio voi aiheuttaa piikkien päällekkäisyyttä, joka vaikeuttaa tulosten tulkintaa. Ilman kontaminaatiotakin kaasuseosnäytteitä mitattaessa voidaan havaita absorptiopiikkien päällekkäisyyttä, esimerkiksi veden piikkiryhmät peittävät usein tutkittavien yhdisteiden piikkejä tai piikkiryhmiä. Yksi merkittävä ongelma on näytteen häviäminen ennen kuin se saavuttaa analysaattorin. Tätä voidaan ehkäistä valitsemalla putkimateriaaleja, jotka eivät absorboi tutkittavia yhdisteitä. Inerttejä materiaaleja ovat polyeteeni, teflon, haponkestävä teräs sekä lasi. (Aunela-Tapola ym. 1996, 34; Hiltunen ym. 2011, 41-42)

Mittausepävarmuus voidaan laskea kahdella tavalla, joko tilastollisen menetelmän avulla tai muulla menetelmällä, josta kerrotaan enemmän kappaleessa 5.6.2. Epävarmuuden laskennassa kannattaa huomioida, että kokonaisepävarmuus koostuu aina mittauslaitteistosta, jonka epävarmuudet voidaan laskea, prosessiolosuhteista sekä mittaustapahtumasta. Prosessiolosuhteista ja mittaustapahtumasta aiheutuva epävarmuus voidaan tarvittaessa arvioida. (VTT 2007, 53)

Tärkeintä on huomioida, että laadunvarmistus on jatkuvaa, koska sillä on suuri merkitys mittausepävarmuuden suuruuteen. Säännöllinen laitteiston kalibrointi minimoi systemaattisen virheen vaikutuksen tuloksiin ja pienentää näin ollen mittausepävarmuutta. (VTT 2007, 53)

5.6.1 Mittausepävarmuuden määrittäminen tilastollisen menetelmän avulla

GUM 1995 ohjeistuksessa on käsitelty tilastollisella menetelmällä määritettävää epävarmuutta. Lisäksi erilaisia menetelmän ohjeistuksia ja esimerkkejä löytyy useista laatuoppaista. Oleellista tilastollisessa menetelmässä on, että mittauskohteessa tai mitattavasta aineesta on tehty lukuisia mittauksia, joiden tulokset on kirjattu ylös. Näiden mittaustulosten avulla lasketaan keskiarvo, joka on arvio todellisesta mittaustuloksesta. (Bell 2001, 4)

Tuloksista lasketun keskiarvon perusteella määritetään tuloksille keskihajonta s , joka on standardiepävarmuus, u . Alla olevan kaavan 7 avulla voidaan laskea mittaustulosten keskihajonta, jossa x_i on yksittäinen mittaustulos, \bar{x} on mittaustulosten laskettu keskiarvo ja n on mittauskertojen määrä. Yleensä hajonnan laskemiseen riittää 10 mittaustulosta. (Ehder 2005, 23; Bell 2001, 6-7)

$$u(x) = s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (7)$$

Saadun tuloksen perusteella voidaan laskea yhdistetty epävarmuus kaavan 8 avulla. Jossa x on mitta-arvoja $u(x)$ on standardiepävarmuus ja u_c yhdistetty standardiepävarmuus. Lopuksi voidaan laskea laajennettu epävarmuus kaavan 11 avulla. (Ehder 2005, 2; Bell 2001, 14-15)

$$u_c = \sqrt{\sum \left(\frac{u(x)}{x} \right)^2} \quad (8)$$

5.6.2 Mittausepävarmuuden määrittäminen muiden menetelmien avulla

Standardissa ISO 14956 ja GUM 1995 määritetään mittausepävarmuus mittauksissa. ISO 14956:ssa epävarmuutta arvioidaan kiinteästi asennetuissa laitteissa sekä sitä miten mitattavat arvot noudattavat mitaussuureita ja lisäksi standardi arvio mittausmenetelmän soveltuvuutta. GUM määrittää mittauksen epävarmuutta. Siinä käydään läpi miten laatua ylläpidetään mittauksissa ja miten lait ja asetukset vaikuttavat. Sekä ISO 14956 että GUM:ssa on esitetty mittausepävarmuuden laskeminen. Jos epätarkkuuden virheen ylä- ja alarajat ovat symmetriset nollan molemmin puolin, voidaan laskea standardiepävarmuuskomponentti, u_p , kaavan 9 avulla. (VTT 2007, 53; JCGM 2008; SFS 2002)

$$u_p = \frac{\Delta x_p}{\sqrt{3}} \quad (9)$$

Kun kaikki standardiepävarmuuskomponentit on määritetty ja laskettu, voidaan laskea standardiepävarmuus, u_c , kaavan 10 mukaan. Standardiepävarmuudessa kaikki standardiepävarmuuskomponentit korotetaan toiseen potenssiin ja lasketaan saatujen tulosten summa, josta otetaan neliö. Standardiepävarmuuskomponentteja, jotka vaikuttavat analysaattoriin, voivat olla lineaarisuus, kohina, toistettavuus ympäristön lämpötila ja paine, muiden kaasujen häiriövaikutus, kaasun kuivauksen vaikutus sekä kalibraatiokaasun epävarmuus. (VTT 2007, 54)

$$u_c = \sqrt{\sum u_p^2} \quad (10)$$

Kun saadaan standardiepävarmuus laskettua, voidaan määrittää mittauksen laajennettu epävarmuus, U , kaavan 11 avulla. Laajennetussa epävarmuudessa käytetään kattavuuskerrointa, k , joka on 2, kun normaalijakauman luotettavuus väli on 95%. (VTT 2007, 54)

$$U = k * u_c \quad (11)$$

5.7 Mittauskäytäntö

Jotta laite pysyisi hyvässä kunnossa ja mittaustulosten laatu haluttuna, huomioidaan joitakin yleisiä mittauskäytäntöön liittyviä ohjeistuksia. Näitä ohjeita löytyy kansainvälisestä standardista ISO 17025. Standardin määrittelemien mittauskäytäntöjen noudattaminen auttaa tulosten laadunhallinnassa ja helpottaa tulosten vertailua muiden laboratorioden kanssa. (Bell 2001, 21-22; ISO 17025 2005)

Hyvään mittauskäytäntöön kuuluu laitteen valmistajan ohjeiden seuraaminen käytön ja huollon osalta. Lisäksi laitteen käyttäjän tulisi tuntea laitteen toiminta ja käyttö. Näillä toimenpiteillä voidaan parantaa tulosten laatua ja luotettavuutta sekä laitteen käyttöikä. (Bell 2001, 21-22)

On tärkeää tarkistaa ja validoida laite tasaisin väliajoin, jolloin on helpompi seurata laitteen kuntoa ja mittaustulosten laatua. Esimerkiksi säännöllinen kalibrointi auttaa seuraamaan mittaustuloksissa tapahtuvaa muutosta ja sitä kautta epävarmuuden kasvamista. (Bell 2001, 21-22)

Mittaustulosten tallentamisesta voi olla suuri apu myöhemmin, jos tuloksista löytyy huomautettavaa. Gasmet tallentaa automaattisesti kaikki mittaustulokset. Lisäksi kannattaa kirjata ylös tietoja, joilla on vaikutusta mittaustuloksiin, kuten ympäristön lämpötila ja paine. Tulosten laskennassa huomiota kannattaa kiinnittää oikeiden kaavojen käyttöön ja laskentatulosten pyöristämiseen. (Bell 2001, 21-22)

LÄHTEET

- Aunela-Tapola, L. Jormanainen, P. Laukkarinen, A. Mehtonen, A. Puustinen, H. Salmikangas, T. Tolvanen, M. Valhman, T. 1996. Päästömittausten laadunvarmistus. Päästöjen määrityksen epävarmuuteen vaikuttavat tekijät. VTT tiedotteita. Espoo. 34, 38-39.
- Bell, S. 2001. A Beginner's Guide to Uncertainty of Measurement. Measurement Good Practice Guide No. 11. National Physical Laboratory. United Kingdom. Issue 2. 4, 6-7, 14-15, 21-22.
- Calcmnet. 2014. User's Guide and Reference Manual. Gasmnet™ Calcmnet for Windows. Versio 12.16. Helsinki. 9-12, 15-16, 21-32, 56-57, 66, 85, 87, 109, 129-130.
- Calcmnet™ standard version. 2016. Global Solutions for Gas Monitoring. Www-dokumentti. Saatavilla: <http://www.gasmet.com/products/software/calcmnet-standard-version>. Viitattu 4.12.2016.
- Ehder, T. 2005. Kemia metrologian opas. Metrologian neuvottelukunta. Mikes. Kemia ja mikrobiologian jaosto. Kemia työryhmä. Helsinki, 23-24.
- Environment Agency. 2012. Measuring stack gas emissions using FTIR instruments. Technical Guidance Note M22. 2.
- Gasmnet. 2016a. Gasmnet DX4000 user training. 5-7, 10-18, 45-46, 67.
- Gasmnet. 2016b. Gasmnet™ DX4000. Global Solutions for Gas Monitoring. Www-dokumentti. Saatavilla: <http://www.gasmet.com/products/portable-gas-analyzers/dx4000>. Viitattu 4.12.2016.
- Gasmnet Technologies. 2016. Gasmnet Structure and multicomponent analysis principle.
- Hiltunen, E. Linko, L. Hemminki, S. Hägg, M. Järvenpää, E. Saarinen, P. Simonen, S. Kärhä, P. 2011. Laadukkaan mittaamisen perusteet. Mikes. Metrologian neuvottelukunta. Espoo. 10-13, 16, 35-38, 41-42, 52.

Interferometri. Saatavilla: <http://viesti.physics.aalto.fi/pub/kurssit/Tfy-3.15xx/Teoria/tyo25.pdf>. Viitattu 4.12.2016.

ISO 17025. 2005. Testaus- ja kalibrointilaboratorioiden pätevyys. Yleiset vaatimukset. Helsinki. SFS.

Jauhiainen, T.-P. 2008. Orgaaninen spektroskopia. Opetusmoniste. Kemian laitos. Joensuun yliopisto. 1-3, 22.

JCGM. 2008. Evaluation of measurement data – Guide to the uncertainty in measurement. GUM 1995 with minor corrections. First Edition.

Mikel, D. K. Merrill, R. Colby, J. Footer, T. Crawford, P. Alvarez-Aviles, L. 2011. EPA Handbook: Optical Remote Sensing for Measurement and Monitoring of Emissions Flux. U.S. Environmental Protection Agency. 3-4.

Mäki, T. Posio, J. 2004. Savukaasumittaukset. Raportti B No 51. Sääntötekniikan laboratorio. Prosessitekniikan osasto. Oulun yliopisto. 2-3.

Paul Gothe GmbH. 2016. Heated Gothe-Gas Sample Probe. Your Manufacturer of Emission Control Technology since 1924. Saatavilla: https://www.paulgothe.com/epages/62307369.sf/en_GB/?Object-Path=/Shops/62307369/Products/4.21GS-A-1000/SubProducts/4.21GS-A-1000. Viitattu 4.12.2016.

Pieniniemi, K. 2006. Instrumentaalimenetelmät orgaanisessa kemiassa. Luentomateriaali. 1, 7.

SFS ISO 14789. 2005. Stationary source emissions. Determination of volume concentration of oxygen (O₂). Reference method. Paramagnetism. Helsinki. Suomen Standardisoimisliitto SFS.

SFS 14792. 2005. Stationary source emissions. Determination of mass concentration of nitrogen oxides (NO_x). Reference method: Chemiluminescence. Helsinki. Suomen Standardisoimisliitto. SFS.

SFS ISO 14956. Air Quality. Evaluation of the suitability of a measurement procedure by comparison with a required measurement uncertainty. Helsinki. Suomen Standardisoimisliitto SFS.

Sjöholm, P. 2015. Uudet vaatimukset savukaasujen puhdistuslaitteille. Turvallisuus ja ympäristö. Promait kunnossapidon erikoislehti. Saatavilla: <http://www.promaintlehti.fi/Turvallisuus-ja-ymparisto/Uudet-vaatimukset-savukaasujen-puhdistuslaitteille>. Viitattu 4.12.2016

Specac. 2016. Short Pathlength Gas Cell. IR Sampling Accessories & Press Solutions. Saatavilla: <http://www.specac.com/products/gas-transmission-cell/short-pathlength-gas-cell/633>. Viitattu 4.12.2016.

Suomen ympäristökeskus. 2006. Sisäinen laadunohjaus. Käsikirja kemian laboratorioille. Nordtest raportti T569. Edita Prima Oy. Helsinki. 3-6, 11-12, 14-18, 30, 34.

Thermo Nicolet. 2001. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry. Thermo Nicolet Corporation. U.S.A.

Torvela, H. 1993. Päästönmittausten perusteet. Opetushallitus. Painatuskeskus Oy. Helsinki.

VTT. 2007. Päästömittausten käsikirja osa 1. Päästömittaustekniikan perusteet. 32, 52-54.

VTT. 2004. Päästömittausten käsikirja osa 3. Laitetoimittajien näkemys päästömittauslaitteiden laadunvarmistamisesta. 15-16.