

2007

Stacionární zdroje emisí - Stanovení hmotnostní koncentrace PCDD/PCDF a dioxinům podobných PCB - Část 3: Identifikace a stanovení PCDD/PCDF	ČSN EN 1948-3 83 4745
--	---------------------------------

Stationary source emissions - Determination of mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs -

Part 3: Identification and quantification of PCDDs/PCDFs

Emissions de sources fixes - Détermination de la concentration massique en PCDD/PCDF et PCB de type dioxine -

Partie 3: Identification et quantification de PCDD/PCDF

Emissionen aus stationären Quellen - Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF und dioxin-ähnlichen

PCB - Teil 3: Identifizierung und Quantifizierung von PCDD/PCDF

Tato norma je českou verzí evropské normy EN 1948-3:2006. Překlad byl zajištěn Českým normalizačním institutem. Má stejný status jako oficiální verze uvedené evropské normy.

This standard is the Czech version of the European Standard EN 1948-3:2006. It was translated by Czech Standards Institute. It has the same status as the official version.

Nahrazení předchozích norem

Touto normou se nahrazuje ČSN EN 1948-3 (83 4745) z července 1998.

Národní předmluva

Změny proti předchozí normě

V normě jsou na rozdíl od původní provedeny změny v normativní části. Jejich výčet je uveden v předmluvě k normě.

Informace o citovaných normativních dokumentech

EN 1948-1:2006 zavedena v ČSN EN 1948-1 (83 4745) Stacionární zdroje emisí - Stanovení hmotnostní koncentrace PCDD/PCDF a dioxinům podobných PCB - Část 1: Vzorkování PCDD/PCDF.

EN 1948-2:2006 zavedena v ČSN EN 1948-2 (83 4745) Stacionární zdroje emisí - Stanovení hmotnostní koncentrace PCDD/PCDF a dioxinům podobných PCB - Část 2: Extrakce a čištění PCDD/PCDF.

Souvisící ČSN

ČSN ISO 31-0 (01 1300) Veličiny a jednotky. Část 0: Všeobecné zásady

ČSN ISO 31-8 (01 1300) Veličiny a jednotky. Část 8: Fyzikální chemie

Upozornění na národní poznámky

Do normy byly k předmluvě, k článkům 12, 13 a 14.1 a k příloze B a F doplněny informativní národní poznámky.

Vypracování normy

Zpracovatel: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Doc.Ing. František Skácel, CSc.
a Ing. Viktor Tekáč, Ph.D.

Technická normalizační komise: TNK č. 117 „Kvalita ovzduší“

Pracovník Českého normalizačního institutu: Ing. Oldřich Čermák

EVROPSKÁ NORMA	EN 1948-3
EUROPEAN STANDARD	
NORME EUROPÉENNE	
EUROPÄISCHE NORM	Březen 2006

Stacionární zdroje emisí - Stanovení hmotnostní koncentrace
PCDD/PCDF a dioxinům podobných PCB - Část 3: Identifikace a stanovení
PCDD/PCDF
Stationary source emissions - Determination of mass concentration
of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs - Part 3: Identification
and quantification of PCDDs/PCDFs

Emissions de sources fixes - Détermination
de la concentration massique en PCDD/PCDF
et PCB de type dioxine - Partie 3:
Identification
et quantification de PCDD/PCDF

Emissionen aus stationären Quellen -
Bestimmung der Massenkonzentration von
PCDD/PCDF
und dioxin-ähnlichen PCB - Teil 3:
Identifizierung
und Quantifizierung von PCDD/PCDF

Tato evropská norma byla schválena CEN 2006-01-23.

Členové CEN jsou povinni splnit Vnitřní předpisy CEN/CENELEC, v nichž jsou stanoveny podmínky, za kterých se musí této evropské normě bez jakýchkoliv modifikací dát status národní normy. Aktualizované seznamy a bibliografické citace týkající se těchto národních norem lze obdržet na vyžádání v Řídicím centru nebo u kteréhokoliv člena CEN.

Tato evropská norma existuje ve třech oficiálních verzích (anglické, francouzské, německé). Verze v každém jiném jazyce přeložená členem CEN do jeho vlastního jazyka, za kterou zodpovídá a kterou notifikuje Řídicímu centru, má stejný status jako oficiální verze.

Členy CEN jsou národní normalizační orgány Belgie, České republiky, Dánska, Estonska, Finska, Francie, Irsko, Islandu, Itálie, Kypru, Litvy, Lotyšska, Lucemburska, Maďarska, Malty, Německa, Nizozemska, Norska, Polska, Portugalska, Rakouska, Rumunska, Řecka, Slovenska, Slovinska, Spojeného království, Španělska, Švédsko a Švýcarska.

CEN

Evropský výbor pro normalizaci

European Committee for Standardization

Comité Européen de Normalisation

Europäisches Komitee für Normung

Řídicí centrum: rue de Stassart 36, B-1050 Brusel

© 2006 CEN Veškerá práva pro využití v jakékoli formě a jakýmikoli prostředky

Ref. č. EN 1948-3:2006 E

jsou celosvětově vyhrazena národním členům CEN.

Úvod	7
1 Předmět normy	8
2 Citované normativní dokumenty	8
3 Termíny a definice	8
4 Značky a zkratky	10
4.1 Obecné	10
4.2 Kongenery PCDD/PCDF	11
5 Podstata postupu identifikace a stanovení	11
6 Zařízení, materiály a standardy značené ¹³ C ₁₂	11
7 Bezpečnostní opatření	12
8 Požadavky na řízení jakosti při identifikaci a stanovení	12
8.1 Minimální požadavky při identifikaci kongenerů PCDD/PCDF	12
8.2 Suma izomerů kongenerů PCDD/PCDF	13
8.3 Minimální požadavky pro stanovení	13
9 Kritéria prokazování jakosti při extrakci, čištění a stanovení slepých	

pokusů.....	14
10 Kalibrace HRGC/HRMS.....	14
11 Zpracování výsledků analýzy HRGC/HRMS.....	15
11.1 Vyjádření koncentrace ve vzorku.....	15
11.2 Výpočet výtěžnosti extrakčních standardů.....	16
11.3 Výpočet výtěžnosti vzorkovacích standardů.....	17
12 Zpracování výsledků měření.....	17
13 Protokol o analýze.....	18
14 Charakteristiky metody.....	19
14.1 Všeobecně.....	19
14.2 Vnitrolaboratorní výsledky.....	19
14.3 Mezilaboratorní výsledky.....	20
14.4 Meze stanovitelnosti.....	20
15 Rušivé vlivy.....	21
Příloha A (informativní) Příklady postupů analýzy PCDD/PCDF v emisních vzorcích pomocí plynové chromatografie	

s detekcí hmotnostní spektrometrií.....	22
Příloha B (informativní) Odhad nejistoty měření a shodnosti stanovení polychlorovaných dibenzo- <i>p</i> -dioxinů a dibenzofuranů	30
Příloha C (informativní) Hmotnosti sledovaných iontů PCDD a PCDF.....	34
Příloha D (informativní) Relativní četnost výskytu izotopů chlorovaných iontů a jejich poměr pro kongenery PCDD/PDFD obsahující 4 až 8 atomů chloru.....	35
Příloha E (informativní) Další obecná doporučení pro separaci, detekci a stanovení PCDD/PCDF.....	36
Příloha F (informativní) Určení variability založené na výsledcích validačních zkoušek.....	37
Příloha G (informativní) Vztah ke směrnici EU.....	44
Bibliografie	45

Předmluva

Tato evropská norma (EN 1948-3:2006) byla vypracována technickou komisí CEN/TC 264 „Kvalita ovzduší“, jejíž sekretariát zajišťuje DIN.

Této evropské normě je nutno nejpozději do září 2006 dát status národní normy, a to buď vydáním identického textu, nebo schválením k přímému používání, a národní normy, které jsou s ní v rozporu, je nutno zrušit nejpozději do září 2006.

Je třeba věnovat pozornost skutečnosti, že některé části této normy mohou být předmětem patentových práv. CEN (nebo CENELEC) za identifikaci jednoho či více těchto patentových práv nezodpovídá.

Tato evropská norma nahrazuje EN 1948-3:1996.

Tato evropská norma byla vypracována s mandátem uděleným CEN Evropskou komisí a Evropskou asociací volného obchodu. Odpovídá základním požadavkům Směrnice 94/67/ES ze dne 16. prosince

1994 o spalování nebezpečných odpadů [i]. Tato směrnice je nyní nahrazena Směrnicí Evropského parlamentu a Rady 2000/76/ES ze dne 4. prosince 2000 o spalování odpadů [ii] a tato evropská norma proto odpovídá základním požadavkům této nové Směrnice EU 2000/76/ES (viz příloha G).

Shodnost*) a charakteristiky byly určeny v letech 1992 až 1995 v průběhu čtyř srovnávacích a validačních zkoušek prováděných ve spalovnách odpadů a financovaných Evropskou komisí, Evropským sdružením volného obchodu a Německou spolkovou agenturou pro ochranu životního prostředí.

Revize této EN provedená v letech 2001 až 2004 se týkala pouze normativní části. Informace uvedené v informativních přílohách, jako jsou příklady postupu, nebyly změněny, protože odpovídaly tehdejší úrovni znalostí nabytých v průběhu validačních zkoušek EN 1948:1996 prováděných v rozmezí let 1992 až 1995.

Tato evropská norma EN 1948:2006 sestává ze tří částí věnovaných stanovení hmotnostní koncentrace PCDD a PCDF v emisích stacionárních zdrojů:

Část 1: Vzorkování PCCD/PCDF;

Část 2: Extrakce a čištění PCCD/PCDF;

Část 3: Identifikace a stanovení PCCD/PCDF.

Pro stanovení dioxinů jsou nezbytné všechny tři uvedené části.

Pro vzorkování, extrakci a analýzu PCB podobných dioxinů je vypracována technická specifikace CEN/TS 1948-4 1), která po provedení příslušných validačních zkoušek nebo po uplynutí doby tři let pro schválení bude převedena na evropskou normu.

Důležité změny provedené touto revizí EN 1948-3:

1. **Název:** Rozšíření názvu s ohledem na budoucí EN 1948-4 pro stanovení PCB podobných dioxinů

2. **Předmluva:**

- Odstranění všech předběžných dokumentů použitých při přípravě EN 1948 a názvy všech normalizačních orgánů zúčastněných na přípravě EN 1948
- Doplnění nejnovějších informací týkajících se mandátů tohoto normalizačního projektu a splnění základních požadavků Směrnice EU 94/67/ES a 2000/76/ES
- Doplnění poznámkou, že tato revize se týká pouze normativních částí této normy. Informativní příloha A „Příklady postupu“ zůstala nezměněna a odpovídá tehdejší úrovni znalostí nabytých v průběhu validačních zkoušek EN 1948:1996 prováděných v rozmezí let 1992 až 1995.
- Doplnění poznámkou týkající se budoucí normy EN 1948-4 věnované analýzám PCB

*) **NÁRODNÍ POZNÁMKA 1** V souvislosti se zavedením mezinárodní normy ISO 6879:1995 do soustavy českých technických norem je nutné upozornit na změny používání termínů „přesnost“ a „správnost“ oproti běžným a v praxi používaným termínům (odborná literatura, starší technické

normy, vysokoškolská skripta a učebnice, některé právní dokumenty apod.).

Při zavádění mezinárodních norem ISO z oblasti statistiky do soustavy českých norem (zejména ISO 3534-1, ISO 3534-2 a ISO 5725) byl pro překlad termínu „accuracy“ použit nově český ekvivalent „přesnost“ a pro „precision“ český ekvivalent „shodnost, příp. preciznost“.

- 1) Bude publikována.

Strana 6

3. **Předmět normy:**

- Doplnění ustanovením, že EN 1948 lze použít pro široká rozmezí hmotnostních koncentrací a různé zdroje emisí
- Doplnění poznámkou, že popsané měřicí metody jsou vhodné i pro stanovení netěkavých látek, např. PCB

4. **Normativní odkazy:**

- Doplnění nejnovějších odkazů na EN 1948-1:2006 a EN 1948-2:2006

5. **Kapitola 3 Termíny a definice:**

- Rozdělení na kapitolu 3 „Termíny a definice“ a kapitolu 4 „Značky a zkratky“ a následné odlišné číslování následujících kapitol
- Upravená definice „terénního slepého pokusu“
- Upravená definice „analytického slepého pokusu“
- Upravená definice „vzorkovacího standardu“: týká se pouze furanů
- Termín „nástríkový standard“ přejmenován na „standard pro určení výtěžnosti“
- Upravená definice „standardu pro určení výtěžnosti“: pouze pro dioxiny
- Doplněna definice „PCB s vlastnostmi dioxinů“
- Upravená definice a požadavky izokinetického odběru vzorku podle EN 13284-1:2001
- Doplněna definice a výpočet meze detekce
- Doplněna definice a výpočet meze stanovitelnosti
- Doplněny definice WHO pro TEF a TEQ

6. **Kapitola 8.1 Minimální požadavky identifikace kongenerů PCDD/PCDF:**

- V případě, že je doložena absence rušivých látek, lze upustit od požadavku přípustné hodnoty rozlišení v rozsahu 6 000 až 10 000
- Zrušení možnosti použití jiných postupů vykazujících splnění požadavků uvedených v této normě k identifikaci
- Jednotné určení retenčních časů všech přirozených kongenerů v rozmezí +3 s až 0 s vzhledem ke kongenerům značeným $^{13}\text{C}_{12}$
- Vyjasnění požadavku určujícího, že poměr signál-šum nezpracovaných hodnot přirozených signálů použitých k identifikaci musí být nejméně 3:1, jak je uvedeno na obrázku 1

7. **Článek 8.3 Minimální požadavky stanovení:**

- Úprava požadavků týkajících se stanovení v 8.3.a, c, e, f, g, h, i

- h) Výpočet meze stanovitelnosti podle nové definice
- i) Další požadavek na postup stanovení vycházející z použití dvou izotopů

8. Článek 11 Stanovení na základě výsledků HRGC/HRMS:

- Úprava postupu stanovení (tabulka 1): Stanovení dioxinů s dioxiny značenými $^{13}\text{C}_{12}$, stanovení furanů s furany značenými $^{13}\text{C}_{12}$
- Úprava postupu výpočtu výtěžnosti vzorkovacích standardů (tabulka 3): Vzorkovací furanové standardy značené $^{13}\text{C}_{12}$ jsou vztaženy k extrakčním furanovým standardům značeným $^{13}\text{C}_{12}$

9. Článek 12 Výpočet výsledků měření: Sloučení dvou původně uvedených rovnic do jediného vztahu pro výpočet koncentrace emitovaných PCDD/PCDF a úprava popisu rovnice

10. Příloha B: Dodatečná příloha B pro odhad nejistoty a přesnosti stanovení polychlorovaných PCDD/PCDF

11. Příloha G Úprava poznámky týkající se mandátu pro tento normalizační projekt a splnění základních požadavků směrnic EU 94/67/ES a 2000/76/ES

12. Bibliografie: Doplněna novými odkazy

Podle Vnitřních předpisů CEN/CENELEC jsou tuto evropskou normu povinny zavést národní normalizační organizace následujících zemí: Belgie, České republiky, Dánska, Estonska, Finska, Francie, Irsko, Island, Itálie, Litvy, Lotyšsko, Lucembursko, Kypr, Maďarsko, Malty, Německo, Nizozemsko, Norsko, Polsko, Portugalsko, Rakousko, Rumunsko, Řecko, Slovensko, Slovinsko, Spojeného království, Španělsko.

Úvod

Polychlorované dibenzodioxiny (PCDD) a polychlorované dibenzofurany (PCDF) jsou dvě skupiny příbuzných chlorovaných aromatických etherů. Skládají se celkem z 210 chemických individuů (kongenerů): 75 PCDD a 135 PCDF.

PCDD a PCDF mohou vznikat při hoření organických materiálů. Vznikají také jako nežádoucí vedlejší produkty při výrobě nebo dalším zpracování chlorovaných organických sloučenin. PCDD a PCDF vstupují do životního prostředí emisemi a použitím kontaminovaných materiálů. Vyskytují se obecně ve velmi nízkých koncentracích. Toxikologicky nejvýznamnější jsou 2,3,7,8-tetrachlorované kongenery. V porovnání s tetrachlorovanými až oktachlorovanými dibenzodioxiny/dibenzofurany je skupina 74 monochlorovaných až trichlorovaných dibenzodioxinů/dibenzofuranů toxikologicky mnohem méně významná (faktory ekvivalentu toxicity viz příloha A EN 1948-1:2006).

Metody uvedené v této evropské normě by měli používat pouze zkušení pracovníci, kteří jsou vyškoleni v nakládání s vysoce toxickými sloučeninami.

1 Předmět normy

Tato část evropské normy stanoví postup extrakce a čištění odebraných vzorků PCDD/PCDF. Je nedílnou součástí celkového postupu měření. Pro stanovení PCDD/PCDF je nezbytné použití dalších dvou částí EN 1948-1:2006 a EN 1948-2:2006 určujících postupy odběru, extrakce a čištění vzorků.

Tato evropská norma byla vypracována pro měření hmotnostních koncentrací PCDD/PCDF okolo 0,1 ng I-TEQ/m³ v odpadních plynech ze stacionárních zdrojů.

Tato evropská norma stanoví jak metodu validace, tak soubor požadavků řízení jakosti, které musí být splněny při použití postupů identifikace a stanovení PCDD/PCDF. Některé metody jsou podrobně popsány v příloze A jako příklady schválených postupů.

Každá z tří metod odběru vzorku (část 1) může být pro vytvoření celkového postupu měření doplněna extrakcí a čištěním (část 2) a identifikací a stanovením (část 3).

V průběhu srovnávacích měření uvedených tří metod odběru vzorku prováděných ve spalovnách komunálního odpadu při úrovni emisí asi 0,1 ng I-TEQ/m³ se tyto metody jeví jako srovnatelné s očekávanou hodnotou nejistoty. Validační zkoušky byly prováděny s odpadními plyny ze spaloven komunálního odpadu s obsahem asi 0,1 ng I-TEQ/m³ a s obsahem prachových částic od 1 mg/m³ do 15 mg/m³. Přestože tato evropská norma byla vypracována a validována především pro odpadní plyny produkované spalovnami odpadů, zkušenosti z praxe prokázaly, že jí lze použít v širokém rozsahu koncentrací a pro různé zdroje emisí.

Postup uvedený ve všech třech částech EN 1948:2006 určuje požadavky, které je nutné splnit při stanovení všech 2,3,7,8-chlorovaných kongenerů PCDD/PCDF nezbytných pro výpočet celkového I-TEQ (viz tabulka A.1 EN 1948-1:2006).

Přestože dosud nejsou k dispozici příslušné validované charakteristiky, jsou uvedené měřicí metody vhodné nejen pro stanovení PCDD/PCDF, ale i pro stanovení ostatních netěkavých sloučenin, jako například PCB podobných dioxinům (podrobnosti týkající se odběru a analýzy vzorků viz CEN/TS 1948-4).

-- Vynechaný text --