

PŘEDBĚŽNÁ ČESKÁ TECHNICKÁ NORMA

ICS 13.030.20 **Květen 2014**

Kaly, upravený bioodpad a půdy - Stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků (PAH) plynovou chromatografií (GC) a vysokoučinnou kapalinovou chromatografií (HPLC)

ČSN P
CEN/TS 16181
83 8055

Sludge, treated biowaste and soil – Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) by gas chromatography (GC) and high performance liquid chromatography (HPLC)

Boues, bio-déchets traités et sols – Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) par chromatographie en phase gazeuse et chromatographie liquide a haute performance

Schlamm, behandelter Bioabfall und Boden – Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) mittels Gaschromatographie (GC) und Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC)

Tato předběžná norma je českou verzí technické specifikace CEN/TS 16181:2013. Překlad byl zajištěn Úřadem pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. Má stejný status jako oficiální verze.

This prestandard is the Czech version of the Technical Specification CEN/TS 16181:2013. It was translated by the Czech Office for Standards, Metrology and Testing. It has the same status as the official version.

Národní předmluva

Upozornění na používání této normy

Tato předběžná česká technická norma přejímá technickou specifikaci CEN/TS 16181:2013 vydanou v souladu s vnitřními předpisy CEN/CENELEC, část 2 a je určena k ověření. Případné připomínky k obsahu normy přijímá Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, odbor technické normalizace.

Převzetí TS do národních norem členů CEN/CENELEC není povinné a tato TS nemusí být na národní úrovni převzata jako normativní dokument.

Informace o citovaných dokumentech

EN 15934 zavedena v ČSN EN 15934 (83 8125) Kaly, upravený bioodpad, půdy a odpady – Výpočet podílu sušiny po stanovení zbytku po sušení nebo obsahu vody

EN 16179 zavedena v ČSN EN 16179 (83 8115) Kaly, upravený bioodpad a půdy – Návod pro úpravu vzorků

EN ISO 5667-15 zavedena v ČSN EN ISO 5667-15 (75 7051) Jakost vod – Odběr vzorků – Část 15: Pokyny pro konzervaci a manipulaci se vzorky kalu a sedimentu

EN ISO 16720 zavedena v ČSN EN ISO 16720 (83 6159) Kvalita půdy – Předúprava vzorků lyofilizací pro následnou analýzu

EN ISO 22892 zavedena v ČSN EN ISO 22892 (83 6701) Kvalita půdy – Pokyny pro identifikaci cílových sloučenin plynovou chromatografií a hmotnostní spektrometrií

ISO 8466-1 zavedena v ČSN ISO 8466-1 (75 7031) Jakost vod – Kalibrace a hodnocení analytických metod a určení jejich charakteristik – Část 1: Statistické hodnocení lineární kalibrační funkce

ISO 18512 nezavedena

Souvisící ČSN

ČSN EN 15308 (83 8028) Charakterizace odpadů – Stanovení vybraných polychlorovaných bifenylnů (PCB) v pevných odpadech kapilární plynovou chromatografií s detektorem elektronového záchytu nebo detekcí hmotnostní spektrometrie

ČSN EN 15527 (83 8029) Charakterizace odpadů – Stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků (PAH) v odpadech plynovou chromatografií s hmotnostním spektrometrem (GC/MS)

ČSN EN ISO 17993 (75 7555) Jakost vod – Stanovení 15 polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU) metodou HPLC s fluorescenční detekcí po extrakci kapalina-kapalina

ČSN ISO 5725-2 (01 0251) Přesnost (správnost a shodnost) metod a výsledků měření – Část 2: Základní metoda pro stanovení opakovatelnosti a reprodukovatelnosti normalizované metody měření

ČSN ISO 28540 (75 7556) Kvalita vod – Stanovení 16 polycyklických aromatických uhlovodíků (PAH) ve vodě – Metoda plynové chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí (GC-MS)

Upozornění na národní poznámky

Do normy byla k článku 8.1 doplněna informativní národní poznámka.

Vypracování normy

Zpracovatel: Sweco Hydroprojekt a. s., Praha, IČ 26475081, Ing. Lenka Fremrová

Pracovník Úřadu pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví: Ing. Jan Šuser

TECHNICKÁ SPECIFIKACE CEN/TS 16181

TECHNICAL SPECIFICATION

SPÉCIFICATION TECHNIQUE

TECHNISCHE SPEZIFIKATION Říjen 2013

ICS 13.030.20

Kaly, upravený bioodpad a půdy – Stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků (PAH) plynovou chromatografií (GC) a vysokoučinnou kapalinovou chromatografií (HPLC)

Sludge, treated biowaste and soil – Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) by gas chromatography (GC) and high performance liquid chromatography (HPLC)

Boues, bio-déchets traités et sols – Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) par chromatographie en phase gazeuse et chromatographie liquide à haute performance

Schlamm, behandelter Bioabfall und Boden – Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) mittels Gaschromatographie (GC) und Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC)

Tato technická specifikace (CEN/TS) byla schválena CEN dne 2012-07-16 pro dočasné používání.

Doba platnosti této CEN/TS je zatím omezena na tři roky. Po dvou letech budou členové CEN požádáni o připomínky týkající se zejména toho, zda může být CEN/TS převedena na evropskou normu.

Je třeba, aby členové CEN oznámili existenci této CEN/TS stejným způsobem, jako je tomu u EN, a vhodnou formou ji zpřístupnili na národní úrovni. Je přípustné ponechat konfliktní národní normy v platnosti (souběžně s CEN/TS), dokud se nedosáhne konečného rozhodnutí o možnosti převedení této CEN/TS na EN.

Členy CEN jsou národní normalizační orgány Belgie, Bulharska, Bývalé jugoslávské republiky Makedonie, České republiky, Dánska, Estonska, Finska, Francie, Chorvatska, Irska, Islandu, Itálie, Kypru, Litvy, Lotyšska, Lucemburska, Maďarska, Malty, Německa, Nizozemska, Norska, Polska, Portugalska, Rakouska, Rumunska, Řecka, Slovenska, Slovinska, Spojeného království, Španělska, Švédska, Švýcarska a Turecka.

CEN

Evropský výbor pro normalizaci
European Committee for Standardization
Comité Européen de Normalisation
Europäisches Komitee für Normung

Řídící centrum: Avenue Marnix 17, B-1000 Brusel

© 2013 CEN Veškerá práva pro využití v jakékoli formě a jakýmkoli prostředky Ref. č. CEN/TS 16181:2013 E jsou celosvětově vyhrazena národním členům CEN.

Obsah

Strana

Předmluva 6

Úvod 7

1 Předmět technické specifikace 8

2 Citované dokumenty 8

3 Termíny a definice 9

4 Podstata zkoušky 10

5 Rušivé vlivy 10

5.1 Rušivé vlivy při odběru vzorků a extrakci 10

5.2	Interference při GC-MS	10
5.3	Rušivé vlivy při HPLC	10
6	Poznámky k bezpečnosti práce	11
7	Chemikálie	11
7.1	Obecně	11
7.2	Činidla pro extrakci	11
7.3	Činidla pro čištění	11
7.3.1	Čištění s použitím oxidu hlinitého	11
7.3.2	Čištění s použitím Silikagelu 60 pro sloupcovou chromatografii	12
7.3.3	Čištění s použitím gelové permeační chromatografie (GPC)	12
7.3.4	Čištění s použitím dělení kapalina-kapalina DMF/cyklohexan	12
7.4	Činidla pro chromatografickou analýzu	12
7.4.1	Analýza GC	12
7.4.2	Analýza HPLC	12
7.5	Standardy	13
7.5.1	Referenční látky, vnitřní standardy	13
7.5.2	Nástřikový standard	13
7.6	Příprava roztoků standardů	14
7.6.1	Obecně	14
7.6.2	Roztoky standardů pro analýzu HPLC	14
7.6.3	Roztoky standardů pro analýzu GC-MS	14
7.6.4	Kalibrační roztoky	14
7.7	Příprava roztoků vnitřních standardů	15
7.8	Příprava roztoku nástřikového standardu	15
8	Přístroje	15
8.1	Postupy extrakce a čištění	15
8.2	Plynový chromatograf	16
8.2.1	Obecně	16

8.3 Vysokoučinný kapalinový chromatograf 16

9 Uchovávání a konzervace vzorků 16

9.1 Uchovávání vzorků 16

9.2 Konzervace a úprava vzorků 16

10 Postup zkoušky 17

10.1 Slepé stanovení 17

Strana

10.2 Extrakce 17

10.2.1 Obecně 17

10.2.2 Extrakční postup 1: propanon/petrolether a třepání 18

10.2.3 Extrakční postup 2: Soxhletova extrakce (pro suché vzorky) 18

10.2.4 Extrakční postup 3: propanon/petrolether/chlorid sodný a třepání 18

10.3 Zkoncentrování nebo zředění 19

10.3.1 Obecně 19

10.3.2 Pro analýzu HPLC 19

10.4 Čištění extraktu 19

10.4.1 Obecně 19

10.4.2 Čištění A – Oxid hlinitý 20

10.4.3 Čištění B – Silikagel 20

10.4.4 Čištění C – Gelová permeační chromatografie (styren-divinylbenzenová pryskyřice) 20

10.4.5 Čištění D – Dělení DMF/cyklohexan pro odstranění alifatických uhlovodíků 21

10.5 Přídavek nástřikového standardu 21

10.6 Analýza plynovou chromatografií (GC) 21

10.6.1 Analýza plynovou chromatografií s hmotnostně-spektrometrickou detekcí 21

10.6.2 Kalibrace metody s použitím vnitřního standardu 22

10.6.3 Měření 23

10.6.4 Identifikace 23

10.6.5 Kontrola výkonnosti metody 23

10.6.6 Výpočet 24

10.7 Analýza vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií (HPLC) 24

10.7.1 Obecně 24

10.7.2 Chromatografické dělení 24

10.7.3 Detekce 24

10.7.4 Kalibrace 25

10.7.5 Měření vzorků 26

10.7.6 Výpočet 26

11 Charakteristiky metody 26

12 Preciznost 26

13 Protokol o zkoušce 26

Příloha A (informativní) Statistické údaje 27

A.1 Materiály použité při mezilaboratorní porovnávací studii 27

A.2 Výsledky mezilaboratorního porovnání 27

Příloha B (informativní) Příklady instrumentálních podmínek a chromatogramů 29

B.1 Stanovení PAH s použitím GC-MS 29

B.2 Stanovení PAH s použitím HPLC s fluorescenčním detektorem 36

Bibliografie 39

Předmluva

Tento dokument (CEN/TS 16181:2013) vypracovala technická komise CEN/TC 400 *Projektová komise – Horizontální normy v oblasti kalů, bioodpadu a půd*, jejíž sekretariát zajišťuje DIN.

Upozorňuje se na možnost, že některé prvky tohoto dokumentu mohou být předmětem patentových práv. CEN [a/nebo CENELEC] nelze činit odpovědným za identifikaci jakéhokoli nebo všech patentových práv.

Tento dokument byl vypracován na základě mandátu uděleného CEN Evropskou komisí a Evropským sdružením volného obchodu.

CEN připravil tento dokument na základě mandátu Evropské komise (Mandát M/330), který přidělil vývoj norem pro vzorkování, analytických metod pro stanovení hygienických a biologických parametrů i organických a anorganických látek, s cílem vypracovat normy, které jsou vhodné pro kaly, upravený bioodpad a půdy, pokud je to technicky možné (proveditelné).

Podle vnitřních předpisů CEN/CENELEC jsou tuto technickou specifikaci povinny oznámit národní

normalizační organizace následujících zemí: Belgie, Bulharska, Bývalé jugoslávské republiky Makedonie, České republiky, Dánska, Estonska, Finska, Francie, Chorvatska, Irska, Islandu, Itálie, Kypru, Litvy, Lotyšska, Lucemburska, Maďarska, Malty, Německa, Nizozemska, Norska, Polska, Portugalska, Rakouska, Rumunska, Řecka, Slovenska, Slovinska, Spojeného království, Španělska, Švédsko, Švýcarsko a Turecko.

Úvod

Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH) jsou všudypřítomné, protože se pravidelně uvolňují ve značném množství do životního prostředí spalováním organických látek, jako jsou uhlí, topné oleje, nafta, dříví, odpady a rostlinné materiály. Protože některé PAH jsou karcinogenní nebo mutagenní, jejich přítomnost v životním prostředí (v ovzduší, vodě, půdě, sedimentech a odpadech) se pravidelně monitoruje a kontroluje. V současnosti se ve většině běžných laboratoří stanoví PAH v těchto matricích následujícími postupnými kroky odběru vzorků, úpravy, extrakce, čištění a měřením specifických PAH plynovou chromatografií s hmotnostním spektrometrem (GC-MS) nebo HPLC v kombinaci s UV-DAD- nebo fluorescenční detekcí (HPLC-UV-DAD/FLD). Do této horizontální normy jsou zahrnuty metody GC-MS i HPLC.

Je nutné zdůraznit, že cílová úroveň kontaminace PAH může ležet v rozsahu od přibližně 0,01 mg/kg pro jednotlivý PAH (zemědělská půda a sediment) do přibližně 200 mg/kg a výše (např. kontaminovaná půda v koksovárnách nebo odpad). Je popsáno použití vnitřních a nástříkových standardů, aby byla k dispozici vnitřní kontrola provedení extrakce a čištění. Metoda je co nejvíce v souladu s metodou popsanou pro PCB (viz EN 16167).

Tento dokument je výsledkem studie „Horizontální evropská norma pro PAH v kalech, půdě a biodpadu“ v projektu „Horizontal“ a jeho cílem je zhodnotit poslední vývoj v hodnocení PAH v kalech, půdě, upraveném biodpadu a podobných matricích. Po hodnotící studii, při které byla studována robustnost této metody, se uskutečnila validace návrhu normy v evropském měřítku. O výsledcích studie dokumentů a hodnotící a validační studie diskutovali všechny zúčastněné strany, zahrnuté v CEN.

Tato technická specifikace je použitelná a validovaná pro několik typů matric, jak je uvedeno v tabulce 1 (viz také příloha A s výsledky validace):

Tabulka 1 - Matrice, pro které je tato technická specifikace použitelná a validovaná

Matrice	Materiály použité pro validaci
Kaly	Čistírenský kal
Biodpad	Čerstvý kompost

UPOZORNĚNÍ Pracovníci používající tuto technickou specifikaci mají ovládat běžnou laboratorní praxi. Není účelem této technické specifikace uvádět všechny bezpečnostní problémy, které souvisí s jejím používáním. Je odpovědností uživatele stanovit náležitá bezpečnostní i zdravotní opatření a zajistit shodu se všemi podmínkami národních předpisů.

DŮLEŽITÉ Je naprosto nezbytné, aby zkoušky podle této technické specifikace prováděli náležitě kvalifikovaní pracovníci.

1 Předmět technické specifikace

Tato technická specifikace popisuje stanovení 16 polycyklických aromatických uhlovodíků (PAH) (viz

tabulka 2) v kalech, půdách a upraveném bioodpadu s použitím GC-MS a HPLC-UV-DAD/FLD, pokrývající široký rozsah úrovní kontaminace PAH (viz také příloha B).

Při použití fluorescenční detekce není možné měřit acenaftýlen.

Tabulka 2 - Polycyklické aromatické uhlovodíky, které mohou být analyzovány s použitím této technické specifikace

Sledovaný analyt	CAS-RN^a
Naftalen	91-20-3
Acenaften	83-32-9
Acenaftýlen	208-96-8
Fluoren	86-73-7
Anthracen	120-12-7
Fenanthren	85-01-8
Fluoranthren	206-44-0
Pyren	129-00-0
Benzo[<i>a</i>]anthracen	56-55-3
Chrysen	218-01-9
Benzo[<i>b</i>]fluoranthren	205-99-2
Benzo[<i>k</i>]fluoranthren	207-08-9
Benzo[<i>a</i>]pyren	50-32-8
Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyren	193-39-5
Dibenzo[<i>a,h</i>]anthracen	53-70-3
Benzo[<i>g,h,i</i>]perylene	191-24-2

^a CAS-RN Registrační číslo služby Chemických Abstrakt (Chemical Abstracts Service Registry Number).

Mez detekce závisí na stanovovaných látkách, na použitém vybavení, na kvalitě chemikálií použitých pro extrakci vzorku a čištění extraktu.

Obvykle může být pro každý jednotlivý PAH zajištěna mez stanovitelnosti 0,01 mg/kg (v sušině). Mez stanovitelnosti závisí na přístroji a na vzorku.

Kaly, půdy a upravený bioodpad mohou mít různé vlastnosti a také různé očekávané úrovně kontaminace PAH a přítomnost rušivých látek. Vzhledem k těmto rozdílům není možné popsat jeden obecný postup. Tato technická specifikace obsahuje rozhodovací tabulky uvádějící vlastnosti vzorku a způsob extrakce a čištění, který může být použit. Jsou popsány dva obecné postupy, a to míchání (třepání) nebo použití Soxhletovy extrakce/tlakové extrakce kapalinou.

POZNÁMKA Touto metodou lze analyzovat také další sloučeniny PAH, pokud byla prokázána její vhodnost (byla validována).

Konec náhledu - text dále pokračuje v placené verzi ČSN.