

V Praze dne 23.3.března 2007
Čj. OVZ-32.0-08.3.07/8559

M E T O D I C K Ý N Á V O D

pro měření a stanovení chemických, fyzikálních a biologických ukazatelů kvality vnitřního prostředí podle vyhlášky č. 6/2003 Sb.

Ministerstvo zdravotnictví – hlavní hygienik České republiky vydává podle § 80 odst. 1 písm.
a) zákona č. 258/2000 Sb., o ochraně veřejného zdraví a o změně některých souvisejících
zákonů, ve znění pozdějších předpisů,

metodický návod

ke sjednocení postupu pracovníků zdravotních ústavů a krajských hygienických stanic při
měření a stanovení chemických, fyzikálních a biologických ukazatelů kvality vnitřního
prostředí podle vyhlášky č. 6/2003 Sb.

1. Základní pojmy

- vnitřní prostředí - ovzduší ve vnitřním prostředí budov, s výjimkou ovzduší na pracovištích určených zvláštním právním předpisem,
- znečišťující látka - jakákoliv látka vnesená do vnitřního ovzduší nebo v něm druhotně vznikající, která má přímo a nebo může mít po fyzikální nebo chemické přeměně nebo po spolupůsobení s jinou látkou škodlivý vliv na život a zdraví lidí a zvířat, na životní prostředí nebo na hmotný majetek,
- znečišťování ovzduší - vnášení jedné nebo více znečišťujících látek do vnitřního ovzduší v důsledku lidské činnosti vyjádřené v jednotkách hmotnosti za jednotku času,
- větrání je řízená výměna znehodnoceného vzduchu ve vnitřním prostoru za venkovní,
- intenzita větrání je podíl objemového průtoku venkovního vzduchu a objemu větrané místnosti,
- přirozené větrání je výměna vzduchu vyvolaná rozdílem hustot (teplot) vzduchu vně a uvnitř objektu a působením větru,
- nucené větrání je výměna vzduchu docílená technickým zařízením – ventilátorem. Tímto pojmem je označován nucený přívod a odvod vzduchu i větrání kombinované, tj. buď nucený přívod vzduchu a přirozený odvod, nebo přirozený přívod vzduchu a nucený odvod (odsávání) vzduchu. Přiváděný vzduch při nuceném větrání bývá zpravidla částečně upraven – filtrace, ohřev,
- odsávání je nucený odvod vzduchu z prostoru,

- klimatizace je tepelně vlhkostní úprava filtrovaného přiváděného venkovního i oběhového vzduchu,
- limit - hodnota nejvýše přípustné úrovně znečištění ovzduší vyjádřená v jednotkách hmotnosti na jednotku objemu při standardní teplotě a tlaku (20 °C a tlak 101,325 kPa),
- kontinuální měření analyzátoři - plně či částečně automatizované postupy, kdy odběr vzorku není oddělen od vlastní analýzy,
- PM₁₀ - částice, které projdou velikostně selektivním vstupním filtrem vykazujícím pro aerodynamický průměr 10 μm odlučovací účinnost 50 %,
- PM_{2,5} - částice, které projdou velikostně selektivním vstupním filtrem vykazujícím pro aerodynamický průměr 2,5 μm odlučovací účinnost 50 %,
- těkavá organická látka (volatile organic compound - VOC) - jakákoli organická sloučenina nebo směs organických sloučenin, s výjimkou methanu, která má při teplotě 25 °C (298,15 K) vyšší parciální tlak než 0,1 mm Hg sloupce (0,013 kPa) nebo má odpovídající těkavost za konkrétních podmínek jejího použití,
- biologické ukazatele ovlivňující lidské zdraví – mikroorganismy a alergeny roztočů ,
- mikroklimatické podmínky – podmínky teplotní, vlhkostní a proudění vzduchu³⁾,
- mikroorganismy – jen bakterie a plísně vyrostlé za podmínek zkoušení stanovených příslušnými ČSN,

2. Základní kritéria pro hodnocení kvality vnitřního prostředí

Při měření kvality vnitřního prostředí staveb jsou hodnoceny měřené hmotnostní koncentrace (μg/m³) především

oxidu dusičitého (NO₂), suspendovaných částic frakce PM₁₀ a PM_{2,5}, oxidu uhelnatého (CO), ozónu (O₃), amoniaku (NH₃), benzenu (C₆H₆), toluenu (C₇H₇), styrenu (C₈H₈), sumy xylenů (C₈H₁₀), etylbenzenu (C₈H₁₀), formaldehydu (HCHO), trichloretylenu (C₂HCl₃) a tetrachloretenu (C₂Cl₄)

Podle Vyhlášky č. 6/2003 Sb., kterou se stanoví hygienické limity chemických, fyzikálních a biologických ukazatelů pro vnitřní prostředí obytných místností některých staveb, se požadavky na kvalitu vnitřního prostředí staveb pokládají za splněné, nepřekročí-li střední hodnota hodinové koncentrace zjišťované látky v měřeném intervalu za standardních podmínek limitní koncentrace. Měřeným intervalem se postihuje potenciální expozice a variabilita koncentrací zjišťované látky“.

Limitní hodinové koncentrace chemických ukazatelů a prachu

Ukazatelé	Hodinový limit v μg/m ³
oxid dusičitý (NO ₂)	100
frakce prachu PM ₁₀	150
frakce prachu PM _{2,5}	80
oxid uhelnatý (CO)	5 000
ozón (O ₃)	100
amoniak (NH ₃)	200
benzen (C ₆ H ₆)	7
toluen (C ₇ H ₇)	300
suma xylenů (C ₈ H ₁₀),	200
styren (C ₈ H ₈),	40
etylbenzen (C ₈ H ₁₀),	200
formaldehyd (HCHO)	60
trichloretylen (C ₂ HCl ₃)	150
tetrachloreten (C ₂ Cl ₄)	150

Měření a vzorkování musí být prováděno v souladu s ČSN EN ISO 16000-1 až 11, Vnitřní ovzduší – část 1 až 11

3. Vzorkování chemických látek a suspendovaných částic frakce PM₁₀ a PM_{2,5} ve vnitřním ovzduší

Tento materiál vychází z normy „ISO 16000-1, Vnitřní ovzduší, Část 1 Obecná východiska odběru vzorků ČSN EN ISO a je určen pro širší použití tj. i pro sledování látek a pobytových místností, které nejsou ve vyhlášce uvedeny.

Definovaný odběr vzorku

Odběr vzorku znamená převedení přesně změřeného objemu analyzovaného ovzduší do analyzátoru nebo zařízení (kolektoru), které je schopno uchovat stanovenou složku (event. složky) pro následnou analýzu.

Metody vzorkování lze rozdělit na odběry aktivní a pasivní a přímý odběr vzorku.

Aktivní odběry jsou založené na separaci a patří sem záchyt do roztoků (např. pro SO₂, NO_x, HCHO, NH₃), na pevný sorbent (např. VOC), filtrace (např. suspendované částice) a extrakce (např. pyly, mikrobiologické faktory).

Pasivní odběry využívají principů difuze a přímé odběry jsou využívány jak při měření automatizovanými systémy, tak při odběrech do kanystrů nebo plynových vaků.

Odběr vzorku vnitřního ovzduší je jen obtížně opakovatelný za stejných podmínek..

Přístroje a vybavení používané pro odběr vzorku/vzorků

V případě automatizovaných systémů je odběr vzorku integrální součástí přístroje, u nepřímých postupů je zapotřebí sestavit odběrovou trať. Ta zahrnuje odběrovou sondu, které bývá předřazena v případě suspendovaných částic separační hlavice, vedení vzorku, kolektor, regulátor průtoku vzorku, systém měření průtoku (ne vždy), bezpečnostní nádobu pro záchyt kapalin, čerpadlo a plynoměr pro integraci objemu odebraného vzorku. S výjimkou měření suspendovaných částic, kdy je plynoměr řazen za zdroj sání je nutno respektovat toto pořadí, tak aby všechny součásti pracovaly v podtlaku. V případě použití mokrého plynoměru je mezi plynoměr a čerpadlo zařazena druhá bezpečnostní nádoba pro záchyt kapalin. Součástí sestavení odběrové trati je i kontrola těsnosti všech spojů.

Odběrová sonda

Nejjednoduššími odběrovými sondami jsou trubky o průměru 6 - 20 mm (nejběžněji 6 - 8 mm). Jsou vyrobeny z různých materiálů (sklo, křemen, nerez ...) zabezpečujících inertnost pro odebíranou látku. Ve složitějších případech (např. suspendované částice) se využívá certifikovaných separačních hlavic. V případě požadavku na odběr z proudu vzorku je nutno použít manifold. Specifické požadavky na odběrové sondy jsou při měření koncentrace suspendovaných částic.

Vedení

Vedení (hadice, potrubí) mezi odběrovou sondou a kolektorem musí být co nejkratší a z materiálu neovlivňujícího následné analýzy uvolňováním nebo záchytem sledovaných znečišťujících látek (např. teflon).

Kolektor

V kolektoru dochází k záchytu stanovovaných látek (fritový absorbér, kapilárový impinger, filtr, trubička...).

Regulace průtoku vzorku

K regulaci průtoku vzorku odběrovým zařízením lze použít např. jehlový ventil nebo kritickou trysku (systém o známé hodnotě maximálního průtoku vzorku pracující v podtlaku). Za optimální lze považovat průtokoměry s regulací průtoku tj. některé typy rotometrů nebo objemové („volume“) či hmotnostní („mass_flow“) průtokoměry.

Měření průtoku

Pokud je měřicí metodou požadována kontrola okamžitého průtoku, lze do odběrové trati zapojit měřidlo. Nejčastěji se používají rotometry, bublinové průtokoměry, v optimálním případě je tato informace průběžně získávána z objemových (volume) nebo hmotnostních (mass-flow) průtokoměrů. Pokud se jedná o nárazová měření na začátku a na konci odběrového intervalu, zapojuje se průtokoměr buď na vstup odběrové sondy tj. na začátek odběrové trati nebo hned za kolektor.

Zdroj sání - Čerpadlo

Čerpadla mohou být rozmanitého výkonu dle požadovaného průtoku a hodnoty vytvořeného podtlaku (tzv. tvrdosti). Nejčastěji se používají membránová a lamelová čerpadla. Bateriová čerpadla lze použít tam, kde není zapotřebí velkých objemových průtoků, výhodou je regulace průtoku i při poměrně významně se měnících tlakových poměrech v odběrové trati, měření doby odběru a možnosti programování režimu odběru. U čerpadel je nutno vždy před a po odběru zkontrolovat průtok vzorku.

Měření objemu odebraného vzorku vzduchu

Analytickým postupem stanovenou koncentraci je nutno přepočítat na odebraný objem vzorku. Pro měření odebraného objemu se používají plynoměry, a to plynoměry bubnové (mokrý plynoměry, plynové hodiny) nebo plynoměry membránové (suché plynoměry). Optimálním řešením je objemový nebo hmotnostní průtokoměr s regulací průtoku a s integrací odebraného objemu v čase.

Zjištěný objem odebraného plynu musí být přepočítán na standardní podmínky tj. 20°C, 101,325 kPa.

Nejběžnější užívané principy záchytu vzorku

Záchyt do absorpční kapaliny

K absorpci se používá skleněných fritových absorbérů („promývačky“) různého provedení nebo kapilárních absorbérů (impingery) mnohdy zapojených do série v počtu dvou nebo i více kusů. Nejčastější objem je 10 a 25 ml a obvykle se plní 5 - 15 ml absorpčního roztoku. Odběrová rychlost se řídí metodou stanovení, předpokládanou koncentrací, konstrukcí absorbéru - bývá obvykle 200 - 2000 ml/min.

Záchyt na filtrační médium

K filtraci jsou používány, v závislosti na konkrétní metodě (aerosol, pyly ...), filtry o variabilní porositě (0,8 až 3 μm), průměru (od 20 do 47 mm), struktuře a složení (acetylcelulosa, nitrocelulosa, skelná nebo keramická vlákna, teflon, nylon, polykarbonáty). Pro upevnění filtrů jsou jako optimální doporučovány držáky filtrů z polykarbonátů, které omezují nežádoucí vlivy elektrostatických interakcí.

Záchyt adsorpcí

K adsorpci se obvykle používá skleněných nebo plastových trubic plněných sorbentem vhodným k adsorpci sledované látky. Nejčastěji se používá aktivní uhlí k záchytu těžkých

organických látek (od nepolárních až po středně polární), polymerních sorbentů např. Amberlite XAD-2 k záchytu polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU), polychlorovaných dibenzodioxinů a dibenzofuranů (PCDD/F), filtrů z polyuretanové pěny (rovněž záchyt PAU a PCDD/F). Pro mnoho sloučenin existují komerčně dostupné vysoce selektivní hotové produkty s vhodným sorbentem.

Odběr do vzorkovnic

Nejčastěji se používá odběrů do kanystrů, případně do tedlarových vaků, ojediněle do vzorkovnic - „myši (nejčastěji válcovité skleněné nádoby opatřené na obou protilehlých koncích jedno nebo vícecestnými ventily a dále septem).

Strategie vzorkování

Vzorkováním samotným nesmí být ovlivněn jak režim činností v proměřovaných prostorech, tak měřené hodnoty kvality ovzduší. Definovaný odběr reprezentativního vzorku lze zajistit pouze vhodně zvolenou strategií vzorkování a dodržováním správných postupů odběru vzorku ovzduší.

Při přípravě měření a při měření samotném je zapotřebí, mimo tvaru prostoru a rozmístění potenciálních zdrojů, vždy vzít v úvahu ventilaci (výměnu vzduchu – „air velocity“), povahu a režim zdrojů měřených škodlivin, uživatele a jejich činnosti, typ a využití měřeného prostoru a mikroklimatické faktory (teplota a relativní vlhkost).

Základním pravidlem je, že měření nebo odběr vzorku nesmí významně ovlivnit režim činností a využití vnitřního prostředí (hluk, zábor prostoru) ani měřené hodnoty.

Ve vztahu k účelu měření a validitě získávaných hodnot musí být minimalizováno nebezpečí ovlivnění odběru nebo měřených hodnot uživatelem/uživateli proměřovaného prostoru.

Při měření ve vnitřním prostředí lze s výhodou využít některé metody standardně používané ve vnějším ovzduší, které většinou vyhovují svým měřicím rozsahem.

Reprezentativnost vzorku musí splňovat požadavky vyhlášky č. 6/2003 Sb., kde je v § 4 odst. 2) uvedeno že: „Požadavky na kvalitu vnitřního prostředí staveb se pokládají za splněné, nepřekročí-li střední hodnota hodinové koncentrace zjišťované látky v měřeném intervalu za standardních podmínek limitní koncentrace uvedené v příloze č. 2. Měřeným intervalem se postihuje potenciální expozice a variabilita koncentrací zjišťované látky“.

Při měření kvality vnitřního prostředí je zapotřebí mít vždy k dispozici informace o hodnotách základních mikroklimatických parametrů (teplota, relativní vlhkost a tlak vzduchu). V optimálním případě by měly být k dispozici i údaje o výměně vzduchu a jeho proudění.

Specifika vnitřního ovzduší

Větrání patří mezi procesy, které kvalitu vnitřního ovzduší významným způsobem ovlivňují, ať už se jedná o narušení rovnovážného stavu, únik látek do venkovního ovzduší a nebo naopak o transport látek z významně znečištěného venkovního ovzduší. Při rozhodování, zda-li před měřením a nebo při měření větrat, je nutno zvážit účel prováděného měření.

- Pokud se jedná o kontrolu plnění stanovených limitů lze využít skutečnosti, že pokud nejsou limity překročeny nebo překračovány za nejhorších možných podmínek, nejsou respektive nebudou překračovány ani za jiné situace. To znamená, že v případě měření látek, jejichž zdroje jsou pouze ve vnitřním prostředí (stavební materiály nebo vybavení místnosti), musí měření začít až po určité době (doporučují se 3 hodiny) po posledním vyvětrání a v průběhu měření větrání omezit na nutné minimum, případně nevětrat, aby nebyl narušen rovnovážný stav. V situaci, kdy je závažný zdroj škodlivin naopak ve venkovním prostředí a kdy je zapotřebí hodnotit jak infiltraci, tak expozici při větrání, je zapotřebí pokrýt měřením obě varianty.

- V případě, kdy cílem měření je hodnotit skutečnou expozici uživatelů vnitřního prostředí, je nutno před měřením a při měření zachovávat standardní (obvykle užívaný) režim větrání.
- V případě, řízené výměny vzduchu (ventilace) nebo úpravy vzduchu (klimatizace) by mělo měření začít minimálně po třech hodinách od jejího spuštění, kdy se předpokládá, že se vzduch v místnosti minimálně třikrát vyměnil.

Při měření by mělo být dodržováno pravidlo 10 %. Odebíraný objem vzorku za 1 hodinu by měl být menší než hodnota 10 % přirozené ventilace a nebo by měl být menší než 10 % objemu měřené místnosti. (viz. ČSN EN ISO 16000-1, Část 1)

Doba měření, vzorkovací interval a frekvence vzorkování

Celková doba měření, interval a frekvence vzorkování závisí na účelu měření, vlastnostech stanovované látky, na jejích potenciálních zdravotních účincích, charakteristikách zdroje (režim, vydatnost, závislost na mikroklimatických faktorech) a na omezeních (citlivost) daných zvoleným analytickým postupem.

- Celková doba měření musí postihnout časovou variabilitu koncentrací sledované látky danou režimem činnosti zdroje, antropogenními vlivy (denní cyklus, činnosti uživatelů prostoru), mikroklimatickými faktory a v neposlední řadě i sezónností (topná/netopná sezóna). Doporučovaný minimální interval vzorkování jsou 3 hodiny.
- Vzorkovací interval a frekvence by v optimálním případě měly postihnout hodnocenou škodlivinu a její zdroj/zdroje. Ve skutečnosti je vždy nutno nalézt kompromis mezi dynamikou zdroje a technickými možnostmi. U automatizovaných postupů (CO, O₃, NO₂, BTX, suspendované částice) se integrační interval pohybuje od jedné minuty až do 30 minut. U nepřímých metod, kde je často omezením nižší citlivost, se interval vzorkování pohybuje v řádu hodin. V některých případech lze s výhodou využít pasivní postupy odběru vzorku (pasivní samplery); týká se to především situací s dlouhodobou stabilní expozicí ze zdrojů ve vnitřním prostředí.

Umístění odběrového systému

Konkrétní optimální místo pro získání reprezentativního vzorku nelze předem určit, o výběru místa odběru rozhoduje mnoho faktorů (tvar prostoru, proudění vzduchu, měřená látka/látky, rozmístění identifikovaných zdrojů...). Často je zapotřebí pro reprezentativní popis koncentrací rozmístit několik odběrových zařízení pokrývajících prostorovou a výškovou variabilitu.

Rozmístění odběrového systému/odběrových systémů v konkrétních případech musí vycházet z těchto obecně formulovaných doporučení :

- Malé prostory – do 60 m² – odběrové sondy ve středu místnosti, nejméně 1 metr od zdí a ve výšce 1 až 1,5 metru nad podlahou (dýchací zóna).
- Větší prostory – nad 60 m² - rozdělit na části, nejlépe ve vztahu k úrovni ventilace a režimu či účelu využití, odběrové sondy rozmístit nejméně 1 metr od zdí a ve výšce 1 až 1,5 metru nad podlahou (dýchací zóna).
- V prostorech s vysokým stropem tj. výškou stropu nad 10 metrů (sportovní nebo kulturní zařízení) v souvislosti s hodnocením expozice, požadováno, aby měření pokrývalo i výškový gradient.. I na vyvýšených místech daného prostoru by odběrové sondy měly být umístěny nejméně 1 metr od zdí a ve výšce 1 až 1,5 metru nad podlahou.

- Pokud je v měřeném prostoru řízená úprava vzduch (klimatizace) nebo řízený oběh vzduchu lze doporučit diferenční měření dvěma systémy na vstupu a výstupu do hodnoceného prostoru.
- Je zapotřebí se vyhýbat místům v blízkosti stálého či nárazového zdroje tepla, průvanu nebo naopak „tišinám“ tj. kalmům a dále chladným (s výjimkou zimních stadiónů) a dále chladným a nebo naopak prosluněným místům v proměřovaném prostoru.

Paralelní měření kvality venkovního ovzduší

Mezi vnitřním a vnějším ovzduším dochází k neustálému transportu látek, a to jak infiltrací (netěsnosti) tak přímým větráním. Navíc mají hodnocené škodliviny často zdroje i ve venkovním ovzduší (suspendované částice, NO₂, benzen, CO, O₃), což může způsobovat problémy při interpretaci naměřených hodnot.

Řešením je souběžné měření kvality venkovního ovzduší, kdy je kontrolní vzorek odebírán v blízkosti budovy (ne blíže než 1 metr a ne dále než 100 metrů) a v optimálním případě ve výšce patra budovy, ve kterém je umístěna hodnocená místnost.

VARIANTNÍM řešením je použití mobilní/přenosné měřicí jednotky na návětrné straně budovy. Cenné jsou souběžně získávané informace o aktuálních meteorologických parametrech (směr rychlost větru, teplota, vlhkost, tlak).

Související normy

ČSN EN ISO 16000-1 (83 5801) Vnitřní ovzduší – Část 1: Obecná východiska odběru vzorků

ČSN EN ISO 16000-2 (83 5801) Vnitřní ovzduší – Část 2: Odběr vzorků při stanovení formaldehydu

ČSN EN ISO 16000-11 (83 5801), Vnitřní ovzduší - Část 11: Stanovení emisí těkavých organických látek ze stavebních materiálů a nábytku - Odběr, uchovávání a úprava vzorků

4. Požadavky na jednotlivé metody

Vzorkováním ani použitými postupy nesmí být ovlivněn jak režim činností v proměřovaných prostorách, tak měřené hodnoty kvality ovzduší. Používat lze jak přímé (kontinuální) tak nepřímé (diskontinuální/manuální) postupy. U kontinuálních postupů patří mezi základní požadavky možnost nastavení dalších integračních intervalů, možnost archivace nebo přenosu základních měřených hodnot v definovaném tvaru, možnost interní a externí kontroly stavu přístroje včetně možnosti zajištění metrologické návaznosti. Výhodná je i možnost nastavení standardních podmínek (20 °C; 101,325 kPa) pro přepočítání odebraného objemu vzorku vzduchu.

Uváděné meze stanovitelnosti respektují požadavek stanovení 10 % stanovené limitní hodnoty.

1. Požadavky na metody pro stanovení koncentrace oxidu dusičitého (NO₂) ve vnitřním prostředí

Předpokládanými zdroji oxidu dusičitého ve vnitřním ovzduší jsou otevřený oheň, plynové spotřebiče, tabákový kouř a výfukové plyny z automobilů.

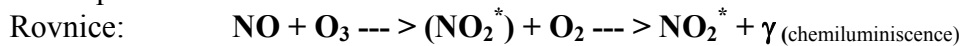
1.1 Principy používaných metod

Pro stanovení koncentrace oxidů dusíku ve vnitřním prostředí lze použít klasické analytické postupy, ale jako jednodušší a rychlejší se jeví použití kontinuálních analyzátorů. Vzorek ovzduší prochází odběrovou sondou přímo do analyzátoru (často je předřazen systém manifoldu zajišťující standardizovaný odběr vzorku z proudu), kde je signál z detektoru buď přímo digitalizován nebo převáděn na definované napěťové či proudové výstupy a dále zpracováván v řídicím nebo vyhodnocovacím modulu. Systémy jsou obvykle vybaveny možností přímo archivovat data nebo je „on-line“ exportovat.

U klasických analytických postupů je vzorek vzduchu prosáván za konstantního průtoku přes sorpční roztok (TEA, guajakol), kde dochází k záchytu NO₂. Po úpravě je vzorek změřen na spektrofotometru, kdy intenzita zabarvení vzorku je úměrná koncentraci NO₂.

Měření analyzátozem

Využívá světelnou emisi molekul NO₂ vzniklých chemickou reakcí NO a O₃ ve vakuové komoře. Molekuly NO₂ vzniklé touto reakcí přechází na vyšší energetickou hladinu, při návratu zpět na nižší energetickou hladinu uvolňují energii ve formě chemiluminiscence v širokém spektrálním rozsahu 500 až 3000 nm s maximem 1100 nm.



1 molekula (NO₂^{*}) vzniká z jedné molekuly NO – intenzita chemiluminiscenční reakce je přímo úměrná koncentraci NO ve vzorku. Přístroj měří i NO₂, ale opět pouze jako NO – měření tedy musí předcházet redukce NO₂ na NO v katalytickém konvertoru. Přístroj měří jak NO tak NO_x, když je sekvenčně přepínán proud vzorku ovzduší na fáze NO a NO_x:

- ve fázi NO jde vzorek mimo konvertor (vzorek obsahuje jak NO tak NO₂, ale měří se pouze NO)

- ve fázi NO_x (po průchodu vzorku konvertorem) je měřena suma NO a NO₂ ve formě NO.

Hodnoty NO₂ jsou dopočítávány podle vztahu NO_x – NO, za předpokladu účinnosti konvertoru nad 96 %.

Guajakolová metoda

Zkoumaný vzduch je prosáván přes dvojici kapilárových impingerů naplněných roztokem NaOH s přísávkem guajakolu. Exponovaný absorpční roztok reaguje s roztokem sulfanilamidu v prostředí kyseliny fosforečné a roztokem N-(1-naftyl)ethylendiamindihydrochloridu za vzniku červeného zabarvení. Intenzita zabarvení se měří diferenční fotometrií při vlnové délce 545 nm a je úměrná koncentraci NO₂ ve vzorku vzduchu.

Metoda s použitím roztoku TEA

Zkoumaný vzduch je prosáván dvojicí fritových absorberů naplněných roztokem triethanolaminu, přísávkem kyseliny sulfanilové a N-(1-naftyl)-ethylendiaminu v kyselém prostředí vznikne červené zabarvení, jehož intenzita, která je úměrná koncentraci NO₂ ve vzorku, se měří diferenční fotometrií při vlnové délce 540 nm.

1.2 Požadavky na metody stanovení NO₂ ve vnitřním prostředí obytných místností

Požadavky na odběr vzorku

Teflonová nebo borosilikátová odběrová sonda o maximální délce 1,5 m pro měření s použitím analyzátoru.

Při použití klasických analytických postupů je odběr vzorku prováděn pomocí čerpadla s definovaným průtokem (0,2 až 0,5 l/min), popřípadě je za dvojici absorberů či impingerů zapojen kalibrovaný či ověřený plynoměr nebo „mass flow“ průtokoměr s integrací objemu vzorku. Objem odebraného vzorku je funkcí času.

Požadavky na metodu (specifikace přístroje)

Kontinuální přístrojové metody

Měřicí rozsah :	0 - 1910 µg/m ³ (1 ppm)
Mez stanovitelnosti :	min. 10 % stanoveného limitu – 10 µg/m ³
Nejistota metody :	do 4 % měřicího rozsahu
Minimální integrační interval:	30 minut
Možnost nastavení dalších integračních intervalů	
Možnost archivace nebo přenosu základních měřených hodnot v definovaném tvaru.	
Možnost interní a externí kontroly stavu přístroje včetně návaznosti přístroje dané pravidelnou kalibrací analyzátoru a používáním certifikovaných referenčních materiálů.	

Nepřímé – aspirační analytické postupy

Mez stanovitelnosti :	10 µg/m ³
Nejistota metody :	+/- 20 %

1.3 Doporučené měřicí metody

- ISO 7996:1985 Ambient air determination of the mass concentration of nitrogen oxides – Chemiluminescence Method
- Soubor metodických předpisů, ČHMÚ, 1997 Metodický předpis č. 5, Stanovení hmotnostní koncentrace sumy oxidů dusíku ve venkovním ovzduší, Guajakolová metoda, – pro stanovení NO₂ ve vnitřním ovzduší se nepoužije oxidační trubička na oxidaci NO
- Hygienické předpisy č. 60, 1981 – Metodický návod na zjišťování obsahu škodlivin v ovzduší, Příloha č.17, Stanovení oxidů dusíku v ovzduší – Fotometrická metoda – pro stanovení NO₂ ve vnitřním ovzduší se nepoužije oxidační trubička na oxidaci NO

2. Požadavky na metody pro stanovení (suspendovaných částic) poletavého prachu frakce PM₁₀ a PM_{2,5} ve vnitřním prostředí

K zdrojům směsi suspendovaných částic a aerosolů ve vnitřním prostředí - někdy souhrnně nazývané „domácí prach“ patří vytápění, mikrobiologické faktory (spory hub, bakterie, roztoči, pyly), chov domácích především srstnatých zvířat, obyvatelé (částičky kůže, vlasy, prach z oděvu), pohyb obyvatel (zvířování) i jejich činnosti (vaření, domácí práce, kutilství ...), životní styl kam patří i kouření, otěry ze stavebních materiálů, transport z venkovního prostředí či okolí (větrání, ventilace a netěsnosti).

Zkušenosti ukazují a nasvědčují tomu i existující literární podklady, že koncentrace suspendovaných částic frakce PM₁₀ ve vnitřním ovzduší obytných prostor se budou pohybovat v průměru okolo 50 µg/m³ a ani ve vysoce exponovaných prostorech nepřekročí 1000 µg/m³. Vzhledem k tomu, že literární podklady zároveň uvádí, že poměrné zastoupení frakce PM_{2,5} ve frakci PM₁₀ se pohybuje okolo 0,9 lze očekávat že ani koncentrace suspendovaných částic frakce PM_{2,5} toto rozpětí hodnot ve vnitřním prostředí nepřekročí.

2.1 Principy používaných metod

Pro měření suspendovaných částic ve vnitřním prostředí lze v současnosti využít dva základní postupy :

- „manuální“ tj. nepřímá gravimetrická stanovení po záchytu na filtru
- přímé přístrojové kontinuální postupy

Kontinuální metody se podle použitého principu rozdělují na tři typy:

- Vibrační/mikrogravimetrické (mass balance)
- Absorpční/spektrometrické (β absorption)
- Optické čítače částic (particle counter)

Vzorek ovzduší vždy prochází samostatnou odběrovou sondou přímo do analyzátoru, kde je signál z detektoru buď přímo digitalizován nebo převáděn na definované napěťové či proudové výstupy a dále zpracováván v řídicím nebo vyhodnocovacím modulu. Systémy jsou obvykle vybaveny možností přímo archivovat data nebo je „on-line“ exportovat

Manuální/nepřímé gravimetrické postupy

K záchytu částic zájmové frakce dochází na filtračním médiu o definované porozitě (0,8 až 1,2 μm) při prosávání vzorku ovzduší přes certifikovanou separační hlavici za standardního a konstantního průtoku vzorku (15 až 40 l/min). Váhová koncentrace suspendovaných částic se stanoví po přepočtu rozdílů váhy exponovaného a neexponovaného filtru na odebrané množství vzorku ovzduší.

Přístrojové metody

- Mikrogravimetrie

Měření je založeno na kontinuálním mikrovážení částic zachycených z konstantního objemového proudu (většinou je z hlavního objemového proudu separační hlavici odvětvena pro stanovení pouze část) na sběrném filtru (skleněná vlákna pokrytá vrstvou teflonu). Držák filtru kmitá a ve dvousekundových intervalech je měřena frekvence kmitání, která je při konstantní budící síle funkcí hmotnosti filtru. Z rozdílu frekvence kmitání se vypočítává změna hmotnosti filtru, která je při konstantním objemovém proudu vzorku úměrná hmotnostní koncentraci zachycených částic.

Rozsah měření – 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ až několik gramů/ m^3 .

Kalibrace – standardy dodávané výrobcem nebo filtry s ověřenou hmotností

Interference – vysoká vlhkost (částečně lze vliv vlhkosti redukovat vyhříváním nebo naopak chlazením odběrové sondy), těkavé látky (vnitřek přístroje je vyhříván na 50 °C, otřesy přístroje)

- Absorpce β záření

Vzorek je prosáván kontinuální rychlostí přes pásku (skleněná vlákna, lze i papírová), částice zachycené na filtru jsou kontinuálně přeměřovány. Metoda je diferenční, β záření prochází přes exponovaný filtr a rozdíl mezi dvěma po sobě následujícími měřeními intenzity procházejícího záření je úměrný okamžité hmotnosti zachycených částic. Hmotnost částic je vztažena k odebranému objemu vzorku.

Rozsah měření – od 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Kalibrace – standardy dodávané výrobcem (clony)

Interference – vysoká vlhkost – absorpce β záření ve vodíkových jádrech (částečně lze vliv vlhkosti redukovat vyhříváním odběrové sondy), těkavé látky.

- Čítače částic

Založené na principu rozptylu nebo odrazu modulovaného, často monochromatického paprsku (laseru) na povrchu částic aerosolu. Protože rozptyl či odraz jsou funkcí velikosti (aerodynamický průměr) a tvaru částic je měření počtu částic jednotlivých

velikostních frakcí poměrně přesné. Pro přepočítání na váhové koncentrace je nutno vždy pomocí paralelního odběru vzorku a gravimetrického stanovení určit střední hustotu stanovovaných částic.

Kalibrace – externí kalibrace primární (počítačová) a sekundární (prašnost)

Interference – mlha, vodní tříšť

Nejistoty - vliv povrchu částic, výpočet vychází z aerodynamického průměru částic, jedná se o měření směsi částic různé morfologie.

2.2 Požadavky na metody stanovení poletavého prachu frakce PM₁₀ a PM_{2,5} ve vnitřním prostředí obytných místností

Požadavky na odběr vzorku

- vibrační/mikrogravimetrické a absorpční/spektrometrické postupy – vždy samostatná přímá, kolmo k podlaze postavená, nerezová odběrová sonda o maximální délce 1,5m
- čítače částic - přímý odběr přístrojem definovanou odběrovou hlavicí, vždy nebo alespoň v každém typu prostředí provést paralelní odběr vzorku pro stanovení přepočítávacího faktoru
- gravimetrie - přímý záchyt na filtrační médium umístěné v separační hlavicí nebo hned za separační hlavicí

Požadavky na metodu :

Přístrojové metody

Měřicí rozsah :	od 10 µg/m ³
Mez stanovitelnosti :	od 10 µg/m ³
Nejistota metody :	do 4 % měřicího rozsahu (mikrogravimetrické a spektrometrické postupy) do 10 % měřicího rozsahu (čítače částic)
Minimální integrační interval:	30 minut
Možnost nastavení standardních podmínek (20 °C; 101,325 kPa) pro přepočítání odebraného objemu vzorku vzduchu.	
Možnost nastavení dalších integračních intervalů.	
Možnost archivace nebo přenosu základních měřených hodnot v definovaném tvaru	
Možnost interní a externí kontroly stavu přístroje včetně návaznosti přístroje dané pravidelnou kalibrací analyzátoru a používáním certifikovaných referenčních materiálů.	

Nepřímé metody

Měřicí rozsah :	v závislosti na odebraném objemu a citlivosti gravimetrického stanovení cca od 10 µg/m ³
Mez stanovitelnosti :	v závislosti na odebraném objemu a citlivosti gravimetrického stanovení cca 10 µg/m ³
Nejistota metody :	je dána nejistotou měření objemu vzorku a vážení vzorku
Minimální integrační interval:	60 minut

Doporučené měřicí metody :

- Optické čítače částic (particle counter) spojené s měřením hmotnostní koncentrace
- Nepřímé gravimetrické stanovení po záchytu na filtru - ČSN 83 5611 Ochrana ovzduší. Měření imisí poletavého prachu gravimetrickou metodou

- β - absorpce - ISO 10473 : 2000 Measurement of the mass of particulate matter on a filter medium – Beta-ray absorption method
- Mikrogravimetrie - TEOM Series 1400/1400a PM10 Monitors - U. S. EPA-designated equivalent method number EQPM-1090-079. Federal Register: Vo1 55, page 43406, 10/29/90]

Poznámka:

Je doporučeno validovat používaný systém odběru a analýzy vzorku pro stanovení suspendovaných částic frakce PM₁₀ referenční metodou EU pro stanovení suspendovaných částic frakce PM₁₀. Tou je gravimetrické stanovení po odběru velkoobjemovým (1,013 m³/min) odběrovým systémem s certifikovanou separační hlavicí. Při validaci se postupuje podle ČSN EN 12341 (83 5612).

Týká se to jak nepřímých gravimetrických stanovení, tak přístrojových automatizovaných metod.

Normy :

ČSN EN 12341 (83 5612) Stanovení frakce PM₁₀ aerosolových částic – Referenční metoda a postup při terénní zkoušce ověření požadované těsnosti shody mezi výsledky hodnocené a referenční metody (4/00)

ČSN ISO 7708 Kvalita ovzduší – Definice velikostních frakcí částic pro odběr vzorků k hodnocení zdravotních rizik

3. Požadavky na metody pro stanovení koncentrace oxidu uhelnatého (CO) ve vnitřním prostředí - automatizované postupy

Předpokládanými zdroji CO ve vnitřním prostředí jsou otevřený oheň, tabákový kouř a výfukové plyny z automobilů. Lze očekávat, a dosvědčují tomu i existující literární podklady, že rozsah koncentrací CO ve vnitřním ovzduší pobytových prostor nepřekročí 100 ppm (116 mg/m³).

3.1 Principy používaných metod

Pro stanovení CO v ovzduší nejsou k dispozici a nejsou ani vyvíjeny nepřímé (po záchytu do vhodného média) analytické postupy stanovení.

Používají se přístrojové tj. kontinuální postupy. Vzorek ovzduší prochází odběrovou sondou přímo do analyzátoru (často je předřazen systém manifoldu zajišťující standardizovaný odběr vzorku z proudu), kde signál z detektoru je buď přímo digitalizován nebo převáděn na definované napěťové či proudové výstupy a dále zpracováván v řídicím nebo vyhodnocovacím modulu. Systémy jsou obvykle vybaveny možností přímo archivovat data nebo je „on-line“ exportovat.

Variantně lze využít odběr do tedlarového vaku (min 15 litrů) s následným (do 24 hodin) stanovením analyzátozem v laboratoři.

V současnosti jsou standardně využívány dva principy měření, vycházejí z diferenčního spektrofotometrického měření absorpce infračerveného záření (IČ/IR) o $\lambda = 4\ 700$ nm oxidem uhelnatým ve vzorku ovzduší.

- Systém s plynnou korelací – využívá možnost porovnat absorpci vzorku ovzduší s absorpcí samotného CO. IR záření je usměrňováno na filtrační okruh, kde postupně prochází

- celou s vysokou koncentrací CO (na detektoru signál, který je výsledkem absorpce všech látek ve vzorku ovzduší s odečtenou hodnotou absorpce CO – referenční signál)
- celou s N₂ a dále pak měrnou celou (na detektoru měrný signál, který je výsledkem absorpce všech látek ve vzorku ovzduší)
- k ploše od které se odráží (na detektoru nulový signál - absorpce 100 % - „pravý signál ZERO“).

Z rozdílu hodnot lze spočítat signál odpovídající koncentraci CO ve vzorku.

- Systém bez plynné korelace – měrný paprsek prochází střídavě měrnou a referenční celou. V obou případech se rozsah měřených koncentrací pohybuje od 0,1 ppm (0,116 mg/m³) do 200 ppm (232 mg/m³).

3.2 Požadavky na metody stanovení CO ve vnitřním prostředí obytných místností

Požadavky na odběr vzorku

Teflonová nebo borosilikátová odběrová sonda o maximální délce 1,5 m

Požadavky na metodu (specifikace přístroje)

- Měřicí rozsah : 0 - 116 mg/m³ /232 mg/m³ (100/200 ppm)
- Mez stanovitelnosti : minimálně 10 % stanoveného limitu = 500 µg/m³
- Nejistota metody : do 4 % měřicího rozsahu
- Minimální integrační interval: 30 minut
- Možnost nastavení dalších integračních intervalů.
- Možnost archivace nebo přenosu základních měřených hodnot v definovaném tvaru.
- Možnost interní a externí kontroly stavu přístroje včetně návaznosti přístroje dané pravidelnou kalibrací analyzátoru a používáním certifikovaných referenčních materiálů.

3.3 Doporučené měřicí metody

- Soubor metodických předpisů ČHMÚ, Metodický předpis č. 8, Stanovení hmotnostní koncentrace oxidu uhelnatého ve venkovním ovzduší, Metoda IR spektrometrie
- US-EPA Automated Reference Method: RFCA-0895-106 (bez plynné korelace)
- US-EPA Automated Reference Method: RFCA-0992-088 (s plynnou korelací)

4. Požadavky na metody pro stanovení koncentrace ozónu (O₃) ve vnitřním prostředí

Předpokládanými zdroji ozónu ve vnitřním prostředí jsou fotokopírky a laserové tiskárny. Na základě podkladů z literatury lze očekávat, že rozsah koncentrací O₃ ve vnitřním ovzduší obytných prostor nepřekročí hodnoty běžně měřené ve venkovním ovzduší.

4.1 Principy používaných metod

V současné době se ke stanovení koncentrace O₃ běžně využívá přístrojových tj. kontinuálních postupů, výjimečně postupů nepřímých.

U kontinuálních metod vzorek ovzduší prochází odběrovou sondou přímo do analyzátoru (často je předřazen systém manifoldu zajišťující standardizovaný odběr vzorku z proudu), kde signál z detektoru je buď přímo digitalizován nebo převáděn na definované napěťové či proudové výstupy a dále zpracováván v řídicím nebo vyhodnocovacím modulu. Systémy jsou obvykle vybaveny možností přímo archivovat data nebo je „on-line“ exportovat.

U klasických analytických postupů je vzorek vzduchu prosáván za konstantního průtoku přes sorpční roztok, kde dochází k záchytu O₃. Vzorek je změřen na spektrofotometru, kdy intenzita zabarvení vzorku je úměrná koncentraci O₃.

Fotometrická metoda v UV oblasti

Ozón absorbuje světlo o vlnové délce okolo 250 nm. Při diferenčním postupu měření je plyn do měrné cely veden střídavě přes selektivní scrubber, který odstraní ze vzorku pouze ozón a zůstávají ostatní látky přítomné ve vzorku – signál nula a přímo – signál měřené koncentrace. Podle Lambert-Berova zákona pak platí:

$$\text{Rovnice: } O_3 = \ln \left\{ (I/I_0) \cdot (-1/(\alpha \cdot I)) \cdot (T/273) \cdot (760/P) \cdot (10^6/L) \right\},$$

kde výsledek je v ppb, α = absorpční koeficient O₃ při 254 nm, I je optická délka měřicí tratě v cm, T teplota vzorku v K, P je tlak vzorku v torrech a L je korekční faktor ztrát O₃.

Stanovení koncentrace ozónu fotometrickou metodou – nepřímý postup

Vzorek vzduchu (cca 50 l) je prosáván rychlostí 0,1-0,2 l/min přes dvojici fritových absorbérů s roztokem 1,2-di-(pyridyl)ethylenu v ledové kyselině octové. Vznikající ozonid 1,2-di-(4-pyridyl)ethylenu se ihned hydrolyzuje za vzniku pyridin-4-aldehydu, který reaguje s hydrazonem 3-methyl-2-benzothiazolinem za vzniku azinu. Vznikající žluté zabarvení se měří diferenčně spektrofotometrem v 1 cm kyvetě při 442 nm. Stanovení mohou ovlivňovat aldehydy a ve vysokých koncentracích stanovení ruší SO₂ a H₂S.

4.2 Požadavky na metody stanovení O₃ ve vnitřním prostředí obytných místností

Požadavky na odběr vzorku

Teflonová nebo borosilikátová odběrová sonda o maximální délce 1,5 m.

Při použití klasických analytických postupů je odběr vzorku prováděn pomocí čerpadla s definovaným průtokem (0,1 až 0,5 l/min), popřípadě je za dvojici absorbérů zapojen kalibrovaný či ověřený plynoměr nebo „mass flow“ průtokoměr s integrací objemu vzorku. Objem odebraného vzorku je funkcí času.

Požadavky na metodu (specifikace přístroje)

Kontinuální přístrojové metody

Měřicí rozsah : 0 – 2000 µg/m³ (1 ppm)

Mez stanovitelnosti : minimálně 10 % stanoveného limitu = 10 µg/m³

Nejistota metody : do 4 % měřicího rozsahu

Minimální integrační interval: 30 minut

Možnost nastavení dalších integračních intervalů.

Možnost archivace nebo přenosu základních měřených hodnot v definovaném tvaru.

Možnost interní a externí kontroly stavu přístroje včetně návaznosti přístroje dané pravidelnou kalibrací analyzátoru a používáním certifikovaných referenčních materiálů.

Nepřímé – aspirační analytické postupy

Mez stanovitelnosti : minimálně 10 % stanoveného limitu = 10 µg/m³

Nejistota metody : +/- 20 %

4.3 Doporučené měřicí metody

- ISO 13964:1998 Air quality – Determination of ozone in ambient air – Ultraviolet photometric Method
- AHEM příloha č. 3/78

5. Požadavky na metody pro stanovení koncentrace benzenu, toluenu, sumy xylenů, styrenu, etylbenzenu, trichloretenu a tetrachloretenu ve vnitřním prostředí

Předpokládanými zdroji těkavých organických látek ve vnitřním ovzduší jsou :

- Benzen – otevřené ohně, tabákový kouř, výfukové plyny, čerpací stanice, garážovaná auta
- Toluén – barvy, laky, fermeže, ochranné prostředky na dřevo, lepidla, rozpouštědla, tiskařské barvy a tisky, značkovače, výfukové plyny, čerpací stanice, garážovaná auta
- Trichloreten - rozpouštědla
- Tetrachloreten – chemické čištění
- Aromatické sloučeniny – rozpouštědla, odpady, výfukové plyny

5.1 Principy používaných metod

Stanovení koncentrace těkavých organických látek, lze provádět různými analytickými postupy. Je možné použít automatické analyzátory nebo nepřímé metody. Nepřímé metody lze rozdělit na metody využívající selektivní záchyt filtračním médiem – tzv. sorpční metody a na metody s odběrem vzorku ovzduší do evakuované nádoby pro stanovení v laboratoři - tzv. kanystrové metody.

Sorpční metody, při nichž jsou organické látky zachycovány na různých typech sorbentů, využívají k jejich uvolnění buď extrakci/desorpci rozpouštědly nebo tepelnou desorpci. K analytickému stanovení se využívá plynová chromatografie s vhodným detektorem.

Sorpční metody

Vzorek vzduchu je prosáván pomocí čerpadla konstantní rychlostí přes trubičku naplněnou sorpčním médiem. Sorbent se volí podle typu stanovované látky a podle způsobu desorpce :

- Při desorpci rozpouštědlem se nejčastěji jako sorbent používá aktivní uhlí a desorpce je prováděna sirouhlikiem.
- U tepelné desorpce jsou běžně používány porézní polymery (Tenax, Chromosorb,..), k desorpci dochází rychlým zahřátím sorpčního media ve speciálním zařízení.

Analytická koncovka je prováděna na plynovém chromatografu s hmotnostním (MS), plameno nebo fotoionizačním detektorem (FID/PID).

Kanystrové metody

Vzorek vzduchu je nasáván přes kritickou trysku do evakuovaného kanystru (méně než 1 kPa) nebo se pomocí speciálního čerpadla do kanystru postupně plní (lze použít i tedlarový vak). V laboratoři se vzorek z kanystru (150-500ml) kryogenně zakoncentruje a po kryofokusaci převede do plynového chromatografu s hmotnostním (MS), plameno nebo fotoionizačním detektorem (FID/PID).

Automatizované systémy

Analyzátor benzenu, toluenu a xylenů – BTX (někdy i etylbenzenu) – odběr vzorku probíhá v pravidelných intervalech (3 až 5 minut) na sorpční trubičku v přístroji a po termální desorpci probíhá analýza na koloně přístroje obdobně jako v plynovém chromatografu.

5.2. Požadavky na metody stanovení VOC ve vnitřním prostředí pobytových místností

Požadavky na odběr vzorku

Teflonová nebo borosilikátová odběrová sonda o maximální délce 1,5 m

- Sorpční metody – podtlakový odběr při definovaném průtoku (0,25 - 1 l/min)
- Kanystrové metody – používá se evakuovaná předčištěná nádoba (vak, kanystr), průtok je nejčastěji definován kritickou tryskou

Objem odebraného vzorku je v obou případech funkcí času.

Požadavky na metodu

Kontinuální přístrojové metody

Měřicí rozsah : od 0,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
 Detekční limit : min. 10 % stanoveného limitu pro benzen – 0,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
 Nejistota metody : +/- 30 %
 Možnost archivace nebo přenosu základních měřených hodnot v definovaném tvaru.
 Možnost interní a externí kontroly stavu přístroje včetně návaznosti přístroje dané pravidelnou kalibrací přístroje a používáním certifikovaných referenčních materiálů – CRM (ISO 6142).

Nepřímé – sorpční a kanystrové analytické metody

Detekční limit : min. 10 % stanoveného limitu pro benzen – 0,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
 Nejistota metody : +/- 30 %

Doporučené měřicí metody

- US EPA – TO 14 – Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Summa Passivated Canister Sampling and Gas Chromatographic Analysis
- Metodický předpis č. 10 – Stanovení těkavých aromatických látek v ovzduší kanystrovou metodou, ČHMU, 1997
- US EPA – TO 17- Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling On to Sorbent Tubes
- NIOSH 1501 – Hydrocarbons, Aromatic
- ČSN EN ISO 16017-1- Vnitřní, venkovní a pracovní ovzduší – Odběr vzorku těkavých organických sloučenin sorpčními trubicemi, tepelná desorpce a analýza kapilární plynovou chromatografií – Část 1: Odběr vzorku prosáváním sorpční trubicí
- ČSN EN ISO 16000-5 Vnitřní ovzduší – Část 5 : postup odběru vzorků těkavých organických látek (VOC)
- ČSN EN ISO 16000-6 Vnitřní ovzduší Část 6: Stanovení emisí těkavých organických látek ve vnitřním ovzduší a ve zkušební komoře aktivním odběrem vzorku na sorbent Tenax TA, tepelnou desopcí a plynovou chromatografií za použití MS/FID detekce

6. Požadavky na metody pro stanovení koncentrace formaldehydu ve vnitřním prostředí

Předpokládanými zdroji formaldehydu ve vnitřním prostředí jsou otevřený oheň, tabákový kouř, dřevotřískové desky, izolační materiály, textilní látky, dezinfekční přípravky a výfukové plyny automobilů.

6.1 Principy používaných metod

Stanovení koncentrace formaldehydu lze provádět různými nepřímými analytickými postupy. Jedním z postupů je fotometrická metoda, kdy formaldehyd dává s pararosanilinem v přítomnosti siřičitanu fialové zbarvení, jehož intenzita je úměrná množství formaldehydu. Dalším z postupů je sorpční metoda, kdy je vzorek po desorpci z pevného sorbetu analyzován na plynovém nebo kapalinovém chromatografu. Možnou variantou je i využití pasivních

samplerů, které jsou vhodné pro stanovení dlouhodobé integrální koncentrace formaldehydu, pro krátkodobé stanovení se použití pasivních samplerů jeví jako málo vhodné.

Fotometrická metoda

Zkoumaný vzduch je prosáván přes dvojici fritových absorbérů naplněných roztokem disiřičitanu a tetrachlorortuťnatanu, po odběru se přidá roztok pararosanilinu a provede se měření intenzity vzniklého zabarvení na spektrofotometru při vlnové délce 575 nm.

Sorpční metoda

Vzorek vzduchu je prosáván přes trubičku naplněnou sorpčním médiem (silikagel s dinitrofenylhydrazinem), následuje desorpce. Na konci tohoto analytického postupu je vzorek analyzován na kapalinovém chromatografu s UV detektorem nebo na plynovém chromatografu s hmotnostním nebo FID detektorem.

6.2 Požadavky na metody stanovení formaldehydu ve vnitřním prostředí obytných budov

Požadavky na odběr vzorku

Odběr vzorku je prováděn pomocí čerpadla s definovaným průtokem (0,5 až 2,0 l/min), popřípadě je za dvojici absorbérů zapojen kalibrovaný či ověřený plynoměr nebo „mass flow“ průtokoměr s integrací objemu vzorku. Objem odebraného vzorku je funkcí času.

Specifickým případem je situace, kdy je zdroj formaldehydu pouze ve vnitřním prostředí nebo se jedná o majoritní zdroj (stavební materiály, vybavení), jeho emise jsou v čase dlouhodobě stabilní a závislé pouze na mikroklimatických podmínkách. Měřený prostor je v tomto případě napřed cca 15 minut intenzivně větrán, měření se provádí až po cca 8 hodinách po vyvětrání, kdy již lze předpokládat opětovné ustavení stability (rovnováhy) v prostoru. Během měření jsou zavřena okna i dveře. V případě klimatizované místnosti je měření prováděno nejdříve za 3 hodiny od zapnutí klimatizace. U zvláštních zařízení, kde je předepsán větrací režim (školy a školky) je měření prováděno až po první vyučovací hodině.

Požadavky na metodu

Měřicí rozsah :	od 6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Mez stanovitelnosti:	min. 10 % stanoveného limitu – 6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Nejistota metody :	+/- 30 %

6.3 Doporučené měřicí metody

- Hygienické předpisy č. 60 – Metodický návod na zjišťování obsahu škodlivin v ovzduší, Příloha č.5, Stanovení formaldehydu v ovzduší – Fotometrická metoda
- US EPA – TO 11 – Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC)
- NIOSH 2016 – Formaldehyde
- ČSN EN ISO 16000-1 Vnitřní ovzduší Část 1
- ČSN EN ISO 16000-2 - Vnitřní ovzduší Část 2
- ČSN EN ISO 16000-3 Vnitřní ovzduší Část 3
- ČSN EN ISO 16000-4 – Vnitřní ovzduší Část 4

7. Požadavky na metody pro stanovení koncentrace amoniaku ve vnitřním prostředí

Předpokládanými zdroji amoniaku ve vnitřním prostředí jsou maltové omítky, betonové podlahy a stěrkovací hmoty.

7.1 Principy používaných metod

Stanovení koncentrace amoniaku lze provádět různými nepřímými analytickými postupy. Používají se jak denudery spojené s analýzou iontovou chromatografií, tak fotometrické postupy, mezi které patří stanovení podle Nesslerera, kdy amonné soli dávají s Nesslerovým činidlem v nízkých koncentracích žlutohnědé zbarvení, jehož intenzita je úměrná množství iontu NH_4^+ . Dalším z postupů je fotometrická metoda, kdy je výluh z teflonového a papírového filtru, po zachytu aerosolu a plynného amoniaku, dále zpracován v automatickém analyzátoru, kde ionty NH_4^+ reagují s alkalickým roztokem fenolu s chlornanem při teplotě 95°C . Vzniklé zbarvení se měří spektrofotometrem. Amoniak v ovzduší lze stanovit i metodou přímou pomocí automatického analyzátoru s konvertorem.

Aplikovaná fotometrická metoda s použitím Nesslerova činidla (ČSN 834728)

Zkoumaný vzduch je prosáván přes fritový absorbér naplněný absorpčním roztokem kyseliny sírové, po odběru se přidá Nesslerovo činidlo a provede se měření intenzity vzniklého zbarvení na spektrofotometru při vlnové délce 380 ± 5 nm. Přidáním membránového filtru před fritové absorbéry lze při odběru oddělit amonné ionty a plynný amoniak.

Fotometrická metoda s použitím automatického analyzátoru

Vzorek vzduchu je prosáván přes teflonový filtr, kde dojde k zachytu aerosolu a přes papírový filtr impregnovaný roztokem kyseliny šťavelové, kde dojde k absorpci plynného amoniaku. Exponované filtry se vyluhují demineralizovanou vodou a výluh se dále zpracovává v automatickém analyzátoru, kde ionty NH_4^+ reagují s alkalickým roztokem fenolu s chlornanem při teplotě 95°C . Vzniklé zbarvení se měří spektrofotometrem při vlnové délce 630 nm.

Fotometrická metoda s použitím indofenolové modře se zachytem na sorpční trubičky (NIOSH 6015)

Přestože tato metoda je primárně určena pro pracovní prostředí (1,5 až 20 $\mu\text{g}/\text{vzorek}$), lze jí aplikovat i pro jiné koncentrační rozsahy (např. zvýšením objemu odebraného vzorku). Vzorek je prosáván přes předřazený filtr o porositě 0,8 μm a sorpční trubičku se silikagelem impregnovaným kyselinou sírovou, po extrakci je po přidání indofenolové modře množství NH_3 stanoveno spektrofotometricky při vlnové délce 630 až 660 nm.

Záchyt vzorku denuderem a stanovení iontovou chromatografií

Lze použít jak systémy vlastní nebo komerční konstrukce (např. plástvový ChemComb model 3500 spojený s impaktorem/čtyřstupňovým kaskádním filtrem), kde je k zachytu NH_3 z ovzduší ve třetím stupni filtr ze skleněné vaty impregnován roztokem kyseliny citrónové a glycerolu. Po extrakci deionizovanou vodou se množství NH_3 stanoví metodou iontové chromatografie.

Měření analyzátozem $\text{NO}/\text{NO}_2/\text{NO}_x$ s konvertorem NH_3

Proud vzorku vzduchu (směs NH_3 a oxidů dusíku NO_2 a NO) je filtrován a rozdělen na proud vzorku a referenční proud.

- V proudu vzorku se NH_3 oxiduje v konvertoru pomocí katalyzátoru v poměru 1 molekula $\text{NH}_3 = 1$ molekula NO_x a prochází dál do analyzátoru.
- V referenčním proudu je vzorek vzduchu bez jakýchkoliv úprav veden přímo do analyzátoru.

V analyzátoru vzorek ovzduší prochází v obou případech přes katalyzátor (kde je NO_2 konvertován na NO).

- V proudu vzorku je tedy měřena suma oxidů dusíku původně přítomných ve vzorku vzduchu a oxidy dusíku vzniklé po oxidaci NH_3 (součet NO_2 a NO a NH_3).

- V referenčním proudu vzduchu je tedy měřena pouze suma oxidů dusíku původně přítomných ve vzorku vzduchu (součet NO₂ a NO).
- Rozdíl koncentrací mezi proudem vzorku a referenčním proudem odpovídá obsahu NH₃.

7.2 Požadavky na metody stanovení amoniaku ve vnitřním prostředí pobytových místností

Požadavky na odběr vzorku

Odběr vzorku u nepřímých analytických metod je prováděn pomocí čerpadla s definovaným průtokem (0,2 až 1 l/min), popřípadě je za fritové absorbéry nebo filtry zapojen kalibrovaný či ověřený plynoměr nebo „mass flow“ průtokoměr s integrací objemu vzorku. Objem odebraného vzorku je funkcí času.

U přímých metod při použití analyzátoru je odběr prováděn pomocí teflonové nebo borosilikátové odběrové sondy o maximální délce 1,5 m.

Požadavky na metodu (specifikace přístroje)

Kontinuální přístrojové metody

Měřicí rozsah :	0 - 700 µg/m ³ (1 ppm)
Mez stanovitelnosti :	minimálně 10 % stanoveného limitu = 20 µg/m ³
Nejistota metody :	do 4 % měřicího rozsahu
Minimální integrační interval:	30 minut
Možnost nastavení dalších integračních intervalů	
Možnost interní a externí kontroly stavu přístroje včetně návaznosti přístroje dané pravidelnou kalibrací analyzátoru.	

Nepřímé – aspirační analytické postupy

Mez stanovitelnosti :	minimálně 10 % stanoveného limitu = 20 µg/m ³
Nejistota metody :	+/- 20 %

7.3 Doporučené měřicí metody

- Modifikovaný postup z Hygienických předpisů č. 60 – Metodický návod na zjišťování obsahu škodlivin v ovzduší (str.15)
- Soubor metodických předpisů ČHMÚ, 1997, Metodický předpis č. 7 – Stanovení amoniaku a amonných iontů v imisích fotometrickou metodou,
- Stanovení NH₃ po konverzi analyzátozem NO/NO₂/NO_x (komerční produkty)

8. Požadavky na metody pro stanovení koncentrace bakterií a plísní ve vnitřním prostředí pobytových místností

Ve vnitřním prostředí jsou bakterie a plísně přítomny téměř vždy jako součást živé přírody. V některých případech však mohou zvýšené koncentrace bakterií a plísní ohrozit lidské zdraví vnímavých jedinců.

8.1 Principy používaných metod

Podstata metody spočívá v dopadu bakterií nebo plísní (spor nebo fragmentů mycelia) z definovaného množství vzduchu na živné agarové medium v Petriho miskách. Principem stanovení je počítání kolonií bakterií nebo plísní vyrostlých po aerobní kultivaci na agarových

půdách uvedených ve Vyhlášce 6/2003 Sb., tj. pro bakterie půdy připravené dle ČSN ISO 4833, pro plísně dle ČSN ISO 7954.

Řádně označené Petriho misky jsou uloženy v co nejkratší době do termostatu, ve kterém se inkubují dnem vzhůru. Pro přenos misek mezi odběrovým místem a laboratoří se používají chladicí přenosné kabely.

Inkubace se provádí při $30\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 48 až 72 hodin (bakterie) nebo při $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 5 dnů (plísně).

Po inkubaci se spočítají vyrostlé kolonie bakterií nebo plísní.

Uvedeným postupem je možno hodnotit jednak požadované snížení koncentrace bakterií nebo plísní při používání přístrojů na úpravu vzduchu v interiéru (čističe vzduchu, klimatizace s filtrací vzduchu), tak nežádoucí zvýšení koncentrace bakterií nebo plísní v ovzduší, ke kterému může docházet např. používáním čističů vzduchu se zanesenými filtry, nedostatečnou péčí o čistotu vody ve zvlhčovačích vzduchu, nárůstem mikroorganismů na zdech interiérů v důsledku nevhodné péče o interiér nebo stavební závady, nedodržováním hygienického režimu, aktivitou lidí související s prašností atd.

8.2 Požadavky na metody stanovení koncentrace bakterií a plísní ve vnitřním prostředí obytných místností

Požadavky na odběr vzorku

Odběr je prováděn dle Přílohy č. 3 k vyhlášce č. 6/2003 Sb.

Množství odebraného vzduchu závisí na typu aeroskopu a na čistotě prostředí.

Požadavky na metodu (specifikace přístroje)

Dle přílohy č. 3 k vyhlášce č. 6/2003 Sb.

8.3 Doporučené měřicí metody

Standardní operační postupy pro vyšetřování mikroorganismů v ovzduší a pro hodnocení mikrobiologického znečištění ovzduší ve vnitřním prostředí. Acta hygienica, epidemiologica et microbiologica 2002, č. 1: 1-21.

9. Požadavky na metody stanovení výskytu roztočů (množství guaninu)

Ke zjištění přítomnosti roztočů a jejich alergických exkrementů ve vnitřním prostředí se v současné době, jako jediný dostupný způsob, používá komerčně vyráběný Acarex test. Princip tohoto stanovení spočívá v barevné změně testovacího proužku po kontaktu se vzorkem odebraného prachu smíchaným s roztokem, který je součástí testu.

Vzhledem k tomu, že se jedná o semikvantitativní stanovení, nelze výsledek testu hodnotit ve vztahu k plnění limitu stanoveného ve Vyhlášce č. 6/2003 Sb. a hodnocení je tedy pouze orientační.

10. Zajištění kvality měření

Interní kontrola

Pravidelné sledování a vyhodnocování přesnosti a správnosti dat.

Sledování správnosti analýzy - při pravidelné kontrole kalibrace, kdy naměřené hodnoty jsou zanašeny do regulačních diagramů, pomocí nichž se statisticky sleduje spolehlivost metody. Při výskytu naměřených hodnot mimo varovné či regulační meze diagramu se provede adekvátní, v příručce jakosti popsaný regulační zásah.

Ověřování přesnosti metody - při validaci metody se postupuje podle příručky Kvalimetrie 7 a využívají se k tomu výsledky analýzy referenčních materiálů.

U kontinuálních přístrojových metod systém vnitřní kontroly dále zahrnuje:

pravidelné ověřování měřicího systému tlakovými láhvemi s certifikovaným referenčním materiálem v režimu ZERO/SPAN. Hodnota SPAN se doporučuje na úrovni 70 – 90 % používaného měřicího rozsahu přístroje a pro hodnotu ZERO (nula) se doporučuje použít certifikovaný syntetický vzduch bez uhlovodíků.

U nepřímých metod systém vnitřní kontroly dále zahrnuje:

Ověření přístroje (pokud nemá systém vnitřní standardizaci) a měřicí metody pomocí referenčních materiálů při každé sérii měření.

U sorpčních metod je nutné zjistit a pravidelně ověřovat výtěžnost desorpce. Lze provést nástřikem kapaliny nebo páry na sorpční trubici.

Externí kontrola

Součástí externí kontroly je jak zajištění metrologické návaznosti pravidelnou kalibrací v akreditovaných kalibračních laboratořích (analyzátoři plynů, průtokoměry, váhy), tak i kontrola stavu přístrojů.

Všechny používané přístroje musí mít platnou kalibraci. Protože nejsou stanovenými měřidly podle vyhlášky Ministerstva průmyslu a obchodu č. 263/2000 Sb., kterou se stanoví měřidla k povinnému ověřování, je v pravomoci každé laboratoře stanovit kalibrační lhůty měřidel na základě vlastních zkušeností s přihlédnutím k doporučením výrobců.

Zajištění metrologické návaznosti

Analyzátorů plynů (NO₂, O₃, CO, BTX, prach, NH₃)

Pravidelná (doporučeno 2x ročně v 6 měsíčních intervalech, jinak podle SOP laboratoře) externí kalibrace analyzátoru v akreditované kalibrační laboratoři (KLI, ČHMÚ Libuš) nebo kalibrační laboratoři sekundárních standardů. Ke kalibraci by měly být použity pracovní etalony (dynamické ředící systémy/tratě umožňující mimo ověření hodnoty SPAN interního kontrolního systému i kontrolu linearitu přístroje ve více bodovém režimu tzv. MULTIPOINT) nebo sekundární standardy – transferstandardy a nebo certifikované referenční materiály – CRM (ISO 6142).

Pravidelná externí kontrola a kalibrace průtokoměrů a vah

Kontrola stavu přístrojů (servisní/dodavatelská organizace)

Pravidelná (dle SOP laboratoře) údržba/revize všech přístrojů používaných k měření nebo odběru vzorku vnitřního ovzduší. Doporučený maximální interval mezi dvěma kontrolami je kalendářní rok u analyzátoru plynu a 2 roky u ostatních měřicích systémů (GC, GC-MS, UV-VIZ, HPLC, IC).

Přepočty ppm/μg/m³

Při měření objemových koncentrací (ppb/ppm) je nutno hodnoty přepočítat na hmotnostní koncentrace. Přepočet objemových koncentrací na váhové se provádí za standardních podmínek – tj. teplotě 20°C a tlaku 101,325 kPa.

Používá se obecný vzorec:

$$1 \text{ [ppb]} = M/24,08 \text{ [}\mu\text{g/m}^3\text{]}$$

kde M.....molekulová hmotnost

24,08 je molární objem při 20 °C a tlaku 101,325 kPa

1 ppm = 1000 ppb (1 ppb = 1000 ppt)

Přepočítávací faktory :

látka	1 [ppb] = [μg/m ³]	látka	1 [ppm] = [μg/m ³]
oxid dusičitý (NO ₂)	1,910	Styren (C ₈ H ₈)	4,325
oxid uhelnatý (CO)	1,163	Etylbenzen (C ₈ H ₁₀)	4,409
Ozón (O ₃)	2,000	Trichloreten (C ₂ HCl ₃)	5,456
Benzen (C ₆ H ₆)	3,244	Tetrachloreten (C ₂ Cl ₄)	6,887
Toluen (C ₇ H ₇)	3,826	Formaldehyd (HCHO)	1,247
Xylen (C ₈ H ₁₀)	4,409	Amoniak (NH ₃)	0,707

11. Protokol o měření

- Formální stránka protokolu musí odpovídat ČSN EN ISO/IEC 17025/2005, obecné požadavky na způsobilost zkušebních a kalibračních laboratoří a Autorizačnímu návodu AN 06/03.
- Název (Protokol o zkoušce č. ...).
- Jednoznačnou identifikaci protokolu na každé jeho stránce (číslo strany, celkový počet stran).
- Identifikační údaje, podle kterých lze protokol a jeho podklady v organizaci snadno nalézt, tj. č. protokolu, č. objednávky, č. jednací apod. podle zvyklostí laboratoře.
- Datum přijetí zakázky, datum a čas provedení zkoušky, datum vypracování, příp. odeslání protokolu.
- Název a adresu zákazníka, účel měření (KHS, státní zdravotní dozor apod.)
- Údaje o laboratoři a pracovnících provádějících měření, tj. název a adresa laboratoře i místa měření, kdo měřil, kdo schvaloval (jméno, funkci, podpis) apod.
- Popis, podmínky a jasnou identifikaci míst měření, příp. plánek měření, měřené a hodnocené veličiny, použité metody měření, dobu měření, venkovní klimatické podmínky a popis okolností, které mohou ovlivňovat vnitřní podmínky (např. použité technologie, způsob větrání a vytápění včetně konkrétních údajů o skutečném větrání a vytápění během doby měření, apod.), popis činnosti a oděvu sledované osoby, podle čeho se získané výsledky hodnotí a další.
- Údaje o použitých měřicích zařízeních včetně jejich ověření a kalibrace
- Výsledky měření. Pokud je to vhodné pro platnost, hodnocení nebo interpretaci výsledků měření, nebo požaduje-li to zákazník, je třeba uvádět nejistoty výsledků měření. Postup stanovení je uveden v Autorizačním návodu AN 10/03 „Odhad nejistoty výsledků fyzikálních měření“ vydaném SZÚ 2003 za účelem autorizace podle zákona č. 258/2000 Sb., ve znění pozdějších předpisů.
- Jestliže se odhad nejistot nepožaduje, vždy by se měla uvádět alespoň citlivost použitých přístrojů pro daný rozsah měření.
- Hodnocení výsledků příp. odbornou interpretaci v souladu s Autorizačním návodem AN 06/03.
- Doložku o reprodukovatelnosti protokolu.