



Zdravotně
sociální fakulta
Faculty of Health
and Social Sciences

Jihočeská univerzita
v Českých Budějovicích
University of South Bohemia
in České Budějovice

Potenciál oxidů dusíku (spalin) iniciovat závažnou havárii

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Studijní program:

OCHRANA OBYVATELSTVA

Autor: Tomáš Rösler

Vedoucí práce: Ing. Štefan Győrög

České Budějovice 2019

Prohlášení

Prohlašuji, že svoji bakalářskou práci s názvem Potenciál oxidů dusíku (spalin) iniciovat závažnou havárii jsem vypracoval samostatně pouze s použitím pramenů v seznamu citované literatury.

Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své bakalářské práce, a to v nezkrácené podobě elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejich internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby bakalářské práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé bakalářské práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

V Českých Budějovicích dne 3. 5. 2019

.....

Poděkování

V první řadě děkuji Ing. Štefanu Györögovi za vedení mé bakalářské práce. Dále chci poděkovat Mgr. Martinu Šedovi, Ph.D. a Ing. Eduardu Macků za cenné rady a poskytnutí prostoru pro vypracování praktické části.

Potenciál oxidů dusíku (spalin) iniciovat závažnou havárii

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá potenciálem oxidů dusíku ve spalinách iniciovat závažnou havárii. Cílem bakalářské práce bylo posouzení potenciálu oxidů dusíku, které jsou složkou spalin, způsobit závažnou havárii reakcí s LPG.

Teoretická část práce se zabývá současným stavem prevence závažných havárií a nakládáním s chemickými látkami, právním rámcem této problematiky a systémem výzkumu v této oblasti. Dále popisuje současný stav v oblasti spalin, jejich právní rámec a způsoby vzniku. Nakonec teoretická část řeší oxidy dusíku, jejich vznik, charakteristiky, nebezpečné vlastnosti a způsoby jejich analýzy.

Cílem této práce bylo posouzení rizika, které představují oxidy dusíku ve spalinách, v tomto případě automobilů či topidel, pro oblast prevence závažných havárií a jejich schopnost způsobit hoření plynného LPG a následně závažnou havárii. Potřebná data k tomuto posouzení byla získána odběrem vzorků spalin, stanovením koncentrace oxidu dusičitého v odebraných vzorcích a následně provedením experimentálního zjištění, zdali kontakt plynů za těchto koncentrací způsobí zahoření. K zjištění koncentrace oxidu dusičitého ve spalinách byla použita Saltzmanova metoda odběru spalin a jejich následná analýza. Výsledky koncentrací oxidu dusičitého ve spalinách ukazují, že nejvyšší koncentrace dosahují spaliny osobních automobilů s naftovými motory. Výsledky provedených experimentů s plynným LPG neprokázaly schopnost oxidu dusičitého iniciovat jeho hoření při koncentracích okolo 100 $\mu\text{g/l}$ ani při reakci se spalinami naftového motoru.

Klíčová slova

Závažná havárie; oxidy dusíku; spaliny; nebezpečná látka; prevence

The ability of nitrogen oxides to cause a major-accident

Abstract

This bachelor thesis is focused on the potential of nitrogen oxides in the flue gas to cause a major accident. The aim of the bachelor thesis was to assess the potential of nitrogen oxides, which are a part of the flue gas, to cause a major accident by reacting with gas phase LPG.

The theoretical part of the thesis describes the current state of prevention of major accidents and the handling of chemical substances, the legal framework of this topic and the system of research. It also describes the current state in the topic of flue gas, legal framework and its origin. Finally, the theoretical part describes nitrogen oxides, their origin, characteristics, dangerous properties and methods of their analysis.

The aim of this work was to assess the risk posed by nitrogen oxides in the exhaust gas, in this case exhaust gases of cars and heaters, in area of major accidents prevention and the ability to cause a combustion of gas phase LPG and consequently a major accident. The necessary data for this assessment were obtained by sampling the exhaust gas, determining the concentration of nitrogen dioxide in the samples, and by then carrying out an experimental determination of whether the contact of the gases at these concentrations would cause a combustion. To find out the concentration of nitrogen dioxide in the flue gas, the Saltzman flue gas sampling and subsequent analysis method was used. The results show that passenger cars with diesel engines have the highest concentrations of nitrogen dioxide in their exhaust gas. The results of experiments with gas phase LPG did not prove the ability of nitrogen dioxide to initiate a combustion of LPG at concentrations around 100 µg/l, or to initiate a combustion with diesel car exhaust gas.

Key words

Major-accident; nitrogen oxides; dangerous substances; prevention

Obsah

Úvod.....	8
1 Teoretická část.....	9
1.1 Systém prevence závažných havárií Evropské unie.....	9
1.1.1 Směrnice Seveso	9
1.1.2 Výzkum a vývoj prevence závažných havárií	11
1.1.3 Současný stav.....	13
1.2 Právní rámec prevence závažných havárií v České republice.....	14
1.2.1 Související právní předpisy.....	14
1.3 Nebezpečné chemické látky	15
1.3.1 Nařízení CLP	16
1.3.2 REACH.....	18
1.4 Spaliny.....	20
1.4.1 Ochrana ovzduší	20
1.4.2 Emise dopravních prostředků	21
1.5 Oxidy dusíku	22
1.5.1 Vznik oxidů dusíku	22
1.5.2 Reakce oxidů dusíku.....	23
1.5.3 Oxidační vlastnosti oxidů dusíku.....	23
1.5.4 Způsoby snižování emisí oxidů dusíku.....	23
1.5.5 Výskyt oxidů dusíku v České republice	24
1.5.6 Oxid dusičitý.....	24
1.5.7 Oxid dusnatý	26
1.6 Hoření a způsoby iniciace	27
1.7 Způsoby analýzy oxidů dusíku.....	27
1.7.1 Spektrofotometrie	27
1.7.2 Elektrochemické senzory	29

2	Cíle práce a hypotézy	31
3	Metodika.....	32
3.1	Odběr vzorků spalin a zjištění koncentrace oxidu dusičitého	32
3.1.1	Příprava roztoku a získání vzorků:	33
3.1.2	Seznam vzorků.....	34
3.1.3	Analýza vzorků:.....	35
3.2	Vytvoření plynné směsi o známé koncentraci oxidu dusičitého a její reakce s plyným LPG	37
4	Výsledky.....	40
4.1	Zjištění koncentrace oxidů dusíku ve spalinách.....	40
4.1.1	Stanovení kalibrační přímky	40
4.1.2	Výpočet koncentrace dusitanů ve vzorcích	42
4.2	Zjištění potenciálu oxidů dusíku iniciovat zahoření plynného LPG	44
5	Diskuse	46
6	Závěr.....	49
7	Seznam použitých zdrojů	50
8	Přílohy	56
9	Seznam zkratk.....	59

Úvod

Chemické látky jsou běžnou součástí našeho života a společnost jich využívá ve velké míře. Každým rokem přibývají nové chemické látky a zvyšuje se i množství, ve kterém jsou zpracovávány. Některé tyto látky mají nebezpečné vlastnosti a nesprávné nakládání s nimi může způsobit havárie.

Havárie v minulosti již prokázaly, že při zacházení s nebezpečnými chemickými látkami existuje velké riziko vzniku mimořádné události, která může mít velký vliv na zdraví člověka, životní prostředí a majetek. Události v Itálii v roce 1976, kdy při úniku vysoce toxických látek z továrny došlo k úhynu více jak tři tisíc kusů zvířat a k poškození zdraví téměř pěti set lidí (Sluka, 2014) daly jasný signál, že zacházení s nebezpečnými látkami potřebuje regulativní opatření. V reakci na tuto událost vznikla směrnice Evropské unie (EU) 82/501/EC, která je podle ní pojmenovaná jako směrnice Seveso. Existuje předpoklad, že i přes veškerá opatření může stále k závažným haváriím dojít, a proto jsou neustále zkoumána možná rizika a způsoby vzniku závažných havárií.

Pro problematiku prevence závažných havárií je důležitá právní úprava a systém Evropské unie pro prevenci závažných havárií a systém a právní úprava pro regulaci chemických látek a nakládání s nimi.

Problematika oxidů dusíku ve spalinách je řešena převážně z ekologického a ekonomického hlediska. Oxidy dusíku jsou sloučeniny, které působí negativně na životní prostředí i zdraví člověka. Množství oxidů dusíku je z hlediska ochrany ovzduší regulováno pro stacionární zdroje, tak i pro zdroje mobilní. Ve velkých koncentracích způsobují prudké reakce s mnoha látkami. Tyto reakce jsou způsobeny jejich schopností oxidovat jiné látky. Schopností oxidu dusičitého s vybranou látkou reagovat a vyvolat hoření při koncentracích vyskytujících se ve spalinách se zabývá praktická část této práce.

1 Teoretická část

1.1 Systém prevence závažných havárií Evropské unie

Závažné havárie jsou definovány podle směrnice Evropského parlamentu a rady 2012/18/EU ze dne 4. července 2012 o kontrole nebezpečí závažných havárií s přítomností nebezpečných látek a o změně a následném zrušení směrnice Rady 96/82/ES (dále jen „směrnice Seveso III“), jako časově a prostorově ohraničené, zcela nebo částečně nezvládnutelné události, jako jsou výbuchy, požáry a úniky nebezpečných látek, vzniklé v souvislosti s užíváním objektu definovaného touto směrnicí, které vedou k ohrožení nebo k vážným následkům na životech a zdraví lidí a zvířat, životním prostředí nebo majetku a zahrnující jednu nebo více nebezpečných látek.

1.1.1 Směrnice Seveso

Vznik této směrnice podnítila havárie v Itálii v roce 1976, kdy došlo k úniku dioxinu z chemické továrny firmy Icmesa. Havárie byla pojmenována podle nejméně zasaženého města Seveso. V důsledku tohoto úniku došlo k více než čtyřem stovkám zranění a úhynu několika tisíc kusů zvířat. Směrnice Seveso vstoupila v platnost v roce 1982. V současnosti je platná její třetí aktualizace, Seveso III, která vstoupila v platnost v roce 2012. K aktualizaci této směrnice vedlo přijetí nařízení CLP (Classification, Labelling and Packaging) a potřeba změnit její přílohy (Sluka, 2014).

Záměrem této směrnice je prevence vzniku závažných havárií při nakládání s nebezpečnými látkami a zmírnění účinků případných havárií na zdraví člověka a životní prostředí. Jedním z důvodů pro regulaci na evropské úrovni je možné přeshraniční působení závažných havárií na zdraví obyvatelstva a životní prostředí (Sluka, 2014).

Důležité termíny

Směrnice Seveso III definuje důležité pojmy pro prevenci závažných havárií. Zde jsou vybrané definice pojmů:

Objekt je veškeré území řízené provozovatelem, kde jsou nebezpečné látky umístěny v zařízení. Do tohoto území spadá i příbuzná infrastruktura nebo činnosti.

Zařízení je technická jednotka, ve které jsou nebezpečné látky vyráběny, skladovány, nebo je s nimi jinak nakládáno. Pojem zahrnuje všechno vybavení, potrubí, soukromé dopravní konstrukce jako vlečky, mola a podobně.

Provozovatel je fyzická nebo právnická osoba, která provozuje nebo řídí podnik nebo zařízení, nebo které byla svěřena hospodářská moc nebo moc rozhodovací o technickém provozu podniku nebo zařízení.

Skladování znamená přítomnost nějakého množství nebezpečných látek za účelem udržování v zásobě, nebo uložení do bezpečného opatrování.

Nebezpečná látka je látka nebo směs, která spadá do části 1 přílohy I nebo která je uvedena v části 2 přílohy I. Patří sem i suroviny, produkty, vedlejší produkty, rezidua a meziprodukty.

Domino efekt je označení pro zvýšení pravděpodobnosti vzniku závažné havárie nebo jejích následků, zapříčiněné vzájemnou blízkostí zařízení, objektů nebo skupiny objektů a umístění nebezpečných látek.

Působnost

Směrnice Seveso III se vztahuje na objekty, ve kterých jsou nebezpečné látky, zejména objekty, ve kterých jsou nebezpečné látky a směsi v množství uvedeném v příloze této směrnice. Z působnosti této směrnice jsou vyjmuty oblasti, které jsou regulovány jinými právními předpisy, jako například přeprava nebezpečných látek, vojenské objekty a skladovací zařízení nebo skládky odpadu. Směrnice rozlišuje objekty nižšího a vyššího stupně, podle množství a druhu nebezpečných chemických látek přítomných v objektu. Objekty vyššího stupně podléhají přísnějším požadavkům a jsou s nimi spojeny povinnosti pro orgány veřejné správy. Těmto orgánům směrnice Seveso III ukládá také další povinnosti, jako třeba hlášení závažných havárií Evropské komisi.

Povinnosti provozovatelů

Provozovatelé podle směrnice Seveso III musí učinit veškeré proveditelné kroky k zabránění vzniku závažné havárie a ke zmírnění důsledků závažné havárie pro zdraví člověka a životní prostředí. Požadavky na provozovatele zahrnují: povinnost informovat dotčené orgány, zpracovat požadované dokumenty podle kategorie objektu a poskytovat informace v případě havárie.

Práva občanů

Směrnice Seveso III dává občanům právo na informace o objektech. Občanům zasaženým projektem objektu dává právo na zahrnutí do rozhodovacího procesu.

Povinnosti orgánů členských států

Orgány členských států mají podle směrnice Seveso III za povinnost mimo jiné: zpracovat vnější havarijní plán pro objekty vyššího stupně; zveřejňovat relevantní informace; zajištění provedení všech možných opatření v případě havárie, včetně krizových opatření a informování pravděpodobně zasaženého obyvatelstva; hlášení havárií evropské komisi a v neposlední řadě provádět kontroly.

V příloze 4 směrnice Seveso III jsou stanoveny následky havárie, při kterých musí být o události informovaná Evropská komise.

Evropská komise musí být informována o závažné havárii, pokud dojde k požáru, výbuchu, nebo úniku nebezpečné látky v množství větším než 5 % kvalifikačního množství této nebezpečné látky. Dále pokud dojde důsledkem havárie ke zranění osob nebo poškození nemovitostí v rozsahu stanoveném touto přílohou. Nebo pokud má za následek závažná havárie způsobená nebezpečnou látkou ekologickou újmu v rozsahu stanoveném touto přílohou. Pokud způsobí škodu na objektu původce v hodnotě 70 milionů Kč nebo vyšší, nebo způsobí škodu na majetku mimo objekt v hodnotě 7 milionů Kč nebo vyšší. Pokud dojde k ekologické újmě kolektoru nebo znečištění podzemních vod o rozloze 1 ha, nebo vyšší. Pokud závažná havárie způsobí následky na území jiného státu.

1.1.2 Výzkum a vývoj prevence závažných havárií

Oddělení závažných havárií Společného výzkumného centra provádí výzkum a vývoj v oblasti zvládnání závažných havárií a jejich prevence, podílí se na tvorbě legislativy a spravují systém MINERVA (MINERVA Portal, 2017).

MINERVA

MINERVA je systém řízení informací o prevenci a přípravě na chemické havárie, který se zabývá všemi fázemi cyklu řízení informací. MINERVA má za cíl podporovat opatření Evropské unie v oblasti chemických havárií a sloužit jako mezinárodní zdroj informací o průmyslových haváriích, nových rizicích a nových poznatků o závažných haváriích. Dále jsou v MINERVA systému zařazeny tyto nástroje a databáze sloužící v oblasti prevence závažných havárií (MINERVA Portal, 2017).

eSPIRS

Seveso Plants Information Retrieval System (dále jen „SPIRS“) je databáze, která byla založena v roce 2001 na základě žádosti orgánů Evropské komise. Do této původně dobrovolné databáze mohly, pro potřeby Evropské komise, členské státy vkládat informace o podnicích na svém území. Povinně jsou tyto informace do databáze vkládány od roku 2005. Kromě členských států ukládá objekty do databáze také Island, Norsko a Švýcarsko. Tuto databázi spravuje Společné výzkumné středisko Evropské komise. SPIRS byl v roce 2012 nahrazen novou verzí pojmenovanou eSPIRS, která je dostupná na internetu. Vybrané informace jsou od roku 2017 přístupné i pro veřejnost (MINERVA Portal, 2017).

Databáze slouží členským státům a Evropské komisi k podpoře rozhodovacích procesů souvisejících s řízením rizik souvisejících s prevencí závažných havárií. Do databáze jsou o objektu povinně ukládány tyto informace: obchodní jméno nebo jméno provozovatele, adresa objektu a aktivita podniku. Databáze umožňuje získat přehled o počtu, geografickém rozmístění a typu objektů. Tyto informace lze pomocí geografických informačních systémů zanášet do map pro potřeby orgánů prevence závažných havárií (MINERVA Portal, 2017).

eMARS

Major Accident Reporting System (dále jen „MARS“) je databáze sloužící k výměně informací a poznatků o proběhlých závažných haváriích a poučení z nich. Zavedena byla spolu se směrnicí Seveso a je využívána i po aktualizacích této směrnice. Do databáze jsou ukládány události členských zemí Evropské unie, Evropského hospodářského prostoru a Organizace pro hospodářskou spolupráci a rozvoj. Členské země Evropské unie povinně nahrávají informace o událostech, které splňují definici závažné havárie. Ostatní země nahrávají informace dobrovolně (MINERVA Portal, 2017).

Informace z vyšetřování událostí s nebezpečnými chemickými látkami v této databázi mohou být cenným nástrojem ke zvýšení povědomí o potenciálním riziku, které by mohlo způsobit závažnou havárii. Informace v databázi jsou veřejnosti přístupné, ale jelikož není účelem těchto informací poškodit společnosti, ve kterých se závažná havárie stala, není zveřejněno místo ani název společnosti, kde k havárii došlo (MINERVA Portal, 2017).

ADAM

Accident Damage Analysis Module (dále jen „ADAM“) je softwarový nástroj vyvinutý Společným výzkumným střediskem Evropské komise. Slouží k modelování fyzikálních účinků a s nimi spojenými škodami průmyslových havárií, při kterých došlo k úniku nebezpečné látky. Je určený pro orgány členských zemí, které implementují směrnici Seveso III a pro další vládní a výzkumné organizace (Fabbri et al., 2017).

ADAM slouží k výpočtům fyzikálních účinků, jako vyzářené teplo, toxické koncentrace nebo tlakové podmínky, které mohou nastat při úniku hořlavých nebo toxických látek. ADAM využívá dostupné modely a jejich kombinace k získání co nejpřesnějších výsledků a simulací průběhu havárií. (Fabbri et al., 2017).

Součástí nástroje ADAM jsou tyto moduly:

Modul 1 slouží k odhadnutí množství uvolněných látek při nekontrolovaném úniku. K výpočtu je potřeba znát druh a množství látky na místě úniku, fyzikální podmínky a dobu úniku (Fabbri et al., 2017).

Modul 2 využívá poznatky z prvního modulu k odhadu fyzikálních účinků. Typickými účinky jsou: tepelné záření způsobené požárem, vysoký tlak způsobený tlakovou vlnou, nebo šíření látky atmosférou (Fabbri et al., 2017).

Modul 3 využívá poznatky prvních dvou modulů k odhadu míry poškození lidského zdraví působením fyzikálních sil vyvolaných závažnou havárií (Fabbri et al., 2017).

1.1.3 Současný stav

Na konci roku 2018 bylo v databázi eSPIRS evidováno 12 150 objektů. Z těchto objektů bylo 6 886 zařazeno do nižšího stupně a 5 264 do vyššího stupně. V České republice bylo evidováno 97 objektů zařazených do nižšího stupně a 155 objektů zařazených do vyššího stupně. V jihočeském kraji jsou 3 objekty nižšího stupně a 5 objektů vyššího stupně (databáze eSPIRS, 2018)

V roce 2018 došlo v členských státech Evropské unie k 25 závažným haváriím. V objektech zařazených do nižšího stupně došlo k pěti událostem a v objektech vyššího stupně ke dvaceti závažným haváriím (databáze eMARS, 2018).

1.2 Právní rámec prevence závažných havárií v České republice

Zákon č. 224/2015 Sb., o prevenci závažných havárií způsobených vybranými nebezpečnými chemickými látkami nebo chemickými směsmi a o změně zákona č. 634/2004 Sb. o správních poplatcích, ve znění pozdějších předpisů (dále jen „zákon o prevenci závažných havárií“).

Tento zákon implementoval do právního řádu České republiky směrnici Seveso III a vytváří systém pro prevenci závažných havárií v České republice. Ukládá povinnosti právníkům a fyzicky podnikajícím osobám a orgánům veřejné správy.

Dotčené orgány veřejné správy podle zákona o prevenci závažných havárií jsou: Ministerstvo životního prostředí, Ministerstvo vnitra, Český báňský úřad a obvodní báňské úřady, Česká inspekce životního prostředí, krajské úřady, Státní úřad inspekce práce a oblastní inspektoráty práce, hasičské záchranné sbory krajů a krajské hygienické stanice.

1.2.1 Související právní předpisy

Vyhláška č. 225/2015 Sb., o stanovení rozsahu bezpečnostních opatření fyzické ochrany objektu zařazeného do skupiny A nebo skupiny B, kterou se provádí § 21 zákona o prevenci závažných havárií, stanovuje požadavky na analýzy možností neoprávněných činností a proveditelnost útoku na objekt, kategorie a způsoby režimových opatření, požadavky na zavedení fyzické ostrahy, kategorie technických prostředků a způsob určení rozsahu bezpečnostních opatření v objektu.

Vyhláška č. 226/2015 Sb., o zásadách pro vymezení zóny havarijního plánování a postupu při jejím vymezení a o náležitostech obsahu vnějšího havarijního plánu a jeho struktury, určuje pravidla pro vymezení zóny havarijního plánování a postupu při jejím vymezení. Dále stanovuje obsah vnějšího havarijního plánu a jeho strukturu.

Vyhláška č. 227/2015 Sb., o náležitostech bezpečnostní dokumentace a rozsahu informací poskytovaných zpracovateli posudku, upravuje mimo jiné: obsah posouzení rizik závažné havárie, rozsah posouzení rizik závažné havárie pro objekty skupiny A, nebo skupiny B a způsob jeho provedení, obsah bezpečnostního programu, bezpečnostní zprávy, náležitosti obsahu podkladů pro stanovení zóny havarijního plánování a zpracování vnějšího havarijního plánu, podmínky hodnocení návrhu bezpečnostní dokumentace a požadavky na obsah posudku a povahu a okruh informací a dokumentů. Tyto dokumenty

je zpracovatel posudku oprávněn požadovat pro účely posouzení návrhu bezpečnostní dokumentace.

Vyhláška č. 228/2015 Sb., o rozsahu zpracování informace veřejnosti, hlášení o vzniku závažné havárie a konečné zprávy o vzniku a dopadech závažné havárie upravuje mimo jiné: náležitosti obsahu informace o nebezpečí závažné havárie, včetně možného domino efektu, o preventivních bezpečnostních opatřeních a o žádoucím chování obyvatel v případě vzniku závažné havárie a rozsah, ve kterém se tato informace zpracovává pro objekty skupiny A a skupiny B.

Vyhláška č. 229/2015 Sb., o způsobu zpracování návrhu ročního plánu kontrol a náležitostech obsahu informace o výsledku kontroly a zprávy o kontrole upravuje mimo jiné: metodu vypracování návrhu ročního plánu kontrol, stanovení termínů provádění kontrol, obsah zprávy o kontrole, její obsah a způsob jejího zpracování.

Zákon č. 350/2011 Sb., o chemických látkách a chemických směsích a o změně některých zákonů, implementuje nařízení CLP do právního řádu České republiky.

Zákon č. 239/2000 Sb., o integrovaném záchranném systému a o změně některých zákonů definuje havárii jako mimořádnou událost vzniklou v souvislosti s provozem technických zařízení a budov, při nakládání s nebezpečnými chemickými látkami a při jejich přepravě nebo při nakládání s nebezpečnými odpady.

1.3 Nebezpečné chemické látky

Globálně harmonizovaný systém klasifikace a označování chemikálií je mezinárodně uznávaný systém, spravovaný Organizací spojených národů. Účelem tohoto systému je zejména zvýšení ochrany lidského zdraví a životního prostředí, snížení potřeby látky testovat na nebezpečné vlastnosti a zjednodušit mezinárodní obchod s těmito látkami. Evropská unie rozhodla k zavedení tohoto systému do legislativy vydáním nařízení CLP. Podle tohoto standardu jsou látky a směsi, které mají jednu nebo více nebezpečných vlastností stanovených tímto systémem, označeny jako nebezpečné chemické látky (Understanding CLP).

Nebezpečné vlastnosti jsou rozděleny do tříd. Přiřazení nebezpečné vlastnosti látce je komplexní proces, vycházející ze standardizovaných testů, výzkumu z odborných pramenů a z praktických zkušeností. Některé třídy jsou dále rozděleny do kategorií podle míry, se kterou se u látky tato nebezpečná vlastnost projevuje (Understanding CLP).

1.3.1 Nařízení CLP

Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1272/2008 ze dne 16. prosince 2008 o klasifikaci, označování a balení látek a směsí (dále jen „nařízení CLP“) je v Evropské unii od 1. června 2015 jediným platným právním dokumentem, který stanovuje pravidla pro klasifikaci a označování chemických látek a směsí. Nařízení CLP je právně závazné ve všech členských zemích EU a vztahuje se na všechna průmyslová odvětví. Dovozcům, výrobcům, nebo následným uživatelům chemických látek, ukládá za povinnost chemické látky nebo směsi klasifikovat, označovat a balit před uvedením na trh. Dále nařízení slouží jako základ pro jiná legislativní opatření, týkající se řízení rizik spojených s chemickými látkami (Understanding CLP).

Klasifikace látek má za cíl určit, zda lze jejich vlastnosti označit za nebezpečné podle kritérií stanovených tímto nařízením. Pokud vlastnosti látky splňují kritéria jednotlivých tříd nebezpečnosti, je této látce přiřazena odpovídající třída a kategorie nebezpečnosti. Třídy nebezpečnosti nařízení CLP zahrnují vlastnosti látek nebezpečné fyzikálně, pro lidské zdraví a pro životní prostředí. Poslední kategorií je třída zahrnující látky způsobující jiná nebezpečí (Understanding CLP).

Informace o identifikované nebezpečné vlastnosti látky musí být předány všem aktérům v obchodním řetězci, včetně koncových spotřebitelů. Toho je docíleno označováním pomocí štítků a bezpečnostních listů. Tyto informace usnadňují provedení preventivních opatření a řízení rizik (Understanding CLP).

Označování i klasifikace nebezpečných látek je tímto nařízením harmonizované ve všech zemích EU, čímž je zajištěno patřičné řízení rizik. Pro označování jsou stanovena podrobná kritéria pro každou třídu a kategorii nebezpečnosti. Označování se provádí piktogramy, signálními slovy a standardními větami pro nebezpečnost, prevenci, odezvu, skladování a likvidaci. Dále směrnice stanovuje obecné standardy balení nebezpečných látek a směsí, pro zajištění jejich bezpečného dodávání (Understanding CLP).

Standardní věty pro nebezpečnost jsou rozděleny na H věty a P věty. H věty jsou standardní věty o nebezpečnosti a P věty jsou standardizované pokyny pro bezpečné zacházení (Understanding CLP).

Zákon o prevenci závažných havárií využívá ke stanovení množství a druhu látek v objektech a pro jejich zařazení do kategorie A nebo B, třídění nebezpečných látek

a jejich definice podle nařízení CLP. Používané nebezpečné vlastnosti a jejich definice jsou uvedeny v následujících odstavcích.

Fyzikální nebezpečnost

Výbušniny jsou kapaliny nebo tuhé látky, nebo směsi látek, schopné chemickou reakcí vytvářet plyny o teplotě a tlaku schopném poškodit okolí.

Hořlavé plyny jsou plyny a směsi plynů, které mají mez hořlavosti se vzduchem při teplotě 20 °C a tlaku 101,3 kPa.

Hořlavé aerosoly jsou plyny a kapaliny nebo prášky, obsažené v jednorázových nádobách pod tlakem, z nichž je alespoň jedna látka hořlavá.

Oxidující plyny jsou plyny nebo směsi, které podporují hoření, nebo ho způsobují dodáváním kyslíku účinněji než vzduch.

Hořlavé kapaliny jsou kapaliny, které mají bod vzplanutí pod teplotou 60 °C.

Hořlavé tuhé látky jsou snadno zapalitelné látky, nebo látky, které mohou třením způsobit požár, či k němu přispět.

Samovolně reagující látky a směsi jsou látky teplotně nestálé, rozkládající se exotermicky i bez přístupu kyslíku.

Organické peroxidy jsou organické látky, které obsahují skupinu -O-O-, kterou lze považovat za derivát peroxidu vodíku

Samozápalné kapaliny jsou kapaliny, které se při kontaktu se vzduchem do pěti minut zapálí.

Samozápalné tuhé látky, které se při kontaktu se vzduchem do pěti minut zapálí.

Oxidující kapaliny jsou kapalné látky, které mohou poskytováním kyslíku podpořit nebo způsobit hoření.

Oxidující tuhé látky jsou tuhé látky, které mohou poskytováním kyslíku podpořit nebo způsobit hoření.

Látky a směsi, které při styku s vodou uvolňují hořlavé plyny jsou tuhé a kapalné látky a směsi, které se při kontaktu s vodou stávají samozápalnými, nebo uvolňují hořlavé plyny.

Nebezpečnost pro zdraví

Akutní toxicita jsou nepříznivé účinky, které nastanou po orální či dermální aplikaci nebo po inhalační expozici.

Toxicita pro specifické cílové orgány je neletální účinek na specifický orgán, který nastane po jednorázové expozici látky.

Bezpečnostní listy

Bezpečnostní listy slouží jako prostředek pro předávání bezpečnostních informací o látkách a směsích v dodavatelském řetězci. Bezpečnostní list obsahuje informace o bezpečnostních opatřeních, nebezpečnosti pro zdraví a nebezpečnosti pro životní prostředí (Fildán, 2015).

Standardní věty o nebezpečnosti

Dělí se na H-věty a P-věty a mají standardizované znění v mnoha jazycích. H-věty jsou věty o nebezpečnosti chemické látky nebo směsi, a nahrazují v minulosti používané R-věty. P-věty jsou věty o bezpečném zacházení s chemickými látkami a jejich směsmi, a nahrazují v minulosti využívané S-věty (Fildán, 2015).

1.3.2 REACH

Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek, o zřízení Evropské agentury pro chemické látky, o změně směrnice 1999/45/ES a o zrušení nařízení Rady (EHS) č. 793/93, nařízení Komise (ES) č. 1488/94, směrnice Rady 76/769/EHS a směrnic Komise 91/155/EHS, 93/67/EHS, 93/105/ES a 2000/21/ES (dále jako „nařízení REACH“), z anglického originálu Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals, je opatření Evropské unie, sloužící ke zlepšení ochrany lidského zdraví a životního prostředí před riziky, které představují chemické látky. REACH se vztahuje na veškeré chemické látky uváděné na trh v Evropském hospodářském prostoru, například i na ty, které se vyskytují v oblečení, kosmetice nebo čisticích prostředcích.

REACH přenáší povinnost zjišťování nebezpečnosti látek na společnosti, které musí Evropské agentuře pro chemické látky (dále jen ECHA) prokázat, že je lze bezpečně

využívat. ECHA může rozhodnout o omezení používání nejnebezpečnějších látek. Dlouhodobým cílem je nahrazení nebezpečných látek jejich bezpečnějšími alternativami (Understanding REACH).

REACH stanovuje postupy pro získávání a vyhodnocování informací o látkách. Ukládá povinnost společnostem chemické látky registrovat u ECHA, která posuzuje splnění podmínek. Členské státy posuzují látky, u kterých je potřeba objasnit jejich rizikovost a zvážit, jestli lze tato rizika řídit (Understanding REACH).

Registrace

Společnosti mají za povinnost registrovat látky, které vyrobí nebo importují v množství větším než jedna tona ročně. Některé látky jsou z této povinnosti úplně nebo částečně vyjmuty. Jde například o látky, které už jsou regulovány jinou legislativou. Registrace se vztahuje na jednu látku, proto musí společnosti nakládající se stejnou látkou při registraci spolupracovat (Understanding REACH).

Hodnocení

ECHA a členské státy hodnotí informace o látkách poskytnuté společnostmi, jejich kvalitu a navrhované testování. Dále posuzují, jestli látky předložené k registraci představují riziko pro lidské zdraví a životní prostředí. K hodnocení látky mají možnost si vyžádat doplňující informace (Understanding REACH).

Povolování

Proces povolování slouží k postupnému nahrazování látek vzbuzujících mimořádné obavy méně nebezpečnými látkami v případech, u kterých je to technicky a ekonomicky možné. Látky vzbuzující mimořádné obavy jsou kategorií látek, do které jsou zařazovány látky karcinogenní, mutagenní nebo toxické pro reprodukci klasifikované v kategorii 1 nebo 2, podle nařízení CLP. Dále látky perzistentní, bioakumulativní a toxické, nebo vysoce perzistentní a vysoce bioakumulativní, definovány přílohou nařízení REACH. A jako poslední látky, které podle zjištění mají stejně závažné účinky na zdraví a životní prostředí jako předchozí kategorie (Understanding REACH).

Omezování

Omezování je nástrojem sloužícím k ochraně zdraví a životního prostředí. Orgány mají možnost zakázat import a výrobu konkrétních látek, nebo jejich použití v přípravcích,

kteře nepodlěhají registraci. Dále mají možnost používání látek podmínit bezpečnostními opatřeními nebo výstražným označením (Understanding REACH).

ECHA

Evropská agentura pro chemické látky je orgánem Evropské unie, který zajišťuje uplatňování evropských předpisů týkajících se chemických látek. Sídli v Helsinkách a byla založena v roce 2007 (About Us ECHA).

1.4 Spaliny

Spaliny jsou směsí látek uvolňovaných při spalování. Jejich složení není konzistentní a ovlivňuje je velké množství faktorů, jako například druh paliva či efektivita hoření. Spaliny mají negativní vliv na životní prostředí i zdraví člověka. Z důvodu omezení rizik, které znečištění ovzduší spalinami představuje, je množství látek obsažených ve spalinách regulováno právními předpisy (Šuta, 2008).

1.4.1 Ochrana ovzduší

Zákon č. 201/2012 Sb., o ochraně ovzduší (dále jen jako zákon o ochraně ovzduší) zapracovává do právního řádu České republiky několik předpisů Evropské unie a mimo jiné upravuje znečištění ovzduší, metody posuzování znečištění a znečištění ovzduší, včetně jejich vyhodnocení. Dále upravuje působnost orgánů veřejné správy při ochraně ovzduší. Zdroje znečištění dělí na mobilní a stacionární.

Zákon o ochraně ovzduší stanovuje několik imisních limitů, které určují maximální povolené množství vybraných chemických látek, které znečišťují ovzduší. Jako imise jsou označovány emise, které přišly do kontaktu s životním prostředím. Emisemi jsou označovány látky znečišťující ovzduší. V příloze 1 zákona o ochraně ovzduší jsou následující imisní limity a jejich hodnoty pro oxidy dusíku:

Imisní limity pro ochranu zdraví a maximální počet jejich překročení. Tento imisní limit omezuje průměrnou koncentraci oxidu dusičitého pro jednu hodinu na $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ s maximálním počtem 18 překročení za rok. Roční průměrnou hodnotu koncentrace oxidu dusičitého omezuje na $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Imisní limity pro ochranu ekosystémů a vegetace. Tento imisní limit omezuje průměrnou koncentraci oxidů dusíku na jeden rok na $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Oxidy dusíku definuje pro tento imisní limit jako: *Součet objemových poměrů (ppb_v) oxidu dusnatého a oxidu dusičitého vyjádřený v jednotkách hmotnostní koncentrace oxidu dusičitého.*

ppb_v (parts per billion volume)

Další stanovené imisní limity jako: imisní limity pro celkový obsah znečišťující látky v částicích PM₁₀ vyhlášené pro ochranu zdraví lidí a imisní limity pro troposférický ozon se oxidy dusíku nezabývají.

Měření emisí stacionárních zdrojů provádějí provozovatelé podle zákona o ochraně ovzduší jednorázově prostřednictvím autorizované osoby, nebo kontinuálním měřením.

1.4.2 Emise dopravních prostředků

V České republice má největší podíl na emisích oxidů dusíku z mobilních zdrojů silniční doprava, u které nepochybně převyšuje osobní doprava nad nákladní. Regulace emisí z těchto zdrojů je zajišťována na území Evropské unie Emisní normou Euro (Grafická ročenka ČHMU, 2017).

Emisní norma Euro

Emisní norma Euro určuje maximální přípustné hodnoty vybraných látek ve spalínách pro nově vyrobené automobily. Limity hodnot se liší podle druhu automobilu a typu motoru. Dodržení limitů musí výrobci prokázat před uvedením automobilu na trh splněním předepsaných zkoušek (Emission Standards, 2019).

První emisní norma Euro byla zavedena Evropskou unií v roce 1992. Poslední aktualizace normy proběhla v roce 2017 a podléhají jí automobily registrované od srpna roku 2019. Tato aktualizace má pouze dočasný charakter do doby, než dojde ke schválení nové verze. Tato norma má oproti předešlé verzi snížené přípustné limity oxidů dusíku pro vznětové motory (Cavico a Mujtaba, 2016).

Dieselgate

V roce 2015 americká Agentura pro životní prostředí odhalila, že německý výrobce automobilů Volkswagen do vozů s TDI (Turbocharged Direct Injection) motory instaloval software, který rozpoznal testování automobilu a dočasně snížil produkci emisí oxidů dusíku na úkor výkonu motoru. Produkce emisí v klasickém režimu motoru dosahovala hodnot čtyřicetkrát vyšších, než povolovaly limity. Tato aféra vyvolala pochybnosti o skutečných hodnotách koncentrací oxidů dusíku ve spalínách (Cavico a Mujtaba, 2016).

1.5 Oxidy dusíku

Oxidy dusíku jsou sloučeniny atomů kyslíku a dusíku. Mezi nejběžnější zástupce této skupiny patří oxid dusičitý (NO₂) a oxid dusnatý (NO). Sloučeniny této skupiny jsou využívány jak v průmyslu, tak jsou i nežádoucí složkou odpadních plynů. Souhrnně jsou oxidy dusíku označovány jako NO_x, i když se v některých případech označení NO_x používá pouze pro směs oxidu dusičitého a oxidu dusnatého, jako třeba v zákoně o ochraně ovzduší (Víden, 2005).

Jelikož se některé oxidy dusíku ve spalinách téměř nevyskytují a některé naopak nabývají více forem, budu se v této kapitole věnovat především oxidu dusičitému a oxidu dusnatému.

1.5.1 Vznik oxidů dusíku

Oxidy dusíku při spalování vznikají palivovým, termickým a promptním mechanismem. Množství vyprodukovaných NO_x a převládající mechanismus vzniku závisí na teplotě, při které k reakcím dochází (Víden, 2005).

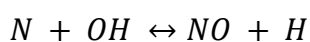
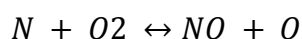
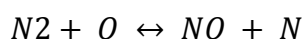
Palivový mechanismus

Palivový mechanismus využívá jako zdroj dusíku samotné palivo. Při spalování se dusík vázaný v palivu uvolňuje jako volný radikál, který se následně slučuje do molekuly dusíku N₂ a oxidu dusnatého (NO) (Víden, 2005).

Palivový mechanismus může být zdrojem až 50 % NO_x vznikajících při spalování olejů a až 80 % při spalování uhlí (Víden, 2005).

Termický mechanismus

Termický mechanismus využívá k tvorbě oxidů dusíku molekuly dusíku v atmosféře. Množství vznikajících oxidů dusíků je závislé na teplotě a čase, který dusík při této teplotě stráví. Při teplotách vyšších jak 1 600 °C molekuly kyslíku a dusíku disociují na jednotlivé atomy, které se pak podílí na těchto reakcích:



(Víden, 2005)

Promptní mechanismus

Promptní mechanismus využívá atmosféru jako zdroj dusíku, který reaguje s radikály vznikajícími při spalování. Tvoří s nimi sloučeniny, které posléze oxidují na oxid dusnatý. Tento mechanismus nastává velmi zřídka a jako zdroj oxidů dusíku je téměř bezvýznamný (Víden, 2005).

1.5.2 Reakce oxidů dusíku

Oxid dusnatý reaguje s velkou řadou chemických látek. Ochotně reaguje s kyslíkem za vzniku oxidu dusičitého. Při reakci s vodou vytváří kyselinu dusitou. Oxid dusnatý je možné rozložit na kyslík a dusík působením tepla, čehož například využívají katalyzátory v automobilech (Cotton, 2013).

Oxid dusičitý s anilinem a hydrazinem reagují hypergolicky. Hypergolická reakce je, exotermická reakce, při níž vzniká plamen. Schopnosti oxidu dusičitého takto reagovat bylo využito i u amerických raket Titan, kde oxid dusičitý sloužil jako zdroj kyslíku pro raketové palivo (Cotton, 2013).

1.5.3 Oxidační vlastnosti oxidů dusíku

Oxidace je proces, při kterém látka ztrácí elektron. Je doprovázena redukcí, což znamená, že látka elektron přijala. Látka, která elektrony přijímá je oxidační činidlo, sama je redukována. Látka, která je oxidována, se nazývá redukční činidlo (Haustein, 2014).

Oxidační schopnosti látek jsou děleny do různých kategorií podle různých systémů klasifikace. Již zmíněný globálně harmonizovaný systém řadí oxidující plyny pouze do jedné kategorie. Oxidující kapaliny, jako je právě například dimer oxidu dusičitého, jsou děleny do třech kategorií podle závažnosti reakce. Národní asociace požární ochrany rozlišuje celkem čtyři třídy oxidujících pevných a kapalných látek. Dimer oxidu dusičitého je zařazen do 2. třídy, která obsahuje oxidující látky, které při kontaktu s hořlavou látkou mírně zvýší rychlost jejího odhořívání (NFPA 430, 2004).

1.5.4 Způsoby snižování emisí oxidů dusíku

Způsoby snižování emisí lze rozdělit do dvou hlavních skupin. Primární způsoby potlačují již samotný vznik oxidů dusíku při spalování, sekundární způsoby odstraňují oxidy dusíku ze spalin. Příkladem primárního způsobu je patentovaný systém přívodu rychle proudícího vzduchu do kotle nad hlavní spalovací část. Tím dojde k efektivnímu promíchání spalin, paliva a vzduchu, a snížení produkce oxidů dusíku až o 45 %.

Příkladem sekundárního způsobu je zpětné přiměšování spalín do prostoru spalování. Tento systém je využíván u automobilů pod názvem EGR (Pořízek, 2012).

1.5.5 Výskyt oxidů dusíku v České republice

Český hydrometeorologický ústav (ČHMU) spravuje síť měření koncentrace oxidů dusíku v ovzduší po celé České republice. Celkem měří koncentrace oxidů dusíku, v tomto případě oxidu dusičitého a dusnatého, v 93 lokalitách (Grafická ročenka ČHMU, 2017).

Imisní limity oxidu dusičitého k ochraně zdraví mají stanovenou přípustnou průměrnou roční koncentraci nižší než $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a průměrnou hodinovou koncentraci nižší než $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ s možností překročení osmnáctkrát za rok. K překročení hodinových limitů došlo v roce 2017 ve čtyřech měřených oblastech, všechny tyto oblasti mají hustou dopravu a městskou zástavbu (Grafická ročenka ČHMU, 2017).

Průměrné roční hodnoty oxidu dusičitého na většině území nepřevyšují hodnoty $26 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Nejvyšší měřené průměrné koncentrace jsou ve městech Praha, Brno a Ostrava. Vyšší koncentrace oxidů dusíku se vyskytují v místech jejich zdrojů, jako jsou pozemní komunikace, nebo ve městech z důvodu špatného proudění vzduchu (Grafická ročenka ČHMU, 2017).

Největším zdrojem oxidů dusíku je veřejná energetika a výroba tepla, následuje silniční doprava, ve které nepatrně převyšuje osobní automobilová doprava nad nákladní. Celkové množství oxidů dusíku vypuštěných do ovzduší v České republice meziročně klesá (Grafická ročenka ČHMU, 2017).

1.5.6 Oxid dusičitý

Oxid dusičitý je sloučenina atomu dusíku a dvou atomů kyslíku, jehož teplota bodu varu je $21,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Tato sloučenina se za běžných podmínek vyskytuje ve dvou formách. Při nižších teplotách se slučuje do dimeru N_2O_4 ve formě bezbarvé kapaliny, nebo se při vyšších teplotách vypařuje na plyn s typickým štiplavým zápachem a hnědo červenou barvou. Po oxidu dusnatém je druhým nejběžnějším oxidem dusíku v odpadních plynech. Vlastnosti oxidu dusičitého včetně standardních vět H a P jsou uvedeny v tabulce 1, znění standardních vět je uvedeno v příloze 1 (Haynes, 2011).

Tabulka 1: Vlastnosti oxidu dusičitého

Název	Oxid dusičitý
Vzorec	NO ₂
Vzhled za normálních podmínek	Hnědo červený plyn
H věty	H270 H330 H314 H318
P věty	P220, P260, P280, P284, P304+P340+P315, P305+351+338, P303+P361+P353+P315, P370+P376

(Zdroj: Haynes, 2011)

Účinky na zdraví

Oxid dusičitý je pro člověka toxický už při koncentracích okolo 15 ppm (parts per milion). Přímé účinky oxidu dusičitého na zdraví lze rozdělit podle způsobu expozice jedince na akutní a chronické (Haynes, 2011).

Akutní toxicita oxidu dusičitého se projevuje podrážděním dýchacích cest a sliznic. Vystavení vysokým koncentracím má nespecifické příznaky podobající se otravě chlórem či amoniakem, mohou také připomínat zápal plic. Často vyskytujícími se příznaky jsou kašel, sípání, zarudnutí očí, rychlé mělké dýchání a bolest hlavy (Haynes, 2011).

Chronická toxicita se může projevit již po několika dnech expozice. Expozice vysokým koncentracím způsobuje záněty dýchacích cest, horečku, suchý kašel nebo zrychlené dýchání spojené se zrychlenou srdeční činností. Dlouhodobé vystavení nízkým koncentracím způsobuje bolesti hlavy a nevolnost (Haynes, 2011).

Nebezpečné vlastnosti

Oxid dusičitý je v atmosféře přeměňován reakcemi (například s vodou) na kyselinu dusičnou a stává se součástí kyselých dešťů, které mají negativní dopad na životní prostředí. Z tohoto hlediska jsou největším zdrojem oxidu dusičitého odpadní plyny ze statických a mobilních zdrojů spalin (Haynes, 2011).

Průmyslově používaný oxid dusičitý, například k produkci kyseliny dusičné, je silným oxidačním činidlem. Oxidační činidla jsou látky, které přijímají elektron od jiné látky, kterou oxidují a sebe sama redukují. Oxid dusičitý může prudce reagovat při kontaktu

s jinými chemickými látkami, podporovat jejich hoření, nebo způsobit jejich vzplanutí (Haynes, 2011).

1.5.7 Oxid dusnatý

Oxid dusnatý je nejčastěji se vyskytujícím oxidem dusíku v odpadních plynech. Za normálních podmínek se jedná o bezbarvý plyn. Oxid dusnatý je volný radikál, proto ochotně vstupuje do chemických reakcí s jinými látkami. V přítomnosti kyslíku se velmi ochotně oxiduje na oxid dusičitý. Jeho vlastnosti shrnuje tabulka 2, znění standardních vět je uvedeno v příloze 2 (Haynes, 2011).

Tabulka 2: Vlastnosti oxidu dusnatého

Název	Oxid dusnatý
Vzorec	NO
Vzhled za normálních podmínek	Bezbarvý plyn
H věty	H270, H280, H314, H330, H318
P věty	P220, P260, P280, P284, P304+P340+P315, P305+351+338, P303+P361+P353+P315, P370+P376

(Zdroj: Haynes, 2011)

Účinky na zdraví

Oxid dusnatý je důležitou sloučeninou pro živé organismy. V těle člověka například způsobuje rozšíření cév, uvolňuje hladké svalstvo v trávicí soustavě a působí jako neurotransmitter. Má i medicínské využití, na druhou stranu kontakt s ním při vysokých koncentracích v prostředí vyvolá podráždění kůže a sliznic. Je toxický a jeho vdechování může způsobit i smrt (Haynes, 2011).

Nebezpečné vlastnosti

Oxid dusnatý je pro životní prostředí nebezpečný z několika důvodů. Reakcí s hydroperoxyem způsobuje vznik kyselých dešťů. Dále reaguje s ozonem za vzniku oxidu dusičitého a kyslíku, čímž se podílí na ničení ozonové vrstvy. Oxid dusnatý je stejně jako oxid dusičitý silným oxidačním činidlem (Haynes, 2011).

1.6 Hoření a způsoby iniciace

Hoření je exotermická redoxní chemická reakce, při které je uvolňována energie ve formě tepla a světla. Produkty hoření jsou spaliny, které mají různé složení. K proběhnutí hoření je zapotřebí palivo, oxidační činidlo a zdroj iniciace reakce. Hoření lze podle jeho průběhu a vznikajících produktů rozdělit na dokonalé a nedokonalé (Šenovský, 2004).

Zdroje iniciace hoření jsou děleny na:

Samovznícení – Bez působení vnějšího zdroje, kdy teplo potřebné k započetí hoření vzniká reakcemi samotné látky.

Vznícení – Zdrojem energie potřebné k započetí hoření je horký materiál, který přijde do kontaktu s palivem. Minimální teplota, která způsobí vznícení, patří k požárně technickým charakteristikám materiálů.

Vzplanutí – Zdrojem zapálení látky je přímé působení otevřeného plamene či jiskry.

K samovznícení dochází při působení atmosférického kyslíku či jiných látek, které při reakci s hořlavou látkou uvolňují teplo. Pokud je teplo uvolňované v dostatečné míře (tedy větší, než v jaké je ze systému odebíráno okolím) a teplota dosáhne pro hořlavou látku specifického bodu, dochází k samovznícení látky. U organických látek vzniká toto teplo zejména při rozpadu dvojitých vazeb (Charvátová et al., 2015).

1.7 Způsoby analýzy oxidů dusíku

1.7.1 Spektrofotometrie

Spektrofotometrie je analytická metoda sloužící k měření vlastností vzorků, založená na interakci elektromagnetického záření s hmotou. Využívá schopnosti látek pohlcovat záření o určité vlnové délce. Při spektrofotometrii se měří absorbance při stanoveném rozsahu vlnových délek, zatímco fotometrie stanovuje absorbanci látky pouze při jedné nebo několika určených vlnových délkách. Podle velikosti vlnových délek záření rozlišujeme UV, VIS a IR spektrofotometrii (Skoog et al., 2007).

Transmitance je veličina vyjadřující poměr množství světla určité vlnové délky, které prošlo vzorkem, proti množství světla do vzorku vyslaného. Nabývá hodnot od 0 do 1 a je bezrozměrná. Měření intenzity propuštěného světla a přímé porovnání s intenzitou světelného paprsku je nevhodné, protože může být ovlivněno odrazy světla uvnitř

přístroje. Z tohoto důvodu se transmittance stanovuje proti slepému vzorku (Skoog et al., 2007).

$$T = \frac{I_v}{I_b}$$

T – transmittance

I_v – intenzita světla prošlá vzorkem

I_b – intenzita světla prošlá slepým vzorkem

Slepý vzorek je označení pro měření pouze rozpouštědla bez přítomné analyzované látky. Slouží ke stanovení referenční hodnoty absorbance a odstranění nežádoucího rušení měření (Skoog et al., 2007).

Spektrofotometrie je založena na principu Lambert-Beerova zákona. Ten definuje míru absorpce záření látkou jako absorbanci. Lambertův–Beerův zákon vyjadřuje závislost absorbance na tloušťce a koncentraci látky, kterou světlo prochází (Skoog et al., 2007).

Absorbance udává množství světla, které bylo pohlceno vzorkem. Množství absorbovaného světla můžeme určit pomocí transmittance (Skoog et al., 2007).

$$A = -\log T$$

A – absorbance

T – transmittance

Spektrofotometr (i fotometr) je zařízení principiálně se skládající ze čtyř částí. První částí je zdroj světla, kterým bývá žárovka nebo výbojka. Ty podle druhu poskytují záření spojitého spektra v oblasti viditelného světla, infračerveného záření a ultrafialového záření, nebo jejich kombinace (Karlíček et al., 2013).

Další částí zařízení je monochromátor, který umístěním do optické dráhy umožňuje ohraničit či vybrat vlnovou délku záření. Monochromátor je tvořen vhodnými druhy filtrů záření. Low-pass filtr umožňuje průchod záření s kratší vlnovou délkou, než je zvolená mez. High-pass filtr propouští naopak delší vlnové délky, než je zvolená mez. Posledním druhem je pásmový filtr, který propouští záření určité oblasti vlnových délek (Karlíček et al., 2013).

Dále záření, které projde monochromátorem, postupuje do prostoru se vzorkem. Vzorek je nejčastěji umístěn ve standardní kyvetě o optické dráze 1 centimetr, která se v zařízení ukládá do kyvetátoru. Kyvety vyrobené z optického skla jsou využívány pro měření v oblasti viditelného světla, pro oblast ultrafialového záření jsou používány kyvety z křemenného skla (Karlíček et al., 2013).

Poslední částí je detektor, zpravidla fotodioda, která reaguje na intenzitu dopadajícího paprsku. Pomocí převodníků je tato intenzita srovnána s intenzitou slepého vzorku a získává se absorbance (Karlíček et al., 2013).

Spektrofotometrii využívá ke stanovení oxidu dusnatého a oxidu dusičitého ve spalinách například Saltzmanova metoda. Při ní jsou spaliny zachyceny do připraveného roztoku, který reakcí převádí tyto oxidy dusíku na dusitany (Saltzman, 1954). Tato metoda je podrobněji popsána v metodice této bakalářské práce.

Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací je nedestruktivní metoda analýzy vzorku, při níž dochází k interakci molekul vzorku s infračerveným zářením. Tato interakce vede ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Výhodou oproti klasické spektrofotometrii je možnost analyzovat i plynné vzorky (Griffiths a De Haseth, 1998).

Přístroje na tomto principu používá i hasičský záchranný sbor České republiky (HZS ČR). Institut ochrany obyvatelstva disponuje multikomponentním FTIR plynovým analyzátozem Gasmel, který umožňuje analyzovat až 50 sloučenin v plynné fázi najednou (Výjezdová skupina, 2017)

1.7.2 Elektrochemické senzory

Princip elektrochemických senzorů spočívá ve změně elektrického odporu (či vodivosti) citlivé vrstvy senzoru při kontaktu s plynem. Materiál citlivé vrstvy senzoru je většinou kovový oxid, například oxid cínčitý. Ke změně odporu dochází díky chemickým reakcím mezi citlivou vrstvou a plynem. Tyto reakce modulují vodivé bariéry mezi jednotlivými zrny oxidu cínčitého a tím mění jeho odpor (Das a Jayaraman, 2014).

HZS ČR využívá i detektory na tomto principu. Takovými přístroji jsou selektivní detektory GasAlert, které slouží k ochraně a varování zasahujících hasičů před některými nebezpečnými látkami, například oxid uhelnatý, výbušné plyny a podobně (Výjezdová skupina, 2017).

2 Cíle práce a hypotézy

Cíle bakalářské práce:

1. Zjištění složení spalin spalovacího motoru (BA, NM, LPG) a složení spalin lokálního topidla (LPG; letní/zimní směs).
2. Zjištění potenciálu spalinových oxidů dusíku iniciovat zahoření plynného LPG.
3. Vytvoření reprezentativní spalinové směsi oxidů dusíku a provedení zkoušky hoření s různými koncentracemi plynného LPG.

Výzkumná otázka:

Jsou oxidy dusíku schopny iniciovat závažnou havárii?

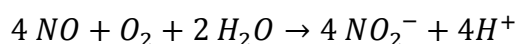
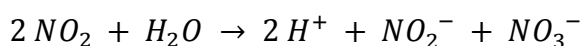
3 Metodika

Metodika je rozdělena do několika částí. V první části popisují metodu odběru vzorků a analýzy vzorků. Následně popisují postup při odběru a analýze koncentrace oxidů dusíku ve vzorku. Ve druhé části popisují postup vytvoření směsi oxidu dusičitého se vzduchem o známé koncentraci. V poslední části se zabývám schopností oxidu dusičitého iniciovat hoření plynného LPG za různých podmínek. Posouzení reakce oxidu dusičitého a LPG bylo vybráno z důvodu podezření, že reakce oxidu dusičitého s jeho složkami iniciovala závažnou havárii v Branicích na Písecku.

3.1 Odběr vzorků spalin a zjištění koncentrace oxidu dusičitého

Využitou metodu odběru vzorků spalin a následnou analýzu koncentrace oxidu dusičitého navrhl v roce 1954 Bernard E. Saltzman. Saltzmanova metoda převádí plynné spaliny do vodného roztoku. Touto metodou jsme schopni stanovit součet koncentrací oxidu dusičitého a oxidu dusnatého vyjádřený koncentrací oxidu dusičitého. Jsme pomocí ní schopni zjistit i velmi nízké koncentrace. Ostatní metody využívající převedení spalin do kapalného roztoku k neselektivnímu měření oxidů dusíku mají nejisté výsledky u velmi malých koncentrací a odběr vzorků je prováděn do velkých odběrných lahví a také náročný na laboratorní potřeby. Nepřesnost těchto metod je způsobena neochotou oxidů dusíku se ve vodě rozpouštět i za použití různých kyselin, které mají rozpouštění oxidů dusíku podpořit.

Použitá metoda využívá k odběru vzorků roztok, se kterým oxid dusičitý a oxid dusnatý, které jsou přítomný v odebraných spalinách, reagují. Oba oxidy se po interakci s roztokem převádí na dusitany, které poté reakcí s roztokem tvoří růžové až fialové zbarvení. Intenzita zbarvení je úměrná množství dusitanů v roztoku. Oxid dusičitý a dusnatý reagují podle rovnice:



Roztok sloužící k odběru spalin je tvořen kyselinou octovou, destilovanou vodou, kyselinou sulfanilovou a dihydrochloridem N-(1-naftyl)ethylendiaminem. Zbarvení roztoku po reakci s dusitany můžeme fotometricky porovnat se zbarvením roztoků dusitanů o známých koncentrací a pomocí kalibrační přímky zjistit přesnou koncentraci ve zjišťovaném vzorku. Výhodou této metody je fakt, že kromě fotometrického

vyhodnocení lze koncentraci ve vzorku odhadnout pouhým pohledem a porovnáním se standardními roztoky.

Příprava roztoku pro odběr vzorků, roztoků kalibrační přímky a zjišťování koncentrace proběhlo pod vedením Mgr. Martina Šedy, Ph. D. Odběr vzorků probíhal samostatně v místě mého bydliště.

3.1.1 Příprava roztoku a získání vzorků:

Použité látky:

Kyselina octová 99 % – Silná jednosytná karboxylová kyselina, vytvářející v roztoku kyselé prostředí, které je nutné pro efektivní záchyt oxidu dusičitého.

Ultračistá demi destilovaná voda – Pro přípravu roztoku musel být využit tento druh upravené vody, protože běžná voda, i voda destilovaná, obsahují dostatečné množství dusitanů pro ovlivnění měření.

Sulfanilová kyselina a dihydrochlorid N-(1-naftyl)ethylendiamin – Reakcí s dusitany v roztoku tvoří molekuly, které obarvují roztok do fialova.

Použité pomůcky: analytické váhy, odměrné válce, lodičky, kádinky, hodinové sklo, injekční stříkačka, skleněná tyčinka

Postup:

Do odměrné baňky jsem přidal 500 ml ultračisté demi destilované vody, 5 g sulfanilové kyseliny a 142 ml kyseliny octové. Poté jsem odměrnou baňku promíchával asi 20 minut do úplného rozpuštění kyseliny sulfanilové. Poté jsem na analytických vahách odvážil 0,0238 g dihydrochloridu N-(1-naftyl)ethylendiaminu a kvantitativně převedl do kádinky pomocí čisté vody. Následně jsem dolil odměrnou baňku ultračistou vodou na celkový objem 1 l. Poté jsem obsah odměrné baňky převedl k uskladnění a ochraně před slunečním zářením do tmavé skleněné lahve.

K odběru vzorku spalin byla využita injekční stříkačka o objemu 60 ml, do které jsem odměřil 25 ml připraveného roztoku a následně do této injekční stříkačky přisál 35 ml spalin z výfuků automobilů. Automobily byly nastartovány těsně před odběrem, protože jsme chtěli zjistit nejvyšší možnou koncentraci při volnoběžných otáčkách motoru. Tímto

způsobem nedošlo u benzínových automobilů k zahřátí katalyzátorů, které koncentraci oxidů dusíků ve spalinách snižují.

Odběr z plynového topidla proběhl po uplynutí doby 5 minut, při které běžel na nejmenší nastavitelný výkon. Po odběru byla vždy injekční stříkačka uzavřena plastovou zátkou a 2 minuty protřepávána pro umožnění reakce oxidů dusíku ve spalinách s připraveným roztokem.

Vzorky byly následně převedeny do uzavíratelné zkumavky, označeny a umístěny na tmavé místo až do doby provedení jejich fotometrického stanovení. To bylo provedeno z důvodu ochrany vzniklých dusitanů, které reakcí se světlem degradují. Na obrázku 1 je zbarvení roztoku před a po reakci s oxidy dusíku.



Obrázek 1: Patrné zbarvení roztoku před reakcí a po reakci s oxidy dusíku.

Zdroj: vlastní.

3.1.2 *Seznam vzorků*

Zdroje vzorků spalin byly vybírány na základě dostupnosti pro měření a pro získání co nejrozmanitějšího souboru vzorků s běžně dostupnými druhy paliv.

Vzorek číslo 1

Jedná se o osobní automobil Škoda Fabia II combi, roku výroby 2008. Automobil má atmosférický benzinový motor o objemu válců 1,4 litru. V době odběru spalin má najeto 117 000 kilometrů. Při odběru byla venkovní teplota 17 °C

Vzorek číslo 2

Osobní automobil Škoda Fabia III combi, vyrobený v roce 2016. Má přeplňovaný benzinový motor o objemu válců 1,2 litru. V době odběru spalin měl najeto 61 000 kilometrů. Při odběru byla venkovní teplota 17 °C.

Vzorek číslo 3

Lokální topidlo staršího data, neznámé značky, používané palivo LPG z tlakové lahve, 40 % propanu a 60 % butanu.

Vzorek číslo 4

Osobní automobil Škoda Octavia combi, vyrobená v roce 2009. Má benzinový motor o objemu válců 1,6 litru s přestavbou na spalování LPG. V době odběru spalin má najeto 270 000 kilometrů. Při odběru byla venkovní teplota 17 °C a motor spaloval LPG.

Vzorek číslo 5

Vzorek číslo 5 je připravená směs oxidu dusičitého a vzduchu pro zkoušky iniciace plynného LPG.

Vzorek číslo 6

Vzorek pochází z osobního automobilu Ford S-max, rok výroby 2010. Má přeplňovaný naftový motor o objemu 2,0 litru. V době odběru spalin má najeto 120 000 kilometrů. Tento vzorek byl odebrán společně se vzorkem spalin, který byl použit pro zkoušky iniciace plynného LPG spalinami.

3.1.3 Analýza vzorků:

Použité látky:

Dusitan sodný – anorganická sloučenina, využíval se jako konzervant (E250), slouží jako zdroj známého množství dusitanů.

Ultračistá demi destilovaná voda – znovu by mohlo dojít k ovlivnění měření použitím běžné nebo destilované vody.

Připravený odběrný roztok – reakcí s dusitany o známé koncentraci vytváří zbarvení, pomocí kterého je sestavena kalibrační přímka. Slouží také jako slepý vzorek pro kalibraci spektrofotometru.

Použité pomůcky:

Zkumavky, kádinky, křemenné kyvety, odměrné baňky, automatická pipeta, kapátko

Použité přístroje:

UV/vis spektrofotometr Biochrom WPA lightwave II – je spektrofotometr s rozsahem vlnových délek 190–1100 nm. Zdrojem tohoto záření je xenonová výbojka. Přístroj pracuje s kyvetami o optické dráze 10, 20 a 40 mm. Mezi přednosti tohoto přístroje patří kompaktní velikost a snadná obsluha díky přívětivému uživatelskému prostředí a absenci pohyblivých částí (Biochrom, 2019).



Obrázek 2: WPA Lightwave II Zdroj: Lancaster university, 2017

Postup:

Pro fotometrické stanovení koncentrace dusitanů ve vzorcích bylo potřeba nejprve vytvořit kalibrační přímku pomocí kalibračních roztoků se známou koncentrací dusitanů. Prvním krokem bylo odvážení 1,5 g dusitanu sodného a jeho rozpuštění v asi 200 ml ultračisté demi destilované vody. Po jeho rozpuštění byla přidána ultračistá voda na konečný objem 1 l. Tímto jsem získal roztok o známé koncentraci dusitanů 1 000 $\mu\text{g/ml}$. Dále bylo odpipetováno 1 ml tohoto roztoku a spolu s 199 ml ultračisté vody převedeno do odměrné baňky. Takto koncentrace dusitanů klesla na 5 $\mu\text{g/ml}$. Do pěti 25 ml odměrných baněk jsem odpipetoval 1 až 5 ml roztoku a doplnil po rysku předpřipraveným roztokem pro odběr vzorků. Takto jsem získal zbarvené kalibrační roztoky o koncentracích 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1 $\mu\text{g/ml}$.

Vizuálním porovnáním zbarvení odebraných vzorků a roztoků kalibrační přímky jsme usoudili, že pro správnou kalibraci bylo potřeba další kalibrační roztoky s ještě nižšími

koncentracemi. Odpipetováním 0,2 a 0,5 ml roztoku dusitanu sodného a doplněním na objem 25 ml roztokem pro odběr vzorku jsem získal další kalibrační roztoky o koncentraci 0,04 a 0,1 µg/ml.

Postup spektrometrie:

Nejdříve jsem čistou křemennou kyvetu o optické dráze 10 mm několikrát propláchl samotným roztokem pro odběr vzorků, následně ji naplnil tímto roztokem a provedl kalibraci přístroje změřením tohoto slepého vzorku. Poté jsem obsah kyvety vylil do odpadní kádinky, několikrát propláchl následujícím měřeným roztokem, vložil kyvetu do prostoru pro kyvetu a změřil absorbanci. Nejprve jsem zjistil absorbance připravených kalibračních roztoků a následně i absorbance připravených vzorků spalin.

Ze zjištěných absorbancí standardních roztoků jsem poté pomocí MS Excel sestrojil graf závislosti absorbance na koncentraci a zjistil rovnici vyjadřující lineární regresi kalibrační přímky. Dosazením absorbancí odebraných vzorků spalin do této rovnice jsem získal jejich koncentraci. Dále jsem koncentraci přepočítal podle Saltzmana.

3.2 Vytvoření plynné směsi o známé koncentraci oxidu dusičitého a její reakce s plynným LPG

Dalším úkolem bylo připravení směsi oxidu dusičitého se vzduchem o koncentraci odpovídající koncentraci ve spalinách. Jelikož nebyl dostupný oxid dusičitý v tlakové lahvi, rozhodli jsme se pro jeho získání reakcí mědi a kyseliny dusičné.

Použité látky:

Kyselina dusičná 30 % – silná kyselina, v koncentracích nad 93 % je nestabilní a dýmá, používá se v průmyslu například k nitracím.

Měď – kovový prvek, má široké využití v mnoha oblastech.

Použité pomůcky: Kádinka, odměrná baňka 1000 ml, injekční stříkačka, polyetylenový vak, zkumavka

Postup:

Do zkumavky ve větrané digestoři jsem převedl kyselinu dusičnou a přidal k ní kousky měděného drátu. Na zkumavku jsem nasadil víčko se silikonovou hadičkou napojenou na

injekční stříkačku. Do injekční stříkačky jsem odsál asi 20 ml oxidu dusičitého, který jsem následně převedl do připraveného vaku s 2 l vzduchu. Poté jsem nechal cca půl hodiny vak odstát, aby došlo k ustálení a homogenizaci směsi vzduchu a oxidu dusičitého. Poté jsem odebral vzorek této směsi pro pozdější stanovení koncentrace oxidu dusičitého v této směsi stejným způsobem jako u ostatních vzorků. Tímto jsem získal prekurzor k vytvoření potřebné koncentrace oxidu dusičitého ke zkoušce reakce s plynným LPG. K získání konkrétní koncentrace poté stačilo vhodné zředění této směsi se vzduchem v injekční stříkačce.

Dále jsme testovali podezření, zdali oxid dusičitý v koncentracích vyskytujících se ve spalínách způsobí zahoření plynného LPG. Při výběru koncentrací LPG pro provedení zkoušky reakce jsme byli z důvodu úzkého pásma koncentrací, při které LPG hoří, omezeni na koncentrace v rozsahu LEL 1,9 % a UEL 9,5 %.

LPG zkratka z anglického Liquefied petroleum gas (zkapalněný ropný plyn) je směsí uhlovodíků s největším zastoupením propanu a butanu v různých poměrech. LPG je nejčastěji využíváno jako palivo k ohřívání, vaření nebo pro automobilovou dopravu. Získává také na popularitě jako hnací plyn a chladicí médium, kde z ekologických důvodů nahrazuje v minulosti používané chlor-fluorované uhlovodíky, které poškozují ozonovou vrstvu. Ke zvýšení bezpečnosti je do směsi přidáván silný odorant (Totten et al., 2003)

Použité pomůcky:

Zkumavka, injekční stříkačka, stojan

Použité potřeby:

Bylo použito LPG z jednorázové kartuše značky Coleman, složení propan 30 %, butan 70 %. Oxid dusičitý z předpřipravené směsi, vzorek spalin.

Postup číslo 1:

V tomto postupu jsem do zkumavky o objemu 10 ml uzavřené gumovou zátkou pomocí injekční stříkačky s jehlou vpravil 0,3 ml LPG. Poté jsem zátku opatrně odstranil a předpřipravenou injekční stříkačkou vpravil oxid dusičitý o koncentraci 107 $\mu\text{g/l}$ a pozoroval reakci. Poté následoval stejný postup akorát s větším množstvím LPG, které vytvořilo se vzduchem ve zkumavce koncentrace okolo 3, 5 a 9 %. Před samotnými zkouškami byla zaznamenaná teplota v laboratoři 23,4 °C.

Jelikož jsme chtěli ověřit výsledky testů a správnost koncentrace oxidů dusičitého, rozhodli jsme se zopakovat tento test s využitím spalin z osobního automobilu, které byly zároveň odebrány ke zjištění koncentrace oxidů dusíku v nich.

Postup číslo 2:

V tomto postupu jsme pomocí LPG trysky nasazené na kartuši simulovali ve větrané digestoři unikající LPG. K trysce byla přivedena hadička, kterou jsme do různě silného proudu unikajícího plynu přiváděli oxid dusičitý o koncentraci 107 $\mu\text{g/l}$. Pomocí ventilu u trysky jsme měnili množství unikajícího plynu, při kterém probíhala zkouška reakce.

U tohoto postupu jsme opět chtěli ověřit výsledky testů, a proto jsme tento test opakovali za využití spalin z osobního automobilu.

4 Výsledky

4.1 Zjištění koncentrace oxidů dusíku ve spalinách

Zjištění koncentrace oxidů dusíku vyjádřené koncentrací oxidu dusičitého ve spalinách z odebraných vzorků probíhalo v několika krocích, kdy byly nejdříve zjištěny hodnoty absorbance, které byly následně vyhodnoceny podle Saltzmana.

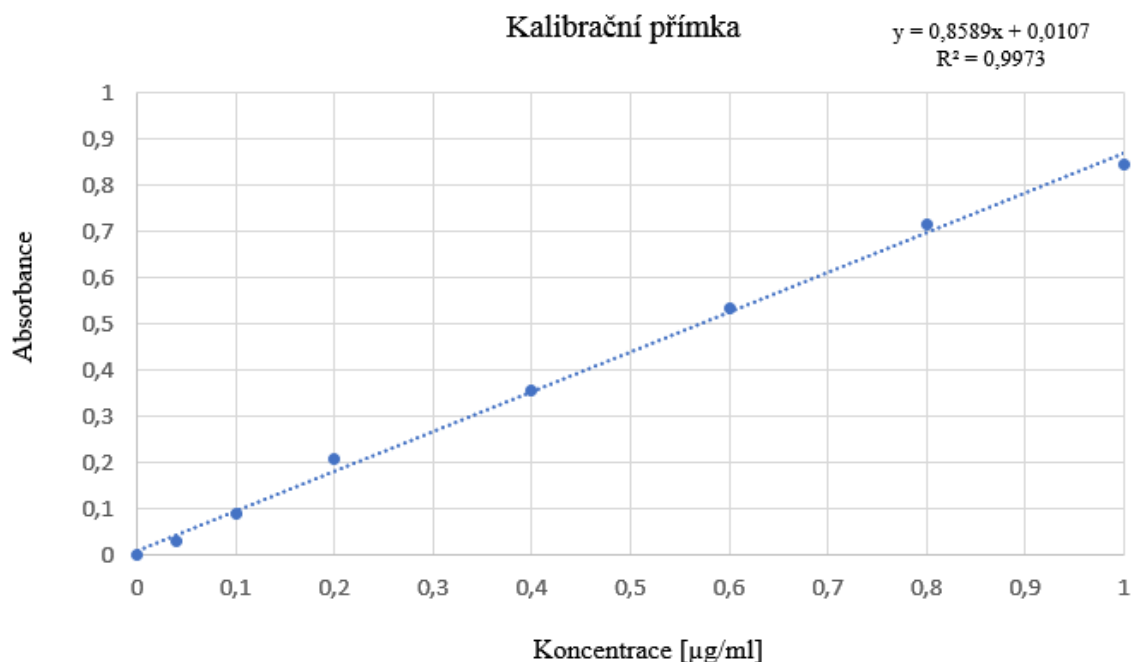
4.1.1 Stanovení kalibrační přímky

Kalibrační přímka byla vytvořena přípravou 8 roztoků o známých koncentracích. Absorbance jednotlivých kalibračních roztoků jsou uvedeny v tabulce 3. Následně byla v programu MS Excel vytvořena dle naměřených hodnot kalibrační přímka (viz obr. 3).

Tabulka 3: Absorbance a koncentrace kalibračních roztoků

Absorbance	Koncentrace NO ₂ ⁻ [µg/ml]
0	0
0,031	0,04
0,091	0,1
0,209	0,2
0,357	0,4
0,534	0,6
0,715	0,8
0,846	1,0

Zdroj: vlastní výzkum



Obrázek 3: Kalibrační přímka. Zdroj: vlastní výzkum

Po přípravě kalibrační křivky byly změřeny absorbance jednotlivých vzorků. Soubor tvořilo 6 vzorků, z nichž u dvou byly výsledky pod rozlišovací hranicí použitého přístroje. Tyto vzorky jsou v tabulce 4 označeny hvězdičkou.

Tabulka 4: Absorbance vzorků

Vzorek	Absorbance
Vzorek 1	0,022
Vzorek 2	0,021
Vzorek 3	0,01*
Vzorek 4	0,013*
Vzorek 5	0,076
Vzorek 6	0,105

Zdroj: vlastní výzkum

4.1.2 Výpočet koncentrace dusitanů ve vzorcích

Z grafu na obrázku 3 byla lineární regrese kalibrační přímky vyjádřena rovnicí:

$$y = 0,8589x + 0,0107$$

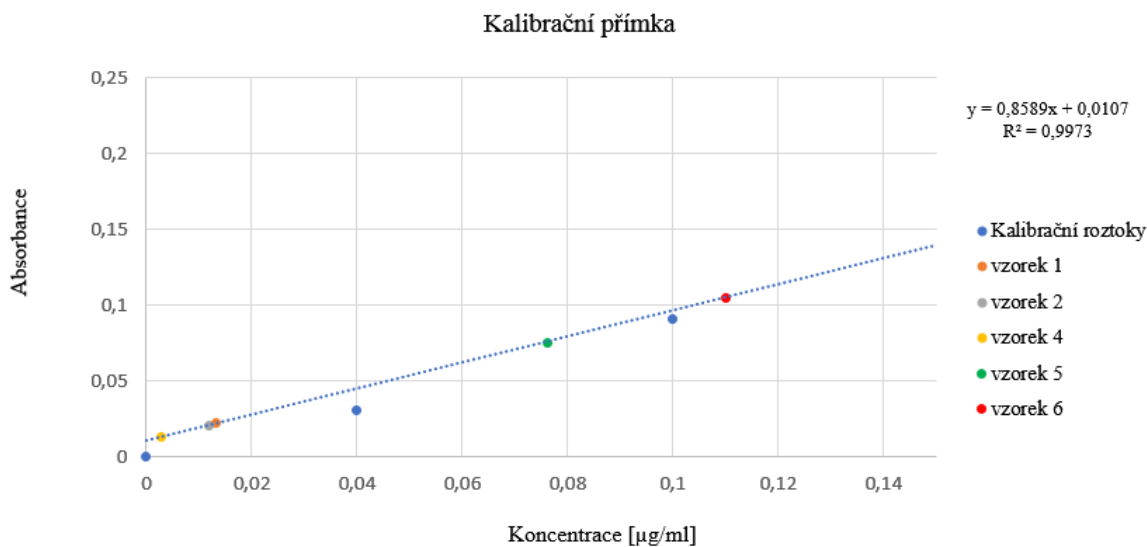
Dosazením naměřených hodnot absorbance vzorků do této rovnice byly získány výsledné koncentrace uvedené v tabulce 5.

Tabulka 5: Vypočítané koncentrace

Vzorek	Koncentrace NO ₂ ⁻ [μg/ml]
Vzorek 1	0,0132
Vzorek 2	0,0120
Vzorek 3	n/a
Vzorek 4	0,0027
Vzorek 5	0,0760
Vzorek 6	0,1098

Zdroj: vlastní výzkum

Na obr. 4 jsou tyto koncentrace dosazeny v porovnání k původnímu grafu kalibrační křivky.



Obrázek 4: Koncentrace vzorků. Zdroj: vlastní výzkum

Tímto jsme získali koncentrace dusitanů ve vzorku.

Koncentraci oxidů dusíku ve spalinách vyjádřenou jako koncentraci oxidu dusičitého získáme pomocí:

$$C[\mu\text{g/l}] = C_{\text{NO}_2^-} \cdot 1,39 \cdot \frac{V_{\text{roztoku}}}{V_{\text{spalin}}} \cdot 1000$$

C – koncentrace oxidu dusičitého [$\mu\text{g/l}$]

C – koncentrace dusitanů [$\mu\text{g/ml}$]

1,39 – potřebný počet molů oxidu dusičitého pro získání jednoho molu dusitanů v roztoku

V – objem roztoku a spalin při odběru [ml]

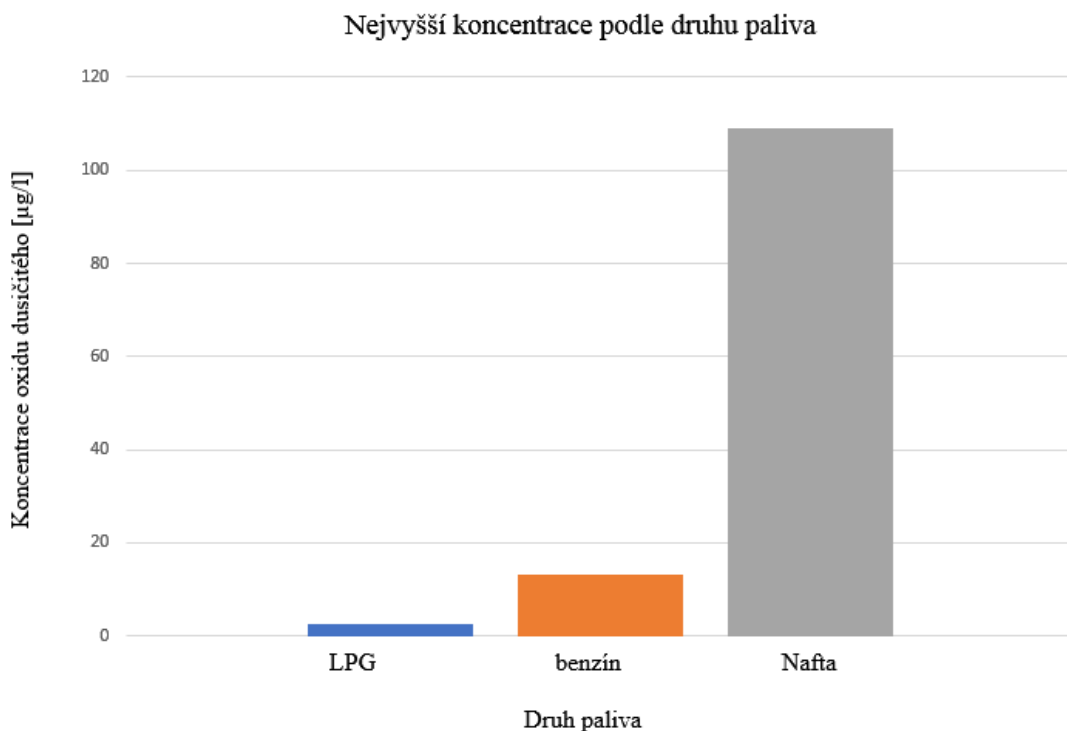
Saltzman uvádí, že touto metodou je v zachyceno asi 70 % oxidů dusíků přítomných ve spalinách.

Přepočítané koncentrace jsou v tabulce 6, nejvyšší dosažené koncentrace u jednotlivých druhů paliv jsou na obrázku 5.

Tabulka 6: Koncentrace oxidu dusičitého

Vzorek	Koncentrace NO ₂ [$\mu\text{g/l}$]	Předpokládaná Koncentrace NO ₂ [$\mu\text{g/l}$]
Vzorek 1	13,06	18,6
Vzorek 2	11,9	17
Vzorek 3	n/a	n/a
Vzorek 4	2,65	3,78
Vzorek 5	75,45	107,84
Vzorek 6	108,96	155,74

Zdroj: vlastní výzkum



Obrázek 5: Nejvyšší naměřená koncentrace. Zdroj: vlastní výzkum

4.2 Zjištění potenciálu oxidů dusíku iniciovat zahoření plynného LPG

Provedením experimentů uvedených v metodice a pozorováním reakcí za různých podmínek jsme získali následující informace uvedené v tabulce 7 a v tabulce 8.

Tabulka 7: Výsledky postupu 1

Přibližná koncentrace LPG [%]	Použitý zdroj oxidu dusičitého	Pozorovaná reakce
3	Připravený oxid dusičitý	žádná
5	Připravený oxid dusičitý	žádná
9	Připravený oxid dusičitý	žádná
3	Spaliny ze vzorku	žádná
5	Spaliny ze vzorku	žádná
9	Spaliny ze vzorku	žádná

Zdroj: vlastní výzkum

Tabulka 8: Výsledky postupu 2

Míra unikání LPG [%]	Použitý zdroj oxidu dusičitého	Pozorovaná reakce
20	Připravený oxid dusičitý	žádná
40	Připravený oxid dusičitý	žádná
60	Připravený oxid dusičitý	žádná
80	Připravený oxid dusičitý	žádná
100	Připravený oxid dusičitý	žádná
20	Spaliny ze vzorku	žádná
40	Spaliny ze vzorku	žádná
60	Spaliny ze vzorku	žádná
80	Spaliny ze vzorku	žádná
100	Spaliny ze vzorku	žádná

Zdroj: vlastní výzkum

5 Diskuse

V praktické části bakalářské práce byla zjištěna koncentrace oxidu dusičitého ve spalinách různých zdrojů. Nejvyšší koncentrace dosáhl zdroj spalující naftu. Oxid dusičitý v těchto koncentracích nebyl schopen iniciovat hoření plynného LPG. Inicivace hoření plynného LPG neproběhla ani při použití vzorku spalin z naftového motoru.

Pro měření Saltzmanovou metodou jsem se rozhodl z několika důvodů. Hlavním důvodem byla možnost uskladnění odebraných vzorků v kapalině. Tento způsob jsem zhodnotil jako vhodnější a méně náchylný ke ztrátě kvality vzorku než uchování vzorků v plynné formě.

Reprezentativnost výsledků naměřených koncentrací oxidů dusíku ve spalinách vybraných zdrojů se těžko posuzuje z několika důvodů. Prvním důvodem je, že koncentrace oxidů dusíku ve spalinách a jejich vzájemné poměry jsou závislé na mnoha proměnných, jako třeba druh a kvalita paliva, stáří a objem motoru či přítomnost a funkčnost zařízení na snižování obsahu oxidů dusíku ve spalinách, a neexistuje referenční hodnota, se kterou by šlo naměřené hodnoty porovnat. Pokud jsou data o hodnotách koncentrací oxidů dusíků ve spalinách u motorových vozidel dostupná, jsou zjišťována při předem definovaném režimu jízdy a vyjádřena jako gram na kilometr jízdy.

U vzorků č. 3 a 4, tedy v případech, kdy bylo palivem LPG, došlo k naměření velmi malých hodnot. Koncentrace dusitanů byly pod mezí detekce, u vzorku č. 4 bylo možné ještě dopočítat koncentraci, u vzorku č. 3 nikoli. To mohlo být způsobeno chybou při odběru, nebo velmi malým množstvím přítomných dusitanů ve vzorcích. Dostupné informace o množství oxidů dusíku (vyjádřené jako NO_x) ve spalinách automobilu v městském režimu jízdy ukazují, že v případě spalování LPG je jejich koncentrace o 41 % nižší než v případě spalování benzínu. V takzvaném super městském režimu jsou koncentrace oxidů dusíku dokonce o 77 % nižší při spalování LPG v porovnání se spalováním benzínu. Toto měření probíhalo v emisní laboratoři (Tasic et al., 2011).

Pokud využijeme tento předpoklad k odhadu množství oxidů dusíku v našich vzorcích, získáváme předpokládané koncentrace okolo 3 až 8 $\mu\text{g/l}$.

Nejvíce oxidů dusíku bylo přítomno ve spalinách naftového motoru. Dostupné informace potvrzují, že naftové motory mají, v porovnání s motory se stejnými parametry, vyšší koncentrace oxidů dusíků ve spalinách. Příčinami vyšších koncentrací u naftových

motorů jsou vyšší teploty spalování, větší množství přítomného vzduchu (způsobené přeplňováním) a tím pádem větší množství přítomného dusíku (Sindhu et al., 2018).

V této práci jsme se zabývali pouze osobními automobily a lokálním topidlem. Zjištění množství oxidů dusíku ve spalinách u dalších mobilních zdrojů přítomných v objektech by mohlo dále rozšířit poznání v této oblasti.

Námi navržené a provedené zkoušky reakce oxidu dusičitého a spalin nezpůsobily hoření plynného LPG. Tyto postupy jsme zvolili z hlediska bezpečnosti zkoušek, finanční dostupnosti a proveditelnosti. Klasické zkoušky výbuchů probíhají ve výbuchovém autoklávu a využívají k iniciaci elektrický výboj. Další z překážek v použití autoklávu byla, že oxid dusičitý degraduje gumové těsnění a armatury. Zkoušky hoření či vzplanutí taktéž nebyly vhodné, protože využívají k iniciaci plamen.

Jako analog spalin byl vybrán oxid dusičitý ve směsi se vzduchem především kvůli jeho relativní stabilitě oproti oxidu dusnatému, který v přítomnosti kyslíku přechází na oxid dusičitý. Dalším důvodem pro využití oxidu dusičitého byla jeho poměrně snadná laboratorní příprava.

Validitu výsledků provedených experimentů podporují dostupné bezpečnostní listy pro směsi oxidu dusičitého se vzduchem v různých poměrech. V příloze 3 je uvedena část bezpečnostního listu pro směs oxidu dusičitého (<2,3 %) a vzduchu.

Pokud předpokládáme, že mechanismus reakce oxidu dusičitého s LPG potřebuje ke vznícení uvolnit určité množství tepla, stejně jako například reakce oxidu dusičitého s oleji, při které dochází k uvolnění tepla rozpadem dvojných vazeb (Charvátová et al., 2015), nebo jako v případě hyperbolických reakcí, při kterých dochází k uvolnění iniciačního tepla díky reakci dimeru oxidu dusičitého, při které je uvolňovaná molekula dusíku (Daimon et al., 2014), můžeme vyvodit, že teplo uvolněné reakcí oxidu dusičitého s LPG není dostatečné k dosažení teploty vznícení.

Případnou reakci ovlivňuje mimo jiné i teplota reagujících látek i okolí, v případě hydrazinu je oxid dusičitý schopný způsobit jeho vznícení i při teplotách okolo 200 K (Daimon et al., 2014). Tuto proměnnou jsme nebyli schopni spolehlivě ovlivnit, proto jsou výsledky zjištěny pouze při běžné teplotě.

Dostupné informace o vlivu oxidů dusíku na iniciaci hořlavých látek poukazují na jejich schopnost, především pak oxidu dusičitého, snížit teplotu vznícení některých látek. Například přítomnost oxidu dusičitého ve spalovacím motoru snižuje teplotu samovznícení vstřikovaného paliva (Chan et al.,2001). Další snížení teploty vznícení přítomností oxidu dusičitého a oxidu dusnatého bylo zjištěno u výbušných směsí vodíku se vzduchem (Slack a Grillo, 1977).

Předchozí výzkum iniciace nebezpečných látek se zabývá především zjištěním jejich požárně technických charakteristik jako je teplota vznícení, hoření či LEL a UEL. Jeden z výzkumů, které se zabývaly iniciací unikajících nebezpečných látek byl „Spontaneous ignition of hydrogen“. V této práci se Gummer a Hawksworth zabývali iniciací unikajícího vodíku, konkrétně možnými způsoby iniciace samovznícení vodíku. V tomto výzkumu bylo identifikováno několik možných iniciačních mechanismů, jako třeba porušení stěny tlakového potrubí, při kterém dojde k úniku vodíku a vzniku tlakových vln, které iniciují jeho vznícení (Gummer a Hawksworth, 2008).

6 Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo zjištění potenciálu spalinových oxidů dusíku způsobit závažnou havárii. K posouzení této schopnosti jsme nejdříve zjistili koncentraci oxidů dusíku, vyjádřenou koncentrací oxidu dusičitého, ve spalínách naftových a benzinových motorů osobních automobilů a ve spalínách lokálního topidla. Využitím Saltzmanovy metody jsme zjistili, že oxidy dusíku jsou, za námi definovaných podmínek, ve spalínách přítomné v koncentracích od 3 od 155 $\mu\text{g/l}$. Nejvyšší koncentrace byla zjištěna u naftového motoru.

Při zkouškách reakce různých koncentrací LPG s oxidem dusičitým o koncentraci 107 $\mu\text{g/l}$ nedošlo k jeho iniciaci. Možnost iniciace LPG ale i jiných nebezpečných látek oxidy dusíku ve spalinových koncentracích nelze s jistotou vyloučit, vzhledem k velkému množství proměnných ovlivňující reakce. Za důležité proměnné považují teplotu oxidů dusíku a nebezpečných látek, která ovlivňuje ochotu reagovat a koncentraci nebezpečné látky. Další neznámou je koncentrace oxidů dusíku u jiných zdrojů často přítomných v objektech s nebezpečnými látkami, jako například dieselové lokomotivy či nákladní automobily.

Další možný výzkum v této oblasti bych směřoval k poznání koncentrací oxidů dusíku ve spalínách dalších zdrojů a ke zjištění reakcí s jinými nebezpečnými látkami, které jsou ve velkém množství využívány. Zároveň bych tento výběr směřoval k látkám s nízkou teplotou vznícení a látkám, které mají ve struktuře molekul dvojnou vazbu.

Na výzkumnou otázku „Jsou oxidy dusíku schopny iniciovat závažnou havárii?“ můžeme odpovědět, že při koncentracích oxidu dusičitého okolo 100 $\mu\text{g/l}$ jsme neprokázali jeho schopnost iniciovat závažnou havárii a že výsledky praktické části bakalářské práce v porovnání s dostupnými informacemi inklinují spíše k neschopnosti oxidů dusíků v takto nízkých koncentracích iniciovat závažnou havárii reakcí s LPG.

7 Seznam použitých zdrojů

1. About Us – ECHA, 2018. European Chemicals Agency [online]. [cit. 2019-04-28]. Dostupné z: <https://echa.europa.eu/about-us>
2. Bezpečnostní list Oxid dusičitý, 20.8.2015. [online]. SIAD. [cit. 2019-04-10]. Dostupné z: <https://www.siad.cz/documents/261220/0/oxid+dusicity.pdf/f5219ecf-0ef6-52df-a3d7-916164bce363>
3. Bezpečnostní list Oxid dusnatý, 20.8.2015. [online]. SIAD. [cit. 2019-04-10]. Dostupné z: <https://www.siad.cz/documents/261220/0/oxid+dusnaty.pdf/5cfff377-e651-3714-0c50-7e19213d0fe4>
4. CAVICO, F. a B. MUJTABA, 2016. 17. Volkswagen Emissions Scandal: A Global Case Study of Legal, Ethical, and Practical Consequences and Recommendations for Sustainable management. *Global Journal of Research in Business & Management*. 4(2).
5. COTTON, S., Nitrogen dioxide. In: *Chemistryworld* [online]. 2013 [cit. 2019-04-11]. Dostupné z: <https://www.chemistryworld.com/podcasts/nitrogen-dioxide/6111.article>
6. DAIMON, Y., H. TERASHIMA a M. KOSHI, 2014. Chemical Kinetics of Hypergolic Ignition in N₂H₄/N₂O₄-NO₂ Gas Mixtures. *Journal of Propulsion and Power* [online]. 30(3), 707-716 [cit. 2019-04-27]. DOI: 10.2514/1.B35004. ISSN 0748-4658. Dostupné z: <http://arc.aiaa.org/doi/10.2514/1.B35004>
7. DAS, S. a V. JAYARAMAN, 2014. SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors. *Progress in Materials Science* [online]. 66, 112-255 [cit. 2019-05-01]. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2014.06.003. ISSN 00796425. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642514000565>
8. Databáze eMARS: eMARS Statistics, 2018. European commission [online]. [cit. 2019-04-28]. Dostupné z: <https://emars.jrc.ec.europa.eu/en/emars/statistics/statistics>

9. Databáze eSPIRS: establishment public search, 2018. European commission [online]. [cit. 2019-04-28]. Dostupné z: <https://espirs.jrc.ec.europa.eu/EN/espirs/public/publicsearch>
10. Emission Standards, DieselNet [online]. 2019 [cit. 2019-04-27]. Dostupné z: <https://www.dieselnet.com/standards/eu/ld.php>
11. EUROPA – eSPIRS dashboard – European commission [online], 2017. [cit. 2019-04-10]. Dostupné z: <https://espirs.jrc.ec.europa.eu/EN/espirs/content>
12. FABBRI, L a Y BRUINEN DE BRUIN, Accident Damage Analysis Module (ADAM): Technical guidance: software tool for consequence analysis calculations – Study [online]. 2017-09-26 [cit. 2019-04-10]. DOI: 10.2760/719457. Dostupné z: <https://publications.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/3a65d87d-a330-11e7-8e7b-01aa75ed71a1/language-en>
13. FILDÁN, Z., Průvodce týkající se bezpečnostních listů [online]. 2015 [cit. 2019-04-11]. Dostupné z: <http://www.envigroup.cz/pruvodce-tykajici-se-bezpecnostnich-listu.html>
14. Grafická ročenka ČHMU 2017, 2018. ČESKÝ HYDROMETEOROLOGICKÝ ÚSTAV [online]. [cit. 2019-04-28]. Dostupné z: http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/grafroc_CZ.html
15. GRIFFITHS, P. a J. DE HASETH, 2007. Fourier transform infrared spectrometry. 2nd ed. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience. ISBN 978-0-471-19404-0.
16. GUMMER, J. a S. HAWKSWORTH, 2008. Spontaneous ignition of hydrogen. In: Health and Safety Laboratory [online]. [cit. 2019-05-01]. Dostupné z: <http://www.hse.gov.uk/research/rrpdf/rr615.pdf>
17. HAUSTEIN, C, 2014. Oxidation-reduction reaction. In: The Gale Encyclopedia of Science [online]. 5th ed. [cit. 2019-04-11]. Dostupné z: http://go.galegroup.com/ps/i.do?jsessionid=992722FCCED85474C74CF621F6D35CDC.omni_as11?p=SCIC&u=dc_demo&v=2.1&it=r&id=GALE%7CCV2644031629&asid=1555041600000~44d83117
18. HAYNES, M., 2011. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 92 edition. CRC Press. ISBN 1439855110.

19. CHAN, W., S. M. HECK a H. O. PRITCHARD, 2001. Reaction of nitrogen dioxide with hydrocarbons and its influence on spontaneous ignition. A computational study. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 3(1), 56-62. DOI: 10.1039/b006088g. ISSN 14639076. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b006088g>
20. CHARVÁTOVÁ, V., FRIEDRICHOVÁ R. a RŮŽIČKA M. Chemické a fyzikální metody používané v TUPO při vypracování PTE. 112: odborný časopis požární ochrany, integrovaného záchranného systému a ochrany obyvatelstva. Praha, 2015, XIV (9), 7.
21. KARLÍČEK, R., 2013. Analytická chemie pro farmaceuty. 4., nezměn. vyd. Praha: Karolinum. ISBN 978-802-4622-026.
22. Lightwave II UV/Visible spectrophotometer, 2019. Biochrom [online]. [cit. 2019-04-30]. Dostupné z: <http://www.biochrom.co.uk/product/23/biochrom-wpa-lightwave-ii-uv-visible-spectrophotometer.html>
23. material safety data sheet nitrogen dioxide/air gas mixture, 11.9.2008. [online]. MATHESON TRI-GAS, INC. [cit. 2019-04-10]. Dostupné z: <https://www.mathesongas.com/pdfs/msds/MATH0031.pdf>
24. MINERVA Portal, 2017. European commission [online]. [cit. 2019-04-28]. Dostupné z: <https://minerva.jrc.ec.europa.eu/en/minerva>
25. Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1272/2008 ze dne 16. prosince 2008 o klasifikaci, označování a balení látek a směsí, o změně a zrušení směrnic 67/548/EHS a 1999/45/ES a o změně nařízení (ES) č. 1907/2006 [online], [cit. 2019-04-10]. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/ALL/?uri=celex:32008R1272>
26. Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 ze dne 18. prosince 2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek, o zřízení Evropské agentury pro chemické látky, o změně směrnice 1999/45/ES a o zrušení nařízení Rady (EHS) č. 793/93, nařízení Komise (ES) č. 1488/94, směrnice Rady 76/769/EHS a směrnic Komise 91/155/EHS, 93/67/EHS, 93/105/ES a 2000/21/ES [online], [cit. 2019-04-10]. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/ALL/?uri=CELEX%3A32006R1907>


27. NFPA 430: Code for the Storage of Liquid and Solid Oxidizers, 2004. National Fire Protection Association.
28. POŘÍZEK, V., 2012. Metody pro potlačení tvorby emisí oxidů dusíku. Brno. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. [cit. 2019-04-28]
29. SALTZMAN, B.E., 1954. Colorimetric Microdetermination of Nitrogen Dioxide in Atmosphere. Analytical Chemistry [online]. 1954, 26(12), 1949-1955 [cit. 2019-04-28]. DOI: 10.1021/ac60096a025. ISSN 0003-2700. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac60096a025>
30. Schools' Analyst Competition, In: Lancaster university [online]. 2017 [cit. 2019-04-29]. Dostupné z: https://www.rsc.org/images/North-West-Region-UCLAN-2017_tcm18-249659.pdf
31. SINDHU, R., G. PRASAD RAO a K. MADHU MURTHY, 2018. Effective reduction of NOx emissions from diesel engine using split injections. Alexandria Engineering Journal [online]. 57(3), 1379-1392 [cit. 2019-04-27]. DOI: 10.1016/j.aej.2017.06.009. ISSN 11100168. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1110016817302041>
32. SKOOG, D., F. HOLLER a S. CROUCH, 2006. Principles of Instrumental Analysis. 6th. ISBN 978-0495012016.
33. SLACK, M. a A. GRILLO, 1977. Grillo investigation of hydrogen air ignition sensitized by nitric oxide and by nitrogen dioxide. NASA contractor report.
34. SLUKA, V., Implementace směrnice 2012/18/EU (Seveso III) a analýza a hodnocení rizik v České republice [online]. [cit. 2019-04-10]. Dostupné z: <https://www.bozpinfo.cz/josra/implementace-smernice-201218eu-seveso-iii-analyza-hodnoceni-rizik-v-ceske-republice>
35. Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2012/18/EU ze dne 4. července 2012 o kontrole nebezpečí závažných havárií s přítomností nebezpečných látek a o změně a následném zrušení směrnice Rady 96/82/ES [online], [cit. 2019-04-10]. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/?uri=CELEX%3A32012L0018>

36. ŠENOVSKÝ, M. Základy požárního inženýrství. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2004. ISBN 8086634507.
37. ŠUTA, M., 2008. Účinky výfukových plynů z automobilů na lidské zdraví. Plzeň: Děti Země. ISBN 80-866-7810-5
38. TASIC, T., P POGOREVC a T. BRAJLIH, 2011. GASOLINE AND LPG EXHAUST EMISSIONS COMPARISON. Advances in Production Engineering & Management [online]. 6(2), 87-94 [cit. 2019-04-27]. ISSN 1854-6250. Dostupné z: <https://www.glpautogas.info/documentos/11GASOLINE%20AND%20LPG%20comparison.pdf>
39. TOTTEN, G. E., S. R. WESTBROOK a R. J. SHAH, c2003. Fuels and lubricants handbook: technology, properties, performance, and testing. West Conshohocken, PA: ASTM International. ASTM manual series, MNL 37. ISBN 978-080-3120-969.
40. Understanding CLP, 2018. European Chemicals Agency [online]. [cit. 2019-04-28]. Dostupné z: <https://echa.europa.eu/regulations/clp/understanding-clp>
41. Understanding REACH, 2018. European Chemicals Agency [online]. [cit. 2019-04-28]. Dostupné z: <https://echa.europa.eu/regulations/reach/understanding-reach>
42. VÍDEN, Ivan, 2005. Chemie ovzduší. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická. ISBN 80-708-0571-4.
43. Vyhláška č. 226/2015 Sb. o zásadách pro vymezení zóny havarijního plánování a postupu při jejím vymezení a o náležitostech obsahu vnějšího havarijního plánu a jeho struktury [online], [cit. 2019-04-10]. Dostupné z: <https://aplikace.mvcr.cz/sbirka-zakonu/start.aspx>
44. Vyhláška č. 227/2015 Sb. o náležitostech bezpečnostní dokumentace a rozsahu informací poskytovaných zpracovateli posudku [online], [cit. 2019-04-10]. Dostupné z: <https://aplikace.mvcr.cz/sbirka-zakonu/start.aspx>
45. Vyhláška č. 228/2015 Sb. o rozsahu zpracování informace veřejnosti, hlášení o vzniku závažné havárie a konečné zprávy o vzniku a dopadech závažné havárie [online], [cit. 2019-04-10]. Dostupné z: <https://aplikace.mvcr.cz/sbirka-zakonu/start.aspx>

46. Vyhláška č. 229/2015 Sb. o způsobu zpracování návrhu ročního plánu kontrol a náležitostech obsahu informace o výsledku kontroly a zprávy o kontrole [online], [cit. 2019-04-10]. Dostupné z: <https://aplikace.mvcr.cz/sbirka-zakonu/start.aspx>
47. Výjezdová skupina, 2017. Hasičský záchranný sbor České republiky [online]. [cit. 2019-05-01]. Dostupné z: <https://www.hzscr.cz/clanek/vyjezdova-skupina.aspx>
48. Zákon č. 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší [online], [cit. 2019-04-11]. Dostupné z: <https://aplikace.mvcr.cz/sbirka-zakonu/start.aspx>
49. Zákon č. 224/2015 Sb. o prevenci závažných havárií způsobených vybranými nebezpečnými chemickými látkami nebo chemickými směsmi a o změně zákona č. 634/2004 Sb., o správních poplatcích, ve znění pozdějších předpisů, (zákon o prevenci závažných havárií) [online], [cit. 2019-04-10]. Dostupné z: <https://aplikace.mvcr.cz/sbirka-zakonu/start.aspx>

8 Přílohy

Příloha 1

	BEZPEČNOSTNÍ LIST	Strana :1
		Číslo revize : 07
		Datum : 20. 8. 2015
		Nahrazuje : 1.10.2012
Oxid dusičitý		

1. IDENTIFIKACE LÁTKY / SMĚSI A SPOLEČNOSTI / PODNIKU

1.1 Identifikátor výrobku

Obchodní název: Oxid dusičitý

Další názvy látky: -

Chemický popis

Číslo EC: 233-272-6

Číslo CAS: 10102-44-0

Chemický vzorec

NO₂

Registrační číslo

Uzávěrka přihlášek ještě neskončila.

1.2 Příslušná určená použití směsi a nedoporučená použití

Technické použití.

1.3 Podrobné údaje o dodavateli bezpečnostního listu

Jméno nebo obchodní jméno:

SIAD Czech spol. s r.o., K Hájům 2606/2b, 155 00 Praha 5 - Stodůlky,

Česká Republika

tel.: +420 235 097 520; fax.: +420 235 097 525

email.: siad@siad.cz; IČ: 48117153

1.4 Telefonní číslo pro naléhavé situace

Toxikologické informační středisko, Na Bojišti 1, 128 08, Praha 2

Telefon (24 hodin/den):

+420 224 919 293; +420 224 915 402; +420 224 914 575

2. IDENTIFIKACE NEBEZPEČNOSTI

2.1 Klasifikace látky

Klasifikace podle nařízení (ES) 1272/2008/EG (CLP)

Plyn pod tlakem - Zkapalněný plyn, H280;

Oxidující plyn kat. 1, H270;

Akutní toxicita, inhalace, kat. 1, H330;

Žiravý pro pokožku 1B, H314;

Poškození očí kat.1, H318;

2.2 Prvky označení

- **Výstražný symbol**



GHS06 GHS03 GHS05 GHS04

- **Signální slovo:** Nebezpečí

Standardní věty nebezpečnosti

H270 Může způsobit nebo zesílit požár; oxidant.

H280 Obsahuje plyn pod tlakem; při zahřívání může vybuchnout

H314 Způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí.

H318 Způsobuje vážné poškození očí.

H330 Při vdechování může způsobit smrt.

EUH071: Způsobuje poleptání dýchacích cest.

Pokyny pro bezpečné zacházení

Prevence

P280 Používejte ochranné rukavice/ochranný oděv/ochranné brýle/obličejový štít.

P244 Udržujte redukční ventily bez maziva a oleje.

P260 Nevdechujte prach/dým/plyn/mlhu/páry/aerosoly. P220

Uchovávejte/skladujte odděleně od hořlavých materiálů.

Reakce

P304+P340+P315 PŘI VDECHNUTÍ: Přeneste postiženého na čerstvý vzduch a ponechte jej v klidu v poloze usnadňující dýchání. Okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc/ošetření. P303+P361+P353+P315 PŘI STYKU S KŮŽÍ (nebo s vlasy): Veškeré kontaminované části oděvu okamžitě svlékněte. Opláchněte kůži vodou/osprchujte. Okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc/ošetření.

P305+351+P338+P315 PŘI ZASAŽENÍ OČÍ: Několik minut opatrně vyplachujte vodou. Vyjměte kontaktní čočky, jsou-li nasazeny a pokud je lze vyjmout snadno. Pokračujte ve vyplachování. Okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc/ošetření.

P370+P376 V případě požáru: Zastavte únik, můžete-li tak učinit bez rizika.

Skladování

P403 Skladujte na dobře větraném místě.

P405 Skladujte uzamčené.

Odstraňování

-

2.3 Další nebezpečnost

Žádná

3. SLOŽENÍ / INFORMACE O SLOŽKÁCH

3.1 Látky

Látka	Oxid dusičitý
Obsah v %	>99
CAS	10102-44-0
EC	233-272-6
Reg. č.	Uzávěrka ještě neskončila
CLP	Plyn pod tlakem - Zkapalněný plyn, H280; Oxidující plyn kat. 1, H270; Akutní toxicita kat. 1, H330; Žiravý pro pokožku, kat. 1B H314; Poškození očí kat.1, H318; Způsobuje poleptání dýchacích cest EUH071

Neobsahuje žádné další složky ani nečistoty, které mají vliv na zařazení výrobku.

Plné znění H-vět viz kapitola 16.

3.2 Směsi: Netýká se


4. POKYNY PRO PRVNÍ POMOČ

4.1 Popis první pomoci

Nutná okamžitá lékařská pomoc. Vyvarovat se jakékoliv expozice. Ihned přerušit expozici všech exponovaných osob při dodržení zásad osobní ochrany!

Při nadýchání: Je vysoce toxický. Při dodržení zásad osobní bezpečnosti přepravit postiženého do bezpečného místa na čerstvý vzduch. Udržujte postiženého v klidu a teple.

V případě selhání dýchání a krevního oběhu zajistěte umělé dýchání resp. nepřímou srdeční masáž. Ihned přivolejte lékařskou pomoc.

	BEZPEČNOSTNÍ LIST	Strana :1
		Číslo revize : 05
		Datum : 20. 8. 2015
		Nahrazuje : 1.10.2012
Oxid dusnatý		

1. IDENTIFIKACE LÁTKY / SMĚSI A SPOLEČNOSTI / PODNIKU

1.1 Identifikátor výrobku

Obchodní název: Oxid dusnatý

Další názvy látky: -

Chemický popis

číslo EC: 233-271-0

číslo CAS: 10102-43-9

Chemický vzorec

NO

Registrační číslo

Uzávěrka příhlášek ještě neskončila.

1.2 Příslušná určená použití směsi a nedoporučená použití

Technické použití.

1.3 Podrobné údaje o dodavateli bezpečnostního listu

Jméno nebo obchodní jméno:

SIAD Czech spol. s r.o., K Hájům 2606/2b, 155 00 Praha 5 - Stodůlky,

Česká Republika

tel.: +420 235 097 520; fax.: +420 235 097 525

email.: siad@siad.cz; IČ: 48117153

1.4 Telefonní číslo pro naléhavé situace

Toxikologické informační středisko, Na Bojišti 1, 128 08, Praha 2

Telefon (24 hodin/den):

+420 224 919 293; +420 224 915 402; +420 224 914 575

2. IDENTIFIKACE NEBEZPEČNOSTI

2.1 Klasifikace látky

Klasifikace podle nařízení (ES) 1272/2008/EG (CLP)

Plyn pod tlakem - stlačený plyn, H280;

Oxidující plyn kat. 1, H270;

Akutní toxicita, inhalace, kat. 1, H330;

Žiravý pro pokožku 1B, H314;

Poškození očí kat.1, H318;

2.2 Prvky označení

- Výstražný symbol



GHS06 GHS03 GHS05 GHS04

- Signální slovo: **Nebezpečí**

Standardní věty nebezpečnosti

H270 Může způsobit nebo zesílit požár; oxidant.

H280 Obsahuje plyn pod tlakem; při zahřívání může vybuchnout

H314 Způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí.

H330 Při vdechování může způsobit smrt.

H318 Způsobuje vážné poškození očí.

EUH071: Způsobuje poleptání dýchacích cest.

Pokyny pro bezpečné zacházení

Prevence

P280 Používejte ochranné rukavice/ochranný oděv/ochranné brýle/obličejový štít.

P244 Udržujte redukční ventily bez maziva a oleje.

P260 Nevdechujte prach/dým/plyn/mlhu/páry/aerosoly. P220

Uchovávejte/skládejte odděleně od hořlavých materiálů.

Reakce

P304+P340+P315 PŘI VDECHNUTÍ: Přeneste postiženého na čerstvý vzduch a ponechte jej v klidu v poloze usnadňující dýchání. Okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc/ošetření.

P303+P361+P353+P315 PŘI STYKU S KŮŽÍ (nebo s vlasy): Veškeré kontaminované části oděvu okamžitě svlékněte.

Opláchněte kůži vodou/osprchujte. Okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc/ošetření.

P305+P351+P338+P315 PŘI ZASAŽENÍ OČÍ: Několik minut opatrně vyplachujte vodou. Vyjměte kontaktní čočky, jsou-li nasazeny a pokud je lze vyjmout snadno. Pokračujte ve vyplachování. Okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc/ošetření.

P370+P376 V případě požáru: Zastavte únik, můžete-li tak učinit bez rizika.

Skladování

P403 Skladujte na dobře větraném místě.

P405 Skladujte uzamčené.

Odstraňování

-

2.3 Další nebezpečnost

Žádná

3. SLOŽENÍ / INFORMACE O SLOŽKÁCH

3.1 Látky

Látka	Oxid dusnatý
Obsah v %	100
CAS	10102-43-9
EC	233-271-0
Reg. č.	Uzávěrka ještě neskončila
CLP	Plyn pod tlakem - Zkapalněný plyn, H280; Oxidující plyn kat. 1, H270; Akutní toxicita kat. 1, H330; Žiravý pro pokožku, kat. 1B H314; Poškození očí kat.1, H318; Způsobuje poleptání dýchacích cest EUH071

Neobsahuje žádné další složky ani nečistoty, které mají vliv na zařazení výrobku.

Plné znění H-vět viz kapitola 16.

3.2 Směsi: Netýká se

4. POKYNY PRO PRVNÍ POMOC

4.1 Popis první pomoci

Nutná okamžitá lékařská pomoc. Vyvarovat se jakékoliv expozice. Ihned přerušit expozici všech exponovaných osob při dodržení zásad osobní ochrany !

Při nadýchání: Okamžitě přerušte expozici. Přeneste nebo vyveďte postiženého na čerstvý vzduch a odstraňte z něho nasáklý, zamořený oděv. Doporučuje se výplach ústní a nosní dutiny vodou. Do příchodu lékařské pomoci zajistěte klid, nenechte chodit a nenechte prochladnout. Zajistěte lékařské ošetření



MATERIAL SAFETY DATA SHEET

Prepared to U.S. OSHA, CMA, ANSI and Canadian WHMIS Standards

1. PRODUCT IDENTIFICATION

CHEMICAL NAME; CLASS: NITROGEN DIOXIDE/AIR GAS MIXTURE
CHEMICAL FAMILY: Inorganic Gas Mixture **PRODUCT USE:** EPA Protocol Mixture
MANUFACTURER
 MATHESON TRI-GAS, INC.
 150 ALLEN ROAD, Ste 302
 BASKING RIDGE, NJ 07920
 USA
 Phone: 973/257-1100

EMERGENCY PHONE: **CHEMTREC (U.S. DOMESTIC): 1-800-424-9300**
CHEMTREC INTERNATIONAL: 1-703-527-3887
CANUTEC (CANADA): 1-613-996-6666

NOTE: All WHMIS required information is included. It is located in appropriate sections based on the ANSI Z400.1-2004 format. This product has been classified in accordance with the hazard criteria of the CPR and the MSDS contains all the information required by the CPR.

2. HAZARD IDENTIFICATION

EMERGENCY OVERVIEW: Product Description: This gas mixture is colorless and has a pungent, suffocating odor (due to the presence of Nitrogen Dioxide). **Health Hazards:** The Nitrogen Dioxide component of this gas mixture is toxic at levels possible in this mixture. Exposures to this gas mixture may result in severe irritation and burns of eyes, skin, mucous membranes, and any other exposed tissue. Delayed pulmonary damage and breathing difficulty may occur. Severe over-exposures can be fatal. **Flammability Hazards:** This gas mixture is not flammable. **Reactivity Hazards:** This gas mixture is not reactive. **Environmental Hazards:** Release of this gas mixture may cause hazard to plants and animals in the environment if accidentally released to due to toxicity and the hazard of frostbite in event of rapid release from the cylinder. **Emergency Response Considerations:** Emergency responders must wear appropriate personal protective equipment for the situation to which they are responding.

SYMPTOMS OF OVER-EXPOSURE BY ROUTE OF EXPOSURE: The most significant route of over-exposure for this gas mixture is by inhalation.

INHALATION: The Nitrogen Dioxide component of this gas mixture is toxic. Inhalation over-exposures to this gas mixture may result in severe irritation and burns of eyes, skin, mucous membranes, and any other exposed tissue. Delayed pulmonary damage and breathing difficulty may also occur. Severe inhalation over-exposures can be fatal. All of the symptoms described above may be aggravated by physical exertion. Based on animal information an increased sensitivity to allergens and bacterial infections may occur as a result of inhalation exposure to Nitrogen Dioxide.

As a result of severe over-exposures to this gas mixture, permanent lung injury may occur. Prolonged or repeated over-exposures to this gas mixture may cause impaired lung function, bronchitis, hacking cough, nasal irritation and discharge, increased fatigue, decreased immune response and dental erosion. Note: symptoms can develop after over-exposure to concentrations of Nitrogen Dioxide in ranges which exist in this gas mixture. The onset of the symptoms of pulmonary edema can be delayed for hours or days after the exposure.

CONTACT WITH SKIN or EYES: The gas mixture may be irritating to the skin or cause burns in the presence of moisture due to formation of nitric acid and nitrous acid. Symptoms of skin over-exposure may include scratchiness, pain, and redness and burns. If this gas mixture contaminates the eyes, severe injury and swelling of the eye tissue may occur. Contact with rapidly expanding gases (which are released under high pressure) may cause frostbite.

SKIN ABSORPTION: No component of this product is known to be absorbed through intact skin.

NITROGEN DIOXIDE, AIR GAS MIXTURE MSDS

PAGE 1 OF 10

EFFECTIVE DATE: SEPTEMBER 11, 2008
 MATH0031

9 Seznam zkratek

ADAM – Accident Damage Analysis Module – Modul pro analýzu poškození při havárii

CLP – Classification, Labelling and Packaging – klasifikace, označování a balení látek a směsí

ECHA – European Chemicals Agency – Evropská agentura pro chemické látky

LEL – lower explosive limit – dolní mez výbušnosti

LPG – liquefied petroleum gas – zkapalněný ropný plyn

N/A – Not Applicable – nelze aplikovat

Ppm – parts per million – částic na jeden milion

SPIRS – Seveso Plants Information Retrieval System – Systém vyhledávání informací o objektech Seveso

TDI – turbocharged direct injection – přeplňované přímé vstřikování

UEL – upper explosive limit – horní mez výbušnosti