

Oxidy dusíku

Stanovení oxidů dusíku (NO_x/NO₂)

Oxidy dusíku a jejich hydrolyticko-oxidační produkty v plynných vzorcích zahrnují řadu sloučenin. Nejobvyklejší formou výskytu jsou oxidy dusnatý (NO) a dusičitý (NO₂), který se ve velmi malém množství vyskytuje ve formě dimeru (N₂O₄), a dále páry nebo kapalné částice kyseliny dusičné (HNO₃) a dusité (HNO₂). Další z významných oxidů dusíku - azoxid (N₂O) - neprojevuje kyselý charakter a za laboratorní teploty je prakticky inertním plynem. Jeho chemické vlastnosti jej činí velice obtížně stanovitelným¹ a v praxi se jeho stanovení až na řídce výjimky neprovádí. Interakce oxidů dusíku s ostatními složkami plynných směsí má dynamický a proměnlivý charakter. Z toho důvodu se obsah všech uvedených oxidů dusíku a jejich hydrolyticko-oxidačních produktů zpravidla vyjadřuje sumárně jako objemový zlomek nebo hmotnostní koncentrace oxidu dusičitého (v praxi často označováno jako NO_x).

Oxidy dusíku a jejich hydrolytické produkty jsou s výjimkou azoxidu velmi reaktivními látkami, jejichž chemické a molekulové vlastnosti jsou základem široké škály různých analytických reakcí pro manuální stanovení a fyzikálně-chemických jevů pro stanovení instrumentální.

Manuální metody stanovení

Ke stanovení obsahu oxidů dusíku v plynných směsích lze použít řady manuálních metod založených na různých principech v závislosti na cílech analýzy a obsahu analytu v odpadním plynu.

Tyto metody jsou zavedeny především US EPA. *Method 7 – Determination of nitrogen oxide emissions from stationary sources* (Code of Federal Regulations US EPA 1999) je určena pro měřicí rozsah 2 mg/m³ až 400 mg/m³ NO a NO₂ v odpadních plynech po absorpci ve vodném roztoku obsahujícím kyselinu sírovou a peroxid vodíku. Oxidy dusíku jsou v tomto roztoku zachyceny ve formě dusičnanů, které se fotometricky stanoví po reakci s kyselinou fenoldisulfonovou. Vcelku jde o aplikaci poměrně historické metody (Chamot a kol. 1911).

Method 7a – Determination of nitrogen oxide emissions from stationary sources (ion chromatographic method) (Code of Federal Regulations US EPA 1999) je určena pro měřicí rozsah 130 mg/m³ až 1 300 mg/m³ NO a NO₂ v odpadních plynech po absorpci ve vodném roztoku obsahujícím kyselinu sírovou a peroxid vodíku. Oxidy dusíku jsou v tomto roztoku zachyceny ve formě dusičnanů, které se stanoví iontovou chromatografií.

Method 7b – Determination of nitrogen oxide emissions from stationary sources (ultraviolet spectrophotometric method) (Code of Federal Regulations US EPA 1999) je určena pro měřicí rozsah 60 mg/m³ až 1 600 mg/m³ NO a NO₂ v odpadních plynech po absorpci ve vodném roztoku obsahujícím kyselinu sírovou a peroxid vodíku. Oxidy dusíku jsou v tomto roztoku zachyceny ve formě dusičnanů, které se stanoví spektricky v UV oblasti.

Method 7d – Determination of nitrogen oxide emissions from stationary sources (alkaline-permanganate/ion chromatographic method) (Code of Federal Regulations US EPA 1999) je

¹ S ohledem na chemické vlastnosti azoxidu se pro jeho stanovení nepoužívá metod chemické analýzy. Vhodnou metodou stanovení N₂O je FTIR – viz část 2.4.1.

určena pro měřicí rozsah od 14 mg/m^3 NO a NO₂ v odpadních plynech po absorpci v alkalickém vodném roztoku obsahujícím manganistan draselný. Oxidy dusíku jsou v tomto roztoku zachyceny ve formě dusičnanů, které se stanoví iontovou chromatografií.

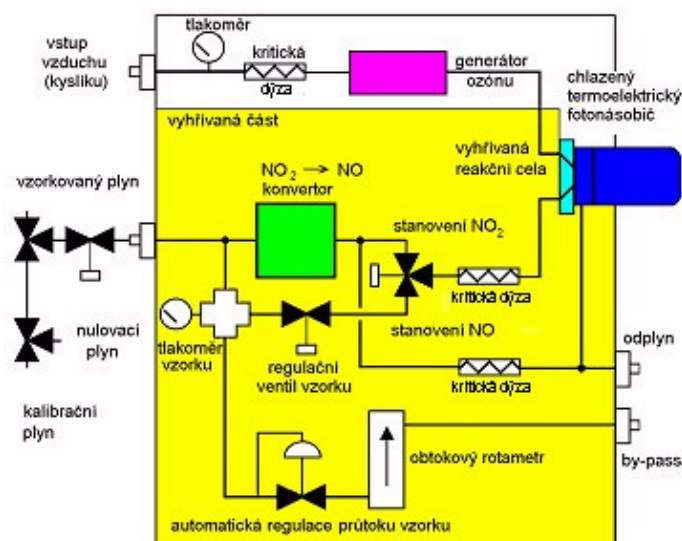
ISO zavedla pro stanovení oxidů dusíku v odpadních plynech v rozsahu od 5 mg/m^3 do $1\,000 \text{ mg/m}^3$ metodu založenou na absorpci oxidů dusíku ve vodném roztoku peroxidu vodíku za přítomnosti měďnatých iontů, které katalyzují oxidaci oxidů dusíku na dusitany (dusičnany za těchto podmínek nevznikají). Po rozkladu přebytku H₂O₂ se dusitany stanoví fotometricky při 545 nm po reakci se sulfanilamidem a naftylethylendiaminem (NEDA) (ISO 11564).

Manuální metody stanovení oxidů dusíku (NO a NO₂) se však v současné době využívají jen zřídka s ohledem na vynikající výsledky chemiluminiscenční analýzy NO a dalších principů (FTIR) v *on-line* provedení.

Instrumentální *on-line* metody stanovení

Instrumentální metody stanovení oxidů dusíku (NO a NO₂) využívají v převážné míře chemiluminiscenční stanovení NO_x založené na reakci oxidu dusnatého s ozonem, při níž přechází určitá část molekul NO₂ do excitovaného stavu. Při návratu do základního energetického stavu mohou tyto molekuly uvolňovat elektromagnetické záření, jehož intenzita je přímo úměrná koncentraci NO a je ovlivněna tlakem a přítomností dalších složek plynné směsi. Při stanovení oxidu dusičitého je vzorek vzduchu veden do konvertoru, kde se oxid dusičitý redukuje na oxid dusnatý, a dále se stanoví stejným postupem jako oxid dusnatý. Obsah oxidu dusičitého se vypočítá z rozdílu takto získaného sumárního molárního zlomku a molárního zlomku pouze oxidu dusnatého (neprochází-li vzorek plynu konvertorem). Při použití duálního analyzátoru se NO i NO₂ stanoví souběžně.

Schéma chemiluminiscenčního analyzátoru je uvedeno na následující obrázku.



Obrázek 1 Schéma chemiluminiscenčního analyzátoru NO/NO_x

Metoda chemiluminiscenčního stanovení NO/NO₂/NO_x v odpadních plynech vedených do ovzduší potrubím nebo komíny (ČSN EN 14792) je normovanou referenční metodou (NRM) určenou jednak pro jednorázová měření emisí, jednak pro kalibraci nebo ověřování automatizovaných měřicích systémů (AMS). Uvedená metoda byla posuzována v průběhu terénních zkoušek prováděných ve spalovně odpadů, při spoluspalování odpadů a velkých

spalovacích zařízeních. Validace byla prováděna pro doby odběru vzorku 30 minut v rozsahu hmotnostní koncentrace NO₂ 0 mg/m³ až 1 300 mg/m³ pro velká spalovací zařízení a 0 mg/m³ až 400 mg/m³ pro spalovny odpadu v souladu s příslušnými hodnotami emisních limitů.

Kromě uvedené chemiluminiscenční metody se používá rovněž metody FTIR spektrometrie, např. *Method 320 Measurement of vapor phase organic and inorganic emissions by extractive Fourier transform infrared(FTIR) spectroscopy* (Code of Federal Regulations US EPA 1999).

Této metodě odpovídá postup určený pro analýzu pracovního ovzduší (NIOSH method 3800 1994).

Literatura

Code of Federal Regulations, Title 40, 40CFR60 *Standard of Performance for new stationary sources*, 1999.

ČSN EN 14792 *Stacionární zdroje emisí – Stanovení oxidů dusíku (NO_x) – Referenční chemiluminiscenční metoda*, ČNI Praha 2006.

Chamot E.M., Pratt D.S. a Redfield D. : *A Study on the Phenoldisulfonic Acid Method for the Determination of Nitrates in Water*, J. Amer. Chem. Soc. 33 (1911) 336.

ISO 11564 *Stationary source emissions -- Determination of the mass concentration of nitrogen oxides -- Naphthylethylenediamine photometric method*, ISO Geneve 1998.

NIOSH method 3800, *Organic and inorganic gases by extractive FTIR spectrometry*, Manual of Analytical Methods (NMAM), 4. vydání 1994.