

## Celkový dusík

### Stanovení celkového dusíku

Celkový dusík je jedním ze základních ukazatelů týkajících se odpadních vod a jejich vypouštění do vod povrchových. Celkový dusík je součtem všech forem anorganicky a organicky vázaného dusíku. Jde především o dusík amoniakální, dusitanový, dusičnanový a organický. Pro stanovení celkového dusíku jsou k dispozici tři typy metod. Oxidační mineralizace, spalování vzorku a tzv. kjeldahlizace. Při této poslední metodě nedochází k rozkladu některých organických látek a proto se její aplikace nedoporučuje. Na oxidační mineralizaci nebo spalování vzorku jsou založeny **následující normované postupy**:

- ČSN EN ISO 11905-1 (75 7527) Jakost vod – Stanovení dusíku – Část 1: Metoda oxidační mineralizace peroxodisíranem. Datum vydání: Říjen 1999.

Tato část normy specifikuje stanovení sloučenin dusíku přítomných ve vodě především v amoniakální, dusitanový, dusičnanové a organické formě. Je použitelné pro analýzu pitné, podzemní, povrchové a vyčištění odpadní vody. Lze ji použít i pro analýzu splaškových a průmyslových odpadních vod, jestliže ve vzorku vody je hodnota TOC menší než 40 mg/l, resp. CHSK menší než 120 mg/l. Celkový dusík lze stanovit v koncentraci do 5 mg/l s mezí detekce 0,02 mg/l. Vyšší koncentrace lze stanovit použitím menšího objemu vzorku (< 50ml). Za daných podmínek jsou sloučeniny dusíku převedeny až na dusičnany. Jako oxidační činidlo se používá peroxodisíran draselný v alkalickém prostředí za vyšší teploty a tlaku v uzavřeném reaktoru. Oxidaci lze zvýšit UV zářením nebo katalýzou. Následuje redukce dusičnanů na dusitany a jejich fotometrické stanovení reakcí se 4-aminobenzensulfamidem a *N*-(1-naftyl)-1,2-diaminoethan-dihydrochloridem. Redukci lze provést také přidávkou hydrazinu nebo elementárním kadmíem. Další variantou fotometrické koncovky je přímé stanovení dusičnanů fotometrií při 210 nm. Některé organické látky nemusí být za daných podmínek zcela oxidovány. Jde např. o látky obsahující dvojnou a trojnou vazbu, nebo skupinu =C=NH.

- ČSN EN 12260 (75 7524) Jakost vod – Stanovení dusíku – Stanovení vázaného dusíku (TN<sub>b</sub>) po oxidaci na oxidy dusíku. Datum vydání: Březen 1995.

Tato norma specifikuje metodu stanovení dusíku ve vodě ve formě amoniakálního, dusitanového, dusičnanového a organicky vázaného dusíku, které jsou schopné konverze na oxidy dusíku. Oxidace probíhá katalyticky kyslíkem při teplotě asi 1000 °C. Následuje oxidace směsi oxidů dusíku ozonem na oxid dusičitý NO<sub>2</sub>, který se stanoví chemiluminiscenční metodou. Lze však použít i jiné způsoby detekce. Postup je použitelný pro všechny druhy vod. Celkový dusík lze stanovit v koncentračním rozpětí od 1 mg/l do 200 mg/l. Vyšší koncentrace lze stanovit po zředění vzorku. Detekční limit je asi 0,5 mg/l. Výsledky se uvádějí na dvě platné číslice. Metoda vyžaduje náročné instrumentální vybavení.

- ČSN EN 25663 (75 663) Jakost vod – Stanovení dusíku podle Kjeldahla – Odměrná metoda po mineralizaci se selenem. Datum vydání: Březen 1995.

Tato metoda specifikuje stanovení dusíku po tzv. kjeldahlizaci. Dusíkem podle Kjeldahla (Kjeldahlovým dusíkem) se rozumí koncentrace organického a amoniakálního dusíku ve vzorku vody stanovená po mineralizaci. Mineralizace se provádí kyselinou sírovou v přítomnosti selenu jako katalyzátoru ve speciálních Kjeldahlových mineralizačních baňkách. Vzniká síran amonný. Amoniakální dusík se uvolní přidávkem zásady a destilací se převede do roztoku kyseliny borité. Následuje titrace odměrným roztokem kyseliny. Alternativně lze amoniakální dusík v destilátu stanovit fotometricky. Amonné ionty lze stanovit také přímo v mineralizátu spektrofotometricky při 655 nm. Mez detekce je 1 mg/l při aplikaci 100 ml vzorku.

Stanoven je jednak amoniakální dusík a jednak dusík organicky vázaný. Jde o sloučeniny dusíku s oxidačním číslem  $-III$ . Některé organické látky se nestanovují kvantitativně. Jde zejména o heterocyklické sloučeniny, dále o azo sloučeniny, nitro- a nitrososloučeniny a oximy.

Protože počet neúplně mineralizovaných organických látek je poměrně značný, dochází k odklonu od aplikace tohoto postupu v hydroanalytice.

- ISO/CD 29441 Water quality – Determination of total nitrogen after UV digestion – Method using flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection. Návrh 2007. Zkratka CD znamená, že jde o návrh komise ISO.

Tato norma specifikuje stanovení celkového dusíku po mineralizaci UV zářením. Vzorky se předběžně oxidují peroxodisíranem. Sloučeniny dusíku se oxidují až na dusičnany, které se stanovují jako dusitany po redukci elementárním kadmíem. Dusitany se stanovují spektrofotometricky. Metoda je použitelná pro všechny druhy vod. V nezředěných vzorcích lze stanovit celkový dusík v rozmezí koncentrací od 2 mg/l do 20 mg/l, avšak úpravou postupu lze toto rozmezí desetkrát snížit.

- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Vydání 21. APHA, AWWA a WEF, Washington 2005.

V amerických standardních metodách jsou pro stanovení celkového dusíku uvedeny obdobné postupy jako ve výše uvedených normách ČSN, EN a ISO. Jde opět o aplikaci buď samotného peroxodisíranu jako oxidačního činidla nebo v jeho kombinaci s UV zářením.

Metoda 4500-NC: Peroxodisíranem jsou anorganické i organické dusíkaté látky oxidované až na dusičnany. Jestliže se samostatně stanoví amoniakální, dusitanový a dusičnanový dusík, lze jejich odečtením od celkového dusíku vypočítat dusík organicky vázaný. Oxidace probíhá v alkalickém prostředí při 100 °C až 110 °C. Vzniklé dusičnany se redukují elementárním kadmíem na dusitany, které se analyticky stanovují spektrofotometricky.

Metoda 4500-NB: Dusíkaté látky jsou mineralizovány a oxidovány na dusičnany kombinací peroxodisíranu a UV záření. Vzniklé dusičnany jsou redukovány elementárním kadmíem na dusitany, které se stanovují spektrofotometricky. Metoda stanovuje všechny oxidované a redukované formy anorganického a organického dusíku. Jsou však organické látky, které ani tímto postupem nejsou zcela rozloženy. Jde např. o nitrososloučeniny, oximy, terciární aminy aj. Jako mez detekce se udává 0,02 mg/l (N).

**Pro toto stanovení jsou k dispozici také normy U.S. EPA:**

- U.S. EPA 351.1 Nitrogen, Kjeldahl, Total, Colorimetric, Automated Phenate

- U.S. EPA 351.2 Nitrogen, Kjeldahl, Total, Colorimetric, Semi-Automated Block, Digester Automated Analyzer II
- U.S. EPA 351.3 Nitrogen, Kjeldahl, Total, Colorimetric, Titrimetric, Potentiometric
- U.S. EPA 351.4 Nitrogen, Kjeldahl, Total, Colorimetric, Titrimetric, Potentiometric Ion Selective Electrode

### **Zdroje informací:**

ČSN EN ISO 11905-1 (75 7527) Jakost vod – Stanovení dusíku – Část 1: Metoda oxidační mineralizace peroxodisíranem. ČNI Praha 1999.

ČSN EN 12260 (75 7524) Jakost vod – Stanovení dusíku – Stanovení vázaného dusíku (TN<sub>b</sub>) po oxidaci na oxidy dusíku. ČNI Praha 1995.

ČSN EN 25663 (75 663) Jakost vod – Stanovení dusíku podle Kjeldahla – Odměrná metoda po mineralizaci se selenem. ČNI Praha 1995.

ISO/CD 29441 Water quality – Determinatin of total nitrogen after UV digestion – Method using flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection. ISO Geneve 2007.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Vydání 21. APHA, AWWA a WEF, Washington 2005.

U.S. EPA 351.1 Nitrogen, Kjeldahl, Total, Colorimetric, Automated Phenate

U.S. EPA 351.2 Nitrogen, Kjeldahl, Total, Colorimetric, Semi-Automated Block, Digester Automated Analyzer II

U.S. EPA 351.3 Nitrogen, Kjeldahl, Total, Colorimetric, Titrimetric, Potentiometric

U.S. EPA 351.4 Nitrogen, Kjeldahl, Total, Colorimetric, Titrimetric, Potentiometric

Metody EPA jsou dostupné na CD:

EPA Methods and Guidance For Analysis of Water

CD-ROM Version 2.0

United States Environmental Protection Agency

Office of Water

Washington, D.C. 20460