

Oxid uhelnatý

Stanovení oxidu uhelnatého

Oxid uhelnatý je znečišťující látkou vznikající nedokonalým spalováním paliv všech druhů. Přítomnost plynného oxidu uhelnatého se projevuje širokým absorpčním dubletem v infračervené oblasti s vrcholy okolo 2 130 a 2 170 cm^{-1} . Chemicky je oxid uhelnatý poměrně pasivní. Na vzduchu se vzněcuje asi při 700 °C a shoří na oxid uhličitý. Oxid uhelnatý je anhydridem kyseliny mravenčí, s vodou však nereaguje a rozpouští se v ní jen omezeně. Průměrný obsah CO v atmosféře Země vyjádřený objemovým zlomkem je asi 1.10^{-7} , což odpovídá celkovému množství asi 500 milionů tun této sloučeniny s průměrnou dobou setrvání v atmosféře 36 až 110 dnů. Většina uvedeného množství vzniká oxidací methanu reakcí hydroxylových radikálů. Obsah methanu v ovzduší přitom činí více jak desetinásobek obsahu CO, tzn. asi 1.10^{-6} . Anthropogenní zdroje se na obsahu CO podílí asi 6 % (Manahan 1994).

Manuální metody stanovení

Pro manuální stanovení oxidu uhelnatého se používá převážně metody duální GC-TCD popsané v části věnované stanovení kyslíku. Mez detekce oxidu uhelnatého touto metodou vyjádřená objemovým zlomkem činí zhruba 500 ml/m^3 (což odpovídá hmotnostní koncentraci CO za normálních podmínek 625 mg/m^3).

Tato metoda odpovídá metodě 10B *Method 10B – Determination of carbon monoxide emissions from stationary sources* (Code of Federal Regulations US EPA 1999).

Jen zřídka se setkáme s použitím již zastaralé metody využívající Orsatova přístroje.

Instrumentální on-line metody stanovení

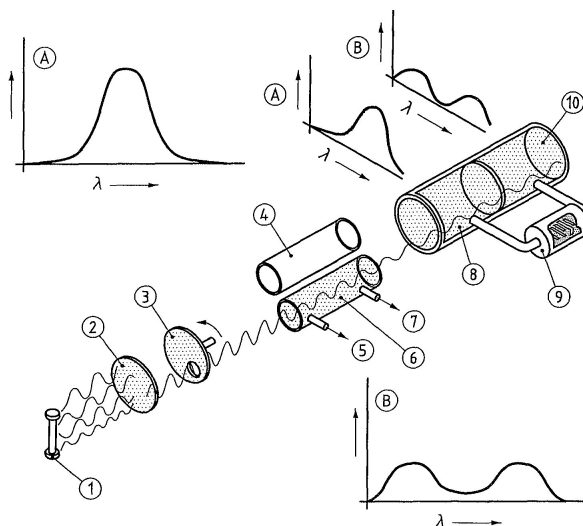
Instrumentální metody stanovení oxidu uhelnatého využívají v převážné míře postupů infračervené absorpční spektrometrie. V současné době se nejvíce využívá postupů nedisperzivní spektrometrie (NDIR), ovšem stejně jako v případě všech ostatních látek aktivních v infračervené oblasti spektru¹ se v blízké budoucnosti pro on-line stanovení oxidu uhelnatého prosadí použití FTIR.

V některých případech se používá i neselektivních termochemických analyzátorů. Pro stanovení oxidu uhelnatého v odpadních plynech ze stacionárních zdrojů se jako referenční metody využívá nedisperzivní infračervená spektrometrie (NDIR) (ČSN EN 15058). Tato evropská norma uvádí normovanou referenční metodu (NRM) odběru vzorku a stanovení oxidu uhelnatého v odpadních plynech vypouštěných do ovzduší potrubím nebo komíny.

Této normované referenční metody se používá při jednorázovém měření a při kalibraci nebo nastavení automatizovaných měřicích systémů (AMS) trvale instalovaných na komínech a dále pro potřeby řídicích systémů a další účely.

¹ Aktivitou látky v infračervené oblasti spektra se rozumí schopnost látky absorbovat kvanta infračerveného záření za vzniku pásových absorpčních spekter, které slouží k identifikaci stanovení těchto látek.

Z potrubí či komína se během stanovené doby odebírá řízeným průtokem reprezentativní vzorek spalin. Na výstupu ze odlučovače vodní páry nesmí být překročena maximální teplota rosného bodu 4°C. Pro odloučení jemných prachových částic se používá sekundárního filtru s velikostí pórů menší než 5 µm. Může být vyroben například ze skelných vláken, sintrované keramiky, sintrované korozivzdorné oceli nebo PTFE vláken. Možné uspořádání analyzátoru je uvedeno na následujících obrázcích 1 a 2.



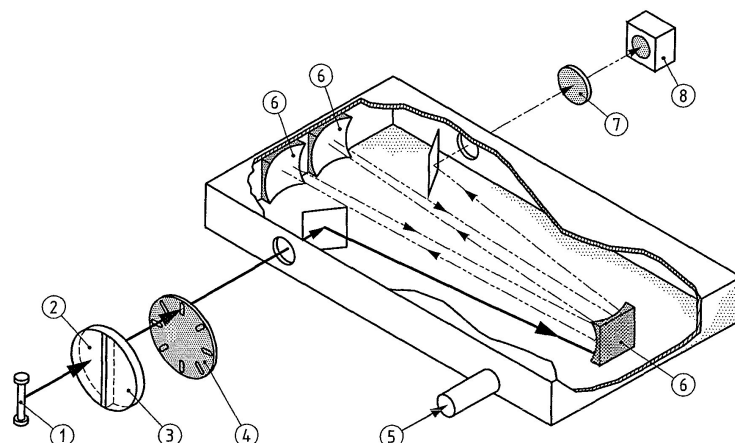
- | | |
|---------------------|--|
| 1 zdroj IČ záření | 8 první komora |
| 2 optický filtr | 9 miniaturní snímač průtoku |
| 3 rotující clona | 10 druhá komora |
| 4 referenční kyveta | A absorpance záření v první komoře detektoru |
| 5 výstup plynu | B absorpance záření v druhé komoře detektoru |
| 6 měrná kyveta | λ vlnová délka |
| 7 výstup plynu | |

Obrázek 1 Příklad dvoupraskového analyzátoru (ČSN EN 15058)

Výstupní signál analyzátoru je úměrný počtu molekul CO přítomných v absorpční kyvetě a závisí na absolutním tlaku a teplotě v této absorpční kyvetě. Výrobce analyzátoru by měl brát v úvahu vliv kolísání tlaku a teploty v absorpční kyvetě.

Metoda byla posuzována v průběhu terénních zkoušek prováděných ve spalovně odpadů při spoluspalování odpadů a ve velkých spalovacích zařízeních. Validace byla prováděna pro doby odběru vzorku 30 minut v rozsahu hmotnostní koncentrace 0 mg/m³ až 400 mg/m³ u velkých spalovacích zařízení a koncentrace CO 0 mg/m³ až 740 mg/m³ u zařízení na spoluspalování odpadu. Pro spalovny odpadů stanoví Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/76/ES o spalování odpadu vyjadřování výsledků emisních měření v mg/m³ v suchém plynu s určeným obsahem O₂ za vztažných podmínek 273 K a 101,3 kPa.

Celková nejistota metody použité jako referenční metody musí být menší než 6,0 % denního emisního limitu. Tato celková nejistota se počítá na stav suchého plynu bez přepočtu na referenční obsah O₂.

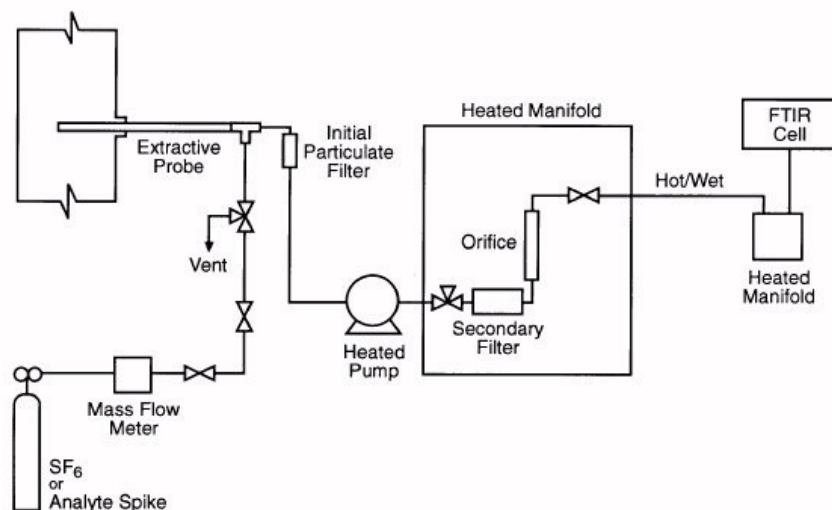


- | | |
|---|------------|
| 1 zdroj IČ záření | 6 zrcadlo |
| 2 neutrální plynový filtr (N ₂) | 7 sušič |
| 3 komora s plynovým filtrem (CO) | 8 filtr |
| 4 modulátor | 9 detektor |
| 5 vzorek plynu | |

Obrázek 2 Příklad analyzátoru s plynovým filtrem (ČSN EN 15058)

Tato metoda odpovídá metodě 10 *Determination of carbon monoxide emissions from stationary sources (Instrumental analyzer procedure)* (Code of Federal Regulations US EPA 1999), ovšem daleko užitečnější metodou je další US EPA *Method 320 Measurement of vapor phase organic and inorganic emissions by extractive Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy* (Code of Federal Regulations US EPA 1999). Tato metoda je určena pro stanovení všech analytů aktivních v infračerveném spektru, pro které jsou k dispozici příslušná spektra, především organické a anorganické plyny a páry absorbující v oblasti středních vlnových délek 400 cm⁻¹ až 4 000 cm⁻¹ (tzn. v oblasti vlnových délek 25 μm až 2,5 μm).

Schéma vzorkovací trati uvádí obrázek 3.



Obrázek 3 Schéma vzorkovací trati metody 320 (Code of Federal Regulations US EPA 1999)

Normované metody stanovení

Pro stanovení oxidu uhelnatého v odpadních plynech za stacionárních zdrojů se používají normované referenční metody.

Literatura

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

Manahan S.E.: *Environmental chemistry*, Lewis Publishers, Boca Raton FL USA 1994.

ČSN EN 15058 *Stacionární zdroje emisí – Stanovení oxidu uhelnatého (CO) – Referenční metoda – Nedisperzní infračervená spektrometrie*, ČNI Praha 2006.