

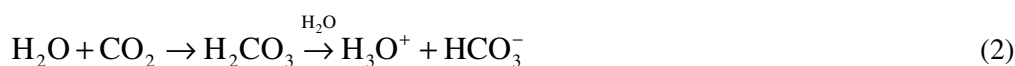
Oxid uhličitý

Stanovení oxidu uhličitého

Oxid uhličitý je stálou složkou atmosféry. Část tohoto plynu cirkuluje v určitém koloběhu v biosféře, protože se účastní fotosyntézy. Atmosférický oxid uhličitý obsahuje zcela určitý podíl radioaktivního uhlíku ^{14}C , který v něm stále vzniká jadernou reakcí :



Neutrony, které se této reakce účastní, vznikají vlivem kosmického záření v poměrně stálém množství. Prakticky každý takový neutron reaguje s dusíkem za vzniku radioaktivního izotopu ^{14}C , jehož poločas rozpadu je znám (5730 let). Tak je možno spočítat, jaké množství uhlíku ^{14}C je na Zemi trvale přítomno (asi 20 tun). Tento izotop relativně rychle do vznikající molekuly $^{14}\text{CO}_2$ a touto cestou se dostává do biologického koloběhu. V látce, která se vydělila z biologického systému, obsah tohoto radioaktivního izotopu postupně vlivem rozpadu klesá. Tak je možno ze znalostí konstantního molárního zlomku izotopu ^{14}C v atmosféře a aktuálního molárního zlomku ve sledované látce určit její stáří až 40 tisíc let nazpět. Oxid uhličitý se rozpouští ve vodě (za normálních podmínek poskytuje roztok koncentrace $0,04 \text{ mol/dm}^3$) na roztok obsahující disociovanou kyselinu uhličitou :



Hodnota pH nasyceného roztoku oxidu uhličitého při normálních podmínkách činí 3,7. Hustota plynného CO_2 při normálních podmínkách činí $1,9768 \text{ kg/m}^3$.

Oxid uhličitý, přestože je významným „skleníkovým“ plynem, není považován za znečišťující látku a z toho důvodu není nikde stanoven jeho limitní obsah v odpadních plynech ze stacionárních nebo mobilních zdrojů znečišťování, venkovním nebo pracovním ovzduším. Přesto je velice významnou složkou většiny analytických matic a musí být souběžně sledován ve všech případech, kdy je takto monitorován obsah kyslíku. Oxid uhličitý je produktem oxidačních procesů. Jeho přirozený obsah v atmosféře je výsledkem složitých biologických procesů zahrnujících fotosyntézu, asimilaci, dýchání organismů.

Obsah oxidu uhličitého ve sledovaném plynu výrazně ovlivňuje jak složení, tak hustotu tohoto plynu. Stanovení oxidu uhličitého je nezbytné především pro nastavení průtoku vzorku plynu při izokinetickém odběru v případě, kdy je použito zařízení na měření průtoku suchého plynu.

Manuální metody stanovení

Pro manuální stanovení oxidu uhličitého se používá převážně metody duální GC-TCD popsané v části věnované stanovení kyslíku. Mez detekce oxidu uhličitého touto metodou vyjádřená objemovým zlomkem činí zhruba 250 ml/m^3 .

Manuální metodou používanou pro stanovení oxidu uhličitého v pracovním ovzduší v rozsahu 900 mg až $2\,700 \text{ mg}$ na vzorek je plynová chromatografie na PoraPaku QS s tepelně-vodivostním detektorem (GC-TCD) (NIOSH method 6603 1994).

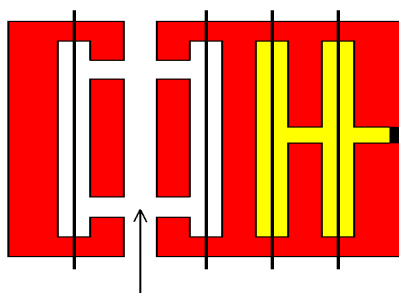
Jen zřídka se setkáme s použitím již zastaralé metody využívající Orsatova přístroje.

Kromě těchto metod se používá fotometrické nebo nefelometrické analýzy. Všechny tyto metody se vzhledem k nízké specifčnosti analytických reakcí využívají především pro analýzu binárních směsí plynů zahrnujících CO_2 . Fotometrické stanovení obsahu oxidu uhličitého je založeno na zbarvení různých vodných absorpčních roztoků obsahujících vhodné acidobazické indikátory. Toto stanovení je rušeno všemi ostatními složkami plynného aerosolu, které ve vodném roztoku uvolňují protony. Nefelometrické stanovení obsahu oxidu uhličitého v plynech vychází z měření zákalu vznikajícího reakcí CO_2 s barvitými ionty ve vodném absorpčním roztoku. Podobně jako CO_2 však reaguje i SO_2 , sírany přítomné v tuhých i kapalných aerosolech. Z těchto důvodů se obě tyto manuální metody používají jen zřídka a dává se přednost jiným selektivnějším způsobům stanovení.

Instrumentální *on-line* metody stanovení

Jedinou prakticky používanou metodou pro *on-line* stanovení oxidu uhličitého je infračervená absorpční spektrometrie, popř. s využitím Fourierovy transformace. Nejnižší hodnota dolní hranice měřicího rozsahu komerčně dostupných NDIR analyzátorů dosahuje objemového zlomku 0,001 %.

Ke stanovení obsahu CO_2 v binárních směsích lze použít rovněž elektrochemických analyzátorů. Nejčastěji se používá vodivostních a termochemických analyzátorů. Přímé měření tepelné vodivosti je velmi obtížné. Pro analýzu plynů se používá měření nepřímé, kdy tepelnou vodivost porovnáváme s tepelnou vodivostí plynu standardního. Měření se provádí tepelně-vodivostními detektory, tzv. katharometry. U většiny přístrojů se používá Schleicheracherova metoda. V ose válcové komory je napjat tenký drát zahříváný průchodem elektrického proudu na teplotu 100°C až 150°C . Analyzátor bývá realizován tak, že v kovovém hranolu jsou vytvořeny čtyři válcové komory a střední průtokový kanál - viz obrázek 1. Obě měrné komory jsou spojeny otvory s průtokovým kanálem. Zbývající dvě srovnávací komory jsou naplněny srovnávacím plynem a uzavřeny. V osách všech čtyř komor jsou napjaty platinové drátky zapojené do Wheatstoneova můstku. Obsahuje-li měrný plyn CO_2 , zvýší se teplota drátku oproti původní teplotě. Poloha tepelně vodivostního senzoru musí být svíslá, protože plyn se dostává do měrných komor difúzí. Povrch drátů je někdy chráněn povlakem před agresivními látkami. Správnost měření charakterizovaná relativní chybou je kolem 1 %. Časová konstanta senzoru se pohybuje v širokém rozmezí od jednotek sekund do jedné minuty.



Obrázek 1 Schéma tepelně vodivostního detektoru

Tyto analyzátoři se používají především pro stanovení N_2 , O_2 , CO , CO_2 , Ar a dalších plynů. Nejsou však příliš selektivní, jak vyplývá z údajů o tepelné vodivosti některých plynných analytů uvedených v tabulce 1.

Tabulka 1 Hodnoty tepelné vodivosti λ plynů za normálních podmínek

analyt	λ	analyt	λ
	[W.m ⁻¹ .K ⁻¹]		[W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
vzduch	0,024 1	N ₂ O	0,015 74
N ₂	0,023 67	NO	0,024 52
O ₂	0,024 28	NO ₂	0,013 94
H ₂ O (g)	0,016 14	NH ₃	0,023 49
CO ₂	0,014 86	H ₂ S	0,013
CO	4,122.10 ⁻⁴	HCl	0,01932
SO ₂	8,249.10 ⁻³	CH ₄	0,03

Normované metody stanovení

Pro stanovení oxidu uhličitého v odpadních plynech dosud nebyla vypracována evropská technická norma. Mezinárodní organizace pro normalizaci (ISO) vydala v roce 2001 normu zaměřenou na určení charakteristik a kalibrace automatizovaných měřicích systémů pro sledování oxidu uhelnatého, oxidu uhličitého a kyslíku (ISO 12039).

Agentura pro ochranu životního prostředí USA ve sbírce svých normovaných metod (Code of Federal Regulations US EPA 1999) uvádí tři metody stanovení oxidu uhličitého.

Metoda 3A nazvaná *Determination of oxygen and carbon dioxide concentrations in emissions from stationary sources (Instrumental analyzer procedure)* uvádí požadavky postupu stanovení kyslíku (O₂) a oxidu uhličitého (CO₂) v odpadních plynech stacionárních zdrojů bez specifikace použitých metod s odkazem na požadované charakteristiky uvedené pro stanovení oxidů dusíku (metoda 7a) (Code of Federal Regulations US EPA 1999).

Metoda 3A nazvaná *Gas analysis for the determination of emission rate correction factor or excess air* uvádí postup manuálního stanovení oxidu uhličitého, kyslíku a oxidu uhelnatého ve spalínách fosilních paliv pro určení přebytku vzduchu a korekci výsledného hmotnostního toku za použití Orsatova přístroje (Code of Federal Regulations US EPA 1999).

Metoda 3C nazvaná *Method 3C – Determination of carbon dioxide, methane, nitrogen, and oxygen from stationary sources* uvádí postup manuálního stanovení oxidu uhličitého, methanu, dusíku a kyslíku ve vzorcích skládkového plynu ze skládek komunálního odpadu za použití metody duální GC-TCD (Code of Federal Regulations US EPA 1999).

Literatura

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

ISO 12039 *Stationary source emissions -- Determination of carbon monoxide, carbon dioxide and oxygen -- Performance characteristics and calibration of automated measuring systems*, ISO Geneve 2001.

NIOSH method 6603, *Carbon dioxide*, Manual of Analytical Methods (NMAM), 4. vydání 1994.