	Národní referenční laboratoř	Strana	1
	Jednotné pracovní postupy – Analýza půd 30995.1 Stanovení uhlíku a dusíku elementární analýzou	Vydání	1
		Revize	0

STANOVENÍ UHLÍKU A DUSÍKU ELEMENTÁRNÍ ANALÝZOU

1 Účel a rozsah

Postup je určen pro stanovení celkového obsahu dusíku a uhlíku a pro stanovení obsahu anorganického uhlíku a celkového organického uhlíku v půdě.

2 Princip

Ve vzorku se stanoví celkový obsah uhlíku TC a dusíku TN po spálení při vysoké teplotě v proudu kyslíku, viz obrázek 1. Celkový obsah anorganického uhlíku IC se ze vzorku uvolní působením kyseliny fosforečné, viz obrázek 2. Hodnota celkového obsahu organického uhlíku TOC se získá jako rozdíl naměřených hodnot (TC – IC). Pro měření dusíku se používá teplotně vodivostní detektor TCD, pro uhlík nedisperzivní infračervený detektor NDIR.


3 Chemikálie

Používají se chemikálie analytické čistoty, pokud není uvedeno jinak.

- 1 Voda (deionizovaná, demineralizovaná nebo destilovaná).
- 2 Kyslík, čistota 99,995 %.
- 3 Helium, čistota 99,996 %.
- 4 Uhličitan vápenatý, CaCO_3 , srážený p. a., Reag. Ph Eur.
- 5 Kyselina fosforečná, H_3PO_4 , 85%, $\rho = 1,7 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$.
- 6 Kyselina fosforečná zředěná, H_3PO_4 , přibližně 20% .
Příprava: Do 1000ml odměrné baňky se k asi 500 ml vody (1) přidá 250 ml H_3PO_4 (5). Po vytemperování se baňka doplní po značku vodou (1) a promíchá.
- 7 Kyselina ethylendiaminotetraoctová, (EDTA), $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$.
- 8 Sacharóza, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.
- 9 Chemikálie pro přístroj (např. Primacs SNC100 firmy Skalar), výrobce je dodává jako sadu.

Poznámky

- 1 *Použití standardních matričních vzorků a kalibračních základních standardních látek závisí na typu používaného přístroje.*

	Národní referenční laboratoř	Strana	2
	Jednotné pracovní postupy – Analýza půd 30995.1 Stanovení uhlíku a dusíku elementární analýzou	Vydání	1
		Revize	0

4 Přístroje a pomůcky

- 1 Přístroj určený pro elementární analýzu, např. PRIMACS 100, Skalar B.V., Breda, Nizozemí.
- 2 Analytické váhy s přesností 0,1 mg, případně mikrováhy s přesností 0,01 mg, podle navážky vzorku.
- 3 Planetový achátový mlýnek, např. RETSCH PM 100 nebo obdobný.
- 4 Achátová třecí miska.

5 Postup

Stanovení celkového obsahu uhlíku (TC) a dusíku (TN)


Kalibrace přístroje: Do 4 až 10 keramických kelímků se naváží např. (0; 10; 20; 40; 60; 80; 160) mg EDTA (7), kelímky se vloží do zásobníku přístroje a spalování proběhne při vysoké teplotě v proudu kyslíku. Vzniklé plyny se následně přivedou na příslušný detektor. Počet kalibračních bodů a rozsah kalibrace se zvolí s ohledem na předpokládané koncentrace stanovovaných prvků v neznámých vzorcích. Je možné rozdělit kalibrační křivku do dvou koncentračních rozsahů. Obsahy C a N v nejvyšším bodě kalibrační křivky pak nesmějí překročit maximální hodnotu danou výrobcem přístroje. Pomocí software se vyhodnotí kalibrační křivky, které se použijí pro stanovení obsahů prvků N a C v neznámých vzorcích.

Měření vzorků: Do keramických kelímků se podle očekávaného obsahu dusíku a uhlíku naváží (50 – 1000) mg vzorku, kelímky se vloží do karuselu. Po spuštění analýzy se vzorky spálí při vysoké teplotě v proudu kyslíku a obsahy dusíku a uhlíku se vyhodnocují metodou externí kalibrační křivky. Výsledky se vyjadřují v hmotnostních %.

Stanovení obsahu anorganického uhlíku (IC)

Kalibrace přístroje: Do skleněných kelímků se naváží (0; 10; 20; 40; 80) mg CaCO₃ (4). Kelímky se vloží do zásobníku přístroje. Přístroj automaticky přidá 4 ml 20% H₃PO₄ (6) a postupně zvyšuje teplotu na (150 ± 2) °C. Dochází k rozkladu karbonátů a uvolněný CO₂ se nosným plynem vede do NDIR detektoru.

Měření vzorků: Skleněný kelímek s navážkou (50 – 400) mg vzorku, který je zvlhčen asi 2 ml vody (1), se vloží do přístroje. Přístroj automaticky přidá 4 ml 20% H₃PO₄ (6) a postupně zvyšuje teplotu na (150 ± 2) °C. Dochází k rozkladu karbonátů a uvolněný CO₂ se nosným plynem vede do NDIR detektoru. Obsah anorganického uhlíku se vyhodnocuje metodou externí kalibrační křivky. Výsledkem je obsah anorganického uhlíku (IC) v hmotnostních procentech.

	Národní referenční laboratoř	Strana	3
	Jednotné pracovní postupy – Analýza půd 30995.1 Stanovení uhlíku a dusíku elementární analýzou	Vydání	1
		Revize	0

6 Výpočet a vyjádření výsledků

Stanovení celkového obsahu uhlíku TC, dusíku TN a anorganického uhlíku IC vyhodnocuje software přístroje a uvádí se v jednotkách hmotnostních %.

Stanovení celkového organického uhlíku TOC v hmotnostních % původního vzorku se vypočte podle vztahu:

$$\text{TOC} = \text{TC} - \text{IC}$$

kde

TC je obsah celkového uhlíku ve vzorku (%),

IC obsah anorganického uhlíku ve vzorku (%).

Pro vyjádření obsahu TC, TN, IC a TOC v hmotnostních % sušiny se použije vztah:

$$A_s = \frac{A_p \times 100}{s}$$

kde

As je obsah TC nebo TN nebo IC nebo TOC v sušině vzorku (%),

Ap obsah TC nebo TN nebo IC nebo TOC v původním vzorku (%),

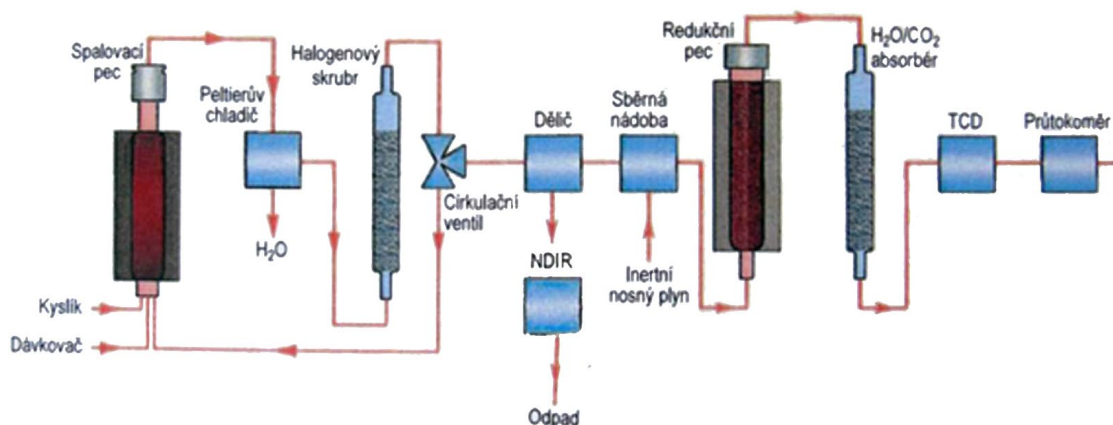
S obsah sušiny původního vzorku (%).

Poznámky

- 2 Chemikálie a spotřební materiál zpravidla dodává výrobce v kompletní sadě pro určitý počet analýz.
- 3 Kalibrace se provádí podle doporučení výrobce. Při použití přístroje PRIMACS 100 se přístroj kalibruje pro každou sérii vzorků.
- 4 Hmotnost navážky vzorku závisí na typu vzorku a celkovém obsahu analytů ve vzorku v rozsahu (50 – 3000) mg.
- 5 U vzorků půd s pH nižším než 6,8 platí, že $\text{TC} = \text{TOC}$. Není tedy nutné stanovení anorganického uhlíku IC.
- 6 Pro kvantitativní stanovení dusíku je třeba k navážce vzorku s vyšším obsahem dusičnanového dusíku přidat organickou sloučeninu s vyšším obsahem uhlíku např. sacharózu (8).
- 7 Výrobce přístroje Primacs100 deklaruje základní měřicí rozsahy (0,1 – 200) mg C a (0,1 – 100) mg N.
- 8 Při použití přístroje Primacs 100 je spodní hranice pracovního rozsahu 0,05 % pro anorganický uhlík (IC), pro celkový uhlík (TC) i pro celkový dusík (TN).
- 9 Obsah sušiny vzorku se stanoví podle JJP ÚKZÚZ, postup č. 30020.1.

Jednotné pracovní postupy – Analýza půd

30995.1 Stanovení uhlíku a dusíku elementární analýzou

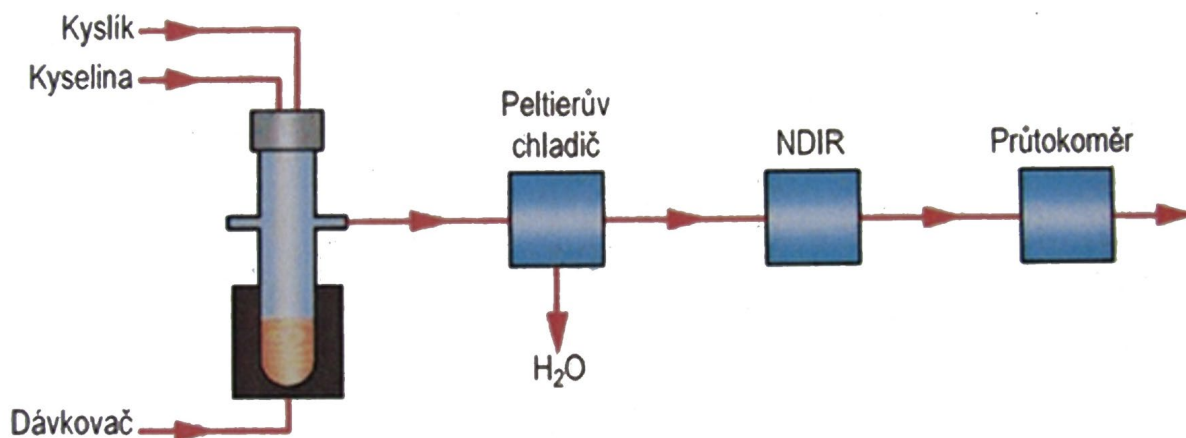


Obrázek 1. Schéma přístroje pro stanovení celkového uhlíku a dusíku metodou elementární analýzy podle návodu k použití přístroje Primacs SNC-100, Skalar, Nizozemí.

TC – TN stanovení vysokoteplotním spalováním podle Dumase

Při cirkulaci plynu spalovací pecí se uhlík kompletně zoxiduje na CO_2 . Po průchodu děličem plynů se CO_2 stanoví v nedisperzivním infračerveném detektoru NDIR jako celkový uhlík. Do sběrné nádoby postupuje pouze 1/80 směsi plynů spáleného vzorku a dochází v ní k zakoncentrování oxidů dusíku NO_x . Po následující redukcí oxidů na N_2 a odstranění CO_2 a H_2O přechází směs plynů tepelně vodivostním detektorem TCD, kde se měří tepelná vodivost proudu směsi plynů proti referenčnímu proudu helia. Rozdíl v přenosu tepla je veličina udávající obsah dusíku ve vzorku.

	Národní referenční laboratoř	Strana	5
	Jednotné pracovní postupy – Analýza půd	Vydání	1
		30995.1 Stanovení uhlíku a dusíku elementární analýzou	Revize



Obrázek 2. Schéma přístroje pro stanovení obsahu anorganického uhlíku metodou elementární analýzy podle návodu k použití přístroje Primacs SNC-100, Skalar, Nizozemí.

IC – Okyselením

Vzorky se do IC reaktoru vkládají při $(150 \pm 2) ^\circ\text{C}$. Ke vzorku se automaticky přidává kyselina fosforečná. Uhlíčitany se přemění na CO_2 , který je vytěsněn nosným plynem a stanoví se v NDIR detektoru.

7 Literatura

- 1 ČSN EN 15936 – Kaly, upravený bioodpad, půdy a odpady – Stanovení celkového organického uhlíku (TOC) suchým spalováním.
- 2 Závěrečná zpráva vývojového úkolu č. 30.03/2019 – Kvalita organické hmoty půdy – stanovení celkového organického uhlíku.
- 3 JPP ÚKZÚZ, postup č. 30020.1 – Stanovení vlhkosti gravimetricky.
- 4 Primacs SNC-100 Brochure, Skalar Analytical B.V., Tinstraat 12, 4823 AA Breda, The Netherlands.