

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta životního prostředí

**Katedra vodního hospodářství a environmentálního
modelování**



Diplomová práce

**Metodologie pro absorpci chlorovodíku z plynu a
stanovení jeho koncentrace pomocí fotoelektrod a
iontově selektivních elektrod**

**Methodology for absorption of hydrogen chloride
from gas and determination of its concentration
using photo electrodes and ion selective electrodes**

Zpracovatel: Bc. Marek Milák

Vedoucí práce: doc. Mgr. Marek Vach, Ph.D.

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

| | |
|------------------------------|---|
| Autor práce: | Bc. Marek Milák |
| Studijní program: | Ochrana přírody |
| Vedoucí práce: | doc. Mgr. Marek Vach, Ph.D. |
| Garantující pracoviště: | Katedra vodního hospodářství a environmentálního modelování |
| Jazyk práce: | Čeština |
| Název práce: | Metodologie pro absorpci chlorovodíku z plynu a stanovení jeho koncentrace pomocí foto elektrod a iontově selektivních elektrod |
| Název anglicky: | Methodology for study of absorption of hydrogen chloride from gases and determination of its concentration in water solutions by means of photo-electrodes and ion-selective electrodes |
| Cíle práce: | Cílem práce je rozšířit metodiku měření chlorovodíku v plynu pomocí záchytu do suspenze s následným stanovením koncentrace rozpuštěných chloridů v suspenzi. Pro stanovení koncentrace chloridů bude použito iontově selektivní elektrody a turbidimetrické elektrody. Práce má za cíl nalézt optimální a limitující podmínky pro měření, jako jsou koncentrace chloridů, vlastnosti suspenze, pH a teplota. Dále je cílem využití turbidimetrie pro zpřesnění měření koncentrace chloridů v suspenzi iontově selektivní elektrodou. |
| Metodika: | Plyn o známém složení (HCl a N ₂) bude zaváděn do suspenze CaCO ₃ . Následně bude absorbován chlorovodík a vznikne rozpustný chlorid sodný. Pomocí iontově selektivní elektrody bude měřena aktuální koncentrace chloridů rozpuštěných v suspenzi. Správnost dat získaných pomocí iontově selektivní elektrody bude ověřována pomocí spektrofotometrické metody dle normy ČSN EN 1911. Zároveň bude v systému zařazena také turbidimetrická elektroda, která bude poskytovat informace o kalnosti suspenze a tím i o úbytku uhlíčitanu vápenatého v suspenzi. Turbidimetrická elektroda umožní sledování kapacity záchytné suspenze, alternativní stanovení koncentrace rozpuštěných chloridů a umožní zpřesnit metodu a nalézt vhodné podmínky měření. V další části práce bude věnována pozornost porovnání vlivu komerčních aditiv a jejich působení v celém systému sorpce chlorovodíku. Mezi další sledované parametry v systému bude zahrnuta také teplota a pH. Sledován bude vliv velikosti částic v suspenzi s ohledem na rychlost ustálení systému. Bude také zkoumána možnost využití kalnosti jako řídicí veličiny pro měření nebo vstupní proměnné pro výpočet koncentrace chloridů v suspenzi. |
| Doporučený rozsah práce: | 50 stran textu |
| Klíčová slova: | Chlorovodík, Iontově selektivní elektroda, turbidimetrie, |
| Doporučené zdroje informací: | <ol style="list-style-type: none">1. George Crawley, Michel Cournil, Dominique Di Benedetto, Size analysis of fine particle suspensions by spectral turbidimetry: potential and limits, Powder Technology, Volume 91, Issue 3, 1997, Pages 197-208,2. Makoto Nonomura, Toshiyuki Hobo, Simultaneous determination of sulphur oxides, nitrogen oxides and hydrogen chloride in flue gas by means of an automated ion chromatographic system, Journal of Chromatography A, Volume 804, Issues 1-2, 1998, Pages 151-155, ISSN 0021-9673,3. Skácel, F.; et al. analýza ovzduší, 1st ed.; VŠCHT Praha, 2019.4. Vallero D: Fundamentals of Air Pollution, Fourth Edition, Academic Press, 2007, 968 s, ISBN-13: 978-0123736154 |
| Předběžný termín obhajoby: | 2022/23 LS - FŽP |

Elektronicky schváleno: 5. 12. 2022
prof. Ing. Martin Hanel, Ph.D.
Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno: 20. 12. 2022
prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.
Děkan

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci " Metodologie pro absorpci chlorovodíku z plynu a stanovení jeho koncentrace pomoci foto elektrod a iontově selektivních elektrod " jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu použitých zdrojů na konci práce. Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušil autorská práva třetích osob.

Jsem si vědom, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů, ve znění pozdějších předpisů, především ustanovení § 35 odst. 3 tohoto zákona, tj. o užití tohoto díla.

Jsem si vědom, že odevzdáním diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů, ve znění pozdějších předpisů, a to i bez ohledu na výsledek její obhajoby. Svým podpisem rovněž prohlašuji, že elektronická verze práce je totožná s verzí tištěnou a že s údaji uvedenými v práci bylo nakládáno v souvislosti s GDPR.

Poděkování

Chtěl bych tímto poděkovat třem lidem, kteří mi poskytli vynikající vedení při psaní mé diplomové práce. S velkým oceněním vzpomínám na Ing. Boleslava Zach, Ph.D. jehož neocenitelné rady, podpora a nadšení mě v průběhu celé práce inspirovaly. Děkuji také Ing. Dominiku Matýskovi za jeho trpělivost a odborné vedení, díky němuž jsem mohl rozvíjet své myšlenky a nápady. A nakonec bych rád poděkoval doc. Mgr. Marku Vachovi, Ph.D. za jeho cenné připomínky a pomoc při zpracování této práce. Bez Vašich podnětů a rady by tento výsledek nebyl možný.

Metodologie pro absorpci chlorovodíku z plynu a stanovení jeho koncentrace pomocí foto elektrod a iontově selektivních elektrod

Abstrakt

Tato práce se zaměřuje na rozšíření metodiky pro kontinuální měření chlorovodíku ve směsi plynů pomocí absorpce do suspenze uhličitanu vápenatého. Chlorovodík je jedním z nejčastěji znečišťujících látek produkovaných průmyslem a stavebnictvím. Tyto odvětví produkují značné množství emisí chlorovodíku do ovzduší, což může mít negativní dopad na životní prostředí a lidské zdraví. Tato metoda může posloužit jak pro laboratorní výzkum, tak pro převedení do průmyslu, aby bylo možné monitorovat a omezit emise této látky.

V rámci této práce bylo měření rozděleno do dvou fází. V první fázi proběhne absorpce chlorovodíku ze směsi plynů zaváděním do suspenze uhličitanu vápenatého. V suspenzi tak dojde k reakci chlorovodíku s pevným uhličitanem vápenatým. Reakcí vznikne dobře rozpustný chlorid vápenatý. Suspenze uhličitanu vápenatého je zvolena z důvodu pufrčních vlastností a velké absorpční kapacity.

Ve druhé fázi je přírůstek koncentrace rozpuštěných chloridů měřený pomocí iontově selektivní elektrody umístěné v suspenzi. Měření iontově selektivní elektrodou je však zatíženo velkou chybou měření. Pro zpřesnění měření je možno využít měření intenzity zákalu způsobeného suspendovaným uhličitanem vápenatým. Během reakce dochází k úbytku uhličitanu vápenatého, což způsobí snížení intenzity zákalu suspenze. Tento děj je možno sledovat skrze turbidimetrické měření. Následně je možné z přírůstku chloridů a úbytku intenzity zákalu spočítat zpřesněnou změnu koncentrace chloridů.

Naměřená data byla využita pro tvorbu matematického modelu, jenž v sobě zahrnuje také další zpřesnění v podobě dat ze spektrofotometrického měření. Tento model poté umožňuje předpovědět reálnou koncentraci rozpuštěných chloridů v kinetické cele z naměřených přírůstků chloridů a úbytku intenzity zákalu.

Dále byla provedena charakterizace částic uhličitanu vápenatého před začátkem experimentu a po jeho ukončení. Sledována byla nehomogenita distribuce částic, změna tvaru a velikosti částic. Hledaly se podmínky, které ovlivňovaly měření a následně byly eliminovány ty, které měly negativní vliv na přesnost výsledků.

Výsledkem práce je vytvoření metody a nastavení pracovních postupů pro přesné měření koncentrace chlorovodíku v plynu pro laboratorní využití. Mnou navržená metoda má jednoduchý princip, nevyužívá toxické reaktanty a není finančně nákladná. Tato metoda je zatím vhodná pro laboratorní použití z toho důvodu, že se postup musí zdokonalit v některých aspektech selektivního zachytu chlorovodíku.

Klíčová slova: analýza HCl, kontinuální stanovení, čištění spalin, turbidimetrie, ISE

Methodology for absorption of hydrogen chloride from gas and determination of its concentration using photo electrodes and ion selective electrodes

Abstract

This work focuses on extending the methodology for continuous measurement of hydrogen chloride in a gas mixture by absorption into a calcium carbonate suspension. Hydrogen chloride is one of the most common pollutants produced by industry and construction. These industries produce significant amounts of hydrogen chloride emissions to the air, which can have a negative impact on the environment and human health. This method can be used both for laboratory research and for transfer to industry in order to monitor and limit emissions of this substance.

In this work, the measurements were divided into two phases. In the first phase, the absorption of hydrogen chloride from the gas mixture by introducing it into the calcium carbonate suspension will take place. The hydrogen chloride will then react with the solid calcium carbonate in suspension. The reaction produces a highly soluble calcium chloride. The calcium carbonate suspension is chosen because of its buffering properties and high absorption capacity.

In the second stage, the increment in dissolved chloride concentration is measured by an ion-selective electrode placed in the suspension. However, the measurement with the ion-selective electrode is burdened with a large measurement error. To refine the measurement, the measurement of the turbidity intensity caused by suspended calcium carbonate can be used. During the reaction, calcium carbonate is lost, which causes a decrease in the turbidity intensity of the suspension. This process can be monitored through turbidimetric measurements. Subsequently, the chloride increment and the loss in turbidity intensity can be used to calculate a refined change in chloride concentration.

The measured data were used to develop a mathematical model that also incorporates further refinement in the form of spectrophotometric data. This model then allows the real concentration of dissolved chloride in the kinetic cell to be predicted from the measured chloride increments and turbidity intensity loss.

Furthermore, the characterization of calcium carbonate particles before and after the experiment was performed. The inhomogeneity of particle distribution, change in particle shape and size were monitored. The conditions that influenced the measurements were searched for and then those that had a negative effect on the accuracy of the results were eliminated.

The result of the work is the development of a method and setup of working procedures for accurate measurement of hydrogen chloride concentration in gas for laboratory use. My proposed method has a simple principle, does not use toxic reactants and is not costly. This method is still suitable for laboratory use because the procedure needs to be improved in some aspects of selective hydrogen chloride capture.

Keywords: HCl analysis, continuous determination, flue gas cleaning, turbidimetry, ISE

Obsah

| | | |
|----------|---|----|
| 1 | ÚVOD | 10 |
| 2 | LITERÁRNÍ ČÁST | 12 |
| 2.1 | Chlor a jeho sloučeniny | 14 |
| 2.2 | Vznik chlorovodíku a jeho koloběh v přírodě | 15 |
| 2.3 | Čištění spalin | 19 |
| 2.4 | Metody detekce HCl | 20 |
| 2.4.1 | Odměrná analýza | 20 |
| 2.4.2 | Optické metody | 21 |
| 2.4.2.1 | Spektrální metody emisní | 22 |
| 2.4.2.2 | Spektrální metody absorpční | 22 |
| 2.4.2.3 | Nespektrální metody | 23 |
| 2.4.2.4 | Turbidimetrie a nefelometrie | 23 |
| 2.4.3 | Chromatografické metody | 26 |
| 2.4.4 | Elektrochemické metody | 27 |
| 2.4.4.1 | Potenciometrické metody | 28 |
| 2.4.5 | Kombinované metody | 30 |
| 2.5 | Metody sorpce HCl do vody | 30 |
| 2.5.1 | Granulometrie | 31 |
| 2.5.2 | Matematické modely pro chemické reakce | 31 |
| 3 | EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST | 33 |
| 3.1 | Měřicí aparatura | 33 |
| 3.1.1 | Chemická reakce rozpouštění CaCO₃ | 35 |
| 3.1.2 | Kinetická cela | 36 |
| 3.1.3 | Uhličitan vápenatý a jeho vodná suspenze | 36 |
| 3.1.4 | Modelový plyn | 36 |
| 3.1.5 | Difuzor | 36 |
| 3.1.6 | Iontově selektivní elektroda | 37 |
| 3.1.7 | Turbidimetrická aparatura | 37 |
| 3.2 | Pracovní postup | 38 |
| 3.2.1 | Analýza suspenze | 38 |
| 3.2.2 | Mikroskopická analýza | 39 |
| 3.2.3 | Kalibrace iontově selektivní elektrody | 40 |
| 3.2.4 | Experimenty s turbidimetrickou elektrodou | 40 |
| 3.2.5 | Kapalinový experiment | 42 |
| 3.2.6 | Plynný experiment | 43 |
| 3.2.7 | Příprava vzorků | 43 |

| | | |
|----------|--|----|
| 3.2.8 | Spektrofotometrické stanovení chloridů s thiokyanatanem rtuťnatým | |
| | ČSN 75 7422 | 43 |
| 4 | VÝSLEDKY | 45 |
| 4.1 | Analýza suspenze | 45 |
| 4.2 | Využití přídavných činidel ISA (ion strength adjustment) | 48 |
| 4.3 | Vliv průtoku, pH a teploty na záchyt HCl v suspenzi | 48 |
| 4.3.1 | Teplota | 49 |
| 4.4 | Turbidimetrická elektroda | 49 |
| 4.4.1 | Úprava turbidimetrické elektrody | 50 |
| 4.5 | Závislost navážky CaCO₃ na intenzitě zákalu | 51 |
| 4.6 | Kapalinový experiment | 52 |
| 4.7 | Plynný experiment | 54 |
| 4.8 | Porovnání hodnot ze stechiometrie a spektrofotometrie | 59 |
| 5 | Diskuse | 61 |
| 6 | Závěr | 64 |
| | Citovaná literatura | 65 |
| | Seznam obrázků | 71 |
| | Seznam rovnic | 71 |
| | Seznam tabulek | 71 |

1 ÚVOD

Chlorovodík, respektive jeho i vodný roztok, formálně kyselina chlorovodíková, má obrovský význam nejenom pro chemický průmysl (1), ale také hraje významnou roli v chemii atmosféry (2), elektrotechnice (3), ekologii a geologii (4) a dokonce i v astrochemii (5).

Z toho vyplývá nutnost měřit koncentrace chlorovodíku pro průmysl k zajištění správného průběhu požadovaných procesů, ale často také nutnost měření z hlediska legislativy.

Laboratorní stanovení chlorovodíku, ať už v plynné podobě nebo kapalné, se řadí mezi rutinní instrumentální analýzy. Je možné využít celou řadu metod od titračních analýz přes spektrofotometrické až iontově-selektivní. Pro průmyslové účely, zvláště za účelem získání informací o aktuálním stavu, se už výběr značně zmenšuje. A přístrojové vybavení schopné rychlé a přesné analýzy HCl in situ bývá finančně velmi náročné. Proto se hledají cesty, jakým způsobem a za jakých podmínek lze stanovit koncentraci HCl v odplynech. Jak bylo řečeno, znalost koncentrace chlorovodíku je nezbytná často z legislativních důvodů (kontrola emisních limitů), nebo je klíčová z hlediska řízení procesu (výroba chemických látek), případně je nezbytná kvůli ochraně prostředí s velmi přísnými mikroklimatickými podmínkami (výroba mikročipů) (6).

Antropogenní vznik chlorovodíku, ať už záměrný či nezáměrný, s sebou většinou přináší nutnost tuto koncentraci HCl měřit online, tedy v reálném čase. Chlorovodík může vznikat především při spalování odpadu obsahujícího organické látky a chloridy. Podrobněji jsou vlastnosti chlorovodíku i jeho vznik popsány v následujících kapitolách.

Při vývoji metodiky pro jednoduché, přesné a instrumentálně dostupné měření HCl, jsem se zaměřil na použití iontově selektivních metod a turbidimetrie. Protože i přes svou selektivitu jsou iontově selektivní elektrody zatíženy chybami vlivem různých interferencí (7), bylo navrženo přidat dodatečné kontrolní stanovení chlorovodíku standardizovanou metodou. To probíhalo spektrofotometrickou metodou ČSN 75 7422. Turbidimetrické stanovení by mělo poskytnout alternativní možnost stanovení včetně informací ohledně stavu suspenze uhličitánu vápenatého, do které se chlorovodík absorbuje. Důležitým parametrem celé metody je i distribuce velikosti částic a jejich tvaru, neboť to přímo ovlivňuje naměřené hodnoty při

turbidimetrii (8). Proto byla implementována i granulometrie a změřena distribuce velikosti částic. Na základě výsledků měření pak byl diskutován možný vliv rozložení částic na rychlost chemické reakce (rozpuštění uhličitanu vápenatého chlorovodíkem) pomocí modelu shrinking core model (SCM) (9). Veškerý popis analytických metod, výpočtů a včetně výsledků mých experimentů jsou pak diskutovány v kapitolách praktické části.

2 LITERÁRNÍ ČÁST

Nejdříve zmíním několik základních informací týkajících se chlorovodíku, tedy jeho klíčových vlastností, dále pak vzniku a koloběhu v přírodě, a nakonec bude následovat stručný popis principů jeho stanovení. Dále bych zmínil základní princip jednotlivých způsobů stanovení HCl a zaměřil se na podrobnější popis těch metod, které byly použity v mé diplomové práci.

Kyselými složkami ve spalinách se rozumí halogenvodíky, oxidy síry a oxidy dusíku. Rozpouštěním těchto oxidů ve vodě vznikají kyseliny, odtud název kyselé složky.

Povinnost měřit kyselé složky, respektive HCl v odpadních plynech vyplývá zejména z národní legislativy, konkrétně se jedná o Zákon č. 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší, přičemž podrobnosti a emisní limity jsou uvedeny ve Vyhláška č. 415/2012 o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší.

Příloha č. 9 k vyhlášce č. 415/2012 Sb. říká, že obecné emisní limity pro chlor a jeho plynné anorganické sloučeniny vyjádřené jako HCl jsou 500 g/h nebo 50 mg/m³. Podrobnější jsou emisní limity uvedeny v příloze č. 4 k vyhlášce č. 415/2012 Sb. Například specifické emisní limity pro spalovny odpadu. Emisní limity pro spalovny odpadu jsou vztaženy k celkové jmenovité kapacitě a na normální stavové podmínky a suchý plyn při referenčním obsahu kyslíku v odpadním plynu 11 %. V případě jednorázového měření emisí se za emisní limit považují hodnota denních průměru, tedy 10 mg.m⁻³ HCl.

Specifické emisní limity pro cementářské pece tepelně zpracovávající odpad společně s palivem. Emisní limity se opět vztahují na normální stavové podmínky, suchý plyn a referenční obsah kyslíku tentokrát 10 %. Emisní limity HCl představují v případě kontinuálního měření průměrnou denní hodnotu, kterou je 10 mg.m⁻³. Pro povrchovou úpravu kovů a plastů a jiných nekovových předmětů je limit identický.

Emisní limit, respektive koncentrace chloru a jejich anorganických sloučenin vyjádřených jako HCl, vyjádřené jako denní průměrná hodnota pro spalovací stacionární zdroje s výjimkou plynových turbín a plynových motorů platné od 1. 1. 2016, je vztažen na normální stavové podmínky, suchý plyn, referenční obsah kyslíku 6 % v případě spalování pevných paliv, v případě spalování kapalných paliv pak na 3

% . Emisní limit HCl má o hodnotu $50 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, stejně jako pro technologie tavení nerostných materiálů v kupolových pecích.

Při samotné výrobě kyseliny chlorovodíkové pak platí emisní limity $25 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Národní legislativa je často implementací té nadnárodní, nejčastěji legislativy Evropské unie (EU). Konkrétně bylo v roce 2017 vydáno prováděcí rozhodnutí Komise (EU) 2017/1442, kterým se stanoví závěry o nejlepších dostupných technikách, které zpřísňují podmínky pro stanovení emisních limitů pro SO_x , NO_x tuhých znečišťujících látek a ostatních látek (10). Limity se neustále zpřísňují, jak je vidět na nových emisních limitech, které byly vydány dva roky poté dle prováděcího rozhodnutí komise (EU) 2019/2010, kterým se stanoví závěry o nejlepších dostupných technikách (BAT) pro spalování odpadu, a kde jsou uvedené právě nové emisní limity.

Je třeba zmínit, že existují ještě jiné důvody, proč měřit koncentraci kyselých složek (nejen) ve spalinách. A tím je ohrožení zdraví a/nebo ohrožení pracovního prostředí (koroze). Stejně tak mohou být důvody provozní. Vezměme si například destilaci surové ropy. Protože ropu můžeme považovat za rozložené tkáně a pletiva zemřelých organismů, krom vysokého obsahu alifatických uhlovodíků s delším řetězcem (podle druhu ropy, distribuční vrchol je obvykle kolem 15 uhlíků) obsahují také aromatické uhlovodíky (11) a zároveň i nezanedbatelné procento anorganických látek jako jsou chloridy a sulfidy. Při destilačním procesu při zpracování ropy dochází k hydrolyze chloridů za vzniku chlorovodíku, který má vysoce korozivní účinky (12). Online kontrola koncentrace chlorovodíku v destilátech tedy může hrát klíčovou roli v ochraně destilační aparatury.

Někdy je ovšem daná koncentrace plynného chlorovodíku žádoucí. Například technologicky důležitý karbid křemíku – v případě napařování jeho vrstev pomocí CVD (chemical vapour deposition aneb chemická depozice z plynné fáze) se jako zdroj křemíku často používá methyltrichlorsilan CH_3SiCl_3 . Jak je vidět, obsahuje tato molekula několik atomů chloru, které se za podmínek CVD hydrolyzují a vzniká chlorovodík. Ten zpětně naleptává vrstvu křemíku a zároveň hraje roli v ovlivňování hodnot rovnovážných konstant chemických reakcí probíhajících při procesech CVD. Ukazuje se tak, že účinek koncentrace chlorovodíku na rychlost depozice, a dokonce stechiometrii SiC filmů vyrobených tepelnou dekompozicí methyltrichlorsilanu, má obrovský vliv (13).

V jiných případech je zase nutné měřit koncentraci chlorovodíku z důvodu ochrany procesů před nepříznivým korozivním účinkem HCl. Jedná se zejména o obor

vyrábějící polovodiče. Výroba polovodičů v Evropě v roce 2012 dosahoval 10 % obratu světového trhu a Evropa si dala za cíl podíl do roku 2025 zvýšit na 25 % (14). Jednou z možností, jak toho dosáhnout, je zefektivnit výrobní proces tím, že se odstraní negativní efekty specifických složek vzduchu, například HCl. Zatímco pro běžný provoz mohou být nízké koncentrace HCl splňující emisní limity dané legislativou neškodné, pro některé provozy může i i tak malá koncentrace poškozovat výrobek nebo jinak interferovat s výrobním procesem. Například při výrobě polovodičových součástek je online analýza velmi malých koncentrací HCl důležitá pro zavedení korektivních opatření (14).

Ochrana zdraví má samozřejmě také obrovský podíl na nutnosti měřit koncentrace chlorovodíku, která je uvedena výše, zahrnul do kapitoly zabývající se legislativou. Souvisejícím oborem je pak životní prostředí. Konkrétně se monitoruje množství chloru, ať už jako Cl₂ nebo vázaného ve sloučeninách, neboť chlor je jedním z hlavních příčin úbytku ozonové vrstvy. Ochrana ozonové vrstvy, která chrání Zemi před ultrafialovými paprsky, se stala politicky důležitým tématem. Chlorovodík vstupuje do několika reakcí, které probíhají na povrchu stratosférických mraků, a generuje Cl₂. Ten se ovšem vlivem slunečního záření rozpadá na dva radikály chloru, který následně ochotně reaguje s molekulou ozonu (15).

Stejně tak se chlorovodík podílí na vzniku kyselých dešťů, uvádí se podíl v rozmezí 10–40 %. Zajímavý je rovněž odhad majoritního zdroje HCl v ovzduší, uvádí se, že 50 % pochází z halogenovaných uhlovodíků (16).

2.1 Chlor a jeho sloučeniny

Chlór je 20. nejrozšířenějším prvkem v zemské kůře. Obecně je na Zemi obsažen převážně ve formě chloridů, ať už v pevné formě v minerálech (halid) nebo rozpuštěn v oceánech. Elementární chlor (Cl₂) se průmyslově vyrábí ze solanky elektrolýzou, a stal se základním činidlem v chemii. Mnohá průmyslová odvětví se bez něj neobejdou, zejména výroba halogenplastů jako PVC, nicméně chlor dodává specifické fyzikální a chemické vlastnosti mnohem širšímu spektru molekul.

Pomocí chlorace se vyrábí například herbicidy (kyselina dichlorfenoxyoctová), antimikrobiální látky (např. triclosan) (17), rozpouštědla a odmašťovadla (chloroform). Podobně jsou anorganický chlór a jeho sloučeniny široce používány v elektronickém, chemickém a papírenském průmyslu. Chlornan, chloritan

a v poslední době i oxid chloričitý se běžně používají jako bělící činidla a dezinfekční prostředky (18). I další sloučeniny chloru se vyrábějí hromadně – chlorečnan se používá v papírenském průmyslu, chloristan je pak složkou výbušnin a raketových paliv (17).

Další halogenované sloučeniny, které se nazývají freony, jsou nyní na seznamu zakázaných látek a jejich použití je kontrolováno a omezováno. I přes nesporný přínos sloučenin obsahujících chlor v mnoha odvětvích (zdravotnictví, chemický průmysl, zemědělství) je nutné brát zřetel na dopad těchto sloučenin na zdraví živých organismů a na životní prostředí obecně. A právě kvůli svým špatným biodegradačním vlastnostem halogenovaných sloučenin jsou tyto sloučeniny pod legislativním dohledem. Jedním z hlavních dokumentů, které se zabývají kontrolou halogenovaných sloučenin, je Stockholmská konvence, která vstoupila v platnost v roce 2004 (19).

Krom ekologické zátěže má chlor a některé jeho sloučeniny i další nepříjemné vlastnosti, a sice toxicitu a žíravost. Krom žíravosti vůči tkáním a korozivnosti vůči ostatním materiálům způsobuje také dráždění sliznic a snížení respiračního objemu (20).

2.2 Vznik chlorovodíku a jeho koloběh v přírodě

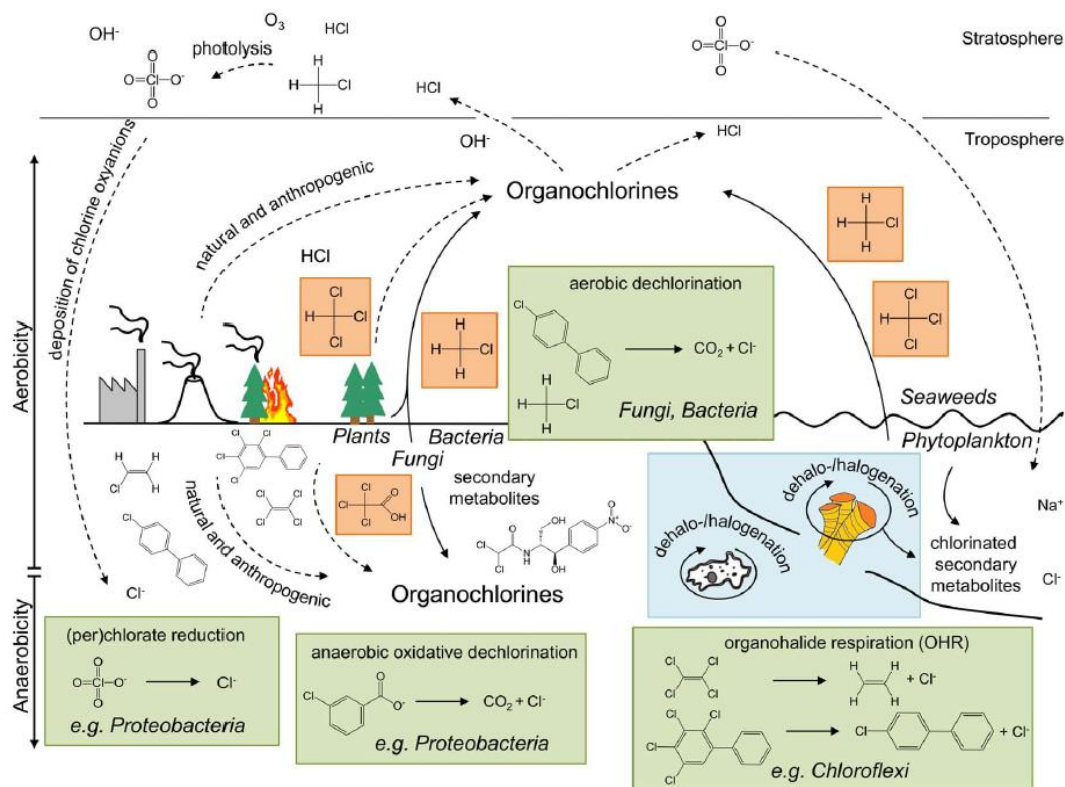
Vznik chlorovodíku můžeme rozdělit na dva druhy – nativní, tedy přírodní, a antropogenní. Přírodních zdrojů ve velkém měřítku mnoho není, ačkoliv každý savec generuje kyselinu chlorovodíkovou v žaludku, která usnadňuje trávení potravy. Ale i jiné druhy organismů mohou generovat HCl, byť nepřímo. Například z oceánů a lesních půd se uvolňují působením mikroorganismů, takzvané organochloridy, což jsou aromatické sloučeniny obsahující jeden či více atomů chloru, a tyto organochloridy vstupují do troposféry (21), kde mohou být kaskádovou reakcí přeměněny na HCl.

Mezi velké přímé zdroje chlorovodíku patří bezesporu vulkanická činnost. Například v závislosti na aktivitě stratovulkánu Erebus ležícího v Antarktidě na Rossově ostrově, je podle měření a výpočtů hmotnost vypouštěného stratosférického HCl 1,0 až 14,3 kilotun a hmotnost SO₂ 1,4 až 19,7 kilotun (22). I jiné sopky dokáží produkovat chlorovodík, například sopka El Chichón Volcano v roce 1982 vypustila velké množství chlorovodíku, který způsobil zvýšení koncentrace této látky v okolí o 40 % (23).

Antropogenní vznik chlorovodíku můžeme rozdělit na záměrný a nezáměrný. Záměrná celosvětová produkce HCl, je také do značné míry nezáměrná, neboť chlorovodík není téměř výhradně vyráběn, ale je produkován jako vedlejší produkt při mnoha průmyslových syntézách. Například ve Spojených státech Amerických je více než 90 % chlorovodíku vyrobeného jako vedlejší produkt při různých chemických procesech jako při výrobě CFC (chlorofluorohydrovody), alifatických a aromatických uhlovodíků a dalších procesech (1). Takto vyrobená HCl samozřejmě obsahuje velké množství nečistot a musí se dále přečistit. A opět nakládání a úprava chlorovodíků může být významný zdroj emisí této sloučeniny do ovzduší.

Další skupinou organických látek obsahujících atomy chloru, jsou AOX. Definice je následující: adsorbovatelné organické halogeny je komplexní souhrn chemických látek definovaných jako součet všech halogenovaných organických sloučenin, které mohou být adsorbovány na aktivní uhlí a detekovány pomocí mikrocoulometrie (24). Skupina látek je to široká, od jednoduchých molekul typu chloroform až po dioxiny, polyvinylchlorid nebo furany. Přes jejich rozdílnost v chemických strukturách jsou obecně AOX považovány za potenciálně toxické a bioakumulační. Původ AOX však nemusí být vždy antropogenní, některé studie (25) uvádí, že AOX mohou vznikat přírodním způsobem.

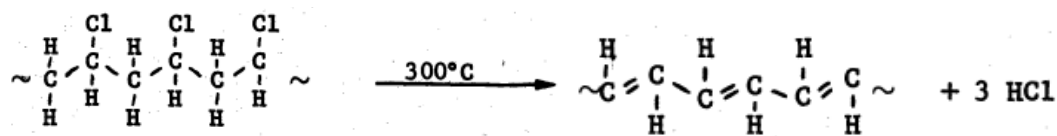
Co se týká koloběhu vybraných chlorovaných sloučenin v přírodě, přehledně danou situaci shrnuje Obr. 1. Existují mikroorganismy, které dokáží vázat atomy chloru a převádět je do organochlorových sloučenin, a organismy, které naopak organohalogeny dechlorují (26). Jak je vidět, jedná se o velmi komplexní fenomén, který zahrnuje i lidský faktor, který je v tomto případě majoritní.



Obr. 1 Koloběh vybraných chlorovaných sloučenin v přírodě (17).

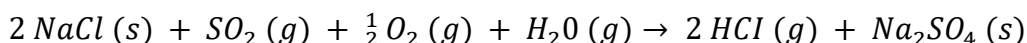
Velké množství chlorovodíku také vzniká při spalování při spalování organických látek, kde jsou přítomny i chloridy, ať už ve formě anorganických či organických sloučenin. Typicky se jedná o spalování komunálního odpadu (27), metalurgii (například výroby mědi při použití TORCO procesu (28), spalování biomasy (29) a spalování uhlí (30). Často se vzniku chlorovodíku nelze vyhnout, neboť jeho vznik je podmíněn několika faktory v průběhu spalování – přítomnost vodíku (vázan v organických sloučeninách) a přítomnost atomu chloru. V následujících odstavcích bude popsán vznik chlorovodíku při běžných průmyslových procesech. Geneze HCl může probíhat jak organickou reakcí (například dehydrochlorace PVC) (31), tak anorganickou (oxidace čtyřmocné síry v přítomnosti kyslíku a chloridů) (32).

Rovnice 1. Vznik chlorovodíku z PVC během tepelných procesů (31)



Zmíněná dehydrohalogenace pak může být rozdělena na dva typy, postupnou a katalyticky pyrolytickou (33), přičemž každá probíhá značně odlišným mechanismem.

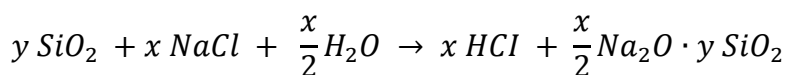
Rovnice 2 Vznik chlorovodíku při spalování komunálního odpadu



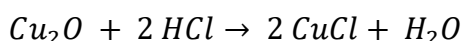
Při procesu výroby mědi z jejích oxidických rud se využívá kaskády chemických reakcí. Nejdříve se ruda se zahřívá na teplotu 825 °C a smíchá se s malými množstvími NaCl a uhlíku.

Sůl v přítomnosti oxidu křemičitého a dalších složek rudy je hydrolyzována vlhkostí v systému za vzniku chlorovodíku. Ten reaguje s oxidem měďným za vzniku chloridu měďného. Následně je chlorid měďný redukován vodíkem na částicích uhlíku za vzniku čisté mědi a chlorovodíku (28). Tyto děje lze shrnout následujícími rovnicemi:

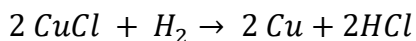
Rovnice 3 Vznik chlorovodíku při TORCO procesu



Rovnice 4 Reakce chlorovodíku s oxidem měďným



Rovnice 5 Vznik chlorovodíku redukcí oxidu měďného



Jak bylo zmíněno, ke vzniku HCl při spalování dostačuje teplota, přítomnost organických látek obsahujících vodík a přítomnost chloru ve sloučeninách. U některých průmyslových využití spalování (teplárny, elektrárny), která používají kapalná paliva na bázi ropy s nízkým obsahem chloru v palivech, dochází k zanedbatelné produkci chlorovodíku ve spalínách.

U pevných fosilních paliv, zvláště u uhlí, je situace odlišná. Drtivá většina, není-li všechen chlór přítomný v uhlí se uvolňuje do atmosféry jako chlorovodík a chlormethan (30). Přitom HCl má značně negativní vliv na všechny části zařízení, se kterými přijde do styku, ať už se jedná o korozivní účinky (34), nebo účinky adheze na stěny v reakci s dalšími látkami a vzniku krust. I přesto je při spalování fosilních paliv do ovzduší vypouštěno obrovské množství HCl. Jen v roce 1990 bylo na základě dostupných dat zjištěno extrapolací, že do ovzduší v USA byla vypuštěna hmotnost HCl odpovídající $4,6 \pm 4,3$ Mt z fosilních paliv a $2 \pm 1,9$ Mt ze spalování odpadu (30).

Zajímavostí ve výpočtech/měřeních emisí HCl do ovzduší při spalování je rozptyl výsledků uvedených v daných publikacích. Hodnoty se různí podle autorů a dat, která měli k dispozici, a podle způsobu faktorů, které byly ve výpočtech zahrnuty. Například podle autorů Fu at al. bylo v roce 2014 vypuštěno do ovzduší 486 Gg. (35). Jiní autoři uvádí v témže roce mnohem vyšší odhad množství HCl vypouštěného v Číně, a sice 2354 Gg (36).

Je tedy nasnadě, že je nutné koncentraci chlorovodíku ve spalinách omezovat. Ačkoliv samotná doba existence HCl v životním prostředí je relativně krátká. Chlorovodík se totiž velmi rychle rozkládá, respektive reaguje/adsorbuje se na povrchy. Stejně tak relativní vzdušná vlhkost významně ovlivňuje, jakou koncentraci HCl naměříme v daném období lze naměřit. A v neposlední řadě ovlivňuje rozklad HCl také agitace, tedy míchání. To je dáno transportními jevy molekul HCl k reaktivním povrchům (37).

2.3 Čištění spalin

Spaliny obvykle obsahují krom CO_2 a H_2O i další plynné složky jako CO, nespálený O_2 , nespálené uhlovodíky, kyselé složky (SO_2 , NO_x), a dokonce i tuhé znečišťující látky (TZL) (38). Nejpoužívanější zařízení pro odstranění tuhých částic jsou elektrostatické odlučovače nebo látkové filtry. K zachytu kyselých složek (HCl a SO_2) se pak používají metody suchého, polosuchého a mokrého čištění spalin. Pro finální dočištění znečišťujících látek jsou využívány katalytické postupy (39).

Z hlediska zachytu kyselých složek se ukazuje, že lze snížit emise těchto složek přidáním alkálií ke spalovanému materiálu, například hydroxidu vápenatého. Lze tak signifikantně snížit obsah HCl ve spalinách (40)

Existuje ještě jedna metoda, jak snížit emise kyselých složek ve spalinách vzniklých z biomasy. A tou je torefakce. Princip spočívá v řízeném vysoušení biomasy v inertní dusíkové atmosféře, kdy dochází k rozkladu základních strukturních látek biomasy a uvolňování plynů. Suchá torefakce probíhá do 300 °C, mokrá torefakce pak za přítomnosti páry při tlaku 1–25 MPa (41). Torefakce se provádí v inertní atmosféře (tj. dusíkové).

Výsledná biomasa sice ztratí část využitelné energie, ale dojde k výraznému poklesu její hmotnosti, tedy zvýšení energetické hustoty paliva. Zároveň dochází při torefakci ke změně složení prvků v biomase, což ovlivňuje fyzikální vlastnosti paliva,

obvykle kladným směrem. Ukazuje se dokonce, že fyzikální a energetické vlastnosti biomasy po torefakci jsou ovlivnitelné a do určité míry je lze řídit nastavením provozních podmínek (42).

Další metodou čištění spalin od HCl je použití hlinitokřemičitých minerálů majících mikroporézní strukturu, tedy zeolitů. Ty mohou být buďto v přírodní formě nebo mohou mít následnou chemickou-fyzikální úpravu, abych v jejich pórech docházelo k iontové výměně. K adsorpci HCl na zeolitech dochází právě uvnitř jeho porézní struktury. Ukazuje se dokonce, že adsorpce HCl na zeolity je významně zvýšena předchozí hydratací zeolitů (43).

2.4 Metody detekce HCl

Ke kvantitativnímu stanovení HCl použít široké spektrum analytických metod. Metody stanovení lze rozdělit na dva druhy – online a offline, tedy kdy lze měřit kontinuálně a kdy po jednotlivých odběrech za určitý časový úsek. Popis jednotlivých metod analýz bude následovat zhruba podle stupně instrumentální či finanční náročnosti.

Klíčovou rolí při výběru dané metody je také rozsah koncentrací, které je metoda schopna měřit s danou relativní chybou, a odezva, tedy doba mezi odebráním/průchodem vzorku analyzátozem a získáním hodnoty koncentrace. Některé způsoby měření, například pro koncentraci HCl v palivu pro vodíkové palivové články, vyžadují sofistikovanou aparaturu, neboť prahová hodnota pro halogenované sloučeniny (se zřetelem na HCl) je 50 nmol/mol H₂. I stopové množství chlorovodíku totiž může způsobit nevratnou degradaci výkonu vodíkových palivových článků (44).

2.4.1 Odměrná analýza

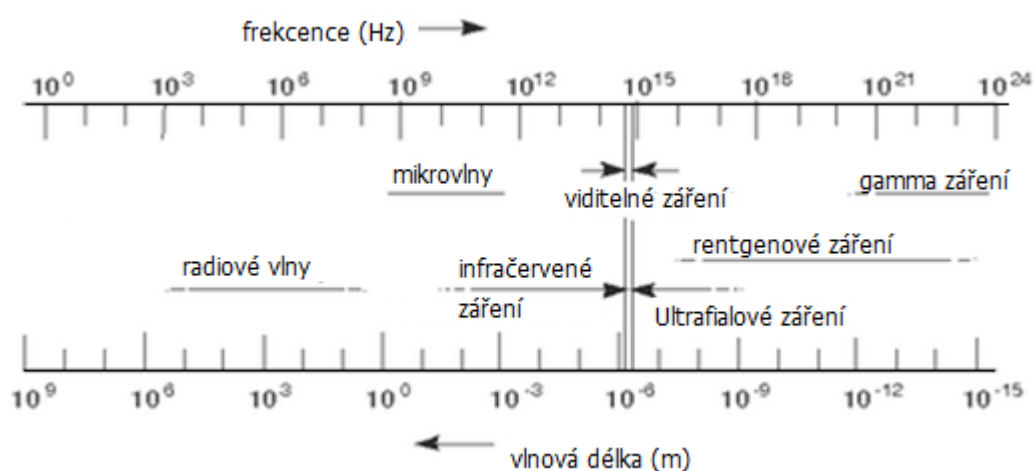
Titrace (odměrná analýza) je založena měření objemu titračního činidla. „Princip odměrné analýzy spočívá v tom, že se k danému roztoku analytu postupně přidává roztok činidla, tedy odměrný roztok, jehož koncentraci známe. Roztok činidla reaguje s analytem. Přidává se takové množství činidla, aby bylo právě ekvivalentní k množství analytu v rámci dané reakce. Tímto způsobem se dosáhne bodu ekvivalence. Ze získané spotřeby odměrného roztoku o známé koncentraci a známé stechiometrie reakce lze poté vypočítat množství nebo neznámou koncentraci analyzovaného roztoku.“ (45).

Titrace může být přímá nebo zpětná. Indikátor může být založen na vizuální změně, například změně zbarvení roztoku, nebo se může měřit bod ekvivalence pomocí jiných veličin (pH, oxidačně-redukční potenciál).

Kromě tradiční dávkové titrace existují její kontinuální varianty, například analýza HCl ve spalínách pomocí kalomelové elektrody a hydroxidu sodného. Spaliny se vedou do kondenzační pasti, odkud se plyn přivádí do absorpční cely. Roztok v cele je míchán vibračně. Do roztoku se dávkuje automatickou byretou roztok hydroxidu sodného, na základě změny pH se přepočítává aktuální koncentrace HCl ve spalínách. Výhodou této metody je citlivost, široký rozsah měřených koncentrací, velmi rychlá odezva, a navíc ne vždy vyžaduje kalibraci (28).

2.4.2 Optické metody

Optické metody pro stanovení koncentrace látky využívají jevů, které vznikají vzájemnou interakcí mezi stanovovanou látkou a elektromagnetickým zářením. Obecně lze na záření (radiaci) pohlížet jako na šíření energie prostorem, ať už ve formě vlnění nebo proudu hmotných částic. Elektromagnetické záření je tedy příčné postupné vlnění magnetického a elektrického pole. Energie tohoto záření je šířena a pohlcována v podobě kvant energie, kterým se říká fotony (ty zprostředkovávají elektromagnetickou interakci). Foton je elementární částice s nulovou klidovou hmotností, která se šíří rychlostí světla. Na obrázku 1 jsou uvedena spektra s vyznačenými úseky jednotlivých oblastí elektromagnetického záření (UV, IR).



Obr.2 Elektromagnetické spektrum (46)

Je nutné podotknout, že elektromagnetické záření vykazuje vlnově částicový dualismus. Vlnové vlastnosti elektromagnetického záření se uplatňují hlavně při větších vlnových délkách, kvantové vlastnosti elektromagnetického záření se projeví více při nižších vlnových délkách. Pokud hovoříme o záření, které se skládá pouze z jedné vlnové délky, hovoříme o monochromatickém záření (například laser), pokud se skládá z více vlnových délek, pak ho nazýváme polychromatickým (typicky sluneční světlo nebo tradiční žárovky).

Podle povahy měření se dále rozlišují na spektrální, kdy dochází k výměně energie mezi látkou a zářením, a nespektrální, kde k této výměně nedochází.

2.4.2.1 Spektrální metody emisní

U emisních metod dochází k emisi částic na základě dodání energie, například tepelné energie či elektrické energie. Následně dochází k emisi částic ze vzorku a měření těchto částic, na základě toho lze usuzovat původní vlastnosti studované látky (47).

Nutno podotknout, že tyto metody se řadí mezi nedestruktivní, to znamená, že během měření nedochází ke změně, popřípadě ztrátě analytu ze vzorku. Interakcí se zářením se jeho chemické vlastnosti nezmění.

2.4.2.2 Spektrální metody absorpční

U absorpčních metod dochází k absorpci záření vzorkem a na základě měření absorbovaného záření jsou pak vyhodnoceny vlastnosti vzorku. Na tomto principu je založeno několik metod, které se liší instrumentací nebo použitou vlnovou délkou. Například atomová absorpční spektrometrie, která měří absorbanci plynů (48). Dále sem patří Ramanova spektrometrie, která měří rozptýlené záření (Ramanův rozptyl) vzniklé interakcí monochromatického záření s molekulami vzorku (49), UV-VIS spektrometrie nebo IR spektroskopie (50).

Spektrofotometrické absorpční metody využívají absorpci elektromagnetického záření, proto je nutné tuto veličinu nejdříve nějakým způsobem kvantifikovat. K tomu slouží veličina absorbance, která je definována jako záporný dekadický logaritmus transmitance. Ta vyjadřuje množství elektromagnetického záření určité vlnové délky, které prošlo vzorkem. Vzorce a význam symbolů uvádím níže.

Rovnice 6 Absorbance

$$A = -\log T$$
 kde A je Absorbance, T transmitance

Rovnice 7 Transmittance

$$T = \frac{I_0}{I}$$
 kde I je intenzita světla, které prošlo vzorkem, I_0 je intenzita světla, které do vzorku vstoupilo

Podle Lambert-Beerova zákona je hodnota absorbance přímo úměrná koncentraci molekul ve zředěném roztoku, což lze matematicky zapsat jako

Rovnice 8 Lambert-Beerův zákon

$$A = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot d$$
 kde ε_λ značí molární absorpční koeficient při dané vlnové délce, d je délka kyvety, c je molární koncentrace látky ve vzorku

Z tohoto zákona pak lze pro jednotlivé naměřené hodnoty absorbance dopočítat koncentraci. Jen zmíním, že je vhodné proměřit pro každý přístroj absorbanci standardního roztoku skrz spektrum vlnových délek, které přístroj zvládne emitovat. Je vhodné měřit vzorek při takové vlnové délce, kdy má daná látka největší molární absorpční koeficient. Zároveň je dobré, když při zvolené vlnové délce nepohlcuje záření jiná přítomná látka.

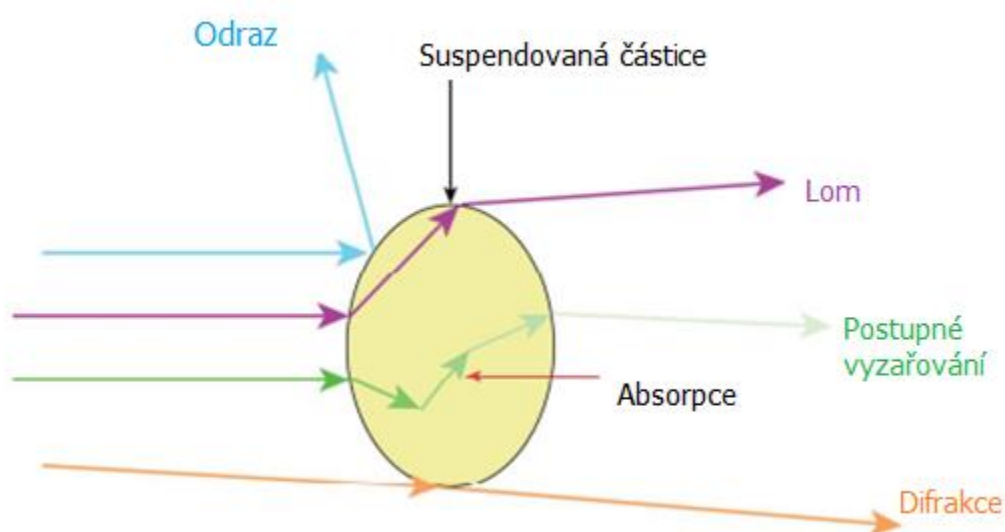
2.4.2.3 Nespektrální metody

U nespektrálních metod nedochází k výměně energie mezi vzorkem a zářením. Při interakci vzorku se zářením ale měříme jiné změny vlastností záření, například rozptyl, rychlost záření či stáčení roviny polarizovaného světla. Do těchto metod zahrnujeme refraktometrii, polarimetrii, nefelometrii a turbidimetrii.

2.4.2.4 Turbidimetrie a nefelometrie

Principem turbidimetrie i nefelometrie je sledování a vyhodnocení rozptylu záření po průchodu vzorkem. Nedochází tedy k výměně energie, tedy teoreticky ani k žádným energetickým ztrátám, vzorkem je ovlivněn jen směr šíření. Pochopitelně v praxi se část záření na částicích vzorku vždy absorbuje. Principem obou metod je skutečnost, že při průchodu světla kapalinou obsahuje rozptýlené nerozpuštěné jemné částice (suspenze, koloidní disperze) dochází k rozptylu světla do všech směrů.

Lom vlnění nastává, když se vlnění dostane k rozhraní dvou prostředí, přičemž toto vlnění má odlišnou fázovou rychlost v každém z nich, může dojít při ke změně směru šíření vlnění tímto rozhraním. Difrakce je jev, kdy dochází k odchýlení světla od přímočarého směru šíření, které není způsobeno odrazem či lomem, jedná se tedy o „ohnutí“ vlnění za překážkou od svého původního směru. Vlnění se tak může dostat do oblasti geometrického stínu překážky. Je zřejmé, že tyto jevy mohou nastávat zároveň a s různou intenzitou. Proto je nutné každý proces turbidimetrického měření validovat na konkrétní podmínky měření.



Obr. 3 Interakce světla na suspendovaných částicích při turbidimetrii (51)

Slovně lze vyjádřit, že intenzita procházejícího světla se zmenšuje v závislosti na aktuální koncentraci suspendovaných částic. Obě metody vychází ze stejných základních předpokladů, které je nutné při měření zajistit (52):

1. využívají zdroje UV-VIS monochromatického záření,
2. velikost částic musí být jednotná a blízká vlnové délce použitého záření,
3. reakční prostředí (koncentrace činidel, teplota) ovlivňuje velikost částic,
4. částice nesmí během měření sedimentovat – proto se přidávají stabilizátory suspenze
5. rozptyl je založen na Tyndallově efektu (rozptýlené záření na částicích má stejnou vlnovou délku jako záření dopadající na koloidní částice),
6. intenzita rozptýleného záření závisí na objemu částic v jednotce (na koncentraci).

Z těchto podmínek je vidět, že určitou nevýhodou těchto metod bude jejich opakovatelnost. Dodržování veličin jako je třeba teplota je snadné, ale dodržet stabilní velikost a tvar částic může být obtížné (53). Proto se někdy do koloidního roztoku přidává stabilizátor, což je látka, která se adsorbuje na povrchu částic a zabráňuje tak jejich srážení. Mezi stabilizátory lze zařadit některé povrchově aktivní látky jako polyethylen glykol, glycerol, arabská guma atd. (54).

Protože rozptyl záření je komplexní jev zahrnující odraz, lom a případně částečnou absorpci záření makroskopickými částicemi (koloidní roztoky, suspenze).

Turbidimetrie je založená na měření stupně zákalu (turbidity). Na makroskopických částicích dochází k rozptylu záření, částečně i jeho absorpci. Měří se pokles intenzity záření procházejícího absorbující a rozptylující vrstvou. Detektor záření je umístěn v ose paprsku a měřeno je záření prošlé vzorkem, které se zmenšilo v důsledku interakcí záření s částicemi (rozptyl).

Při nefelometrii se měří záření rozptýlené na částicích, takže se vlastně jedná o sledování intenzity difúzního rozptylu. Vlnová délka difúzně rozptýleného záření a zdroje záření je identická. Při nefelometrii se využívá takzvaného Tyndalova efektu, kdy světlo procházející v určitém směru v koloidních disperzích způsobuje kolmo na tento směr opalescenci způsobenou rozptylem světla na těchto koloidních částicích. Při nefelometrii je detektor umístěn kolmo vzhledem k dopadajícímu záření, ačkoliv existují i varianty, kdy lze detektor umístit pod úhlem 10° až 90° .

Z výše uvedených definic je zřejmé, že nefelometrické a turbidimetrické metody jsou vlastně identické, liší se pouze tím, kde je umístěn detektor záření.

Ačkoliv je turbidimetrické stanovení rychlé, instrumentálně nenáročné, má svá omezení. Každé turbidimetrické měření má totiž svá specifika, které ovlivňují výsledné hodnoty. Měření se provádí pomocí zařízení zvaných elektrody. Je potřeba mít na zřeteli, že komerčně dostupné turbidimetrické elektrody potřebují ke změně měřeného signálu velkou změnu vstupní měřené veličiny. Jednoduché měření zákalu při použití jako náhrady za jiné metody je tedy oprávněné pouze za omezených podmínek (51).

Situace, která nastává na suspendovaných částicích, je znázorněna na následujícím obrázku Obr. 5. Světlo dopadající na částici se může odrazit (dochází k reflexi), může být částečně absorbováno, může dojít k lomu (refrakci) nebo ohybu (difrakci).

Turbidimetrické přístroje často měří v jednotkách zvaných FNU (Formazin Nephelometric Units). 1 FNU odpovídá 90° rozptylu vzniklého průchodem paprsku roztokem vzniklým rozpuštěním 5 g hexamethylentetraminu a 0,5 g hydrazin sulfátu ve 4000 x 100 ml čisté vody bez částic (55).

2.4.3 Chromatografické metody

Chromatografické metody se mohou řadit jak mezi analytické, tak mezi separační metody. Zjednodušeně řečeno je principem rozdílná rychlost pohybu látek v mobilním médiu, ve kterém je látka rozpuštěna, a stacionární fáze, se kterou mobilní fáze přichází do styku. Dochází tak k opakovanému ustavení rovnovážného poměru koncentrace analytu mezi dvě fáze, stacionární (c_S) a mobilní (c_M). Tento poměr se pak nazývá rozdělovací koeficient K_D . K ustanovení rovnováhy dochází v chromatografické koloně. Migrace analytu od počátku do konce kolony je tedy určena lineární rychlostí (u) mobilní fáze v koloně, při označení délky kolony L projde mobilní fáze od počátku ke konci kolony v čase t_M obecně označovaným jako mrtvý čas. Podobně čas setrvání zkoumané látky v koloně se označuje jako retenční čas. Klíčovou veličinou v chromatografii je kapacitní poměr k' , neboť popisuje vztah mezi rozdělovacím koeficientem a měřitelným retenčním chováním zkoumané látky a mobilní fáze (56).

Zatímco pohyb analytu je převážně určen transportem vyvolaným mobilní fází, dochází také k difuzi v mobilní i ve stacionární fázi, ovšem tato difuze všesměrová a nezávislá na gradientu tlaku. Tato difuze pak zvětšuje dobu zadržky analytu v koloně a tím i velikost eluční zóny (kdy analyt opouští kolonu). Důležité je na konci kolony zařadit adekvátní senzor, který bude měřit příslušné vlastnosti analytu. Nejčastěji se pro plynovou chromatografii používají plamenoionizační detektor (FID), detektor elektronového záchytu (ECD) plamenofotometrický detektor (FPD). Pro kapalinovou chromatografii se mohou použít málem libovolné detektory, záleží na tom, co v čem budeme stanovovat. Nyní uvedu příklady jednotlivých detektorů včetně jejich principu. Jako RI se označuje detektor refraktometrický, který je založen na měření hodnoty indexu lomu eluátu, který v danou chvíli prochází měřicí celou, tedy paprsek prochází měřenou a referenční celou a měří se rozdíl intenzity světla dopadajícího na detektor. Problémem je silná závislost indexu lomu na teplotě, proto celou je nutné temperovat.

FLD aneb fluorimetrické detektory jsou založeny na principu fluorescence. Analyt je podroben absorpci primárního elektromagnetického záření (excitačního) a měří se následně sekundární záření (emisní).

Odpařovací detektor rozptylu světla (Evaporative Light Scattering Detector) se zkratkou ELSD využívá smíchání eluentu s inertním plynem a následné odpaření mobilní fáze. Tím se vytvoří částice, které s eluentem dopadají do evaporační komory, kde dochází k rozptylu světla na částicích. Výsledná odezva ELSD detektoru je pak přímo úměrná množství částic procházející optickým paprskem.

Corona Charged Aerosol Detector aneb Corona CAD pracuje na principu detekce kladně nabitých částic, které mají rozdílnou hmotnost.

Asi nejuniverzálnějším detektorem pro chromatografii je hmotnostní detektor. Ten detekuje ionty, které vznikají ionizací zkoumaných látek, konkrétně se určuje jejich poměr hmotnosti ku náboji. Pro přehlednost uvádím tabulku detektorů s jejich nejdůležitější charakteristikou.

I přes svou finanční a instrumentální náročnost jsou chromatografické metody oblíbené pro svou vysokou automatizovatelnost a specifitu analýz. Proto se vyvíjejí metody, jak chromatograficky stanovit i látky, pro které chromatografie není vhodná, například chlorovodík. Jednou z možností, jak obejít omezení při jeho stanovení, je jeho derivatizace, respektive podrobení reakci s epoxidy za vzniku 2-chloroalkoholů. Při použití detektorů FIA spolu s ECD bylo dosaženo detekčního limitu v řádu pikogramů (57).

Vzhledem k vlastnostem chromatografických metod je možné analyzovat pohodlně i několik analytů najednou. Například kyselé složky spalin (oxidy dusíky, síry a HCl) lze zachytit v absorbéru s roztokem triethanolaminu a následně je podrobit iontové chromatografii s vodivostním detektorem. Protože oxid dusný je málo rozpustný v roztoku, musí být převeden na oxid dusičitý například pomocí UV záření. Detekční limit takovéto aparatury (pro absorbér o objemu 5 litrů) je v řádu desetin ppm (58).

2.4.4 Elektrochemické metody

Tyto metody jsou založeny na generování, respektive dekódování naměřených signálů elektrické povahy. Elektrochemické metody můžeme rozdělit na tři skupiny. V první skupině jsou metody založené na elektrodovém ději, což znamená, že sledují

průběh redoxní reakce. Patří sem metody coulometrické, potenciometrické (ty rozeberu podrobněji), voltametrické atd. Do druhé skupiny patří metody založené na měření elektrických vlastností zkoumaných vzorků, například konduktometrie. Třetí skupinu obsadily techniky založené na pohybu nabitých částic v elektrickém poli, tedy metody elektroforetické (59).

2.4.4.1 Potenciometrické metody

Potenciometrické metody lze ještě rozdělit na přímé a nepřímé. Při přímých metodách se množství analyzované složky stanovují na základě měření potenciálového rozdílu mezi měrnou a srovnávací elektrodou ponořených v roztoku. Potenciál srovnávacích elektrod je stálý, nezávislý na složení roztoku, potenciál měrné elektrody se mění, například v závislosti na koncentraci iontů v roztoku. Tento jev lze slovně vystihnout takto: kov ponořený do roztoku svých vlastních iontů získává vůči tomuto roztoku potenciálový rozdíl. Ten se nazývá elektroodový potenciál a lze ho kvantitativně popsat pomocí Nernstovy rovnice. Mezi měrné elektrody patří elektroda skleněná, stříbrná či platinová. Zřejmě nejčastěji používanými srovnávacími elektrodami jsou kalomelová nebo argentschloridová elektroda (60).

Mezi měrné elektrody můžeme zařadit i iontově selektivní elektrody. Ty jsou tvořeny buďto tuhovou membránou z příslušného elektroaktivního materiálu, nebo je tento materiál ukotven v inertním organickém nosiči. Kapalná membrána je tvořena porézní strukturou s kapalným iontoměničem, případně vhodným komplexem schopným iontového přenosu. Kvůli této semipermeabilní membráně se někdy nazývají iontově selektivní elektrody také elektrodami membránovými. Důležité je správně zvolit materiál, který je průchozí ideálně pouze pro jeden druh iontů (61). Pokud bychom tedy oddělili dva roztoky o různé koncentraci sledovaného iontu, pro který je membrána propustná, bude vlivem difúze docházet k vyrovnání koncentrací iontu. Vzhledem k nepropustnosti membrány pro ostatní ionty se tak hromadí ve vnitřním prostoru elektrody náboj, který bude transport dalších iontů přes membránu brzdit elektrostatickým působením. Po ustálení rovnováhy tedy dojde k vytvoření Donnanova potenciálu, který je přímo měřitelný (60). Pokud budeme koncentraci iontů na jedné straně membrány udržet konstantní, bude záviset Donnanův potenciál dané membrány pouze na koncentraci sledovaných iontů na opačné straně membrány. Tedy za předpokladu, že teplota bude během celé doby měření konstantní, neboť

elektrodové potenciály závisí na teplotě. Měřením tohoto potenciálu pak lze zjišťovat koncentraci iontů v roztoku, v němž je ISE elektroda ponořena.

Protože kyselina chlorovodíková v běžných spalínách (např. ze spaloven komunálního odpadu) je vysoce rozpustná ve vodě jako jediná sloučenina obsahující chlor v těchto spalínách, lze koncentraci chloridových iontů v zachyceném roztoku přepočítat na koncentraci kyseliny chlorovodíkové ve spalínách (62). Mezi iontově selektivní elektrody umožňující stanovení chloridů patří chloridová iontově selektivní elektroda (ISE), která je složena z těla a hrotu pokrytým tenkou vrstvou iontově selektivní membrány založené na organických sloučeninách, jako je například polyvinylchlorid nebo málo rozpustných solí, například AgCl. Vnitřní část elektrody obsahuje referenční elektrodu, která slouží k udržování konstantního potenciálu. Vždy se jedná o kovovou elektrodu složenou přednostně z drahých kovů jako je Au, Pt, nebo Ag, pokrytou vrstvou málo rozpustné soli daného kovu. Elektrody jsou ponořené do roztoku, který má společný aniont s málo rozpustnou solí (X). Když je chloridová ISE elektroda ponořena do roztoku obsahujícího chloridové ionty, tak tyto ionty postupně pronikají membránou a reagují s elektrodou. Tento proces způsobí změnu potenciálu, která je přímo úměrná koncentraci chloridových iontů v roztoku.

Po odečtení reakce mezi iontově selektivní elektrodou (v tomto případě chloridovou iontově selektivní elektrodou) a referenční elektrodou se generuje signál, který se projevuje v milivoltech (mV). Tento signál se poté přenáší do voltmetru, který ho zobrazuje. Signál je dále interně přepočítáván pomocí Nernstovy rovnice na koncentraci chloridů v roztoku.

Dalším typem elektrody je pH elektroda. Měří pH hodnotu na základě principu elektrochemického potenciálu, který vzniká v důsledku rozdílu koncentrace vodíkových iontů (H^+) mezi měřeným roztokem a vnitřním elektrodovým roztokem elektrody. Membrána elektrody je většinou vyrobena z pórovité skleněné frity nebo polymeru, který má vysokou selektivitu pro H^+ ionty. Když se elektroda ponoří do roztoku, H^+ ionty v roztoku proniknou membránou elektrody a reagují s vnitřním elektrodovým roztokem elektrody. Tato reakce vyvolá změnu elektrochemického potenciálu mezi elektrodou a referenční elektrodou. Tuto změnu potenciálu lze poté změřit pomocí pH metru, který je kalibrován pomocí standardních roztoků o známé pH hodnotě. Z tohoto měření lze určit pH hodnotu měřeného roztoku (63).

Je třeba si uvědomit, že pH elektroda měří pouze koncentraci vodíkových iontů (H^+) v roztoku a neměří žádné jiné parametry, třeba koncentrace iontů hydroxidových (OH^-).

Mezi nevýhody pH elektrody patří citlivost na teplotu, což může vést k nepřesným měřením, a také citlivost na kontaminaci roztoku, což může ovlivnit přesnost měření. Proto má většina pH sond zabudovaný termočlánek nebo je zajištěno externí temperování. Další nevýhodou je potřeba zajištění dostatečné iontové síly roztoku, aby měřicí elektroda dávala správnou odezvu na zvolený analyt. Používají se různá činidla, například pro stanovení fluoridů pomocí ISE je možné ke vzorku přidat TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer), který udržuje konstantní iontovou sílu, upravuje pH v požadovaném rozmezí (čímž eliminuje vliv interferujících hydroxidových iontů) a zároveň maskuje ionty, které s fluoridy tvoří komplexy (64). Obecně se činidla upravující iontovou sílu roztoku označují jako ISAB (Ionic Strength Adjustment Buffer). Ke správnému měření pomocí ISE elektrod je potřeba minimální iontová síla roztoku, a podle druhu stanovovaného analytu se používají různá činidla (65).

2.4.5 Kombinované metody

Do této kapitoly jsem zařadil metody, které využívají kombinace několika klíčových principů zmíněných analýz. Nejlepším příkladem je optický chemický senzor chlorovodíku. Ten je založen na komplexační reakci mezi porfyrinovým jádrem (bez navázaného kovu) a HCl. Porfyrin je začleněn do inertní silikonové membrány, která zajišťuje hydrofobní podmínky. Následně se měří fluorescence porfyrinu a z intenzity emitovaného záření lze usuzovat na množství adsorbovaného chlorovodíku (66).

Stejně tak lze využít kombinaci adsorpce na různé materiály (třeba PVDF) a následnou analýzu pomocí bizmutového vláknového laseru o vlnové délce 1742 nm v multiplýnovém analyzátoru s fotoakustickou spektroskopií. Toto uspořádání dokáže detekovat dokonce koncentrace HCl v řádu desetin ppb (6).

2.5 Metody sorpce HCl do vody

Některé analytické metody vyžadují pro svou funkčnost kapalně prostředí. Proto je nutné plynný chlorovodík ve spalinách převést do vodného roztoku

(chlorovodík jakožto velmi polární molekula se snadno rozpouští ve vodě). Mezi tyto metody patří i mnou použité metody, tedy spektrofotometrie, ISE a turbidimetrie.

Pro záchyt HCl ve spalinách se může použít uhličitan vápenatý, případně hydroxid vápenatý, a to jak pro záchyt plyn – pevná látka, tak pro plyn – vodná suspenze (67). Chemickou reakcí vzniká chlorid vápenatý a původní zákal způsobený takřka nerozpustnými částicemi uhličitanu vápenatého se zmenšuje. Tuto změnu lze registrovat pomocí turbidimetrického měření. Zároveň při chemické reakci vznikající chlorid vápenatý je ve vodě rozpustný, lze měřit pomocí iontově selektivní chloridové elektrody koncentraci chloridů. Tato koncentrace chloridů v roztoku je pak úměrná koncentraci původního chlorovodíku v analyzovaném plynu.

Pro ověření správnosti naměřených hodnot je pak nutné zvolit metodu stanovení HCl, která je pro toto měření validována. Jako instrumentálně dostupná a přesná se pro podmínky mé diplomové práce jeví metoda spektrofotometrická dle ČSN 75 7422.

2.5.1 Granulometrie

Při chemické reakci HCl a uhličitanu vápenatého může docházet k různým efektům, které mají vliv na výslednou naměřenou hodnotu pomocí turbidimetrie. Proto byla provedena granulometrická analýza vzorku uhličitanu vápenatého. Na granulometrii můžeme nahlížet jako na metodu, která poskytuje informace o velikostním složení makroskopických částic nejenom z hlediska jejich průměrné hodnoty, ale hlavně distribuční křivky. Způsobů měření velikostí částic je mnoho, od těch nejjednodušších přes prosévací síta až po ty sofistikované, které analyzují velikosti částic pomocí laserového rozptylu, založené na Fraunhoferově a MIE teorii. Dále je možno použít statická a dynamickou obrazovou analýza velikosti a tvaru částic. Dalším typem přístroje je analyzátor dynamického rozptylu světla, poskytují distribuci velikosti částic váženou podle intenzity rozptýleného světla.

2.5.2 Matematické modely pro chemické reakce

Principem mého stanovení je měření zákalu v roztoku poté, co roztok absorboval danou koncentraci chlorovodíku. Rychlost reakce mezi uhličitanem a kyselinou chlorovodíkovou může být ovšem ovlivněna tvarem a velikostí částic, a tento tvar opět ovlivňuje rozptyl světla a naměřený signál při turbidimetrii. Proto je

vhodné implementovat do výpočtů i korekce založené na několika teoretických modelech. Jedním z nich je Shrinking core model (SCM). Shrinking core model (model zmenšujícího jádra) se používá k popisu situací, kdy jsou tuhé částice spotřebovávány buď rozpouštěním nebo reakcí a v důsledku toho se množství materiálu, který je spotřebováván, "zmenšuje", avšak ne nutně co do vlastní velikosti částic, ale velikosti jádra. V průběhu reakce, ubývá hmota z jádra a tím se jádro částice zmenšuje, avšak vlivem chemické reakce mohou produkty zvětšovat obal částice. Reagující látky tak mají k dispozici menší reakční plochu (68). Tento model se vztahuje na oblasti od farmakokinetiky (např. rozpouštění tablet v žaludku) přes vznik vrstvy popela kolem hořící částice uhlí až po regeneraci katalyzátorů. Matematické popisy SCM obvykle zahrnují jednu či více diferenciálních rovnic s okrajovými podmínkami (69).

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem této práce je otestovat vhodnost měření koncentrace chlorovodíku v plynném médiu pomocí turbidimetrie a iontově selektivní metody. Následně pak srovnat tato měření s referenčním způsobem stanovení HCl pomocí spektroskopie a odhadnout chyby, respektive vlivy, které by mohly mít vliv na přesnost mnou zkoumaných způsobů měření. Dále bylo zapotřebí nastavit parametry procesů a průběžně je upravovat tak, aby výsledný postup měření ISE a turbidimetrií poskytoval za daných okolností co nejpřesnější naměřené hodnoty koncentrace HCl.

Jako vhodné sorpční činidlo pro převod plynného chlorovodíku byl vybrána vodná suspenze uhličitanu vápenatého. Krom vlastního měření koncentrací HCl třemi metodami a jejich srovnání bylo nutné provést mikroskopickou analýzu uhličitanu před a po chemické reakci s HCl. Dále byla provedena na uhličitanu granulometrická analýza kvůli zjištění distribuce velikosti částic.

Na základě experimentálních výsledků pak byly hledány matematické modely, které by umožnily přepočítat hodnoty signálu z turbidimetrické a ISE elektrody na aktuální koncentraci HCl tak, aby tato hodnota co nejvíce odpovídala skutečné koncentraci. Fotografie použité v této práci byly pořízeny autorem v roce 2022 a nákresy byly vytvořeny v LibreOffice Draw.

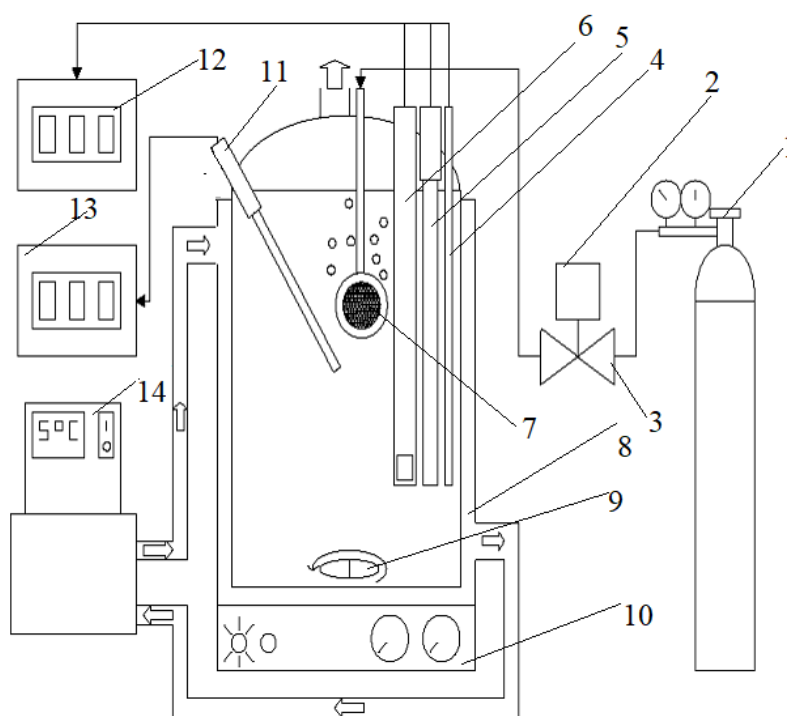
3.1 Měřicí aparatura

Experimentální uspořádání bylo rozděleno na dvě části. Měření koncentrace HCl přidávané v kapalně formě do suspenze uhličitanu vápenatého a měření koncentrace HCl přidávané v plynné formě.

Aparatura na provádění experimentů pro otestování chování suspenze a turbidimetrické elektrody při dávkování HCl v kapalném médiu využívá automatickou byretu pro přesné přidávky zředěné kyseliny o známe koncentraci do kinetické cely. V cele jsou zapojeny elektrody a další senzory (teploty, pH). Zmíněná pH elektroda a iontově selektivní elektroda jsou společně s termočlánkem zapojeny do hlavní jednotky zvané HI-5222-02, která zajišťuje přepočet a zapisuje hodnoty nastavené v systému. Kromě elektrod a senzorů se v kinetické cele ještě nachází magnetické míchadlo pro zajištění vzhledu suspenze pod kinetickou celou je umístěna magnetická míchačka a cela je připojena na termostat pro temperování jejího obsahu na požadovanou teplotu.

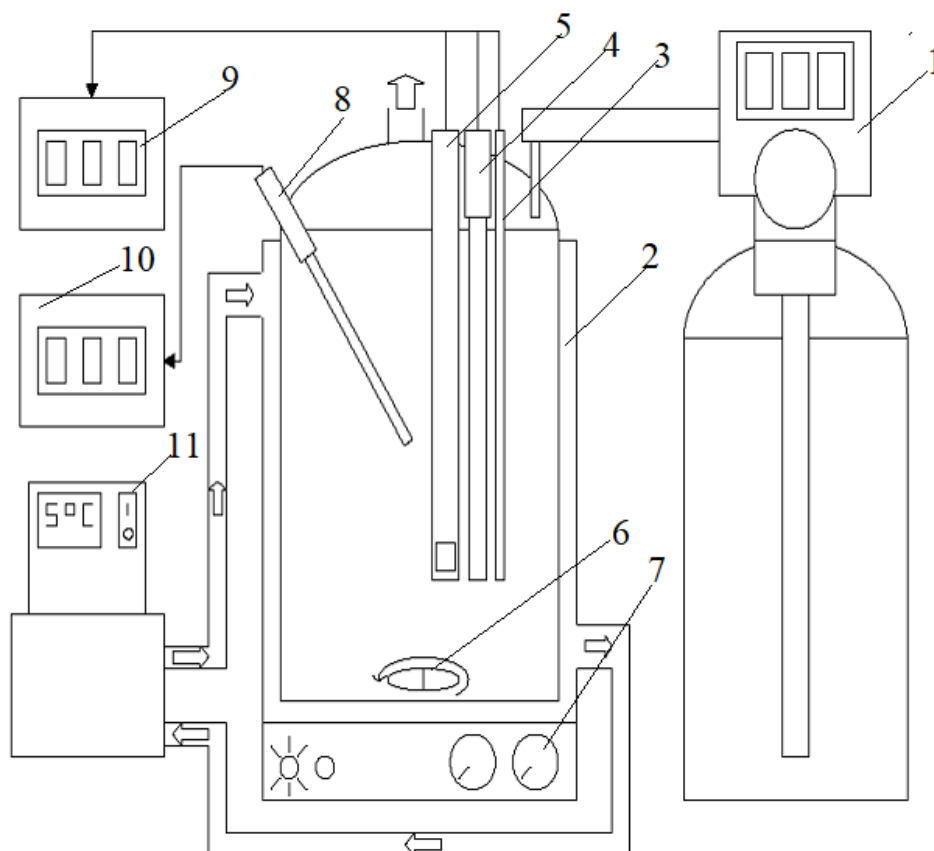
Aparatura pro měření koncentrace HCl pomocí turbidimetrie a ISE využívající dávkování HCl v plynném médiu byla podobné té předchozí, s mírnými modifikacemi. Jako zdroj plynu je využita tlaková lahev s redukčním ventilem, na který je připojen hmotnostní regulátor průtoku, přes který proudí do difuzoru a je umístěn v kinetické cele nad turbidimetrickou elektrodou tak, aby se co nejmenší množství bublin zachytávalo na senzoru. V cele jsou zapojeny elektrody a senzory. Elektroda pro měření pH suspenze a iontově selektivní elektroda jsou společně s termočlánkem zapojeny do hlavní jednotky HI-5222-02, která zároveň přepočítává a zapisuje hodnoty nastavené v systému. Kromě elektrod a senzorů se v kinetické cele ještě nachází magnetické míchadlo pro zajištění vzhosu suspenze pod kinetickou celou je umístěna magnetická míchačka a cela je připojena na termostat pro temperování.

Pro názornější představu o celkovém uspořádání aparatury je přiloženo následující schéma (obr.4), na kterém jsou zobrazeny tyto klíčové komponenty: 1) Tlaková láhev s experimentálním plynem 2) Řídicí jednotka pro Hmotnostní průtokoměry a regulátory průtoku 3) Hmotnostní průtokoměry a regulátory průtoku 4) Termočlánek 5) PH elektroda 6) Iontově selektivní elektroda 7) Difuzor 8) Kinetická cella 9) Magnetické míchadlo 10) Magnetická míchačka 11) Turbidimetrická elektroda 12) Měřicí přístroj pro pH, ISE, teplota 13) Měřicí přístroj pro turbidimetrii 14) Oběhový termostat



Obr. 4. Schéma aparatury pro stanovení HCl pro plynné experimenty

Dále uvádím schéma mírně modifikované aparatury, která se od původní liší tím, že modifikovaná na dávkování HCl v plynném skupenství. Popisy jednotlivých částí jsou tyto: 1) Automatická byreta 2) Kinetická cella 3) Termočlánek 4) PH elektroda 5) Iontově selektivní elektroda 6) Magnetické míchadlo 7) Magnetická míchačka 8) Turbidimetrická elektroda 9) Měřicí přístroj pro pH, ISE, teplota 10) Měřicí přístroj pro turbidimetrii 11) Oběhový termostat

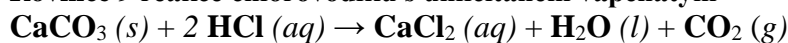


Obr. 5. Schéma aparatury pro stanovení HCl, pro kapalinové experimenty

3.1.1 Chemická reakce rozpouštění CaCO_3

Stanovení koncentrace HCl v kapalném roztoku pomocí turbidimetrie je založeno na rozpouštění uhličitanu vápenatého vlivem kyseliny chlorovodíkové. Prakticky nerozpustný CaCO_3 , který tvoří mléčný zákal a má rozhodující vliv na turbiditu suspenze, se rozpouští a vzniká chlorid vápenatý, který je bezbarvý a neinterferuje s turbidimetrickým stanovením.

Rovnice 9 reakce chlorovodíku s uhličitanem vápenatým



3.1.2 Kinetická cela

Kinetická cela je dvouplášťová skleněná nádoba, v jejímž vnitřním plášti obíhá chladicí či ohřívací médium. Vnitřní objem mnou použité cely je 1 litr. Má přístup shora pro místo na uchycení sond a elektrod a termočlánků a vstup plynu. Kinetická cela je dokonale průhledná, takže během experimentu s turbidimetrií byla zabalená v neprůsvitném papíru, aby dovnitř procházelo co nejméně venkovního světla.

3.1.3 Uhličitan vápenatý a jeho vodná suspenze

Uhličitan vápenatý (CaCO_3) o čistotě PA byl dodán firmou Penta. Voda použitá na přípravu suspenzi odpovídala parametrům demineralizované vody. Suspenze uhličitanu vápenatého byla podrobena několika analýzám k účelu zjištění velikosti částic a jejich procentuálnímu obsahu. Dále tato suspenze byla vždy zahřátá v elektrické peci na $120\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 180 minut, aby došlo k jejímu vysušení a aktivaci jejího povrchu.

3.1.4 Modelový plyn

Jedná se o modelový plyn k simulaci chlorovodíku ve spalínách. Složení je garantováno výrobcem a obsahuje chlorovodík v koncentraci 250 ppm v dusíku. Výpočtem bylo zjištěno že to odpovídá 0,407 mg/l chlorovodíku na litr plynu. Od dodavatele firmy Messer Group GmbH je garance laboratorní čistoty s relativní chybou $\pm 3\%$.

3.1.5 Difuzor

Protože je chlorovodík vysoce korozivní, volil jsem způsob dispergaci plynu do suspenze přes difuzor vyrobený ze skla (obr.6). Vnější průměr frity má hodnotu 6 mm. Dle výrobního štítku je pórovitost frity 1 (90–160 μm), což je pro účely mého experimentu vyhovující. Na základě předchozích výsledků bylo totiž zjištěno, že u menší pórovitosti docházelo k potížím s průtokem plynu a hrozilo by utržení difuzoru a poškození cely. U příliš velkých pórovitostí by zase nedocházelo k tak kvalitní dispergaci.



Obr. 6 Difuzor

3.1.6 Iontově selektivní elektroda

Iontově selektivní elektroda výrobce VWR typu Vernier použitá během experimentů může měřit koncentraci chloridových iontů v rozmezí 0 - 35 000 mg Cl⁻. Zároveň je plně kompatibilní s měřícím přístrojem HI-5222-02. Výrobce uvádí pracovní teplotu od 5 °C do 30 °C. Mezi jeden z limitujících faktorů patří poměr uhličitanových iontů ku chloridovým (3:1). Tedy při překročení určitého poměru může být přesnost měření negativně ovlivněna uhličitanovými ionty. Zároveň výrobce uvádí, že rozpuštěné ionty kyanidu a rtuti mohou poškodit elektrodu. Během všech experimentů tedy bylo nutné dohlédnout na to, aby uvažované ionty nebyly do roztoku v žádném reagentu ani činidlu přidávány.

3.1.7 Turbidimetrická aparatura

Turbidimetrická elektroda (obr.7) byla zvolena VisoTurb® 900-P s nejlepším pracovním rozsahem 0-4000 FNU a tlakem do 10 baru. Jednou z nesporných výhod je i délka která umožňuje, aby sensorové pole bylo ponořeno hluboko do roztoku. Tělo elektrody je vyrobeno z nereaktivních materiálů a kompletně vodotěsné. K měření a ukládání dat byl zvolen víceúčelový měřící přístroj Multi 3510 IDS ke kterému je možné připojit jeden sensor vyšší třídy. Tento model umí měřit i více kanálů jako pH, ISE, ORP a konduktivita. Jedno zařízení má maximální možnosti v logování 3 senzorů

po dobu 2 hodin, každých 5 sekund. Je možné ukládat změřená data i v jiném intervalu od 1 sekundy až po hodiny a dny. Jediné omezení zařízení je nemožnost stahování dat online během ukládání měření, a to že, zařízení funguje pouze na baterie bez možnosti připojení externího zdroje.



Obr. 7. Turbidimetrická elektroda

3.2 Pracovní postup

Vzhledem k rozsahu měření na mnoha různých přístrojích byly pracovní postupy rozděleny do několika souvisejících částí, které na sebe budou chronologicky navazovat.

3.2.1 Analýza suspenze

Suspenze byla analyzována několika technikami k té první byl využit přístroj Partica typ LA-950V2 pro zjištění velikosti zrn a jejich distribuci. Vlastní postup byl následující. Uhlíčan vápenatý (CaCO_3), který byl použit pro záchyt chlorovodíku do suspenze, byl homogenizován. Do mixovací nádoby přístroje Partica (Obr.8) byla převedena navážka 5 gramů, nádoba byla uzavřena a spuštěna analýza. Přístroj navážku pevné látky resuspenduje automaticky v příslušném objemu rozpouštědla vody a propláchne míchané nádoby tak, aby došlo k důkladné homogenizaci celého vzorku. Následně probíhá nastavení a kalibrace laserů pro analýzu. Následuje měření jedním laserem, pak druhým, a nakonec oběma zároveň. Data byla převedena do

počítače, kde systém vytvoří graf a umožní vyhodnocení dat včetně jejich následného exportu. Celý přístroj se promyje destilovanou vodou a dojde k vysušení přístroje. Pak je přístroj připraven měřit pomocí dalšího rozpouštědla, kterým byl zvolen izopropylalkohol. Nejdříve je toto rozpouštědlo přelito do nádoby tak, aby se všechny části přístroje zbavily možných předchozích usazenin.

Stejně jako u prvního vzorku je převedená navážka CaCO_3 a do externí nádoby přidán izopropylalkohol a přístroj si začne míchat a ředit suspenzi na vhodnou koncentraci. Poté byla provedena kalibrace laseru a spuštěna další sada měření, jejímž výsledkem jsou informace o velikosti částic v homogenizovaném vzorku. Následně byl přístroj propláchnut je vymyt izopropylalkoholem a poté ještě demineralizovanou vodou.

V závěru proběhlo porovnání mezi lasery a rozpouštědly, vyhodnotí se signály, převedou se na požadované veličiny obsluhující software vytvoří graf distribuce velikosti částic, který tentokrát bude zahrnovat i vliv rozpouštědla.



Obr. 8. Přístroj pro granulometrii Partica LA-960V2

3.2.2 Mikroskopická analýza

Důležitou součástí celého experimentu byla obrazová analýza částic uhlíčitanu vápenatého před a po reakci s HCl. Odebrané vzorky byly protřepány a pomocí kapátka přeneseny na sklíčka SuperFrost Plus, 25x75x1 mm a přikrytá krycím sklíčkem. Jednotlivé vzorky byly vloženy do mikroskopu Olympus BX-51 a byly pořízeny snímky technikou procházejícího světla. Následně byly snímky analyzovány

pomocí software Cell sence standard. Byl měřen průměr jednotlivých částic na snímku a také byl hodnocen tvar zrn před a po zavedení HCl do vápencové suspenze.

3.2.3 Kalibrace iontově selektivní elektrody

Kalibrace iontově selektivní elektrody je důležitým procesem pro zajištění přesného měření iontů v roztocích. Proces kalibrace se skládá z několika kroků. Prvním krokem je naplnění těla elektrody roztokem dusičnanu draselného o koncentraci 1 mol/l, a ponoření elektrody do roztoku demineralizované vody k reaktivaci krystalu chloridu stříbrného. Následuje příprava pětibodové kalibrační řady NaCl, který byl předtím sušen po dobu 2 hodin při 105 °C do konstantní hmotnosti.

Dále byla připravena kalibrační řada v rozsahu 2,5 - 5000 mg/l Cl⁻. Tyto roztoky byly převedeny do skleněných lahví předem zbavených jakýchkoliv chloridů. Takto připravené a označené roztoky byly pak použity pro kalibraci.

Následně byla provedena kalibrace iontově selektivní elektrody v přístroji HI-5222-02 a byly zadány požadované hodnoty pro vytvoření pětibodové kalibrace. V dalším kroku byla elektroda nejdříve ponořena do kalibračního roztoku s požadovanou koncentrací. Vždy je nutné počkat, dokud nedojde k ustálení hodnot snímaných elektrodou. Zároveň je nutné zajistit, aby kalibrační roztok, do kterého je elektroda ponořena, byl neustále míchán pomocí magnetického míchadla, aby byla koncentrace chloridů v celém objemu roztoku homogenní.

Následně byla ISE kalibrována v rozsahu 2,5 - 5000 mg/l Cl⁻. Pro správné výsledky měření je nutné zajistit, aby kalibrační roztoky byly temperovány na teplotu, při které elektroda měřila v cele. Na závěr byla kalibrace ISE uložena, vyhodnocena a použita pro měření dalších experimentů.

3.2.4 Experimenty s turbidimetrickou elektrodou

Do černé plastové nádoby bylo vloženo magnetické míchadlo a odměřen 1 litr demineralizované vody. Nádoba byla umístěna na magnetickou míchačku a otáčky míchadla nastaveny na 600 RPM. Turbidimetrická elektroda byla uchycena ve stojanu. Takto připravená soustava byla použita pro měření. Nejprve byla zapsaná hodnota FNU pro demineralizovanou vodu (FNU=0). V dalším kroku byla kvantitativně převedena navážka uhličitanu vápenatého do měřicí cely. Zapsání hodnoty proběhlo až po k ustálení hodnoty FNU. Takto se pokračovalo dále, přidávalo se definované

množství CaCO_3 zapisovaly se k navážkám příslušné hodnoty FNU až do doby, dokud nedošlo k naplnění maximální měřicího rozsahu elektrody (FNU=4000).

Jeden z možných přepočtů, pomocí kterého lze získat aktuální koncentraci chloridů, byl dle rovnice 10, která využívala známého vztahu pro přepočet gramů uhličitanu vápenatého na jednotky intenzity zákalu. Pro představu uvádím rovnici 11, do které jsem dosazoval hodnoty příslušné mému experimentu. Touto rovnicí byla získána hodnota, která vyjadřovala, kolik gramů suspenze se rozpustilo vlivem HCl. Následně byla pomocí rovnice a stechiometrie spočtena koncentrace chloridů. Tyto hodnoty byly spočteny pro data, ke kterým jsou i výsledky z externí laboratorní analýz pro možnost porovnání. Jednotlivé vzorky a hodnoty jsou zobrazeny na obrázku 22.

Rovnice 10 Přepočet intenzity zákalu na hmotnost CaCO_3

$$y = \left(\frac{\Delta x}{k}\right) \div (M(\text{CaCO}_3) \cdot M(\text{HCl}) \cdot \text{stehiom. koeficient pro převod } g \text{ na } mg)$$

Rovnice 11 Konkrétní dosazení do rovnice pro přepočet intenzity zákalu

$$y = \frac{x_1 - x_2}{422,89} \div (100,9 \cdot 36,42 \cdot 2 \cdot 1000)$$



Obr. 9. Aparatura pro turbidimetrické měření

Vnější zdroje světla značně interferují se snímáním signálu turbidimetrické elektrody, proto byla nádoba obsahující suspenzi dokonale obalena černou neprůsvitnou izolační páskou.

3.2.5 Kapalinový experiment

Kapalinový experiment umožňuje testovat teorii záchyty pomocí známého objemu roztoku kyseliny chlorovodíkové o známé koncentraci. Roztok HCl o koncentraci 0,2312 mol/l byl připraven z koncentrované HCl 35 % o čistotě PA dodané firmou Sigma-Aldrich s.r.o. Pomocí tohoto měření za reálných podmínek experimentu lze eliminovat proměnnou v (účinnost záchyty). Nejprve byl zapnut oběhový termostat pro chlazení kinetické cely. Následně byla připravena suspenze. Do odměrné baňky byla přidána navážka uhličitanu vápenatého, dále přidá 5 ml roztoku standartu NaCl pro dosažení koncentrace 50 mg Cl⁻ ve výsledném roztoku. Následně bylo přidáno 10 g dusičnanu draselného pro upravení iontové síly roztoku. Po doplnění na objem 1 l byla celá směs kvantitativně převedena do kinetické cely. Magnetické míchadlo bylo vloženo za účelem dostatečného promíchání systému a udržení suspenze ve vznosu. Hodnota rychlosti míchání byla nastavena na 600 RPM.

Následující fází je zavedení elektrod a senzorů (pH, teploty), každý senzor musí být nejdříve opláchnut demineralizovanou vodou a následně osušen buničinou. Následně jsou zavedeny elektrody: pH, ISE a teplotní senzor. Pro turbidimetrickou elektrodu je nutné dodržet pravidla co se týká náklonu 45 stupňů a možnosti, aby elektroda v proudu kapaliny oscilovala. Zároveň však musí držet pevně, aby nehrozilo rozbití cely. Kinetická cela byla zabalena do papíru či alobalu pro zajištění lepší izolace systému.

Následně byl po teplotním ustálení odebrán první vzorek pro analýzu. Po spuštění zápisu hodnot: ISE, pH, teploty a turbidimetrie bylo možné začít měření.

Z byrety byly přidávány definované objemy zředěné kyseliny chlorovodíkové a mezi jednotlivými přídávky byly ukládány výstupy z elektrod do počítače. Zároveň byly odebrány vzorky pro následnou analýzu. Experiment byl ukončen odebráním posledního vzorku pro analýzu a pak se celý systém byl promyt nejdříve vodou a pak roztokem kyseliny citronové za účelem odstranění zbylých nánosů uhličitanu vápenatého. Po zreagování uhličitanu a kyseliny byla kinetická cela několikrát

promytá demineralizovanou vodou. Takto promytá cela a elektrody jsou připraveny pro další experimenty.

3.2.6 Plynný experiment

Plynný experiment probíhal identicky jako kapalinový, s tím rozdílem, že dávkování HCl probíhalo pomocí zásobní plynové lahve. Dále musel být zaveden difuzor (viz Obr. 6), který pomáhá zlepšuje distribuci plynu v kapalině a tím jeho efektivnější rozpouštění v kapalině. Difuzor byl připojen k regulačnímu systému na průtok a ten připojen k tlakové lahvi s redukčním ventilem skrze potrubí z teflonu. Před spuštěním experimentu bylo zapotřebí nastavit průtok a dobu, po jakou se bude plyn dávkovat. Bylo důležité dbát na to, zda již v potrubí proudí experimentální plyn, nebo zda se v něm ještě nachází atmosférický vzduch. Ten musel být vždy vymyt proudem experimentálního plynu.

Během zahájení experimentu bylo spuštěno zaznamenávání hodnot z elektrod, dále bylo odebráno v čase několik vzorků pro sledování koncentrace chloridů. Ukončení experimentu proběhlo tak, že nejdříve bylo ukončeno ukládání dat z elektrod do počítače a pak odebrán koncový vzorek pro následnou analýzu. Následně byl vypnut plyn a napojen plynný dusík a systém byl propláchnut od zbytků plynu v potrubí, aby nedošlo poškození ventilů korozí. Další postup již byl shodný s kapalným experimentem.

3.2.7 Příprava vzorků

Vzorky o objemu 20 ml byly zfiltrvány skrze čisté stříkačkové filtry (materiál membrány nylon, velikost póru membrány stříkačkového filtru 0,45 μm) a čisté injekční stříkačky do nových vzorkovnic zbavených chloridů. Tento proces je určený pro zajištění, že suspenze nebude interferovat s činidly pro spektrofotometrické stanovení.

3.2.8 Spektrofotometrické stanovení chloridů s thiokyanatanem rtuťnatým ČSN 75 7422

Pro přípravu vybarvovacího činidla bylo nejprve připraveno 100 ml roztoku thiokyanatanu rtuťnatého a 100 ml roztoku síranu diamožeželeznatého, oba roztoky byly

smíchány ve 1000 ml kádince. Následně byl roztok doplněn demineralizovanou vodou o objemu 400 ml. Roztok thiokyanatanu rtuťnatého byl vyroben z 0,3 g thiokyanatanu rtuťnatého rozpuštěného v 100 ml methanolu. Roztok síranu diamoželedznatého byl vyroben z 5 g síranu diamoželedznatého rozpuštěného v 20 ml demineralizované vody. K tomu to roztoku se následně se přidalo 38 ml 65% koncentrované kyseliny dusičné. Roztok se krátce přivedl k varu a po ochlazení se převedl do odměrné baňky o objemu 100 ml a doplnil se demineralizovanou vodou po rysku. Vybarvovací činidlo bylo nutné mimo měření uchovávat v lednici v rozmezí teplot 4–10 °C.

Pro stanovení chloridů bylo potřeba 1000 μl vzorku přidat do vybarvovací zkumavky a pomocí dávkovače přidat 3,0 ml vybarvovacího činidla. Směs byla promíchána a po 2 minutách byla změřena absorbance v kyvetě o délce 1 cm nebo 5 cm při vlnových délkách $\lambda = 460 \text{ nm}$ na 30 přístroji Spekol 11.

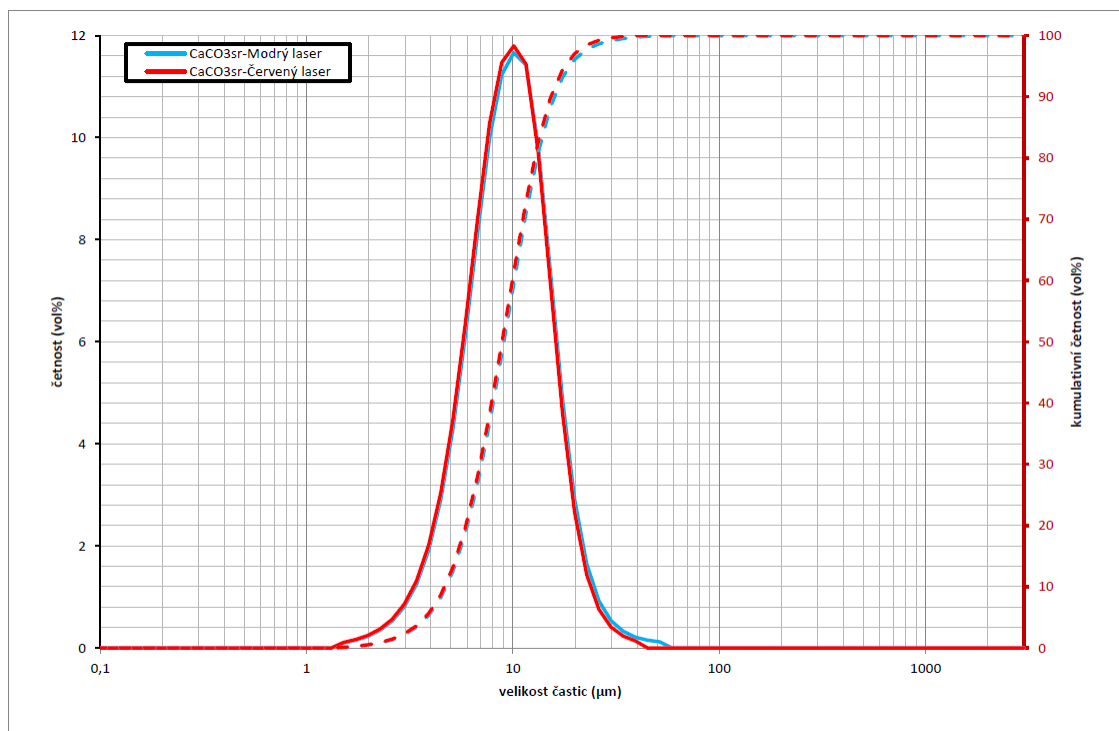
4 VÝSLEDKY

Během experimentu byly odebrány vzorky, které byly podrobeny chemické analýze a byla v nich stanovena koncentrace chloridových iontů. Dále byla analyzována suspenze a byla hodnocena morfologie a velikost suspendovaných částic. Ze získaných dat zaznamenaných a z hodnot změřených pomocí analytických metod byly vytvořeny grafy pro různé křivky znázorňující závislosti vybraných chemickofyzikálních veličin. Mezi interpretovaná data patří hodnoty z iontově selektivní elektrody, hodnoty koncentrací HCl získaným přepočtením signálu z elektrod podle zvoleného matematického modelu, hodnoty úrovně zákalu a pH a výsledné hodnoty koncentrace HCl získané spektrofotometricky.

4.1 Analýza suspenze

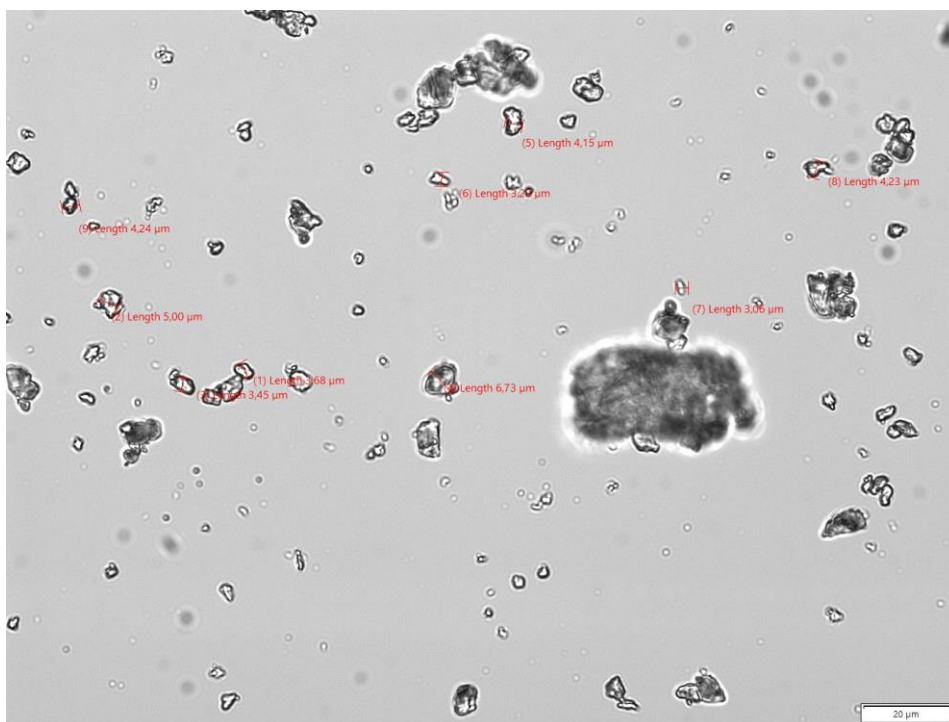
Na Obr. 10 je znázorněn graf pocházejícího z analýzy přístroje Partika. Na grafu je vidět, že distribuční peak velikosti částic má maximum 10 μm . Peak je pouze jeden, z čehož lze usuzovat, že distribuci částic použité suspenze lze považovat za monomodální. Rozmezí velikosti částic v suspenzi je 5–20 μm s největším zastoupením podílu částic o poloměru 10,097 μm . Kumulativní křivka, která ukazuje percentily (zastoupenou látku) pro danou velikost, např. rozptyl d10-d90 (tedy více jak 10 % nejmenších částic a menší jak 10 % nejhrubších částic) = 5-15 μm je velmi úzká distribuce, do které spadá 80 % částic. D50 (medián) je pak 9 μm . Dále je vidět překryv modrého a červeného laseru, což naznačuje, že studovaná látka není spektrofotometricky aktivní.

Přístroj Partika během celé doby měření automaticky mění podmínky, za kterých je prováděno měření (průtok, koncentrace částic, doba ustalování), ale z grafu na Obr. 10 je vidět, že ani variace podmínek během měření neměla na výslednou distribuci vliv.



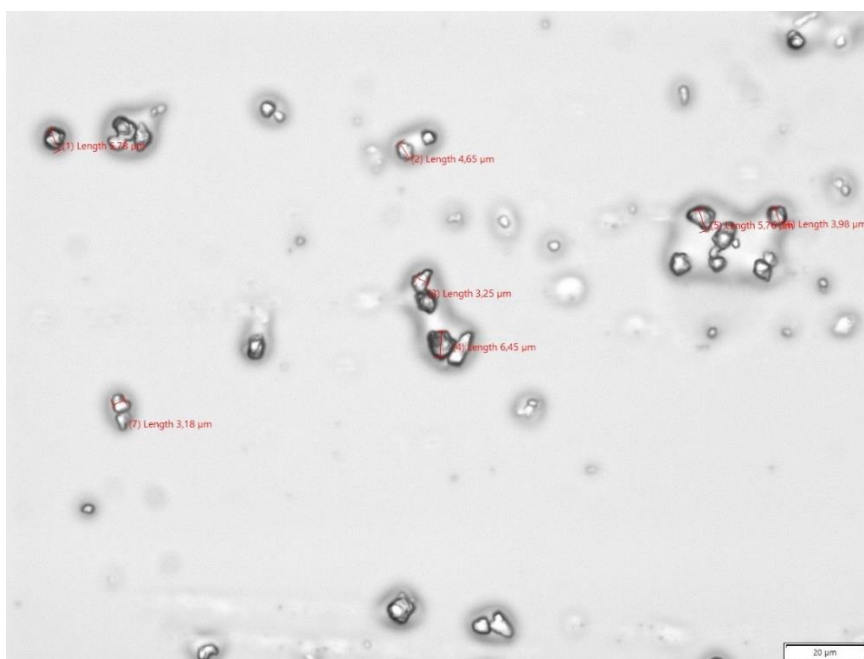
Obr. 10 Graf rozložení velikostní distribuce částic CaCO_3 v izopropylalkoholu

Na snímcích z mikroskopu lze vidět, že částice uhličitanu vápenatého nemají tvar ideální koule. Dle teorie bylo předpokládáno, že všechny částice reagují stejně rychle, avšak dle analýz reakční kinetiky je předpoklad jiný, a sice, že menší částice reagují rychleji, protože mají větší poměr povrchu ku objemu, takže reagují s kyselinou chlorovodíkovou rychleji, a tedy dochází i k rychlejšímu hmotnostnímu úbytku CaCO_3 . Na obrázku číslo 11 je snímek pořízený mikroskopii s procházejícím světlem. Na fotografii z mikroskopu (Obr. 11) jsou konkrétně vidět částice před reakcí s experimentálním plynem. Suspenze obsahuje velké množství velkých i malých částic uhličitanů vápenatých, jichž velikost vychází z histogramu velikostí částic.



Obr. 11 Mikroskopický snímek suspenze před reakcí s HCl

Na dalším snímku (Obr. 12) můžeme vidět zrna vápencové suspenze vystavený působení HCl v průběhu experimentu. Na obrázku můžeme vidět ostré hrany zrn, které byly částečně naleptány reakcí s chlorovodíkem. Je vidět, že velké částice se zmenšily průměrně o 30 %, případně se zcela rozpadly. Povrch je tedy narušený následkem reakce s HCl za vzniku oxidu uhličitého na povrchu částic. Dále jsou rozeznatelné malé částice (3 µm) a tvar částic větších (5-6 µm).



Obr. 12 Mikroskopický snímek suspenze po reakci s HCl

4.2 Využití přídavných činidel ISA (ion strength adjustment)

Činidla označovaná jako ISA slouží k vytvoření správné iontové síly, Nastavením správné iontové síly roztoku by se mělo docílit přesnějšího měření nebo umožnit měření vůbec. Bez dostatečné iontové síly roztoku by mohlo měření ISE dávat nepřesné nebo dokonce zcela chybné výsledky. Ukazuje se dokonce, že vliv na pufrací kapacitu uhličitanu vápenatého má nejenom iontová síla roztoku, ale i valence iontů, ze kterých je roztok ISA složen (70).

V průběhu diplomové práce byly otestovány dva typy činidel, z nichž činidlo značené ISA A se ukázalo jako nevhodné. Důvodem bylo složení roztoku, který dle výrobce Thermo fisher scientific obsahoval roztok kyseliny dusičné o koncentraci 1 mol/l a bromid draselný, výsledné pH tohoto roztoku se pohybovalo kolem 5. Když jsem postupoval dle návodu výrobce a odměřil požadované množství ISA A a poté přidal do odměrné baňky CaCO_3 , začalo docházet k následné reakci mezi kyselinou dusičnou a uhličitanem vápenatým. Dodané množství ISA A způsobilo rozpuštění zhruba 3 g CaCO_3 , což při srovnání průměrných navážek 2,5 g CaCO_3 během mých experimentů naznačuje, že toto činidlo není vhodné. Roztok ISA A se tedy zdá použitelný jen pro měření v kyselém pH.

Jako druhé činidlo bylo otestováno ISA B. Využití následujícího komerčně dostupného činidla bylo shledáno vhodným. Roztok ISA B obsahuje NaNO_3 , který je disociovaný, má pH rovno 7 čímž neovlivňuje vlastnosti suspenze a nijak neinterferuje se spektrofotometrickým stanovením HCl. V následujících experimentech jsem tedy používal toto činidlo. V závěrečných fázích mé experimentální práce jsem zkusil nahradit toto komerční činidlo vlastním roztokem dusičnanu sodného o koncentraci 1 mol/l. Toto nahrazení se ukázalo bez vlivu na výsledky měření.

4.3 Vliv průtoku, pH a teploty na záchyt HCl v suspenzi

Průtok plynu byl jednak přizpůsoben požadavkům normy číslo ČSN EN 1911, jednak byl otestován průtok v rozmezí 1-10 l/min k zjištění popisu chování systému při významně odlišných průtocích. Z experimentálních výsledků bylo zjištěno, že průtok 3 l/min je pro systém záchytu plynu do suspenze optimální. Nastavení vyšších průtoků snižovalo účinnost záchytu chlorovodíku v systému. Tento unik byl pozorován vlhkým lakmusovým papírkem na výstupu plynu z kinetické cely. Pokud

dojde k nedostatečnému záchytu HCl v cele, přebytečný chlorovodík kvůli svému kyselému pH způsobí změnu barvy pH papírku z oranžové na červenou. Teoreticky by se dalo množství nezachycené HCl vypočítat z měření, ale vzhledem k tomu, že cílem práce je právě ověření funkčnosti stanovení turbidimetricky a pomocí ISE a zjištění relativní chyby měření, byl zvolen externí indikátor nezreagovaného chlorovodíku.

Jedním z problémů, který se vyskytl u velkých průtoků plynu, byla existence velké tlakové ztráty na difuzoru. Ten začal v suspenzi vibrovat do té míry, že došlo k jeho oddělení od potrubí, které, bylo je napojeno na přístup plynu.

Při zvýšení průtoku plynu se neukázalo zvýšení rychlosti míchání jako účinné. Míchání suspenze bylo zvýšeno nejdříve na 900 rpm, následně až na maximum 1200 rpm oproti standardních 600 rpm. Razantně se navýšilo množství vznikajících bublin na difuzoru a pravděpodobně došlo i k zvětšení jejich velikosti. Takže při vyšším průtoku nemohlo dojít ke kvantitativnímu převodu HCl z plynu do kapaliny, protože větší bubliny mají nižší přestup plynu do kapaliny. Množství a velikost bublin bylo dokonce tak velké, že ani kryt na turbidimetrické elektrodě nezabránil ulpívání bublin.

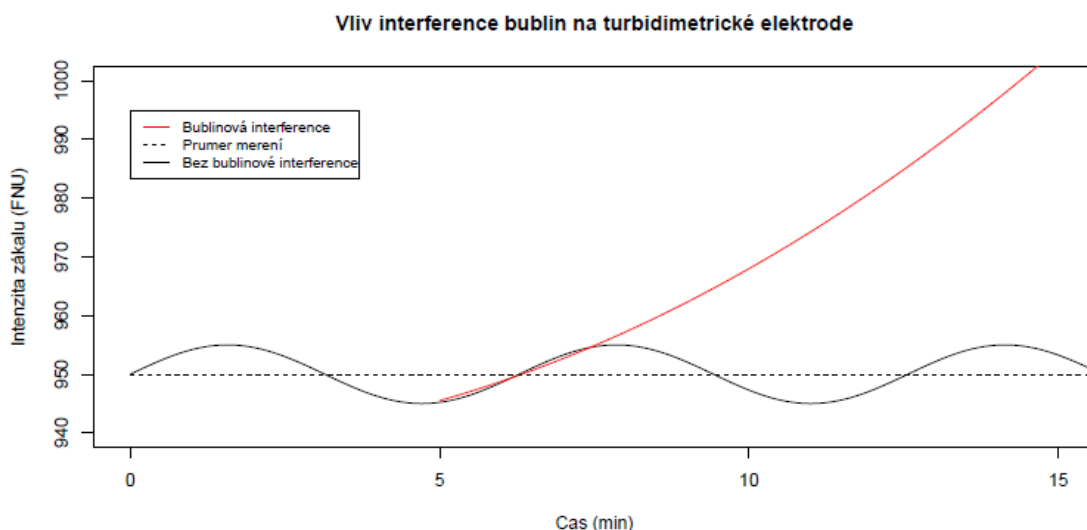
4.3.1 Teplota

Teplota vhodná pro záchyt a je v rozmezí 0-40 °C z důvodu, že při vyšších teplotách dochází ke snížení účinnosti absorpce chlorovodíku do kapaliny. Teplota tedy byla vybrána a udržována na 5 °C. Důvody byly následující. Elektrody, které se při experimentech byly vystaveny nižší teplotě než 5 °C, měly mnohem větší chybovost měření, a sice 15 %. Na druhou stranu reakce chlorovodíku s uhličitánem vápenatým je exotermická, stejně jako rozpouštění chlorovodíku ve vodě. Nižší teplota posouvá rychlost reakce směrem k produktům. Navíc bez dodatečného chlazení by po určité době mohlo dojít k zvýšení teploty nad mez, pro kterou je měřicí systém konstruován. Kromě hodnoty pH, ovlivňuje mnoho faktorů účinnost měření, přičemž teplota je jedním z nejvýznamnějších (47).

4.4 Turbidimetrická elektroda

Hodnoty FNU získané během měření turbidimetrickou elektrodou systematicky oscilují okolo daných hodnot, jak je vidět na grafu na Obr. 13. Důvodem je zřejmě uchycení bubliny plynu na snímací části senzoru a způsobující difrakci monochromatického záření produkovaného elektrodou na povrchu bubliny, takže

elektroda vyhodnotí úroveň zákalu chybně. Na grafu je vidět, jak interference vlivem bublin začne exponenciálně růst, dokud elektroda nedosáhne svého měřicí maxima (4000 FNU). V ten moment je následně zobrazena chybová hláška (tzv “error”), pokud se do té doby bublina samovolně či externím zásahem odstraní ze senzoru. Následně dojde k poklesu signálu na aktuální hodnotu. Pro zlepšení opakovatelnosti a zajištění co nejmenší chybovosti bylo testováno několik metod, jak tomu to jevu zabránit.



Obr. 13 Turbidimetrické měření s a bez bublinové interference

4.4.1 Úprava turbidimetrické elektrody

Protože bublinová interference vykazovala velmi rušivý vliv na turbidimetrickou elektrodu, bylo testováno několik způsobů, jak tomuto ulpívání bublin zamezit. Krom změny průtoků nebo umístění čidla byla také zvolena mechanická ochrana pomocí kovové mřížky. Fotografie turbidimetrické elektrody před a po instalaci mřížky je uvedena na Obr. 14.



Obr. 14 Turbidimetrické elektroda s a bez ochranné mřížky

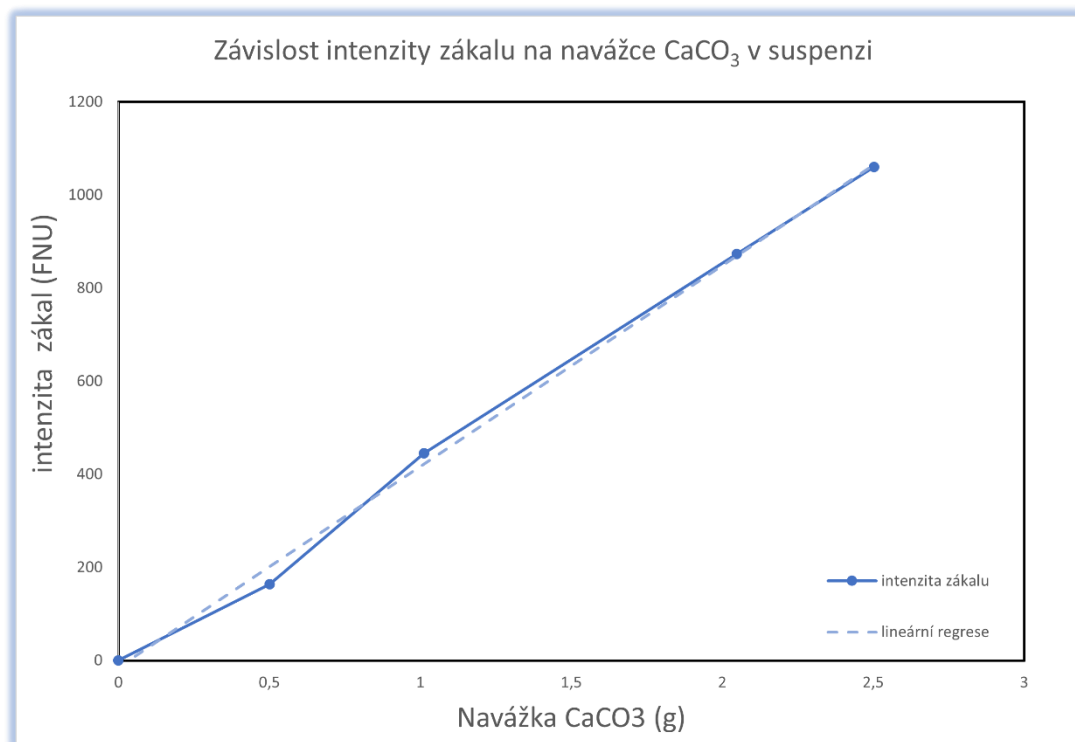
4.5 Závislost navážky CaCO_3 na intenzitě zákalu

Byla proměřena závislost intenzity zákalu (v jednotkách FNU) na hmotnosti navážky CaCO_3 . Daty byla proložena regresní lineární přímkou. Tento jednoduchý vztah mezi FNU a hmotností uhličitanu vápenatého v suspenzi je uvedený v rovnici 12. Zde písmeno m značí navážku uhličitanu vápenatého v gramech.

Dále byl z regresní přímky vypočteno maximální množství navážky uhličitanu, který je možné v používané kinetické cele použít. Maximální měřicí limit turbidimetrické elektrody je 4000 FNU. Pokud použijeme rovnici 12 pro výpočet hmotnosti navážky CaCO_3 , která způsobí zákal v hodnotě 4000 FNU, vyjde hodnota 9,3 g uhličitanu vápenatého. Zároveň se dá pomocí této rovnice vypočítat množství uhličitanu vápenatého, který již zreagoval.

Rovnice 12 Regresní vztah mezi FNU a CaCO_3

$$FNU = 422,89 \cdot m + 15,19$$



Obr. 15. Graf závislosti intenzity zákalu na navážce uhličitanu vápenatého

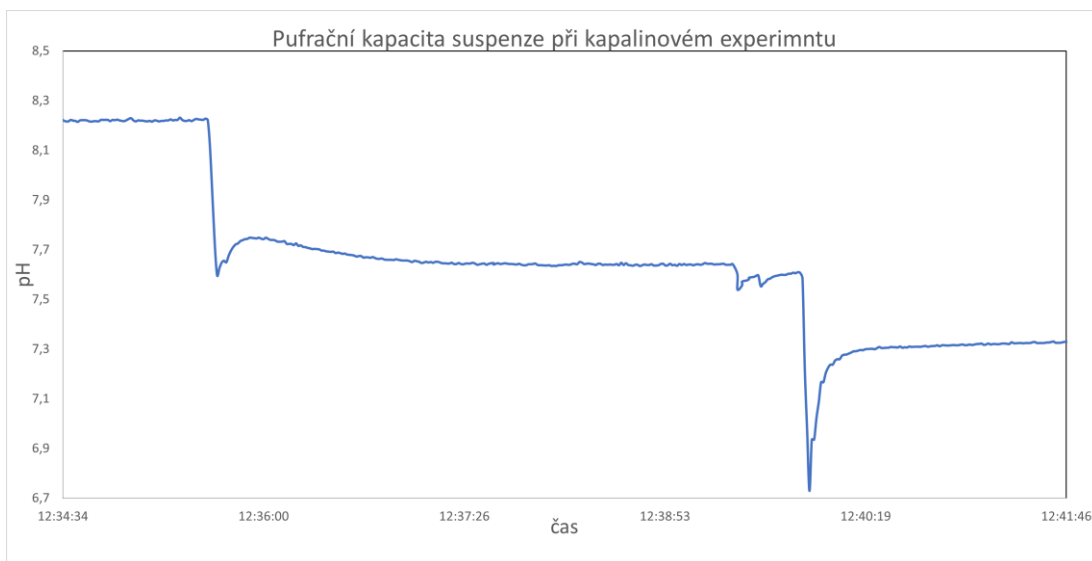
4.6 Kapalinový experiment

Pomocí kapalinového experimentu bylo možno simulovat, jak se systém zachová při prudkém nárůstu koncentrace HCl na vstupu do kinetické cely. Docházelo k prudkému poklesu pH vlivem rozpuštění kyseliny chlorovodíkové v suspenzi. Následně probíhala reakce rozpuštěné HCl s uhličitanem vápenatým. Docházelo tak k pozvolnému zvyšování pH, viz Obr.18. Pokud je dostatečně dlouho ponechán systém bez dalšího přídavku chlorovodíku, dojde k návratu pH na počáteční hladinu a současně ke snížení zákalu.

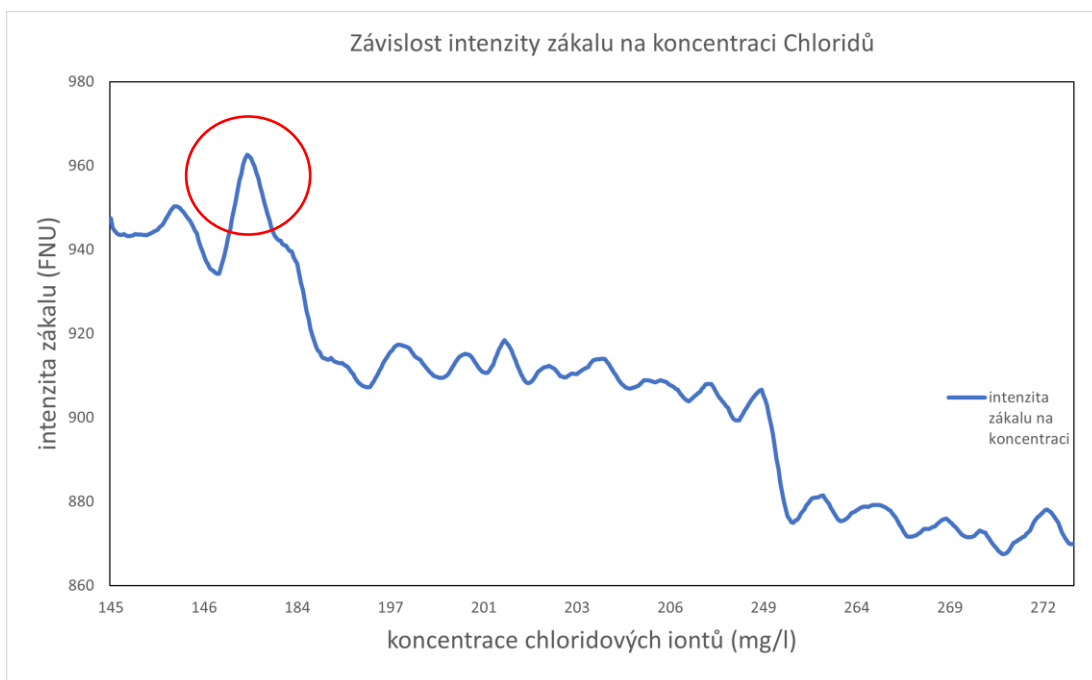
V případě, že během experimentu klesne pH vlivem přídavku HCl pod hodnotu 7, dojde ke značnému snížení sorpčních vlastností suspenze. Proto je vhodné použít suspenzi, která zároveň slouží jako pufr, který udržuje pH v rozmezí 9-7.

Dále byla ověřena pufrací kapacita suspenze. Postup i výsledky jsou však předmětem bakalářské práce, která této práci předcházela. Stručně shrnuto, pufrací kapacita roztoku obsahujícího 2,5 g uhličitanu vápenatého v jednom litru destilované vody byla 0,052 mol/l. Časová závislost pH během pufracího experimentu je zobrazena na Obr. 16. Je patrné, že se suspenze opakovaně vykazovala stejnou reakcí

na přidání definovaného množství HCl, tedy vždy došlo k prudkému poklesu pH, po kterém následovalo mírné zvyšování pH a jeho ustálení.



Obr. 16. Pufrační kapacita suspenze



Obr. 17. Závislost intenzity zákalu na koncentraci chloridů

Na grafu uvedeném na Obr. 17 je vynesena závislost koncentrace chloridů na změřené hladině zákalu. Z grafu je vidět, že s rostoucí koncentrací chloridů v roztoku klesá zákal, který je způsoben uhličitánem vápenatým. CaCO_3 se po reakci s

chlorovodíkem se rozpustí a přejde do roztoku. Úbytkem uhličitanu ve formě suspenze tedy dojde snížením hodnoty zákalu.

Dále je možné si na Obr. 17 povšimnout píku u koncentrace chloridových iontů cca 165 mg/l. Takto nepřirozeně vysoká hodnota je způsobena interferencí bubliny uchycené na elektrodě. Z grafu lze pozorovat, že vlivem nedostatečné homogenity suspenze dochází k malé oscilaci hodnot intenzity zákalu v rozmezí 5 jednotek FNU.

4.7 Plynný experiment

Během prováděných experimentů byla získána data, ze kterých byly vytvořeny příslušné grafy. Na základě trendů lineárních regresí naměřených křivek byly následně formulovány závěry, které jsou diskutovány v odstavcích níže.

Jednotlivé grafy (viz Obr. 18, Obr 19., Obr. 20 a Obr. 21) vykazují podobné trendy, například všechny ukazují stejně velkou chybu měření iontově selektivní elektrody oproti spektrofotometrickému měření. Tato chyba činí přibližně 20 %. Zároveň lze z grafů pozorovat lineární pokles intenzity zákalu (FNU). Zajímavé je chování přímky získané z hodnot koncentrací chloridů měřených pomocí ISE. Tyto přímky na Obr. 19, 20 a 21 totiž nemají stejnou směrnici tečny, což ale může být způsobeno tím, že v každém experimentu byly použity jiné přídavky HCl.

Spektrofotometrická metoda stanovení HCl má dle ČSN 75 7422 deklarovanou hodnotu chyby měření 2 %. Proto byl vytvořen matematický vztah, který výsledky koncentrací HCl získaných z měření ISE a turbidimetrickou elektrodou přepočítal na hodnoty koncentrací HCl získaných spektrofotometrickým stanovením.

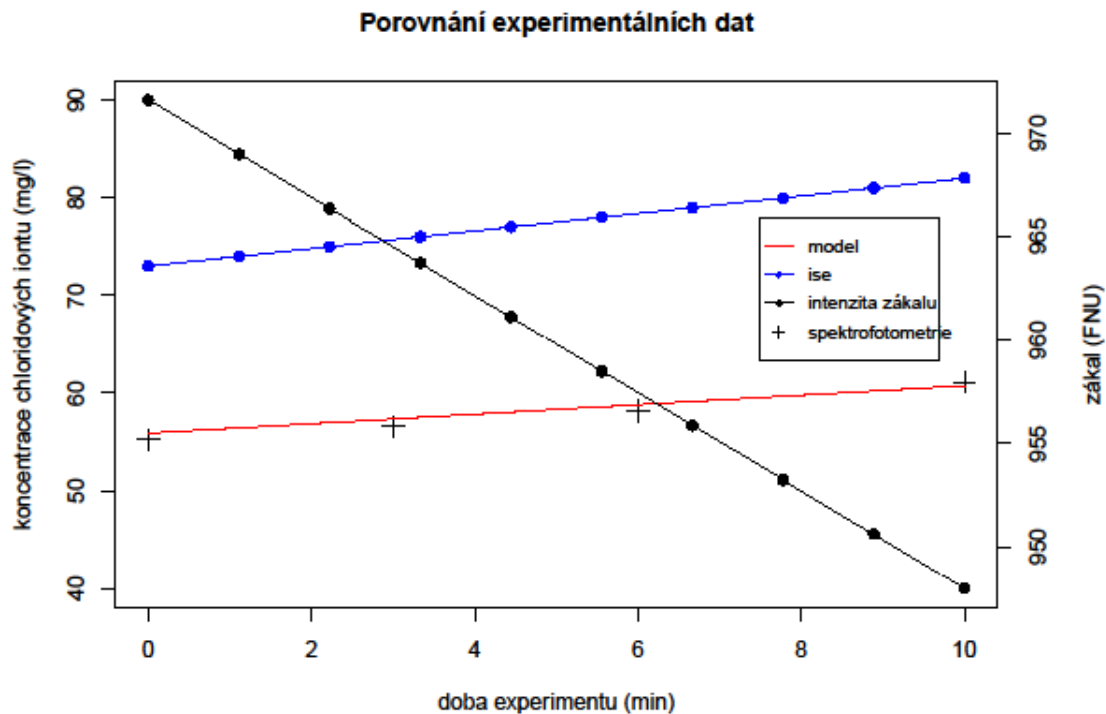
Výsledný matematický vztah pro přepočet ukázal, že vytvořený lineární model je schopný přesně přepočítat hodnoty ISE a jednotky intenzity zákalu na aktuální koncentraci chloridů v roztoku v kinetické cele. Přepočtená data z modelu pro koncentrace chloridů odpovídala hodnotám spektrofotometrie s chybou do 5 %.

Na následujících čtyřech grafech jsou zobrazeny časové závislosti koncentrace chloridových iontů získané z tří simultánně měřených veličin, a to pomocí ISE, turbidimetrie a spektrofotometrie.

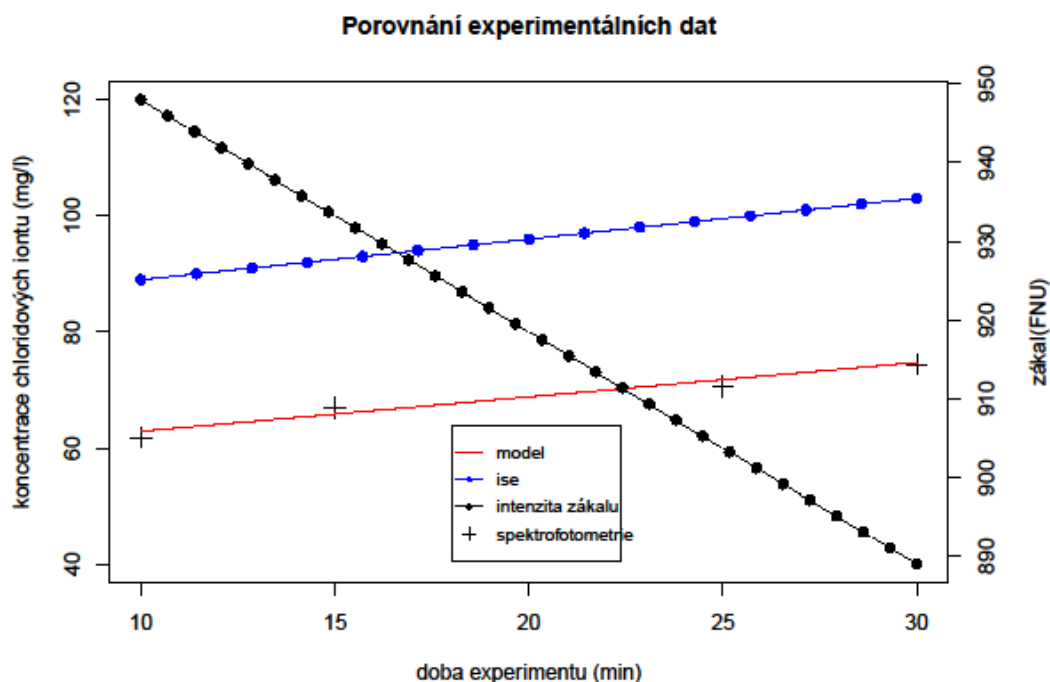
Konkrétně na Obr. 20 lze vidět časová závislost růstu koncentrace chloridů v čase, kdy dochází k úměrnému úbytku intenzity zákalu. Na vedlejší osu byla vynesena intenzita zákalu. Na zmíněném grafu jsou zároveň zobrazeny body, jejichž hodnoty byly stanoveny spektrofotometricky. Osa modelu získaná z naměřených dat se přibližuje

naměřeným bodům z spektrofotometrie. Hodnoty získané iontově selektivní elektrodou jsou ovšem nerovnoměrně posunuté vůči hodnotám ze spektrofotometrie.

Obr. 21 pak popisuje analogický experiment s větším vzorkováním a tím i delší dobou zavádění plynu.



Obr. 18 Koncentrace Cl^- v závislosti na čase získaná pomocí tří typů měření (ISE, spektrofotometrie, turbidimetrie, čas 0-10 minut



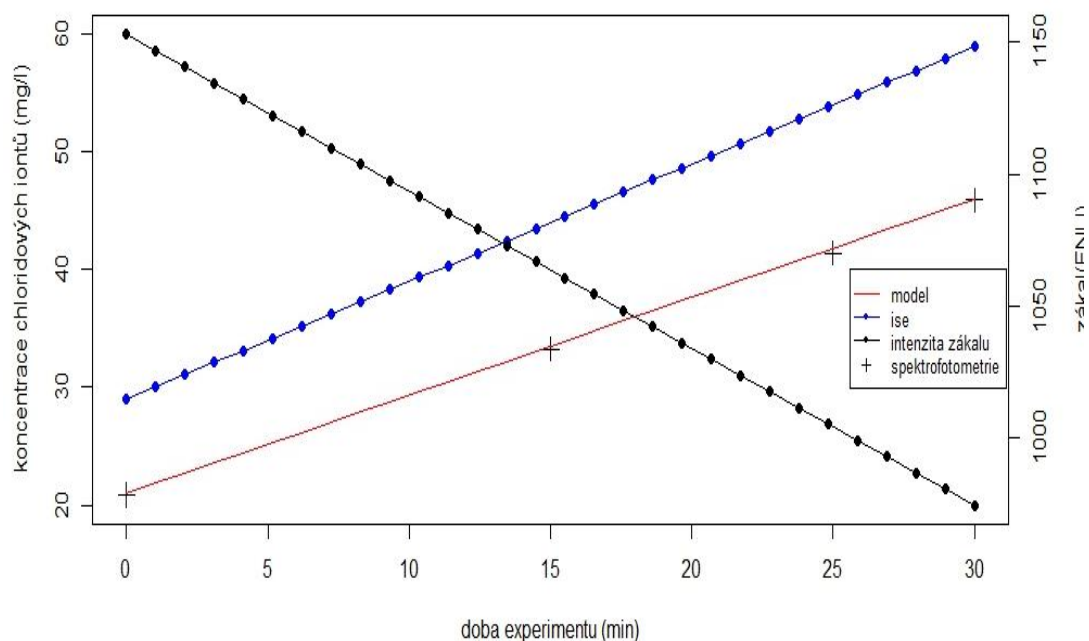
Obr. 19 Koncentrace Cl^- v závislosti na čase získaná pomocí tří typů měření (ISE, spektrofotometrie, turbidimetrie, čas 10-30 minut

Na Obr. 20 a Obr. 21 je další experiment trvající 60 minut, který byl v 30 minutě pozastaven kvůli stažení dat z turbidimetru, a následně bylo pokračováno v měření. Oproti předcházejícím experimentům v délce 30 minut se lišil nejenom délkou, ale i tím, že jako finální měření již měl tento experiment implementovány všechny drobné zmíněné úpravy k zajištění přesnosti a opakovatelnosti měření.

Na obou grafech je vidět růst koncentrace chloridů jak na iontově selektivní elektrodě, tak bodů naměřených pomocí spektrofotometrie v časovém intervalu 30 minut. Hodnoty získané iontově selektivní elektrodou jsou ovšem nerovnoměrně posunuté vůči hodnotám ze spektrofotometrie. V prvním experimentu byl úbytek intenzity zákalu 174 FNU a v druhém byl 170 FNU. Koncentrace chloridu se zvýšila v prvním experimentu o 30 mg/l a ve druhém o 34 mg/l na iontově selektivní elektrodě. Výsledky spektrofotometrie ukázali nárůst koncentrace chloridu u prvního experimentu o 25 mg/l a u druhého o 28 mg/l.

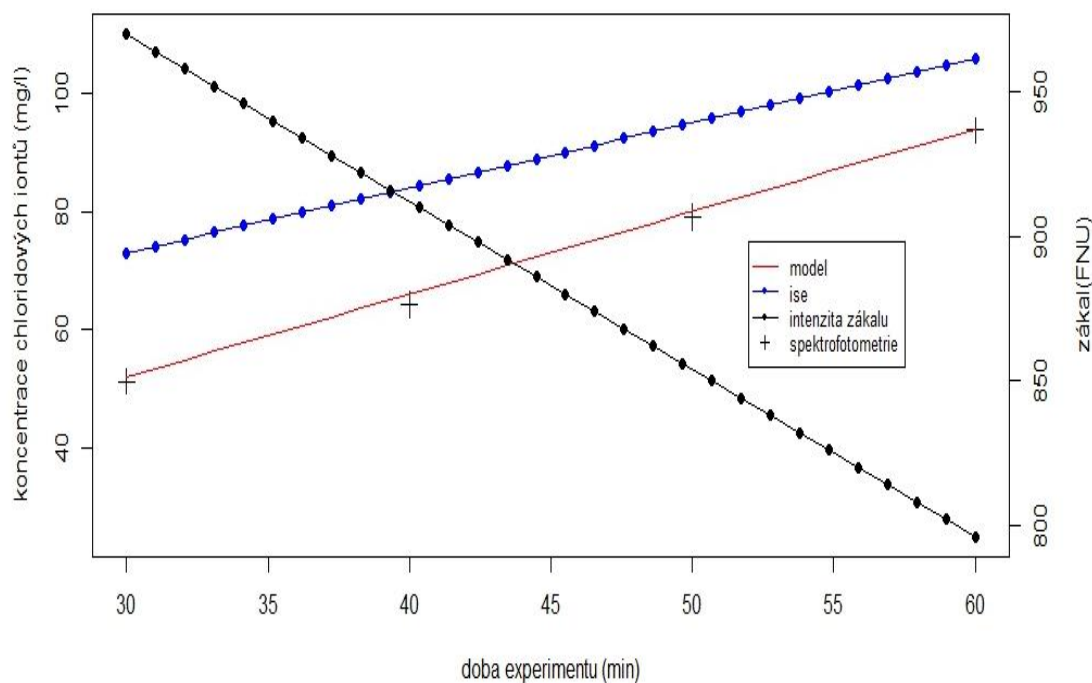
Osa modelu získaná z naměřených dat se přibližuje naměřeným bodům z spektrofotometrie.

Porovnání experimentálních dat pro plynný chlorovodík



Obr. 20 Koncentrace Cl^- v závislosti na čase získaná pomocí tří typů měření (ISE, spektrofotometrie, turbidimetrie, finální měření, čas 0-30 minut

Porovnání experimentálních dat pro plynný chlorovodík



Obr. 21 Koncentrace Cl^- v závislosti na čase získaná pomocí tří typů měření (ISE, spektrofotometrie, turbidimetrie, finální měření, čas 30-60 minut

Zmíněné matematické modely byly vytvořeny pomocí statistické analýzy v programu RStudio. Níže uvádím obecný vzorec pro přepočet FNU na koncentraci chloridových iontů. Dále je uvedena tabulka s parametry lineární modelu a vysvětlením významu jednotlivých symbolů.

Rovnice 13 Přepočet FNU na koncentraci chloridových iontů

$$C(\text{Cl}^-) = 6,211 + (A \cdot \Delta\text{FNU}) + (B \cdot C(\text{Cl}^-_{\text{kon.}})) + (C \cdot C(\text{Cl}^-_{\text{zac.}})) + D \cdot t$$

Tab. I Koeficienty modelu pro přepočet FNU na koncentraci chloridových iontů

| Zkratka | Název parametru | Jednotka | Koeficienty | Označení | Hodnota P |
|------------------------------|---------------------------------|----------|-------------|----------|-----------|
| ΔFNU | Rozdíl v intenzitě zákalu | FNU | -0,1165662 | A | 0,0015266 |
| $C(\text{Cl}_{\text{kon.}})$ | Koncentrace chloridů na konci | mg/l | 0,1724082 | B | 0,0008065 |
| $C(\text{Cl}_{\text{zac.}})$ | Koncentrace chloridů na začátku | mg/l | 0,3152700 | C | 0,0043406 |
| t | Čas | sekunda | 0,0239077 | D | 0,0048977 |

Vytvořený model byl posléze otestován na datech, která byla naměřena v následné etapě měření. Kde model predikoval velice podobné výsledky, jako byly získány ze spektrofotometrického měření, jen s větší chybou 7-8 %.

Z naměřených dat byla vytvořena tabulka teoretických hodnot pro měření různých koncentrací HCl. Pomocí modelu tak bylo vypočteno maximální množství plynu, který může být zachycen v suspenzi 9,3 g uhličitanu vápenatého, při teplotě 5 °C a průtoku plynu s HCl 3 l/min.

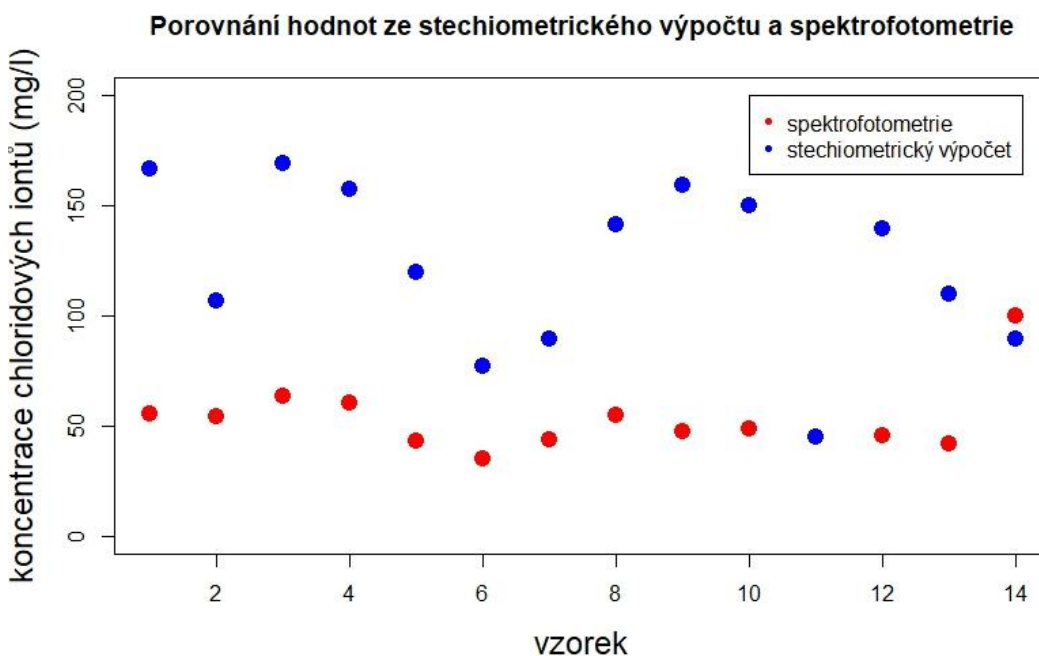
Z Tabulky II vyplývá, že je možno velmi vysokou koncentraci HCl o 5000 ppm měřit 18 h bez nutnosti dodatečné manipulace a přerušení měření.

Tab. II Maximální teoretická množství plynu proteklého při jednorázovém měření

| Koncentrace HCl v ppm | Koncentrace HCl v mg/l | Maximální objem plynu | Čas(hodiny) |
|-----------------------|------------------------|-----------------------|-------------|
| 250 | 0.373 | 66721 | 370 |
| 500 | 0.745 | 33360 | 185 |
| 1000 | 1.491 | 16680 | 92 |
| 1500 | 2.236 | 11120 | 62 |
| 2000 | 2.982 | 8340 | 46 |
| 5000 | 7.454 | 3336 | 18 |

4.8 Porovnání hodnot ze stechiometrie a spektrofotometrie

Klíčovým cílem bylo ověřit, zda a jak spolu souvisí simultánně měřené hodnoty spektrofotometrické a stanovené na základě turbidimetrie. Bylo připraveno 14 vzorků o téže koncentraci 50 mg/l Cl⁻ a ty pak změřeny metodou spektrofotometrie a turbidimetrie. Po přepočtu turbidimetrického měření na koncentraci chloridových aniontů byl vytvořen graf uvedený na Obr. 22.



Obr. 22 Porovnání výsledků koncentrací Cl⁻ měřených na 14 vzorcích turbidimetrickou elektrodou spektrofotometricky

Z pohledu na graf (Obr. 22) je vidět, že hodnoty koncentrací chloridových iontů měřených spektrofotometricky jsou vyrovnané a oscilují minimálně. Zatímco hodnoty, které jsou vypočteny ze stechiometrické rovnice rozpouštění uhličitanu v HCl, oscilují velmi významně. Byla provedena statistická analýza, zda jednotlivě body mají stejný rozptyl. Výsledkem statistické analýzy je, že body nemají stejný rozptyl (p -value = 0,00035). Jako anomálie se jeví bod 11, kdy se hodnoty přesně shodují a bod 14, kdy výpočet snížil hodnotu ještě pod hodnotu spektrofotometrie. Z toho to grafu vyplývá, že stechiometrický přepočet pomocí obecné rovnice je nevhodný, neboť chyba takto změřených koncentrací chloridů je v rozmezí 50–80 %.

5 Diskuse

V průběhu experimentů, kdy byl plynný chlorovodík zachytáván do vodné suspenze uhličitanu vápenatého bylo prokázáno, že tato suspenze má velkou absorpční kapacitu pro chlorovodík. Vlivem tohoto zjištění byl CaCO_3 podroben mikroskopické analýze, při které bylo zjištěno, že částice CaCO_3 nemají tvar ideální koule a ani nejsou stejně velké. Předpoklad na základě teorie SCM byl, že s přibývajícím množstvím HCl , a tedy zmenšujícím se jádrem částic by mohlo docházet ke snižování rychlosti chemické reakce mezi HCl a CaCO_3 . Tento pokles reakční rychlosti však nebyl pozorován.

Rozpustnost uhličitanu vápenatého v čisté vodě je 1,4 mg/l, což znamená, že v kinetické cele bude rozpuštěno 0,014 g na úkor ztráty zákalu suspenze. Reakce samotná také může probíhat v různými mechanismy, může reagovat plynný chlorovodík s rozpuštěným uhličitanem a zároveň s pevným uhličitanem, který je ve vznosu.

Turbidimetrie se prokázala jako vhodná metoda pro stanovování koncentrace chloridů na základě ubytku pevné části suspenze po reakci s chlorovodíkem, ale pouze za určitých podmínek. Jako rušivé faktory se ukázaly: bubliny plynu, vnější světlo kvůli interferenci s elektrodou. Při prvních experimentech byla využita hliníková fólie na blokování okolního světla a zároveň vhodný jako tepelný izolant. Hliníková fólie způsobovala vážný problém. Následující experimenty prokázaly znatelnou interferenci, která vznikla na rozmezí skla a hliníkové fólie, neboť tato fólie se chovala jako zrcadlo. Následně byl místo hliníkové fólie použit papír, který se ukázal jako nejlepší dostupné řešení. Další alternativou by bylo kinetickou celu a turbidimetrickou elektrodu umístit do tmavé místnosti bez světla.

Měření koncentrace HCl je možné také pouze samostatně turbidimetrickou elektrodou. Pomocí této metody a následného přepočtu lze převést úbytek zákalu na koncentraci HCl , a to přes stechiometrii reakce (viz rovnice 12), ačkoliv úbytek zákalu nemusel být vždy způsoben pouze chlorovodíkem. Na druhou stranu využití ISE lze měřit pouze chloridy. Z toho vyplývá, že turbidimetrii je možné považovat za neselektivní metodu, oproti selektivní ISE metodě. Během experimentu je hodnoty koncentrací chloridů získané oběma metodami vzájemně korelovat. Pokud dojde k zachytu kyselého plynu, který není chlorovodík tak turbidimetrie samotná zaznamená falešný signál, což je nevhodné a každý kyselý plyn by reagoval trochu

jinak což by vedlo ke značnému dopadu na výsledné hodnoty, které by byly získány pomocí přepočtu výsledků z turbidimetrie.

Další obtíže při měření jsou způsobovány nedostatečným mícháním suspenze, neboť může docházet k lokálnímu snížení koncentrace částic, a to vede k poklesu intenzity zákalu.

Během experimentů byly testovány roztoky pro úpravu iontové síly. Činidlo Cisa A reagovalo s uhličitanem, a proto bylo pro systém se suspenzí uhličitanu vápenatého nevhodné. Proto bylo pro zajištění dostatečné iontové síly v suspenzi přidáváno činidlo Cisa B, které pak bylo později nahrazeno roztokem KNO_3 o koncentraci 1 mol/l. Tato náhrada se ukázala být dostatečně vhodnou alternativou při měření chloridů pomocí ISE.

Obecně lze říci, že rychlost odezvy iontově selektivní elektrody se zvyšuje s rostoucí koncentrací iontů v roztoku a s rostoucí teplotou roztoku. Nicméně, příliš vysoká koncentrace iontů může vést k nasycení elektrody a zpomalit odezvu. Stejně tak příliš vysoká teplota může vést k nižšímu záchytu a převod chlorovodíku z plynu do kapaliny tak není kvantitativní.

Dalším faktorem, který ovlivňuje odezvu iontově selektivní elektrody, je čas potřebný k dosažení rovnovážného stavu mezi elektrodou a roztokem. Tento čas se nazývá doba odezvy a může být různá v závislosti na konkrétní elektrodě a podmínkách měření. Například elektroda používaná k měření pH má obvykle kratší dobu odezvy než elektroda používaná k měření iontů s nízkou koncentrací.

Celkově lze říci, že rychlost odezvy iontově selektivní elektrody je komplexním jevem, který závisí na mnoha faktorech a může být ovlivněn mnoha proměnnými. Proto je možné, že iontově selektivní elektrody použité v této experimentální aparatuře mají nestandardně větší chybovost.

Jednou z hlavních nevýhod záchytu chlorovodíku do suspenze je jeho neselektivnost. Jakýkoliv plyn zavedený do systému, který při rozpouštění ve vodě produkuje kyselinu, může způsobit úbytek uhličitanu. Následně pak použitý matematický model pro přepočet zákalu na koncentraci chloridů poskytne chybně nadhodnocené výsledky.

Jednou z možností, jak tomuto zabránit, je správné umístění měřicího systému. Pokud by se jednalo například o spalovací proces a systém by byl umístěn až za technologii odstranění oxidů dusíku, mohlo by to vést k interferenci měření vlivem čpavkového skluzu, který by do systému přinášel amoniak. Zde ovšem nastává

problém, neboť pro technologie odstranění oxidů dusíku je považován chlorovodík za katalytický jed, který by mohl nenávratně poškodit katalyzátory tím, že dojde k negativnímu ovlivnění aktivní vrstvy katalyzátoru. Pro odstranění druhé kyselé složky by se dalo použít selektivní filtry na SO_2 a SO_3 . Problém tohoto typu odstraňování, pokud probíhá na principu absorpce, je ten, že jen velmi malá pravděpodobnost, že bude zachytávat pouze oxidy síry. Měření pouze pomocí turbidimetrie není vhodné pro směsné plyny, pouze pokud by se v této směsi vyskytoval pouze jeden kyselý plyn. Pro směs plynů, kde se vyskytují dva a více kyselých plynů, je vhodné kombinovat tyto dvě elektrody, aby se zabránilo chybné interpretaci výsledků získaných pouze elektrodou turbidimetrickou.

Tato neselektivnost turbidimetrického stanovení chloridů se však dá využít, pokud je potřeba měřit například sírany nebo dusitany. Například pokud by byla potřeba měřit SO_2 nebo SO_3 , bylo by možné použít dusičnan barnatý, který při kontaktu s oxidy síry tvoří nerozpustný síran barnatý, který je možné změřit pomocí turbidimetrického senzoru. Takto podobně lze postupovat i u ostatních složek v plynu jako je například NO_x a NH_3 .

Jednou ze zajímavých možností, jak zlepšit stávající metodu měření, by byl systém, který by využíval vodní vývěvu pro nasávání vzorkovacího plynu. Na průtok 3 l/min by stačilo čerpadlo, které by udržovalo stejný průtok v potrubí, kdy výstup by musel projít skrz degaser, který by odstraňoval bubliny. Tato suspenze zbavená bublin by neinterferovala s turbidimetrickým senzorem a získaná data by teoreticky mohla být přesnější.

Pro vytvořený matematický model pro převod hodnot intenzity zákalu a koncentrace chloridů z iontově selektivní elektrody na reálnou koncentraci chloridů v roztoku proběhlo několik testů. Jelikož byly splněny předpoklady daného modelu, mohu s jistotou prohlásit, že tento model, který jsem zvolil, je vhodný a výsledky, které poskytuje, jsou spolehlivé.

6 Závěr

Cílem práce bylo vytvořit metodiku pro kontinuální stanovování chlorovodíku v plynu v laboratorním měřítku. Metodika využívá absorpci chlorovodíku z plynu do suspenze uhličitanu vápenatého a vody v kinetické cele. Koncentrace chloridů v roztoku je měřena pomocí iontově selektivní elektrody. V kinetické cele také byla měřena intenzita zákalu pomocí turbidimetrie. Byl vytvořen vzorec pro přepočítání navážky uhličitanu vápenatého na jednotky intenzity zákalu. Dále byly identifikovány rušivé vlivy pro turbidimetrické měření jako jsou denní světlo a bubliny. Po identifikaci vlivů byly otestovány metody, jak tyto vlivy eliminovat. Interference způsobená denním světlem byla eliminována za pomoci listu papíru, který snížil průchozí světlo do kinetické cely. Bubliny na senzoru turbidimetrické elektrody způsobují optickou interferenci, jenž vede k falešně pozitivnímu signálu. Byly otestovány různé způsoby odstranění bublin. Nejučtenější způsoby byly změna sklonu elektrody, omývání senzoru elektrody proudící kapalinou a umístění ochranného krytu který zabránil usazování bublin na senzoru elektrody.

Pevná složka suspenze byla podrobena mikroskopické analýze. Na základě analýzy bylo zjištěna členitost povrchu částic před začátkem a po ukončení experimentu. Z analýzy vyplynulo, že velikost částic se zmenšila jejich povrch měl ostřejší hrany. Velikost částic a jejich četnost byla zjištěna pomocí laserového analyzátoru. Z výsledků této granulometrie vyplynulo, že pevný podíl suspenze CaCO_3 obsahoval nehomogenní distribuci velikosti částic. Z přírůstků koncentrace chloridů a ubytku intenzity zákalu byl vytvořen korekční model pro výslednou koncentraci chloridů v kapalině. Průměrná chyba iontově selektivní elektrodě a turbidimetrie bez korekce je 20 % v porovnání spektrofotometrickou analýzou, jejíž chyba je 2 %. Po korekci byla chyba měření snížena na 5 %.

Vytvořená metodologie umožňuje měřit kontinuálně koncentrace chlorovodíku z plynu s nízkými náklady a bez toxických vedlejších produktů analýzy. Díky zjištěným poznatkům je tato metoda potenciálně perspektivní pro průmyslové využití.

Citovaná literatura

1. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (online). Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2000 [cit. 2023-03-06]. ISBN 0471238961.
2. ZONDLO, Mark A., Paula K. HUDSON, Anthony J. PRENNI a Margaret A. TOLBERT. Chemistry and Microphysics of Polar Stratospheric Clouds and Cirrus Clouds. *Annual Review of Physical Chemistry* (online). 2000, 51(1), 473-499 [cit. 2023-03-06]. ISSN 0066-426X.
3. PANU, Hildén, Rajamäki TIMO, Fordell THOMAS, Jarkko MAKKONEN, Sergei ALYSHEV, Alexandr KHARAKHORDIN a Sergei FIRSTOV. Real-time HCl gas detection at parts-per-billion level concentrations utilising a diode laser and a bismuth-doped fibre amplifier. *Measurement Science and Technology* (online). 2021, 32(5) [cit. 2023-03-06]. ISSN 0957-0233. Dostupné z: doi:10.1088/1361-6501/abd651.
4. PLUMLEE, G.S., S.A. MORMAN, G.P. MEEKER, T.M. HOEFEN, P.L. HAGEMAN a R.E. WOLF. The Environmental and Medical Geochemistry of Potentially Hazardous Materials Produced by Disasters. In: *Treatise on Geochemistry* (online). Elsevier, 2014, 2014, s. 257-304 [cit. 2023-03-06]. ISBN 9780080983004. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-095975-7.00907-4.
5. ANZA, M., Y. KALUGINA, L. WIESENFELD, A. FAURE a F. LIQUE. New insights on the HCl abundance in the interstellar medium. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* (online). 2014, 443(4), 3351-3358 [cit. 2023-03-06]. ISSN 1365-2966.
6. PANU, Hildén, Rajamäki TIMO, Fordell THOMAS, Jarkko MAKKONEN, Sergei ALYSHEV, Alexandr KHARAKHORDIN a Sergei FIRSTOV. Real-time HCl gas detection at parts-per-billion level concentrations utilising a diode laser and a bismuth-doped fibre amplifier. *Measurement Science and Technology* (online). 2021, 32(5) [cit. 2023-03-06]. ISSN 0957-0233. Dostupné z: doi:10.1088/1361-6501/abd651.
7. DIMESKI, Goce, Tony BADRICK a Andrew St JOHN. Ion Selective Electrodes (ISEs) and interferences—A review. *Clinica Chimica Acta* (online). 2010, 411(5-6), 309-317 [cit. 2023-03-06]. ISSN 00098981. Dostupné z: doi:10.1016/j.cca.2009.12.005.
8. GBOR, Philip K a Charles Q JIA. Critical evaluation of coupling particle size distribution with the shrinking core model. *Chemical Engineering Science* (online). 2004, 59(10), 1979-1987 [cit. 2023-03-06]. ISSN 00092509.
9. SAFARI, Vida, Gilnaz ARZPEYMA, Fereshteh RASHCHI a Navid MOSTOUFI. A shrinking particle—shrinking core model for leaching of a zinc ore containing silica. *International Journal of Mineral Processing* (online). 2009, 93(1), 79-83 [cit. 2023-03-29]. ISSN 03017516. Dostupné z: doi:10.1016/j.minpro.2009.06.003
10. Lecomte, T. et al.: Best Available Techniques (BAT) Reference Document for The Large Combustion Plants. European IPPC Bureau, Seville, 2017, 940 p. ISBN 978-92-79-74303-0.
11. ZHONG-ZHEN, Ma, Tian ZUO-JI, Zhou YU-BING, Yang XIAO-FA a Tian YUAN. Geochemical characterization and origin of crude oils in the Oriente basin, Ecuador, South America. *Journal of South American Earth Sciences* (online). 2020, 104 [cit. 2023-03-07]. ISSN 08959811. Dostupné z: doi:10.1016/j.jsames.2020.102790.
12. Wu, B. & Li, Y. & Zhu, J.. (2014). Insight to the origins of corrosive component hydrogen chloride in distillation process of crude oil. *Shiyou Xuebao, Shiyou Jiagong/Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*. 30. 1034-1042.

13. PAPASOULIOTIS, George D. a SOTIRCHOS, Stratis V. Hydrogen chloride effects on the CVD of silicon carbide from methyltrichlorosilane. *Chemical Vapor Deposition*, 1998, 4.6: 235-246.
14. Final Publishable Report Metrology for Airborne Molecular Contaminants II (17IND09) [online]. In: . 1.4. 2018, s. 1-11 [cit. 2023-03-30]. Dostupné z: <http://empir.npl.co.uk/metamcii/>
15. Solomon, S., 1999. Stratospheric ozone depletion: a review of concepts and history. *Rev. Geophys.* 37, 275e316. <http://dx.doi.org/10.1029/1999RG900008>. SOLOMON, Susan. Stratospheric ozone depletion: A review of concepts and history. *Reviews of Geophysics* (online). 1999, 37(3), 275-316 [cit. 2023-03-29]. ISSN 87551209. Dostupné z: doi:10.1029/1999RG900008
16. SANHUEZA, EUGENIO. Hydrochloric acid from chlorocarbons: a significant global source of background rain acidity. *Tellus B* (online). 2001, 53(2), 122-132 [cit. 2023-03-07]. ISSN 0280-6509. Dostupné z: doi:10.1034/j.1600-0889.2001.d01-11.x.
17. ATASHGAHI, Siavash, Martin G. LIEBENSTEINER, Dick B. JANSSEN, Hauke SMIDT, Alfons J. M. STAMS a Detmer SIPKEMA. Microbial Synthesis and Transformation of Inorganic and Organic Chlorine. Compounds. *Frontiers in Microbiology* (online). 2018, 9 [cit. 2023-03-07]. ISSN 1664-302X. Dostupné z: doi:10.3389/fmicb.2018.03079.
18. RUTALA, W A a D J WEBER. Uses of inorganic hypochlorite (bleach) in health-care facilities. *Clinical Microbiology Reviews* (online). 1997, 10(4), 597-610 [cit. 2023-03-07]. ISSN 0893-8512. Dostupné z: doi:10.1128/CMR.10.4.597.
19. Hagen, P. E., and Walls, M. P. (2005). The Stockholm Convention on persistent organic pollutants. *Nat. Resour. Environ.* 19, 49–52.
20. ARTZELL, G.E., A.F. GRAND a W.G. SWITZER. Modeling of Toxicological Effects of Fire Gases: VI. Further Studies on the Toxicity of Smoke Containing Hydrogen Chloride. *Journal of Fire Sciences* (online). 1987, 5(6), 368-391 [cit. 2023-03-08]. ISSN 0734-9041. Dostupné z: doi:10.1177/073490418700500602.
21. Leri, A. C., and Myneni, S. C. B. (2010). Organochlorine turnover in forest ecosystems: the missing link in the terrestrial chlorine cycle. *Glob. Biogeochem. Cycles* 24:GB4021. doi: 10.1029/2010gb003882.
22. ZUEV, V.V., N.E. ZUEVA, E.S. SAVELIEVA a V.V. GERASIMOV. The Antarctic ozone depletion caused by Erebus volcano gas emissions. *Atmospheric Environment* (online). 2015, 122, 393-399 [cit. 2023-03-07]. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2015.10.005.
23. MANKIN, William G. a M. T. COFFEY. Increased Stratospheric Hydrogen Chloride in the El Chichón Cloud. *Science* (online). 1984, 226(4671), 170-172 [cit. 2023-03-07]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.226.4671.170.
24. XU, Ranyun, Yawei XIE, Jinping TIAN a Lyujun CHEN. Adsorbable organic halogens in contaminated water environment: A review of sources and removal technologies. *Journal of Cleaner Production* (online). 2021, 283 [cit. 2023-03-22]. ISSN 09596526. Dostupné z: doi:10.1016/j.jclepro.2020.124645.
25. ASPLUND, G., A. GRIMVALL a C. PETTERSSON. Naturally produced adsorbable organic halogens (AOX) in humic substances from soil and water. *Science of The Total Environment* (online). 1989, 81-82, 239-248 [cit. 2023-03-22]. ISSN 00489697. . Dostupné z: doi:10.1016/0048-9697(89)90130-7.
26. SIMPSON, William R., Steven S. BROWN, Alfonso SAIZ-LOPEZ, Joel A. THORNTON a Roland VON GLASOW. Tropospheric Halogen Chemistry: Sources,

- Cycling, and Impacts. *Chemical Reviews* (online). 2015, 115(10), 4035-4062 [cit. 2023-03-07]. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr5006638.
27. GUO, Xiao-fen, Xue-lian YANG, Haibin LI, Chuang-zhi WU, Yong CHEN, Fan LI a Ke-Chang XIE. Release of Hydrogen Chloride from Combustibles in Municipal Solid Waste. *Environmental Science & Technology* (online). 2001, 35(10), 2001-2005 [cit. 2023-03-08]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es991208r.
28. KALICHINI, M. The role of pulp potential and the sulphidization technique in the recovery of sulphide and oxide copper minerals from a complex ore. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy* [online]. 2017, 117(8), 803-810 [cit. 2023-03-29]. ISSN 24119717. Dostupné z: doi:10.17159/2411-9717/2017/v117n8a11
29. REN, Xiaohan, Rui SUN, Hsun-Hsien CHI, Xiaoxiao MENG, Yupeng LI a Yiannis A. LEVENDIS. Hydrogen chloride emissions from combustion of raw and torrefied biomass. *Fuel* (online). 2017, 200, 37-46. [cit. 2023-03-08]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2017.03.040.
30. MCCULLOCH, Archie, Michael L. AUCOTT, Carmen M. BENKOVITZ, Thomas E. GRAEDEL, Gary KLEIMAN, Pauline M. MIDGLEY a Yi-Fan LI. Global emissions of hydrogen chloride and chloromethane from coal combustion, incineration and industrial activities: Reactive Chlorine Emissions Inventory. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (online). 1999, 104(D7), 8391-8403 [cit. 2023-03-08]. ISSN 01480227. Dostupné z: doi:10.1029/1999JD900025.
31. O'MARA, M. M. Combustion of PVC. *Pure and Applied Chemistry* (online). 1977, 49(5), 649-660 [cit. 2023-03-29]. ISSN 1365-3075. Dostupné z: doi:10.1351/pac197749050649
32. SKÁCEL, František a Viktor TEKÁČ. *Analýza ovzduší*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2019. ISBN 978-80-7592-038-6.
33. KARAYILDIRIM, Tamer, Jale YANIK, Mithat YUKSEL, Mehmet SAGLAM, Cornelia VASILE a Henning BOCKHORN. The effect of some fillers on PVC degradation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (online). 2006, 75(2), 112-119 [cit. 2021-03-12]. ISSN 01652370.
34. REN, Xiaohan, Xiaoxiao MENG, Aidin PANAH, Emad ROKNI, Rui SUN a Yiannis A. LEVENDIS. Hydrogen Chloride Release From Combustion of Corn Straw in a Fixed Bed. *Journal of Energy Resources Technology* (online). 2018, 140(5) [cit. 2023-03-08]. ISSN 0195-0738. Dostupné z: doi:10.1115/1.4038313.
35. FU, Xiao, Tao WANG, Shuxiao WANG, Lei ZHANG, Siyi CAI, Jia XING a Jiming HAO. Anthropogenic Emissions of Hydrogen Chloride and Fine Particulate Chloride in China. *Environmental Science & Technology* (online). 2018, 52(3), 1644-1654 [cit. 2023-03-06]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.7b05030.
36. ZHANG, Bingqing, Huizhong SHEN, Xiao YUN, et al. Global Emissions of Hydrogen Chloride and Particulate Chloride from Continental Sources. *Environmental Science & Technology* (online). 2022, 56(7), 3894-3904 [cit. 2023-03-06]. ISSN 0013-936X.
37. BEITEL, J. J., et al. Hydrogen chloride transport and decay in a large apparatus: II. Variables affecting hydrogen chloride decay. *Journal of fire sciences*, 1987, 5.2: 105-145.
38. ABDEL-RAHMAN, A. A. On the emissions from internal-combustion engines: a review. *International Journal of Energy Research*, 1998, 22.6: 483-513.
39. JECHA, David. *Absorpční čištění spalin vznikajících spalováním odpadů* (online). Brno, 2010 [cit. 2023-03-29]. Dostupné z:

<http://hdl.handle.net/11012/9754>. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. Ústav procesního inženýrství. Vedoucí práce Ladislav Běbar.

40. POSKROBKO, Sławomir, Danuta KRÓL a Jan ŁACH. Hydrogen Chloride Bonding with Calcium Hydroxide in Combustion and Two-Stage Combustion of Fuels from Waste. *Energy & Fuels* (online). 2012, 26(2), 842-853 [cit. 2023-03-08]. ISSN 0887-0624. Dostupné z: doi:10.1021/ef2016599.
41. NOVOTNY, Etelvino Henrique, Claudia Maria Branco de Freitas MAIA, Márcia Thaís de Melo CARVALHO a Beáta Emöke MADARI. BIOCHAR: PYROGENIC CARBON FOR AGRICULTURAL USE - A CRITICAL REVIEW. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* (online). 2015, 39(2), 321-344 [cit. 2023-03-21]. ISSN 0100-0683. Dostupné z: doi:10.1590/01000683rbc20140818.
42. BASU, Prabir. *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction* (online). San Diego, CA, United States: Elsevier, 2018 [cit. 2023-03-08]. ISBN 9780128129920. Dostupné z: doi:10.1016/C2016-0-04056-1.
43. HARTZELL, G. E., GRAND, Arthur F. a SWITZER, W. G. Modeling of toxicological effects of fire gases: VI. Further studies on the toxicity of smoke containing hydrogen chloride. *Journal of fire sciences*, 1987, 5.6: 368-391.
44. MEUZELAAR, Heleen, Jiawen LIU, Stefan PERSIJN, Janneke VAN WIJK a Adriaan M.H. VAN DER VEEN. Trace level analysis of reactive ISO 14687 impurities in hydrogen fuel using laser-based spectroscopic detection methods. *International Journal of Hydrogen Energy* (online). 2020, 45(58), 34024-34036 [cit. 2023-03-08]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2020.09.046.
45. NOHAVOVÁ, Ivana. Titrační stanovení s termometrickou indikací. 2012. Bakalářská práce. Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie. Vedoucí práce Opekar, František.
46. HOFMANN, Jaroslav a Marie URBANOVÁ. *Fyzika I. Vyd. 3., přeprac.* Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2011. ISBN 978-80-7080-777-4.
47. CHARLES, B. a FREDEEN, Kenneth J. *Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry*. Perkin Elmer Corp, 1997, 3.2.
48. GARCA, R. a A. P. Atomic Absorption Spectrometry (AAS). In: AKHYAR FARRUKH, Muhammad, ed. *Atomic Absorption Spectroscopy* [online]. InTech, 2012, 2012-01-20 [cit. 2023-03-29]. ISBN 978-953-307-817-5. Dostupné z: doi:10.5772/25925
49. *The Characterization of Chemical Purity* (online). Elsevier, 1971 [cit. 2023-03-23]. ISBN 9780408701457. Dostupné z: doi:10.1016/C2013-0-11774-6.
50. JOHN WILEY & SONS INC, ed. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (online). Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2000 [cit. 2023-03-23]. ISBN 9780471238966.
51. KITCHENER, Ben GB, John WAINWRIGHT a Anthony J PARSONS. A review of the principles of turbidity measurement. *Progress in Physical Geography: Earth and Environment* (online). 2017, 41(5), 620-642 [cit. 2023-03-13]. ISSN 0309-1333. Dostupné z: doi:10.1177/0309133317726540.
52. VÁVROVÁ J., 2012: Turbidimetrie (online) [cit. 2023.03.29], dostupné z < <https://www.dastacr.cz/DS3/hypertext/JVABU.html>>.
53. MELIK, D. H. a FOGLER, H. Scott. Turbidimetric determination of particle size distributions of colloidal systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1983, 92.1: 161-180.

54. MUSAEV, Kh N., KOZIN, G. M. a NIKONOVICH, G. V. Application of the turbidimetric titration method to study the molecular-weight distribution of sulfite cellulose in acetylation. *Fibre Chemistry*, 1990, 22.6: 403-406.
55. NECHAD, Bouchra, RUDDICK, K. G. a NEUKERMANS, Griet. Calibration and validation of a generic multisensor algorithm for mapping of turbidity in coastal waters. In: *Remote Sensing of the Ocean, Sea Ice, and Large Water Regions 2009*. SPIE, 2009. p. 161-171.
56. PĚKNICOVÁ, Markéta a Dagmar KRUCINOVÁ. *Analýza organických látek: sborník přednášek z kurzu. Český Těšín: 2 THETA, 1999. ISBN 80-902432-9-0.*
57. VIERKORN-RUDOLPH, Beatrix, Michael SAVELSBERG a Knut BÄCHMANN. Determination of trace amounts of hydrogen chloride by derivatization with epoxides and gas chromatographic separation. *Journal of Chromatography A (online)*. 1979, 186, 219-226. [cit. 2023-03-14]. ISSN 00219673. Dostupné z: doi:10.1016/S0021-9673(00)95250-6.
58. NONOMURA, Makoto a Toshiyuki HOB0. Simultaneous determination of sulphur oxides, nitrogen oxides and hydrogen chloride in flue gas by means of an automated ion chromatographic system. *Journal of Chromatography A (online)*. 1998, 804(1-2), 151-155. [cit. 2023-03-14]. ISSN 00219673. Dostupné z: doi:10.1016/S0021-9673(98)00096-X.
59. CIBIČEK, Norbert a Jan VACEK. *Principy a využití vybraných analytických metod v laboratorní medicíně*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2014. ISBN 978-80-244-3951-8.
60. SYROVÁTKOVÁ, Jana. *Vyhodnocení vlivu elektrolytů na CMC pomocí iontově-selektivní elektrody*. Hradec Králové, 2010. Rigorózní práce. Univerzita Karlova, Farmaceutická fakulta v Hradci Králové, Katedra farmaceutické technologie. Vedoucí práce Kubiček, Vladimír.
61. DE MARCO, Roland, CLARKE, Graeme a PEJCIC, Bobby. Ion-selective electrode potentiometry in environmental analysis. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 2007, 19.19-20: 1987-2001.
62. LEE, Thomas Gankwong. System for continuously monitoring hydrogen chloride concentrations in gaseous mixtures using a chloride ion-selective electrode. *Analytical Chemistry*, 1969, 41.2: 391-392.
63. EMDE, C. Electrochemical aspects of pH electrodes. *Digestive Diseases*, 1990, 8.Suppl. 1: 18-22
64. RANT, Martin. a James W. ROSS. Use of a total ionic strength adjustment buffer for electrode determination of fluoride in water supplies. *Analytical Chemistry (online)*. 1968, 40(7), 1169-1171 [cit. 2023-03-27]. ISSN 0003-2700. Dostupné z: doi:10.1021/ac60.
65. MITRAKAS, Manassis G. a ALEXIADES, Constantinos A. A new ionic strength adjustor for nitrate analysis in waters, soils and plants using ion-selective electrode. *Microchimica Acta*, 1990, 100: 7-16.
66. BARON, M. G., NARAYANASWAMY, R. a THORPE, S. C. Hydrophobic membrane sensors for the optical determination of hydrogen chloride gas. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1996, 34.1-3: 511-515.
67. WEINELL, Claus E., et al. Hydrogen chloride reaction with lime and limestone: kinetics and sorption capacity. *Industrial & engineering chemistry research*, 1992, 31.1: 164-171.

68. LIU, Shijie. Mass Transfer Effects. In: Bioprocess Engineering (online). Elsevier, 2017, 2017, s. 949-1005 [cit. 2023-03-23]. ISBN 9780444637833. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-444-63783-3.00016-2.
69. SAFARI, Vida, et al. A shrinking particle—shrinking core model for leaching of a zinc ore containing silica. *International Journal of Mineral Processing*, 2009, 93.1: 79-83.
70. AITKEN, R. L. a MOODY, P. W. The effect of valence and ionic-strength on the measurement of pH buffer capacity. *Soil Research*, 1994, 32.5: 975-984.
71. JACKSIER, Tracey a BARNES, Ramon M. Quantitative analysis of electronic-grade anhydrous hydrogen chloride by sealed inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1994, 9.11: 1299-1303.
72. ROGGO, Yves, et al. A review of near infrared spectroscopy and chemometrics in pharmaceutical technologies. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 2007, 44.3: 683-700.
73. KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody. 2., upr. a dopl. vyd.* Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-86369-07-2.
74. BARAVKAR, A. A., KALE, R. N. a SAWANT, S. D. FTIR Spectroscopy: principle, technique and mathematics. *International Journal of Pharma and Bio Sciences*, 2011, 2.1: 513-9.
75. SKOOG, Douglas A., Donald M. WEST, F. James HOLLER a Stanley R. CROUCH. *Analytická chemie*. Přeložil Karel NESMĚRÁK, přeložil Václav ČERVENÝ, přeložil Tomáš KRÍŽEK, přeložil Eliška NOVÁKOVÁ. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2019. ISBN 978-80-7592-043-0.
76. JANČÍKOVÁ, Kristýna. *Analýza plyných produktů výboje v atmosféře podobné atmosféře měsíce Titanu* (online). Brno, 2017 [cit. 2023-03-09]. Dostupné z <http://hdl.handle.net/11012/65328>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně.
77. KLÍČ, Alois, Karel VOLKA a Miroslava DUBCOVÁ. *Fourierova transformace s příklady z infračervené spektroskopie*. Vyd. 3. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2002. ISBN 80-7080-478-5.
78. DOUŠA, Michal. *Tabulka: Vlastnosti LC detektorů*. HPLC.CZ (online). [cit. 2023-03-13]. Dostupné z <http://www.hplc.cz/Teorie/table_detectors.html>.
79. CHIN, Terence, Rong YAN, David Tee LIANG a Joo Hwa TAY. Hydrated Lime Reaction with HCl under Simulated Flue Gas Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* (online). 2005, 44(10), 3742-3748 [cit. 2021-03-09]. ISSN 0888-5885.

Seznam obrázků

- 17 - Obr. 1 Koloběh vybraných chlorovaných sloučenin v přírodě
- 21 - Obr.2 Elektromagnetické spektrum
- 24 - Obr. 3 Interakce světla na suspendovaných částicích při turbidimetrii
- 34 - Obr. 4. Schéma aparatury pro stanovení HCl pro plynné experimenty
- 35 - Obr. 5. Schéma aparatury pro stanovení HCl, pro kapalinové experimenty
- 37 - Obr. 6 Difuzor
- 38 - Obr. 7. Turbidimetrická elektroda
- 39 - Obr. 8. Přístroj pro granulometrii Partica LA-960V2
- 41 - Obr. 9. Aparatura pro turbidimetrické měření
- 46 - Obr. 10 Graf rozložení velikostní distribuce částic CaCO₃ v izopropylalkoholu
- 47 - Obr. 11 Mikroskopický snímek suspenze před reakcí s HCl
- 47 - Obr. 12 Mikroskopický snímek suspenze po reakci s HCl
- 50 - Obr. 13 Turbidimetrické měření s a bez bublinové interference
- 51 - Obr. 14 Turbidimetrické elektroda s a bez ochranné mřížky
- 52 - Obr. 15. Graf závislosti intenzity zákalu na navážce uhličitanu vápenatého
- 53 - Obr. 16. Pufrační kapacita suspenze
- 53 - Obr. 17. Závislost intenzity zákalu na koncentraci chloridů
- 55 - Obr. 18 Koncentrace Cl⁻ v závislosti na čase získaná pomocí tří typů měření (ISE, spektrofotometrie, turbidimetrie, čas 0-10 minut
- 55 - Obr. 19 Koncentrace Cl⁻ v závislosti na čase získaná pomocí tří typů měření (ISE, spektrofotometrie, turbidimetrie, čas 10-30 minut
- 57 - Obr. 20 Koncentrace Cl⁻ v závislosti na čase získaná pomocí tří typů měření (ISE, spektrofotometrie, turbidimetrie, finální měření, čas 0-30 minut
- 57 - Obr. 21 Koncentrace Cl⁻ v závislosti na čase získaná pomocí tří typů měření (ISE, spektrofotometrie, turbidimetrie, finální měření, čas 30-60 minut
- 59 - Obr. 22 Porovnání výsledků koncentrací Cl⁻ měřených na 14 vzorcích turbidimetrickou elektrodou spektrofotometricky

Seznam rovnic

- 17 - Rovnice 1. Vznik chlorovodíku z PVC během tepelných procesů
- 18 - Rovnice 2 Vznik chlorovodíku při spalování komunálního odpadu
- 18 - Rovnice 3 Vznik chlorovodíku při TORCO procesu
- 18 - Rovnice 4 Reakce chlorovodíku s oxidem měďným
- 15 - Rovnice 5 Vznik chlorovodíku redukcí oxidu měďného
- 23 - Rovnice 6 Absorbance
- 23 - Rovnice 7 Transmittance
- 23 - Rovnice 8 Lambert-Beerův zákon
- 35 - Rovnice 9 reakce chlorovodíku s uhličitanem vápenatým
- 41 - Rovnice 10 Přepočet intenzity zákalu na hmotnost CaCO₃
- 41 - Rovnice 11 Konkrétní dosazení do rovnice pro přepočet intenzity zákalu
- 51 - Rovnice 12 Regresní vztah mezi FNU a CaCO₃
- 58 - Rovnice 13 Přepočet FNU na koncentraci chloridových iontů

Seznam tabulek

- 58 - Tab. I Koeficienty modelu pro přepočet FNU na koncentraci chloridových iontů
- 59 - Tab. II Maximální teoretická množství plynu proteklého při jednorázovém měření