Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta životního prostředí

Katedra vodního hospodářství a environmentálního modelování

Bakalářská práce

Instrumentalizace stanovení kyselých složek ve spalinách

Zpracovatel: Marek Milák

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

© 2021 ČZU v Praze

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Marek Milák

Krajinářství

Územní technická a správní služba

Název práce

Instrumentalizace stanovení kyselých složek ve spalinách

Název anglicky

Instrumental (analytical) methods for determination of acid(ic) gases in flue gas

---

Cíle práce

Cílem bakalářské práce je vyvinutí metodiky pro kontinuální měření koncentrací HCl ve spalinách pomocí iontově selektivní elektrody, kdy bude HCl ze spalin absorbováno do roztoku, ve kterém bude následně kontinuálně stanovována koncentrace Cl-.

Metodika

Aktuální koncentrace chloridů v absorpčním roztoku budou měřeny iontově selektivní elektrodou. Měření iontově selektivní elektrodou bude validováno porovnáním s výsledky ze spektrofotometrie s Hg(SCN)2 dle normy ČSN EN 1911. V případě využití suspenze CaCO3 bude využito chalatometrické titrace vápníku na indikátor (Eriochromová černň T), který se do roztoku uvolní po reakci CaCO3 s HCl. Dalším měřeným parametrem systému bude kyselinová neutralizační kapacita (KNK), která bude využita pro ověření sorpčních vlastností roztoků a suspenzí. Pro suspenze bude použito například metody KNK8,3 dle normy ČSN EN ISO 9963-1 (757371) nebo KNK6,4. Na základě naměřených dat bude vybráno vhodné sorpční medium.

Doporučený rozsah práce

40 stran textu

Klíčová slova

ion-selective electrodes ; online measurement of Chloride; analytical method; ; flue gas ; titration ; spectrophotometry analytická metoda; spaliny; iontově selektivní elektrody; analytická metoda ; spektrofotometrie chloridu ; titrace ; online měření chloridů

Doporučené zdroje informací

ČSN EN 1911 (834750) Stacionární zdroje emisí – Stanovení hmotnostní koncentrace plynných chloridů vyjádřených jako HCl – Normovaná referenční metoda

HORÁKOVÁ, M. *Analytika vody.* Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2003. ISBN 80-7080-520-.

VOLKA, K. – VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE. *Analytická chemie II.* 1995. ISBN 80-7080-227-8.

Předběžný termín obhajoby

2020/21 LS – FŽP

Vedoucí práce

doc. Mgr. Marek Vach, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra vodního hospodářství a environmentálního modelování

Elektronicky schváleno dne 24. 11. 2020

prof. Ing. Martin Hanel, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 30. 11. 2020

prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.

Děkan

V Praze dne 23. 03. 2021

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci " Instrumentalizace stanovení kyselých složek ve spalinách " jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské 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 bakalářské práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušil autorská práva třetích osob.

Jsem si vědom, že na moji bakalářskou 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 bakalářské 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.

V Praze dne 25.března 2021 _____

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval Ing. Dominiku Matýskovi, za velikou pomoc při konzultacích své bakalářské práce a také bych chtěl poděkovat své rodině za trpělivost se mnou.

Instrumentalizace stanovení kyselých složek ve spalinách

Abstrakt

Spalovací procesy jsou jedním z největších antropogenních zdrojů znečištění ovzduší. Polutantů, které jsou do ovzduší vypouštěny je velká řada. Aby bylo možné environmentální dopady spalovacích procesů postupně snižovat, je nezbytně nutné, aby byla technologicky i ekonomicky dostupná řešení pro měření koncentrací jednotlivých polutantů v plynech. Chlorovodík, jehož měření je předmětem této práce, je jedním z kyselých plynů, který může být ve spalinách přítomen. Vzniká mimo jiné při spalování biomasy a odpadů.

Pro měření chlorovodíku je možno využít přístrojů, které jsou ovšem velmi drahé a v některých případech vyžadují speciálně školený personál. Norma pro stanovování chlorovodíku ČSN EN 1911 (Stanovení hmotnostní koncentrace plynných chloridů vyjádřených jako HCI - Normovaná referenční metoda) doporučuje pouze metody, u kterých je online měření velice složité nebo finančně náročné.

Práce si kladla za cíl vytvořit metodiku pro levnou a uspokojivou metodu pro kontinuální měření chlorovodíku ve spalinách nebo jiných plynech obsahujících chlorovodík. Byly nalezeny vhodné absorpční roztoky a alternativní metody stanovení chlorovodíku v plynu. Norma ČSN EN 1911 doporučuje pro záchyt chlorovodíku destilovanou vodu. Na základě měření bylo zjištěno, že využití destilované vody pro záchyt chlorovodíku je málo účinné a pro dlouhodobý odběr nevhodné. Byla vyvinuta metoda na principu záchytu chlorovodíku do suspenze vápence a měření zachyceného chlorovodíku pomocí chloridové iontově selektivní elektrody. U této metody byly zjištěny parametry, které nejvíce ovlivňují přesnost měření a na základě těchto parametrů byla vytvořena rovnice lineární regrese pro výpočet skutečné koncentrace HCl. Tento vztah snižuje možnou chybu měření celého systému pro stanovení chlorovodíku v plynu.

Klíčová slova: analýza HCl, kontinuální stanovení, čištění spalin, zpětná titrace, spalovna odpadu, emise

Instrumental (analytical) methods for determination of acid(ic) gases in flue gas

Abstract

Combustion processes belong to the largest anthropogenic sources of air pollution. There are a large number of pollutants that are released into the air. In order to gradually reduce the environmental impacts of combustion processes, solutions for the measurements of concentrations of individual pollutants in gaseous streams must be technologically and economically available. Hydrogen chloride, the measurement of which is the subject of this work, is one of the acid gases that may be present in the flue gas. Its formation can occur for example during the combustion of biomass and waste.
Different types of devices can be used for the measurement of hydrogen. These are, however, very expensive and, in some cases, require specially trained staff. The standard for the determination of hydrogen chloride ČSN EN 1911 (Determination of the mass concentration of gaseous chlorides expressed as HCl – Standard reference method) recommends only methods for which online measurement is very complex or costly.
The bachelor thesis aims to create a methodology for a cheap and satisfactory method for continuous measurement of hydrogen chloride in flue gases or other gases containing hydrogen chloride.
Suitable absorbent solutions for quantitative hydrogen chloride capture and alternative methods for the determination of hydrogen chloride gas were found.
The ČSN EN 1911 standard recommends distilled water for the capture of hydrogen chloride. Based on measurements, it was found that the use of distilled water to capture hydrogen chloride is inefficient and unsuitable for long-term absorption.
A method was developed that is based on the absorption of hydrogen chloride in a limestone suspension and subsequent determination of the captured hydrogen chloride using a chloride ion-selective electrode. Parameters that affect the accuracy of the measurement were identified and a linear regression equation was created to calculate the actual HCl concentration. This relation reduces the error of the determination of hydrogen chloride concentration in measured gas.
Keywords: HCl analysis, flue continula measurment, gas cleaning, incineration plant, waste,

Obsah

1 Úvod ... 8

2 CÍLE PRÁCE A METODIKA ... 10

3 LITERÁRNÍ ČÁST ... 11

3.1 Chlorovodík jako vybraný polutant ... 14

3.1.1 Vznik ... 14

3.1.2 Význam a využití chlorovodíku ... 15

3.1.3 Chlor v antropogenních sloučeninách ... 15

3.1.4 Emisní limity pro chlorovodík ... 16

3.1.5 Specifické emisní limity ... 17

3.2 Odběr vzorků ... 17

3.3 Metody detekce chlorovodíku ve spalinách ... 19

3.3.1 Metoda odměrné analýzy ... 19

3.3.2 Molekulová absorpční spektrometrie ... 21

3.3.3 Iontová chromatografie ... 22

3.3.4 Plynová chromatografie ... 22

3.3.5 Iontově selektivní elektroda ... 23

3.4 Čištění spalin ... 24

3.4.1 Shrnutí ... 25

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST ... 26

4.1 Pracovní aparatura ... 26

4.1.1 Kinetická cela ... 27

4.1.2 Difuzor ... 27

4.1.3 Modelový plyn ... 28

4.2 Metody stanovení chloridů ... 29

4.2.1 Použité roztoky a činidla ... 29

4.2.2 Spektrofotometrie ... 29

4.2.3 Stanovení uhličitanů metodou $KNK_{8,3}$ ... 30

4.2.4 Stanovování vápníku chelatometrickou titrací ... 31

4.2.5 Postup měření iontově selektivní elektrodou ... 31

4.3 Kontinuální stanovení chlorovodíku ... 32

4.3.1 Měření velikostí interference poměru CO_3^{2-}/Cl^- ... 33

5 Výsledky a diskuse ... 35

5.1.1 Poměr interferujících iontů ... 35

5.1.2 Optimální navážka suspenze ... 36

5.1.3 Vliv pH prostředí na měření IS elektrody ... 37

5.1.4 Výsledky měření pomocí iontově selektivních elektrod 38
5.1.5 Nepřímé stanovení chloridů jako ekvivalent vápníku 42
5.1.6 Teplota a její vliv na měření pomocí ISE 44

6 Závěr 45

7 Přílohy 51

Seznam obrázků

Obrázek 1 Proces vytvoření kalibrační funkce a testu variability (16) 13
Obrázek 2 Nákres aparatury k měření koncetrace chlorovodíku, zdroj (10) 19
Obrázek 3 Nákres aparatury 26
Obrázek 4 kinetická cela pohled z vrchu 27
Obrázek 6 difuzor v pravo celý pohled v levo pohled na keramickou vložku difizoru 28
Obrázek 8 graf závislosti rozpuštěného uhličitanu závislé na navážce uhličitanů 35
Obrázek 9 závislost zachyceného plynu na navážce vápence 36
Obrázek 10 graf pH u jednotlivých navážek vápence 38
Obrázek 11 Graf naměřených dat bez jakékoliv úpravy lineární regresí 39
Obrázek 12 naměřená reálná data v nízkých koncentracích 40
Obrázek 13 Data po zpracování regresní rovnicí a jejich přiblížení k teoretické ose 41
Obrázek 14 zpracovaná data v oblasti nízkých koncentrací chloridů s přiblížením k teoretické ose 41
Obrázek 15 Porovnání různých stanovení chloridů 43

Seznam tabulek

Tabulka 1: Obecné emisní limity znečišťujících látek 16
Tabulka 2: Kontinuálně měřené emisní limity znečišťujících látek pro spalovny odpadů 17
Tabulka 3 hmotnost navážek vápence 33
Tabulka 4 regresní parametry a koeficienty 40

1 Úvod

Tato práce se v teoretické části zabývá mapováním vzniku kyselých složek spalin, mezi které patří například patří oxidy síry, oxidy dusíku, chlorovodík, fluorovodík, a metodami jejich detekce.

V praktické části se pak zabývá optimalizací metody pro přesné měření chlorovodíku ve spalinách pro laboratorní a polo průmyslové zařízení.

Chlorovodík je nesmírně korozivní plyn s vysoce toxickými účinky na rostliny i živočichy. Přírodními procesy, vyjma tvorby žaludečních šťáv u živočichů a geneze chemolitotrofními bakteriemi [1] chlorovodík prakticky nevzniká, jeho hlavním zdrojem je lidská činnost.

Inhalace oxidů síry a dusíku může vyvolat nepříznivé účinky na živé organismy. Proto je legislativně stanoven pro taxativně vyjmenované procesy daný emisní limit. Navíc se některé tyto oxidy snadno dále kyslíkem oxidují, jsou schopné se rozpustit ve vodě a způsobovat tak vznik kyselých dešťů. Ty jsou velice nebezpečné pro celý ekosystém, kyselé deště totiž způsobují jak přímo defekty olistění rostlin, tak nepřímo změny v půdním systému [2].

Na rozdíl od NO_2 a SO_2, které jsou hlavním zdrojem kyselých dešťů, je chlorovodík jen málo spojován s kyselými dešti, avšak je hodně spojován s korozí materiálů, nepříznivými environmentálními vlivy [3] a toxickými účinky na lidský organismus. Proto je vynakládána snaha o jeho minimalizaci a odstraňování ze spalin. Chlorovodík může být součástí spalin, které vznikají při energetickém využívání odpadu buď ve spalovnách komunálního odpadu, nebo ve spalovnách nebezpečného odpadu. Při běžném spalování materiálů nevzniká ve významném množství [4], avšak pokud odpady obsahují chlorované plasty jako například PVC [5], obsah chlorovodíku ve spalinách začne prudce vzrůstat. Vzhledem k implementaci Zákona č. 541/2020 Sb. (Zákon o odpadech), který do roku 2030 nastavuje přísné podmínky pro ukládání odpadů, a tedy mnohem menší možnost skládkování, se očekává, že emise chlorovodíku budou mít striktnější legislativní řešení, neboť bude potřeba stávající kapacitu vzniklých odpadů zpracovat v nově vybudovaných spalovnách. Dalším zdrojem emisí HCl je energetika a chemický a kovozpracující průmysl [6]. Chlorovodík se stejně jako některých další znečišťující látky ve spalinách (NO_x, CO, SO_2, TZL) musí být dle vyhlášky 415/2012 Sb. měřit kontinuálně. Na rozdíl od zmíněných látek, u nichž je technika kontinuálního měření relativně jednoduchá, přesná a dostupná, bývá kontinuální měření chlorovodíku

problematické. Emisní limity pro chlorovodík jsou uvedeny v příloha č. 4 k vyhlášce 450/2012 Sb.

Mezi zvláštnosti měření chlorovodíku patří i to, že online (tedy kontinuální) metoda stanovení vypouštěných koncentrací může být pro některé spalovny či laboratoře finančně nákladná, na rozdíl třeba od měření SO_2, pro které je metoda měření dobře průmyslově zvládnuta.

Potřeba měřit emise chlorovodíku je daná nejenom zákonem, ale často i z technologických důvodů, například potřeby proces řídit, případně z důvodu optimalizace stávajících podmínek procesů. Finanční náročnost pořízení přístrojového vybavení na měření HCl pro laboratorní účely může být vysoká, uvážíme-li, že se pro průmyslové měření používají drahé infračervené spektroskopy s Fourierovou transformací, konkrétně například Advance Cemas FTIR monitoring systém [8] od firmy ABB Automation.

Proto je práce zaměřena na optimalizaci metod měření chlorovodíku tak, aby vzniklá metoda byla dostatečně přesná a instrumentálně přístupná.

2 CÍLE PRÁCE A METODIKA

Hlavním cílem mé bakalářské práce je na základě provedené rešerše a individuálního přístupu a pokynů vedoucího práce, a na základě průběžných výsledků vytvořit metodu, která by dostatečně přesně umožňovala kontinuální nebo semikontinuální měření chlorovodíku ve spalinách, a přitom aby použití této metody nebylo finančně nákladné. K naplnění hlavního cíle jsem si stanovil dílčí cíle, a to konkrétně:

1. Vypracovat rešerši získaných teoretických poznatků nabytých studiem dostupné domácí i zahraniční literatury.
2. Vypracovat empirickou analýzu sekundárních dat u zvolného polutantu (HCl), navrhnout počáteční metodu jeho analýzy
3. Vyhotovit sadu experimentů umožňujících stanovení HCl a její paralelní ověření přesnosti a správnosti pomocí etablované metody stanovení
4. Vyhodnotit výsledky a případně zformulovat doporučení pro praxi.

Na základě úvah o dostupnosti pro běžnou laboratorní praxi byla zvolena kombinace metody titrační s měřením iontově selektivní elektrodou. Vlastní stanovení obsahu chlorovodíku ve spalinách bude probíhat v několika krocích. Chlorovodík ve spalinách bude simulován pomocí proudu plynu obsahujícího HCl z tlakového láhve. Tento plyn bude absorbován ve vhodně zvoleném roztoku. Aktuální koncentrace chloridů v absorpčním roztoku pak budou měřeny iontově selektivní elektrodou. Měření elektrodou bude následně validováno porovnáním s výsledky ze spektrofotometrie s $Hg(SCN)_2$ dle normy ČSN EN 1911. V případě využití suspenze uhličitanu vápenatého bude využito chelatometrické titrace vápníku na eriochromovou čerň T, který se do roztoku uvolní po reakci $CaCO_3$ s HCl. Dalším měřeným parametrem systému bude kyselinová neutralizační kapacita (KNK), která bude využita pro ověření sorpčních vlastnosti roztoků a suspenzí. Pro suspenze bude použito metody $KNK_{8,3}$ dle normy ČSN EN ISO 9963-1 (757371) a $KNK_{6,4}$. Následně bude na základě naměřených dat vybráno vhodné sorpční medium pro vlastní celý proces měření.

Zpracování dat bude probíhat v tabulkovém procesoru MS Excel 365. Pro statistické vyhodnocení bude použita metoda lineární regrese a pro test odlehlosti výsledků Dean-Dixonův test [10].

3 LITERÁRNÍ ČÁST

V roce 2019 vzniklo jen v ČR 37,0 milionů tun odpadu. Z celkového množství odpadu tvořil 5,3 milionu tun odpad komunální a 1,5 mil. tun představoval nebezpečný odpad. Zároveň se do České republiky také dovezlo 2,6 mil. tun odpadu, z toho 44 tis. tun nebezpečného, a vyvezlo se 3,4 mil. tun. Na jednoho obyvatele České republiky připadalo v roce 2019 v průměru téměř půl tuny vyprodukovaného komunálního odpadu [11].

Je nasnadě, že každý stát či Evropská unie jako celek dohlíží na to, co, jak a za jakých podmínek je spalováno a jaké vznikají polutanty. Pro vybrané anorganické těkavé kyseliny (HCl, HF) jsou od roku 2000 stanoveny Evropské orientační limity expozice na pracovišti dle SMĚRNICE KOMISE 2000/39/ES o stanovení prvního seznamu směrných limitních hodnot expozice na pracovišti k provedení směrnice Rady 98/24/ES o bezpečnosti a ochraně zdraví zaměstnanců před riziky spojenými s chemickými činidly používanými při práci. Metody, jak detekovat zmíněné polutanty za daných podmínek, pak vydala Mezinárodní organizace pro normalizaci jako ISO 21438. Tyto metody byly založeny na měření pomocí iontové chromatografie. Praxe však ukázala, že tyto metody s sebou přináší značná omezení, zvláště týkající se opakovatelnosti měření [12].

Znečištění vzduchu, zvláště ve velkých metropolích industriálních regionech, představuje vážný problém nejen pro lidskou společnost. Již několik desítek let se vyvíjí a aplikují metody, jak odplyny od jednotlivých polutantů vyčistit co nejefektivněji a nejekonomičtěji. Pokusy probíhaly jak s vlastním nastavením spalování (různé teploty, tlaky, poměry $O_2 : CO_2$), aby množství emisí mělo lokální minimum [13], tak s nastavením procesu, kdy se odplyny „vypírají“ ve specializovaných zařízeních. Mohou to být například skrápěče, kdy se odpadní plyn skrápí suspenzí uhličitanu vápenatého, nebo to mohou být zařízení, kdy plyn proudí skrz porézní materiál, kde pak dochází k reakci mezi polutantem a materiálem, z něhož je zařízení vyrobeno. Pro vypírku je možné použít například SiO_2, $CaCO_3$, Fe_2O_3, nebo Al_2O_3. Velký vliv na záchyt polutantů má také teplota, popřípadě příměsi dalších látek do sorpčního média. Ukazuje se totiž, že uhličitan vápenatý dopovaný oxidem železitým má v rozmezí 90 °C až 350 °C větší sorpční kapacitu pro HCl, než samotný uhličitan [14].

Zajímavou cestou, jak snížit znečištění vzduchu, konkrétně její kyselé složky SO_2, je nejenom řízení průběhu spalování a monitorování emisních koncentrací, ale jak ukázala

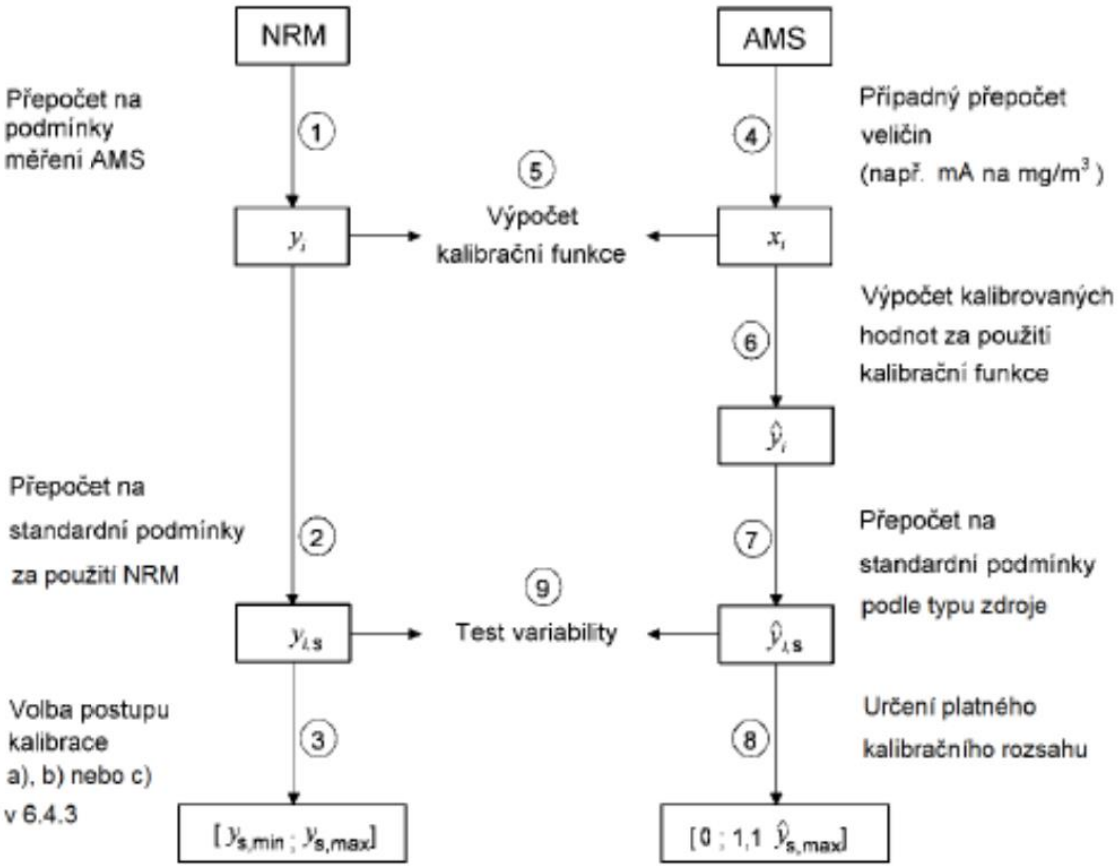
simulace pomocí fuzzy systému a neurálních sítí, konkrétně metody Sugeno, je to i omezení spotřeby motorových paliv a zvýšení plochy zeleně [15].

Podíváme-li se na polutanty v odpadních plynech z pohledu zákona o ochraně ovzduší č. 201/2012 Sb., pak pod pojmem znečišťováním (emisí) rozumíme vnášení jedné nebo více znečišťujících látek do ovzduší. Pojem nejvýše přípustných hodnot definuje zákon jako emisní limit (EL), což je nejvýše přípustné množství znečišťující látky nebo celé skupiny znečišťujících látek vnášené do ovzduší ze zdroje, emisním stropem se pak rozumí nejvýše přípustné množství znečišťující látky vnesené do ovzduší za daný kalendářní rok.

Důležité je i zmínit podmínky, za kterých měření byla prováděna. Aby bylo možno provádět objektivní porovnání emisních charakteristik jednotlivých zdrojů a následně obecně limitovat nejvýše přípustné hodnoty, a aby bylo zabráněno podvádění při měření, například ovlivňováním měřených hodnot emisí úpravou hodnoty komplementární veličiny (vlhkost, oxid uhličitý), uvádějí se podmínky, za kterých platí emisní limit. Obecně se tyto podmínky nazývají vztažné podmínky, řadíme mezi ně termodynamické charakteristiky měřeného plynu (tlak, teplota), vlhkost plynu, průtok plynu a obsah referenční složky (většinou kyslík).

Jak bylo zmíněno, vyhláška 415/2012 ukládá povinnost měřit kontinuálně emise chlorovodíku, ale nepředepisuje konkrétní postup, pouze v příloze č. 1 v části I uvádí, že se použije souběžné stanovení referenční metodou dle určené technické normy. Jednou z takových norem je ČSN EN 14181 pro automatické měřící systémy (AMS). Podíváme-li se na požadavky, které norma uvádí, pak zjistíme, že to jsou požadavky pouze obecné. Měřicí řetězec AMS obsahuje vlastní analytický systém (může být různého druhu), měření vztažných a pomocných veličin, systém sběru a vyhodnocení měřených dat [16]. Analyzátory mohou pracovat jak v extraktivním režimu – metoda stanovení s odběrem a úpravou vzorku a následným stanovením v analyzátorech, tak v neextraktivním režimu, tedy bezodběrovou metodou s integrálním, případně bodovým sledováním hodnot v měřicím průřezu. Systémy pro extraktivní metodu analýzy se skládají ze vstupního filtračního zařízení, odběrové sondy, dopravního zařízení (potrubí, hadičky), úpravy vzorku (filtrace, chlazení), regulace průtoku (rotametr) a vlastního analyzátoru. Tím může být teoreticky cokoliv, od hmotnostního spektrometru po pH elektrodu. U neextraktivních metod odpadá nutnost dopravy a manipulace se vzorkem, což se může projevit na vyšší spolehlivosti při měření dat.

Zmíněná norma je opravdu obecná a zaměřená primárně na to, aby kteroukoliv metodu, která bude měřit danou veličinu, validovala a umožnila tak její porovnání a schválení. Pro představu uvádím na Obrázku 1 schéma automatického měřícího systému pro stacionární zdroje, jak je uveden v ČSN EN 14181 na straně 18, kde NRM je zkratka pro obecnou normovanou referenční metodu.



Obrázek 1 Proces vytvoření kalibrační funkce a testu variability (16)

Vlastní instrumentální stanovení kyselých složek spalin je značně různorodé. Velmi záleží i na tom, zda se měří polutanty v průmyslových spalinách z důvodu emisních limitů (použití titrace s dusičnanem rtuťnatým [17]), nebo zda se měří v laboratoři za přesně definovaných podmínek, například k určení všech strukturních analogů daných polutantů vzniklých spalováním. V druhém případě je k dispozici termogravimetrická analýza s infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací (TG-FTIR) [18].

3.1 Chlorovodík jako vybraný polutant

Z celé škály kyselých polutantů, které vznikají během spalování, byla zaměřena pozornost na stanovení chlorovodíku, a to proto, že analýza NO_x a SO_x je dobře experimentálně zvládnutá, na rozdíl od HCl, který pro přesné kontinuální stanovení vyžaduje náročnější aparaturu.

Následovat tedy bude popis vzniku chlorovodíku během spalování, seznámení s legislativou týkající se HCl, metody odběru vzorků a na závěr budou popsány používané metody stanovení.

3.1.1 Vznik

Vznik nežádoucích emisí chlorovodíku je nejčastěji spojován se spalovacím zařízením, kdy je spalováno palivo obsahující organické látky obsahující chlor, nebo může dojít k reakci mezi oxidem siřičitým a chloridy, jak je uvedeno v Rovnici 1, a následně v atmosféře probíhá reakce dle Rovnice 2 s vodními kapičkami a plynným HCl. Při sledování tohoto znečištění se hovoří o emisích chloru a jeho anorganických sloučenin[19].

Rovnice 1 Vznik chlorovodíku pří spalovaní odpadu jako palivo

$$2\,NaCl\,(s)\,+\,SO_2\,(g)\,+\,\tfrac{1}{2}\,O_2\,(g)\,+\,H_20\,(g)\rightarrow\,2\,HCI\,(g)\,+\,Na_2SO_4\,(s)$$

Rovnice 2 Změna skupenství

$$HCl(\mathrm{g})\rightarrow HCl(\mathrm{aq})$$

To však není jediná cesta, jak může chlorovodík během spalování vznikat. Ukazuje se totiž, že zdrojem chloru v organických sloučeninách mohou být pesticidy, PVC či herbicidy a během termické degradace může docházet k dehydrohalogenaci, kdy se chlorovodík může odštěpit při vysokých teplotách přímo z organické molekuly. Některé studie dokonce poukazují na to, že schopnost PVC generovat emise HCl je vyšší, než u anorganických solí typu NaCl a KCl [20]. Samotná dehydrohalogenace může být rozdělena na dva typy: postupnou a katalyticky pyrolytickou[21].

3.1.2 **Význam a využití chlorovodíku**

Vyskytne-li se chlorovodík v atmosféře ve vyšší koncentraci, pak je to známka buď chemické nehody nebo nefunkčnosti čistícího procesu [19].

Chlorovodík je vysoce rozpustný ve vodě, a proto má krátkou dobu zdržení v atmosféře, a to v řádu několika hodin [19]. Jeho krátká doba zdržení v ovzduší způsobuje nejčastěji ekologické poškození krajiny, kdy vznikají kyselé deště. Vysoká korozívnost této látky může poškozovat jakékoliv části zařízení, se kterými přijde do kontaktu.

Z pohledu legislativy, konkrétně Zákona č. 350/2011 Sb. o chemických látkách a chemických směsích, se chlorovodík nachází v kategorii žíravý pro pokožku kat. 1A (věta o nebezpečnosti H314), neboť způsobuje těžké poleptání kůže, a při kontaktu s očima dokáže trvale poškodit zrak. Chlorovodík spadá také do kategorie toxický při vdechování (věta o nebezpečnosti H335). Jedná se o vysoce nebezpečný plyn pro živé organismy. V případě jeho vdechnutí dochází k rozleptání plicní sliznice a jejímu podráždění.

Samotný chlorovodík se do životního prostředí nedostává pouze při spalování, ale může se tam dostávat i přímo – buďto odpařováním při manipulaci s ním nebo při haváriích. Chlorovodík jako takový se totiž hojně používá v kovozpracujícím průmyslu, těžkém průmyslu, nebo v potravinářství pro hydrolýzu škrobu a proteinů. Textilní průmysl jej používá k bělení látek a je taktéž masivně používán v chemickém průmyslu k organickým syntézám a výrobě hnojiv a barviv [22].

3.1.3 **Chlor v antropogenních sloučeninách**

Chlor vázaný v organických sloučeninách se v přírodě vyskytuje velice výjimečně, drtivá většina chlorovaných organických sloučenin pochází z lidské činnosti, ať už záměrně (halogenované pesticidy typu DDT) nebo nezáměrně, kdy vzniká při zmíněném spalování odpadů. Souhrnně se organické chlorované látky označují zkratkou AOX (adsorbable organic halides). Je mezi ně možno zařadit obrovskou škálu strukturně odlišných látek, od dioxinů, přes hexachlorbenzen, DDT, chloroform po polychlorované bifenyly [23].

Z vyjmenovaných skupin zmíním například dioxiny, které jsou častým produktem při nedokonale technicky zvládnutém spalování a mohou být potenciálním zdrojem emisí HCl. Dioxiny jsou název pro celou skupinu toxických polychlorovaných organických heterocyklických sloučenin. Dioxiny mají velmi vysokou dobu rozpadu v přírodě. Jejich

struktura jim umožnuje se dobře rozpouštět v tucích a tím pádem umožňuje dioxinům se velmi dobře akumulovat v tukových tkáních [24]. Toxicita dioxinů je posuzována podle standartu 2,3,7,8-tetrachlordibenzo-p-dioxin (TCDD), který má toxicitu 1.

Jedněmi z vedlejších produktů vznikající při spalovaní komunálního odpadu nebo elektronického odpadu [25], jsou látky odvozené od dibenzo[*b*,*e*][1,4]dioxinu. Jedněmi z nutných podmínek pro vznik dioxinů během spalování je výskyt organických látek, dále přítomnost kovů (například měď) a chlorovodíku. Další podmínkou pro vznik dioxinů je teplota. Při teplotě okolo 600 °C (ale i nižších) dochází k značnému vzniku dioxinův [26]. Vzhledem k jejich chronické toxicitě je snaha dioxiny ze spalin odstraňovat, například metodou GPCR (Gas Phase Chemical Reduction) [27].

3.1.4 **Emisní limity pro chlorovodík**

Dle vyhlášky č. 415/2012 Sb. jsou definované obecné emisní limity pro koncentrace znečišťujících látek při tlaku 101,325 kPa a teplotě 273,15 K ve vlhkém plynu.

Tabulka 1: Obecné emisní limity znečišťujících látek

Název znečišťující látky	**Hmotnostní tok [g·h^{-1}]**	**Hmotnostní koncentrace [mg·m^{-3}]**
Tuhé znečišťující látky	≤2500	200
	>2500	150
Oxidy síry vyjádřené jako oxid siřičitý	>20000	2500
Oxidy dusíku vyjádřené jako oxid dusičitý	>10000	500
Oxid uhelnatý	>5000	500
Organické látky vyjádřené jako celkový organický uhlík – TOC	>3000	150
Amoniak a soli amonné vyjádřené jako amoniak	>500	50
Sulfan	>100	10
Sirouhlík	>100	10
Chlor a jeho plynné anorganické sloučeniny vyjádřené jako HCl	>500	50
Fluor a jeho plynné anorganické sloučeniny vyjádřené jako HF	>100	10

3.1.5 **Specifické emisní limity**

Dle vyhlášky č. 415/2012 Sb. jsou definované specifické emisní limity pro spalovny odpadů o celkové jmenovité kapacitě a za normálních stavových podmínek pro suchý plyn při referenčním obsahu kyslíku v odpadním plynu 11 %. Sloučeniny obsahující anorganicky vázaný chlor a plynný chlor jsou přepočteny a vyjádřeny jako HCl. Ve vyhlášce je uvedena výjimka, kdy je možné spolu spalovat odpad s kapacitou pod 3 t/h, nicméně, jak již bylo zmíněno výše, ve spalovnách odpadu v cementářských pecích byl taxativně stanoven emisní limit HCl na 10 mg/m^3 za předepsané teploty 273,15 K a tlaku 101,32 kPa. Referenční obsah kyslíku byl stanoven pro cementářské pece na 10 % v suchém plynu, pro komunální odpad na 11 % a pro odpadní oleje 3 %.

Tabulka 2: Kontinuálně měřené emisní limity znečišťujících látek pro spalovny odpadů

Znečišťující látka	**Emisní limit [mg·m^{-3}]**			
	Denní průměr	**Půlhodinové průměry**		**Desetiminutový průměr**
		97 %	**100 %**	**95 %**
TZL	10	10	30	
NO_x	200	200	400	
SO_2	50	50	200	
TOC	10	10	20	
HCl	10	10	60	
HF	1	2	4	
CO	50		100	150

3.2 **Odběr vzorků**

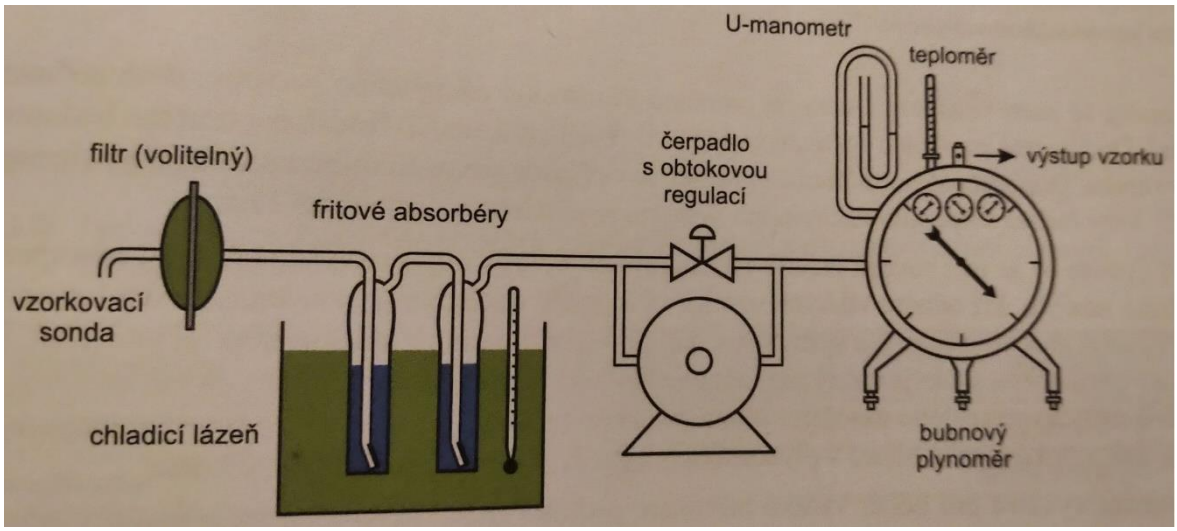
Podle typu polutantů volíme metodu odběru pro chlorovodík. Nejčastější je to odběr do kapalného nebo pevného sorbentu, kdy se využívá již zmíněné vlastnosti, že chlorovodík,

jakožto vysoce polární látka, se dobře rozpouští v polárních rozpouštědlech. Sorbovat je možné HCl i do suspenzí, časté je použití například uhličitanu vápenatého [28].

Podle typu odběru vzorku (kontinuálního či diskontinuálního) pak volíme vlastní metodu stanovení. V případě kontinuálního stanovení probíhá měření přímo v proudu odpadního plynu, to znamená, že měříme reálnou hodnotu v čase. Kontinuální metody odběru, a tedy i analýzy, jsou nejčastěji založené na principu spektrálního stanovení. Konkrétní nastavení a využití je uvedeno v Evropské normě ČSN EN 15514, která uvádí pouze příklady metod jako je infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) nebo infračervená absorpční spektrometrie s využitím laditelných laserových zdrojů (TDL). Podrobnější popis analytických metod je uveden v nadcházející kapitole. Při kontinuálním odběru spalin, kdy zároveň probíhá stanovení, je velmi důležitá i volba materiálů vzorkovací tratě kvůli vysoké reaktivitě HCl. Velmi důležitou roli zde hraje i teplota, která se u spalin pohybuje v rozmezí 180 až 220 ºC, viz norma ČSN P CEN/TS 16429 - Stacionární zdroje emisí – Stanovení chlorovodíku v potrubích a komínech metodou infračervené spektrometrie. Tato teplota je vybrána tak, aby se předešlo problémům, které mohou nastat například v kombinaci s amoniakem nebo vodní parou. V přítomnosti amoniaku totiž může docházet ke vzniku solí, což vede ke snížení koncentrace chlorovodíku a ztrátě analytu, v nejhorším případě muže dojít k zanesení vzorkovací tratě a následnému zkreslení výsledků při analýze sorpčního roztoku. Nevýhodou zmíněných spektrofotometrických metod je extrémní pořizovací cena a náklady na provoz, kdy například analyzátor MCS200HW od firmy Sick AG stojí v řádu několika miliónů korun.

Diskontinuálním metodám odběru vzorku a následného měření se také říká metody po převodu a patří asi mezi nejvyužívanější postupy stanovení obsahu HCl ve spalinách. Diskontinuální odběr vzorku je prováděn například dle normy ČSN 83 4751-6. Tyto vzorkovací systémy se vyskytují ve dvou variantách, kde je bud využito kapalné sorpční činidlo nebo pevný sorbent. Mezi sorbenty patří uhličitany, zeolity a oxidy zinku[29]. Nejčastěji používaný absorbér (viz Obrázek 2) je ten s kapalným činidlem. Je zde využita vzorkovací trať s ohřevem z důvodu kondenzace vodních par. Ve vzorkovací trati je možné umístit také filtr, který slouží k zachycení prachových částic, sazí a dalších nečistot. Analyzovaný plyn prochází přes frity, které umožňují lepší distribuci plynu, a které jsou umístěny v chladící nádobě, aby nedošlo k ohřevu sorpčního činidla a následně k jeho odpařování a ke ztrátě sledovaného analytu.

Absorpční roztok je připravován podle předpokládaných koncentrací analytu. Pro HCl v ovzduší je převážné využívá demineralizovaná voda dle EN ISO 3696, demineralizována voda do stupně 2 s konduktivitou menší než 100 μS/cm. Pro spaliny se využívá přídavek hydroxidů nebo sody [19]. Absorbéry jsou zakončené skleněnou fritou, která zlepšuje difúzi plynu do kapaliny a tím zlepší záchyt plynu. Plyn je hnán pod tlakem ze zdroje do absorbéru, pro tyto účely je využíváno čerpadlo s obtokovou regulací k nastavení správného průtoku a regulací sacího výkonu. Plyn prochází v posledním kroku bubnovým plynoměrem, u kterého je zaznamenáván objem prošlého plynu, dále se kontroluje teplota, tlak, a také zda není bubnový průtokoměr vychýlen v průběhu experimentu z vodorovné pozice. Odběrová trať pro vzorkování HCl ze spalin je vyobrazena na Obrázku 2.



Obrázek 2 Nákres aparatury k měření koncetrace chlorovodíku, zdroj [10]

3.3 Metody detekce chlorovodíku ve spalinách

Následující kapitola pojednává o konkrétních metodách analýzy chlorovodíku, který se vyskytuje ve spalinách. Ke každé metodě je uveden její stručný popis a případné možnosti reálného využití pro průmyslovou a laboratorní praxi.

3.3.1 Metoda odměrné analýzy

Odměrná analýza neboli titrace je kvantitativní metoda. Jejím základem je stanovení látek založené na měření objemu roztoku titračního činidla, které je potřeba k úplné reakci

se stanovovanou složkou v analyzovaném roztoku. Bod, kdy došlo ke zreagování veškerého analytu, se nazývá bod ekvivalence. Jde však pouze o teoretický bod. Naším cílem je maximálně se přiblížit k tomuto bodu, kdy vlastní titrace končí. Při znalosti přesné koncentrace odměrného roztoku je možné na základě stechiometrie reakce vypočítat množství nebo koncentraci stanovované složky [30]. Titr je označení pro roztok titračního činidla o přesné známé látkové koncentraci. Přesnou koncentraci titru lze vypočítat z přesné navážky, platí pouze pro stabilní látky o dostatečné čistotě, obvykle značené jako p.a., tedy per analysis. Pokud je titr připravován z kapalné látky, která se ředí, nejčastěji na 0,05 mol /l, je doporučováno provést titraci na standard pro dané činidlo, abychom získali co nejpřesnější koncentraci titru. Při provádění titrací je možné rozlišit na titraci přímou, nepřímou, zpětnou a obrácenou [30].

Přímá titrace je nejčastěji používaná tak, že se pomalu přidává titr z byrety do roztoku vzorku v titrační bance. Nepřímá titrace je komplikovanější v tom ohledu, že titr nereaguje přímo s analytem, ale s pomocným činidlem, a to následně reaguje s analytem. Pomocné činidlo musí být přidané v nadbytku. Vzorek zreaguje s odměrným roztokem, kdy je v následujícím kroku vytitrován zbylý nezreagovaný přebytek pomocné látky. Použití této metody je možné především u reakcí, kdy trvá delší dobu reakce titru a vzorku, samozřejmě za podmínek, že výsledný produkt je stálý a nedochází k jeho rozpadu či izomerii, ani k následným dynamickým reakcím [31].

Za pomocí titrace je možno zjistit obsah HCl v roztoku na příslušný indikátor, kdy dochází k většinové neutralizační reakci, změně pH, nebo změně vodivosti. Jednou z konkrétních možností stanovení chloridových aniontů je použití argentometrie. Metoda je založena na vzniku nerozpustné sraženiny chloridu stříbrného [32]. Jedná se o metodu kvalitativní a jejím výstupem je přesná koncentrace chloridů ve zkoumaném vzorku. Jedná se o srážecí volumetrickou titraci, ve které dochází ke srážení zmíněného AgCl, viz Rovnice 1 vznik sraženiny chloridu stříbrného. Je možné volit z mnoha dalších metod stanovení, například dle Volharda nebo Fajanse [30].

$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl(\downarrow) + NaNO_3$$

Rovnice 1 vznik sraženiny chloridu stříbrného

Tato metoda má jednu zásadní nevýhodu, a sice to, že stříbrné ionty reagují jak s ostatními halogenidy, tak i s pseudohalogenidy, které mohou být v příslušném vzorku zastoupeny [33]. Mezi pseudohalogenidy patří i kyanovodík rozpustný ve vodě vznikající

při energetickém využití odpadu, zvláště plastu s dusíkem, jako je například polyuretan nebo nylon [34]. Pro toto měření je potřeba nejdříve postavit vzorkovací trať s promývačkami, kde se HCl převede z plynné formy na kapalnou. Jednou z dalších nevýhod této metody je diskontinuita celého měření.

3.3.2 **Molekulová absorpční spektrometrie**

Molekulová absorpční spektrometrie je analytická kvalitativní i kvantitativní metoda pro měření vlastností vzorku na základě pohlcování elektromagnetického záření různých vlnových délek spektra. Spektrofotometr je tedy přístroj obsahující komponenty, které umožňují vytvořit z viditelného záření monochromatické o požadované vlnové délce. Výběr vhodné vlnové délky monochromatického záření je možno libovolně nastavit v požadovaném intervalu. Roztok umístěný v kyvetě, která je z materiálu propustného pro zvolenou vlnovou délku, je ozařován monochromatickým světlem (zvolená vlnová délka by měla odpovídat absorpčnímu maximu studované látky) a elektromagnetické záření je molekulami analytu absorbováno. Detektor záření měří pak intenzitu dopadajícího záření neabsorbovaného roztokem. Množství absorbovaného záření je pak úměrné koncentraci látky ve studovaném roztoku [35].

Existuje několik druhů spektrofotometrických technik. Základní dělení je podle vlnové délky záření, které dopadá na vzorek. Nejčastěji se volí infračervené záření, které má dostatečně malou energii, takže když je infračervené záření pohlceno elektronovými obaly zkoumaných atomů, dojde k rychlejší vibraci vazeb mezi atomy. Interval infračerveného záření v rozsahu 800 nm – 1 mm je příliš široký na to, aby bylo možné charakterizovat jednou spektrofotometrickou metodou, proto se metody dále ještě dělí na NIR (near infrared, 800 – 2500 nm), MIR (middle infrared, 2500 – 25 000 nm) a FIR (far infrared, 25 000 nm – 1 mm) [36]. Naproti tomu v ultrafialové oblasti má dopadající záření dostatek energie, aby některé vazby (zvláště halogen-uhlík) roztrhlo. I přesto má UV spektrofotometrie nezastupitelné místo pro měření kyselých složek ve spalinách, neboť se s ní velmi snadno měří obsah SO_2 kontinuálně pomocí CCD UV kamery, detekční limit je pouhých 4 ppb a nejistota měření jen 2,7 % [37].

Pro analýzu HCl se používá infračervená spektrofotometrie, což je nedestruktivní metoda, která nepřichází fyzicky do kontaktu se vzorkem. Tím se snižuje možnost poškození nebo zanesení vzorku nečistotami. Využívá zmíněný jev z kategorie kvantové mechaniky s vynikajícími výsledky v oblasti jak kvantitativní, tak kvalitativní [38].

Spektrofotometrická metoda stanovení HCl využívá reakci rozpuštěných chloridových iontů s thiokyanatem rtuťnatým za vzniku rozpustného chloridu rtuťnatého, kdy v přímé úměře vzniká thiokyanátový aniont, který následně reaguje s železitými kationty za vzniku komplexu oranžové barvy. Intenzita zabarvení vzorku je přímo úměrná koncentraci chloridu ve zkoumaném vzorku. Na základě znalosti Lamber-Beerova zákona (viz Rovnice 2 **Lambertův-Beerův zákon**) je možné s pomocí absorbance změřené ze vzorku za pomocí spektrofotometru při nastavené vlnové délce λ=480nm a tloušťce kyvety 1 cm s využitím již naměřené kalibrační křivky standartu získat příslušnou koncentraci chloridů.

Jednou z velkých nevýhod této metody je to, že jakékoliv částice nečistot či zákalu mají velký vliv na chybovost výsledků a přesnost měření, proto jsou na odběrových tratích instalovány prachové filtry (19).

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

Rovnice 2 Lambertův-Beerův zákon

3.3.3 Iontová chromatografie

Jedná se o speciální metodu sloužící k separaci anorganických a organických iontů. Detekce je zajišťována měřením konduktivity efluentu. Další možnost pro měření je absorbance v UV nebo viditelném spektru. Efluent je kapalná mobilní fáze, která odchází z kolony v určitém časovém úseku. Výsledky měření jsou interpretovány jako odezva detektoru v daném čase, ve kterém dochází k vyplavování vhodného analytu z kolony chromatografu. Tato technika má příbuznou metodu, která se nazývá iontově výměnná chromatografie, ta využívá iontoměniče. Jedná se o polymerní látky, které provádí výměnu iontu ve své struktuře za ionty v okolí. Kyselé katexy vyměňují ionty za H^+ a zásadité anexy vymění anionty za OH^-. Po nějaké době je potřeba je potřeba vyčerpané iontoměniče zregenerovat [39]. V průmyslu se iontoměniče nejčastěji regenerují promýváním roztokem solanky.

3.3.4 Plynová chromatografie

Plynová chromatografie je typ analytické separační metody, kdy se od sebe oddělují složky obsažené ve vzorku a pouze látky, které mohou být převedeny do plynné fáze, aniž by došlo k jejich rozkladu. V případě že sledovaný analyt splňuje tyto předpoklady analýza může být provedena plynovou chromatografií, kterou lze uskutečnit v zapojení kontinuálním

přímo na spalinovod nebo diskontinuálním za pomoci řešení s použitím odběrových zařízení. Kolony se volí podle typu, mohou být náplňové či kapilární. Dále pak záleží na vlastním detektoru, mezi nejčastější patří tepelně vodivostní detektor (TCD), plamenová ionizační detektor (FID), fotoionizační detektor (PID) nebo detektor elektronového záchytu [40]. Konkrétnější detektory FID lze použít pro přímou analýzu organických polutantů v odpadních plynech. FID detektory pracují na principu plamenové ionizační detekce, kdy se analyzovaný plyn spaluje ve vodíkovém plameni. Organické sloučeniny přitom produkují kladně nabité ionty, které jsou zachytávány kolektorem, což je válcová elektroda. Vzniká tím slabý elektrický proud, jehož velikost je úměrná koncentraci organických látek v plynu. Anorganické sloučeniny obsažené v proudu není možné tímto detektorem stanovit. Metoda tedy vlastně neměří každou chemickou sloučeninu zvlášť, ale měří celkový organický uhlík (TOC). Výhodou tohoto měření je lineární odezva v širokém řádu koncentrací a jednoduchá instrumentace. Pokud bychom chtěli stanovit jednotlivé typy organických sloučenin, museli bychom použít plynovou chromatografii s FID detektorem a hmotnostním detektorem [41].

3.3.5 **Iontově selektivní elektroda**

Iontově selektivní elektroda se skládá z iontově selektivní membrány, vnitřního elektrolytu a vnitřní referenční elektrody, případně z iontově selektivní membrány a pevného kontaktu. Membrána tedy odděluje dva roztoky, vnější analyzovaný a vnitřní, jehož složení je takřka konstantní. Vzniklý membránový potenciál je pak úměrný koncentraci iontu v analyzovaném roztoku. Toto měření je určené k potenciometrickému měření aktivit různých iontů, z toho některé je možné určit přímo (např. H^+). Pod pojmem iontově selektivní elektroda se rozumí elektroda opatřená speciální membránou (pevnou nebo kapalnou), která propustí jen daný iont. Ionty vstupující do membrány způsobí vznik potenciálového rozdílu mezi povrchem membrány a okolním roztokem. Jedním z příkladů iontově selektivní elektrody může být chloridová elektroda. Ta bude pospána podrobněji, neboť byla použita v experimentální části. Chloridová elektroda obsahuje membránu složenou z AgCl, který propouští pouze chloridové ionty, které reagují s membránou, a její potenciál je porovnáván s vnitřní referenční elektrodou. Referenční (srovnávací) elektroda je konstruována tak, aby její potenciál nebyl závislý na změnách složení analyzovaného roztoku. 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 [42]. Referenční

elektrody vytvářejí konstantní potenciál nezávislý na koncentraci měřené látky. Tento výsledný signál vychází z elektrody v mV, kdy putuje výsledný signál do voltmetru. Dále je signál interně přepočten na koncentraci chloridů. K tomuto výpočtu se využívá Nernstova rovnice.

Mezi hlavní výhody této metody patří snadná manipulace a možnost jednoduché automatizace. Další výhodou je, že odpadá nutnost ředění a výpočet ředících kroků, aby nedošlo k většímu ředícímu kroku jak 50x. Detekční limity s potřebnou kalibrací je možné měřit v širokém rozsahu – od 1,8 mg/l až do 35 000 mg/l, jak je tomu právě u chloridové iontově selektivní elektrody. Z podstaty charakteristiky děje vyplývá, že každá elektroda má své pracovní pH, většinou mezi 2 až 11. Pro měření v jiném rozsahu pH je nutné použít pH pufr, který však musí projít testováním, zda signifikantně neovlivňuje výsledky měření.

Drobnou nevýhodou použití iontově selektivních elektrod je vyšší pořizovací cena elektrod a měřáků. Elektrody jsou v cenové relaci 20–25 tisíc za elektrodu a multimetr se pohybuje v hranicích mezi 10 až 30 tisíc korun. Nicméně v porovnání se statisícovými až miliónovými částkami za jiné analytické přístroje je tato cena příznivá.

Mezi zásadnější nevýhodu použití ISE je relativně malá životnost elektrod [43]. Elektrody jsou náchylné na ionty těžkých kovů, zejména rtuti. Vadí rovněž i některé nekovy, například jod, protože membrána je složená ze sloučeniny AgCl, která je sice velmi málo rozpustná ve vodném roztoku (rozpustnost 520 μg ve 100 gramech rozpouštědla při teplotě 50 °C), ale v přítomnosti většího množství iontů jodu dojde k reakci a vzniku sloučeniny AgI, která je už více rozpustná, což vede k vymývání membrány, snížení její životnosti, a zároveň ke zvýšení možnosti jejího akutního zničení.

3.4 Čištění spalin

Nejčastěji je HCl ze spalin odstraňován spolu s SO_2 za použití vypírek. Existuje mnoho druhů vypírek pracujících na principu různých fyzikálních zákonů. Obecně je lze rozdělit na tři kategorie: suchá, mokrá a polosuchá. Mokrá vypírka je nejčastěji instalovaná technologie na spalovacích zařízení díky její vysoké účinnosti, jednoduchosti, nenáročnosti. Jako vstupní látka se nejčastěji užívá vápenec ($CaCO_3$). Vápenec se osvědčil za celou dobu používání nejvíce, navíc je velmi dostupný a cenově velice příznivý. Existují varianty využívající i hořčík či amoniak [19].

Mokrá vypírka pracuje na principu rozprašování suspenze protiproudně do plynu. Následnou reakcí kyselých složek spalin s vápencovou suspenzí, z následné neutralizace a

krystalizace je vytvořen sádrovec ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) (44).Polosuchá vápenná metoda využívá dávkování oxidu vápenatého (CaO) a hydroxidu vápenatého $Ca(OH)_2$, jejichž směs se dávkuje do reaktoru spolu s proudem spalin. Tato metoda se používá především pro odstraňování SO_2, ale ukázalo se, že má 90% účinnost i v záchytu HCl a HF za podmínky, že aktivita HCl = Ca = 1 (45). Suchá vypírka funguje na principu dávkování práškového namletého vápence do proudu spalin, kdy se suspenze $CaCO_3$ a popílek oddělí od spalin v prachových filtrech [46].

3.4.1 **Shrnutí**

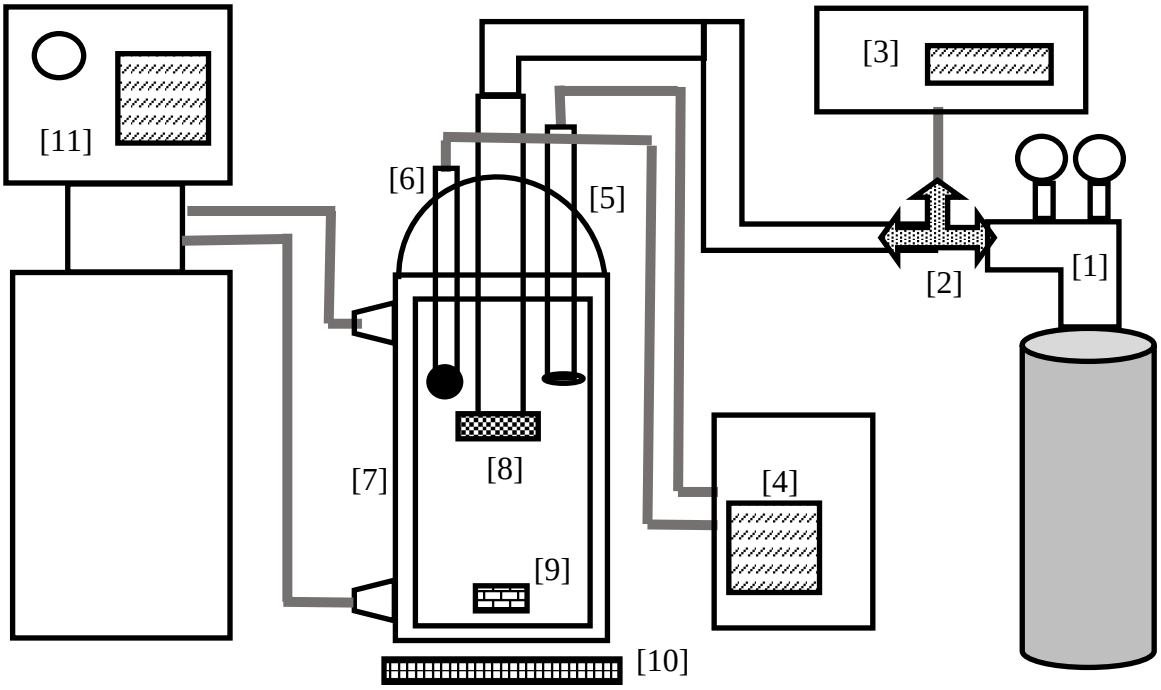
Chce-li spalovna odpadu nebo jiné zařízení, kde existuje riziko vzniku a úniku chlorovodíku do ovzduší, měřit koncentraci chlorovodíku v odplynech, pak je k tomu možno využít různé analytické metody. Pro laboratorní účely jsou z ekonomického hlediska průmyslově používaná měření nevhodná, proto lze v tomto případě doporučit kombinaci iontově selektivní elektrody se zpětnou titrací. Konkrétnímu popisu metody včetně porovnání s metodou referenční (ČSN EN 1911) se bude věnovat praktická část této bakalářské práce.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Tato část obsahuje výčet a popis používaných materiálů a chemikálií, analytických, syntetických, izolačních a separačních metod včetně instrumentace, dále popis technologických postupů a použitých statistických metod včetně softwaru.

4.1 Pracovní aparatura

K vývoji metody byla použita laboratorní aparaturu, která se skládá z následujících komponentů.



Obrázek 3 Nákres aparatury

Přívod zkušebního plynu (1) prochází redukčním ventilem, odkud je průtok redukován membránovým hmotnostním průtokovým ventilem (2) společnosti Bronkhorst®. Ten je ovládán pomocí čtecí a kontrolní jednotkou E-8000 (3), která umožnuje ovládání průtoku plynu. Hlavní ovládací jednotka HI 5222-02 (4) zaznamenává v mA signál, který přichází z chloridové elektrody HI-4107 (5) a pH sondy (6), která měří zároveň i teplotu. Vše je uloženo v kinetické cele (7), kam je přiváděn plyn skrz skleněný difuzor (8). Obsah kinetické cely je navíc míchaný za pomocí magnetického míchadla (9). Samotná kinetická

cela stojí na magnetické míchačce (10) a je temperovaná pomocí chladící oběhového termostatu (11).

4.1.1 **Kinetická cela**

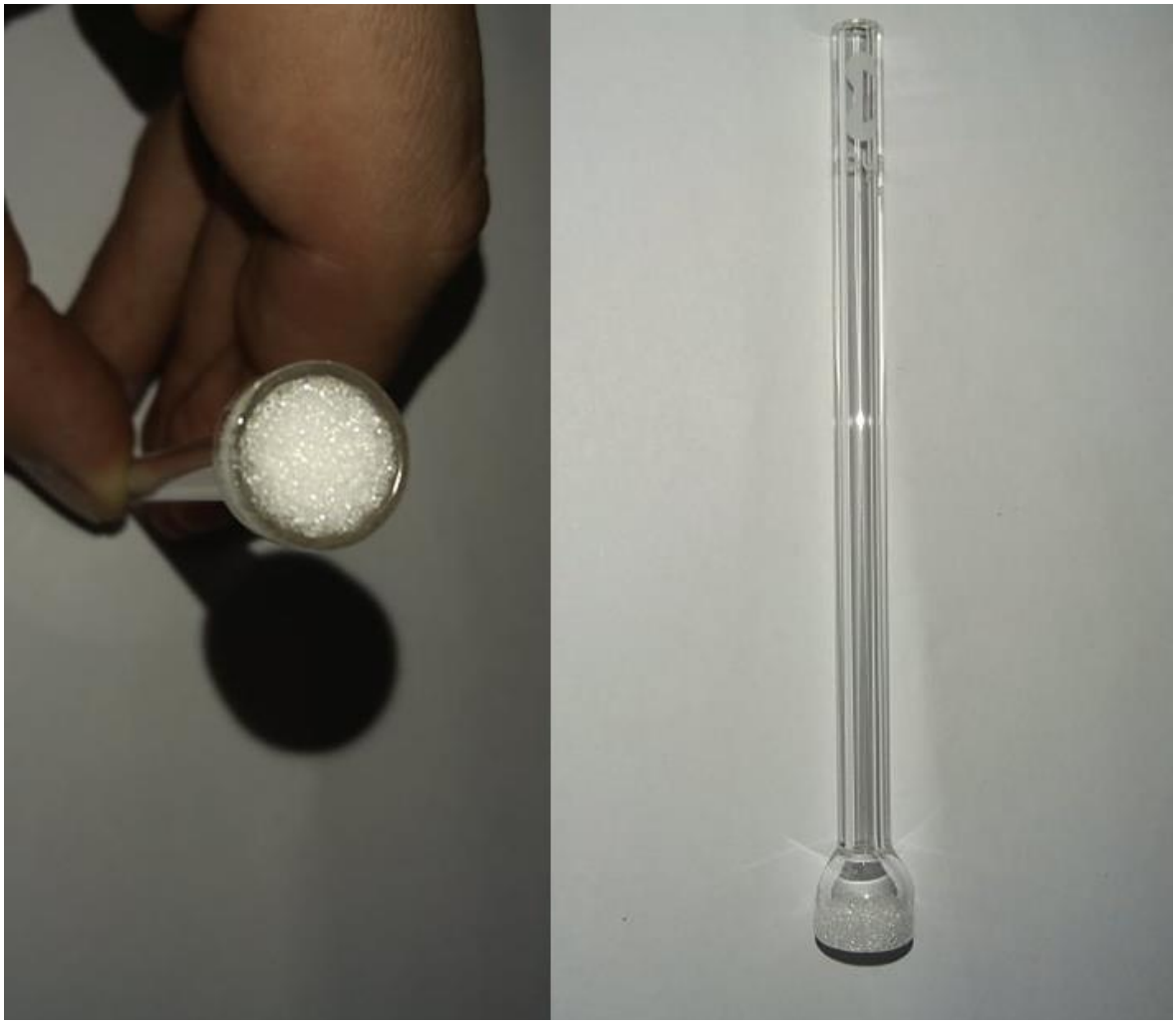
Kinetická cela je speciální dvouplášťová nádoba o vnitřním objemu1,1 ll. Ve vnějším plášti cirkuluje chladící kapalina. Po straně jsou olivky pro připojení k externímu oběhu kapaliny. Vrchní část kinetické cely je uzpůsobena pro montáž elektrod, jak je ukázáno na Obrázku 4. Kinetická cela slouží jako reaktor pro reakci chlorovodíku s vápencem.

Obrázek 4 kinetická cela pohled z vrchu

4.1.2 **Difuzor**

Difuzor slouží k rovnoměrné distribuci plynu do systému. Jedná se o skleněnou trubici zakončenou fritou. Frita je velmi pórovitá destička vyrobená ze skla nebo keramiky. Požadované parametry na difuzor jsou, v našem případě to aby byl inertní a vhodný pro distribuci proudu plynu. Pokud je proud plynu příliš velký (od 10 l/min), nestihne plyn protéct skrz difuzor, začne se hromadit na přívodní straně a v důsledku toho začne narůstat tlak u přívodu plynu. To může vést až k utržení difuzoru z přívodního potrubí. Utržený difuzor může prorazit vnitřní plášť kinetické cely, proto je potřeba proces a průtoky sledovat.

Při potřebě větších průtoků plynu je možné použit další difuzor. Připojený pomocí Y-kusu na hlavní přívodní potrubí plynu. Dle výrobního štítku, viz příloha č. 2, je pórovitost frity 1 (90 - 160 μm) pro účely experimentu vyhovující. U menší pórovitosti by docházelo k potížím s průtokem plynu a hrozilo by utržení difuzoru a poškození cely. Vnější průměr frity má hodnotu 6 mm.



Obrázek 5 difuzor v pravo celý pohled v levo pohled na keramickou vložku difizoru

4.1.3 **Modelový plyn**

Jedná se o modelový plyn, který slouží jako simulace proudu spalin. Složení je garantováno výrobcem a má hodnotu 250 ppm chlorovodíku v dusíku. Výpočtem bylo zjištěno, že tato hodnota odpovídá koncentraci chlorovodíku 0,407 mg/l. Dodavatelská firma Messer Group GmbH garantuje laboratorní čistotu s relativní chybou ± 3%.

4.2 Metody stanovení chloridů

V této sekci bude následovat popis použitých analytických metod.

4.2.1 Použité roztoky a činidla

- chlorid sodný
- thiokyanatan rtuťnatý
- methanol
- síran diaminoželeznatý hexahydrát
- koncentrovaná kyselina dusičná
- uhličitan sodný
- bromthymolová modř (BTM)
- fenolftalein
- dusičnan draselný
- methylčerveň
- amoniak
- destilovaná voda
- ethanol
- chlorid vápenatý
- chlorid amonný
- Eriochromčerň T

4.2.2 Spektrofotometrie

Vybarvovací činidlo bylo získáno tak, že do 1 000 ml kádinky se přidalo 100 ml roztoku thiokyanatanu rtuťnatého a 100 ml roztoku síranu diamoželeznatého. Následně se roztok doplnil 400 ml demineralizovanou vodou. Roztok thiokyanatanu rtuťnatého byl připraven z 0,3 g thiokyanatanu rtuťnatého, který byl rozpuštěn v 100 ml methanolu. Roztok síranu diamoželeznatého byl připraven z 5 g síranu diamoželeznatého, který byl rozpuštěn v 20 ml demineralizované vody s následným přídavkem 38 ml koncentrované HNO_3. Roztok se krátce přivedl k varu. Po ochlazení se převedl do odměrné baňky o objemu 100 ml a doplnil se demineralizovananou vodou po rysku. Činidlo je nutné uchovávat v lednici a je použitelné zhruba 6 měsíců ode dne přípravy.

Pro stanovení chloridů bylo potřeba do vybarvovací zkumavky odpipetovat 1 000 µl vzorku a pomocí dávkovače přidat 3,0 ml vybarvovacího činidla. Směs byla promíchána a po 2 minutách změřena absorbance v kyvetě o délce 1 cm nebo 5 cm na

přístroji Spekol 11. Měření absorbance probíhalo v rozmezí vlnových délek λ = 460 nm. Titrační stanovení neutralizační kapacity suspenze na pH 6,4 ($KNK_{6,4}$)

Nejprve bylo potřeba připravit potřebné roztoky. Titrační činidlo HCl o koncentraci 0,1 mol/l, případně 0,05 mol/l, bylo připraveno tak, že se do 1000 ml odměrné baňky odpipetovalo 8,6 ml koncentrované 35 % HCl a objem byl doplněn destilovanou vodou po rysku.

Roztok standardu Na_2CO_3 o koncentraci 0,025 mol/l byl připraven rozpuštěním navážky 2,650 g pevného Na_2CO_3 a rozpuštěno v destilované vodě a v odměrné baňce 1 000 ml doplněno po rysku

Indikátorový roztok bromthymolové modři (BTM) byl připraven tak, že se 0,1 g BTM rozpustilo v 50–100 ml ethanolu.

Vlastní pracovní postup se skládal z následujících kroků. Nefiltrovaný vzorek byl vhodně promíchán a převeden do titrační baňky o objemu 250 ml. Dále byl ke vzorku přidán indikátor bromthymolová modř (1-3 kapky). Takto upravený vzorek byl titrován HCl o známé koncentraci (většinou kolem = 0,1 mol/l). Přesná koncentrace HCl byla získána, titrací na roztok standardu, tedy Na_2CO_3. Titrace byla ukončena v okamžiku barevného přechodu indikátoru z původně modrého zabarvení do žluté. Případný zelený zákal byl nežádoucí. Spotřebované množství odměrného roztoku bylo zapsáno a byla vypočtena kapacity systému pro sorpci plynu.

4.2.3 **Stanovení uhličitanů metodou $KNK_{8,3}$**

Příprava roztoků titračního činidla HCl i standardu Na_2CO_3 probíhala identicky jako u titračního stanovení neutralizační kapacity. Indikátorový roztok fenolftaleinu se připravil tak, že se navážka 0,5 g fenolftaleinu v kádince rozpustila ve 25 ml ethanolu. Tento roztok byl kvantitativně převeden do 50ml odměrné baňky a doplněn destilovanou vodou po rysku.

Vlastní pracovní postup se skládal z následujících kroků. Zfiltrovaný vzorek o objemu 50 ml byl převeden do titrační baňky o objemu 250 ml. Dále bylo přidáno 2-5 kapek indikátorového roztoku fenolftaleinu. Po zabarvení roztoku do fialova byla zahájena titrace titračním činidlem HCl, dokud se roztok[zcela neodbarvil. Po odbarvení se z odečteného použitého objemu titračního roztoku vypočetla výsledná koncentrace rozpuštěných koncentrací uhličitanových iontů.

4.2.4 **Stanovování vápníku chelatometrickou titrací**

Příprava roztoků probíhala následovně. Roztok Chelatonu 3 (c = 0,05 mol/l) byl připraven tak, že se navážka 18,6 g Chelatonu 3 kvantitativně převedla do odměrné baňky o objemu 1 000 ml a roztok se následně doplnil po rysku. Protože se Chelaton 3 nesnadno rozpouští, je možné roztok mírně zahřívat, nikoliv však k varu.

Standard roztoku $CaCl_2$ (c = 0,025 mol/l) byl připraven tak, že se navážka 2,5023 g $CaCO_3$ (sušeného při 105 °C po dobu 2 hodin) převedla do 250 ml kádinky. Následně se po kapkách přidávala postupně ředěná HCl 1:10. Přidávání HCl probíhalo do vyčeření suspenze. Následně bylo přidáno 150–200 ml destilované vody a roztok se přivedl k varu a krátce povařil. Poté byly přidány 2 kapky ethanolového roztoku acidobazického indikátoru methylčerveně a přidával se po kapkách amoniak ředěný s destilovanou vodou 1:1, dokud nedošlo k barevné změně z červené na cibulově žlutou. Roztok se byl nakonec kvantitativně převeden do odměrné baňky o objemu 1000 ml a doplněn destilovanou vodou po rysku.

K udržení pH v průběhu titrace bylo potřeba použít amoniakální pufr (pH 10). Jeho roztok se připravil tak, že se 54 g NH_4Cl převedlo do 1 000 ml odměrné baňky a přidalo se 200 ml destilované vody. Po rozpuštění se přidalo 350 ml koncentrovaného roztoku amoniaku a roztok se doplnil v destilovanou vodou po rysku.

Pevná indikátorová směs Eriochromčerň T se připravila tak, že se navážka 0,5 g pevného indikátoru Eriochromčerň T (ECHČT) ve třecí misce dokonale rozetřela se 100 g chloridu sodného. Směs se následně převedla do černé zábrusové prachovnice.

Vlastní chelatometrické stanovení vápníku probíhalo následovně. Objem 50 ml vzorku byl odebrán z kinetické cely a zfiltrován přes stříkačkový filtr. Po převedení vzorku do titračních baněk bylo přidáno 10 ml amoniakálního pufru a následně i malé množství indikátoru ECHČT, kdy došlo ke zbarvení do vínově červené. Během titrování roztokem Chelatonu 3 došlo ke změně zabarvení roztoku do ocelově modré. Po barevném přechodu byla ze znalosti použitého objemu odměrného roztoku vypočtená výsledná koncentrace rozpuštěných vápenatých iontů. Tato koncentrace byla následně přepočtena na koncentraci chloridů.

4.2.5 **Postup měření iontově selektivní elektrodou**

Před vlastním měřením iontově selektivní elektrodou je potřebně elektrodu nejdříve aktivovat. Elektrodu (typ HI007 od Hanna Instruments) je nutné naplnit elektrolytem.

Elektrolyt je buď komerčně prodáván, nebo je možné ho laboratorně připravit. Pro elektrodu použitou během zmíněných experimentů se používal elektrolyt, který obsahoval roztok dusičnanu draselného o koncentraci 1 mol/l. Elektroda naplněná elektrolytem byla ponořena do pitné vody po dobu minimálně 2 hodin, po této době bylo možno začít měřit. Před vlastním měřením je však vhodné provést kalibraci.

Tento postup aktivace je potřebné opakovat pokaždé, když je elektroda uskladněná déle jak 24 hodin. Elektroda, která je naplněná elektrolytem, musí být uložena v obyčejné pitné vodě.

Kalibrace byla prováděna za pomocí pěti kalibračních roztoků chloridů o různé koncentraci. Tyto koncentrace byly stanoveny podle předpokládaného obsahu chloridů. Jednotlivé kalibrační roztoky byly nejdříve zadány do přístroje „pH/ORP/ISE metr“ a po zahájení kalibrace byla elektroda ponořena do jednotlivých kalibračních roztoků. Výsledný signál elektrody v mV byl pak spárován s použitou koncentrací kalibračního roztoku chloridů. Po kalibraci byla elektroda omyta demineralizovanou vodou a spodní část s membránou jemně otřena buničinou. Takto připravená elektroda byla možná použít k měření.

4.3 Kontinuální stanovení chlorovodíku

Nejprve byl zapnut oběhový chladící termostat a nastaven na teplotu 1 °C, poté byl spuštěn oběh chladící vody vnějšího pláště kinetické cely. Mezitím je připravován absorpční roztok, který obsahuje dusičnan draselný o koncentraci 0,1 mol/l (Z důvodu vyšší iontové síly v roztoku na začátku experimentu) a srážený uhličitan vápenatý v jednom litru destilované vody.

Nejprve byla ponořena zkalibrována pH elektroda připojená k multimetru. Pak byla k multimetru připojena ISE elektroda, která byla rovněž zkalibrována. Dále byl do cely připojen termočlánek spojení s pH sondu. Následně byl do cely zaveden vstup experimentálního plynu, který se skládá z tlakové hadice o vnitřním průměru 4 mm zakončené difuzorem. Po vytemperování cely bylo spuštěno míchání (600 rpm), aby byla suspenze rovnoměrně promíchána. Byl nastaven průtok plynů a bylo spuštěno logování hodnot z pH sondy a ISE elektrody. Podle množství proteklého plynu (2-8 l) byla zvolena navážka $CaCO_3$ (03-0,5 g). Nadále podle délky experimentu upravíme i počet odběrů vzorku pro stanovování chloridů v kinetické cele. Podle plánu experimentu byly odebírány vzorky o objemu 50 ml pomocí nedělené skleněné pipety. Vzorky byly uloženy do předem

připravených vzorkovnic, které nejsou kontaminovány chloridy. Vzorky byly zfiltrované přes stříkačkový filtr s velikostí pórů, 45 μm a dále zpracovány.

Experiment byl ukončen vypnutím přívodu plynu a za stavením logování dat. Následně byl vypnut termostat, nakonec byly odpojeny a vyčistí elektrody. Při čištění byl obsah ISE elektrody vypuštěn a vyčištěn za pomoci demineralizované vody. Poté je ISE elektroda připravena ke skladování. Data byly staženy z multimetru a následně párována s daty ze stanovení off-line analýz.

4.3.1 Měření velikostí interference poměru CO_3^{2-}/Cl^-

Do odměrných baněk o objemu 250 ml je vždy přidán roztok o stejné koncentraci chloridů. Pak je následně přidán přídavek dusičnanu draselného (KNO_3) kvůli zajištění iontové síly roztoku. V dalším kroku je přidán vápenec v množství odpovídajícímu Tabulka 3 a následně je roztok doplněn demineralizovanou vodou po rysku.

Tabulka 3 hmotnost navážek vápence

Označení	Poměr CO_3^{2-}/Cl^- (vztaženo na $CaCO_3$)	Navážka $CaCO_3$ (g)	$P(Cl^-)$ (mg/l)	$c(KNO_3)$ (mol/l)	$V_{celkový}$ (ml)
1	2,0	0,2500	500	0,1	250
2	3,5	0,4375	500	0,1	250
3	4,0	0,5000	500	0,1	250
4	6,0	0,7500	500	0,1	250
5	10	1,2500	500	0,1	250
6	15	1,8750	500	0,1	250
7	30	3,7500	500	0,1	250
8	50	6,2500	500	0,1	250
9	100	12,5000	500	0,1	250
10	150	18,7500	500	0,1	250
11	300	37,5000	500	0,1	250
12	500	62,5000	500	0,1	250

V takto připravených baňkách vytemperovaných na 2 ºC se změří koncentrace chloridových iotnů za pomocí ISE elektrody. Měření pH probíhá v plastových kádinkách s míchadly. Celý postup je založen na předpokladu, že veškeré chemické látky, které dle metody $KNK_{8,3}$ reagují s činidlem HCl (0,05 mol/l), jsou rozpuštěné uhličitany.

Z každé baňky se odebere 100 ml, které jsou následně zfiltrovány přes stříkačkové filtry a vytitrovány metodou $KNK_{8,3}$. Titrace probíhá na indikátor fenolftalein. Toto stanovení poskytne přesnou hodnotu rozpuštěných uhličitanů v systému.

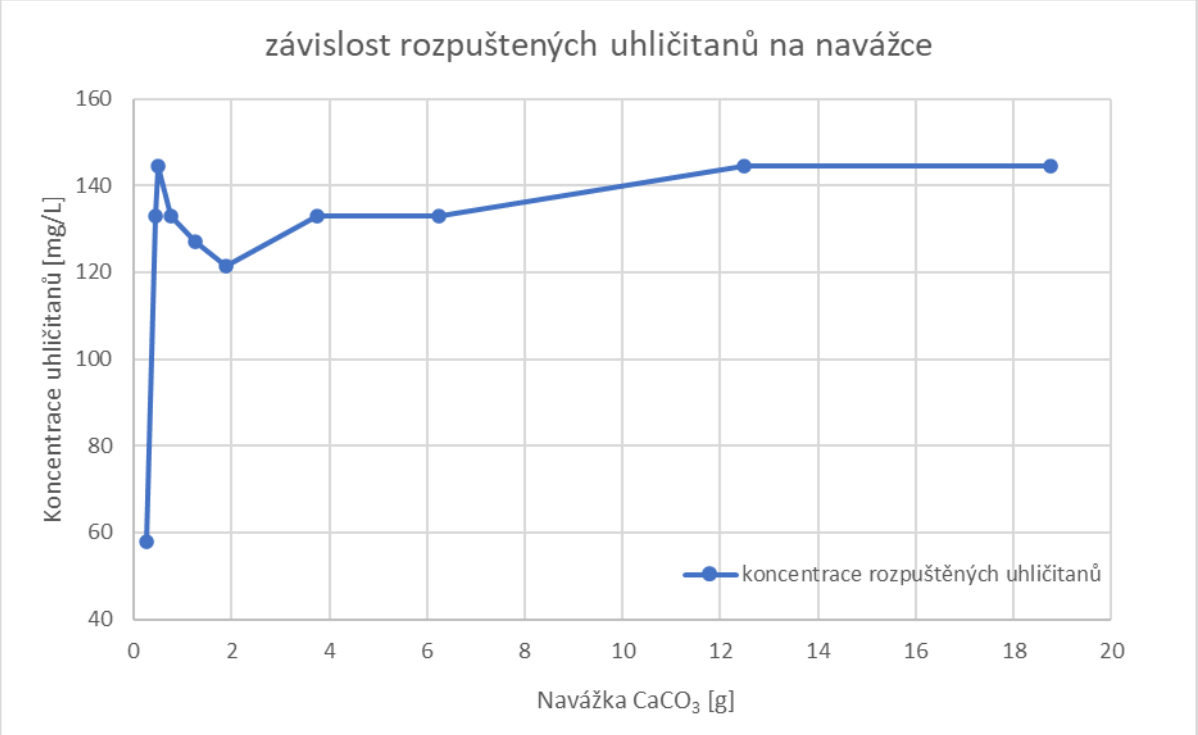
Dále se odebere 50 ml vzorku pro titraci metodou $KNK_{6,4}$ a indikátorem BTM. Tento vzorek se již nefiltruje a jeho titrace probíhá vícestupňově. Pokaždé, když při titraci dojde ke změně barev z modré do žluté, což značí konec titrace, je zapotřebí titraci dočasně přerušit. Před opětovným zahájením titrace se čeká, dokud žlutá barva přetrvá bez nádechu zelené. Jednou z možností, jak proces vybarvování urychlit, je zahřát banku na vodní lázni. Je však dávat třeba pozor na odpar roztoku.

5 Výsledky a diskuse

V této kapitole jsou uvedena vybraná a již vyhodnocená naměřená data. Závěry z měření jsou diskutovány u příslušných grafů.

5.1.1 Poměr interferujících iontů

ISE elektroda má uvedeny ve svých výrobních specifikacích interferující poměry koncentrací pro určité ionty. Jeden z nejvýznamnějších, který ovlivňoval i popisované měření, je poměr CO_3^{2-}/Cl^- = 3,5. Pokud je hodnota nad uvedený poměr, může docházet k velkým interferencím při měření, pokud je hodnota nižší, interference by měly být zanedbatelné. Chování elektrody bylo nutné otestovat, neboť rozpuštěné uhličitanové ionty ve vodě by mohly s elektrodou interferovat. V případě suspenze je pouze minimální množství uhličitanů z vápence disociovaných za podmínek, kdy probíhalo měření. Dle Tabulky 3 můžeme vidět, že se vzrůstající navážkou vápence v kinetické cele se koncentrace rozpuštěného uhličitanu stabilizuje, viz Obrázek 6. Stabilizace koncentrace uhličitanů se ustálí na koncentraci 144,5 mg/l.



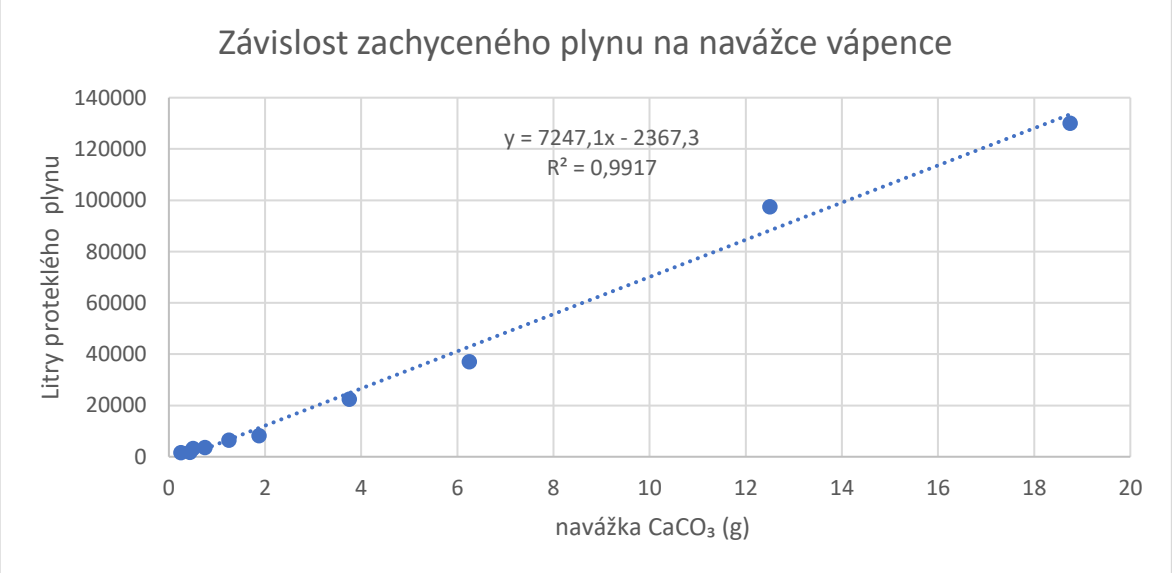
Obrázek 6 graf závislosti rozpuštěného uhličitanu závislé na navážce uhličitanů

Za využití dat o rozpustnosti navážek je možno určit, že v případě takového přídavku roztoku o známé koncentraci chloridů, který zajistí výslednou koncentraci chloridů

41,2 mg/l, kdy již nejsme limitováni poměrem CO_3^{2-}/Cl^-. Formou přídavku je tato koncentrace obtížně dosažitelná, pokud by se použil standard o koncentraci 1000 mg/l či 500 mg/l, proto bylo množství přidaných chloridů stanoveno na 50 mg/l.

5.1.2 Optimální navážka suspenze

Důležitým vstupním parametrem pro celý proces měření chlorovodíku byl výpočet navážky vápence v kinetické cele. Tento parametr závisí na délce experimentu a průtoku plynu, stejně jako na koncentraci chlorovodíku. Podkladem pro následující graf na Obrázku 9 byla data spočítaná z navážek v Tabulka 3 a z naměřeného množství uhličitanu stanoveného metodou $KNK_{8,3}$ u nefiltrovaných vzorků. Tyto hodnoty byly přepočteny na litry modelového plynu. Na získanou závislost navážky uhličitanu, která byla potřeba na neutralizaci daného množství modelového plynu, byla aplikována lineární regrese, konkrétně metoda nejmenších čtverců. Výsledem lineární regrese je Rovnice 3. Z této rovnice pak byly počítány navážky pro všechny další experimenty s modelovým plynem.



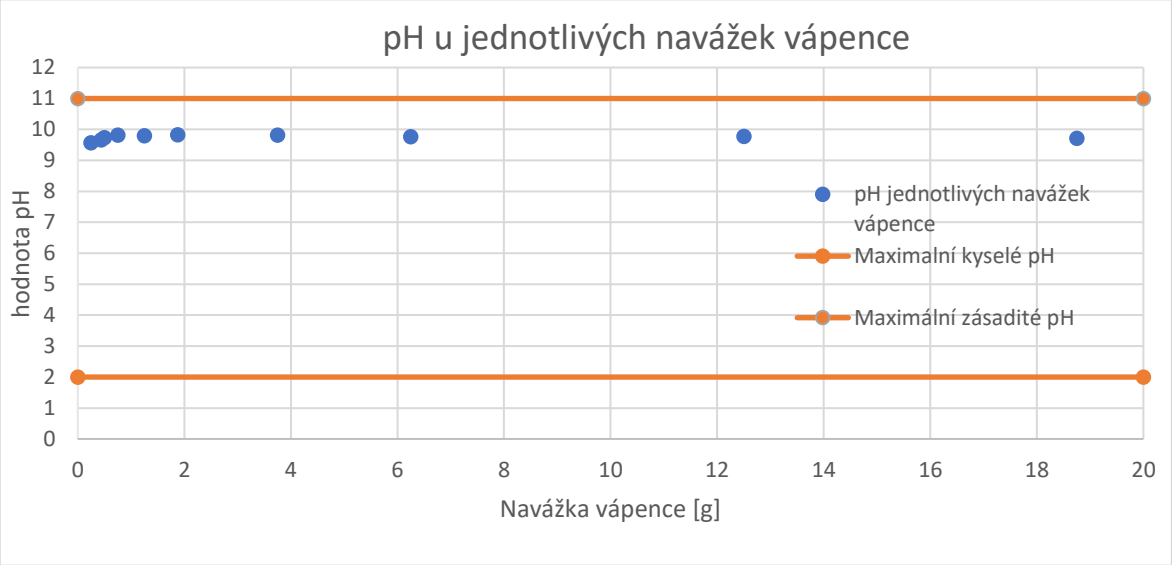
Obrázek 7 závislost zachyceného plynu na navážce vápence

$$X = \frac{V + 2367{,}3}{7247{,}1} \qquad \begin{matrix} V \ldots\ldots objem\ celkového\ plynu\ v\ litrech \\ X \ldots\ldots navážka\ CaCO_3\ v\ gramech \end{matrix}$$

Rovnice 3 vzorec pro výpočet navážek $CaCO_3$

5.1.3 Vliv pH prostředí na měření IS elektrody

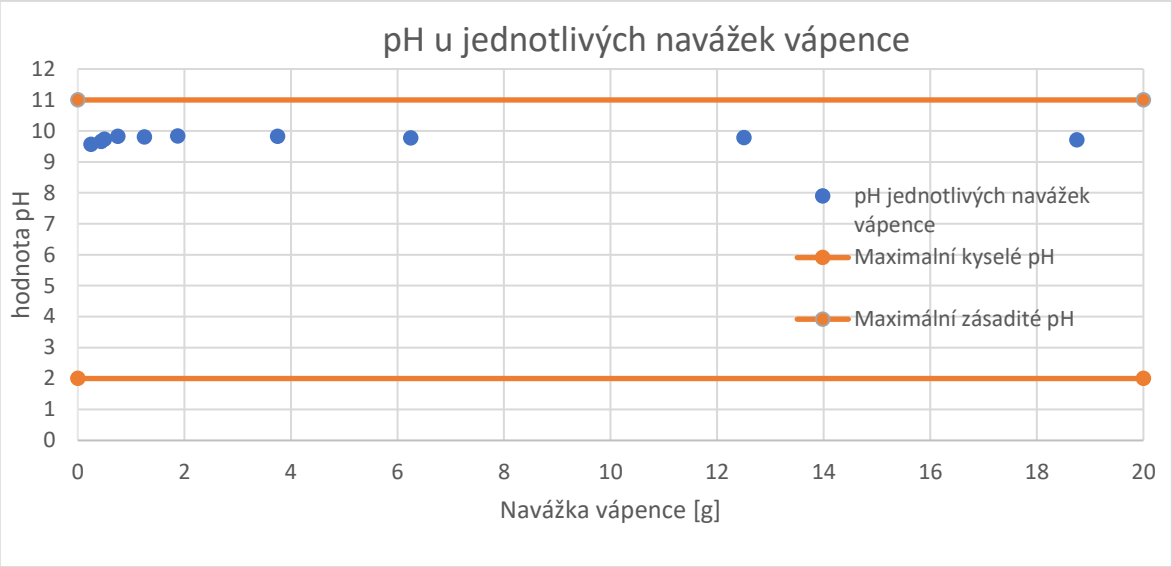
ISE elektroda má široké pracovní rozpětí pH (2 – 11). Na základě naměřených dat a jejich zpracování bylo zjištěno, že absorpce plynného HCl do suspenze z vápence probíhá nejlépe při pH 6 – 7. Absorpce HCl má ještě omezení v tom smyslu, že nad pH 7 absorpce chlorovodíku do suspenze probíhá s malou účinností. Z následujícího grafu na Obrázku 10. je možné vidět, že suspenze uhličitanů v kinetické cele má vlastní pufrační kapacitu. Suspenze má pH 10,6 nezávisle na velikosti navážky uhličitanu, viz



Obrázek 8. Během experimentu dochází k záchytu HCl, rozpouštění vápence a k poklesu pH na 6,4. Při této hodnotě je experiment ukončen.

Suspenze slouží jednak jako sorbent chloridů a jednak jako pufr, neboť je nutné zajistit pracovní rozmezí pH elektrody. Jakmile vlivem kyselé složky plynu (konkrétně HCl) dojde k vyčerpaní suspenze, tak je záchyt chlorovodíku přerušen. Tento stav je indikován vyčeřením roztoku v kinetické cele. Tento jev je dále možné ověřit i na pH metru.

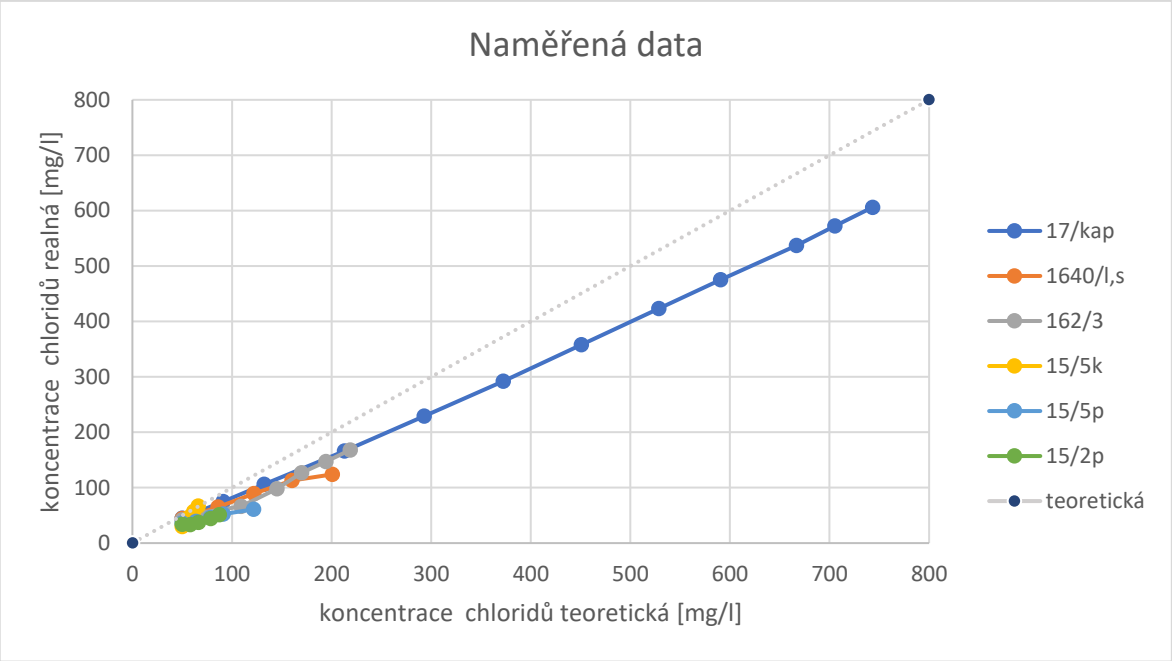
Zajímavým jevem je časová diskontinuita hodnoty pH. Jakmile se v průběhu zastaví vstup plynu s HCl do cely, tak dojde k pomalému růstu pH. Tento fenomén může být spjat s velikostí částic uhličitanu. Prodávaný uhličitan vápenatý srážený (čistoty p.a.) od firmy Verkon může být složen z různě velikých frakcí. K tomuto tvrzení mě vedl zmíněný jev růstu pH, což indikuje, že nejdříve zreagovaly menší částice s větším poměrem plochy k objemu, a následně reagovaly větší částice. Toto tvrzení je však třeba ještě ověřit.



Obrázek 8 graf pH u jednotlivých navážek vápence

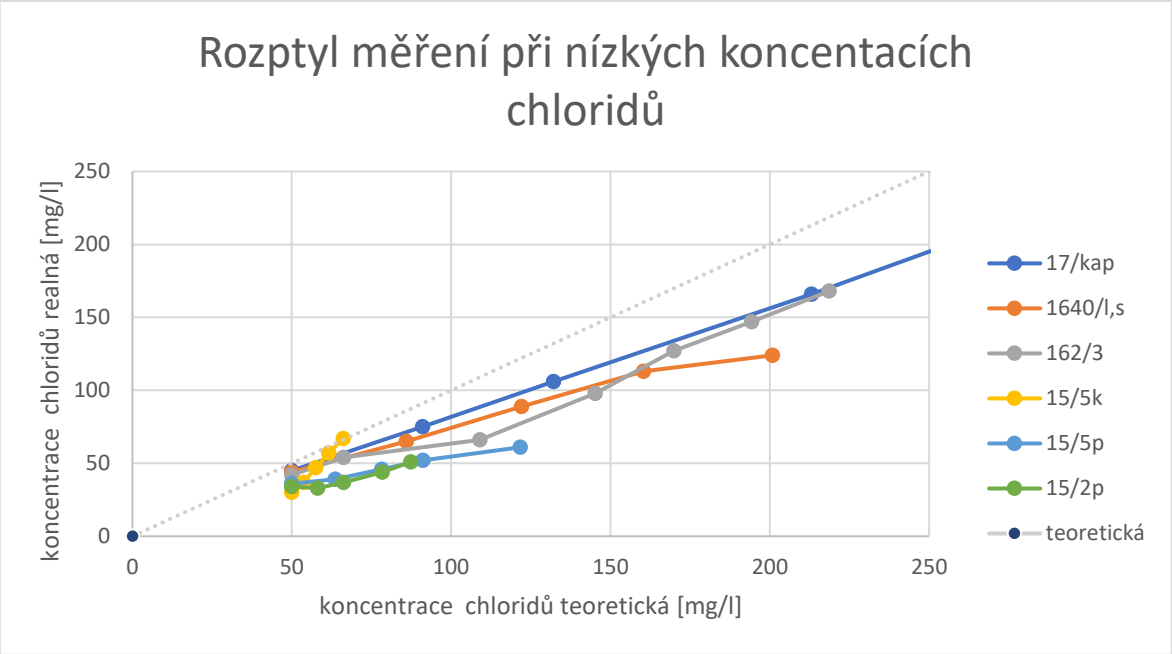
5.1.4 Výsledky měření pomocí iontově selektivních elektrod

Byla provedena sada experimentů. Vybraná naměřená data jednotlivých experimentů jsou zobrazeny v grafu na Obrázku 11. Jednotlivé datové řady znázorňují jednotlivé experimenty. Z grafu je patrné, že všechny experimenty mají hodnotu směrnice přímky odlišnou od teoretické hodnoty směrnice přímky. Tento jev je nejvíce patrný z výřezu zmíněného grafu, tento výřez je zobrazen na Obrázek 10. Dle výpočtů se průměrná relativní chyba reálné koncentrace chloridů liší od vypočtené o 28 %.



Obrázek 9 Graf naměřených dat bez jakékoliv úpravy lineární regresí

Z grafů na Obrázek 9 a Obrázek 10 je vidět, že se směrnice přímek jednotlivých experimentů se systematicky odlišují od teoretické přímky. Proto byla implementována metoda analýza rozptylu (ANOVA). Touto metodou se hledají, jaké parametry způsobují odlišení dat od teoretické přímky. Metoda ukázala, že existují proměnné, které mají velký vliv na hodnotu směrnice přímky. Viz hodnota P z Tabulka 4. Čím je hodnota P menší, tím je daný parametr důležitější. V praxi je to jen ukazatel důležitosti proměnné a na vlastní výpočet nemá vliv. Mezi zkoumanými veličinami, u kterých jsem zkoušel najít závislost, byly i časové intervaly mezi přídavky, kontinuálnost průchodu plynu atd. Ukázalo se, že čas nemá velký vliv, ani matrice pro záchyt. Interpretací lineární regrese vznikla Rovnice 4 s koeficienty z Tabulky 4. Následným doplněním konstant vznikla Rovnice 5. Po přepočtu všech naměřených dat pomocí Rovnice 5 s dosazeními proměnnými došlo ke zmenšení chyby. Koeficient determinace (R^2) u tohoto modelu vychází 0,9987.



Obrázek 10 naměřená reálná data v nízkých koncentracích

Z naměřených dat lze vidět efekt. Ukazují totiž, že rozdíl mezi reálnou a naměřenou koncentrací je tím menší, čím vyšší koncentraci chloridů byla měřena. Jak vyplývá například z experimentu 17/kap na Obrázek 11, optimální hodnoty pro měření se pohybují v rozmezí 300 mg/l až 500 mg/l. Zde byla hodnota relativní chyby nejmenší (1 %), v ostatních intervalech je chyba 8,5 %.

$$x = a * ISE + b * pH + c * T + d * m$$

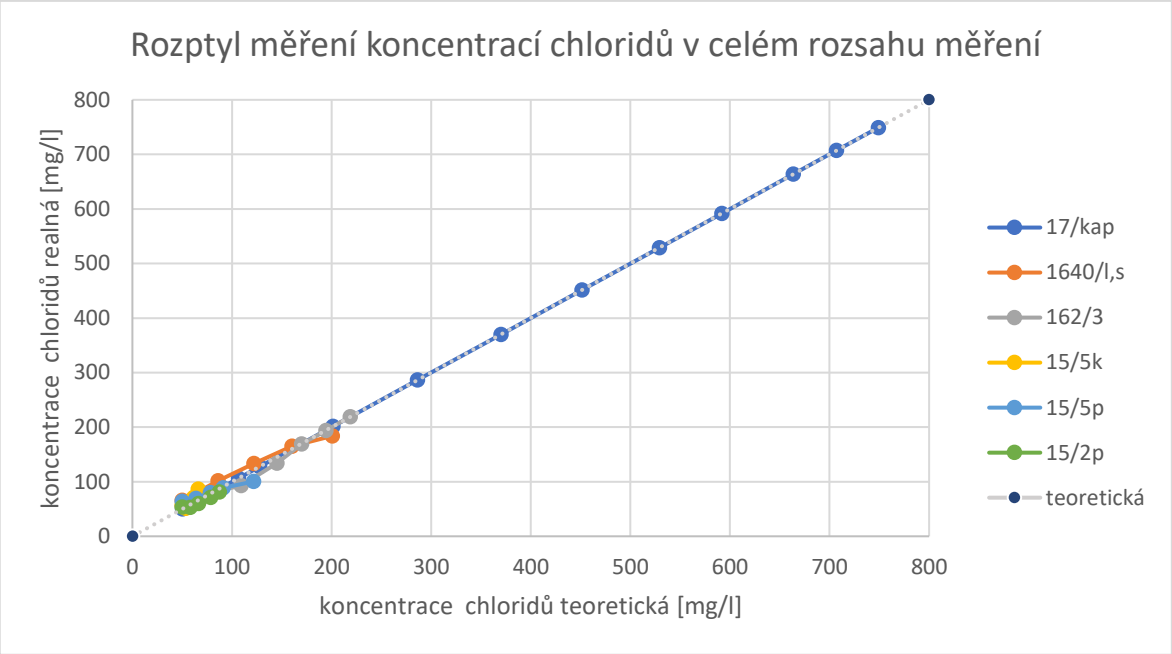
Rovnice 4 regresní funkce pro ISE

Tabulka 4 regresní parametry a koeficienty

zkratka	název parametru	jednotka	Koeficienty	značení koef.	Hodnota P
ISE	koncentrace z Iontově selektivní elektroda	mg/l	1,17534	a	8,601E-50
pH	pH	-	-4,90758	b	9,305E-06
T	teplota	ºC	20,2173	c	1,482E-07
m	hmotnost vápence	g	4,644765	d	5,291E-03

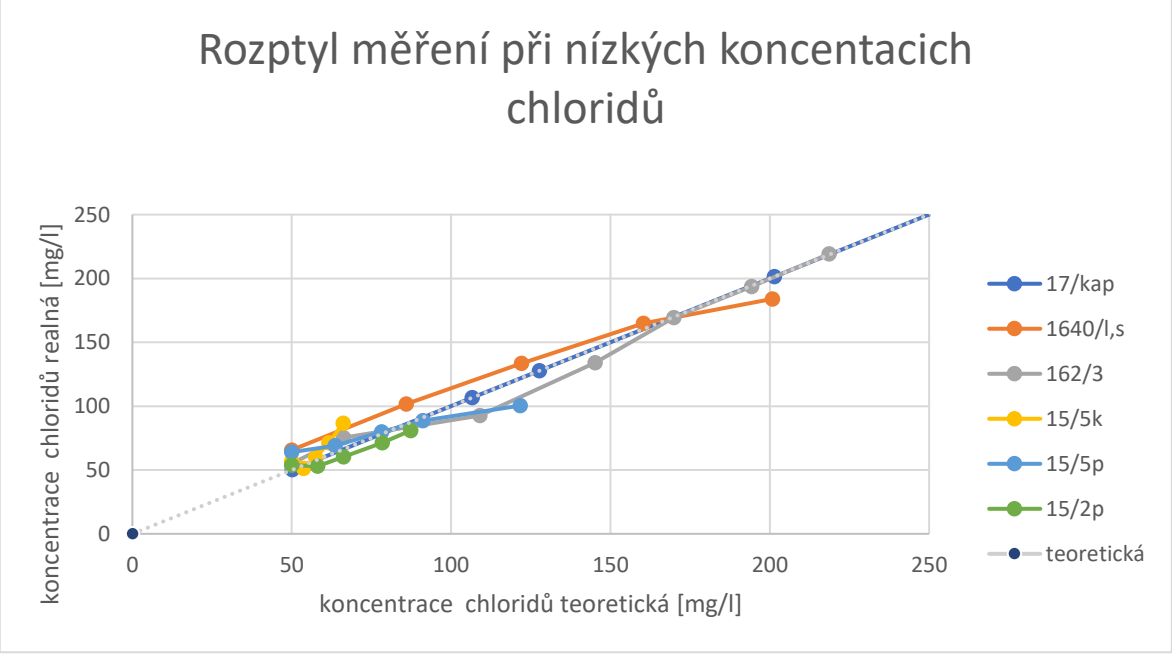
$$\mathbf{x = 1,1753 * ISE - 4,9075 * pH + 20,2173 * T + 4,6447 * m}$$

Rovnice 5 Lineární regrese s proměnnými



Obrázek 11 Data po zpracování regresní rovnicí a jejich přiblížení k teoretické ose

Následuje Obrázek 14, který zobrazuje ty samé experimenty jako na Obrázku 13, ale jen v určitém intervalu.



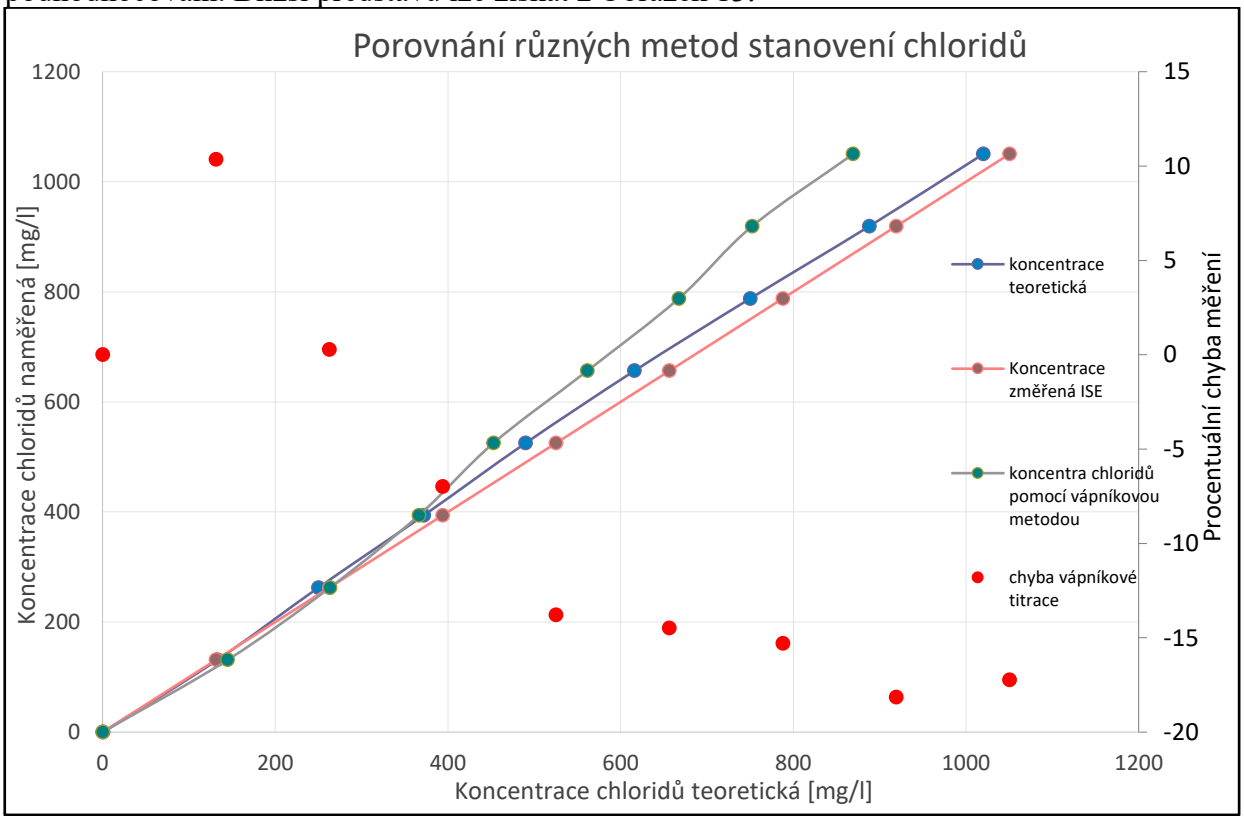
Obrázek 12 zpracovaná data v oblasti nízkých koncentrací chloridů s přiblížením k teoretické ose

Dále bylo analyzováno, z jakého důvodu ISE elektroda měřila menší hodnoty, než by odpovídalo teoretickým. To dle mého názoru je způsobeno tím, že obsahuje elektrolyt, a

měřené chloridové ionty prostupují skrze membránu z roztoku do elektrolytu s danou konečnou rychlostí. U zkoumaných výrobců ISE elektrod byla v technickém listu zmíněna vlastnost zvaná výtoková rychlost elektrolytu. Změna výtokové rychlosti není konstantní během celého procesu měření, proto nelze vytvořit korekční faktor. Možným řešením je nákup dražší elektrody s gelovým elektrolytem, případně uzpůsobit suspenzi tak, aby koncentrace chloridů byla 1 mol/l, tedy stejná, jako je v elektrolytu. Tím bychom se ale v případě použité elektrody dostali mimo detekční limity této elektrody.

5.1.5 Nepřímé stanovení chloridů jako ekvivalent vápníku

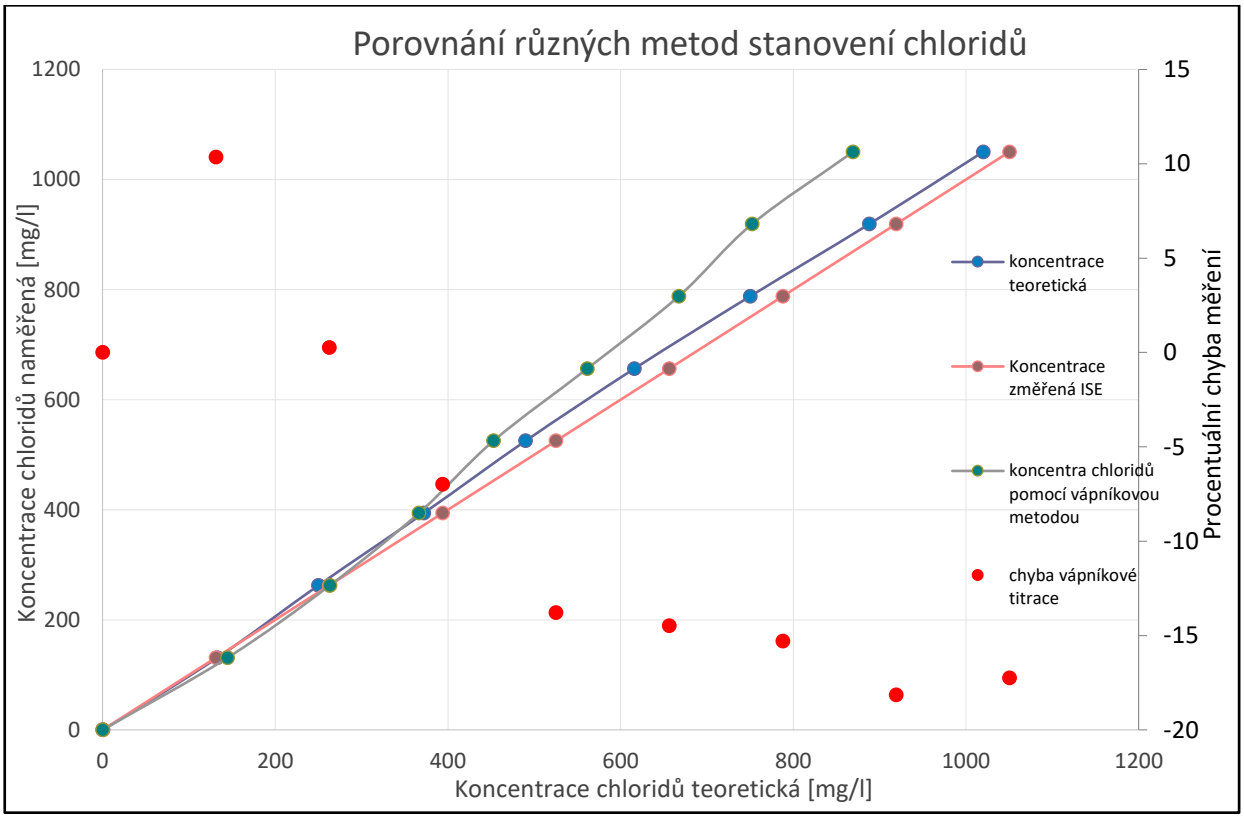
Metoda na stanovení vápníku byla uvažována jako jedna z vedlejších nepřímých metod na stanovení vznikajícího chloridu vápenatého. Tato metoda je odvozena od metody stanovování tvrdosti vody. Na rozdíl od metod měření chloridů pomocí spektrofotometrie a ISE elektrody neměla titrace vápníku v mnou prováděných experimentech jednotnou směrnici. Docházela jak k nadhodnocování výsledků, tak v některých případech k jejich podhodnocování. Bližší představu lze získat z Obrázek 13.



Obrázek 13Podhodnocování mělo chybu 10 %, zatímco nadhodnocovaní mělo chybu 20 % (vztaženo k teoretické navážce). Oproti tomu měření koncentrace chloridů pomocí ISE byla po korekci podhodnocená vždy s průměrnou relativní chybou 4,1 %.

Vápníková metoda má drobnou výhodu pro budoucí měření v tom smyslu, že může být použita pro získání orientačních hodnot chlorovodíku v plynu. Bez nutnosti použití ISE elektrody a rizika zničení elektrody v důsledku vysokého pH.

Zmíněná chybovost může být způsobená několika jevy. Nelze vyloučit, že i přes filtraci projde nezanedbatelné procento částic vápence do vzorku pro titraci, kdy titrační činidlo s nimi reaguje a způsobuje chybu. Dále je možné, že dusičnany ve vysoké koncentraci způsobují zkreslení výsledků. V neposlední řadě je možné, že efekt způsobuje měnící se pH, je nutné zmínit, že původně byla titrace vápníku vytvořená na analýzu za konstantního pH.



Obrázek 13 Porovnání různých stanovení chloridů

5.1.6 **Teplota a její vliv na měření pomocí ISE**

V průběhu analýzy celého procesu experimentu vyšlo najevo, že teplota je významný parametr ovlivňující měření. I přes temperaci kinetické cely docházelo k nezanedbatelným výkyvům teploty. Teplota se měnila v důsledku chemické exotermické reakce chlorovodíku s vápencem. Proto byl zvýšena rychlost průtoku chladící kapaliny do cely a následně snížena hodnota teploty nastavená na termostatu. Předpoklad závislosti hodnoty signálu ISE elektrody na teplotě se po studiu odborné literatury ukázal být správný. Mnoho autorů, například Khalil [47] uvádí, že mezi parametry ovlivňujícím účinnost měření je krom pH i teplota. Změna teploty o 1 ºC může způsobit chybu měření o 2 – 4 %. Proto byla v průběhu experimentů snaha potlačit teplotní závislost signálu ISE elektrody přenastavením termostatu, aby signál byl zkreslován teplotou co nejméně.

6 Závěr

Obsahem práce bylo vytvořit metodiku pro měření chlorovodíku v plynu umožňující využití například v laboratorním výzkumu. Vyvinutá metodika je založená na záchytu chlorovodíku v kinetické cele do suspenze vápence s následným měřením iontově selektivní elektrodou. Byl zkoumán vliv pH a teploty na měření, dále také proveden výběr absorpčního činidla, charakterizace suspenze zvolené pro absorpci a identifikace vlivu rušivých iontů. Cílem charakterizace suspenze bylo najít optimální podmínky pro stanovení chlorovodíku a vytvořit poloautomatický systém měření, tak, aby bylo možné chlorovodík z proudu plynu kvantitativně zachytit a tak dosáhnout co nejpřesnějších výsledků.

Jako absorpční medium byla vybrána suspenze vápence, z důvodu vhodné pufrační kapacity a také z důvodu konstantní koncentrace disociovaných uhličitanů v systému, nezávisle na vstupní navážce vápence. Disociované uhličitany v systému jsou velmi důležité, jelikož mohou ovlivňovat hodnotu interferenčního poměru. Interferenční poměr je minimální poměr mezi koncentrací rozpuštěných chloridů a uhličitanů, který musí být v roztoku pro správné a přesné měření iontově selektivní elektrodou. Data naměřená z experimentu byla porovnávána s teoretickými koncentracemi chloridů v systému a daty získanými nepřímou titrací vápníku ve filtrovaných vzorcích. Koncentrace měřená iontově selektivní elektrodou byla zatížená průměrnou relativní chybou 25 %. Byly identifikovány parametry, které ovlivňují měření. Následně byla navržena korekce ve formě lineární regrese, která tyto parametry zahrnuje. Pomocí získané lineární regrese byla experimentální data přepočtena a průměrná relativní chyba měření se snížila na 8,5 %. Při vyšších koncentracích chloridů v systému tato chyba činila 1 %.

Vytvořený systém pro kontinuální měření chlorovodíku se jeví jako metoda s velikým potenciálem pro budoucí využití z důvodů jednoduchosti provedení a nízkých nákladů. Chemikálie, které jsou využity, nejsou drahé ani toxické.

Seznam použitých zdrojů

1. SOROKIN, Dimitry Yu. a Johannes Gijs KUENEN. Haloalkaliphilic sulfur-oxidizing bacteria in soda lakes. FEMS Microbiology Reviews [online]. 2005, 29(4), 685-702 [cit. 2021-03-08]. ISSN 1574-6976. Dostupné z: doi:10.1016/j.femsre.2004.10.005.

2. LIU, Xin, Zhiyuan FU, Bo ZHANG, et al. Effects of sulfuric, nitric, and mixed acid rain on Chinese fir sapling growth in Southern China. Ecotoxicology and Environmental Safety [online]. 2018, 160, 154-161 [cit. 2021-03-12]. ISSN 01476513. Dostupné z: doi:.

3. ZHANG, Hua, Siyuan YU, Liming SHAO a Pinjing HE. Estimating source strengths of HCl and SO2 emissions in the flue gas from waste incineration. Journal of Environmental Sciences [online]. 2019, 75, 370-377 [cit. 2021-03-08]. ISSN 10010742. Dostupné z: doi:.

4. AGARWAL, Rishu, Kritika SHUKLA, Sudhanshu KUMAR, Shankar G. AGGARWAL a Kimitaka KAWAMURA. Chemical composition of waste burning organic aerosols at landfill and urban sites in Delhi. Atmospheric Pollution Research [online]. 2020, 11(3), 554-565 [cit. 2021.

5. DAI, Minquan, Zhaosheng YU, Yuting TANG a Xiaoqian MA. HCl emission and capture characteristics during PVC and food waste combustion in CO2/O2 atmosphere. Journal of the Energy Institute [online]. 2020, 93(3), 1036-1044 [cit. 2021-03-08]. ISSN 17439671. D.

6. OBROUČKA, Karel. Termické zneškodňování odpadů. Ostrava: VŠB-Technická univerzita, 1997. ISBN 80-7078-505-5.

7. VOICU, Gheorghe, Cristian CIOBANU, Irina Aura ISTRATE a Paula TUDOR. Emissions Control of Hydrochloric and Fluorhydric Acid in cement Factories from Romania. International Journal of Environmental Research and Public Health [online]. 2020, 17(3) [cit. 202.

8. RORABACHER, David B. Statistical treatment for rejection of deviant values: critical values of Dixon's "Q" parameter and related subrange ratios at the 95% confidence level. Analytical Chemistry [online]. 1991, 63(2), 139-146 [cit. 2021-03-08]. ISSN 0003-.

9. PRODUKCE, VYUŽITÍ A ODSTRANĚNÍ ODPADŮ: za období 2019. Bulletin Českého statistického úřadu [online]. Kód publikace 280020-20, Č. j. 03758/2021, 2.2. 2021, (1), 40 [cit. 2021-03-10]. Dostupné z: https://www.czso.cz/documents/10180/123243248/28002020.pdf/2.

10. DEMANGE, Martine, Véronique OURY a Davy ROUSSET. Evaluation of Sampling Methods for Measuring Exposure to Volatile Inorganic Acids in Workplace Air. Part 2: Sampling Capacity and Breakthrough Tests for Sodium Carbonate-Impregnated Filters. Journal of Occu.

11. TANG, Yuting, Xiaoqian MA, Zhiyi LAI, Daoxi ZHOU, Hai LIN a Yong CHEN. NOx and SO2 emissions from municipal solid waste (MSW) combustion in CO2/O2

atmosphere. Energy [online]. 2012, 40(1), 300-306 [cit. 2021-03-12]. ISSN 03605442. Dostupné z: doi:10.1016/.

12. PACHITSAS, Stylianos, Lars SKAARUP JENSEN, Stig WEDEL, Jytte BOLL ILLERUP a Kim DAM-JOHANSEN. Hydrogen chloride (HCl) absorption by raw meal and raw meal compounds, using in-situ HCl generation and TGA-FTIR tests. Journal of Environmental Chemical Enginee.

13. EBRAHIMI, Mohammad a Farhad QADERI. Determination of the most effective control methods of SO2 Pollution in Tehran based on adaptive neuro-fuzzy inference system. Chemosphere [online]. 2021, 263 [cit. 2021-03-12]. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.

14. 2016., ČSN EN 14181 (834780). Stacionární zdroje emisí - Prokazování kvality automatizovaných měřicích systémů.

15. GOUNON, J. a A. MILHAU. ANALYSIS OF INORGANIC POLLUTANTS EMITTED BY THE CITY OF PARIS GARBAGE INCINERATION PLANTS. Incineration of Municipal Waste [online]. Elsevier, 1988, 1988, s. 93-102 [cit. 2021-03-12]. ISBN 9780122076909. Dostupné z: doi:10.1016/B97.

16. ZHU, H.M., X.G. JIANG, J.H. YAN, Y. CHI a K.F. CEN. TG-FTIR analysis of PVC thermal degradation and HCl removal. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis [online]. 2008, 82(1), 1-9 [cit. 2021-03-12]. ISSN 01652370. Dostupné z: doi:10.1016/j.jaap.2007.1.

17. SKÁCEL, František a Viktor TEKÁČ. Analýza ovzduší. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2019. ISBN 978-80-7592-038-6.

18. WEY, M, J CHEN, H WU, W YU a T TSAI. Formations and controls of HCl and PAHs by different additives during waste incineration. Fuel [online]. 2006, 85(5-6), 755-763 [cit. 2021-03-12]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2005.09.011.

19. 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.

20. ABDOLLAHI, M. a S. NIKFAR. Hydrochloric Acid. Encyclopedia of Toxicology [online]. Elsevier, 2014, 2014, s. 960-963 [cit. 2021-03-09]. ISBN 9780123864550. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-386454-3.00735-1.

21. RIBEIRO, J.P., C.C. MARQUES, I. PORTUGAL a M.I. NUNES. AOX removal from pulp and paper wastewater by Fenton and photo-Fenton processes: A real case-study. Energy Reports [online]. 2020, 6, 770-775 [cit. 2021-03-09]. ISSN 23524847. Dostupné z: doi:10.1016/.

22. Chlorinated Dioxins & Related Compounds [online]. Elsevier, 1982 [cit. 2021-03-09]. ISBN 9780080262567. Dostupné z: doi:10.1016/C2009-0-06795-6.

23. FAN, Yun, Meihui REN, Haijun ZHANG, et al. Levels and fingerprints of chlorinated aromatic hydrocarbons in fly ashes from the typical industrial thermal processes: Implication for the co-formation mechanism. Chemosphere [online]. 2019, 224, 298-305 [cit.
24. OKI, Norio, Takeshi NAKANO, Toshihide OKUNO, Masahiko TSUJI a Akio YASUHARA. Emission of volatile chlorinated organic compounds by combustion of waste organochlorine material. Chemosphere [online]. 1990, 21(6), 761-770 [cit. 2021-03-09]. ISSN 00456535. Do.

25. Elisabeth, K & Kümmling, Beth & Gray, Douglas & Power, Jim & Woodland, Sherri. (2001). Gas-phase chemical reduction of hexachlorobenzene and other chlorinated compounds: Waste treatment experience and applications.

26. 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. Dostupné z: doi:1.

27. TORRES, D., Y. JIANG, D.A. SANCHEZ MONSALVE a G.A. LEEKE. Chlorine removal from the pyrolysis of urban polyolefinic waste in a semi-batch reactor. Journal of Environmental Chemical Engineering [online]. 2021, 9(1) [cit. 2021-03-09]. ISSN 22133437. Dostupn.

28. ZÁRUBA, Kamil. Analytická chemie. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2016. ISBN 9788070809501.

29. MEIJA, Juris, Anna Maria MICHAŁOWSKA-KACZMARCZYK a Tadeusz MICHAŁOWSKI. Redox titration challenge. Analytical and Bioanalytical Chemistry [online]. 2017, 409(1), 11-13 [cit. 2021-03-09]. ISSN 1618-2642. Dostupné z: doi:10.1007/s00216-016-0020-0.

30. JARUJAMRUS, Purim, Nutthaporn MALAHOM, Sodsai PUCHUM, Rattapol MEELAPSOM, Maliwan AMATATONGCHAI, Atitaya SIRIPINYANOND, Sanoe CHAIRAM a Chadin KULSING. Complexometric and argentometric titrations using thread-based analytical devices. Talanta [online]. 20.

31. NAGY, G., Zs. FEHÉR, K. TÓTH a E. PUNGOR. A novel titration technique for the analysis of streamed samples—the triangle-programmed titration technique. Analytica Chimica Acta [online]. 1977, 91(2), 97-106 [cit. 2021-03-11]. ISSN 00032670. Dostupné z: doi:.

32. MCKENNA, Sean Thomas a Terence Richard HULL. The fire toxicity of polyurethane foams. Fire Science Reviews [online]. 2016, 5(1) [cit. 2021-03-11]. ISSN 2193-0414. Dostupné z: doi:10.1186/s40038-016-0012-3.

33. Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry [online]. Elsevier, 2020 [cit. 2021-03-11]. ISBN 9780128148662. Dostupné z: doi:10.1016/C2017-0-02426-6.

34. OZAKI, Yukihiro. Infrared Spectroscopy—Mid-infrared, Near-infrared, and Far-infrared/Terahertz Spectroscopy. Analytical Sciences [online]. [cit. 2021-03-11]. ISSN 0910-6340. Dostupné z: doi:10.2116/analsci.20R008.

35. LIU, Xuke, Keru LU, Wen LIU, Zhilin LI, Man Sing WONG, Dongmei WANG, Zhengjun GONG a Meikun FAN. Multi-wavelength UV imaging detection system applied for varying environmental conditions: Detection of SO2 as an example. Microchemical Journal [online]. 202.

36. MANTSCH, H. H., H. EYSEL, M. JACKSON, K.-Z. LIU, J. R. MANSFIELD, C. SCHULTZ, R. A. SHAW a M. SOWA. Emerging Medical Applications of Infrared Technologies. CARMONA, P., R. NAVARRO a A. HERNANZ, ed. Spectroscopy of Biological Molecules: Modern Trends [onli.

37. Basic concepts Characteristics of ion exchangers Ion exchange processes. Ion Exchangers in Analytical Chemistry. Their Properties and use in Inorganic Chemistry [online]. Elsevier, 1982, 1982, s. 21-51 [cit. 2021-03-11]. Comprehensive Analytical Chemistry.

38. APARICIO-RUIZ, R., D.L. GARCÍA-GONZÁLEZ, M.T. MORALES, A. LOBO-PRIETO a I. ROMERO. Comparison of two analytical methods validated for the determination of volatile compounds in virgin olive oil: GC-FID vs GC-MS. Talanta [online]. 2018, 187, 133-141 [cit.

39. WANG, Hongyan, Siyuan GONG a Guozhu LIU. Atmospheric and high pressures pyrolysis study of n-decane in a flow reactor with online GC-MS/FID analysis: Experiments and modeling. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis [online]. 2021, 155 [cit. 2021-03-1.

40. MASSON, Mary R. Ion-selective electrodes in argentometric titrations. Talanta [online]. 1975, 22(10-11), 933-933 [cit. 2021-03-11]. ISSN 00399140. Dostupné z: doi:10.1016/0039-9140(75)80204-9.

41. Ion-Selective Electrodes [online]. Elsevier, 1989 [cit. 2021-03-11]. ISBN 9780080379333. Dostupné z: doi:10.1016/C2009-0-06842-1.

42. KOURAVAND, Shahriar a Ali M. KERMANI. Clean power production by simultaneous reduction of NOx and SOx contaminants using Mazut Nano-Emulsion and wet flue gas desulfurization. Journal of Cleaner Production [online]. 2018, 201, 229-235 [cit. 2021-03-11]. IS.

43. KORPELA, Timo, Yrjö MAJANNE, Olli SALMINEN, Anton LAARI a Tomas BJÖRKQVIST. Monitoring of spraying in semi-dry desulfurization processes in coal fired power plants. IFAC-PapersOnLine [online]. 2015, 48(30), 403-408 [cit. 2021-03-09]. ISSN 24058963. Dostup.

44. BODÉNAN, F a Ph DENIARD. Characterization of flue gas cleaning residues from European solid waste incinerators: assessment of various Ca-based sorbent processes.

Chemosphere [online]. 2003, 51(5), 335-347 [cit. 2021-03-11]. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:.

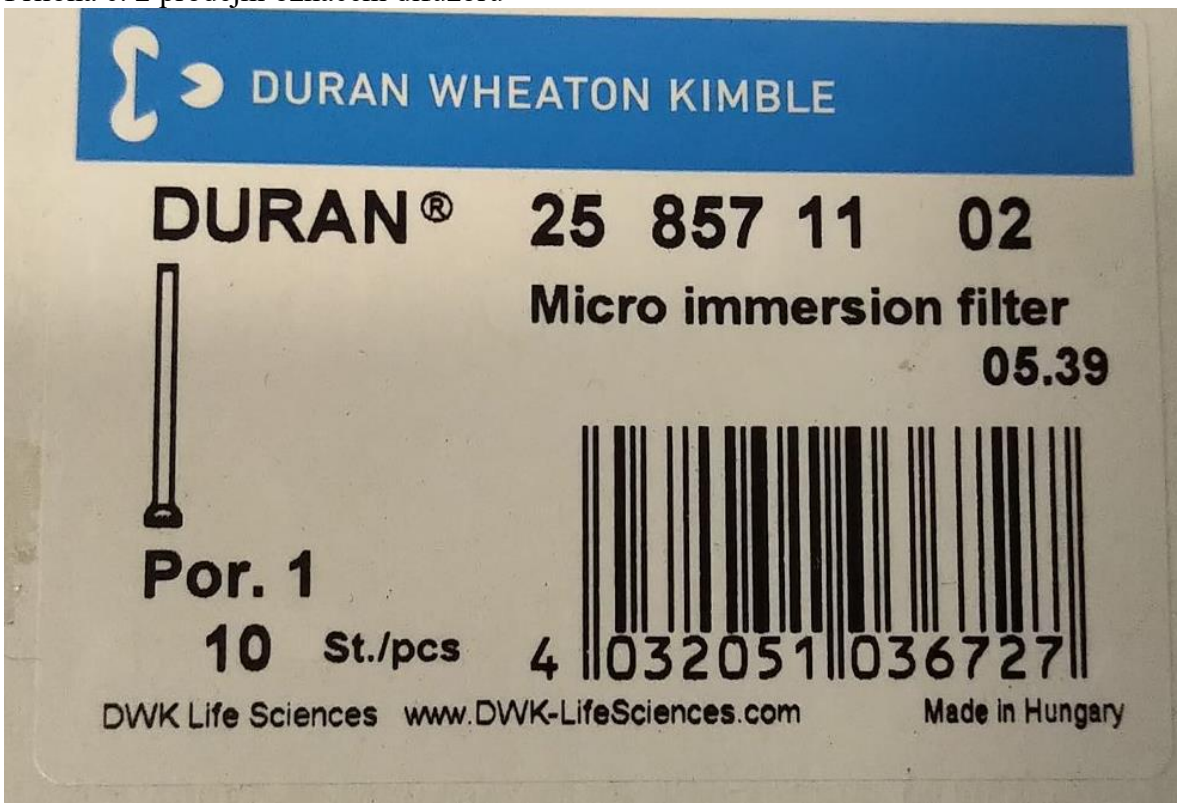
45. KHALIL, Sabry. Ion-selective electrode for the determination of trazodone in tablets. The Analyst [online]. 124(2), 139-142 [cit. 2021-03-21]. ISSN 00032654. Dostupné z: doi:10.1039/a808800d.

46. PROSTŘEDÍ, MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO. minimální požadavky na emisní limity dle úrovní emisí spojených s nejlepšími technikami pro velká spalovací zařízení. 2020. mzp/2020/710/5064.

47. CHISHOLM, Paul N. a Gary T. ROCHELLE. Dry Absorption of HCL and SO 2 with Hydrated Lime from Humidified Flue Gas. Industrial & Engineering Chemistry Research [online]. 1999, 38(10), 4068-4080 [cit. 2021-03-09]. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/ie98.

48. KARAYILDIRIM, T, J YANIK, M YUKSEL a H BOCKHORN. Characterisation of products from pyrolysis of waste sludges. Fuel [online]. 2006, 85(10-11), 1498-1508 [cit. 2021-03-12]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2005.12.002.

7 Přílohy

Příloha 1- Kinetická cela z pohledu ze strany

Příloha č. 2 prodejní označení difuzoru