

## **Chlor a jeho anorganické sloučeniny**

### **Stanovení chloru a anorganických sloučenin (jako HCl)**

Chlor a jeho sloučeniny jsou běžnou součástí odpadních plynů z řady technologií, zvláště v chemickém a strojírenském průmyslu. Největší význam mají při povrchové úpravě kovových materiálů, výrobě plastických hmot apod.

Technické normy určené pro stanovení chloru jsou oproti metodám určeným pro analýzu chloridů poměrně vzácné. Stanovení chlorovodíku v plynných směsích je zpravidla spojeno se stanovením kapalných částic kyseliny chlorovodíkové a chloridů na tuhých částicích aerosolů. Speciace jednotlivých forem se obvykle nesleduje a výsledkem analýzy je celková hmotnostní koncentrace chloridů.

### **Manuální metody stanovení**

Pro stanovení chloru byly zavedena metody založené na fotometrickém stanovení obsahu chloru (ČSN 834751-3), odměrném stanovení obsahu chloru (ČSN 834751-4) a stanovení obsahu chloru a chlorovodíku vedle sebe (ČSN 834751-6) ve vzorcích odpadních plynů.

Fotometrická metoda je určena pro stanovení chloru v odpadních plynech s nízkým obsahem chloru v rozsahu hmotnostní koncentrace chloru  $0,05 \text{ mg/m}^3$  až  $100 \text{ mg/m}^3$  pro celkový objem vzorku asi  $100 \text{ dm}^3$ . Chlor se absorbuje ve vodném roztoku methylovaného a jeho obsah se stanoví ze snížení absorbance reakčního roztoku při 510 nm (ČSN 834751-3).

Odměrná metoda je určena pro stanovení chloru v odpadních plynech s vyšším obsahem chloru v rozsahu hmotnostní koncentrace chloru  $50 \text{ mg/m}^3$  až  $50 \text{ g/m}^3$  pro celkový objem vzorku asi  $100 \text{ dm}^3$ . Chlor se absorbuje ve vodném roztoku arsenitanu sodného, který je oxidován na arseničnan. Spotřeba arsenitanu na redukcí chloru se určí titrací nereagovaného podílu arsenitanu odměrným roztokem jodu (ČSN 834751-4).

Stejně metody je použito i pro stanovení chloru vedle chlorovodíku. Celkový obsah chloridů se stanoví titrací odměrným roztokem dusičnanu rtuťnatého. Obsah chlorovodíku se stanoví z rozdílu celkového obsahu chloridů v absorpčním roztoku a obsahu chloridů ekvivalentních absorbovanému chloru (ČSN 834751-6).

Pro stanovení chloridů a chlorovodíku v odpadních plynech byla vypracována evropská normovaná referenční metoda ČSN EN 1911, která sestává ze tří částí věnovaných jednotlivým krokům analýzy odpadních plynů. Tato metoda se vztahuje na proudící plynné směsi emitované spalovnami odpadů a všeobecně na všechny odpadní plyny obsahující HCl v rozmezí hmotnostních koncentrací  $1 \text{ mg/m}^3$  až  $5000 \text{ mg/m}^3$  (ČSN EN 1911).

Touto metodou se stanoví obsah všech sloučenin, které jsou za teploty filtrace těkavé a v průběhu vzorkování se rozpouštějí za vzniku chloridových iontů, což odpovídá obsahu těkavých anorganických chloridů vyjádřených jako HCl. Ve většině případů odpovídá tato hodnota obsahu chlorovodíku. Zjištění speciace chlorovodíku a těkavých chloridů lze dosáhnout použitím dodatečných zkoušek.

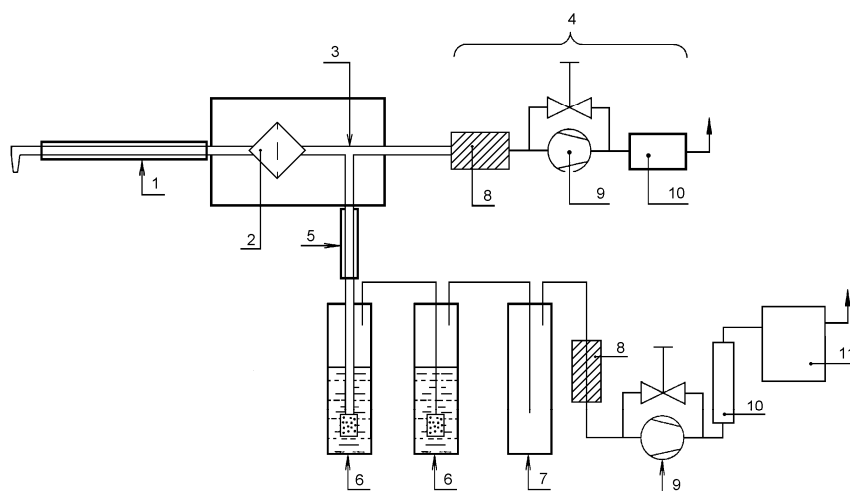
V některých případech mohou být analyzované odpadní plyny nasyceny nebo i poněkud přesyceny vodní parou tak, že obsahují kapičky, které mohou obsahovat velké množství chloridových aniontů ve formě rozpuštěného HCl nebo chloridů. K tomu může dojít například při vzorkování plynu vycházejícího z pračky bez připojeného ohřevu odplynů. Tyto kapičky

jsou v určitém rozsahu vzorkovány společně s plynem a ovlivňují tak výsledky. Bylo zjištěno, že v některých případech je reprodukovatelnost měření vyšší při použití izokinetického vzorkování než při použití klasické techniky vzorkování plynů rovnou odběrovou sondou. Očekává-li se výskyt kapiček v analyzované plynné matici, je pak nutné provést izokinetické vzorkování. Jestliže lze prokázat absenci těchto kapiček, lze použít neizokinetické vzorkovací techniky. Izokinetické vzorkování pro stanovení HCl se principiálně shoduje se stanovením obsahu prachových částic(ČSN EN 13284-1).

Odběr vzorku plynu určeného k analýze se provádí reprezentativním vzorkováním pomocí vyhřívané sondy. Tuhé a kapalné částice, které mohou obsahovat chloridy, se zachycují za podmínek řízené teploty na filtrech a plynné chloridy se shromažďují v absorpčním roztoku (voda prostá chloridů) (ČSN EN 1911-1).

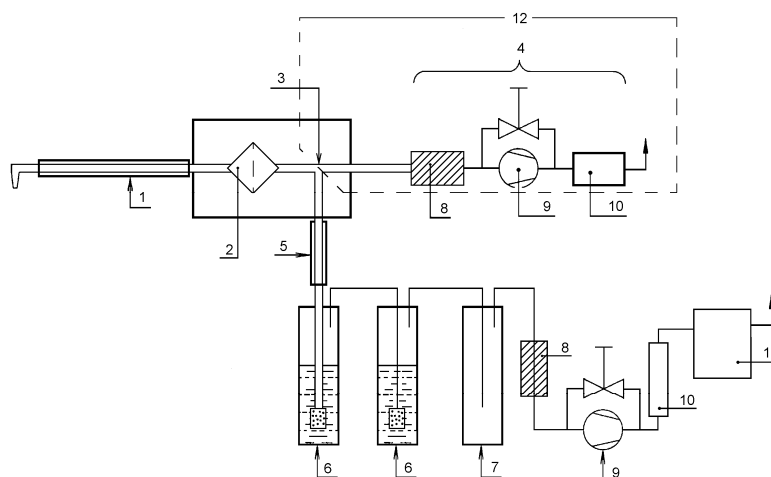
HCl a plynné anorganické chloridy se rozpouštějí při průchodu vzorku plynu vodou prostou chloridů. Obsah chloridů ve výsledném roztoku vyjadřuje hmotnostní koncentraci HCl ve vzorkovaném plynu (ČSN EN 1911-2).

Nákres vzorkovacích systémů je uveden na následujících obrázcích.



- |   |   |    |                                    |
|---|---|----|------------------------------------|
| 1 | <i>vyhřívaná vzorkovací sonda</i>                                 | 5  | <i>vyhřívané spojovací potrubí</i> |
| 2 | <i>vyhřívaný odlučovač částic</i>                                 | 6  | <i>absorbéry</i>                   |
| 3 | <i>vyhřívaný T-kus</i>  | 8  | <i>sušicí věž</i>                  |
| 4 | <i>jednotka nasávání a měření průtoku hlavní vzorkovací větvi</i> | 10 | <i>průtokoměr</i>                  |
|   |   | 11 | <i>plynoměr</i>                    |

**Obrázek 1** Vzorkovací trať pro izokinetické vzorkování anorganických chloridů a HCl (ČSN EN 1911-1)



1	vyhřívaná vzorkovací sonda	5	vyhřívané spojovací potrubí
2	vyhřívání odlučovač částic	6	absorbéry
3	vyhřívání T-kus	8	sušící věž
4	jednotka nasávání a měření průtoku hlavní vzorkovací větvi	9	průtokoměr
		10	průtokoměr
		11	plynoměr

**Obrázek 2** Vzorkovací trat' pro neizokinetické vzorkování anorganických chloridů a HCl (ČSN EN 1911-1)

Po odběru vzorku vzorkování podle EN 1911-1 a EN 1911-2 musí být roztoky analyzovány jednou z následujících metod:

- metodou A - argentometrickou titrací s potenciometrickou indikací bodu ekvivalence
- metodou B - fotometrickým stanovením po reakci s thiokyanatanem rtuťnatým;
- metodou C - stanovením iontovou chromatografií

Volba metody závisí na předpokládaném rozsahu koncentrací chloridů, tzn. hmotnostní koncentraci chloridů ve vzorkovaném plynu, objemu vzorku plynu a na konečném objemu analyzovaného roztoku (absorpční roztok a oplachy).

S ohledem na mez detekce metody A, která činí asi 0,5 mg/l až 1 mg/l, by se jí nemělo používat pro stanovení chloridů při hmotnostní koncentraci nižší než 2 mg/l, což odpovídá hmotnostní koncentraci HCl v plynu menší než 1 mg/m<sup>3</sup> (při objemu vzorku 0,2 m<sup>3</sup> a objemu roztoku asi 100 ml).

Metody B a C, jejichž mez detekce činí asi 0,05 mg/l až 0,1 mg/l, mohou být použity pro stanovení chloridů jakékoli hmotnostní koncentrace, v případě potřeby po zředění analyzovaného roztoku. Jejich výsledky lze považovat za shodné.

Ke stanovení chloridů, HCl a chloru (a dále bromidů, HBr a bromu a fluoridů a HF) v odpadních plynech slouží metody zavedené US EPA:

*Method 26 – Determination of hydrogen halide and halogen emissions from stationary sources – non-isokinetic method* (Code of Federal Regulations US EPA 1999) a

*Method 26A – Determination of hydrogen halide and halogen emissions from stationary sources – isokinetic method* (Code of Federal Regulations US EPA 1999)

obdobné metodám zavedeným v normě evropské (ČSN EN 1911).

Pro manuální stanovení anorganických chloridů a chlorovodíku v pracovním ovzduší se používá metody založené na odběru vzorku na pevném sorbentu (silikagel). Exponovaný

sorbent se eluuje vodným roztokem uhličitanového pufru ( $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) a eluát se vede do iontového chromatografu. Metoda je určena pro stanovení chlorovodíku a anorganických chloridů v rozsahu od  $0,01 \text{ mg/m}^3$  až  $5 \text{ mg/m}^3$  (NIOSH method 7903 1994).

Pro manuální stanovení chloru v pracovním ovzduší se používá metody založené na odběru vzorku na dvojici membránových filtrů, z nichž první vyrobený z PTFE slouží k záchytu prachových částic a druhý ze stříbra slouží k záchytu chloru. Exponovaný stříbrný membránový filtr se extrahuje vodným roztokem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  a extrakt se analyzuje iontovou chromatografií. Metoda je určena pro stanovení chloru v rozsahu od  $0,02 \text{ mg/m}^3$  až  $1,5 \text{ mg/m}^3$  (NIOSH method 6011 1994).

### **Instrumentální on-line metody stanovení**

Instrumentální metody stanovení chlorovodíku a plyných anorganických sloučenin chloru využívají s ohledem na poměrně velké hodnoty absorpčních koeficientů v převážné míře infračervené absorpční spektrometrie. Kromě uvedených metod lze použít rovněž metody FTIR spektrometrie, např. *Method 320 Measurement of vapor phase organic and inorganic emissions by extractive Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy* (Code of Federal Regulations US EPA 1999).

Této metodě odpovídá postup určený pro analýzu pracovního ovzduší (NIOSH method 3800 1994).

---

### **Literatura**

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

ČSN 834751-3 *Ochrana ovzduší – Stanovení emisí chloru a chlorovodíku ze stacionárních zdrojů část 3: Stanovení chloru - Fotometrická metoda*, ČSNI Praha 1987.

ČSN 834751-4 *Ochrana ovzduší – Stanovení emisí chloru a chlorovodíku ze stacionárních zdrojů část 4: Stanovení chloru - Odměrná metoda*, ČSNI Praha 1987.

ČSN 834751-6 *Ochrana ovzduší – Stanovení emisí chloru a chlorovodíku ze stacionárních zdrojů část 6: Stanovení chloru a chlorovodíku vedle sebe*, ČSNI Praha 1987.

NIOSH method 3800, *Organic and inorganic gases by extractive FTIR spectrometry*, Manual of Analytical Methods (NMAM), 4. vydání 1994.

NIOSH method 6011, *Chlorine*, Manual of Analytical Methods (NMAM), 4. vydání 1994.

NIOSH method 7903, *Acids, inorganic*, Manual of Analytical Methods (NMAM), 4. vydání 1994.