

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta



Stanovení vápenatých iontů v procesu výroby nitrobenzenu

Autor:	Kateřina Ohrzalová
Studijní program:	B 1407 Chemie
Studijní obor:	Management v chemii
Forma studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	RNDr. Jana Skopalová, Ph.D.
Odborný konzultant:	Ing. Luboš Novák

Olomouc 2013

Prohlášení

Prohlašuji, že bakalářskou práci jsem vypracovala samostatně pod vedením RNDr. Jany Skopalové, Ph.D. a odborného konzultanta Ing. Luboše Nováka. Veškeré literární zdroje a informace, které jsem v práci použila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Souhlasím s tím, že práce je prezenčně zpřístupněna v knihovně Katedry fyzikální chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne:

Podpis:

Poděkování

Děkuji paní RNDr. Janě Skopalové, Ph.D. za odborné vedení a konzultace, Ing. Lubošovi Novákovi za technickou pomoc při měřeních, odborné rady a připomínky a všem pracovníkům, kteří ochotně zajistili seznámení s analytickými metodami používanými v laboratořích BC-MCHZ s.r.o.

Bibliografické údaje

Jméno a příjmení autora:	Kateřina Ohrzalová
Název práce:	Stanovení vápenatých iontů v procesu výroby nitrobenzenu
Typ práce:	bakalářská
Pracoviště:	Katedra analytické chemie
Vedoucí práce:	RNDr. Jana Skopalová, Ph.D.
Odborný konzultant:	Ing. Luboš Novák
Rok obhajoby práce:	2013

Abstrakt:

Tématem této bakalářské práce je stanovení vápenatých iontů při výrobě nitrobenzenu adiabatickou nitrací. Cílem bylo stanovovat během určitého časového období množství vápenatých iontů ve vzorcích všech vstupů, vnitřních proudů a výstupů z adiabatické nitrace, a tím sledovat změny obsahu vápenatých iontů v těchto vzorcích. Výsledky práce by měly pomoci při hledání příčin zanášení reaktoru při výrobě nitrobenzenu. Samotné vzorky jsem analyzovala po dobu 6 měsíců, a to od června 2012 do ledna 2013. Vápenaté ionty jsem analyzovala pomocí metody AAS, která je nejvhodnější metodou pro stanovení stopového množství těchto iontů. V průběhu měření jsem rozšířila sledování o hořečnaté ionty, které jsem analyzovala stejnými analytickými postupy.

Klíčová slova:	vápník, hořčík, atomová absorpční spektrometrie, nitrobenzen, nitrační procesy
Počet stran:	43
Jazyk:	česky

Bibliographical identifications:

Author's first name and surname: Kateřina Ohrzalová
Title: Determination of calcium ions in the process of nitrobenzene production
Type of thesis: bachelor
Department: Department of Analytical Chemistry
Supervisor: RNDr. Jana Skopalová, Ph.D.
Consultant: Ing. Luboš Novák
The year of presentation: 2013

Abstract:

The topic of this thesis is to determine the calcium ions in the production of nitrobenzene by adiabatic nitration. The aim of the work was to determine the amount of calcium ions in the samples of all inputs and outputs of the internal currents of adiabatic nitration during a certain period of time and thereby follow changes of calcium ions in these samples. The results of the measurements should help with finding the causes of the reactor fouling in the production of nitrobenzene. The actual samples were analyzed for six months from June 2012 to January 2013. Calcium ions were analyzed by atomic absorption spectrometry, which is the most suitable method for the determination of trace amounts of these ions. During the measurements, I expanded monitoring of magnesium ions, which I analyzed using the same analytical procedures.

Keywords: calcium, magnesium, atomic absorption spectrometry, nitrobenzene, nitration process
Number of pages: 43
Language: Czech

Obsah

1. Úvod	7
2. Teoretická část	9
2.1. Výroba nitrobenzenu	9
2.1.1. Princip výroby izotermickým způsobem	10
2.1.2. Princip výroby adiabatickým způsobem	10
2.2. Vápník a jeho sloučeniny	10
2.3. Metody stanovení vápníku	11
2.3.1. Gravimetrické stanovení po vyloučení ve formě šťavelanu vápenatého.....	11
2.3.2. Volumetrické stanovení	11
2.3.3. Instrumentální metody	14
2.3.3.1. Izotachoforéza	14
2.3.3.2. Potenciometrické stanovení	15
2.3.3.3. Plamenová fotometrie	15
2.3.3.4. Indukčně vázané plazma ICP-MS.....	16
2.3.3.5. Iontově výměnná chromatografie	16
2.3.4. Závěr podkapitoly	16
2.4. Atomová absorpční spektrometrie (AAS)	17
2.4.1. Přístroje.....	18
2.4.2. Plamenová AAS	21
2.4.3. Příklad využití FA-AAS pro stanovení vápníku	22
3. Experimentální část	24
3.1. Chemikálie	24
3.2. Analyzované vzorky	24
3.3. Vyhodnocovací program a použité přístroje	25
3.4. Pracovní postupy	25
3.4.1. Pracovní postup při použití metody AAS.....	25
3.4.2. Pracovní postup při chelatometrické titraci	28
4. Výsledky a diskuze	29
5. Závěr	34
Summary	37
6. Seznam použité literatury	39
Seznam použitých zkratk	41
Seznam obrázků, tabulek a rovnic	42

1. Úvod

Nosným výrobním programem BorsodChem MCHZ s.r.o., Ostrava jsou hydrogenační procesy v plynné a kapalně fázi na benzenovém jádře. Hlavním produktem výrobního portfolia je velkokapacitní výroba anilinu katalytickou hydrogenací nitrobenzenu v plynné fázi a následnou rektifikací surového produktu. Výroba anilinu v BC MCHZ má šedesátiletou tradici. Byla vyvinuta v laboratořích BC MCHZ od poloprovozních aparatur po výrobní jednotky za spolupráce s pracovníky VŠCHT Praha, jak v části vlastní technologie tak i vývoje selektivních katalyzátorů. Postupně byla zvyšována velikost jednoho reakčního uzlu až na kapacitu 40 kt/r. V letech 1982 až 1987 byly vyprojektovány a postaveny v rámci tzv. anilinového bloku moderní výrobní jednotky koncentrované kyseliny dusičné, nitrobenzenu a anilinu s kapacitou 100 kt/r anilinu a řada podpůrných provozů. Výrobní linky anilinu byly dále v letech 2005 rozšířeny. Z anilinu se v BC MCHZ dále vyrábí cyklohexylamin, dicyklohexylamin a další speciální aminy. Převážně množství uvedených produktů, zejména anilinu, se exportuje. Anilin se pro mimořádnou čistotu technického produktu používá k výrobě polyuretanů. O technické úrovni technologie svědčí skutečnost, že několik výrobních linek bylo podle technologie BC MCHZ postaveno a je provozováno v Japonsku - TOSOH. Celosvětová produkce anilinu podle této technologie dosahuje 40 % výrobních kapacit. [1]

K výrobě meziproductů a vlastního anilinu jsou potřebné základní suroviny nebo poloproducty - amoniak, kyselina sírová, benzen, kyselina dusičná, nitrobenzen a vodík. První tři položky se nakupují, zbývající jsou navazující technologie.

Kyselina dusičná se vyrábí na třech jednotkách, starší střednětlaké výrobě s produkcí technické cca 52 – 54% kyseliny, novější dvoutlaké vyrábějící kontinuálním procesem superazeotropickou (cca 80%) kyselinu, která se po denitraci (vybělení) rektifikuje na 99% kyselinu a azeotropická kyselina (68%) se vrací zpět do absorpčního systému a na rekoncentrační jednotce, na které se zakoncentrovává technická kyselina dusičná pomocí dusičnanu hořečnatého.

Nitrobenzen se vyrábí kontinuální nitrací benzenu nitrační směsí tvořenou koncentrovanou kyselinou sírovou a dusičnou postupem japonské firmy Sumitomo Chemical Engineering a německé firmy Plinke.

Při adiabatické výrobě nitrobenzenu se postupně začaly zanášet přepážky reaktoru pevnými úsady. To má za důsledek častější odstávky provozu. Ve spolupráci s FCH VUT v Brně byly pevné úsady termicky analyzovány a pomocí rentgenové spektroskopie bylo zjištěno, že se jedná o síran vápenatý. Úsady síranu vápenatého se nacházejí na stěnách aparátů a potrubí v celém okruhu adiabatické nitrace. Při provozu jednotky dochází k postupnému odlupování úsad ze stěn výrobního zařízení a potrubního propojení. Společně s cirkulující kyselinou sírovou jsou úsady přenášeny do reaktoru. Zanášení přepážek způsobuje omezení výkonu a následné odstavení provozu celé jednotky. Při zanesení přepážek dochází ke zvyšování tlaku na vstupu do reaktoru, a proto nástřikové čerpadlo kyseliny dusičné není schopno dodávat dostatečné množství kyseliny. Proto není možné dále udržet dostatečný průtok cirkulační kyseliny sírové jako chladicího média a tím rovněž roste teplota v reaktoru. Jako dočasné řešení, ovšem ne vždy účinné, se provádí tzv. „zpětný proplach“, který spočívá v opačném směru průtoku kyseliny sírové přes jednotku. Úsady jsou však jen spláchnuty zpět do zásobníku kyseliny sírové.

Mým úkolem bylo stanovit obsah vápenatých iontů ve vstupních surovinách, benzenu, kyselině sírové, koncentrované a technické kyselině dusičné, a v produktu nitrobenzenu, popřípadě identifikovat zdroj, který způsobuje zanášení reaktoru.

Svou bakalářskou práci jsem absolvovala v laboratořích podniku BC MCHZ. Při své odborné praxi v těchto laboratořích jsem se nejprve seznámila se správnou laboratorní praxí pod vedením kvalifikovaných pracovníků, a dále jsem byla seznámena s jednotlivými analytickými metodami, které jsem při své bakalářské práci sama prováděla. Laboratoře, stejně jako výrobní provozy jsou pracoviště splňující ISO normy 9001 a 14001.

2. Teoretická část

2.1. Výroba nitrobenzenu

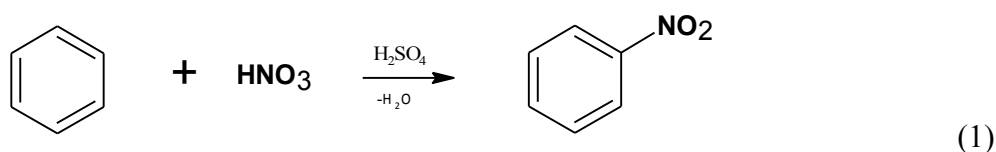
Nitrobenzen $C_6H_5NO_2$ je nejdéle známá aromatická látka s benzenovým jádrem obsahujícím nitroskupinu. Je to čirá až světle žlutě zbarvená olejovitá kapalina charakteristického hořkomandlového zápachu. Jedná se o nebezpečnou hořlavou kapalinu III. třídy nebezpečnosti. Do těla se vstřebává pokožkou a je schopna rozpouštět tuky. Je toxická při vdechování, nebo styku s kůží, či požití. Při dlouhodobém vystavení může způsobovat poškození centrálního nervového systému. Je podezřelá z karcinogenních a teratogenních účinků. Při manipulaci je nutné používat ochranné prostředky.

Je to základní surovina používaná zejména k výrobě anilinu, ale také je využívána jako surovina a rozpouštědlo při výrobě chemických či farmaceutických produktů. Používá se k výrobě anilinových barviv, tuků, olejů a také při výrobě výbušnin. Tabulka 1 zobrazuje fyzikálně-chemické vlastnosti nitrobenzenu. [2,3]

Tabulka 1: Fyzikálně-chemické vlastnosti NB

strukturní vzorec NB	$C_6H_5O_2N$
barva	nažloutlá
triviální název	mirbanový olej
molární hmotnost	123,111 [g/mol]
zápach	po hořkých mandlích
hustota při 20°C	1203,1 [kg/m ³]
teplota tání	5,85 °C
teplota varu	210,9 °C
spodní mez výbušnosti	1,8 % obj.
horní mez výbušnosti	40,0 % obj.
hořlavá kapalina	III. třída nebezpečnosti
toxicita	např.: LD ₅₀ = 640 [mg/kg] (orálně - potkan)

Nitrobenzen se v BC MCHZ vyrábí dvěma způsoby, izotermní nitrací a adiabatickým způsobem (rovnice 1).



2.1.1. Princip výroby izotermickým způsobem

Výroba nitrobenzenu izotermickým způsobem je kontinuální proces. Je prováděn nitrační směsí, což je směs kyseliny dusičné a kyseliny sírové. Surovinami pro výrobu nitrobenzenu jsou benzen pro syntézu, koncentrovaná a popřípadě technická kyselina dusičná vlastní výroby. Nitrace probíhá na dvou sériově zapojených kontinuálních nitrátorech. Reakční teplo nitrační reakce je odváděno chladicí vodou. Po nitraci se reakční směs v separátoru rozdělí na organickou a kyselinovou fázi. Organická fáze se dále zpracovává praním a destilací. Odpadající kyselina sírová zředěná reakční vodou se zakonzcentrovává na navazující pomocné jednotce. [2]

2.1.2. Princip výroby adiabatickým způsobem

Při adiabatickém způsobu výroby nitrobenzenu jsou směsi technické kyseliny dusičné, kyseliny sírové a benzenu čerpány do reaktoru, kde dochází k jejich vzájemné reakci. Reakce probíhá za přebytku kyseliny sírové a vzniklé reakční teplo je využíváno v dalším stupni zakonzcentrování kyseliny sírové. Reakční směs, která vznikla v reaktoru, je v separátoru rozdělena na kyselinovou a organickou vrstvu surového NB. Kyselinová fáze je ze separátoru vedena do systému vakuového odpařování, kde se odpaří reakční voda a voda, která byla do systému vnesena v technické kyselině dusičné. Zakonzcentrovaná kyselina sírová je znovu použita k nitraci. Organická fáze obsahující surový nitrobenzen je vedena k dalšímu zpracování do výrobní izotermního nitrobenzenu. [3]

2.2. Vápník a jeho sloučeniny

Vápník je prvkem II.A skupiny periodické tabulky a pátým nejrozšířenějším prvkem v zemské kůře. Ve stavebním průmyslu se používá jako vápenec CaCO_3 ,

nebo sádrovec $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Síran vápenatý je bílý křišťálový kámen, který společně s vodou tvoří dihydrát. Tato šedá hmota dihydrátu způsobuje usazeniny.

2.3. Metody stanovení vápníku

Vápník můžeme stanovovat různými analytickými metodami, jako jsou: gravimetrie, volumetrie (manganometrie, chelatometrie), instrumentální metody (elektroforéza, izotachoforéza), spektrální metody (plamenová fotometrie a absorpční, zejména atomá absorpční spektrometrie (dále jen AAS)). Nejčastěji se vápník stanovuje ve vodě.

2.3.1. Gravimetrické stanovení po vyloučení ve formě šťavelanu vápenatého

Šťavelan vápenatý je krystalická ve vodě nerozpustná sůl kyseliny šťavelové. Velmi dobře se rozpouší v minerálních kyselinách. Při gravimetrickém stanovení se u kyselých roztoků upraví pH amoniakem na hodnotu 4, přidá se octanový tlumivý roztok a roztok chelatonu III. Za normální teploty se šťavelan vápenatý vylučuje z roztoku ve formě velmi jemného prášku, a proto ho musíme srážet za varu. Sráží se horkým 4% šťavelanem amonným - $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Po několikahodinovém zrání se sraženina zfiltruje, promyje roztokem šťavelanu amonného, vysuší a vyžihá při 1000°C . Vážitelnou formou je oxid vápenatý, který je hygroskopický a musí se vážít v uzavřené váženice. Hmotnost vápníku ve vzorku se vypočítá z hmotnosti vyvážky oxidu vápenatého x a z poměru molárních hmotností vápníku a oxidu vápenatého podle rovnice (2). Nebo můžeme po odfiltrování a spálení přidat ke šťavelanu vápenatému kyselinu sírovou a jejím odpařením a následným mírným vyžiháním převést na síran vápenatý a ten zvážít. [4]

$$m(\text{Ca}) = \frac{M(\text{Ca})}{M(\text{CaO})} x \quad (2)$$

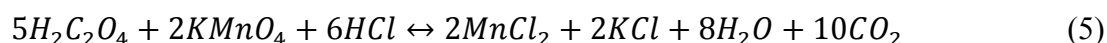
2.3.2. Volumetrické stanovení

2.3.2.1. Manganometrie

Manganometrie je jednou z metod odměrné analýzy založených na oxidačně-redukčních rovnováhách. Využívá oxidačních vlastností manganistanu draselného v kyselém prostředí. Díky fialovému zabarvení roztoku činidla nepotřebujeme žádný indikátor. Bod ekvivalence stanovíme vizuálně při prvním růžovém zbarvení

titrovaného roztoku. Základní látkou pro standardizaci KMnO_4 je nejčastěji dihydrát kyseliny šťavelové $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

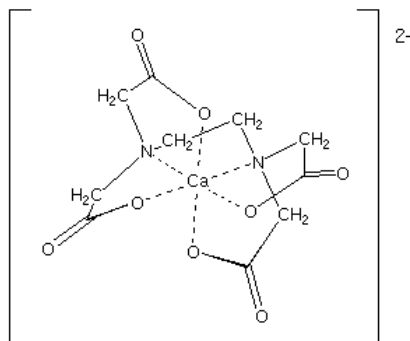
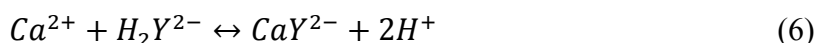
Principem manganometrického stanovení vápníku je jeho vysrážení šťavelanem amonným za vzniku sraženiny šťavelanu vápenatého. Tato sraženina se izoluje, dostatečně promyje a rozpustí v kyselině sírové nebo chlorovodíkové. Vytěsněná kyselina šťavelová se stanoví titrací odměrným roztokem KMnO_4 . [4, 5]



2.3.2.2. Chelatometrická titrace

Je založena na reakci kationtů s titračními činidly za vzniku stabilnějších komplexních sloučenin. Při této reakci se uvolňují H^+ ionty, které ovlivňují pH daného roztoku.

Chelatometrické titrace jsou velmi ovlivňovány hodnotou pH, která má vliv na stabilitu komplexů, a proto využíváme tlumivé roztoky, které nám hodnotu pH stabilizují. Tyto komplexy jsou ve vodě rozpustné, ale málo disociované. Nejčastějším komplexním titračním činidlem je Komplexon III, nazývaný též Chelaton III nebo Titriplex III (EDTA, obr.1), což je dvojsodná sůl kyseliny ethylendiamintetraoctové. Při praktickém stanovení musíme znát přesnou koncentraci chelatonu. Jeden ion Chelatonu III vždy reaguje s jedním ionem kovu.



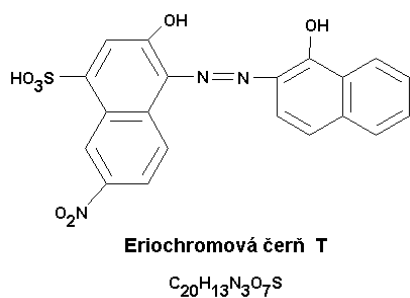
Obr. 1: Strukturální vzorec komplexního iontu $[\text{Ca}(\text{EDTA})]^{2-}$

K vizuálnímu určení bodu ekvivalence nejčastěji používáme metalochromní indikátory, což jsou zpravidla slabé kyseliny či báze, které s kationty kovů v roztoku tvoří komplexní sloučeniny. Ty jsou méně stabilní než komplexy s EDTA. Při titraci chelatonem III jsou kationty kovů vytěšňovány z méně stabilních indikátorových komplexů za vzniku stabilnějších komplexů s chelatonem. Zbarvení roztoku indikátorového komplexu kovových iontů je jiné než zbarvení volné formy indikátoru. Proto při vytěsnění kationtu z indikátorového komplexu roztok změní barvu. Tato barevná změna nastane v bodě ekvivalence. [6]

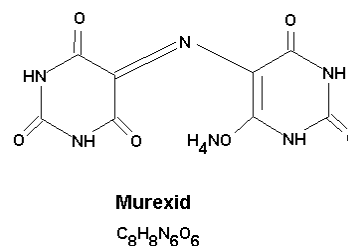
Metalochromní indikátory

K indikaci bodu ekvivalence při chelatometrickém stanovení vápníku se nejčastěji používá jako indikátor: [7]

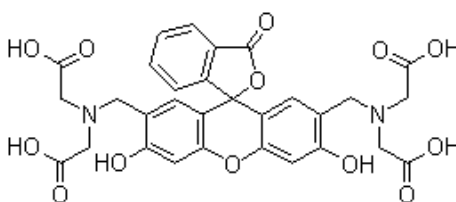
- a) *Eriochromčerná T* - sodná sůl (1-hydroxy-2-naftylazo)-6-nitro-2-nafto-4-sulfonové kyseliny (obr.2), s nejlepším barevným přechodem při pH 6-10. V této oblasti tvoří vínově červené cheláty a volná forma iontu HI^{2-} má v roztoku modré zbarvení. Využívá se v podobě černého prášku, kového lesku. Používá se k určování horčíku společně s vápníkem ve vodě v prostředí Schwarzenbachova pufru.
- b) *Murexid* – amonná sůl kyseliny purpurové (obr.3). Využívá se ke stanovení vápenatých iontů v alkalickém prostředí pH 12. Konec titrace je indikován přechodem z červeného zbarvení roztoku do modrofialového.
- c) *Fluorexon* – (calcein – substituovaný fluorescein, obr.4), je dalším používaným indikátorem. Jedná se o metalofluorescenční indikátor, který je v silně alkalickém prostředí růžový a za přítomnosti vápníku žlutozeleně fluoreskuje. Calcein se používá také pro fluorimetrické stanovení vápníku.



Obr. 2: Strukturální vzorec eriochromové černě T



Obr. 3: Strukturální vzorec murexidu



Obr. 4: Strukturální vzorec fluorexonu

Stanovení vápenatých a hořečnatých iontů ve vodě

Vápenaté a hořečnaté ionty se stanovují chelatometrickou titrací dvou podílů vzorku při různém pH. Při pH 10 nastaveném pomocí Schwarzenbachova tlumivého roztoku tvoří oba ionty cheláty s EDTA. Bod ekvivalence se indikuje eriochromovou černí T změnou zbarvení z vínově červené do modré. Jestliže k roztoku vzorku přidáme hydroxid sodný, který nastaví hodnotu pH okolo 12, utvoří hořečnaté ionty málo disociovaný hydroxid hořečnatý. Hydroxid vápenatý je poměrně dobře disociovaný. To znamená, že v roztoku jsou přítomny vápenaté ionty, které při titraci vytvářejí chelát s chelatonem III. Jako metalochromní indikátor se používá murexid, jehož zbarvení přechází v bodě ekvivalence z červené do modrofialové barvy.

2.3.3. Instrumentální metody

2.3.3.1. Izotachoforéza

Jedná se o elektromigrační separační metodu, při které používáme dva základní elektrolyty, vedoucí a koncový o pH 2 - 10, kteří se liší v mobilitě. K separaci iontů dochází pouze u sloučenin, které jsou alespoň částečně ionizovány. Směs iontů se dělí při konstantním proudu v gradientu vysokého napětí. Po úplném

oddělení iontů dochází k ustálenému stavu, v němž jsou jednotlivé látky rozděleny do samostatných ostře oddělených zón přímo na sebe navazujících. V ustáleném stavu se všechny zóny pohybují stejnou rychlostí. V jednom pokusu mohou být separovány pouze částice stejného náboje. [8]

ITP se používá ke stanovení vápenatých iontů ve vodách. Největší důraz je kladen na stanovení vápníku v minerálních vodách, kdy nejprve musíme vzorek zbavit CO₂. Nejčastějším způsobem odstranění CO₂ je zahřátí vzorku, popřípadě umístění vzorku do ultrazvukové lázně po dobu cca 15 minut. Jako vedoucí elektrolyt používáme hydroxypropylmethyl celulosu, koncovým elektrolytem je citronan lithný (10 mmol/l). Detekční limity jsou pro vápník 0,2 mg/l a pro hořčík 0,1 mg/l.

2.3.3.2. Potenciometrické stanovení

Potenciometrie je elektroanalytická metoda založená na měření rovnovážného napětí elektrochemického článku, ve kterém neprotéká elektrický proud. Pokud je potenciál indikační elektrody funkcí koncentrace analytu, pak analyt můžeme stanovit přímo ze změřeného napětí, této metodě se říká přímá potenciometrie. [8]

Vápenaté ionty se potenciometricky stanovují s vápníkovou iontově selektivní elektrodou. Tato metoda byla použita např. ke stanovení vápníku v médiu pro kultivaci kostních buněk. Bylo zjištěno, že mez detekce se snižuje s klesající iontovou silou roztoku a přítomnost albuminu v koncentraci 2 g/l nevlivňuje výsledek měření. [9]

2.3.3.3. Plamenová fotometrie

Tato jednoduchá spektrální metoda je používána ke stanovení alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Tyto prvky mohou být v plameni snadno atomizovány a jejich valenční elektrony excitovány na vyšší energetické hladiny. Měří se intenzita záření emitovaného při návratu excitovaných elektronů na nižší energetické hladiny.

Fotometricky se stanovoval vápník např. ve vzorcích rostlinných extraktů, v moči, krvi a mléku. Při stanovení sodíku, draslíku a vápníku v mléku po suché mineralizaci byly zjištěny vzájemné interference iontů. [10]

2.3.3.4. Indukčně vázané plazma ICP-MS

Plazma je bráno jako 4. skupenství hmoty, má velké energetické možnosti. Je to ionizovaný plyn složený z iontů, elektronů, případně neutrálních atomů a molekul, který je navenek elektroneutrální. K vytvoření a udržení plazmatu je třeba dodávat plynu vnější energii, která musí být větší, než je ionizační energie jeho atomů. U indukčně vázaného plazmatu (ICP) se ionizační impuls dodá ve formě elektronů z Teslova generátoru a následně je plazma udržováno tzv. indukční vazbou uvnitř vysokofrekvenčního elektromagnetického pole. [11]

ICP se využívá jako ionizační technika ve spojení s hmotnostní spektrometrií (ICP-MS). Tato metoda byla použita ke stanovení vápníku a dalších 14 prvků v medu. Bylo analyzováno 140 vzorků medu z řepky, pohanky a ambrózie z 16 oblastí Polska. Výsledkem bylo zjištění závislosti obsahu prvků v medu na jeho geografickém původu. [12]

2.3.3.5. Ionově výměnná chromatografie

Separační analytická metoda na měničích iontů je založena na silných elektrostatických interakcích mezi izolovanými funkčními skupinami měniče a ionty v okolním roztoku.

Touto metodou byl stanoven vápník v modelových solných směsích a mléčném popílku. Ionty Na^+ , K^+ , Ca^{2+} a Mg^{2+} ve vzorcích byly zadrženy na koloidní iontoměničové pryskyřici Dowex-50 a postupně eluovány různými objemy 0,7M-HCl (sodné a draselné ionty) a 1M-HCl (vápenaté a hořečnaté ionty). Rozdělené kationty v jednotlivých frakcích byly stanoveny jako chloridy titrací podle Mohra 0,02 mol/l AgNO_3 . [10]

2.3.4. Závěr podkapitoly

Většina uvedených analytických metod je použitelná pro stanovení vápníku pouze ve vodných roztocích. Klasické gravimetrické a volumetrické metody navíc neumožňují stanovovat stopová množství prvků. Při řešení bakalářského úkolu bylo potřeba analyzovat vedle poměrně koncentrovaných vodných roztoků kyseliny sírové a dusičné také organické sloučeniny – benzen, nitrobenzen. Dále jsem předpokládala, že se vápník bude v jednotlivých surovinách a produktu nacházet pouze ve stopových

množstvích. Proto byla jako hlavní analytická metoda vybrána metoda AAS, která umožňuje stanovit stopová množství vápníku a je použitelná i pro nevodná prostředí. Této metodě je věnována následující kapitola.

2.4. Atomová absorpční spektrometrie (AAS)

Tato metoda je jednou z nejrozšířenějších metod anorganické prvkové analýzy. Principem této metody je využití analytické vlastnosti sledovaného prvku absorbovat elektromagnetické záření volnými atomy v plynném stavu. Toto záření se nachází v rozmezí vlnových délek 190 – 850 nm. Každý prvek absorbuje záření s vlnovými délkami pro něj charakteristickými, které odpovídají energii potřebné k převedení atomů prvku ze základního stavu do stavů excitovaných.

Intenzita monochromatického záření dané vlnové délky absorbovaného vzorkem závisí na koncentraci absorbujících částic a tloušťce vrstvy, kterou paprsek prochází. Vztah mezi těmito veličinami popisuje Bouguerův-Lambertův-Beerův zákon:

$$\Phi = \Phi_0 \cdot 10^{-\kappa Nl} \quad (7),$$

kde Φ a Φ_0 jsou intenzity prošlého a vstupujícího záření, κ je atomový absorpční koeficient pro danou absorpční čáru, N je počet atomů analyzovaného prvku v jednotce objemu a l je tloušťka absorpční vrstvy.

Měřenou veličinou je absorbance:

$$A = \log(\Phi_0/\Phi) = \kappa Nl \quad (8)$$

Přímá úměrnost mezi absorbancí a koncentrací absorbujících částic platí přesně jen pro monochromatické záření a malé koncentrace absorbující látky.

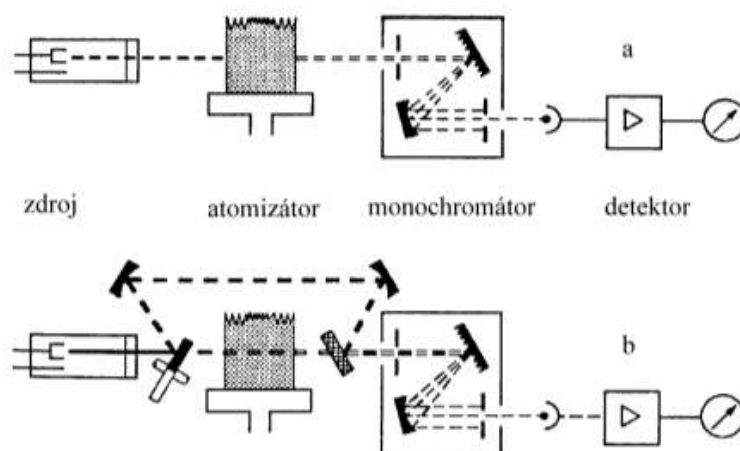
Metoda AAS je vhodná zejména pro kvantitativní elementární analýzu více než 60 převážně kovových prvků v nízkých koncentracích. Na rozdíl od multiprvkových emisních metod AAS umožňuje stanovit obvykle pouze jeden prvek v jednom analytickém procesu. Pro daný prvek je to metoda specifická a velmi citlivá. Lze analyzovat vzorky ve formě zředěných vodných i nevodných roztoků, případně i plynné vzorky. [13]

2.4.1. Přístroje

Přístrojům, které slouží k analyzování vzorků pomocí metody AAS, říkáme spektrometry. Skládají se ze zdroje záření, atomizátoru, monochromátoru a detektoru záření. Mohou být buď jednopaprskové nebo dvoupaprskové.

Jednopaprskové uspořádání (obr.5a) je daleko jednodušší a má větší optickou propustnost. Intenzita šumu je nižší a mez detekce lepší. Nevýhodou je menší stabilita systému. Monochromatické zařízení z primárního zdroje prochází přes absorpční prostředí s volnými atomy do monochromátoru, ze kterého postupuje do detektoru, který přeměňuje proud fotonů (zářivý tok) na proud elektronů (elektrický proud). Elektrický signál je počítačově zpracován.

U dvoupaprskového uspořádání (obr.5b) má systém větší stabilitu, ale ztrácí větší množství záření. Paprsek dopadá nejprve na zdroj primárního záření a následně na zrcadlový sektor. Zrcadlo rozdělí paprsky na dva svazky – měrný a srovnávací, přitom jen měrný prochází monochromátorem. K vedení záření se používají pokovená dutá zrcadla.



Obr. 5: Schéma AA spektrometru s plamenovou atomizací a) jednopaprskový, b) dvoupaprskový

Nejčastěji používanými čárovými zdroji jsou výbojky s dutou katodou a bezelektrodové výbojky. Měly by mít dlouhou živostnost, být cenově dostupné a jednoduše ovladatelné. Musí být zaručena dlouhodobá stabilita a vysoká zářivost. Mez detekce je ovlivňována poměrem signálu k šumu a také velikostí zářivé energie primárního zdroje.

- a) *Výbojka s dutou katodou* – je nejpoužívanější a nejvhodnější pro všechny prvky. Jsou vyráběny z optického skla se zatavenými elektrodami. Dutá katoda s průměrem 5 – 12 mm je zhotovena z velmi čistého kovu, jehož spektrum chceme získat. Anoda je tvořena inertním kovem s vysokou teplotou tání, např. wolframem. Lampy jsou válcovité nádoby, které jsou plněny neonem nebo argonem při nízkém tlaku. Vloží-li se do elektrody dostatečně velké napětí (řádu několika stovek voltů), dochází k doutnavému výboji při kterém je vzácný plyn ve výbojce ionizován. Vzniklé kationty vyrazejí z katody atomy daného kovu. Ty se srážkami excitují a při deexcitaci emitují záření charakteristické pro každý prvek, které je tvořeno velmi úzkými liniemi vlnových délek (pološířky řádově tisíce nm). Nejčastěji používaným vzácným plynem je neon, ovšem pro lehké prvky jako je Ca, Mg se používá argon.
- b) *Superlampa* – je typ výbojky, která poskytuje velmi vysokou intenzitu záření. Vnitřní prostor válcové katody je bombardován elektrony z přídavného emitoru elektronů. Tím se dosahuje intenzivního buzení při zachování pološířky emitované čáry. Potřebuje přídavný elektrický zdroj.
- c) *Bezelektrodová výbojka* – je křemenná trubice naplněná halogenidem stanovovaného prvku a inertním plynem (argonem) umístěna v cínce radiofrekvenčního generátoru. Je vhodná pouze pro určité prvky spíše těžké prvky (např. Hg, Cd, Se, As).

Další částí spektrometru jsou atomizátory. V nich dochází k převedení vzorku do stavu volných atomů v plynné fázi. Atomizace může být buď plamenová, elektrotermická nebo se využívá generování těkavých sloučenin (hydridů, studených par – Hg). Podle typu atomizátoru se potom AAS dělí na plamenovou (FA-AAS), elektrotermickou (ETA-AAS), příp. metodu generování hydridů (HG-AAS). Hlavním úkolem atomizátoru je, aby poskytoval co nejvyšší koncentraci volných atomů analytu a aby závislost mezi koncentrací analytu ve vzorku a v plynné fázi atomizátoru byla definovaná.

- a) *Plamenový atomizátor* – vzorek je kontinuálně přiváděn do zmlžovače. Následně se smíchá s okysličovadlem a palivem a převede se v tzv. mlžné

komůrce na aerosol. Poté společně proudí do hořáku, kde plamen vytvoří absorpční prostředí, které měříme. Účinnost zmlžovačů závisí na rychlosti proudění plynu.

- b) *Elektrotermický* – vzorek je přiváděn diskontinuálně, za vysokých teplot (2000 – 3000 K) do grafitové válcové pícky, do které stačí dát pouze malý objem vzorku. Podle zvoleného programu dochází k zahřívání pícky. V tomto programu rozeznáváme tři základní fáze: fáze odpaření rozpouštědla, fáze pyrolýzy a mineralizace organických látek a následnou atomizaci. Při tomto způsobu atomizace nedochází ke vzniku trvalého signálu absorbance jako u plamenové atomizace. Tato metoda je až o dva řády citlivější než plamenová.

Monochromátor – používá se k izolaci analytické čáry, která slouží ke stanovení sledovaného prvku. U metody atomové absorpční spektrometrie se nejčastěji používá mřížka typu Czernyho-Turnera.

Detektor – slouží k vyhodnocování vycházejícího signálu. Musí pracovat bez setrvačnosti, protože všechno záření, které na něj dopadá, přeměňuje na proud. Používají se fotoelektrické násobiče s křemenným okénkem v kombinaci se střídavým zesilovačem sladěným přesně s modulační frekvencí výbojky.

Při měření metodou AAS může docházet k interferencím. Je to rozdíl hodnot analytického signálu za přítomnosti doprovodných složek a signálu dosaženého pro stejnou koncentraci za nepřítomnosti doprovodných složek. Existují dva druhy interference - spektrální a nespektrální. Spektrální interference se většinou dají vyřešit korekcí na pozadí, při nespektrálních je třeba upravit matici vzorku. [11, 14]

Do každého vzorku jsem přidávala roztok CsNO₃. Tento roztok se po 200 μl přidává do každého vzorku pro potlačení ionizace stanovovaných iontů kovů alkalických zemin. Do všech vzorků se přidává proto, že se vzorek nasává do rozprašovací komory (zmlžovače), vzniklý aerosol putuje do plamene. Tam dochází k jeho desolvataci, vypaření a atomizaci analytu. Při vysoké teplotě plamene dochází také k ionizaci analytu (ionty vznikající z atomů ztrátou elektronu neabsorbují záření rezonanční čáry). K částečné ionizaci jsou náchylné

zvláště alkalické kovy a kovy alkalických zemin. Ionizace analytu způsobuje mimo jiné nižší citlivost stanovení. K potlačení ionizace se přidává k analytu nadbytek sloučeniny se snadněji ionizovatelným prvkem - pro stanovení vápníku se může přidat draslík nebo césium.

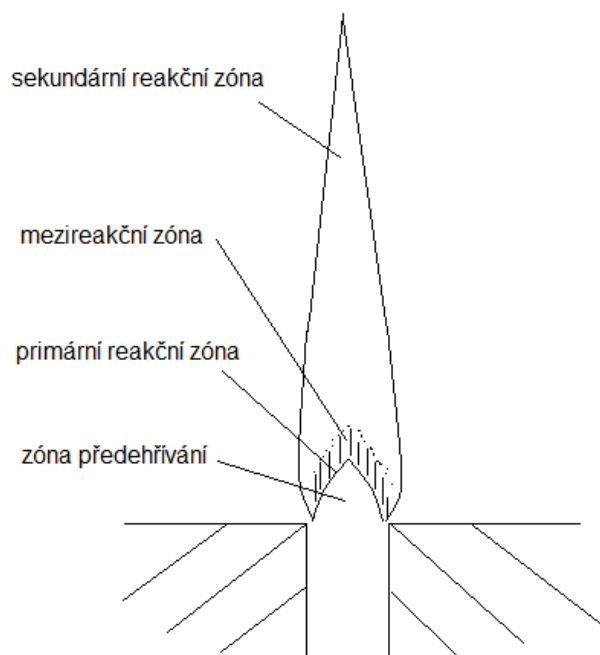
2.4.2. Plamenová AAS

V plamenové spektrometrii dochází k reakci mezi oxidovadlem a palivem v plameni za vniku tepla a záření. Při měření vápníku používáme směs oxidu dusného a acetylénu, při měření hořčíku směs plynů acetylén vzduch. Tvar plamene je kontrolován a stabilizován hořákem. Plamen musí mít co nejvyšší účinnost atomizace a nízký stupeň ionizace. Vzorek se ve zmlžovači a mlžné komoře převede na aerosol a putuje dále do plamene.

Ve zmlžovačích dochází ke smíchání vzorku s palivem a okysličovadlem. Touto reakcí získáme homogenní směs aerosolu vzorku. Účinnost je ovlivněna kvalitou stěn komory. Nejčastěji používaným zmlžovači jsou zmlžovače pneumatické. V nich dochází k disperzi vzorku do malých kapiček.

Plamen se skládá ze 4 základních zón – zóna předehřívací, primární reakční, mezireakční a sekundární reakční zóna. V zóně předehřívací se plynný vzorek zahřeje na zápalnou teplotu. V primární reakční zóně, která se zvětšuje s množstvím paliva, dojde k rozpadu molekul a vzniku radikálů. V sekundární zóně dochází k difúznímu hoření. Palivová směs v této zóně dohořívá v důsledku difúze kyslíku z atmosféry. V této zóně se tvoří oxidační radikály. Nejdůležitější zónou je zóna mezireakční. V ní dochází ke vzniku redukčních radikálů a molekul CO_2 , H_2 atd. Při samotném měření je důležité správně nastavit výšku hořáku. Paprsek ze zdroje záření musí procházet zónou plamene s nejvyšší hustotou volných atomů v analytu (obr.6).

Hořáky jsou vyráběny z masivní oceli, titanu, nebo litiny. Nejčastěji používanými jsou jednošterbinové nebo tříšterbinové, hořáky s profilovanou šterbinou. Tříšterbinové se používají ke stanovování vápníku, protože mají lepší citlivost. [11, 14]



Obr. 6: Schéma plamene

2.4.3. Příklad využití FA-AAS pro stanovení vápníku

V této kapitole se budeme zabývat stanovením vápenatých iontů metodou FA - AAS v různých matricích vzorků.

a) bílý cukr - při této metodě se použil 20% roztok bílého cukru. Pomocí extrakce pevnou fází se silným kyselým katexem se ionty oddělily ze sacharózy. Po promytí vodou byly ionty eluovány roztokem 2M-HCl. Tato metoda byla zhodnocena jako spolehlivá s výtěžností 97-102 %. [15]

b) ropa - emulze vzorků surové ropy byly připraveny s 0,2% roztokem HNO₃ (v/v). Ke kalibraci se použily anorganické standardní roztoky. Detekční limity vápníku byly 0,54 µg·g⁻¹

c) mléčné produkty – v rámci mezinárodní srovnávací studie se stanovoval vápník spolu se sodíkem, draslíkem a hořčíkem v osmi různých mléčných výrobcích po jejich rozkladu na suché a mokré cestě. Vápník se měřil při vlnové délce 422 nm. Byla hodnocena opakovatelnost a reprodukovatelnost výsledků. [17]

d) lístky ginkgo biloby - byly odebrány lístky ginkgo biloby z 6 odlišných stromů stejného stáří ve stejné oblasti. Vzorky byly mineralizovány mikrovlnným rozkladem

s činidly HNO_3 a H_2O_2 (5:1 v/v). Stanovovaly se Ca, Mg, K, Na, Cu a Zn. Výtěžnost se pohybovala v rozmezích 95,2 – 104,6 %. Obsah vápníku byl v rozmezí 39 až 48 mg/g. Experimentální výsledky poskytují základ pro studium vztahů mezi obsahem prvků v lístcích ginkgo biloby a léčbou kardio-vaskulárních onemocnění. [18]

e) lidské vlasy - v této studii byly odebrány vlasy od tří skupin žen s odlišným BMI (body mass index). Vlasy se nejprve očistily organickým rozpouštědlem a následně se rozložily za zvýšené teploty kyselinou dusičnou. Koncentrace Ca^{2+} se stanovila pomocí FA-AAS. Zjistilo se, že ženy s BMI menším než 18 měly nejvyšší koncentraci vápníku ve vlasech. [19]

f) lidské oční čočky – při této analýze se odebralo asi 50 vzorků čoček s šedým zákalem a čistých. Vzorky tkání byly odebrány do vzorkovnic, zváženy a zmrazeny dokud nebyla provedena analýza. Před samotnou analýzou se čočky sušily při 100 °C, poté byly rozdrceny a rozpuštěny v HNO_3 a analyzovány metodou FA-AAS. Zjistilo se, že změny průhlednosti čočky souvisí s vytlačováním iontů draselných a zinečnatých ionty vápenatými a olovnatými. Koncentrace vápníku v čočkách se zvyšuje s věkem pacientů. [20]

g) mech – metoda FA-AAS byla použita ke stanovení Ca, Fe a Mn ve vzorcích mechu. Rušivý vliv matrice na stanovení Ca byl potlačen přídatkem La (asi 1 %) k roztoku vzorku i ke kalibračním roztokům standardu. Vzorky byly do spektrometru zaváděny vzduchem segmentovaným dávkováním, které toleruje zavádění roztoků s vyšším obsahem solí, snižuje spotřebu činidel a vzorků a umožňuje použití modelů zpracování tzv. pseudo-ustálených signálů, které zlepšují opakovatelnost měření. [21]

3. Experimentální část

3.1. Chemikálie

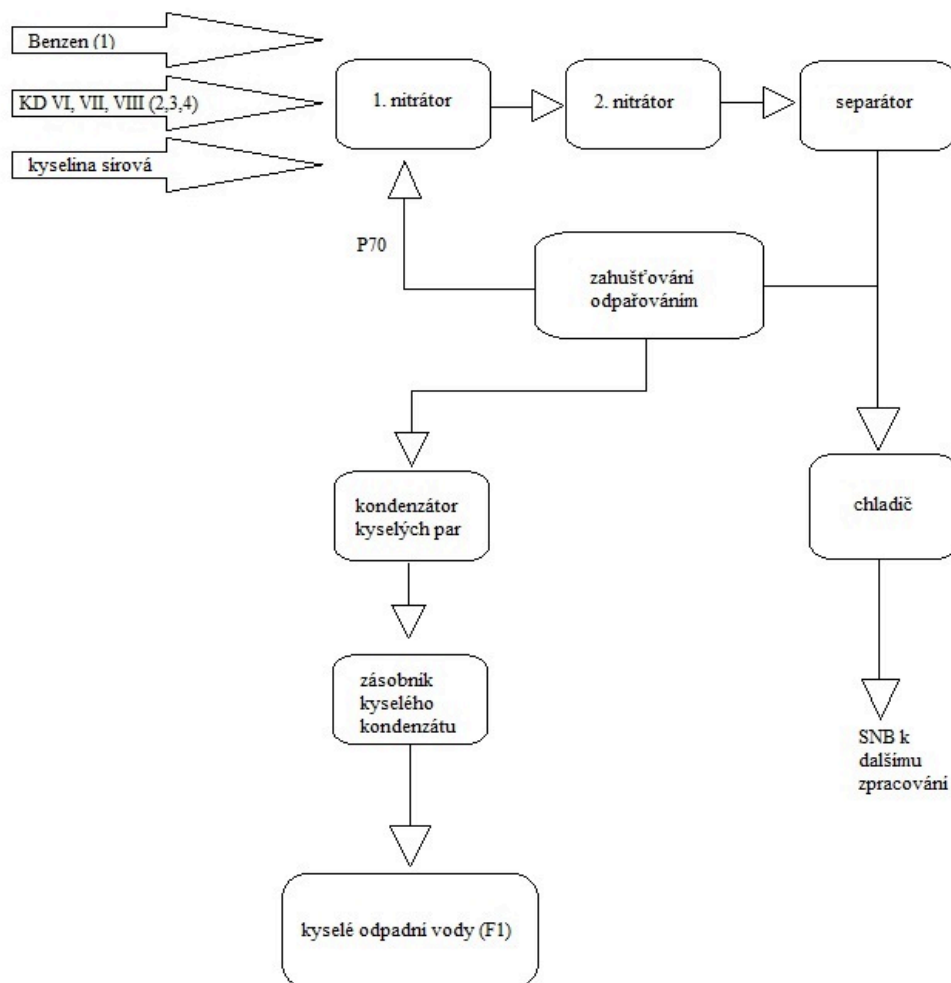
Odměrný roztok chelatonu 3 ($c = 0,1 \text{ mol/l}$), indikátory - murexid, eriochromčern T, standardní vzorky vápníku (výchozí materiál: CaCO_3 99,995% ve 2% HNO_3 (v/v), koncentrace: $1,000 \pm 0,002 \text{ g/l}$ 20 C, Analytika Praha, spol s r.o) a hořčíku (výchozí materiál Mg 99,99% ve 2% HNO_3 (v/v), koncentrace: $1,000 \pm 0,002 \text{ g/l}$, 20 C, Analytika Praha, spol s r.o) , dusičnan cesný, vodný roztok kyseliny chlorovodíkové ($c = 0,2 \text{ mol/l}$), demineralizovaná voda, ústojný roztok pH 10, roztok NaOH ($c = 1 \text{ mol/l}$), odměrný roztok HCl ($c = 0,2 \text{ mol/l}$)..

3.2. Analyzované vzorky

V tabulce 2 jsou uvedeny a vysvětleny zkratky použitých analyzovaných vzorků. Celkové schéma surovin, které jsou důležité pro výrobu nitrobenzenu a které byly analyzovány jsou zobrazeny na obrázku 7.

Tabulka 2: Analyzované vzorky

KD VI (2)	kyselina dusičná 54%
KD VII (3)	kyselina dusičná 99% - Sabar systém
KD VIII (4)	kyselina dusičná 99% - rekoncentrovaná pomocí $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$
P70	kyselina sírová 70% - vstup do 1.nitrátoru
F1 (KOV)	kyselé odpadní vody, <1% kyseliny sírové
Benzen (1)	benzen



Obr. 7: Schéma adiabatické výroby NB

3.3. Vyhodnocovací program a použité přístroje

Automatický titrátor Mettler s argentchloridovou elektrodou ponořenou v rtuť, odměrná byreta 50 ml dělená po 0,1 ml přesnosti A, přístroj SW Unicam Solaar32 AA System.

3.4. Pracovní postupy

3.4.1. Pracovní postup při použití metody AAS

Před měřením na přístroji AAS jsem si musela připravit vodný roztok HCl. Tímto vodným roztokem HCl jsem vyčistila sklo a následně promyla „super čistou“ demineralizovanou vodou (demineralizovaná voda zfiltrovaná pod UV lampou) a dala do sušárny, kde se sušilo při 60 °C do dokonalého vysušení. Po vysušení

laboratorního skla a vzorkovnic jsem do nich odebrala vzorky. Důležitou součástí měření bylo také přesné odvažování vzorků na analytických vahách a používání automatických pipet.

Vzorky benzenu jsem musela odpařit až do sucha. Odparek jsem spláchla 20 ml superčisté demineralizované vody do připravené a zvážené vzorkovnice, vzorek jsem zvažila.

Vzorek nitrobenzenu jsem připravila k extrakci. K 70 ml vzorku jsem přidala 20 ml superčisté demineralizované vody a nechala třepat po dobu 15 minut. Po této době jsem oddělila část NB a vody. Vodný vzorek jsem připravila do vzorkovnice a zvažila.

Vzorky P70 jsem přelila do platinových misek a nechala odpařit až do kovového límce. Poté jsem tuto platinovou misku dala přežíhat v peci na 300 °C po dobu 1 hodiny. Po vyžhání jsem vzorek nechala zchladnout v exsikátoru. Po zchladnutí jsem do něj nalila superčistou demineralizovanou vodu, oškrábala okraje a dala do vzorkovnice, kterou jsem zvažila.

Vzorky kyselé odpadní vody jsem odpařovala na vodní lázni a poté přilila trochu superčisté demineralizované vody a přelila do vzorkovnice, kterou jsem zvažila.

Takto připravené vzorky jsem si přenesla do druhé laboratoře, kde se nachází přístroj AAS.

Díky tomu, že už se v této technické laboratoři zkoumalo množství vápenatých iontů v těchto vzorcích, věděla jsem přibližná množství, která musím ze vzorků odebírat, abych se vešla do kalibrační křivky při stanovení vápníku a hořčíku. Vždy jsem přesně odvážíla zkumavku bez vzorku, zkumavku se vzorkem, kterou jsem doplňovala super čistou demineralizovanou vodou do cca 10 ml.

Dále jsem si musela připravit blank CsNO_3 . Do 50 ml odměrné baňky jsem si přesně navážila 1,4472 g CsNO_3 a doplnila superčistou demineralizovanou vodou.

Poté jsem připravila standardní roztoky. Všechny mé naměřené výsledky se musely vejít do této kalibrační křivky. V tabulkách 3 a 4 jsou uvedeny naměřené a přesně vypočítané výsledné koncentrace těchto kalibračních roztoků.

Příprava kalibračních roztoků

Tabulka 3: Příprava kalibračních roztoků pro Ca^{2+}

Ca^{2+}	zvolená c[mol/l]	hmotnost CaCO_3 [mg]	objem *) [ml]	výsledná c[mol/l]
	0,2	0,0157	99,0222	0,1585
	0,5	0,0461	99,1029	0,4652
	1	0,0506	49,661	1,0189

*) určeno vážením při 20 °C

Tabulka 4: Příprava kalibračních roztoků pro Mg^{2+}

Mg^{2+}	zvolená c[mol/l]	hmotnost CaCO_3 [mg]	objem *) [ml]	výsledná c[mol/l]
	0,2	0,0218	98,7293	0,2208
	0,3	0,0337	98,9422	0,3406
	0,5	0,0482	99,7219	0,4833

*) určeno vážením při 20 °C

Příprava vzorků

1 ml vzorků benzenu a kyselin dusičných jsem odebrala do jednotlivých zkumavek, zvažila, přidala CsNO_3 a doplnila superčistou demineralizovanou vodou, aby přibližný objem byl 10 ml a znovu zvažila.

Ze vzorkovnic F1 (KOV) jsem odebrala do jednotlivých zkumavek 0,1 ml vzorku, zvažila, přidala CsNO_3 a doplnila super čistou demineralizovanou vodou, aby přibližný objem byl 10 ml a znovu zvažila.

Ze vzorku P70 jsem odebrala 0,025 ml, opět zvažila, přidala CsNO_3 a doplnila super čistou demineralizovanou vodou, aby přibližný objem byl 10 ml a znovu zvažila.

Měření přístrojem AAS

Nejprve jsem přístroj AAS musela uvést do chodu. Zapnula jsem odtah plynů a nastavila správnou výbojku s dutou katodou. Mezitím, co se nastavovala správná výbojka, jsem v programu nastavila počet vzorků, názvy vzorků, jejich hmotnost a objem, aby přístroj mohl přesně vyhodnotit jaké množství vápenatých a hořečnatých

iontů se nachází ve vzorku. Po těchto úkonech byl přístroj připravený k měření. Nejprve jsem proměřila standardní roztoky a následně všechny vzorky. U vzorku P70 se naměřená hodnota nevešla do kalibračního rozmezí, a proto jsem musela vzorek ještě jednou zředit. Nový vzorek jsem připravila takto: ze vzorkovnice jsem odměřila 0,025 ml vzorku P70 a doplnila demineralizovanou vodou do objemu 10 ml, z tohoto vzorku jsem odměřila 1 ml vzorku, přidala CsNO_3 a doplnila superčistou demineralizovanou vodou, aby přibližný objem byl 10 ml a zvažila. Tento zředěný roztok vzorku už spadl do kalibračních hodnot.

3.4.2. Pracovní postup při chelatometrické titraci

Do titrační baňky objemu 250 ml jsem odpipetovala 100 ml vzorku vody a přidala indikátor methylovanž. Roztok jsem titrovala odměrným roztokem $c(\text{HCl}) = 0,2 \text{ mol/l}$ ze žlutého do cibulového zbarvení. Tím jsem odstranila ze vzorku uhličitany, které mají rušivý vliv na stanovení tvrdosti. Potom jsem přidala 10 ml ústojného roztoku a indikátor eriochromčern T. Titrační baňku se vzorkem jsem nasadila na titrátor, navolila příslušnou metodu a titrovala jsem odměrným roztokem $c(\text{chelatonu } 3) = 0,1 \text{ mol/l}$.

4. Výsledky a diskuze

V rámci bakalářské práce bylo mým úkolem sledovat obsah vápníku v těchto vstupních surovinách: KD VI, KD VII, KD VIII, benzenu a nakupované kyselině sírové a v odpadních vodách. Vzorky jsem analyzovala v delším časovém období červen 2012 – leden 2013. Měření jsem prováděla před a po generálních zarážkách na výrobních NB. Systém odběru vzorků byl náhodný a byl zprostředkován BC MCHZ, po přípravě jsem provedla analýzy těchto vstupních surovin (tabulka 5).

Tabulka 5: Vstupní suroviny při výrobě NB

vzorek	KDVI	KD VII	KD VIII	H ₂ SO ₄	Benzen
Ca ²⁺ [ppm]	4,4	7,9	4,1	0,97	0,03
	1,4	0,8	0,5		0,09
	1,3	2,6	6,2		-
	3,5	7,3	*)		-
průměr Ø	2,65	4,65	3,60	0,97	0,06

*) jednotka delší dobu mimo provoz

Z tabulky 5 vyplývá, že ve vzorcích benzenu se nachází vápenaté ionty pouze v množství menším než 1 ppm. Z tohoto důvodu je příspěvek vápenatých iontů obsažený v benzenu zanedbatelný a nebyl již dále sledován.

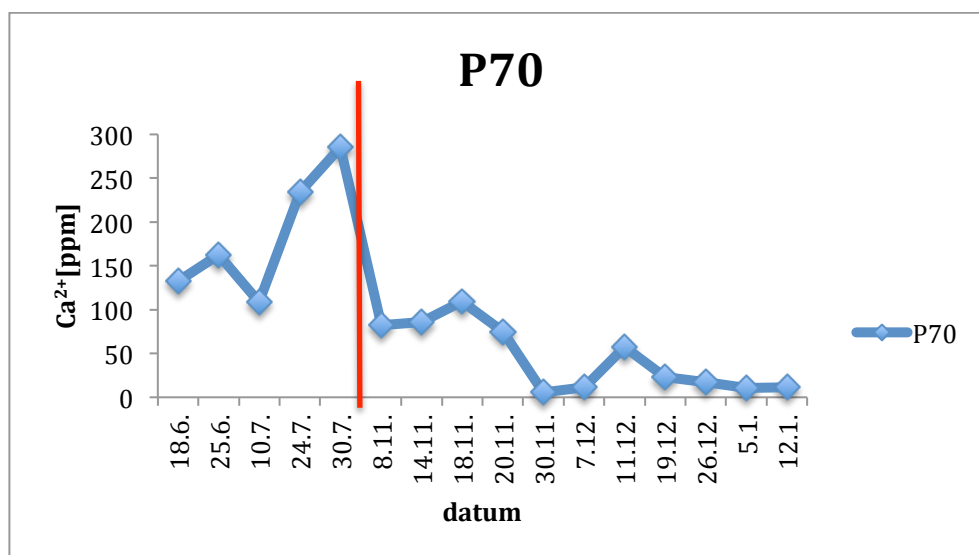
Hodnoty obsahu vápenatých iontů v kyselině dusičné KD VI, KD VII a KD VIII nejsou v technických podmínkách samostatně specifikovány, jsou obsaženy v hodnotách obsahu zbytku po žíhání (max. 0,03 % (w/w)). Nalezené hodnoty vápenatých iontů ve všech sledovaných vzorcích kyseliny dusičné ze všech systémů jsou tedy rovněž velmi nízké, dosahují přibližně stejných hodnot a jejich vliv v procesu adiabatické nitrace byl srovnatelný, a proto bylo provedeno omezené množství jejich analýz. Ve vzorcích cirkulující kyseliny sírové P70 jsou tyto hodnoty tak vysoké, protože kyselina sírová trvale cirkuluje mezi nitrátory 1 a 2, separátorem, zahušťováním cirkulující kyseliny sírové a nástřikem do 1. nitrátoru. Obsah vápenatých iontů postupně vzrůstá úměrně rozdílu přírůstku vápenatých iontů z nástřikovaných vstupních surovin a úbytku vápenatých iontů odcházejících v kyselinovém kondenzátu (KOV) ze zahušťování cirkulující kyseliny sírové. Vzhledem k tomu, že tento kyselinový kondenzát je dále odváděn na izotermickou linku, není možné provést bilanci toku vápenatých iontů jen pro adiabatickou nitraci.

Tabulka 6 poukazuje na naměřené hodnoty P70 před a po generálních zarážkách (celková odstávka výroby NB sloužící k opravám a eventuálním úpravám technologických parametrů), ze kterých je následně sestaven graf - obr.8. Při zkoumání kyselé odpadní vody KOV (F1), která odtéká z výroby adiabatické nitrace jsem zjistila závislost na hodnotách P70 (tabulka 7, obr.9). O této závislosti nemůžu říct, zda je přímá či nepřímá, protože jak bylo uvedeno výše, odpadní vody se společně zpracovávají z obou nitračních linek včetně všech odpadních vod z výroben (dešťová voda, oplachová voda z jímek a tankovišť). Řada těchto vod se zpracovává periodicky (skladování v mezizásobnících).

Tabulka 6: Naměřené hodnoty obsahu vápenatých iontů v cirkulační kys. sírové P70

datum	P70 [ppm]
18. 6.	132,90
25. 6.	162,70
10. 7.	108,92
24. 7.	234,21
30. 7. *)	285,34
8. 11.	82,04
14. 11.	86,27
18. 11.	109,57
20. 11.	74,93
30. 11.	5,39
7. 12.	11,45
11. 12.	57,73
19. 12.	23,19
26. 12.	16,98
5. 1.	10,34
12. 1.	11,18

*) naměřené hodnoty do 30.7. jsou před generálními zarážkami, od 8.11. dále jsou naměřené hodnoty po generálních zarážkách

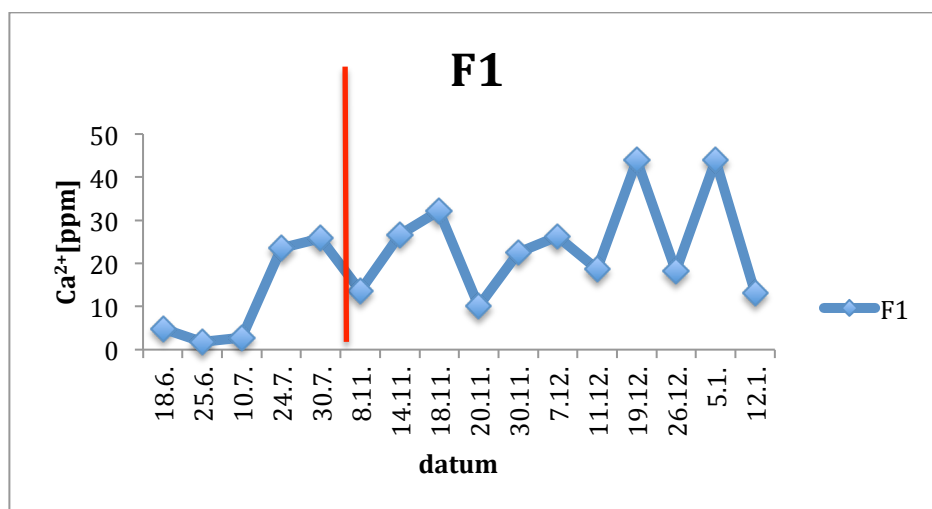


Obr. 8: Naměřené hodnoty obsahu Ca²⁺ v P70 před a po generálních zarážkách

Obrázek 8 poukazuje na naměřené hodnoty P70, které jsem měřila v období 6 měsíců. Z obrázku je patrné, že naměřené hodnoty před generálními zarážkami (hodnoty před červenou čarou) kulminovaly. V průběhu generálních zarážek došlo k vyčištění celého systému, purifikaci. Po tomto procesu se hodnoty vápenatých iontů opět pohybovaly v příznivých hodnotách. Následně se linka adiabatické nitrace provozovala bez nutnosti odstavení v souvislosti se zanášením přepážek v reaktoru pevnými úsadami.

Tabulka 7: Naměřené hodnoty obsahu vápenatých iontů v odpadních vodách F1

datum	F1 [ppm]
18. 6.	4,8
25. 6.	1,8
10. 7.	2,8
24. 7.	23,57
30. 7.	25,81
8. 11.	13,57
14. 11.	26,65
18. 11.	32,14
20. 11.	10,04
30. 11.	22,54
7. 12.	26,31
11. 12.	18,71
19. 12.	43,87
26. 12.	18,19
5. 1.	43,94
12. 1.	13,23



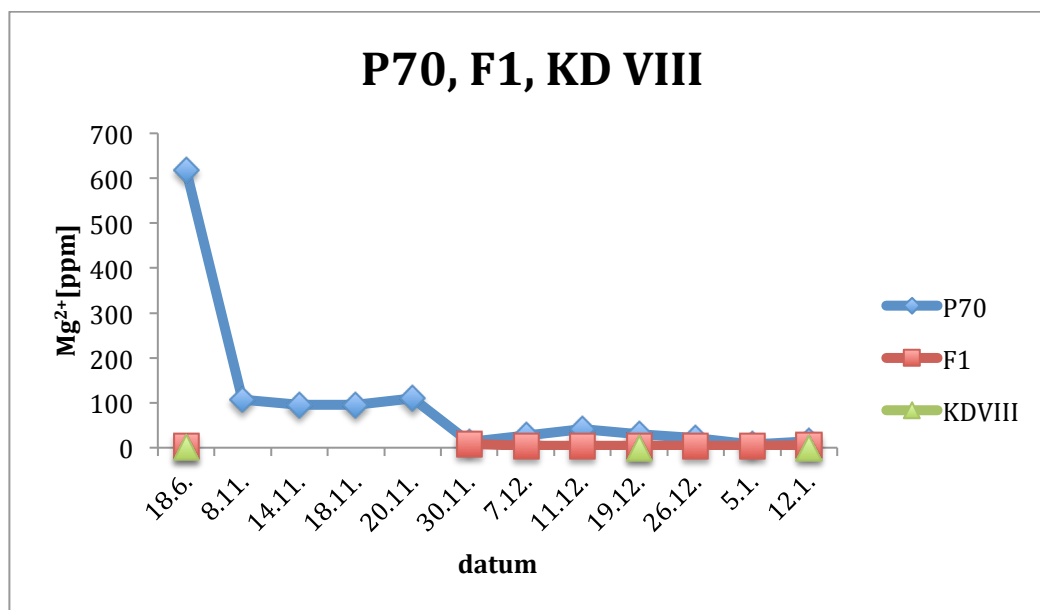
Obr. 9: Naměřené hodnoty obsahu Ca²⁺ v F1 před a po generálních zarážkách

Hodnoty obsahu vápenatých iontů se v F1 v období mého měření jednak zvyšovaly a jednak snižovaly. Nemohu však s jistotou tvrdit, zda se hodnoty obsahu Ca²⁺ v P70 a F1 vzájemně ovlivňují či nikoli. V období poklesu hodnot v P70 hodnoty v F1 rostou. Tento proces může být zatížen chybou, vlivem více zatíženého praní benzenu, či snižováním a zvyšováním výkonu při tomto praní. Můžu však s jistotou tvrdit, že pokud se benzen pere tak, jak se má, měly by se všechny anorganické soli dostat do odpadní vody a s ní také odcházet z procesu výroby NB. Do této kyselé odpadní vody se totiž přidávají veškeré vody používané při procesech výroby NB. Jsou to tedy různé oplachové vody, vody ze skladu žíravín, ale také voda dešťová, jak bylo výše uvedeno.

Při hodnocení výsledků zvyšování koncentrace vápenatých iontů v cirkulující kyselině sírové P70 při adiabatické nitraci jsem dospěla k úvaze sledovat v tomto procesu i obsah hořečnatých iontů, které vstupují do výroby NB prostřednictvím koncentrované kyseliny dusičné KD VIII, kde se technická cca 54% kyselina dusičná koncentruje pomocí dusičnanu hořečnatého (tabulka 8, obr.10).

Tabulka 8: Naměřené hodnoty obsahu hořečnatých iontů v P70, F1, KD VIII

datum	P70 [ppm]	F1 [ppm]	KDVIII [ppm]
18. 6.	618,60	3,1	1,9
8. 11.	107,24	-	-
14. 11.	95,57	-	-
18. 11.	95,47	-	-
20. 11.	109,98	-	-
30. 11.	13,05	8,05	-
7. 12.	27,27	4,57	-
11. 12.	40,88	3,61	-
19. 12.	30,16	3,89	0,41
26. 12.	21,99	4,38	-
5. 1.	6,62	3,82	-
12. 1.	14,63	5,37	0,40



Obr. 10: Hodnoty obsahu hořečnatých iontů v cirkulační kyselině sírové P70

Z obrázku 10 vyplývá, že z naměřených hodnot obsahu hořečnatých iontů nemůžu odvodit souvislost na konci měření s naměřenými hodnotami vápenatých iontů. Své úvahy jsem zrealizovala později a nemám dostatek naměřených hodnot sloužících k porovnání.

5. Závěr

Úkolem mé bakalářské práce bylo analyzovat vstupní suroviny a výstupní proudy v okruhu adiabatické nitrace ve výrobě nitrobenzenu a získat podklady pro stanovení příčin zanášení reaktorů a potrubního propojení používané při výrobě nitrobenzenu. Při provozu jednotky dochází k postupnému odlupování úsad ze stěn aparátů a potrubí a spolu s cirkulující kyselinou sírovou jsou úsady přenášeny do reaktoru (obr.11, 12). V reaktoru dochází k zanášení přepážek, což způsobuje postupné omezení výkonu a následné odstavení provozu celé jednotky adiabatické nitrace.

Z obrázku 8 vyplývá, že množství vápenatých iontů před generálními zarážkami kulminuje. V době generálních zarážek se po odstavení provozu provedl proplach celého systému a doplnily se zásoby nové vstupní kyseliny sírové. Následně výroba adiabatické nitrace provozovala bez komplikací a bez zanášení reaktoru pevnými úsadami.

Během mého měření hodnoty obsahu vápenatých iontů v cirkulující kyselině sírové P70 po generálních zarážkách nevykazovaly výrazné změny koncentrace. V době, kdy jsem již kompletovala svou práci a neprováděla jsem měření, došlo k rychlému nárůstu koncentrace vápenatých iontů a jednotka musela být odstavena k čištění. Je proto nutné dlouhodobě systematicky sledovat technologické parametry jednotky v závislosti na koncentraci vápenatých iontů v cirkulující kyselině sírové P70, eventuálně věnovat pozornost krátkodobým výkyvům v obsahu vápenatých iontů ve vstupních surovinách. A rovněž sledovat možný vliv zvyšování koncentrace hořečnatých iontů a potvrdit nebo vyloučit závislost mezi obsahem vápenatých a hořečnatých iontů.

Z výsledků naměřených hodnot vápenatých iontů, i když neúplného cyklu nutného k odstranění úsad, vyplývá, že hlavním zdrojem vápenatých (ale také hořečnatých) iontů jsou vstupní suroviny a pravděpodobně také drobné netěsnosti v chladícím systému adiabatické nitrace. Z cirkulačního okruhu adiabatické nitrace jsou sledované ionty odváděny kyselým kondenzátem (F1) eventuálně surovým nitrobenzenem (nebylo měřeno, protože množství je menší než ve vstupních surovinách). Koncentrace měřených iontů v cirkulující kyselině sírové P70 tak roste, až dosáhne meze rozpustnosti. Sraženiny pak zanášejí cirkulační okruh. Řešením

je tedy snížení koncentrace sledovaných iontů ve vstupech a úpravách technologického režimu adiabatické nitrace.

Doporučuji, aby se analyzovaly hodnoty všech vstupů, P70 a F1 v delším časovém období, a to mezi nutnými odstávkami jednotky k proplachům zařízení. Také by se měly vyhodnotit technologické parametry (výkon, teplotní režim, skladba vstupů atd). Vzorby by se měly odebírat a analyzovat v pravidelných týdenních intervalech nebo častější vzorky kvantitativně slévat do průměrných týdenních vzorků. Vyhodnocení analyzovaných vzorků, grafů a technologických parametrů adiabatické nitrace během cyklu by poté posloužilo ke kvalifikovanému posouzení procesu zanášení nitračního zařízení při adiabatické nitraci. Kromě vápenatých iontů by se podle mého názoru měly stejným způsobem v těchto vzorcích stanovovat koncentrace hořečnatých iontů.



Obr. 11: Odlupování nánosů z povrchu aparátu



Obr. 12: Ucpaná přepážka reaktoru

Summary

The goal of my thesis was to analyze the input materials and output currents within the adiabatic nitration of nitrobenzene production and to obtain data to determine the cause of fouling of reactor and pipe connections used in the production of nitrobenzene. There is a gradual peeling of deposits from the walls of apparatus and pipes during operation and with circulating sulfuric acid the deposits are transferred to the reactor (Fig. 11, 12). It leads to clogging of the bulkheads in the reactor, which causes a progressive reduction of performance and subsequent shutdown of the operation of whole unit of adiabatic nitration.

It is shown in Figure 8 that the amount of calcium ions before general stoppers culminates. During the general stops after weaning was performed a flushing of the system and added a new input supplies of sulfuric acid. Subsequently, the production of adiabatic nitration was operated without complications and without fouling of solid sediment.

During my measurement the values of the calcium ions in the circulating sulfuric acid P70 after general stops did not show significant changes in concentration. There was a rapid increase in the concentration of calcium ions at the time I was already completing my work and not performing measurements and production facilities had to be shut down for cleaning. Therefore it is necessary to long-term systematically monitor the technological device parameters depending on the concentration of calcium ions in the circulating sulfuric acid P70, possibly pay attention to short-term fluctuations in the content of calcium ions in the feedstock. And also it is essential to monitor potential impact of increasing the concentration of magnesium ions and to confirm or eliminate dependence between the content of calcium and magnesium ions.

The results of measurements of calcium ions, in although incomplete cycle necessary to remove the deposits indicate, that the main source of calcium (and magnesium ions) is the feedstock and possibly minor leaks in the cooling system of adiabatic nitration. The observed ions from the circulation circuit of adiabatic nitration are carried away by acidic condensate (F1) possibly by crude nitrobenzene (not measured because the amount is less than in the feedstock). The concentration of measured ions in circulating sulfuric acid P70 grows until it reaches the limits

of solubility. Clots then clog the circulation circuit. The solution is to reduce the concentration of ions in the monitored inputs and modify the technological regime of adiabatic nitration.

I recommend to analyze the values of all inputs, P70 and F1 in the longer term and to do so in between the necessary shutdowns of unit for flushing of the device. The technological parameters should also be assessed (power, temperature regime, composition of inputs etc). The samples should be collected and analyzed on a regular basis every week or more frequent samples should be quantitatively casted in average weekly samples. The evaluation of the analyzed samples, charts and process parameters of the adiabatic nitration during the cycle would then serve to qualified assessment of the process of clogging of nitrating equipment during the adiabatic nitration. In addition to calcium ions, in my opinion, the same way in these samples the concentration of magnesium ions should be determined. In search of an inflection point in the wastewater should be evaluated separately and collected both samples of water from various processes of production and from nitration of both units separately, because in this case there does not have to be a direct relationship with the values of the P70.

6. Seznam použité literatury

1. POPELKA P.: *Dějiny Moravských chemických závodů*, I.vydání – Ostravská Univerzita v Ostravě (2008), ISBN 978-80-7368-526-3.
2. Technologický reglement pro výrobu nitrobenzenu, BC MCHZ.
3. Pracovní instrukce pro výrobu nitrobenzenu adiabatickým způsobem, BC MCHZ.
4. KANDRÁČ J., ČERNÁK J.: *Základy analytické chemie*. Slovenské pedagogické nakladatelství, Bratislava 1978.
5. TOMÍČEK O.: *Kvantitativní analýza*, IV.vydání – Státní zdravotnické nakladatelství Praha (1958).
6. IUCZÉDY J.: *Komplexné rovnováhy v analytické chemii*, Vydavatelství technické a ekonomické literatury (ALFA) Bratislava 1974.
7. BÁNYAIOVÁ E.: *Chemické indikátory*, I. vydání – Slovenské vydavatelství technické literatury Bratislava (1968), ISBN 63-007-68.
8. BAREK J., OPEKAR J., ŠTUHLÍK K.: *Elektroanalytická chemie*. Nakladatelství Karolinum , I. vydání , Praha 2005, ISBN 80-246-1146-5.
9. MORAIS S., CARVALHO G.S., SOUSA J.P.: Potentiometric determination of total and ionized calcium in osteoblast-like cell culture medium, *Electroanalysis*, Dec 1996, vol.8, s. 1174-1178, ISSN: 1040-0397.
10. WILLIAM J.L. SUTTON, EMORY F. ALMY: Separation of sodium, potassium, magnesium and calcium in milk ash by ion-exchange chromatography, *Journal of dairy science*, Nov 1953, vol. 36, s. 1248-1254, ISSN: 0022-0302.
11. STUŽKA V.: *Analytická atomová optická spektrometrie*, II.vydání-Univerzita Palackého v Olomouci (2000), ISBN 80-244-0206-8.
12. CHUDZINSKA M., BARALKIEWICZ D.: Application of ICP-MS method of determination of 15 elements in honey with chemometric approach for the verification of their authenticity, *Food and chemical toxicology*, Nov 2011, vol. 49, s. 2741-2749, ISSN: 0278-6915.
13. HOLZBECHER Z., CHURÁČEK J. a kol.: *Analytická chemie*. SNTL, Praha-Alfa, Bratislava 1987.

14. KOMÁREK J.: *Atomová absorpční spektrometrie*, I.vydání – Masarykova Univerzita v Brně (2000), ISBN 80-210-2500-X.
15. POHL P., STECKA H., JAMROZ P.: Solid phase extraction with flame atomic absorption spectrometry for determination of traces of Ca, K, Mg and Na in quality of white sugar, *Food chemistry*, Jan 2012, vol. 130, s. 441-446, ISSN: 0308-8146.
16. PESSOA H.M., HAUSER-DAVIS R.A., deCampos R.C., de Castro E.V.R., Carneiro T.W.D., Brandao G.P.: Determination of Ca, Mg, Sr and Ba in crude oil samples by atomic absorption spectrometry, *Journal of analytical atomic spectrometry*, Jun 2012, vol. 27, s. 1568-1573, ISSN: 0267-9477.
17. NOEL L., CARL M., VASTEL Ch., GUÉRIN T.: Determination of sodium, potassium, calcium and magnesium content in milk products by flame atomic absorption spectrometry (FAAS): A joint ISO/IDF collaborative study, *International dairy journal*, Sep 2008, vol. 18, s. 899-904, ISSN: 0958-6946.
18. JIANG B., JIANG G.B., LIU C.J., MA K., JIN L.M., GAO J.M.: Determination of Metals in Ginkgo Biloba Leaves by Atomic Absorption Spectrometry with Microwave Digestion, *Spectroscopy and spectral analysis*, Mar 2010, vol. 30, s. 812-815, ISSN: 1000-0593.
19. WANG C.T., CHANG W.T., JENG L.H., LIU P.E., LIU L.Y.: Concentrations of calcium, copper, iron, magnesium and zinc in young female hair with different body mass indexes in Taiwan, *Journal of health science*, Feb 2005, vol. 51, s. 70-74, ISSN: 1344-9702.
20. SHULKA N., J.K., TRIVEDI R.C.: Determination of lead, zinc, potassium, calcium, copper and sodium in human cataract lenses, *Science of the total environment*, Mar 1996, vol. 181, s. 161-165, ISSN: 0048-9697.
21. KMETOV V., STEFANOVA V., HRISTOZOV D., GEORGIEVA D., CANALS A.: Determination of calcium, iron and manganese in moss by automated discrete sampling flame atomic absorption spectrometry as an alternative to the ICP-MS analysis, *Talanta*, Jan 2003, vol. 59, s. 123-136, ISSN: 0039-9140.

Seznam použitých zkratk

NB	nitrobenzen
SNB	surový nitrobenzen
AAS	atomová absorpční spektrometrie
FA-AAS	plamenová atomová absorpční spektrometrie
AA spektrometr	atomový absorpční spektrometr
ICP-MS	indukčně vázané plazma ve spojení s hmotnostní spektrometrií
ITP	izotachoforéza
KD VI	kyselina dusičná 54%
KD VII	kyselina dusičná 99%
KD VIII	kyselina dusičná 99% - rekoncentrovaná pomocí $Mg(NO_3)_2$
P70	kyselina sírová 70% - vstup do 1. nitrátoru
F1 (KOV)	kyselé odpadní vody - <1% kyseliny sírové
LD ₅₀	letální dávka
BMI	body mass index (index tělesné hmotnosti)

Seznam obrázků, tabulek a rovnic

Obrázky:

- Obr. 1: Strukturní vzorec komplexního iontu $[\text{Ca}(\text{EDTA})]^{2-}$
- Obr. 2: Strukturní vzorec eriochromové černě T
- Obr. 3: Strukturní vzorec murexidu
- Obr. 4: Strukturní vzorec fluorexonu
- Obr. 5: Schéma atomového absorpčního spektrometru s plamenovou atomizací a) jednopaprskový, b) dvoupaprskový
- Obr.6: Schéma plamene
- Obr. 7: Schéma adiabatické nitrace výroby NB
- Obr. 8: Naměřené hodnoty obsahu Ca^{2+} v P70 před a po generálních zarážkách
- Obr. 9: Naměřené hodnoty obsahu Ca^{2+} v F1 před a po generálních zarážkách
- Obr. 10: Hodnoty obsahu hořečnatých iontů v cirkulující kyselině sírové P70
- Obr. 11: Odlupování nánosů z povrchů aparátu
- Obr. 12: Ucpaná přepážka reaktoru

Tabulky:

- Tabulka 1: Fyzikálně-chemické vlastnosti NB
- Tabulka 2: Analyzované vzorky
- Tabulka 3, 4: Příprava kalibračních roztoků pro Ca^{2+}
- Tabulka 4: Příprava kalibračních roztoků pro Mg^{2+}
- Tabulka 5: Vstupní suroviny při výrobě NB
- Tabulka 6: Naměřené hodnoty obsahu vápenatých iontů v cirkulační kyselině sírové P70
- Tabulka 7: Naměřené hodnoty obsahu vápenatých iontů v odpadních vodách F1
- Tabulka 8: Naměřené hodnoty obsahu hořečnatých iontů v P70, F1, KD VIII

Rovnice:

Rovnice 1: Výroba nitrobenzenu

Rovnice 2: Gravimetrické stanovení vápníku

Rovnice 3, 4, 5: Manganometrické stanovení vápníku

Rovnice 6: Reakce jednoho iontu Chelatonu III s jedním iontem vápníku

Rovnice 7: Bougnerův-Lambertův-Beerův zákon

Rovnice 8: Výpočet absorbance