

# ZAŘAĎTE SE DO RYCHLÉHO PRUHU – NAHRAĎTE TITRACI REFRAKTOMETRIÍ

Anton Paar Czech Republic, info.cz@anton-paar.com, www.anton-paar.com

Refraktometry Abbemat lze použít pro rychlé a vysoce přesné měření koncentrace binárních chemických roztoků. Ve srovnání s titrací vyžaduje refraktometr Abbemat menší objem vzorku, je spolehlivější a nevyžaduje žádnou údržbu, kontrolu, spotřební materiál ani přípravu vzorku.

## 1 Úvod

Přibližně 20 % prodeje refraktometrů firmy Anton Paar směřuje k výrobám chemických látek. Zájem o kontrolu produktů se však neomezuje pouze na společnosti v chemickém průmyslu. Kvalita a koncentrace přebíraného zboží musí být před dalším zpracováním kontrolována prakticky v každém průmyslovém odvětví.

U mnoha procesů, u nichž je zapotřebí měření koncentrace, je metodou volby titrační analýza. Ve srovnání s refraktometrií se však jedná o časově náročný a pracný proces. Refraktometry Abbemat jsou schopny měřit koncentraci binárních roztoků při použití menších objemů vzorku. Jejich použití je také šetrnější k životnímu prostředí a méně nebezpečné pro uživatele a jejich bezprostřední okolí.

## 2 Titrace

Titrační analýza (nebo také titrace, odměrná analýza či volumetrická analýza) je kvantitativní analytická metoda používající standardní roztok, který reaguje se vzorkem a indikuje bod přechodu při definovaném poměru.

Za posledních 200 let bylo vyvinuto více než tisíc titračních metod.

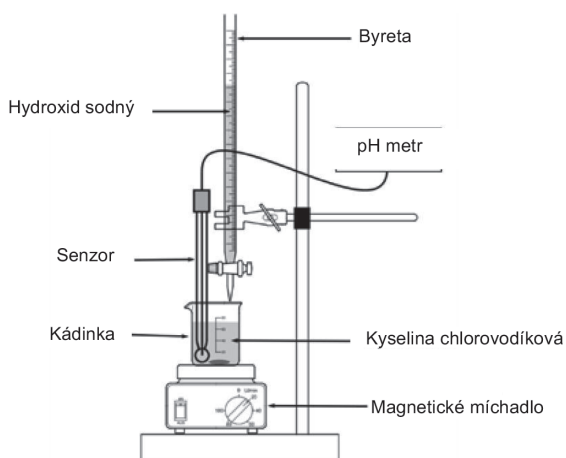
Přímá titrace je osvědčená forma titrační analýzy, která se používá např. pro stanovení množství kyselin nebo zásad pomocí acidobazické titrace. Vzorek se přímo titruje s odpovídajícím titračním roztokem. Množství titračního roztoku, který se spotřebuje do dosažení bodu ekvivalence nebo konečného bodu titrace, odpovídá množství měřeného roztoku.

Indikátorem může být:

- barevná změna (fenolftalein),
- změna elektrické vodivosti,
- změna hodnoty pH.

### 2.1 Zařízení pro manuální titraci

**Obr. 1: Příklad manuální titrace se změnou hodnoty pH (původní ilustrace upravená podle [1])**



K manuální titraci je zapotřebí:

- titrační baňka nebo kádinka,
- byreta se stojanem,
- vzorek (v roztoku),
- pH metr,

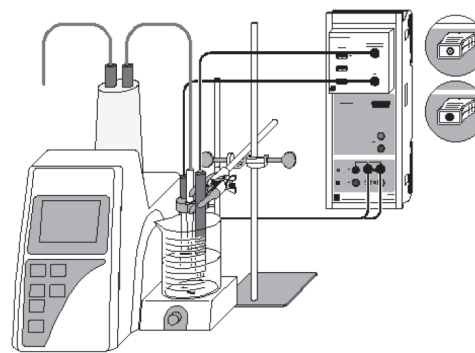
- indikátor,
- magnetické míchadlo.

### 2.2 Zařízení pro automatickou titraci

Automatický titrační systém je all-in-one řešení, které sestává z následujících komponent:

- titrační jednotka (s připojením pomocí hadicového systému),
- jedna nebo dvě skladovací nádoby pro roztok vzorku a titrační činidlo,
- počítač.

**Obr. 2: Příklad automatické titrace (2)**



## 3 Abbemat vs. titrace

Každá chemická látka se vyznačuje charakteristickým indexem lomu, který lze stanovit pomocí refraktometru Abbemat.

Refraktometry Abbemat by měly být upřednostňovány před titrací z následujících důvodů:

- není nutný výpočet titrace,
- není zapotřebí příprava vzorku (tab. 1),
- velmi malý objem vzorku,
- přesný výsledek během několika sekund (tab. 1),
- vysoce spolehlivé výsledky,
- pořizovací cena se významně neliší (tab. 1),
- prakticky žádné další provozní náklady,
- nevzniká nákladný odpad,
- nejsou zapotřebí žádné spotřební materiály.

**Tab. 1: Srovnání refraktometru Abbemat s titrací**

	Abbemat	Titrace
Doba měření [s]	4–10	30–120
Příprava vzorku	Ne	Ano
Spotřební materiál	Žádný	Ano
Náklady na zařízení a spotřební materiál [Kč]	150.000–300.000	50.000–300.000
Průměrná životnost	cca 10 let	cca 5 let pro pumpu cca 10 let pro pH elektrodu (méně pro konduktometrické elektrody)

Dokončení na další straně

Refraktometr Abbemat je velmi rychlý a snadno použitelný přístroj pro stanovení koncentrace binárního roztoku, který umožňuje okamžitě zobrazení výsledku v požadovaných jednotkách:

- g/100 g,
- %vol,
- %mas,
- ml/100 ml,
- mol/l.

Titrační systém vyžaduje vysokou míru kontroly a údržby. V případě potřísnění musí uživatel čistit povrch krytu nebo konstrukce od chemických látek a dále musí provádět následující úkony:

- kontrolovat únik v dávkovacím systému,
- kontrolovat, zda je píst nepropustný,
- kontrolovat těsnost ventilů,
- kontrolovat, zda stříkačka s titračním činidlem není ucpaná,
- čistit jednotlivě všechny části dávkovacího systému,
- kontrolovat, zda v dávkovacím systému nejsou přítomny vzduchové bubliny,
- provádět základní čištění a kontrolovat objem podle mezinárodní normy ISO 8655,
- kontrolovat správnou funkci elektrod, zejména elektrod vyrobených ze skla, protože může dojít k jejich snadnému zlomení.

Na rozdíl od titračního systému lze vzorkovou jamku nebo mikroprůtočnou celou Abbemat snadno vyčistit deionizovanou vodou a okamžitě použít pro jakoukoli jinou koncentraci nebo roztok.

## 4 Použití

Existuje mnoho základních chemických látek, které jsou zapotřebí v mnoha výrobních procesech téměř ve všech průmyslových odvětvích. Následující příklady ukazují, kde lze použít refraktometr Abbemat.

### 4.1 Kyselina chlorovodíková (HCl)

Kyselina chlorovodíková je ve vysokých koncentracích extrémně leptavá a toxická. Kyselina chlorovodíková je jednou ze základních průmyslových surovin [3] a používá se k následujícím účelům:

Chemický průmysl:

- při procesu výroby polyvinylchloridu (PVC) [3],
- při transesterifikaci jedlých nebo nejedlých olejů [4],
- při přípravě dichloropropanolu (DCP), který se používá při výrobě barev, laků a fotografických materiálů [5],
- při výrobě P-fenylenediaminu, který je zapotřebí pro nanočástice, displeje z tekutých krystalů, inkousty, gumu, barviva na vlasy [6],
- při výrobě bisfenolu A, který se dále používá k výrobě epoxidových pryskyřic, polykarbonátových pryskyřic, kyseliny askorbové [7],
- koncentrovaná HCl je zapotřebí při výrobě ethanolu z lignocelulózy [8].

Metallurgický průmysl:

- Kyselina chlorovodíková se používá k moření [9], zejména k přípravě:
  - uhlíkové oceli (10% až 20% HCl),
  - mědi a měděných slitin (5% až 20% HCl),
  - nerezové oceli (5% až 15% HCl).

HCl se dále používá při dezoxidaci oceli (1% až 5% HCl) a k neutralizaci alkalických zbytků (3% až 8% HCl).

Zpracování potravin:

Hlavní použití kyseliny chlorovodíkové je v nápojovém průmyslu. Používá se během procesu výroby kukuřičných sirupů [10], včetně kukuřičného sirupu s vysokým obsahem fruktózy (HFCS):

- k odstranění nečistot v iontoměničových pryskyřicích (3M HCl),
- ke kyselé modifikaci kukuřičného škrobu (0,0 M až 2,5 M HCl),
- k úpravě pH meziproductů, konečných produktů a odpadní vody.

Farmaceutický průmysl:

Mezi dvě hlavní aplikace ve farmaceutickém průmyslu patří:

- použití kyseliny chlorovodíkové k demineralizaci vody ve farmaceutickém průmyslu,
- více než 50 % léčivých přípravků existuje ve formě solí, nejčastěji (15,5 %) jako hydrochloridy. Při výrobě farmaceutických hydrochloridových solí se koncentrace HCl pohybují mezi 5 % a 38 %.

### 4.2 Hydroxid sodný (NaOH)

Hydroxid sodný je silná zásada (báze). Používá se ve formě vloček, granulí nebo jako vodný roztok. NaOH se používá v mnoha průmyslových odvětvích:

- Buničina a papír: pro bělicí procesy a pro oddělení ligninu od celulózových vláken [11].
- Chemické zpracování: pro navazující produkty, např. rozpouštědla, plasty, textilie, lepidla, herbicidy, barviva, inkousty, léčiva [12].
- Textilie: při výrobě polyviskózních vláken, zpracování bavlny a barviv, syntetických vláken [13].
- Mýdlo a saponáty: při saponifikaci (přeměna tuků, loje a rostlinných olejů na mýdlo) a při výrobě aniontových povrchově aktivních látek [14].
- Těžba a zpracování ropy: jako přísada do vrtného bahna, ke zvýšení alkality v bentonitových bahenních systémech, k neutralizaci kyselého plynu [15].
- Potraviny a nápoje: úprava vody, zpracování potravin, čištění nápojových lahví [16].

### 4.3 Kyselina sírová (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Kyselina sírová je silná anorganická kyselina, která je vysoce rozpustná ve vodě. Jedná se o důležitou chemickou látku, která se používá při výrobním procesu stovek sloučenin.

Kyselina sírová je zapotřebí pro výrobu fosfátů, které slouží jako surovina pro [17]:

- hnojiva,
- čisticí prostředky,
- mycí prostředky,
- přípravky na změkčování vody,
- potravinové doplňky,
- emulgátory pro krmiva a potraviny, jako jsou sýry, sušené mléko, maso a škrob,
- inhibitory koroze,

Kyselina sírová se dále používá při výrobě

- mořících roztoků pro úpravu kovů [18],
- viskózy, acetátu celulózy, viskózních a měďnatých vláken (cupro tkaniny) [19],
- kyseliny fluorovodíkové (HF) [20],
- buničiny a papíru [21].

Pro všechny výše uvedené aplikace a pro mnoho dalších jsou refraktometry Abbemat připraveny s již integrovanými metodami.

## 5 Doporučené konfigurace

Refraktometry Abbemat (obr. 3) lze použít pro kteroukoli z výše uvedených aplikací, s výjimkou refraktometru Abbemat 3000, který není vybaven regulací teploty.

Poznámka: Použití přístroje Abbemat 500/550/650 ke stanovení indexu lomu vzorků zvyšuje přesnost finální metody.

Nedoporučuje se měřit silné kyseliny nebo zásady pomocí přístroje Abbemat 3100 nebo Abbemat 3200, protože nemohou být propojeny s mikroprůtočnou celou PFA, která zvyšuje bezpečnost manipulace pro pracovníky i pro dané zařízení.

Poznámka: Nečistoty ve vodě nebo zásobním roztoku ovlivňují výsledek stanovení koncentrace.

Obr. 3: Refraktometry Abbemat od firmy Anton Paar



Vždy zohľadňte odolnosť materiálu. V prípade merení korozívnych roztoků se doporučuje použít:

- jamku na vzorky z materiálu Hastelloy B3 (2.4600),
- mikroprůtočnou celu z perfluoroalkoxyalkanu (PFA) a O-kroužek Chemraz 505 (FFKM) (obr. 4).

Obr. 4: Pro stanovení kyseliny chlorovodíkové se doporučuje použít PFA mikroprůtočnou celu a O-kroužek Chemraz 505



## 6 Shrnutí

Refraktometr Abbemat vykazuje mnoho výhod ve srovnání s titrací pro stanovení koncentrace a kvality binárních chemických roztoků:

- není zapotřebí příprava vzorku,
- velmi malý objem vzorku,
- přesný výsledek během několika sekund,
- velmi spolehlivé zařízení,
- prakticky žádné další provozní náklady,
- nevzniká nákladný odpad,
- nejsou zapotřebí žádné spotřební materiály,
- minimální nároky na kontrolu a údržbu.

## 7 Literatura

- [1] Muskid. Titration von Salzsäure (HCl) mit Natronlauge (NaOH). [Publ.] Wikipedia. [picture]. 7. May 2014. <https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Titration-NaOH-HCl.svg>.
- [2] LD Didactic. Automatic titration of NH<sub>3</sub> with NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (piston burette). [Online] [cit. from: 02. April 2019.] <https://www.ld-didactic.de/software/524221en/Content/ExperimentExamples/ChemistryAnalyticalChemistry/TitrationAutomatic1.htm>.

- [3] The essential chemical industry - online. Hydrogen Chloride. [Online] 17. February 2017. [cit. from: 6. September 2018.] <http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/hydrogen-chloride.html>.
- [4] M.J., Haas. Improving the economics of biodiesel production through the use of low value lipids as feedstocks: vegetable oil soapstock. *Fuel Processing Technologies*. 2005, Vol. 86, pp. 1087–1096.
- [5] Rahman, Herliati and Yunus, Robiah and Rashid, Umer and Zainal Abidin, Zurina and Ahamad, Intan Salwani. Synthesis of 1,3-Dichloropropanol from Glycerol Using Muriatic Acid as Chlorinating Agent. *Asian Journal of Chemistry*. 2014, Vol. 26, 10, pp. 2907–2912.
- [6] Chemical Book. p-Phenylenediamine. [Online] [Zitat vom: 03. December 2018.] [https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_EN\\_CB9852680.htm](https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB9852680.htm).
- [7] Altuwair, Ibrahim. Production of Bisphenol A (BPA) By Green Technology. [Hrsg.] Juniper Publishers. *Engineering Technology Open Access Journal*. April 2018, Vol. 1, 2.
- [8] Karimi, Keikhosro und Taherzadeh, Mohammed J. Acid-Based Hydrolysis Processes for Ethanol from Lignocellulosic Materials: A Review. *BioResources*. 2007, Vol. 2, 3, pp. 472–499.
- [9] Rituper, Ralf. *Schriftenreihe Galvanotechnik und Oberflächenbehandlung. Beizen von Metallen*. D-7968 SAULGAU/WÜRTT : Eugen G. Leuze Verlag, 1993.
- [10] *Hydrochloric Acid - Handbook*. Wichita : OxyChem (Occidental Chemical Corporation), 2013.
- [11] Finglas, Luiz Trugo and Paul M. *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*. [Publ.] Benjamin Caballero. 2. s.l. : Elsevier Science Ltd., 2003. p. 6000. ISBN: 978-0-12-227055-0.
- [12] Eggeman, Tim. Sodium Hydroxide. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 2011.
- [13] Zavadskii, A. E. Effect of the structure of textile materials on modification of cotton fibres in treatment with sodium hydroxide solutions. *Fibre Chemistry*. September 2007, Vol. 39, 5, pp. 392–396. <https://doi.org/10.1007/s10692-007-0085-9>.
- [14] New World Encyclopedia. Soaps and Detergents. [Online] 14. October 2015. [cit. from: 01. April 2019.] [http://www.newworldencyclopedia.org/entry/Soaps\\_and\\_Detergents](http://www.newworldencyclopedia.org/entry/Soaps_and_Detergents).
- [15] Continental Chemical USA. Sodium Hydroxide in the Oil and Gas Industry. [Online] 2019. [cit. from: 01. April 2019.] <http://continentalchemicalusa.com/oil-gas-exploration-production/sodium-hydroxide/sodium-hydroxide-oil-gas-industry/>.
- [16] Kylee R. Goode, Konstantia Asteriadou, Phillip T. Robbins, and Peter J. Fryer. Fouling and Cleaning Studies in the Food and Beverage Industry Classified by Cleaning Type. *Comprehensive Review in Food Science and Food Safety*. 12, 2013, pp. 121–143.
- [17] FIPR. Florida Industrial and Phosphate Research Institute. History of Phosphate Fertilizer Production. [Online] 2019. [cit. from: 2019. April 02.] <http://www.fipr.state.fl.us/about-us/phosphate-primer/history-of-phosphate-fertilizer-production/>.
- [18] Jarosz-Krzemińska, E., Helios-Rybicka, E. and Gawlicki, M. Utilization of neutralized spent sulfuric acid pickle liquor from metal treatment in cement production. *International Journal of Environmental Science and Technology*. September 2012, Vol. 12, 9, pp. 2901–2908.
- [19] Sharma, D N, et al., et al. Preparation of Cuprammonium Biodegradable Rayon Fibers from Different Papers with Schweitzer's Solution. *Journal of Current Pharma Research*. 2014, Vol. 5, 1, pp. 1382–1385.
- [20] EUROFLUOR. HF production. [Online] 2019. [Zitat vom: 02. April 2019.] <https://www.eurofluor.org/hf-production/>.
- [21] University of York. The Essential Chemical Industry - Online. Titanium dioxide. [Online] 26. January 2017. [cit. from: 02. April 2019.] <http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/titanium-dioxide.html>.