



EVROPSKÁ UNIE  
Evropské strukturální a investiční fondy  
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

**Univerzita Jana Evangelisty Purkyně  
Fakulta životního prostředí**

## **Metody studia fotochemických procesů**

**Ing. Jiří Henych, Ph.D.  
Ing. Martin Šťastný, Ph.D.**

**Ústí nad Labem  
2019**



EVROPSKÁ UNIE  
Evropské strukturální a investiční fondy  
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

**Název:** Metody studia fotochemických procesů

**Autoři:** Ing. Jiří Henych, Ph.D.,  
Ing. Martin Šťastný, Ph.D.

**Tato publikace vznikla v rámci projektu OPVTV STUVIN – Studium, výzkum a inovace - rozvoj přírodovědných a technických doktorských programů na Univerzitě J. E. Purkyně v Ústí n.L.**

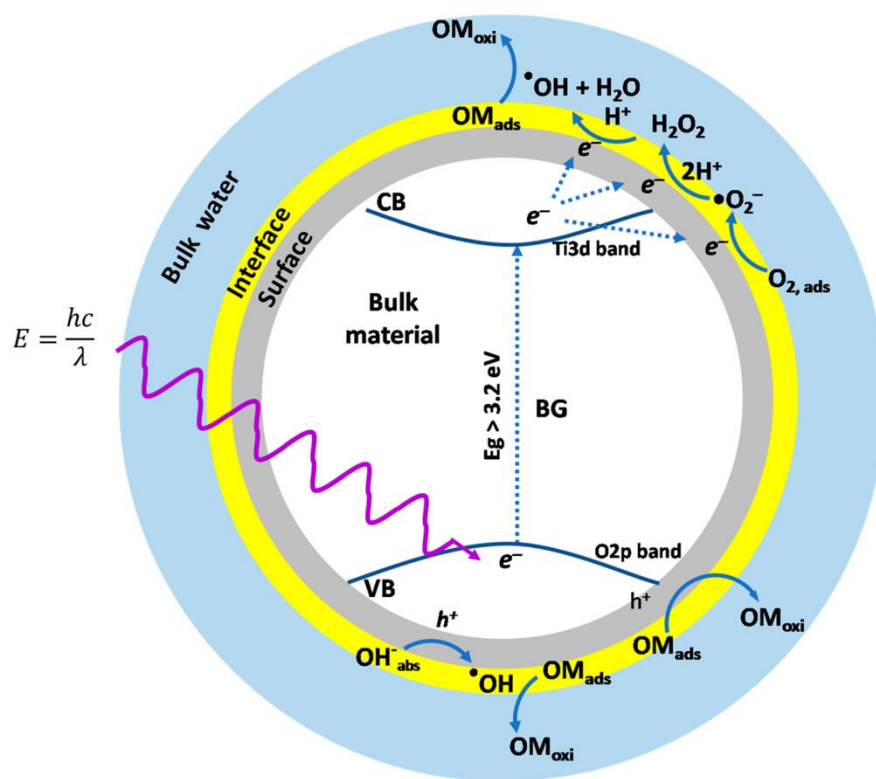
**Reg. č.: CZ.02.2.69/0.0/0.0/16\_018/0002735.**

**Neprodejný výtisk**

# 1. ÚVOD

Fotokatalýza je dnes známá pro své potencionální uplatnění v mnoha odvětvích environmentálních technologií jako jsou produkce vodíku rozkladem vody za pomoci slunečního záření, vývoj samočisticích, nezamlžujících se a antibakteriálních povrchů, konverze plynného CO<sub>2</sub> na nižší uhlovodíky, nebo odstraňování polutantů vod i ovzduší jejich rozkladem za využití vhodného elektromagnetického záření. Heterogenní fotokatalýza nejčastěji využívá polovodičové pevné katalyzátory s vhodnou energií zakázaného pásu (tzv. band gap energy), tak aby je bylo možné aktivovat slunečním (tj. především viditelným) popř. UV světlem. Mezi nejčastěji využívané fotokatalyzátory patří TiO<sub>2</sub>, ZnO, CdS, WO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, BiVO<sub>4</sub>, BiOCl, CuO, CuWO<sub>4</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a mnohé jiné.<sup>1</sup>

Fotokatalytický účinek se projevuje redoxními reakcemi způsobenými fotoindukovanými elektrony (e<sup>-</sup>) a dírami (h<sup>+</sup>), které jsou generovány na fotokatalyzátoru za přítomnosti vhodného záření s energií rovnou a vyšší, než je energie zakázaného pásu fotokatalyzátoru. Díky reakcím s generovanými (e<sup>-</sup>) a (h<sup>+</sup>) se vytváří vysoce reaktivní radikály, které se poté uplatňují v redoxních reakcích. Protože se fotokatalýza prakticky provádí za aerobních podmínek ve vodě nebo za přítomnosti vzdušné vlhkosti, tvoří se reaktivní formy kyslíku (tzv. reactive oxygen species, zkratka ROS), mezi něž patří především superoxid (•O<sub>2</sub><sup>-</sup>) peroxid vodíku (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), singletový kyslík (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) a hydroxylový radikál (•HO). Základní mechanismus fotokatalýzy na částici TiO<sub>2</sub> je znázorněn na obrázku 1.



**Obrázek 1.** Základní mechanismus fotokatalýzy na částici TiO<sub>2</sub>. E<sub>g</sub> - energie zakázaného pásu, E - energie fotonu, OM<sub>ads</sub> - adsorbovaná organická molekula, OM<sub>oxi</sub> - oxidovaná organická molekula.<sup>2</sup>

## 2. Měření fotokatalytického rozkladu organických polutantů ve vodné fázi

### 2.1 Princip měření:

Aktivitu fotokatalyzátoru lze testovat pomocí fotokatalytické oxidace modelové látky (polutantu) ve vodném prostředí za přítomnosti vhodného elektromagnetického záření (tj. především UV, viditelného, simulovaného solárního). Pokles koncentrace modelové látky v roztoku způsobené jejím rozkladem lze sledovat například spektrálně nebo pomocí moderních chromatografických metod (HPLC), a to i při velmi nízkých koncentracích.

Vodná suspenze fotokatalyzátoru je spolu s modelovou látkou vystavena záření o vhodné vlnové délce. Měří se odezva detektoru (absorbance, plocha píku) odpovídající výchozí koncentraci modelového polutantu ( $A_0$ ) a koncentrace látky v závislosti na čase (min) ve vybraných časových intervalech.

Získaná data se vyhodnotí např. kinetickou rovnicí:

$$y = A_0 * \exp(-k*x),$$

kde  $A_0$  je počáteční koncentrace modelové látky (v normalizovaném tvaru  $A_0 = 1$ );  $k$  je rychlostní konstanta ( $\text{min}^{-1}$ ),  $y$  je okamžitá koncentrace modelové látky v čase a  $x$  je čas (min).

Na základě získaných hodnot a kinetických křivek lze porovnávat relativní aktivity rozdílných fotokatalyzátorů.

### 2.2 Použité chemikálie

Práškový fotokatalyzátor

Vodný roztok modelové látky o koncentraci  $100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$

Destilovaná voda

Acetonitril pro HPLC analýzu (Fisher Chemical®, čistota „gradient grade“)

### 2.3 Uspořádání fotokatalytického experimentu

Fotokatalytický experiment probíhá ve vsádkovém uspořádání v laboratorním UV-boxu bez přístupu vnějšího osvětlení (viz **obrázek 2**). Jako zdroj UV záření jsou používány tři konvenční zářivky typu PL-S 230V/11W K659 s patičí G23 (HADEX, s.r.o.) s maximem vyzařování okolo 365 nm. Jako modelovou látku (polutant) pro sledování fotokatalytické aktivity vybraných fotokatalyzátorů lze použít např. pesticid paraoxon-methyl, simulant bojové chemické látky bis(4-nitrofenyl)fosfát nebo endokrinní disruptor bisfenol-A.

Výchozí vodný roztok o objemu  $100 \text{ cm}^3$  obsahuje látkovou koncentraci modelové látky  $10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Navážka fotokatalyzátoru je 50,0 mg. Experimenty probíhají za míchání reakční směsi, při laboratorní teplotě a bez úpravy pH. Jako reakční nádoba je použita krystalizační miska s kruhovým dnem o objemu  $150 \text{ cm}^3$ . Vzdálenost mezi hladinou reakční směsi a zářivkou je 5 cm. Před samotným fotokatalytickým testem se suspenze nechá míchat ve tmě po dobu 15 min k ustanovení adsorpční rovnováhy.

### 2.4 Průběh experimentu

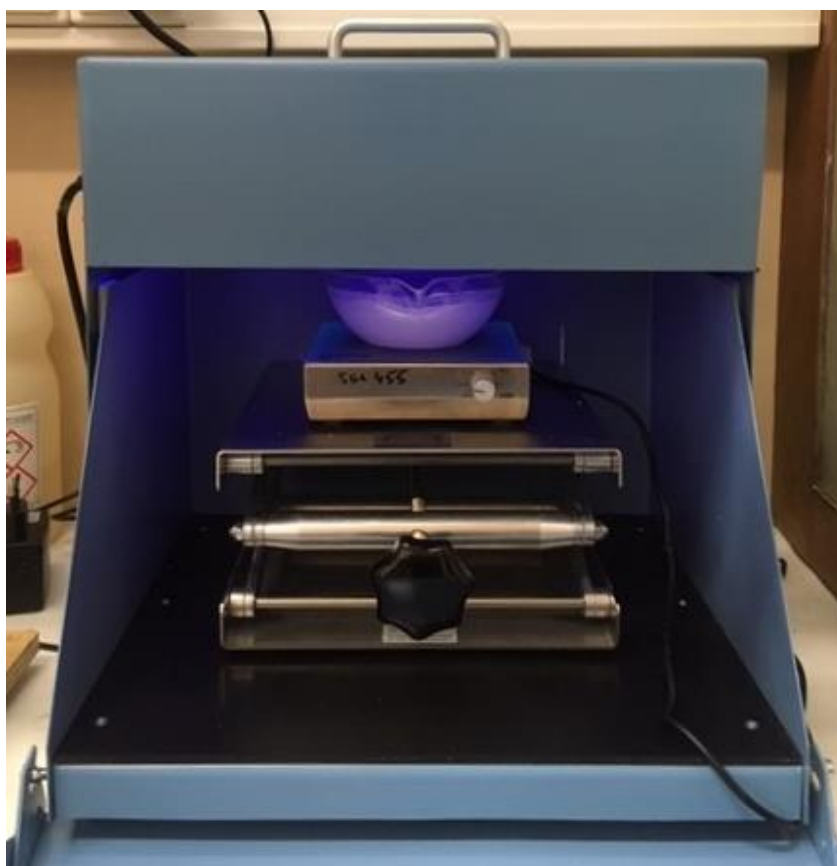
Navážené množství práškového fotokatalyzátoru (50 mg) se kvantitativně převede do krystalizační misky pomocí  $90 \text{ cm}^3$  destilované vody. Takto připravená suspenze je dispergována v ultrazvukové vaně () po dobu 10 minut.

Po uplynutí doby je miska vyjmuta, osušena a přesunuta na magnetické míchadlo do UV boxu. Za intenzivního míchání je přidáno  $10 \text{ cm}^3$  roztoku modelové látky pomocí automatické pipety a

následně se reakční směs nechá 15 minut míchat ve tmě. Po tomto čase je odebráno 1 cm<sup>3</sup> suspenze automatickou pipetou do 2 cm<sup>3</sup> eppendorfky. Následně se reakční směs začne ozařovat v UV-boxu (společně s lampou se zapne chlazení). V časech 30, 60, 90 a 120 min se z reakční směsi odebírají vzorky o objemu 1 cm<sup>3</sup> do 2 cm<sup>3</sup> eppendorfek. Takto odebrané vzorky jsou ihned centrifugovány 2,5 minut při 18000 ot./min v centrifuze Hettich, EBA 21. Následně je pomocí automatické pipety opatrně odebrán supernatant (roztok nad usazeninou) tak, aby nedošlo k jeho zvíření. Takto odebrané vzorky jsou převedeny do tmavých vialek typu SUPELCO (2 cm<sup>3</sup>), vloženy do kazety autosampleru a ihned analyzovány pomocí HPLC.

## 2.5 Použité analytické metody

Pro stanovení koncentrace modelové látky ve vodných roztocích byla použita vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC) s UV/Vis detekcí diodovým polem (DAD). Měření probíhá na HPLC systému UltiMate 3000 vybaveným vysokotlakým čerpadlem, kolonovým termostatem, autosamplermem a DAD detektorem. Měření probíhá za předem optimalizovaných podmínek pro příslušný analyt (složení mobilní fáze a její průtok, stacionární fáze – typ kolony a její teplota, vlnové délky detektoru, objem nástřiku vzorku, apod.).



**Obrázek 2.** Vzduchem chlazený UV box s míchanou vodnou suspenzí práškového fotokatalyzátoru a modelového polutantu

# NÁVOD NA ZAPNUTÍ A VYPNUTÍ PŘÍSTROJE HPLC UltiMate 3000

## NÁVOD NA ZAPNUTÍ PŘÍSTROJE

1. Zkontrolovat **lahve s mobilní fází** – dle potřeby **doplnit** (okyselenou vodu doplňovat 2x/týden – kazí se!).

NÁVOD: a) Mobilní fáze: Nalít 500 ml rozpouštědla (acetonitril, voda), přidat 1 ml kyseliny mravenčí (HCOOH, p.a.), dobře promíchat, doplnit rozpouštědlem po rysku (1000 ml), promíchat. Odzátkovat a nechat ultrazvukovat po dobu 10 minut.

b) Promývací roztok autosampleru (lahvička s nápisem „Use only freshly degassed liquid“): Přibližně polovinu lahvičky doplnit čistým acetonitrem, druhou polovinu destilovanou vodou. Dobře promíchat, odzátkovat a nechat ultrazvukovat po dobu 10 minut.

c) ODPAD – pravidelně kontrolovat, aby nepřetekl! Vylívat do odpadních nádob (lahví označených „ODPAD – ROZPOUŠTĚDLA BEZ CI“

2. Zapnout segmenty přístroje v **tomto pořadí**: Pumpa (*Pump*), autosampler (*Autosampler*), termostat kolony (*Column Compartment*), detektor (*Diode Array Detector*) a nakonec PC

3. **Otevřít Chromeleon**

4. V panelu **Instruments** → **Sampler** → stisknout **Prime Syringe** (probíhá proplachování stříkačky), dále stisknout **Wash Buffer Loop** a nakonec **Wash Needle Externaly**

5. V panelu **Instruments** → **Queue** → **Remove** (pokud načítáme jinou sekvenci)

6. Svoji sekvenci vybereme pomocí tlačítka **Add** → Instrument Data → Ultimate3000 → vybrat sekvenci → Add

7. Zaškrtnout „**Startup**“

8. Vpravo tlačítko **Start** (pokud se objeví chybová hláška, je nutné přejít do panelu **Data** a přidat řádky v sekvenci stisknutím modrého popisku „**Click here to add a new injection**“!)

9. Dále se řídíme pokyny ve vyskakovacím žlutém poli (**Please carefully observe the following instruction...**) → **OK**

10. **Open the purge valve screw(s) of pump(s)** – otevřeme proplachovací kohout, dokud se zcela neuvolní a klikneme na **OK**

11. **CHECK!!! Make sure that purge valve is open** – přesvědčíme se ještě jednou a klikneme na **OK**.

12. **Wait at least 1 minute while the pump purges with flow of 5 mL/min** – necháme alespoň jednu minutu proplachovat. Kontrolujeme výskyt bublin v hadičkách. Po uplynutí potřebné doby klikneme na **OK**.

13. Počkáme na zastavení pumpy a na pokyn v žlutém poli: **Close the purge valve screw**. – Zavřeme proplachovací ventil a klikneme na **OK**.

14. Nyní přístroj nabíhá – postupně se zvyšuje průtok a kolona se ekvilibruje, po uplynutí různé dlouhé doby (cca 30 min) se objeví signál UV\_VIS\_1 v panelu UV. Přístroj necháme nabíhat ještě dalších cca 30 min. Během této doby nadepíšeme pozice jednotlivých vialek (panel **Data** → **Position**: Např. pozice „RA1“ znamená červený sektor (red), řádek A, vialka 1, apod.). Po uplynutí cca 30 minut autosampler nastříkne první vzorek (zpravidla voda).

## NÁVOD NA VYPNUTÍ PŘÍSTROJE

1. Jako poslední vzorek necháme nastříknout vodu.
2. V panelu **Queue** klikneme na tlačítko **Stop**. Objeví se opět dialogové okno s možnostmi **Immediately**, **After Current Injection**, **After current sequence**. Zvolíme možnost **Immediately**. Sekvence se stopne – v panelu Queue zčervená (POZOR! V případě, že sekvence došla do konce, tento krok vynecháme!)
3. Pokud je složení mobilní fáze **pouze acetonitril a voda**, klikneme v panelu Instruments na **Smart Startup/Shutdown** → **Smart Shutdown** → přístroj se zastaví → vypneme vypínače vzadu na přístroji a vypneme počítač
4. **Pokud mobilní fáze obsahuje pufr (kyselinu mravenčí, TBA-HSO<sub>4</sub>, fosfátový pufr), je třeba kolonu propláchnout** – postup:
5. Po zastavení sekvence přejdeme na panel **PumpModule** (ve stejné řadě jako panel Queue). Tento panel slouží k ovládání pumpy. Nahoře zleva vidíme nápisy: **Module status**, **Flow/Pressure** a **Eluent**.
6. Nás zajímá panel **Eluent**. Zde lze posuvníky upravovat složení mobilní fáze.
7. Nyní pomocí myši stáhneme všechny posuvníky úplně dolů a nastavíme **%D na 100%** (čistý acetonitril).
8. Nyní zhruba 30 minut necháme kolonu proplachovat čistým acetonitrilem.
9. (Pro zkušenější uživatele: na panelu UV lze zapnout volbu **Data acquisition on** a sledovat *ekvilibraci kolony*).



Obrázek 3. HPLC systém UltiMate 3000 firmy Thermo Fisher

## LITERATURA

1. *Photocatalytic Semiconductors*; Hernández-Ramírez, A., Medina-Ramírez, I., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2015. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-10999-2>.
2. Ramírez-Sánchez, I.M.; Bandala, E.R. Photocatalytic Degradation of Estriol Using Iron-Doped TiO<sub>2</sub> under High and Low UV Irradiation. *Catalysts* 2018, 8, 625. <https://doi.org/10.3390/catal8120625>