



Středoškolská technika 2014

Setkání a prezentace prací středoškolských studentů na ČVUT

**Fotochemické odbourávání formaldehydu nanokompozitem
 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$**

Natálie Živná

První soukromé jazykové gymnázium v Hradci Králové

Brandlova 875, Hradec Králové

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou práci vypracovala samostatně a použila jsem pouze podklady uvedené v seznamu vloženém v práci.

Nemám závažný důvod proti zpřístupnění této práce v souladu se zákonem č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) v platném znění.

V Hradci Králové, dne 10. března 2014

.....

Natálie Živná

Poděkování

Ráda bych poděkovala svému konzultantovi Mgr. Vítovi Novotnému, že se mi věnoval po celou dobu práce na projektu a měl trpělivost s vysvětlováním rozsáhlého tématu fotokatalýzy. Dál bych ráda poděkovala RNDr. Lindě Schmutzerové, PhD., že mi umožnila se dostat se na Ústav pro nanomateriály, pokročilé nanotechnologie a inovace na Technické univerzitě v Liberci, věnovala mi čas i během prázdnin a vytrvale mě popoháněla ve zpracovávání projektu. Stejně tak jsem vděčná i své škole, že mi umožňuje se dostat i na místa, kam bych jinak nemohla, jako jsou například laboratoře sanačních technologií na liberecké univerzitě. A v neposlední řadě bych chtěla poděkovat i svým rodičům za podporu.

V Hradci Králové, dne 16. prosince 2013

Natálie Živná

Anotace

Cílem naší práce je vyvinout metodu pro stanovení formaldehydu v plynné fázi v rozmezí koncentrací v řádu ppm. Tato metoda bude použita ke kontrole účinnosti fotokatalytického odbourávání formaldehydu pomocí nanokompozitu TiO_2 - SiO_2 aktivovaného ultrafialovým světlem. Celkový cíl je zamezit expozici formaldehydu a ochránit zdraví osob, které by jinak byly vystaveny účinkům škodlivých látek jako formaldehyd a další polutanty.

Nejdříve byla vyvinuta HPLC metoda pro stanovení karbonylových sloučenin po reakci s 2,4-DNPH. Byla optimalizována z hlediska co nejkratší délky analýzy při zachování schopnosti rozlišit peaky 2, 4-DNPH a jeho aduktů s formaldehydem, acetaldehydem a acetonem. Následně byla změřena kalibrace plynného formaldehydu na komerčních sorpčních trubičkách a potom byly provedeny optimalizace na novou, nekomerční směs do trubiček. Optimalizován byl obsah HCl a DNPH v derivatizačním činidle. Za pomoci tohoto derivatizačního činidla byla vytvořena silikagelová náplň do námi vytvořených sorpčních trubiček, které se budou dále testovat.

Podářilo se vytvořit HPLC metodu pro kvantifikaci karbonylových sloučenin, ověřit její vhodnost pro kvantifikaci formaldehydu v plynné fázi a vyvinout materiál vhodný pro přípravu sorpčních trubiček sloužících ke stanovení karbonylových sloučenin v ovzduší.

Klíčová slova: Formaldehyd; fotochemické odbourávání; nanokompozit; oxid titaničitý; HPLC metoda

Annotation

The aim of this project is to develop isolation of formaldehyde in a gas fusion in a range of concentration in order of ppm. This method will be used to control the efficiency of the photocatalytic degradation of formaldehyde with ultraviolet light activated by nanocomposite $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. The aim is to prevent to the exposition of formaldehyde and protect the health of people, that could be under pollutant's impact like formaldehyde and others.

To start with the HPLC method for determination of carbonyl compounds after a reaction with 2,4 – DNPH was created. It was optimized from a point of the shortest length of analysis with keeping skill to distinguish peaks 2,4 – DNPH and its aducts with formaldehyde, acetaldehyde and acetone. Then the calibration of gas formaldehyde on commercial sorption tubes was measured after that an optimalization on a new, uncommercial mixture to tubes was made. The content was optimized in HCl and in DNPH derivatisation agent. With this agent a silica gel mixture to made by us sorption tubes was created and is to be tested.

We succeeded in creating the HPLC method for quantification of carbonyl compounds, certifying its suitability for quantification formaldehyde in the gas fusion and creating a material suitable for preparation of sorption tubes to isolate carbonyl compounds in the air.

Keywords: Formaldehyde; photochemical degradation; nanokomposite; titanium dioxide; HPLC method

Obsah

1	Úvod.....	7
1.1	Cíl práce.....	7
1.2	Formaldehyd (Methanal).....	7
2	Literární přehled.....	9
2.1	Historie a princip fotokatalýzy.....	9
2.1.1	Barvy na principu fotokatalýzy.....	9
2.2	Oxid titaničitý.....	10
2.2.1	Rutil.....	10
2.2.2	Anatas.....	11
2.2.3	Brookit.....	11
2.2.4	Fotokatalytické vlastnosti oxidu titaničitého.....	12
2.3	Nanokompozit TiO ₂ -SiO ₂	12
2.4	Kapalinová chromatografie.....	12
3	Metodická část.....	14
3.1	Postup optimalizace obsahu DNPH v derivatizačním činidle.....	14
4	Experimentální část.....	18
4.1	Chromatogramy optimalizace obsahu DNPH v derivatizačním činidle.....	18
4.1.1	Plochy peaků optimalizace DNPH.....	18
4.2	Chromatogramy pro kalibraci formaldehydu.....	19
4.2.1	Kalibrační závislost formaldehydu v ppm.....	20
4.3	Chromatogramy pro optimalizaci obsahu HCl v derivatizačním činidle.....	20
4.3.1	Plocha peaků optimalizace HCl.....	21
5	Závěr.....	22
6	Seznam použité literatury.....	23

1 Úvod

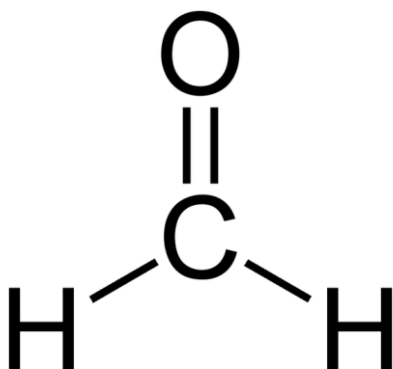
1.1 Cíl práce

Cílem naší práce je vyvinout metodu pro stanovení formaldehydu v plynné fázi v rozmezí koncentrací v řádu ppm. Tato metoda bude použita ke kontrole účinnosti fotokatalytického odbourávání formaldehydu pomocí nanokompozitu $\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$ aktivovaného ultrafialovým světlem. Celkový cíl této práce je vyvinutí účinných materiálů pro fotokatalické odbourávání formaldehydu a dalších polutantů, ochránit zdraví osob, které by jinak byly vystaveny účinkům těchto škodlivých látek.

1.2 Formaldehyd (Methanal)

Za standartních podmínek je to bezbarvý, jedovatý plyn se štiplavým zápachem. Jeho hustota ($1\,400\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) je větší než u vody. Jeho páry jsou výbušné a hořlavé. Dobře se rozpouští ve vodě, v alkoholech a dalších polárních rozpouštědlech.

Jelikož je formaldehyd plynná látka, tak se pro snadnější manipulaci většinou používá ve formě 35% vodného roztoku. Protože formaldehyd (CH_2O) ve vodném roztoku snadno polymerizuje, přidává se do jeho roztoku jako stabilizátor methanol. Čistý plyn se z roztoku získává zahřáním.



OBRÁZEK 1: VZOREC FORMALDEHYDU

Formaldehyd se vyrábí průmyslově ve velkém množství, roční produkce je asi 21 milion tun. Značná část se používá k výrobě polymerů, které se dále využívají jako přísada do hnojiv, papíru, nebo dřevotřískových desek. Zhruba jedna čtvrtina vyrobeného FMD se spotřebuje na tvorbu močovino - formaldehydových pryskyřic – využívají se například jako lepidla na koberce. Z formaldehydu se také vyrábí difenyl diisokyanát, používaný do polyuretanových nátěrů a pěn a hexamethylentetraamin, z něhož se vyrábí fenol – formaldehydové pryskyřice a výbušniny. Z formaldehydu se vyrábí pentaerythritol používaný jako výbušnina a jako složka pro výrobu nátěrů. Dále to jsou kyselina nitrilotrioctová, methyldianilin a komplexotvorná činidla (kyselina ethylendiamintetraoctová - EDTA). Formaldehyd zabíjí většinu bakterií, proto se používá jako konzervační prostředek pro některé potraviny, kosmetiku, léčiva a jako sterilizační a dezinfekční prostředek. V zemědělství se používá jako insekticid a fungicid (IRZ, 2012).

Formaldehyd je jedním z produktů živých buněk, vyskytuje se v malém množství v ovoci a zelenině. Do prostředí se dostává přirozeně během lesních požárů a během některých rozkladných procesů. Uměle se do životního prostředí dostává nedokonalým spalováním organických látek, příkladem jsou spalovací motory automobilů. Nachází se i v cigaretovém kouři a v emisích ze spaloven odpadů, rafinérií ropy, tepláren a tepelných elektráren.

Většina formaldehydu se rozloží během jednoho dne reakcí s hydroxylovým radikálem, výsledný produkt je oxid uhlíčitý. Malé množství se dostane přes atmosférickou depozici do vody, kde se rozloží vlivem mikroorganismů během pár dní. Biodegradční reakce probíhají i v půdě. Přesto, že se formaldehyd velmi rychle rozkládá, dochází k chronickým expozicím organismů v blízkosti zdroje FMD. Citlivé jsou na něj obzvláště řasy. Formaldehyd přispívá i k tvorbě přízemního ozónu a fotochemického smogu.

Do těla vstupuje formaldehyd zejména dýcháním, skrze sliznice a kůži, v případě vodného roztoku nebo kontaminované stravy je možné i požití. FMD způsobuje dráždění očí a vyvolává slzení. Při vyšší koncentraci může způsobit zánět až zákal rohovky, v krajních případech až slepotu. Při požití může dojít k poleptání až prodravění gastrointestinální sliznice. Toxický efekt zvyšuje přítomnost methanolu jako stabilizačního činidla. V plicích se FMD snadno vstřebává. Poločas rozpadu v krvi je zhruba 90 sekund se vznikem metabolitu – kyseliny mravečnické, která způsobuje okyselení krve, snížení tělesné teploty, kóma a v krajních případech i smrt. Formaldehyd poškozuje nervovou soustavu a játra (ATSDR, 2013).

Akutní expozice malým dávkám formaldehydu vyvolává bolest hlavy a zánět nosních sliznic. V případě vyšších koncentrací způsobuje zánět průdušek, otok nebo zánět plic. V ojedinělých případech může vyvolávat astma a záněty kůže.

Formaldehyd byl organizací IACR zařazen do skupiny pravděpodobných karcinogenů 1, což značí, že velmi pravděpodobně způsobuje rakovinu u člověka. Některé studie prokázaly, že byl kvůli FMD zvýšený výskyt nádorů jen u nosohltanu a nosu. Zvyšuje riziko leukemie. Patří také mezi látky mutagenní a vyvolává chromosomální změny plicních buněk.

Nemetabolizovaný FMD může přímo na místě vstupu do těla reagovat s makromolekulami a to vede k zesíťování DNA, což je indukované poškození primární či sekundární struktury DNA (Ministerstvo zemědělství, 2013).

Vzorek vzduchu je odebírán nejčastěji pomocí sorpčních trubiček, kterými je prosáto přesně známé množství analyzovaného vzduchu. Analyt je z trubiček extrahován vhodným rozpouštědlem. Koncentrace se potom stanovuje infračervenou spektrometrií s Fourierovou transformací nebo kapalinovou chromatografií s UV detekcí (Government of Canada, 2013).

2 Literární přehled

2.1 Historie a princip fotokatalýzy

Fotokatalýza je proces, při kterém po ozáření materiálu elektromagnetickým zářením o vhodné vlnové délce vznikne v materiálu nějaká reaktivní částice schopná účastnit se reakcí, kterých se původní materiál účastnit nemůže. Například z TiO_2 se po ozáření ultrafialovým světlem uvolní $\cdot\text{OH}$ radikál schopný rozkládat škodlivé organické látky nebo usmrcovat mikroby. V budoucnu by se dala tento proces využít k čištění měst. Budovy by mohly být opatřeny nátěry z oxidu titaničitého, který umožňuje odbourávat oxidy dusíku a zároveň činí nátěry samočisticími (Štengl, 2008).

Fotokatalýze se začal věnovat v šedesátých letech dvacátého století na Technické švýcarské univerzitě v Lausanne profesor Michael Grätzel, který přišel s teorií fotokatalýzy. V roce 1967 zpracovával disertační práci na Tokijské univerzitě, pod vedením Kenichiho Hondy, mladý chemik Akira Fujishima, který teorii fotokatalýzy ověřoval v praxi. Umístil elektrodu z oxidu titaničitého do vody a vystavoval ji světlu. Zjistil, že na elektrodě se začaly tvořit drobné bublinky kyslíku, na druhé elektrodě – z platiny vznikal vodík, což by nebylo nic neobvyklého, neboť se jedná o rozklad vody. Jenže bubliny zmizely, jakmile na ně přestal svítit. Tento jev nazval fotokatalýzou. Tato disertační práce později vyšla v časopisu Nature a zaujala mnoho vědců z celého světa.

Právě fotokatalytické reakce jsou na Zemi nezbytnou součástí života. Například fotosyntéza využívá velké množství sluneční energie a každý rok tak vzniká $1,7 \cdot 10^{11}$ tun biomasy. Fotosyntézu jsme se zatím nenaučili napodobit nebo vytvořit uměle, ale využíváme jiné jednodušší fotokatalytické reakce schopné rozložit vodu na vodík a kyslík.

Při fotokatalýze dopadá na TiO_2 ultrafialové záření, jež je obsaženo právě ve slunečním světle. Na povrchu fotokatalyzátoru začínou vznikat dvojice kladných a záporných nábojů, která reagují s molekulami kyslíku a vody, přítomnými v ovzduší a začínou vznikat hydroxylové a peroxidové radikály¹. Tyto částice potom reagují s organickými látkami v okolí. Může se jednat například o benzen, aceton, toluen a formaldehyd. Začne probíhat redukčně oxidační reakce, při které se škodliviny rozpadají.

Vzniklé radikály napadají i bakterie, viry a plísně a ničí je. Produkty fotokatalýzy jsou voda a oxid uhličitý. Oxid titaničitý navíc funguje ve vodním prostředí a používá se v čističkách vod, přičemž k tomu potřebuje pouze světlo.

Princip fotokatalýzy se využívá momentálně ve vojenství, kdy může dekontaminovat vojenskou techniku, která byla zasažena bojovými látkami, aniž by došlo k poškození strojů. Oxid titaničitý dokáže za hodinu rozložit zhruba 98% škodlivých látek. Například, nebezpečnou nervově paralytickou látku známou jako VX dokáže rozložit během patnácti minut (Speváková, a další, 2009).

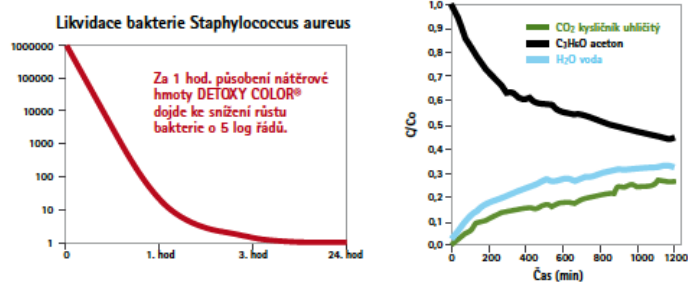
Českým vědcům se taktéž podařilo spojit oxid titaničitý s oxidem jednoho ze vzácných kovů. Funguje dokonce i pod umělým osvětlením (Speváková, a další, 2009).

2.1.1 Barvy na principu fotokatalýzy

Ústav anorganické chemie v České republice uveřejnil v březnu roku 2013 po třech letech výzkumu nátěrovou barvu, která čistí vzduch, protože je obohacena o oxid titaničitý. Barva se jmenuje Detoxy Color a byla ověřována jak v praxi, tak ve fotoreaktorech a označili ji za úspěšnou (Rokospol, 2010).

¹ Radikál je vysoce reaktivní částí s jedním nebo více nepárovými elektrony (Ráček, a další, 1998).

Účinnost Detoxy Coloru:



OBRÁZEK 2: ÚČINNOST DETOXY COLORU NA ACETONU

2.2 Oxid titaničitý

Titan patří mezi nejrozšířenější prvky v zemské kůře a jeho nejstabilnější sloučeninou je oxid titaničitý. Oxid titaničitý je bílý prášek s výrazným jasnem, barevně stálý a schopný rozptylovat světlo. Kvůli těmto schopnostem se běžně používá jako titanová běloba do nátěrových hmot, jako barvivo v potravinářství, v keramice, v papírech, do některých opalovacích krémů, zubních past a v medicíně – podporuje srůst kostí s implantáty.

Oxid titaničitý je chemicky snadno získatelný, levný, stálý a netoxický. Celkem se vyskytuje ve třech modifikacích (rutil, anatas, brookit).

Okomentoval(a): [n2]: Navázat popisem modifikací

2.2.1 Rutil

Minerál rutil je z forem oxidu titaničitého nejběžnější, vyskytuje se v tetragonální formě jako sloupcovité až jehlicovité krystaly, které bývají zakončeny tetragonální bipyramidou. Podélní rýhy vykazují plochu prizmatu². Agregáty z něj bývají zmité. Jeho barva je červenohnědá až černá, od čehož je odvozen jeho název (latinsky *rutilus* – načervenalý), má kovový lesk. Na Mohsově stupnici tvrdosti zaujímá hodnotu 6 – 6,5. Vyskytuje se akcesoricky³ v magmatických a metamorfovaných horninách. V České republice se nachází například ve Veselí nad Lužicí (Vávra, 2011).



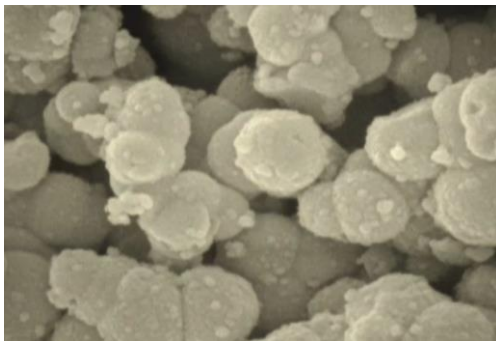
OBRÁZEK 3: RUTIL NA MINERÁLU PYROFYLITU (EXCALIBUR MINERAL COMPANY, 2011)

² Prizmat je hranol, rozkládající dopadající světlo

³ Nerost, vyskytující se v malém množství v horninách, neovlivňuje jejich klasifikaci

2.2.2 Anatas

Druhá forma je tetragonální krystaly tvořící anatas, většinou se vyskytuje ve formě bipyramidálních krystalů. Jeho struktura je založena na oktaedrech TiO_6 . Anatas existuje i ve více barvách: hnědá, červenohnědá, žlutohnědá, modrá a vzácně je i bezbarvý. Má více polokovový lesk a je o něco měkčí než rutil (na stupnici tvrdosti je na 5,5 – 6). Jeho vryp, což je barva prášku získaného otřením minerálu o bílou porcelánovou destičku, je bílý až průsvitný. Může být akcesorií v některých granitech, pegmanitech a amfibolitech, což jsou typické horniny pro alpské žíly. Vyskytuje se například v Jizerské louce jako aluvium - naplavenina (Vávra, 2011).



OBRÁZEK 4: SNÍMEK ANATASU Z ELEKTRONOVÉHO MIKROSKOPU

Anatas je možné připravit ve formě kuliček o velikosti 20 nanometrů. Na snímcích z elektronového mikroskopu je patrné, že má velmi porézní povrch. Na povrchu jsou částice anatasu velmi reaktivní. Jeden gram této látky by pokryl plochu o sedmi stech metrech čtverečních. Z dvanácti gramů by se dalo pokrýt jedno fotbalové hřiště (Speváková, a další, 2009).

2.2.3 Brookit

Poslední modifikace je minerál brookit, vyskytuje se v romboické formě, krystaly bývají tabulkové s vertikálním rýhováním, sloupcovité nebo je velmi častý bipyramidální typ. Jeho lesk je až diamantový a barevně spadá pod hnědou, žlutohnědou a černou. Jeho tvrdost je stejná jako u anatasu, což značí 5,5 – 6 podle Mohsovy stupnice. Vryp je bílý. Jako akcesorie je málo běžný, nejčastěji je v žilách alpského typu a odolává dobře zvětrávání. V Česku se nachází v Kutné Hoře jako alpská parageneze (Vávra, 2011).



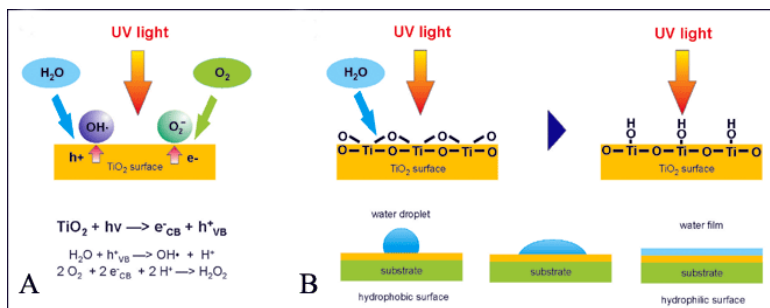
OBRÁZEK 5: TABULKOVITÝ KRÝSTAL BROOKITU

2.2.4 Fotokatalytické vlastnosti oxidu titaničitého

Mezi důležité vlastnosti oxidu titaničitého patří jeho fotokatalytická aktivita, která umožňuje působením ultrafialového záření degradovat veškeré organické struktury i mikroorganismy na povrchu nanočástic oxidu titaničitého. Celý tento děj vede ke vzniku dvojice aniontů a kationtů, které se za přístupu vody a kyslíku mění v radikály.

Další vlastnost je fotokatalyticky indukovaná superhydrofilita. Například povrch anatasu je, jako většina oxidů kovů, hydrofobní. Vodní pára, co se vysráží, tvoří na něm oddělené kapičky rozptylující světlo, tím dochází ke vzniku neprůhledné vrstvy. Při působení ultrafialového záření se povrch mění na hydrofilní, kapky vody se spojí a vznikne průhledný molekulární film, po kterém teče další voda.

Právě díky těmto dvěma vlastnostem má především anatas čistící a dezinfekční účinky. To se začíná v poslední době hodně rozvíjet v průmyslu, především v Japonsku (Nanopin, 2006).



OBRAZEK 6: A=FOTOKATALYTICKÁ AKTIVITA ANATASU,B=INDUKOVANÁ SUPERHYDROFILITA

2.3 Nanokompozit TiO₂-SiO₂

V přírodě se oxid titaničitý vyskytuje ve třech, již zmíněných, základních modifikacích – anatas, rutil a brookit, mající každý jinou velikost molekul. V poslední době je oxid titaničitý široce využíván pro přípravu různých typů nanomateriálů, zahrnující nanočástice, nanodrátiky, nanotyčinky a materiály obsahující nanoporézní oxid titaničitý.

Oxid titaničitý má reaktivní povrch, který podporuje jeho interakce s biologickými molekulami jako fosforylované proteiny a peptidy. Nano – anatas TiO₂, který je menší než 20 nanometrů, má povrch rohově poškozený, čímž se mění velikost částic. (Arora, a další, 2010)

2.4 Kapalinová chromatografie

Kapalinová chromatografie (HPLC) je analyticko-chemická metoda dělicí látky na základě jejich rozdílné rozpustnosti v mobilní a stacionární fázi. HPLC systém se skládá ze zásobníku, mobilní fáze, pumpy, ventilu umožňujícího vstřikování vzorku, chromatografické kolony a detektoru. Jako mobilní fáze se používají zejména roztoky organických kyselin (mravenčí, octová, trifluoroctová) různých pufrů (fosfátový, acetátový) a solí (octan amonný) ve směsích vody a organického rozpouštědla. Nejčastěji volené rozpouštědlo je acetonitril. To díky jeho nízké viskozitě a schopnosti propouštět ultrafialové světlo o nízkých vlnových délkách. Dále se používá methanol, ethanol, tetrahydrofuran, hexan dimethylformamid a vzácně i jiná rozpouštědla. Pumpy se většinou používají reciproké pístové, schopné v přesném poměru míchat různá rozpouštědla a velmi přesnou průtokovou rychlostí čerpat kapalinu proti tlaku řádově stovek barů. Z kolon se stále nejčastěji používají kolony naplněné kulovými

silikagelovými částicemi o průměru 5 μm pokryté chemicky vázaným modifikátorem. Mezi nejčastěji používanou fází na povrchu kolon patří C18. Nejčastějším způsobem detekce je diode array UV-VIS spektrofotometrický detektor. Jsou ovšem i jiné možnosti, jako je refraktometrická, ELSD, elektrochemická a zejména ESI-MS detekce. Kapalinová chromatografie v současnosti jednou z nejpoužívanějších analytických metod. Jediná metoda, která umožňuje analýzu podobně složitých i složitějších směsí látek a více využívaná je plynová chromatografie. Ta ale není schopna stanovit netěkavé a teplotně nestabilní látky.



OBRÁZEK 7: KAPALINOVÁ CHROMATOGRFIE (HPLC)

3 Metodická část

3.1 Postup optimalizace obsahu DNPH v derivatizačním činidle

Chemikálie

Formaldehyd, 37%, stabilizovaný, (p. a., Lachner, Neratovice, ČR) Kyselina chlorovodíková, 35%, (p. a. Lachner, Neratovice ČR), 2,4 – dinitrofenylhydrazin (p. a. Sigma-Aldrich, Steinheim, Německo), Acetonitril (Chromasolv, p. a. Sigma-Aldrich, Steinheim, Německo)

Aparatura

Byl použit HPLC systém Dionex Ultimate 3000 s připojeným s DAD detektorem, který byl součástí systému. Separace probíhala na koloně Kinetex 2,6 u PFP. 100 R s délkou 150 mm a vnitřním průměrem 4,6 mm firmy Phenomenex. Přístroj byl ovládán softwarem Chromeleon verze 6.80 SR12. Software běžel pod operačním systémem Windows XP SP3. Byla použita mobilní fáze o složení 60% vodné fáze a 40 % organické fáze. Jako vodná fáze byl použit roztok 10 mM octanu amonného ve vodě. Jako organická složka byl použit roztok o stejné koncentraci octanu amonného ve směsi tvořené 20% MeOH a 80% ACN. Rychlost průtoku mobilní fáze byla 0,7 mL/min. Pro promytí kolony bylo od 15. do 17. minuty změněno složení mobilní fáze lineárně na 80 % organické složky a 20% vodné složky. Toto složení bylo ponecháno po dobu 2 minuty. Mezi 19. a 21. minutou se složení mobilní fáze opět změnilo na výchozí. Po 23 minutách byl ukončen záznam chromatogramu a byl nastříknut další vzorek. Kolona byla udržována při teplotě 40 °C. Bylo nastříkováno 20 µL vzorku. Pro vyhodnocení plochy peaků byla použita absorbance měřená při vlnové délce 360 nm.



OBRÁZEK 8: INJEKČNÍ STRÍKAČKA HAMILTON O OBJEMU 10 MIKROLITRŮ



OBRÁZEK 9: MGR. VÍT NOVOTNÝ A APARATURA PRO MĚŘENÍ KALIBRACE FORMALDEHYDU

Postup práce

Optimalizace obsahu 2,4-DNPH v derivatizačním činidle. Dne 13. srpna 2013, v Přípravně chromatografie Laboratoře sanačních technologií na ústavu nanotechnologií, pokročilých technologií a inovací na TU Liberec.

Do odměrné baňky o objemu 10 militrů byl nalit 1 ml roztoku DNPH o požadované koncentraci, 1 ml 37% roztoku formalínu a 5 ml 10 % HCl. Poté byl celý roztok doplněn po rysku acetonitrilem a důkladně promíchán. Tímto postupem byly připraveny roztoky o koncentraci DNPH 8%, 0,8%, 0,08% a nasycený roztok DNPH. Takto připravené vzorky byly poté převedeny do 2 ml vialek se septem, vloženy do autosampleru a změřeny na kapalinovém chromatografu.

Dne 14. srpna 2013, v laboratořích chromatografie budovy L Ústavu pro nanomateriály a nanotechnologie.

Do 20 litrového plastového kanystru bylo pomocí injekční stříkačky Hamilton (o objemu v mikrolitrech) nadávkováno potřebné množství 37% roztoku formalínu tak, aby se vytvořila uvnitř kanystru koncentrace FMD o požadované hodnotě. Zvolené koncentrace činily 50, 100, 200 a 500 ppm, čemuž odpovídalo nadávkování 3,0, 6,1, 12,1 a 30,4 μ l formalínu. V kanystru se nechal formaldehyd pět minut odpařovat a poté se pomocí čerpadla pět minut prosával přes sorpční trubičku. Trubičky byly uzavřeny a uskladněny v lednici při -18°C . Nasorbované trubičky byly po vyjmutí z ledničky opatrně kleštěmi rozdrceny, náplň s nasorbovaným FMD byla poté převedena do 10 ml vialky, bylo přidáno 5 ml 10% roztoku HCL v acetonitrilu a náplň trubičky byla v tomto roztoku třepána po dobu dvou minut. Poté bylo odebráno 2 ml vzniklého roztoku a přefiltrováno přes 0,22 μ m PTFE membránový stříkačkový filtr do 2 ml vialky. Vialky byly poté vloženy do autosampleru a změřeny na HPLC chromatografu.

Dne 15. srpna 2013, v laboratořích chromatografie budovy L Ústavu pro nanomateriály a nanotechnologie.

Pro stanovení formaldehydu na hydrozolech byly připraveny čtyři vzorky směsi kyseliny HCl v koncentracích 0% (nahrazeno destilovanou vodou), 0,1%, 1% a 10%. Do odměrné baňky bylo přidáno množství 0,8 g/l DNPH 0,05 g/l formaldehydu. Po rysku bylo doplněno acetonitrilem). Po promíchání byly roztoky uskladněny v lednici o teplotě -18°C na 20 hodin. Následující den z nich byly připraveny vialky vložené do autosampleru a měřeny na HPLC chromatografu.

Dne 14. října 2013, v laboratořích chromatografie budovy L Ústavu pro nanomateriály a nanotechnologie.

Byl připraven nasycený roztok DNPH v ACN a smíchán s kyselinou HCl. Poté byl rozdělen do tří kádinek v poměrech DNPH ku HCl 1:99, 1:9, 1:3. Do lahvíček se silikagelem o podobných hmotnostech byly postupně přikapávány čtyři mililitry vytvořeného nasyceného roztoku s kyselinou HCl. Silikagel se vážil na zkalibrovaných váhách. Hmotnost silikagelu pro poměr 1:3 byla 9,9115 gramů. Váha silikagelu k poměru 1:9 byla 10,0918 g. Hmotnost silikagelu pro poměr 1:99 byla 9,8807 gramů. Směs se vlivem přidávání roztoku začala zahřívát, jak silikagel sorboval do sebe roztok.

Lahvičky se směsí do sorpčních trubiček se nechaly chvíli vychladnout a následně z nich bylo do skleněných trubiček podkovovitého tvaru odměřeno množství zhruba 0,5 gramů.

K poměru 1:3 byly přiřazeny čtyři trubičky. První trubička byla naplněna 0,5387 gramů směsí. Druhá trubička byla naplněna 0,5051 a třetí trubička byla naplněna 0,5561 gramy, ale byla zničena při napojení na čerpadlo. Byla vytvořena nová, náhradní, s obsahem 0,5487 gramů.

K poměru 1:9 byly přiřazeny tři trubičky, první z nich byla naplněna směsí DNPH s HCl v silikagelu s hmotností 0,5496 gramů. Druhá byla naplněna 0,6014 gramů směsí a třetí trubička byla naplněna 0,5725 gramů.

K poměru 1:99 byly také tři trubičky. První trubička tohoto poměru byla naplněna 0,6146 gramů vytvořené směsí. Do druhé byla dána směs o hmotnosti 0,5402 gramů a do třetí byla vložena směs o hmotnosti 0,5913 gramů.

Všechny vytvořené sorpční trubičky byly na jedné straně vyplněny cigaretovým filtrem o nejlépe sedící šířce do sorpčních trubiček a oba konce byly zabalena do parafilmu z důvodu sorbčních vlastností silikagelu.

Do 20 litrového kanystru byl o příslušném množství pro zvolené koncentrace dán formaldehyd skleněnou injekční stříkačkou Hamilton. Zvolené koncentrace činily 50, 100, 200 a 500 ppm, čemuž odpovídalo nadávkování 3,0, 6,1, 12,1 a 30,4 μ l formalínu. Nechal se pět minut v kanystru odpařovat a následně na něj byly napojeny postupně námi vyrobené sorpční trubičky. Přes ty proudil pět minut pomocí čerpadla formaldehyd, který podle koncentrace pozměnil jejich barvu k více žluté.

Ze sorpční trubičky byla odebrána směs nasorbovaná formaldehydem a dána do vialky se septem. Následně byla uskladněna v lednici o -18°C a dosud nepoužita pro měření.



OBRÁZEK 10: NAPLNĚNÉ NEKOMERČNÍ SORPČNÍ TRUBIČKY

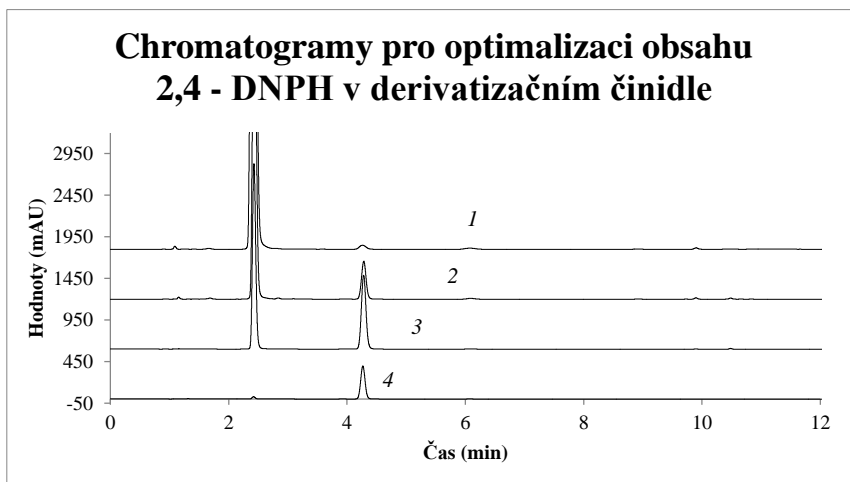


OBRÁZEK 11: SMĚS NASORBOVANÁ FORMALDEHYDEM VE VIALKÁCH SE SEPTEM

4 Experimentální část

4.1 Chromatogramy optimalizace obsahu DNPH v derivatizačním činidle

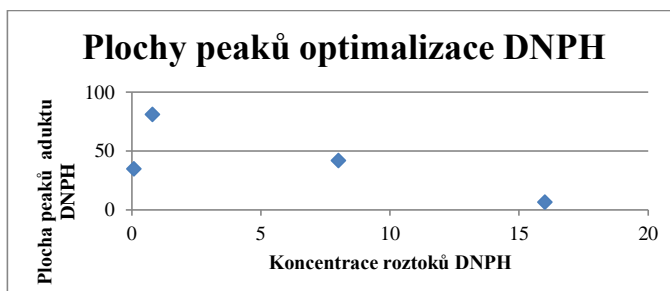
V tomto grafu je vidět vliv koncentrace derivatizačního činidla. Jednotlivé koncentrace DNPH jsou od sebe manuálně posunuty o hodnotu 600, aby byl vidět mezi nimi rozdíl a nepřekrývaly se. První dva peaky zobrazují nečistotu, vzorků, které byly dány do chromatografie. Největší peak, který se objevil 2,4 sekundě, značí přítomnost DNPH, čím vyšší koncentrace, tím vyšší peak. Čtvrtý peak ukazuje formaldehyd reagující na 2,4 – dinitrofenylhydrazin. Nejméně reagoval FMD s nasyceným roztokem. Optimální nastavení metody by mělo být v kombinaci s koncentrací DNPH 0,8%, kdy peak v 4,3 minutě je nejvyšší právě u této koncentrace – látka reagovala nejvíc



GRAF 1: HPLC CHROMATOGRAMY SMĚSI FORMALDEHYDU ($C = 0,05 \text{ g/L}$) A DERIVATIZAČNÍHO ČINIDLA. OBSAH DNPH V DERIVATIZAČNÍM ČINIDLE: NASYCENÝ ROZTOK (1), 8% (2) 0,8 % (3) A 0,08 % (4).

4.1.1 Plochy peaků optimalizace DNPH

Graf ukazuje jednotlivé koncentrace derivatizačního činidla, v tomto případě DNPH a plochu peaků aduktů DNPH. Jedná se o závislost plochy na koncentraci (0,08%, 0,8%, 8% a 16% - nasycená). Graf znázorňuje peaky ve 4,3 minutě v předchozím grafu.



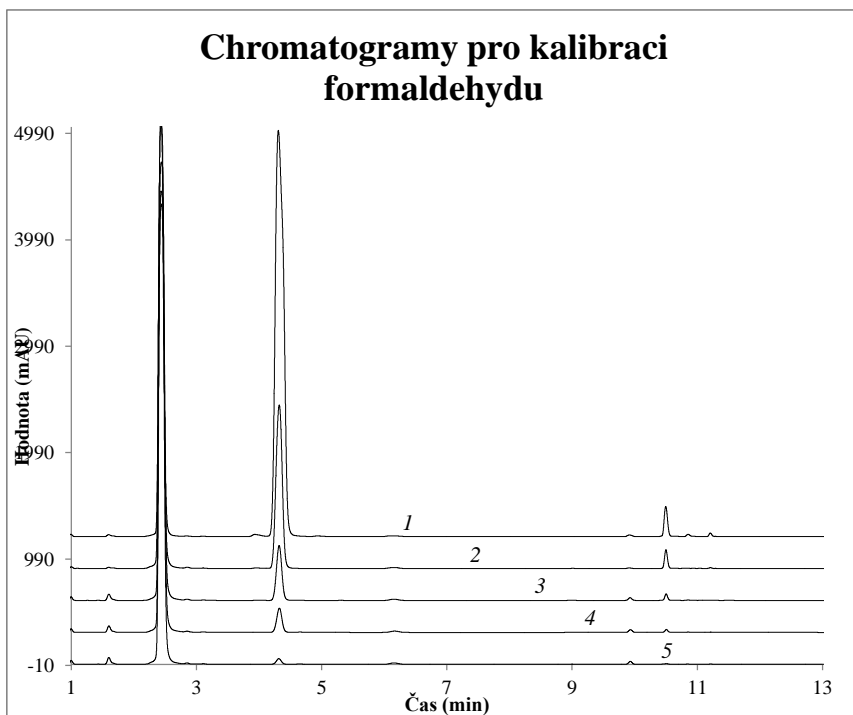
GRAF 2: PLOCHY PEAKŮ OPTIMALIZACE DNPH

4.2 Chromatogramy pro kalibraci formaldehydu

Pomocí tohoto měření, je možné vylepšit metodu pro odbourávání formaldehydu tím, že se opakovaně změní validace a určí se, jak moc se mění signál v rámci například 1%. Pro zlepšení metody se změní několik nízkých koncentrací, z nichž ta, která to změní nejpřesněji, se začne využívat. Hodnoty od sebe byly manuálně posunuty o 300, aby se nepřekrývaly. Jednalo se o nastavení chromatografu pro zvolené měření.

V polovině druhé minuty proběhl nástřik a hned za ním se objevila první nečistota vzorků. Druhý peak, na 2,4 minutě, značí přítomnost derivatizačního činidla, což je v tomto případě DNPH. Podle postupu přípravy roztoků by to mohla být i kyselina HCl, ale tu kapalinová chromatografie nezachycuje, protože nevysílá signál ve stejném spektru jako ostatní látky, stejně tak to není polymolekulární látkou, ani nemá aromatický nebo uhlovodíkový řetězec, tudíž kolonou prošla rychle, na to, aby byla zachycena chromatografií. Přítomnost HCl neovlivňuje výsledek.

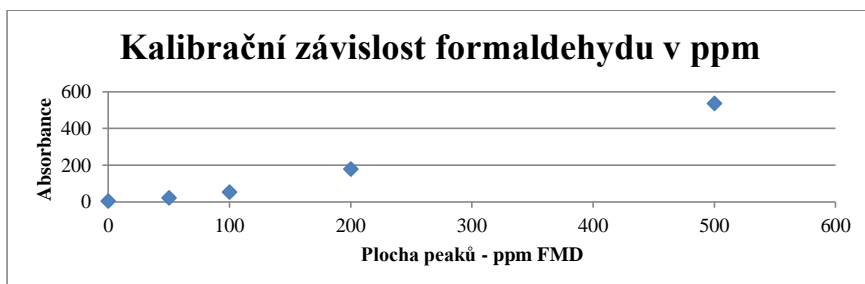
Peak, co se zobrazuje v 4,3 minutě, je koncentrace formaldehydu, podle čehož se zjistí, jak je metoda účinná. Ostatní peaky jsou nečistoty.



GRAF 3: CHROMATOGRAMY PRO KALIBRACI FORMALDEHYDU (C = 1,08 G/ML), KONCENTRACE: 500 PPM (1), 200 PPM (2), 100 PPM (3), 50 PPM (4) A BLANK (5)

4.2.1 Kalibrační závislost formaldehydu v ppm

V grafu jsou zaznamenány výšky peaků. Lze pozorovat závislost plochy peaků na koncentraci formaldehydu. V grafu jsou vidět plochy peaků z předchozího grafu v 4,3 minutě.

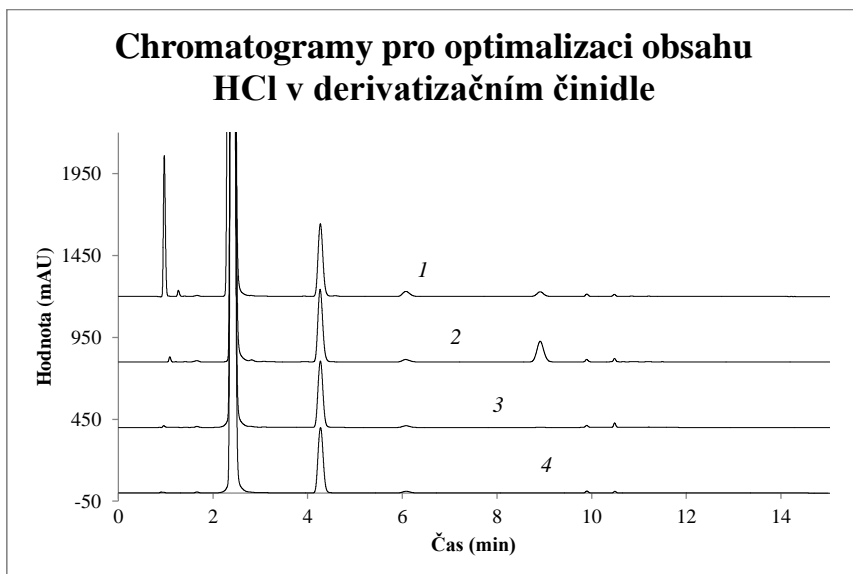


GRAF 4: KALIBRAČNÍ ZÁVISLOST FORMALDEHYD V PPM

4.3 Chromatogramy pro optimalizaci obsahu HCl v derivatizačním činidle

Tento graf dokazuje, že koncentrace kyseliny HCl na sobě nijak nezávisí, což značí, že množství kyseliny nijak měření neovlivňuje. Jednotlivé koncentrace od sebe byly manuálně navýšeny o hodnotu 500, aby nedocházelo k jejich překrytí v grafu.

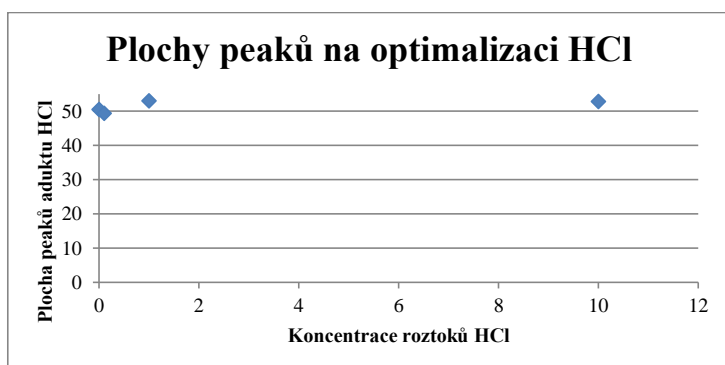
Peak, který se objevil hned po nástřiku a je nejviditelnější u koncentrace 10% kyseliny chlorodíkové, je systémový, způsobený přebytkem kyseliny HCl. Peak, co se objevil hned za ním je nečistota ve vzorcích. Peak v 2,5 minutě je derivatizační činidlo, s největší pravděpodobností jde o DNPH. Následující výrazný peak v 4,4 minutě je formaldehyd. Ostatní peaky jsou nečistoty.



GRAF 5: CHROMATOGAMY PRO OPTIMALIZACI OBSAHU HCl V DERIVATIZAČNÍM ČINIDLE, (C = 0,05 G/L), KONCENTRACE: 10% (1), 1% (2), 0,1% (3), 0% (4)

4.3.1 Plocha peaků optimalizace HCl

V grafu je vidět závislost výšky plochy peaků na koncentraci roztoků kyseliny HCl – 0%, 0,1%, 1% a 10%. Plochy peaků se drží především v hodnotě nad 45. Nejnižší hodnoty dosáhla koncentrace kyseliny HCl na 0,1%, ale hodnoty jsou si velmi podobné. V grafu jsou ukázány plochy peaků z předchozího grafu v 4,2 minutě.



GRAF 6: PLOCHA PEAKŮ NA OPTIMALIZACI HCl

5 Závěr

Ze začátku byl sepsán úvod do tématu, proč by měla být vyvinuta metoda pro odbourávání formaldehydu, který poškozuje zdraví osob vystavených účinku formaldehydu, ať už inhalační nebo jinou cestou. Byl osvětlen i princip kapalinové chromatografie HPCL a princip fotokatalýzy.

V experimentální části bylo uvedeno několik grafů, které zobrazují odbourávání formaldehydu. První graf, ve kterém jsou vidět chromatogramy pro optimalizaci DNPH v derivatizačním činidle, ukazují, že metoda nejlépe funguje za koncentrace DNPH 0,8%, kdy je peak nejvyšší. Značí to, že by další měření byla ideální právě za této koncentrace.

Další graf, ve kterém jsou chromatogramy pro kalibraci formaldehydu, ukazují, že koncentrace formaldehydu vychází nejlépe v 500 ppm, kdy je opět peak nejvyšší. Metoda nejlépe funguje za nejvyšší koncentrace formaldehydu.

Chromatogramy pro optimalizaci obsahu HCl v derivatizačním činidle ukazují nejvyšší hodnotu v 0,1%.

Z těchto výsledků vzniká postup, který by mohl testovat stanovení formaldehydu ve vzorcích ze staveb a z míst, kde je formaldehyd ve vyšší koncentraci.

6 Seznam použité literatury

1. **Anonym. 2009.** Oxidy a hydroxidy. *Mineralogie MUNI*. [Online] Masarykova univerzita, 2009. [Citace: 16. Leden 2014.] http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_7_5_oxidy/kap_7_5_oxidy.htm#7.5.2.4..
2. **Arora, Hans, a další. 2010.** *Nanomaterials for the Life Sciences*. [Dokument] Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaE, 2010. ISBN.
3. **ATSDR. 2013.** Formaldehyde. *Agency of toxic substances*. [Online] ATSDR, 16. Prosinec 2013. [Citace: 1. Leden 2014.] <http://www.atsdr.cdc.gov/>.
4. **Excalibur Mineral Company. 2011.** Rutile Mineral Data. *Web Mineral*. [Online] Excalibur Mineral Company, 2011. [Citace: 16. Leden 2014.] http://www.webmineral.com/data/Rutile.shtml#Ute8w_TuI2J.
5. **Government of Canada. 2013.** CEPA Environmental Registry. *Environment Canada*. [Online] Environment Canada, 13. Prosinec 2013. [Citace: 15. Leden 2014.] <http://www.ec.gc.ca/lcpe-cepa/default.asp?lang=En&n=D44ED61E-1>.
6. **IRZ. 2012.** IRZ. *Látky - Formaldehyd*. [Online] IRZ, 2012. [Citace: 30. Srpen 2013.] <http://www.irz.cz/repository/latky/formaldehyd.pdf>.
7. **Ministerstvo zemědělství. 2013.** Formaldehyd. *AZ Slovník pro spotřebitele*. [Online] Bezpečnost potravin, 25. Listopad 2013. [Citace: 12. Leden 2014.] <http://www.bezpecnostpotravin.cz/az/termin/92435.aspx>.
8. **Nanopin. 2006.** Úvod o Nanopin. *Výzkumné centrum pro nanopovrchové inženýrství*. [Online] Nanopin, 2006. [Citace: 27. Prosinec 2013.] http://www.nanopin.cz/cz/cz_page01.html.
9. **Racek, Jaroslav a Holeček, Václav. 1998.** Enzymy a volné radikály. *Chemické listy*. [Online] 14. Prosinec 1998. [Citace: 12. Leden 2014.] http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1999_12_774-780.pdf.
10. **Rokospol. 2010.** Výzkum a fotokatalýza. *Detoxy Color*. [Online] Rokospol, 2010. [Citace: 15. Leden 2014.]
11. **Speváková, Šárka a Kunz, Vladimír. 2009.** *Světlem proti špíně*. PORT TV, 2009.
12. **Štengl, Václav. 2008.** Kouzelný oxid titaničitý. *Anorganická chemie*. [Online] Červen 2008. [Citace: 16. Leden 2014.]
13. **Vávra, Václav. 2011.** Anatas. *Atlas Minerálů*. [Online] Masarykova univerzita, 2011. [Citace: 16. Leden 2014.] <http://mineraly.sci.muni.cz/oxidy/anatas.html>.
14. —. **2011.** Brookit. *Atlas Minerálů*. [Online] Masarykova univerzita, 2011. [Citace: 16. Leden 2014.] <http://mineraly.sci.muni.cz/oxidy/brookit.html>.
15. —. **2011.** Rutil. *Atlas Minerálů*. [Online] Masarykova univerzita, 2011. [Citace: 16. Leden 2014.] <http://mineraly.sci.muni.cz/oxidy/rutil.html>.

Obrázek 1: Vzorec formaldehydu	7
Obrázek 2: Účinnost Detoxy Coloru na acetonu	10
Obrázek 3: Rutil na minerálu pyrofylitu (Excalibur Mineral Company, 2011)	10
Obrázek 4: Snímek anatasu z elektronového mikroskopu	11
Obrázek 5: Tabulkovitý krystal brookitu	11
Obrázek 6: A=fotokatalytická aktivita anatasu,B=indukovaná superhydrofilita	12
Obrázek 7: Kapalinová chromatografie (HPLC)	13
Obrázek 8: Injekční stříkačka Hamilton o objemu 10 mikrolitrů	14
Obrázek 9: Mgr. Vít Novotný a Aparatura pro měření kalibrace formaldehydu	15
Obrázek 10: Naplněné nekomerční sorpční trubičky	17
Obrázek 11: Směs nasorbovaná formaldehydem ve vialkách se septem	17
Graf 1: HPLC Chromatogramy směsi formaldehydu ($c = 0,05 \text{ g/l}$) a derivatizačního činidla. Obsah DNPH v derivatizačním činidle: nasycený roztok (1), 8% (2) 0,8 % (3) a 0,08 % (4).	18
Graf 2: Plochy peaků optimalizace DNPH.....	18
Graf 3: Chromatogramy pro kalibraci formaldehydu ($C = 1,08 \text{ g/ml}$), koncentrace: 500 ppm (1), 200 ppm (2), 100 ppm (3), 50 ppm (4) a blank (5).....	19
Graf 4: Kalibrační závislost formaldehyd v ppm	20
Graf 5: Chromatogramy pro optimalizaci obsahu HCl v derivatizačním činidle, ($c = 0,05 \text{ g/l}$), koncentrace: 10% (1), 1% (2), 0,1% (3), 0% (4)	21
Graf 6: Plocha peaků na optimalizaci HCl.....	21

Seznam zkratk

- ppm parts per milion (hmotností zlomek odpovídající 10^{-6})
- 2,4 – DNPH 2,4 – dinitrofenylhydrazin
- ACN acetonitril
- DAD diode array detector (UV – VIS detektor s diodovým polem)
- FMD formaldehyd
- HPLC vysokoučinná kapalinová chromatografie
- A absorbance
- λ vlnová délka
- IARC International Agency of Research on Cancer
- HCl kyselina chlorovodíková