

APARATURA BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

Budowa i zastosowanie laboratoryjnych reaktorów fotochemicznych

MAGDALENA GARNUSZEK, BEATA SZCZEPANIK

**UNIwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy Jana Kochanowskiego w Kielcach,
Instytut Chemii**

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono budowę i zasadę działania reaktora fotochemicznego z wewnętrznym źródłem promieniowania (reaktora zanurzeniowego) oraz reaktorów z zewnętrznymi źródłami promieniowania. Omówiono podstawowe rodzaje źródeł światła stosowanych w fotoreaktorach laboratoryjnych. Podano przykłady zastosowania reaktorów fotochemicznych ze źródłem promieniowania z zakresu nadfioletu próżniowego oraz zastosowania fotoreaktorów w chromatografii cieczowej.

The construction and the application of laboratory photochemical reactors

ABSTRACT

The construction and method of work of the laboratory photochemical reactor with inner source of light (the immersion photoreactor) and photoreactors with external sources of electromagnetic radiation have been described in the presented paper. The sources of light used in laboratory photoreactors are also presented. The application of the photochemical reactors with vacuum ultraviolet lamp and application of photoreactors in HPLC are shown here.

1. WSTĘP

Fotochemia jest niezmiernie szeroką dziedziną badań, obejmującą wiele klas związków organicznych i nieorganicznych. Zrozumienie procesów chemicznych, jakim ulegają związki chemiczne po naświetleniu promieniowaniem UV-VIS nie jest proste, gdyż wymaga znajomości zmian właściwości fizycznych, jakim ulegają cząsteczki tych związków po absorpcji kwantów światła, ich reaktywności w stanie wzbudzonym, kinetyki procesów fotochemicznych i ich mechanizmów oraz metod identyfikacji produktów pośrednich i trwałych tworzących się podczas tych reakcji. Zatem poznanie w sposób szczegółowy mechanizmu procesów fotochemicznych, jakim ulegają poszczególne związki wymaga czasu i często współpracy specjalistów z wielu dziedzin chemii [1-3]. Szczególnie intensywnie bada się reakcje fotochemiczne, którym ulegają związki organiczne, tworzące trujące i rakotwórcze zanieczyszczenia środowiska. Degradacja tych związków rozpuszczonych w wodach naturalnych jest dużym problemem, ponieważ klasyczne (fizyczne) metody oczyszczania ścieków takie jak flokulacja, strącanie, adsorpcja, desorpcja czy odwrócona osmoza nie zawsze są skuteczne. Z tego powodu rozwija się nowe metody oczyszczania wody i ścieków nazywane Nowoczesnymi Procesami Utleniania (NPU) (*ang.* AOP – Advanced Oxidation Processes, AOT – Advanced Oxidation Technologies). Ich podstawą są reakcje z udziałem rodników hydroksylowych OH^{\bullet} . Rodniki hydroksylowe tworzą się m.in. podczas fotolizy nadtlenu wodoru lub chloru w środowisku wodnym lub pod wpływem promieniowania jonizującego. Reagują z większością związków organicznych rozpuszczonych w wodach naturalnych. Powoduje to, że zanieczyszczenia organiczne ulegają rozkładowi do dwutlenku węgla, wody, amoniaku (lub azotu) lub do prostych związków organicznych takich jak kwasy octowy i mrówkowy. Wśród nowoczesnych technologii utleniania wyróżnia się oprócz procesów chemicznych procesy fotochemiczne (procesy utleniania indukowane światłem), takie jak fotoliza UV, fotoliza UV z zastosowaniem H_2O_2 oraz O_3 , degradacja fotokatalityczna w wodnych zawiesinach półprzewodników czy reakcja foto-Fentona [4-6]. Fotoliza UV jest pierwszym procesem fotochemicznym zastosowanym do degradacji zanieczyszczeń w środowisku naturalnym, wykorzystywanym do usuwania chlorowych i nitrowych pochodnych związków aromatycznych, m.in. fenoli i amin aromatycznych oraz halogenowych związków alifatycznych [6]. Reakcje fotochemiczne odgrywają również dużą rolę m.in. w syntezie chemicznej, prowadzonej zarówno w

laboratoriach, jak i na skalę przemysłową, w przygotowaniu przemysłowych procesów technologicznych np. polimeryzacji, chlorowania, bromowania, syntezie związków chemicznych o określonych właściwościach optycznych służących do uszlachetniania barwników, kosmetyków, do wytwarzania związków luminescencyjnych [7].

Rozwój wszystkich technik związanych z wykorzystaniem światła, które inicjuje procesy chemiczne wymaga prowadzenia wstępnych badań w warunkach laboratoryjnych. Przed przystąpieniem do przeprowadzenia reakcji fotochemicznej w skali laboratoryjnej należy dobrać warunki prowadzenia takiego procesu. Należy uwzględnić przede wszystkim rodzaj źródła promieniowania, typ reaktora, rozpuszczalnik (dla reakcji homogenicznych w roztworze), adsorbent, katalizator (w przypadku katalizowanych reakcji heterogenicznych), stężenia substratów, ewentualne użycie sensybilizatora, czas naświetlania i metodę odtleniania. Zanim rozpocznie się naświetlania pomocne jest wykonanie eksperymentu w małej skali (w kuwecie UV lub małym reaktorze), kontrolując chromatograficznie (GC, TLC czy HPLC) przebieg reakcji. Warunki prowadzenia reakcji fotochemicznej dobiera się, jak w przypadku każdej reakcji chemicznej tak, aby uzyskać dużą wydajność pożądaných produktów i małą ilość produktów ubocznych [8].

2. RODZAJE REAKTORÓW FOTOCHEMICZNYCH

Procesy fotochemiczne przeprowadza się najczęściej w urządzeniach zwanych reaktorami fotochemicznymi (fotoreaktorami, reaktorami UV). Konstrukcja fotoreaktorów jest zróżnicowana w zależności od rodzaju procesu, jaki się w nim przeprowadza. Jednak każdy reaktor musi posiadać kilka podstawowych elementów konstrukcji: odpowiednie źródło promieniowania z układem zasilającym, oddzielone od fragmentu reaktora, w którym zachodzi reakcja oraz odpowiedni układ chłodzący. W skali laboratoryjnej reaktory buduje się najczęściej ze szkła lub materiałów odpornych na działanie chemikaliów. Część reaktora, przez którą przechodzi promieniowanie elektromagnetyczne emitowane przez źródło promieniowania, musi być przezroczysta dla promieniowania o odpowiedniej długości fali absorbowanego przez substrat. W tym przypadku najczęściej stosowanym materiałem jest kwarc, którego przepuszczalność promieniowania elektromagnetycznego z zakresu UV wynosi około 90% powyżej 240 nm [8].

Reaktory fotochemiczne dzieli się na reaktory z zewnętrznym źródłem promieniowania oraz reaktory z wewnętrznym źródłem promieniowania - reaktory zanurzeniowe [2].

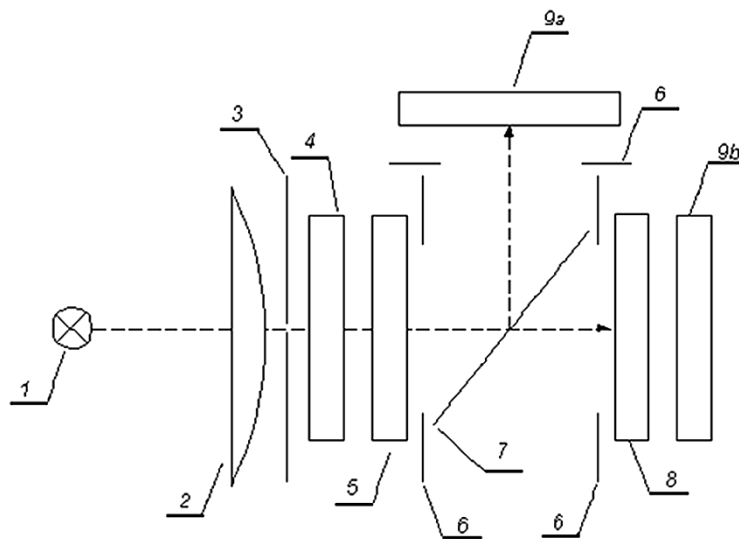
W przypadku reaktorów z zewnętrznym źródłem promieniowania można wyróżnić reaktory typu filmu, warstewkowe (*ang.* film type reactors), w których cienka warstewka cieczy spływa po ścianie reaktora, naświetlanej z zewnątrz oraz fotoreaktory pierścieniowe (*ang.* annular photoreactors), w których pierścienie rurek zawierających przepływający naświetlany roztwór otaczają źródło światła [2, 9].

W warunkach laboratoryjnych fotoreaktoraми z zewnętrznym źródłem promieniowania są najczęściej konstrukcje na ławie optycznej z zastosowaniem punktowego źródła promieniowania lub karuzelowe, ustawione w ciemni. Rysunek 1 przedstawia schemat układu na ławie optycznej, w którym źródłem światła jest punktowa wysokociśnieniowa lampa rtęciowa (1). Po przejściu przez soczewkę (2), przesłonę (3), filtr cieplny (4) (naczynie z wodą destylowaną) oraz filtr (5) (pozwalający uzyskać promieniowanie monochromatyczne), promieniowanie pada na płytkę kwarcową (7) – część promieniowania odbija się od płytki i jest absorbowana w kuwecie z roztworem aktywności (9a), pozostała część promieniowania pada na kuwetę reakcyjną (8) i po przejściu przez nią na naczynie (9b) z tym samym roztworem aktywności, co w naczyniu (9a). Natężenie światła absorbowanego w czasie naświetlania można obliczyć z różnicy natężenia światła padającego na aktywność w naczyniach (9a) i (9b).

Urządzenie karuzelowe różni się tym, że w układzie zamiast kuwety reakcyjnej (8) i naczyń (9a) i (9b) (Rys. 1) jest kilka naczyń (próbówek) (w jednej z nich znajduje się aktywność), które obracając się są równomiernie naświetlane.

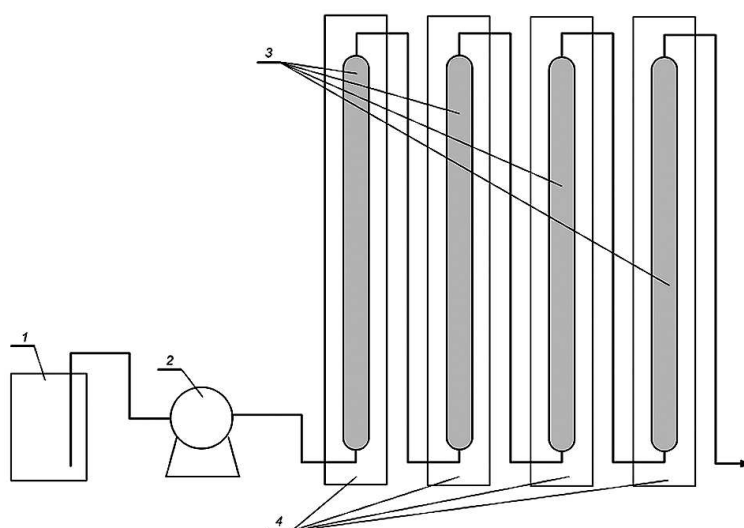
Innym przykładem reaktora z zewnętrznym źródłem promieniowania jest ciągięto-przepływowy reaktor rurowy (*ang.* tubular continuous-flow photoreactor) (Rys. 2) [10]. Taki reaktor składa się z kilku kwarcowych rur połączonych ze sobą za pomocą przezroczystych wężyków gumowych. Źródła światła (np. nisko- lub średniociśnieniowe lampy rtęciowe) w ilości odpowiadającej ilości rur są umieszczone prostopadłe z przodu całego układu. Pompa perystaltyczna podaje do układu rur roztwór przygotowany do naświetlania, gdzie przepływając jest równomiernie naświetlany.

W reaktorze z wewnętrznym źródłem promieniowania – fotoreaktorze zanurzeniowym (Rys. 3 i 4) źródło światła (lampa UV) znajduje



Rysunek 1. Układ do wyznaczania wydajności kwantowej reakcji fotochemicznych: 1 – źródło promieniowania, 2 – soczewka, 3 – przesłona, 4 – filtr cieplny, 5 – filtr, 6 – przesłona, 7 – płytkę kwarcową, 8 – naczynie reakcyjne, 9a, 9b – naczynia z aktywnością

się w zamkniętej z jednej strony rurze ze szkła kwarcowego, która jest zanurzona w naświetlanej cieczy. Do części reaktora zawierającej naświetlaną ciecz doprowadzone są dwie rurki szklane z kranikami, które umożliwiają przepuszczenie przez roztwór gazu obojętnego (np. azotu, argonu), w przypadku pracy w atmosferze beztlenowej. Układ jest chłodzony przez wodę doprowadzaną do zewnętrznego płaszcz chłodzącego. Chłodzenie zabezpiecza naświetlaną ciecz przed nadmiernym wzrostem temperatury przy dłuższych czasach naświetlania. Ściany reaktora tworzące płaszcz chłodzący są najczęściej zbudowane ze szkła nie przepuszczającego promieniowania UV, co zabezpiecza otoczenie przed szkodliwym wpływem tej części promieniowania, które nie zostało



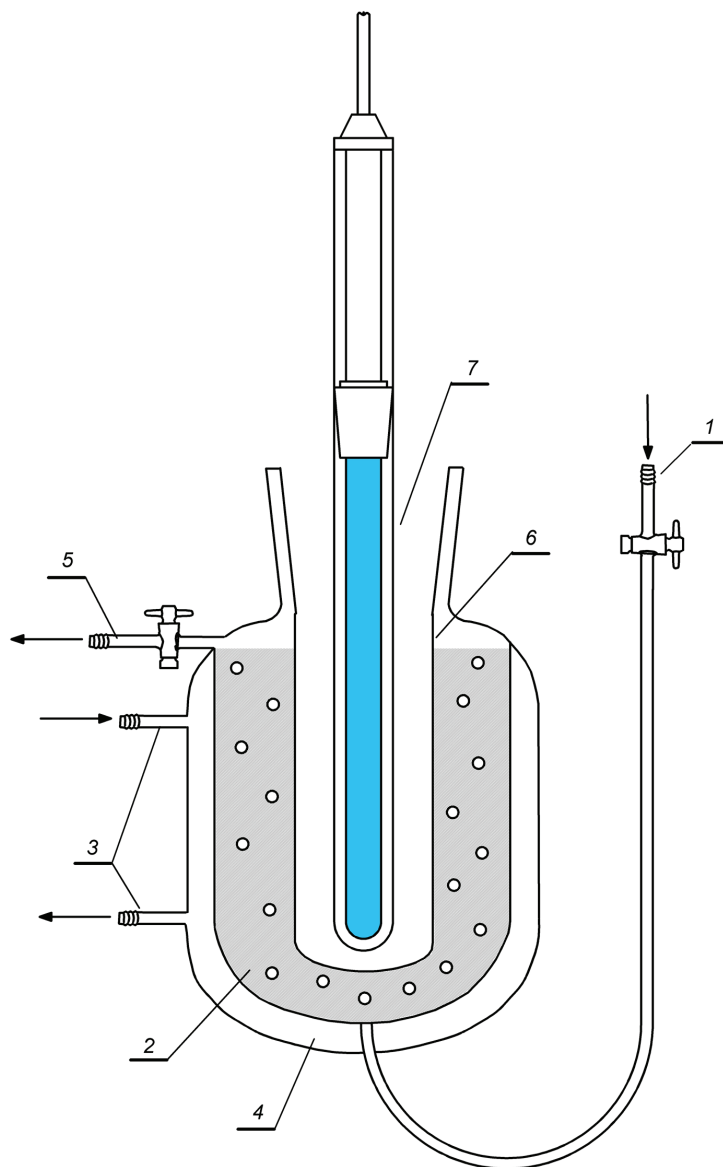
Rysunek 2. Schemat reaktora przepływowego: 1 – zbiornik substratu, 2 – pompa perystaltyczna, 3 – reaktory kwarcowe, 4 – lampy UV.

pochłonięte przez naświetlaną ciecz. Dostęp przyrządów pomiarowych lub sond do naświetlanej cieczy umożliwiają dwie dodatkowe boczne rurki w naczyniu reaktora.

Fotoreaktory zanurzeniowe dostępne w handlu (np. laboratoryjny reaktor UV Heraeus firmy Kendrolab) mają budowę analogiczną do reaktora z Rysunku 3 z wyjątkiem systemu chłodzenia [11]. W przypadku reaktora Heraeus lampę UV wprowadza się do rury kwarcowej z podwójnymi ściankami, zakończonej cylindrycznie. Podwójne ścianki rury, zaopatrzonej w kraniki pozwalają na doprowadzenie wody chłodzącej działającą lampę lub cieczy będącej filtrem emitowanego promieniowania. Takie rozwiązanie wymaga stosowania wody destylowanej lub dejonizowanej do chłodzenia, aby na rurach kwarcowych nie tworzyły się osady ograniczające przepuszczalność promieniowania UV. Koszt takiego naczynia jest większy, ale układ składający się z rury z lampą i płaszczem chłodzącym można zanurzać również w innych naczyniach, nie tylko w oryginalnym naczyniu Heraeus.

W trakcie procesu fotochemicznego lub po jego zakończeniu istotne jest określenie zmiany stężenia substratu lub produktu w czasie naświetlania oraz określenie natężenia promieniowania padającego i absorbowanego. Do oznaczenia zmian stężenia substratów lub produktów stosuje się typowe metody analityczne, najczęściej metody spektroskopowe lub chromatograficzne. Pomiar liczby zaabsorbowanych fotonów, czyli natężenia światła zaabsorbowanego jest możliwy przy użyciu detektorów elektronicznych, jednak powszechnie używaną metodą jest aktynometria chemiczna. Aktynometr chemiczny to fotoreaktywna próbka o znanej wydajności kwantowej. Przy wyznaczaniu nieznannej wydajności kwantowej próbki, próbka ta i roztwór aktynometru są naświetlane jednocześnie przy użyciu płytki światłodzielącej, która dzieli wiązkę światła w stosunku r_λ , niezależnym od czasu i natężenia światła. Zmiana stężenia aktynometru określa liczbę fotonów zaabsorbowanych, a wydajność kwantowa nieznannej reakcji jest równa stosunkowi zmian stężeń substratu naświetlanego A i aktynometru Akt (Równanie 1) [3].

$$\Phi_A = \Phi_{Akt} \cdot r_\lambda \frac{\Delta c(A)}{\Delta c(Akt)} \quad (1)$$



Rysunek 3. Schemat zestawu do naświetlania: 1 – wlot argonu, 2 – roztwór badany, 3 – obieg wody, 4 – płaszcz wodny, 5 – wylot argonu, 6 – ścianka kwarcowa, 7 – lampa UV

gdzie:

Φ_A – wydajność kwantowa próbki, Φ_{Akt} – wydajność kwantowa aktynometru, r_λ – stosunek podziału wiązki światła padającego, $\Delta c(Akt)$ – zmiana stężenia aktynometru, $\Delta c(A)$ – zmiana stężenia próbki.

Aktynometry chemiczne powinny odznaczać się stałą wydajnością kwantową i wysoką zdolnością absorpcji promieniowania w szerokim zakresie długości fali i natężenia, mieć wysoką czułość i dokładność oraz odznaczać się prostotą w przygotowaniu i wykonaniu pomiarów. Najczęściej stosuje się aktynometry ciekłe np. aktynometr Parkera-Hatcharda, aktynometr szczawianowo-uranylowy lub aktynometr fotochromowy [2, 3].



Rysunek 4. Reaktor z wewnętrznym źródłem promieniowania (niskociśnieniowa lampa rtęciowa o mocy 9 W) stosowany w laboratorium Zakładu Fizyki Chemicznej Instytutu Chemii UJK

3. ŹRÓDŁA ŚWIATŁA

Przeprowadzenie procesu fotochemicznego wymaga zastosowania źródła światła emitującego promieniowanie monochromatyczne lub zbliżone do monochromatycznego o długości fali odpowiadającej energii wzbudzenia cząsteczek reagenta. Długość fali promieniowania, jaką należy zastosować w projektowanej reakcji fotochemicznej, określa się na podstawie widma absorpcji substratów reakcji. Następnie oblicza się grubość warstwy pochłaniającej promieniowanie, ponieważ w zależności od stężenia stosowanego reagenta i wartości molowego współczynnika absorpcji ϵ , grubość tej warstwy może się wahać się od milimetrów do blisko metra [2, 3]. Źródła promieniowania elektromagnetycznego stosowane w reaktorach fotochemicznych to lam-

py rtęciowe nisko-, średnio- i wysokociśnieniowe, lampy sodowe, ksenonowe, lasery (promieniowanie monochromatyczne) oraz światło słoneczne. O tym, które źródło światła jest odpowiednie do zapoczątkowania danej reakcji fotochemicznej decyduje widmo absorpcji naświetlanych związków chemicznych. Na podstawie widma absorpcji można określić zakres długości fal, w którym badany związek pochłania promieniowanie elektromagnetyczne oraz zakres, w którym nie zachodzą reakcje fotochemiczne z udziałem danego związku. Następnie tak dobiera się źródło promieniowania, aby jedno z maksimum absorpcji substratu (najlepiej długofalowe) pokrywało się z maksimum emisji lampy. Popularnymi źródłami promieniowania z zakresu nadfioletu stosowanymi w wielu laboratoriach są lampy rtęciowe nisko-, średnio- i wysokociśnieniowe.

Niskociśnieniowe lampy rtęciowe wytwarzają silne promieniowanie z główną linią spektralną o długości fali 254 nm. Inne linie spektralne w zakresie promieniowania UV i widzialnego są znacznie słabsze, ale czasem zachodzi potrzeba usunięcia wysokoenergetycznej linii o długości fali 185 nm, gdyż może to przeszkadzać w prowadzeniu danej reakcji fotochemicznej. Moc lamp niskociśnieniowych nie jest duża, rzędu 9-15 W, są one często stosowane w reaktorach zanurzeniowych.

Średnociśnieniowe lampy rtęciowe emitują promieniowanie w szerokim zakresie, co nie jest korzystne, ponieważ powstający w trakcie reakcji produkt może ulegać dalszym reakcjom pod wpływem promieniowania z zakresu innego, niż powodujące wzbudzenie substratu. Promieniowanie poniżej 290 nm usuwa się zwykle stosując odpowiednie szkło, np. pyreksowe. Do izolowania innych linii, np. często stosowanej linii 313 nm stosuje się najczęściej filtry cieczkowe, np. roztwór chromianu potasu (0,27 g/l) o grubości warstwy 1 cm. Stosowanie filtrów cieczkowych nie sprawia większych problemów w reaktorach z zewnętrznym źródłem promieniowania, ale w układach zanurzeniowych wymaga dodatkowego płaszcza szklanego, lub zastosowania pompy cyrkulacyjnej i odpowiedniego układu chłodzącego, jeżeli ciecz pełniąca rolę filtru stanowi jednocześnie substancję chłodzącą [8].

Wysokociśnieniowe lampy rtęciowe emitują promieniowanie o liniach spektralnych z rozszerzonym obszarem w stronę krótkofalowego promieniowania UV do ok. 185 nm oraz daleko w obszarze światła widzialnego. Najbardziej skuteczne w reakcjach fotochemicznych są najsilniejsze linie występujące przy ok. 366 nm oraz sąsiednie linie w zakresie światła widzialnego między 400 a 600 nm. Lampy wysokociśnieniowe ze względu na dużą moc zna-

mionową (np. 150 W, 700 W) znajdują zastosowanie w procesach prowadzonych na dużą skalę, m.in. w przemyśle [11].

Lampy rtęciowe ze względu na dużą zawartość metalicznej rtęci (w lampach niskociśnieniowych 3-10 mg, w lampach wysokociśnieniowych setki mg) nie są najlepszymi źródłami promieniowania z powodu rosnących restrykcji związanych z ochroną środowiska. Alternatywą dla tych źródeł są niskociśnieniowe lampy błyskowe (elektrowyładowcze) (*ang.* electrodischarge lamps) oparte na wyładowaniach m.in. w gazach szlachetnych – argonie, kryptonie i ksenonie i ich dimerach. Zasada działania takich lamp opiera się, tak jak w innych lampach wyładowczych, na zjawisku przepływu przez zamknięty w szklanej rurce gaz (np. ksenon) prądu wywołwanego impulsem wysokiego napięcia przykładanym do elektrod. Impulsowe wyładowania elektryczne w ksenonie powodują powstawanie plazmy – mieszaniny elektronów, jonów oraz wzbudzonych atomów i dimerów (ekscymerów). Emisja wzbudzonych ekscymerów ksenonu z maksimum przy 172 nm stanowi ok. 70-80% całego promieniowania lampy. Promieniowanie o takiej długości fali powoduje zerwanie wiązań chemicznych w wielu cząsteczkach, co pozwala na wykorzystanie takich lamp w licznych procesach fotofizycznych i fotochemicznych. Zmiana napięcia przyłożonego do elektrod i ciśnienia gazu wewnątrz lampy są typowymi metodami kontrolowania działania lampy. Lampy te mają dużą moc i efektywność działania w zakresie 150-360 nm. Wykorzystuje się je m.in. w celu usuwania śladów wody z gazu ziemnego lub przeprowadzenia procesów degradacji gazowych węglowodorów. Ze względu na ich bakteriobójcze działanie znajdują też zastosowanie w biotechnologiach, rolnictwie i medycynie [12-14].

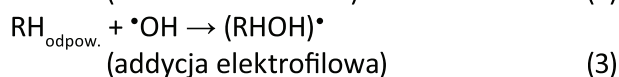
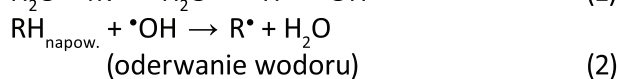
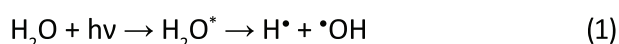
W ostatnich latach pojawiły się publikacje pokazujące możliwości wykorzystania diod LED jako źródeł światła w reaktorach fotochemicznych [15, 16]. Diody elektroluminescencyjne, diody świecące, LED (*ang.* light-emitting diode) są diodami zaliczanymi do półprzewodnikowych przyrządów optoelektronicznych, emitujących promieniowanie w szerokim zakresie od nadfioletu do podczerwieni [17]. Podstawą działania takich diod jest elektroluminescencja w materiale półprzewodnika, przy wytworzeniu której źródłem energii wzbudzającej jest prąd elektryczny dostarczony z zewnątrz. Intensywność świecenia zależy od wartości doprowadzonego prądu, przy czym zależność ta jest liniowa w dużym zakresie zmian prądu. Diody LED posiadają szereg zalet: są źródłem prawie monochromatycznego promieniowania w szerokim zakresie długości fali, mają długie czasy życia oraz

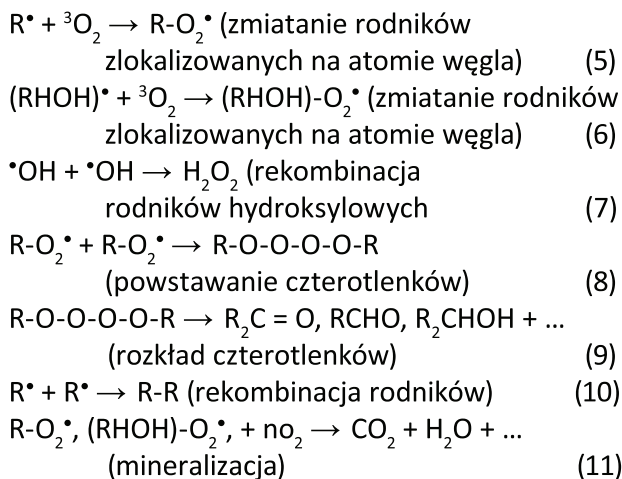
dużą wydajność przekształcania sygnału elektrycznego w światło (dużą sprawność kwantową), co ogranicza nagrzewanie się diody. W handlu dostępne są m.in. diody emitujące promieniowanie z zakresu nadfioletu i światła widzialnego o konkretnych długościach fali, co pozwala je stosować w reaktorach fotochemicznych bez dodatkowych filtrów i umożliwia lepsze dopasowanie długości fali światła padającego do pasma absorpcji substratu. Możliwe jest również zamontowanie w reaktorze szeregu diod emitujących promieniowanie o zmieniających się długościach fali, co pozwala zastosować reaktor do naświetlania roztworów różnych substancji bez konieczności wymiany źródła światła. Moc diod jest znacznie mniejsza niż innych źródeł światła wykorzystywanych w reaktorach, więc montuje się najczęściej od kilku do kilkudziesięciu diod w jednym reaktorze.

4. WYBRANE PRZYKŁADY ZASTOSOWANIA REAKTORÓW FOTOCHEMICZNYCH

4.1. Mineralizacja fotochemiczna metanolu w reaktorze z ekscymerową lampą ksenonową

Ze względu na szerokie wykorzystanie metanolu jako związku osuszającego w przemyśle petrochemicznym, poszukuje się ciągle nowych metod utylizacji i recyklingu roztworów, zawierających metanol w ilościach wielokrotnie przewyższających dopuszczalny poziom (1mg/dm³). Atrakcyjną alternatywą dla biologicznych metod oczyszczania roztworów wodnych jest degradacja fotokatalityczna, wykorzystująca promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu nadfioletu próżniowego (VUV) (100-200 nm) [4]. Stężenie zanieczyszczeń rozpuszczonych w wodzie jest zwykle o kilka rzędów wielkości mniejsze od stężenia czystej wody (55,5 mol/dm³), więc padające promieniowanie jest przede wszystkim absorbowane przez cząsteczki wody. Promieniowanie z zakresu VUV ma energię wystarczającą do tego, by zaszła homoliza cząsteczek wody, w wyniku której powstają rodniki hydroksylowe, atakujące cząsteczki zanieczyszczeń, obecne w wodzie (Reakcja 1). W efekcie kolejnych reakcji z udziałem rodników hydroksylowych zanieczyszczenia ulegają ostatecznie demineralizacji (Reakcje 2-11).





gdzie:

$RH_{\text{napow.}}$ i $RH_{\text{odpow.}}$ to węglowodory w roztworze nasyconym powietrzem i odpowietrzonym.

Według tego mechanizmu wiele organicznych zanieczyszczeń można utlenić i całkowicie zmineralizować, wykorzystując fotoreaktor wyposażony w źródło promieniowania emitujące promieniowanie o długości

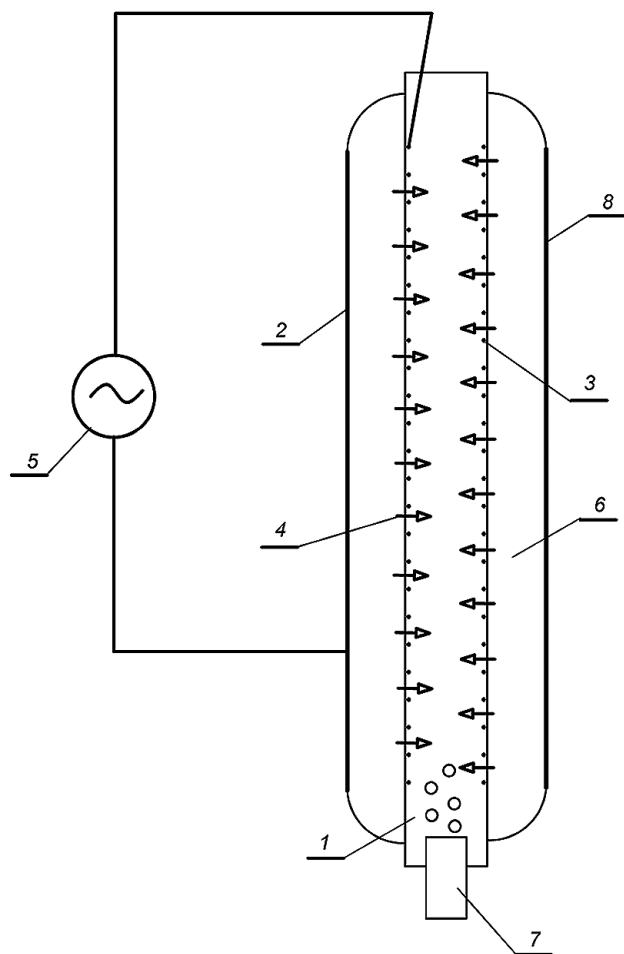
poniżej 200 nm, np. ekscymerową lampę ksenonową (*ang.* Xe₂ excilamp) z maksimum promieniowania przy 172 nm. Schemat takiego fotoreaktora przedstawia Rysunek 5.

Reaktor został zbudowany ze stopionego kwarcu, przepuszczającego promieniowanie o długości fali 172 nm. Glinowo-magnezowy reflektor na zewnętrznej powierzchni lampy pozwala na skierowanie całego promieniowania, powstającego podczas wyładowania w gazie szlachetnym na roztwór naświetlany, znajdujący się w wewnętrznej części reaktora. W dolnej części reaktora znajduje się urządzenie pozwalające na wprowadzenie powietrza do roztworu naświetlanego, które jednocześnie nasycza roztwór i miesza go. W reaktorze zastosowano chłodzenie z zewnątrz powietrzem. Naświetlano roztwory metanolu w wodzie destylowanej, a stężenie metanolu mierzono fotometrycznie. Wydajność fotolizy metanolu zwiększa się po napowietrzeniu roztworu, lub wprowadzeniu do roztworu dodatkowego utleniacza, np. kwasu azotowego (V). Wówczas szybkość rozkładu metanolu rośnie kilkakrotnie.

4.2. Wykorzystanie reaktorów fotochemicznych w chromatografii cieczowej

W chromatografii cieczowej zdarzają się trudności z wykrywaniem niektórych substancji bezpośrednio podczas rozdzielania. Wówczas jedną z możliwości jest dodanie do wykrywanej substancji (analitu) reagenta, który przeprowadzi go w produkt łatwiejszy w oznaczeniu (derywatyżacja analitu). Wśród metod przeprowadzania analitu w inny produkt fotolizy wykorzystująca promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu UV-VIS jest jedną z lepszych metod, lecz jest dosyć rzadko stosowana przez chemików analityków. Niewiele firm oferuje fotoreaktory UV, które można stosować w chromatografii cieczowej. Fotoreaktory stosowane początkowo miały zbyt duże rozmiary, wymagały silnego chłodzenia (nawet łaźniami lodowymi) i trudno je było dostosować do chromatografów dostępnych w handlu [18].

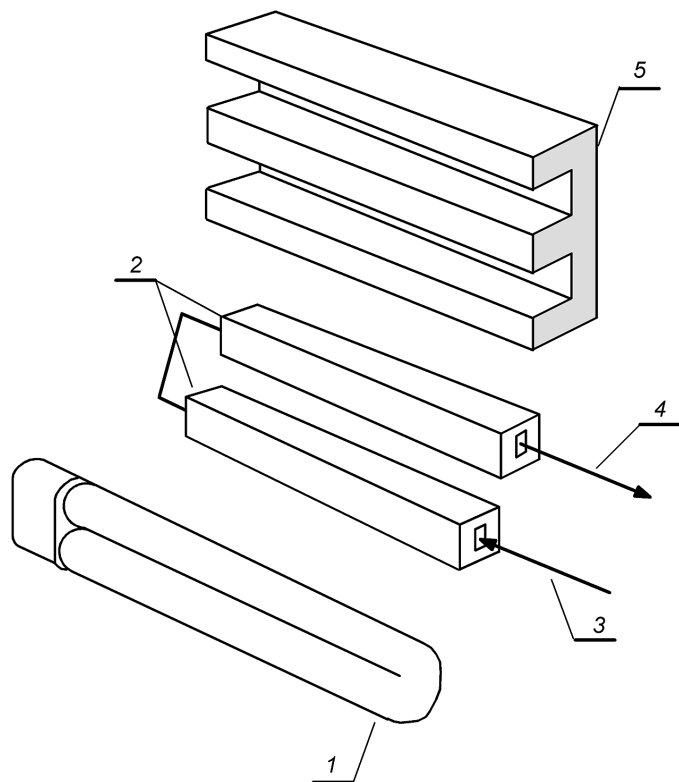
Chemiczne techniki przeprowadzania analitów w pochodne, zawierające chromofory lub fluorofory, ułatwiającej ich detekcję są niezbyt korzystne, gdyż wymagają dodatkowych manipulacji badaną próbką, co może być potencjalnym źródłem błędów pomiarowych. Techniki takie są stosowane przed wprowadzeniem próbki do kolumny (*ang.* pre-column derivatization), w sytuacji gdy chcemy poprawić właściwości chromatograficzne analitu, lub po przejściu przez kolumnę (*ang.* post-column derivatization), gdy interesuje nas zwiększenie selektywności lub czułości



Rysunek 5. Reaktor fotochemiczny z ekscymerową lampą ksenonową: 1- roztwór, 2- lampa ekscymerowa, 3- wewnętrzna elektroda siatkowa, 4- promieniowanie UV, 5- źródło zasilania, 6- obszar wyładowania w gazowym ksenonie, 7- źródło powietrza, 8- elektroda zewnętrzna-reflektor

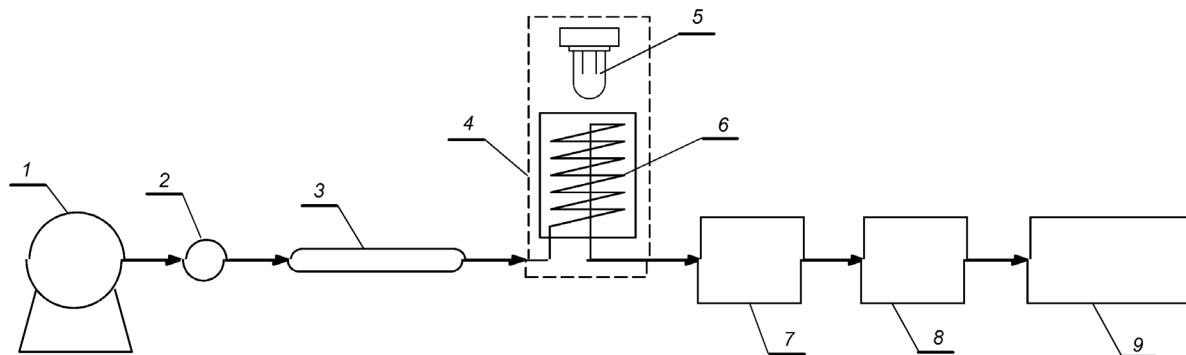
rozdziłu. Reakcje fotochemiczne (fotoliza, utlenianie fotokatalityczne) stosowane do modyfikacji analitu po przejściu przez kolumnę mają kilka zalet w porównaniu z reakcjami chemicznymi. Zwykle zachodzą szybko, źródła światła wykazują dużą stabilność działania oraz nie ma potrzeby rozcieńczania analitu i dodawania innych odczynników. Detekcja pokolumnowa produktów reakcji fotochemicznych nie jest jednak wolna od ograniczeń. Czynniki takie, jak pH roztworu, obecność buforów, tlenu, rozpuszczalników, długość fali i intensywność promieniowania źródła światła, temperatura w fotoreaktorze mogą mieć wpływ na reakcję fotochemiczną. Poza tym światło może inicjować powstawanie więcej niż jednego fotoproduktu lub powstający produkt może przekształcać się w czasie. Wszystkie te czynniki należy wziąć pod uwagę podczas stosowania takiego sposobu przeprowadzania analitu w związek pochodny [18].

Reakcje fotochemiczne można przeprowadzać *off-line*, czyli poza systemem rozdzielania – detekcji lub *on-line*. Preferuje się zwykle drugi sposób, ponieważ eliminuje to konieczność dodatkowych operacji z próbką. Wzrost selektywności i czułości oznaczania różnych związków z wykorzystaniem pokolumnowej fotolizy UV *on-line* można osiągnąć poprzez dodanie do reaktora fotokatalizatora np. TiO_2 w przypadku fotokatalitycznego utleniania analitu. Podczas konstruowania fotoreaktora pokolumnowego źródło światła umieszcza się równolegle wzdłuż rurki kwarcowej lub teflonowej, przez którą przepływa ciecz (*ang.* flow-through photoreactor) (Rys. 6) lub rurka może otaczać umieszczoną centralnie lampę (*ang.* wrap-around photoreactor) [19]. Rysunek 7 przedstawia schemat typowego układu łączącego chromatograf ciekłowy i fotoreaktor [20]. W takim układzie lampa UV jest umieszczona na zewnątrz kolumny (wężownicy), zawierającej roztwór naświet-



Rysunek 6. Schemat zamontowania kuwet kwarcowych podczas naświetlania lampą UV: 1 – lampa UV, 2 – kuweta kwarcowa, 3 – wlot cieczy, 4 – wylot cieczy, 5 – wspornik kuwet

lany. Całość jest chłodzona powietrzem, co pozwala utrzymać w tej części aparatury temperaturę poniżej 30°C. Wężownicę stanowi najczęściej kapilara kwarcowa. Jednak kwarc nie zawsze jest odpowiednim materiałem ze względu na cenę, kruchość kapilar i możliwość uszkodzenia. W związku z tym stosowane są również rurki fluoropolimerowe. Detektorami używanymi do analizy produktów reakcji fotochemicznych otrzymywanych w fotoreaktorze w zależności od właściwości tych produktów są detektory zwykle stosowane w chromatografii ciekłowej.

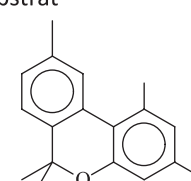
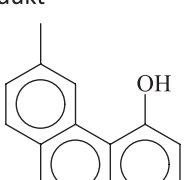
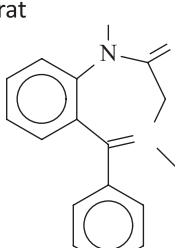
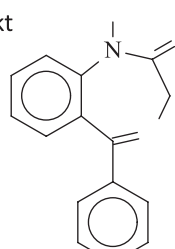


Rysunek 7. Schemat chromatografu ciekłowego połączonego z fotoreaktorem UV: 1 – pompa, 2 – dozownik, 3 – kolumna chromatograficzna, 4 – osłona, 5 – lampa UV, 6 – kolumna (wężownica) do naświetlania, 7 – detektor konduktometryczny, 8 – detektor UV, 9 – zbiornik

Przykładem grupy związków interesujących ze względu na możliwość wykorzystania w chromatografii ciekowej reakcji fotochemicznych, którym ulegają są m.in. fenole i nitrofenole. Produkty, które otrzymuje się podczas naświetlania tych związków to pochodne katecholu i p-hydrochinonu. Takie produkty fluoryzują intensywniej niż związki wyjściowe, co ułatwia ich detekcję [20]. Kolejnym związkiem, który jest dobrym kandydatem do fotoderywatywacji jest fenyloalanina.

W wyniku naświetlania ulega ona fotohydrolizie z utworzeniem takich produktów jak izomery *o*-, *m*- i *p*-tyrozyny i L-DOPA (3,4-dihydroksyfenyloalanina). Wszystkie produkty można znacznie lepiej zidentyfikować elektrochemicznie, niż substrat [20]. W Tabeli 1 zestawiono kilka przykładów opublikowanych zastosowań reaktorów fotochemicznych połączonych z chromatografem ciekowym.

Tabela 1. Wybrane przykłady zastosowań chromatografu ciekowego sprzężonego z reaktorem fotochemicznym [20]

Wykrywane produkty	Metoda wykrywania	Warunki
<p>Naświetlany substrat</p>  <p>Powstający produkt</p> 	<p>Detektor fluorescencyjny</p> <p>Ex 258 nm</p> <p>Em 362 nm</p>	<p>Faza ruchoma:</p> <p>60% izooktan, 40% dioksan</p> <p>Czas naświetlania: 1min.</p>
<p>Naświetlany substrat</p>  <p>Powstający produkt</p> 	<p>Detektor fluorescencyjny</p> <p>Ex 380 nm</p> <p>Em 460 nm</p>	<p>Faza ruchoma:</p> <p>50% MeOH, 50% 0,05 M fenolan sodu</p> <p>pH 8</p> <p>Czas naświetlania: 100 sec.</p>
<p>Naświetlany substrat – azotany (V) NO_3^-</p> <p>Powstający produkt – azotany (III) NO_2^-</p>	<p>Detektor elektrochemiczny</p>	<p>Faza ruchoma:</p> <p>10% MeOH, 90% 0,05 M fosforan sodu</p> <p>pH 6,8</p> <p>Czas naświetlania 2,8 min.</p>
<p>Naświetlany substrat – jodki organiczne R-C-I</p> <p>Powstający produkt - R-C⁺ + I⁻</p>	<p>Detektor elektrochemiczny</p>	<p>Faza ruchoma:</p> <p>40% MeOH, 60 % 0,2 M NaCl</p> <p>Czas naświetlania: 1,8 min.</p>

LITERATURA

- [1] Gilbert A., Baggot J., Essentials of Molecular Photochemistry, Blackwell Scientific Publications, London 1999.
- [2] Paszyc S., Podstawy fotochemii, PWN ,Warszawa 1992.
- [3] Suppan P. , Chemia i Światło, PWN , Warszawa 1997.
- [4] Sosnin E. A, Erofeev M. V., Tarasenko V. F., Rus. Phys. J., 49 (2006) 1145-1148.
- [5] Krysa J., Vodehnal L., Jirkowsky J., J. App. Electrochem., 29 (1999) 429-435.
- [6] red. Zarzycki R., Zaawansowane techniki utleniania w ochronie środowiska, Wydawnictwo PAN, Łódź 2002.
- [7] red. Pączkowski J., Fotochemia polimerów. Teoria i zastosowanie, Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 2003.
- [8] red. Marciniak B., Metody badania mechanizmów reakcji fotochemicznych, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza, Poznań 1999.
- [9] Vaisman E., Kabir M. F., Kantzas A., Langford C. H., J. App. Electrochem., 35 (2005) 675-681.
- [10] Daneshvar N., Rabbani M., Modirshahla N., Behnajady M.A., J. Hazardous Materials, B118 (2005) 155-160.
- [11] Lampy zanurzeniowe UV do fotochemii, materiały informacyjne firmy Kendrolab, 2010. http://kendrolab.internetdsl.pl/pliki/Prospect_reaktory_UV.pdf
- [12] Shuaibov A. K, Grabovaya I. A., J. App. Spectros., 72 (2005) 262-265.
- [13] Kawanaka J., Ogata A., Kubodera S., Sasaki W., Kurosawa K., App. Phys., B 65 (1997) 609-612.
- [14] Alekseev S. B., Kuvshinov V. A., Lisenko A. A., Lomaev M. I., Orlovskii V. M., Panarin V. A., Rozhdestvenskii E.A., Skakun V. S., Tarasenko V. F., Instruments and Experimental Techniques. Physical Instruments for Ecology, Medicine and Biology, 49 (2006) 132-134.
- [15] Ghosh J. P., Achari G., Langford C. H., J. Phys. Chem. A, 112 (41) (2008) 10310-10314.
- [16] Ghosh J. P., Sui R., Langford C. H., Achari G., Berlinguette C. P., Water Research, 43 (2009) 4499-4506.
- [17] http://pl.wikipedia.org/wiki/Dioda_elektroluminescencyjna.
- [18] Lores M., Cabaleiro O., Cela R., Trends Anal. Chem., 18, (No.6) (1999) 392-399.
- [19] Tanaka M., Oshina Y., Tsuruta H., J. Chromatogr., A 800 (1998) 377-381.
- [20] Liu H., Krull I.S., Kaufman A., Aruda W. O., Kissinger P. T., Current Separations, 16, Nr 2 (1997) 37-42.