

A kémiai aktinometria alkalmazása diódasoros spektrofotométer, mint fotoreaktor kalibrálására



SZAKDOLGOZAT

Készítette: **Lehóczki Tímea**
Biomérnök BSc

Témavezető: **Dr. Ósz Katalin**
egyetemi adjunktus

Debreceni Egyetem, Természettudományi és Technológiai Kar
Fizikai Kémiai Tanszék
Debrecen, 2011

Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet szeretném kifejezni Dr. Ósz Katalin témavezetőmnek a szakdolgozatom elkészítésében nyújtott magas szakmai színvonalú segítségéért és türelmes támogatásáért.

Külön köszönet illeti Józsa Éva PhD hallgatót, aki sokszor a saját munkáját hátrahagyva segített mind az elméleti, mind pedig a gyakorlati problémák leküzdésében.

Köszönöm a DE TTK Fizikai Kémiai Tanszékének, hogy véleményükkel és tanácsokkal láttak el a dolgozat megírásával kapcsolatban, és hogy munkámban mindenben segítettek.

Végül, de nem utolsó sorban szeretném kifejezni megbecsülésemet és köszönetemet családtagjaimnak, akik szeretetükkel és segítségükkel mindvégig támaszt nyújtottak eddigi tanulmányaim során.

A dolgozat elkészítését a TÁMOP 4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0007 számú projekt támogatta. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	4
1.1. Célkitűzés	5
2. Irodalmi áttekintés	6
2.1. Fotokémia alapjai	6
2.1.1. A fotokémia négy alaptörvénye.....	6
2.1.2. Definíciók	6
2.2. Spektrofotometria	8
2.2.1. Kétsugaras spektrofotométer	9
2.2.2. Diódasoros spektrofotométer.....	11
2.3. Kémiai aktinometria	13
2.3.1. Ferrioxalátos aktinometria.....	16
2.3.2. Fe(II)-koncentráció meghatározása komplexképzéssel.....	17
2.4. Statisztikai elemzések	19
3. Kísérleti körülmények és felhasznált módszerek.....	20
3.1. Felhasznált anyagok, vegyszerek	20
3.2. Felhasznált műszerek és szoftverek.....	20
3.3. Kinetikai mérések körülményei.....	21
4. Az eredmények és értelmezésük.....	22
4.1. Kalibráló egyenesek és spektrumok a Fe(II)-koncentráció meghatározásához.....	23
4.2. Aktinometriás módszer fejlesztése	25
4.3. A diódasoros spektrofotométer és a spektráallámpa együttes alkalmazása fényforrásként.....	30
4.4 Az aktinometriás mérések kiértékelése	33
5. Összefoglalás	38
6. Irodalomjegyzék	39

1. Bevezetés

Korábbi kutatásokból¹ ismert, hogy a diódasoros spektrofotométerek felépítésükből következően – azaz amiatt, hogy a mintán intenzív, polikromatikus fény halad át – alkalmasak fotoreakciók inicializálására és követésére egyazon mérés során. Fotoreakciók vizsgálatánál fontos, hogy a fotoreaktort, vagyis esetemben a diódasoros spektrofotométert kalibráljuk. A kalibrálásra az egyik legelterjedtebb módszer az aktinometria. A fotométerekkel történő megvilágítás során a beérkező fotonok feszültséget generálnak a fotométer detektorában, ezt az energiát az Einstein-Planck-féle összefüggés alapján meghatározhatjuk:

$$E = h \cdot \nu \quad (1)$$

Mivel a fotométerek relatív egységben adják meg a fényintenzitás mértékét, ezért a spektrofotométer fényintenzitásának a meghatározása feltétlenül szükséges, mielőtt a fotométert fotoreaktorként használnánk. Erre egy módosított aktinometriás mérést dolgoztam ki. A kémiai aktinometria célja, hogy ismert mechanizmusú és kvantumhasznosítású tényezőjű, egyszerű fotokémiai reakciók segítségével meghatározzuk a besugárzó fény (jelen esetben a fotométer lámpáinak) fotonáramát. Enélkül ugyanis ismeretlen fotokémiai reakciók kvantumhasznosítási tényezője nem számítható ki.

Az egyik legelterjedtebben használt kémiai aktinometriás módszer a trisz-oxalátóvas(III) komplex fotokémiai bomlásának követése vizes oldatban. Ez alapvetően nagy intenzitású lámpát tartalmazó fotoreaktorokra lett kidolgozva. A reakcióban képződő Fe(II) mennyiségét dipiridillel vagy *o*-fenantrolinnal való komplexképzés után, egy újabb spektrofotométeres méréssel lehet meghatározni. Ahhoz, hogy jól mérhető spektrális változást tudjak kimutatni egy másfajta fotoreaktornál – esetemben a diódasoros spektrofotométernél, melynek fényforrása kisebb intenzitású fényt bocsájt ki, mint a szokásos fotoreaktorok – más körülményekre lenne szükségem, ha ezt a kidolgozott aktinometriás módszert szeretném használni. A klasszikus aktinometriás módszer másik hátránya, hogy adott idejű megvilágítás után egy másik mérésre van szükségem, hogy a keletkezett Fe(II) koncentrációját meghatározzam. Ennek kiküszöbölésére alkalmas a spektrofotométereknek azon tulajdonsága, hogy a megvilágítás során mindvégig nyomon tudom követni a változás mértékét, hiszen folyamatosan spektrumokat vehetek fel a rendszerről, ellenben a fotoreaktorokkal, ahol a

besugárzás során semmilyen információt nem tudok nyerni az adott változásról, csak a megvilágítás befejeződését követően.

1.1. Célkitűzés

Célul tűztem ki, hogy a rendelkezésemre álló diódasoros spektrofotométer (AnalytikJena SPECORD S600 típusú diódasoros spektrofotométer) kalibrálására egy olyan, módosított kémiai aktinometriás módszert dolgozzak ki, amelynek során a fotométer fényének intenzitása viszonylag rövid mérésidő alatt meghatározható, ugyanakkor nem válik szükségessé a trisz-oxaláto-vas(III) aktinometriás reakcióban képződött vas(II) mennyiségének a külön mérésben, komplexképzés után történő meghatározása.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. A fotokémia alapjai

Fotokémiai folyamatoknak nevezzük a fény hatására végbemenő reakciókat, valamint azokat a kémiai folyamatokat is, amelyeket fényemisszió (kemilumineszcencia) kísér. A fotokémiai reakciókban a folyamat lejátszódásához szükséges aktiválási energiát részben, vagy teljes egészében az elnyelt fény energiája adja. Az elnyelt fotonok gerjesztett elektronállapotba hozzák a reaktánsmolekulákat, amelyek ezáltal reakcióképesé válnak.

2.1.1. A fotokémia négy alaptörvénye

1. Fotokémiai reakciót csak a rendszer által elnyelt fény idézhet elő (Grotthus-Draper).
2. Egy molekula csak egy fénykvantumot abszorbeál, és ezáltal aktiválódik (Stark-Einstein).
3. A fotokémiai reakciók előrehaladása arányos a fényintenzitás és a besugárzási idő szorzatával (Bunsen-Roscoe).
4. A foton energiája megadható a Planck-állandó ($h = 6,625 \cdot 10^{-34}$ Js) és a foton frekvenciájának (ν) szorzataként (Einstein-Planck): $E = h \cdot \nu$. (Lásd: (1) egyenlet, 4. oldal)

2.1.2. Definíciók

Az alábbi definíciók csak monokromatikus fénynyalábbal átvilágított mintára vonatkoznak:

- **Transzmittancia:** a mintába belépő és a mintán való áthaladás után még kilépő fényintenzitás hányadosa (gyakran %-ban adják meg).

$$T = I/I_0 \quad (2)$$

- **Abszorbancia:** a transzmittancia tízes alapú negatív logaritmus.

$$A = -\lg T = \lg I_0/I \quad (3)$$

A fényelnyelés mérését általában úgy végezzük, hogy a vizsgálandó mintát egy keskeny fénynyalábbal világítjuk át. Először csak azt az esetet tekintjük, amikor a fény monokromatikus. A megvilágító fénynyalábnak van valamilyen intenzitása, amit foton/s-ban vagy J/s-ban fejezhetünk ki. A minta és a megvilágító fény között sokféle kölcsönhatás jöhet létre, pl. a fény megtörhet, szóródhat, részlegesen elnyelődhet, másodlagos fénykibocsátást okozhat. Tegyük fel, hogy csak részleges elnyelődés történik. Ekkor a belépő fénynyaláb egyenesen halad át a mintán, a frekvenciája változatlan, viszont a fotonok egy részének elnyelődése miatt a fényintenzitás fokozatosan csökken a mintán való áthaladáskor, és így a kilépő fénynyaláb intenzitása kisebb, mint a belépőé: $I_0 > I$.

A **fényintenzitás** nem más, mint a fénynyalábban időegység alatt áthaladt fotonok száma foton/s (egész nyalábra) vagy foton/m²s egységben megadva (felületegységre vonatkozik, fluxusnak is nevezik). A gyakorlatban mindig valamilyen műszeres jelet mérünk, ami egyenesen arányos a fényintenzitással.

A fénynek két fajtája van, a monokromatikus fény, mely csak egyféle frekvenciájú fotont tartalmaz; ezzel szemben a polikromatikus fény többféle frekvenciájú fotonból áll. A spektrofotométerekben használatos monokromátor feladata az, hogy a lámpá(k)ból kilépő polikromatikus fényből a minta előtt vagy után, de még a detektor előtt monokromatikus fényt állítson elő.

A fotometriás mérések során bekövetkező fényvesztések kiküszöbölésére alkalmasak az ún. kétfényutas spektrofotométerek. Működésük lényege, hogy a mintán kívül egy összehasonlító („vak”) mintát is mérünk azonos intenzitású besugárzott fényvel, és az ezen áthaladt fény intenzitását vesszük I_0 -nak, azaz 100%-os transzmittanciának.

A fotometria alaptörvénye, a **Bauger-Lambert-Beer törvény** egy tapasztalati, optikai összefüggés, amely a fény abszorpciója és azon közeg tulajdonságai között teremt kapcsolatot, melyben a fény terjed.

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (4)$$

ahol A az abszorbancia, ε a moláris abszorpciós koefficiens (dm³/mol·cm), c az abszorbeáló molekula koncentrációja (mol/dm³), l pedig az optikai úthossz (cm).

Általában nem minden elnyelt foton vált ki kémiai átalakulást, hiszen a gerjesztett molekulák fizikai relaxációjára is van lehetőség ezekben a rendszerekben. A primer kvantumhasznosítási

tényező vagy más szóval **kvantumhatásfok** (ϕ) azt fejezi ki, hogy egy foton elnyelődése egy reaktánsmolekulából hány elsődleges termék képződéséhez vezet, azaz hogy mi a fotokémiai lépés hatékonysága. A primer kvantumhasznosítási tényező értéke ennek megfelelően 0 és 1 közötti lehet.

Egy másik fontos jellemző a **kvantumhasznosítási tényező** (Φ), amely azon reaktánsmolekulák száma, amelyek egy foton elnyelődése következtében átalakulnak.

$$\Phi = \frac{\Delta N_R}{\Delta N_F} \quad (5)$$

ahol ΔN_R a fotokémiai reakciókban átalakult molekulák száma (más szóval a hatásos fotonok száma), ΔN_F pedig az összesen elnyelt fotonok száma. Ebből következik, hogy a koncentrációk megváltozásából meghatározott kvantumhasznosítási tényező egynél nagyobb is lehet. Ez akkor fordulhat elő, amikor a primer fotokémiai folyamatot termikus reakciók követik. A mellékreakciók következtében sokkal több molekula alakulhat át, mint amennyit az elnyelt fotonok a primer fotokémiai reakcióban aktiváltak.

2.2. Spektrofotometria

A spektroszkópia, és azon belül a spektrofotometria az egyik legelterjedtebb anyagvizsgálati módszer. Elterjedtségét a könnyen hozzáférhető műszerezettségének köszönheti, hiszen napjainkban alig képzelhető el olyan laboratórium, ahol ne lenne legalább egy egyszerű spektrofotométer. A spektrofotométer olyan optikai berendezés, amellyel gyakorlatilag a monokromatikus fény intenzitását, illetve az intenzitás változását nagy pontossággal mérni lehet. A spektrofotométereket több szempontból osztályozhatjuk. A mérés hullámhossztartománya szerint ismerünk ultraibolya, látható és infravörös tartományban mérő spektrofotométereket. A fényfelbontás módja szerint prizmás és rácsos spektrofotométereket különböztethetünk meg. A működési elv, illetve a felépítés szerint megkülönböztetünk egysugaras, kétsugaras, valamint szakaszosan működő és folyamatosan működő automatikusan regisztráló spektrofotométereket.

A spektrofotométer fő részei a következők:

- sugárforrás
- mintatér
- monokromátor
- detektor, erősítő
- kijelző rendszer (számítógép)

A sugárforrás a látható fény tartományában volfrámlámpa, az UV tartományban általában deutériumlámpa, az infravörös tartományban globár-izzó (SiC) vagy Nernst-izzó (ritkaföldfémoxid keverék). Mintatérként különböző hosszúságú (0,010-10,0 cm) és kialakítású üveg, kvarc, ritkábban műanyag küvettákat használnak. Lényeges, hogy a küvetták fény útjába kerülő oldalai egymással párhuzamosak, a fénynyalábra merőlegesek legyenek, egymástól mért távolságuk pedig pontosan meghatározott legyen.

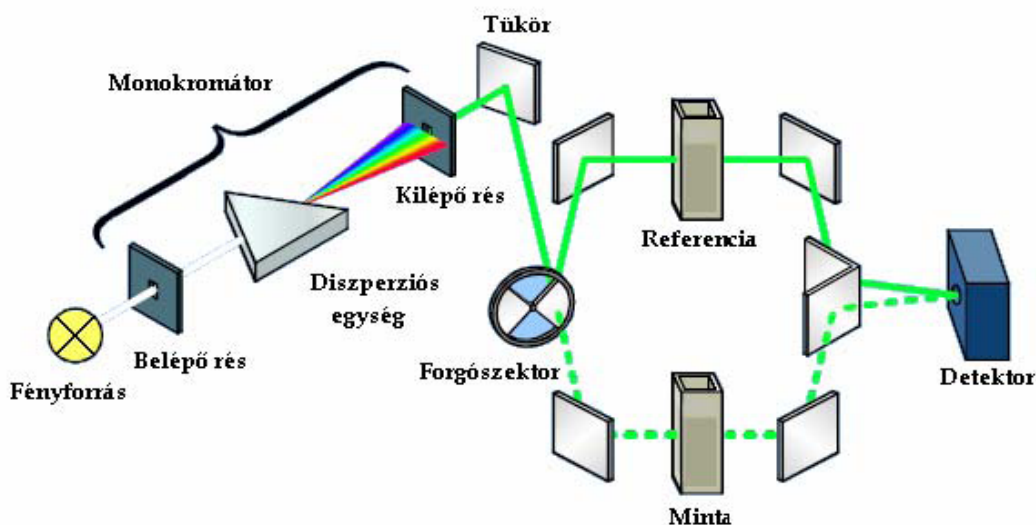
A monokromátor a fényforrás összetett fényének felbontására, illetve a kívánt hullámhosszúságú monokromatikus fény kiválasztására szolgál. A prizmás készülékek a fénytörés hullámhosszfüggésén, míg a rácsos monokromátorok a diffrakció és az interferencia jelenségén alapulnak. A különbség annyi, hogy a ráccsal előállított spektrum egyenletes lépésközű, míg a prizmánál a felbontás a kék tartomány felé nagyobb, a vörös felé kisebb. A kiválasztott hullámhosszúságú fényt itt is a rács elfordításával juttathatjuk a kilépő részre. A fény előállítására interferenciaszűrő is használható.

Detektorként fotocellát, fotoelektron-sokszorozót és diódasort használhatnak. A fotocellát napjainkban inkább hordozható vagy egyéb műszerekhez detektorként kapcsolt spektrofotométerekben használják. A fotoelektron-sokszorozók általában széles hullámhossz-tartományban használhatók, és a zajszintjük is kedvezőbb. A diódasoros detektor előnye a gyorsaság és széles tartományban érvényes linearitás, hátránya viszont a kisebb érzékenység.

2.2.1. Kétsugaras spektrofotométer

A kétsugaras készülékeknél a sugárforrásból kilépő fény két fényútra bontódik fel, amelyekből az egyik a referenciaoldaton, a másik a mintán halad keresztül (1. ábra). Így gyakorlatilag a két fényintenzitás (I_0 és I) azonos időben hasonlítható össze. Ezzel

kiküszöbölődik a tápfeszültség, az elektronika, a sugárforrás esetleges ingadozásából származó hiba.



1. ábra: Hagyományos kétsugaras készülék vázlatos rajza.²

Ritkábban alkalmaznak a fényintenzitás mérésére két detektort, mivel nehéz két teljesen azonos jellemzőkkel rendelkező érzékelőt készíteni. Gyakrabban a mintatér után a két fényutat egyesítik, és a fényt egy detektorral alakítják elektromos jellé. Ezt úgy valósítják meg, hogy a két fényjel (I_0 és I) felváltva jelenik meg a detektoron, és a feldolgozó elektronika ezt a periodikus jelet demodulálva képi az abszorbanciajelet. Ehhez a fényfelbontásra általában forgószelekt („chopper”-t) alkalmaznak. Így elérhető, hogy megfelelő frekvenciával hol az egyik, hol a másik fényútba jut a lámpa fénye. E készülékek biztosítják a lehetőséget az automatizálásra, spektrumok széles hullámhossztartományban történő regisztrálását, mert kiküszöbölők az egysugaras készülékeknél jelentkező hibák zömét. Az újabb típusoknál szinte már természetes tartozék a számítógép, ami gyorsabbá és kényelmesebbé teszi a méréseket és az adatfeldolgozást.

Kutatócsoportunkban egy japán gyártmányú UV-1601 Shimadzu kétsugaras spektrofotométer (Shimadzu Corp., Kyoto, Japán) áll rendelkezésre. Az UV-tartományban (180-350 nm) deutériumlámpával, míg a látható tartományban (350-780 nm) halogénlámpával mérünk. A fényforrásból kilépő fény egy tükrön keresztül a belépő résen át távozva egy diffrakciós rácra érkezik (900 vonal/mm homorú holografikus rác), majd a kilépő résen a fény egy szűrőn keresztül egy félig áteresztő tükrökre érkezik, mely kétfelé

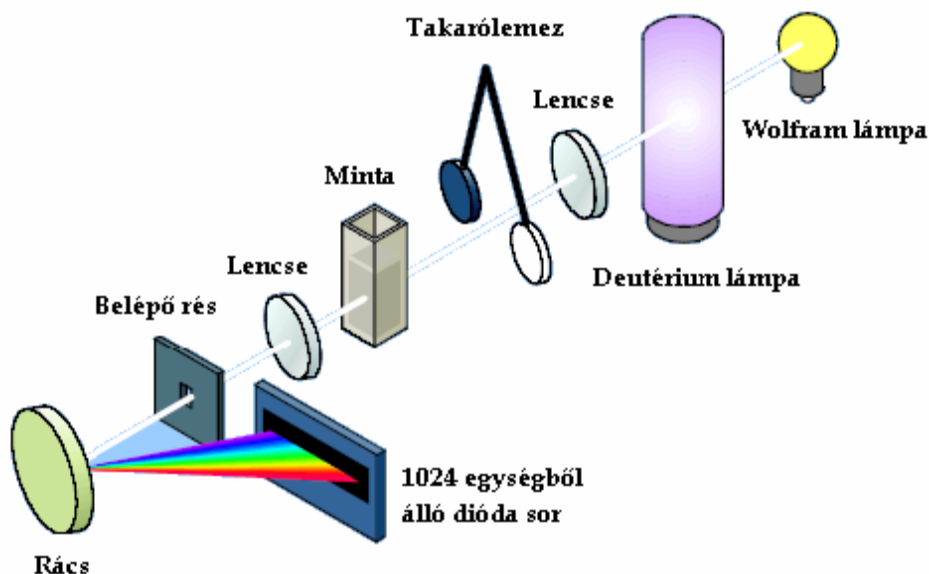
bontja a fényutatót, így halad át a fény mind a referenciaoldaton, mind a mintán és jut a detektorba.

2.2.2. Diódasoros spektrofotométer

Fotokémiai reakciók kinetikai vizsgálatára egyetemünk Kémiai Intézetében is alkalmaztak már diódasoros spektrofotométert (HP típusú), Kalmár József³ és Michnyóczy Judit⁴ ezzel a módszerrel tanulmányozott különböző fotokémiai reakciókat. Fotokémiai méréseimet AnalytikJena Specord S600 típusú diódasoros spektrofotométerben végeztem.

Az ilyen felépítésű műszerek elsősorban abban különböznek a hagyományos kétsugaras, pásztázó spektrofotométerektől, hogy a diódasorok lehetőséget adnak arra, hogy a készülék egy spektrum felvételét minden hullámhosszon egy időben végezze, és így a különböző hullámhosszokhoz tartozó abszorbanciák detektálása egyazon időpontban történhessen. Ehhez a mintát egy polikromatikus, 190-1100 nm hullámhossztartományú fénynyalábbal világítják meg, és a fényfelbontás csak a detektor előtt történik meg. Így a mintán a pásztázó spektrofotométereknél megszokott monokromatikus fénynél jóval nagyobb intenzitású, polikromatikus fénysugár halad át. Ennek köszönhetően a mintatérnek nem is szükséges elsötétítettnek lennie, a környezetből érkező fény gyakorlatilag nem zavar, illetve a sötétáram-korrektúra segítségével a zavaró hatás még tovább csökkenthető. Ez a nagy intenzitású polikromatikus fény alkalmas lehet fotokémiai reakciók inicializálására, azaz a diódasoros fotométert egyidejűleg használhatjuk fotokémiai reakciók kiváltására és fotometriás követésére. A műszer nagy előnye a gyorsasága, ugyanis egy teljes spektrum felvétele nem tart tovább 0,01-1 másodpercnél, amíg a kétsugaras spektrofotométereknél ez az idő a hullámhossztartomány függvényében 60-90 másodperc.

A diódasoros fotométer működési elvének vázlata a 2. ábrán látható. A fényforrás egy deutériumlámpa és egy halogénlámpa, melyek egymástól függetlenül ki- és bekapcsolhatók. A minta vizsgálatának időtartamát egy automatizáltan működő fényzár szabályozza. Ha ez zárva van, nem jut fény a mintára. A mintán a lámpák fénye közvetlenül áthalad, majd egy fotodiszperziós egységre jut, amely monokromatikus nyalábokra bontja. A detektor egy 1024 diódából álló diódasor, melyre a monokromatikus nyalábok rögzített geometria mellett érkeznek.



2. ábra: Diódasoros spektrofotométer vázlatos rajza.²

A diódasoros fotométert különböző kisegítő berendezésekkel egybeépítve már több kutató is, köztük Lente G., J.H. Espenson, Fábíán I. és Kerecsi I. alkalmazta fotoreaktorként.^{1,5,6,7} Ehhez tartozó segédműszerek például a termosztát mágneses keverővel, a különböző optikai szűrők és a gyorskeverő. A diódasoros fotométereknek azt a tulajdonságát használták ki a szerzők, hogy egyszerre lehet iniciálni és a spektrális változások alapján követni a fotoreakciókat. Néhány jelenség részletes kinetikai vizsgálatát már elvégezték ennek a technikának a segítségével.

2.3. Kémiai aktinometria

A kémiai aktinometriát⁸ több mint 70 éve alkalmazzák a fotokémiában. Az aktinométer egy olyan kémiai rendszer vagy fizikai eszköz, melynek segítségével a kémiai reaktor meghatározott helyére beérkező abszorbeáló sugárzásokban a fotonok száma periodikusan jól meghatározható. A kémiai aktinométer magába foglalja a gáz, szilárd, mikroheterogén és a folyadék fázisú aktinométereket is. A kémiai aktinometriánál használható hullámhossztartomány az ultraibolyától az infravörös régióig tart. Példák⁹ a folyadék fázisú kémiai aktinométerekre:

1. A víz fotohomolízise (fény által kiváltott reakció, mely során OH-gyök képződés figyelhető meg) 0,2-0,3 mol/dm³ metanol oldatban.
2. Cisz-ciklooktén cisz-transz fotoizomerizációja.
3. Etanol fotolízise (Farkas-aktinométer).
4. Hidrogén-azid fotolízise.
5. Glükóz fotolízise.
6. Az uranil-oxalát [dioxouránium(VI)-oxalát] fotolízise.
7. Malachitzöld leukocianid fotoionizációja enyhén savanyított etanolban.
8. Klórecetsav fotohidrolízise.
9. Uridin (1-β-D-ribofuranoziluracil) fotohidratációja.
10. 1,3-dimetiluracil fotohidratációja.
11. Azobenzol fotoizomerizációja.
12. 1-deazapurin N(3)-oxid vagy 1-metil-1-deazapurin N(3)-oxid fluoreszcenciás fotoelrendeződése.
13. Kálium-peroxo-diszulfát / terc-butil-alkohol oxigénnel dúsított vizes közegben.
14. Kálium-jodid dinitrogén-oxiddal (N₂O) dúsított vizes közegben.
15. Kálium-jodid vagy kálium-jodát vizes közegben.
16. 1,1-difenil-szilil-ciklobután fotolízise.
17. Ciklohepta-1,3-dién fotoizomerizációja.
18. Jódmetánban ¹³²I₂ izotópra való kicserélődésével lejátsszódo folyamat.
19. 1,2,3,4-tetrafenil-ciklobután (TPCB) foto-cikloreverziója.
20. 2,4-dimetoxi-6-fenoxi-s-triazin (DMPT) foto-Fries átrendeződése.
21. *p*-(dietilamino) benzéndiazonium tetrafluorborát (DEAD) fotolízise.

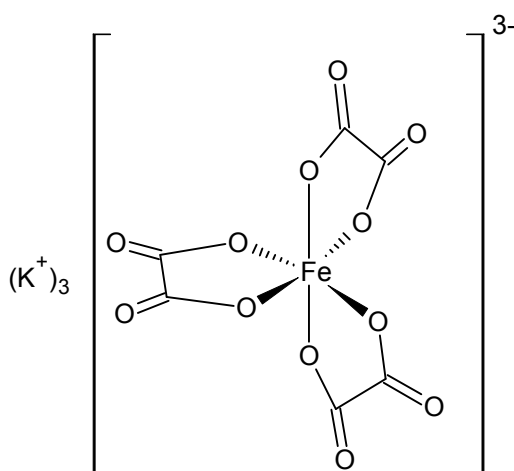
22. Azoxibenzén [difenildiazén-oxid]→2-hidroxi-azobenzénné [2-(fenildiazenil)-fenol] való fotoátrendeződése.
23. 3-(2-hidroxifenil)-2-propénsav fotoizomerizációja vizes közegben.
24. Adenin fotolízise.
25. 2-hidroxi-4'-(dimetil-amino)-kalkon→4'-(dimetilamino)-flaviliumionná való fény általi átalakulása.
26. 1,2-difeniletilén *cisz*→*transz* fotoizomerizációja.
27. 1,2-dimetoxi-4-nitrobenzén→2-metoxi-5-nitrofenolát fotohidrolízise.
28. *p*-benzokinon fotoredukciója vizes közegben.
29. Fenil-glioxilsav fény általi dekarboxilációja.
30. Hidrogén-peroxid fotolízise.
31. **Kálium-ferrioxalát fotoredukciója.**
32. Lézer impulzus aktinometria standard tranzienseken keresztül.
33. 2,3-dimetilbut-2-én érzékeny fotooxigenizációja.
34. Jodidion fotooxidációja, szénsavas vízzel puffertelt oldatban.
35. *o*-nitrobenzaldehyd→*o*-nitrozobenzoesav fotoizomerizációja.
36. Nátrium-nitrát/benzoésav vizes közegben.
37. Difenilmetanol fotoredukciója benzolban.
38. Metil-butyl-ke-ton fotolízise.
39. Butirofenol fotoeliminációja.
40. Tiokarbamid fotooxidációja.
41. 2-metil-2-fenilpropán fotolízise.
42. *Transz*-2-nitro-cinnamaldehyd fotoizomerizációja.
43. Penta-1,3-dién érzékeny fotoizomerizációja benzofenolnál.
44. Ciklohexa-1,3-dién érzékeny fotoizomerizációja.
45. 9,10-dimetilantracén érzékeny fotooxigenizációja.
46. [6-{4-[(4-oktilfenil)-diazénil]-fenoxi}-hexánsav] *transz*→*cisz* fotoizomerizációja elektródon (Langmuir-Blodgett technikát alkalmazva).
47. 3,3,8,8-tetrametil-1,2,6,7-tetraazaspiro-[4,4]-nona-1,6-dién fotolízise hexánban.
48. 1,1'-azoxi-naftalén [di-(1-naftil)-diazén oxid, 1,1'-(diazén-1,2-diil)-dinaftalén oxid].
49. 2,2',4,4'-tetraizopropil-azobenzén [bisz-(2,4-izopropilfenil)-diazén, 1,1'-(diazén-1,2-diil)-bisz[2,4-bisz(metilpropil)benzén]].
50. Riboflavin irreverzibilis reduktív kioltása Na₂EDTA segítségével.
51. Nátrium-nitrit/benzoésav savas közegben.

52. Trisz(2,2'-bipiridin)-ruténium(II) irreverzibilis elektrontranszfer kioltása.
53. Trisz(2,2'-bipiridin)-ruténium(II) oxidáció utáni fotolízise peroxodiszulfát-ion jelenlétében.
54. A 2,2,6,6-tetrametil-4-oxo-1-piperidiniloxil (TAN) bomlása a besugárzás során képződött hematoporfirin-anion gyökök jelenlétében puffertelt vizes oldatban.
55. Az 5,12-difenilnaftacén érzékeny fotooxidációja.
56. 4-dicianometilén-2-metil-6-[*p*-(dimetilamino)sztiril]-4H-pirán (DCM) *transz*→*cisz* fotoizomerizációja.
57. Dekafluor-benzofenol fotoredukciója propán-2-ol-ban.
58. 7,16-difenildibenzo[*a,o*]perilén fotoxigénizációja metilénkék (MB) által.
59. Kobalt(III)-amin fotolízise vizes közegben.
60. 7,16-Difenildibenzo[*a,o*]perilén érzékeny fotoxigénizációja.

2.3.1. Ferrioxalátos aktinometria

A kémiai aktinometria célja, hogy ismert mechanizmusú és kvantumhasznosítási tényezőjű, egyszerű fotokémiai reakciók segítségével meghatározzuk a besugárzó fény fotonáramát. Enélkül ugyanis ismeretlen fotokémiai reakciók kvantumhasznosítási tényezője nem számítható ki. Először 1956-ban C.G. Hatchard és C.A. Parker¹⁰ alkalmazták a ferrioxalátos aktinométer módszert,^{11,12} mely a legmegbízhatóbb volt 500 nm-ig, és mind a mai napig ez a IUPAC által elfogadott standard módszer^{13,14,15} a fényintenzitás meghatározására. A komplex fényelnyelési maximuma 275 nm-nél van, ezért ennek a hullámhossznak a környezetében hatékony a besugárzás. C.G. Hatchard és C.A. Parker a mérést a 250-500 nm hullámhossztartományban végezték el. A kísérlet során biztosították az állandó kevertetést, valamint a reakció előtt a komplexet sötétben tárolták.

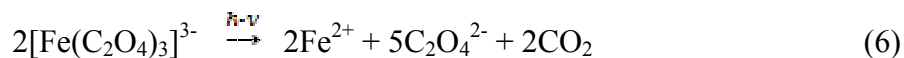
Az aktinométerükben alkalmazott kálium-ferrioxalát^{16,17} olyan kémiai összetételű $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ komplex, melyben a vas +3-as oxidációs állapotban van (3. ábra).



3. ábra: A kálium-ferrioxalát szerkezete.

Ez egy oktaéderes átmenetifém-komplex, melyben az oxalátionok egy vas törzsatomhoz kapcsolódnak. A smaragdzöld színű, $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ összetételű kristályvizes komplexet legfőképpen a kémiai aktinometriában alkalmazzák. Oldatfázisban a komplex disszociálódása során $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ összetételű vas(III)-oxalát-anion keletkezik, mely zöld színnel fluoreszkál. Oldatfázisban a vas(III)-oxalát komplex fotokémiai reakción

megy keresztül. Ebben a folyamatban a komplex képes a foton elnyelésére, így a vas oxidációs száma +3-ról +2-re csökken, miközben az oxalát-anion szénsavvá oxidálódik.



A reakció kvantumhasznosítási tényezője jól ismert.¹⁸

2.3.2. Fe(II)-koncentráció meghatározása komplexképzéssel

A fotokémiai bomlás után egy részletesen kidolgozott analitikai módszerrel,¹⁹ 510 nm-es hullámhosszon egy komplexképzési reakcióban keletkezett [trisz(1,10-fenantrolin)-vas(II)] komplex abszorbanciáját mérték.

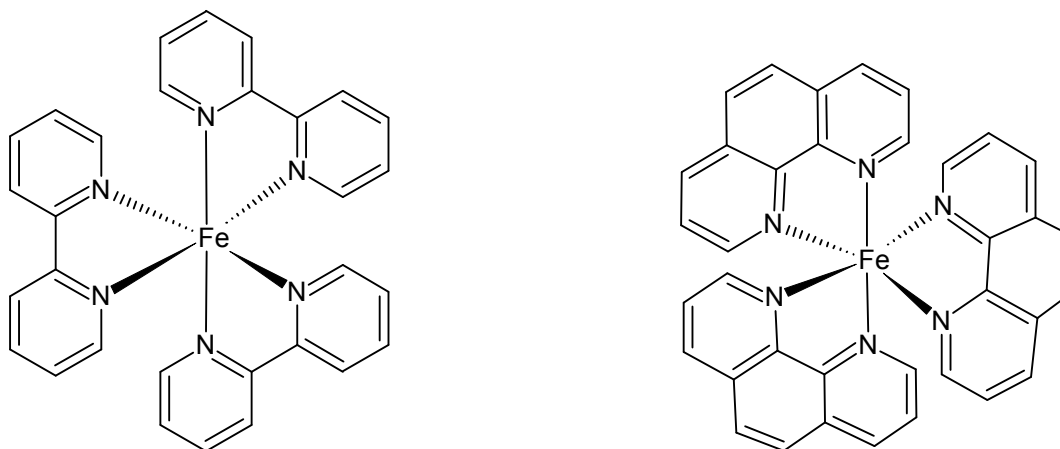
A reakcióban keletkező Fe(II)-ionok *o*-fenantrolinnal (phen) intenzív vörös színű, ferroinnak nevezett komplexet¹⁹ képeznek ($[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$), amelynek koncentrációja az irodalom alapján az 510 nm-en végzett abszorbanciaméréssel könnyen meghatározható. Az *o*-fenantrolin helyett általában a dipiridillel (bipy) végeztem méréseket, ahol szintén a fotokémiai bomlásban keletkező Fe(II)ionok a dipiridillel vörös színű komplexet ($[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$) hoznak létre. A komplex koncentrációja 520 nm-en történő abszorbancia méréssel kiszámolható. Az irodalomban megtalálható moláris abszorpciós együtthatók értékei a következők: a ($[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$) esetében $11361 \text{ dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{cm})$, a ($[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$) komplexnél ez az érték $7171 \text{ dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{cm})$.



4. ábra: 2,2'-bipiridil (dipiridil) és az 1,10-fenantrolin (*o*-fenantrolin) szerkezeti képlete.

Egy fotobomlás tehát célszerűen úgy követhető, hogy egyre hosszabb időtartamú besugárzásnak kitett mintákat *o*-fenantrolinnal vagy dipiridillel reagáltatnak, és ezeknek az oldatoknak spektrofotométerben mérik a fényelnyelést rendszerint $\lambda = 510$, illetve 520 nm-en (az előbb említett dipiridil és *o*-fenantrolin szerkezeti képletét a 4. ábra

szemlélteti). Ezen a módon követve a fotoreakciót, vizsgálható annak kinetikája, meghatározható a fényintenzitás részrendje.



5. ábra: $[Fe(bipy)_3]^{2+}$ és $[Fe(phen)_3]^{2+}$ komplexek szerkezeti képlete.

A komplexképzéssel történő $Fe(II)$ -koncentráció meghatározás során azt is érdemes megjegyezni, hogy sem a képződő $vas(III)$ -fenantrolin-, illetve $vas(III)$ -dipiridil-komplex, sem pedig a $vas(II)$ ion oxalátokomplexe nem okoz hibát a mérés során, ez utóbbinak ugyanis a stabilitása kisebb, mint az N -donor komplexképzőké,^{20,21,22} az előbbieket képződése pedig lassú folyamat, így a mérés ideje alatt nem kell számolni a lejátszódásával.^{23,24}

2.4. Statisztikai elemzés

A sokasági adatok tömör jellemzésére használjuk a középértékeket. Az **átlag**²⁵ általánosan használt számított középérték, ami alatt a számtani átlagot értjük, de használunk harmonikus, mértani és négyzetes átlagot is.

Számtani átlag: az $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ számhalmaz számtani átlagát úgy számítjuk, hogy az értékeket összeadjuk, s az összeget elosztjuk az elemek számával. Az átlagértéket a változójel felülhúzásával jelöljük:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (7)$$

Az átlag nem ad felvilágosítást arról, hogy a kiinduló adatok mennyire különböztek egymástól. Tehát olyan statisztikai mutatókat kell használni, amik az adatok szóródását, változékonyságát mutatják, ilyen a szórás, valamint ennek négyzete, a variancia.

A **szórás**²⁵ a számtani átlagtól vett eltérések négyzetes átlaga. Jele a görög kis szigma (σ).

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (8)$$

A **variancia** a szórás négyzete, jelölése σ^2 , képlete:

$$\sigma^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (9)$$

3. Kísérleti körülmények és felhasznált módszerek

3.1. Felhasznált anyagok, vegyszerek

Az oldatok elkészítéséhez háromszor ioncserélt vizet, míg a mosogatáshoz kétszer ioncserélt vizet használtam. A Fe(II)-oldatkészítéshez a Sigma-Aldrich cégtől vásárolt $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Mohr-só)-t alkalmaztam, ugyanis a Fe(II) dipiridillel és *o*-fenantrolinnal igen nagy stabilitású, intenzív vörös színű triszkomplexet alkot. Az aktinometriás mérésekhez a kálium-ferrioxalát komplexet használtam, melyet a Fizikai Kémiai Tanszéken állítanak elő a következőképpen: KOH-ot oldanak fel desztillált vízben, majd fokozatosan oxálsavat adagolnak az előző oldatban. Ezután a vas(III)-kloridot vízben oldják és folyamatos keverés közben adagolják az előző két oldat keverékéhez. A kristályok kiválása érdekében az oldatot hűtőben tárolják, majd üvegszűrőn szűrik.

További felhasznált anyagaim a $0,50 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú kénsav és $1,0 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú nátrium-acetát volt. A nátrium-acetát törzsoldat elkészítéséhez 8,203 g szilárd nátrium-acetátot oldottam $100,00 \text{ cm}^3$ háromszor ioncserélt desztillált vízben. Előre elkészített $0,50 \text{ mol/dm}^3$ kénsav oldatot használtam fel. Továbbá hígítást végezve a $0,50 \text{ mol/dm}^3$ kénsav oldaton, $0,050 \text{ mol/dm}^3$ kénsavas oldatot használtam a minták elkészítéséhez.

3.2. Felhasznált műszerek, szoftverek

A fotokémiai reakciók kinetikai vizsgálatát az AnalytikJena SPECORD S600 diódasoros fotométerben végeztem standard kvarcküvetében, melynek optikai úthossza 1,00 cm volt. Az állandó hőmérsékletet a mérések ideje alatt a diódasoros fotométer esetében egy beépített Peltier-termosztáttal biztosítottam. Az 1,00 cm-es úthosszú küvetében összeállított mintákat a vizsgálatok teljes ideje alatt kevertettem. A kevertetés a már említett Peltier-termosztáttal egybeépített mágneses keverővel, kisméretű, teflon bevonatú keverőtesttel végeztem. Egyes reakciók vizsgálatánál, illetve spektrumok felvételénél UV-1601 UV-Visible Shimadzu kétsugaras pásztázó spektrofotométert is használtam. Méréseim kiértékelésére az AnalytikJena SPECORD S600 diódasoros fotométer saját programját (WinASPECT), a Shimadzu spektrofotométer saját programját (UV Probe 2.21), valamint a Microsoft Excel 2007 szoftvert használtam.

3.3. Kinetikai mérések körülményei

A mérések során minden esetben új háttérrel vettem fel. A háttérkorrekció vízre történt. A háttér felvétele után 1,00 cm optikai úthosszú kvarcküvetében került sor az aktinometriás reakció kinetikai vizsgálatára.

A hőmérséklet állandó, 25,0 °C-on tartása Peltier-elem segítségével történt, s az 1,00 cm-es küvetében lévő minta homogenitásának biztosítására azt folyamatosan kevertettem. A kevertetésre azért volt szükség, mert fotokémiai reakciók esetén ilyen kísérleti berendezésben a reakciósebesség függ a vizsgált oldatok térfogatától is. Ennek a jelenségnek az értelmezéséhez figyelembe kell venni, hogy a fotoreakciót indukáló fénynyaláb a vizsgált reakcióelegyet – a diódasoros fotométer mintatartójának geometriája miatt – mindig ugyanakkora felületen éri, ez a felület azonban kisebb a kuvetta teljes felületénél, így keverés hiányában a mintában végbemenő változások leginkább abban a térrészben játszódnak le a diffúzió lassú volta miatt, ahol a fénynyaláb áthalad a küvetén. Ezt azzal küszöböltem ki, hogy a vizsgált mintát folyamatosan kevertettem, s ezáltal a mérés ideje alatt mindvégig közel homogén elegyet tudtam fenntartani. A reakciósebesség oldattérfogattól való függésének kiküszöbölése céljából a vizsgált térfogatok valamennyi mérésnél 2,50 cm³-es minták voltak.

4. Az eredmények és értelmezésük

A megszokott spektrofotometriás mérésektől eltérően munkám során a diódasoros spektrofotométert fotoreaktorként is alkalmaztam. Fontos, hogy a fotoreaktor, vagyis esetben a spektrofotométer kalibrálva legyen. A kalibrálást különféle aktinometriás módszerekkel lehet végrehajtani. Ezek közül a trisz-oxaláto-vas(III)-as aktinometriát alkalmaztam, illetve alakítottam át a kívánt célnak megfelelően.

Első lépésben különböző, ismert koncentrációjú vas(II)-oldatokat készítettem, majd ezeket dipiridillel, illetve *o*-fenantrolinnal való komplexbe vitel után fotometriásan mértem. A vas(II)-t vas(II)-ammónium-szulfátként mértem be $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$; $M = 392,14$ g/mol]. Ebből beméréssel pontos koncentrációjú oldatot lehet készíteni. Méréseimhez $50,00 \text{ cm}^3$ oldathoz $0,00658 \text{ g}$ szilárd anyagot mértem be, azaz a kapott oldat pontos koncentrációja $3,3558 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ lett.

Készítettem egy $0,04992 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú *o*-fenantrolin oldatot, amelyhez $2,25 \text{ g}$ *o*-fenantrolint ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$; $M = 180,21 \text{ g/mol}$) mértem be $250,00 \text{ cm}^3$ vizes oldathoz. Dipiridil-törzsoldatot is készítettem, mely hasonló koncentrációjú volt az *o*-fenantrolinéhoz: itt $10,00 \text{ cm}^3$ -es lombikba mértem be $0,0836 \text{ g}$ dipiridilt ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$; $M = 156,20 \text{ g/mol}$), így a törzsoldat pontos koncentrációja $0,05352 \text{ mol/dm}^3$ lett. Az oldódást minden törzsoldat esetén ultrahangos kevertetéssel segítettem.

Az *o*-fenantrolin koncentrációja a fotometrált mintákban legalább hatszorosa kell, hogy legyen a vas(II)-koncentrációhoz képest; így el lehet érni azt, hogy a komplexképzés teljes legyen, azaz az oldatban gyakorlatilag csak triszkomplexek legyenek. A fotometrálandó minták összeállítása során a következő mennyiségeket mértem be a küvettába:

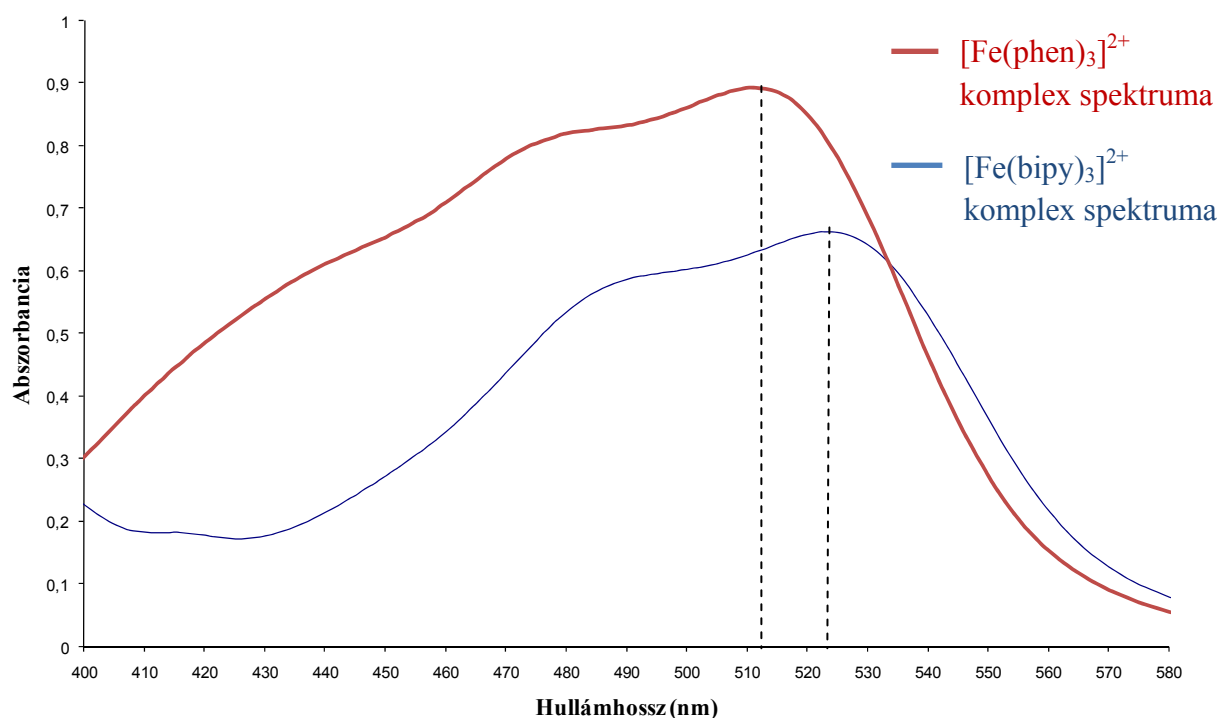
- $0,026 \text{ cm}^3$ *o*-fenantrolin vagy dipiridil törzsoldat
- $X \text{ cm}^3$ Fe(II) törzsoldat ($X \leq 0,650$)
- $(0,650 - X) \text{ cm}^3$ víz
- $1,150 \text{ cm}^3$ $1,0 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú CH_3COONa törzsoldat
- $0,750 \text{ cm}^3$ $0,50 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú H_2SO_4 törzsoldat

Az itt megadott térfogatokat automata pipettákkal mértem be, ugyanakkor minden egyes komponensnél tömegmérést is végeztem, és a minta tényleges koncentrációit a tömegmérés alapján, Excel programban számoltam ki. Ehhez az oldatok sűrűségét $1,00 \text{ g/cm}^3$ -nek vettem.

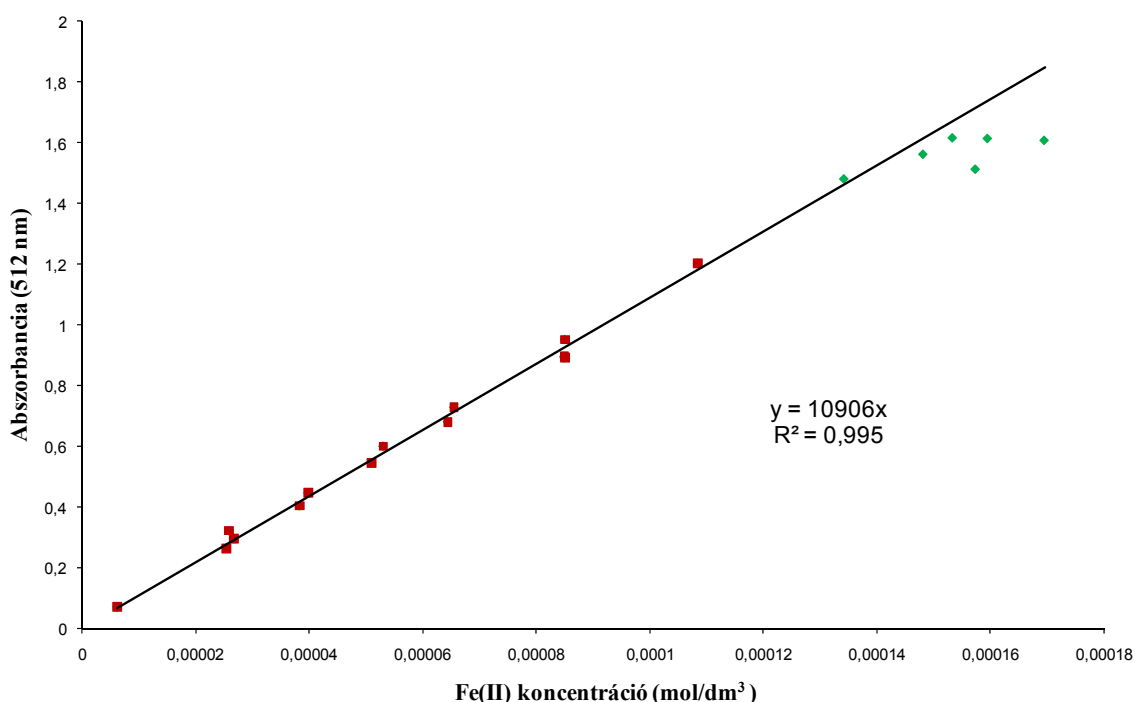
A nátrium-acetát és a kénsav biztosítja a minta állandó, 4,46-os pH-értékét. Ezen anyagok bemérésével az össztérfogat $2,576 \text{ cm}^3$. A minták összeállítása után az UV-1601 Shimadzu pásztázó spektrofotométerrel felvettem a spektrumokat, illetve ezek felhasználásával megszerkesztettem a kalibráló egyeneseket mind az *o*-fenantrolinra, mind a dipiridilre nézve.

4.1. Kalibráló egyenesek és spektrumok a Fe(II)-koncentráció meghatározásához

Az UV-1601 Shimadzu kétsugaras spektrofotométerrel a $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ és a $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ komplexekre felvett spektrum a 6. ábrán található. Láthatjuk, hogy $\lambda_{\text{max}} = 512 \text{ nm}$ -nél van a $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ komplex abszorpciós maximum, míg a $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ komplex esetében $\lambda_{\text{max}} = 522 \text{ nm}$. Ennek megfelelően a későbbiekben a kalibráló egyeneshez az 512 nm-en és az 522 nm-en mért abszorbanciaértékeket használtam fel.

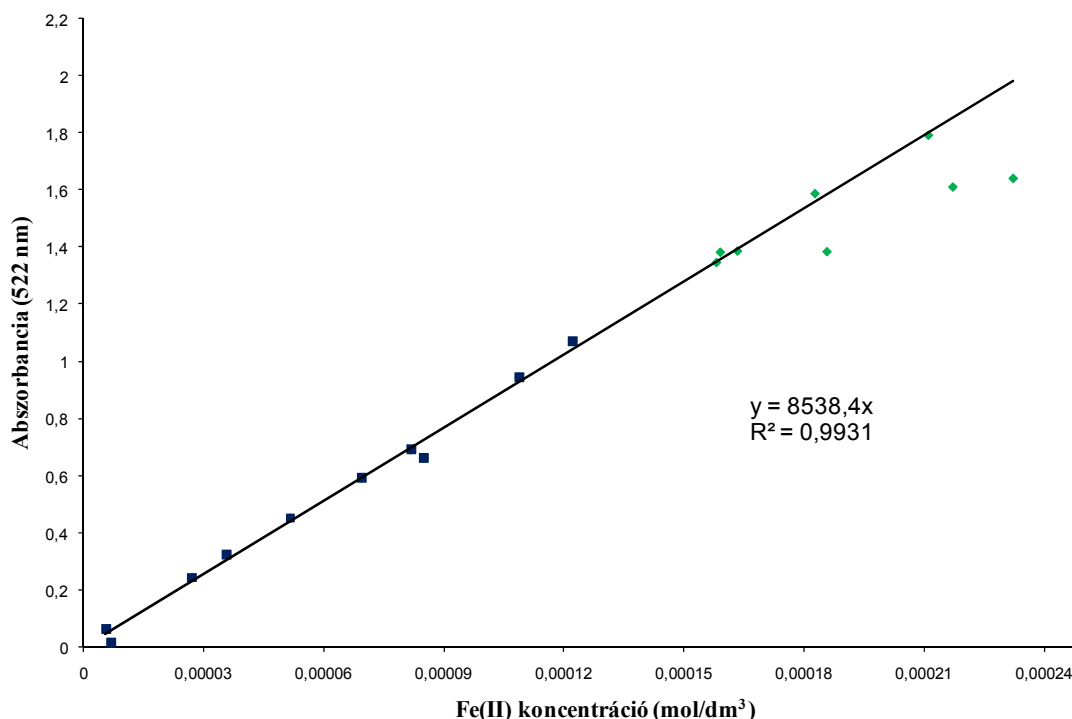


6. ábra: A $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ komplex spektruma $c_{\text{Fe}^{2+}} = 8,50 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ (phen = *o*-fenantrolin), és a $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ komplex spektruma $c_{\text{Fe}^{2+}} = 8,51 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ esetén (bipy = dipiridil).



7. ábra: A $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ komplex kalibráló egyenese.

A 7. ábrán az *o*-fenantrolin kalibráló egyenesét láthatjuk. Viszonylag kis vas(II) koncentrációk esetén ($c \leq 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) a mért pontokra egy egyenes illeszthető, azonban nagyobb vas(II) koncentrációk esetén egyrészt egyfajta telítést láthatunk, másrészt a pontoknak a szórása is nő. Ezeket a pontokat ennek megfelelően nem is használtuk fel a 7. ábrán látható kalibráló egyenes megszerkesztéséhez. Viszonylag nagy Fe(II) koncentrációk esetében az egyenestől való eltérés azzal magyarázható, hogy már nem kellően nagy a ligandumfelesleg a triszkomplexek képződéséhez. Emellett nagyobb abszorbancia értékek esetében ($A > 1,5$) már a spektrofotométer pontossága is kisebb. A 8. ábrán látható a $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ kalibráló egyenese. Itt is szintén láthatunk telítődést, ez is azzal magyarázható, hogy már nem elegendő a ligandum koncentrációja ahhoz, hogy az összes Fe(II) triszkomplexet képezzen.



8. ábra: A $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ komplex kalibráló egyenese.

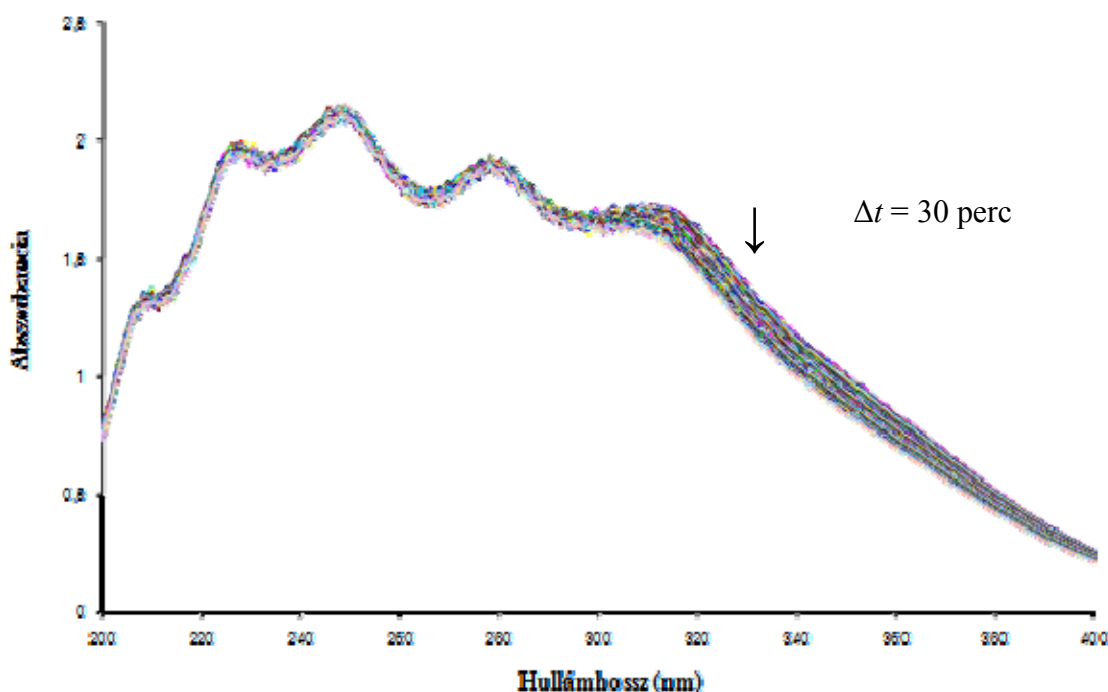
Miután a kalibráló egyeneseket megszerkesztettem, az egyenesek meredekségéből megkaptam a $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ és a $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ komplex moláris abszorpciós koefficiens (ϵ) értékét; mely a $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ komplex esetében $8538,4 \text{ dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, míg a $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ komplexnél $10906 \text{ dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{cm})$. Az irodalomban szereplő érték a $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ komplexnél $11361 \text{ dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, a $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ esetében $7171 \text{ dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, bár ezek az értékek nem pontosan az általam használt hullámhosszakra vonatkoznak, hanem 512 helyett 510, illetve 522 helyett 520 nm-re.

4.2. Aktinometriás módszer fejlesztése

Ezek után egyéni mintákat készítettem: a trisz-oxaláto-vas(III) komplexből analitikai mérlegen különböző mennyiségeket (1-1,5 mg) mértem be közvetlenül a küvettába analitikai mérlegen, majd $2,50 \text{ cm}^3$ $0,050 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú H_2SO_4 -oldatban oldottam fel. A Specord S600 diódasoros spektrofotométerrel folyamatos kevertetés közben összesen 30 percig világítottam meg egy-egy mintát. A fél óra eltelte után egy másik küvettába összeállítottam a következő oldatokat a képződött Fe(II) koncentrációjának a meghatározásához:

- $0,026 \text{ cm}^3$ dipiridil törzsoldat
- $0,650 \text{ cm}^3$ a fél órán keresztül megvilágított trisz-oxaláto-vas(III) oldatból
- $1,150 \text{ cm}^3$ $1,0 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú CH_3COONa törzsoldat
- $0,750 \text{ cm}^3$ $0,50 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú H_2SO_4 törzsoldat

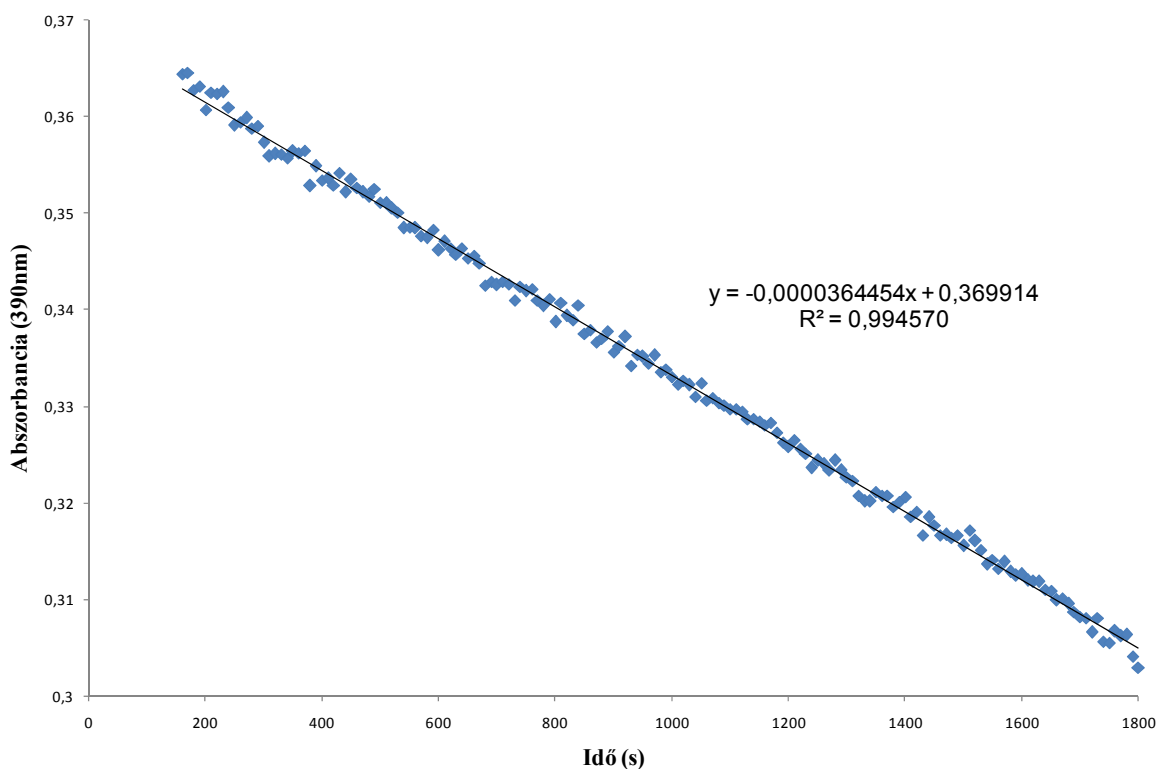
Ezen minta elkészítése után felvettem az UV-1601 Shimadzu fotométerrel a spektrumot. A képen (9. ábra) látható spektrumsor az egyedi készítésű trisz-oxaláto-vas(III) komplexből készült oldaté, melyet 30 percre a diódasoros spektrofotométerbe helyeztem. Látható a komplex bomlása, ugyanakkor az is, hogy a spektrum jelentős mértékben nem változik meg a mérés ideje alatt, azaz a minta által elnyelt fénynek a mennyisége a mérés során közel állandónak tekinthető. Ez a későbbiekben, az adatok kiértékelése során fontos lesz.



9. ábra: A diódasoros spektrofotométerrel megvilágított trisz-oxaláto-vas(III) komplex spektrumának a változása fél órás megvilágítás alatt.

Ezután különböző hullámhosszakon is vizsgáltam a trisz-oxaláto-vas(III) bomlásának a kinetikáját. Azt tapasztaltam, hogy 340 és 400 nm között az egy adott hullámhosszon mért pontokra egyenesek illeszthetők, és az illesztés hibája nem függ jelentősen a hullámhossztól (10. ábra). Amiatt, hogy az abszorbanciaértékek minél inkább a jól meghatározható tartományba essenek, végül a 390 nm-es hullámhosszat alkalmaztam (itt a mérés akkor is jól

követhető, ha a bemért trisz-oxaláto-vas(III) komplex mennyisége az általam alkalmazottnak (kb. 1-1,5 mg) a kétszerese).



10. ábra: A trisz-oxaláto-vas(III) komplexet tartalmazó minta abszorbanciájának a csökkenése 390 nm-es hullámhosszon, fél órás megvilágítás hatására.

A módszer további tesztelése érdekében rövidebb megvilágítási idejű (10, illetve 20 perc) mérést is végeztem, ezekből azonban csak egyet-egyét. Valamennyi mérés esetén kiszámoltam a kinetikai görbére illesztett egyeneseknek a paramétereit, valamint a kiindulási és a besugárzás utáni trisz-oxaláto-vas(III)-as minta abszorbanciáinak a különbségét 390 nm-en. Ezeket, valamint a minta összeállítási adatokat tartalmazza az 1. táblázat. Valamennyi minta esetében meghatároztam a besugárzás alatt képződött vas(II) mennyiségét a dipiridillel való komplexképzés alapján.

A táblázat adatai, illetve az ezekből szerkesztett 12. ábra alapján látható, hogy a várakozásoknak megfelelően nagyobb bemérési tömeghez nagyobb kezdeti abszorbancia érték tartozik. Ez azonban nem olyan szép lineáris, mint ahogy azt a Lambert-Beer törvény alapján várjuk. Ezt az okozhatja, hogy ezeknél a mintáknál a szilárd anyaghoz hozzáadandó $2,5 \text{ cm}^3$ $0,050 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú kénsavat automata pipettával mértem bele a küvetába, és itt – szemben a Fe(II)koncentráció dipiridil komplex formájában történő meghatározásával

– nem mértem a folyadék tömegét. Erre itt nem is volt szükség, mert a pontos koncentrációja a trisz-oxalato-vas(III)-nak nem szükséges, hogy a mérési módszerhez mindig ugyanannyi legyen. A fontos szempont mindössze az volt, hogy a kénsav koncentrációja (azaz a pH) állandó legyen, ezt azonban el lehet érni úgy, hogy pontos koncentrációjú kénsavban oldom fel a szilárd anyagot.

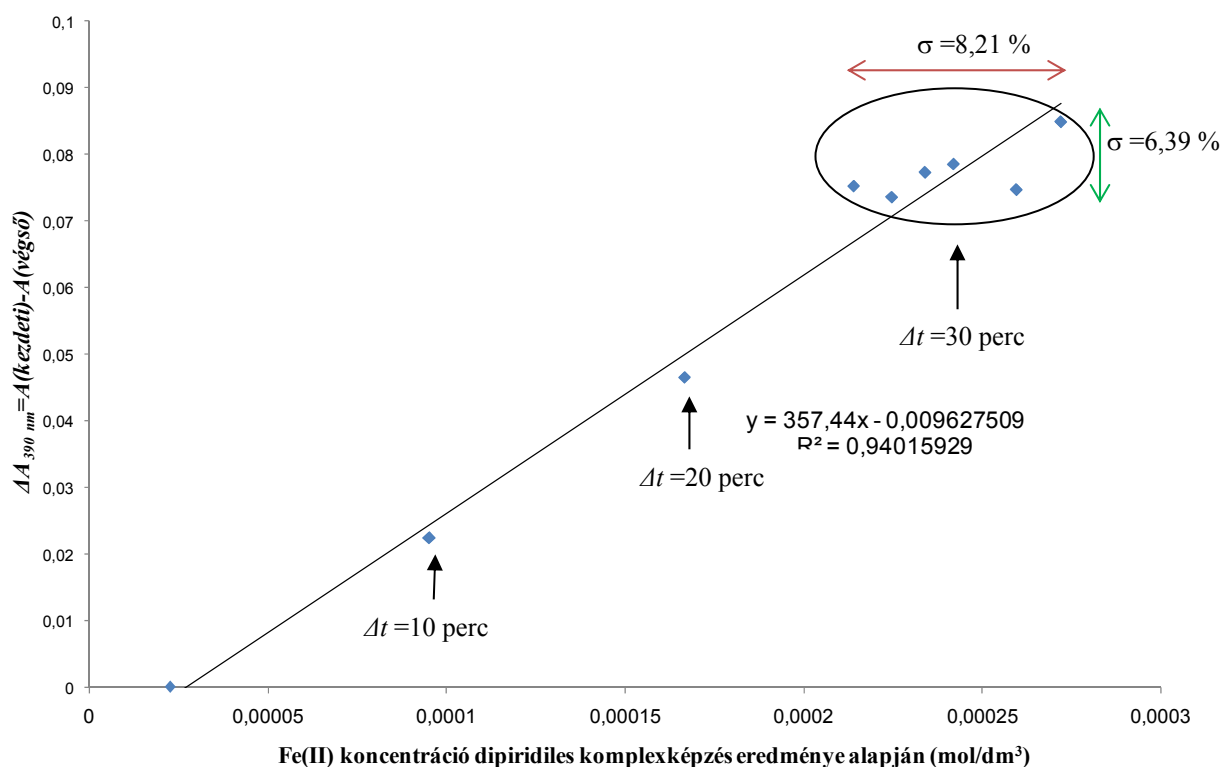
1. táblázat: Az aktinometrás meghatározáshoz használt minták összeállításának, illetve kiértékelésének az adatai/eredményei.

Minta neve	Besugárzás ideje (perc)	Bemért trisz-oxalato-vas(III) (g)	Fe(II) koncentráció a megvilágítás után (mol/dm^3), a dipiridillel való komplexképzés alapján számolva	A 390 nm-en mért abszorbanciaváltozás			
				tengely- metszet	meredekség (s^{-1})	R^2	$\Delta A = A_0 - A_{\text{végső}}$
#1	30	0,00114	$2,7199 \cdot 10^{-4}$	0,466	$4,22 \cdot 10^{-5}$	0,985	0,084914
#2		0,00152	$2,5946 \cdot 10^{-4}$	0,450	$4,41 \cdot 10^{-5}$	0,993	0,074669
#3		0,00149	$2,2465 \cdot 10^{-4}$	0,370	$3,64 \cdot 10^{-5}$	0,995	0,073637
#4		0,00145	$2,1397 \cdot 10^{-4}$	0,367	$3,95 \cdot 10^{-5}$	0,997	0,075290
#5		0,00124	$2,4182 \cdot 10^{-4}$	0,388	$4,04 \cdot 10^{-5}$	0,996	0,078540
#6		0,00119	$2,3393 \cdot 10^{-4}$	0,343	$3,79 \cdot 10^{-5}$	0,989	0,077314
#7	20	0,00118	$1,6663 \cdot 10^{-4}$	0,299	$3,74 \cdot 10^{-5}$	0,993	0,046567
#8	10	0,00125	$9,5150 \cdot 10^{-5}$	0,350	$3,97 \cdot 10^{-5}$	0,984	0,022414
#9	0	0,00123	$2,2743 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	—

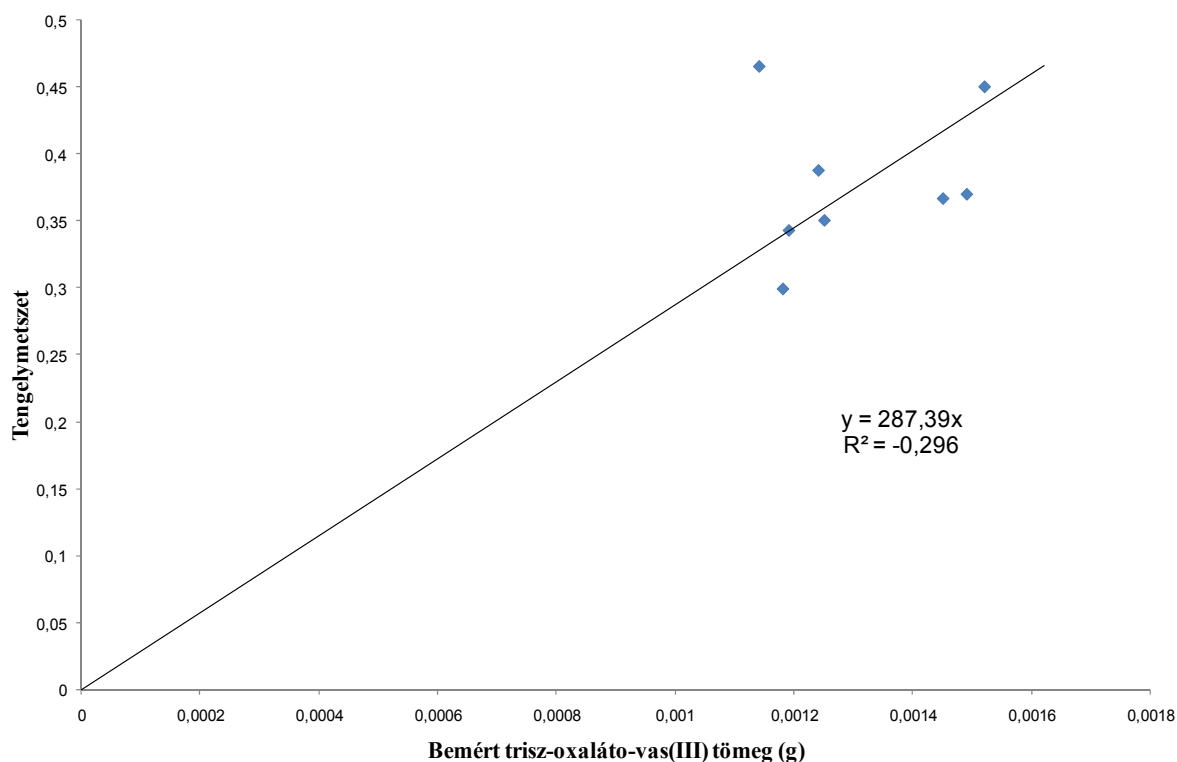
Az előző ábrán alkalmazotthoz hasonló mintaösszeállítással és 30 perces besugárzással 6 mérést végeztünk, és ezeket értékeltük ki mind a külön, spektrofotometriás mérésben meghatározott Fe(II)-képződés, mind az aktinometriás mintában 390 nm-en mérhető abszorbanciaváltozás alapján. A 11. ábrán látható, hogy a zöld nyíl irányában lévő pontoknál nincs olyan nagymértékű szórás – százalékban megadva (6,39 %) –, ami az általam fejlesztett aktinometriás módszert igazolja. A 30 perces megvilágítás mellett rövidebb

idejűeket is alkalmaztunk, amelyeknél látható, hogy a bomlás kevésbé játszódik le. A negatív tengelymetszet azzal értelmezhető, hogy a mintákat a diódasoros spektrofotométeren kívül is éri fény (pl. a mintakészítés során.) Ez a klasszikus aktinometriás módszernél a hiba növekedését okozza, az általam fejlesztett módszernél azonban nincs negatív hatása, így ennél a módszernél nem is kell ügyelni a minta sötétben való tartására.

A fényszennyezés alátámasztására végeztünk olyan mérést is (#9), ahol a mintát nem sugároztuk be a fotométer lámpájával, de a benne képződött Fe(II) mennyiségét meghatároztuk. Ennek az értéke $2,2743 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ lett. Ezen mérésnél normál laborfényben dolgoztunk. Amennyiben a laborban leengedtük a redőnyöket, a képződött vas(II) mennyisége kevesebb volt ($1,1599 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$), ha pedig az aktinométer oldatot tartalmazó küvétát közvetlen napfényre tettük, jóval nagyobb ($2,51 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$).



11. ábra: Az általam fejlesztett aktinometriás módszernek, illetve a dipiridiles komplexképzéssel történő Fe(II) meghatározásnak az összehasonlítása.



12. ábra: Az aktinométerre 390 nm-en mérhető kiindulási abszorbancia függése a bemért trisz-oxaláto-vas(III) komplex tömegétől.

4.3. A diódasoros spektrofotométer és a spektrállámpa együttes alkalmazása fényforrásként

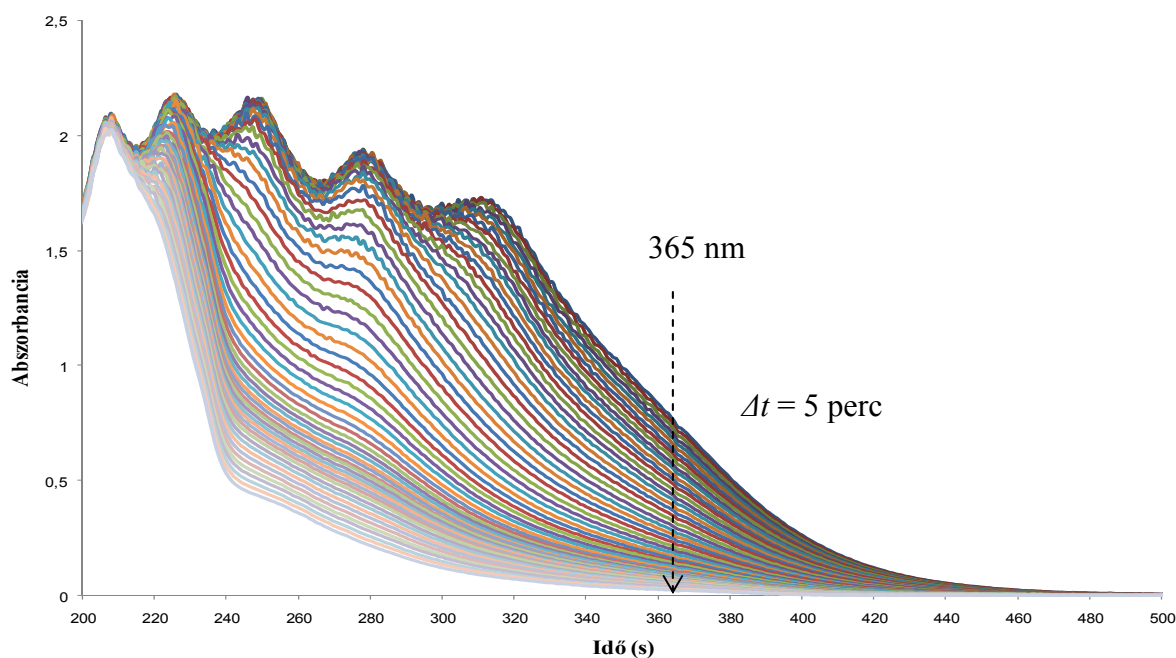
További méréseket végeztem a 13. ábrán látható spektrállámpa (SPECTROLINE MODEL FC-100/F FAN-COOLED BLACK LIGHT LAMP (365 nm)) és diódasoros spektrofotométer ezen elrendezésével. Ilyen összeállítással szintén több fotokémiai rendszert vizsgálnak kutatócsoportunkban, mégpedig olyan rendszereket, ahol a diódasoros spektrofotométer fénye önmagában nem eredményez kellően nagy reakciósebességet, ugyanakkor a minta elnyel 365 nm-nél. A spektrállámpa fényintenzitása jóval nagyobb, mint a diódasoros spektrofotométeré ugyanezen a hullámhosszon.



13. ábra: A diódasoros spektrofotométer és a spektrállámpa együttes alkalmazása fotoreaktor fényforrásaként.

Ezt az intenzitást jól szemlélteti a 14. ábra, ahol azt láthatjuk, hogy egy mindössze 5 perces, spektrállámpával való megvilágítás ideje alatt a teljes trisz-oxaláto-vas(III) mennyiség elbomlik. Emiatt ezen kísérleti elrendezés kalibrálására jóval rövidebb, fél perces mérést alkalmaztam.

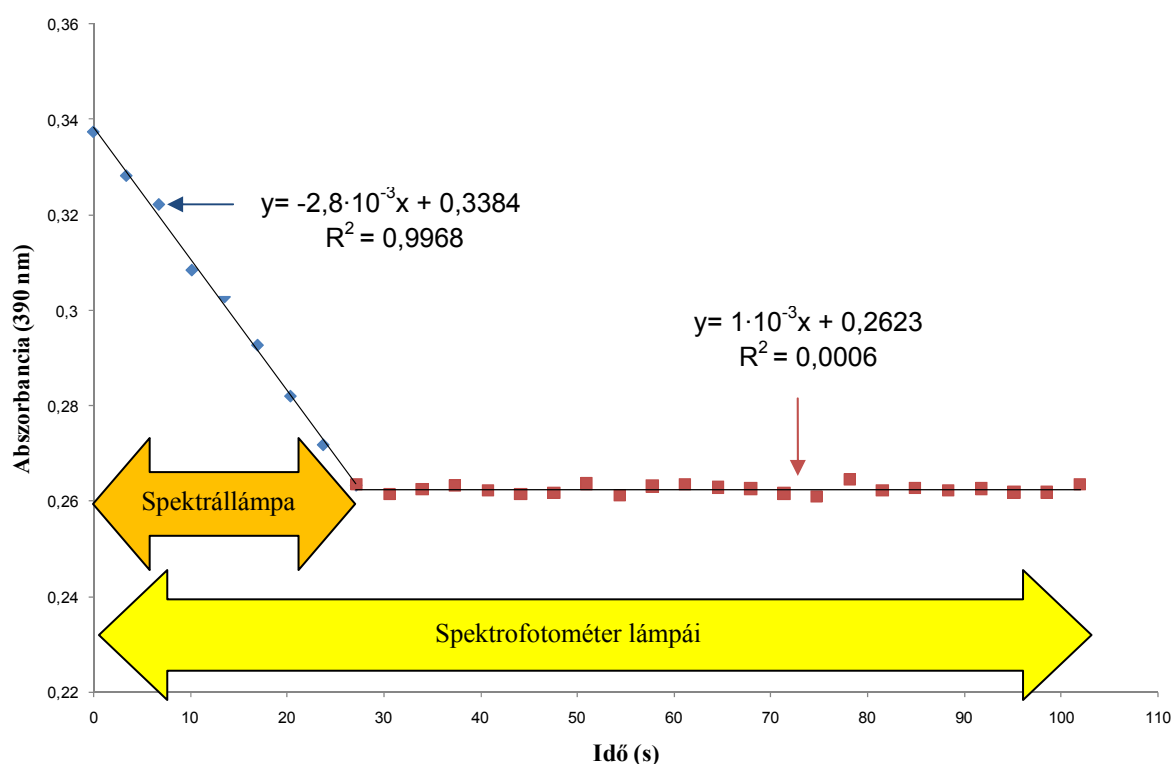
A 15. ábrán látható, hogy az aktinométer bomlásának a sebessége (amely arányos az illesztett egyenesek meredekségeivel) kb. 3 nagyságrenddel nagyobb abban az esetben, ha a fotométer fényforrásai mellett a spektrállámpa is be van kapcsolva.



14. ábra: Az aktinométer spektrumának a változása 5 perces megvilágítási idő alatt.

Fényforrás: a spektrofotométer lámpái és a spektrállámpa együtt.

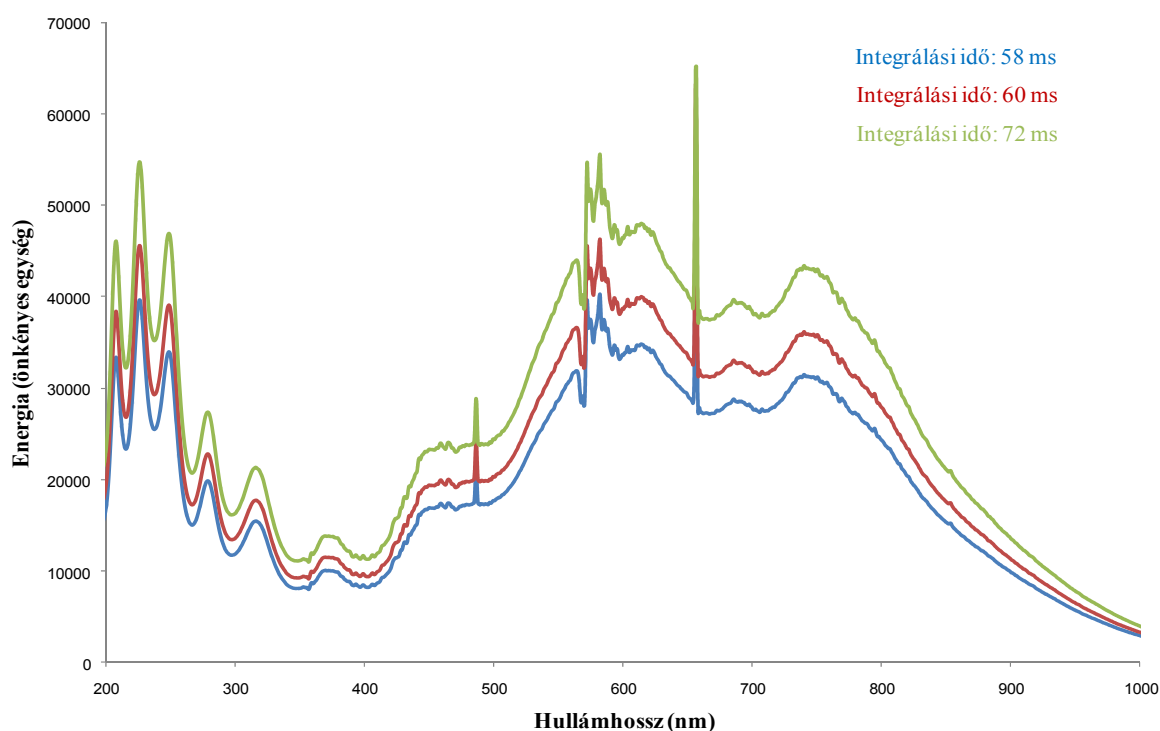
(1,44 mg trisz-oxaláto-vas(III) 2,5 cm³ kénsavoldatban)



15. ábra: A 390 nm-en mérhető abszorbancia változása fél perces spektrállámpás megvilágítás hatására (1,17 mg trisz-oxaláto-vas(III) 2,5 cm³ kénsavoldatban).

4.4. Az aktinometriás mérések kiértékelése

Az aktinometriás mérések kiértékeléséhez az eddig bemutatott adatok mellett szükség van még a spektrofotométer lámpájának a spektrumára. Ezt – attól függően, hogy milyen fotométerről van szó – különféle mértékegységekben megadva lehet megkapni. A leggyakoribb, hogy beütésszámban vagy relatív energiában adják meg a lámpa spektrumát. Az általunk elérhető HP spektrofotométer az előbbi, az AnalytikJena készülék az utóbbi adat kinyerését teszi lehetővé.



16. ábra: Az AnalytikJena diódasoros spektrofotométer lámpáinak spektruma különböző integrálási időknél.

Az AnalytikJena diódasoros spektrofotométer abszorbancia és transzmittancia mellett energiát is tud mérni, így módon mindkét lámpát bekapcsolva, üres küvettát használva vettem fel a lámpa energia-spektrumát. Ez relatív energiaegységben (E^*) adja meg az egyes hullámhosszakhoz tartozó értékeket. Az energiaértékek egyenesen arányosak az integrálási idővel is, azonban – mivel nekem csak az egyes hullámhosszakon kibocsátott energiaértékek arányára volt szükségem – bármely integrálási időnél felvett energiaspektrum megfelel a számolásokhoz.

Az n db adott hullámhosszú (λ) foton küvettán való áthaladása esetében az ahhoz a hullámhosszhoz tartozó energia a (10) egyenlettel adható meg:

$$E = n \cdot \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (10)$$

a relatív energiaérték pedig

$$E^* = E / \text{const} \quad (11)$$

ahol E az adott hullámhosszon kibocsátott összes foton együttes energiája (J), h a Planck-állandó ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s), c a fénysebesség (299 792 458 m/s), λ a foton hullámhossza (m). Ebből azt láthatjuk, hogy az energia egyenesen arányos a kilépő fotonok számával, és fordítottan arányos a hullámhosszokkal. Első lépésként a relatív energia és a hullámhossz szorzatából egy beütésszámmal arányos mennyiséget (n^*) számoltunk ki minden egyes hullámhosszra.

$$E^* \cdot \lambda = h \cdot c \cdot n^* \quad (12)$$

Az aktinométer (trisz-oxaláto-vas(III) oldata) kiindulási spektruma ismert a diódasoros spektrofotométeren felvett kinetikai mérésből (lásd pl.: 9. ábra 1. spektruma, $\Delta t = 0$). A komplex bomlásának a kvantumhasznosítási tényezője szintén ismert az irodalomból. Ez egy hullámhossztól függő mennyiség. Ezek az értékek az irodalomban 4 nm-enként szerepelnek a 190-540 nm-es tartományban. Méréseimnél 1 nm-enkénti felbontással vettem fel a spektrumokat, így a köztes hullámhossz értékekre a kvantumhasznosítási tényezőt interpolálással számoltam ki. Az aktinométer spektruma (azaz az abszorbanciaértékek) alapján meghatározható, hogy adott hullámhosszon a fénynek mekkora hányadát nyeli el a besugárzott minta. Az abszorbancia definícióját is felhasználva ((3.) egyenlet) az adott hullámhosszon a mintában elnyelt összes foton számával arányos mennyiség (N^*) a következőképpen adható meg:

$$N^* = n^* \cdot (1 - 10^{-A}) \quad (13)$$

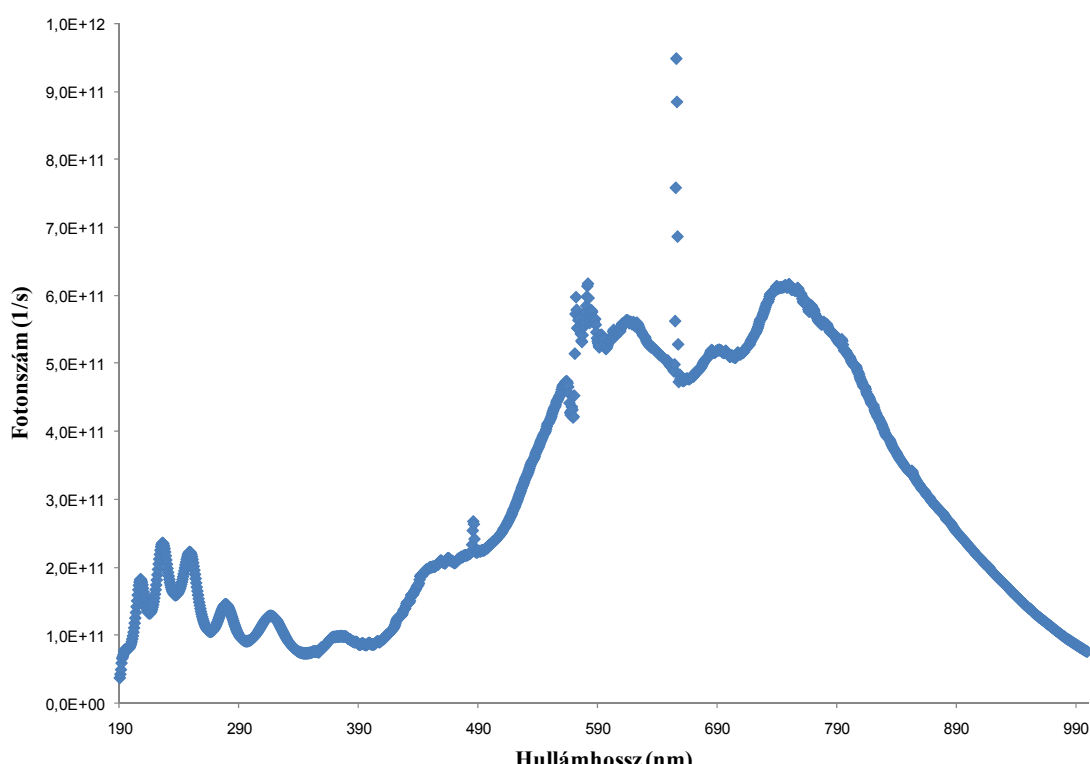
Ezt a kvantumhasznosítási tényezővel (Φ) megszorozva megkapjuk minden egyes hullámhosszon az trisz-oxaláto-vas(III) bomlását okozó fotonoknak a számát. Ezeket összeadva a teljes mért hullámhossztartományra megkapjuk, hogy hány db trisz-oxaláto-vas(III) komplexnek kellett elbomlania. Ez még mindig csak egy relatív érték,

azonban a relatív és a tényleges közötti átszámoláshoz szükséges szorzótényezőt ki tudjuk számolni, ugyanis a teljes elbomlott komplex mennyisége a Fe(II) koncentrációból és a mintatérfogatokból kiszámolható.

$$N^*, \text{hasznos} = \Phi \cdot n^* \cdot (1 - 10^{-A}) \quad (14)$$

$$\sum_{190 \text{ nm}}^{492 \text{ nm}} N^*, \text{hasznos} = N_A \cdot c_{\text{Fe(II)}} \cdot V \quad (15)$$

ahol N_A az Avogadro-állandó ($6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), $c_{\text{Fe(II)}}$ a vas(II) koncentrációja a besugárzás után a besugárzott mintában, V pedig a besugárzott minta térfogata. Ezt az egyenletet felhasználva a (11) egyenletben szereplő állandó értéke kiszámolható, azaz most már kiszámolható az egyes hullámhosszakon kibocsátott fotonok energiája ((11) egyenlet) vagy darabszáma ((12) egyenlet).



17. ábra: A fotométer lámpáiból a mintába kibocsátott fotonáram hullámhossz szerinti megoszlása.

2. táblázat: Az aktinometrás meghatározáshoz használt minták alapján számolt fotonintenzitás (a minták összeállítása az 1. táblázatban szerepel; 28. oldal).

Minta neve	Fe(II) koncentráció a megvilágítás után (mol/dm^3), ΔA alapján számolva	Szorzási faktor (<i>const</i>)	Összes, a küvetába belépő foton száma (minden hullámhossz együtt) a megvilágítás ideje alatt	A 365 nm-en kilépő fotonok száma időegység alatt (s^{-1})	Fotonáram a 190-1100 nm hullámhossztartományra (s^{-1})
#1	$2,37562 \cdot 10^{-4}$	$8,51 \cdot 10^4$	$3,27 \cdot 10^{18}$	$3,42 \cdot 10^{11}$	$1,82 \cdot 10^{15}$
#2	$2,08899 \cdot 10^{-4}$	$7,61 \cdot 10^4$	$2,92 \cdot 10^{18}$	$3,06 \cdot 10^{11}$	$1,62 \cdot 10^{15}$
#3	$2,06012 \cdot 10^{-4}$	$7,72 \cdot 10^4$	$2,96 \cdot 10^{18}$	$3,10 \cdot 10^{11}$	$1,65 \cdot 10^{15}$
#4	$2,10637 \cdot 10^{-4}$	$7,92 \cdot 10^4$	$3,04 \cdot 10^{18}$	$3,18 \cdot 10^{11}$	$1,69 \cdot 10^{15}$
#5	$2,19729 \cdot 10^{-4}$	$8,24 \cdot 10^4$	$3,16 \cdot 10^{18}$	$3,31 \cdot 10^{11}$	$1,76 \cdot 10^{15}$
#6	$2,16299 \cdot 10^{-4}$	$8,26 \cdot 10^4$	$3,17 \cdot 10^{18}$	$3,32 \cdot 10^{11}$	$1,76 \cdot 10^{15}$
#7	$1,30279 \cdot 10^{-4}$	$7,55 \cdot 10^4$	$1,93 \cdot 10^{18}$	$3,04 \cdot 10^{11}$	$1,61 \cdot 10^{15}$
#8	$6,27070 \cdot 10^{-5}$	$6,98 \cdot 10^4$	$8,94 \cdot 10^{17}$	$2,80 \cdot 10^{11}$	$1,49 \cdot 10^{15}$
Átlagos fotonáram:				$3,2 \cdot 10^{11}$	$1,7 \cdot 10^{15}$

A spektrállámpát is tartalmazó kísérleti elrendezés esetén, mint ahogy azt a 15. ábra mutatta, 3 nagyságrend különbség volt a spektrállámpa és a fotométer lámpák által előidézett reakciósebességben, azaz a fotométer lámpáinak a hozzájárulása a reakcióhoz kb. 0,1 %, ami elhanyagolható. Ezt az elhanyagolást megtéve azt mondhatjuk, hogy ezen kísérlet során az aktinométerben a reakciót kizárólag a spektrállámpából kilépő, 365 nm-es hullámhosszú fény okozza. Ez az elhanyagolás nagyban egyszerűsíti a kiértékelést. A besugárzás során képződött Fe(II) mennyiségét egyrészt a besugárzott mintából készített $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ komplex spektrumának a mérésével határozhatjuk meg a Lambert-Beer (4) törvény értelmében, figyelembe véve azt is, hogy besugárzás nélkül is éri fény a mintát, azaz a spektrál- és fotométerlámpás besugárzás nélkül is képződik valamennyi Fe(II). A dipiridiles

spektrofotometriás mérések alapján a besugárzás hatására keletkezett Fe(II) koncentrációja $5,618 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. Ugyanakkor a ΔA értékek alapján ugyanez az érték mindössze $2,070 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. Ez azt mutatja, hogy a spektrállámpás mérésnél a korábbiaknál nagyobb fényszennyezés éri a mintát. Ezt elkerülni nem egyszerű, ugyanis a spektrállámpát már a mérés megkezdése előtt be kell kapcsolni (kb. 5 perc a bemelegedési ideje). Ezen ok miatt a további számolásokat a pontosabb, általam fejlesztett, abszorbanciaváltozáson alapuló Fe(II) koncentráció meghatározás alapján végeztem. A képződött Fe(II) anyagmennyiségét az aktinometriás minta össztérfogata és a képződött Fe(II) koncentrációjának a szorzataként kapjuk meg, ez $5,17 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ lett, amit az Avogadro-számmal szorozva megkapjuk a képződött Fe(II) részecskék számát, mely $3,113 \cdot 10^{17}$ db. Ezután kiszámoltuk az abszorbanciát (365 nm-nél) oly módon, hogy az első spektrum ($t = 0 \text{ s}$) 365 nm-en leolvasott értékét szoroztuk a kuvetta úthosszával, ami esetemben 2,5 cm volt, hiszen felülről történt a megvilágítás és $2,5 \text{ cm}^3$ volt a kuvettában lévő oldattérfogat. A számolt abszorbancia 1,697. Az irodalomból ismert kvantumhasznosítási tényező értéke 1,26 a spektrállámpa által kibocsátott 365 nm hullámhossznál. A kvantumhasznosítási tényező definíciója szerint 1 db elnyelt foton 1,26 db Fe(II) képződésének felel meg, azaz $3,113 \cdot 10^{17}$ db Fe(II)-höz $2,471 \cdot 10^{17}$ db fotonnak kellett elnyelődnie. Az abszorbancia definíciója alapján ((3) egyenlet), az elnyelődött fotonok számából ($I_0 - I$) és az abszorbancia értékéből a beérkező fotonok száma (azaz I_0) kiszámolható. A beérkező fotonok száma $2,521 \cdot 10^{17}$ db lett, az így kapott értéket osztottam a besugárzás pontos idejével (27,19 s), így másodpercenként a mintába beérkező fotonok száma (azaz a fotonáram) $9,274 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$.

5. Összefoglalás

Munkám során egy olyan, módosított aktinometriás módszert fejlesztettem ki, amely alkalmas viszonylag kis fényintenzitású fotoreaktor (esetemben diódasoros spektrofotométer) fotonáramának a meghatározására. A mérés során trisz-oxaláto-vas(III) fotokémiai bomlását követtem spektrofotometriás módszerrel. A mérés során a besugárzási idő beállításánál fontos, hogy a változás a teljes bomlási reakciónak mindössze néhány (max. 5-10) %-a legyen, ugyanakkor a változás már jól látszódjon. Ehhez a spektrofotométer, mint fotoreaktor alkalmazásánál 30 perces, míg a spektrállámpás méréseknél kb. 30 másodperces idő volt elegendő. A méréseket 390 nm-en követtük.

A minta 1-1,5 mg $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ (trisz-oxaláto-vas(III)-at) és $2,5\text{ cm}^3$ $0,050\text{ mol/dm}^3$ kénsavat tartalmazott.

A képződött vas(II) mennyiségét nem egy külön, dipiridiles vagy *o*-fenantrolinos komplexképzéses mérésben határoztam meg, hanem a trisz-oxaláto-vas(III) mintában 390 nm-en bekövetkező abszorbanciacsökkenés alapján:

$$\text{Fe(II) koncentráció} = \Delta A_{(390\text{ nm})}/357,44$$

A módszer előnye, hogy

- nem szükséges külön mérésben meghatározni a képződött vas(II)-t,
- a környezetből, minta előkészítés során bekerülő fény nem okoz hibát (a fotométerben lévő mintát – hacsak nem szándékosan világítom meg felülről – csak a spektrofotométer fénye éri a mérés ideje alatt),
- az idő mérését szintén a spektrofotométer végzi kinetika üzemmódban.

Ezen módszerrel meghatároztam egy AnalytikJena diódasoros spektrofotométer által egy 1 cm-es úthosszú küvettába kibocsátott fotonáramot 190-1100 nm között, azaz a fotométer teljes működési tartományában, illetve egy, a mintát felülről megvilágító spektrállámpa fotonáramát 365 nm-en. Ennek értéke a fotométerben található lámpák teljes hullámhossztartományára összegezve $1,7 \cdot 10^{15}$ foton/s (a hullámhossz szerinti eloszlást a 17. ábra mutatja), a spektrállámpa 13. ábrán bemutatott elrendezésében pedig ez az érték $9,274 \cdot 10^{15}$ foton/s 365 nm-en.

6. Irodalomjegyzék

-
- ¹ G. Lente, J.H. Espenson, J. *Photochem. Photobiol. A*, 163, 249-258, (2004).
- ² Fábián I., *Spektrofotometria*, Hallgatói jegyzet, Debreceni Egyetem, (2009).
- ³ Kalmár J., *Halogenidionok vizes oldatbeli fotolízise*, Tudományos Diákköri Dolgozat, Debreceni egyetem, (2006).
- ⁴ Michnyóczy J., *A Ce(III) által katalizált fotolitikus vízbontás kinetikájának vizsgálata*, Diplomamunka, (2011).
- ⁵ I. Kerecsi, G. Lente, I. Fábián. *J. Am. Chem. Soc.* 127, 4785-4793 (2005).
- ⁶ I. Kerecsi, G. Lente, I. Fábián. *Dalton Trans.* 955-960 (2006).
- ⁷ I. Kerecsi, G. Lente, I. Fábián. *Inorg. Chem.* 46, 4230-4238 (2007).
- ⁸ H.J.Kuhn, S.E. Braslavsky, R. Schmidt, *Chemical Actinometry*, Pure Appl. Chem., Vol. 76, No. 12, pp. 2105-2146, (2004).
- ⁹ IUPAC, *Pure and Applied Chemistry* 76, 2105-2146, (2004).
- ¹⁰ C.G. Hatchard and C.A. Parker. *Proc. R. Soc. London A* 235, 518-536 (1956), part I:
C.A. Parker. *Proc. R. Soc. London A* 220, 104-116 (1953).
- ¹¹ M. Goldsmith, D. Hor, and R. Damadian, *J. Phys. Chem.*, 79, 342 (1975).
- ¹² G. Ling, *J. Gen. Physiol.*, 43, 149 (1960).
- ¹³ N. Joseph, M. Engel, and H. Catchpole, *Nature (London)*. 191, 1175 (1961).
- ¹⁴ N. Joseph, M. Engel, and H. Catchpole, *Nature (London)*, 203, 931 (1964).

-
- ¹⁵ H. Catchpole, N. Joseph, and M. Engel, *Fed. Proc.*, 25, 1124 (1966).
- ¹⁶ Greenwood, Norman N.; Earnshaw, Alan *Chemistry of the Elements* (2nd ed.). Oxford: Butterworth-Heinemann (1997).
- ¹⁷ S.L. Murov. *Handbook of Photochemistry*, 2nded., Sect. 13, pp. Marcel Dekker, New York (1993).
- ¹⁸ N. J. Bunce. In *CRC Handbook of Organic Photochemistry* (J. C. Scaiano, ed.) vol. 1, pp. 241-259. CRC Press, Boca Raton, Florida (1989).
- ¹⁹ Ósz K., Bényei A., *Fizikai kémiai laboratóriumi gyakorlat II.*, Kossuth Egyetemi kiadó, Debrecen, (2008).
- ²⁰ H. Irving, D. Mellor; *J.Chem. Soc.*, 5222; 5237 (1962).
- ²¹ E. Kozlovskii, D. Pyreu; *Zh. Neorg. Khim.* 45, 2108 (2000).
- ²² E. Moorhead, N. Sutin; *Inorg. Chem.*, 43, 2755 (1965).
- ²³ C. Cook, F. Long; *J. Am. Chem. Soc.* 73, 4119 (1951).
- ²⁴ G. Mukherjee, A. Das; *Proc. Indian Acad. Sci.*, 114, 163 (2002).
- ²⁵ Antalné Takács Éva, Horváth Jenőné dr., dr. Szunyogh Zsuzsanna, *Statisztikai alapismeretek* 53-59, Budapesti Gazdasági Főiskola, Budapest (2005).