

TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT A REAKTÍV KÖZTITERMÉKEK SZEREPE FENOL VIZES OLDATÁNAK VÁKUUM-ULTRAIBOLYA FOTOLÍZISÉBEN ÉS γ -RADIOLÍZISÉBEN

Kozmér Zsuzsanna

II. évf. Vegyész MSc

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

TÉMAVEZETŐK:

Dr. Alapi Tünde (egyetemi tanársegéd)^{1, 2}

Arany Eszter (PhD-hallgató)¹

Dr. Dombi András (egyetemi tanár)¹

Dr. Takács Erzsébet (laboratóriumvezető)³

Dr. Wojnárovits László (IKI igazgató)³

¹Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar,
Kémiai Tanszékcsoport, Környezetkémiai Kutatócsoport

²Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar,
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

³MTA Energiatudományi Kutatóközpont, Izotópkutató Intézet,
Sugárhatáskémiai Osztály



Szeged

2012

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Irodalmi áttekintés.....	2
2.1 Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások	2
2.2 Vákuum-ultraibolya fotolízis (VUV-fotolízis)	2
2.3 γ -radiolízis, a sugárforrások	4
2.4 A víz vákuum-ultraibolya fotolízise és γ -radiolízise során képződő gyökök .	5
2.5 VUV-fotolízis és a γ -radiolízis összehasonlítása.....	7
2.6 Gyöktranszfer anyagok alkalmazásának hatása a vízből képződő gyökkészletre	8
2.7 A víz vákuum-ultraibolya fotolízise és γ -radiolízise során képződő gyökök reakciói szerves molekulákkal	11
2.8 A fenol reakciója a VUV-fotolízis és a γ -radiolízis során képződött gyökökkel.....	14
2.9 H_2O_2 -képződés vízből és szerves anyagokból a gyökös folyamatokban.....	15
3. Célkitűzés.....	17
Kísérleti rész, az alkalmazott módszerek.....	18
4.1 A felhasznált anyagok és a mérési körülmények	18
4.2 A kísérleti berendezések	18
4.3 Nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia (HPLC)	20
4.4 Hidrogén-peroxid koncentráció mérése spektrofotometriásan	21
4.5 pH mérés	22
5. A mérési eredmények és kiértékelésük	23
5.1 A pH hatása a VUV-fotolízis és γ -radiolízis során képződő gyökkészletre .	23
5.2 Az oldott oxigén hatása.....	24
5.3 A terc-butanol hatása	28
5.4 A hangyasav/formiátion hatása.....	31
6. Összefoglalás.....	37
7. Irodalomjegyzék.....	40
8. Köszönetnyilvánítás	43
9. Mellékletek.....	44

1. Bevezetés

A különböző területeken dolgozó kutatók egyik legfontosabb, és mára már nélkülözhetetlen, kutatási eredménye a különféle gyógyszerek és peszticidek kifejlesztése és alkalmazása, csak hogy az elmúlt néhány évtizedben rohamosan bővülő ilyen készítmények skálája mellett fokozatosan előtűnnek a hosszabb távon jelentkező problémák. Ezzel kapcsolatban az egyik felmerülő gond a vegyületek környezetbe való jutása, és ott történő felhalmozódása vagy éppen átalakulása még toxikusabb köztitermékekké.

Az élőlényeket károsító hatások elkerülése érdekében szinte elengedhetetlen a különféle mesterséges vegyületek eltávolítása a vizekből. Napjainkban a víztisztítás főként költséghatékony biotechnológiai eszközökkel történik, azaz a víz szervesanyag-tartalmát mikroorganizmusok bontják le anyagcsere folyamataik során. Vannak azonban olyan vegyületek, amelyeket ezek az élő szervezetek alig, vagy egyáltalán nem képesek lebontani, sőt esetenként a szerves anyagok mérgezik az őket lebontó mikroorganizmusokat. Összességében tehát elmondható, a biotechnológiai megoldások gyakran nem elég hatékonyak, így új, kiegészítő módszerekre van szükség.

A különböző *gyökgeneráláson alapuló* úgynevezett ***nagyhatékonyságú oxidációs eljárások*** (Advanced Oxidation Processes, AOPs) hatékony lehetőséget nyújtanak a víztisztításra [1]. Ilyen módszerek tanulmányozásával foglalkozik az SZTE TTIK Kémiai Tanszékcsoportjának Környezetkémiai Kutatócsoportja együttműködve az MTA Energiatudományi Kutatóközpont, Izotópkutató Intézet Sugárhatáskémiai Osztályával. Előbbi gyökkeltésre kicsiny fajlagos energiájú behatást (ózonos kezelés, fotolízis, heterogén fotokatalízis és ezek kombinációi), utóbbi pedig a γ -sugárzást és nagy energiájú elektronokat alkalmaz, melyek segítségével a folyamatokat tanulmányozza.

Közös ezekben a kutatásokban, hogy a szerves vegyületek bomlását elsősorban a legreaktívabb hidroxilgyökökkel ($\cdot\text{OH}$) való reakcióra vezetik vissza. A vákuum-ultraibolya fotolízis, illetve a γ -radiolízis során a vizekben is első lépésben már $\cdot\text{OH}$ -k keletkeznek, így ezek az eljárások alkalmasak lehetnek gyökgeneráláson alapuló módszerek mechanizmusának többoldalú tanulmányozására.

TDK-dolgozatomban a fenol, mint egyszerű modellmolekula bomlását és az oxigéntartalmú gyökök reakcióiból származó H_2O_2 képződését tanulmányoztam vákuum-ultraibolya (VUV) fotolízissel, illetve γ -radiolízissel, a reakciókörülményeket különböző gyöktranszferek alkalmazásával változtattam.

2. Irodalmi áttekintés

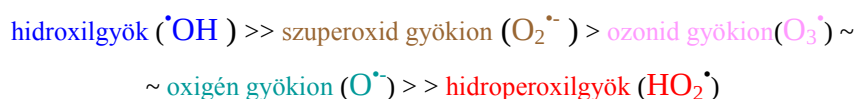
2.1 Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokban a szerves anyagok soklépéses kémiai átalakulásának indító lépése általában valamilyen gyökös folyamat. A szerves molekulából első lépésben képződött szerves gyökök oxigénnel reagálva általában peroxilgyökökön, illetve peroxidokon keresztül jutnak el a részleges lebontásig, vagy a teljes mineralizációig (CO_2 , H_2O és szervesetlen ionok képződéséig) [1].

A láncindító primer gyökök generálása többféle módszerrel valósítható meg. A gyakorlatban az ózonos kezelést, valamint kombinációja ultraibolya fotolízissel és/vagy hidrogén-peroxid adagolásával történő kombinációját valósították meg. Meg kell említenünk még a hidrogén-peroxidból Fe(II) sók hatására képződött gyökök generálásán alapuló Fenton-reakciót is. A heterogén fotokatalitikus módszerek alkalmazása perspektívikus, de a gyakorlatban még kevésbé elterjedtek.

Az említett gyökgenerálási módszerek mellett szóba jönnek még a dolgozatomból szempontjából fontos eljárások, az *elektromágneses sugárzáson alapuló gyökgenerálási módszerek*. Kellő energiájú elektromágneses sugárzás hatására a közeg molekulái gerjesztődnek, kötéseik felszakadnak, ezáltal energiadús köztitermékek keletkeznek, amelyekből közvetlenül, vagy oxigénnel való reakcióikban aktív gyökök képződnek [1].

Munkám szempontjából fontos nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokban képződő különböző oxigéntartalmú gyökök reaktivitásának a sorrendje általában a következő:



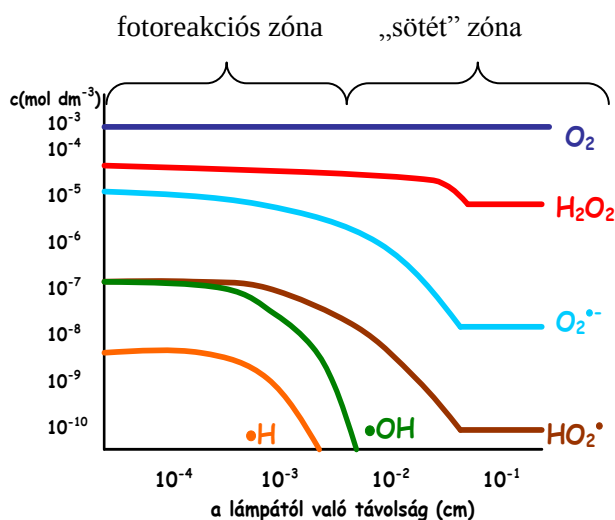
Az említett eljárások során képződő primer gyökök közül ki kell emelnünk a hidroxilgyököt, amely a legnagyobb reaktivitású és legkevésbé szelektív gyök, illetve amely a szerves és szervesetlen anyagok többségével nagy, közel azonos sebességi együtthatóval (10^8 - $10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) reagál. Természetesen rekombinációs reakciói sebességi együtthatójának értéke is igen nagy (10^8 - $10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), így oldatbeli stacionárius koncentrációja igen kicsiny, következésképpen zömében szerves anyagok átalakulása következik be [1].

2.2 Vákuum-ultraibolya fotolízis (VUV-fotolízis)

VUV-fénynek a $10 \text{ nm} < \lambda < 200 \text{ nm}$ hullámhosszúság-tartományú elektromágneses sugárzást nevezik. A VUV-sugárzás fotonjainak energiája elegendően nagy ($E > 6,2$

eV) a legtöbb kémiai kötés felbontásához, ezáltal gyökös kémiai reakciókhoz vezethet. Elnevezése abból ered, hogy a sugárzás levegőben rövid úton elnyelődik, és ezért a fénnyel általában vákuum alá helyezik. Mindez azonban azt is jelenti, hogy a VUV-fénnyel besugárzott rendszerek az energiaelnyelődés erősen inhomogén, a gyökös reakciók jellemzően az össztérfogathoz képest kicsiny térfogatrészben játszódnak le [1].

Vízben a primer gyökök ($\text{H}^\bullet$ és $\text{OH}^\bullet$) VUV-fotonok által megvilágított, fotoreakciós zónának nevezett rétegben képződnek. A lámpa falától távolabbi részbe, a „sötét” zónába a részecskék diffúzióval juthatnak el. Minél reaktívabb a részecske, a lámpától számított annál kisebb távolságon belül csökken le az oldatban a koncentrációja. Egy erre vonatkozó modellezés szerint az elsődleges gyökök gyakorlatilag csak a fotoreakciós zónában vannak jelen, de a kisebb reaktivitású $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ -ok a lámpa felszínétől akár 10^{-1} cm-es távolságra is eljuthatnak. Az 1. ábráról leolvasható, hogy a lámpatesttől számított 10^{-2} - 10^{-1} cm-es távolságban a $\text{O}_2^{\bullet-}$ koncentrációja csak alig marad a maximális $\text{OH}^\bullet$ koncentráció alatt. A $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ -ok egy nagyságrenddel nagyobb térfogatú oldatrészben, vagyis jelentős mennyiségben vannak jelen [2].



1. ábra A víz VUV-fotolízise során képződő reaktív részecskék koncentrációjának változása a lámpától való távolság függvényében [2]

Mivel a rendszer ennyire inhomogén, a módszert ipari vizek tisztítására nem használják, esetenként ilyen módszerrel nagytisztaságú vizet készítenek. Ugyanakkor a VUV-fotolízis során egyszerűen és adalékanyagok hozzáadása nélkül hozhatunk létre $\text{OH}^\bullet$ -öket, ezért a módszer nagyhatékonyságú oxidációs eljárások mechanizmusának tanulmányozására jó [1].

A vákuum-ultraibolya fotolízis során folytonos és monokromatikus fényt sugárzó **excimer lámpák**at használnak. A gyakran használt Xe excimer lámpa 172 ± 14 nm hullámhosszúságú 7,21 eV energiájú fotonokat bocsát ki.

A Xe₂ excimer lámpa működése során első lépésként csendes elektromos kisülésben nagy sebességű elektronok ütköznek alapállapotú xenonatomokkal (1). A képződött gerjesztett xenonatomok (Xe^{*}) további alapállapotú xenonatomokkal ütközve instabil dimereket (Xe₂^{*}) képeznek (2), amelyek néhány ns alatt elbomlanak, többletenergiájukat pedig meghatározott hullámhosszúságú VUV-fotonok formájában adják le (3).



2.3 γ -radiolízis, a sugárforrások

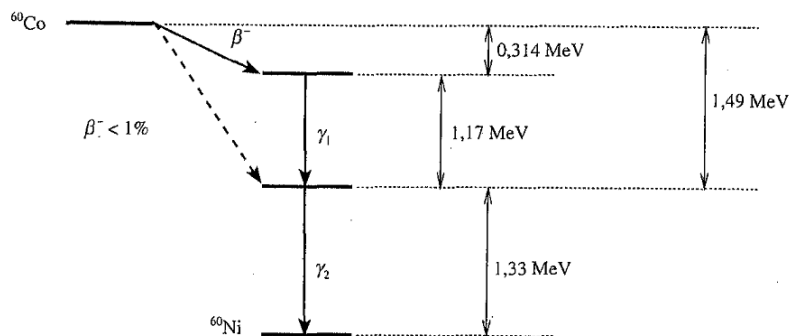
A γ -sugárzások az egyes radioaktív elemek magátalakulásaiból származnak. Ezen folyamatok során a gerjesztett atommag gerjesztési energiáját fotonemisszióval elvesztve kerül alapállapotba. Az emittált fotonok monoenergetikusak, és energiájuk az azokat kibocsátó atommagra jellemző. A gyakorlatban alkalmazott γ -sugárzókat atomreaktorokban, neutronbefogással állítják elő (⁶⁰Co) vagy a fűtőelemek feldolgozása során képződő hasadványtermékek közül választják el (¹³⁷Cs) [3].

A gyakorlatban legfontosabb γ -sugárforrás a ⁶⁰Co-izotóp. Valójában nem lehetséges az atomreaktorokban neutron befogásával a teljes mennyiségű, kiindulási anyagként alkalmazott ⁵⁹Co-ot átalakítani ⁶⁰Co-vá, így összességében 0,1-12 PBq kg⁻¹ (azaz $0,1-12 \times 10^{15}$ Bq kg⁻¹) fajlagos aktivitás érhető el. A különböző aktivitású alapanyagból kiválogatva a kívánt aktivitást biztosító sugárforrást szabványos, korong alakú, kettősfalú tokozással látják el. Ezeket az 1-2 cm magasságú, körülbelül 1 cm átmérőjű korongokat egymás fölé helyezik egy saválló ceruza alakú acéltokban, majd az úgynevezett ceruzaforrásokat egyesével, vagy négyes csoportokban, köralakban helyezik el a mintatér körül, amelyet ólomárnyékolás vesz körül. A berendezések viszonylag gyakran, 2-5 évenként igényelnek utántöltést [3].

A szokásos dózisteljesítmény 1-5 kGy h⁻¹. A dózis azt mutatja meg, hogy a sugárzás egységnyi tömegű anyagban mennyi energiát adott le, mértékegysége a Gy (Grey,

J kg⁻¹). 1 Gy dózis esetén a besugárzott anyag minden kg-jában 1 J sugárzási energia nyelődik el [4].

A ⁶⁰Co magátalakulásai során első lépésként β-bomlással elektront kibocsátva ⁶⁰Ni-ná alakul át, majd a gerjesztett ⁶⁰Ni atommag 1,17 és 1,33 MeV energiájú (azaz a VUV-fotonokénál mintegy hat nagyságrenddel nagyobb energiájú) γ-fotonok kibocsátásával stabilizálódik. A gyenge elektronsugárzás már magában a forrás anyagában elnyelődik. A ⁶⁰Co bomlási sémáját a 2. ábra mutatja [3].



2. ábra A ⁶⁰Co bomlási sémája [3]

2.4 A víz vákuum-ultraibolya fotolízise és γ-radiolízise során képződő gyökök

Napjainkban a víz különféle tulajdonságairól, viselkedéséről és kölcsönhatásairól rengeteget tudunk, a vegyület a világ legszélesebb körben vizsgált anyaga. Ennek megfelelően számos ismeretünk van a víz VUV-fotolízisével, valamint a radiolízisével kapcsolatban is.

VUV-fotolízis

A 185 nm-nél rövidebb hullámhosszúságú fényt kibocsátó lámpák (például a Xe₂ excimer lámpák) energiája már a víz homolitikus bontásához is elegendő ((4) és (5)) [2]. A [•]OH-képződésnek 0,42 a kvantumhasznosítási tényezője (4), azaz az elnyelődő fotonok 42%-a hatására keletkeznek [•]OH-ök, míg a (5) reakció kevesebb, mint 5%-ban megy végbe:



$$\epsilon_{172 \text{ nm}, \text{H}_2\text{O}} = 9,9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ [6]}$$



Megjegyzendő, hogy a (4) és (5) reakciók során képződő redukáló típusú részecskék egymás konjugált sav-bázis párjának tekinthetők (6):

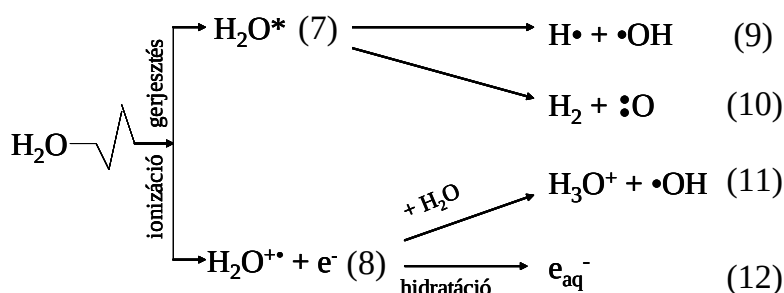


A vízmolekula homolízise során ((4) és (5)) képződő gyökökkel kapcsolatban valószínűsíthető a „*kalitka effektus*” lejátszódása. Ennek folyamán a primer gyökök (gerjesztett vízmolekula) oldószermolekulák által alkotott kicsiny térrészben (kalitka) maradnak, és csak kis valószínűséggel távolodnak el egymástól. Így erősen kedvezményezett a rekombinációjuk (a gerjesztett állapot lecsengése) az egyéb reakciókkal szemben, ami nagymértékben lecsökkentheti az oldatbeli koncentrációjukat [9, 10].

γ-radiolízis

Leggyakrabban a szerves és szervetlen vegyületek sugárkémiai átalakulásainak vizsgálatára híg vizes oldatokban kerül sor. Ezekben az esetekben jól alkalmazható az a közelítés, hogy az ionizáló sugárzás energiáját gyakorlatilag teljes mértékben a víz nyeli el. Ebből következően a kiindulási vegyület kémiai változásai oldatban, a víz sugárzás hatására bekövetkező bomlásának termékei és az oldott anyag reakciói során mennek végbe.

A víz radiolízisekor az ionizáló sugárzás energiájának elnyelődése hatására első lépésként gerjesztés (7) vagy ionizáció (8) történhet.



Az ionizációkor (8) képződő $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$ -gyökkation az (11) reakció szerint egy protont ad át valamelyik környező molekulának, így reaktív hidroxilgyök képződik. Az ionizáció következtében keletkező másik köztitermék, az úgynevezett száraz elektron – e^- – a kinetikus energiáját hamar elveszti, a környező vízmolekulákat pozitív felülettel maga felé fordítva a (12) egyenlet szerint lokalizálódik, és a legkönnyebb anionná, hidratált elektronná – e_{aq}^- – alakul.

A gerjesztéskor képződő gerjesztett vízmolekulák a (9) egyenlet szerint $\bullet\text{OH}$ és $\text{H}^\bullet$ gyökökre bomlanak, a (10) reakció csak kisebb valószínűséggel játszódik le [3].

A sugárkémiai reakciók során tehát a sugárzás által keltett részecskék a e_{aq}^- , a $\cdot OH$, és a kisebb hozamú $H\cdot$.

A radiolízissel kapcsolatban előkerül a „*spur*” *reakciók* fogalma, amely bizonyos mértékig hasonló a „kalitka effektushoz”. Mivel egymás közelében több vízmolekula bomlása is végbemehet, reaktív bomlási termékeik egymás közelében helyezkednek el, így erős versengés alakul ki a részecskék „spurból” való kidiffundálása („spur” expanszió) és az egymással lejátszódó reakciók között.

A „spur” expanszió körülbelül 10^{-7} s alatt befejeződik, ennél hosszabb időknél a primer részecskék (e_{aq}^- , $\cdot OH$ és $H\cdot$) homogén eloszlásúaknak tekinthetők, melyek hozamai γ -besugárzáskor, semleges vagy enyhén lúgos oldatokban rendre 0,280, 0,280, illetve $0,062 \mu\text{mol J}^{-1}$. A primer részecskék egymás közti reakcióiban végtermékként H_2 és H_2O_2 keletkezik $0,047$ és $0,073 \mu\text{mol J}^{-1}$ hozammal [3].

2.5 VUV-fotolízis és a γ -radiolízis összehasonlítása

A következő táblázatban foglaltam össze a VUV-fotolízis és a γ -radiolízis bizonyos jellemzőit, illetve a két módszer közötti technikai különbségeket. A gyökképződési sebességeket VUV-fotolízis esetén a lámpa 172 nm-re vonatkozó, metanol aktinometria segítségével meghatározott intenzitásértéke ($3 \times 10^{-6} \text{ mol foton s}^{-1}$ [11]) és a víz homolízisére vonatkozó kvantumhasznosítási tényező (0,42 [5]) értéke alapján, a radiolízis esetében pedig a gyökhozamok ($6,22 \times 10^{-7} \text{ mol gyök J}^{-1}$ [3]) és a dózisteljesítmény ($5,811 \text{ kGy h}^{-1}$) ismeretében számoltam. Megjegyzendő azonban, hogy bár a VUV-fotolízis során egy nagyságrenddel nagyobbak adódik a gyökképződés sebessége, ebben az esetben a gyökök eloszlása a radiolízissel szemben inhomogén (1. ábra), hiszen a gyökök gyakorlatilag csak a lámpa felszínén képződnek, míg a radiolízis során a teljes térfogatban.

Szemponatok	VUV-fotolízis	γ -radiolízis
primer gyökök	H [•] és [•] OH	e _{aq} ⁻ és [•] OH
foton-forrás	Xe excimer lámpa (VUV-foton)	Co ⁶⁰ izotóp (γ -foton)
E _{foton}	7,21 eV	1,33×10 ⁶ eV
gyökképződési sebesség	1,0×10 ⁻⁵ mol dm ⁻³ s ⁻¹	1,0×10 ⁻⁶ mol dm ⁻³ s ⁻¹
gyökképződés	csak a lámpa felületén	teljes térfogatban
oldat mozgatása	Cirkuláltatás	nincs áramoltatás
gázbevezetés	Folyamatos	előzetes telítés

1. táblázat A VUV-fotolízis és a γ -radiolízis radiolízis bizonyos paramétereit, illetve a két módszer közötti technikai különbségek.

2.6 Gyöktranszfer anyagok alkalmazásának hatása a vízből képződő gyökkészletre

Rövid élettartamuk miatt a különféle reakciókban képződő gyökök általában csak közvetett módszerekkel tanulmányozhatóak. Az elektronspin-rezonancia spektroszkópiás (ESR) módszerek esetében az oldathoz ún. spincsapda vegyületeket adnak, melyekből reakcióikban a tanulmányozni kívánt gyökökkel hosszabb élettartamú, stacionárius körülmények között már vizsgálható gyökök képződnek.

Gyakrabban használt módszer egy modellvegyület (mely esetemben a fenol) gyökök által iniciált bomlásának nyomonkövetése. Amennyiben valamilyen adalékanyagot adnak a rendszerhez, az illető vegyület és a modellmolekula versengeni fog a vízből képződött primer gyökökért. A kompetíció miatt a vizsgálni kívánt szerves vegyület számára elérhető gyökök koncentrációja, és emiatt a célmolekula bomlási sebessége lecsökken. Azt, hogy ez az inhibíció milyen mértékű, a modellmolekula és az adalékanyag koncentrációja, illetve ezen vegyületek primer gyökökkel való reakciója reakciósebességi együtthatójának (k) egymáshoz való viszonya szabja meg.

Mivel az adalékok reakcióiban a primer gyökökkel szintén gyökök képződnek, ezek a molekulák **gyöktranszfer** hatásúak. Amennyiben úgy választjuk meg az adalékanyagot, hogy annak reakciósebességi együtthatója a primer gyökkel összemérhető a tanulmányozni kívánt vegyület és a primer gyökök közötti reakció k értékével, valamint a gyöktranszfert kellően nagy koncentrációban alkalmazzuk, elérhető, hogy a primer gyököknek gyakorlatilag a teljes mennyisége reagáljon az adalékkal. Ebben az esetben modellvegyületünk átalakulása a gyöktranszferből képződő

kisebbs reaktivitású gyökökkel, illetve a kis koncentrációban elérhető primer gyökökkel való reakciók során megy végbe.

Az egyik általánosan használt, és általam is alkalmazott gyöktranszfer a *oldott oxigénmolekula*, amely diffúziókontrollált sebességgel reagál el a $\text{H}^\bullet$ -kel (13) és a **hidratált elektronokkal** (14) [2, 12]:



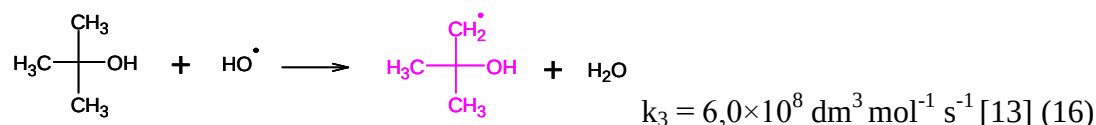
A (13) és (14) reakciók során képződött részecskék (**hidroperoxilgyök** és **szuperoxid-gyökion**) egymás konjugált sav-bázis párijai (15).



Mivel az oldott oxigén nem reagál a $\cdot\text{OH}$ -ökkel, ebben az esetben a szubsztátum átalakulása a $\cdot\text{OH}$ -ökkel, illetve a kisebb reaktivitású $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet -}$ -okkal való reakciókkal indul.

Meg kell említeni azonban, hogy bizonyos vizsgálatok alátámasztják azt a feltételezést, miszerint az oldott oxigén a $\text{H}^\bullet$ -öket és a e_{aq}^- -okat még az oldószer kalitkából is képes kiragadni, következésképpen hatására megnő az oldatban a $\cdot\text{OH}$, a $\text{HO}_2^\bullet$, valamint a $\text{O}_2^{\bullet -}$ koncentrációja, és lecsökken a $\text{H}^\bullet$ és a e_{aq}^- koncentrációja [2].

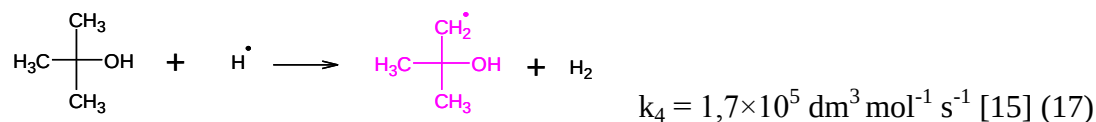
Amennyiben olyan gyöktranszfer molekulát alkalmazunk, amelyből képződő gyök reaktivitása annyira kicsi, hogy a modellvegyület átalakulásához csak elhanyagolhatóan kis valószínűséggel járul hozzá, **gyökfogóról** beszélünk. Ilyen gyökfogóként használható 0,2-1 mol dm⁻³-es koncentrációban a terc-butanol (t-BuOH). A t-BuOH a $\cdot\text{OH}$ -ökkel viszonylag nagy sebességgel reagál (16), a keletkezett **2,2-dimetil-2-hidroxietil gyök** (t $\cdot$ BuOH) pedig a legtöbb szerves vegyülettel nem lép reakcióba [3].



Terc-butanolt adva a rendszerhez tehát lecsökken a reaktív $\cdot\text{OH}$ -ök koncentrációja az oldatban.

A t-BuOH ugyan a **hidrogénatomokkal** (17) és a **hidratált elektronokkal** (18) is reagál, viszont az $\cdot\text{OH}$ -öknél három nagyságrenddel kisebb reakciósebességi együtthatókkal, ezért ezen részecskék a gyökfogó használata során is jelentős koncentrációban lehetnek az oldatban. Ugyanakkor mivel a VUV-fotolízis során a e_{aq}^- -ok csak kis kvantumhasznosítási tényezővel képződnek, ezen folyamat során csak a $\text{H}^\bullet$ -

ők jelenlétével, és mivel a $\text{H}^\bullet$ -ök csak kis hozammal képződnek a radiolízis során, ilyen körülmények között csak a e_{aq}^- -ok jelenlétével kell számolnunk az oldatban.



Oxigén jelenlétében a (16) és (17) reakciókban keletkező $\text{t}^\bullet\text{BuOH}$ gyökből a megfelelő peroxilgyökök ($\text{t}^\bullet\text{OOBuOH}$) (18), a $\text{H}^\bullet$ -ből, illetve e_{aq}^- -ből pedig ebben az esetben is $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ képződik ((13) és (14)).



Elterjedt gyöktranszfer a hangyasav/Na-formiát is. A hangyasav, illetve a formiácionok a reaktív **hidroxilgyököket** kevésbé reaktív **formilgyökökké** (20), illetve **szén-dioxid gyökanionokká** (21) alakítják [3, 18].



A formilgyök és a szén-dioxid gyökion szintén egymás konjugált sav-bázis párja (22):



A fentiekkel analóg reakciókban ugyan a $\text{H}^\bullet$ -k is átalakulnak kisebb reaktivitású részecskékké, azonban az előzőekhez viszonyítva 3, illetve 1 nagyságrenddel kisebb reakciósebességi együtthatóval. Bár lúgos körülmények között nem, savas pH-n hangyasav jelenléte esetén is számolni kell az oldatban jelen levő $\text{H}^\bullet$ -kel ((23) és (24)).



Mivel a e_{aq}^- csak a hangyasavval reagál viszonylag nagy reakciósebességi együtthatóval (25), a formiácionnal nem (26), semleges-lúgos körülmények között ez az adalék nem befolyásolja jelentősen a e_{aq}^- koncentrációját.



A (23) és (24) reakciókban képződött gyökök és gyökionok oxigén jelenlétében tovább alakulhatnak hidroperoxilgyökökké, illetve szuperoxid gyökionokká ((27) és (28)):



Mindezek alapján az alábbi táblázatban (2. táblázat) foglaltam össze az egyes eljárások esetén különböző reakciókörülmények között várhatóan jelenlevő reaktív, vagy viszonylag reaktív részecskéket. A kiindulási gyökkészletet a csupán N₂ gázzal átbuborékolgatott oldatban jelen levő H[•]-ök vagy e_{aq}⁻-ok és [•]OH-ök alkotják (a VUV-fotolízis esetében a e_{aq}⁻-ok, a radiolízis esetében a H[•]-ök koncentrációját és reakcióit elhanyagolhatjuk), ezek esetleges átalakulásai során képződő más részecskék a megfelelő sorokban találhatók. A gyökök közül várhatóan elhanyagolhatóan kis reaktivitású a t[•]BuOH, a t[•]OOBuOH, valamint a CO₂^{•-}.

Körülmény / Módszer	N ₂	O ₂	N ₂ t-BuOH	O ₂ t-BuOH	N ₂ HCOO ⁻	O ₂ HCOO ⁻
VUV- fotolízis	H [•] [•] OH	HO ₂ [•] /O ₂ ^{•-} [•] OH	H [•] t [•] BuOH	HO ₂ [•] /O ₂ ^{•-} t [•] OOBuOH	H [•] CO ₂ ^{•-}	HO ₂ [•] /O ₂ ^{•-} HO ₂ [•] /O ₂ ^{•-}
γ-radiolízis	e _{aq} ⁻ [•] OH	HO ₂ [•] /O ₂ ^{•-} [•] OH	e _{aq} ⁻ t [•] BuOH	HO ₂ [•] /O ₂ ^{•-} t [•] OOBuOH	e _{aq} ⁻ CO ₂ ^{•-}	HO ₂ [•] /O ₂ ^{•-} HO ₂ [•] /O ₂ ^{•-}

2. táblázat A különböző reakciókörülmények között domináló részecskék

2.7 A víz vákuum-ultraibolya fotolízise és γ-radiolízise során képződő gyökök reakciói szerves molekulákkal

Hidroxilgyök ([•]OH)

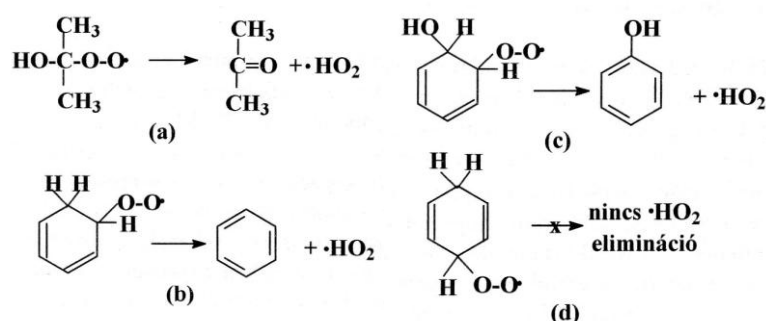
A víz vákuum-ultraibolya fotolízise és γ-radiolízise során képződött gyökök közül ki kell emelnünk a hidroxilgyököt, mint a legreaktívabb gyököt. A hidroxilgyök többféleképpen reagálhat szerves molekulákkal. Ezek közül a legfontosabbak a hidrogénabsztrakciós (29), az ennél egy nagyságrenddel nagyobb (közel diffúziókontrollált) reakciósebességi együtthatókkal jellemezhető gyökaddíciós (30), a töltésátviteli (31) és a gyökrekombinációs (32) reakciók [1].



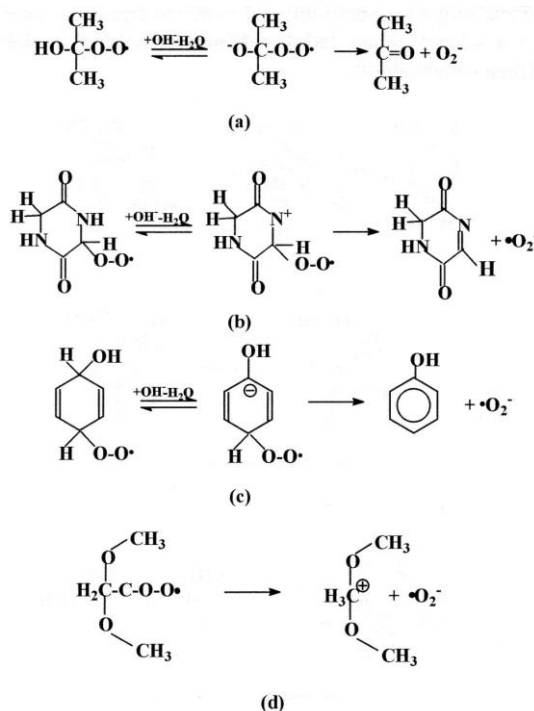
A szerves molekulákból első lépésben képződött **széncentrumú gyökökre** ($R^\bullet$, illetve $X_2C(OH)-C^\bullet X_2$) oldott oxigént tartalmazó oldatokban O_2 addicionálódhat szerves **peroxilgyököket** ($ROO^\bullet$) eredményezve (33).



A peroxilgyökök számos uni- vagy bimolekuláris reakcióban alakulhatnak át. Jellemző reakcióik a szerves peroxidokat ($ROOH$) eredményező hidrogénabsztrakció (34), a különböző intra- és intermolekuláris gyökaddíció, a töltésátvitel, a **tetroxidok** ($ROOOOR$) képződését eredményező gyökrekombináció (35), valamint a $HO_2^\bullet$ és $O_2^{\bullet -}$ eliminációs reakciók (3. és 4. ábra) [1].



3. ábra A $HO_2^\bullet$ eliminációs reakciói szerves peroxilgyökökről [1]



4. ábra A $O_2^{\bullet -}$ eliminációs reakciói szerves peroxilgyökökről [1]

Mint látható **szerves szennyezőanyagok jelenlétében megnő az oldatban a hidroperoxilgyökök és szuperoxid gyökionok koncentrációja.**

Hidrogénatom ($H^\bullet$)

A hidrogénatomok a $\cdot OH$ -ökhöz hasonlóan részt vesznek a diffúziókontrollált reakciók esetében megfigyelteknél nagyságrendekkel kisebb reakciósebességi együtthatóval jellemezhető hidrogénabsztrakciós (36), $10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ nagyságrendű k értékekkel jellemezhető gyökaddíciós (37) és gyökrekombinációs (38) reakciókban [3]:



Hidratált elektron (e_{aq}^-)

A e_{aq}^- nukleofil módon addicionálódik a kisenergiájú betöltetlen elektronpályákkal rendelkező molekulákra, például az aromás szénhidrogénekre (39). Ha az addíció halogénezett szénhidrogénekben következik be, az addíciót halogenidion eliminációja követi (40) [3]:



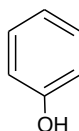
Hidroperoxilgyök/szuperoxid gyökion ($HO_2^\bullet/O_2^{\bullet-}$)

A $HO_2^\bullet/O_2^{\bullet-}$ -ok a szerves vegyületek közül egyedül a kinonokkal reagálnak viszonylag nagy reakciósebességi együtthatóval, egyébként kisebb reaktivitású részecskéknek tekinthetők. Jellemző reakcióik között megtalálhatjuk a 10^4 - $10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ -es hidrogénabsztrakciós (41) és (42), a 10 - $10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ -es gyökaddíciós (43), a $10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ -es reakciósebességi együtthatóval jellemezhető töltésátviteli (44), illetve a rekombinációs (45) reakciókat is [18]:



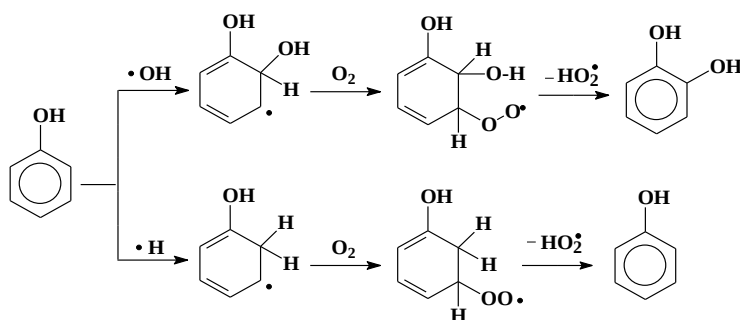
2.8 A fenol reakciója a VUV-fotolízis és a γ -radiolízis során képződött gyökökkel

A fenol (5. ábra) elbomlását különböző nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal részletesen tanulmányozták, ezáltal sok előzetes ismerettel rendelkezünk az elemi reakciókról.



5. ábra A fenolmolekula szerkezeti képlete

A tanulmányozott eljárások során az oldatokban található szerves anyagok bomlása a vízből képződő primer gyökökkel indul. A fenol azonos nagyságrendű reakciósebességi együtthatóval reagál el a $\cdot\text{OH}$ -ökkel és a $\text{H}\cdot$ -okkal is (46) és (47), azonban oxigén jelenlétében a (47) reakcióban képződött hidroxí-ciklohexadienilgyök további átalakulása fenolt eredményez (6. ábra), vagyis végeredményben a $\text{H}\cdot$ -ök kisebb mértékben járulnak hozzá a fenol bomlásához.



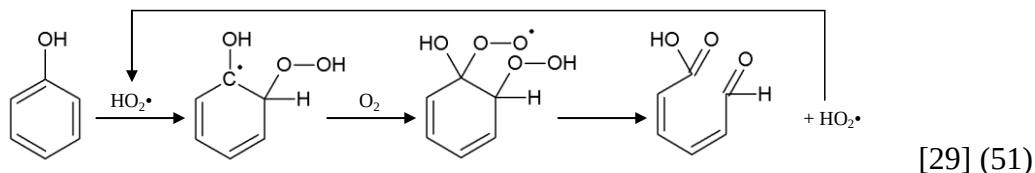
6. ábra A fenol átalakulása oxigén jelenlétében $\cdot\text{OH}$ -ökkel vagy $\text{H}\cdot$ -okkal való reakciókban [24, 25]

A fenol a e_{aq}^- -ekkel is reagál, azonban az előzőekhez viszonyítva két nagyságrenddel kisebb reakciósebességi együtthatóval (48).



Oldott oxigén hatására a $\text{H}\cdot/\text{e}_{\text{aq}}^-$ -okból képződő $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2^{\cdot-}$ -ok is reagálnak a fenollal (49-51), azonban mindeddig csak a (49) reakció sebességi együtthatóját határozták meg [27]. Ugyanakkor megállapították, hogy a $\text{HO}_2\cdot$ esetében a hidrogén absztrakciós

reakció (50) min. két nagyságrenddel nagyobb reakciósebességi együtthatóval játszódik le, mint az addíció (51), és ennél fogva az utóbbi jelentősége elhanyagolható [28].



2.9 H₂O₂-képződés vízből és szerves anyagokból a gyökös folyamatokban

A fenol gyökös bomlásában megjelenő H₂O₂ több különféle reakcióban keletkezhet.

A víz homolitikus bomlása során képződő **hidroxilgyökök** rekombinációjakor (52):



Ennek a reakciónak ugyan viszonylag nagy a reakciósebességi együtthatója, az **•OH** egyéb reakciói (esetleg a “kalitka effektus” miatt) mégis kicsiny a lejátszódásának valószínűsége a VUV-fotolízis során.

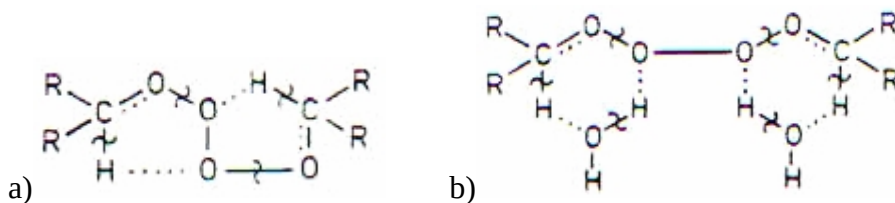
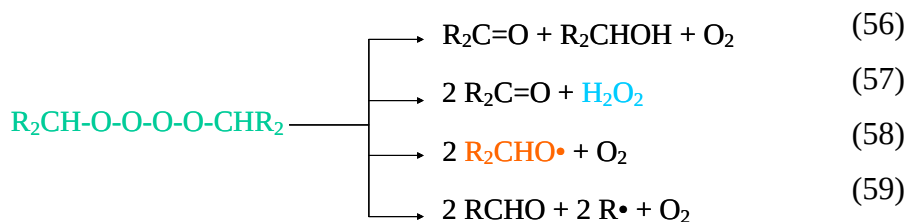
Emiatt a H₂O₂-képződés szempontjából inkább a a **hidroperoxilgyökök** (53), valamint a szuperoxid gyökion, a hidroperoxilgyök és a vízmolekula reakciója, a vegyes rekombináció (55) a meghatározó. A **szuperoxid gyökionok** rekombinációja (54) vizes oldatban elhanyagolható [14]. A HO₂[•]/O₂^{•-}-k rekombinációs reakcióinak sebességi együtthatói a pH függvényében változnak, az [M1] mellékletben szereplő ábrának [14] megfelelően.



A víz VUV-fotolízise és radiolízise során keletkező primer gyökök reakcióin kívül más módon is képződhet H₂O₂, méghozzá a rendszerhez adott szerves anyagok (fenol, t-BuOH vagy HCOOH/HCOO⁻) átalakulásaiból. A szerves **peroxilgyökök** reakcióiból eredő HO₂[•]/O₂^{•-}-ok (3. és 4. ábra) közvetlenül, a **tetroxidok** (57) és az **oxilgyökök** (R₂CHO[•]) (61) pedig továbbalakulva járulhatnak hozzá a hidrogén-peroxid koncentrációjának növeléséhez.

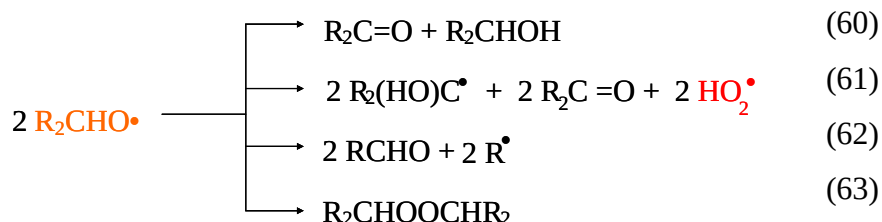
A tetroxidok többféleképpen alakulhatnak tovább (56-59) [1], közülük az (56) reakcióban közvetlenül képződik H₂O₂. Ez a folyamat *Bennett-mechanizmussal* írható le, amely két öttagú gyűrűs (unimolekuláris reakció, 7. a) ábra), vagy két vízmolekula

közreműködésével kialakuló két hattagú gyűrűs intermedier (trimolekuláris reakció 7. b) ábra) képződését feltételezi [1].



7. ábra Az a) unimolekuláris és a b) trimolekuláris Bennett-mechanizmus [1]

A tetroxidok bomlásából eredő, az (58) reakcióban képződő oxilgyök számos átalakulása (60-63) [1] közül az (61) reakcióban $\text{HO}_2\cdot$ keletkezik, amely a korábbiakban említett (53) és (55) egyenletek alapján hidrogén-peroxid képződését eredményezheti.



3. Célkitűzés

Bekapcsolódva a Környezatkémiai kutatócsoport ilyen irányú vizsgálataiba, kísérleteim során célom egy egyszerű szerkezetű vegyület, a fenol VUV-fotolízisének és γ -radiolízisének összehasonlítása volt, különböző reakciókörülmények között, gyöktranszferek alkalmazásával. Az 2.6 fejezetben részletesen tárgyalt irodalmi ismeretek alapján változtatva a reakciókörülményeket, a fenol átalakulásáért felelős különféle gyökök és gyökionok koncentrációját befolyásoltam. A gyökkészlet változtatásának hatására a fenol bomlási sebességének, illetve a bomlási folyamat során keletkező hidrogén-peroxid (H_2O_2) képződésének nyomon követésével következtettem.

4. Kísérleti rész, az alkalmazott módszerek

4.1 A felhasznált anyagok és a mérési körülmények

Kísérleteim során minden alkalommal szilárd **fenolból** nagytisztaságú vízzel készített, $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú oldatot vizsgáltam.

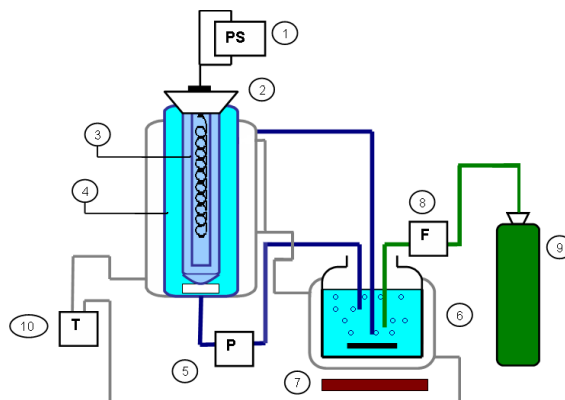
Minden esetben 4.5 tisztaságú (99,995% nitrogén) **N₂ gázt** vagy 4.5 (VUV-fotolízis, a későbbiekben *VUV*), illetve 2.5 (radiolízis, a későbbiekben *R*) tisztaságú (99,5% oxigén) **O₂ gázt** buborékolttam át az oldatokon. A megfelelő gázokkal való telítést a reakciók elindítása előtt a *VUV* folyamán 30, illetve 15 perccel elkezdtem el, és folytattam $600 \text{ cm}^3 \text{ perc}^{-1}$ -es áramlási sebességgel a besugárzás teljes időtartama alatt, míg a *R* esetén a besugárzást megelőzően 5 percen át buborékolttam át az oldatokat az adott gázzal, majd az oldatot tartalmazó ampullákat leforrasztottam. Néhány esetben *R* során is folytattam a N₂ és O₂ gáz 200 cm^3 térfogatú oldatba történő bevezetését a reakció teljes időtartama alatt.

A tervezett kísérlettől függően a fenololdatok tartalmazhattak **0,50 mol dm⁻³-es** koncentrációban **terc-butanolt** (VWR, 100,0%), illetve **0,05 mol dm⁻³-es** koncentrációban **hangyasavat** (VWR, 99,0%) a *VUV* folyamán vagy **Na-formiátot** a *R* során.

A *VUV*-nél a reakcióidők mérését a lámpa bekapcsolásával, a *R* során pedig a sugárforrás reakciótérbe történő felhúzásával egyidejűleg indítottam. Egy-egy adott kísérletsorozatot többször ismételt meg.

4.2 A kísérleti berendezések

A *VUV* során 250 cm^3 térfogatú oldatot vizsgáltam egy recirkulációs rendszerben (8. ábra) folyamatosan vákuum-ultraibolya fénnel (20 W-os elektromos teljesítményű, 130 mm hosszú, 40 mm-es külső átmérőjű Radium XeradexTM típusú **Xe excimer lámpa**) besugározva különböző körülmények között. Az oldatot egy PD5001-es típusú Heidolph perisztaltikus pumpa áramoltatta $375 \text{ cm}^3 \text{ perc}^{-1}$ -es sebességgel a $25 \pm 0,5 \text{ °C}$ -ra termosztált (180 mm hosszú, 50 mm külső és 48 mm belső átmérőjű) csőreaktor és mágneses keverővel kevertetett, szintén termosztált tartály között.

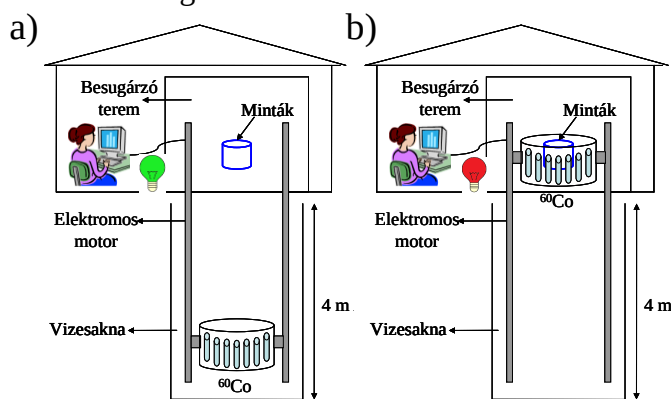


8. ábra A VUV fotolíziskor alkalmazott berendezés
 (1) áramforrás, (2) teflon dugó, (3) Xe₂ excimer lámpa, (4) reaktor,
 (5) perisztaltikus pumpa, (6) tartály, (7) mágneses keverő, (8) áramlásmérő,
 (9) gáztartály, (10) termosztát

A *R* során a fenololdat körülbelül 8 cm³ térfogatú részletét töltöttem a 10 cm³ térfogatú ampullákba, majd a leforrasztott ampullákat különböző abszorbeált dózissal sugároztam be.

A MTA Izotópkutató Intézetében található berendezés esetén a mintatartót a felszíntől körülbelül 1 méter magasságban rögzítették, e köré húzta fel függőleges irányban egy elektromos motor a sugárforrást, amely 4 méter mélységben egy vizes aknába merül üzemén kívüli helyzetben (9. ábra).

Természetesen szigorú sugárvédelmi és biztonsági előírások érvényesek a besugárzó teremben és környékén. A besugárzótér egy sugárvédelmet biztosító labirintuson át közelíthető meg.



9. ábra A MTA Izotópkutató Intézet ⁶⁰Co-besugárzóberendezésének sematikus ábrája **a)** üzemén kívüli és **b)** üzemeltetés közbeni helyzetben

Az oldatok besugárzását egy SSL-01 panoráma típusú ⁶⁰Co sugárforrású berendezéssel végezte egy szakember. A különböző dózisokat az azonos térrészre

helyezett mintáknál, azonos dózisteljesítményt (**5,811 kGy h⁻¹**) alkalmazva, különböző besugárzási idővel érte el (3. táblázat).

Kért Dózis	Besugárzási idő
(kGy)	(s)
0,200	123
0,400	247
0,600	371
0,800	495
1,000	619
2,000	1239
4,000	2478
5,000	3097

3. táblázat A kért dózisok és az azokhoz tartozó besugárzási idők

4.3 Nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia (HPLC)

A fenol bomlásának követését nagyhatékonyságú folyadékkromatográfias méréssel végeztem. VUV során egy diódasoros UV-detektorral rendelkező Agilent 1100-as típusú HPLC-berendezést használtam, melyben egy fordított fázisú (LiChroCART® 150-4.6, RP-18 (5 µm)) kolonnát alkalmaztam. Az elválasztáshoz 35%-ban metanolt (VWR, 99,80%) és 65%-ban nagy tisztaságú MILLI-Q vizet tartalmazó eluenselegyet használtam. A mintáim 20 µl-es részletét 0,800 ml/perces áramlási sebesség mellett (140 bar), 25°C-ra termosztálva 210 és 280 nm-es hullámhosszon mértem 15 percig. Ilyen paraméterek mellett a fenol ~9 perces retenciós idővel jelent meg a detektor fényútjában.

A R esetében hasonló paramétereket igyekeztem beállítani: diódasoros UV-detektorral rendelkező Agilent 1200-as típusú HPLC berendezést használtam, amelyben egy fordított fázisú (Phenomenex Kinetex XB-C18 2,1×100 mm, (2,6 µm)) kolonnát alkalmaztam. Az elválasztáshoz 10%-ban metanolt (SiAl, ≥ 99,9%) és 90%-ban nagy tisztaságú MILLI-Q vizet tartalmazó eluenselegyet használtam. A mintáim 20 µl-es részletét 0,300 ml/perces áramlási sebesség mellett (267 bar), 25 °C-ra termosztálva 215 és 270 nm-es hullámhosszon mértem 15 percig. Ilyen paraméterek mellett a fenol ~8 perces retenciós idővel jelent meg a detektor fényútjában.

A fenol koncentrációját egy kalibrációs mérésorozattal (10^{-6} - 10^{-4} mol dm⁻³) segítségével mértem, a kromatográfias csúcsok integrálással meghatározott területe és a kalibráló oldatok koncentrációja alapján.

4.4 Hidrogén-peroxid koncentráció mérése spektrofotometriásan

Az általam vizsgált két eljárás során a rendszerben keletkező hidrogén-peroxid koncentrációjának változását a Merck cég által gyártott $4,41 \times 10^{-7}$ - $1,76 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³-es tartományban érvényes Wasserstoffperoxid-Test-tel követtem.

A H₂O₂ mennyiségét egy Cu(II)-iont tartalmazó reaktáns, illetve egy másik, a Cu(I)-ionnal színes (sárga vagy narancssárga) komplexet képző reagens (fenantrolinszármazék) használatával mértem spektrofotometriásan 455 nm-en ($\epsilon_{454 \text{ nm}} = 14300 \pm 200 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [30]).

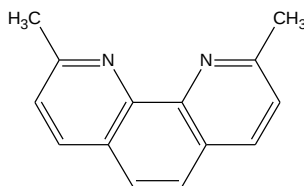
A mérés alapját képző reakció első lépéseként a H₂O₂ konjugált bázispárja (64), a hidroperoxid-anion a reaktáns Cu²⁺-ionjával redoxi reakcióba lép (65), majd ennek eredményeképp Cu⁺-ion, illetve hidroperoxilgyök keletkezik.



A keletkezett HO₂[•] konjugált bázispárja (15) a szuperoxid-gyökion szintén reakcióba lép Cu²⁺-ionnal (66), így még több Cu⁺-ion keletkezik.



Az imént leírt reakciók során keletkezett Cu⁺-ionok sárga komplexet képeznek a második reagensként alkalmazott 2,9-dimetil-1,10-fenantrolin molekulával (10. ábra).



10. ábra A Cu(I)-ionnal színes komplexet képző fenantrolin reagens

A H₂O₂ koncentráció méréséhez a vizsgálandó oldatokból 4 cm³ (szükség esetén nagytisztaságú vízzel megfelelő arányban hígított) mintát vettem le, majd ahhoz a teszt két komponenséből 0,250-0,250 cm³-t adtam és az elegyet összeráztam. Az elkészített elegyet húsz percig állni hagytam, majd fényelnyelését VUV során egy Agilent 8453-as, míg a R-t követően egy Agilent 1200-as típusú diódasoros spektrofotométerrel mértem 1 cm-es fényútú kvarcküvetében.

Az elvégzett kísérletek során spektrofotométerrel mért abszorbanciaértékek és kalibrációs sorozat ($0,00$ - $1,5 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³) felhasználásával számítottam az adott mérési pontoknak megfelelő H₂O₂ koncentrációt.

4.5 pH mérés

Az oldatokban végbemenő bomlási folyamatokat rendszerint pH-változás is követte, melyet a *VUV* során egy inoLab pH 730p típusú, a *R*-es kísérletekben pedig egy METTLER TOLEDO MP225 típusú pH-mérővel követtem nyomon.

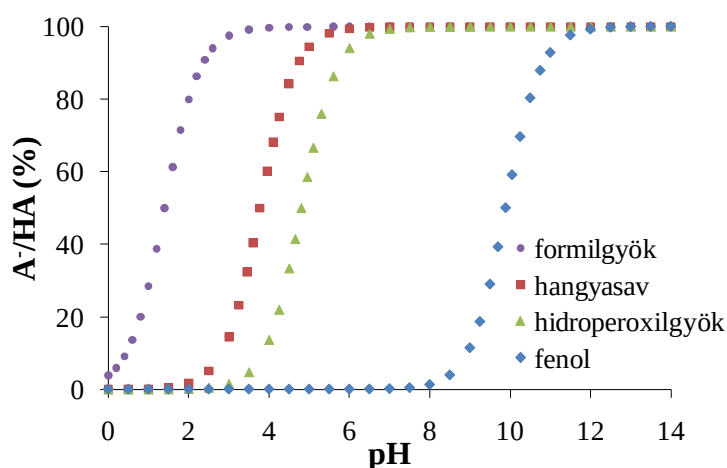
A *VUV* folyamán a műszert azonos időszakaszonkénti automatikus mérésre állítottam (1 vagy 5 percenként), míg a *R* esetében az oldatok pH-ját minden egyes alkalmazott dózishoz megmértem.

A hidrogén-peroxid koncentrációjának méréséhez a teszt reagenseit is tartalmazó oldatok pH-jának 6,5 és 7,7 között kellett lennie. Mivel a reagensek puffert is tartalmaztak, általában közvetlenül tudtam vizsgálni a reakcióedényből levett mintákat. A *VUV* esetében, hangyasav hozzáadása során azonban a spektrofotometriás mérések előtt egy Consort C835 S/N 74117 típusú pH-mérő, valamint különböző töménységű HCl- (VWR, 36,0%-os oldatból hígított) és NaOH-oldatok (VWR, 99%-os tisztaságú) segítségével be kellett állítottam a mintáim pH-ját a kívánt értékre.

5. A mérési eredmények és kiértékelésük

5.1 A pH hatása a VUV-fotolízis és γ -radiolízis során képződő gyökkészletre

Ismerve a fenol, a hidroperoxilgyök, az alkalmazott sav (hangyasav) és a belőle képződő formilgyök savi disszociációs állandóját ($pK_a(\text{fenol}) = 9,88$ [32]; $pK_a(\text{hidroperoxilgyök}) = 4,8$ [14]; $pK_a(\text{hangyasav}) = 3,77$ [13]; $pK_a(\text{formilgyök}) = 1,4$ [19]), megadható a pH hatása a fenolát/fenol, a formiát/hangyasav, a $O_2^{\cdot-}/HO_2^{\cdot}$, illetve a $CO_2^{\cdot-}/COOH$ arányának változására. A négyféle eloszlásgörbét a 11. ábra mutatja.



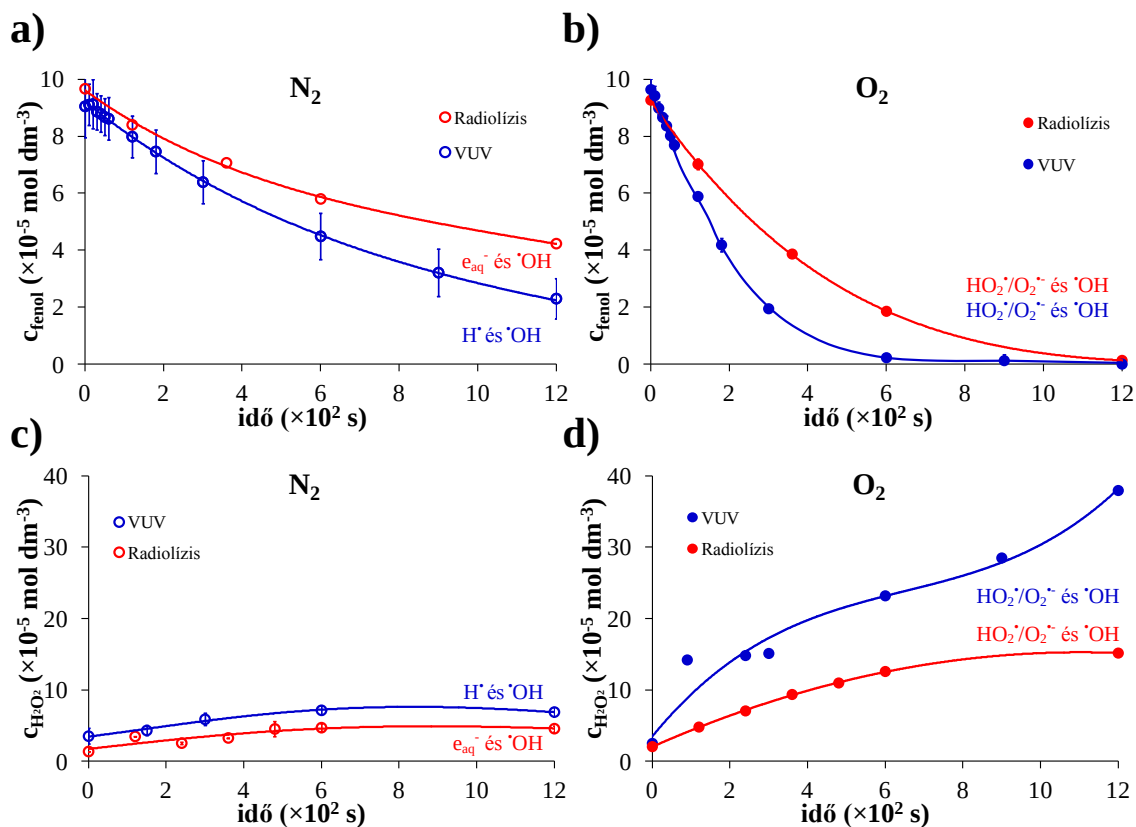
11. ábra A pH hatása vizes közegben a $CO_2^{\cdot-}/COOH$, a formiát/hangyasav, a $O_2^{\cdot-}/HO_2^{\cdot}$ és a fenolát/fenol arányra

Amennyiben hangyasavat adunk a rendszerhez, az oldat pH-ja várhatóan lecsökken, nátrium-formiát hozzáadása esetén pedig várhatóan megnő. Ha $pH < 8,5$, akkor a fenol csaknem teljes mennyisége disszociálatlan formában van jelen. Ezért ilyen körülmények között a reaktív gyököknek elég a fenollal való reakcióit figyelembe vennünk, a fenolátion reakcióit elhanyagolhatjuk. Savas körülmények között a e_{aq}^- -ok $H^{\cdot}$ -okká alakulnak. Az átalakulás $pH < 2$ esetén gyakorlatilag teljes [33].

A hangyasav várhatóan protonált, a belőle képződő gyök pedig (kis pK_a értéke miatt) várhatóan deprotonált ($CO_2^{\cdot-}$) formában lesz jelen az oldatban. A semlegeshez közeli, illetve lúgos pH-n $O_2^{\cdot-}$ formában megjelenő gyökion savas körülmények között protonálódik.

5.2 Az oldott oxigén hatása

Első lépésben az oldott oxigén hatását vizsgáltam a $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ -es kiindulási koncentrációjú fenololdat VUV-e és R-e során.



12. ábra a) b) A fenol, illetve c) d) a hidrogén-peroxid koncentrációjának változása az idő függvényében oxigénmentes (○) és oxigénnel telített (●) oldatokban. Az ábrákon a domináló gyököket és a mért adatok szórását is feltüntettem.

A VUV során primer gyökként hidrogén- és hidroxilgyökök képződnek (4), az R esetén pedig ugyanúgy hidroxilgyökök, de mellette főként hidratált elektronok vannak jelen ((11) és (12)). Ezen primer gyökök képződése mindkét eljárás során egy kicsiny térfogatrészben – „oldószer kalitkában” [2], illetve „oldószer kalitkában” és „spurban” [3] – játszódik le, ennek következtében képződésük utáni közvetlen rekombinációjuk igen kedvezményezett lehet.

Oxigénmentes körülmények között a primer gyökök rekombinációját semmi nem gátolja, így azok jelentős része rekombinálódik, egy része pedig a fenollal reagál el. A 12. a) ábrán látható görbék a **fenol bomlását** mutatják oxigénmentes körülmények között VUV, valamint R során. A két görbe között különbség figyelhető meg, melynek lehetséges magyarázata egyrészt a reaktív $\cdot\text{OH}$ -ök mellett jelen levő $\text{H}^\cdot$ -ök, illetve e_{aq}^- -

ok fenollal való reakcióinak sebességi együtthatói közötti két nagyságrendbeli különbség (k_{16} és k_{17}), másrészt a két eljárás során fennálló gyökképződési sebességek különbsége (1. táblázat).

Az *oldott oxigén* hatására a fenol átalakulásának sebessége számottevően megnőtt az oxigénmentes körülmények között mért sebességhez képest mind *VUV*-nál, mind az *R*-nél (12. b) ábra). Ennek egyik oka, hogy az oldott oxigén jelenléte jelentősen lecsökkenti a primer gyökök rekombinációjának lehetőségét az oxigén és $H^\bullet$, illetve az O_2 és e_{aq}^- közti reakciók következtében ((13) és (14)). Ezeknek a reakciónak a valószínűsége nagyobb, mint a fenol és $H^\bullet$, illetve a fenol és e_{aq}^- közöttieké, tekintve a reakciósebességi állandókat (k_1 , k_2 , k_{16} , k_{17}), valamint azt, hogy az oldott oxigén koncentrációja (13×10^{-4} mol dm⁻³) is egy nagyságrenddel meghaladja az általunk alkalmazott fenolkoncentrációt ($1,0 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³), így ezekben az esetekben erőteljesen lecsökken a $H^\bullet/e_{aq}^-$ koncentráció, ugyanakkor jelentősen megnő mind a $^\bullet OH$, mind a $HO_2^\bullet/O_2^{\bullet-}$ -nak a koncentrációja. Meg kell említenünk azt is, hogy a $HO_2^\bullet/O_2^{\bullet-}$ fenollal való reakciójának sebességi állandója nagyságrendekkel kisebb, mint a primer gyököké (k_{15} - k_{18}), ami arra enged következtetni, hogy az oxigén bomlásnövelő hatása feltehetően elsősorban a nagyobb hidroxilgyök koncentrációnak tulajdonítható.

Ugyanakkor szerepe lehet annak is, hogy a fenol és a primer köztitermékek ($^\bullet OH$, $H^\bullet$ és e_{aq}^-) közötti reakciók ((46)-(48)) során képződő széncentrumú gyökök bizonyos valószínűséggel vissza is alakulhatnak a kiindulási vegyületté, de az oldott oxigén megakadályozza ezt a folyamatot azáltal, hogy a szerves gyökökre addicionálódva szerves peroxilgyököket eredményez (33). Az oldott oxigén jelenlétében megnövekedett bomlási sebesség tehát egyrészt a $^\bullet OH$ -ök és a $HO_2^\bullet/O_2^{\bullet-}$ -ok megnövekedett koncentrációjának, másrészt pedig a széncentrumú gyökök visszaalakulása akadályozásának lehet köszönhető.

Az oldatok besugárzása során bekövetkező **pH-változásokat** mutató ábrák az [M2] és [M3] mellékletként szerepelnek. Ezeken látható, hogy oxigénmentes körülmények között a pH 7-es értéken marad, vagy enyhén csökken, oldott oxigén alkalmazásakor pedig a *VUV*-nél már kis besugárzási időknél (60%-os fenolkonverziónál), a *R*-nél pedig később (80%-os konverziónál) lecsökken 4-es értékre. Tekintettel a $HO_2^\bullet$ 4,8-as pKa értékére [14] a 11. ábra alapján leszűrhető, hogy a *R* során kb. 80%-os, a *VUV* során pedig kb. 60%-os konverzióig az $O_2^{\bullet-}$ -ok, hosszabb besugárzási időknél pedig a $HO_2^\bullet$ -ök vannak túlsúlyban az oldatokban. Ezt a tényt is figyelembe véve lehetséges, hogy oxigénnel telített oldatokban nemcsak a két eljárás során fennálló gyökképződési

sebességbeli különbség, de az is hatással van a bomlási sebességre (12. b) ábra), hogy a konjugált sav-bázis pár ($\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$) mely tagja van jelen nagyobb koncentrációban az oldatban. Elképzelhető ugyanis, hogy a fenol reakciójának sebességi együtthatója a $\text{HO}_2^\bullet$ -kel nagyobb, mint a $\text{O}_2^{\bullet-}$ -nal való reakciójáé (49).

Mint azt már a 2.9 fejezetben leírtam, a fenol bontása során különböző reakcióutakon keresztül **hidrogén-peroxid** keletkezik. Amennyiben a „kalitka effektus” révén valóban akadályozott a $^\bullet\text{OH}$ -k rekombinációja, a H_2O_2 képződése elsősorban a $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ -ok diszproporciós reakcióira ((53)-(55)) vezethető vissza. Ennek megfelelően a kétféle gáz használata során nyert eredmények azt mutatják, hogy N_2 gáz esetében jelentősen kisebb (12. c) ábra), azaz elhanyagolhatóan kicsi koncentrációban képződik hidrogén-peroxid mindkét eljárás során. Ez a kicsi H_2O_2 koncentráció pedig a reakcióelegyben megjelenő $^\bullet\text{OH}$ -ök miatt csak a „kalitka effektussal”, illetve a „spur hatással” magyarázható. Ugyanakkor a VUV esetében megfigyelt nagyobb H_2O_2 koncentrációértékek megfelelnek a 1. táblázat bemutatott, a R -nél nagyobb gyökképződési sebességnek. Nem elhanyagolható szerepe lehet ugyanakkor a VUV során a gyökeloszlás inhomogenitásának sem, vagyis annak, hogy a lámpa közvetlen környezetében a gyökök lokális koncentrációja igen nagy, ami szintén a gyökrekombinációs folyamatoknak, vagyis a (52) reakció révén a H_2O_2 képződésnek kedvez. Figyelembe kell vennünk mindemellett a primer gyökök hatását a H_2O_2 bomlására is ((66)-(68)):



Megfigyelhető, hogy az e_{aq}^- -ok három nagyságrenddel nagyobb sebességi együtthatóval bontják a H_2O_2 -ot, mint a $\text{H}^\bullet$ -ök, ami szintén oka lehet a R -nél mért kisebb H_2O_2 koncentrációnak.

Mint azt a 12. d) ábra mutatja, *oxigén jelenlétében* jelentősen nagyobb koncentrációban képződött hidrogén-peroxid az oxigénmentes környezethez képest, mivel az O_2 molekulák kiragadhatják a „kalitkából”, illetve „spurból” a $\text{H}^\bullet$ -ket, illetve a e_{aq}^- -okat, $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ -ket képezve. Ezek a gyökök pedig a (53) és (55) egyenletek alapján a hidrogén-peroxid képződés kulcsfigurái. Az is megfigyelhető, hogy oldott O_2 jelenlétében a reakcióidőt növelve folyamatosan növekedett a H_2O_2 koncentráció. Ez a jelenség annak lehet köszönhető, hogy a fenolból, illetve a belőle képződő, a bontás előrehaladtával növekvő mennyiségű kisebb szerves vegyületekből szerves

peroxilgyökök (33) és peroxidok (34) alakulhatnak ki, amelyekből $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ ((61), 3. és 4. ábra), valamint H_2O_2 eliminálódhat ((58) és 7. ábra).

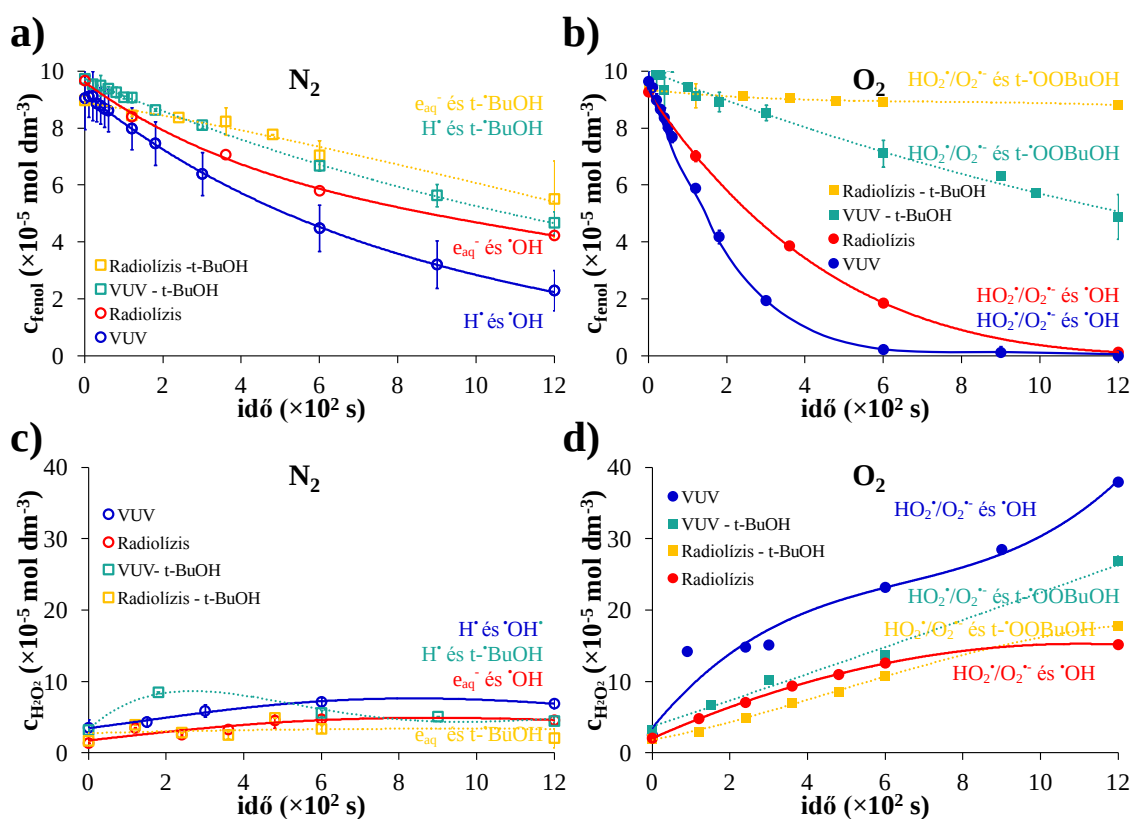
A $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ -ok H_2O_2 -dal való reakcióinak k értékei nagyságrendileg megegyeznek (k_{23} és k_{24}), így ebben az esetben másban kell keresnünk a H_2O_2 képződési sebességek között a 12. d) ábrán megfigyelt különbség okát.



Mivel a $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ -ok diszproporciós reakciói sebességi együtthatójának értéke pH-függő ([M1]), és a R során a pH kisebb sebességgel csökkent, mint a VUV esetében ([M2] és [M3]), arra következtethetünk, hogy a $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ -ok rekombinációs reakciójának sebessége is VUV során nőtt nagyobb mértékben. Ugyanakkor, mivel a teljes fenolkonverziónál mindkét esetben ugyanakkora volt az oldatok pH-ja, a hidrogén-peroxid koncentrációértékek pedig még mindig a VUV során voltak nagyobbak, arra következtethetünk, hogy a $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ -ok koncentrációja is nagyobb volt ezen módszer során, ami jó egyezést mutat a fenol bomlását bemutató görbék (12. b) ábra) értelmezése során feltételezettekkel.

5.3 A terc-butanol hatása

A terc-butanolt – a szakirodalomra támaszkodva – elsősorban mint hidroxilgyökfogót használtam. Természetesen a terc-butanol nemcsak a hidroxil-, hanem a hidrogéngyökkel és hidratált elektronokkal is elreagál, azonban az utóbbi reakciók sebességi állandója három nagyságrenddel kisebb (k_4 és k_5), mint hidroxilgyökkel való reakciójáé. Következésképpen terc-butanol alkalmazásakor ezen intermedierek is jelentős koncentrációban lehetnek jelen a megfelelő oldatokban.



13. ábra a) b) A fenol, illetve c) d) a hidrogén-peroxid koncentrációjának változása az idő függvényében $0,50 \text{ mol/dm}^{-3}$ terc-butanol jelenlétében, illetve anélkül oxigénmentes ($\square$ és $\circ$) és oxigénnel telített ($\blacksquare$ és $\bullet$) oldatokban. Az ábrán a domináló gyököket és a mért adatok szórását is feltüntettem.

A fenololdathoz adott terc-butanol az elvárásoknak megfelelően oxigén jelenlétében és oxigénmentes körülmények között egyaránt jelentős mértékben csökkentette a **fenol bomlási sebességét** (13. a) és b) ábra). Ennek a valószínű magyarázata, hogy a fenolnál 5000-szer nagyobb koncentrációban jelenlevő t-BuOH oxigénmentes és oxigénnel telített oldatokban egyaránt jelentősen lecsökkenti a $\cdot\text{OH}$ -ök koncentrációját.

Oxigénmentes esetben (13. a) ábra) a reaktív hidroxilgyökök és a gyökfogó között végbemenő reakcióból képződő elhanyagolható reaktivitású t-BuOH-ök mellett csupán

kisebb reaktivitású részecskék ($\text{H}^\bullet$ -ök, illetve a e_{aq}^- -ok) vannak jelen. A *VUV* és a *R* tekintetében a bomlási sebességekben megjelenő kicsi különbség egyrészt a $\text{H}^\bullet$ -ök és a e_{aq}^- -ok fenollal való reakciói sebességi együtthatóinak különbségének (k_{16} , k_{17}), másrészt pedig a két módszer során előálló gyökképződési sebességbeli különbséggel (2.5 fejezet) értelmezhető. *Oxigént* is alkalmazva a rendszerben ezek az intermedierek továbbalakulnak $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ -okká, valamint a $\text{t}^\bullet\text{-BuOH}$ -ökből szintén elhanyagolható reaktivitású $\text{t}^\bullet\text{-OOBuOH}$ addukt jön létre. A bomlási sebesség *R* során szignifikánsan kisebb volt, mint *VUV* során (13. b) ábra), hiszen ebben az esetben kevesebb gyök van jelen az oldatban a kisebb gyökképződési sebességnek megfelelően (1. táblázat).

Az oldatok besugárzása során bekövetkező **pH-változásokat** az [M4] és [M5] mellékletek ábrái mutatják. A terc-butanol hozzáadása esetében oxigénmentes körülmények között sem *VUV*, sem *R* során nem változott jelentősen az oldat pH-ja (az adalékanyag hozzáadása nélküli esethez viszonyítva). Oxigén jelenlétében azonban csak a *VUV* esetében egyezett meg az oldat a pH-ja az adalékanyag hozzáadása nélküli esetnél tapasztaltakkal, azaz ebben az esetben a terc-butanol nem változtatta meg az oldatok $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ arányát, kb. 20%-os fenolkonverzióig a $\text{O}_2^{\bullet-}$ -ok, nagyobb konverzióknál pedig a $\text{HO}_2^\bullet$ -ök voltak túlsúlyban az oldatban. Azonban a *R* során t-BuOH jelenlétében nem csökkent le az oldat pH-ja, azaz a bomlási folyamat során végig az $\text{O}_2^{\bullet-}$ -ok domináltak az oldatban. Mivel a *VUV*-nél egy idő után több $\text{HO}_2^\bullet$ lesz az oldatban, mint $\text{O}_2^{\bullet-}$, a bomlási sebességek különbségéhez ebben az esetben a fenol $\text{HO}_2^\bullet$ -ökkel és $\text{O}_2^{\bullet-}$ -okkal való reakciói sebességi együtthatóinak különbsége is hozzájárulhat, habár önmagában mindkét k érték viszonylag kicsi.

Az oxigénmentes körülményekhez viszonyítva *R* esetében szembetűnően csökkent a bomlási sebesség, *VUV* során azonban nem változott jelentősen (13. a) és b) ábra). A *R* során ebből arra lehet következtetni, hogy a redukáló és az oxidáló típusú, kis reaktivitású részecskék közül a hidratált elektron reaktívabb, mint a $\text{O}_2^{\bullet-}$, amit a reakciósebességi együtthatók értékei is alátámasztanak (k_{17} és k_{19}). A *VUV* esetében pedig úgy tűnik, hogy a redukáló típusú $\text{H}^\bullet$ és az oxidáló típusú $\text{HO}_2^\bullet$ hasonló mértékben járul hozzá a fenol átalakulásához.

Megjegyzendő, hogy az oldott oxigén kalitkán, illetve spuron belüli primer részecskék rekombinációját gátló hatása ebben az esetben valószínűleg azért nem érvényesül, mert a t-BuOH jelenléte önmagában is kifejti ezt a hatást.

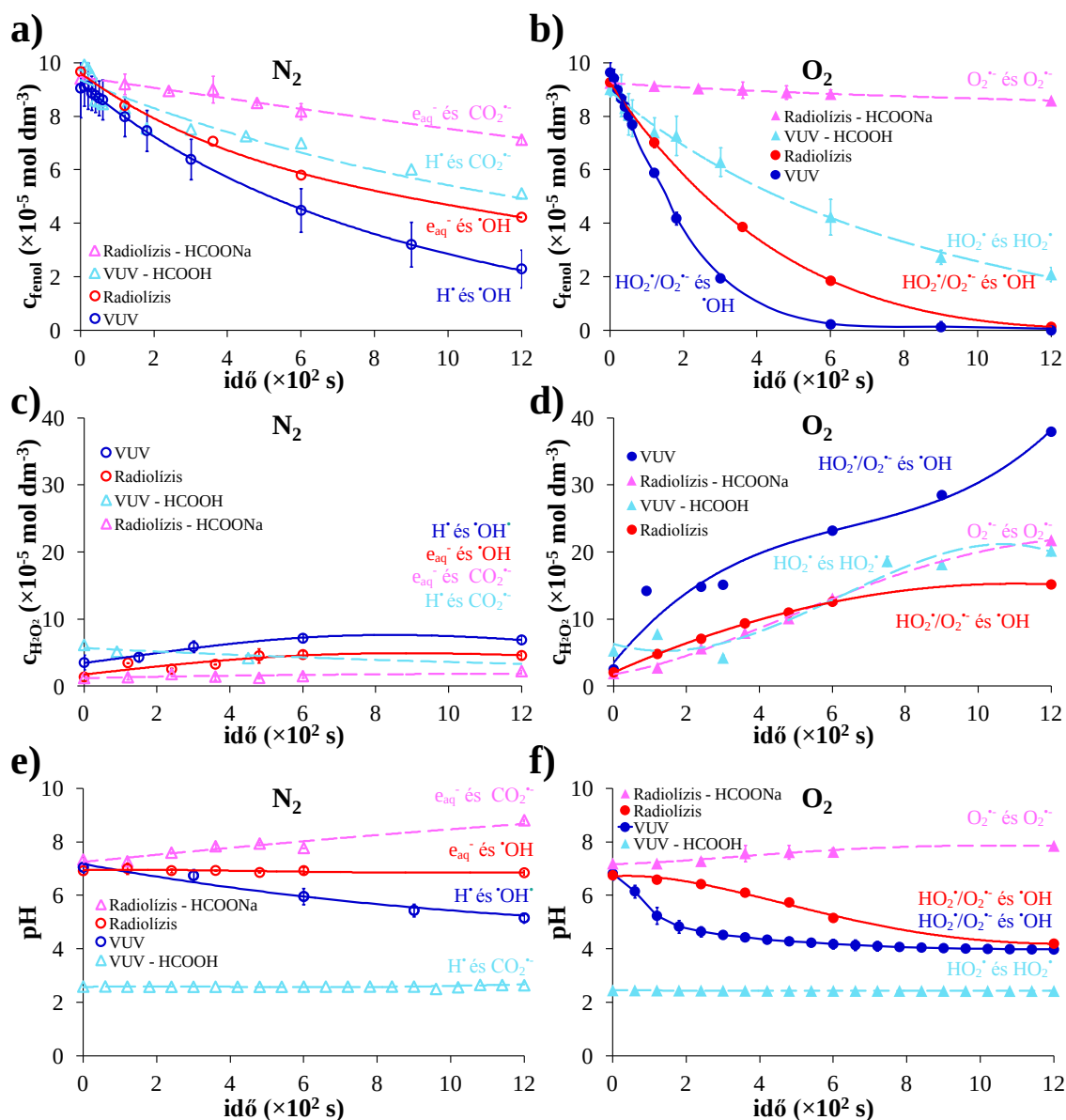
Az elsősorban $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ -ok diszproporciós reakcióira utaló H_2O_2 képződése az oxigénmentes oldatokban t-BuOH alkalmazása mellett egyaránt kis mértékű volt (13. c)

ábra), mindkét eljárás során, hiszen ilyen körülmények között olyan gyökök vannak döntően a rendszerben ($H^\bullet$, e_{aq}^- , $t\text{-}^\bullet\text{BuOH}$), amelyek rekombinációi nem eredményeznek közvetlenül H_2O_2 -ot. Az oxigén jelenlétében mért H_2O_2 koncentráció viszont nagyobb (13. d) ábra), hiszen az oldatokban jelen vannak a $HO_2^\bullet/O_2^{\bullet-}$ -ok. Ugyanakkor a méréseink alapján megfigyelhető, hogy a *VUV* során a H_2O_2 koncentráció ugrásszerűen megnő a fenol 80%-os elbomlását követően, amit az [M6] mellékletben látható ábra mutat. Ennek valószínűleg a fenolnál három nagyságrenddel nagyobb kiindulási koncentrációban jelenlevő $t\text{-BuOH}$ -ból képződő $t\text{-}^\bullet\text{OOBuOH}$ -ök bomlása révén egyre növekvő $HO_2^\bullet/O_2^{\bullet-}$ koncentráció az oka.

A *VUV* esetében mért nagyobb H_2O_2 koncentrációértékek egyrészt alátámaszthatják a két módszer során előálló gyökképződési sebességbeli különbséget, másrészt lehetnek annak a következményei, hogy a *VUV*-nél tapasztalt kisebb pH-n a $HO_2^\bullet/O_2^{\bullet-}$ -k rekombinációs reakciójának sebességi együtthatója nagyobb, mint a *R* során mért nagyobb pH-jú oldatban.

5.4 A hangyasav/formiátion hatása

A hangyasav, illetve a Na-formiát gyöktranszferként elreagálva a $\cdot\text{OH}$ -kel oxigénmentes körülmények között kis reaktivitású széncentrumú ($\text{CO}_2^{\cdot-}$) gyökionná alakul át ((20) és (21)), amelynek szerepe a fenol bontásában elhanyagolható. Oxigén jelenlétében az így képződött gyök a $\text{H}^{\cdot}/\text{e}_{\text{aq}}^{\cdot-}$ -hoz hasonlóan $\text{HO}_2^{\cdot}/\text{O}_2^{\cdot-}$ -okká alakul tovább (28).



14. ábra a) b) A fenol, illetve c) d) a hidrogén-peroxid koncentrációjának, valamint e) f) a pH változása az idő függvényében 0,05 mol dm⁻³ hangyasav/Na-formiát jelenlétében, illetve anélkül oxigénmentes (Δ és $\circ$) és oxigénnel telített ($\blacktriangle$ és $\bullet$) oldatokban. Az ábrán a domináns gyököket és a mért adatok szórását is feltüntettem.

Az eredmények azt mutatják, hogy mind *oldott oxigén távollétében*, mind *oxigén jelenlétében* a terc-butanolhoz hasonlóan, a hangyasav/formiátion is lecsökkentette a **fenol bomlási sebességét** (14. a) és b) ábra), amit a terc-butanolnál leírtakkal analóg módon értelmezhetünk. Gyakorlatilag azt mondhatjuk, hogy a hangyasav/formiátion hatása elsősorban a nagy reaktivitású primer $\cdot\text{OH}$ -ök koncentrációjának csökkentésén (illetve azoknak átkonvertálásán kis reaktivitású gyökökké) keresztül nyilvánul meg.

Oxigénmentes esetben a két csökkent sebességű bomlás között jelentős különbség tapasztalható (14. ábra a)), ami egyrészt azzal magyarázható, hogy a reaktív hidroxilgyökök és a gyöktranszfer anyag között végbemenő reakcióból képződő, elhanyagolható reaktivitású szén centrumú gyökök mellett jelen levő kisebb reaktivitású részecskék ($\text{H}^\cdot$ -ök, illetve a e_{aq}^- -ok) fenollal való reakciójának sebességi együtthatói között két nagyságrendbeli különbség van (k_{16} és k_{17}), másrészt azzal, hogy az *R* során relatíve kevesebb gyök van jelen az oldatban (1. táblázat). Meg kell említenünk, hogy *VUV* során a hangyasav hozzáadása 2,5-ös értékre csökkentette az oldat pH-ját (14. e) ábra), ami azt eredményezi, hogy ilyen kémhatású rendszerben a e_{aq}^- -ok csaknem teljes mértékben $\text{H}^\cdot$ -ökké alakulnak [33]. Mivel azonban a *VUV* során alig 5%-ban képződnek e_{aq}^- -ok [7], a pH csökkenése nem növeli meg jelentősen a $\text{H}^\cdot$ -ök koncentrációját.

Oxigénnel telített oldatban azonban az O_2 molekulák egyrészt a hangyasavmolekulákat/formiátionokat a (27) és (28) lépések során továbbalakítják $\text{HO}_2^\cdot/\text{O}_2^{\cdot-}$ -okká, másrészt a $\text{H}^\cdot$ -öket, illetve a e_{aq}^- -okat is átkonvertálják $\text{HO}_2^\cdot/\text{O}_2^{\cdot-}$ -okká, tehát gyakorlatilag az oldatok csak ezt a gyökpárost tartalmazzák. Ezzel szemben a 14. b) ábrán jól látható, hogy a két, hangyasavat/formiátot tartalmazó minta bomlási sebessége között igen jelentős különbség van. Ennek magyarázatát valószínűleg a két eset eltérő **pH**-ja adja (14. e) és f) ábra), ugyanis a *VUV* során a hangyasav miatt a pH végig 2,5-es értéken állt, amely körülmény esetén a $\text{HO}_2^\cdot/\text{O}_2^{\cdot-}$ páros közül a $\text{HO}_2^\cdot$ van túlsúlyban az egyensúly alapján (14), míg az *R* esetében a pH 7-es értékről 8-as értékig folyamatosan nőtt, amely tartományban viszont a $\text{O}_2^{\cdot-}$ dominál. Mindezek alapján egyértelműsíthető, hogy az is hatással van a bomlási sebességre, hogy a konjugált sav-bázis pár mely tagja van jelen nagyobb koncentrációban az oldatban. A 14. b), 13. b) és a 12. b) ábrákon megfigyelhető sebességbeli különbségek alapján pedig megállapítható, hogy a fenol reakciójának sebességi együtthatója a $\text{HO}_2^\cdot$ -kel valószínűleg nagyobb, mint a $\text{O}_2^{\cdot-}$ -nal való reakciójáé.

Mivel *VUV* során gyakorlatilag a teljes gyökkészletet $\text{HO}_2^\cdot$ -ökké, a *R* során pedig $\text{O}_2^{\cdot-}$ -okká tudtuk alakítani, a két esetben megfigyelt bomlásebességek összehasonlítása

alapján, a fenol és a $O_2^{\cdot-}$ -ok közötti reakció sebességi együtthatójának ismeretében megbecsülhető a fenol és a $HO_2^{\cdot}$ -ök közötti reakció sebességi együtthatója is. A VUV során fennálló inhomogén gyökeloszlás miatt ez a becslés csak nagyságrendileg tehető meg.

Kiindulva a gyökök stacionaritásának feltételezéséből, a gyökképződés sebessége megegyezik a gyökrekombináció sebességével. Feltételezzük, hogy nem tévedünk nagyot, amennyiben a gyökrekombinációs folyamatok közül csak a peroxid ($HO_2^{\cdot}$ és $O_2^{\cdot-}$) típusú gyökök rekombinációját vesszük figyelembe tekintve, hogy az adalékkal ezen gyökökké alakulnak át a képződő gyökök, illetve hogy elképzelhető olyan mechanizmus (51), amely szerint ezen gyökök fenollal való reakciójuk során visszatermelődnek. Felírható tehát a következő összefüggés: $[gyök] = [HO_2^{\cdot}] + [O_2^{\cdot-}]$ (ahol $[gyök]$ a stacionárius gyökkoncentrációt, $[HO_2^{\cdot}]$ a $HO_2^{\cdot}$ -ök átlagos, $[O_2^{\cdot-}]$ pedig a $O_2^{\cdot-}$ -ok koncentrációját jelenti). Tekintettel arra, hogy megbízható adatok szerint [14] ezen peroxid típusú gyökök rekombinációja erősen pH függő (a VUV-nél mért kis, illetve a R során mért nagy pH miatt az előbbi esetben elegendő a $HO_2^{\cdot}$ -ök, utóbbi esetben pedig – mivel a $O_2^{\cdot-}$ -ok egymással való reakciója még erősen lúgos oldatban is kizárható – a $HO_2^{\cdot}$ -ök és $O_2^{\cdot-}$ -ok egymással való reakcióját figyelembe venni) a megfelelő sebességi együtthatókat ($k(HO_2^{\cdot} + HO_2^{\cdot})$ és $k(O_2^{\cdot-} + HO_2^{\cdot})$) az [M1] melléklet alapján becsljük:

VUV esetében az aktinometriásan megállapított gyökbetáplálás sebességéből:

$$v(HO_2^{\cdot}\text{-képződés}) = v(HO_2^{\cdot} + HO_2^{\cdot})$$

$$1,0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} = k(HO_2^{\cdot} + HO_2^{\cdot}) \times [HO_2^{\cdot}] \times [HO_2^{\cdot}]$$

$$1,0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} = 1,3 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1} \times [HO_2^{\cdot}]^2$$

$$R: \quad v(O_2^{\cdot-}\text{-képződés}) = v(O_2^{\cdot-} + HO_2^{\cdot})$$

$$1,0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} = k(O_2^{\cdot-} + HO_2^{\cdot}) \times [HO_2^{\cdot}] \times [O_2^{\cdot-}]$$

Ezek, illetve a $K_a = [O_2^{\cdot-}] \times [H^+] / [HO_2^{\cdot}]$ egyenlet alapján meghatározható a VUV során a $HO_2^{\cdot}$ -ök koncentrációja, R során pedig a és $O_2^{\cdot-}$ -oké:

$$VUV: \quad [HO_2^{\cdot}]^2 = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} / 1,3 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$[HO_2^{\cdot}]^2 = 7,7 \times 10^{-12} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

$$[HO_2^{\cdot}] = 2,8 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$R: \quad 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} = 8,5 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1} \times [O_2^{\cdot-}] \times [H^+] / K_a \times [O_2^{\cdot-}]$$

$$1,0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} / 8,5 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1} = [O_2^{\cdot-}]^2 \times 1,4 \times 10^{-8} / 1,6 \times 10^{-5}$$

$$[O_2^{\cdot-}]^2 = 1,2 \times 10^{-11} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6} / 8,8 \times 10^{-4}$$

$$[O_2^{\cdot-}]^2 = 1,3 \times 10^{-8} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

$$[\text{O}_2^{\cdot-}] = 1,2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

A fenol $\text{HO}_2^{\cdot}$ -ök (VUV), illetve $\text{O}_2^{\cdot-}$ -ok (R) által iniciált bomlási sebességét ($v(\text{HO}_2^{\cdot} + \text{fenol})$, valamint $v(\text{O}_2^{\cdot-} + \text{fenol})$) felírhatjuk a megfelelő reakciósebességi együtthatók ($k(\text{HO}_2^{\cdot} + \text{fenol})$, valamint $k(\text{O}_2^{\cdot-} + \text{fenol})$) és a gyökkoncentrációk szorzataként (ahol $[\text{fenol}]$ a fenol koncentrációját jelenti):

$$\text{VUV: } v(\text{HO}_2^{\cdot} + \text{fenol}) = k(\text{HO}_2^{\cdot} + \text{fenol}) \times [\text{HO}_2^{\cdot}] \times [\text{fenol}]$$

$$\text{R: } v(\text{O}_2^{\cdot-} + \text{fenol}) = k(\text{O}_2^{\cdot-} + \text{fenol}) \times [\text{O}_2^{\cdot-}] \times [\text{fenol}]$$

A két egyenlet hányadosát véve, ismerve a reakciók sebességét és a $k(\text{O}_2^{\cdot-} + \text{fenol})$ értékét ($5,8 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ [27]) nagyságrendileg megbecsülhető a $k(\text{HO}_2^{\cdot} + \text{fenol})$. A reakciósebességeket a 14. b) ábra bomlásgörbéinek kezdeti szakaszára (20%-os fenolkonverzióig) történő egyenesillesztés segítségével a meredekségek értékéből határoztam meg:

$$k(\text{HO}_2^{\cdot} + \text{fenol}) = v(\text{HO}_2^{\cdot} + \text{fenol}) \times [\text{O}_2^{\cdot-}] \times k(\text{O}_2^{\cdot-} + \text{fenol}) / (v(\text{O}_2^{\cdot-} + \text{fenol}) \times [\text{HO}_2^{\cdot}])$$

$$k(\text{HO}_2^{\cdot} + \text{fenol}) = 2,1 \times 10^{-7} \times 1,2 \times 10^{-4} \times 5,8 \times 10^2 / (4,2 \times 10^{-9} \times 2,8 \times 10^{-6}) \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$\mathbf{k(\text{HO}_2^{\cdot} + \text{fenol}) = 1,2 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}}$$

Ez a reakciósebességi együtthatóérték összhangban van korábbi, a mérési eredményeinket alátámasztó feltételezésünkkel, miszerint nagyobb, mint a $k(\text{O}_2^{\cdot-} + \text{fenol})$. Levonható tehát az a következtetés, hogy $\text{HO}_2^{\cdot}$ -k kellően nagy koncentrációban jelentős mértékben hozzájárulhatnak a fenol átalakulásához, hiszen viszonylag nagy a bomlási sebesség a VUV azon esetében, amikor ez a gyök van feldúsulva az oldatban (14. b) ábra). Ezzel szemben a R-es Na-formiátos kísérlet arra enged következtetni, hogy még a kétszeres hozamú $\text{O}_2^{\cdot-}$ -k (a gyökhozamot a Na-formiát hozzáadása nélküli esethez viszonyítva) sem képesek hozzájárulni nagyobb mértékben a fenol bomlásához, feltehetően azok kis reaktivitása miatt.

A képződő H_2O_2 koncentrációját tekintve ezekben a kísérletekben is az tapasztalható, hogy *oxigénmentes körülmények* között hangyasav/formiátion jelenlétében a képződő H_2O_2 koncentrációja elhanyagolhatóan kicsi (14. c) ábra), hiszen ilyen körülmények között is csak olyan gyökök vannak a rendszerben ($\text{H}^{\cdot}$, e_{aq}^{-} , $\text{CO}_2^{\cdot}$), amelyek reakciói nem eredményeznek közvetlenül H_2O_2 -ot.

Ugyanakkor *oxigént* is alkalmazva a rendszerben már nagyobb volt a H_2O_2 koncentráció (14. d) ábra), hiszen az oldatokban nagy mennyiségben $\text{HO}_2^{\cdot}/\text{O}_2^{\cdot-}$ -ok vannak jelen. Bár a VUV-nél tapasztalt 2,5-ös pH-n a $\text{HO}_2^{\cdot}/\text{O}_2^{\cdot-}$ -k disszproporciós reakciójának sebességi együtthatója ($1,3 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$) nagyobb, mint a R közel 8-as pH-ján ($8,5 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$), ami miatt a VUV során nagyobb H_2O_2

koncentrációértékeket várnánk, mint *R* esetében, de a VUV-sel kezelt oldatokban a $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^\bullet$ -ok rekombinációs reakciójának sebességi együtthatója ($1,3 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$) nagyságrendileg ugyanakkora, mint a $\text{HO}_2^\bullet$ -ök fenollal való reakciójának a fentiek során kiszámolt *k* értéke ($1,2 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$). Mivel az alkalmazott fenolkoncentráció ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) is két nagyságrenddel meghaladta az oldat $\text{HO}_2^\bullet$ koncentrációját ($2,8 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$), belátható, hogy a:

$$\begin{aligned} v(\text{HO}_2^\bullet + \text{fenol}) &= k(\text{HO}_2^\bullet + \text{fenol}) \times [\text{HO}_2^\bullet] \times [\text{fenol}] \\ &= 1,2 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1} \times 2,8 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \times 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \\ &= 3,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

reakció egy nagyságrenddel nagyobb sebességgel játszódik le ilyen körülmények között, mint a:

$$\begin{aligned} v(\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet) &= k(\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet) \times [\text{HO}_2^\bullet] \times [\text{HO}_2^\bullet] \\ &= 1,3 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1} \times 2,8 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \times 2,8 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \\ &= 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

reakció. Bár feltehetően a *R*-nél is a $\text{O}_2^\bullet$ -k és fenol közötti reakció dominál:

$$\begin{aligned} v(\text{O}_2^\bullet + \text{fenol}) &= k(\text{O}_2^\bullet + \text{fenol}) \times [\text{O}_2^\bullet] \times [\text{fenol}] \\ &= 5,8 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1} \times 1,2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \times 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \\ &= 6,7 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

a gyökrekombináció felett:

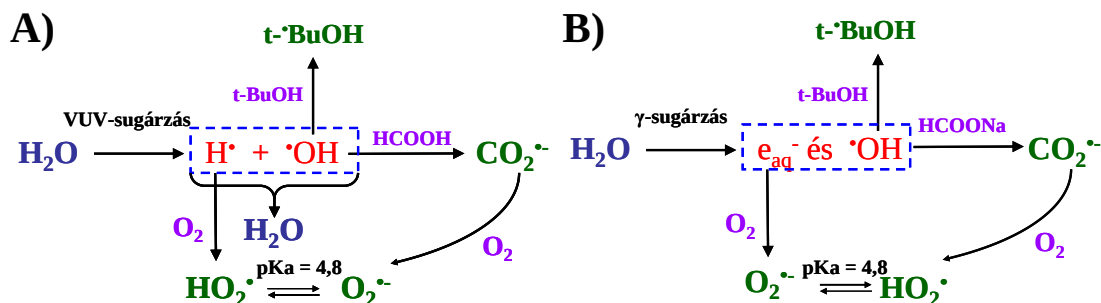
$$\begin{aligned} v(\text{O}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet) &= k(\text{O}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet) \times [\text{O}_2^\bullet] \times [\text{HO}_2^\bullet] \\ &= k(\text{O}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet) \times [\text{O}_2^\bullet]^2 \times [\text{H}^+] / K_a \\ &= 8,5 \times 10^4 \times (1,2 \times 10^{-4})^2 \times 1,4 \times 10^{-8} / 1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} \\ &= 1,1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

azonban ebben az esetben kisebb a különbség a két folyamat sebessége között. Ez azt eredményezi, hogy a *R* során képződő $\text{O}_2^\bullet$ -ok nagyobb százaléka rekombinálódik, mint ahány százaléka a $\text{HO}_2^\bullet$ -öknek a VUV esetében. A $\text{HO}_2^\bullet$ -ök többsége ugyanis a fenol viszonylag hatékony bontásához járul hozzá. A VUV és *R* során tapasztalt közel azonos H_2O_2 koncentráció magyarázata tehát az lehet, hogy a $\text{HO}_2^\bullet$ -ök fenollal való reakciósebességi együtthatója ($1,2 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$) több nagyságrenddel nagyobb mint a $\text{O}_2^\bullet$ -ok esetében ($5,8 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$), és így bár a VUV-nél fennálló nagyobb gyökképződési sebesség miatt több $\text{HO}_2^\bullet$ képződött, mint amennyi $\text{O}_2^\bullet$ a *R* során, azok hatékonyan elreagáltak a fenolmolekulákkal ahelyett, hogy H_2O_2 -dá rekombinálódtak volna.

Mérési eredményeim azt is megmutatták, hogy a VUV során a H_2O_2 koncentráció a terc-butanol alkalmazásakor tapasztaltakhoz hasonlóan ugrásszerűen megnő a fenol 80%-os elbomlását követően, amit az [M6] mellékletben látható ábra mutat.

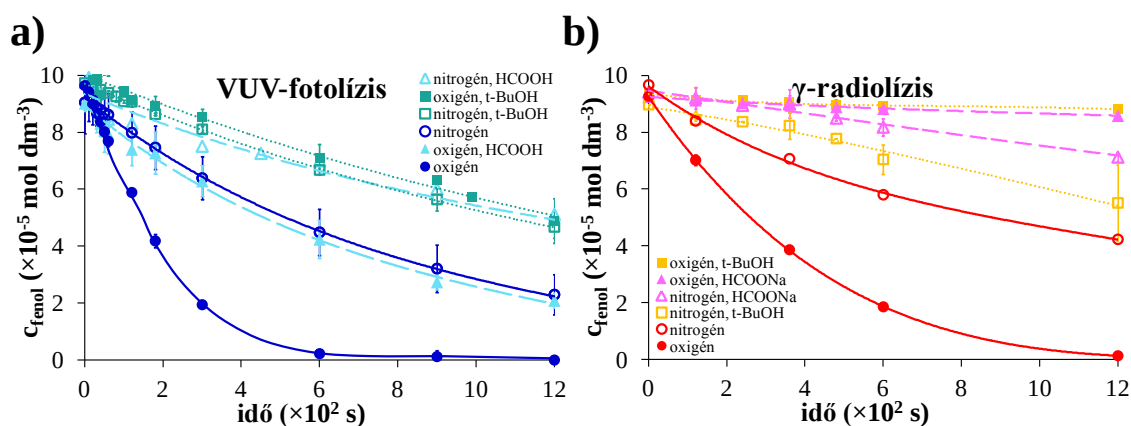
6. Összefoglalás

Munkám során fenol vizes oldatainak vákuum-ultraibolya fotolízise, valamint γ -radiolízise folyamán képződő gyökkészletet befolyásoltam a reakciókörülmények (oldott oxigén, terc-butanol és hangyasav/Na-formiát hozzáadása) alkalmas változtatásával a 15. A) és B) ábrán összefoglalt módon:



15. ábra A vizes fenololdatok **A)** VUV-fotolízise és **B)** γ -radiolízise során képződő gyökök és átalakításuk a különböző reakciókörülmények között

A két módszer alkalmazása során mért fenolbomlási görbéket a 16. a) és b) ábra mutatja.



16. ábra A reakciókörülmények változtatásának hatása a fenol átalakulásának sebességére **a)** VUV-fotolízis és **b)** radiolízis során

Fenol vizes oldatának VUV-fotolízise és radiolízise során az *oldott oxigén* egyaránt jelentősen *megnövelte az átalakulás sebességét* elsősorban a primer gyökök rekombinációjának gátlásán, ennek következtében a $\cdot\text{OH}$ koncentráció megnövelésén, valamint a fenolból képződő szénközpontú gyökök visszaalakulásának gátlásán keresztül. Az adalékanyag nélküli kísérletek mindegyike alátámasztja, hogy a **hidratált elektron kisebb sebességgel reagál a fenollal, mint a $\text{H}\cdot$** .

Terc-butanolt, mint ismert $\cdot\text{OH}$ gyökfogót adva a besugárzott oldatokhoz az oxigén jelenlététől függetlenül, mindkét módszer esetében nagymértékben *lecsökkent a fenol*

átalakulásának sebessége. Ezt azzal értelmeztem, hogy az általam vizsgált koncentrációviszonyok között a terc-butanol a primer gyökök (elsősorban a $\cdot\text{OH}$) koncentrációjának nagymértékű csökkentésén keresztül fejt ki hatását, és az elsődlegesen képződött gyökökkel elreagálva nem szolgáltat vissza a fenol bontásához számottevően hozzájáruló egyéb gyököket. Radiolízis esetében, oxigénmentes oldatokban tapasztaltakkal ellentétben, szembetűnően csökkent a bomlási sebesség oldott oxigén jelenlétében. Ebből arra lehet következtetni, hogy a redukáló és az oxidáló típusú, kis reaktivitású részecskék közül a **hidratált elektron reaktívabb** (a reakciósebességi együtthatók értékeinek megfelelően), **mint a $\text{O}_2^{\cdot-}$** . A VUV-fotolízis esetében pedig úgy tűnik, hogy a redukáló típusú $\text{H}^{\cdot}$ és az oxidáló típusú $\text{HO}_2^{\cdot}$ **hasonló mértékben járul hozzá a fenol átalakulásához.**

Hangyasavat/Na-formiátot adva a fenololdathoz csökkent a bomlási sebesség, azonban a körülményektől függően eltérő mértékben. A VUV-fotolízis esetében oxigénmentes körülmények között a hangyasav hatása hasonló mértékű, mint a terc-butanolé, amit mindkét esetben a nagy reaktivitású primer $\cdot\text{OH}$ -k koncentrációjának csökkentésével értelmeztem. Oxigénnel telített oldatban a hangyasav mind a hidroxilgyökkel, mind a $\text{H}^{\cdot}$ -kal való reakciója során, a kis pH következtében túlsúlyban levő kisebb reaktivitású $\text{HO}_2^{\cdot}$ -et eredményez, amely ebben a **nagyobb koncentrációban és mérési eredményeim alapján megbecsült fenollal való, viszonylag nagy sebességi együtthatója alapján is jelentős mértékben hozzájárult a fenol átalakulásához.**

Az oldott oxigén jelenlétében végzett kísérletek mindegyike alátámasztotta azt a feltevést, miszerint a $\text{HO}_2^{\cdot}/\text{O}_2^{\cdot-}$ -ok is hatással vannak a bomlási sebességre. A sebességnövelő hatás és mértéke attól függ, hogy $\text{HO}_2^{\cdot}/\text{O}_2^{\cdot-}$ konjugált sav-bázis pár mely tagja van jelen nagyobb koncentrációban az oldatban, ugyanis ez a mérési eredményeim alapján nagyságrendileg megbecsült $k(\text{HO}_2^{\cdot} + \text{fenol}) = 1,2 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ sebességi együttható négy nagyságrenddel **nagyobb, mint** az irodalomból ismert $k(\text{O}_2^{\cdot-} + \text{fenol}) = 5,8 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ érték. Ezt támasztják alá a radiolízises Na-formiátos kísérletek is, hiszen még a **kétszeres hozamú $\text{O}_2^{\cdot-}$ -k sem képesek hozzájárulni jelentős mértékben a fenol bomlásához.**

A mért H_2O_2 hozamok alapján megállapítható, hogy **képződéséhez főleg a $\text{HO}_2^{\cdot}/\text{O}_2^{\cdot-}$ rekombinációk járulnak hozzá, vagyis a H_2O_2 koncentrációértékek alapján a $\text{HO}_2^{\cdot}/\text{O}_2^{\cdot-}$ -ok koncentrációjára következtethetünk vissza.**

Összességében megállapítható, hogy a *körülményektől függ, hogy a VUV-fotolízis vagy a γ -radiolízis a hatékonyabb* a fenol elbontásában, valamint, hogy a *gyökátalakító anyagok lassítják a bomlási folyamatot*. Az is egyértelművé vált ugyanakkor, hogy az oldatokban jelen levő *gyökátalakító anyagok anyagi minősége és koncentrációja, illetve a pH nagy hatással van a lebontó folyamatokra*, így ezen körülmények hatásának vizsgálatát tervezzük további kísérletek elvégzésével.

7. Irodalomjegyzék

- [1] Dombi A., Ilisz I.: Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások a környezeti kémiában, in: B. Csákvári (Ed.) A kémia újabb eredményei. *Akadémiai Kiadó*, Budapest (2000) 7-141.
- [2] László Zs.: Vákuum-ultraibolya fotolízis alkalmazhatóságának vizsgálata környezeti szennyezők lebontására. *Doktori (PhD) értekezés*, Szegedi Tudományegyetem, Szeged (2001).
- [3] Wojnárovits L.: Sugárkémia, Sugárzások kémiai hatásai. *Akadémiai Kiadó*, Budapest **1** (2007).
- [4] <http://www.rhk.hu/a-biztonsagrol/sugarvedelem/> (2012.11.03.)*
- [5] G. Heit, A. Neuner, P.-Y. Saugy, A.M. Braun: Vacuum-UV (172 nm) actinometry. The quantum yield of the photolysis of water. *J. Phys. Chem. A*, **102** (1998) 5551-5561.
- [6] J.L. Weeks, G.M.A.C. Meaburn, S. Gordon: Absorption coefficients of liquid water and aqueous solutions in the far ultraviolet. *Radiat. Res.*, **19** (1963) 559-567.
- [7] E.J. Hart, M. Anbar: The hydrated electron. *Wiley-Interscience*, New York, (1970).
- [8] A.J. Swallow: Radiation chemistry. An Introduction. *Wiley*, New York, (1973).
- [9] R.M. Noyes: Kinetics of competitive processes when reactive fragments are produced in pairs. *J. Am. Chem. Soc.*, **77** (1955) 2042-2045.
- [10] R.M. Noyes: Models relating molecular reactivity and diffusion in liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, **78** (1956) 5486-5490.
- [11] T. Oppenländer, R. Schwartzwälder: Vacuum-UV oxidation (H₂O-VUV) with a xenon excimer flow-through lamp at 172 nm: use of methanol as actinometer for VUV intensity measurement and as reference compound for OH-radical competition kinetics in aqueous system. *J. Adv. Oxid. Technol.* **5** (2) (2002) 155-163.
- [12] M.G. Gonzalez, E. Oliveros, M. Wörner, A.M. Braun: Vacuum-ultraviolet photolysis of aqueous reaction systems. *J. Photochem. Photobiol.*, **5** (2004) 225-246.
- [13] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross: Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (•OH/•O) in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17** (1988) 513-886.

-
- [14] B.H.J. Bielski, D.E. Cabelli, R.L. Arudi, A.B. Ross: Reactivity of HO_2/O_2^- radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **14** (1985) 1041-1100.
- [15] B. Smaller, E.C. Avery, J.R. Remko: EPR pulse radiolysis studies of the hydrogen atom in aqueous solution. I. Reactivity of the hydrogen atom. *J. Chem. Phys.*, **55** (1971) 2414-2418.
- [16] G. Koehler, S. Solar, N. Getoff, A.R. Holzwarth, K. Schaffner: Relationship between the quantum yields of electron photoejection and fluorescence of aromatic carboxylate anions in aqueous solution. *J. Photochem.*, **28** (1985) 383-391.
- [17] M. von Piechowski, M.A. Thelen, J. Hoigne, R.E. Buehler: tert-Butanol as an OH-scavenger in the pulse radiolysis of oxygenated aqueous systems. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **96** (1992) 1448-1454.
- [18] D.E. Cabelli: The reactions of HO_2/O_2^- radicals in aqueous solution, in: Z. Alfassi (Ed.) Peroxyl radical. *John Wiley and Sons Ltd*, Chichester (1997) 407-437.
- [19] N.K.V. Leitner, M. Dore: Hydroxyl radical induced decomposition of aliphatic acids in oxygenated and deoxygenated aqueous solutions. *J. Photochem. Photobiol. A*, **99** (1996) 137-143.
- [20] S. Gordon, E.J. Hart, M.S. Matheson, J. Rabani, J.K. Thomas: Reactions of the hydrated electron. *Discuss. Faraday Soc.*, **36** (1963) 193-205.
- [21] H.A. Schwarz: Reaction of the hydrated electron with water. *J. Phys. Chem.*, **96** (1992) 8937-8941.
- [22] Y. Ilan, J. Rabani: On some fundamental reactions in radiation chemistry: Nanosecond pulse radiolysis. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **8** (1976) 609-611.
- [23] J. Bonin, I. Janik, D. Janik, D.M. Bartels: Reaction of hydroxyl radical with phenol in water up to supercritical conditions. *J. Phys. Chem.*, **111** (2007) 1869-1878.
- [24] C. von Sonntag, H.P. Schuchmann: Peroxyl radicals in aqueous solutions, in: Z.B. Alfassi (Ed.) Peroxyl radicals. *John Wiley & Sons*, Chichester, (1997).
- [25] Alapi T.: Kisnyomású higanygőzlámpák alkalmazása szerves víz- és légszennyezők lebontásában. *Doktori (PhD) értekezés*, Szeged Tudományegyetem, Szeged (2007).
- [26] C.C. Lai, G.R. Freeman: Solvent effects on the reactivity of solvated electrons with organic solutes in methanol/water and ethanol/water mixed solvents. *J. Phys. Chem.*, **94** (1990) 302-308.

-
- [27] Y. Tsujimoto, H. Hashizume, M. Yamazaki: Superoxide radical scavenging activity of phenolic compounds. *Int J Biochem.*, **25** (4) (1993) 491-494.
- [28] M. Altarawneh, A.H. Al-muhtasebai, B.Z. Dlugogorski, E.M. Kennedy, J.C. Mackie: Rate constants for hydrogen abstraction reactions by the hydroperoxyl radical from methanol, ethenol, acetaldehyde, toluene, and phenol. *J. Comput. Chem.*, **32** (2011) 1725-1733.
- [29] N. Getoff: Radiation-induced degradation of water pollutants – state of the art. *Radiat. Phys. Chem.* **47** (4) (1996) 581-593.
- [30] K. Kosaka, H. Yamada, S. Matsui, S. Echigo, K. Shishida: Comparison among the methods for hydrogen peroxide measurements to evaluate Advanced Oxidation Processes: application of a spectrophotometric method using copper(II) ion and 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline. *Environ. Sci. Technol.* **32** (1998) 3821-3824.
- [31] J. Staehelin, J. Hoigne: Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.* **16** (1982) 676-681.
- [32] M.D. Liptak, K.C. Gross, P.G. Seybold, S. Feldgus, G.C. Shields: Absolute pKa determinations for substituted phenols. *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) 6421-6427.
- [33] Pálfi T.: Szerves színezékek vizes oldatának radiolízise. *Doktori (PhD) értekezés*, Pannon Egyetem, Budapest (2009).
- [34] S.P. Mezyk, D.M. Bartels: Direct EPR measurement of Arrhenius parameters for the reactions of H·atoms with H₂O₂ and D atoms with D₂O₂ in aqueous solution. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **91** (1995) 3127–3132.
- [35] H. Christensen, K. Sehested, T. Logager: Temperature dependence of the rate constant for reactions of hydrated electrons with H, OH and H₂O₂. *Radiat. Phys. Chem.*, **43** (1994) 527–531.
- [36] J. Weinstein, B.H.J. Bielski: Kinetics of the interaction of HO₂ and O₂⁻ radicals with hydrogen peroxide. The Haber-Weiss reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1979) 58–62.

* utolsó megtekintés

8. Köszönetnyilvánítás

Elsősorban **Dr. Hernádi Klára, Dr. Kiss Tamás és Dr. Dombi András** professzoroknak szeretném megköszönni, hogy TDK-munkámat a Kémiai Tanszékcsoportban működő Környezetkémiai Kutatócsoportban készíthettem el, és hogy részben ennek eredményeiből megszülethetett ez a dolgozat.

Köszönettel adózom **Dr. Wojnárovits László és Dr. Takács Erzsébet** professzoroknak, hogy szakmai tanácsaikkal segítve lehetőséget adtak elvégezni a radiolízises kísérleteket az MTA Energiatudományi Kutatóközpontjában az Izotópkutató Intézet Sugárhatáskémiai Osztályán.

Szeretném megköszönni témavezetőmnek, **Dr. Alapi Tündének**, hogy irányította, és tanácsaival segítette munkámat. Rajta kívül pedig **Arany Eszternek** köszönöm a rengeteg szakmai, pedagógiai, emberi támogatást és türelmet, amellyel munkámat segítette.

Köszönöm **Papp Zoltánnak**, hogy lehetővé tette, és elvégezte a besugárzásokat.

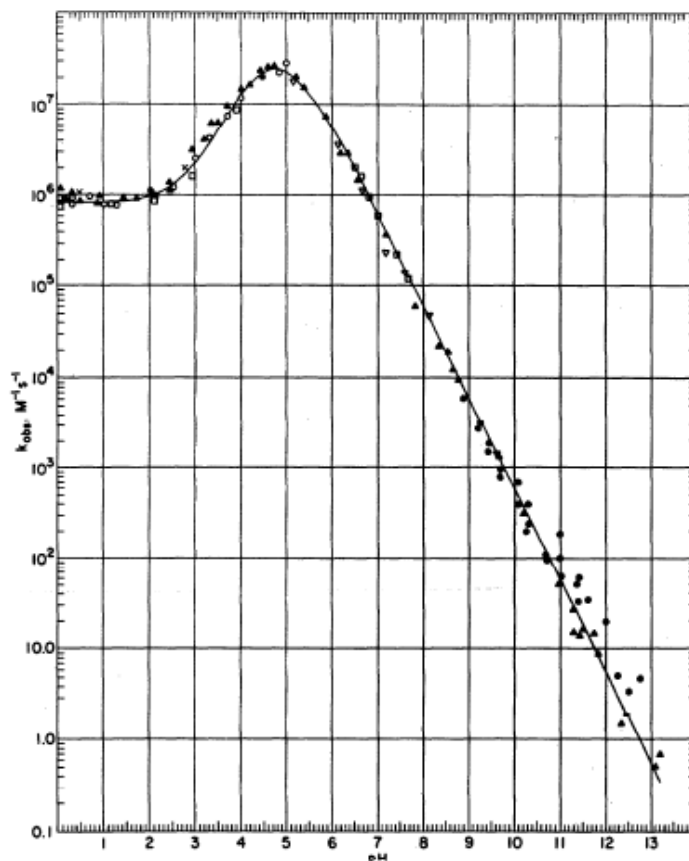
Szeretnék köszönetet mondani **Homlok Renátának és Szabó Lászlónak** a kezdetektől tartó szakmai és személyes segítségért és támogatásért, valamint **Rácz Gergelynek** a folyadékkromatográfiás mérések elvégzésében és kiértékelésében való segítségnyújtásért.

Továbbá szeretném a magam és a munkatársaim nevében megköszönni a Társadalmi Megújulás Operatív Program (TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0005) és az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramok (NKTH OTKA CK 80193) anyagi támogatását.

Végül, de nem utolsó sorban szeretném megköszönni mindenkinek, aki valamilyen formában hozzájárult TDK-munkám elkészítéséhez.

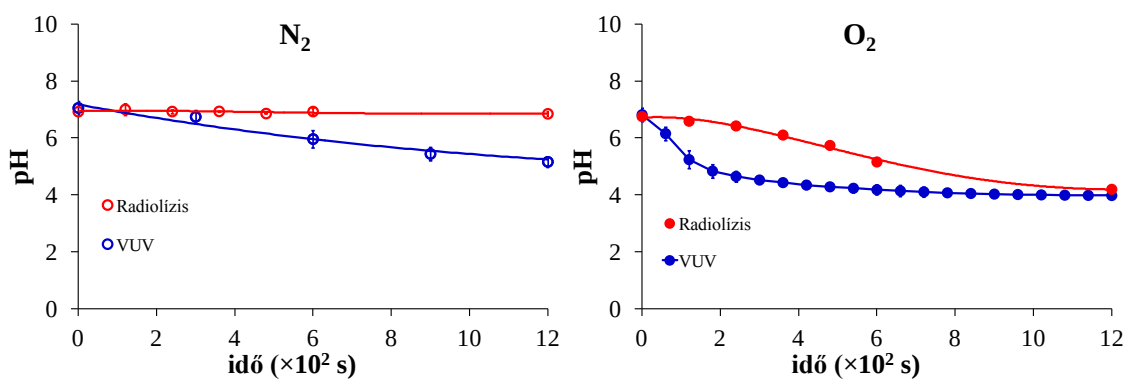
9. Mellékletek

[M1]



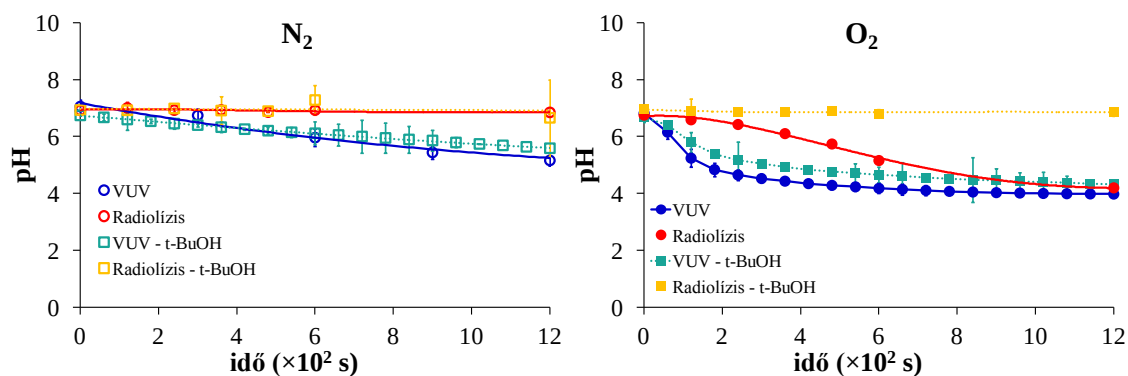
A HO_2/O_2^- gyökök diszproporciójának reaktivitása vizes oldatokban [14]

[M2, M3]



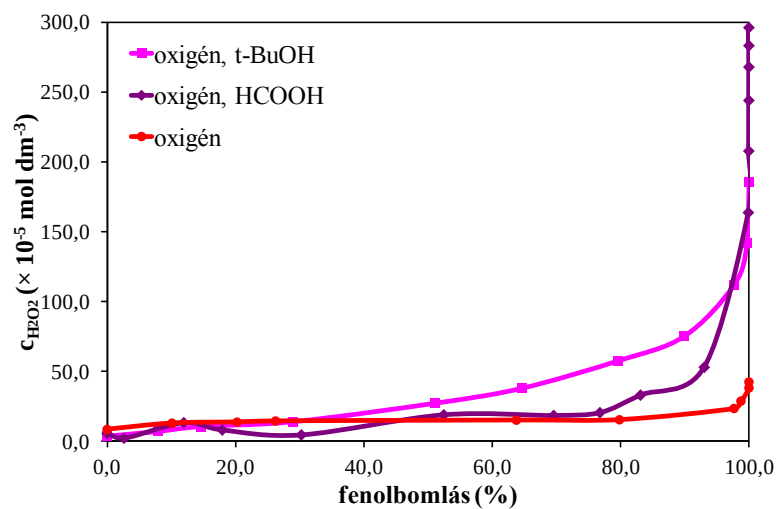
A fenol VUV-fotolízise és γ -radiolízise során bekövetkező pH-változás az idő függvényében oxigénmentes ($\circ$) és oxigénnel telített ($\bullet$) oldatokban. Az ábrán a mért adatok szórását is feltüntettem.

[M4, M5]



A fenol VUV-fotolízise és γ -radiolízise során bekövetkező pH-változás az idő függvényében $0,50 \text{ mol/dm}^{-3}$ terc-butanol jelenlétében, illetve anélkül oxigénmentes ($\square$ és $\circ$) és oxigénnel telített ($\blacksquare$ és $\bullet$) oldatokban. Az ábrán a mért adatok szórását is feltüntettem.

[M6]



A fenol VUV-fotolízise során képződő H_2O_2 koncentráció változása az elbomlott fenol százalékos arányának függvényében különböző reakciókörülmények között.