

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar



**Gyöktranszfer anyagok koncentrációváltoztatásának
hatása a fenol VUV-fotolízisére N₂O jelenlétében**

**The effect of radical transfers in various concentration
on the VUV photolysis of phenol in the presence of N₂O**

TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT

Náfrádi Máté

Környezettan BSc szak

TÉMAVEZETŐK:

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

Kozmér Zsuzsanna (PhD hallgató) ¹

Dr. Dombi András (egyetemi tanár) ¹

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

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

Szeged

2014

Tartalomjegyzék

Tartalmi összefoglaló	2
1. Bevezetés	4
2. Irodalmi áttekintés.....	6
2.1. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások.....	6
2.1.1. Ózonon alapuló gyökgenerálás	6
2.1.2. Hidrogén-peroxidon alapuló gyökgenerálás	6
2.1.3. Elektromágneses sugárzáson alapuló gyökgenerálás.....	7
2.2 Vákuum-ultraibolya fotolízis (VUV-fotolízis).....	7
2.3. Víz vákuum-ultraibolya fotolízise	9
2.4. Gyöktranszfer anyagok hatása a gyökös folyamatokban	9
2.4.1. Dinitrogén-oxid (N_2O)	10
2.4.2. Terc-butanol (t-BuOH)	10
2.4.3. Hangyasav (HCOOH) és nátrium-formiát (HCOONa)	11
2.5. A víz vákuum-ultraibolya fotolízise során keletkező gyökök reakciói szerves vegyületekkel	13
2.5.1. Hidroxilgyök ($\cdot OH$) reakciói.....	13
2.5.2. Hidrogénatom ($\cdot H$) reakciói	13
2.5.3. Hidratált elektron (e_{aq}^-) reakciói.....	13
2.6. A fenol és reakciói a VUV-fotolízis során keletkezett gyökökkel	14
2.7. Hidrogén-peroxid (H_2O_2) képződése a gyökös folyamatok során	16
3. Célkitűzés.....	17
4. Kísérleti rész.....	18
4.1. Felhasznált anyagok és a mérési körülmények	18
4.2. A kísérleti berendezések.....	18
4.3. Nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia (HPLC).....	19
4.4. Hidrogén-peroxid koncentráció spektrofotometriás mérése	20
4.5. pH-mérés	22
5. Mérési eredmények kiértékelése.....	23
5.1. A dinitrogén-oxid hatása	23
5.2. A <i>terc</i> -butanol hatás	25
5.3. A hangyasav hatása	28
5.4. A nátrium-formiát hatása.....	31
6. Összefoglalás.....	33
7. Irodalomjegyzék.....	34

Tartalmi összefoglaló

A vizek bizonyos szerves szennyezői (pl. gyógyszerek, peszticidek és bomlástermékeik) a jelenleg használt víztisztítási technológiákkal nehezen vagy egyáltalán nem lebonthatóak, ezért szükséges új, kiegészítő technológiák kifejlesztése. Ilyen lehetséges módszerek a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások. Ezek közül én a vákuum-ultraibolya fotolízist tanulmányoztam a fenol, mint modellmolekula segítségével. Ennek során egy 172 nm-es hullámhosszon sugárzó Xe excimer lámpával homolitikusan bontottam a vizet ($\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \cdot\text{H}$ és $\cdot\text{OH}$), és az így keletkezett primer gyökök a fenollal és a hozzáadott gyöktranszfer anyagokkal történő reakcióit vizsgáltam.

A kísérleteim során 10^{-4} mol dm^{-3} koncentrációjú fenololdatot sugároztam be VUV-fotonokkal oldott dinitrogén-oxid jelenlétében. A dinitrogén-oxid hatására a $\cdot\text{H}$ és e_{aq}^- átalakul $\cdot\text{OH}$ -ké. A $\cdot\text{OH}$ csapdázására 0,5000; 0,0500; 0,0010 és 0,0001 mol dm^{-3} koncentrációjú *terc*-butanolt, hangyasavat vagy nátrium-formiátot használtam felváltva. A keletkező gyökök mennyiségére és minőségére a fenol bomlási sebességének folyadékkromatográfiás elválasztással való nyomon követése, illetve a keletkező H_2O_2 – Cu^{II} -dimetilfenantrolin redukcióján alapuló módszerrel – spektrofotometriás mérése alapján következtettem. A fenol bomlásának sebessége és a keletkező H_2O_2 koncentrációja arányos a keletkező gyökök mennyiségével.

N_2O jelenlétében a fenol bomlásáért elsősorban a $\cdot\text{OH}$ -ök felelősek, mivel a N_2O elreagál a keletkező $\cdot\text{H}$ -al és az esetlegesen keletkező dehidratált elektronokkal, meggátolva a rekombinációjukat, és további $\cdot\text{OH}$ -t képez, így növelve a bontás hatékonyságát. A hozzáadott további gyöktranszfer anyagok gátolják a bontás hatékonyságát, segítségükkel vizsgálhatjuk a különböző típusú szennyezők (pl. alkoholok, szerves savak, lúgok) lehetséges hatásait egy víztisztítási eljárásban.

A *t*-BuOH a fenol bomlását elsősorban a $\cdot\text{OH}$ -ök mennyiségének csökkentésével gátolta, kevésbé reaktív gyököket képezve velük. A hangyasav és a Na-formiát hasonlóképp csökkentik a $\cdot\text{OH}$ -ök koncentrációját, azonban jóval hatékonyabban gátolják a fenol bomlását és a H_2O_2 képződését, mint a *terc*-butanol, illetve jelentősen befolyásolják a rendszer pH-ját. A Na-formiát a keletkező NaOH miatt igen magas pH-t okoz, és gyakorlatilag elhasználja valamennyi keletkező $\cdot\text{OH}$ -t, ezért nagy feleslegben a rendszerhez adva teljesen képes leblokkolni a fenol bomlását, illetve a H_2O_2 képződését.

Kulcsszavak: *fenol, vákuum-ultraibolya fotolízis, gyöktranszfer, N_2O , H_2O_2*

Abstract

The removal of certain organic pollutants of waters (e.g. medicines, pesticides) are difficult or impossible using the current water purification technologies, therefore new additional methods are needed. Advanced Oxidation Processes (AOPs) could be a possible result. In this study the vacuum ultraviolet photolysis was investigated using phenol as model compound. During these experiments a Xe excimer lamp (emitting at 172 nm) was used to induce the homolytic decomposition of water ($\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \cdot\text{H}$ and $\cdot\text{OH}$). The reactions of generated primary radicals were investigated with phenol and the additional radical transfer materials.

During the experiments $0,0001 \text{ mol L}^{-1}$ aqueous phenol solutions were illuminated by VUV photons in the presence of dissolved N_2O . The N_2O transformed $\cdot\text{H}$ and e_{aq}^- to $\cdot\text{OH}$. *Tert*-butanol, formic acid and Na-formate were used as $\cdot\text{OH}$ radical scavengers in 0,5000; 0,0500; 0,0010 and $0,0001 \text{ mol L}^{-1}$ concentrations. The amount and quality of the generated radicals was concludes from the following of the phenol concentration using HPLC, and the measurement of the concentration of H_2O_2 spectrophotometrically with a special method based on the reduction of Cu^{II} .

In the presence of N_2O mainly $\cdot\text{OH}$ contributes to the degradation of phenol, since the N_2O reacts with the generated $\cdot\text{H}$, resulting a high $\cdot\text{OH}$ concentration. The additional radical transfer materials hinder the degradation processes, therefore the effects of different contaminants (e.g. alcohols, organic acids or basics) on the water purification technology could be examined.

The *tert*-butanol decreased the degradation rate of phenol by reducing the amount of $\cdot\text{OH}$, and forming less reactive carbon centred radicals, and also resulted H_2O_2 in low concentration. The formic acid and Na-formate also reduces the amount of $\cdot\text{OH}$ and H_2O_2 , however more effectively, while changing the pH of the system. Na-formate causes high pH, and when it was in high concentration, it nearly completely blocked the degradation of the phenol and the formation of H_2O_2 .

Keywords: phenol, vacuum ultraviolet photolysis, radicals transfer, N_2O , H_2O_2

1. Bevezetés

A környezetvédelmi technológiák egyik fontos és ismert fajtája a *víztisztítás*. A víztisztítás általános eljárásai, a szűrési, üleptési, és biotechnológiai módszerek nem képesek minden típusú szennyező, illetve bizonyos koncentrációban jelen lévő szennyező eltávolítására. Ilyen szerves szennyezők lehetnek a különböző gyógyszerhatóanyagok, peszticidek, vagy azok bomlástermékei. A gyógyszermaradványok környezeti terhelése még kevésbé ismert, vizsgálatuk nem olyan régóta folyik, és a vélemények igen eltérőek a fontosságukról, habár megállapították, hogy azok az ivóvízforrásokban is megjelentek.

A leggyakoribb, az ivóvízben megjelenő gyógyszerek az *antibiotikumok*, *fogamzásgátlók* és más *hormonkészítmények*, illetve *fájdalomcsillapítók*. Ezeknek a vegyületeknek a természetes vizekben élő szervezetekre kifejtett hatása még nem teljesen ismert, akár az emberi szervezetre is káros hatással lehetnek. Egyes kutatások szerint az élővizekbe kerülő antibiotikumok maradványai károsítják az ott élő mikroorganizmusokat, és antibiotikum-rezisztens kórokozók megjelenését okozhatják. A hormonkészítmények (pl. fogamzásgátlók) lebontásakor felszabaduló hormonok megzavarják a halak és békák szaporodását, de ez a probléma akár az embereknél is felléphet.

A jelenleg alkalmazott leggyakoribb szennyvíztisztítási technológia biotechnológiai módszereken alapul, amelyek során a vízben található szerves anyagokat mikroorganizmusok bontják le. Ezzel az eljárással kapcsolatban számos előnye mellett hátrányok is felmerülnek, például egyes szerves szennyezők mérgező hatással lehetnek a tisztítást végző mikroorganizmusokra. Az ilyen módon kijutó szennyezők bekerülnek a természetbe és akár visszajuthatnak az ivóvízrendszerbe. Ez alapján egyértelművé válik, hogy a biotechnológiai eljárások bár gazdaságosak, azonban a hatékonyabb víztisztítás érdekében *új kiegészítő víztisztítási technológiák bevezetésére van szükség*.

Az egyik lehetséges kiegészítő módszercsalád a ***nagyhatékonyságú oxidációs eljárások***, melyek különböző gyökgeneráláson alapuló oxidációs módszerek. Többféle gyökgenerálási eljárás ismert, például az ózonos, hidrogén-peroxidos, heterogén-fotokatalitikus és fotolitikus eljárások, a radiolízisen alapuló módszerek, illetve az általam is használt ***vákuum-ultraibolya fotolízis***. [1].

Ezen módszerek közös jellemzője, hogy a szerves szennyezők bontását főként a leginkább reaktív **hidroxilgyökkel** ($\cdot\text{OH}$) végzik. A vákuum-ultraibolya (VUV) fotolízis során már az első lépésben keletkeznek hidroxilgyökök, ezért ez a módszer alkalmazható gyökreakciók tanulmányozására és az esetlegesen összetettebb egyéb gyökös folyamatok mechanizmusának a felderítésére, vizsgálatára.

Mivel a gyógyszeriparban használt hatóanyag molekulák általában kevésbé vízzoldható szerves vegyületek (aromás gyűrűrendszer és apoláris oldallánc tartalmuk miatt), ezért gyakran egyéb, az oldódást elősegítő vegyületekkel (pl. alkoholok, savak, lúgok) együtt alkalmazzák őket. Azonban bizonyos vegyületek gyökfogóként viselkednek és hátráltathatják a célvegyületek bontását azáltal, hogy versenyeznek a reaktív gyökökért. Ennek következtében fontos vizsgálnunk ezen adalékanyagok esetleges hatását a gyökös folyamatokon alapuló oxidációs tisztítási technikákra, azok hatékonyságára.

Munkám témájául ezért egy egyszerű szerkezetű modellmolekula, a *fenol* bomlásának vizsgálatát választottuk VUV–fotolízis során különböző gyöktranszfer anyagok (dinitrogén-oxid, *terc*-butanol, hangyasav és Na-formiát) jelenlétében. Az általam használt gyöktranszfer anyagokkal az említett ipari adalékanyagokat kívántuk modellezni, illetve megvizsgálni az adalékanyagok koncentrációjának hatását a gyökös bontási folyamatokra.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások alkalmasak a szerves szennyezők oxidációs kémiai lebontására. Ezek a bontási folyamatok sok lépésből állnak, az indító lépés minden esetben valamilyen gyökös folyamat. A szerves molekulákból szerves gyökök képződnek, amelyek a vízben jelenlévő oxigénnel elreagálva peroxidokon vagy peroxilgyökökön keresztül eljutnak a részleges lebontásig, vagy a teljes mineralizációig (víz, szén-dioxid és szervesetlen ionok képződéséig).

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások során különböző oxigéntartalmú gyökök keletkeznek, melynek reaktivitása eltérő.

Reaktív, oxigéntartalmú gyökök reaktivitásuk alapján sorba rendezve:

*hidroxilgyökök ($\cdot OH$) $\gg$ szuperoxid gyökion ($O_2^{\cdot -}$) $>$ ozonid gyökion ($O_3^{\cdot -}$) $\sim$
 $\sim$ oxigén gyökion ($O^{\cdot -}$) $>$ $>$ hidroperoxilgyökök ($HO_2^{\cdot}$)*

A primer gyökök közül a legfontosabb a **hidroxilgyökök**, mivel ennek a reaktivitása a legnagyobb, ezáltal a legkevésbé szelektív gyök, hiszen a legtöbb szerves és szervesetlen vegyülettel nagy, közel azonos reakciósebességi együtthatóval (10^8 - 10^{10} mol⁻¹ dm³ s⁻¹) reagál. Nagy reaktivitása és hasonlóan nagy rekombinációs sebessége miatt a rendszerekben a koncentrációja kicsi [1;2]

2.1.1. Ózonon alapuló gyökgenerálás

Az ózon önmagában is hatékony oxidálószer, de hatását fokozhatjuk, ha bontását úgy végezzük, hogy abból nagy mennyiségben képződjenek gyökök. Az ózon bomlása gyökös láncreakció, az ózonos víztisztítási technológiák megismerése miatt az összetett folyamat kutatása már évtizedek óta folyik.

Gyakran alkalmazzák hidrogén-peroxiddal vagy UV-sugárzással együtt. Ezek a leggyakoribb, ipari méretekben alkalmazott nagyhatékonyságú oxidációs eljárások [1].

2.1.2. Hidrogén-peroxidon alapuló gyökgenerálás

A hidrogén-peroxid lúgos pH-jú oldatokban disszociál, majd hidroxilgyökké és szuperoxidgyökionná (1) alakul át,



UV-sugárzás hatására pedig hidroxilgyököre bomlik (2),



illetve bizonyos fémionok ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) vagy komplexeik hatására is hidroxilgyök képződhet (pl. Fenton-reakció) (3, 4) [1].



2.1.3. Elektromágneses sugárzáson alapuló gyökgenerálás

A módszer alapja a rendszer fotonokkal való besugárzása, amelyek energiájának elég nagyra kell lennie ahhoz, hogy a rendszer molekuláit gerjeszthesse, illetve a molekulákon belüli kötéseket felszakíthassa. A gyökök a gerjesztéskor képződő energiadús köztitermékek és az oxigén közti elektronátviteli reakcióban keletkeznek.

Látható (Vis) és ultra-ibolya (UV) sugárzás

A különböző hullámhosszúságú fotonokat főként különböző nyomású higanygőzlámpák segítségével állítják elő, melyek gerjesztési folyamatokat idéznek elő. A különböző típusú sugárzások (UV vagy Vis) a közvetlen fotolízis során számos szerves szennyező eltávolítására alkalmasak, például klórozott szénhidrogének, aromás és klórozott aromás vegyületek, illetve bizonyos peszticidek eltávolítása bizonyítottan lehetséges ezzel a módszerrel [1, 3].

Vákuum-ultraibolya (VUV) sugárzás

A 200 nm-nél rövidebb hullámhosszúságú, nagy energiájú fotonok gyökös reakciókat indítanak be a fényt elnyelő közegben, amelyekkel elreagálva bizonyos szennyezők lebonthatóak.

Radiolízis

Bizonyos radioaktív elemek (pl. ^{60}Co) magátatalakulásaiból származó γ -fotonok, illetve lineáris gyorsítóval generált elektronok általi gyökgenerálási módszer [1].

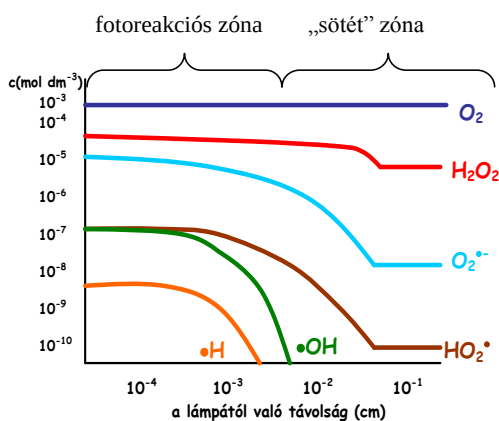
2.2 Vákuum-ultraibolya fotolízis (VUV-fotolízis)

A 200 nm-nél kisebb hullámhosszúságú elektromágneses sugárzást VUV-sugárzásnak nevezzük. Ennek a sugárzásnak az energiája (>7 eV) képes gyökös reakciókat elindítani, mivel elég nagy energiájú a legtöbb kémiai kötés felbontásához.

Elnevezése onnan ered, hogy a levegőben elnyelődik (az oxigén a kisebb energiáknál az elnyelő anyag), így csak vákuumban, illetve nem elnyelő gázokban (pl. Ar) használható. A kicsiny hullámhosszúságú és ez által nagy energiájú fotonoknak köszönhetően nagyobb a reaktív gyökök létrehozásának esélye, de csökken a fény

penetrációs mélysége, vagyis már egy vékony folyadékréteg is elnyeli a fényt, tehát a VUV-foton által elinduló reakciók ténylegesen kis térfogategységben játszódnak le [1].

A rendszert két részre oszthatjuk (1. ábra), fotoreakciós zónának nevezzük a VUV-fény által megvilágított részt, itt keletkeznek az elsődleges gyökök (víz esetén a $\cdot\text{OH}$ és $\cdot\text{H}$). A távolabbi részt, ahová a gyökök csak diffúzióval juthatnak el, sötétzónának nevezzük. A különböző gyökök reaktivitásától függ, hogy mekkora távolságban milyen koncentrációban vannak jelen, tehát minél reaktívabb a gyök, annál kisebb távolságig jut el az oldatban [4].



1. ábra: A víz VUV-fotolízisekor keletkező reaktív gyökök koncentrációváltozása a fényforrástól való távolság függvényében [4]

Mivel a rendszer meglehetősen inhomogén, ezért ipari vizek tisztítására nem használják. Azonban a technológia nem igényel semmilyen kémiai adalékanyagot, a gyógyászatban, illetve a mikroelektronikai iparban használják nagytisztaságú víz előállítására, valamint a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások mechanizmusának tanulmányozására is ideális módszer egyszerűsége miatt [1].

A VUV-fotolízishez folytonosan és monokromatikusan sugárzó fényforrásra van szükség. Erre a célra ideális fényforrások az *excimer lámpák*. A 172 nm-en sugárzó Xe excimer lámpák képesek előidézni a víz homolízisét, illetve az oxigénmolekula atomokra bontását [2].

Nevük az „excited dimer” kifejezésből ered, utalva a működési elvükre. A lámpában nemesgáz és/vagy halogénatomok gerjesztődnek csendes elektromos kisülés hatására (5), így gerjesztett dimerek képződnek (6), melyek meghatározott hullámhosszú fényt sugárzása közben elbomlanak (7). A kibocsátott fény hullámhossza a

lámpában alkalmazott gáztól függ, így különböző gázkeverékekkel szinte bármilyen hullámhosszúságú VUV-foton előállítható [1].



2.3. Víz vákuum-ultraibolya fotolízise

VUV-fény hatására, annak nagy energiájának köszönhetően végbemegy a víz homolitikus bomlása, azaz reaktív hidroxilgyökök ($\cdot\text{OH}$) és hidrogéngyökök ($\text{H}^{\cdot}$) keletkeznek, esetleg kisebb hányadban hidratált elektronok (e_{aq}^{-}) is. Az $\cdot\text{OH}$ kvantumhasznosítási tényezője 172 nm-es hullámhosszú Xe excimer lámpával történő besugárzás esetén 0,42 (8), míg a hidratált elektron képződésének 0,05 alatti (9). Ez azt jelenti hogy az abszorbeált fotonok 42%-a képez $\cdot\text{OH}$ -t, és kevesebb, mint 5 %-a e_{aq}^{-} -t.



A képződő redukzív tulajdonságú részecskék ($\text{H}^{\cdot}$ és e_{aq}^{-}) egymás konjugált sav bázis párjai (10).



Tekintettel arra, hogy ezek a reaktív primer részecskék az oldószermolekulák által körülzárt kicsiny térrészben, az úgynevezett „*kalitkában*” keletkeznek, és csak kis valószínűséggel távolodnak el egymástól, ezért a víz bomlásakor keletkező gyökök, amennyiben nem lépnek reakcióba más anyaggal (pl. oldott oxigénnel vagy szerves szennyezőkkel), nagy valószínűséggel rekombinálnak [1].

2.4. Gyöktranszfer anyagok hatása a gyökös folyamatokban

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások során képződő reaktív gyökök igen rövid ideig maradnak a rendszerben, ezért tanulmányozásuk nehézségekbe ütközik. Legegyszerűbben közvetett módszerekkel tanulmányozható a gyökképződés, például egy modellmolekula (esetemben a fenol) gyökök által elindított bontásának vizsgálata.

Annak érdekében, hogy a modellmolekula bontásának vizsgálata jobban követhető legyen, különböző adalékanyagokat, úgynevezett gyöktranszfereket adunk a rendszerhez. Ezek olyan anyagok, melyek versengenek a vízből képződött reaktív

primer gyökökért, így a célmolekula bomlása lassabban zajlik. Megfelelő minőségű és mennyiségű gyöktranszfer anyag hozzáadásával elérhető, hogy a keletkező gyökök nagy része a hozzáadott anyaggal reagáljon el, jóval kisebb reaktivitású gyököket képezve ezzel a gyöktranszferrel, így a modellmolekula csak a megmaradt primer, és a képződő kis reaktivitású gyökökkel reagálhat el. Így lehetőségünk nyílik célirányosan befolyásolni a gyökrendszert és vizsgálni az egyes részecskék szerepét a bontási folyamatokban, valamint tanulmányozni a modellvegyületek bomlási mechanizmusát.

2.4.1. Dinitrogén-oxid (N_2O)

Minden mérésnél használtam gyöktranszferként a dinitrogén-oxidot (N_2O). A N_2O színtelen, bódító hatású gáz (kéjgáznak is nevezik), altatásra, fájdalomcsillapításra használják. Delokalizált elektronrendszerének köszönhetően gyenge e^- -donorként viselkedik (2. ábra).



2. ábra: N_2O elektronszerkezete

A N_2O és a e_{aq}^- -ok kétlépcsős reakciójával a hidratált elektronokat hidroxilgyökké transzformálhatjuk. Az első lépés során a N_2O reagál a e_{aq}^- -al, nitrogéngázt és oxigéniont képezve. Második lépésként az oxigénion egy lassabb reakcióban vízből hidroxilgyököket képez [8].



A N_2O hidrogénatomokkal is elreagálhat, így hatékonyan gátolja a gyökök rekombinálódását.

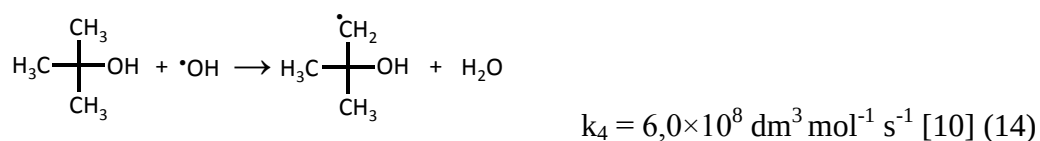


Összefoglalva tehát a N_2O -dal gyakorlatilag a teljes gyökkészletet $\cdot OH$ -ké alakíthatjuk.

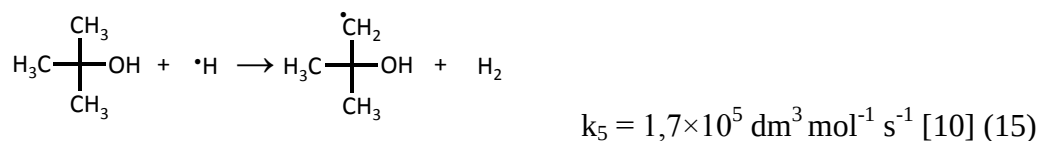
2.4.2. Terc-butanol (t-BuOH)

Ha olyan gyöktranszfert használunk a mérések során, amelyből képződő gyökök reaktivitása olyan kicsi, hogy a célvegyületünkkel nem, vagy alig reagál el, **gyökfogóról** beszélünk.

A terc-butanol 0,2 és 1 mol/dm³ koncentrációtartományban viszonylag nagy sebességgel reagál a $\cdot\text{OH}$ -ökkel, így 2,2-dimetil-2-hidroxi-etil gyök ($t\text{-}\cdot\text{BuOH}$) keletkezik (14), amely a legtöbb szerves vegyülettel nem vagy elhanyagolhatóan kis reakciósebességi együtthatóval lép reakcióba, így gyökfogóként működik. A rendszerünkhöz t-BuOH-t adva lecsökkenthetjük a reaktív $\cdot\text{OH}$ -ök mennyiségét az oldatban.



A t-BuOH képes elreagálni a $\text{H}\cdot$ -kal és a e_{aq}^- -kal is egyaránt, azonban három nagyságrenddel kisebb reakciósebességi együtthatóval, mint a $\cdot\text{OH}$ -el (15).



2.4.3. Hangyasav (HCOOH) és nátrium-formiát (HCOONa)

A formiátion (hangyasav és Na-formiát formában) is gyöktranszferként viselkedik, elsősorban a hidroxilgyökökkel lép reakcióba. A hangyasav a hidroxilgyököket jóval kevésbé reaktív karboxilgyökké (16), míg a Na-formiát karboxil gyökkanionná (17) alakítja [11, 12].



A karboxilgyök és a karboxil gyökkanion egymás konjugált sav-bázis párjai (18).



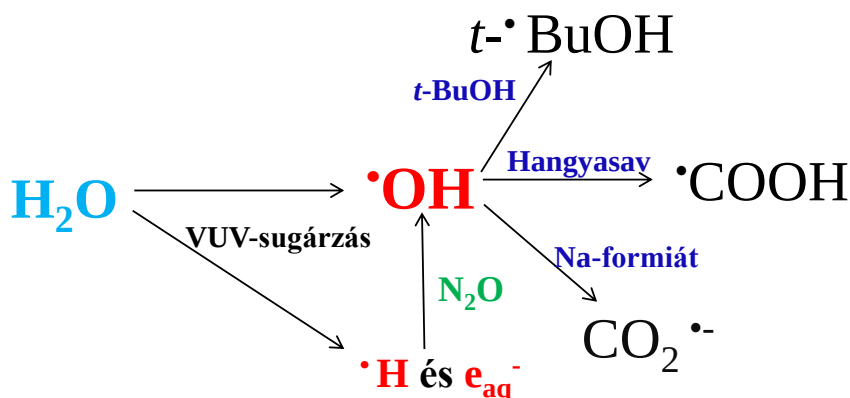
A hangyasav és a Na-formiát képes elreagálni a hidrogénatomokkal is, de jóval kisebb reakciósebességi együtthatóval, mint a hidroxilgyökökkel. Mivel lúgos körülmények közt nincsenek $\cdot\text{H}$ -ok, ezért a Na-formiátnál nem, de a hangyasav használata esetén számolni kell ezzel a reakcióval is.



A hidratált elektronok semleges és lúgos körülmények között kevésbé reagálnak a formiáttal, így ezt is főként a hangyasavnál kell számításba venni, ahol a reakciósebességi együttható nagyságrendekkel nagyobb.



A 3. ábrán összefoglaljuk az rendszerünkben alkalmazott gyöktranszfer anyagok reakcióit, így a dinitrogén-oxid $\cdot\text{OH}$ képző tulajdonságát, illetve a másik három általam alkalmazott gyöktranszfer anyag hatására képződő kis reaktivitású gyököket.



3. ábra: Az alkalmazott gyöktranszfer molekulák (N_2O , terc-butanol, hangyasav, Na-formiát) reakciói a VUV-fotolízis során képződő primer gyökökkel

Mivel a rendszerünkhöz hozzáadott N_2O képes elreagálni mind a e_{aq}^- -kal, mind a $\cdot\text{H}$ -kal, ezért hatásuk elhanyagolható és csak a reaktív hidroxilgyök, illetve gyökfogók jelenlétében az adalékokból származó kisebb reaktivitású szén centrumú gyökök reakcióival kell számolnunk (1. táblázat).

Reakciókörülmények:	N_2O	N_2O $t\text{-BuOH}$	N_2O Hangyasav	N_2O Na-formiát
Keletkezett gyökök:	$\cdot\text{OH}$	$\cdot\text{OH}$ $t\text{-}\cdot\text{BuOH}$	$\cdot\text{OH}$ $\cdot\text{COOH}$	$\cdot\text{OH}$ $\text{CO}_2^{\cdot-}$

1. táblázat: Különböző reakciókörülmények között képződő gyökök

2.5. A víz vákuum-ultraibolya fotolízise során keletkező gyökök reakciói szerves vegyületekkel

2.5.1. Hidroxilgyök ($\cdot\text{OH}$) reakciói

A víz VUV-fotolízise során képződő reaktív primer gyökök közül a legfontosabb a hidroxilgyök, mivel ennek a legnagyobb a reaktivitása, és az általam használt N_2O gyöktranszfer mellett legnagyobb részben ez a gyök keletkezett a rendszerben. A $\cdot\text{OH}$ többféleképpen is reagálhat szerves molekulákkal. Ezek közül a leglényegesebbek a hidrogénabsztrakciós (23), az ennél jóval gyorsabb gyökaddíciós (24), a töltésátviteli (25), és a gyökrekombinációs reakciók (26) [1].



2.5.2. Hidrogénatom ($\cdot\text{H}$) reakciói

A hidrogénatomok az $\cdot\text{OH}$ -höz hasonló hidrogénabsztrakciós (27), gyökaddíciós (28) és gyökrekombinációs (29) reakciókban vesznek részt, ám kisebb reakciósebességi együtthatóval.



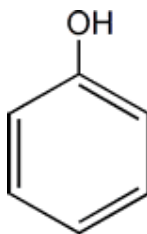
2.5.3. Hidratált elektron (e_{aq}^-) reakciói

A e_{aq}^- nukleofil módon addicionálódik a kisenergiájú betöltetlen elektronpályákkal rendelkező molekulákra (30), például az aromás szénhidrogénekre [10].



2.6. A fenol és reakciói a VUV-fotolízis során keletkezett gyökökkel

A **fenol** (C_6H_5OH) színtelen vagy fehér színű, jellegzetes szagú kristályos anyag. A fenolok legegyszerűbb szerkezetű képviselője maga a fenol (4. ábra), egy aromás gyűrűhöz kapcsolódik egy hidroxilcsoport (-OH).



4. ábra: A fenol szerkezeti képlete

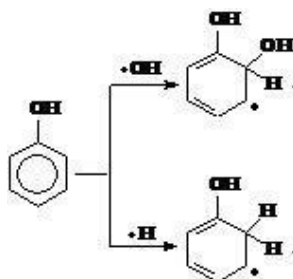
Bőrrel vagy a nyálkahártyával érintkezve erősen irritáló hatású, lenyelve erősen toxikus. Az akut mérgezés tünetei lehetnek szabálytalan légzés, izomgyengeség, remegés, egyensúlyzavarok, kóma és súlyos esetben légzésleállás. Állatkísérleteken vizsgálták a krónikus hatásait, egerekben és patkányokban súlyvesztést, az értelmi képességek csökkenését, és az utódok abnormális fejlődését okozta. Embereknél krónikus hatása lehet, a vese és a véréhéréjék károsodását okozhatja.

Különböző ipari gyártási folyamatokban gyakran használt vegyület, felhasználják fakonzerváló szerek, műanyagok, műgyanták gyártására, illetve a kozmetikai iparban is. A gyógyszeriparban fertőtlenítő hatása miatt felhasználják köptetőkben, szájvizekben, fül- és orrcseppekben egyaránt [16]. Ezen kívül a fenol használata mellett szól a jó vízdoldhatósága és alacsony beszerzési ára.

A fenol vízben oldódik (oldhatósága: 82 g/L (20°C) [17]), ezért széleskörű felhasználása következtében a vízhálózatba kerülése lehetséges, és egészségkárosító hatása miatt veszélyes, ezért fontos feladat lebontási lehetőségeinek vizsgálata. Szerkezete miatt jó modellmolekula, mivel számos környezeti szennyezőhöz hasonlóan (pl. gyógyszerhatóanyagok, peszticidek, és ezek bomlástermékei) nehezen lebontható aromás gyűrűt tartalmaz, valamint a gyűrűhöz kapcsolódva szubsztituenst, így a fenol bontásából következtethetünk más, bonyolultabb szerkezetű molekulák reakcióira, amelyeknek a bomlástermékei, bomlási sémája nehezebben követhetők.

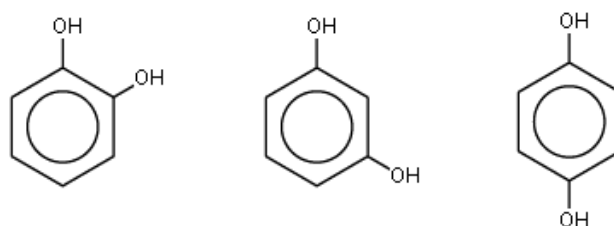
A fenol a hidroxilgyökökkel és a hidrogénatomokkal is képes reakcióba lépni, közel azonos reakciósebességi együtthatóval. Főként addíciós reakciók mennek végbe,

melynek terméke $\cdot\text{OH}$ -el való reakció esetén **dihidroxi-ciklohexadienilgyök**, míg $\cdot\text{H}$ esetén **hidroxi-ciklohexadienilgyök** (5. ábra).



5. ábra: Fenol reakciója $\cdot\text{OH}$ -el és $\cdot\text{H}$ -al

A $\cdot\text{OH}$ -el való reakció eredményeként az $-\text{OH}$ csoport elhelyezkedése alapján többféle végterméket ismerünk. Orto-helyzetben támadó $\cdot\text{OH}$ esetén **katechol**, para-helyzetben **hidrokinon**, és ritkán meta-helyzetben **benzokinon** jön létre (6. ábra). A fenol képes e_{aq}^- -ekkel is reakcióba lépni, de jóval kisebb reakciósebességi együtthatóval, mint a hidrogéngyökökkel.



6. ábra: A fenol bomlástermékei

Az alábbi táblázatban foglaltam össze a vizsgálataimban szóba jövő részecskék között lezajló reakciókra vonatkozó reakciósebességi együtthatókat (2. táblázat).

	$\cdot\text{OH}$	$\cdot\text{H}$	e_{aq}^-
Fenol	$8,4 \times 10^9$	$1,7 \times 10^9$	$3,0 \times 10^7$
N₂O	-	$2,1 \times 10^6$	$7,0 \times 10^9$
t-BuOH	$6,0 \times 10^8$	$1,7 \times 10^5$	$< 4 \times 10^5$
Hangyasav	$1,3 \times 10^8$	$4,4 \times 10^5$	$1,4 \times 10^8$
Na-formiát	$3,2 \times 10^9$	$2,1 \times 10^8$	8×10^3

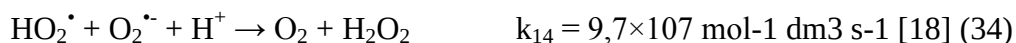
2. táblázat: A primer részecskék fenollal, dinitrogén-oxiddal, terc-butanollal, hangyasavval és Na-formiáttal való reakcióinak sebességi együtthatói ($\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ egységben kifejezve)

2.7. Hidrogén-peroxid (H₂O₂) képződése a gyökös folyamatok során

A fenol VUV-fotolízissel történő bontásakor a H₂O₂ több különböző reakcióban is létrejöhet. Az egyik lehetséges út a víz homolitikus bontásakor létrejövő hidroxilgyökök rekombinációja (32). Ennek a reakciónak a reakciósebességi együtthatója ugyan igen nagy, lejátszódásának az esélye mégis viszonylag kicsi lehet a $\cdot\text{OH}$ egyéb reakciói miatt.



Hidrogén-peroxid létrejöhet a hidroperoxilgyök (33), illetve a hidroperoxilgyök és szuperoxid gyökion vegyes rekombinációjával (34) is. A HO₂ $\cdot$ -ök és a O₂ $\cdot^-$ -ok egymás konjugált sav-bázis párjai (35), rekombinációs reakciójuknak a sebességi együtthatója a pH függvényében változik.



Mivel az általam végzett kísérletekben N₂O-ot használtam, ezek a gyökök molekuláris oxigén hiányában nem nagy mennyiségben jöhetnek létre, de a kísérletek eredményei arra utalnak, hogy a különböző oxigéntartalmú szerves molekulák reakciói során jelentős mennyiségű HO₂ $\cdot$ és O₂ $\cdot^-$ szabadulhat fel.

3. Célkitűzés

A Környezetkémiai Kutatócsoport munkájába bekapcsolódva a célom egy egyszerű modellmolekula, a fenol VUV-fotolízissel történő bontásának vizsgálata volt különböző reakciókörülmények (gyökátalakító anyagok jelenléte) mellett. Különféle gyöktranszfer molekulák hatását szerettem volna megvizsgálni különböző koncentrációkban annak érdekében, hogy megismerjem ezen adalékanyagok koncentrációjának hatását a bontási folyamatokra, az eljárás hatékonyságára. Vizsgálni kívántam a végbemenő gyökös folyamatokat a fenol bomlási sebessége, illetve a hidrogén-peroxid koncentrációja és az oldatok pH-ja változásának követésével.

4. Kísérleti rész

4.1. Felhasznált anyagok és a mérési körülmények

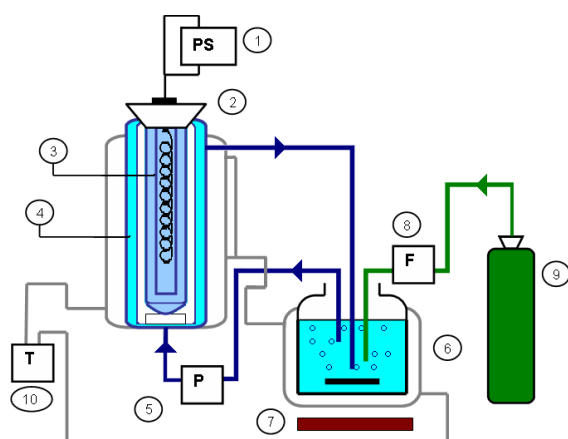
A kísérleteim során minden alkalommal szilárd **fenolból** (VWR, 100,0%) nagy tisztaságú vízzel készített, **0,0001 mol/dm³** koncentrációjú oldatot vizsgáltam.

Minden esetben nagy tisztaságú dinitrogén-oxid (N₂O) gázt buborékolttam át a rendszeren. A 250 cm³ térfogatú oldat N₂O-val való telítését a mérés kezdete előtt 10 perccel elkezdtem, és a mérés végéig folytattam, 600 cm³/perc áramlási sebességgel.

A tervezett kísérlettől függően az oldatok tartalmaztak a fenolhoz képes egyszeres (**0,0001 mol/dm³**) tízszeres (**0,0010 mol/dm³**), ötszázszoros (**0,0500 mol/dm³**), vagy ötezerszeres (**0,5000 mol/dm³**) koncentrációban **terc-butanolt** (VWR, 100,0%), **hangyasavat** (VWR, 99,0%) vagy **nátrium-formiátot** (Reanal). A reakcióidők mérését a lámpa bekapcsolásával indítottam.

4.2. A kísérleti berendezések

A 250 cm³ oldatot egy recirkulációs rendszerben vizsgáltam különböző körülmények között, folyamatos vákuum-ultraibolya fénnel való besugárzás mellett. Erre egy 20 W-os teljesítményű, 40 mm küldő átmérőjű, 130 mm hosszú Radium XeradexTM típusú **Xe excimer** lámpát használtam. Az oldat áramoltatását egy PD5001-es típusú Heidolph perisztaltikus pumpa biztosította, 375 cm³/perc sebességgel. Az oldat a 25 ± 0,5 °C-ra termosztált, 180 mm hosszú, 50 mm külső, 48 mm belső átmérőjű csőreaktor és a szintén termosztált, mágneses keverővel kevertetett tartály között áramlott (7. ábra).



7. ábra: A VUV-fotolízis során alkalmazott berendezés sematikus ábrája és fényképe

(1) áramforrás, (2) teflon dugó, (3) Xe excimer lámpa, (4) reaktor,
(5) perisztaltikus szivattyú, (6) tartály, (7) mágneses keverő, (8) áramlásmérő,
(9) gáztartály, (10) termosztát

4.3. Nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia (HPLC)

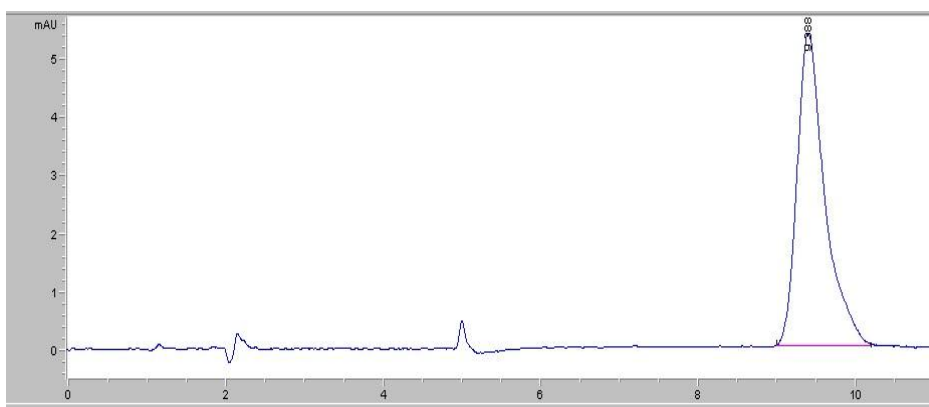
A nagyhatékonyságú (vagy nagynyomású) folyadékkromatográfia olyan modern analitikai módszer, amely többkomponensű minták gyors analizálása nagyon jól alkalmazható. A mérés alapja, hogy az elválasztandó komponensek egy állófázis, és egy azon meghatározott irányban átáramló mozgófázis (eluens) között megoszlanak. Az elválasztás az állófázisban való tartózkodási idő alapján történik, amit a komponensek eltérő fizikai és kémiai tulajdonságai okoznak.

A folyadékkromatográfiában használt oszlop (kolonna) többnyire saválló acélból készül, töltete lehet szilikagél, vagy annak módosított változata, vagy szerves polimer alapú töltetek. A mintavételezés történhet manuálisan vagy automata mintakezelő segítségével egy fecskendő segítségével, többnyire csak néhány μl minta kivételére van szükség. A detektor többnyire vagy UV-VIS spektrofotométer, vagy diódasoros érzékelő, de alapulhat még fluoreszcencia, vagy törésmutató-mérése is.

Egy diódasoros UV-detektorral rendelkező Agilent 1100-as típusú HPLC-berendezést használtam a fenol bomlásának vizsgálatához, melyben egy fordított fázisú (LiChroCART® 150-4.6, RP-18 (5 μm)) kolonnát alkalmaztam.

Az elválasztáshoz használt eluenselegy 65 %-ban nagytisztaságú MILLI-Q vizet és 35%-ban metanolt (VWR 99,80%) tartalmazott. A 20 μl -es mintarészleteket 25 °C-ra

termosztálva, 0,800 ml/perces áramlási sebességgel (130 bar nyomáson) 12 percig mértem 210 nm-es hullámhosszon. Ezekkel a paraméterekkel a fenol közelítőleg 9 perces retenciós idővel jelent meg a kromatogramokon (8. ábra). A fenol koncentrációját egy kalibráló méréssorozattal határoztam meg, a kalibráló oldatok koncentrációja és a kromatográfiás csúcsok integrálással kiszámított területe alapján.



8. ábra: A fenol kromatogramja

4.4. Hidrogén-peroxid koncentráció spektrofotometriás mérése

A rendszerben keletkezett hidrogén-peroxid koncentrációjának változásait egy speciális teszttel követtem nyomon UV-spektrofotometriásan.

A spektrofotométerek működési elve, hogy ultraibolya (UV, $200 \text{ nm} \leq \lambda \leq 400 \text{ nm}$) illetve látható (VIS, $400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$) fény elnyelésekor (abszorpciójakor) a molekulák gerjesztődnek.

Amikor egy anyag vizes oldatának fényelnyelését ábrázoljuk a besugárzó fény hullámhosszának függvényében, az ún. *abszorpciós spektrumot* kapjuk. Az abszorpciós spektrum mind minőségi, mind mennyiségi információkat hordoz, emiatt az analitikai kémia egyik leggyakrabban használt módszere. Ha besugárzunk egy oldatot egy I_0 intenzitású, adott hullámhosszúságú fénysugárral, annak intenzitása a fény abszorpciója miatt lecsökken I -re. A fényelnyelést az *abszorbancia* jellemzi, amely definíció szerint:

$$A = \lg(I_0/I)$$

A vizsgálandó anyag koncentrációja (c) és adott hullámhosszra mért abszorbancia (A_λ) kapcsolatát a Lambert-Beer-törvény írja le, ahol ϵ_λ az abszorpciós koefficiens, l pedig a küvettahossz:

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \times c \times l$$

Az abszorpciós spektrofotométerek legfontosabb része egy olyan fényforrás, amely a teljes mérési hullámhossztartományt lefedő folytonos fényt sugároz ki. Ezt a fényt alkalmas optikai eszközzel alkotóelemeire bontjuk, majd egy kiválasztott hullámhosszúságú nyalábját a mintatartóban elhelyezett mintára irányítjuk. A mintaoldatot egy kvarcból készült küvettában helyezzük el. A küvettán keresztülhaladó fénysugarat egy detektorra irányítjuk, amely megméri annak intenzitását [19].

A bontási folyamatok során keletkezett hidrogén-peroxid koncentrációjának változásait a Merck cég által gyártott Wasserstoffperoxid-Test-el követtem nyomon. A teszt $4,41 \times 10^{-7}$ és $1,76 \times 10^{-4}$ mol/dm³ közti tartományban használható megbízhatóan.

. A méréshez egy Cu(II) tartalmú reagenst és egy, a Cu(I) ionnal sárga színű komplexet képző reagenst (fenantrolinszármazék) adtam a H₂O₂ tartalmú oldatokhoz. Az így keletkező oldat fényelnyelését 455 nm-es hullámhosszon mértem.

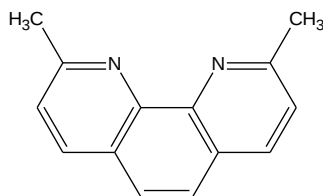
A mérést lehetővé tevő reakció első lépése során a hidrogén-peroxid konjugált bázispárja (36), a hiperoxid-anion a reagens Cu²⁺-ionjaival redoxi reakcióba lép, ennek következtében Cu⁺-ionok és hiperoxidgyökök keletkeznek (37).



A keletkező HO₂[•] konjugált bázispárja, a szuperoxid-gyökion reakcióba lép egy további Cu(II)- ionnal, további Cu⁺ -iont hozva létre (38).



A második reagensként használt 2,9-dimetil-1,10-fenantrolin molekulával a nitrogénatomokon keresztül kapcsolódva a korábbi reakciók során létrejött Cu⁺-ionok sárga színű komplexet képeznek (9. ábra).



9. ábra: A Cu(I)-ionnal színes képzett színes komplexet képző fenantrolin

A hidrogén-peroxid koncentrációjának vizsgálatához 4 cm^3 mintát vettem a besugárzott oldatokból, szükség esetén nagytisztaságú vízzel hígítottam. Ezután hozzáadtam a teszt mindkét komponenséből $0,250 - 0,250\text{ cm}^3$ -t, és az elegyet összeráztam. Az elkészített elegyeket mérés előtt 20-30 percig állni hagytam. A minták fényabszorbanciáját Agilent 8453-as típusú diódasoros spektrofotométerrel mértem, egy 1 cm fényútú kvarcküvetében.

A spektrofotometriás mérések során kapott abszorbanciaértékek alapján egy kalibrációs sorozat segítségével határoztam meg a mérési pontoknak megfelelő hidrogén-peroxid koncentrációt (10. ábra).



10. ábra: Az elkészített H_2O_2 -kalibrálósorozat

4.5. pH-mérés

A reaktorban végbemenő bomlási folyamatokat többnyire pH-változás kísérte, ennek megfigyelésére egy IonLab pH 730p típusú pH-mérőt használtam. A műszert öt percenkénti automata mérési üzemmódra állítottam, ami a mérés kezdetétől a végéig működött.

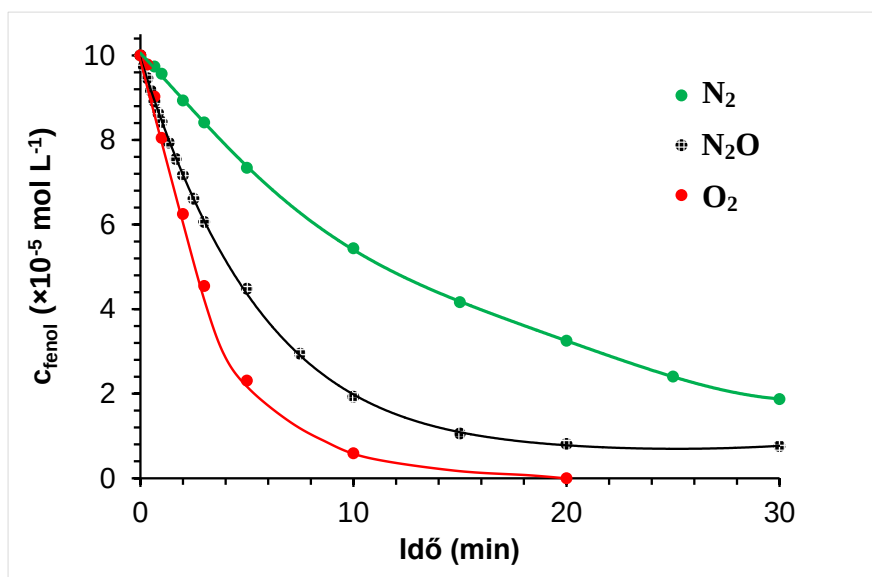
A hidrogén-peroxid koncentrációjának méréséhez a reagenseket tartalmazó elegyek pH-jának $6,5 - 7,7$ között kellett lennie. A reagensek puffert is tartalmaznak, ezért a terc-butanol gyöktranszferes méréseknél közvetlenül is vizsgálhattam a mintákat a spektrofotométerrel. A hangyasav és a nátrium-formiát hozzáadásával folytatott méréseknél a hidrogén-peroxid mennyiségének meghatározásához különböző koncentrációjú HCl (VWR, 36,0%-os oldatból hígított) és NaOH (VWR, 99,0%) oldatokkal be kellett állítanom a minták pH-értékét a kívánt értékre, amelyet egy Consort C835 S/N 74117 típusú pH mérővel határoztam meg.

5. Mérési eredmények kiértékelése

5.1. A dinitrogén-oxid hatása

Első lépésként megvizsgáltam, hogy a N_2O molekula milyen tényleges hatást fejt ki a fenol bomlási sebességére. A N_2O képes elreagálni a víz VUV-fotolízise során első lépésben keletkező primer részecskék közül a redukáló típusú e_{aq}^- -okkal és a $\cdot\text{H}$ -kal. Mindkét reakció során ezek a kisebb reaktivitású primer részecskék átkonvertálódnak a nagy reaktivitású hidroxilgyökké (11, 12, 13). Ezek a reakciók pedig nagymértékben megnövelik a rendszer $\cdot\text{OH}$ koncentrációját azáltal egyrészt, hogy gátolják a primer gyökök rekombinációját, másodrészt pedig a kevésbé reaktív primer részecskék is ezzé a gyöktípussá alakulnak.

A VUV-fotolízis különféle vizsgálatáról számos publikációban olvashatunk, ezek a kutatások segítenek megismerni a más gyökös láncreakciókon alapuló oxidatív eljárások mechanizmusát. A Szegedi Tudományegyetem Környezetkémiai Kutatócsoportjában korábbi kutatások során már vizsgálták a különféle gyöktranszferként viselkedő anyagok hatását a kutatócsoport munkatársai, köztük az oldott oxigén hatását. Ezt a kísérleti eredményt is felhasználva összehasonlítottam az általam használt N_2O hatását az oldott O_2 -el és N_2 -el (11. ábra).



11. ábra: Fenol VUV-fotolízise O_2 , N_2O , és N_2 jelenlétében

Az oldott oxigén molekula önmagában reagensként viselkedik a fotolízis során, ezért hatásának kiküszöbölése érdekében inert gázzal (pl. nitrogénnel) kell telíteni az

oldatot. A N₂ inert gáz, így sem a modellvegyülettel, sem a képződő gyökökkel nem lép reakcióba. Ennek köszönhetően a használata esetén a fenol bomlásának sebessége mérsékelte, hiszen a primer részecskék rekombinációja igen kedvezményezett.

Az O₂ jelenlétében jóval nagyobb volt a fenol bontási sebessége, mint a másik két gázzal telített oldatokban. Nitrogénnel ellentétben mindkét gáz (O₂ és N₂O) jelentősen lecsökkenti a primer gyökök rekombinációjának valószínűségét azáltal, hogy elreagál a [•]H-al és a e_{aq}⁻-al, utat engedve a [•]OH-ök feldúsulásának. Ennek egyik eredménye fenol bomlásebbségének megnövekedése. Észre kell venni azonban, hogy a N₂O esetében [•]H/e_{aq}⁻-nal végbemenő reakciók során a nagy reaktivitású hidroxilgyökök képződnek, míg O₂ jelenlétében csupán kis reaktivitású peroxo-típusú gyökök (HO₂[•] és O₂^{•-}). Ennek ellenére oldott oxigénnel telített oldatban hatékonyabb a bomlás. Ennek több oka lehetséges. Egyrészt a kétféle reaktív gázmolekula [•]H-al történő reakciójára vonatkozó reakciósebességi együttható értékek közti különbség is részben hozzájárulhat a bomlási sebességek közti eltéréshez, ugyanis az O₂ esetén több nagyságrenddel nagyobb ez az érték, mint a N₂O-nál.

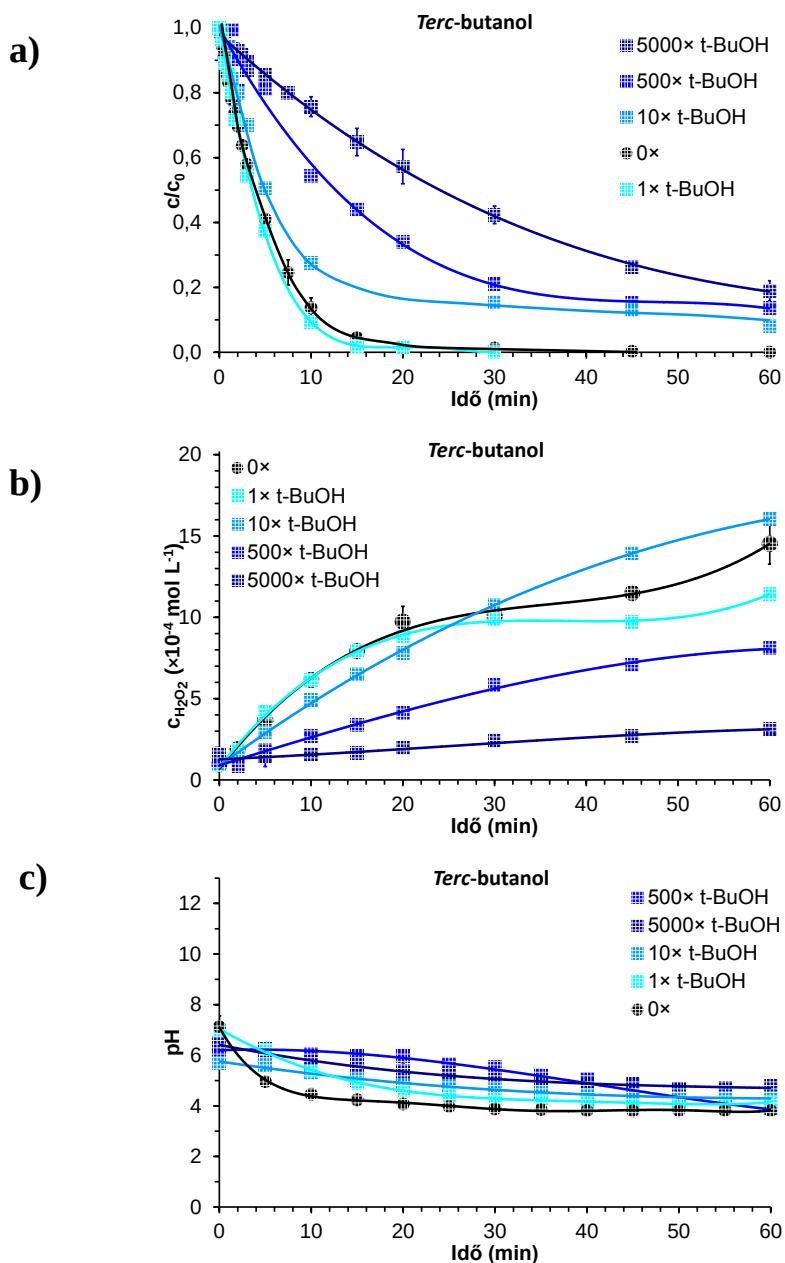


A kétféle gáz különböző oldhatósága, így koncentrációja is okozhatja a bontási hatékonyságbeli különbséget, mivel az az O₂ esetén 10 mg/l [20], míg N₂O esetén csupán 1,5 mg/l [21] 15 °C-on. Az oxigén így nagyobb mennyiségben van jelen az oldatban, így nagyobb mértékben kifejtheti a hatását.

A primer gyökök reakcióiban keletkező szerves gyökök reagálnak az oxigénnel szerves peroxigyököket (R[•] + O₂ → ROO[•]) eredményezve. A szerves peroxigyökök elbomlása pedig visszatermeli az aktív szabad gyököket, amelyek azután újabb bomlási ciklusokat indítanak el. Dinitrogén-oxiddal telített oldatban erre nincs lehetőség.

5.2. A *terc*-butanol hatása

A *terc*-butanolt (*t*-BuOH) elsősorban gyökfogóként, másodsorban az alkoholok gyökös folyamatokra való hatásának a modellezésére használtam a N_2O gáz mellett. A *t*-BuOH elsődlegesen a $\cdot\text{OH}$ -el reagál el (melynek koncentrációja igen nagy a N_2O -nak köszönhetően), mivel a $\cdot\text{H}$ -al és a e_{aq}^- -al végbemenő reakcióira vonatkozó reakciósebességi együtthatói három nagyságrenddel kisebbek, mint a $\cdot\text{OH}$ -el.



12. ábra: A fenol (a) és a H_2O_2 (b) koncentrációjának, illetve a pH (c) változása különböző koncentrációban hozzáadott *t*-BuOH jelenlétében végzett VUV-fotolízis során

A fenololdathoz hozzáadott *t*-BuOH jól láthatóan a legkisebb koncentráció kivételével minden koncentrációban csökkentette a fenol bontásának hatékonyságát (12. a) ábra). Ennek oka, hogy a *t*-BuOH azáltal, hogy a fenolhoz hasonlóan nagy reakciósebességi együtthatóval elreagál a hidroxilgyökökkel, verseng a fenollal ezekért a reaktív gyökökért. Lecsökkent a besugárzás hatására keletkező $\cdot\text{OH}$ -ök koncentrációja, közben kevésbé reaktív *t*-BuOH-ök képződtek a reakció során (14). Ezek a széncentrumú gyökök viszont csupán kis mértékben képesek hozzájárulni a fenol bomlásához. A jelenlévő *t*-BuOH mennyisége egyértelműen befolyásolja a célvegyület bontási folyamatát, a fenolhoz mérten 1:1 mólarányban lévő *t*-BuOH nem hatott a bontási folyamatra, míg az 5000×-es feleslegben hozzáadott *t*-BuOH jelentősen gátolta azt (10 perces besugárzás esetén 80%-ról 20%-ra csökkent az elbomlott fenol mennyisége).

A H_2O_2 képződésének kinetikája összhangban van az eddig elmondottakkal és további részletekről árulkodik a bomlást illetően. A viszonylag nagy mennyiségű gyökfogó jelentősen lecsökkenti a hidrogén-peroxid képződését (12. b) ábra), hiszen olyan gyökök képződnek, amelyek döntően nem a fenol bomlásából származnak, ezáltal hidrogén-peroxidot is csak nagyon kicsiny sebességgel és valószínűséggel képeznek.

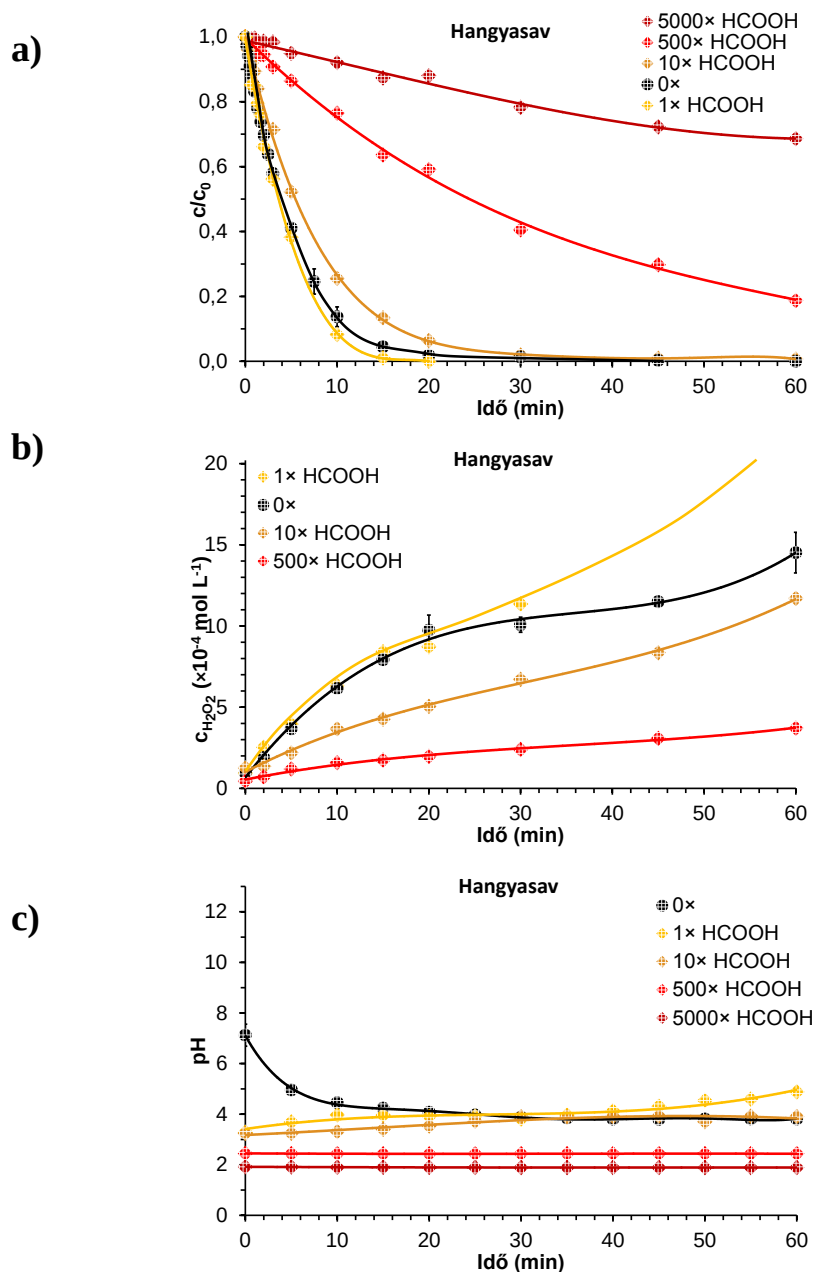
Abban az esetben, amikor a *t*-BuOH kisebb koncentrációban volt jelen a rendszerben, ugyan csökkent a fenol bomlásának sebessége, a nagy koncentrációban keletkezett $\cdot\text{OH}$ -ök a *t*-BuOH és a fenollal mellett még nagy valószínűséggel rekombináldhattak H_2O_2 -dá (32). Ez nem mondható el a nagy mennyiségben adagolt *tert*-butanol esetén, mivel abban az esetben már nagyon kicsiny a $\cdot\text{OH}$ koncentrációja és így a rekombináció révén keletkező hidrogén-peroxid mennyisége is. Mindezek mellett a rendszerben nagy koncentrációban voltak jelen különféle oxigéntartalmú szerves molekulák, így természetesen ezek reakcióiból $\text{HO}_2\cdot$ -ök és $\text{O}_2\cdot$ -ök képződhetnek, melyek szintén hozzájárulhatnak a H_2O_2 képződéséhez.

A pH értékeket tekintve a bontási folyamatok során azt tapasztaltuk, hogy a *t*-BuOH-t is tartalmazó oldatok bontása során jelentősen nem változott a pH, közel semleges pH értékűek voltak a kiindulási oldatok (12. c) ábra). A csekély pH csökkenést a fenol bizonyos sav típusú bomlástermékei (pl. borkősav, oxálsav, almasav) okozhatták. A kisebb fenol bomlási sebességekhez pedig kisebb pH csökkenési ütem társult.

Ezek alapján megállapítható, hogy a *t*-BuOH - és feltehetően más gyökfogóként ismert alkoholok (pl. etanol, metanol) is - vizes oldatban az általam vizsgált négy koncentráció közül a modellvegyülethez mértem valóban feleslegnek számító koncentrációban zavarja a gyökös bontási folyamatokat.

5.3. A hangyasav hatása

A hangyasav gyökös reakciókban gyökfogóként viselkedik, mivel képes elreagálni a $\cdot\text{OH}$ -kel, a e_{aq}^- -kal és a $\cdot\text{H}$ -kel is, miközben sokkal kisebb reaktivitású karboxil gyököt ($\cdot\text{COOH}$) képez. A hangyasavval nem csupán annak gyöktranszfer hatását kívántuk vizsgálni, hanem az általa okozott savas pH hatását is, melyet a sav típusú adalékanyagok okozhatnak.



13. ábra: A fenol (a) és a H_2O_2 (b) koncentrációjának, illetve a pH (c) változása különböző koncentrációban hozzáadott hangyasav jelenlétében végzett

VUV-fotolízis során

A hangyasav láthatóan a $0,0001 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációt leszámítva minden esetben jelentősen gátolta a fenol bomlását (13. a) ábra), valamivel nagyobb mértékben, mint az azonos moláris feleslegben hozzáadott *t*-BuOH. Ennek magyarázata az, hogy a hangyasav nagy reakciósebességi együtthatóval elreagál a N_2O hatására feldúsuló hidroxilgyökökkel (16), ennek következtében verseng a fenollal ezekért a gyökökért, így csökkentve a fenol bomlásához hozzájáruló gyökök számát. A fenol bomlási sebesség arányai jól tükrözik a 2. táblázatban megadott sebességi együttható arányokat. A kompetitív folyamat eredményeképp kis reaktivitású karboxil gyökök képződnek a rendszerben, melyek csak kis mértékben képesek hozzájárulni a fenol bomlásához. Egyértelműen megállapítható tehát, hogy a hangyasav jelentősen befolyásolja a célvegyület bontási folyamatát.

A *terc*-butanolhoz képest azonos koncentrációarányokat tekintve nagyobb mértékű gátlást fejtett ki a hangyasav a fenol bontásának hatékonyságára, hiszen a hangyasav esetében már $500\times$ -os feleslegben 20%-ra lecsökkent az elbomlott fenol mennyisége 10 perces besugárzást követően, míg a *terc*-butanol esetében ez az $5000\times$ -es feleslegnél volt tapasztalható. Ez a különbség valószínűleg a kétféle széncentrumú gyök (*t*- BuOH és COOH) fenollal való lehetséges reakcióinak sebességbeli különbségének tudható be, illetve esetleg a két eset közötti pH különbségnek.

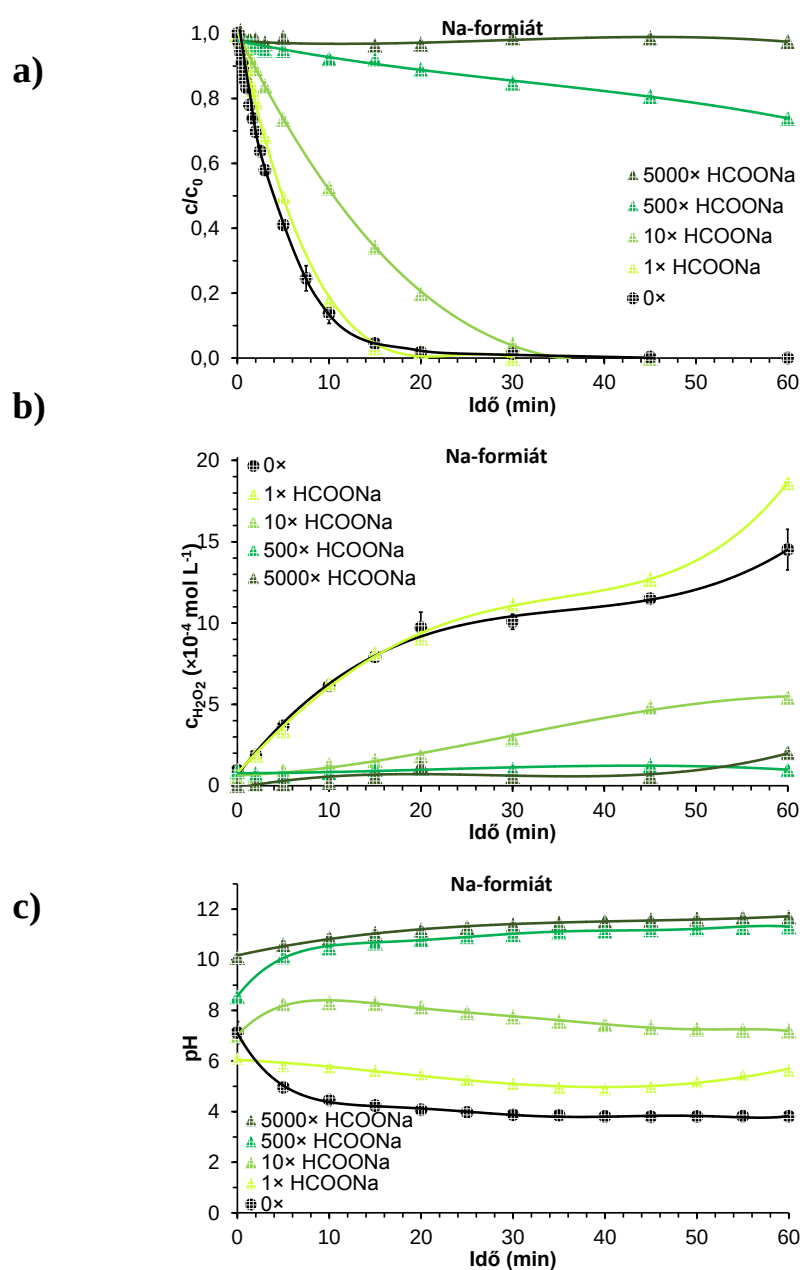
A H_2O_2 képződést tekintve (13. b) ábra) megállapítható, hogy a fenol bomlásánál tapasztaltakhoz hasonlóan erre a folyamatra is negatív hatással volt a hangyasav, kivéve a fenolhoz képest 1:1 arányban a rendszerhez adott gyökfogó esetén, amikor a H_2O_2 koncentrációjában enyhe növekedést tapasztaltunk. A növekvő hangyasav koncentráció függvényében a keletkező H_2O_2 mennyisége arányosan csökkent. Ennek valószínűsíthető magyarázata a *terc*-butanol esetében leírtakhoz hasonlóan az, hogy a keletkező OH -ök nagyobb valószínűséggel reagáltak el a HCOOH -val (16), mint egymással (32), tekintve a nagy koncentrációkülönbséget a hangyasav javára. Ugyanakkor a rendszerben nagy koncentrációban jelen voltak különféle oxigéntartalmú szerves molekulák (fenol, hangyasav, bomlástermékek), így természetesen ezek eliminációs reakcióiból a HO_2 -ök és O_2 -ök képződhetnek, melyek szintén hozzájárulhatnak a H_2O_2 képződéséhez. Figyelembe véve a hangyasav okozta kisebb pH-t a HO_2 -ök rekombinációja (33) nagy valószínűséggel szerepet játszik a hidrogén-peroxid képződésében.

A hangyasavat tartalmazó oldatok kezdeti pH-ja a hozzáadott hangyasav mennyiségének növelésével párhuzamosan csökkent (2-3 körüli értékre, mint az várható), a VUV-fotolízis folyamán pedig jelentős változás nem történt (13. c) ábra).

A hangyasavval végzett kísérleteim alapján kijelenthetjük, hogy a gyökfogóként viselkedő és savas pH-t okozó adalékanyagot modellező hangyasav minden olyan kiindulási koncentráció esetében, amelyben a fenolhoz mérten nagyobb mennyiségben van jelen a gyökfogó, mint a célvegyület jelentősen gátolta a fenol bomlását eredményező gyökös folyamatokat azáltal, hogy több más reakció utakat nyitott meg ($\cdot\text{OH}$ -csapdázás, H_2O_2 termelés) a rendszerben a célvegyület bontása mellett.

5.4. A nátrium-formiát hatása

A Na-formiát szintén gyöktranzferként viselkedik, mivel nagy reakciósebességi együtthatóval képes elreagálni a vízből képződő primer részecskékkel. Segítségével modellezhető a nagy pH (pl. lúg típusú szennyezők) hatása a gyökös folyamatokra.



14. ábra: A fenol (a) és a H_2O_2 (b) koncentrációjának, illetve a pH (c) változása különböző koncentrációban hozzáadott Na-formiát jelenlétében végzett VUV-fotolízis során

Az általam vizsgált háromféle gyökfogó közül a Na-formiát okozta a legnagyobb változást az adalékanyag mentes N_2O -dal telített oldatban a fenol VUV-fotolízise során. Ez a vegyület akadályozta meg a legjobban a fenol bontását, 500×-os felesleg esetén alig 10%-a bomlott el a kezdeti fenol mennyiségnek, szemben az adalékanyag mentes esetnél mérhető 80%-kal (14. a) ábra). A fenolhoz viszonyítva 5000×-es feleslegben jelenlévő Na-formiát mellett a fenol gyakorlatilag egyáltalán nem bomlik. Ennek egyik oka, hogy a Na-formiát a fenolhoz hasonlóan gyors reakcióba lép a $\cdot\text{OH}$ -kel és kis reaktivitású $\text{CO}_2^{\cdot-}$ -t képezve, ezáltal versengve a célvegyülettel. Az erőteljes fenol bomlást gátló hatást felerősítheti, hogy a formiát hidrolízise által okozott erősen lúgos pH-n (NaOH) (14. c) ábra) az oldatbeli oxigéntartalmú szerves vegyületek bomlásakor keletkező peroxo-típusú gyökök ($\text{HO}_2^{\cdot}/\text{O}_2^{\cdot-}$) szinte kizárólag $\text{O}_2^{\cdot-}$ formában vannak jelen, melyek a fenollal igen kis reakciósebességi együtthatóval reagálnak, így elhanyagolható mértékben járulnak hozzá a fenol bontásához.

A H_2O_2 -képződés enyhén magasabb volt abban az esetben, amelyben 1:1 arányban volt jelen a célvegyület és a gyöktranszfer, mint a Na-formiátot nem tartalmazó N_2O -val telített fenololdat esetében mérthez képest, míg 500×-os és 5000×-es feleslegben minimális koncentrációban keletkezett hidrogén-peroxid (14. b) ábra). Ennek egyik oka a már korábban a másik két vizsgált gyöktranszferrel végzett kísérletek eredményeinek kiértékelésénél leírt lecsökkent hidroxilgyök koncentráció az adalékanyag miatt. Egy másik lehetséges ok a nagy pH, hiszen összevetve a kapott eredményeket a hangyasavnál mértékkel, azonos szerves anion mellett csupán az oldatok pH-ja különbözött a két alkalmazott gyöktranszfer között. A Na-formiát okozta lúgos pH miatt a rendszerben keletkező $\text{HO}_2^{\cdot}/\text{O}_2^{\cdot-}$ -ök főként $\text{O}_2^{\cdot-}$ formában vannak jelen, ezek a részecskék pedig elhanyagolhatóan kis mértékben képesek hozzájárulni a hidrogén-peroxid képződéshez.

Ezek alapján látható, hogy a Na-formiát (mint lúgos segédanyag modell) már kis koncentrációban is jelentősen gátolja, nagy koncentrációban pedig szinte lehetetlenné teszi a szerves célvegyület fotolitikus bontását.

6. Összefoglalás

Tudományos diákköri dolgozatomban a fenol 10^{-4} mol dm⁻³-es koncentrációjú vizes oldatának a vákuum-ultraibolya (VUV) fotolízisével foglalkoztam. A víz VUV-fotonok hatására bekövetkező homolízise során keletkező primer gyököket különböző hozzáadott gyöktranszfer vegyületekkel átalakítottam. Erre a célra minden mérésnél használtam dinitrogén-oxidot, amely a reaktív $\cdot\text{OH}$ koncentrációját növeli meg, illetve emellett *terc*-butanolt, hangyasavat vagy nátrium-formiátot, mely anyagok elsősorban $\cdot\text{OH}$ gyökfogók.

Mérési eredményeim azt mutatták, hogy a csak N₂O-t tartalmazó fenololdat esetén gyorsabb a fenol bomlási sebessége, mint N₂O távollétében. Ezt a N₂O primer gyökök rekombinációjára gyakorolt gátló hatásával, illetve a $\cdot\text{H}$ -ok és a e_{aq}^- -ok N₂O-al való reakciója során keletkező nagy mennyiségű $\cdot\text{OH}$ jelenlétével magyarázhatjuk. Természetesen az oldott moláris oxigén jelenléte tovább gyorsította a fenol bomlásának sebességét a peroxo-típusú gyökök keletkezése és az ezek bomlásával keletkező gyökök bomlásba való ismételt bekapcsolódása révén.

Valamennyi egyéb gyöktranszfer anyag (*terc*-butanol, hangyasav, Na-formiát) adagolásával a fenolbomlása a VUV-fotolízis során lassabb volt, ennek a lassulásnak mértéke mindhárom anyag esetén jelentősen nőtt a hozzáadott gyöktranszfer koncentrációjának növelésével. Ez a hatás a primer gyökök koncentrációjának lecsökkenésével és kevésbé reaktív gyökké váló alakításával magyarázható. Emellett megállapítottuk, hogy a célvegyület mellett 1:1 arányban jelenlévő gyöktranszfer anyagok nincsenek befolyással a célvegyület bomlási sebességére.

Mindhárom általam alkalmazott gyöktranszfer anyag jelenlétében képződött hidrogén-peroxid a rendszerben, azonban az adalékok koncentrációjának növelésével csökkent a mennyisége. Ez a megfigyelés is a folyamatosan csökkenő $\cdot\text{OH}$ koncentrációval magyarázható és azt támasztja alá.

Összességében megállapíthatjuk, hogy a fenol vákuum-ultraibolya fotolízisének hatékonysága jelentősen függ a körülményektől. Dinitrogén-oxid jelenléte növeli a bontás hatékonyságát, míg a tisztítandó szennyvizet modellező oldat egyéb szennyezői (pl. alkoholok, szerves savak, lúgok) koncentrációjuk függvényében jelentősen befolyásolják a bontási folyamat hatékonyságát, amit a módszer gyakorlati felhasználásának esetén mindenképpen figyelembe kell venni.

7. Irodalomjegyzék

-
- [1] Dombi A., Ilisz I.: Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások a környezeti kémiában, A kémia újabb eredményei, B. Csákvári, *Akadémiai Kiadó*, Budapest (2000) 7-141
- [2] Alapi Tünde: Kisnyomású higanygőzlámpák alkalmazása szerves víz- és légszennyezők lebontásában. *Doktori (PhD) értekezés*, Szegedi Tudományegyetem, Szeged (2005)
- [3] Dombi András: Vizekben és levegőben előforduló szerves szennyezők lebontása nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal. *Akadémiai doktori értekezés*, Szegedi Tudományegyetem, Szeged (2006)
- [4] László Zsuzsanna: Vákuum-ultraibolya fotolízis alkalmazhatóságának vizsgálata környezeti szennyezők lebontására., *Doktori (PhD) értekezés*, Szegedi Tudományegyetem, Szeged (2001)
- [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 28 (1998) 5551-5561
- [6] E.J. Hart, M. Anbar: The hydrated electron. *Wiley-Interscience*, New York (1970)
- [7] A.J. Swallow: Radiation chemistry. An Introduction. *Wiley*, New York (1973)
- [8] A.J. Elliot: A pulse radiolysis study of the temperature dependence of reactions involving H, OH and e_{aq}^- in aqueous solutions. *Radiat. Phys. Chem.* 34 5 (1989) 753-758
- [9] G. Czapski, E. Peled: On the pH-Dependence of Reducing in the Radiation Chemistry of Aqueous Solutions. *Israel Journal of Chemistry*, 6 4 (1968) 421-436
- [10] 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 in aqueous-solutions, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17 2 (1988) 513-886
- [11] Wojnárovits L.: Sugárkémia. *Akadémiai Kiadó*, Budapest (2007)
- [12] 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)
- [13] 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
- [14] 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
- [15] H.A. Schwarz: Reaction of the hydrated electron with water. *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 8937-8941
- [16] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). *Toxicological Profile for Phenol (Update)*. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. (1998)
- [17] Fenol Biztonsági Adatlap - 1907/2006 EK rendelet (REACH) és 1272/2008 EK rendelet (CLP-GHS)
- [18] 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 4 (1985) 1041-1100
- [19] Burger K.: A mennyiségi analízis alapjai, *Semmelweis kiadó*, Budapest (1992)
- [20] Oxigén biztonsági adatlapja, Messer
- [21] Dinitrogén-oxid biztonsági adatlapja, Linde

Köszönetnyilvánítás

Megköszönöm **Dr. Alapi Tündének** a lehetőséget, hogy a dolgozatomat a Környezetkémiai Kutatócsoportban készíthessem el. Szeretném megköszönni **Dr. Dombi Andrásnak** a segítségét és szakmai támogatását.

Szeretném megköszönni **Kozmér Zsuzsannának** a rengeteg türelmet, segítséget és támogatást, amit mind a mérések elvégzésében, és a dolgozat elkészítésében nyújtott, és **Simon Gergőnek** a laboratórium megismerésében való segítségét.

Ezen kívül szeretnék köszönetet mondani szüleimnek és páromnak, akik munkámban mindenben támogattak.

A kutatás a TÁMOP-4.2.4.A/2-11/1-2012-0001 azonosító számú Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése konvergencia program című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.