

Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

Reaktív részecskék, gyökátalakító és gyökfogó anyagok hatása a fenol VUV-fotolízisére és γ -radiolízisére

Kozmér Zsuzsanna

TÉMAVEZETŐK: **Dr. Alapi Tünde** (egyetemi adjunktus)¹

Dr. Takács Erzsébet (emerita professzor)²

KONZULENS: **Dr. Wojnárovits László** (emeritus professzor)²

Környezettudományi Doktori Iskola

¹Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar,
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék



²MTA Energiatudományi Kutatóközpont, Energia- és Környezetbiztonsági
Intézet, Sugárkémiai Laboratórium



**Szeged
2018**

1. BEVEZETÉS ÉS IRODALMI ÁTTEKINTÉS

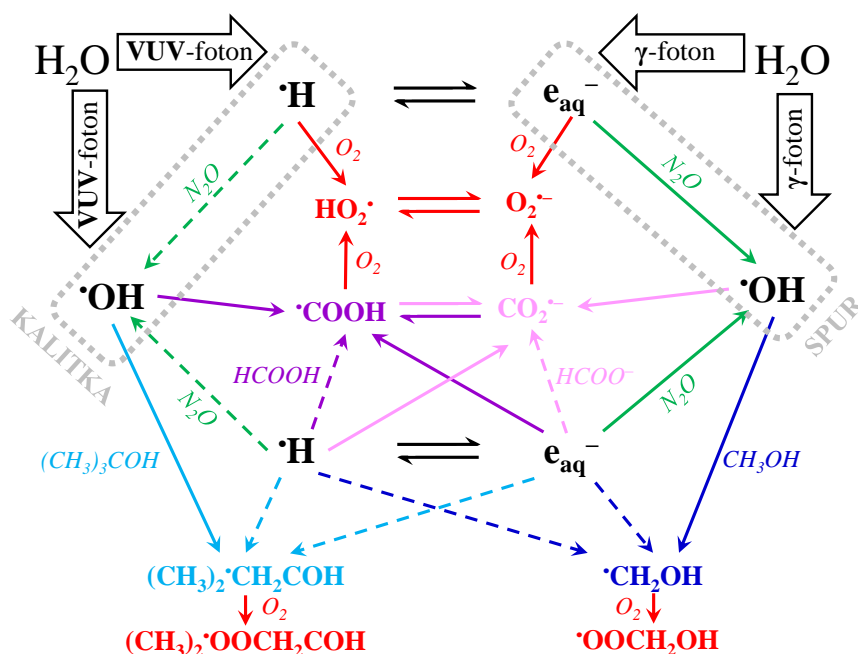
A jelenleg alkalmazott szennyvíztisztítási eljárások egyik lehetséges kiegészítő módszeresaládja a **nagyhatékonyságú oxidációs eljárások** (Advanced Oxidation Processes, **AOPs**) csoportja. Ezen eljárások során a szerves szennyezők bomlási folyamata különböző kémiai úton előállított reaktív részecskékkel, gyökökkel való reakciókon keresztül megy végbe. A szerves vegyületek átalakulását elsősorban a kiemelkedő reaktivitású **hidroxilgyökökkel** (**•OH**) való reakciókra vezetik vissza. A rendszerben lejátszódó kémiai folyamatokról, a különböző reaktív részecskék szerepéről, valamint az egyes reakciókörülmények ezekre kifejtett hatásáról azonban még hiányosak az ismeretek. Az ipari megvalósítás tervezhetőségéhez és optimalizálásához ezek az információk nagyon fontosak. Gyökök előállítására adalékanyag nélkül alkalmas technológiák a **vákuum-ultraibolya (VUV) fotolízis** és a **gamma (γ) radiolízis**, melyek során közvetlenül a vízből keletkezik **•OH**. Ezek a módszerek ezért kiválóan alkalmazhatók gyökreakciók tanulmányozására és összetettebb gyökös folyamatok mechanizmusának felderítésére, többoldalú vizsgálatára.

A víz VUV-fotolízisére használhatunk 172 nm-en sugárzó Xenon-excimer lámpát. A 172 nm hullámhosszúságú fotonok energiája elegendő a víz homolitikus bontásához, ami **•OH** és hidrogénygök (**•H**), mint primer gyökök képződését eredményezi ($\Phi_{172\text{ nm}}=0,42$ [1]), illetve kisebb mértékben a vízmolekulák ionizációját idézi elő ($\Phi_{172\text{ nm}}\leq 0,05$ [2]). A 172 nm hullámhosszúságú fényt egy igen vékony, 0,035 mm vastag vízréteg teljesen elnyeli ($\epsilon_{172\text{ nm}}=9,9\text{ mol}^{-1}\text{ dm}^3\text{ cm}^{-1}$, 25 °C-on [3]), ezáltal létrehozva egy, a gyökök és az oldott O_2 koncentrációját tekintve egyaránt igen inhomogén rendszert. Ezzel szemben a γ -fotonok hatására, a víz radiolízisekor első lépésként **•OH** és hidratált elektron (e_{aq}^-) ($0,28\ \mu\text{mol J}^{-1}$), valamint kisebb hozammal **•H** ($0,062\ \mu\text{mol J}^{-1}$) keletkezik, homogén eloszlásban [4].

A szakirodalomban a **fenol** (PhOH, mint egyszerű szerkezetű modellvegyület) és a primer gyökök reakcióira vonatkozóan jelentős mennyiségű adat és ismeret áll rendelkezésünkre. Ezek alapján VUV-fotolízis és γ -radiolízis esetében a bomlási mechanizmusokra is vannak javaslatok. Az aromás gyűrűre történő **•H**-, illetve **•OH**-addíciót követően hidroxil- (HCD[•]) és dihidroxil-ciklohexadienil gyök (DHCD[•]) alakul ki, amelyek rekombinációja és diszproporciója részben a PhOH visszalakulását eredményezi. Emellett, a **•OH** támadási helyétől függően különböző pozícióban szubsztituált 1,2-; 1,3- és 1,4-dihidroxil-benzolok keletkezhetnek. O_2 -nel telített oldatokban a ciklohexadienil típusú gyökökre az O_2 molekula addíciója, és azt követően HO_2^{\bullet} -elimináció játszódhat le (amely HCD[•] esetében azonban a PhOH molekula visszaképződését eredményezi [5]). További oxidációs lépésekben pedig feltehetőleg

gyűrűfelnyílás és fragmentáció megy végbe [6]. O_2 -t tartalmazó oldatokban részben a primer részecskék ($\cdot OH$, $\cdot H$ és e_{aq}^-) O_2 -nel való reakciói, részben pedig a szerves anyagok peroxilgyökökön keresztüli átalakulásához köthetően nagy koncentrációban képződhet hidroperoxilgyök ($HO_2\cdot$) és szuperoxid gyökion ($O_2^{\cdot-}$). A szakirodalomban azonban ezidáig a $HO_2\cdot/O_2^{\cdot-}$ gyökpár közül csak a $O_2^{\cdot-}$ és a $PhOH$ között lejátszódó reakció sebességi együtthatóját határozták meg, amely jelentősen kisebb, mint a primer részecskékkel való reakcióké [7].

Az AOP-k többsége a $\cdot OH$ -ök szerepére épül és a szakirodalom is a legtöbb esetben a $\cdot OH$ reakcióira fókuszál. Ugyanakkor vizes oldatok oxidációs eljárásokkal történő kezelése során a $\cdot OH$ mellett számos egyéb reaktív részecske képződik, melyek koncentrációja, szerepe és jelentősége a reakciókörülményektől függően változhat. Az egyes gyökök koncentrációjának célzott befolyásolására, a gyökök átalakítására, ezen keresztül pedig az egyes gyökreakciók szerepének vizsgálatára alkalmazhatunk különféle **gyökátalakító és gyökfogó anyagokat** [8]. Munkám során az O_2 és N_2O gázt alkalmaztam gyökfogó/gyökátalakító anyagként. Továbbá $\cdot OH$ -fogóként a terc-butanolt ($t\text{-BuOH}$, $(CH_3)_3COH$), metanolt ($MeOH$, CH_3OH), hangyasavat ($HCOOH$), nátrium-formiátot ($HCOONa$) (és részben az izopropanolt ($i\text{-PrOH}$)). Ezek jellemző reakcióit az 1. ábrán, valamint primer részecskékkel való reakciójuk sebességi együtthatóit az 1. táblázatban foglaltam össze.



1. ábra: A víz VUV-fotolízisekor és γ -radiolízisekor képződő primer és szekunder gyökök, valamint azok átalakítása a különböző gyökátalakító és gyökfogó anyagok jelenlétében (szaggatott vonal jelöli a kisebb sebességgel lejátszódó folyamatokat)

1. táblázat: A kísérletek során alkalmazott anyagféleségek és a primer részecskék reakcióinak sebességi együttható értékei ($\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$)

| X | $k(\text{X}+\cdot\text{OH})$ | $k(\text{X}+\cdot\text{H})$ | $k(\text{X}+\text{e}_{\text{aq}}^-)$ |
|-------------------|------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| PhOH | $8,4 \times 10^9$ [9] | $1,7 \times 10^9$ [10] | $3,0 \times 10^7$ [11] |
| COU | $2,0 \times 10^9$ [12] | n.a.* | $1,6 \times 10^{10}$ [13] |
| O ₂ | – | $2,1 \times 10^{10}$ [10] | $1,9 \times 10^{10}$ [10] |
| N ₂ O | – | $2,1 \times 10^6$ [14] | $9,1 \times 10^9$ [15] |
| t-BuOH | $6,2 \times 10^8$ [16] | $2,3 \times 10^5$ [17] | $< 4,0 \times 10^5$ [18] |
| MeOH | $9,7 \times 10^8$ [5] | $1,1 \times 10^6$ [17] | $< 1,0 \times 10^4$ [19] |
| i-PrOH | $2,0 \times 10^9$ [16] | $5,3 \times 10^6$ [17] | n.a. |
| HCOOH | $1,3 \times 10^8$ [10] | $4,4 \times 10^5$ [10] | $1,4 \times 10^8$ [20] |
| HCOO ⁻ | $3,2 \times 10^9$ [10] | $2,1 \times 10^8$ [10] | $8,0 \times 10^3$ [21] |

*: nincs adat

A fotokémiai és sugárkémiai reakciók során keletkező $\cdot\text{OH}$ -ök kimutatására, mennyiségének meghatározására, valamint az egyes reakciókörülményeknek a $\cdot\text{OH}$ -koncentrációra gyakorolt hatásának vizsgálatára a **kumarin** (COU) és a $\cdot\text{OH}$ reakciója eredményeképp megjelenő fluoreszcens termék (**7-hidroxi-kumarin**, umbelliferon, 7HC) keletkezésén alapuló technikát alkalmaztam [22, 23]. Az egyes módszerek hatékonyságát a Bolton és társai [24] által kifejlesztett, a reakció paramétereiktől független összehasonlítási módszerrel hasonlítottam össze. Ez a célvegyület átalakításához szükséges befektetett energia („**electric energy per order**” (E_{EO}), azaz az „elektromos energia per nagyságrend”) számolásán alapul.

$$E_{\text{EO}} = \frac{P \times t}{V \times \lg(c_1 / c_2)}$$

ahol P a módszer teljesítménye [kW], a t a célmolekula c_1 kiindulási koncentrációról egy nagyságrenddel kisebb c_2 koncentrációra [mol dm^{-3}] való csökkentéséhez szükséges idő [h], a V pedig a kezelt oldat térfogata [m^3].

2. CÉLKITŰZÉSEK

Doktori munkám során céлом volt egy egyszerű szerkezetű modellmolekula, a PhOH VUV-fotolízise és γ -radiolízise során végbemenő gyökös folyamatok részletes vizsgálata és ezeken keresztül a két rendszer beható megismerése és összehasonlítása. Ennek érdekében különböző oldott gázokkal (O_2 , N_2O) befolyásoltam a rendszer gyökkészletét. Tanulmányoztam a COU bontása során képződő fluoreszcens termék (7HC) képződését, és ezen keresztül a $\cdot OH$ képződési sebességét.

Célkitűzéseim közé tartozott a leggyakrabban használt $\cdot OH$ -fogók, úgy mint a t-BuOH, MeOH, HCOOH és HCOONa (és részben a i-PrOH) PhOH átalakulására kifejtett hatásának vizsgálata eltérő reakció paraméterek (gyökfogókoncentráció, O_2 és N_2O jelenléte) esetén. A gyökátalakító anyagok hatásának tanulmányozásakor vizsgáltam a PhOH és a H_2O_2 koncentrációjának változását, valamint a pH alakulását és annak befolyását a reakciókra. Emellett a kiindulási pH hatását is tanulmányoztam a PhOH átalakulási sebességére.

Külön hangsúlyt fektettem dolgozatomban a kis reaktivitású oxigén tartalmú részecskék ($HO_2\cdot/O_2^{\cdot-}$), valamint a gyökfogókból képződő széncentrumú gyökök a PhOH átalakulásában betöltött esetleges szerepének tisztázására.

3. KÍSÉRLETI RÉSZ, ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

Kísérleteim során minden alkalommal $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú **PhOH** és **COU** oldatot vizsgáltam. A tervezett kísérlettől függően a PhOH oldatok $5,0 \times 10^{-1}$; $5,0 \times 10^{-2}$ vagy $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációban **t-BuOH**-t, **MeOH**-t, **i-PrOH**-t, **HCOOH**-at vagy **HCOONa**-ot, mint gyökkfogó anyagokat tartalmaztak. VUV-fotolitikus kísérletek során a besugárzást egy 20 W elektromos teljesítményű, $172 \pm 14 \text{ nm}$ hullámhosszúságú VUV-fényt sugárzó **Xe-excimer lámpával** végeztem, γ -radiolízis esetén pedig egy **panoráma típusú ^{60}Co -sugárforrással** (2. táblázat).

2. táblázat: A VUV-fotolízis és a γ -radiolízis egyes jellemzői, illetve a két módszer közötti technikai különbségek

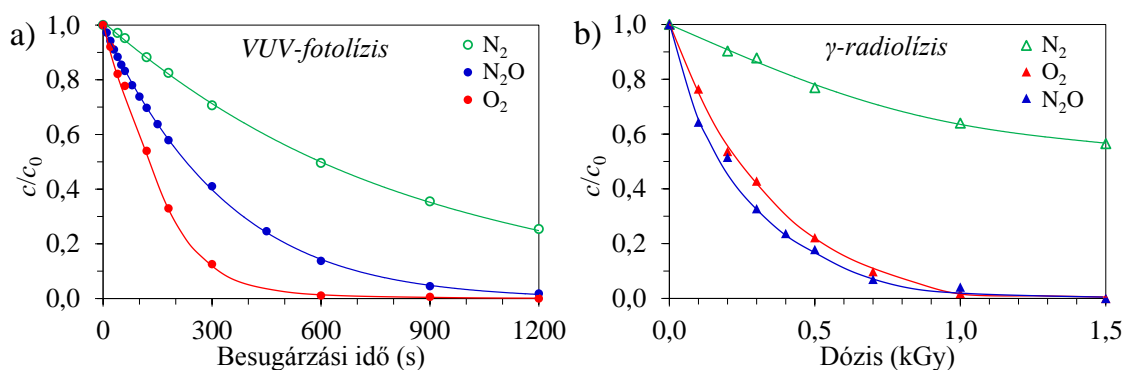
| Szemponatok | VUV-fotolízis | γ -radiolízis |
|--|---|---|
| primer részecskék | $\cdot\text{OH}$ és $\cdot\text{H}$ | $\cdot\text{OH}$ és e_{aq}^- |
| foton-forrás | Xe-excimer lámpa (VUV-foton) | ^{60}Co -izotóp (γ -foton) |
| E_{foton} | 7,21 eV | $1,33 \times 10^6 \text{ eV}$ |
| gyökképződési sebesség ($\cdot\text{OH} + \cdot\text{H} + e_{\text{aq}}^-$) | $1,1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ | $1,6 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ |
| gyökképződés | csak a lámpa felületéhez közeli fotoreaktív zónában | teljes térfogatban |
| gyökeloszlás | inhomogén | homogén |
| oldat mozgatása | cirkuláltatás és kevertetés | kevertetés / nincs áramoltatás* |
| gázbevezetés | folyamatos | folyamatos / előzetes telítés* |

*: Ampullákban végzett kísérletek során.

Mértem az oldatok pH-ját, valamint az oldatokban képződött H_2O_2 koncentrációját a Merck cég által gyártott Spectroquant® H_2O_2 -teszttel spektrofotometriásan. A PhOH és a bomlásterméként megjelenő 1,2- és az 1,4-dihidroxi-benzolok elválasztására és koncentrációjuk meghatározására diódasoros UV-detektorral ellátott HPLC-berendezést használtam. A COU bontása során a COU koncentrációját UV-spektrofotométerrel ($\text{ABS}_{\text{max}}=277 \text{ nm}$), az abból képződő 7HC koncentrációját pedig fluoriméterrel határoztam meg ($\lambda_{\text{gerjesztés}}=332 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{emisszió}}=455 \text{ nm}$).

4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

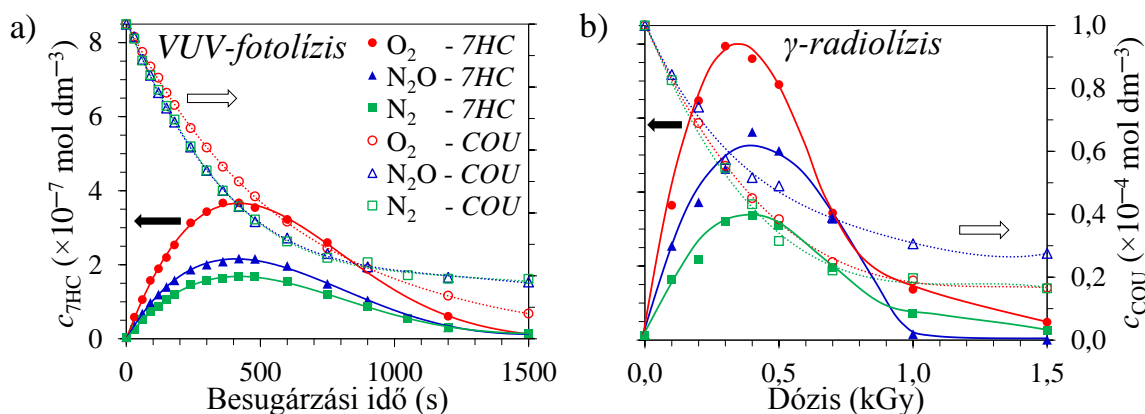
Mind a VUV-fotolízis, mind a γ -radiolízis kísérletek során az O_2 és N_2O is jelentősen növelte a PhOH átalakulási sebességét az oxigénmentes esethez viszonyítva (O_2 : fotolíziskor 2,9-szeresére, radiolíziskor 5,7-szeresére, N_2O : fotolíziskor 2,1-szeresére, radiolíziskor 9,4-szeresére) (2. a) és b) ábra). Az O_2 pozitív hatását a bomlási sebességre elsősorban a szerves peroxilgyökök képződésével, ennek következtében pedig a PhOH-ból képződő széncentrumú gyökök (DHCD \cdot és HCD \cdot) visszaalakulásának gátlásával értelmeztem. Radiolíziskor közel kétszer akkora mértékű volt az O_2 pozitív hatása, mint VUV-fotolíziskor. Ezt a különbséget feltehetően a két módszer gyökeloszlásra vonatkozó homogenitása közötti igen jelentős eltérés okozza. Fotolíziskor ugyanis a VUV-fénnyel besugárzott kis oldattérfogatban a $\cdot OH$ és $\cdot H$ (következésképpen a DHCD \cdot és HCD \cdot) koncentrációja igen nagy, az oldott O_2 -koncentráció pedig a peroxilgyökök képződése miatt erőteljesen lecsökken. Ennek következtében az O_2 nem fejtheti ki olyan mértékben a pozitív hatását, mint a γ -radiolízisnél, ahol a gyökkoncentráció és az oldott O_2 -koncentráció homogénnek tekinthető. A N_2O jelenlétében tapasztalt bontási sebességnövekedés elsősorban a nagyobb $\cdot OH$ -koncentrációval magyarázható, ami fotolízis esetén jelentősen kisebb mértékben nyilvánult meg, mint radiolíziskor, köszönhetően a N_2O és $\cdot H$ viszonylag kis (fotolíziskor), valamint a N_2O és e_{aq}^- nagy sebességű reakciójának (radiolíziskor).



2. ábra: A PhOH koncentrációjának változása a) VUV-fotolízis során az idő, illetve b) γ -radiolízis során az elnyelt dózis függvényében oxigénmentes (\circ és \triangle), O_2 -nel (\bullet és \blacktriangle) és N_2O -dal (\bullet és \blacktriangle) telített oldatokban

Figyelembe véve, hogy a PhOH átalakulásában a $\cdot OH$ -ök játszanak elsődleges szerepet, a $\cdot OH$ -képződés sebességének tanulmányozása érdekében a COU átalakulását, illetve az abból képződő fluoreszcens termék (7HC) keletkezését is vizsgáltam különböző reakciókörülmények között. Mindkét oldott gáz (O_2 és N_2O) hatására jelentősen nagyobb koncentrációban keletkezett a 7HC, mint a N_2 -nel buborékolatott rendszerben, valamint O_2 jelenlétében képződött a legnagyobb sebességgel és mennyiségben $\cdot OH$ (3. a) és b) ábra). Eredményeim

rávilágítottak arra, hogy a két módszer O_2 -koncentrációra vonatkozó homogenitás különbsége a COU bontása és a $\cdot OH$ képződése során is megmutatkozik. Bebizonyítottam ugyanis, hogy míg radiolíziskor a homogén O_2 -eloszlásnak köszönhetően elsősorban peroxilgyök képződésén keresztül történik a 7HC keletkezése, addig VUV-fotolízisnél az oxigénmentes körülmények között jellemző dizmutáción keresztüli 7HC-képződésnek is lehet szerepe O_2 -nel buborékoltatott oldatban. Oldott gázok jelenlétében 10-20%-kal csökkent a bontási sebesség, amit az O_2 és N_2O reakciói által lecsökkent e_{aq}^- - és $\cdot H$ -koncentrációval értelmeztem. Ennek negatív hatását a nagyobb $\cdot OH$ -koncentráció nem volt képes ellensúlyozni. Ez alapján a e_{aq}^- -nak és a $\cdot H$ -nek is meghatározó szerepe van a COU bontásában.



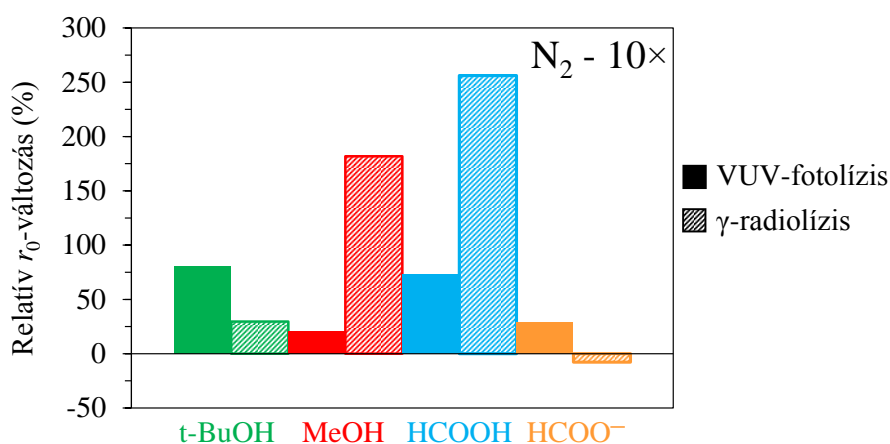
3. ábra: A COU átalakulásának, valamint a 7HC képződésének és továbbalakulásának görbéje a besugárzási idő, illetve dózis függvényében oxigénmentes (■ és □), O_2 -nel (● és ○) és N_2O -dal telített (▲ és △) COU oldatok ($c_0=1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) **a)** VUV-fotolízisekor, illetve **b)** γ -radiolízisekor

A két oxidációs eljárás hatékonyságának összehasonlítása céljából kiszámított E_{EO} értékek alapján az O_2 és a N_2O is számottevően (legalább 60%-kal) csökkentette a PhOH koncentrációjának egy nagyságrendű csökkentéséhez szükséges elektromos energia igényt (3. táblázat). A fajlagosan felhasznált energia szempontjából a γ -radiolízis hatékonysága legalább egy nagyságrenddel meghaladhatja a VUV-fotolízisét az alkalmazott gáz, illetve a célvegyület tulajdonságaitól függetlenül.

3. táblázat: $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ kiindulási koncentrációjú PhOH és COU VUV-fotolízisére és γ -radiolízisére vonatkozó E_{EO} értékek oxigénmentes, O_2 -nel és N_2O -dal telített oldatok esetén

| | | VUV-fotolízis | | | γ -radiolízis | | |
|------|---|-------------------------|-------|--------------|----------------------|-------|--------|
| | | N_2 | O_2 | N_2O | N_2 | O_2 | N_2O |
| PhOH | E_{EO} (kW m^{-3} nagyságrend $^{-1}$) | 40,0 | 6,7 | 16,7 | 1,67 | 0,19 | 0,17 |
| | Relatív E_{EO} (%) | 100 | 17 | 42 | 100 | 12 | 10 |
| | E_{EO} arányok (VUV: γ) | 24 (N_2) | | 34 (O_2) | 100 (N_2O) | | |
| COU | E_{EO} (kW m^{-3} nagyságrend $^{-1}$) | 33,0 | | | 0,50 | | |
| | E_{EO} arányok (VUV: γ) | 66 (N_2, O_2, N_2O) | | | | | |

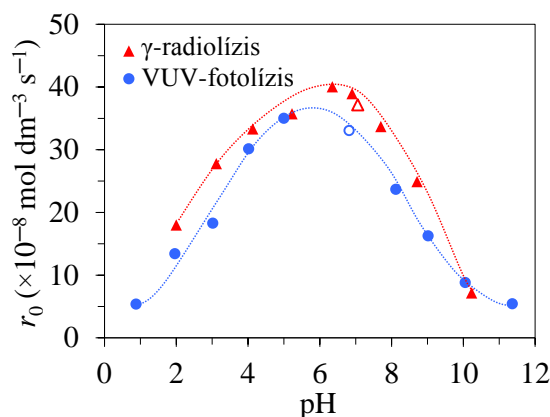
A továbbiakban gyökfogók (t-BuOH, MeOH, HCOOH, HCOO⁻ és részben az i-PrOH) hatását vizsgáltam (a PhOH-hoz mérten 10-szeres, 500-szoros és 5000-szeres feleslegben) a PhOH átalakulási sebességére N₂-nel, O₂-nel és N₂O-dal átbuborékolgatott oldatokban. Ennek során meglepő tapasztalat volt, hogy 10-szeres feleslegben, oxigénmentes körülmények között, mindkét módszer esetén, mindegyik gyökfogó a PhOH átalakulási sebességének növekedését okozta a gyökfogó nélküli esethez képest (radiolíziskor a MeOH és HCOOH 3-szorosára, fotolíziskor a t-BuOH közel 2-szeresére növelte a bomlási sebességet) (4. ábra). Ezekben az esetekben a PhOH átalakításában meghatározó szerepet játszó [•]OH-ök döntő többsége a gyökfogókkal reagál, a [•]H-ök viszont még viszonylag nagymértékben hozzájárulnak a PhOH átalakulásához. A gyökfogókból képződő széncentrumú gyökök (t-[•]BuOH, [•]CH₂[•]OH, [•]COOH, CO₂^{•-}) nem járulnak hozzá közvetlenül a PhOH átalakulásához, azonban reakciójuk a HCD[•] és DHCD[•] gyökökkel erőteljesen akadályozza azok egymással való rekombinációját és diszproporcióját, ami részben a PhOH-lá történő visszaalakulást eredményezné. Így végeredményben a gyökfogók a primer gyökök koncentrációjának csökkentése ellenére, bizonyos koncentrációviszonyok mellett növelik a PhOH átalakulási sebességét. Amennyiben minden primer gyök koncentrációja jelentősen lecsökken a gyökfogó hatására, akkor ezt a negatív hatást már nem képes kompenzálni a PhOH visszaalakulásának gátlásában megnyilvánuló pozitív hatás. Növelve a PhOH:gyökfogó arányt 1:500-ra és 1:5000-re, a [•]OH és [•]H PhOH átalakulásában betöltött szerepe jelentősen visszaszorul, ennek következtében pedig a kezdeti átalakulási sebesség csökken.



4. ábra: A relatív kezdeti PhOH átalakulási sebességváltozás ($c_{0,PhOH}=1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) a PhOH-hoz mérten 10-szeres feleslegben lévő gyökfogókat ($c_{0,gyökfogó}=1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) tartalmazó oxigénmentes oldatok VUV-fotolízisekor (■) és γ-radiolízisekor (▨) a gyökfogót nem tartalmazó esethez viszonyítva

O₂-nel és N₂O-dal buborékoltatott oldatokban számottevően csökkent (a gyökfogó koncentrációjának növelésével egyre nagyobb mértékben) a PhOH átalakulási sebessége a gyökfogó nélküli esethez képest, mindkét módszer esetén. Ennek elsődleges oka, hogy a [•]OH-ök koncentrációja mellett a [•]H/e_{aq}⁻-ök koncentrációja is jelentősen csökken a gyökfogókkal, valamint az oldott gázokkal való reakcióik miatt. Az O₂ a peroxilgyökök képződésén keresztül eleve megakadályozza a DHCD[•] visszaalakulását PhOH-lá, illetve a gyökfogókból képződő széncentrumú gyököket is peroxilgyökké alakítja át, így azok pozitív hatása nem érvényesülhet. A N₂O-dal buborékoltatott oldatokban a [•]H-ért kompetíció alakul ki a N₂O, a gyökfogó és a PhOH között, azaz VUV-fotolízis során a N₂O [•]OH-koncentrációra kifejtett pozitív hatása kevésbé nyilvánul meg. Ennek következtében N₂O alkalmazásakor radiolízis esetén jelentősen nagyobb mértékű inhibíció lépett fel a gyökfogók alkalmazásakor, mint fotolíziskor. Oldott O₂ és N₂O jelenlétében a gyökfogók elsősorban a [•]OH-kért való kompetíción keresztül fejtik ki hatásukat a PhOH átalakulási sebességére.

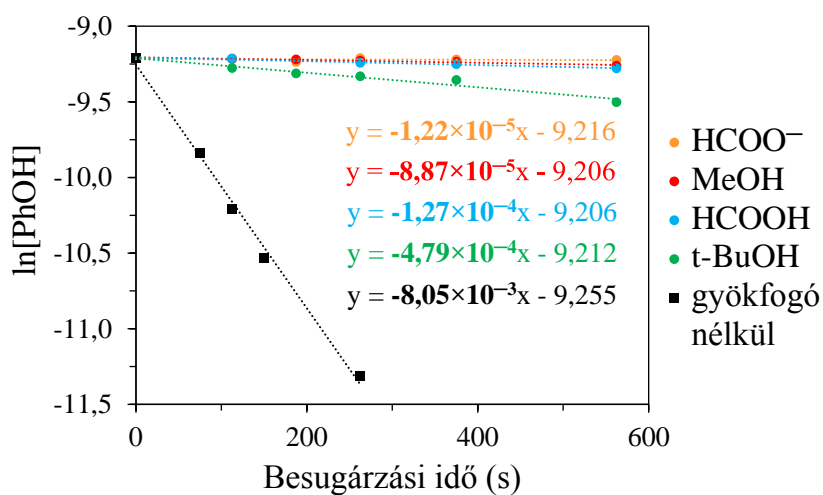
HCOOH és HCOO⁻ hatásának vizsgálatakor megfigyeltem, hogy a HCOOH jelenlétében mindkét eljárás során minden koncentrációviszonyban és mindhárom oldott gáz jelenléte mellett jelentősen nagyobb sebességgel bomlott a PhOH, mint HCOO⁻ alkalmazásakor. Ez az eltérés a HCOO⁻ nagyobb [•]OH- és [•]H-befogási kapacitásán kívül az oldatok pH-jának különbségével magyarázható. HCOOH jelenlétében ugyanis erősen lecsökkent (pH=2-3), míg HCOO⁻ hatására a bontás előrehaladtával nagymértékben nőtt az oldatok pH-ja (pH=11-12). Megállapítottam, hogy a PhOH kezdeti átalakulási sebessége mindkét módszer esetén nagymértékben, maximum görbe szerint függ a besugárzott oldat kiindulási pH-jától, maximális értékét pH=6 körül érve el (5. ábra). Ezt a kisebb reakcióképességű [•]O⁻ és PhO⁻, illetve a H-absztrakció során PhOH-lá visszaalakuló PhO[•]-ök arányának növekedésével értelmeztem.



5. ábra: A PhOH kezdeti átalakulási sebessége ($c_0=1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) a pH függvényében HClO₄, valamint NaOH jelenlétében O₂-nel telített oldatok VUV-fotolízisekor (●) és γ -radiolízisekor (▲)

Az O₂-nel és N₂O-dal buborékoltatott oldatok besugárzása során jelentős koncentrációban képződött H₂O₂ a rendszerben, elsősorban a HO₂[•]/O₂^{•-} rekombinációs reakcióinak eredményeként. O₂-nel telített oldatokban a gyökfogók kiindulási koncentrációjának növelésével nőtt a H₂O₂-koncentráció, ami a keletkező szerves peroxilgyökök, és azok átalakulásának következtében megnőtt HO₂[•]/O₂^{•-}-koncentrációval magyarázható.

Célkitűzéseimnek megfelelően megvizsgáltam a képződő kis reaktivitású gyökök PhOH átalakulásában betöltött szerepét is. A γ -radiolízis módszerét használva HCOOH és HCOO⁻ jelenlétében meghatároztam a HO₂[•] és PhOH közti reakció sebességi együtthatóját ($k_{\text{HO}_2^{\bullet}+\text{PhOH}} = (2,7 \pm 1,2) \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$). Megállapítottam, hogy ezen részecske szerepe a PhOH átalakulásában elhanyagolható a primer gyökök jelenlétében. A szerves gyökfogó anyagokból képződő széncentrumú gyökök PhOH-lal szembeni reakcióképességét is tanulmányoztam, a gyökfogókat megfelelő koncentrációban alkalmazva (6. ábra). Az utóbbi széncentrumú gyökök reakciósebességi együttható értékei 10²-10⁴ mol⁻¹ dm³ s⁻¹ tartományba esnek és a következő reaktivitás sorrend jellemzi azokat: t-BuOH > [•]CH₂OH ~ [•]COOH > CO₂^{•-}. Bemutattam, hogy a széncentrumú gyökök szerepe szintén elhanyagolható a primer részecskék reakcióihoz viszonyítva.



6. ábra: A PhOH-koncentráció ($c_0=1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) logaritmus a besugárzási idő függvényében $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ gyökfogó jelenlétében (●), illetve távollétében (■) N₂O-dal telített oldatokban γ -radiolízis során

5. DOKTORI (PH.D.) ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

1. A PhOH és a COU VUV-fotolízise és γ -radiolízise során az O_2 pozitív (bomlási sebesség növelő) hatását elsősorban a peroxilgyökök képződésén keresztül fejtí ki. Ez a hatás VUV-fotolízis során sokkal kevésbé nyilvánul meg, mint γ -radiolízisnél, amit az O_2 -koncentrációnak a VUV-fénnyel besugárzott oldatokra jellemző inhomogenitásával értelmeztem.

Az O_2 hatékonyan gátolja a ciklohexadienil típusú gyökök visszaalakulását PhOH-lá azáltal, hogy a széncentrumú gyökökre nagy sebességgel addicionálódva, peroxilgyökök képződésén keresztül új reakcióutakat nyit meg azok átalakulására. Fotolíziskor a VUV-fénnyel besugárzott vékony (0,035 mm) rétegben a primer gyökök ($\cdot OH$ és $\cdot H$), valamint a reakcióik során képződő széncentrumú gyökök koncentrációja igen nagy. A széncentrumú gyökök O_2 -nel reagálva csökkentik a rendszer oldott O_2 -koncentrációját. Dolgozatomban kimutattam ennek az inhomogenitásnak a jelentőségét mind a PhOH, mind a COU fotolízisekor, ugyanakkor γ -radiolízisnél ez az inhomogenitás nem jelentkezik. A két módszer gyökeloszlása közötti eltérés miatt az O_2 peroxilgyök képződésre visszavezethető pozitív hatása VUV-fotolíziskor kevésbé mutatkozott meg, amit az O_2 -koncentráció inhomogenitásával értelmeztem.

2. Meghatároztam a $HO_2\cdot$ és PhOH reakciójának sebességi együtthatóját: $(2,7 \pm 1,2) \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$. Az érték mintegy ötszöröse a $O_2^{\cdot -}$ és PhOH közti reakció sebességi együtthatójának.

A sebességi együttható meghatározáshoz a γ -radiolízis módszerét használtam, HCOOH és HCOO⁻ gyökfogókat megfelelő koncentrációban alkalmazva. (1. közlemény) Eredményeim bizonyították, hogy a $HO_2\cdot/O_2^{\cdot -}$ -ök elsősorban a H₂O₂-képződésben játszanak szerepet és hozzájárulásuk a PhOH átalakulásához elhanyagolható. (2. és 3. közlemény)

3. Meghatároztam többféle gyökfogóból képződő széncentrumú gyökök reaktivitását a PhOH-lal. A reaktivitási sorrend: $t\text{-BuOH} > \text{CH}_2\text{OH} \sim \text{COOH} > \text{CO}_2^-$. A reakciók sebességi együttható értékei $10^2\text{-}10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ tartományba esnek.

A nagy koncentrációban gyökfogyó anyagokat (t-BuOH, MeOH, HCOOH, HCOO⁻) tartalmazó, N₂O-dal telített oldatok γ -radiolízisekor mért PhOH átalakulási sebességek alapján megállapítottam, hogy a gyökfogókból képződő széncentrumú gyökök PhOH-lal való reakciójának sebességi együtthatója ($10^2\text{-}10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$) 5-7 nagyságrenddel kisebb, mint a primer gyökök (OH^\bullet , H^\bullet és e_{aq}^-) és a PhOH reakciójáé. Következésképpen ezen részecskék hozzájárulása a PhOH átalakulásához elhanyagolható. A vizsgált széncentrumú gyökök reaktivitása az alábbi sorrend szerint változik: $t\text{-BuOH} > \text{CH}_2\text{OH} \sim \text{COOH} > \text{CO}_2^-$. (2. és 3. közlemény)

4. Oxigénmentes körülmények között, kis koncentrációban a gyökfogyók növelték a PhOH átalakulási sebességét. A gyökfogyókból képződő széncentrumú gyökök és a PhOH-ból képződő dihidroxi-ciklohexadienil gyök (DHCD[•]) reakciója akadályozza a részben PhOH visszaalakulását eredményező DHCD[•] gyökök diszproporcióját.

Oxigénmentes körülmények között a gyökfogyók (t-BuOH, MeOH, HCOOH) növelték a PhOH átalakulási sebességét, amit ezen gyökfogyókból képződő gyökök és a DHCD[•] gyökök reakciójával értelmeztem, ami akadályozza a DHCD[•] gyökök visszaalakulását PhOH-lá. Mindez elsősorban kisebb (1:10 = PhOH:gyökfogyó) koncentráció arányoknál volt megfigyelhető, nagyobb gyökfogyókoncentrációk esetén, illetve oldott gázok jelenlétében a PhOH átalakulási sebessége csökkent. (2. és 3. közlemény)

5. Összehasonlítva a PhOH és a COU VUV-fotolízisére és γ -radiolízisére számolt E_{EO} értékeket megállapítottam, hogy azok radiolízisnél egy nagyságrenddel kisebbek, annak ellenére, hogy a gyökképződés sebessége VUV-fotolízisnél a nagyobb.

Az O₂ mindkét módszernél 80%-kal, a N₂O pedig radiolíziskor 80%, fotolíziskor 60%-kal csökkentette a PhOH koncentrációjának egy nagyságrenddel való csökkentéséhez szükséges elektromos energiát. Ugyanakkor a COU esetében az oldott gázoknak nem volt számottevő hatásuk. Mindez elsősorban a e_{aq}^- COU átalakulásában betöltött meghatározó, és a PhOH átalakulásában betöltött elhanyagolható szerepére vezethető vissza.

6. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Heit, G.; Neuner, A.; Saugy, P.Y.; Braun, A.M. (1998) *J. Phys. Chem., A* **102** 5551-5561.
- [2] Hart, E.J.; Anbar, M.: The hydrated electron (1970) *Wiley-Interscience*, New York (USA)
- [3] Weeks, J.L.; Meaburn, G.M.A.C.; Gordon, S. (1963) *Radiat. Res.* **19** 559-567.
- [4] Wojnárovits, L.: Sugárkémia (2007) *Akadémiai Kiadó*, Budapest (Hungary)
- [5] Gonzalez, M.C.; Oliveros, E.; Worner, M.; Braun, A. (2004) *J. Photochem. Photobiol., C* **5** 225-246.
- [6] Oppenländer, T.; Gliese, S. (2000) *Chemosphere* **40** 15-21.
- [7] Tsujimoto, Y.; Hashizume, H.; Yamazaki, M. (1993) *Int. J. Biochem.* **25** 491-494.
- [8] Staehelin, J.; Hoigne, J. (1985) *Environ. Sci. Technol.* **19** 1206-1213.
- [9] Bonin, J.; Janik, I.; Janik, D.; Bartels, D.M. (2007) *J. Phys. Chem., A* **111** 1869-1878.
- [10] Buxton, G.V.; Greenstock, C.L.; Helman, W.P.; Ross, A.B. (1988) *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17** 513-886.
- [11] Lai, C.C.; Freeman, G.R. (1990) *J. Phys. Chem.* **94** 302-308.
- [12] Gopakumar, K.; Kini, U.R.; Ashawa, S.C.; Bhandari, N.S.; Krishnan, G.U.; Krishnan, D. (1977) *Radiation Effects* **32** 199-203.
- [13] Land, E.J.; Truscott, T.G. (1979) *Photochem. Photobiol.* **29** 861-866.
- [14] Czapski, G.; Peled, E. (1968) *Isr. J. Chem.* **6** 421-436.
- [15] Pimblott, S.M.; Schuler, R.H.; LaVerne, J.A. (1992) *J. Phys. Chem.* **96** 7839-7841.
- [16] Alam, M.S.; Rao, B.S.M.; Janata, E. (2003) *Radiat. Phys. Chem.* **67** 723-728.
- [17] Alam, M.S.; Rao, B.S.M.; Janata, E. (2001) *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** 2622-2624.
- [18] Koehler, G.; Solar, S.; Getoff, N.; Holzwarth, A.R.; Schaffner, K. (1985) *J. Photochem.* **28** 383-391.
- [19] Anbar, M.; Neta, P. (1967) *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* **18** 493-523.
- [20] Gordon, S.; Hart, E.J.; Matheson, M.S.; Rabani, J.; Thomas, J.K. (1963) *Discuss. Faraday Soc.* **36** 193-205.
- [21] Schwarz, H.A. (1992) *J. Phys. Chem.* **96** 8937-8941.
- [22] Hirano, K.; Kobayashi, T. (2016) *Ultrason. Sonochem.* **30** 18-27.
- [23] Louit, G.; Foley, S.; Cabillic, J.; Coffigny, H.; Taran, F.; Valleix, A.; Renault, J.P.; Pin, S. (2005) *Radiat. Phys. Chem.* **72** 119-124.
- [24] Bolton, J.R.; Bircher, K.G.; Tuman, W.; Tolman, C.A. (2001) *Pure Appl. Chem.* **73** 627-637.

7. TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK LISTÁJA ÉS TUDOMÁNYMETRIAI MUTATÓK

Magyar Tudományos Művek Tára (MTMT) azonosító: **10038903**

| | összesen | az értekezéshez kapcsolódóan |
|--------------------------------------|-----------|------------------------------|
| Folyóiratcikkek: | 4 | 3 |
| Impakt faktor (IF): | 9,956 | 5,320 |
| Hivatkozások száma (független): | 23 (17) | 21 (16) |
| Könyvfejezetek: | 1 | 1 |
| Teljes terjedelmű kiadványok: | 9 | 6 |
| Konferencia részvételek: | 32 | 15 |
| Előadóként: | 14 | 11 |
| Társszerzőként: | 6 | 1 |
| Posztterek: | 12 | 3 |

A dolgozat témájához kapcsolódó közlemények:

Folyóiratcikk:

Σ IF: 5,320

1. **Zsuzsanna Kozmér**, Eszter Arany, Tünde Alapi, Erzsébet Takács, László Wojnárovits, András Dombi: Determination of the rate constant of hydroperoxyl radical reaction with phenol, *Radiation Physics and Chemistry*, 102 (2014) 135-138

DOI: 10.1016/j.radphyschem.2014.04.029

Hivatkozások száma: 11 (7)

IF: 1,380

2. **Zsuzsanna Kozmér**, Eszter Arany, Tünde Alapi, Georgina Rózsa, Klára Hernádi, András Dombi: New insights regarding the impact of radical transfer and scavenger materials on the $\cdot\text{OH}$ -initiated phototransformation of phenol, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 314 (2016) 125-132

DOI: 10.1016/j.jphotochem.2015.08.023

Hivatkozások száma: 3 (3)

IF: 2,625

3. **Zsuzsanna Kozmér**, Erzsébet Takács, László Wojnárovits, Tünde Alapi, Klára Hernádi, András Dombi: The influence of radical transfer and scavenger materials in various concentrations on the gamma radiolysis of phenol, *Radiation Physics and Chemistry*, 124 (2016) 52-57

DOI: 10.1016/j.radphyschem.2015.12.011

Hivatkozások száma: 7 (6)

IF: 1,315

Könyvfejezet:

Tünde Alapi, Krisztina Schrantz, Eszter Arany, **Zsuzsanna Kozmér**: Vacuum UV radiation-driven processes (Chapter 5), in *Advanced oxidation processes for water treatment: Fundamentals and applications*, Edited by Michaela I. Stefan, IWA Publishing, ISBN 978-1-78040-718-0 (2018)

Teljes terjedelmű konferencia kiadvány:

1. Náfrádi Máté, **Kozmér Zsuzsanna**, Alapi Tünde, Dombi András: Gyöktranszfer anyagok hatása a fenol VUV-fotolízisére N₂O jelenlétében
XXXVII. Kémiai Előadói Napok, ISBN 978-963-9970-53-3 (144-148. o.)
SZEGED 2014. 11. 03-05. (magyar előadás)
2. Máté Náfrádi, **Zsuzsanna Kozmér**, Tünde Alapi, András Dombi: The effect of tert-butanol on vacuum ultraviolet photolysis of phenol in the presence of N₂O
20th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, ISBN 978-963-12-1161-0 (291-295. o.)
SZEGED 2014. 09. 22. (angol poszter)
3. **Zsuzsanna Kozmér**, Eszter Arany, Tünde Alapi, András Dombi: The effect of the reaction conditions of the vacuum ultraviolet photolysis of phenol
18th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, ISBN 978-963-306-165-7 (177-181. o.)
SZEGED 2012. 09. 24. (magyar előadás)

Konferencia előadások, poszterek:

Nemzetközi konferencia:

1. **Zsuzsanna Kozmér**, Máté Náfrádi, Erzsébet Takács, László Wojnárovits, Tünde Alapi, András Dombi: The influence of alcohols as radical transfer materials on the gamma radiolysis and VUV photolysis of phenol
13th Tihany Symposium on Radiation Chemistry, (P42) (angol poszter)
BALATONALMÁDI (MAGYARORSZÁG) 2015. 08. 29. - 09. 03.

2. **Zsuzsanna Kozmér**, Liliána Póta, Tünde Alapi, Erzsébet Takács, László Wojnárovits, András Dombi: Tert-butanol as radical scavenger material for investigation of heterogeneous photocatalysis and other advanced oxidation processes
4th European Young Engineers Conference, ISBN 978-83-936575-1-3 (399. o.)
VARSÓ (LENGYELORSZÁG) 2015. 04. 27-29. (angol előadás)
3. **Máté Náfrádi, Zsuzsanna Kozmér**, Tünde Alapi, András Dombi: Effects of formic acid and sodium formate on the $\cdot\text{OH}$ -initiated transformation of phenol
4th European Young Engineers Conferenc, ISBN 978-83-936575-1-3 (416. o.)
VARSÓ (LENGYELORSZÁG) 2015. 04. 27-29. (angol poszter)
4. **Zsuzsanna Kozmér**, Eszter Arany, Tünde Alapi, András Dombi, Erzsébet Takács, László Wojnárovits, Klára Hernádi: Similarities and differences between the radicals of reactions produced during vacuum ultraviolet photolysis and gamma radiolysis
7th International Conference on Environmental Engineering and Management (Integration Challenges for Sustainability), ISBN 978-973-621-418-9 (115-116. o.)
BÉCS (AUSZTRIA) 2013. 09. 18-21. (angol előadás)
5. **Zsuzsanna Kozmér**, Eszter Arany, Erzsébet Takács, László Wojnárovits, Tünde Alapi, András Dombi: Effect of the concentration of tert-butanol on the gamma radiolysis of phenol
International Conference on Photocatalytic and Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air, Surfaces (21. o.)
GDANSK (LENGYELORSZÁG) 2013. 09. 09-12. (angol előadás)
6. **Kozmér Zsuzsanna**, Alapi Tünde, Arany Eszter, Dombi András, Takács Erzsébet, Wojnárovits László: A fenol vákuum-ultraibolya fotolízisének és gamma radiolízisének összehasonlítása különböző gyökátalakító anyagok adagolásával
XVIII. Nemzetközi Vegyészkonferencia, ISSN 1843-6293 (75. o.)
FÉLIXFÜRDŐ (ROMÁNIA) 2012. 11. 22-25. (magyar előadás)

Hazai konferencia:

1. **Kozmér Zsuzsanna**, Póta Liliána, Alapi Tünde, Takács Erzsébet, Wojnárovits László, Dombi András, Hernádi Klára: Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások hatékonyságának tanulmányozása gyöktranszfer anyagok jelenlétében
IV. Interdiszciplináris Doktorandusz Konferencia 2015 (53-54. o.)
PÉCS 2015. 05. 14-15. (magyar előadás)
2. **Kozmér Zsuzsanna**, Arany Eszter, Alapi Tünde, Takács Erzsébet, Wojnárovits László, Dombi András, Hernádi Klára: Hangyasav, mint hidroxilgyökfogó koncentrációjának hatása a fenol vákuum-ultraibolya fotolízisére és γ -radiolízisére
III. Interdiszciplináris Doktorandusz Konferencia 2014, ISBN 978-963-642-597-5 (263. o.)
PÉCS 2014. 04. 15-17. (magyar előadás)
3. **Kozmér Zsuzsanna**, Arany Eszter, Alapi Tünde, Dombi András, Takács Erzsébet, Wojnárovits László: Hasonlóságok és különbségek a fenol vákuum-ultraibolya fotolízise és γ -radiolízise között, a reakciókörülmények befolyása
XXXVI. Kémiai Előadói Napok, ISBN 978-963-315-145-7 (296. o.)
SZEGED 2013. 10. 28-30. (magyar előadás)
4. **Kozmér Zsuzsanna**, Arany Eszter, Alapi Tünde, Dombi András, Hernádi Klára: Terc-butanol, hidroxilgyökfogó koncentrációjának hatása a fenol vákuum-ultraibolya fotolízisére
XI. Környezetvédelmi Analitikai és Technológiai Konferencia, ISBN 978-963-9970-40-3 (72. o.)
HAJDÚSZOBOSZLÓ 2013. 10. 02-04. (magyar előadás)
5. **Kozmér Zsuzsanna**, Alapi Tünde, Arany Eszter, Wojnárovits László: A reaktív közttermékek szerepe fenol vizes oldatának vákuum-ultraibolya fotolízisében és γ -radiolízisében
XXXI. Országos Tudományos Diákköri Konferencia, ISBN 978-963-08-6206-6 (140. o.)
EGER 2013. 04. 4-6. (magyar előadás)
6. **Kozmér Zsuzsanna**, Alapi Tünde, Arany Eszter, Dombi András, Takács Erzsébet, Wojnárovits László: A reaktív intermedierek szerepe fenol vizes oldatának radiolízisében
MKE Őszi Radiokémiai Napok, ISBN 978-963-9970-27-4 (76. o.)
SIÓFOK 2012. 10. 8-10. (magyar előadás)

A dolgozat témájához szorosan nem kapcsolódó közlemények:

Folyóiratcikk:

Σ IF: 4,636

Georgina Rózsa, **Zsuzsanna Kozmér**, Tünde Alapi, Krisztina Schrantz, Erzsébet Takács, László Wojnárovits: Transformation of Z-thiacloprid by three advanced oxidation processes: Kinetics, intermediates and the role of reactive species, *Catalysis Today*, 284 (2017) 187-194

DOI: 10.1016/j.cattod.2016.11.055

Hivatkozások száma: 2 (1)

IF: 4,636

Teljes terjedelmű konferencia kiadvány:

1. Milán Molnár, Krisztina Schrantz, **Zsuzsanna Kozmér**, Klára Hernádi, Tünde Alapi: Effect of various radical transfers and scavengers on the transformation of phenol over UV irradiated TiO₂

22th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, ISBN 978-963-306-507-5 (419-423. o.) (P101)

SZEGED 2016. 10. 10.

(angol poszter)

2. Georgina Rózsa, **Zsuzsanna Kozmér**, Tünde Alapi, Krisztina Schrantz, Erzsébet Takács, László Wojnárovits: Transformation of thiacloprid, a new insecticide, by gamma radiolysis in aqueous solutions

22th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, ISBN 978-963-306-507-5 (402-405. o.) (P95)

SZEGED 2016. 10. 10.

(angol poszter)

3. Georgina Rózsa, Eszter Arany, **Zsuzsanna Kozmér**, Tünde Alapi, András Dombi: The effect of the simultaneous presence of four non-steroidal anti-inflammatory drugs during the vacuum ultraviolet photolysis

21th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, ISBN 978-963-306-411-5 (406-409. o.) (P96)

SZEGED 2015. 09. 28.

(angol poszter)

4. Rózsa Georgina, Arany Eszter, **Kozmér Zsuzsanna**, Simon Gergő, Alapi Tünde, Dombi András: Ibuprofen, ketoprofen, naproxen és diklofenák vákuum-ultraibolya fotolízise: Gyöktranszferek hatása
XXXVII. Kémiai Előadói Napok, ISBN 978-963-9970-53-3 (152-156. o.)
SZEGED 2014. 11. 03-05. (magyar előadás)
5. Georgina Rózsa, Eszter Arany, **Zsuzsanna Kozmér**, Gergő Simon, Tünde Alapi, András Dombi: The effect of radical transfer materials (O₂, HCOOH, HCOONa) on vacuum ultraviolet photolysis of ibuprofen
20th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, ISBN 978-963-12-1161-0 (259-263. o.)
SZEGED 2014. 09. 22. (angol poszter)
6. Arany Eszter, **Kozmér Zsuzsanna**, Apáti László, Alapi Tünde, Gajdáné Schrantz Krisztina, Dombi András: Reakciókörülmények hatása aromás vegyületek vákuum-ultraibolya fotolízisére
Környezettudományi Doktori Iskolák Konferencia, ISBN 978-963-284-242-4 (211-218. o.)
BUDAPEST 2012. 08. 30.-31. (magyar előadás)

Konferencia előadások, poszterek:

Nemzetközi konferencia:

1. Rózsa Georgina, **Kozmér Zsuzsanna**, Alapi Tünde, Schrantz Krisztina, Takács Erzsébet, Wojnárovits László: Tiakloprid átalakítása nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal vizes közegben
XXII. Nemzetközi Vegyészkonferencia (140. o.)
TEMESVÁR (**ROMÁNIA**) 2016. 11. 03-06. (magyar előadás)

2. Pap Zsolt, Fodor Szilvia, Gyulavári Tamás, Kovács Gábor, Tóth Zsejke-Réka, Kása Zsolt, Bárdos Enikő, Rózsa Georgina, Simon Gergő, **Kozmér Zsuzsanna**, Rusu Mihai, Hernádi Klára, Lucian Baia, Monica Baia, Székely István, Kedves Zsolt, Boga Bíborka, Ravasz Alpár, Hampel Boglárka, Kovács Zoltán, Saszet Kata, Virginia Danciu, Veronica Cosoveanu, Vajda Krisztina, Karácsonyi Éva, Lucian, Cristian Pop, Czekes Zsolt, Székely Zsuzsanna, Magyar Klára, Milica Todea, Adriana Vulpoi, Veréb Gábor, Orbán Eszter, Dombi András: Új nanokompozitok és nanoszerkezetek a víztisztításban
XXII. Nemzetközi Vegyészkonferencia (140. o.)
TEMESVÁR (**ROMÁNIA**) 2016. 11. 03-06. (magyar előadás)

3. **Zsuzsanna Kozmér**, Éva Karácsonyi, Zsolt Pap, Andrzej Sienkiewicz, László Forró, Tünde Alapi, András Dombi: Investigation of the photocatalytic properties of intercalated WO₃/TiO₂ composites
18th International Symposium in Intercalation Compounds (149. o.)
STRASBOURG (**FRANCIAORSZÁG**) 2015. 05. 31-06. 04. (angol poszter)

4. **Zsuzsanna Kozmér**: Hydroxyl radical generation during TiO₂ based heterogeneous photocatalysis - an ESR study
Closing Conference of Swiss-Hungarian Cooperation Program
LAUSANNE (**SVÁJC**) 2015. 03. 29. - 04. 01. (angol előadás)

5. Georgina Rózsa, Eszter Arany, Tünde Alapi, **Zsuzsanna Kozmér**, Gergő Simon, András Dombi: The effect of formate ion and pH on vacuum ultraviolet photolysis of NSAIDs
XX. Nemzetközi Vegyészkonferencia, ISSN 1843-6293 (145. o.)
KOLOZSVÁR (**ROMÁNIA**) 2014. 11. 06-09. (magyar poszter)

6. **Zsuzsanna Kozmér**, Andrzej Sienkiewicz, László Forró, András Dombi, Klára Hernádi: ESR study of the effect of different e⁻/h⁺ traps on hydroxyl radical generation during TiO₂ based heterogeneous photocatalysis
XX. Nemzetközi Vegyészkonferencia, ISSN 1843-6293 (35. o.)
KOLOZSVÁR (**ROMÁNIA**) 2014. 11. 06-09. (magyar előadás)

7. **Zsuzsanna Kozmér**, Andrzej Sienkiewicz, László Forró, András Dombi, Klára Hernádi:
Hydroxyl radical generation during heterogeneous photocatalysis in presence of TiO₂ and
tert-butanol/methanol/phenol - an ESR study
12th International Congress of Young Chemists, ISBN 978-83-61037-28-6 (82. o.)
SZCZECIN (LENGYELORSZÁG) 2014. 10. 08-12. (angol poszter)
8. **Zsuzsanna Kozmér**, Andrzej Sienkiewicz, László Forró, András Dombi, Klára Hernádi:
Hydroxyl radical generation during heterogeneous photocatalysis in presence of TiO₂ /
Ag⁺ - an ESR study
38th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry (135. o.)
LAUSANNE (SVÁJC) 2014. 06. 17-20. (angol poszter)

Hazai konferencia:

1. Rózsa Georgina, **Kozmér Zsuzsanna**, Alapi Tünde, Schranz Krisztina, Takács Erzsébet,
Wojnárovits László: A Z-tiaklopid átalakítása három nagyhatékonyságú oxidációs
eljárással: Kinetika, közttermékek és a reaktív részecskék szerepe
*60. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés és XIII. Környezetvédelmi Analitikai és
Technológiai Konferencia*, ISBN:978-963-9970-77-9 (88. o.)
DEBRECEN 2017. 08. 23-25. (magyar előadás)
2. Rózsa Georgina, Arany Eszter, **Kozmér Zsuzsanna**, Alapi Tünde, Dombi András: Nem
szteroid gyulladáscsökkentő hatóanyagok együttes hatásának vizsgálata
vákuum-ultraibolya fotolízissel
II. Soós Ernő Tudományos Konferencia
NAGYKANIZSA 2015. 10. 28. (magyar poszter)
3. **Kozmér Zsuzsanna**, Gyurcsik Béla: Vizes oldatok Hg(II)-ion koncentrációjának
meghatározására alkalmazható fluoreszcencián alapuló módszer kidolgozása
XXXI. Országos Tudományos Diákköri Konferencia, ISBN 978-963-08-6206-6 (40. o.)
EGER 2013. 04. 4-6. (magyar előadás)