

***Kisnyomású higanyőzslámpák alkalmazása szerves
víz- és légszennyezők lebontásában***

Alapi Tünde

Témavezető:

Dr. Dombi András



***Szegedi Tudományegyetem
Környezettudományi Doktori Iskola***

Szeged

2007

1. Bevezetés

Az elmúlt évtizedekben az emberi tevékenység következtében jelentős mennyiségű, gyakran erősen toxikus és biológiailag nehezen lebontható szennyezőanyag jutott környezetünkbe, melynek következményei ma már globálisan érezhetők. Ezen anyagok egy része az atmoszférát veszélyezteti, más részük a talajban és a természetes vizekben halmozódik fel. A szennyezők kibocsátásának csökkentése és - optimális esetben - teljes mértékű megszüntetése mellett napjainkban a kutatók igen nagy figyelmet fordítanak a környezetbe került veszélyes anyagok hatékony és gazdaságos lebontását célzó módszerek fejlesztésére.

A szennyvizek többsége hatékonyan tisztítható a hagyományos biológiai és fizikai-kémiai módszerekkel, azonban egyre nagyobb gondot jelentenek az ezen eljárásoknak ellenálló vegyületek, többek között a fenolszármazékok és a nagy szervesanyag tartalmú vizek klórozása során képződő klórtartalmú vegyületek.

A környezeti problémák eredményes megoldásához a törvényi szabályozás és a környezetvédelmi oktatás hatékonyságának növelése mellett a kémiai úton végrehajtott víztisztítási technológiák fejlesztése is szükségessé vált. Egyre nagyobb az igény az új kihívásoknak megfelelő kémiai víztisztítási technológiák kifejlesztésére. Ezen technológiákkal szemben a kis energiaszükséglet mellett követelmény, hogy viszonylag egyszerűek és a szennyezők igen széles skálájával szemben eredményesen bevetethetők legyenek. Az új ötletek alkalmazása a kémiai úton végrehajtott víztisztítás területének ugrásszerű fejlődését indította el, kialakítva a tudományterület egy igen dinamikus fejlődő ágát, amely már a gyakorlati életben is jól használható eredményeket szolgáltat.

Az új kémiai módszerek gyökgeneráláson alapuló csoportját, összefoglaló néven *nagyhatékonyságú oxidációs eljárásoknak* nevezzük. Az alkalmazás egyes esetekben már több évtizedes múltta tekint vissza, azonban a lejátszódó kémiai folyamatokról és a reakciók kinetikájáról még hiányosak az ismeretek. Az irodalom elsősorban az egyes módszerek hatékonyságáról számol be, a további fejlesztésekhez azonban a lejátszódó elemi kémiai lépésekre vonatkozó ismereteink bővítése is szükséges. Emellett figyelembe kell vennünk, hogy a gyakorlati alkalmazás során a technológiákat többkomponensű rendszerek kezelésére használjuk, ahol az egyes komponensek, valamint a lebontásuk során keletkező átmeneti termékek és reaktív részecskék jelentős mértékben befolyásolhatják az átalakulások hatékonyságát.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások olyan oxidációs kémiai reakciókon alapulnak, amelyek során a szennyezőkből szerves gyököket generálnak, amelyek azután soklépéses folyamatokban alakulnak át. A képződött átmeneti gyökök a vizekben jelenlévő oxigénnel reagálva peroxilgyökökön, illetve peroxidokon keresztül vezetnek a szerves szennyezők részleges vagy teljes mineralizációjához. A gyökgenerálás alapján többféle módszert különböztetünk meg [1-3]:

- ultraibolya (UV) fotolízis,
- vákuum-ultraibolya (VUV) fotolízis,
- ózon alkalmazása,
- ózon és UV sugárzás kombinációja,
- ózon és hidrogén-peroxid együttes alkalmazása,
- hidrogén-peroxid és UV sugárzás kombinációja,
- ózon, hidrogén-peroxid és UV sugárzás alkalmazása,
- vasionok, hidrogén-peroxid és UV fény alkalmazása (foto-Fenton reakció),
- heterogén fotokatalízis.

A felsorolt módszerek közül ipari méretben egyelőre az UV fotolízist és az ózonos vízkezelést, valamint ezek kombinációját használják, de ígéretes eredmények születtek a Fenton- és foto-Fenton reakció, valamint a heterogén fotokatalízis területén is.

2.2. Az alkalmazott eljárások bemutatása

Ebben a fejezetben tárgyalom az általam használt módszereket (UV és VUV fotolízis, heterogén fotokatalízis), valamint az alkalmazásuk során lejátszódó jellegzetes fotofizikai és kémiai folyamatokat, melyek a szerves szennyezők lebontásához vezetnek. Az általam választott modellvegyületek átalakulása során lejátszódó folyamatokra vonatkozó részletes ismereteket és adatokat a kísérleti eredmények értékelésénél ismertetem.

2.2.1. Szerves vegyületek UV fotolízise

Szerves vegyületek fotolízise során a fényelnyelés következtében az elnyelt foton energiájától és a vegyület szerkezetétől függően gerjesztődhetnek az alapállapotú molekula

forgási és rezgési energiaállapotai, illetve létrejöhet *elektrongerjesztés* is. Megfelelő energiájú foton abszorpciója esetén a molekula átalakulásának egy lehetséges útja a *disszociáció*. A disszociációs határ felett az elnyelés folytonossá válik, a végállapot a molekula részeinek a mozgása, amely már nem kvantált.

Az elektrongerjesztés során létrejött részecske sokféle úton veszítheti el többletenergiáját [1]. *Fotoionizációról* beszélünk, ha a gerjesztett állapotú molekula egy elektronjától megszabadulva jut alacsonyabb energiaállapotba. A többletenergia egy része az elektron mozgási energiájává alakul át. *Belső konverzió* során az elektronok átrendeződésével a gerjesztett molekula egy másik, ugyanolyan multiplicitású, kisebb energiájú elektronállapotba kerül át.

A gerjesztett molekula energiavesztése történhet fénykibocsátással. *Fluoreszcenciáról* beszélünk, amikor a szingulett gerjesztett állapotú molekula spontán fénykibocsátással tér vissza alapállapotba. A fluoreszcens fény hullámhosszúsága a gerjesztő sugárzashoz képest nagyobb és a gerjesztő sugárzás megszűnése után szinte azonnal (ns - μ s időtartam elteltével) megszűnik.

Az esetek egy részében lehetőség van *rendszerek közti átrendeződésre*, melynek során a szingulett gerjesztett állapot tripllett gerjesztett állapotá alakul át. A spinátfordulással járó szingulett \rightarrow tripllett átmenet tiltott, de megfelelően erős spin-pálya csatolás lehetővé teszi. A fénykibocsátással járó relaxáció, vagyis a közvetlen átmenet a tripllett gerjesztett állapot és a szingulett alapállapot között szintén tiltott. A tripllett gerjesztett állapot így egy kevésbé sugárzó „energiatárolóként” működik. Természetesen a spin-pálya csatolás, amely lehetővé teszi a szingulett \rightarrow tripllett átmenetet, ebben az esetben is érvényesül, és a molekula *foszforeszkálás* során adhatja le többletenergiáját. A foszforeszcens fény a gerjesztő sugárzás megszüntetése után sok esetben még hosszú ideig (μ s-tól akár órákig) észlelhető, hullámhosszúsága jelentősen meghaladhatja a fluoreszcens fény hullámhosszúságát.

Természetesen mindkét gerjesztett állapot élettartama függ a molekula szerkezetétől, oldatfázisban a molekula és az oldószer között kialakuló kölcsönhatások természetétől és erősségétől [10-15]. A tripllett \rightarrow szingulett átmenet jellegéből következően a tripllett gerjesztett állapot élettartama (10^{-7} - 10^2 s) nagyságrendekkel meghaladja a szingulett gerjesztett állapotét (10^{-12} - 10^{-6} s) [1]. Ez az elsődleges oka annak, hogy szinte minden intermolekuláris reakcióban a tripllett gerjesztett állapotú molekula lép reakcióba. A gerjesztett és alapállapotú molekulák közti reakciók során *elektron-* [10-12] vagy *energiatranszfer* [14-17] folyamatok játszódnak le, melyek magukba foglalják a fotoérzékenyítést [18-20] is.

Az, hogy a gerjesztett molekula milyen fotofizikai folyamatokon megy keresztül, valamint ezek kvantumhasznosítási tényezői jelentősen befolyásolhatják a molekula bomlására vonatkozó kvantumhasznosítási tényezőt. Arról sem szabad megfeledkezni, hogy a felsorolt folyamatok mellett a gerjesztett állapotú molekulák jelentős része olyan sugárzás nélküli folyamatokban veszíti el energiáját, melyben azt a környező molekulák rezgő, forgó, haladó mozgása veszi át.

Az UV fotolízis általában olyan szennyezők eltávolítására alkalmas, amelyekben a kémiai kötés energiája nem haladja meg az 5 eV/molekula értéket [3]. A módszer az aromás vegyületek jelentős részének [21-28], egyes klórozott alifás szénhidrogének [29-33], valamint bizonyos peszticidek [34-37] eltávolítására oxidálószeres hozzáadása nélkül is alkalmas.

Az esetek többségében, laboratóriumi és ipari méretekben egyaránt, 254 nm-en sugárzó kisnyomású higanygőzlámpát alkalmaznak fényforrásként [21,22,24-27,29,32-34]. A módszer hatékonyságát elsősorban a lebontandó vegyületnek a fényforrás által kibocsátott fény hullámhosszúságára vonatkozó moláris abszorbanciája, valamint oxidatív lebontására vonatkozó kvantumhasznosítási tényezője határozza meg.

Halogénatomot nem tartalmazó aromás vegyületek az abszorpciót követően leggyakrabban elektronátmenettel járó reakciókban vesznek részt. A gerjesztett állapotú molekulákból fotoionizáció következtében gyökion [4,6,7,10,38-44], majd további folyamatok révén gyök keletkezhet [41-45].

Halogénezett aromás vegyületek fotolitikus bontására vonatkozó kvantumhasznosítási tényezők értékei [3,26,27] egy nagyságrenddel is meghaladhatják az egyéb (halogénatomot nem tartalmazó) aromás vegyületek bontására vonatkozó értékeket [3,30,46,47]. A gerjesztett állapotú halogénezett aromások átalakulásának első lépése általában a szén-halogén kötés homolitikus vagy heterolitikus disszociációja [3,26,27,48].

Az UV fotolízist elterjedten használják vizek és légterek fertőtlenítésére, de a szerves szennyezők teljes mineralizációjára az esetek többségében csak kombinált módszerekkel, adalékanyagok - általában H₂O₂ [22,48-54] és/vagy O₃ [22,23,29,48,55-57] - hozzáadásával alkalmas.

Számos szerves vegyület közvetlenül az ózonnal is elreagál, de sokkal nagyobb jelentőséggel bírnak azok a folyamatok, amelyeket az ózon fotolízise során létrejövő gyökök indítanak el [1-3]. A 254 nm hullámhosszúságú UV fény



elnyelése ($\epsilon_{254\text{ nm}} = 2952\text{ mol}^{-1}\text{ dm}^3\text{ cm}^{-1}$) [58] következtében képződött ($\Phi_{230-280\text{ nm}}(\bullet\text{O}) = 1,0$) atomos oxigén jelentősen megnövelheti a gyökös folyamatok hozzájárulását a szerves vegyület átalakulásához. Amennyiben az ózon bomlása vízmolekulák jelenlétében zajlik, a gerjesztett állapotú oxigénatom és a víz között lejátszódó reakció hidroxilgyököt ($\text{HO}\bullet$) eredményez ($\Phi_{254\text{ nm}}(\text{HO}\bullet) = 2,0$) [59,60].



A hidrogén-peroxid 254 nm-re vonatkozó moláris abszorbanciája számottevően kisebb, mint az ózóné ($\epsilon_{254\text{ nm}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 18,6\text{ mol}^{-1}\text{ dm}^3\text{ cm}^{-1}$) [61]), de jelentőségét megnöveli, hogy fotolízisével ($260\text{ nm} < \lambda < 200\text{ nm}$) közvetlenül $\text{HO}\bullet$ képződik.



A $\text{HO}\bullet$ keletkezésére vonatkozó kvantumhasznosítási tényező 254 nm hullámhosszúságú besugárzás esetén gázfázisban és vizes oldatban egyaránt közel egységnyi ($\Phi_{200-350\text{ nm}}(\text{HO}\bullet) = 1,0$ gázfázisban és $\Phi_{254\text{ nm}}(\text{HO}\bullet) = 0,98$ vizes oldatban [61]). A fotolízis sebessége erőteljesen pH függő, mivel lúgos közegben a hidrogén-peroxid deprotonálódásával keletkező peroxid-anion (HO_2^-) moláris abszorbanciája ($\epsilon_{254\text{ nm}} = 240\text{ mol}^{-1}\text{ dm}^3\text{ cm}^{-1}$) [62]) számottevően nagyobb a hidrogén-peroxidénál.

2.2.2. VUV fotolízis

2.2.2.1. VUV fotolízis gázfázisban

A VUV fotonok energiája ($E > 6,2\text{ eV}$) már elegendően nagy a legtöbb kémiai kötés felszakításához, így a besugárzott térrészben különböző gyökös kémiai reakciókat indíthatnak el [1-3,63-67]. Az alkalmazott sugárzás hullámhosszúságának ($\lambda < 200\text{ nm}$) csökkenésével a legtöbb anyag moláris abszorbanciája jelentősen növekszik. Ennek következtében egyrészt nő a reaktív részecskék létrehozásának hatékonysága, másrészt csökken az alkalmazott fény penetrációs mélysége, vagyis a VUV fényt már nagyon vékony gáz- illetve folyadékréteg elnyeli [63-65]. Ennek következtében, a VUV fotolízis során az eltávolítandó szerves szennyező, illetve az esetlegesen hozzáadott adalékanyagok (O_3 , H_2O_2) fényelnyelése mellett

* A gáz fázisú reakciók sebességi együtthatóit a szakirodalomban elfogadott $\text{cm}^3\text{ molekula}^{-1}\text{ s}^{-1}$, illetve $\text{cm}^6\text{ molekula}^{-2}\text{ s}$ mértékegységekben, a folyadék fázisú reakciók sebességi együtthatóit pedig $\text{dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$, illetve $\text{dm}^6\text{ mol}^{-2}\text{ s}$ mértékegységekben adom meg.

a közeg (pl. oxigén, víz) VUV fotolízise során képződő reaktív részecskék szerepe válik dominánssá.

A kisnyomású higanygőzlámpa által kibocsátott 185 nm hullámhosszúságú VUV fény elegendő energiát hordoz az oxigénmolekula atomokra bontásához ($\Phi_{\lambda < 190\text{nm}}(\bullet\text{O}\bullet) = 2,0$ [68]),



minek következtében ózon képződhet..

A gázhalmazállapotú víz 185 nm-nél kezdődő abszorpciójának első maximuma 160-170 nm között van ($\epsilon_{160-170 \text{ nm}} = 1400-1500 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\Phi(-\text{H}_2\text{O}) = 1,0$ [70]). A víz gázfázisú VUV fotolízise során a $140 < \lambda < 190 \text{ nm}$ hullámhosszúságú fényvel történő besugárzás során keletkező gerjesztett állapotú molekula disszociációja elsősorban $\text{HO}\bullet$ és $\bullet\text{H}$ képződéséhez vezet [71].



Kisnyomású higanygőzlámpák alkalmazásakor a kis intenzitású 185 nm hullámhosszúságú VUV fény jelenléte nagymértékben hozzájárulhat a fotooxidációs folyamatok elindításához, valamint azok eredményességéhez, részben a lebontandó vegyület közvetlen fotolízisének, részben az esetlegesen jelenlévő víz és oxigénmolekulák fotolízise során képződött gyököknek köszönhetően.

A gázfázisú VUV fotolízis számos előnnyel rendelkezik. A módszer igen egyszerű, szobahőmérsékleten és atmoszférikus nyomáson alkalmazható, nem igényel bonyolult reaktorfelépítést [72-76]. A tisztítandó gáz áramlási sebessége (excimer fényforrás alkalmazásánál) elérheti, sőt meghaladhatja az $500 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ értéket [76]. A közvetlen fotolitikus eljárások alkalmazása esetén a szennyezőanyagok koncentrációja széles skálán (0,1 - 1000 ppm) [3] mozoghat.

2.2.2.2. Vizes oldatok VUV fotolízise

Szennyezőanyagok vizes oldatainak VUV fotolízise során a fotonokat elsősorban a víz absorbeálja. A víz folyadékfázisú VUV fotolízise során $\text{HO}\bullet$ és $\text{H}\bullet$, valamint hidrátált elektron (e_{aq}^-) keletkezik [75].





A HO• képződésére vonatkozó kvantumhasznosítási tényező, valamint a víz moláris abszorbanciája a VUV tartományban ($\epsilon_{\lambda=172\text{ nm}} \approx 10,8 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ [76]) biztosítja a HO• és H• nagy lokális koncentrációját (esetenként $[\text{HO}\cdot] > 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ [64]) a sugárforrás menti nagyon vékony ($l \approx 0,04 \text{ cm}$) rétegben. A képződött primer gyökök vagy rekombinálnak,



vagy az oldatban lévő anyagokkal lépnek reakcióba. Szerves anyagokkal való reakciók során mindkét gyök elsősorban hidrogén-absztrakciós vagy addíciós reakciókban vesz részt. Ezen kívül a HO• elektrofil ágensként is reakcióba léphet.

A HO• erősen lúgos oldatban gyorsan átalakul konjugált bázisává, oxidigyök ionná [63].



Míg a HO• szerves anyagokkal való reakciói során elektrofil, az O^{•-} nukleofil tulajdonságú.

A H• a e[•]_{aq} konjugált savjának tekinthető,



majdnem olyan erős redukálószer ($E_0 = -2,1 \text{ V}$), mint a e[•]_{aq} ($E_0 = -2,77 \text{ V}$).

Vizes oldatokban az oldott oxigén jelentősen befolyásolhatja a gyökkészletet. H•-re történő addíciónálódása hidroperoxilgyököt (HO₂•) eredményez,

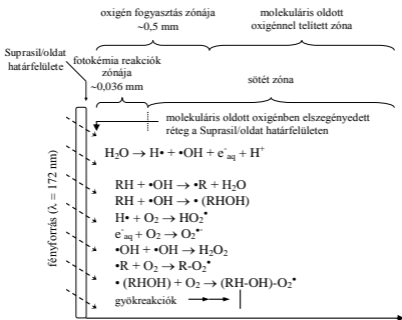


melynek konjugált bázis párja a szuperoxid-gyökion (O₂•⁻).



A O₂•⁻ standard redoxpotenciálja $E_0(\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}) = -0,33 \text{ V}$, illetve $E_0(\text{O}_2^{\cdot-}, 2\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}_2) = +1,71 \text{ V}$ [80], így szerves ionokkal oxidációs és redukciós reakciókban is részt vehet. Szerves anyagokkal való reakciók során a HO₂• és a O₂•⁻ is elsősorban hidrogén-absztrakciós reakciókban reagál el.

Heit és Braun [65] VUV fényel besugárzott vizes oldatok heterogenitására vonatkozó vizsgálataik (1. ábra) során kimutatták, hogy 172 nm hullámhosszúságú fény alkalmazása esetén a víz fotolízise a lámpa falához közeli, mintegy 0,036 mm vastagságú rétegben zajlik.



1. ábra

Vizes oldatok VUV fotolízise során lejátszódó folyamatok a fényforrás falától mért távolság függvényében [65]

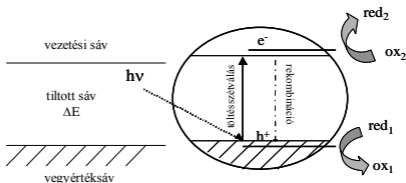
Ez a *fotoreakciós zóna* a víz fotolízise során keletkező primer gyökök ($H\bullet$ és $HO\bullet$) - az esetek többségében diffúzió kontrollált - reakcióival jellemezhető. A primer gyökök és az eltávolítandó szervesanyag molekulái közti reakciókban képződő széncentrumú gyökök élettartama jelentősen meghaladja a $H\bullet$ és $HO\bullet$ élettartamát, így diffúzióval kijuthatnak a VUV fény által nem megvilágított *sötét zónába*. Amennyiben a rendszer tartalmaz molekuláris oldott oxigént, az addicionálódik a keletkezett szerves gyökökre. Ennek következtében kialakul egy oxigénben elszegényedett réteg [65,81]. A létrejött peroxilgyökök ($ROO\bullet$) diffúzió révén kerülnek ki az „oxigén fogyasztás zónájából” és további uni- vagy bimolekuláris reakciókban alakulnak át. A reaktív gyökök igen rövid élettartama miatt az oxidációs reakciók az oldat összterfogatához képest rendkívül kicsiny térfogatban játszódnak le, így a reakciók dinamikáját gyakran a gyökök diffúziójának sebessége határozza meg [65].

Az irodalom a legtöbb esetben a $HO\bullet$ szerepére fókuszál, amelynek reaktivitására épül a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások többsége. Nem szabad megfeledkeznünk azonban arról, hogy vizes oldatok fotolízise során a $HO\bullet$ mellett még számos reaktív részecske

képződik, melyek szerepe és jelentősége (természetesen a reakciókörülményektől függően) számottevő lehet.

2.2.3. Heterogén fotokatalízis

Általános értelemben fotokatalízisről beszélünk, ha az adott fotokémiai reakciót valamely katalizátor jelenléte meggyorsítja, avagy fény és katalizátor egyidejű hatása eredményezi a kémiai átalakulást, illetve a reakció sebességének megnövekedését [82].



2. ábra

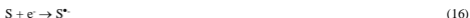
Félfvezető sávszerkezete és foton általi gerjesztését követő folyamatok sematikus vázlatja

A félfvezetők viselkedésének magyarázata azok speciális sávszerkezetében keresendő. Félfvezetőkben a betöltött *vegyértéksávot* meghatározott, az anyagi minőségre jellemző energiaszélességű tiltott sáv választja el a betöltetlen vezetési sávtól. Elektromos vezetés akkor következik be, ha energiaközléssel elektronokat juttatunk a *vegyértéksáv*ból a vezetési sávba. Ha a gerjesztés fényvel történik, az elnyelt foton energiájának el kell érnie a *vegyértéksáv* és a vezetési sáv energiaszintjének különbségét ($h\nu \geq \Delta E$). Ebben az esetben a foton abszorpcióját követően elektron kerül a *vegyértéksáv*ból a vezetési sávba, miközben a *vegyértéksáv*ban elektronhiányos hely, ún. lyuk (h^+) marad vissza (2. ábra). A töltésváltás néhány femtoszekundum alatt játszódik le [3,82]. A TiO_2 - mely a leggyakrabban használt fotokatalizátor - esetén a *vegyértéksáv* és vezetési sáv energiaszintjének különbsége 3,2 - 3,0 eV, következésképpen az elektron-lyuk pár generálására a 400 nm-nél kisebb hullámhosszúságú fény alkalmas.

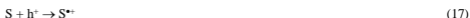
A fotogenerált elektronok és lyukak jelentős része a *vegyértéksáv*ban (ún. rekombinációs centrumokon) hőfelszabadulás mellett rekombinálódik egymással. A

fotogenerált elektron, a vezetési sávba jutva Ti(III) centrumokat eredményezve a Ti(IV) centrumokon [83], a fotogenerált lyukak [84,85] pedig a kristályrács felületén elhelyezkedő oxigénatomokon, illetve a felületi hidroxilsoportokon csapdázódhatnak. A vizes oldat és a TiO₂ érintkezésekor a félvezető felületén kialakuló ún. tértöltésréteg elősegíti a lyukak kijutását a félvezető felületére, míg az elektronok a kristály belseje felé mozdulnak el [82]. A félvezető felszínére kijutott töltéshordozók az ott adszorbeált anyagokkal töltésátviteli folyamatokban vehetnek részt.

Heterogén fotokatalízis esetén a szerves anyagok átalakulásának alapvető feltétele, hogy a szubsztrátum átalakulásához vezető reakció(sor)t indító töltésátmenettel járó folyamatok hatékonyan versenyezzenek a töltéshordozók rekombinációjával. A felületen adszorbeálódott megfelelő redoxpotenciálú anyagot az elektron redukálhatja:



A víztisztításban általában a szerves szennyezők oxidációja a cél, amely a pozitív lyukak részvételével zajlik közvetlen töltésátmenet,



vagy a felületen adszorbeált vízmolekulák, illetve hidroxidionok elektronátmenettel járó



reakcióiban képződő HO[•] révén. A HO[•] vagy a felületen kötött formában, vagy diffúzió révén a fluid fázisba bekerülve reagálhat el a szerves anyagokkal.

Akár a szerves szubsztrátum és a pozitív töltésű lyuk közti közvetlen töltésátmenettel, akár a képződött HO[•] közreműködésével történik az oxidáció, meghatározó a gerjesztés során képződött elektronok csapdázása. Ez a felületen adszorbeált, elektroncsapdaként működő anyag a TiO₂ esetén általában a molekuláris oxigén [86-93].



Annak érdekében, hogy a kívánatos kémiai átalakulás folyamatosan fenntartható legyen, az oxidációnak és a redukciónak egyidejűleg kell lejátszódnia.

A töltéshordozók rekombinációja nanoszekundumos időtartam alatt megy végbe [3,82,94], így a kémiai folyamatok lejátszódásához általában feltételezik a töltéscsapdázó részecskék (elektron akceptorok, pl. O₂, fémionok és elektrondonorok, pl. vízmolekulák,

hidroxidionok, szerves szubsztrátumok) preadszorpcióját. Ennek megfelelően a kinetikai adatok feldolgozása általában adszorpció modellek (Langmuir-Hinshelwood [88,94-96], vagy Freundlich [94,97]) segítségével történik.

Az eddig felhalmozódott jelentős mennyiségű eredmény ellenére, napjainkban még mindig erőteljesen vitatott kérdés, hogy egy adott vegyület bomlása HO•-kel való reakciókon keresztül [89,98-102], vagy a szubsztrátum és a lyuk közti közvetlen töltésátmenettel [92,103-106] történik. Mindkettő mellett számos kísérleti bizonyíték áll.

A HO• képződése a TiO₂ felületén adszorbeálódott vízmolekulákból vagy hidroxidionból termodinamikailag megengedett. Az aromás vegyületek heterogén fotokatalízise során képződött köztitermékek sok esetben azonosak a VUV fotolízis esetén képződött termékekkel, mely rendszerekben a HO• szerepe egyértelműen bizonyított. ESR mérésekkel sok esetben kimutatták a HO• jelenlétét megvilágított félvezetőt tartalmazó rendszerben [107-109]. Kompetíciós kinetikán alapuló mérések szintén valószínűsítették a HO• képződését és szerepét egyes szerves anyagok heterogén fotokatalitikus bontásában [89,99,110]. Gázfázisú lebontásokban bizonyos modellvegyületek (toluol, [111], benzol [112]) bomlási sebességét a vízgőz jelenléte gyorsította, amiből a szerzők a HO• átalakulásban betöltött szerepére következtettek.

Ezek a kísérleti eredmények azonban nem zárják ki a szubsztrátum és a lyuk közti közvetlen töltésátmenet lehetőségét, melyre szintén találhatunk bizonyítékokat a szakirodalomban. A közvetlen töltésátmenetet valószínűsíti, hogy sok esetben a szerves vegyület heterogén fotokatalízise során a HO• jelenlétében tapasztaltól eltérő termékeloszlást mértek [112,103-105]. A HO• kimutatására vonatkozó ESR mérések [112], valamint a HO•-fogók alkalmazása a bomlási sebesség csökkentésére nem minden esetben bizonyult sikeresnek [103]. Gázfázisban a vízgőz jelenléte nem növelte, illetve sok esetben inhibálta az egyes szerves vegyületek átalakulását, valamint vízgőztől elzárt katalizátor sok cikluson keresztül megőrizte aktivitását [92,93,113].

A folyamatokról alkotott képet bonyolultabbá teszi, hogy néhány kutató szerint a TiO₂ felületén adszorbeálódott molekuláris oxigénből képződött gyök, gyökion, vagy aktív oxigén is iniciálhatja a szerves vegyületek bomlását [114-116].

A heterogén fotokatalízis során felmerülő számos tisztázatlan kérdés ellenére a módszer napjainkban a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások egyik legdinamikusabban fejlődő területe. A katalizátorok módosításával a heterogén fotokatalízis alkalmassá tehető a napenergia közvetlen felhasználására is. Számos előnye mellett az eljárás hátránya, hogy a vízkezelésben való gyakorlati alkalmazásához még sok technikai problémát kell megoldani.

2.3. Peroxilgyökök jellemző reakciói

Az UV és VUV fotolízis, valamint a heterogén fotokatalízis alkalmazása során a szerves vegyületek átalakulása gyökök képződésével jár(hat). A szerves vegyületekből keletkezett gyökök molekuláris oxigén jelenlétében, addíciós reakció során szerves peroxilgyökké

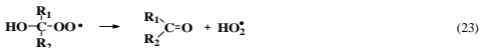
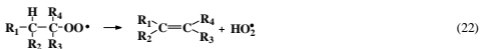


alakulhatnak át. A reakció sebességi együtthatójának értéke sok esetben megközelíti a $10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ -t [117]. Mivel a szennyezőanyagok degradációja általában molekuláris oxigént tartalmazó közegben történik, a peroxilgyökök sorsának tanulmányozása igen fontos a rendszerben lejátszódó folyamatok megismerése, és megértése miatt.

Az oxigén addíciójának feltétele, hogy a gyök centruma a szénatomon legyen. Ezt alátámasztja, hogy míg a hidroxiklohexadienil-gyök (a továbbiakban HCHD-gyök) elreagál ($k = 3,1 \times 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [118] a molekuláris oxigénnel, addig a fenoxilgyököknek csak rendkívül kis hányada lép reakcióba vele ($k < 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [117,119]. A szubsztituált HCHD-gyökök vizsgálata során kimutatták, hogy elektrondonor szubsztituens jelenléte meggyorsítja az oxigén addícióját [117]. Ezek az eredmények arra utalnak, hogy a peroxilgyök keletkezéséhez elektrongazdag, szén centrumú gyök szükséges.

A peroxilgyökök számos uni- és bimolekuláris reakcióban alakulhatnak át. Ezek között igen gyakori a $O_2\cdot$ és $HO_2\cdot$ elimináció, a szénatomok közötti kettős kötésre történő intra- vagy intermolekuláris addíció, a hidrogén-absztrakció és a közvetlen elektronátmenet.

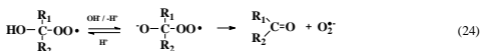
A $HO_2\cdot$ eliminációja során a peroxil-csoport egy hidrogénatom leszakításával hidroperoxil-gyökké alakul át, majd a $HO_2\cdot$ kettős kötést hagyva maga után eliminálódik [120]. Az elimináció hajtóereje a létrejövő kettős kötés, mely a kiindulási gyök szerkezetétől függően két szénatom (22), vagy a szén- és az oxigénatom között (23) jön létre.



Az α -hidroxil-alkil-peroxilgyökök vizsgálata során kimutatták, hogy az elimináció sebességi együtthatója erősen függ a szubsztituáltság mértékétől. Az α -helyzetű szénatomhoz

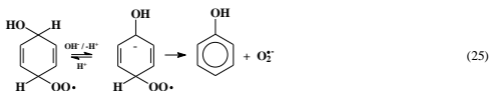
kapcsolódó HO-csoportok számának növelésével és az alkilcsoportok számának csökkenésével a sebességi együttható értéke növekszik [117].

A O_2^{\bullet} eliminációja szempontjából a peroxilgyökök három csoportját különböztetjük meg [117]. Az első csoportba tartoznak azok a gyökök, melyeknél az α -helyzetű szénatomhoz HO- vagy -NHR csoport kapcsolódik. Az első lépésben egy hidroxidion protont szakít le a HO- vagy -NHR csoportról. Az így keletkező gyökön



O_2^{\bullet} eliminációval stabilizálódik, minek következtében oxovegyület, vagy imin képződik [121,122].

A második csoportba tartozó HCHD-4-peroxilgyökök esetében az eliminációt indukáló hidroxidion a HO-csoportot tartalmazó szénatomról szakít le protont.

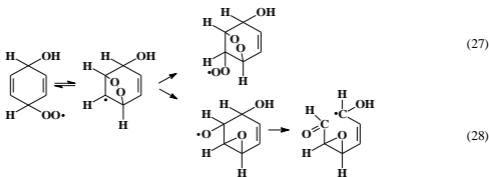


Míg a bázis-indukált deprotonálódás heteroatom esetében (24) rendkívül gyorsan játszódik le (gyakorlatilag diffúzió kontrollált), addig a szénatom deprotonálódása lassú folyamat [123].

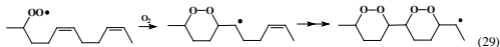
A harmadik csoportba tartozó peroxilgyökök karbokationra, és gyökönionra disszociálnak. A folyamat annál kedvezményezettebb, minél több elektrondonor ligandum kapcsolódik a pozitív töltést hordozó szénatomhoz, növelve így a karbokation stabilitását [124].



A HCHD-gyök az elimináció mellett átalakulhat a peroxilgyöknek a dién valamelyik kettős kötésére való addíciója során is [123]. Ezen reverzibilis unimolekuláris reakció következtében egy új, szén-centrumú gyök jön létre. A továbbiakban vagy egy újabb oxigén addíciója játszódik le (25), vagy gyűrűfelflyással alkoxil-gyök képződik (26).



Többszörösen telítetlen peroxilgyököknél az oxigén addíciója (endoperoxidok képződésén és bomlásán keresztül) a lánc többszörös fragmentációjához vezethet [117].

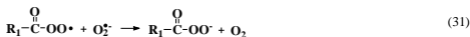


Az intramolekuláris hidrogén-absztrakció során a peroxilgyök és a hidrogént tartalmazó szerves vegyület között lejátszódó folyamat eredményeként a peroxilgyökből hidroperoxid, a vele reagáló molekulából pedig gyök képződik [125]:



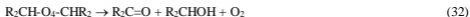
A másik lehetőség az intramolekuláris reakció, mely során a gyök egyik saját ligandumáról hasít le hidrogénatomot. Ez többnyire együtt jár a gyök fragmentációjával oxovegyület, telítetlen vegyület, és peroxilgyök képződését eredményezve.

Elektronátviteli reakciók során a peroxilgyök elektronakceptorként viselkedik, leszakítva egy elektront reakciópartneréről, anionná alakul át. Ez a reakciópartner lehet a $O_2^{\cdot-}$ is, melyből így molekuláris oxigén keletkezik.

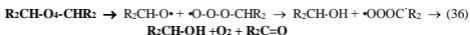


Az elektrontranszfer reakciók sebességi együtthatója a reakciópartnerek oxidációs potenciáljától, illetve a peroxilgyök esetében az α -szénatomhoz kapcsolódó ligandumok minőségétől függ [117]. Amennyiben ezek nagy elektronegativitású atomok (pl. halogén, oxigén), elősegítik a gyök anionná alakulását. Természetesen ebben az esetben is lejátszódhat unimolekuláris elektrontranszfer reakció.

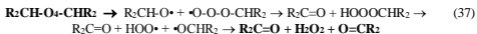
A képződött szerves peroxilgyökök bimolekuláris reakciók során egymással rekombinálódva tetroxidot képeznek, melynek további átalakulására többféle lehetőség nyílik [117,120,126,127] (R = alkil, H):



A (32) reakció mechanizmusára *Russell* [127], egy három lépésből álló folyamatot javasolt, melynek első lépésében az O-O kötés homolitikus hasítása játszódik le.



Hasonlóan írható fel a (33) reakcióra javasolt mechanizmus [117]:



A peroxilgyökök átalakulásainak reakciómechanizmusai ma még vitatottak, ismeretük azonban mindenképpen szükséges a szerves szennyezők gyökös átalakulása során, az oxigén jelenlétében lejátszódó folyamatok értelmezéséhez.

2.4. UV és VUV tartományban sugárzó higanyőzlámpák

Az UV fényforrások működése általában elektrongerjesztésen alapul, ahol a magasabb energiaállapotból alacsonyabb energiaállapotba történő visszakerülést fénykibocsátás kíséri. A gyakorlatban - kedvező tulajdonságaik miatt - a különböző nyomású higanyőzlámpák használata terjedt el. A higanygőz nyomása alapján kis-, közép-, és nagynyomású higanyőzlámpát szokás megkülönböztetni. A higany mellett töltőgázként túlnyomórészt argont, illetve egyéb nemesgázokat használnak.

A vízkezelési technológiák ipari méretű alkalmazása során - elsősorban vizek fertőtlenítésére - kisnyomású higanyőzlámpákat használnak [3]. A kisnyomású higanyőzlámpában a higany parciális nyomása kb. 1 Pa. Ez a folyékony higany 40 °C-on mért gőznyomásának felel meg. A töltőgáz mintegy 10-100-szoros mennyiségben van jelen. Középnomású higanyőzlámpák esetén a töltőgáz nyomása a 10⁴-10⁶ Pa tartományba esik.

Míg kisnyomású higanyözlámpákban a higany folyadék és gőz halmazállapotban egyaránt jelen van, addig a középnyomású lámpák kizárólag higanygőzt tartalmaznak [128].

Az alkalmazott katód típusa szerint hideg- és meleg-katódos lámpát különböztetünk meg. A hideg-katódos lámpa esetén a begyújtáshoz szükséges elektronok magas feszültségnél, pozitív ionokkal bombázott vas vagy nikkel katódból lépnek ki. A meleg-katódos lámpa esetén alkáliföldfém-oxidokkal (CaO, BaO, SrO) bevont volfrám katód az elektronforrás, ebben az esetben alacsony feszültséget (230-380 V) és magas hőmérsékletet alkalmaznak (800-2000 °C) [128].

Az elektromos kisülésben lejátszódó fontosabb folyamatok a következők [128]:

- higanyatomok közvetlen ionizációja



- töltőgáz (argon) gerjesztése:



- higanyatomok közvetett ionizációja:



- higanyionok semlegesítődése:



- fénykibocsátással járó lépések:



A kisnyomású higanyözlámpa spektruma gyakorlatilag vonalasnak tekinthető: 254 nm hullámhosszúságú UV, valamint 185 nm hullámhosszúságú VUV fényt bocsát ki (I. Táblázat). Ahhoz, hogy a 185 nm-es fotonok is átjussanak a lámpa falán, annak speciális, nagy tisztaságú kvarcból (pl. Suprasil kvarc) kell készülnie.

A középnyomású higanyözlámpa polikromatikus fényt bocsát ki, legnagyobb intenzitással 313 és 365 nm hullámhosszúságnál sugároz (I. Táblázat). A lámpa működési hőmérsékletén a 254 nm hullámhosszúságú fény intenzitása az önabszorpció miatt jelentősen kisebb, mint a kisnyomású higanyözlámpánál. A lámpabúra anyaga természetesen mindkét esetben erőteljesen befolyásolja a fény spektrumát.

* A folyamatos kisülésben az elektronok kinetikus energiája nem elegendő a higanyatomok egy lépésben történő közvetlen ionizációjához.

I. Táblázat

Kis- és középnyomású higanygőzlámpák által különböző hullámhosszúakon kibocsátott fény relatív intenzitása [128]

<i>kisnyomású higanygőzlámpa</i>		<i>középnyomású higanygőzlámpa</i>	
<i>hullámhosszúság</i>	<i>relatív intenzitás</i>	<i>hullámhosszúság</i>	<i>relatív intenzitás</i>
185	8	253-260	5
254	100	265	10
265	0,05	280	10
290	0,04	297	20
297	0,2	302	40
302	0,06	313	100
313	0,6	365	71-90
365	0,54	405	39
405-408	0,39	436	68

A VUV fotolízis elterjedését az elmúlt évekig leginkább az korlátozta, hogy időben folytonosan sugárzó, kellően nagy teljesítményű fényforrások nem álltak rendelkezésre. Az 1990-es évek fejlesztései révén jelentek meg az ún. excimer lámpák [64], amelyek az addig alkalmazott lámpáknál (pl. mikrohullámú gerjesztésű nemesgáz lámpák, kisnyomású higanygőzlámpa) jóval nagyobb fénytelsítmény kibocsátására képes, folyamatosan sugárzó fényforrások.

3. Célkitűzés

A különböző nagyhatékonyságú oxidációs eljárások eredményességének összehasonlítását megnehezíti, hogy az egyes kutatócsoportok igen eltérő reakciókörülményeket (más-más reaktorfelépítést, kísérleti elrendezést, fényforrást, stb.) alkalmaznak. Mindezt jól tükrözi, hogy az utóbbi években európai és távol-keleti kutatók ösztönzésére - elsősorban a heterogén fotokatalízisre vonatkozóan - elindult a standardizálásra való törekvés, amelynek célja olyan reakciók és reakciókörülmények leírása, rögzítése, melyek segítségével az egyes módszerek eredményessége kellő biztonsággal összevethető.

Az egyes nagyhatékonyságú oxidációs eljárások vizsgálata során - érthető okokból - általában egy adott modellvegyület mineralizációjának tanulmányozása a cél. A gyakorlatban használt víz- és levegőtisztítási eljárások alkalmazása során azonban szinte minden esetben többkomponensű rendszerek kezelése valósul meg. Ennek megfelelően, gyakorlati szempontból nem elhanyagolható kérdés, hogy bizonyos komponensek jelenléte milyen mértékben befolyásolja egy kiválasztott szennyezőanyag lebontásának hatékonyságát.

Dolgozatom témája szerves vegyületek gáz- és folyadékfázisú UV, valamint VUV fotolízissel kombinált UV fotolízisének és heterogén fotokatalízisének tanulmányozása és összehasonlítása. A különböző módszerek összehasonlítása során azonos kísérleti elrendezést, azonos geometriai és elektromos paraméterekkel rendelkező kisnyomású higanygőzlámpákat használtam fényforrásként.

Munkám első szakaszában klórozott metánok, és azok kétkomponensű elegyeinek gázfázisú fotolízisét vizsgáltam. Célom volt egyrészt a választott modellvegyületek bomlási sebességének és látszólagos kvantumhasznosítási tényezőjének meghatározása, valamint a képződött köztermékek koncentrációjának mérése alapján a rendszerben lezajló fotolitikus és gyökös folyamatok arányának megállapítása. Kétkomponensű rendszerek fotolízise során tanulmányoztam az egyes komponensek hatását egy kiválasztott klórozott metán bomlásának sebességére és kémiai mechanizmusára.

A kísérleti munka második szakaszában a fenol, mint modellvegyület UV, valamint VUV fotolízissel kombinált UV (UV/VUV) fotolízisét és heterogén fotokatalitikus átalakulását hasonlítottam össze a bomlási sebesség, a fenol bomlására vonatkozó látszólagos kvantumhasznosítási tényező, valamint a képződött köztermékek minősége és mennyisége alapján. A gyökös folyamatok tanulmányozása érdekében inhibíciós vizsgálatokat végeztem.

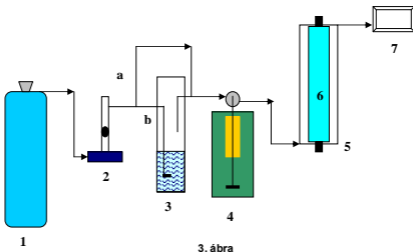
4. Kísérleti körülmények és alkalmazott módszerek

4.1. Klórozott metánok gázfázisú fotolízise

A kísérletek során fényforrásként a LightTech (Dunakeszi, Magyarország) által gyártott, G10T5VH típusú, 17 W teljesítményű, 299 mm hosszúságú, 14 mm átmérőjű kisnyomású higanyözlámpát használtam. A lámpa búrája nagy tisztaságú kvarcból készült, mely a 185 nm hullámhosszú VUV fényt is átengedi. A lámpa által kibocsátott 254 nm hullámhosszú UV fényáram $6,15 \times 10^{-6}$ einstein s^{-1} , a 185 nm hullámhosszú fényáram - a LightTech által rendelkezésemre bocsátott adatok alapján - $3,5 \times 10^{-7}$ einstein s^{-1} .

Egy másik kisnyomású higanyözlámpát alkalmaztam a 254 nm hullámhosszú fény hatásának tanulmányozására. A fényforrás ebben az esetben a Sylvania G8T5 típusú (Osram, Németország) 285 mm hosszúságú, 15 mm átmérőjű kisnyomású higanyözlámpa volt, melynek közösleges kvarcbúrása nem engedi át a 185 nm hullámhosszú fényt. A lámpa által kibocsátott 254 nm hullámhosszú fényáram $1,09 \times 10^{-5}$ einstein s^{-1} .

A mérésekhez a 3. ábrán felvázolt áramlásos rendszert alkalmaztam. A gázpalackból (1) rotaméteren (2) keresztül jutott az oxigén- (99,95%-os tisztaságú) vagy nitrogéngáz (99,995%-os tisztaságú) a 17 mm belső átmérőjű és 307 mm hosszúságú, üvegből készült csőreaktorba (5). A gáz áramlási sebessége minden esetben $98 \text{ cm}^3 \text{ perc}^{-1}$, ennek megfelelően a besugárzás ideje 17,5 s volt. A víz hatásának tanulmányozása során, a gázáramot a rotaméter után két részre osztottam (a és b). Az egyik ágat (b) egy 25 °C-ra termosztált, zsugorított üvegszűrővel ellátott gázmosón (3) vezettem át. A gázmosón átvezetett (b) és a



A gázfázisú vizsgálatokhoz alkalmazott kísérleti elrendezés sematikus vázlata

(1) gázpalack, (2) rotaméter, (3) gázmosó, (4) gázfecskenő, (5) reaktor, (6) kisnyomású higanyözlámpa, (7) FTIR spektrométer/gázkromatográf

száraz gázt áramoltató ág (a) egyesítésével létrehozott gázkeveréket vezettem a reaktorba. A klórozott metánokat egy szabályozható folyadék mintaadagolóval (4) (Cole Parmer, 74900) mozgatott gázfecskendővel (Hamilton, 100 μ l) egy szeptummal ellátott csavaros kupakon keresztül közvetlenül a reaktor előtt juttattam a gázáramba.

Minden mérés előtt a 185 nm hullámhosszúságú fény hatására képződött ózon segítségével eltávolítottam a lámpa és a reaktor faláról az esetleges szennyeződések. A mérések indítása előtt addig áramoltattam a vizsgálandó gázelegyet a reaktoron át, míg a kiindulási koncentráció stabilizálódott, majd a lámpa bekapcsolásával indítottam a mérést.

A klórozott szénhidrogének oxigénáramban történő fotolízise során a kiindulási anyagok, valamint a bomlástermékek analizisét FTIR spektrométerrel (BioRad, FTS60A IR-spektrométer, DTGS detektor, 2 cm^{-1} felbontás, 400-4000 cm^{-1} hullámszám tartomány, 5 kHz, 16 scan, SZTE, Viblab) végeztem. Ehhez egy mindkét végén KBr ablakkal ellátott átfolyós gázcellát (térfogata 125,6 cm^3 , optikai úthossz 10,0 cm) használtam, melyet közvetlenül az FTIR spektrométer fényútjába helyeztem.

Az egyes anyagfélések minőségi azonosítása infravörös elnyelési sávok hullámszámainak standard anyaggal és spektrumatlasz [129] adataival való összevetésével történt. A mennyiségi analizist kalibrációs görbe - ismert koncentrációjú anyagnak adott hullámszámhoz tartozó IR elnyelési sávja alatti területének meghatározása - alapján végeztem. A mennyiségi azonosításhoz felhasznált sávok hullámszámait a II. Táblázatban foglaltam össze.

II. Táblázat: Az egyes vegyületek mennyiségi meghatározásához felhasznált elnyelési sávok jellemző hullámszám értékei

Vegyület neve	Hullámszám (cm^{-1})
dik lór-metán	749 d, 1274 d
kloroform	772, 1219
szén-tetraklorid	794
foszgén	572
szén-dioxid	2361
szén-monoxid	2150
hidrogén-klorid	1821 d
ózon	1053 d

d: az adott csúcs dupla, a táblázatban a nagyobb intenzitású csúcshoz tartozó hullámszámot tüntettem fel

Nitrogén vivőgáz használata esetén a kiindulási anyagok, valamint a képződött termékek koncentrációját gázkromatográfiásan mértem. Az egyes klórozott metánok kiindulási koncentrációját Varian 3700 (oszlop: DB-5, 30 $\text{m} \times 0,53$ mm, 1,5 μm filmvastagság), a

képződött bomlástermékek koncentrációját Chrompack (oszlop: CP-SIL 5 CB MS, 50 m×0,32 mm, 1,2 µm filmvastagság) gázkromatográfjal mértem. Mindkét gázkromatográfhoz lángionizációs detektor csatlakozott. A mennyiségi analízis kalibrációs görbe alapján, ismert koncentrációjú standard gázok adott retenciók időhöz tartozó csúcsa alatti területeinek meghatározásával történt.

A képződött termékek minőségi azonosításához GC-MS-t használtam. Az egyes komponensek elválasztása Chrompack gázkromatográfjal (oszlop: CP-SIL 5 CB Low Bleed/MS kapilláris oszlop, 60 m×0,32 mm, 0,25 µm filmvastagság), a szeparált komponensek azonosítása Thermo Finnigan Trace DSQ Quadrupole MS segítségével történt.

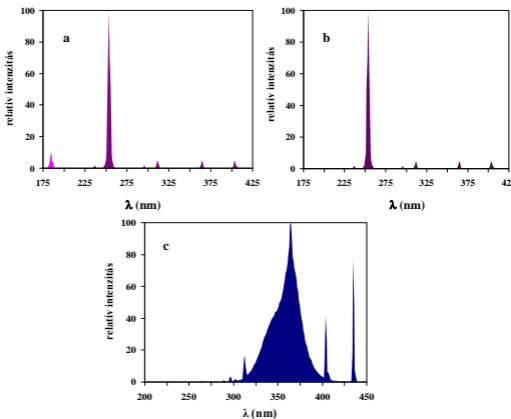
A klórozott szénhidrogének fotolízisének vizsgálata során spektroszkópai tisztaságú diklór-metánt, kloroformot és szén-tetrakloridot ((Merck), valamint nagy tisztaságú Milli-Q vizet használtam.

A mérések reprodukálhatóságának ellenőrzése céljából az alkalmazott koncentráció-tartományon belül négy kiindulási koncentráció esetén ötször ismétlem meg mindhárom modellvegyület bontását. Az egyes bomlástermékek koncentrációjának, valamint a kiindulási vegyület koncentrációjának relatív hibája nem haladta meg a 6%-ot.

4.2. Vizes oldatok UV és UV/VUV fotolízise, valamint heterogén fotokatalízise

A fenol és bomlástermékei UV és UV/VUV fotolízisének, valamint heterogén fotokatalízisének vizsgálata esetén a LightTech által készített és forgalmazott higanygözlámpákat használtam. Az UV/VUV fotolízisének alkalmazott kisnyomású higanygözlámpa (GCL307T5VH/CELL, a továbbiakban UV/VUV lámpa) búrája a 200 nm-nél kisebb hullámhosszúságot (UV és VUV sugárzást) is átbocsátó (4.a ábra) nagy tisztaságú kvarcból készült. Az UV fotolízisének használt kisnyomású higanygözlámpa (GCL307T5/CELL, a továbbiakban UV lámpa) búrája a 200 nm feletti UV sugárzást átengedő (4.b ábra) közönséges kvarcból készült. A fenol heterogén fotokatalitikus átalakulásának vizsgálata során a 254 nm-en sugárzó UV lámpát, valamint egy speciális higanygözlámpát használtam. A speciális higanygözlámpa búrájának belső felét fénypor borítja, a lámpa a 300-400 nm hullámhosszúság tartományban sugároz, a kibocsátott fény intenzitásának maximuma 365 nm-nél van (4.c ábra).

Mindhárom lámpa elektromos és geometriai paraméterei azonosak voltak. A lámpák külső átmérője 20,5 mm, hossza 307 mm, elektromos teljesítménye pedig 15 W. A fényforrások által kibocsátott UV fényáram meghatározására vas-oxalát aktinometriát [130]

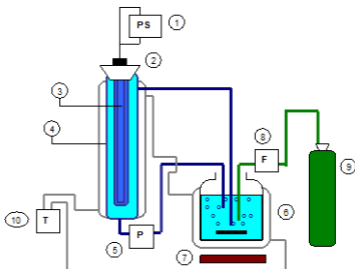


4. ábra

A fenol fotólíziséhez (UV/VUV (a) és UV(b)), valamint heterogén fotokatalíziséhez (c) használt lámpák spektrumai a LightTech adatai alapján

alkalmaztam. Az UV és UV/VUV lámpák által kibocsátott 254 nm hullámhosszúságú fénysugárra vonatkozó eredmény a mérési hiba határán belül megegyezett és $5,97(\pm 0,09) \times 10^{-6}$ einstein s^{-1} -nek adódott. Az UV/VUV lámpa által kibocsátott 185 nm hullámhosszúságú fénysugár - gyári adatok alapján - $3,6 \times 10^{-7}$ einstein s^{-1} . A speciális higanygőzlámpa által kibocsátott UV fénysugár $7,23(\pm 0,06) \times 10^{-6}$ einstein s^{-1} volt.

A méréseket az 5. ábrán látható kísérleti berendezéssel végeztem. A fényforrás (3) egy dupla falú, henger alakú, üvegből készült reakcióedénybe (4) merült, melynek belső átmérője 30 mm, hossza 340 mm volt. Minden alkalommal azonos térfogatú (220 cm^3), folyamatosan keringetett oldatot sugároztam be. Az oldat áramlási sebessége 375 cm^3 $perc^{-1}$ volt. A reakcióedény (4) és a tartály (6) egyaránt dupla falú, $25 \pm 0,5$ °C-ra termosztált edény volt. A kinetikai mérés indítása előtt legalább 10 percig buborékolattam át az oldaton nitrogén/oxigén gázt 855 cm^3 $perc^{-1}$ áramlási sebességgel, és a lámpa bekapcsolásával indítottam a mérést.



5. ábra

Fenol folyadék fázisú bontásához használt kísérleti elrendezés

- (1) tápegység; (2) teflon dugó; (3) fényforrás; (4) termosztált üveg reakcióedény; (5) perisztaltikus pumpa; (6) tartály; (7) mágneses keverő; (8) rotaméter; (9) oxigén/levegő/nitrogén palack; (10) termosztát

Az oldott oxigén koncentrációját oxigénszelektív membránelektóddal (Radelkis gyártmányú, Mini-Digi típusú) mértem. Oxigénnel való átbuborékoltatás mellett az oldott oxigén koncentrációja 40 mg dm^{-3} volt. Nitrogén átbuborékoltatásával a céлом az oldott oxigén teljes mértékű eltávolítása volt. Ebben az esetben az oxigén koncentrációja a mérés kimutatási határa ($0,6 \text{ mg dm}^{-3}$) alatt volt.

Valamennyi, a kísérletekhez használt vegyszer analitikai tisztaságú volt (Sigma), oldószerként nagy tisztaságú MILLI-Q vizet és kromatográfiás tisztaságú acetonnitril (Scharlau) használtam. A heterogén fotokatalitikus vizsgálatok során fotokatalizátorként a Degussa cég által gyártott P25 TiO_2 -ot alkalmaztam.

A reakcióelegyből meghatározott időközönként vett mintákat többféle módszerrel vizsgáltam. A TiO_2 szuszpenzióból vett mintákat az analízis előtt centrifugáltam, majd $0,02 \text{ }\mu\text{m}$ pórusméretű Anotop (Millipore) szűrőn szűrtem.

A fenol és bomlástermékei koncentrációját folyadékkromatográfiásan (Merck-Hitachi L-7100 típusú pumpa, L-4250 UV-Vis detektor) mértem. Az aromás vegyületek elválasztáshoz Lichrospher 100, RP-18 oszlopot (Merck), eluensként víz-metanol 72:28 arányú elegyét használtam. A képződött karbonsavak elválasztásához GROM RESIN ZH oszlopot (Herrenberg-Kayh) alkalmaztam, az eluens $0,01 \text{ M}$ koncentrációjú kénsav (Fluka) volt. A detektálás aromás vegyületek esetében 210 nm -en, karbonsavak esetében 206 nm -en történt.

A fenol kezdeti bomlási sebességét a kinetikai görbék kezdeti szakaszára (átlagosan 20%-os konverzióig) a legkisebb négyzetek módszerével illesztett egyenesek ($0,988 < R^2 < 0,997$) meredekségéből számoltam.

Az átalakulások során mértem a képződött kis szénatomszámú szerves hidroperoxidok koncentrációját, melyhez Zhang és Wong módszerének [131] módosított változatát [132] alkalmaztam. A módszer a leukokristályibolya torna-peroxidáz enzimmel katalizált oxidációján alapul. Az oxidáció során képződő kristályibolya ($\epsilon_{592\text{ nm}} = 75680\text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$ [132]) koncentrációját spektrofotometriásan határoztam meg.

A fenol és annak átalakulása során képződött vegyületek abszorpciós spektrumának felvétele Agilent 8453 diódasoros spektrofotométerrel történt.

A fluorimetriás méréseket Hitachi, F-2000 típusú spektrofluoriméterrel végeztem. A gerjesztő fény hullámhosszúsága minden esetben 254 nm volt, a fluoreszcens fény intenzitásának mérése 298 nm-en történt.

A HPLC-MS méréseket Agilent LC/MSD VL típusú készüléken végeztem el. A minták bevétele közvetlen injektálással történt, acetonitril-víz elegyben oldva fel őket. A mérés elektropray ionizációval, negatív módban, 110 V fragmentor feszültséget, $13\text{ dm}^3\text{ min}^{-1}$ áramlási sebességű, 60 psi nyomású és $350\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékletű porlasztógázt és 4000 V kapilláris feszültséget alkalmazva történt.

A teljes szerves széntartalmat Euroglas 1200 TOC analizátorral mértem.

5. Kísérleti eredmények és értékelésük

5.1. Klórozott metánok gázfázisú fotolízise

Ebben a fejezetben a klórozott metánok gázfázisú fotolízisére vonatkozó kísérleti eredményeimet és azok értelmezését mutatom be. Oxigénmentes és oxigént tartalmazó közegben szisztematikusan vizsgáltam a kiindulási koncentráció, az oxigén és vízgőz koncentrációjának hatását a CCl_4 , CHCl_3 és CH_2Cl_2 átalakulására. Tanulmányoztam az egyes klórozott metánok egymás átalakulására kifejtett hatását azok kétkomponensű elegyeinek fotolízise során.

5.1.1. Klórozott metánok fotolízise oxigénmentes körülmények között

5.1.1.1. A 254 nm hullámhosszúságú fény hatása

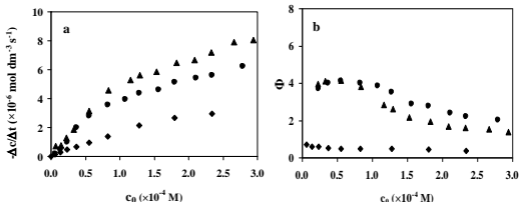
Az alkalmazott kisnyomású higanygőzlámpa 185 és 254 nm hullámhosszúságú fényt is kibocsát, ezért célszerűnek tartottam megvizsgálni, hogy a 254 nm hullámhosszúságú fénynek van-e szerepe a klórozott metánok átalakulásában. Kizárólag 254 nm hullámhosszúságon sugárzó UV lámpát használva fényforrásként az általam alkalmazott körülmények között a klórozott szénhidrogének koncentrációja nem változott.

5.1.1.2. Kiindulási koncentráció hatása

A kísérletek első fázisában meghatároztam a CCl_4 , CHCl_3 és CH_2Cl_2 bomlásának, valamint a keletkezett termékek képződésének sebességét, és kiszámoltam a modellvegyületként választott klórozott metánok bomlására - amely magába foglalja a közvetlen VUV fotolízist és a gyökös reakciók által iniciált átalakulást egyaránt - vonatkozó látszólagos kvantumhasznosítási tényezőket ($\Phi = \text{elbomlott molekulák száma} / \text{abszorbeált fotonok száma}$). Az elnyelt fotonok számát a lámpa által kibocsátott fényáram, a kísérleti berendezés geometriai paraméterei, valamint az egyes klórozott metánok moláris abszorbanciája alapján számoltam ki, feltételezve, hogy a klórozott metánok koncentrációja a lámpa hossza mentén lineárisan csökken.

A vizsgált vegyületek moláris abszorbanciája a molekulában lévő klóratomok számának növekedésével növekszik: $\epsilon_{185 \text{ nm}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 305 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [134], $\epsilon_{185 \text{ nm}}(\text{CHCl}_3) = 592 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [32], $\epsilon_{185 \text{ nm}}(\text{CCl}_4) = 1108 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [32]. Annak ellenére, hogy a három

vegyület közül a CCl_4 moláris abszorbanciája a legnagyobb 185 nm-en, ennek a bomlási sebessége volt a legkisebb (6.a ábra).



6. ábra

CH_2Cl_2 , CHCl_3 és CCl_4 fotolízise során mért bomlási sebességek (a) és látszólagos kvantumhasznosítási tényezők (b) a kiindulási koncentráció függvényében

◆: CCl_4 ; ▲: CHCl_3 ; ●: CH_2Cl_2

A klórozott metánok VUV fotolízise során első lépésben a szén-klór kötés homolitikus hasítása történik meg. A $\bullet\text{Cl}$ képződésére vonatkozó kvantumhasznosítási tényező értékét *Taketani* és munkatársai CH_2Cl_2 és CHCl_3 193,7 nm-en végzett villanófény-fotolízise során 1,03-nak, CCl_4 esetén 1,41-nak mérték [135]. Az eredményeket azzal értelmezték, hogy CH_2Cl_2 és CHCl_3 fotolízise esetén kizárólag egyféle folyamat



eredményezi a $\bullet\text{Cl}$ képződését, a CCl_4 fotolízisénel azonban a bomlás kétféleképpen lehet végbe:



Mindezt megerősítették *Hanf* és munkatársainak [136] eredményei.

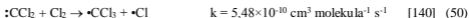
A $\bullet\text{Cl}$ képződésére vonatkozó kvantumhasznosítási tényező értékét a CCl_4 185 nm hullámhosszúságú fényel történő besugárzása esetén *Davis* [137] 1,6-nek határozta meg. A $\bullet\text{CCl}_3$ keletkezésére vonatkozó kvantumhasznosítási tényező ebben az esetben 0,4, a :CCl_2 keletkezésére vonatkozó pedig 0,6 volt. Az általam alkalmazott körülmények között a biradikális :CCl_2 a $\bullet\text{Cl}$ -kel,



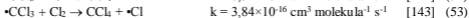
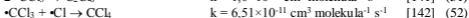
vagy azok rekombinációjában



képződött Cl_2 -vel

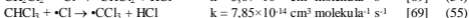
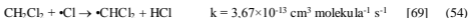


való reakciója miatt valószínűleg $\bullet\text{CCl}_3$ -ön keresztül

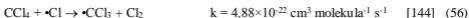


alakul tovább.

A fotolízis során képződött $\bullet\text{Cl}$ a klórozott metánokkal



hidrogén-absztrakciós reakciókban reagálhat el. A CCl_4 bomlását csak a közvetlen fotolízis initiálhatja, $\bullet\text{Cl}$ -kel való reakciójának

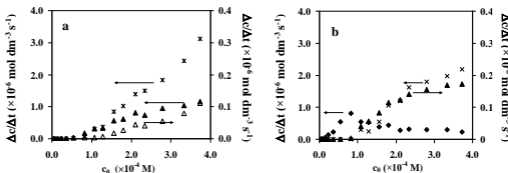


jelentősége elhanyagolható.

Mindhárom vizsgált vegyület bomlási sebessége a kiindulási koncentráció növekedésével nőtt (6.a ábra), ami két okra vezethető vissza. Egyrészt, a Lambert-Beer törvénynek megfelelően a kiindulási koncentráció növelésével nő az időegység alatt elnyelt fotonok száma. Másrészt, a közvetlen fotolízissel elbomlott molekulák koncentrációjának növekedésével növekszik a $\bullet\text{Cl}$ koncentrációja, amely a CH_2Cl_2 -nal vagy CHCl_3 -mal reakcióba lépve (54,55) azok gyökös bomlását initiálhatja.

A CCl_4 bomlására vonatkozó látszólagos kvantumhasznosítási tényező értéke 0,7 és 0,4 között változott, és a kiindulási koncentráció növekedésével csökkent (6.b ábra). Ennek lehetséges magyarázata, hogy a fotolízis (46) során képződött $\bullet\text{CCl}_3$ és $\bullet\text{Cl}$ koncentrációjának növekedésével nagyobb mértékben nő azok egymással való rekombinációjának (52) sebessége, mint a $\bullet\text{CCl}_3$ -ök (51) vagy $\bullet\text{Cl}$ -ök (49) rekombinációjáé.

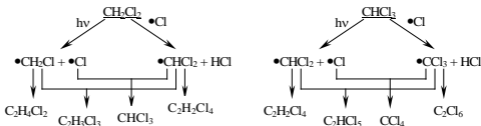
A CHCl_3 és a CH_2Cl_2 fotolízise során a látszólagos kvantumhasznosítási tényező értéke meghaladta az egységnyi értéket (6.b ábra), mivel ezen vegyületek bomlását nemcsak közvetlenül a 185 nm hullámhosszúságú fény (44,45), hanem a $\bullet\text{Cl}$ -ös folyamatok (54,55) is okozhatják. A látszólagos kvantumhasznosítási tényező értéke a kiindulási koncentráció növekedésével csökken (6.b ábra), feltehetően a klórozott metánok és azok hidrogént tartalmazó gyökrekombinációs termékeinek $\bullet\text{Cl}$ -kel való reakciói között fellépő kompetíció miatt.



7. ábra

CH_2Cl_2 (a) és CHCl_3 (b) fotolízise során keletkező termékek koncentrációja a kiindulási koncentráció függvényében

Δ : $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$; *: $1,1,2\text{-C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$; \blacktriangle : $1,1,1,2\text{-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$; \times : C_2HCl_3 ; \blacklozenge : CCl_4



8. ábra

CH_2Cl_2 és CHCl_3 fotolízise során keletkező gyökök és azok lehetséges rekombinációs termékei

A klórozott metánok nitrogénáramban végzett fotolízise során mért termékek (7. ábra) keletkezése a képződött gyökök rekombinációjával (8. ábra) értelmezhető. CH_2Cl_2 és CHCl_3 fotolízise során a VUV fotolízissel ($\bullet\text{CH}_2\text{Cl}$ és $\bullet\text{CHCl}_2$) és a hidrogén-absztrakciós reakciók során létrejövő gyökök ($\bullet\text{CHCl}_2$ és $\bullet\text{CCl}_3$) rekombinációs termékeit egyaránt ki tudtam

mutatni. Mindkét esetben a keresztrekombinációs termékek (1,1,2-C₂H₃Cl₃ a CH₂Cl₂ és C₂HCl₅ a CHCl₃ fotolízise esetén) koncentrációja volt a legnagyobb (7. ábra).

A CH₂Cl₂ fotolízise során a 7. ábrán feltüntetett termékek mellett még CHCl₃ (~2×10⁻⁶ M) és C₂HCl₅ (~6×10⁻⁷ M) volt kimutatható gázkromatográfiásan, koncentrációjuk nem függött a kiindulási koncentrációtól. A CHCl₃ fotolízise során (a reakció hőmérsékletén szilárd halmazállapotú) C₂Cl₆ képződése (8. ábra) várható, melynek jelenlétét a gázfázisban tömegspektrométerrel tudtam kimutatni, koncentrációját azonban nem határoztam meg.

A tömegspektrometriás mérések bizonyították, hogy nemcsak klórozott etánok, hanem hosszabb szénláncú alifás klórozott szénhidrogének is képződtek. Nagyobb kiindulási koncentrációk esetén (elsősorban CCl₄ és CHCl₃ fotolízise során) a lámpa falán barnás színű lerakódás volt megfigyelhető, ami olyan anyagok is keletkezésére utal, amelyek az adott hőmérsékleten már szilárd halmazállapotúak.

A klórozott metánok fotolitikus bomlása során az anyagmérleg (szén-, hidrogén- és klórmérleg) számolásához az elbomlott kiindulási vegyület és a keletkezett gázfázisú klórozott szénhidrogének (metánok és etánok) koncentrációját használtam fel. A szénmérleg minden esetben hiányosnak bizonyult (CH₂Cl₂: ~80%, CHCl₃: ~50%), ami feltehetően a szilárd halmazállapotú, illetve hosszabb szénláncú termékek képződésével magyarázható. A klór- és hidrogénmérleg hiánya néhány (4-5%) százalékkal nagyobb volt, mint a szénmérleg hiánya ami - a hosszabb szénláncú termékek mellett - HCl (54,55) és Cl₂ keletkezésével (49) értelmezhető, melyek koncentrációja gázkromatográfiásan nem mérhető.

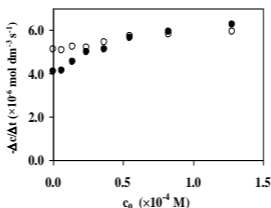
5.1.1.3. Klórozott metánok kétkomponensű elegyeinek fotolízise

5.1.1.3.1. CCl₄ hatása a CH₂Cl₂ és CHCl₃ fotolízisére

A kétkomponensű gázelegyek fotolízise során az alkalmazott kiindulási koncentrációknál az egyes komponensek a VUV fotonoknak maximum 10%-át abszorbeálják. Ennek megfelelően, az egyik komponens átalakulási sebességét a másik komponens jelenléte miatt fellépő kompetitív fényabszorpció feltehetően nem befolyásolja számottevően.

Első lépésben a CCl₄-nak a CH₂Cl₂ és CHCl₃ bomlási sebességére, valamint a belőlük keletkezett termékek koncentrációjára kifejtett hatását vizsgáltam. A mérések során a hidrogént tartalmazó klórozott metán kiindulási koncentrációja állandó (1,08×10⁻⁴ M) volt, a CCl₄ kiindulási koncentrációját pedig a 0-1,28×10⁻⁴ M tartományban változtattam.

A CH_2Cl_2 és CHCl_3 bomlási sebességét egyaránt megnövelte a CCl_4 hozzáadása (9. ábra), ugyanakkor a CCl_4 bomlási sebességére nem volt hatással a CH_2Cl_2 jelenléte.

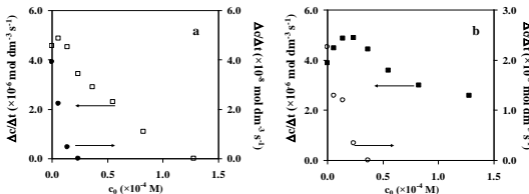


9. ábra

CH_2Cl_2 és CHCl_3 bomlásának sebessége a CCl_4 kiindulási koncentrációjának függvényében

O: CHCl_3 ; ●: CH_2Cl_2

A CCl_4 hatása a hidrogént tartalmazó klórozott szénhidrogének bomlási sebességére a megnövekedett $\bullet\text{Cl}$ koncentrációval magyarázható. Figyelembe véve, hogy a CCl_4 moláris abszorbanciája és a $\bullet\text{Cl}$ keletkezésére vonatkozó kvantumhasznosítási tényezőjének értéke jelentősen meghaladja a CH_2Cl_2 -ét, vagy a CHCl_3 -ét, a CCl_4 hozzáadásával egy igen hatékony $\bullet\text{Cl}$ forrást vittem be a rendszerbe.



10. ábra

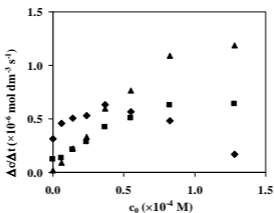
Gyökrekombinációs termékek koncentrációja a CCl_4 kiindulási koncentrációjának függvényében CH_2Cl_2 és CCl_4 (a) valamint CHCl_3 és CCl_4 (b) elegyeinek fotolízise során

●: $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$; □: $1,1,2\text{-C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$; ○: $1,1,2,2\text{-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$; ■: C_2HCl_5

A CH_2Cl_2 és CCl_4 elegyeinek fotolízise során az $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ koncentrációja (10.a ábra), valamint a CHCl_3 és a CCl_4 elegyeinek fotolízise során az $1,1,2,2\text{-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ koncentrációja (10.b ábra) a CCl_4 koncentrációjának növelésével csökkent. Mindkét termék a hidrogént tartalmazó klórozott metánokból közvetlen fotolízissel képződött gyökök egymással történő rekombinációja során keletkezik (8. ábra). Koncentrációjuk csökkenése arra utal, hogy a CH_2Cl_2 és CHCl_3 fotolízise során képződött gyökök rekombinációját jelentős mértékben visszaszorítják a CCl_4 -ből képződött gyökökkel való reakciók. Másrészt, a CCl_4 kiindulási koncentrációjának növelésével a $\bullet\text{Cl}$ általi hidrogén-absztrakció (54,55) sebessége és relatív hozzájárulása a CH_2Cl_2 és CHCl_3 bomlásához számottevően nő, minek következtében azokból elsősorban $\bullet\text{CHCl}_2$ és $\bullet\text{CCl}_3$ képződik (8. ábra).

A CCl_4 hozzáadása a CH_2Cl_2 -hoz hasonló hatást gyakorolt az $1,1,2\text{-C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ koncentrációjára (10.a ábra), mint az előbb említett $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ koncentrációjára. CHCl_3 és CCl_4 elegyének besugárzása során azonban a $\bullet\text{CCl}_3$ és $\bullet\text{CHCl}_2$ rekombinációjából származó C_2HCl_5 (8. ábra) koncentrációja maximumgörbe szerint változott (10.b ábra). Ennek oka, hogy a CCl_4 hozzáadása - a $\bullet\text{CHCl}_2$ koncentrációjának csökkentése mellett - jelentősen megnöveli a $\bullet\text{CCl}_3$ koncentrációját (46,48,50). Nagyobb kiindulási CCl_4 koncentrációknál azonban a $\bullet\text{CHCl}_2$ koncentrációjának erőteljes csökkenése érvényesül és mutatkozik meg a C_2HCl_5 koncentrációjának csökkenésében.

Azon termékek koncentrációja, melyek keletkezését a $\bullet\text{Cl}$ -ös folyamatok iniciálják a hozzáadott CCl_4 koncentrációjának növekedésével növekedett (11. ábra). A CH_2Cl_2 és



11. ábra

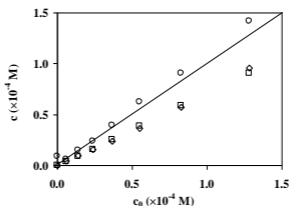
Gyökrekombinációs termékek koncentrációja a CCl_4 kiindulási koncentrációja függvényében CH_2Cl_2 és CCl_4 kétkomponensű elegyeinek fotolízise során

◆: $1,1,2,2\text{-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$; ▲: C_2HCl_5 ; ■: CHCl_3

CCl_4 elegyének fotolízise során a CCl_4 koncentrációja növelésével számottevően megnőtt a CHCl_3 koncentrációja (11. ábra), amely a $\bullet\text{Cl}$ és a CH_2Cl_2 -ből hidrogén-absztrakcióval képződött $\bullet\text{CHCl}_2$ rekombinációjából származik (8. ábra). A CHCl_3 elvileg keletkezhet a $\bullet\text{CCl}_3$ és a CH_2Cl_2 közti hidrogén-absztrakció során is. Erre vonatkozóan nem találtam irodalmi adatot, azonban analógiák alapján ez a folyamat nagy valószínűséggel elhanyagolható.

A CH_2Cl_2 és CCl_4 elegyének fotolízise során a CCl_4 koncentrációjának növelése megnövelte a C_2HCl_5 koncentrációját (11. ábra), megerősítve a feltételezést, mely szerint a CCl_4 hatására nő a $\bullet\text{CHCl}_2$ koncentrációja. A $\bullet\text{CHCl}_2$ -ök egymással történő rekombinációja során keletkező 1,1,2,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ (8. ábra) koncentrációja ugyanakkor maximumgörbe szerint változott (11. ábra). Ennek kézenfekvő magyarázata, hogy a CCl_4 , és ezzel együtt a $\bullet\text{CCl}_3$ koncentrációjának növekedése következtében a $\bullet\text{CHCl}_2$ -ök egymással és $\bullet\text{CCl}_3$ -kel történő rekombinációja között kompetíció alakul ki.

A CHCl_3 és CCl_4 elegyének fotolízise során a CCl_4 hasonló hatást gyakorolt a gyökrekombinációs termékek eloszlására, mint CH_2Cl_2 és CCl_4 elegyének fotolízisénel. Összehasonlítva a kétkomponensű elegyek fotolízise után mért CCl_4 koncentrációt a tiszta CCl_4 fotolízise után mért CCl_4 koncentrációval (12. ábra), azt tapasztaltam, hogy az CHCl_3 jelenlétében szignifikánsan nagyobb volt, sőt esetenként meghaladta a CCl_4 kiindulási



12. ábra

CCl_4 koncentrációja a CCl_4 kiindulási koncentrációjának függvényében különböző gázelegyekben

□: tiszta CCl_4 ; ◇: CH_2Cl_2 és CCl_4 elegye; ○: CHCl_3 és CCl_4 elegye

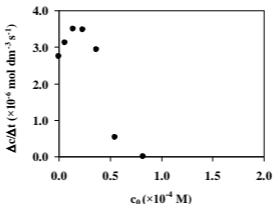
koncentrációját. A kompetitív fényabszorpciót kizárja, hogy - a CHCl_3 -al ellentétben - a CH_2Cl_2 nem volt hatással a CCl_4 koncentrációjára. CCl_4 a CHCl_3 -ból hasonló módon képződhet, mint ahogyan CHCl_3 keletkezik a CH_2Cl_2 -ből (8. ábra). Valószínűleg a CHCl_3 -ből

keletkező $\bullet\text{CCl}_3$ és a $\bullet\text{Cl}$ közti rekombináció sebességének növekedése az oka annak, hogy $1,08 \times 10^{-4}$ M CHCl_3 jelenlétében a fotolízis után a CCl_4 koncentráció jelentősen nagyobb volt, mint tiszta CCl_4 fotolízise esetén.

5.1.1.3.2. CHCl_3 hatása a CH_2Cl_2 fotolízisére

Ebben a kísérletsorozatban állandó CH_2Cl_2 koncentráció ($1,08 \times 10^{-4}$ M) mellett változtattam a CHCl_3 koncentrációját (0 - $1,80 \times 10^{-4}$ M) a kiindulási gázelegyenben.

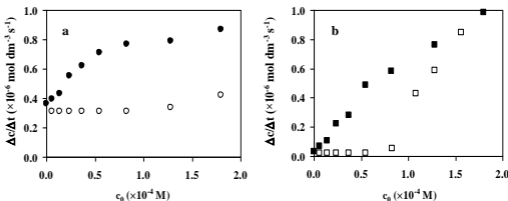
A CHCl_3 hozzáadása az alkalmazott koncentráció-tartományban nem befolyásolta mérhető módon a CH_2Cl_2 bomlásának sebességét, de a CCl_4 -hoz hasonló hatást gyakorolt a gyökrekombinációs termékek eloszlására (13. és 14. ábra). A CHCl_3 jelenléte - a CCl_4 -hez hasonlóan - nagyobb kiindulási koncentrációknál erőteljesen visszaszorította az $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ képződését (13. ábra).



13. ábra

1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ koncentrációja a CHCl_3 kiindulási koncentrációja függvényében CH_2Cl_2 és CHCl_3 elegyeinek fotolízise során

A $\bullet\text{CHCl}_2$ -ből keletkezett klórozott etánok ($1,1,2,2\text{-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ és C_2HCl_5) koncentrációja, számottevően meghaladta a tiszta CHCl_3 és a tiszta CH_2Cl_2 fotolízise során, azonos kiindulási koncentrációk esetén képződött $1,1,2,2\text{-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ (14.a ábra) és C_2HCl_5 (14.b ábra) koncentrációjának összegét. A $\bullet\text{CHCl}_2$ mindkét klórozott metánból képződhet; CHCl_3 -ből közvetlen fotolízissel és CH_2Cl_2 -ből hidrogén-absztrakcióval (8. ábra). A CHCl_3 -ből közvetlen fotolízissel képződő $\bullet\text{CHCl}_2$ koncentrációjának növekedését semmi nem indokolja, ezért feltehetően a CH_2Cl_2 -ből hidrogén-absztrakcióval keletkező $\bullet\text{CHCl}_2$ koncentrációjának növekedése a felelős az $1,1,2,2\text{-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ és C_2HCl_5 képződési sebességének növekedéséért.



14. ábra

1,1,2,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ (a) és $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (b) koncentrációja a CHCl_3 kiindulási koncentrációjának függvényében
 ○: CH_2Cl_2 ($1,08 \times 10^{-4} \text{ M}$) és CHCl_3 fotolízise során képződött 1,1,2,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ koncentrációinak összege; ●: CH_2Cl_2 ($1,08 \times 10^{-4} \text{ M}$) és CHCl_3 elegyeinek fotolízise során képződött 1,1,2,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ koncentrációja; □: CH_2Cl_2 ($1,08 \times 10^{-4} \text{ M}$) és CHCl_3 fotolízise során képződött $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ koncentrációinak összege; ■: CH_2Cl_2 ($1,08 \times 10^{-4} \text{ M}$) és CHCl_3 elegyeinek fotolízise során képződött $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ koncentrációja

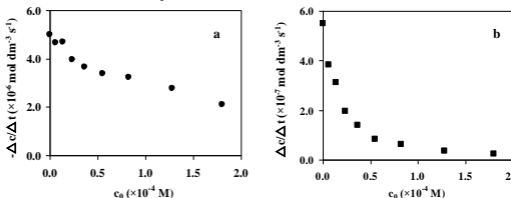
A CH_2Cl_2 és CHCl_3 elegyeinek fotolízise során tapasztaltak arra utalnak, hogy CHCl_3 jelenlétében - a CCl_4 hozzáadásához hasonlóan - a CH_2Cl_2 bomlásában a $\bullet\text{Cl}$ hidrogén-absztrakciója (54) válik dominánssá a CH_2Cl_2 közvetlen fotolízisével (44) szemben. A két folyamat eredményeképpen a CH_2Cl_2 bomlásának sebessége az alkalmazott koncentrációviszonyok között nem változott meg, de jelentősen módosult a rekombinációs termékek koncentrációjának eloszlása.

Összehasonlítva a CCl_4 és CHCl_3 hatását a CH_2Cl_2 fotolízisére (9-11., 13. és 14. ábra), megállapítható, hogy mindkét komponens hozzáadása jelentősen megnövelte a CH_2Cl_2 -ből képződött $\bullet\text{CHCl}_2$ koncentrációját. A CCl_4 által kifejtett hatás ugyanakkor nemcsak a termékeloszlásra (10-11. ábra), hanem a CH_2Cl_2 bomlási sebességére gyakorolt hatáson (9. ábra) keresztül is megmutatkozott. A CCl_4 által kifejtett erőteljesebb hatás egyrészt azzal magyarázható, hogy annak fotolízise során a $\bullet\text{Cl}$ képződésére vonatkozó kvantumhasznosítási tényező értéke 1,6, míg ugyanezen érték a CHCl_3 esetében csupán 1,03. Másrészt, míg a CCl_4 kizárólag $\bullet\text{Cl}$ forrásként szerepel, addig a CHCl_3 maga is elreagálhat a keletkező $\bullet\text{Cl}$ -kel (55).

5.1.1.3.3. CH_2Cl_2 hatása a CHCl_3 fotolízisére

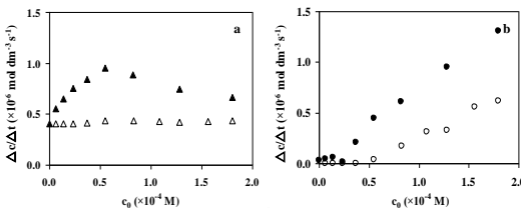
Ebben a kísérletsorozatban állandó CHCl_3 koncentráció ($1,08 \times 10^{-4} \text{ M}$) mellett növeltem a CH_2Cl_2 koncentrációját (0- $1,80 \times 10^{-4} \text{ M}$). A CH_2Cl_2 hozzáadása jelentősen csökkentette a CHCl_3 bomlásának (15.a ábra) és ezzel együtt a CCl_4 képződésének sebességét (15.b ábra). Figyelembe véve, hogy a CCl_4 CHCl_3 -ből való keletkezéséhez molekulánként két $\bullet\text{Cl}$ szükséges (8. ábra), ezen gyökrekombinációs termék képződésének sebessége a

legérzékenyebb a $\bullet\text{Cl}$ koncentráció változására. Tekintettel arra, hogy a CH_2Cl_2 és a $\bullet\text{Cl}$ közti reakció (54) sebességi együtthatója közel ötszöröse a CHCl_3 és a $\bullet\text{Cl}$ közti reakciónak (55), a tapasztaltak azzal értelmezhetők, hogy az adott gázelegyenben a CH_2Cl_2 hatására erőteljesen lecsökken a $\bullet\text{Cl}$ koncentrációja.



15. ábra

CHCl_3 bomlásának sebessége (a), valamint a képződött CCl_4 koncentrációja (b) a CH_2Cl_2 kiindulási koncentrációja függvényében



16. ábra

C_2HCl_5 (a) és 1,1,2,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ (b) koncentrációja a CH_2Cl_2 kiindulási koncentrációja függvényében
 O: CHCl_3 és CH_2Cl_2 ($1,08 \times 10^{-4}$ M) fotolízise során képződött 1,1,2,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ koncentrációjának összege; ●: CHCl_3 és CH_2Cl_2 ($1,08 \times 10^{-4}$ M) elegyeinek fotolízise során képződött 1,1,2,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ koncentrációja; △: CHCl_3 és CH_2Cl_2 ($1,08 \times 10^{-4}$ M) fotolízise során képződött C_2HCl_5 koncentrációjának összege; ▲: CHCl_3 és CH_2Cl_2 ($1,08 \times 10^{-4}$ M) elegyeinek fotolízise során képződött C_2HCl_5 koncentrációja

A C_2HCl_5 képződésének (8. ábra) sebessége - mely a $\bullet\text{CCl}_3$ és $\bullet\text{CHCl}_2$ koncentrációjának függvénye - ezen kétkomponensű elegyek fotolízise során a CH_2Cl_2 kiindulási koncentrációjának növelésével maximumgörbe szerint változott (16.a ábra). A hozzáadott CH_2Cl_2 kiindulási koncentrációjának növelésével a CHCl_3 -ből keletkezett $\bullet\text{CCl}_3$ (55) koncentrációja csökken, a CH_2Cl_2 -ből keletkezett $\bullet\text{CHCl}_2$ (54) koncentrációja azonban

növekszik. Nagyobb kiindulási CH_2Cl_2 koncentrációknál a $\bullet\text{CCl}_3$ koncentráció olyan mértékben lecsökken, hogy ennek hatását már nem tudja kompenzálni a $\bullet\text{CHCl}_2$ koncentrációjának erőteljes növekedése. Ennek következtében a C_2HCl_5 képződési sebessége csökkenni kezd. Mindezt alátámasztja, hogy a C_2HCl_5 koncentrációja akkor kezd csökkenni, amikor a CCl_4 koncentrációja már közel tizedére csökkent le (15.b és 16.a ábra). Ezzel párhuzamosan a CH_2Cl_2 és CHCl_3 elegyének fotolízise során az 1,1,2,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ koncentrációja számottevően meghaladta a tiszta CHCl_3 és a tiszta CH_2Cl_2 fotolízise során képződött 1,1,2,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ koncentrációjának összegét (16.b ábra).

5.1.1.4. *Részösszefoglalás**

Vizsgálataim során megállapítottam, hogy a kisnyomású higanygőzlámpa által kibocsátott 254 nm hullámhosszúságú fény nem alkalmas a klórozott metánok bontására, míg a 185 nm hullámhosszúságú VUV fény hatékonyan bontja azokat.

A klórozott metánok bomlási sebességeit összehasonlítva, az szignifikánsan nagyobb volt a hidrogént is tartalmazó CHCl_3 és CH_2Cl_2 , mint a CCl_4 fotolízise esetén, annak ellenére, hogy a vizsgált vegyületek közül az utóbbi moláris abszorbanciája a legnagyobb. Mindezt a fotolízis során képződött $\bullet\text{Cl}$ és a klórozott szénhidrogén közi hidrogén-absztrakció szerepével értelmeztem, amit a CH_2Cl_2 és CHCl_3 bomlása során képződött gyökrekombinációs termékek koncentrációjának eloszlása alátámasztott.

A CCl_4 fotolitikus bontására vonatkozó látszólagos kvantumhasznosítási tényező értéke 0,7 és 0,4 között változott és a kiindulási koncentráció növelésével csökkent, míg a CH_2Cl_2 és CHCl_3 fotolízisére vonatkozó értékek a $\bullet\text{Cl}$ által iniciált folyamatok miatt meghaladták az egységnyit.

Kétkomponensű elegyek fotolízise esetén a CCl_4 hatására a CH_2Cl_2 és a CHCl_3 bomlási sebessége számottevően megnőtt. Ezekben az elegyekben $\bullet\text{Cl}$ -forrásként viselkedett a CCl_4 , megnövelve ezáltal a $\bullet\text{Cl}$ által iniciált hidrogén-absztrakciós reakciók relatív hozzájárulását a CH_2Cl_2 és CHCl_3 bomlásához. Mindezt egyértelműen alátámasztotta a CCl_4 -nak a termékeloszlásra gyakorolt hatása.

CH_2Cl_2 jelenlétében a CHCl_3 bomlási sebessége jelentős mértékben csökkent, mivel a CH_2Cl_2 $\bullet\text{Cl}$ -fogóként viselkedett. Ezt egyértelműen bizonyította a CH_2Cl_2 koncentráció növelésének hatása a CHCl_3 -ból képződött CCl_4 koncentrációjára.

* A részösszefoglalásokban szereplő vastagbetűs mondatok tézisek.

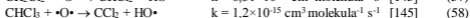
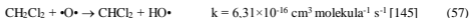
5.1.2. Klórozott metánok fotolízise oxigénáramban

5.1.2.1. A 254 nm hullámhosszúságú fény és az ózon hatása

Az oxigénáramban végzett kísérletek első fázisában célszerűnek tartottam megvizsgálni, hogy a 254 nm hullámhosszúságú UV fény és az oxigénből a 185 nm hullámhosszúságú VUV fény elnyelése (4) következtében képződött ózon (5) - illetve annak képződése (4) és bomlása (1) során létrejött oxigénatomok - külön-külön és együttesen milyen mértékben bontják a klórozott metánokat. A kizárólag 254 nm hullámhosszúságon sugárzó UV lámpát használva fényforrásként a klórozott szénhidrogének bomlása oxigénáramban sem mérhető.

Száraz oxigéngáz UV/VUV fotolízise során az alkalmazott körülmények között az egyensúlyi ózonkoncentráció $3,60 \times 10^{-5}$ M volt. $1,10 \times 10^{-4}$ M klórozott metán és $3,60 \times 10^{-5}$ M ózon keverékében, megvilágítás nélkül a klórozott szénhidrogének bomlása elhanyagolható (<2%) volt.

Ugyanilyen összetételű gázkeverékeket 254 nm hullámhosszúságú fényvel besugározva a CH_2Cl_2 koncentrációja 7%-kal, a CHCl_3 koncentrációja pedig 10%-kal csökkent, míg a CCl_4 bomlása elhanyagolható (<2%) volt. A fotolízis ideje alatt az ózon 33%-a bomlott el. Ebben az esetben feltehetően az oxigénatomok és a CH_2Cl_2 , illetve CHCl_3 közti hidrogén absztrakciós reakcióval



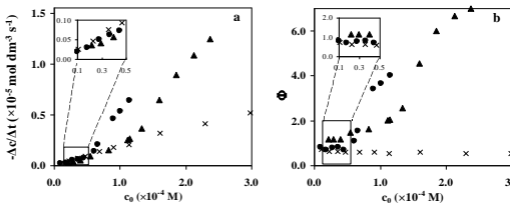
értelmezhető a bomlás. A keletkezett $\text{HO}\bullet$ szintén elreagálhat a klórozott metánokkal. Összehasonlításképpen, $1,10 \times 10^{-4}$ M kiindulási koncentráció esetén oxigénáramban, a 185 és 254 nm-en egyaránt sugárzó lámpát használva a CH_2Cl_2 37%-a, a CHCl_3 97%-a és a CCl_4 35%-a bomlott el.

Összegezve, a CH_2Cl_2 és CHCl_3 bomlásáért részben azok oxigénatomokkal való reakciói, részben a 185 nm hullámhosszúságú VUV fény, részben pedig a keletkező $\bullet\text{Cl}$ által iniciált reakciók a felelősek. Ezeknek a reakcióknak a relatív hozzájárulása a bomláshoz jelentősen változhat a klórozott metánok kiindulási koncentrációjával.

5.1.2.2. Klórozott metánok fotooxidációja

A klórozott metánok oxigénáramban mért bomlási sebességeit összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy kis koncentrációk ($<5 \times 10^{-5}$ M) esetén nincs számottevő különbség

közöttük, valamint mindhárom vegyület bomlási sebessége a kiindulási koncentráció növelésével nőtt (17.a ábra).



17. ábra

CCl_4 , CHCl_3 és CH_2Cl_2 bomlási sebessége (a) és látszólagos kvantumhasznosítási tényezője (b) a kiindulási koncentráció függvényében
 x: CCl_4 ; ●: CHCl_3 ; ▲: CH_2Cl_2

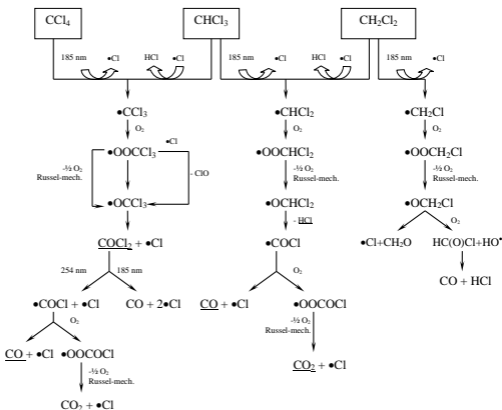
A hidrogént is tartalmazó klórozott vegyületeknél egy bizonyos (CH_2Cl_2 esetén $1,2 \times 10^{-4} \text{ M}$, CHCl_3 esetén pedig $5,0 \times 10^{-5} \text{ M}$) kiindulási koncentráció felett a bomlási sebesség ugrásszerűen megnőtt (17.a ábra).

A CCl_4 bomlására vonatkozó látszólagos kvantumhasznosítási tényező (17.b ábra) nem tért el számottevően az oxigénmentes körülmények között mértől (6.b ábra). Értéke minden kiindulási koncentráció esetén oxigénatmoszférában is egynél kisebb volt, és a kiindulási koncentráció növekedésével csökkent (0,7→0,5). Mindez arra utal (figyelembe véve, hogy a szén-klor kötés fotolitikus bontására vonatkozó kvantumhasznosítási tényező értéke közel egységnyi), hogy oxigén jelenlétében is számolnunk kell a keletkező gyökök ($\bullet\text{CCl}_3$ és $\bullet\text{Cl}$) rekombinációjával (52), amely a CCl_4 visszaképződéséhez vezet.

A CH_2Cl_2 és CHCl_3 fotooxidációjára vonatkozó látszólagos kvantumhasznosítási tényező kis kiindulási koncentrációknál ($c_0(\text{CH}_2\text{Cl}_2) < 1,2 \times 10^{-4} \text{ M}$ és $c_0(\text{CHCl}_3) < 5,0 \times 10^{-5} \text{ M}$) közel egységnyi volt, értéke nem tért el számottevően a CCl_4 bomlására vonatkozó látszólagos kvantumhasznosítási tényezőtől (17.b ábra). Ebből arra következtethetünk, hogy ezen koncentráció-tartományban mindhárom vizsgált vegyület bomlásának sebességét a közvetlen fotolízis határozza meg. Nagyobb kiindulási koncentrációknál azonban a kvantumhasznosítási tényező többszörösére növekedett (17.b ábra), ami egyértelműen láncbomlásra utal. A láncvivő gyök nagy valószínűséggel a $\bullet\text{Cl}$, amely nemcsak a klórozott szénhidrogének közvetlen fotolízise során, hanem a keletkező gyökök [69,146-148]

(elsősorban peroxilgyökök) és bizonyos köztermékek (pl. COCl_2) további átalakulása során [69,70,149-151] is keletkezhet.

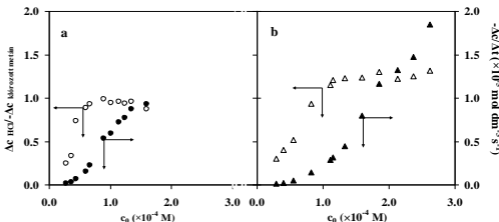
Termékként CO_2 , CO , COCl_2 (CH_2Cl_2 bomlása során a COCl_2 csak nyomnyi mennyiségben volt kimutatható) és HCl (kivéve CCl_4 fotolízise) képződött. Figyelembe véve az egyes termékek anyagi minőségét és koncentrációját, valamint az irodalomban fellelhető reakciók sebességi együtthatóinak értékeit, a klórozott metánok bomlására felállítottam egy lehetséges reakciósemát (18. ábra).



18. ábra

Klórozott metánok bomlása oxigén jelenlétében

A HCl elsősorban a $\bullet\text{Cl}$ hidrogén-absztrakciós reakciói (54,55) során képződik, így érdemesnek tartottam részletesebben foglalkozni vele. A képződött HCl -nak az elbomlott kiindulási vegyülethez viszonyított mennyisége a kiindulási koncentráció növekedésével növekedett, majd adott kiindulási koncentráció felett állandó (CHCl_3 esetén 1,0, CH_2Cl_2 esetén 1,3) értéket vett fel (19. ábra). Ez a kiindulási koncentráció, mindkét vegyületnél megegyezett azzal, amelynél a bomlási sebesség és a látszólagos kvantumhasznosítási tényező ugrásszerű növekedésnek indult (17. és 19. ábra). Ez megerősíti, hogy a hidrogént tartalmazó



19. ábra

A HCl képződésének sebessége és a képződött HCl, valamint az elbomlott klórozott szénhidrogén (CHCl₃ (a) és CH₂Cl₂ (b)) anyagmennyiségének hányadosa a kiindulási koncentráció függvényében

●: HCl képződésének sebessége CHCl₃ fotolízise során; ▲: HCl képződésének sebessége CH₂Cl₂ fotolízise során; ○: képződött HCl és elbomlott CHCl₃ anyagmennyiségének hányadosa; △: képződött HCl és elbomlott CHCl₃ anyagmennyiségének hányadosa

klórozott metánok bomlása során a kiindulási koncentráció növekedésével a •Cl-ös folyamatok hozzájárulása növekszik, majd nagyobb koncentrációknál meghatározóvá válik.

Tekintettel a nagy oxigénkoncentrációra, valamint a széncentrumú gyökök és a molekuláris oxigén közti reakciók sebességi együtthatóira [152], a széncentrumú gyökök átalakulásának következő lépése a molekuláris oxigén addíciója,



mely peroxilgyökök képződését eredményezi.

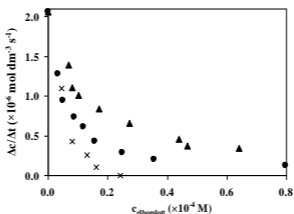
A HCl a CH₂ClOO• vagy a CHCl₂OO• további átalakulása során eliminációval [148] is létrejöhet (18. ábra). A CHCl₃ bomlása annak nagyobb kiindulási koncentrációja esetén elsősorban hidrogén-absztrakciós reakcióval - és ennek következtében CCl₃OO• képződésén keresztül - történik, ezért a HCl eliminációs reakcióban való képződése nem valószínű. Mindezt megerősítette, hogy a CCl₃OO•-ből Russel-mechanizmussal [69,149,153] keletkező COCl₂ konverziója kisebb koncentrációknál csak 17-20% volt, de 3,6×10⁻⁵ M kiindulási koncentráció felett már elérte az 50%-ot.

A CH₂Cl₂-ből fajlagosan (az elbomlott anyagmennyiségre vonatkoztatva) közel 30%-kal több HCl képződött, mint a CHCl₃-ből (19. ábra). A CH₂Cl₂ átalakulásában a közvetlen fotolízis és a hidrogén-absztrakció következtében egyaránt hidrogént tartalmazó

peroxilgyökök képződnek. Ennek megfelelően a HCl elimináció valószínűsége sokkal nagyobb, mint a CHCl_3 fotooxidációja során.

Oxigénáramban nemcsak a kiindulási vegyületek, hanem a CHCl_3 és a CCl_4 fotooxidációja során létrejött COCl_2 is $\bullet\text{Cl}$ forrásként viselkedhet (18. ábra), mivel UV és VUV fotolízise $\bullet\text{Cl}$ képződését eredményezi. A COCl_2 fotolitikus bomlására vonatkozó kvantumhasznosítási tényező értéke 254 és 185 nm-en egyaránt egységnyi [70]. Moláris abszorbanciája 254 nm-en ($\epsilon_{254 \text{ nm}} = 19 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [151]) sokkal kisebb, mint 185 nm-en ($\epsilon_{185 \text{ nm}} = 604 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [151]). Ennek ellenére, a 254 nm hullámhosszúságú fény hatását nem szabad figyelmen kívül hagyni, mivel intenzitása közel 15-szöröse a 185 nm hullámhosszúságú fényének. A CH_2Cl_2 bomlástermékei közt COCl_2 csak nyomnyi mennyiségben fordult elő, de jelentős mennyiségben képződött a CHCl_3 és a CCl_4 fotooxidációjában.

A három klórozott metán közül a CCl_4 inhibálta legerélyesebben, és a CH_2Cl_2 legkevésbé az ózon képződését (20. ábra). Ez részben a $\bullet\text{Cl}$ hidrogén-absztrakciós reakciói



20. ábra
Ózon képződésének sebessége az elbomlott klórozott metán koncentrációja függvényében
×: CCl_4 ; ●: CHCl_3 ; ▲: CH_2Cl_2

(54,55), valamint annak ózonnal és oxigénatommal való reakciói között fellépő kompetícióval értelmezhető. A CHCl_3 fotolízise során képződött $\bullet\text{CCl}_3$ és COCl_2 további átalakulása újabb $\bullet\text{Cl}$ -ket eredményez (18. ábra), így a CHCl_3 -nak az ózon képződésére gyakorolt inhibíciós hatása erőteljesebben nyilvánul meg, mint a CH_2Cl_2 hatása. Ezen kívül természetesen figyelembe kell vennünk az egyes vegyületek moláris abszorbanciájának értékét is, amely meghatározza a közvetlen fotolízis során képződött $\bullet\text{Cl}$ koncentrációját.

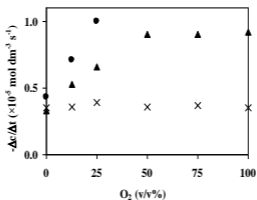
A CH_2Cl_2 fotolízisére vonatkozó szénmérleg közel 100%-os, a CCl_4 és CHCl_3 fotolízisére vonatkozó pedig közel 80%-os volt. A szénmérleg hiánya arra utal, hogy a fotolízis során keletkező széncentrumú gyökök további átalakulása CO , CO_2 és COCl_2 képződése mellett más termékeket is eredményez. *Oppenländer* [75] a CHCl_3 VUV (172 nm) fotolízise során az általam is detektált termékek mellett kis koncentrációban még számos klórozott szénhidrogént mutatott ki GC-MS alkalmazásával. Ezen gyökrekombinációs termékek az általam alkalmazott koncentrációviszonyok és mérési körülmények között FTIR spektroszkópiával nem határozhatók meg.

A klórmérleg hiánya minden esetben meghaladta a szénmérlegét. CCl_4 esetén csupán 26%-os, CHCl_3 esetén 62%-os anyagszámot tudtam felállítani, a CH_2Cl_2 esetén a klórmérleg 87-58% között változott. A klórmérleg hiánya részben a szénmérleg hiányával azonos módon, vagyis klórozott etánok képződésével értelmezhető. Másrészt, a $\bullet\text{Cl}$ -ök rekombinációja Cl_2 képződéséhez vezet, amely FTIR spektroszkópiával nem detektálható.

A hidrogénmérleg a CH_2Cl_2 esetén bizonyult hiányosabbnak, feltehetően víz képződése miatt, melynek elnyelési sávja megfigyelhető a felvett spektrumokon, azonban nem alkalmas annak mennyiségi analizésére.

5.1.2.3. Oxigénkoncentráció hatása a bomlási sebességre

Az oxigénkoncentráció hatását a klórozott metánok $1,75 \times 10^{-4}$ M kiindulási koncentrációja mellett vizsgáltam. A kiindulási gázelegy oxigénkoncentrációja nem volt hatással a CCl_4 bomlási sebességére, azonban jelentős mértékben befolyásolta a CH_2Cl_2 és a CHCl_3 bomlási sebességét (21. ábra).

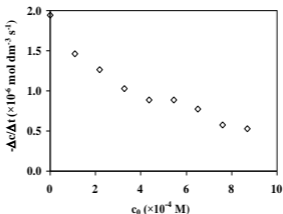


21. ábra
Klórozott metánok ($1,75 \times 10^{-4}$ M) bomlási sebessége az oxigénkoncentráció függvényében
×: CCl_4 ; ●: CHCl_3 ; ▲: CH_2Cl_2

A klórozott metánok közvetlen VUV fotolízise oxigén és nitrogén atmoszférában egyaránt $\bullet\text{Cl}$ képződésével jár. Lényeges különbség van azonban a keletkező széncentrumú gyökök további sorsában. Oxigénmentes körülmények között a keletkező széncentrumú gyökök rekombinációs reakciókban reagálnak el (8. ábra). Oxigén jelenlétében azonban a keletkezett széncentrumú gyökök döntő többsége peroxilgyökké alakul, melyek további átalakulása $\bullet\text{Cl}$ képződésével jár (18. ábra), jelentősen megnövelve ezáltal annak koncentrációját és a gyökös folyamatok relatív hozzájárulását a klórozott metánok bomlásához.

5.1.2.4. Vízgőz koncentrációjának hatása a klórozott szénhidrogének bomlására

A vízgőz hatásának tanulmányozása során az oxigéngáz relatív páratartalmát 0-68% között változtattam. Víztartalmú oxigéngáz VUV fotolízise során a keletkező $\bullet\text{O}\bullet$ és víz közti



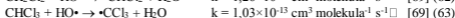
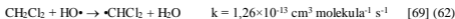
22. ábra

Ózon képződésének sebessége a vízkoncentráció függvényében

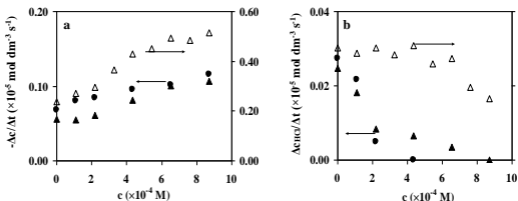
reakció (2) $\text{HO}\bullet$ képződéséhez vezet. Ez a reakció nemcsak a $\text{HO}\bullet$ képződéséért, hanem az ózonkoncentráció csökkenéséért (22. ábra) is felelős.

A $\text{HO}\bullet$ képződésének egy másik lehetősége a víz közvetlen fotolízise (6), habár a víz 185 nm hullámhosszúságra vonatkozó moláris abszorbanciájának értéke meglehetősen kicsiny ($\epsilon_{184,9 \text{ nm}} = 19 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ [63,154]). Oxigénmentes körülmények között a víz nem befolyásolta a klórozott metánok bomlását, ami alapján feltételezhető, hogy annak közvetlen fotolízise az általam alkalmazott reakciókörülmények között elhanyagolható.

Oxigénáramban a vízkoncentráció növelése a $\text{HO}\bullet$ -nek köszönhetően a



reakciók révén számottevően megnövelte a CH_2Cl_2 és CHCl_3 bomlási sebességét (23. ábra).

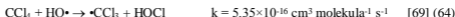


23. ábra

Klórozott metánok bomlásának (a) valamint a HCl képződésének (b) sebessége a víz koncentrációjának függvényében

△: $1,10 \times 10^{-4}$ M CH_2Cl_2 ; ▲: $3,60 \times 10^{-5}$ M CH_2Cl_2 ; ●: $3,70 \times 10^{-5}$ M CHCl_3

A CCl_4 bomlási sebességére nem volt hatással a vízgőz, amit a CCl_4 és $\text{HO}\cdot$ reakciójának



három nagyságrenddel kisebb sebességi együtthatója magyaráz.

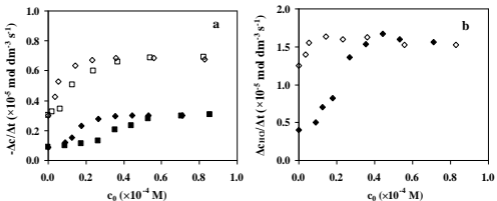
A CH_2Cl_2 és CHCl_3 bomlási sebességének növekedésével a HCl képződési sebessége erőteljesen csökkent (23. ábra). Mindez a $\cdot\text{Cl}$ és a $\text{HO}\cdot$ hidrogén-absztrakciós reakciói (54,55 és 62,63) közti kompetícióra utal. A két gyök hidrogén-absztrakciós reakcióinak sebességi együtthatói között nincs jelentős eltérés (azonos nagyságrendbe esnek), ezért elsősorban koncentrációjuk határozza meg relatív hozzájárulásukat a klórozott metán bontásához.

5.1.2.5. Klórozott metánok kétkomponensű elegyeinek fotolízise

5.1.2.5.1. CCl_4 és CHCl_3 hatása a CH_2Cl_2 fotolízisére

A CCl_4 és a CHCl_3 hatását a CH_2Cl_2 bomlásának sebességére, annak $5,31 \times 10^{-5}$ M valamint $1,08 \times 10^{-4}$ M kiindulási koncentrációjánál vizsgáltam.

Mindkét komponens hozzáadása számottevően megnövelte a CH_2Cl_2 bomlási sebességét (24. ábra), míg oxigénmentes körülmények között csak a CCl_4 -nak volt ilyen hatása (9. ábra).



24. ábra

CH_2Cl_2 bomlásának (a) és a HCl képződésének sebessége (b) a hozzáadott CHCl_3 , vagy CCl_4 kiindulási koncentrációjának függvényében

\diamond : $1,08 \times 10^{-4}$ M CH_2Cl_2 és CCl_4 elegye; \square : $1,08 \times 10^{-4}$ M CH_2Cl_2 és CHCl_3 elegye; \blacklozenge : $5,31 \times 10^{-5}$ M CH_2Cl_2 és CCl_4 elegye; \blacksquare : $5,31 \times 10^{-5}$ M CH_2Cl_2 és CHCl_3 elegye

Oxigén jelenlétében azonban a peroxilgyökök átalakulása $\bullet\text{Cl}$ képződésével jár (18. ábra), ennek megfelelően nemcsak a CCl_4 , hanem a CHCl_3 fotooxidációja során is számottevő mennyiségű $\bullet\text{Cl}$ keletkezik.

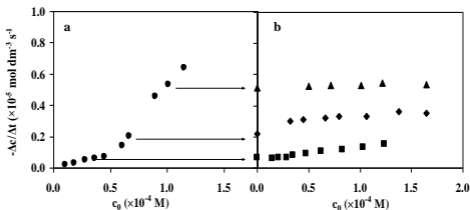
Azonos koncentrációjú CHCl_3 és CCl_4 hozzáadása esetén az utóbbi nagyobb mértékben befolyásolta a CH_2Cl_2 bomlásának sebességét (24.a ábra), ami a ebben az esetben is a moláris abszorbanciák és a $\bullet\text{Cl}$ képződésre vonatkozó kvantumhasznosítási tényezők közti különbségre, valamint a $\bullet\text{Cl}$ és a CHCl_3 közti reakcióra vezethető vissza.

A képződött HCl és az elbomlott CH_2Cl_2 koncentrációjának hányadosa (24.b ábra) a hozzáadott CCl_4 koncentráció növekedésével nőtt, majd mindkét kiindulási CH_2Cl_2 koncentráció esetén közel azonos értékre (1,5) állt be. Ez egyértelműen jelzi, hogy a CCl_4 hozzáadása a $\bullet\text{Cl}$ -ös reakciók relatív hozzájárulásának növelésén keresztül hat a CH_2Cl_2 bomlásának sebességére.

5.1.2.5.2. CH_2Cl_2 hatása a CHCl_3 fotolízisére

Oxigénmentes körülmények között a CH_2Cl_2 jelentős mértékben csökkentette a CHCl_3 bomlásának sebességét (15.a ábra), mivel a CH_2Cl_2 $\bullet\text{Cl}$ -fogóként viselkedett. A kísérletsorozatot oxigénáramban három különböző kiindulási CHCl_3 koncentrációnál ismételt meg (25. ábra). A legkisebb koncentrációnál ($3,61 \times 10^{-5}$ M) a CHCl_3 bomlására vonatkozó látszólagos kvantumhasznosítási tényező értéke közel egységnyi, $7,23 \times 10^{-5}$ M

kiindulási koncentrációnál kettőhöz közelít, $1,00 \times 10^{-4}$ M kiindulási koncentrációnál pedig eléri a négyet, vagyis ebben az esetben már a $\bullet\text{Cl}$ -ös láncbomlás dominál.



25. ábra

CHCl_3 bomlási sebessége annak kiindulási koncentrációja függvényében tiszta CHCl_3 (a), valamint CHCl_3 és CH_2Cl_2 elegyeinek (b) fotolízise esetén a hozzáadott CH_2Cl_2 koncentráció függvényében

●: CHCl_3 bomlásának sebessége; ■: CHCl_3 ($3,61 \times 10^{-5}$ M) bomlásának sebessége CH_2Cl_2 jelenlétében; ◆: CHCl_3 ($7,23 \times 10^{-5}$ M) bomlásának sebessége CH_2Cl_2 jelenlétében; ▲: CHCl_3 ($1,00 \times 10^{-4}$ M) bomlásának sebessége CH_2Cl_2 jelenlétében

Az oxigénmentes körülmények közt tapasztaltakkal ellentétben a CH_2Cl_2 hozzáadása a CHCl_3 -hoz egyik kiindulási koncentrációnál sem lassította annak bomlását, sőt a bomlási sebesség kismértékben növekedett, mivel a CH_2Cl_2 -ből keletkező peroxilgyökök további átalakulások során visszaszolgáltatták a $\bullet\text{Cl}$ -t (18. ábra). Ezzel ellentétben oxigénmentes körülmények között nemcsak a CH_2Cl_2 (54), hanem annak gyökrekombinációs termékei is elreagálnak a $\bullet\text{Cl}$ -kel, tovább erősítve a CH_2Cl_2 inhibáló hatását.

5.1.2.6. Részösszefoglalás

Klórozott metánok oxigénáramban végzett fotolízisének vizsgálata során megállapítottam, hogy azok bontásának hatékonysága szempontjából az ózon és a 254 nm hullámhosszúságú fény kombinációja elhanyagolható a 185 és 254 nm hullámhosszúságú fény kombinációjához képest.

A hidrogént tartalmazó klórozott metánok bomlási sebessége egy adott kiindulási koncentráció felett ugrásszerűen megnőtt, mivel a közvetlen fotolízis mellett a $\bullet\text{Cl}$ által iniciált láncbomlás vált dominánssá. A láncbomlást valószínűsíti, hogy a CHCl_3 és CH_2Cl_2 bomlására vonatkozó látszólagos kvantumhasznosítási tényező a kiindulási

koncentráció növelésével nőtt és jelentősen meghaladta az egységnyit. CCl_4 fotolízise esetén a látszólagos kvantumhasznosítási tényező oxigénáramban is egynél kisebb volt.

Oxigén jelenlétében peroxilgyökök képződése miatt a fotolízis során képződött széncentrumú gyökök rekombinációja erőteljesen háttérbe szorul. A peroxilgyökök, és a foszgén további átalakulása $\bullet\text{Cl}$ képződésével jár, jelentősen megnövelve ezáltal annak koncentrációját a reakcióelegyben.

Az ózon képződésére gyakorolt inhibíciós hatás a CCl_4 fotolízise esetén bizonyult a legerősebbnek és a CH_2Cl_2 csökkentette legkevésbé az ózon képződési sebességét, jól tükrözve az egyes klórozott metánok fotooxidációja során keletkezett $\bullet\text{Cl}$ koncentrációját.

A vízgőz megnövelte a CHCl_3 és CH_2Cl_2 bomlási sebességét, amit a víz és az $\bullet\text{O}$ közti reakcióban képződött $\text{HO}\bullet$ hidrogén-absztrakciós reakciójával értelmeztem. Ezt alátámasztja, hogy a bomlási sebesség növekedésével a HCl képződésének sebessége csökkent a $\bullet\text{Cl}$ és $\text{HO}\bullet$ hidrogén-absztrakciós reakcióinak kompetíciója miatt.

Kétkomponensű elegyek fotolízise során a CCl_4 erőteljesen megnövelte a CHCl_3 és a CH_2Cl_2 bomlási sebességét, ami ebben az esetben is a $\bullet\text{Cl}$ által iniciált reakciók relatív hozzájárulásának növekedésével értelmezhető.

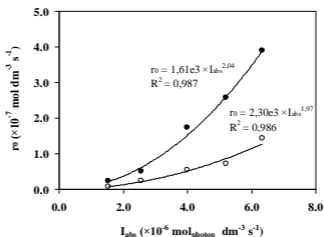
Az oxigénmentes körülmények közt tapasztaltakkal ellentétben a CHCl_3 számottevően megnövelte a CH_2Cl_2 bomlási sebességét, illetve a CH_2Cl_2 nem csökkentette a CHCl_3 bomlási sebességét, mivel a képződött gyökök és köztitermékek további átalakulása újabb $\bullet\text{Cl}$ képződését eredményezi.

5.2. Fenololdatok UV, UV/VUV fotolízisének, valamint heterogén fotokatalitikus átalakulásának összehasonlítása

A kísérleti munka ezen részében a fenol és bomlástermékeinek átalakulását vizsgáltam különböző módszerek alkalmazása során, azonos elektromos és geometriai paraméterekkel rendelkező kisnyomású higanygőzlámpákat és azonos kísérleti berendezést használva. Célom a fenol UV (254 nm) fotolízisének, VUV (185 nm) fotolízissel kombinált UV (254 nm) fotolízisének, heterogén fotokatalízissel kombinált UV fotolízisének ($\text{TiO}_2/254$ nm), valamint heterogén fotokatalízisének ($\text{TiO}_2/300\text{-}400$ nm) összehasonlítása volt, a fenol bomlásának és teljes mineralizációjának sebessége, valamint a képződött köztitermékek minőségének és mennyiségének, illetve azok képződésének és bomlásának sebessége szempontjából.

5.2.1. A fenol UV fotolízise; oldott oxigén és kiindulási koncentráció hatása

A fenol bomlásának kezdeti sebessége és az időegység alatt, egységnyi térfogatban elnyelt fotonok száma közötti másodfokú összefüggés (26. ábra) valószínűsíti, hogy a fenol fotolitikus átalakulásának első lépése egy kétfotonos folyamat.



26. ábra

A fenol bomlásának kezdeti sebessége az elnyelt fény fluxusának függvényében

●: oxigénnel telített oldat; ○: oxigénmentes oldat

A fenol moláris abszorbanciája 254 nm-en $516 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. A fenolmolekula a 254 nm hullámhosszúságú fény elnyelése következtében szingulett gerjesztett állapotba kerül,



mely belső átmenettel az alacsonyabb energiaszintű triplett gerjesztett állapotba alakul át [4,6,10,155],



vagy a HO-csoporton belüli kötés felszakadásával



fenoxigyökre és H•-re bomlik [7,42].

A legnagyobb valószínűséggel a gerjesztett állapotú fenolmolekula fotoionizációja következik be [4,6-8,10,15,39-46,155,156]. *Bussandri* és *Willigen* [42] megállapították, hogy 266 nm hullámhosszúságú fényvel besugárzott semleges és savas kémhatású vizes oldatokban

elsősorban fotoionizáció ($\Phi_e = 0,03$) játszódik le, amely mellett a homolitikus kötésfeszakadás ($\Phi_H \leq 0,002$) elhanyagolható.

A fenol fotoionizációja lehet egy- és kétfotonos folyamat [4,7,10-13]. A második foton abszorpciója következtében a triplett állapotú fenolmolekula fotoionizációja



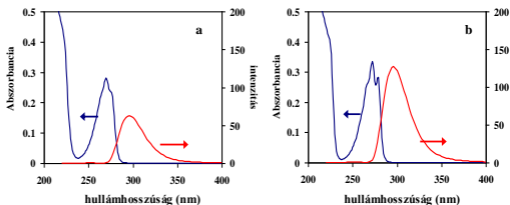
gyökkation és elektron létrejöttét eredményezi. Amennyiben a fenol deprotonált formája nyeli el a fényt, a fotoionizáció közvetlenül a szingulett gerjesztett állapotból történik meg, vagyis a gyökion képződése ebben az esetben egyfotonos [4,41,155].

5.2.1.1. Oldószer és oldott oxigén hatása a fotofizikai folyamatokra

A szingulett gerjesztett állapotú fenol többletenergiájától részben fluoreszcencia révén szabadul meg [6,10,157].



Vizes oldatokban a folyamat kvantumhasznosítási tényezője 0,21 [10]. A 254 nm hullámhosszúságú fény elnyelése következtében gerjesztett állapotba került fenolmolekula által kibocsátott fluoreszcens fény intenzitásának maximuma 298 nm-nél van (27. ábra).

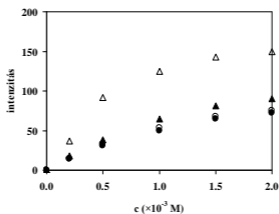


27. ábra

A fenol abszorbanciája és 254 nm hullámhosszúságú fényvel besugárzott, oxigénmentes, vizes (a) és acetonitriles (b) oldata által kibocsátott fluoreszcens fény intenzitása a hullámhosszúság függvényében

A gerjesztett állapotú molekulák egy része energiáttranszfer folyamatokban veszíti el többletenergiáját. Ennek megfelelően a gerjesztett állapot élettartamát csökkenthetik olyan

vegyületek/részecskék, amelyek képesek annak energiáját átvenni. Ilyen részecske lehet a molekuláris oldott oxigén. A gerjesztett aromás vegyületek és az alapállapotú oxigén közti energiáttranszfer folyamat révén az oxigén szingulett gerjesztett állapotba kerülhet, miközben az aromás reakciópartner visszajut alapállapotba [158]. A szingulett gerjesztett állapotú oxigén szerepe az aromás vegyületek fotokémiai átalakulásában jól ismert és széles körben



28. ábra

254 nm hullámhosszúságú fénnyel besugárzott fenololdat által kibocsátott fluoreszcens fény intenzitása (298 nm) a fenolkoncentráció függvényében

○: oxigénmentes, vizes oldat; ●: oxigénnel telített, vizes oldat; △: oxigénmentes, acetonitriles oldat; ▲: oxigénnel telített, acetonitriles oldat

vizsgált. Egyes kutatók szerint a fenol és a szingulett oxigén közti reakció a fenol kémiai átalakulásához vezet [15], míg mások szerint a fenol elsősorban a szingulett oxigén relaxációját segíti elő [12].

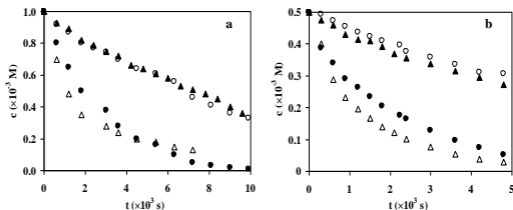
Az oxigén fotofizikai folyamatokban betöltött szerepének tisztázása miatt célszerűnek tartottam megvizsgálni, hogy jelenléte hogyan befolyásolja a fluoreszcens fény intenzitását (28. ábra). Acetonitriles oldatban az oxigén jelentős mértékben csökkentette a fluoreszcens fény intenzitását, vizes oldatban azonban nem volt rá hatással. A fluoreszcens fény intenzitása a fenolkoncentráció növelésével vizes és acetonitriles oldatokban egyaránt telítési jellegű, ami az önkilóttással magyarázható. Az oxigénnel telített oldatok által emittált fényintenzitások között számottevő különbség nem tapasztalható.

A fenolmolekula és szolvátburka között kialakuló kölcsönhatás befolyásolhatja a gerjeszthetőséget és a gerjesztett állapot élettartamát, ezen keresztül pedig a lejátszódó fotofizikai folyamatok kvantumhasznosítási tényezőjét [5,6,8,158,159]. A fenol moláris abszorbanciája acetonitrilben csak 15%-kal nagyobb, mint vízben (27. ábra), ami nem

indokolja, hogy oxigénmentes acetonitriles oldatban a fluoreszcens fényintenzitás közel kétszerese a vizes oldatban mértnek (27. és 28. ábra). A gerjesztett állapotú fenol relaxációjában a molekuláris oxigénnek való energiaátadás akkor játszhat számottevő szerepet, ha annak élettartama elegendően hosszú. Ebben az esetben természetesen az oxigénnek való energiaátadás és a fluoreszkálás útján történő relaxáció között kompetíció alakul ki. A kísérleti eredményekből arra következtethetünk, hogy a gerjesztett állapotú fenolmolekula élettartama acetonitrilben nagyobb, mint vízben.

Az oxigén vizes oldatokban nem befolyásolta a fluoreszcens fény intenzitását (28. ábra) ami arra utal, hogy nem befolyásolja a primer fotofizikai folyamatokat sem. Ennek következtében vizes fenololdatok fotolízise során szingulett gerjesztett állapotú oxigén képződésére nem kell számítanunk.

Az oldószer minőségétől függően a molekuláris oldott oxigén eltérően befolyásolta a fenol bomlásának sebességét. Az oxigén vizes oldatban jelentős mértékben megnövelte azt, ugyanakkor, acetonitrilt használva oldószerként, oxigénmentes oldatban volt nagyobb a bomlási sebesség (29. ábra). Oxigénnel telített acetonitriles és oxigénmentes vizes oldatban nemcsak a fluoreszcens fény intenzitása (28. ábra), hanem a fenol bomlási sebessége is (29. ábra) közel azonos volt.



29. ábra

A fenolkoncentráció az idő függvényében $1,0 \times 10^{-3}$ M (a) és $5,0 \times 10^{-4}$ M (b) kiindulási koncentráció esetén, 254 nm hullámhosszúságú fényvel besugárzott oldatokban

○: oxigénmentes vizes oldat; ●: oxigénnel telített vizes oldat; △: oxigénmentes acetonitriles oldat; ▲: oxigénnel telített acetonitriles oldat

Acetonitriles oldatban az oxigén hatása a fenol bomlási sebességére és a fluoreszcens fény intenzitására egyaránt azzal értelmezhető, hogy a gerjesztett állapot hosszabb élettartama miatt a fenolmolekulák oxigénmolekulákkal való ütközése lehetőséget teremt a fenol

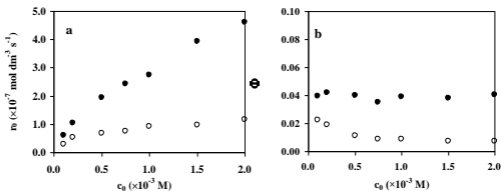
relaxációjára, mely a kémiai átalakulás szempontjából „zsákutcának” számít. A kísérleti eredmények arra is rámutatnak, hogy az acetonitrilben esetlegesen képződött szingulett gerjesztett állapotú oxigén nem tudja kompenzálni az alapállapotú oxigénmolekulának a gerjesztett állapotú fenol koncentrációjára gyakorolt hatását.

Ezzel a gondolatmenettel azonban nem magyarázható az a kísérleti tény, hogy az oxigén vizes oldatokban jelentősen megnövelte a fenol bomlási sebességét (29. ábra).

5.2.1.2. Oldott oxigén és kiindulási koncentráció hatása a fenol UV fotolízisére

Fenol vizes oldatának UV fotolízise során a fenol kezdeti bomlási sebessége a kiindulási koncentrációval - és az elnyelt fotonok számával - nőtt (30.a ábra). A fenol kezdeti bomlási sebességének és az elnyelt UV fény mennyiségének ismeretében kiszámolható a fenol bomlására vonatkozó látszólagos kvantumhasznosítási tényező. Audureau és munkatársai [47] a fenol levegővel telített vizes oldatának 254 nm hullámhosszúságú fényvel történő besugárzása során megállapította, hogy a kvantumhasznosítási tényező az 1,6-13,2 pH tartományban 0,12 és 0,02 között változik. Ezzel összhangban van az általam alkalmazott kísérleti körülmények között, oxigénnel telített, nem pufferelt közegben mért 0,04-es érték.

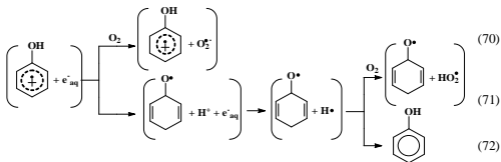
Az oxigén a fenol bomlási sebességét (30.a ábra) és a bomlásra vonatkozó látszólagos kvantumhasznosítási tényezőt (30.b ábra) egyaránt számottevően megnövelte.



30. ábra

A fenol kezdeti bomlási sebessége (a), valamint a fenol bomlására vonatkozó látszólagos kvantumhasznosítási tényező értéke (b) a fenolkoncentráció függvényében
 ●: oxigénnel telített oldat; ○: oxigénmentes oldat

Az oxigén hatása részben azzal értelmezhető, hogy elektronbefogóként ($k(\text{O}_2 + e_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-}) = 1,9 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [77]) gátolja a fenol fotoionizációja (68) során képződött gyökkation és e_{aq}^- rekombinációját (70).

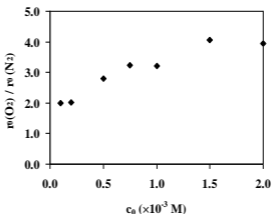


A létrejött gyökkation vizes közegben nem stabilis, deprotonálódva [43,160] rezonancia stabilizált fenoxigyökké alakul,



melyben a gyökcentrum legnagyobb valószínűséggel az oxigén- illetve az ahhoz képest orto vagy para helyzetű szénatomon helyezkedik el (73). A fenol átalakulása során a molekuláris oxigén mellett a H^+ is szerepelhet elektronbefogóként (13). A képződött H^{\bullet} és fenoxigyök rekombinációjának (72) lehetőségét a molekuláris oxigénnek a H^{\bullet} -re történő addicionálódása (14) erőteljesen lecsökkenti (71).

Az oxigénnel telített és oxigénmentes oldatokban mért kezdeti bomlási sebességek hányadosának fenolkoncentrációtól való függése mutatja, hogy az oxigén hatása a kiindulási koncentráció növelésével egyre határozottabban nyilvánul meg (31. ábra).



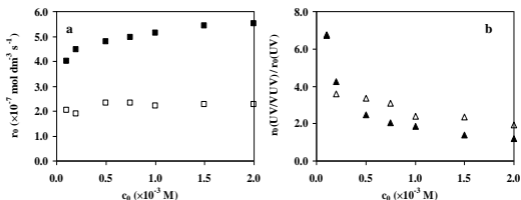
31. ábra

A fenol oxigénnel telített és oxigénmentes oldataiban mért kezdeti bomlási sebességek hányadosa a kiindulási fenolkoncentráció függvényében

A fenolkoncentráció növelésével a fotoionizáció következtében képződött O_2^{\bullet} és HO_2^{\bullet} koncentrációja is növekszik. Érdemes azt is megemlíteni, hogy a fenol és köztermékeinek oxidatív bomlása, fragmentációja feltehetően ebben az esetben is peroxilgyökök képződésével jár, amelyek egyik legjellemzőbb reakciója a O_2^{\bullet} és HO_2^{\bullet} elimináció. Valószínű, hogy az oldott oxigén hatásának fenolkoncentrációtól való függése azzal értelmezhető, hogy ezen oxigéntartalmú reaktív részecskék is szerephez jutnak a fenol átalakulásában a fenoxigyökkel ($k(C_6H_5O^{\bullet} + O_2^{\bullet}) = 2,0 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [161]) vagy közvetlenül a fenollal való reakcióik következtében.

5.2.2. A fenol UV/VUV fotolízise; oldott oxigén és kiindulási koncentráció hatása

UV/VUV lámpát használva, a 254 nm hullámhosszúságú UV fényhez képest kis intenzitású 185 nm hullámhosszúságú VUV fény jelentős mértékben megnövelte a fenol bomlásának sebességét (30. és 32. ábra). A VUV fény hatása elsősorban kis koncentrációknál számottevő: $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ kiindulási koncentrációnál közel hétszeresére növelte a kezdeti bomlási sebességet, egy nagyságrenddel nagyobb kiindulási koncentrációnál azonban már csak kétszeresére (32.b ábra).



32. ábra

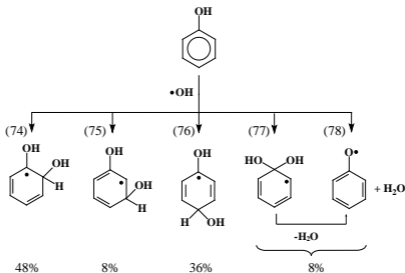
A fenol kezdeti bomlási sebessége a fenolkoncentráció függvényében UV/VUV fényvel besugárzott oldatokban (a), valamint a kezdeti bomlási sebességek hányadosa UV/VUV és UV fényvel besugárzott oldatokban (b) ■: oxigénnel telített, UV/VUV fényvel besugárzott oldatok; □: oxigénmentes, UV/VUV fényvel besugárzott oldatok; ▲: oxigénnel telített oldatok; △: oxigénmentes oldatok

Irodalmi adatok szerint a VUV fény teljes mértékben elnyelődik a lámpa fala mellett lévő vékony vízrétegben, a fenol általi elnyelés (a koncentrációviszonyok miatt) elhanyagolható.

Ennek megfelelően az UV/VUV lámpa által kibocsátott fény UV összetevőjét a fenol, VUV összetevőjét a víz abszorbeálja. A továbbiakban a víz VUV fotolízise (7) során képződött H• és HO• vagy rekombinálódik (9-11), vagy a fenollal lép reakcióba ($k(\text{H}\cdot + \text{fenol}) = 1,7 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [77] és $k(\text{HO}\cdot + \text{fenol}) = 1,4-1,8 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [162,163]), elindítva ezáltal annak gyökös átalakulását. UV/VUV fotolízis során kicsiny kiindulási koncentrációknál elsősorban a VUV sugárzás hatására képződött gyökök bontják a fenolt, a koncentráció növelésével azonban emellett egyre jelentősebbé válik a fenol UV fotolízise.

Az oldott oxigén hatása a fenol bomlási sebességére részben a fenol UV fotolízisének ismertett okokra (70,71) vezethető vissza. Másrészt, a molekuláris oxigén a H•-re addicionálódva (14) csökkenti a H• és HO• rekombinálódásának (9) lehetőségét. Ezáltal nő a HO• koncentrációja, valamint a redukáló tulajdonságú H• oxidáló tulajdonságú HO₂•-ké alakul (14), megnövelve így az oldat oxidáló képességét [164].

Általánosan elfogadott nézet a szakirodalomban, hogy az aromás vegyületek a H• és HO•-kel döntően addíciós reakcióba lépnek [165-172], melynek terméke a különböző pozíciókban szubsztituált ún. (di)hidroxiciklohexadienil típusú ((D)HCHD) gyök. *Mvula* és munkatársai [172] a HO• addícióját, valamint a keletkezett DHCHD-gyökből történő vízkilépést tanulmányozták. A fenolon lévő hidroxilcsoport irányító hatásának és a HO•



elektrofil tulajdonságának köszönhetően az addíció (74-77) szempontjából az orto (48%) és a para (36%) pozíció a kitüntetett. Az ipso helyzetbe történő HO• addíciót egy azonnali vízkilépés követi, fenoxigyököt eredményezve. A HO• nemcsak addíciós, hanem absztrakciós

reakcióban is elreagálhat a fenollal, amely szintén fenoxigyököt eredményez. Az irodalmi adatok egyértelműen azt mutatják, hogy az aromás vegyületek vizes oldatainak VUV fotolízise során a fenoxigyököt eredményező folyamatok jelentősége elhanyagolható az orto és para helyzetű HO• addíció mellett.

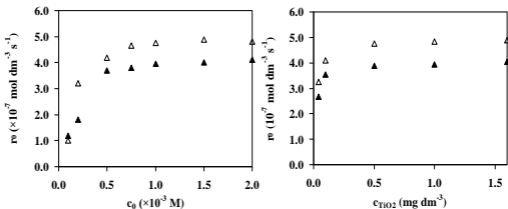
A képződött DHCHD-gyök többféle úton alakulhat át [165-172]. A fenoxigyökkel ellentétben a DHCHD-gyökök elreagálnak a molekuláris oxigénnel. Ennek sebességi együtthatója sok esetben megközelíti a diffúziókontrollált reakciók sebességi együtthatóinak értékét [118]. A molekuláris oldott oxigén addíciója a DHCHD-gyökre jelentős mértékben visszaszorítja annak dehidratációját és a gyökök rekombinációját. A fenol bomlását nemcsak a HO•, hanem a H• addíciója is elindíthatja. A keletkező HCHD-gyök a DHCHD-gyökhöz hasonló reakciókban vehet részt.

5.2.3. A fenol heterogén fotokatalitikus átalakulása; oldott oxigén és kiindulási koncentráció hatása

A fenol heterogén fotokatalitikus bontása során 254 nm-en valamint 300-400 nm tartományban sugárzó higanygőzlámpát és - az esetek többségében - 1,0 g dm⁻³ TiO₂ szuszpenzió töménységet alkalmaztam. A 254 nm-en sugárzó UV lámpát használva fényforrásként, TiO₂ jelenlétében a fenol átalakulása UV fotolízissel és heterogén fotokatalízis során is végbemehet. A fenol a 300 - 400 nm hullámhosszúságú fényt nem abszorbeálja.

TiO₂ (1,0 g dm⁻³) szuszpenzióban megvilágítás vagy oldott oxigén nélkül, illetve 300-400 nm hullámhosszúságú fényvel besugárzott, TiO₂-t nem tartalmazó, oxigénnel telített oldatokban a fenol ($c_0 = 1,0 \times 10^{-3}$ M) koncentrációja két óra alatt kevesebb, mint 5%-kal csökkent. Összehasonlításképpen, oxigénnel telített TiO₂ szuszpenzió megvilágítása esetén a fenol egy óra alatt teljes mértékben elbomlott, tehát annak átalakulásához a TiO₂, az oxigén és a megfelelő hullámhosszúságú fény együttes jelenléte szükséges. Az oxigén ebben az esetben elektronbefogóként (20) esszenciális szerepet tölt be, hatása elsősorban a fotogenerált töltéshordozók rekombinációjának gátlásán keresztül érvényesül.

A fenol kezdeti bomlási sebessége állandó TiO₂ szuszpenzió töménységénél a fenol kiindulási koncentrációjának növelésével egy telítési értékhez tartott (33.a ábra). Állandó kiindulási fenolkoncentrációnál a TiO₂ szuszpenzió töménységének növelésével szintén telítési görbét kaptam (33.b ábra). A mért telítési görbék összhangban vannak a heterogén fotokatalízisben elfogadott adszorpciós kinetikával.

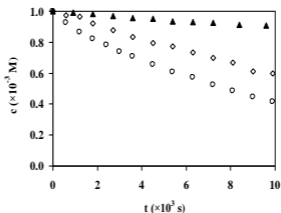


33. ábra

A fenol kezdeti bomlási sebessége a kiindulási fenolkoncentráció függvényében, állandó ($1,0 \text{ g dm}^{-3}$) TiO_2 szuszpenzió töménységénél (a), valamint a TiO_2 szuszpenzió töménységének függvényében, állandó ($1,0 \times 10^{-3}$ M) fenolkoncentrációnál

\blacktriangle : 254 nm hullámhosszúságú fény; \triangle : 300-400 nm hullámhosszúságú fény

254 nm hullámhosszúságú fényrel besugárzott TiO_2 szuszpenziókban a fenol átalakulása történhet közvetlen fotolízissel és heterogén fotokatalízissel egyaránt. Meglepő módon azonban, oxigénmentes $1,0 \text{ g dm}^{-3}$ töménységű TiO_2 szuszpenzió megvilágításakor a fenol bomlása elhanyagolható. Egy nagyságrenddel csökkentve a TiO_2 szuszpenzió töménységét, a fenol bomlási sebessége jelentősen megnövekszik, de még így is számottevően kisebb, mint TiO_2 nélküli oldatban (34. ábra).

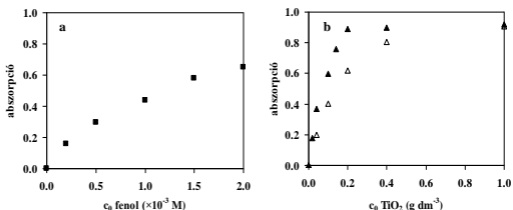


34. ábra

Fenolkoncentráció az idő függvényében $1,0 \times 10^{-3}$ M koncentrációjú, oxigénmentes, 254 nm hullámhosszúságú fényrel besugárzott szuszpenziókban

\circ : TiO_2 -ot nem tartalmazó oldat; \diamond : $0,1 \text{ g dm}^{-3}$ töménységű TiO_2 szuszpenzió; \blacktriangle : $1,0 \text{ g dm}^{-3}$ töménységű TiO_2 szuszpenzió

A fenol és a TiO_2 részecskék egyaránt elnyelik a 254 nm hullámhosszúságú fotonokat, minek következtében kompetitív fényabszorpció alakulhat ki közöttük. Ennek vizsgálata céljából aktinometriás méréseket végeztem. Az aktinometriás vas-oxalát oldat és a fényforrás közé TiO_2 -ot vagy fenolt tartalmazó vizes szuszpenziót/oldatot töltve meghatároztam, hogy a lámpa által kibocsátott fény hány százaléka nyelődik el. A mérési adatok (35. ábra) alapján



35. ábra

Fenololdat (a) és TiO_2 szuszpenzió (b) abszorpciója a koncentráció/töménység függvényében

■: fenololdat abszorpciója 254 nm-en; ▲: TiO_2 szuszpenzió abszorpciója 254 nm-en; △: TiO_2 szuszpenzió abszorpciója 300-400 nm tartományban

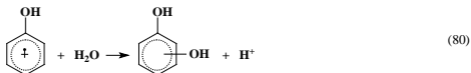
$1,0 \text{ g dm}^{-3}$ TiO_2 szuszpenzió töménységénél az UV fényt elsősorban a TiO_2 nyeli el. Ennek következtében a fenol UV fotolízise háttérbe szorul, annak átalakulása elsősorban heterogén fotokatalízis során megy végbe. Mindez felhívja a figyelmet a heterogén fotokatalízis egyik hátrányára is, miszerint a fotofizikai és fotokémia reakciók a szuszpenzió egy vékony rétegében játszódnak le, vagyis a rendszer - nemcsak a fényelnyelés, hanem a szerves vegyületek átalakulása szempontjából is - erőteljesen inhomogén.

Heterogén fotokatalízis során a fenol átalakulásának első lépése történhet a gerjesztett fotokatalizátor és a modellvegyület közti közvetlen tölté átmenet, vagy a $\text{HO}\cdot$ - a fenol VUV fotolízisének bemutatott - addíciója (74-77) következtében. A fenol és a gerjesztett fotokatalizátor közti tölté átmenet egy gyökkation létrejöttét eredményezi.



A képződött gyökkation az UV fotolízisének ismert módon deprotonálódással rezonancia

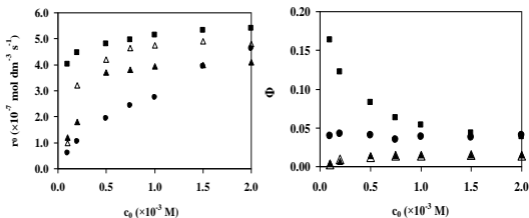
stabilizált fenoxi-, vagy nukleofil vízaddíció következtében DHCHD-gyökké alakulhat.



Ennek megfelelően, akár HO•, akár lyuk iniciálta a hidroxilácíót, mindkét esetben lehetőség van DHCHD-gyök képződésére. Ahhoz tehát, hogy heterogén fotokatalízis esetén meggyőzően bizonyíthassuk akár a HO•, akár a lyukak részvételét az oxidáció folyamatában, több oldalról is vizsgálnunk kell az átalakulást. Az egyes folyamatok azonosításában fontos szerepet tölthetnek be a félvezető felületén nem, vagy csak kismértékben adszorbeálódó, így a fotogenerált lyukakért nem versengő gyökfogók [88,89] (pl.: metanol). A segítségükkel nyert kinetikai információk birtokában következtethetünk a modellvegyületek átalakulását indító elemi kémiai lépésekre.

5.2.4. Az egyes módszerek hatékonyságának összehasonlítása

Az előzőekben tárgyalt módszerek hatékonyságát megbízhatóan hasonlíthattam össze a fenol kezdeti bomlási sebessége alapján, tekintettel arra, hogy minden esetben azonos elektromos és geometriai paraméterekkel rendelkező fényforrásokat és ugyanazon kísérleti berendezést alkalmaztam.



36. ábra

A kezdeti bomlási sebesség (a) és a látszólagos kvantumhasznosítási tényező (b) a kiindulási koncentráció függvényében oxigénnel telített oldatokban

●: UV fotolízis; ■: UV/VUV fotolízis; ▲: heterogén fotokatalízis (254 nm); △: heterogén fotokatalízis (300-400 nm)

A 36.a ábrán összefoglalt kísérleti eredmények szerint $c_0 < 5,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ kiindulási koncentrációknál az UV fotolízis alkalmazása során a legkisebb a fenol bomlási sebessége és

egyértelműen az UV/VUV fotolízis a leghatékonyabb. Nagyobb kiindulási koncentrációknál ($c_0 > 1,5 \times 10^{-4}$ M) a módszerek hatékonysága közti különbség lényegesen csökken.

Az összehasonlítás történet az elnyelt fény „hasznosítása” alapján, a látszólagos kvantumhasznosítási tényezők szerint (36.b ábra). A heterogén fotokatalízis, bár széles körben tanulmányozott és számos előnyös tulajdonsággal rendelkező módszer, kvantumhasznosítás szempontjából határozottan elmarad a - fenol bomlási sebessége szempontjából kevésbé hatékony - közvetlen fotolízis mögött. Ennek egyik oka, hogy a fotogenerált töltéshordozók jelentős része még hatékony elektronbefogó jelenlétében is rekombinálódik és csak csekély hányaduk eredményez kémiai átalakulást.

5.2.5. Gyökfogók hatása a fenol átalakulására

5.2.5.1. Metanol hatása a fenol bomlási sebességére UV/VUV fotolízis során

VUV fotolízis és heterogén fotokatalízis alkalmazásakor egyaránt van lehetőség HO• képződésére. A fenol bomlásának sebessége UV/VUV fotolízis esetén minden kiindulási koncentrációnál meghaladta az UV fotolízis során mért értékeket (32.b ábra), amit a VUV fény hatására keletkező (7) HO• által generált bomlással (74-77) értelmeztem. Ennek bizonyítása érdekében megvizsgáltam, hogy a metanol, mint HO•-fogó

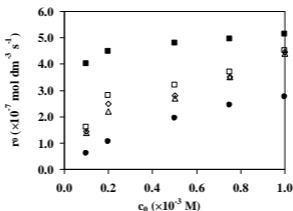


hogyan befolyásolja a fenol átalakulásának sebességét.

A metanol nem nyeli el a 254 nm hullámhosszúságú UV fényt, továbbá a fenol UV fotolízisében feltehetően nem képződik HO•. Ennek megfelelően, 254 nm hullámhosszúságú fényvel besugárzott oldatokban a metanol nem befolyásolta a fenol átalakulásának sebességét.

UV/VUV fényvel besugárzott oldatokban a metanol inhibíciós hatása a fenol kiindulási koncentrációjának növelésével csökkent és $1,0 \times 10^{-3}$ M felett már elhanyagolható (37. ábra) volt. Ez a koncentrációfüggés megerősítette a korábbi megállapítást, miszerint a HO•-ös reakciók relatív hozzájárulása a fenol bomlásához a kiindulási koncentráció növelésével csökken.

A metanol hozzáadása ugyan kisebb fenolkoncentrációknál jelentősen csökkentette a bomlási sebességet, azonban az még így is meghaladta a csak UV fényvel besugárzott oldatokban mért értékeket (37. ábra).



37. ábra

Metanol hatása a fenol bomlási sebességére oxigénnel telített oldatokban

- : UV/VUV fényvel besugárzott oldat; ●: UV fényvel besugárzott oldat; □: UV/VUV fényvel besugárzott oldat, 10^{-2} mol dm^{-3} metanol; ◇: UV/VUV fényvel besugárzott oldat, 10^{-1} mol dm^{-3} metanol; △: UV/VUV fényvel besugárzott oldat, 1,0 mol dm^{-3} metanol

A metanolból képződött hidroximetilgyökök (81) további átalakulása HO_2^\bullet képződésével jár:



Metanol jelenlétében így a HO^\bullet kisebb reaktivitású HO_2^\bullet -ké alakul át, ami a fenol bomlását fenoxigyök képződésén keresztül is elindíthatja. A képződött fenoxigyökök közvetlenül elreagálhat a HO_2^\bullet -kel, vagy az annak deprotonálódása során képződött $\text{O}_2^{\bullet-}$ -nal.

A metanol inhibíciós hatása oxigénmentes, UV/VUV fényvel besugárzott oldatokban is érvényesült. Oxigénnel telített $1,0 \times 10^{-4}$ M fenolkoncentrációjú oldatban 1,0 M koncentrációjú metanol 60-70%-kal csökkentette a kezdeti bomlási sebességet, míg oxigénmentes oldatban csupán 20%-kal. Ez alátámasztja, hogy oxigénmentes oldatban a HO^\bullet koncentráció jelentősen kisebb, mint oxigénnel telített oldatban [164],

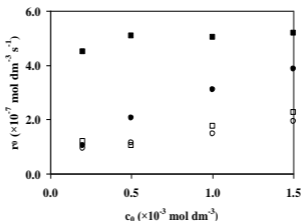
5.2.5.2. NaN_3 hatása a fenol bomlásának sebességére UV és UV/VUV fotolízis során

A fenol UV fotolízisének és a metanol hatásának tanulmányozása során felmerült, hogy a kisebb reaktivitású HO_2^\bullet és $\text{O}_2^{\bullet-}$ is szerephez jut a fenol átalakulásában. Ennek tisztázására

olyan gyökfogót kerestem, amely nemcsak a HO•, hanem a HO₂• és O₂• koncentrációját is számottevően csökkenti. Irodalmi adatok alapján [174-178] a NaN₃-ot választottam ki.

A NaN₃ - a metanollal ellentétben - UV és UV/VUV fényvel besugárzott oldatokban egyaránt csökkentette a fenol átalakulásának sebességét (38. ábra). Jelenlétében az UV és UV/VUV fényvel besugárzott oldatokban a fenol közel azonos sebességgel bomlott.

UV fényvel besugárzott 2,0×10⁻⁴ M koncentrációjú fenololdat esetén a NaN₃ inhibíciós hatása elhanyagolható, azonban nagyobb kiindulási koncentrációknál már közel felére



38. ábra

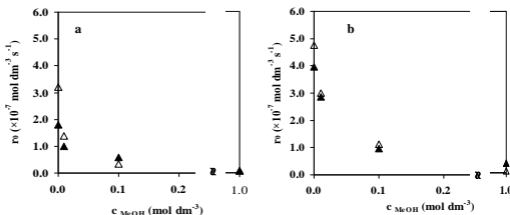
NaN₃ hatása a fenol bomlási sebességére különböző fenolkoncentrációjú, oxigénnel telített oldatokban
 ■: UV/VUV fényvel besugárzott oldat; ●: UV fényvel besugárzott oldat; □: UV/VUV fényvel besugárzott oldat, 10⁻² mol dm⁻³ NaN₃; ○: UV fényvel besugárzott oldat, 10⁻² mol dm⁻³ NaN₃

csökkenti a bomlási sebességet. Az eddig leírtak szerint a O₂• és HO₂• képződése részben a gerjesztett állapotú fenol további átalakulásához köthető, így koncentrációjuk a kiindulási fenolkoncentráció növelésével nő. A NaN₃ inhibíciós hatása, valamint annak koncentrációfüggése megerősíti a feltételezést, hogy a képződött O₂•, valamint HO₂• is számottevő szerepet játszik a fenol átalakulásában, UV és UV/VUV fényvel besugárzott oldatokban egyaránt.

5.2.5.3. Metanol hatása a fenol bomlásának sebességére heterogén fotokatalízis során

Heterogén fotokatalízis alkalmazása során a metanol - mely a fenolhoz hasonlóan csak kismértékben adszorbeálódik a TiO₂ felületén - erőteljesen inhibálta a fenol bomlását 2,0×10⁻⁴ M (39.a ábra) és 1,0×10⁻³ M (39.b ábra) kiindulási fenolkoncentrációknál. Ez arra

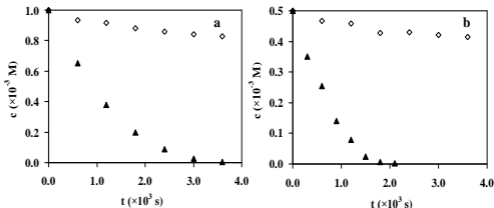
utal, hogy a fenol átalakulása vizes TiO_2 szuszpenziók UV fényvel való megvilágítása során elsősorban $\text{HO}\cdot$ -ös folyamatokon keresztül történik.



39. ábra

Metanol hatása a fenol bomlásának kezdeti sebességére $2,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ (a) és $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ (b) fenolkoncentráció és $1,0 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$ szuszpenzió töménység esetén
▲: 254 nm; △: 300-400 nm

Ennek további igazolására elvégeztem egy kísérletet, amely során a fenolt nem vízben, hanem acetonitrilben oldottam fel, kizárva így a $\text{HO}\cdot$ képződésének lehetőségét. A bontáshoz használt katalizátort két órán keresztül 150°C -on hőkezelttem a felületen adszorbeált víz eltávolítása érdekében. A bomlási sebesség acetonitrilben messzemenően kisebb volt, mint vizes szuszpenzióban (40. ábra) megerősítve ezáltal, hogy a fenol közvetlen töltésátmenettel való átalakulása elhanyagolható annak gyökös átalakulásához képest.



40. ábra

Fenolkoncentráció az idő függvényében vizes és acetonitriles, 300-400 nm hullámhosszúságú fényvel megvilágított, $1,0 \text{ g dm}^{-3}$ töménységű TiO_2 szuszpenziókban $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ (a) és $5,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ (b) kiindulási fenolkoncentráció esetén

▲: vizes szuszpenzió; ◇: acetonitriles szuszpenzió

5.2.6. *Részösszefoglalás*

A fenol vizes oldatának UV és UV/VUV fotolízise, valamint heterogén fotokatalitikus átalakulása során vizsgáltam a fenol kiindulási koncentrációjának, a molekuláris oldott oxigénnek és különböző gyökfogóknak a hatását a fenol bomlási sebességére.

UV fotolízis során a fenol átalakulásának sebessége a kiindulási koncentráció - és ennek következtében az elnyelt fénymennyiség - növelésével nőtt. A fenol UV/VUV fotolízise esetén a bomlási sebesség jelentősen kisebb koncentrációfüggést mutatott, mint UV fotolízis esetén. A fenol heterogén fotokatalitikus átalakulása során a bomlási sebesség a fenol koncentrációjának és a TiO_2 szuszpenzió töménységének a növelésével egyaránt telítési görbe szerint változott.

A 254 nm hullámhosszúságú fényvel megvilágított TiO_2 szuszpenziókban a fenol közvetlen fotolízise elhanyagolható, mert az alkalmazott szuszpenzió töménységénél az UV fény szinte teljes mennyiségét a TiO_2 nyeli el.

Az oldott oxigén számottevően megnövelte a fenol bomlási sebességét UV fotolízis során. A fluoreszcenciás mérések eredményei szerint az oxigén szerepe a fotolízis során lejátszódo elsődleges fotofizikai folyamatokra alárendelt. Hatása egyrészt elektronbefogó szerepével, másrészt a képződött oxigéntartalmú reaktív részecskék ($\text{HO}_2^\bullet, \text{O}_2^\bullet$) szerepével értelmezhető.

A metanol, mint HO^\bullet -fogó a fenol bomlási sebességét annak kiindulási koncentrációjától függő mértékben csökkentette UV/VUV fényvel besugárzott oldatokban. Oxigén jelenlétében a fenol bomlási sebessége metanolt tartalmazó UV/VUV fényvel megvilágított oldatokban nagyobb, mint UV fényvel besugárzott oldatokban. Erőteljesebb gyökfogót (NaN_3) alkalmazva a fenol átalakulásának sebessége UV és UV/VUV fényvel besugárzott oldatokban egyaránt csökkent és azonos kiindulási koncentrációknál gyakorlatilag megegyezett, bizonyítva a HO_2^\bullet és/vagy O_2^\bullet szerepét a fenol fotolitikus átalakulásában.

A metanol hozzáadása jelentősen csökkentette a fenol heterogén fotokatalitikus átalakulásának sebességét. Acetonitrilt használva oldószerként a bomlás sebessége számottevően kisebb, mint azonos körülmények között, vizes szuszpenzióban. Az eredmények alátámasztják, hogy a fenol vizes közegű heterogén fotokatalitikus bomlása során az átalakulás elsősorban HO^\bullet -ös folyamatokon keresztül történik.

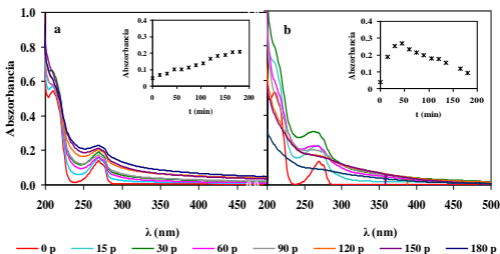
5.2.7. Közttermékek képződése és bomlása

5.2.7.1. A besugárzott oldatok spektrumainak változása az idő függvényében.

A fenol fotolízise valamint heterogén fotokatalitikus átalakulása során olyan közttermékek (hidroxilált aromás közttermékek, aromás dimerek, esetleg polimerek, telítetlen karbonsavak) képződésére lehet számítani, melyek szintén elnyelik a 254 nm hullámhosszúságú fényt. Ennek megfelelően, érdekesnek tartottam egy adott fenolkoncentrációnál ($5,0 \times 10^{-4}$ M) összehasonlítani az oldatrészletek spektrumait.

5.2.7.1.1. Fenololdatok UV fotolízise

Az oxigénmentes és oxigénnel telített oldatok UV fotolízise során a 254 nm-en mért abszorbanciák időfüggései között jelentős eltérés tapasztalható (41. ábra). Az oxigénmentes oldat abszorbanciája folyamatosan nőtt (41.a ábra) a besugárzás ideje alatt. Nagy valószínűséggel ez a fenoxigyökök dimerizálódása [44,179-184], illetve oligomerizálódása során képződött termékekre utal, melyek moláris abszorbanciája jelentősen meghaladja a fenolét. *Joschek* és *Miller* [44] 254 nm hullámhosszúságú fényvel besugárzott fenololdatokban dihidroxibifenolok képződését mutatta ki, melyek moláris abszorbanciája egy nagyságrenddel nagyobb, mint a fenolé. A bifenolokból fotolízissel újabb gyökök képződnek, melyek további gyökrekombinációs vagy gyűrűfelnyílási reakciókban alakulhatnak át.

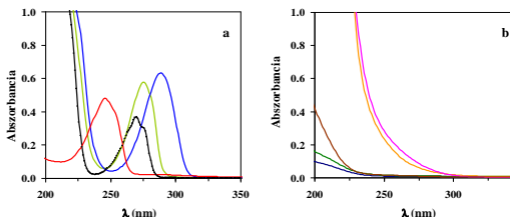


41. ábra

$5,0 \times 10^{-4}$ M kiindulási koncentrációjú, oxigénmentes (a) és oxigénnel telített (b) fenololdat UV fotolízise során mért spektrumok ($l = 0,2$ cm), valamint az oldatok 254 nm-en mért abszorbanciája az idő függvényében (beékelte ábra)

Oxigénmentes fenololdat besugárzásakor annak enyhe zavarosodása figyelhető meg. Figyelembe véve, hogy a bifenolok oldhatósága vízben kicsiny, feltételeztem, hogy a fenoxigyökök dimerizálódása, oligomerizálódása során képződött aromás vegyületek okozták az oldat zavarosodását. Ennek igazolására tömegspektrometriás méréseket végeztem. A mérési eredmények valószínűsítették, hogy oxigénmentes oldatban 2,2-bifenol, valamint az ebből képződött gyökök, illetve a fenoxigyökök további rekombinációjával három és négy aromás gyűrűt tartalmazó oligomerek képződnek.

Oxigénnel telített oldatok fotolízise során az oldat zavarosodását nem tapasztaltam, és tömegspektrométerrel nem tudtam dimerizálódott termékeket kimutatni. A molekuláris oxigén nem reagál el közvetlenül a fenoxigyökkel [117,119], de jelenléte nagymértékben visszaszorítja azok dimerizálódását [181-184]. A besugárzott, oxigénnel telített oldat abszorbanciája az idő függvényében kezdetben meredeken nőtt, majd erőteljesen csökkent (41.b ábra). Az oxigénnel telített oldatokban kimutatott köztitermékek közül számos szintén elnyeli a 254 nm hullámhosszúságú fényt (42. ábra). Tekintettel ezen köztitermékek 254 nm-en mért moláris abszorbanciájára és koncentrációjára, jelenlétük nem indokolja az oldat abszorbanciájának ilyen mértékű növekedését. A képződött dihidroxibenzolok koncentrációja és az abszorbancia egyaránt 50 perces besugárzás után érte el a maximális értéket, ami arra



42. ábra

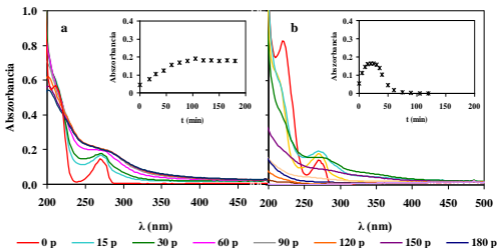
Fenol, 1,2-dihidroxibenzol, 1,4-dihidroxibenzol és 1,4-benzokín (a), valamint maleinsav, fumársav, almasav, borkősav és oxálsav spektrumai (b) ($l = 0,50$ cm, $c = 5,0 \times 10^{-4}$ M, kivéve benzokín: $c = 1,0 \times 10^{-4}$ M)
- fenol; - 1,2-dihidroxibenzol; - 1,4-dihidroxibenzol; - 1,4-benzokín; - fumársav; - maleinsav; - oxálsav;
- borkősav; - almasav

enged következtetni, hogy a dihidroxibenzolok keletkezése együtt járhat olyan fotolabilis vegyületek képződésével (aromás peroxidok, hidroperoxidok, szemikínonok), melyek moláris abszorbanciája számottevően meghaladja a fenolét, vagy az általam detektált köztitermékeket.

5.2.7.1.2. Fenololdatok UV/VUV fotolízise

Oxigénmentes fenololdat UV/VUV fotolízise során az abszorbancia az idő függvényében (43.a ábra) - az UV fotolízishez hasonlóan (42.a ábra), de az ott tapasztaltnál meredekebben - nőtt. Ezt ebben az esetben is a fenol átalakulása során képződött fenoxi-, illetve HCHD és DHCHD-gyökök rekombinációjával értelmeztem.

Oxigénnel telített oldatok UV/VUV fotolízise során a 254 nm-en mért abszorbancia szintén maximumgörbe szerint változott (43.b ábra). Az UV/VUV fotolízisnél mért maximális abszorbanciaérték csak kétharmada az UV fotolízisnél mért értéknek és sokkal gyorsabban csökken (42.b és 43.b ábra). Ennek egyik lehetséges magyarázata, hogy a HCHD és DHCHD-gyökök további átalakulása olyan köztitermékek képződésével jár, melyek abszorbanciája 254 nm-en kisebb, mint a fenoxigyökből képződött köztitermékeké, illetve hogy a HO• nemcsak a fenol, hanem a fenol fotolízise során képződött köztitermékek bontásában is igen hatékony.



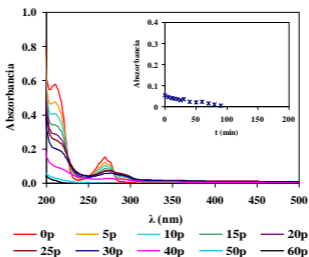
43. ábra

$5,0 \times 10^{-4}$ M kiindulási koncentrációjú, oxigénmentes (a) és oxigénnel telített (b) fenololdat UV/VUV fotolízise során mért spektrumok, valamint az oldatok 254 nm-en mért abszorbanciája az idő függvényében (beékelte ábra)

5.2.7.1.3. Fenololdatok heterogén fotokatalitikus átalakulása

A fenol vizes oldatának fotolízisével tapasztaltakkal ellentétben, heterogén fotokatalitikus bontás során a 254 nm-en mért abszorbancia a szuszpenzió besugárzása

idejével csökkent (44. ábra). Az előzőekben ismertetett kísérleti eredmények arra utalnak,



44. ábra

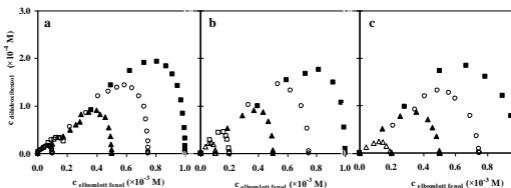
$5,0 \times 10^{-4}$ M kiindulási fenolkoncentrációjú, oxigénnel telített, $1,0 \text{ g dm}^{-3}$ töménységű TiO_2 szuszpenzió 254 nm hullámhosszúságú fényvel való besugárzása során kapott szűrletek spektrumai, valamint azok 254 nm-en mért abszorbanciája az idő függvényében (beékelt ábra)

hogy a fenol heterogén fotokatalízise során a bomlás elsősorban $\text{HO}\cdot$ -kel való reakciókon keresztül zajlik. A fenol fotolízise (UV és UV/VUV), valamint heterogén fotokatalízise során felvett spektrumok, és a 254 nm-en mért abszorbanciák időfüggésének (42-44. ábra) összehasonlítása arra enged következtetni, hogy azon köztermékek képződése, melyek moláris abszorbanciája az UV tartományban számottevően meghaladja a fenolét elsősorban a fenoxi- és nem a DHCHD-gyökök képződéséhez köthető.

5.2.7.2. Aromás köztermékek képződése és bomlása a fenol átalakulása során

Oxigénnel telített oldatokban a fenol átalakulása során minden esetben 1,2- és 1,4-dihidroxibenzol képződött, melyek a fenol bomlásával egyidejűleg keletkeztek és bomlottak el.

Mindhárom módszer alkalmazásakor a felhalmozódási szakaszban az időegység alatt képződött 1,2- és 1,4-dihidroxibenzol koncentrációjának összege 25-30%-a volt az elbomlott fenol koncentrációjának (45. ábra). Oxigénmentes oldatokban az 1,2- és 1,4-dihidroxibenzol koncentrációja ($< 5 \times 10^{-6}$ M) elhanyagolható volt.



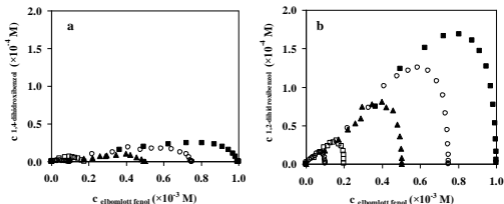
45. ábra

A fenol UV (a), UV/VUV fotolízise (b) és heterogén fotokatalízise (254 nm , $1,0\text{ g dm}^{-3}\text{ TiO}_2$) során képződött 1,4- és 1,2-dihidroxibenzol koncentrációjának összege az elbomlott fenol koncentrációjának függvényében

△: $1,0 \times 10^{-4}\text{ M}$; □: $2,0 \times 10^{-4}\text{ M}$; ▲: $5,0 \times 10^{-4}\text{ M}$; ○: $7,5 \times 10^{-4}\text{ M}$; ■: $1,0 \times 10^{-3}\text{ M}$

5.2.7.2.1. Aromás köztermékek képződése és bomlása a fenol UV fotolízise során

A fenol UV fotolízisének során a 1,2-dihidroxibenzol koncentrációja számottevően meghaladta az 1,4-dihidroxibenzolét (46. ábra). (A 46., 48. és 49. ábrákon az összehasonlíthatóság kedvéért azonos léptékű skálát alkalmaztam.)



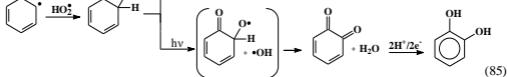
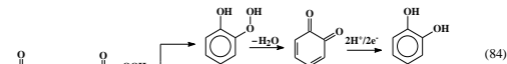
46. ábra

A fenol UV fotolízise során képződött 1,4- (a) és 1,2-dihidroxibenzol (b) koncentrációja az elbomlott fenol koncentrációjának függvényében

△: $1,0 \times 10^{-4}\text{ M}$; □: $2,0 \times 10^{-4}\text{ M}$; ▲: $5,0 \times 10^{-4}\text{ M}$; ○: $7,5 \times 10^{-4}\text{ M}$; ■: $1,0 \times 10^{-3}\text{ M}$

Molekuláris oldott oxigén jelenlétében a fenol fotolízise esetén az oldószerkatalízisban képződött HO_2^{\bullet} és fenoxigyök (70,71) nagy valószínűséggel rekombinálódik. Skokov és munkatársai [185] elméleti számításokkal igazolták, hogy a fenoxigyök és HO_2^{\bullet}

rekombinációjából származó addukt további átalakulása dihidroxibenzolok képződését eredményezheti. Számításaik szerint a C_6H_5O-OOH adduktból - a legnagyobb valószínűséggel - vízkilépéssel és benzokinonon keresztül képződik a dihidroxibenzol (84).



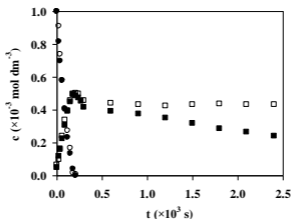
Egy másik lehetőség a C_6H_5O-OOH addukt fotolitikus átalakulása (85) [186]. A fotolízis következtében képződő szemikínonyok igen hatékony hidrogén donor, ugyanakkor a $HO\cdot$ egyik jellemző reakciója a hidrogén-absztrakció. Ennek megfelelően még az oldószerkalitkában megtörténik az $HO\cdot$ általi hidrogén-absztrakció [183].

Az 1,4-dihidroxibenzol képződése a C_6H_5O-OOH adduktból vízkilépéssel (84) sztérikusan sokkal kedvezőtlenebb, mint az 1,2-dihidroxibenzolé. A C_6H_5O-OOH addukt fotolízisen keresztül történő (85) képződés során a sztérikus gát nem jelentkezik. A dihidroxibenzoloknak koncentrációeloszlása (46. ábra) arra enged következtetni, hogy azok képződése elsősorban vízkilépéssel (84) játszódik le.

A NaN_3 , mint gyökfagó nemcsak a fenol átalakulási sebességét befolyásolta (38. ábra). NaN_3 -ot tartalmazó, oxigénnel telített fenoldat UV és UV/VUV fotolízise során nem képződtek dihidroxibenzolok, ami alátámasztja, hogy ezen köztitermékek képződéséhez $HO_2\cdot$ vagy $O_2\cdot$ szükséges.

Az előzőekben ismertetett reakciómechanizmus (84) szerint a dihidroxibenzolok képződése benzokinonon keresztül történik. A kinonok oxidáló sajátosságú vegyületek, redukcióval igen könnyen dihidroxibenzollá alakíthatók. A benzokinon két izomerje közül az orto-izomer oxidáló hatása erősebb [187,188]. Az 1,2-benzokinon szerkezeti adottságokból adódóan rendkívül bomlékony vegyület.

A fenol UV fotolízise során a képződött benzokinon koncentrációja az elbomlott fenolénak csupán 2-3%-át tette ki. A behatóbb megismerés céljából elvégeztem néhány mérést a benzokinon fotolízisére vonatkozóan. $1,0 \times 10^{-3}$ M kiindulási koncentrációjú oldat besugárzása során a benzokinon 5 perc alatt teljes mértékben elbomlott, átalakulásának sebessége független volt az oxigén jelenlététől (47. ábra) és több mint 14-szerese a fenolénak.



47. ábra

1,4-benzokín és 1,4-dihidroxibenzol koncentrációja a besugárzás idejének függvényében az 1,4-benzokín UV fotolízise során

- : 1,4-benzokín, oxigénnel telített oldat; ○: 1,4-benzokín, oxigénmentes oldat; ■: 1,4-dihidroxibenzol, oxigénnel telített oldat; □: 1,4-dihidroxibenzol, oxigénmentes oldat

Oxigénnel telített és oxigénmentes oldatokban az elbomlott benzokín felét tudtam 1,4-dihidroxibenzolként mérni, ami egyrészt arra utal, hogy a molekuláris oxigénnek közvetlenül nincs szerepe a benzokín dihidroxibenzollá alakulásában, másrészt a dihidroxibenzol képződésével egyidejűleg egyéb (feltehetően gyűrűfelylással járó) oxidációs folyamatoknak is le kell játszódniuk.

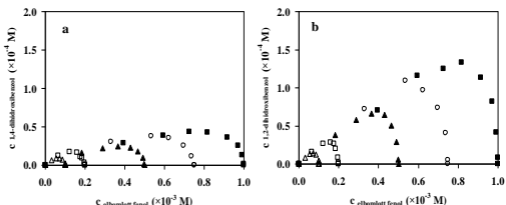
A benzokín gyors átalakulásának egyik oka, hogy moláris abszorbanciája 254 nm-en ($8364 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$) jelentősen meghaladja a fenolét ($516 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$) (42. ábra). Érdeemes megemlíteni azt is, hogy míg a fenol és a dihidroxibenzolok 254 nm hullámhosszúságú fényel megvilágítva erőteljesen fluoreszkálnak, addig az 1,4-benzokín esetében fluoreszcens fény kibocsátása nem figyelhető meg.

Oxigénnel telített fenololdatok UV fotolízise során a dihidroxibenzolok keletkezése és bomlása alatt az oldat színe sárgászörszre változott. Benzokín fotolízise esetén szintén megjelent az előbb említett intenzív sárgászörsz szín. Az irodalom szerint a benzokínok képződése és bomlása szemikínokon keresztül történik [182,183,189], melyek jelenlétére utalhat az oldat általam tapasztalt színváltozása [190].

5.2.7.2.2. Aromás köztitermek képződése és bomlása a fenol UV/VUV fotolízise során

A fenol UV/VUV fotolízise esetén is több 1,2-dihidroxibenzol képződött, mint 1,4-dihidroxibenzol (48. ábra). A két aromás köztitermék koncentrációjának összege UV és

UV/VUV fényvel besugárzott oldatokban megegyezett (45. ábra), azonban a 185 nm hullámhosszúságú fény jelenlétében számottevően több 1,4- (46.a és 48.a ábra) és valamivel kevesebb 1,2-dihidroxibenzol (46.b és 48.b ábra) képződött, mint a kizárólag 254 nm hullámhosszúságú fényvel besugárzott oldatokban.

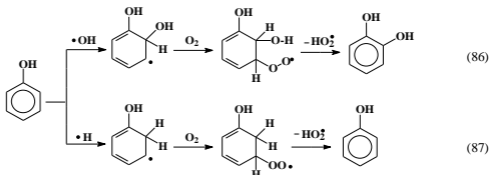


48. ábra

A fenol bomlása során képződött 1,4- (a) és 1,2-dihidroxibenzol koncentrációja (b) az elbomlott fenol koncentrációjának függvényében, UV/VUV fényvel besugárzott oldatokban
 \triangle : $1,0 \times 10^{-4}$ M; \square : $2,0 \times 10^{-4}$ M; \blacktriangle : $5,0 \times 10^{-4}$ M; \circ : $7,5 \times 10^{-4}$ M; \blacksquare : $1,0 \times 10^{-3}$ M

Vizes oldatok VUV fotolízise során a fenol gyökös bomlására feltételezett reakciómechanizmus szerint az átalakulás első lépése a HO• vagy H• addíciója az aromás gyűrűre. A fenolon lévő HO-csoport irányító hatása következtében orto (48%) és para (36%) helyzetű HO• addíció (69,71) a kedvezményezett [173].

Oxigénnel telített oldatokban a keletkezett DHCHD-gyök további átalakulása során a legvalószínűbb lépés a molekuláris oxigén addíciója. A létrejött peroxilgyökből a dihidroxibenzol HO₂• eliminációval képződhet (86) [117]. Természetesen az oxigén addícióját követő HO₂• elimináció a HCHD-gyök átalakulása esetén is lejátszódhat. Ez a reakciósor (87) azonban a fenolt szolgáltatója vissza.

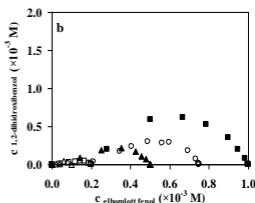
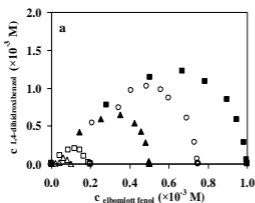


A molekuláris oldott oxigén H•-re való addíciója (14) jelentősen lecsökkenti a H• és megnöveli a HO• koncentrációját. Figyelembe véve azt is, hogy a fenol HO•-kel való reakciójának sebességi együtthatója egy nagyságrenddel meghaladja a H•-kel való reakciót, valamint a H•-kel való reakció oxigén jelenlétében lehetőséget teremt a kiindulási vegyületre való visszaalakulásra (87), a fenol VUV fotolízise során valószínűleg a HO• szerepe a meghatározó.

Az 1,4-dihidroxibenzol képződése a fenoxigyökből az 1,2-dihidroxibenzoléval (84) ellentétben szterikusan gátolt. A fenol és HO• közti reakció következtében képződött 1,4- és 1,2-DHCHD-peroxilgyökből ugyanakkor azonos valószínűséggel képződhet dihidroxibenzol (86). A fenol UV és UV/VUV fotolízise során a dihidroxibenzolok koncentrációeloszlásában megnyilvánuló különbség jól tükrözi a HO•-ös folyamatok relatív hozzájárulását képződésükhöz. UV/VUV fotolízisnél $1,0 \times 10^{-4}$ M fenolkoncentrációnál az 1,4-dihidroxibenzol koncentrációjának maximális értéke 65%-a az 1,2-dihidroxibenzolénak (47. ábra). Egy nagyságrenddel nagyobb ($1,0 \times 10^{-3}$ M) kiindulási koncentrációnál ez lecsökken 32%-ra, közelítve az UV fotolízisnél mért, kiindulási koncentrációtól független 18-20%-os értékhez (46. ábra).

5.2.7.2.3. Aromás köztermekek képződése és bomlása a fenol heterogén fotokatalitikus átalakulása során

A fenol heterogén fotokatalitikus átalakulása - az eddig bemutatott eredmények szerint - elsősorban a HO•-kel való reakciókon keresztül zajlik, tehát a dihidroxibenzolok feltehetően a fenol VUV fotolízisének ismert mechanizmus (86) szerint képződnek. A fenolos OH-csoport irányító hatásának következtében (74,76) várhatóan több 1,2-dihidroxibenzol képződik, mint 1,4-dihidroxibenzol. Korábban a fenol VUV fotolízisét vizsgáltam [191] 172 nm hullámhosszúságon sugárzó excimer lámpát használva fényforrásként. Ebben az esetben az 1,2-dihidroxibenzol koncentrációja közel 25-30%-kal haladta meg az 1,4-dihidroxibenzol koncentrációját, jól tükrözve a HO• orto- és para-helyzetű szénatomra történő addíciójának valószínűségét. Ezzel ellentétben, UV fényvel besugárzott TiO₂ szuszpenziókban a kísérleti eredmények szerint egyértelműen az 1,4-dihidroxibenzol képződése a kedvezményezettebb (49. ábra).



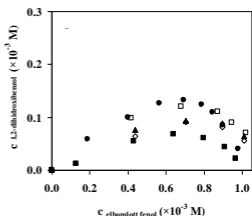
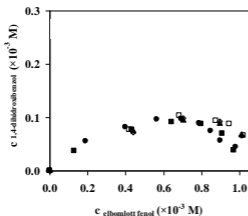
49. ábra

A fenol heterogén fotokatalitikus átalakulása során képződött 1,2- és 1,4-dihidroxibenzol koncentrációja, valamint ezek koncentrációjának összege az elbomlott fenol koncentrációja függvényében oxigénnel telített, 365 nm hullámhosszúságú fényvel besugárzott $1,0 \text{ g dm}^{-3}$ töménységű TiO_2 szuszpenziókban

△: $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$; □: $2,0 \times 10^{-4} \text{ M}$; ▲: $5,0 \times 10^{-4} \text{ M}$; ○: $7,5 \times 10^{-4} \text{ M}$; ■: $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$

A $\text{HO}\cdot$ koncentráció feltehetően a TiO_2 felszínének közvetlen közelében a legnagyobb, mivel az adszorbeálódott hidroxidionokból és vízmolekulákból képződik (18,19). A VUV fotolízis és heterogén fotokatalízis vizsgálata során kapott eltérő termékeloszlás egyik lehetséges magyarázata, hogy TiO_2 szuszpenzióban a $\text{HO}\cdot$ -ös folyamatok jelentős része nem az oldatfázisban, hanem a TiO_2 részecskék felületén, sztérikusan gátolt körülmények között megy végbe.

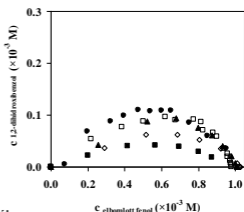
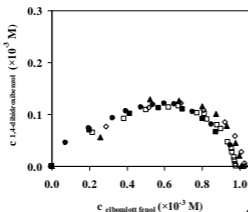
A TiO_2 szuszpenzió töménységének növelésével tovább növelhetjük annak valószínűségét, hogy a fenol átalakulása a TiO_2 részecskék felszínén játszódik le.



50. ábra

A fenol heterogén fotokatalitikus átalakulása során képződött 1,2- és 1,4-dihidroxibenzol koncentrációja az elbomlott fenol koncentráció függvényében oxigénnel telített, 254 hullámhosszúságú fényvel besugárzott $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ fenolkoncentrációjú TiO_2 szuszpenziókban

●: $0,04 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$; □: $0,1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$; ▲: $0,5 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$; ◇: $1,0 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$; ■: $1,6 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$



51. ábra

A fenol heterogén fotokatalitikus átalakulása során képződött 1,2- és 1,4-dihidroxibenzol koncentrációja az elbomlott fenol koncentráció függvényében oxigénnel telített, 300-400 nm hullámhosszúságú fényvel besugárzott $1,0 \times 10^{-3}$ M fenolkoncentrációjú TiO_2 szuszpenziókban

●: $0,04 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$; □: $0,1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$; ▲: $0,5 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$; ◇: $1,0 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$; ■: $1,6 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$

A továbbiakban megvizsgáltam, hogy a TiO_2 szuszpenzió töménysége befolyásolja-e a képződött 1,2- és 1,4-dihidroxibenzol koncentrációját, illetve azok arányát (50. és 51. ábra). A TiO_2 szuszpenzió töménységének növelése nem volt hatással az 1,4-dihidroxibenzol koncentrációjára, azonban meggyőzően csökkentette az 1,2-dihidroxibenzolét, alátámasztva ezzel elméletünket.

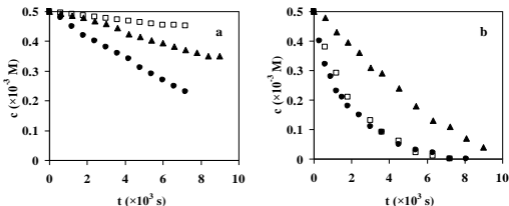
5.2.7.2.4. Aromás közítermékek átalakulása

A vízisztítási módszerek alkalmazhatóságának tanulmányozása során célszerű nemcsak a modellvegyület, hanem az annak átalakulása során képződött közítermékek bomlását is megvizsgálni. Ennek megfelelően, a továbbiakban tanulmányoztam az 1,2- és 1,4-dihidroxibenzol UV, UV/VUV fotolízisét és heterogén fotokatalitikus bomlását (fenolt nem tartalmazó oldatokban), hogy megbízhatóbb képet kapjak az aromás vegyületek átalakulásáról.

5.2.7.2.4.1. Aromás közítermékek UV fotolízise

A fenol átalakulása során képződött dihidroxibenzolok bomlása a fenoléhoz hasonlóan történhet UV fotolízissel, mivel mindkettő elnyeli a 254 nm hullámhosszúságú fényt. Az 1,2-dihidroxibenzol moláris abszorbanáciája ($439 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$) számottevően meghaladja az

1,4-dihidroxi-benzolét ($110 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$). Mindkét vegyület UV fotolízise a fenoléval analóg módon megy végbe [192].



52. ábra

Fenol, 1,2-dihidroxi-benzol és 1,4-dihidroxi-benzol koncentrációja az idő függvényében oxigénmentes (a), és oxigénnel telített (b) oldatok UV fotolízise során

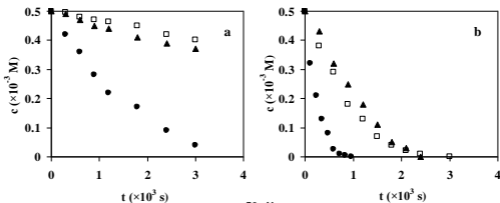
●: fenol; □: 1,4-dihidroxi-benzol; ▲: 1,2-dihidroxi-benzol

Oxigénmentes körülmények között a dihidroxi-benzolok és a fenol bomlásának sebessége a moláris abszorbanciáknak megfelelő sorrendben nőtt (52.a ábra). Az oldott oxigén a három aromás vegyület bomlási sebességét különböző mértékben növelte meg (52.b ábra). Oxigénnel telített oldatokban a fenol és az 1,4-dihidroxi-benzol bomlásának sebessége között nem volt számottevő eltérés, annak ellenére, hogy a fenol moláris abszorbanciája közel ötszöröse az 1,4-dihidroxi-benzolénak (52.b ábra). Érdekes összehasonlítani az 1,2 és 1,4-dihidroxi-benzol és a fotolízis során képződött HO_2^\bullet és O_2^\bullet gyökök reakciójának sebességi együtthatóit. Ennek értéke 1,4-dihidroxi-benzol esetén ($k(1,4\text{-dihidroxi-benzol} + \text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^\bullet) = 1,6 \times 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [193]) két nagyságrenddel nagyobb, mint 1,2-dihidroxi-benzol esetén ($k(1,2\text{-dihidroxi-benzol} + \text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^\bullet) = 2,7 \times 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [194]), ami érthetővé teszi, hogy oxigénnel telített oldatokban az 1,4-dihidroxi-benzol bomlásának sebessége jelentősen meghaladja az 1,2-dihidroxi-benzolét (52/b ábra).

A dihidroxi-benzolok UV fotolízise során tapasztaltak megerősítették, hogy oxigén jelenlétében a fotolízis mellett egyéb gyökök, illetve töltésátmenettel járó folyamatok is jelentős szerepet játszanak az aromás vegyületek átalakulásában.

5.2.7.2.4.2. Aromás köztermékek UV/VUV fotolízise

Az 1,2- és 1,4-dihidroxibenzol bomlási sebessége - a fenoléhoz hasonlóan - UV/VUV fényvel besugárzott oxigénmentes és oxigénnel telített oldatokban egyaránt jelentősen meghaladta az UV fényvel besugárzott oldatokban mért bomlási sebességeket (53. ábra).



53. ábra

Fenol, 1,2-dihidroxibenzol és 1,4-dihidroxibenzol ($c = 5,0 \times 10^{-4}$ M) koncentrációja az idő függvényében oxigénmentes (a), és oxigénnel telített (b) oldatok UV/VUV fotolízise során

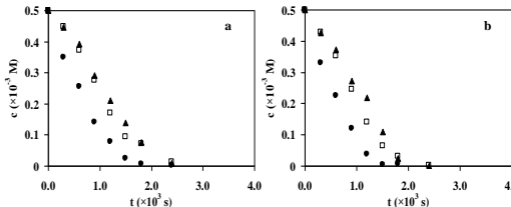
●: fenol; □: 1,4-dihidroxibenzol; ▲: 1,2-dihidroxibenzol

A VUV fény hatása ebben az esetben is a képződött HO•-kel való reakciókra ($k(1,4\text{-dihidroxibenzol} + \text{HO}\cdot) = 1,0 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [195], és $k(1,2\text{-dihidroxibenzol} + \text{HO}\cdot) = 1,1 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [196] vezethető vissza. A molekuláris oxigén természetesen ebben az esetben is számottevően megnöveli a vegyületek bomlási sebességét részben az UV fotolízisnél ismertett okokból kifolyólag, részben a HO• és H• koncentrációjára gyakorolt hatáson keresztül.

Oxigénmentes UV és UV/VUV fényvel besugárzott oldatokban az egyes aromás vegyületek bomlási sebességének sorrendje megegyezett (52.a és 53.a ábra). Ennek egyik lehetséges magyarázata, hogy oxigén nélkül a reaktív részecskék koncentrációja és a gyökös folyamatok szerepe számottevően kisebb - aminek következtében a közvetlen fotolízis relatív hozzájárulása az egyes vegyületek átalakulásához nagyobb - mint oxigénnel telített oldatokban. Emellett figyelembe kell vennünk azt is, hogy oxigén nélkül a VUV fotolízis során képződött redukáló tulajdonságú H• a HO• által oxidált anyagot azonnal redukálhatja.

5.2.7.2.4.3. Aromás köztermékek heterogén fotokatalitikus átalakulása

A dihidroxibenzolok bomlási sebességei között nem tapasztaltam jelentős különbséget sem 254, sem 300-400 nm hullámhosszúságú fényvel megvilágított TiO₂ szuszpenziókban (53. ábra). Mindez jól tükrözi, hogy ezen vegyületek átalakulása a HO• addíciójával indul, amely reakciók sebességei együtthatói közt nincs számottevő különbség.



54. ábra

Fenol, 1,2-dihidroxibenzol és 1,4-dihidroxibenzol ($c = 5,0 \times 10^{-4}$ M) koncentrációja az idő függvényében oxigénnel telített, 254 (a), valamint 300-400 nm (b) hullámhosszúságú UV fényvel besugárzott TiO₂ ($1,0 \text{ g dm}^{-3}$) szuszpenziókban

●: fenol; □: 1,4-dihidroxibenzol; ▲: 1,2-dihidroxibenzol

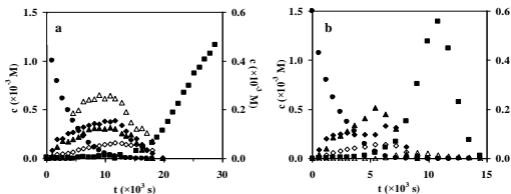
5.2.7.3. Alifás köztermékek képződése és bomlása

A fenol bomlásával és a hidroxilált aromás köztermékek képződésével egyidejűleg a fenol UV, UV/VUV fotolízise és heterogén fotokatalitikus átalakulása során karbonsavak is képződtek. Az alifás köztermékek keletkezése bizonyítja, hogy mindhárom módszer alkalmazása esetén a dihidroxibenzolok képződésével párhuzamosan az aromás gyűrű felnyílása is megtörténik.

5.2.7.3.1. Alifás köztermékek képződése és bomlása a fenol átalakulása során

UV és UV/VUV fotolízis alkalmazásakor az elbomlott fenol 20-25%-át tudtam maleinsav, fumársav, borkősav és almasav koncentrációjának összegeként kimutatni. A felsorolt karbonsavak addig vannak jelen számottevő mennyiségben, míg a fenol el nem bomlott, ezután rövid időn belül eltűnnek az oldatból (55. ábra). A fenol teljes mértékű átalakulása után, koncentrációjuk csökkenésével egyidejűleg az oxálsav – amely feltehetően

elsősorban a további fragmentálódások során képződik – erőteljes felhalmozódása (55. ábra) figyelhető meg.

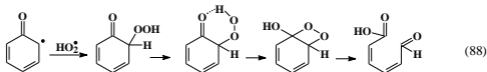


55. ábra

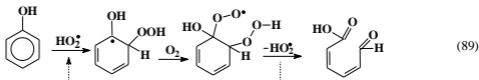
A fenol, és a fenol átalakulása során képződött alifás közítemékek koncentrációja az idő függvényében UV (a) és UV/VUV (b) fényvel besugárzott oldatokban

●: fenol; △: almasav; ▲: borkősav; ◆: maleinsav; ◇: fumársav; ■: oxálsav

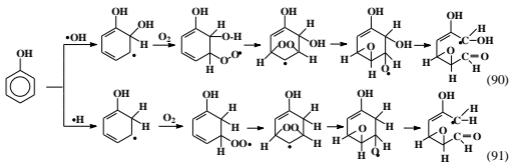
A fenol UV fotolízise során a fenoxigyökök és HO_2^* rekombinációját követően az aromás gyűrű felnyílása is lejátszódhat,



bár ez energetikailag kedvezőtlenebb, mint a dihidroxibenzol képződése [185]. *Getoff* és munkatársai szerint [197] a fenol és HO_2^* közti reakció is eredményezheti az aromás gyűrű felnyílását (89). A reakciósor végén a HO_2^* egy eliminációs lépésnek köszönhetően „visszatermelődik”.



A VUV fotolízissel képződött H^* és HO^* (7) nemcsak a dihidroxibenzolok képződésére (86), hanem - belső peroxidok képződésén keresztül - az aromás gyűrű felnyílására is új lehetőséget teremt (90,91).



A H• és HO•-kel való reakciók következtében az alifás köztitermékek keletkezésének és bomlásának sebességei a fenol UV/VUV fotolízise során jelentősen meghaladták a fenol UV fotolízisének mért sebességeit (55. ábra). Az egyes karbonsavak és a HO• valamint H• közti

III. Táblázat

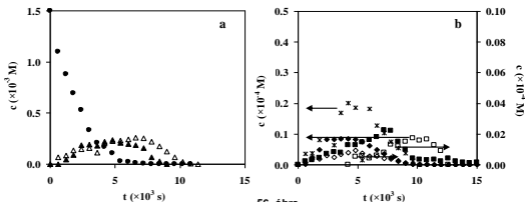
Alifás karbonsavak és a víz VUV fotolízise során képződött gyökök reakcióinak sebességi együtthatói

	$k(\text{HO}\cdot)$ ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$k(\text{H}\cdot)$ ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)
borkősav	7×10^8 [198]	$1,6 \times 10^7$ [199]
almasav	$6,4 \times 10^8$ [198]	2×10^7 [200]
maleinsav	6×10^9 [201]	$\times 10^9$ [202]
fumársav	$(6-7) \times 10^9$ [201]	8×10^9 [202]
oxálsav	$(0,14-4,7) \times 10^7$ [203]	$3,8 \times 10^5$ [199]

reakciók szakirodalomban fellelhető sebességi együtthatói (III. Táblázat) közül kigugróan nagyok a maleinsavra és fumársavra vonatkozó értékei. Ezek a telítetlen alifások elsősorban addíciós reakciókban reagálnak el a primer gyökökkel, míg a telített karbonsavakkal hidrogén-absztrakciós reakció játszódik le.

A fenol heterogén fotokatalitikus átalakulása során az UV és UV/VUV fotolízisének kimutatott alifás karbonsavak mellett hangyasav és ecetsav is képződött (56. ábra). A 254 nm és 365 nm hullámhosszúságú fényvel megvilágított szuszpenziókban ugyanazon alifás vegyületek képződtek, koncentrációjuk közt nem volt számottevő eltérés. Jelentős különbség a fenol fotolízise és heterogén fotokatalízise között az oxálsav képződése és bomlása szempontjából tapasztalható. Fotolízis során a fenol elbomlása után az oxálsav jelentős mértékben felhalmozódik (55. ábra). Heterogén fotokatalízis alkalmazásakor az oxálsav (valamint az ecetsav és hangyasav) megjelenése és elbomlása a fenol bomlásával egyidejűleg megy végbe (56. ábra). Számottevő különbség van az oxálsav koncentrációjában is, amely

heterogén fotokatalízis esetén egy nagyságrenddel kisebb, mint UV, vagy UV/VUV fotolízis során (55. és 56. ábra).

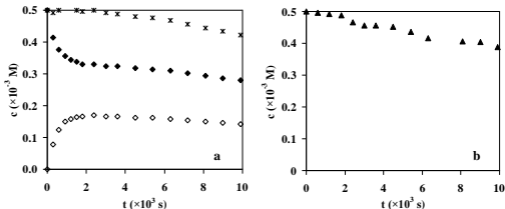


56. ábra A fenol, és a fenol bomlása során képződött alifás termékek koncentrációja az idő függvényében 300-400 nm hullámhosszúságú fényvel besugárzott, oxigénnel telített, TiO_2 ($1,0 \text{ g dm}^{-3}$) szuszpenzióban

●: fenol; △: almasav; ▲: borkősav; ◆: maleinsav; ◇: fumársav; ■: oxálsav; □: ecetsav; *: hangyasav

5.2.7.3.2. Alifás köztermékek UV fotolízise

Követve az eddig alkalmazott munkamódszert, az alifás köztermékek közül a maleinsav, borkősav és oxálsav fotolízisét vizsgáltam meg közelebbről. A maleinsav és borkősav választását az indokolja, hogy a maleinsav moláris abszorbanciája 254 nm-en



57. ábra

A maleinsav (a) és a borkősav (b), valamint azok UV fotolízise során képződött termékek koncentrációja az idő függvényében oxigénnel telített oldatokban

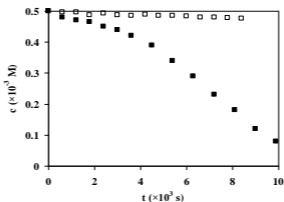
◆: maleinsav; ◇: fumársav; *: maleinsav és fumársav koncentrációjának összege; ▲: borkősav

jelentős ($\epsilon_{254\text{ nm}} = 830\text{ mol}^{-1}\text{ dm}^3\text{ cm}^{-1}$), míg a borkősavé elhanyagolható. Az oxálsav moláris abszorbanciája 254 nm-en szintén rendkívül csekély ($\epsilon_{254\text{ nm}} = 40\text{ mol}^{-1}\text{ dm}^3\text{ cm}^{-1}$ [204]), de a fenol elbomlása után az oldatban egyedül ez található meg számottevő mennyiségben.

A maleinsav UV fotolízise során fotoizomerizáció következtében sztereoizomerje, fumársav ($\epsilon_{254\text{ nm}} = 1034\text{ mol}^{-1}\text{ dm}^3\text{ cm}^{-1}$) képződött. A két izomer koncentrációja között rövid idő alatt egyensúly állt be, összegük csak csekély mértékben csökkent (57.a ábra). A borkősav koncentrációja szintén csak kismértékben csökkent (57.b ábra).

Az UV fotolízis meglehetősen hatástalannak bizonyult a borkősav, és a maleinsav/fumársav oxidatív bontásában, a fenol UV fotolízise során azonban ezen köztermekek a fenol elbomlása után gyorsan átalakultak (55.a ábra). Ez feltehetően - a korábbi megállapításokkal összhangban - az aromás vegyületek fotolízisével képződött HO_2^{\bullet} , O_2^{\bullet} és egyéb szerves gyökök szerepével értelmezhető, amelyek addíciós, hidrogén absztrakciós reakciók, esetleg töltésátmenet révén elősegíthetik az alifás köztermekek bomlását.

Az oxálsav az előző két alifás vegyülettől eltérő módon viselkedik. Moláris abszorbanciája 254 nm-en nagyon kicsi, így nem meglepő, hogy oxigénmentes oldatban bomlása elhanyagolható (58. ábra). Oxigénnel telített oldatban azonban, bomlásának sebessége egy rövid indukciós periódus után megnő, jelentős mértékben meghaladva így a borkősav és maleinsav/fumársav bomlásának sebességét (58. ábra).

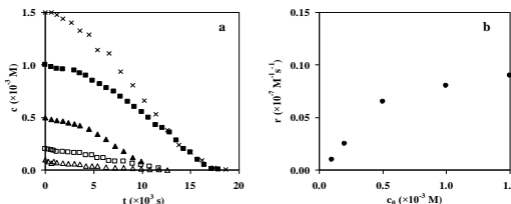


58. ábra

Az oxálsav koncentrációja az idő függvényében oxigénnel telített és oxigénmentes 254 nm hullámhosszúságú fényvel besugárzott $5,0 \times 10^{-4}$ M koncentrációjú oldatokban

■: oxigénnel telített oldat; □: oxigénmentes oldat

Oxigénnel telített oldatokban az oxálsav kiindulási koncentrációját növelve annak kezdeti bomlási sebessége számottevően nem változott, de az indukciós periódus időtartama csökkent és az ezt követő bomlási sebesség nőtt, majd telítési jelleget mutatott (59. ábra).



59. ábra

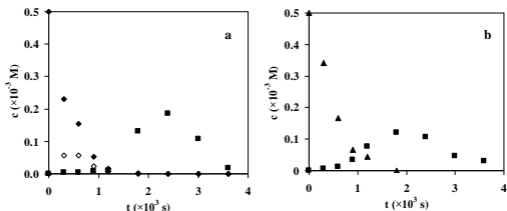
Az oxálsav koncentrációja az idő függvényében (a), valamint az oxálsav bomlási sebessége 30-70% konverziótartományban (b) oxigénnel telített 254 nm hullámhosszúságú fényvel besugárzott oldatokban
 \triangle : $1,0 \times 10^{-4}$ M; \square : $2,0 \times 10^{-4}$ M; \blacktriangle : $5,0 \times 10^{-4}$ M; \blacksquare : $1,0 \times 10^{-3}$ M; \times : $1,5 \times 10^{-3}$ M

Elképzelhető, hogy UV fotolízis során fotoindukált elektronátmenet játszódik le az oxálsav, vagy annak deprotonált formája és a molekuláris oxigén között. A képződött O_2^{\bullet} egy adott koncentráció fölött már észlelhető sebességgel iniciálhatja az oxálsav átalakulását, mely során - peroxilgyökökön keresztül - további HO_2^{\bullet} és O_2^{\bullet} képződésére nyílnak lehetőségek. Ennek megfelelően, a bomlási sebesség időtől és kiindulási koncentrációtól való függésének egy lehetséges magyarázata, hogy az oxálsav kiindulási koncentrációjának növelése növeli a $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet}$ koncentrációját, ennek következtében csökken az indukciós periódus időtartama és nő az oxálsav indukciós periódus utáni bomlási sebessége.

5.2.7.3.3. Alifás köztitermékek UV/VUV fotolízise

UV/VUV fényvel besugárzott oldatokban a maleinsav és borkösav igen nagy - az aromás vegyületekéhez (52.b ábra) képest közel kétszeres - sebességgel bomlott el (60. ábra).

Az UV/VUV fényvel besugárzott maleinsavoldatban csak kis mennyiségű fumársav keletkezett, ellenben számottevő mennyiségben képződött oxálsav (60.a ábra), vagyis a fotoizomerizáció háttérbe szorult a $HO\bullet$ által iniciált fragmentáció és oxidatív bomlás mellett.

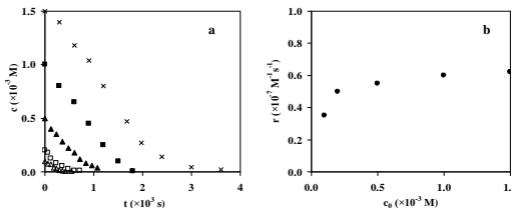


60. ábra

A maleinsav (a) és a borkősav (b), valamint azok UV/VUV fotolízise során képződött termékek koncentrációja az idő függvényében, oxigénnel telített oldatokban

◆: maleinsav; ◇: fumársav; ■: oxálsav; ▲: borkősav

Az oxálsav nemcsak maleinsav, hanem borkősav UV/VUV fotolízisekor is képződött (59.b ábra), koncentrációja mindkét esetben maximumgörbe szerint változott. Mindez megerősíti azt a feltételezést, hogy a fenol fotolízise során az oxálsav (55. ábra) a nagyobb szénatomszámú karbonsavak oxidatív fragmentálódásából származik.



61. ábra

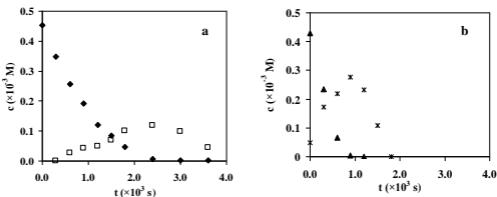
Az oxálsav koncentrációja az idő függvényében (a), valamint az oxálsav bomlási sebessége (b) oxigénnel telített UV/VUV fényvel besugárzott oldatokban

△: $1,0 \times 10^{-4}$ M; □: $2,0 \times 10^{-4}$ M; ▲: $5,0 \times 10^{-4}$ M; ○: $7,5 \times 10^{-4}$ M; ■: $1,0 \times 10^{-3}$ M; ×: $1,5 \times 10^{-3}$ M

Az oxálsav bomlási sebességét a maleinsav és fumársav bomlási sebességéhez hasonlóan, közel 5-6-szorosára növelte a 185 nm hullámhosszúságú VUV fény (61. ábra). Ebben az esetben a bomlás természetesen induktós periódus nélkül indul.

5.2.7.3.4. Alifás köztermékek heterogén fotokatalitikus átalakulása

Maleinsav és bokósav heterogén fotokatalitikus átalakulása során, azok UV/VUV fotolíziséhez hasonlóan a fragmentáció és az oxidatív bomlás a meghatározó. Heterogén fotokatalízis során azonban az UV/VUV fotolízistől eltérő köztermékek képződtek.



62. ábra

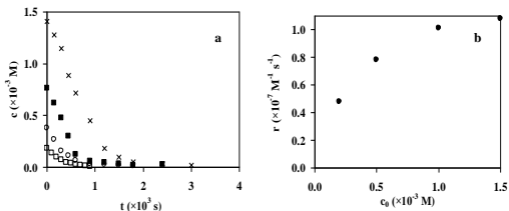
A maleinsav (a) és a borkósav (b), valamint a belőlük képződött köztermékek koncentrációja oxigénnel telített TiO_2 ($1,0 \text{ g dm}^{-3}$) szuszpenzió 300-400 nm hullámhosszúságú fényvel történő megvilágítása esetén

◆: maleinsav; □: ecetsav; ▲: borkósav; *: hangyasav

Maleinsavat tartalmazó UV fényvel besugárzott TiO_2 szuszpenziókban a képződött fúmsav koncentrációja ($<7 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$) elhanyagolható. A maleinsav UV/VUV fotolízise során annak elbomlása után oxálsav képződött (60.a ábra), heterogén fotokatalízis alkalmazásakor azonban az oxálsav csak nyomnyi, míg ecetsav számottevő mennyiségben keletkezett (62.a ábra). Maleinsav UV/VUV fotolízise során az oxálsav felhalmozódása annak teljes mértékű elbomlása után vált jelentőssé (60.a ábra). Heterogén fotokatalízis esetén az ecetsav azonnal megjelent, maximális koncentrációját a maleinsav teljes mértékű elbomlásával egyidőben érte el (62.b ábra).

A borkósav heterogén fotokatalitikus átalakulása során hangyasav (62.b ábra), míg UV/VUV fotolízisének oxálsav képződött (60.b ábra). Ebben az esetben is jelentős különbség volt a köztermékek képződésének és bomlásának sebességei között.

Oxálsav heterogén fotokatalitikus átalakulása során a bomlási sebesség a kiindulási koncentráció növelésével - a fenol bomlási sebességéhez hasonlóan - telítési jelleget mutatott.



63. ábra

Az oxálsav koncentrációja az idő függvényében (a), valamint az oxálsav bomlási sebessége (b) oxigénnel telített, 365 nm hullámhosszúságú fényvel besugárzott TiO_2 ($1,0 \text{ g dm}^{-3}$) szuszpenzióban

□: $2,0 \times 10^{-4}$ M; ▲: $5,0 \times 10^{-4}$ M; ■: $1,0 \times 10^{-3}$ M; ×: $1,5 \times 10^{-3}$ M

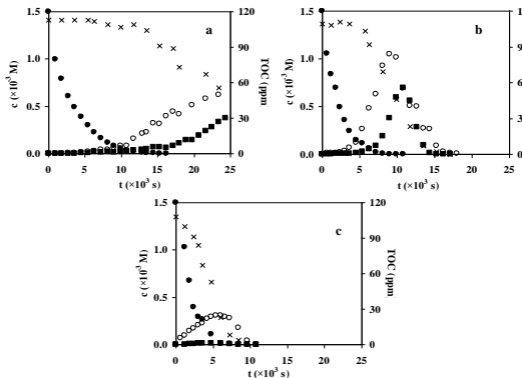
Az általam vizsgált alifás vegyületek mindegyike gyorsabban bomlott heterogén fotokatalízis, mint UV/VUV fotolízis esetén (60-63. ábra), ami feltehetően részben a nagyobb $\text{HO}\cdot$ koncentrációval értelmezhető. Érdeemes megjegyezni azt is, hogy míg az aromás vegyületek adszorpciója a TiO_2 felületén elhanyagolható, addig $1,0 \text{ g dm}^{-3}$ TiO_2 koncentrációjú szuszpenzióban a maleinsav, borkősav és oxálsav 15-22%-a adszorbeálódott $5,0 \times 10^{-4}$ M koncentrációnál. Mivel a TiO_2 részecskék felületén(ek közelében) a $\text{HO}\cdot$ koncentráció nagyobb, mint az oldatfázisban, az adszorpció elősegíti ezen vegyületek átalakulását. Arról sem szabad megfeledkezni, hogy az alifás vegyületek bomlása szempontjából nem zárhatjuk ki a közvetlen töltésátmenet lehetőségét, amit elősegít a szubsztátumnak a TiO_2 részecske felületén történő adszorpciója.

5.2.7.3.5. A fenol teljes mineralizációja és szerves hidroperoxidok képződése

A vztisztítási módszerekkel szemben nemcsak a kiindulási vegyület átalakítása, hanem a képződött köztitermékek (amelyek néhány esetben toxikusabbak, mint a kiindulási vegyület) elbontása, vagyis a teljes mineralizáció is cél.

Mindhárom általam vizsgált módszer esetén határozott összefüggés mutatkozott a teljes szerves széntartalom (TOC), illetve a fenol és bomlástermékei oxidációja következtében képződött oxálsav és a szerves hidroperoxidok koncentrációjának időfüggése között (64. ábra). A fenol UV és UV/VUV fotolízise során az oxálsav és a szerves hidroperoxidok felhalmozódása a fenol és az aromás köztitermékek elbomlása után kezdődik. Az oldat teljes

szerves széntartalmának változása mindaddig elhanyagolható, amíg a fenol és az aromás



64. ábra

A fenol és az oxálsav, valamint a kis szénatomszámú szerves hidroperoxidok koncentrációja az idő függvényében UV (a), valamint UV/VUV (b) fényrel besugárzott oldatokban, illetve 365 nm hullámhosszúságú fényrel besugárzott 1,0 g dm⁻³ töménységű TiO₂ szuszpenzióban (c)

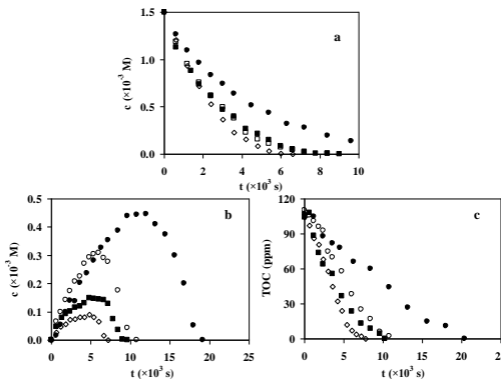
●: fenol; ■: oxálsav; ○: metil és etilhidroperoxid koncentrációjának összege; ×: TOC

köztermékek jelen vannak. A szerves széntartalom csökkenése az oxálsav felhalmozódásával indul, sebessége sokkal nagyobb VUV fény jelenlétében, mint kizárólag UV fényrel besugárzott oldatokban (64.a és 64.b ábra).

A borkősav és maleinsav UV fotolízise során megállapítottam, hogy azok bomlásának, fragmentálódásának sebessége rendkívül csekély (57. ábra). UV/VUV fényrel besugárzott oldatokban a képződött HO• nemcsak az aromás vegyületek bomlását (86) és a gyűrűfelynyílást segíti (90,91), hanem lehetővé teszi az alifás vegyületek gyors fragmentálódását is. Tekintettel a HO•-nek és az aromás [162,163,195,196], valamint alifás [198,203] vegyületek közti reakciók sebességi együtthatói közti különbségre (aromás vegyületek esetén ez egy-két nagyságrenddel nagyobb) érthető, hogy az alifás vegyületek

további fragmentálódása és a teljes szerves széntartalom csökkenése csak az aromás vegyületek elbomlása után válik számottevővé (64.b ábra).

Az UV fénnyel besugárzott TiO_2 szuszpenziókban a kis szénatomszámú karbonsavak (oxálsav, ecetsav, hangyasav) képződése, valamint a hidroperoxidok felhalmozódása és elbomlása a fenol bomlásával egyidejűleg megy végbe (64.c ábra). A legszembetűnőbb különbség a fenol fotolitikus és heterogén fotokatalitikus bontása között, hogy heterogén fotokatalízisnél a teljes szerves széntartalom a fenol bomlásával egyidejűleg csökkent. Ennek egyik lehetséges magyarázata, hogy az aromás és alifás vegyületek $\text{HO}\cdot$ -kel való reakciói közötti kompetíciót a karbonsavak kedvezőbb adszorpciós tulajdonsága túlkompenzálja. A keletkezett alifás köztitermék jelentős része így képződés után azonnal elbomlik a TiO_2 felületén és csak csekély hányada jut az oldatfázisba. Ennek köszönhetően az alifás köztitermék képződése és bomlása a fenol, valamint az aromás köztitermék átalakulásával egyidejűleg megy végbe.



65 ábra

A fenol (a), valamint a kis szénatomszámú szerves hidroperoxidok koncentrációja (b) és a teljes szerves széntartalom (c) az idő függvényében, oxigénnel átbuborékoltatott, 300-400 nm hullámhosszúságú fénnyel besugárzott, különböző töménységű TiO_2 szuszpenziókban
 ●: 0,1 g dm^{-3} ; ○: 0,5 g dm^{-3} ; ■: 1,0 g dm^{-3} ; ◇: 1,5 g dm^{-3}

Érdeemesnek tartottam megvizsgálni, milyen mértékben befolyásolja a TiO_2 szuszpenzió töménysége a fenolkoncentráció és a teljes szerves széntartalom csökkenésének sebességét. A TiO_2 szuszpenzió töménységét $0,1 \text{ g dm}^{-3}$ -ről $0,5 \text{ g dm}^{-3}$ -re növelve a fenol bomlásának sebessége kismértékben nőtt (65.a ábra), a teljes mineralizációhoz szükséges idő pedig közel felére csökkent (64.c ábra). A TiO_2 szuszpenzió töménységének további növelése már csak elhanyagolható változást okozott a fenol átalakulásának és a teljes szerves széntartalom csökkenésének sebességében, azonban erőteljesen befolyásolta a képződött szerves hidroperoxidok koncentrációját, mely a TiO_2 szuszpenzió töménységének növelésével szignifikánsan csökkent (65.b ábra). Ennek egyik lehetséges magyarázata, hogy a hidroperoxidok elsősorban az oldatfázisban képződnek. A TiO_2 szuszpenzió töménységének növelésével tovább csökkentjük annak valószínűségét, hogy a TiO_2 részecskék felületén képződött szerves gyökök, illetve köztitermékek az oldatfázisba juthassanak. Ezt megerősíti az a megfigyelés is, hogy a jól adszorbeálódó oxálsav heterogén fotokatalitikus átalakulása esetén nem tudtam kimutatni szerves hidroperoxidokat, míg annak UV és UV/VUV fotolízise során jelentős mennyiségben képződtek, maximális koncentrációjuk az oxálsav kiindulási koncentrációjának növelésével nőtt.

Összegezve elmondható, hogy a vizsgált módszerek közül azonos energiabefektetés és kísérleti berendezés alkalmazása mellett a heterogén fotokatalízis bizonyult a leghatékonyabbnak a fenol teljes mineralizációja szempontjából. Kisebb hatékonyságú az UV/VUV fotolízis, és az UV fotolízis bizonyult a legkevésbé hatékonyak.

5.2.7.3.6. Részösszefoglalás

Oxigénmentes oldatok fotolízise során a fenolból képződött gyökök elsősorban rekombinációs reakciókban (dimerizáció, oligomerizáció) reagálnak el. A rekombinációt az oldott oxigén nagymértékben visszazoritotta, jelenlétében hidroxilált aromás és alifás köztitermékek képződtek. Mindhárom módszer alkalmazása esetén 1,2- és 1,4-dihidroxibenzol jött létre. Képződésük fenoxigyökön és dihidroxí-ciklohexadienilgyökön keresztül egyaránt lehetséges. **Közvetlen fotolízis során - sztérikus okok és a fenol OH-csoportjának irányító hatása miatt - az 1,2-dihidroxibenzol képződése a kedvezményezettebb. Heterogén fotokatalízis esetén az 1,4-dihidroxibenzol koncentrációja meghaladta az 1,2-dihidroxibenzolét, mivel a hidroxiláció valószínűleg a TiO_2 felszínén, sztérikusan gátolt körülmények közt játszódik le.**

Megállapítottam, hogy oxigénmentes körülmények között, 254 nm hullámhosszúságú fényvel besugárzott oldatokban a fenol és a dihidroxibenzolok bomlási sebessége azok moláris abszorbcianájának növekedésével nőtt. Oldott oxigén jelenlétében azonban a kisebb moláris abszorbcianájú 1,4-dihidroxibenzol bomlásának sebessége meghaladta az 1,2-dihidroxibenzolét, megerősítve ezzel a HO^{2•} és O₂^{•-} aromás vegyületek átalakulásában betöltött szerepének jelentőségét.

Az aromás köztermékek bomlási sebessége UV/VUV fényvel besugárzott oldatokban és TiO₂-ot tartalmazó, UV fényvel besugárzott szuszpenziókban a képződött HO• miatt jelentősen nagyobb volt, mint UV fotolízis során.

A fenolból képződött alifás köztermékek közül a borkősav, maleinsav és oxálsav átalakulását vizsgáltam részletesen. **A maleinsav UV fotolízise annak fotoizomerizációját eredményezi.** A képződött fumársav és maleinsav koncentrációjának összege számottevően nem csökkent. A borkősav fotolitikus bomlásának sebessége is rendkívül lassú. Ezen alifás vegyületektől eltérően viselkedett az oxálsav. **Az oxálsav bomlása oxigénmentes oldatokban elhanyagolható, oxigénnel telített oldatban indukciós periódussal indul, amely után bomlási sebessége a kiindulási koncentrációtól függő mértékben nő.**

Borkősav, maleinsav és oxálsav UV/VUV fotolízise és heterogén fotokatalízise során azok fragmentálódása, oxidatív bomlása tapasztalható. Ezen vegyületek bomlási sebességét a kis intenzitású VUV fény és a TiO₂ jelenléte egyaránt erőteljesen megnövelte.

A fenol oxigénnel telített oldatainak UV és UV/VUV fotolízise során a teljes szerves széntartalom csökkenése és az alifás kabonsavak fragmentálódása következtében képződött oxálsav felhalmozódása csak az aromás vegyületek teljes elbomlása után vált jelentőssé. Ezt UV/VUV fotolízis esetén az aromás és alifás vegyületek HO•-kel való reakciói közti kompetícióval értelmeztem. Ezzel szemben heterogén fotokatalízis során az oxálsav felhalmozódása nem volt jelentős, az alifás vegyületek fragmentálódása, valamint a teljes szerves széntartalom csökkenése az aromás vegyületek bomlásával egyidejűleg történt. Az UV/VUV fotolízis és heterogén fotokatalízis között tapasztalt eltérést azzal értelmeztem, hogy heterogén fotokatalízis esetén a reakciók elsősorban a TiO₂ felületén mennek végbe, aminek következtében az alifás vegyületek kedvezőbb adszorpció tulajdonságai túlkompenzálják az aromás és alifás vegyületek HO•-kel való reakciói közt fellépő kompetíciót, így oldatfázisbeli felhalmozódásuk kevésbé számottevő.

6. Összefoglalás

Doktori dolgozatomban környezetvédelmi szempontból fontos vegyületek - klórozott metánok és fenol - UV és UV/VUV fotolízisével, valamint a fenol heterogén fotokatalitikus átalakulásával kapcsolatos eredményeimet mutattam be.

Klórozott metánok gáz fázisú UV/VUV fotolízisének tanulmányozása során szisztematikusan vizsgáltam a reakciókörülmények (kiindulási koncentráció, oxigén, víz jelenléte) hatását a modellvegyületek bomlásának kemizmusára és sebességére. Tanulmányoztam, hogy az egyes komponensek hogyan befolyásolják egymás bomlását kétkomponensű elegyek fotolízise esetén.

A klórozott metánok átalakulását a kisnyomású higanygőzlámpa által kibocsátott kis intenzitású 185 nm hullámhosszúságú VUV fény indítja. Megállapítottam, hogy a közvetlen VUV fotolízis során képződött $\bullet\text{Cl}$ hidrogén-absztrakciós reakciói következtében a CH_2Cl_2 és a CHCl_3 bomlási sebessége jelentősen meghaladta a CCl_4 bomlásának sebességét.

Kétkomponensű elegyek fotolízise során nitrogénáramban a CCl_4 számottevően megnövelte a CH_2Cl_2 bomlásának sebességét, ugyanakkor a CH_2Cl_2 jelentős mértékben csökkentette a CHCl_3 átalakulásának sebességét. A vizsgált kétkomponensű elegyekben $\bullet\text{Cl}$ -forrásként viselkedik a CCl_4 , hatására a hidrogént tartalmazó klórozott metánok bomlása elsősorban $\bullet\text{Cl}$ -ös folyamatokon keresztül játszódik le. A CHCl_3 és CH_2Cl_2 elegyének fotolízise során a CH_2Cl_2 a $\bullet\text{Cl}$ koncentráció csökkentésén keresztül erőteljesen visszaszorítja a CHCl_3 -nak $\bullet\text{Cl}$ által indított bomlását. Mindezt a gyökrekombinációs termékek koncentrációeloszlásának változása egyértelműen alátámasztotta.

Oxigén jelenlétében az ózon képződése és bomlása során létrejött oxigénatomok jelentősége a klórozott metánok átalakulása szempontjából a VUV fotolízishez és a $\bullet\text{Cl}$ -ös folyamatokhoz képest alárendelt. A CHCl_3 és CH_2Cl_2 bomlási sebessége és a bomlásra vonatkozó látszólagos kvantumhasznosítási tényező a $\bullet\text{Cl}$ által előidézett láncbomlás következtében egy adott kiindulási koncentráció fölött ugrásszerűen megnőtt.

Kétkomponensű gázelegyek oxigénáramban végzett fotolízise során, az oxigénmentes körülmények közt tapasztaltakkal ellentétben, nemcsak a CCl_4 , hanem a CHCl_3 is számottevően megnövelte a CH_2Cl_2 bomlásának sebességét, illetve a CH_2Cl_2 hozzáadása a CHCl_3 -hoz nem csökkentette annak bomlási sebességét. Oxigénmentes körülmények között a $\bullet\text{Cl}$ képződésének egyetlen lehetősége a klórozott metánok közvetlen VUV fotolízise. Oxigénáramban azonban a képződött peroxilgyökök és egyes köztitermékek további

átalakulása is $\bullet\text{Cl}$ -öt eredményez, jelentősen megnövelve ezáltal annak koncentrációját és a $\bullet\text{Cl}$ iniciálta bomlás sebességét.

A víz VUV fotolízise, valamint annak oxigénatomokkal való reakciója lehetőséget teremt $\text{HO}\bullet$ képződésére. Oxigénmentes körülmények között a víz nem befolyásolta a klórozott szénhidrogének átalakulását, azonban oxigénáramban a gázkeverék relatív páratartalmának növelésével a CHCl_3 és CH_2Cl_2 bomlásának sebessége nőtt. Ezzel egyidejűleg a HCl képződésének sebessége csökkent, amit a képződött $\bullet\text{Cl}$ és $\text{HO}\bullet$ hidrogén-absztrakciós reakciói között fellépő kompetícióval értelmeztem.

Munkám második részében azonos geometriai és elektromos paraméterekkel rendelkező fényforrásokat és ugyanazon kísérleti berendezést használva összehasonlítottam a fenol, valamint annak átalakulása során képződött köztitermékek vizes oldatának UV, UV/VUV fotolízisét és heterogén fotokatalitikus átalakulását.

A fenol átalakulása szempontjából kisebb kiindulási koncentrációknál egyértelműen az UV/VUV fotolízis volt a leghatékonyabb módszer. A kiindulási koncentráció növelésével az egyes módszerek alkalmazásakor mért bomlási sebességek közti különbség erőteljesen csökkent.

Az oldott oxigén mindhárom vizsgált módszer alkalmazásakor számottevően megnövelte a fenol bomlásának sebességét. UV fotolízis során ezt részben az oxigén elektronbefogó hatásával, részben oxigéntartalmú gyökök képződésével és szerepével értelmeztem. A fenol UV/VUV fotolízise során az oldott oxigén a víz homolízise révén képződött $\text{H}\bullet$ és $\text{HO}\bullet$ rekombinációjának gátlásán keresztül is kifejti hatását, megnövelve a $\text{HO}\bullet$ és $\text{HO}_2\bullet$ koncentrációját. A fenol heterogén fotokatalitikus átalakulásában a molekuláris oxigénnek, mint elektronbefogónak esszenciális szerepe van. Oxigénmentes szuszpenziók TiO_2 besugárzása során a fenol átalakulása elhanyagolható.

UV/VUV fényvel besugárzott oldatokban a metanol (szelektív $\text{HO}\bullet$ -fogó) inhibíciós hatásának koncentrációfüggése azt mutatja, hogy a $\text{HO}\bullet$ -ös folyamatok relatív hozzájárulása a fenol bontásához a kiindulási koncentráció növekedésével csökken. A kísérleti eredmények alapján feltételeztem, hogy a képződött $\text{HO}_2\bullet$ és $\text{O}_2\bullet$ is jelentős szerepet játszik a fenol és fenoxigyök további átalakulásában, amit a NaN_3 (nem szelektív gyökfogó) inhibíciós hatása egyértelműen bizonyított. Heterogén fotokatalízis esetén a metanol inhibíciós hatása alapján valószínűsítettem, hogy a fenol bomlása elsősorban a TiO_2 felületén képződött $\text{HO}\bullet$ -ön keresztül játszódik le, amely mellett a közvetlen töltésmenet jelentősége elhanyagolható.

254 nm hullámhosszúságú fényvel megvilágított TiO_2 szuszpenziókban a fenol elsősorban heterogén fotokatalízissel alakul át. $1,0 \text{ g dm}^{-3}$ TiO_2 szuszpenzió töménységet alkalmazva a TiO_2 részecskék gyakorlatilag teljes mértékben elnyelik az UV fényt, aminek következtében a fenol közvetlen fotolízise elhanyagolható.

Oxigénmentes oldatok UV és UV/VUV fotolízise során a képződött fenoxi- és (di)hidroxilciklohexadienil-gyökök dimerizációja és oligomerizációja megy végbe. Oxigén jelenlétében UV és UV/VUV fotolízis, valamint heterogén fotokatalízis során ugyanazon aromás (1,4- és 1,2-dihidroxibenzol) köztitermékek képződtek, de lényeges eltérés tapasztalható koncentrációjuk eloszlásában.

UV fotolízis során a dihidroxibenzolok képződése a fenoxigyökök HO_2^\bullet -kel történő rekombinációját követő vízkilépésen keresztül játszódik le, így az 1,4-dihidroxibenzol képződése sztérikusan gátolt. UV/VUV fotolízis esetén a dihidroxibenzolok képződése részben dihidroxiciklohexadienil-peroxilgyökökön keresztül megy végbe. Heterogén fotokatalízist alkalmazva az OH-csoport irányító hatásával ellentétben az 1,4-dihidroxibenzol koncentrációja meghaladta az 1,2-dihidroxibenzolét. Ebben az esetben a hidroxiláció nagy valószínűséggel a TiO_2 részecskék felszínén, sztérikusan gátolt körülmények között megy végbe, amit alátámasztott, hogy a TiO_2 szuszpenzió töménységének növelése számottevően csökkentette az 1,2-dihidroxibenzol koncentrációját.

Szisztematikusan vizsgáltam a fenol átalakulása során képződött aromás és alifás vegyületek fenol nélküli átalakulását is. Az aromás köztitermékek UV fotolízise során az oxigén különböző mértékben növelte meg az egyes vegyületek bomlási sebességét, megerősítve, hogy nemcsak elektronbefogóként, hanem reaktív részecskék képződésén keresztül is erőteljesen befolyásolja a folyamatokat. UV/VUV fotolízis és heterogén fotokatalízis során az 1,2- és 1,4-dihidroxibenzol bomlási sebességei között - HO^\bullet -kel való reakcióik sebességi együtthatóival összhangban - nem tapasztalható jelentős eltérés.

A fenol átalakulásával és a hidroxilált aromás köztitermékek képződésével egyidejűleg a besugárzott oldatokban, illetve szuszpenziókban az aromás gyűrű felnyílása következtében alifás karbonsavak képződtek.

A maleinsav és borkősav bontásában az UV fotolízis meglehetősen hatástalannak bizonyult. Az oxálsav bomlása azonban kicsiny moláris abszorbanciája ellenére oxigénnel telített oldatokban - egy kezdeti indukciós periódus után - meglepően gyors. Az alifás karbonsavak bontása szempontjából az UV/VUV fotolízis és heterogén fotokatalízis egyaránt igen hatékony, mivel ebben az esetben nem a moláris abszorbancia, hanem a HO^\bullet -ös folyamatok a meghatározók.

A fenol oxigénnel telített oldatainak UV és UV/VUV fotolízise során a teljes szerves széntartalom csökkenése és az egyes alifás karbonsavak fragmentálódása, illetve az oxálsav felhalmozódása csak az aromás vegyületek teljes elbomlása után vált jelentőssé. Ezt UV/VUV fotolízis során az aromás és alifás vegyületek HO•-kel való reakciói közti kompetícióval értelmeztem. Ezzel szemben heterogén fotokatalízis esetén az alifás vegyületek fragmentálódása, valamint a teljes szerves széntartalom csökkenése az aromás vegyületek bomlásával egyidejűleg következik be, a kis szénatomszámú karbonsavak nem halmozódtak fel. Ezeket az eltéréseket azzal értelmeztem, hogy heterogén fotokatalízis során a reakciók elsősorban a TiO₂ felületén mennek végbe, aminek következtében az alifás vegyületek kedvezőbb adszorpciós tulajdonságai túlkompenzálják az aromás és alifás vegyületek HO•-kel való reakciói közt esetlegesen fellépő kompetíciót.

A három vizsgált módszer közül az alkalmazott kísérleti körülmények között, azonos energiafelhasználás mellett, egyértelműen a heterogén fotokatalízis a leghatékonyabb a fenol teljes mineralizációja szempontjából, annak ellenére, hogy a fenol bomlására vonatkozó kvantumhasznosítási tényező értéke ezen módszer alkalmazása során a legkisebb. A gyakorlati felhasználás szempontjából azonban a heterogén fotokatalízis gazdaságosságát kedvezőtlenül befolyásolhatja a fotokatalizátornak a vizes szuszpenzióból történő eltávolítása, ami azonban megfelelő hordozón való rögzítésével kiküszöbölhető.

Summary

The pre-treatment and treatment of air and waters continuously attract significant interest due to the presence of compounds in natural waters that are difficult to degrade by conventional chemical and/or biological methods. The toxicity of the pollutants and the high treatment costs of the available methods recently created a pressing need for the development of more efficient processes.

The advanced oxidation processes (AOPs) are emerging technologies, which have been developed for treatment of air and water containing hazardous pollutants. The potential of these methods to remove both organic and inorganic compounds is currently being studied intensively. The AOPs, among others, include direct ultraviolet (UV) and vacuum ultraviolet (VUV) photolysis. In addition to these processes, nowadays, the heterogeneous photocatalysis can be seen as one of the most favoured research topics due to its promising applicability both in water and air treatment and solar energy utilization. The continuously growing interest in the application of AOPs has triggered a wealth of publications in the literature, nevertheless, the direct comparison of their efficiency under identical experimental conditions is rare. On the other hand, the researchers generally investigate the decomposition of one target compound, but during the treatment of polluted air or (waste)waters, the decomposition of several compounds should be achieved parallelly. In a system like this, the compounds can affect each others' decomposition.

An objective of the present PhD thesis was the comparison of various AOP processes (UV photolysis, combined UV/VUV photolysis and heterogeneous photocatalysis) through the decomposition of phenol and its intermediates using the same experimental apparatus and low-pressure mercury vapour lamps having identical geometric and electric parameters. The UV/VUV decomposition of chlorinated methanes (as potential air pollutants) and their binary mixtures in the gas phase was also investigated to study a multicomponent system.

UV/VUV photolysis of chlorinated methanes

The commercially available low-pressure mercury vapor lamp is a widely applied light source in purification and disinfection technologies. This light source has the main output at 254 nm (6.15×10^6 einstein s^{-1}), with a small portion at 185 nm (3.5×10^7 einstein s^{-1}). Although these light sources are used on industrial scale, it is worth to have a closer look at the efficiency and mechanism of the decomposition of the chlorinated methane and their

binary mixtures under various experimental conditions in a flow-system. The degradation of the target substances (CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2) can take place both by direct photolysis at 185 nm and due to the reactions based on the formed radicals, whose concentrations strongly depend on the experimental conditions.

The apparent quantum yield of CCl_4 was found to be less than unity and independent on the presence of oxygen, which proved that the VUV photolysis is the dominant way in the decomposition process. The apparent quantum yield of CHCl_3 and CH_2Cl_2 increased strongly with their increasing initial concentrations and exceeded 4 of CHCl_3 and 6 of CH_2Cl_2 in an oxygen stream. This demonstrates that above a given initial concentration the decomposition of the H-containing chlorinated methanes is determined by $\cdot\text{Cl}$ initiated chain reactions. This was confirmed by the product distributions.

Humidity has no effect on the rate of degradation of CCl_4 but strongly enhanced that of CHCl_3 and CH_2Cl_2 . In oxygen stream the role of ozone and $\cdot\text{O}\cdot$ is negligible, but the reactions between $\cdot\text{O}\cdot$ and water result in reactive $\text{HO}\cdot$. Under the UV/VUV irradiation in humidified oxygen stream competition occurs between the H-abstraction by $\text{HO}\cdot$ and $\cdot\text{Cl}$, which was confirmed by the dramatical decrease of the concentration of HCl formed.

In the photolysis of the binary mixtures of chlorinated methanes the addition of CCl_4 caused a higher rate of degradation and a higher relative contribution of $\cdot\text{Cl}$ initiated reactions to the decomposition of H-containing chlorinated methanes. Regarding the highest molar absorptivity of CCl_4 at 185 nm and the highest quantum yield of the $\cdot\text{Cl}$ formation among these substances, the CCl_4 has a role of a $\cdot\text{Cl}$ source in these mixtures. In nitrogen stream the addition of CHCl_3 to the CH_2Cl_2 has no effect on its rate of decomposition, while in oxygen stream it is strongly enhanced that. The effect of CH_2Cl_2 on the rate of decomposition of CHCl_3 was found to be different in oxygen and nitrogen streams. In nitrogen stream CH_2Cl_2 has a role of a $\cdot\text{Cl}$ scavenger and dramatically decreases the rate of degradation of CHCl_3 . In oxygen stream the CH_2Cl_2 addition has no effect, due to the fact that further transformation of the $\cdot\text{CHCl}_2$ through peroxy radicals results in $\cdot\text{Cl}$ formation.

Investigation of the UV, UV/VUV photolysis and heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol

The experiments for the investigation of the decomposition of phenol by different processes were achieved using the same apparatus. The light source was immersed directly into the solution/suspension treated. A low-pressure mercury vapour lamp covered with

commercial quartz (UV lamp), emitting only at 254 nm (5.97×10^{-6} einstein s^{-1}) was used to study the UV photolysis of phenol ($\epsilon_{254 \text{ nm}} = 516 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). In the UV/VUV decomposition of phenol a low-pressure mercury vapor lamp covered with high purity silica quartz (UV/VUV lamp) was applied, which emits both at 254 nm (5.97×10^{-6} einstein s^{-1}) and 185 nm (3.6×10^{-7} einstein s^{-1}). In the heterogeneous photocatalytic investigations a UV lamp or a special mercury vapour lamp (emits in the 300-400 nm region, 7.23×10^{-6} einstein s^{-1}) was used.

The UV/VUV photolysis was found to be more efficient than the UV photolysis through the contribution of the $\text{HO}\cdot$ initiated reaction to the oxidation process. The initial rate of degradation increased more under UV than UV/VUV irradiation with the increasing initial concentration of phenol. In TiO_2 containing UV irradiated suspensions the degradation rate follows a saturation type curve with an increasing concentration of phenol or TiO_2 . Comparing the efficiency of the investigated methods the UV/VUV photolysis proved to be the most effective at lower initial concentrations.

In TiO_2 containing suspensions, irradiated with 254 nm light, the UV photolysis of phenol has a minor role, due to the competitive light absorption between phenol and TiO_2 .

The dissolved oxygen enhanced the degradation rates in all cases. Due to the absorption of 254 nm light the photoionization of phenol occurs and results in a phenoxy radical accompanied with the formation of $\text{HO}_2\cdot$ and/or $\text{O}_2\cdot$. Thus, in UV irradiated solutions, oxygen has a role of an electron scavenger, while the formation of the reactive species (such as $\text{HO}_2\cdot$, $\text{O}_2\cdot$ and peroxy radicals) creates new possibilities for further transformation of phenol. In UV/VUV irradiated solutions oxygen inhibits the recombination of the primary radicals ($\text{HO}\cdot$ and $\cdot\text{H}$), leading to higher $\text{HO}\cdot$ and $\text{HO}_2\cdot$ concentrations. In UV irradiated solutions the photooxidation of phenol requires the simultaneous presence of TiO_2 , UV light and oxygen. The transformation of phenol can take place both by direct electron charge transfer and $\text{HO}\cdot$ -based reactions.

Inhibitory effect of methanol, as $\text{HO}\cdot$ scavenger, was observed both in UV/VUV irradiated and TiO_2 containing solutions. In UV/VUV irradiated solutions the inhibitory effect of methanol decreased with an increasing initial concentration of phenol, proving that the relative contribution of the $\text{HO}\cdot$ -based reactions to the degradation decreased, while that of UV photodecomposition increased. The dramatical decrease of the degradation rate of phenol, due to the presence of methanol or changing the solvent to acetonitrile, proved that the

transformation of phenol in UV (both 254 and 300-400 nm) irradiated TiO₂ containing suspensions/solutions takes place mainly by HO• based reactions.

In UV irradiated systems methanol does not affect the degradation. At the same time, the inhibitory effect of NaN₃ as a more efficient (not only HO•, but also HO₂• and/or O₂•-) radical scavenger confirmed that HO₂• and/or O₂•- has an important role in the transformation of phenol both in UV and UV/VUV irradiated solutions.

Investigation of the UV, UV/VUV photolysis and heterogeneous photocatalytic decomposition of the aromatic and aliphatic intermediates

During the transformation of phenol, 1,2- and 1,4-dihydroxybenzene form as aromatic intermediates. In all cases, 30% of the decomposed phenol was detected as the sum of these intermediates, the formation and decomposition of which take place so long as the phenol is present in the treated solutions/suspensions.

In UV and UV/VUV irradiated solutions the concentration of 1,2-dihydroxybenzene was much higher than that of 1,4-dihydroxybenzene. Their formation occurs by the recombination of phenoxyl radical and HO₂• followed by the H₂O elimination, which is sterically hindered from C₆H₅O-OOH adduct. The essential role of the HO₂• is confirmed by the observation that there is no dihydroxybenzene formation in NaN₃ containing solutions.

As described above, the HO•-based reactions are responsible for the transformations during the heterogeneous photocatalytic oxidation of phenol, where the first step is the addition of HO• to the aromatic ring. Consequently, 1,2-dihydroxybenzene is expected to be present in higher concentration. As opposed to this, in TiO₂ containing suspensions the concentration of 1,4-dihydroxybenzene exceeded that of 1,2-dihydroxybenzene, probably because the hydroxylation takes place on the surface of the TiO₂ particles, under sterically hindered conditions. The effect of the TiO₂ concentration on the product distribution confirmed this assumption.

The rate of degradation of phenol and dihydroxybenzenes in UV irradiated, oxygen-free solutions increased according to their molar absorptivity. Dissolved oxygen enhanced the rate of photooxidation of 1,4-dihydroxybenzene much more strongly than that of 1,2-dihydroxybenzene reflecting the difference between their reaction rate constants with HO₂•/O₂•-. In the presence of VUV light or irradiated TiO₂ suspension no significant

difference was observed in the rates of degradation, probably due to the similar rate constants of their reaction with HO•.

In addition to aromatic intermediates, aliphatic carboxyl acids were also formed in all cases, proving that the opening of the aromatic ring and fragmentations of intermediates occur. Among these intermediates, the photooxidation of maleic, tartaric and oxalic acid was investigated. UV photolysis was not found to be effective in the oxidation of maleic or tartaric acid. The degradation of oxalic acid begins with an induction period, the duration of which decreased with increasing the initial concentration. On the other hand, the rate of photooxidation after this period is increased. Applying UV/VUV photolysis or heterogeneous photocatalysis, the decomposition of aliphatic intermediates is much faster.

In UV and UV/VUV irradiated solutions, the accumulation of oxalic acid and organic hydroperoxides became considerable when the phenol, dihydroxybenzenes and longer-chain carboxylic acids disappeared from the solution, which suggests that the fragmentation became significant only after the disappearance of the aromatic compounds. The 185 nm light, in spite of its relatively low intensity, not only causes a considerably higher rate of degradation of phenol, but also plays an important role in the fragmentation and hence the complete oxidation of the intermediates formed. Applying heterogeneous photocatalysis, the decrease of the organic carbon concentration takes place in parallel with the decomposition of phenol and the accumulation of the oxalic acid and hydroperoxides is not appreciable. This is likely to be due to the fact, that the photooxidation of aliphatic acids is strongly enhanced by their better adsorptivity. Comparing these processes, the heterogeneous photocatalysis is proved to be the most efficient method in the complete mineralization of phenol.

Irodalomjegyzék

- [1] Oppenländer, T., *Photochemical Purification of Water and Air*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [2] Dombi, A., Ilisz, I., *Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások a környezeti kémiában*, A kémia újabb eredményei, 86. kötet, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1999.
- [3] Stepfan, M.L., Williamson, C.T., *UV light based application; Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, szerk.: Parsons, P., IWA Publishing, London, 2004.
- [4] Feitelson, J., Hayon, E., Treinin, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, (1973) 1025.
- [5] Sobolewski, A.L., Domcke, W., *J. Phys. Chem. A*, **105**, (2001) 9275.
- [6] Hermann, R., Mahalaxmi, G.R., Jochum, T., Naumov, T., Brede, O., *J. Phys. Chem. A*, **106**, (2002) 2379.
- [7] Shiuzdak, G., North, S., BelBruno, J.J., *J. Phys. Chem.*, **95**, (1991), 5186.
- [8] Ganapathi, M.R., Hermann, R., Naumov, S., Brede, O., *Chem. Phys.* **2**, (2000) 4947.
- [9] Feng, Y., Liu, L., Fang, Y., Guo, Q-X., *J. Phys. Chem. A*, **106**, (2002) 11518.
- [10] Bent, D.V., Hayon, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, (1975) 2599.
- [11] Madhavan, D., Pitchumani, K., *J. Photochem. Photobiol. A*, **153**, (2002) 205.
- [12] Haggi, E., Bertolotti, S., García, N.A., *Chemosphere*, **55**, (2004) 1501.
- [13] McCall, J., Alexander, C., Richter, M., *Anal. Chem.*, **71**, (1999) 2523.
- [14] Scurlock, R.D., Ogilby, P.R., *J. Phys. Chem.*, **91**, (1987) 4599.
- [15] Gerdes, R., Wöhre, D., Spiller, W., Schneider, G., Schnurpfeil, G., Schulz-Ekloff, G., *J. Photochem. Photobiol. A*, **111**, (1997) 65.
- [16] Abdel-Shafia, A.A., Worall, D.R., *J. Photochem. Photobiol. A*, **172**, (2005) 170.
- [17] Iliev, V., Mihaylova, A., Bilyarska, L., *J. Molec. Catal. A*, **184**, (2002) 121.
- [18] Mothilal, K.K., Inbaraj, J.J., Gandhidasan, R., Murugesan, R., *J. Photochem. Photobiol. A*, **162**, (2004) 9.
- [19] Kasuga, K., Miyazako, T., Sugimori, T., Handa, M., *Inorg. Chem. Comm.*, **6**, (2003) 807.
- [20] Aguer, J.-P., Richard, C., *J. Photochem. Photobiol. A*, **93**, (1995) 193.
- [21] Wang, J.H., Bhowmick Ray, M., *Sep. Purif. Technol.*, **19**, (2000) 11.
- [22] Esplugas, S., Giménez, J., Contreras, S., Pascual, E., Rodríguez, M., *Wat. Res.* **36**, (2002) 1034.
- [23] Gimeno, O., Carbajo, M., J. Beltrán, F., Javier Rivas, F., *J. Haz. Mat. B*, **119**, (2005) 99.
- [24] Zhao, W., Wu, Z., Shi, H., Wang, D., *J. Photochem. Photobiol. A*, **171**, (2005) 97.
- [25] Shirayama, H., Tohezo, Y., Taguchi, S., *Wat. Res.*, **35**, (2001) 1941.
- [26] Czaplicka, M., Czapliczki, A., *J. Photochem. Photobiol. A*, **178**, (2006) 90.
- [27] Winarno, E.K., Getoff, N.Z., *Z. Naturforsch.*, **57**, (2002) 512.
- [28] Skurlatov, Y.I., Ernestova, L.S., Vichutinskaya, E.V., Samsonov, D.P., Semenova, I.V., Rod'ko, I.Y., Shvidky, V.O., Pervunina, R.I., Kemp, T.J., *J. Photochem. Photobiol. A*, **107**, (1997) 207.
- [29] Shen, Y.-S., Ku, Y., *Chemosphere*, **38**, (1999) 1855.
- [30] Johnson, M.D., Haag, W.R., Blystone, P.G., Daley, P.F. *Destruction of Organic contaminants in Air Using Advanced Ultraviolet Flashlamps*, Emerging Tecnology Report, Risk Reduction Engineering Laboratory Office of Research and Development, Environmental protection agency, Cincinnati, United States, 2002.
- [31] Haag, W.R., Johnson, M.D., *Environ. Sci. Technol.*, **30**, (1996) 414.
- [32] Feiyan, C., Pehkonen, S.O., Bhowmick Ray, M., *Wat. Res.*, **36**, (2002) 4203.
- [33] Mohseni, M., *Chemosphere*, **59**, (2004) 335.
- [34] Beltrán, F.J., González, M., González, J.F., *Wat. Res.*, **31**, (1997) 2405.
- [35] Garbin, J.R., Milori, D.M.B.P., Simões, M.L., da Silva, W.T.L., Neto, M.L., *Chemosphere*, **66**, (2007) 1692.
- [36] Shemer, H., Linden, K.G., *J. Hazard. Mat.*, **136**, (2006) 553.
- [37] Millet, M., Palm, W.-U., Zetsch, C., *Ecotoxicology Environ. Safety*, **41**, (1998) 44.

- [38] Jin, F., Leitich, J., von Sonntag, C., *J. Photochem. Photobiol. A*, **92**, (1995) 147.
- [39] Joschek, H.-I., Grossweiner, L.I., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, (1966) 3261.
- [40] Brede, O., Orthner, H., Zubarev, V., Hermann, R., *J. Phys. Chem.*, **100**, (1996) 7097.
- [41] Jortner, J., Ottolenghi, M., Stein, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, (1963) 2712.
- [42] Bussandri, A., Willigen, H.V., *J. Phys. Chem. A*, **106**, (2002) 1524.
- [43] Gadosy, T.A., Shukla, D., Johnston, L.J., *J. Phys. Chem. A*, **103**, (1999) 8834.
- [44] Joschek, H.-I., Miller, S.I., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, (1966) 3273.
- [45] Bordwell, F.G., Cheng, J.-P., *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, (1991) 1736.
- [46] Alnaizy, R., Akgeman, A., *Adv. Environ. Res.*, **4**, (2000) 233.
- [47] Audureau, J., Filiol, C., Boule, P., Lemaire, J., *J. Chim. Phys.*, **73**, (1976) 513.
- [48] Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M., *Chem. Rev.*, **93**, (1993) 671.
- [49] Stefan, M.I., Hoy, A.R., Bolton, J.R., *Environ. Sci. Technol.*, **30**, (1996) 2382.
- [50] Beltrán, F.J., Ovejero, G., Rivas, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, (1996) 883
- [51] Einschlag, F.S.G., Lopez, J., Carlos, L., Capparelli, A.L., *Environ. Sci. Technol.*, **36**, (2002) 3936.
- [52] Scheck, C.K., Frimmel, F.H., *Wat. Res.*, **29**, (1995) 2346.
- [53] De, A.K., Chaudhuri, B., Bhattacharaj, S., Dutta, B.K., *J. Hazard. Mat.* **B64**, (1999) 91.
- [54] Hornig, R.S., *Chemosphere*, **55**, (2004) 757.
- [55] Garoma, T., Gurol, M.D., *Environ. Sci. Technol.*, **39**, (2005) 7964.
- [56] Pengyi, Z., Fuyan, L., Gang, Y., Quing, C., Wanpeg, Z., *J. Photochem and Photobiol. A*, **156**, (2003) 189.
- [57] Shen, Y.-S., Ku, Y., *Water Res.*, **32**, (1998) 2669.
- [58] R. Atkinson, D.L. Baulch, R.A., Cox, R.F., Hampson, J.A., Kerr, M.J., Rossi, J., Troe, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **26**, (1997) 547.
- [59] Prengle, H.W., *Environ. Sci. Technol.*, **17**, (1983) 743.
- [60] Beniot-Guyod, J.L., Crosby, D.G., Bowers, J.B., *Wat. Res.*, **20**, (1986) 67.
- [61] Doré, M., „Chimie des oxidants et traitement des eaux” Lavoisier Paris, 1989.
- [62] Glaze, W.H., Kang, J.W., Chapin, D.H., *Ozone Sci. Eng.*, **9**, (1985) 335.
- [63] Gonzalez, M.G., Oliveros, E., Wömer, M., Braun, A.M., *J. Photochem. Photobiol. C*, **5**, (2004) 225
- [64] Heit, G., Braun, A.M., *J. Inf. Rec.*, **22**, (1996) 543.
- [65] Heit, G., Braun, A.M., *Wat. Sci. Technol.*, **35**, (1997) 9.
- [66] Ausloos, P.J., Lias, S.G. *Photochemistry in the far ultraviolet*, National Bureau of Standards, Washington DC, 1971.
- [67] McGlynn, S.P., Findley, G.L., *Photophysics and Photochemistry, in the Vacuum-ultraviolet* Szerk.: Huebner, R.H., NATO ASI Series, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1985.
- [68] Murrell, J.N., Taylor, J.M., *Mol. Phys.*, **16**, (1970) 609.
- [69] Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Crowley, J. N., Hampson, R.F., Kerr, J.A., Rossi, M.J., Troe, J., *Summary of evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry. Web Version* (2001) 1.
- [70] Okabe, H., *Photochemistry of Small Molecules*, Wiley-Interscience, New York, 1978.
- [71] Andresen, P., Ondrey, G.S., Titze, B., Rothe, E., *J. Chem. Phys.*, **80**, (1984) 2548.
- [72] Oppenländer, T., *Trend in Chem. Eng.*, **8**, (2003) 123.
- [73] Oppenländer, T. Baum, G., *Chem. Ing. Techn.*, **66**, (1994) 1523.
- [74] Oppenländer, T. Baum, G., *Chem. Ing. Techn.*, **67**, (1995) 96.
- [75] Oppenländer, *Chem. Ing. Techn.*, **69**, (1997) 134.
- [76] Prager, L., Hartmann, E., *J. Photochem. and Photobiol. A*, **138**, (2001) 177.
- [75] Getoff, N.Z., Schenck, G.O., *J. Photochem. Photobiol.*, **8**, (1968) 167.
- [76] Weeks, J.L., Meabrun, A.C., Gordon, S., *Radiat. Res.*, **19**, (1963) 559.
- [76] Thomas, J.K., *Trans. Faraday Soc.*, **61**, (1965) 702.
- [77] Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17**, (1988) 513.

- [78] Elliot, A.J., *Radiat. Phys. Chem.*, **34**, (1989) 753.
- [79] Bielski, B.H.J., Cabelli, D.E., Arudi, R.L., Ross, A.B., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **14**, (1985) 1041.
- [80] Wardman, P., *Phys. Chem. Ref. Data*, **18**, (1989) 1637.
- [81] Oppenländer, T., Waldörfer, C., Burgbacher, J., Kiermeier, M., Lachner, K., Weinschrott, H., *Chemosphere*, **60**, (2005) 302.
- [82] Serpone, N., Pelizzetti, E., *Photocatalysis. Fundamentals and Applications; Heterogeneous photocatalysis*, szerk.: Schiavello, M. Wiley & Sons, New York, 1989.
- [83] Howe, R.F., Grätzel, M., *J. Phys. Chem.*, **89**, (1985) 4495.
- [84] Howe, R.F., Grätzel, M., *J. Phys. Chem.*, **91**, (1987) 3906.
- [85] Micic, O.I., Zhang, Y., Cromack, K.R., Trifunac, A.D., Thurnauer, M.C., *J. Phys. Chem.* **97**, (1993) 7277.
- [86] Okamoto, K.Y., Yamamoto, H., Tanaka, M., Tanaka, A., Itaya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, (1985) 2015.
- [87] Okamoto, K.Y., Yamamoto, H., Tanaka, A., Itaya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, (1985) 2023.
- [88] Ilisz, I., László, Zs., Dombi, A., *Appl. Catal. A*, **180**, (1999) 25.
- [89] Ilisz, I., Dombi, A., *Appl. Catal. A*, **180**, (1999) 35.
- [90] Ilisz, I., Dombi, A., Mogyorósi, K., Dékány, I., *Colloids and Surf. A*, **230**, (2003) 89.
- [91] Hegedűs, M., Dombi, A., Kiricsi, I., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **75**, (2001) 209.
- [92] Hegedűs, M., Dombi, A., *Appl. Catal. B*, **53**, (2004) 141.
- [93] Hegedűs, M., Dombi, A., *Appl. Catal. A*, **271**, (2004) 177.
- [94] Ilisz I., Föglein, K., Dombi, A., *J. Molec. Cat. A*, **135**, (1998) 55.
- [95] O'Shea, K.E., Cardona, K., *J. Photochem. Photobiol. A*, **91**, (1995) 67.
- [96] Didier, R., Parra, S., Pulgarin, C., Krzton, A., Webwer, J.V., *Appl. Surf. Sci.*, **167**, (2000) 51.
- [97] Wittmann, Gy., Demeestere, K., Dombi, A., Dewulf, J., Van Langenhove, H., *Appl. Cat. B*, **61**, (2005) 47.
- [98] Sato, S., White, J.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, (1980) 7206.
- [99] Matthews, R.W., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1983) 177.
- [100] Ollis, D.F., Hsiao, C.-Y., Budiman, L., Lee, C.-L., *J. Catal.*, **88**, (1984) 89.
- [101] D'Oliveira, J.-C., Al-Sayyed, G., Pichat, P. *Environ. Sci. Technol.*, **24**, (1990) 990.
- [102] Wei, T.-Y., Wan, C.-C., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, (1991) 1293.
- [103] Richard, C., *J. Photochem. Photobiol. A*, **72**, (1993) 179.
- [104] Stafford, U., Gray, K.A., Kamat, P.V., *J. Phys. Chem.*, **98**, (1994) 6343.
- [105] Goldstein, S., Czapski, G., Rabani, J., *J. Phys. Chem.*, **98**, (1994) 6586.
- [106] O'Shea, K.E., Jannach, S.H., Garcia, I., *J. Photochem. Photobiol.*, **122**, (1999) 127.
- [107] Riegel, G., Bolton, J.R., *J. Phys. Chem.*, **99**, (1995) 4215.
- [108] Sun, L., Bolton, J.R., *J. Phys. Chem.*, **100**, (1996) 4127.
- [109] Schwarz, P.F., Turro, N.J., Bossmann, S.H., Braun, A.M., Wahab, A.-M.A.A., Dürr, H., *J. Phys. Chem.*, **101**, (1997) 7127.
- [110] Matthews, R.W., *J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1*, **80**, (1984) 457.
- [111] Lichtin, N.N., Sadegi, M., *J. Photochem. Photobiol. A*, **113**, (1998) 81.
- [112] Barton, R.B., Fox, M.A., *Langmuir*, **6**, (1990) 1396.
- [113] Holden, W., Marcellino, A., Valic, D., Weedon, A.C., *Photocatalytic Purification and treatment of Air*, szerk.: Ollis, D.F., Al-Ekabi, H. Elsevier Sci. Publ., New York, 1993.
- [114] Driessen, M.D., Goodman, A.L., Miller, T.M., Zaharias, G.A., Grassian, V.H., *J. Phys. Chem. B*, **102**, (1998) 549.
- [115] Konovalova, T.A., Lawrence, J., Kispert, L.D., *J. Photochem. Photobiol. A*, **162**, (2004) 1.
- [116] Szabó-Bárdos E., Czili, H., Horváth, A., *J. Photochem. Photobiol. A*, **154**, (2003) 195.
- [117] von Sonntag, C., Schuchmann, H-P. *Peroxyl radicals in aqueous solutions; Peroxyl radicals*, szerk.: Alfassi, Z. B., John Wiley & Sons, Chichester, England, 1997.
- [118] Pan, X.-M.; von Sonntag, C., *Z. Naturforsch. B*, **45B**, (1990) 1337.
- [119] Berho, F., Lesclaux, R., *Chem. Phys. Lett.*, **279**, (1997) 289.
- [120] Rabani, J., Klung-Roth, D., *J. Phys. Chem.*, **78**, (1974) 2089.
- [121] Pan, X.-M.; Schuchmann, M.N., von Sonntag, C., *J. Chem. Soc. Perkin Trans., 2*, (1993) 1021.

- [122] Abramovitch, S., Rabani, J., *J. Phys. Chem.*, **80**, (1976) 1562.
- [123] Pan, X.-M.; Schuchmann, M.N., von Sonntag, C., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**, (1993) 289.
- [124] Schuchmann, M.N., Schuchmann, H.-P., von Sonntag, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, (1990) 403.
- [125] Neumann, B., Müller, S.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, (1995) 6372.
- [126] Schuchmann, M.N., von Sonntag, C., *J. Phys. Chem.*, **83**, (1979) 780.
- [127] Russell, G.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, (1957) 3871.
- [128] Masschelein, W.J. in *Ultraviolet light in water and wastewater sanitation* R.G. Rice (Ed.), Lewis Publisher, Boca Raton, 2000.
- [129] Schrader, B., *Raman/Infrared Atlas of Organic Compounds*, VCH Publishers, Weinheim, 1989.
- [130] Hatchard, C.G., Parker, C.A., *Proc. Roy. Soc. A*, **235**, (1956) 518.
- [131] Zhang, L.S., Wong, G.T.F., *Talanta*, **41**, (1994) 2137.
- [132] Gere, E., Bérczi, B., Simándi, P., Wittmann, Gy., Dombi, A., *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **82**, (2002) 443.
- [133] Hubrich, C., Stuhl, F., *J. Photochem.*, **12**, (1980) 93.
- [134] Feiyan, C., Perkonen, S.O., Ray, M.B., Hubrich, C., Stuhl, F., *J. Photochem.*, **12**, (1980) 93.
- [135] Taketani, F., Takahasi, K., Matsumi, Y., *J. Phys. Chem. A*, **109**, (2005) 2855.
- [136] Hanf, A., Läuter, A., Volpp, H.-R., *Chem. Phys. Lett.*, **368**, (2003) 445.
- [137] Davis, D.D., Schmidt, J.F., Neeley, C.M., Hanrahan, R.J., *J. Phys. Chem.*, **79**, (1975) 11.
- [138] Pavlenko, V.S.; Nalivaiko, S.E.; Egorov, V.G., Gordon, E.B., *Kinet. Catal. (Engl. Transl.)* **37**, (1996) 304.
- [139] Song, T.T., Su, T.M., *J. Phys. Chem.*, **100**, (1996) 13554.
- [140] Kostina, S.A., Shestov, A.A., Knyazev, V.D., *J. Phys. Chem. A*, **107**, (2003) 10292.
- [141] Oum, K., Luther, K., Troe, J., *J. Phys. Chem. A*, **108**, (2004) 2690.
- [142] Ellermann, T., *Chem. Phys. Lett.*, **189**, (1992) 175.
- [143] Weissman, M., Benson, S.W., *Int. J. Chem. Kinet.* **12**, (1980) 175.
- [144] Huybrechts, G., Narmon, M., Van Mele, B., *Int. J. Chem. Kinet.*, **28**, (1996) 27.
- [145] Su, M.-C., Lim, K.P., Michael, J.V., Hranisavljevic, J., Xun, Y.M., Fontijn, A., *J. Phys. Chem.*, **98**, (1994) 8411.
- [146] Alfassi, Z.B., Mosseri, S., Neta, P., *J. Phys. Chem.*, **93**, (1989) 1380.
- [147] Qu, Z.-W., Dong, F., Zhang, Q., Kong, F., *Chem. Phys. Lett.*, **386**, (2004) 384.
- [148] Wu, F., Carr, R.W., *J. Phys. Chem. A*, **105**, (2001) 1423.
- [149] Catoire, V., Lesclaux, R., Schneider, W.F., Wallington, T.J., *J. Phys. Chem.*, **100**, (1996) 14356.
- [150] Hewitt, A.D., Brahan, K.M., Boone, G.D., Hewitt, S.A., *Int. J. Chem. Kinet.*, **28**, (1996) 763.
- [151] Okabe, H., *J. Chem. Phys.*, **78**, (1983) 1312.
- [152] DeMore, W.B., Sander, S.P., Golden, D.M., Hampson, R.F., Kurylo, M.J., Howard, C.J., Ravishankara, A.R., Kolb, C.E., Molina, M.J., „*Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling*” *JPL Publication*, **12**, (1997) 1–266.
- [153] Biggs, K.P., Canosa-Mas, C.E., Percival, C.J., Shallcross, D.E., Wayne, R.P., *Int. J. Chem. Kinet.*, **31**, (1999) 2411.
- [154] Creasey, D.J., Heard, D.E., Lee, J.D., *Geophys. Res. Lett.*, **27**, (2000) 1651.
- [155] Tero-Kubota, S., Tachikawa, T., Ito, F., Matsui, M., Konishi, K., *Chem. Phys. Lett.*, **381**, (2003) 340.
- [156] Feitelson, J., Hayon, E., *J. Phys. Chem.*, **77**, (1973) 10.
- [157] Hayashi, D., Hoeben, W., Dooms, G., Veldhuizen, E.V., Rutgers, W., Kroesen, G., *Appl. Optics.*, **40**, (2001) 986.
- [158] Kristiansen, M., Schurlock, R.D., Iu, K.-K., Ogilby, P.R., *J. Phys. Chem.*, **95**, (1991) 5190.
- [159] Barker, B., Diao, L., Wan, P., *J. Photochem. Photobiol. A*, **104**, (1997) 91.
- [160] Grabner, G., Köhler, G., Marconi, G., Monti, S., Venuti, E., *J. Phys. Chem.*, **94**, (1990) 3609.
- [161] Jonsson, M., Lind, J., Reitberger, T., Eriksen, T.E., Merényi, G., *J. Phys. Chem.*, **97**, (1993) 8229.
- [162] Land, E.J., Ebert, M., *Trans. Faraday Soc.* **63**, (1967) 1181.

- [163] Adams, G.E., Boag, J.W., Currant, J., Michael, B.D., *Pulse Radiolysis*, szerk.: Ebert, M.; Keene, J.P.; Swallow, A.J.; Baxendale, J.H., Academic Press, New York, 1965, p.43-131
- [164] László, Zs., Dombi, A., *Chemosphere*, **46**, (2002) 491.
- [165] Mathews, R.W., Sangster, D.F., *J. Phys. Chem.*, **71**, (1967) 4056.
- [166] Fendler, J.H., Casowski, G.L., *J. Org. Chem.*, **33**, (1968) 1865.
- [167] Balakrishnan, I., Reddy, M.P., *J. Phys. Chem.*, **74**, (1970) 850.
- [168] Balakrishnan, I., Reddy, M.P., *J. Phys. Chem.*, **76**, (1972) 1273.
- [169] Jefcoate, C.R.E., Smith, J.R.L., Norman, R.O.C., *J. Chem. Soc. B*, (1969) 1013.
- [170] Walling, C., *Acc. Chem. Res.*, **8**, (1975) 125.
- [171] Jacob, N. Balakrishnan, I. Reddy, M.P. *J. Phys. Chem.*, **81**, (1977) 17.
- [172] Raghavan, N.V., Steenken, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, (1980) 3495.
- [173] Mvula, E., Schuchmann, M.N., Von Sonntag, C., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**, (2001) 264.
- [174] Zhang, X., Rosenstein, B.S., Wang, Y., Lebwohl, M., Wei, H., *Free Rad.Biol. Med.*, **23**, (1997) 980.
- [175] Raja, P., Bozzi, A., Mansilla, H., Kiwi, J., *J. Photochem. Photobiol. A*, **169**, (2005) 271.
- [176] Hirahara, Y., Ueno, H., Nakamuro, K., *Wat. Res.*, **37**, (2003) 468.
- [177] Wei, H., Cai, Q., Rahn, R.D., Zhang, X., *Free Rad.Biol. Med.*, **23**, (1997) 148.
- [178] Ohayashiki, T., Nunomura, M., Katoh, T., *Biochim. Biophys. Acta*, **1421**, (1999) 131.
- [179] Asatryan, R., Davtyan, A., Khachatryan, L., Dellinger, B., *J. Phys. Chem. A*, **109**, (2005) 11198.
- [180] Cirkva, V., Kurfürstová, J., Karban, J., Hájek, M., *J. Photochem and Photobiol. A*, **168**, (2004) 197.
- [181] Winterburn, C.C., Kettle, A.J., *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, **305**, (2003) 729.
- [182] Mazellier, P., Sarakha, M., Rossi, A., Bolte, M., *J. Photochem. Photobiol. A*, **115**, (1998) 117.
- [183] Mahoney, L.R., DaRooge, M.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, (1975) 4722.
- [184] Taguchi, M., Zennyoji, Y., Takigami, M., Baldacchino, G., Kimura, A., Hiratsuka, H., Namba, H., Kojima, T., *Rad. Phys. Chem.*, **75**, (2006) 564.
- [185] Skokov, S., Kazakov, A., Dryer, F.L., *The 4th Joint Meeting of the U.S. Sections of the Combustion Institute*, Drexel University, Philadelphia (2005)
- [186] Kaczmarek, H., Lindén, L.A., Rabek, J.F., *Polymer Degr. Stab.*, **47**, (1995) 175.
- [187] Hirakawa, K., Oikawa, S., Hiraku, Y., Hirotsawa, I., Kawanishi, S., *Chem. Res. Toxicol.*, **15**, (2002) 76.
- [188] Pracht, J., Boenigk, J., Isenbeck-Schröter, M., Keppler, F., Schöler, H.F., *Chemosphere*, **44**, (2001) 613.
- [188] J., Mvula, E., Hildebrand, K., von Sonntag, C., *Chem.-A European J.*, **10**, (2004) 440.
- [190] Molcanov, K., Kojic-Prodic, B., Roboz, M., Grabaric, B.S., *Acta Cryst.*, **A61**, (2005) 332.
- [191] Alapi, T. *Metanol hatása a fenol VUV fotolízisére*, diplomamunka, SZTE, Szeged, 2001.
- [192] Yamada, H., Nakashima, N., Tsubonura, H., *J. Phys. Chem.*, **74**, (1970) 2897.
- [193] Rao, P.S., Hayon, E., *J. Phys. Chem.*, **79**, (1975) 397.
- [194] Bielski, B.H.J. *Oxy Radicals and their Scavenger Systems, Molecular Aspects*, szerk.: Cohen, G., Greenwald, R.A., Elsevier, 1983, p.1-7.
- [195] Heckel, E., Henglein, A., Beck, G., Ber. Bunsenges., *J. Phys. Chem.*, **70**, (1966) 149.
- [196] Savel'eva, O.S., Shevchuk, L.G., Vysotskaya, N.A., *J. Org. Chem.*, **8**, (1972) 283.
- [197] Köhler, G., Getoff, N., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1**, (1976) 2101.
- [198] Scholes, G., Willson, R.L., *Trans. Faraday Soc.*, **63**, (1967) 2983.
- [199] Neta, P., Fessenden, R.W., Schuler, R.H., *J. Phys. Chem.*, **75**, (1971) 1654.
- [200] Neta, P., Schuler, R.H., *Radiat. Res.*, **47**, (1971) 612-627.
- [201] Cabelli, D.E., Bielski, B.H.J., *Z. Naturforsch. B*, **40**, (1985) 1731.
- [202] Hayon, E., Simic, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, (1973) 2433.
- [203] Getoff, N., Schwoerer, F., Markovic, V.M., Sehested, K., Nielsen, S.O., *J. Phys. Chem.*, **75**, (1971) 749.
- [204] Leitner, N.V., Doré, M., *Wat. Res.*, **31**, (1997) 1383.

Publikációs lista

A dolgozat témájához kapcsolódó publikáció

Folyóiratcikk

1. Alapi, T., Van Craeynest, K., Van Langenhoeve, H., Dombi, A.
UV photolysis of the binary mixtures of VOCs in dry nitrogen stream
React. Kinet. Catal. Lett. 87, 2006, 255-267 IF (2004): 0,618
2. Alapi, T., Van Craeynest, K., Van Langenhoeve, H., Dewulf, J., Dombi, A.
Direct VUV photolysis of chlorinated methanes and their mixtures in nitrogen stream
Chemosphere, 66, 2007, 139-144 IF(2005): 2,297
3. Alapi, T., Dombi, A.
Direct VUV photolysis of chlorinated methanes and their mixtures in oxygen stream using an ozone producing lamp
Chemosphere, 67, 2007, 693-701 IF(2005): 2,297
4. Alapi, T., Dombi, A.
Comparative study of the UV and UV/VUV photolysis of phenol in aqueous solution
J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry
(közlésre elfogadva: 10.1016/j.photochem.2007.01.002) IF(2005): 2,286
elektronikusan elérhető: www.sciencedirect.com

Teljes terjedelmű konferencia kiadvány

5. Alapi, T., Dombi, A., Van Craeynest, K., Van Langenhoeve, H.
UV photolysis of binary mixtures of VOCs in nitrogen stream
The 11th Symposium on Analytical and Environmental Problems
Szeged, 2004. 09. 27. pp.
poszter
6. Alapi, T., Dombi, A., Van Craeynest, K., Van Langenhoeve, H., Dewulf, J.
UV photolysis of binary mixtures of VOCs in dry nitrogen stream
Advanced Oxidation Processes as Abatement Technologies for Organic Micropollutants, Belgium,
Gent, 2004. 03. 12. (5/ p. 1-7.)
előadás
7. Alapi, T., Dombi, A., Van Craeynest, K., Dewulf, J., Van Langenhoeve, H.
Decomposition of chlorinated methanes by UV-light in gas stream
17th International Ozone Association World Congress
Franciaország, Strasbourg, 2005. 08. 22-25. CD Ed.
előadás

8. Alapi, T., Dombi, A.
Comparative Study of the UV and UV/VUV Photolysis of Phenol in Aqueous Solution by Using Different Types of Low-pressure Mercury Lamps
International Conference Ozone and UV Sustainable Solutions for Industry and the Environment
Németország, Berlin, 2006. 03. 04. CD Ed.
előadás
9. Alapi, T., Beretka, N., Dombi, A.
Fenol vizes oldatának UV és UV/VUV fotolízise valamint heterogén fotokatalitikus bontása
II. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia
Pécs, 2006 06. 1-2. Pécs CD Ed.
előadás
10. Ilisz, I., Alapi, T., Gajdáné, Schrantz K., Ambrus, Z., Balázs, N., Sipos, P., Dombi, A.
Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások a környezeti kémiában
II. Kárpát-Medencei Környezettudományi Konferencia
Pécs, 2006 06. 1-2. Pécs CD Ed.
Előadás
11. Dombi, A., Alapi, T.
Comparison of direct photolysis and heterogeneous photocatalysis of phenol in aqueous solution
1st European Conference of Environmental Applications of AOPs
Görögország, Chania, 2006. 09. 07-09. CD ed.
poszter

A dolgozat témájához kapcsolódó konferencián való részvétel

1. Alapi, T.
Szerves gyökök reakciói metanol és fenol vizes oldatának vákuum-ultraibolya fotolízise során
XXV. Kémiai Előadói Napok
Szeged, 2002. 10. 28-30.
előadás
2. Alapi, T., Dombi, A., Van Craeynest, K., Van Langenhove, H.
Decomposition of chlorinated methanes by UV-light in gas stream
Perspectives of Photochemistry in the New Millennium
Austria, Badgastein, 2004. 03. 7-11.
poszter
3. Alapi, T., Dombi, A.
Effect of methanol as hydroxyl radical scavenger on the VUV photolysis of phenol in aqueous solutions
The 2nd European Conference on Oxidation and Reduction Technologies for Ex-situ and In-situ Treatment of Water, Air and Soil
Németország, Göttingen, 2005. 06. 12-15.
előadás

4. Alapi, T., Dombi, A., Van Craeynest, K., Van Langenhove, H., Dewulf, J.
UV photolysis of binary mixtures of chlorinated methanes in oxygen and nitrogen stream
The 2nd European Conference on Oxidation and Reduction Technologies for Ex-situ and In-situ Treatment of Water, Air and Soil
Németország, Göttingen, 2005. 06. 12-15.
poszter
5. Alapi, T., Dombi, A.
Comparison of the direct photolysis and heterogeneous photocatalysis of phenol
Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Application
Spanyolország, Las Palmas, 2006. 11. 8-10. pp. 30.
előadás
6. Alapi, T., Pallagi, A., Szabó, R., Dombi, A.
Comparison of the UV-induced photolysis of phenol in water and acetonitrile
ICP2007 –XIII. International Conference on Photochemistry
Németország, Köln, 2007. 07. 29- 08. 03.
poszter, bemutatásra elfogadva
7. Alapi, T., Sipos, P., Berecz, L., Dombi, A.
Comparison of the UV-induced photolysis, ozonation and their combination in the decomposition of phenol
ICP2007 –XIII. International Conference on Photochemistry
Németország, Köln, 2007. 07. 29- 08. 03.
poszter, bemutatásra elfogadva
8. Alapi, T., Dombi, A.
Comparative study of the UV and UV/VUV-induced photolysis and heterogeneous photocatalysis of phenol focused on the intermediates
International Ozone Association – International Ultraviolet Association Proceedings, 2007 IOA-IUVA Joint World Congress
Amerikai Egyesült Államok, Kalifornia, Los Angeles, 2007. 08. 27-29.
előadás, bemutatásra elfogadva
9. Alapi, T., Dombi, A.
Comparison of the efficiency of UV-induced photolysis, ozonation and their combination in the decomposition of phenol
International Ozone Association – International Ultraviolet Association Proceedings, 2007 IOA-IUVA Joint World Congress
Amerikai Egyesült Államok, Kalifornia, Los Angeles, 2007. 08. 27-29.
előadás, bemutatásra elfogadva

A dolgozat témájához szorosan nem kapcsolódó publikáció

Folyóiratcikk

1. Alapi, T., Sipos, P., Ilisz, I., Wittmann, Gy., Ambrus, Z., Kiricsi, I., Mogyorósi, K., Dombi, A.
Synthesis and characterization of titania photocatalysts: The influence of pretreatment on the activity
Appl. Catal. A: General, 303, 2006, 1-8 IF(2005): 2,728

Teljes terjedelmű konferencia kiadvány

2. Alapi, T., Ilisz, I., Dombi, A., Méhn, D., Kiricsi, I.
Environmental Decontamination and Solar Energy Utilization Using Heterogeneous Photocatalysis as a Promising Alternative
Young People and Multidisciplinary Research, The IVth International Symposium
Románia, Temesvár 2002. 11. 14-15. CD Ed.
poszter
3. Alapi, T., Ilisz, I., Dombi, A., Mogyorósi, K., Kiricsi, I.
Block Copolymer Templating Synthesis of mesoporous Titania Photocatalyst
The 4th International Conference on Carpatian Euroregion Ecology
Miskolc-Tapolca, 2003. 04. 28-30. CD Ed
poszter
4. Alapi, T., Sipos, P., Ilisz, I., Dombi, A., Kiricsi, I., Mogyorósi, K.
Synthesis and characterization of mesoporous titania photocatalysts
Advanced Oxidation Processes as Abatement Technologies for Organic Micropollutants.
Belgium, Gent, 2004. 03. 12. (7/p. 1-9.)
előadás
5. Alapi, T., Sipos, P., Ilisz, I., Wittmann, Gy., Dombi, A., Kiricsi, I.
Synthesis and characterization of mesoporous titania photocatalysts. Application of ozone for the removal of the structure forming template
17th International Ozone Association World Congress
Franciaország, Strasbourg, 2005. 08. 22-25. Cd Ed
poszter

Egyéb, a dolgozat témájához szorosan nem kapcsolódó konferencián való részvétel

1. Alapi, T., Dombi, A.
Synthesis and characterization of mesoporous titania photocatalysts the influence of pretreatment on the activity
Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Application
Spanyolország, Las Palmas, 2006. 11. 8-10 pp. 232.
poszter
2. Wittmann, Gy., Alapi, T., Dombi, A.
Synthesis and characterization of mesoporous titania-silica photocatalysts
Perspectives of Photochemistry in the New Millenium
Ausztria, Badgastein 2004. 03. 07-11.
Poszter

Tartalomjegyzék

<i>1. Bevezetés</i>	<i>1</i>
<i>2. Irodalmi áttekintés</i>	<i>2</i>
2.1. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások	2
2.2. Az alkalmazott eljárások bemutatása	2
2.2.1. Szerves vegyületek UV fotolízise	2
2.2.2. VUV fotolízis	5
2.2.2.1. VUV fotolízis gázfázisban	5
2.2.2.2. Vizes oldatok VUV fotolízise	6
2.2.3. Heterogén fotokatalízis	9
2.3. Peroxilgyökök jellemző reakciói	12
2.4. UV és VUV tartományban sugárzó higanygözlámpák	15
<i>3. Célkitűzés</i>	<i>18</i>
<i>4. Kísérleti körülmények és alkalmazott módszerek</i>	<i>19</i>
4.1.1. Klórozott metánok gázfázisú fotolízise	19
4.2.1. Vizes oldatok UV és UV/VUV fotolízise, valamint heterogén fotokatalitikus átalakulása	21
<i>5. Kísérleti eredmények és értékelésük</i>	<i>25</i>
<i>5.1. Klórozott metánok gázfázisú fotolízise</i>	<i>25</i>
5.1.1. Klórozott metánok fotolízise oxigénmentes körülmények között	25
5.1.1.1. A 254 nm hullámhosszúságú fény hatása	25
5.1.1.2. Kiindulási koncentráció hatása	25
5.1.1.3. Klórozott metánok kétkomponensű elegyeinek fotolízise	29
5.1.1.3.1. CCl_4 hatása a CH_2Cl_2 és CHCl_3 fotolízisére	30
5.1.1.3.2. CHCl_3 hatása a CH_2Cl_2 fotolízisére	33
5.1.1.3.3. CH_2Cl_2 hatása a CHCl_3 fotolízisére	34
5.1.1.4. Részösszefoglalás	36
5.1.2. Klórozott metánok fotolízise oxigénáramban	37
5.1.2.1. A 254 nm hullámhosszúságú fény és az ózon hatása	37
5.1.2.2. Klórozott metánok fotooxidációja	37
5.1.2.3. Oxigénkoncentráció hatása a bomlási sebességre	42
5.1.2.4. Vízgőz hatása a klórozott szénhidrogének bomlására	43
5.1.2.5. Klórozott metánok kétkomponensű elegyeinek fotolízise	44
5.1.2.5.1. CCl_4 és CHCl_3 hatása a CH_2Cl_2 fotolízisére	44
5.1.2.5.2. CH_2Cl_2 hatása a CHCl_3 fotolízisére	45
5.1.2.6. Részösszefoglalás	46
<i>5.2. Fenololdatok UV, UV/VUV fotolízisének, valamint heterogén fotokatalitikus átalakulásának összehasonlítása</i>	<i>47</i>
5.2.1.1. A fenol UV fotolízise; oldott oxigén és kiindulási koncentráció hatása	48
5.2.1.1.1. Oldószer és oldott oxigén hatása a fotofizikai folyamatokra	49
5.2.1.1.2. Oldott oxigén és kiindulási koncentráció hatása a fenol	

<i>UV fotolízisére</i>	52
5.2.2. <i>A fenol UV/VUV fotolízise; oldott oxigén és kiindulási koncentráció hatása</i>	54
5.2.3. <i>A fenol heterogén fotokatalitikus átalakulása; oldott oxigén és kiindulási koncentráció hatása</i>	56
5.2.4. <i>Az egyes módszerek hatékonyságának összehasonlítása</i>	59
5.2.5. <i>Gyökfogók hatása a fenol bomlására</i>	60
5.2.5.1. <i>Metanol hatása a fenol bomlási sebességére UV/VUV fotolízis során</i>	60
5.2.5.2. <i>NaN₃ hatása a fenol bomlásának sebességére UV és UV/VUV fotolízis során</i>	61
5.2.5.3. <i>Metanol hatása a fenol bomlásának sebességére heterogén fotokatalitikus átalakulása során</i>	62
5.2.6. <i>Részösszefoglalás</i>	64
5.2.7. <i>Köztitermékek képződése és bomlása</i>	65
5.2.7.1. <i>A besugárzott oldatok spektrumainak változása az idő függvényében</i>	65
5.2.7.1.1. <i>Fenololdatok UV fotolízise</i>	65
5.2.7.1.2. <i>Fenololdatok UV/VUV fotolízise</i>	67
5.2.7.1.3. <i>Fenololdatok heterogén fotokatalitikus átalakulása</i>	67
5.2.7.2. <i>Aromás köztitermékek képződése és bomlása a fenol átalakulása során</i>	68
5.2.7.2.1. <i>Aromás köztitermékek képződése és bomlása a fenol UV fotolízise során</i>	69
5.2.7.2.2. <i>Aromás köztitermékek képződése és bomlása a fenol UV/VUV fotolízise során</i>	71
5.2.7.2.3. <i>Aromás köztitermékek képződése és bomlása a fenol heterogén fotokatalitikus átalakulása során</i>	73
5.2.7.2.4. <i>Aromás köztitermékek átalakulása</i>	75
5.2.7.2.4.1. <i>Aromás köztitermékek UV fotolízise</i>	75
5.2.7.2.4.2. <i>Aromás köztitermékek UV/VUV fotolízise</i>	77
5.2.7.2.4.3. <i>Aromás köztitermékek heterogén fotokatalitikus átalakulása</i>	78
5.2.7.3. <i>Alifás köztitermékek képződése és bomlása</i>	78
5.2.7.3.1. <i>Alifás köztitermékek képződése és bomlása a fenol átalakulása során</i>	78
5.2.7.3.2. <i>Alifás köztitermékek UV fotolízise</i>	81
5.2.7.3.3. <i>Alifás köztitermékek UV/VUV fotolízise</i>	83
5.2.7.3.4. <i>Alifás köztitermékek heterogén fotokatalitikus átalakulása</i>	85
5.2.7.3.5. <i>A fenol teljes mineralizációja és szerves hidroperoxidok képződése</i>	86
5.2.7.4. <i>Részösszefoglalás</i>	89
6. <i>Összefoglalás</i>	90
<i>Summary</i>	95
<i>Irodalomjegyzék</i>	
<i>Publikációs lista</i>	

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni Dr. Kiss Tamás professzornak, hogy a Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéken lehetővé tette disszertációm elkészítését.

Köszönetet mondok Dr. Dombi András egyetemi docensnek, akinek témavezetése mellett sikerült megoldani a felmerülő problémákat.

Külön köszönet illeti a Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéken működő Környezetkémiai kutatócsoport minden tagját, név szerint Dr. Sipos Pál, egyetemi docent, Dr. Ilisz István egyetemi adjunktust, Dr. Mogyorósi Károlyt és Dr. Wittmann Gyulát. Ezúton szeretném megköszönni Kacsala Katalin vegyésztechnikus nélkülözhetetlen segítségét is.

Végül köszönetemet fejezem ki mindazoknak, akik az utóbbi években türelmükkel és szeretetükkel támogattak, elsősorban családomnak és barátaimnak.