

Doktori (Ph.D.) értekezés

---

**Reaktív részecskék, gyökátalakító és gyökfogó  
anyagok hatása a fenol VUV-fotolízisére és  
 $\gamma$ -radiolízisére**

**Kozmér Zsuzsanna**

TÉMAVEZETŐK: **Dr. Alapi Tünde** (egyetemi adjunktus)<sup>1</sup>

**Dr. Takács Erzsébet** (emerita professzor)<sup>2</sup>

KONZULENS: **Dr. Wojnárovits László** (emeritus professzor)<sup>2</sup>

**Környezettudományi Doktori Iskola**

<sup>1</sup>Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar,  
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék



<sup>2</sup>MTA Energiatudományi Kutatóközpont, Energia- és Környezetbiztonsági  
Intézet, Sugárkémiai Laboratórium



**Szeged  
2018**

# Tartalomjegyzék

|  |           |
|--|-----------|
| <b>RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE .....</b>  | <b>3</b>  |
| <b>1. BEVEZETÉS .....</b>  | <b>5</b>  |
| <b>2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS .....</b>  | <b>7</b>  |
| <b>2.1. Gyökök előállítása – Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások.....</b>                               | <b>7</b>  |
| 2.1.1. Vákuum-ultraibolya (VUV) fotolízis .....  | 8         |
| 2.1.2. Gamma ( $\gamma$ ) radiolízis .....   | 13        |
| 2.1.3. VUV-fotolízis és $\gamma$ -radiolízis összehasonlítása .....                                      | 17        |
| <b>2.2. Gyökök reakciói szerves molekulákkal.....</b>  | <b>19</b> |
| 2.2.1. Primer gyökök reakciói .....  | 19        |
| 2.2.2. $\text{HO}_2^*/\text{O}_2^{\cdot-}$ -ok reakciói – $\text{H}_2\text{O}_2$ -képződés .....         | 21        |
| 2.2.3. PhOH gyökös átalakulásai.....   | 23        |
| 2.2.4. A PhOH bontása nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal .....                                      | 26        |
| <b>2.3. Gyökátalakító és gyökfogó anyagok hatása a gyökkészletre .....</b>                               | <b>28</b> |
| 2.3.1. Oldott gázok ( $\text{O}_2$ , $\text{N}_2\text{O}$ ) .....  | 29        |
| 2.3.2. Alkohokok .....   | 31        |
| 2.3.3. Hangyasav és formiát-ion.....   | 33        |
| <b>2.4. Gyökök detektálása – <math>\cdot\text{OH}</math> fluoreszcenciás kimutatása kumarinnal .....</b> | <b>34</b> |
| <b>2.5. Gyökök reakcióinak kinetikája .....</b>  | <b>35</b> |
| 2.5.1. Reakciókinetikai alapfogalmak .....   | 36        |
| 2.5.2. Reakciósebességi együtthatók meghatározása .....  | 36        |
| <b>3. CÉLKITŰZÉS .....</b>   | <b>38</b> |
| <b>4. KÍSÉRLETI RÉSZ, ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK .....</b>   | <b>39</b> |
| <b>4.1. Felhasznált anyagok és mérési körülmények .....</b>  | <b>39</b> |
| <b>4.2. Kísérleti berendezések .....</b>   | <b>40</b> |
| 4.2.1. VUV-fotolízis .....   | 40        |
| 4.2.2. $\gamma$ -radiolízis .....  | 41        |
| <b>4.3. Analitikai módszerek .....</b>   | <b>43</b> |
| 4.3.1. pH mérés.....   | 43        |
| 4.3.2. $\text{H}_2\text{O}_2$ -koncentráció mérése UV/Vis-spektrofotometriásan.....                      | 43        |
| 4.3.3. Nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia (HPLC).....  | 44        |
| 4.3.4. $\cdot\text{OH}$ -képződési sebesség mérés fluorimetriásan .....                                  | 45        |

|   |            |
|---|------------|
| <b>5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK .....</b>   | <b>46</b>  |
| <b>5.1. A PhOH és HO<sub>2</sub><sup>•</sup> közti reakció sebességi együtthatójának (<i>k</i><sub>HO<sub>2</sub><sup>•</sup>+PhOH</sub>) meghatározása .....</b> | <b>46</b>  |
| <b>5.2. Oldott gázok (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O) hatása .....</b>   | <b>52</b>  |
| 5.2.1. A PhOH átalakulása .....   | 52         |
| 5.2.2. A COU átalakulása és a <sup>•</sup> OH képződési sebessége .....   | 60         |
| 5.2.3. Elektromos energia ( <i>E</i> <sub>EO</sub> ) számolás .....   | 65         |
| <b>5.3. Alkoholok (t-BuOH, MeOH, i-PrOH) hatása.....</b>  | <b>66</b>  |
| 5.3.1. Oxigénmentes oldatok.....  | 67         |
| 5.3.2. O <sub>2</sub> -nel és N <sub>2</sub> O-dal telített oldatok.....  | 70         |
| 5.3.3. pH-változás és H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -képződés.....  | 72         |
| <b>5.4. HCOOH és HCOO<sup>-</sup>, valamint a pH hatása.....</b>  | <b>74</b>  |
| 5.4.1. pH-változás és H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -képződés.....  | 74         |
| 5.4.2. Oxigénmentes oldatok.....  | 75         |
| 5.4.3. O <sub>2</sub> -nel és N <sub>2</sub> O-dal telített oldatok.....  | 77         |
| 5.4.4. A pH hatása a PhOH átalakulási sebességére .....   | 79         |
| <b>5.5. A gyökfogyó anyagokból képződő széncentrumú gyökök reaktivitása .....</b>   | <b>83</b>  |
| <b>6. ÖSSZEFOGLALÁS .....</b>   | <b>87</b>  |
| <b>7. DOKTORI (PH.D.) ÉRTEKEZÉS TÉZISEI .....</b>   | <b>91</b>  |
| <b>8. SUMMARY .....</b>   | <b>93</b>  |
| <b>9. THESES OF DOCTORAL (PH.D.) DISSERTATION .....</b>   | <b>97</b>  |
| <b>10. IRODALOMJEGYZÉK .....</b>  | <b>99</b>  |
| <b>11. KÖZLEMÉNYEK LISTÁJA .....</b>  | <b>108</b> |
| <b>12. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS .....</b>  | <b>115</b> |

## Rövidítések jegyzéke

## Vegyületek:

|   |                                 |
|---|---------------------------------|
| 1,2-; 1,4-DHB                               | 1,2-; 1,4-dihidroxi-benzol      |
| 7HC   | 7-hidroxi-kumarin, umbelliferon |
| COU   | kumarin                         |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>               | hidrogén-peroxid                |
| HCl   | sósav, hidrogén-klorid          |
| HClO <sub>4</sub>                           | perklórsav                      |
| HCOOH                                       | hangyasav                       |
| HCOONa, HCOO <sup>-</sup>                   | nátrium-formiát, formiát-ion    |
| HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>                | hidroperoxid-ion                |
| i-PrOH, 2-PrOH                              | izopropanol, 2-propanol         |
| MeOH, CH <sub>3</sub> OH                    | metanol                         |
| N <sub>2</sub>                              | nitrogén                        |
| N <sub>2</sub> O                            | dinitrogén-oxid                 |
| NaOH  | nátrium-hidroxid                |
| O <sub>2</sub>                              | oxigén                          |
| O <sub>3</sub>                              | ózon                            |
| PhO <sup>-</sup>                            | fenolát-ion                     |
| PhOH, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH      | fenol                           |
| t-BuOH, (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH | terc-butanol                    |
| TiO <sub>2</sub>                            | titán-dioxid                    |

## Gyökök, gyökionok és az elektron (részecskék):

|   |  |
|---|--|
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •CH <sub>2</sub> COH,<br>t•BuOH, t•OOBuOH | 2-dimetil-2-hidroxi-etil gyök és az abból képződő<br>peroxilgyök |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •COH                                      | 2-hidroxi-2-propil gyök  |
| •CH <sub>2</sub> OH, •OOCH <sub>2</sub> OH                                | hidroximetilgyök és az abból képződő peroxilgyök                 |
| •COOH   | karboxilgyök   |
| CH <sub>3</sub> O•  | metoxilgyök  |
| CO <sub>2</sub> • <sup>-</sup>  | karboxil gyökion   |
| DHCD•   | dihidroxi-ciklohexadienil gyök                                   |
| e <sub>aq</sub> <sup>-</sup> , e <sup>-</sup>                             | hidratált elektron, elektron                                     |
| •H  | hidrogénygyök  |
| HCD•  | hidroxi-ciklohexadienil gyök                                     |
| HO <sub>2</sub> •   | hidroperoxilgyök   |
| •O <sup>-</sup>   | oxigén gyökion   |
| •O•   | oxigén atom  |
| •OH   | hidroxilgyök   |
| O <sub>2</sub> • <sup>-</sup>   | szuperoxid gyökion   |
| O <sub>3</sub> •  | ozonid gyökion   |
| PhO•  | fenoxilgyök  |

**Egyéb rövidítések és jelölések:**

|   |  |
|---|--|
| AOPs                                      | nagyhatékonyságú oxidációs eljárások<br>(advanced oxidation processes)   |
| Bq  | Becquerel  |
| $c_0, c$                                  | kiindulási koncentráció, koncentráció  |
| $E_0$                                     | standard elektródpotenciál   |
| $E_{EO}$                                  | elektromos energia per nagyságrend<br>(electric energy per order)  |
| ESR                                       | elektron spin rezonancia   |
| Gy  | Gray   |
| HPLC                                      | nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia<br>(high-performance liquid chromatography)   |
| $h\nu$                                    | elektromágneses sugárzás energiája, ahol $h$ a Planck-állandó<br>( $4,136 \times 10^{15}$ eV s, $6,626 \times 10^{-34}$ J s), $\nu$ a frekvencia |
| $k$                                       | reakciósebességi együttható  |
| $pK_a$                                    | savi disszociációs állandó tízes alapú negatív logaritmus  |
| $r_0, r$                                  | kezdeti átalakulási sebesség, reakciósebesség  |
| ROS                                       | reaktív oxigén tartalmú részecskék<br>(reactive oxygen species)  |
| TOC                                       | teljes szerves széntartalom (total organic carbon)   |
| UV  | ultraibolya  |
| Vis                                       | látható  |
| VUV                                       | vákuum-ultraibolya   |
| $\alpha$ -, $\beta$ -, $\gamma$ -sugárzás | alfa-, béta-, gamma-sugárzás   |
| $\varepsilon$                             | moláris abszorbancia   |
| $\lambda$                                 | hullámhossz  |
| $[ ]_{ss}$                                | „steady state” koncentráció  |
| $^{60}\text{Co}$                          | 60-as kobalt izotóp  |

A szakirodalomban a gyökök, gyökionok és a  $e_{aq}^-$  összefoglaló neveként a részecskék (angolul: species), közttermékek, intermedierék és a gyökök kifejezést is használják, ezek közül a disszertációmban a részecskék és a gyökök kifejezést alkalmazom.

## 1. Bevezetés

Az utóbbi néhány évtizedben a különböző termelői ágak rohamos fejlődése és termékeik felhasznált mennyiségének növelése következtében szerves anyagok nagy mennyiségben kerülnek be a felszíni és felszín alatti vizekbe, elsősorban a mezőgazdasági, élelmiszeripari, kommunális, kőolajipari szennyvizek szennyezőiként. Ezek a szerves szennyezők antropogén eredetűek, nehezen lebomlóak, biológiailag rezisztensek és ezáltal a környezetben felhalmozódnak, valamint a növény- és állatvilágra károsak (toxikus, karcinogén, mutagén hatásúak). Ilyen szennyezők például a növényvédőszer (pesticidek), gyógyszermaradványok, kőolajszármazékok, szintetikus mosószer (detergens), felületaktív anyagok (tenzidok), fenolok (aromás szénhidrogének hidroxil vegyületei), illetve a gumi- és műanyagiparból származó poliklórozott bifenilek, valamint ezek származékai és bomlástermékei is [1].

A különböző természettudományi területeken dolgozó kutatók egyik legfontosabb feladata ezen környezetszennyezők eltávolítására alkalmas módszerek kidolgozása és fejlesztése. A jelenleg alkalmazott leggyakoribb szennyvíztisztítási eljárások a szűrési és ülepítési lépések mellett a költséghatékony biotechnológiai módszerek, melyek folyamán a víz szerves anyag tartalmát mikroorganizmusok bontják le anyagcsere folyamataik során. Vannak azonban olyan szennyező anyagok, amelyeket az alkalmazott mikroorganizmusok nehezen, vagy egyáltalán nem képesek lebontani, sőt egyes vegyületek mérgező hatással lehetnek a mikroorganizmusokra. A biotechnológiai megoldások ezért gyakran nem elég hatékonyak, így az eredményesebb víztisztítás érdekében új kiegészítő technológiák bevezetése vált szükségessé.

Az egyik lehetséges kiegészítő módszer a oxidatív reakciókon alapuló **nagyhatékonyságú oxidációs eljárások (Advanced Oxidation Processes, AOPs)** csoportja. Ezen eljárások során a szerves szennyezők bomlási folyamata különböző kémiai úton előállított, a vízből vagy egyszerű szerves molekulákból (pl. ózomból, hidrogén-peroxidból) kialakuló reaktív részecskékkel, úgynevezett **gyökökkel** való reakciókon keresztül megy végbe [2-4]. Gyökök előállítására alkalmas technológiák például az ózonos, hidrogén-peroxidos, fotokatalitikus és fotolitikus eljárások és a radiolízisen alapuló módszerek. Többek között ezen eljárások tanulmányozásával foglalkozik a Szegedi Tudományegyetemen, a Természettudományi és Informatikai Karon belül működő Környezetkémiai Kutatócsoport, együttműködve a MTA Energiatudományi Kutatóközpont, Energia- és Környezetbiztonsági Intézet, Sugárkémiai Laboratóriummal.

Nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokon alapuló víztisztítási technológiákat már használnak napjainkban. A rendszerben lejátszódó kémiai folyamatokról, a különböző reaktív részecskék szerepéről, valamint az egyes reakciókörülmények ezekre kifejtett hatásáról azonban még hiányosak az ismeretek. Az ipari megvalósítás tervezettségéhez és optimalizálásához ezek az információk nagyon fontosak.

Közös ezekben az eljárásokban, hogy a szerves vegyületek átalakulását elsősorban a **hidroxilgyökökkel ( $\cdot\text{OH}$ )**, mint kiemelkedő reaktivitású gyökökkel való reakciókra vezetik vissza. A vákuum-ultraibolya (VUV) fotolízis, illetve a gamma ( $\gamma$ ) radiolízis során adalékanyag nélkül, közvetlenül a vízből keletkezik  $\cdot\text{OH}$ , ezért ezek a módszerek kiválóan alkalmazhatók gyökreakciók tanulmányozására és összetettebb gyökös folyamatok mechanizmusának felderítésére, többoldalú vizsgálatára.

Disszertációm témája különböző **gyökátalakító és gyökfogó anyagok – oxigén, dinitrogén-oxid, terc-butanol, metanol, izopropanol, hangyasav, nátrium-formiát –**, valamint a belőlük képződő részecskék hatásának részletes vizsgálata a **fenol**, mint egyszerű szerkezetű modellmolekula vizes oldatának **VUV-fotolízissel** és a  **$\gamma$ -radiolízissel** való kezelése során.

## 2. Irodalmi áttekintés

### 2.1. Gyökök előállítása – Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások

Mint azt a bevezetőben ismertettem a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások hatékony alternatívát, illetve kiegészítő megoldást jelenthetnek a szennyvíztisztítás területén. Ezen eljárások során a szerves anyagok átalakulása és mineralizációja többlépcsős kémiai folyamatok során játszódik le. A kémiai és biológiai oxidáción alapuló technológiák célja az eltávolítandó szerves molekulák részleges lebontása és/vagy teljes mineralizációja, azaz átalakítása egyszerű, viszonylag ártalmatlan szervesetlen molekulákká:  $C \rightarrow CO_2$ ;  $H \rightarrow H_2O$ ;  $P \rightarrow PO_4^-$ ,  $H_3PO_4$ ;  $S \rightarrow SO_4^-$ ;  $N \rightarrow NO_3^-$ ;  $X \rightarrow HX$  [5].

A szerves szennyező átalakulását általában a vízből vagy egyszerű szervesetlen molekulákból (pl. ózon ( $O_3$ ), hidrogén-peroxid ( $H_2O_2$ )) keletkező reaktív részecskékkel, azaz gyökökkel való reakció indítja el [2, 3, 6-8]. A láncindító gyökök generálása többféle módszerrel valósítható meg:

- UV-fotolízis
- VUV-fotolízis
- $O_3$  alkalmazása
- $O_3$  és UV-sugárzás kombinációja
- $O_3$  és  $H_2O_2$  együttes alkalmazása
- $H_2O_2$  és UV-sugárzás kombinációja
- $O_3$ ,  $H_2O_2$  és UV-sugárzás együttes alkalmazása
- Fenton reakció:  $Fe^{II}$ -sók és  $H_2O_2$  alkalmazása
- foto-Fenton reakció:  $Fe^{II}$ -sók,  $H_2O_2$  és UV-sugárzás alkalmazása
- nagyenergiájú ionizáló sugárzás alkalmazása ( $\gamma$ -radiolízis, impulzus radiolízis)
- heterogén fotokatalízis (katalizátor és UV-, vagy látható fény alkalmazása)
- heterogén fotokatalízis és  $O_3$ ,  $H_2O_2$  kombinációja
- ultrahangos kezelés.

A felsoroltak közül elsősorban az UV-fotolízist, az  $O_3$ -on és  $H_2O_2$ -on alapuló eljárásokat, a Fenton-reakciókon alapuló módszereket és a nagyenergiájú ionizáló sugárzáson alapuló technológiákat, valamint ezek kombinációját alkalmazzák ipari méretben víztisztításra, csírátlánításra és fertőtlenítésre. A nagyenergiájú ionizáló sugárzást (gyorsított elektronokat) szennyvíztisztításra is alkalmazzák, elsősorban félüzemi, de néhány helyen (Korea, Kína) ipari méretben is [9].



Az említett eljárások során az első lépésben keletkező gyököket *primer gyökök*nek nevezzük, melyek közül a  $\bullet\text{OH}$  kiemelt fontosságú. Ez a részecske a legnagyobb reaktivitású a reaktív oxigén tartalmú részecskék (angol megnevezése és rövidítése: reactive oxygen species, ROS), azaz a szuperoxid gyökion ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), a hidroperoxilgyök ( $\text{HO}_2^{\bullet}$ ), az oxigén gyökion ( $\bullet\text{O}^-$ ), az ozonid gyökion ( $\text{O}_3^{\bullet}$ ) közül [2, 5, 10, 11]. Másik fontos jellemzője, hogy erős oxidáló képességű reagens ( $E_0(\bullet\text{OH}/\text{OH}^-)=2,7$  V savas oldatban, 1,8 V semleges oldatban [12]), emellett ez az egyik legkevésbé szelektív gyök, hiszen a szerves és szervetlen anyagok többségével is nagy (diffúziókontrollált reakciókra jellemző értékhez közeli) sebességi együtthatóval ( $10^8$ - $10^{10}$  mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>) reagál. Emellett a rekombinációs reakcióinak sebességi együtthatója is igen nagy ( $10^8$ - $10^9$  mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>). Következésképpen a  $\bullet\text{OH}$  oldatbeli stacionárius koncentrációja meglehetősen kicsi [2, 5].

### 2.1.1. Vákuum-ultraibolya (VUV) fotolízis

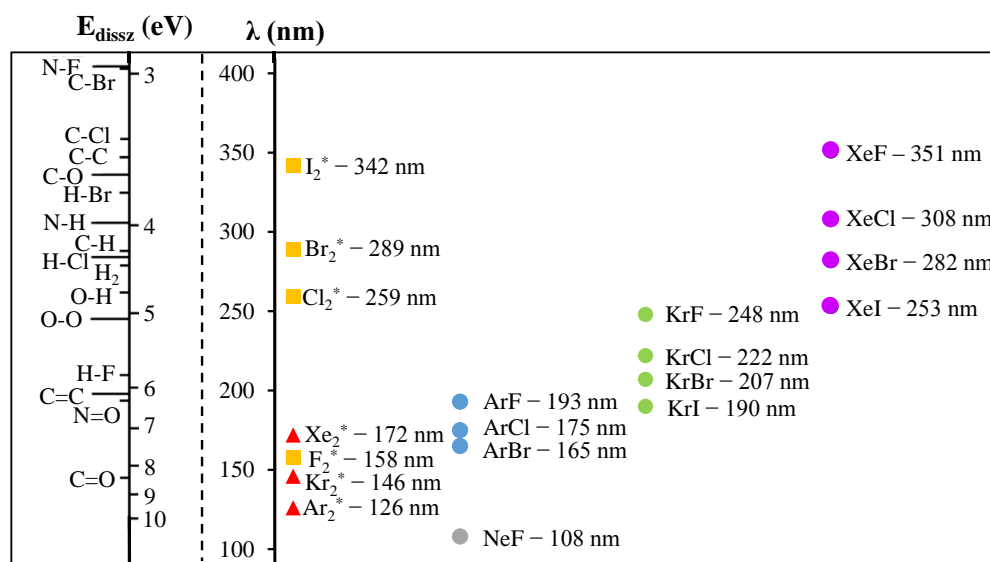
A  $10 \text{ nm} < \lambda < 200 \text{ nm}$  hullámhosszúság tartományba eső elektromágneses sugárzást VUV-fénynek nevezzük. Az UV-sugárzás ezen tartományának energiája már elegendően nagy ( $E > 6,2$  eV) a legtöbb kémiai kötés felbontásához, ezáltal gyökös kémiai reakciók elindításához [3, 5].

#### VUV-fényforrások

Általában két típusú lámpát alkalmaznak VUV-sugárzás kibocsájtására: a kisnyomású higanygőzlámpákat és az excimer lámpákat [13]. A **kisnyomású higanygőzlámpák** jellemzően higany/indium amalgámot tartalmaznak és az optimális higanygőz nyomás bennük 1 Pa körüli. A lámpa által kibocsátott fény intenzitásának 85%-a 254 nm hullámhosszúságú UV-, és csupán 8%-a 185 nm hullámhosszúságú VUV-fény. Ez a kis intenzitású VUV-fény viszont elegendően nagy energiát hordoz az oxigén ( $\text{O}_2$ ) atomokra való bontásához ( $\Phi_{\lambda < 190 \text{ nm}}(\bullet\text{O}^{\bullet})=2,0$  [3, 14]) (1), melyek reakciója egy további  $\text{O}_2$ -nel  $\text{O}_3$  keletkezését (2, ahol M az ütköztető partnert jelöli), illetve további gyökös folyamatok elindítását eredményezi. Ezért nevezik a 185 nm hullámhosszúságú VUV-sugárzást átengedő anyagból készült búrával rendelkező kisnyomású higanygőzlámpákat „ózontermelő” higanygőzlámpának is. A 185 nm hullámhosszúságú fény a víz bontásához is elegendő energiát hordoz.



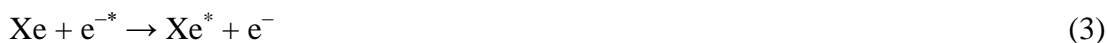
Az **excimer lámpák** működése a nemesgázokból, halogénekből vagy nemesgáz-halogenid komplexekből képződő gerjesztett állapotú dimerek (angolul „**excited dimers**”), vagy másképp *excimer*ek kialakulásán alapul. A nemesgáz-halogenid komplexekből képződő dimereket *exciplex*eknek hívjuk. Az elmúlt néhány évtizedben folytatott intenzív kutatások eredményeképpen jelentősen megnövekedett az excimer és exciplex lámpák száma. A nemesgáz és halogén atomok/molekulák különféle kombinációja különböző hullámhosszúságú fény kibocsájtására alkalmas lámpák előállítását tették lehetővé, ezzel lefedve a VUV- és UV-fény egy igen széles tartományát (1. ábra).



**1. ábra:** Szerves molekulákban található fontosabb kémiai kötések disszociációs energiája és az excimer/exciplex lámpák emissziós hullámhossza (■: halogén dimerek, ▲: nemesgáz dimerek, ●: nemesgáz-halogenidek (a különböző színek az azonos nemesgázt tartalmazó komplexeket jelölik)) [16]

A méréseim során a folytonos és kvázi-monokromatikus,  $172 \text{ nm} \pm 14 \text{ nm}$  hullámhosszúságú, 7,21 eV energiájú VUV-fotonok sugárzására alkalmas **Xe-excimer lámpát** használtam [3, 17]. Ez a fényforrás az egyetlen kereskedelmi forgalomban lévő VUV-tartományban sugárzó excimer lámpa, amely a kutatók széles körében kapott nagy figyelmet [13, 18-25]. Az alábbiakban az erre a lámpára vonatkozó ismereteket gyűjtöm össze.

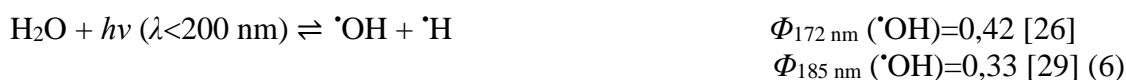
A Xe-excimer lámpa működése során első lépésként csendes elektromos kisülésben nagy sebességű elektronok ütköznek alapállapotú Xe-atomokkal (3). A keletkezett gerjesztett Xe-atomok ( $Xe^*$ ) alapállapotú Xe-atomokkal ütközve instabil dimereket ( $Xe_2^*$ ) képeznek (4). Ezután a dimerek néhány ns alatt elbomlanak, visszakerülnek alapállapotba, a többletenergiájukat pedig meghatározott hullámhosszúságú ( $\lambda=172 \text{ nm}$ ) VUV-fotonok formájában sugározzák ki (5) [2, 3, 26].



Az excimer lámpák számos előnyös tulajdonsággal rendelkeznek a kisnyomású higanygőzlámpákhoz képest, melyek közül a legfontosabbak a következők: kvázi-monokromatikus fényforrások; nagy intenzitással sugároznak; használatukkal a lámpa fala melletti rétegben extrém nagy  $\cdot\text{OH}$ -koncentráció érhető el; nincs önabszorpció; „hideg-fényforrások”, azaz a felvett energiát szinte teljes mértékben az adott hullámhosszúságú sugárzásként adják le és az infravörös tartományban nem sugároznak; nincs bemelegedési idejük (a bekapcsolást követően azonnal teljes intenzitással sugároznak). Ezekon kívül tetszőleges geometriával gyárthatók, így könnyedén adaptálhatók a legkülönbözőbb reaktor konfigurációkhoz és igen jól miniatürizálhatók is [16, 27]. Mindemellett a higanygőzlámpákkal ellentétben nem tartalmaznak környezetre káros vegyületeket.

#### *A víz VUV-fotolízise*

A víz VUV-fotolízisére egyaránt használhatunk 172 nm-en sugárzó Xenon-excimer lámpát és 185 nm-en is sugárzó kisnyomású higanygőzlámpát. A 172 és 185 nm hullámhosszúságú sugárzás energiája egyaránt elegendő a víz homolitikus bontásához, amely  $\cdot\text{OH}$  és hidrogéngyök ( $\cdot\text{H}$ ), mint **primer gyökök** képződését eredményezi (6), illetve kisebb mértékben a vízmolekulák ionizációját idézi elő (7) [3, 28]. A víz homolízisére, azaz a  $\cdot\text{OH}$ - és  $\cdot\text{H}$ -képződésre vonatkozó kvantumhasznosítási tényező értékei  $\Phi_{172 \text{ nm}}=0,42$  [26] és  $\Phi_{185 \text{ nm}}=0,33$  [29], míg a víz ionozációjára – azaz  $\cdot\text{OH}$ -re, hidratált elektronra ( $e_{\text{aq}}^{-}$ ) és protonra való bomlására – vonatkozó érték mindkét esetben csupán 0,05 [30, 31].



A víznek a két különböző hullámhosszúságú fényre vonatkozó moláris abszorbanciái közti különbség azonban meglehetősen nagy. Míg a 172 nm hullámhosszúságú fényt 0,035 mm vastag vízréteg teljesen elnyeli ( $\epsilon_{172 \text{ nm}}=9,9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ , 25 °C-on [32]), addig a 185 nm hullámhosszúságú sugárzás elnyeléséhez közel 11,1 mm vastagságú vízréteg szükséges ( $\epsilon_{185 \text{ nm}}=0,0325 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ , 25 °C-on [32]) [13].

A (6) és (7) reakciók során keletkező  $\cdot\text{H}$  és  $e_{\text{aq}}^-$  egymás konjugált sav-bázis párjának tekinthetők (8).



A vízmolekula homolízise során képződő primer gyökökkel kapcsolatban valószínűsíthető a „*kalitka hatás*” lejátszódása. Ennek folyamán az oldatban keletkező gyökök szétválását akadályozzák az oldószer molekulái, mintegy „kalitkába” zárva azokat. Így az oldószerkalitkában lezajló rekombinációjuk (9) erősen kedvezményezett (erre vonatkozóan található olyan szakirodalom, amely  $10^{13} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$  nagyságrendű sebességi együtthatót feltételez [28]). A primer gyökök egy része azonban diffúzióval képes elhagyni az oldószerkalitkát, és azok ezután a homogén rendszerekre elfogadott kinetikai törvényszerűségek szerint reagálnak [28, 34].



Tekintettel arra, hogy híg vizes oldatokban a vízmolekulák koncentrációja ( $55,56 \text{ mol dm}^{-3}$ ) jelentősen nagyobb, mint a szolvatált anyag koncentrációja (általában  $<10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ), ezért az oldatba belépő VUV-fotonok nagyrészt a vízmolekulák nyelik el. Köszönhetően a víz nagy moláris abszorbanciájának a 172 nm hullámhosszúságú VUV-fotonok már a lámpa felszínének közvetlen közelében, egy rendkívül vékony (**0,035 mm**) rétegben teljes mértékben elnyelődnek [13, 25, 26, 36], ezáltal létrehozva egy igen **inhomogén** rendszert. Ez a vékony réteg a „*fotoreakciós*” *zóna*, amelyben a víz fotolízise során a primer gyökök ( $\cdot\text{OH}$  és  $\cdot\text{H}$ ) képződnek és reagálnak az ott jelen lévő szerves szubsztrátummal. A lámpa falától távolabbi részbe, a „*sötét*” *zónába* elsősorban a primer gyököktől nagyobb élettartammal rendelkező részecskék (főként peroxilgyökök) juthatnak el diffúzióval. A primer részecskék, nagy reaktivitásuk miatt gyakorlatilag csak a „*fotoreakciós*” *zónában* vannak jelen.

Az oldott  $\text{O}_2$  koncentrációját tekintve szintén igen inhomogén a szerves szennyezők 172 nm hullámhosszúságú VUV-fénnyel besugárzott oldata. A primer gyökök és a szerves szennyező reakciója következtében a primer gyökökhöz képest (sokszor számottevően) kisebb reaktivitású széncentrumú gyökök képződnek, melyek azonnal elreagálnak az  $\text{O}_2$ -nel (az  $\text{O}_2$ -addíció sebességi együttható értéke az esetek többségében  $10^9$ - $10^{10}$  nagyságrendű [37]). Ennek, valamint a Xe-excimer lámpákra jellemző igen nagy fotonfluxusnak és a víz 172 nm-re vonatkozó nagy moláris abszorbanciájának következtében a lámpa fala mellett egy  $\text{O}_2$ -ben elszegényedett réteg, az úgynevezett „*O}\_2*-*fogyasztás*” *zóna* jön létre. Tekintettel arra, hogy a széncentrumú gyökök élettartama meghaladja a  $\cdot\text{OH}$  és  $\cdot\text{H}$  élettartamát, így az „*O}\_2*-*fogyasztás*” *zóna* vastagsága jelentősen túlnyúlhat a „*fotoreakciós*” *zónán* és elsősorban

a szerves szennyező koncentrációjától függően akár mm vastagságú is lehet [38]. A kisebb reaktivitású, és így jelentősen nagyobb élettartamú gyökfészeségek, például  $\text{HO}_2^{\bullet}/\text{O}_2^{\bullet-}$  vagy szerves peroxilgyökök a lámpa felszínétől akár 0,1 mm-es távolságra is eljuthatnak [28].

Az oldott  $\text{O}_2$ -re vonatkozó inhomogenitás mértéke 172 nm hullámhosszúságú fény alkalmazásakor jelentősen nagyobb, mint 185 nm hullámhosszúság esetében. Bizonyos körülmények között a szerves anyagok átalakulási sebessége az áramlási viszonyok megváltoztatásával, ezáltal az  $\text{O}_2$ -ben elszegényedett rétegben okozott turbulenciával növelhető [13, 39]. A 172 és 185 nm hullámhosszúságú fénnel besugárzott oldatban fellépő inhomogenitás mértékének különbségéről és az áramlási sebességnek a szerves anyagok átalakulási sebességére gyakorolt különböző hatásáról számolnak be Al-Gharabli és társai [13], akik eredményeiket a 172 nm hullámhosszúságú fénnel besugárzott oldatban erőteljesebben megnyilvánuló inhomogenitással értelmezték. Az oldott  $\text{O}_2$ -koncentráció inhomogenitása csökkenthető, ha valamilyen módon „extra”  $\text{O}_2$ -t juttatunk ebbe a rétegbe, például a lámpa fala melletti víz elektrolízisével [40] vagy mechanikus módon (pl. mikrobuborékokkal) [41, 42].

A reaktív részecskék rövid élettartama miatt a primer gyökök reakciói jellemzően az oldat ösztérfogatához képest rendkívül kicsiny térfogatrészben játszódnak le, így a reakciók dinamikáját gyakran a gyökök diffúziójának sebessége szabja meg [2, 36]. Ugyanakkor a nagyobb élettartamú részecskék természetesen nagyobb térfogatú oldatrészben is szerephez juthatnak. A kísérleti eredmények értékelésénél és értelmezésénél igen fontos szem előtt tartani, hogy a 172 nm hullámhosszúságú VUV-fénnel besugárzott vizes oldatokban az energiaelnyelődés és a gyökeloszlás, valamint szerves szubsztrátum jelenlétében az oldott  $\text{O}_2$ -koncentráció erősen inhomogén jellegű.

#### *Alkalmazás*

A víz VUV-tartományban tapasztalt meglehetősen nagy moláris abszorbanciája miatt a VUV-fotolízis nagy mennyiségű vizek tisztítására nem alkalmas [14, 43]. Ugyanakkor a már megtisztított vizek szerves széntartalmának (total organic carbon, TOC) további csökkentésére (< 1 ppb), és így *nagy tisztaságú víz* előállítására jól bevált és napjainkban is alkalmazott módszer (Aquafine Corporation, Valencia, CA) [4]. Megjegyzendő azonban, hogy ebben az esetben nem Xe-excimer lámpát, hanem kizárólag 185 nm-en sugárzó kisnyomású higanygőzlámpát használnak. Ahogyan korábban is említettem, a víz moláris abszorbanciája a 150-200 nm VUV-tartomány erőteljesen függ a hullámhosszúságtól [4, 44-46]. Következésképpen nagy mennyiségű nagy tisztaságú víz előállítására célszerűbb

a kisebb intenzitással sugárzó, de nagyobb behatolási mélységgel rendelkező 185 nm hullámhosszúságú fényt kibocsátó kisnyomású higanygőzlámpákat használni, mint a Xe-excimer lámpákat [4]. Ezzel a módszerrel előállított ultratiszta vizet használnak félvezetők és napelemek előállításakor, a gyógyszeriparban, az erőművek működtetéséhez és a kutatólaboratóriumokban is. Az ultratiszta vizek felhasználásának növekvő igénye miatt új kutatások irányulnak a felhasznált víz visszanyerésére és újrafelhasználására is [47].

Mivel a VUV-fotólízis során egyszerűen és adalékanyagok hozzáadása nélkül állíthatunk elő  $\cdot\text{OH}$ - és  $\cdot\text{H}$ -ket, ezért ez a módszer kiválóan alkalmas a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások során meghatározó jelentőséggel bíró  $\cdot\text{OH}$  által iniciált gyökös reakciók *kinetikai vizsgálatára* és a szerves szennyezők átalakulási mechanizmusának tanulmányozására [25].

### 2.1.2. Gamma ( $\gamma$ ) radiolízis

Kellően nagy energiájú elektromágneses sugárzás energiájának elnyelődése következtében az atomok és molekulák gerjesztődése mellett egy vagy több elektronjuk eltávolítása, azaz az atom vagy molekula ionizációja következhet be. Azokat a sugárzásokat, melyeknek energiája sokszorosán, általában nagyságrendekkel meghaladja a molekula ionizációs energiáját, nagyenergiájú ionizáló sugárzásnak nevezzük. Ilyen kölcsönhatást idéz elő a röntgensugárzás, a nagyenergiájú gyorsított elektronsugárzás és a  $\gamma$ -sugárzás is.

#### *Sugárforrások*

A  **$\gamma$ -sugárzások** az egyes radioaktív elemek magátalakulásaiból származnak, mely folyamatok során a gerjesztett atommag a gerjesztési energiáját foton emisszió útján veszti el, ezzel visszakérülve alapállapotba. Az emittált fotonok monoenergetikusak és energiájuk az azokat kibocsátó atommagra jellemző. A gyakorlatban a  $\gamma$ -sugárzókat általában atomreaktorokban, neutronbefogással állítják elő (pl.  $^{60}\text{Co}$ ), vagy a fűtőelemek feldolgozása során képződő hasadványtermékek közül választják el azokat (pl.  $^{137}\text{Cs}$ ) [48]. A  $\gamma$ -sugárzás általában a  $\beta$ - vagy  $\alpha$ -sugárzás kísérője (1. táblázat).

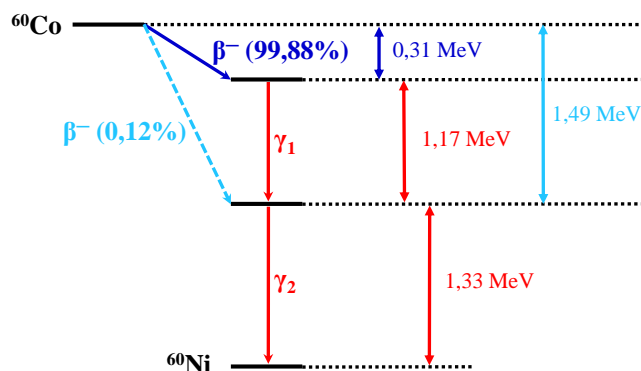
**1. táblázat:** A leggyakoribb  $\gamma$ -sugárforrásként alkalmazott radioaktív izotópok [48]

| Izotóp            | Felezési idő | Sugárzásfajta        |
|-------------------|--------------|----------------------|
| $^{60}\text{Co}$  | 5,27 év      | $\beta^-$ , $\gamma$ |
| $^{137}\text{Cs}$ | 30,17 év     | $\beta^-$ , $\gamma$ |
| $^{226}\text{Ra}$ | 1620 év      | $\alpha$ , $\gamma$  |
| $^{210}\text{Po}$ | 138 nap      | $\alpha$ , $\gamma$  |

A radioaktív bomlásokat jellemző aktivitás mértékegysége a Becquerel (Bq, bomlás  $s^{-1}$ ), amely az egységnyi idő alatt végbemenő bomlások számát jelenti. A fajlagos aktivitás pedig az egységnyi tömegű anyagban időegység alatt bekövetkező radioaktív bomlások számát adja meg.

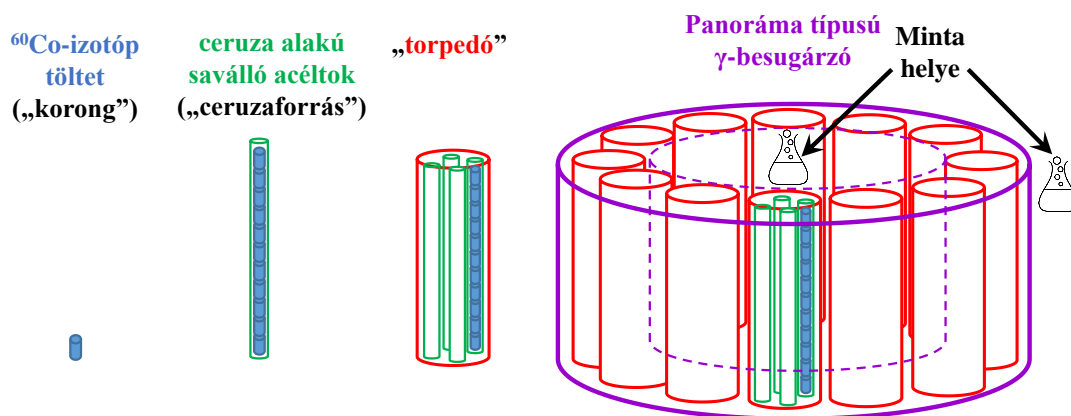
A gyakorlatban legfontosabb  $\gamma$ -sugárforrás a  **$^{60}\text{Co}$ -izotóp**. A radionuklidot atomreaktorokban a kiindulási anyagként alkalmazott fém kobaltban lévő  $^{59}\text{Co}$  neutronbefogásával állítják elő. A teljes mennyiségű  $^{59}\text{Co}$  átalakítása  $^{60}\text{Co}$ -ná nem lehetséges, így összességében a  $0,1\text{-}12 \text{ PBq kg}^{-1}$  (azaz  $(0,1\text{-}12) \times 10^{15} \text{ Bq kg}^{-1}$ ) fajlagos aktivitás érhető el [48].

A  $^{60}\text{Co}$  magátalakulása során első lépésként a mag  $\beta^{-}$ -bomlással egy elektront bocsát ki és átalakul  $^{60}\text{Ni}$ -ná. Ezt követően a gerjesztett  $^{60}\text{Ni}$  atommag  $1,17$  és  $1,33 \text{ MeV}$  energiájú (azaz a VUV-fotonokénál mintegy hat nagyságrenddel nagyobb energiájú)  $\gamma$ -fotonok kibocsátásával stabilizálódik. A gyenge  $\beta^{-}$ -sugárzás már magában a forrás anyagában vagy annak acél tokozásában elnyelődik. A  $^{60}\text{Co}$  bomlási sémája a 2. ábrán látható [48].



2. ábra: A  $^{60}\text{Co}$ -izotóp bomlási sémája [48]

A leggyakoribb alkalmazási forma a **panoráma típusú  $\gamma$ -besugárzó** (3. ábra), amelyhez a különböző aktivitású, korongalakú alapanyagból kiválogatva a kívánt aktivitást biztosító sugárforrást szabványos, kettősfalú tokozással látják el. Az  $1\text{-}2 \text{ cm}$  magasságú, körülbelül  $1 \text{ cm}$  átmérőjű korongokat saválló, ceruza alakú acéltokba helyezik, melyet „ceruzaforrásnak” neveznek. Ezekből a ceruzaforrásokból egyesével, vagy négyes csoportokban újabb tokozásba foglalva „torpedókat” állítanak elő. A torpedókat köralakban helyezik el a mintatér körül, amelyet ólomárnyékolás vesz körbe. A  $^{60}\text{Co}$ -izotóp relatíve kis felezési ideje ( $5,272 \text{ év}$ ) és így a radioaktív bomlás által okozott viszonylag „gyors” aktivitáscsökkenés (havonta kb.  $1,1\%$ ) miatt a berendezések viszonylag gyakran,  $2\text{-}5$  évenként igényelnek utántöltést [48].



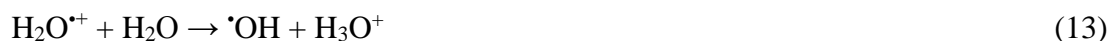
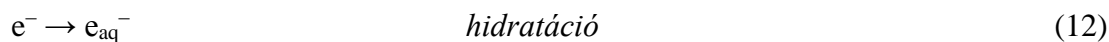
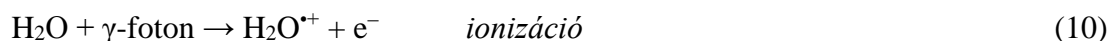
3. ábra: A panoráma típusú  $\gamma$ -besugárzó berendezés részletes felépítése

Az ionizáló sugárzástól a közeg által felvett energiát **dózis** egységben fejezzük ki. A dózis az egységnyi tömegű anyagban elnyelt energia, melynek mértékegysége a Gy (Gray,  $\text{J kg}^{-1}$ ,  $\text{W s kg}^{-1}$ ). 1 Gy dózis esetén a besugárzott anyag minden kg-jában 1 J sugárzási energia nyelődik el. A dózisteljesítmény pedig az időegység alatt egységnyi tömegű anyagban elnyelt energia, melynek mértékegysége  $\text{kGy h}^{-1}$ . A szokásos dózisteljesítmény  $1\text{-}5 \text{ kGy h}^{-1}$  [48].

#### A víz $\gamma$ -radiolízise

A  $\gamma$ -sugárzás és az anyag kölcsönhatását tekintve számos sugárkémia reakció játszódhat le, melyek nagy része gyökös folyamatokra épül. Az oldatfázisú felhasználási célok (szennyvíztisztítás, tudományos kutatás) esetén a szervetlen és szerves vegyületek sugárkémiai átalakulásainak vizsgálatára leggyakrabban híg vizes oldatokban kerül sor. Ezekben az esetekben jól alkalmazható az a közelítés, hogy az ionizáló sugárzás energiáját gyakorlatilag teljes mértékben a közeg, azaz a víz nyeli el. Ebből következően az oldott anyag átalakulását a víz besugárzása hatására bekövetkező bomlástermékek reakciói eredményezik.

A víz radiolízise során a  $\gamma$ -fotonok hatására első lépésként a vízmolekulák **ionizációja** (10) vagy **gerjesztése** (11) történik.



Az ionizáció során képződő  $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$  gyökkation (10)  $10^{-14}$  s idő alatt egy protont ad le valamely környező vízmolekulának, átalakulva reaktív  $\text{OH}^\bullet$ -ké (13). Az ionizáció másik



köztiterméke az úgynevezett száraz elektron ( $e^-$ ), amely a kinetikus energiáját hamar elveszti ütközve a környező vízmolekulákkal, majd  $10^{-12}$  s-on belül azokat pozitív felükkel maga felé fordítva lokalizálódik (12). Az így létrejövő redukáló tulajdonságú részecske a legkönnyebb anion, azaz a  $e_{aq}^-$ . A gerjesztés hatására a gerjesztett vízmolekulák (11)  $\cdot H$ -re és  $\cdot OH$ -re bomlanak (14). A sugárkémiai reakciók során tehát híg vizes oldatokban elsősorban  $\cdot OH$  és  $e_{aq}^-$ , valamint – kisebb hozammal –  $\cdot H$  keletkezik primer részecskéként [12, 48, 49].

A sugárkémiai reakciók során a vízből képződött részecskék ( $\cdot OH$ ,  $e_{aq}^-$ ,  $\cdot H$ ) egymás közelében, az úgynevezett „spur”-ban helyezkednek el. Ennek következtében erős versengés alakul ki a részecskék „spur”-ból való kidiffundálása („spur” *expansió*) és az egymással lejátszódó reakcióik között. A „spur” expansió körülbelül  $10^{-7}$  s alatt befejeződik, ennél hosszabb időknél a részecskeeloszlás **homogénnek** tekinthető. A sugárkémiai keletkező reaktív részecskék hozamát a  $G$ -értékkel fejezik ki (mértékegysége  $\text{mol J}^{-1}$ ), amely 1 J sugárzási energia elnyelése hatására képződő molekula/részecske mennyiségét mutatja meg  $\text{mol}$  egységben. A víz  $\gamma$ -radiolízise során legnagyobb hozammal keletkező  $\cdot OH$ -ök,  $e_{aq}^-$ -ok, és  $\cdot H$ -ök  $G$ -értékei semleges vagy enyhén lúgos oldatokban 0,28; 0,28; illetve  $0,062 \mu\text{mol J}^{-1}$  (12, 13 és 14), amely hozamok a spurból kilépő, tehát homogén eloszlású részecskék hozamait jelentik. A képződött reaktív részecskék rekombinációjának eredményeként, a spurban elsősorban  $H_2$  és  $H_2O_2$  keletkezik  $0,047$  és  $0,073 \mu\text{mol J}^{-1}$  hozammal [12, 48-50].

#### *Alkalmazás*

A különféle sugárforrásokat különböző célokra alkalmazzák. Használják besugárzó berendezéseket az *ipari technológiákban* üzemi és félüzemi szinten (mezőgazdasági termékek, élelmiszerek (gyümölcsök, zöldségek, húsok, fűszerek) sterilizációja, csírátlanítása, rovartelenítése céljából), de igen széles körben alkalmaznak besugárzókat *egészségügyi célokra* (terápiás kezelések) és egészségügyi termékek *sterilizálására* (gyógyászati termékek, egyszer használatos injekciós fecskendők, pipettahegyek, vizelettároló edények, szemcseppentők). Nem utolsó sorban pedig a *tudományos kutatásokban* is dolgoznak sugárforrásokkal.

A *polimerkémia* területén alkalmazzák egyre szélesebb körben sugárforrásokat a polimerizáció iniciálására és polimerek módosítására (pl. akrilát alapú, vékony felületbevonatok, PE és PVC térhálósítására) [51, 52]. Mindemelllett a *környezetvédelmi célok* is egyre inkább előtérbe kerülnek, hiszen környezetbarát módszerként adalékanyagmentes, gyors, költséghatékony és ipari méretben ( $10000 \text{ m}^3 \text{ nap}^{-1}$ ) is

egyszerűen megvalósítható ez a technika [53], amit alkalmaznak talajok, szennyvíziszapok, füstgázok kezelésére, ivóvíz tisztítására és fertőtlenítésére is [48, 50].

A vízkezelések során a mezőgazdasági termelés okozta szennyezett ivóvizek kellemetlen szagának és színének csökkentésére 1 kGy körüli dózist, a háztartásból származó szennyvizek fertőtlenítésére 2-3 kGy dózist alkalmaznak. Az ipari szennyvizek nagy szennyezőanyag-koncentrációját gyakran O<sub>3</sub>-os vagy termikus kezeléssel kombinált nagy dózisú besugárással végzik. Vízkézelési célokra elsősorban elektrongyorsítókat és <sup>60</sup>Co-sugárforrásokat alkalmaznak áramlásos vagy permetező technikai megoldással [48].

### **2.1.3. VUV-fotolízis és $\gamma$ -radiolízis összehasonlítása**

A 2. táblázatban összefoglaltam a VUV-fotolízis és a  $\gamma$ -radiolízis legfontosabb jellemzőit, valamint a két módszer alkalmazása közötti technikai különbségeket az általam alkalmazott reakciókörülmények között. A gyökképződési sebességek számolásakor VUV-fotolízis esetén az alkalmazott lámpa 172 nm-re vonatkozó *fotonfluxusát* ( $3 \times 10^{-6}$  mol foton s<sup>-1</sup>, mely értéket Arany és társai [54] határozták meg metanol aktinometria [23] segítségével) és a víz homolízisére vonatkozó kvantumhasznosítási tényező értékét (0,42 [25] (6)) használtam fel, valamint a besugárzott teljes oldattérfogatot (250 cm<sup>3</sup>, illetve 5 cm<sup>3</sup>) vettem figyelembe. Radiolízis esetében a  $\cdot\text{OH}$ -, e<sub>aq</sub><sup>-</sup> és  $\cdot\text{H}$ -hozamok összege ( $6,2 \times 10^{-7}$  mol gyök J<sup>-1</sup>, 2.1.2. fejezet) és a dózisteljesítmény (8,0-11,6 kGy h<sup>-1</sup>) ismeretében számoltam.

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

| Szemponatok  | VUV-fotolízis  | $\gamma$ -radiolízis                                  |
|--|--|---|
| primer részecskék  | $\cdot\text{OH}$ és $\cdot\text{H}$                    | $\cdot\text{OH}$ és $e_{\text{aq}}^-$                 |
| foton-forrás   | Xe-excimer lámpa<br>(VUV-foton)                        | $^{60}\text{Co}$ -izotóp<br>( $\gamma$ -foton)        |
| $E_{\text{foton}}$   | 7,21 eV  | $1,33 \times 10^6$ eV                                 |
| gyökképződési sebesség<br>( $\cdot\text{OH} + \cdot\text{H} + e_{\text{aq}}^-$ ) | $1,1 \times 10^{-5}$ mol dm $^{-3}$ s $^{-1}$ a        | $1,4 - 2,0 \times 10^{-6}$ mol dm $^{-3}$ s $^{-1}$ b |
| gyökképződés   | csak a lámpa felületéhez<br>közeli fotoreaktív zónában | teljes térfogatban                                    |
| gyökeloszlás   | inhomogén  | homogén   |
| oldat mozgatása  | cirkuláltatás és kevertetés                            | kevertetés / nincs áramoltatás c                      |
| gázbevezetés   | folyamatos   | folyamatos / előzetes telítés c                       |

a: VUV-fotolízis esetében a táblázatban szereplő értéket a teljes oldattérfogattal (250 cm $^3$ ) számolva kapjuk, azaz a teljes oldatban homogén gyökeloszlást feltételezve. Figyelembe véve, hogy a lámpa felszínétől mérten 0,035 mm-es rétegben nyelődik el a VUV-fotonok gyakorlatilag teljes mennyisége, így a besugárzott oldattérfogatban akár két nagyságrenddel is nagyobb lehet a primer részecskékre vonatkozó gyökképződési sebesség.

b: Radiolízis esetén a besugárzások több alkalommal, különböző dózisteljesítmény (8,0; 8,2; 8,7; 9,6; illetve 11,6 kGy h $^{-1}$ ) mellett történtek, ezért egy tartományt adtam meg. A későbbi fejezetekben ezek átlagával, azaz 9,2 kGy h $^{-1}$  dózisteljesítménnyel és  $1,6 \times 10^{-6}$  mol dm $^{-3}$  s $^{-1}$  gyökképződési sebességgel számolok.

c: Ampullákban végzett kísérletek során.

Az egyes módszerek hatékonyságának összehasonlítása általában a célvegyület átalakulási sebessége alapján történik. Az összehasonlítás azonban csak azonos reakció paraméterek (kiindulási koncentráció, fényforrás fluxusa, reaktor paraméterek, stb.) mellett tehető meg egyértelműen. Éppen ezért fejlesztettek ki Bolton és társai [55] elsősorban fotokémiai eljárásokra vonatkozóan egy, a reakció paramétereiktől független összehasonlítási módszert, mely a célvegyület átalakításához szükséges befektetett energia számolásán alapul. Kis kiindulási koncentrációjú célvegyület vizsgálata esetén alkalmazható az az összehasonlítás, amely szerint az egységnyi térfogatban (általában m $^3$ ) a célvegyület koncentrációjának egy nagyságrendű (angolul: order) csökkentéséhez szükséges elektromos energiát (kW) vetjük össze [3, 55-57]. Ennek kifejezésére az „**electric energy per order**” ( $E_{\text{EO}}$ ), azaz az „**elektromos energia per nagyságrend**” értéket alkalmazzuk, melynek számolását az alábbi egyenlet mutatja, mértékegysége pedig kW m $^{-3}$  nagyságrend $^{-1}$ :

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

ahol  $P$  a módszer teljesítménye [kW], a  $t$  a célmolekula  $c_1$  kiindulási koncentrációról egy nagyságrenddel kisebb  $c_2$  koncentrációra [mol dm $^{-3}$ ] való csökkentéséhez szükséges idő [h], a  $V$  pedig a kezelt oldat térfogata [m $^3$ ] [55].

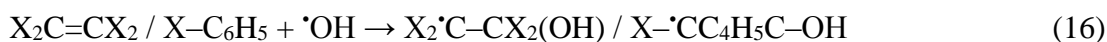
## 2.2. Gyökök reakciói szerves molekulákkal

### 2.2.1. Primer gyökök reakciói

Vizes oldatok VUV-fotolízise és  $\gamma$ -radiolízise során az oldatokban található szerves molekulák átalakulása a vízből képződő primer részecskékkel, azaz a  $\cdot\text{OH}$ -kel,  $\cdot\text{H}$ -kel és  $e_{\text{aq}}^-$ -nal való reakcióik révén indulhat. Ebben a fejezetben ezen reaktív részecskék jellemző reakcióit mutatom be szerves molekulákkal.

#### *Hidroxilgyök ( $\cdot\text{OH}$ )*

A  $\cdot\text{OH}$  a vizes oldatok VUV-fotolízise és  $\gamma$ -radiolízise során egyaránt jelentős mennyiségben képződik és domináns szerepet tölt be a szerves szennyezők átalakulásában. Ez a gyök a legerősebben **oxidáló** tulajdonságú részecske az ROS-ek közül, tekintve a standard elektródpotenciálját ( $E_0(\cdot\text{OH}/\text{OH}^-)=2,7$  V savas oldatban, 1,8 V semleges oldatban [12]). A  $\cdot\text{OH}$ -ök és szerves molekulák/gyökök között leggyakrabban *H-atom elvonás* (15), telítetlen (kettőskötést tartalmazó vagy aromás gyűrűvel rendelkező) vegyületekre történő *gyökaddíció* (16), *közvetlen elektronátvitel* (17) és *gyökrekombináció* (18) mehet végbe [2, 25, 58].



A H-atom elvonással járó reakciók sebességi együtthatója általában több mint egy nagyságrenddel kisebb, mint a diffúziókontrollált sebességi együttható és jelentősen függ a H-atom környezetétől [48, 58]. Az addíció kettőskötést tartalmazó és aromás gyűrűvel rendelkező vegyületekre közel diffúziókontrollált reakciósebességi együtthatókkal jellemezhető.

A  $\cdot\text{OH}$  **elektrofil** tulajdonságú részecske, ezért nagy sebességgel addicionálódik C=C és C=N kötésekre, nem kedvezményezett azonban addíciója a C=O kötésben lévő elektronszegény szénatomra [58]. A benzolgyűrűvel, illetve az aromás gyűrűhöz kapcsolódó elektronküldő csoportokat, például alkilcsoportokat ( $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), vagy  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$  szubsztituenseket tartalmazó vegyületekkel nagy sebességi együtthatóval reagál a  $\cdot\text{OH}$ , míg az elektronszívó  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CN}$  és  $-\text{NO}_2$  csoportok csökkentik a reakciósebességet [59].

A  $\cdot\text{OH}$  erősen lúgos ( $\text{pH}>12$ ) közegben átalakul konjugált bázisává, **oxigén gyökionná** ( $\cdot\text{O}^-$ ) (19).



A  $\cdot\text{OH}$ -el ellentétben az  $\cdot\text{O}^-$  szerves anyagokkal szemben nukleofil reakciópartner. A gyök mindkét formájában képes H-atomot elvonni a C–H kötéstől, ugyanakkor a  $\cdot\text{O}^-$  kevésbé képes addicionálni a telítetlen kötésekre [12].

#### *Hidrogénatom ( $\cdot\text{H}$ )*

VUV-fotólízisnél a  $\cdot\text{H}$  képződésére vonatkozó kvantumhasznosítási tényező értéke megegyezik a  $\cdot\text{OH}$ -re vonatkozóval, mivel elsősorban homolitikus kötésfelbomlás történik (2.1.1. fejezet). Ugyanakkor  $\gamma$ -radiolízis során jelentősen kisebb hozammal képződik  $\cdot\text{H}$ , mint  $\cdot\text{OH}$ .

A  $\cdot\text{H}$  a **redukáló** tulajdonságú reaktív részecskék közé tartozik ( $E_0(\text{H}_{\text{aq}}^+/\cdot\text{H})=-2,3 \text{ V}$  [12]). A  $\cdot\text{H}$  konjugált sav-bázis párja a  $e_{\text{aq}}^-$  (8), a két részecske redukációs hatékonysága nem sokkal tér el egymástól, azonban a  $\cdot\text{H}$ -ök reakciói általában kisebb sebességgel játszódnak le a  $e_{\text{aq}}^-$ -éhoz képest. A  $\text{p}K_a=9,6$  értéket tekintve (8) semleges és lúgos oldatokban kevés szerepe van a  $\cdot\text{H}$ -nek, azonban savas oldatokban ez a fő redukáló részecske.

A  $\cdot\text{H}$  a  $\cdot\text{OH}$ -höz hasonlóan részt vesz telített szerves vegyületekkel *H-atom elvonásos*, telítetlen szerves vegyületekkel *gyökaddíciós*, valamint *gyökrekombinációs* reakciókban. A  $\cdot\text{OH}$ -höz hasonlóan a H-atom elvonásos reakciói a diffúziókontrollált reakciók esetében megfigyelteknél jelentősen kisebb sebességi együtthatóval, míg az addíciós reakciói  $10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$  nagyságrendű sebességi együtthatókkal jellemezhetők [12].

A  $\cdot\text{H}$  és szerves molekulák reakciói során keletkező széncentrumú gyökök  $\text{O}_2$  jelenlétében további átalakulások során a szerves szennyező oxidációját eredményezik. Következésképpen a  $\cdot\text{H}$  ilyen körülmények között a  $\cdot\text{OH}$ -höz hasonlóan gyakorlatilag a szerves szennyező **oxidációját** indítja el [60].

#### *Hidratált elektron ( $e_{\text{aq}}^-$ )*

A  $e_{\text{aq}}^-$ -képződés kvantumhasznosítási tényezője VUV-fotólízis esetében egy nagyságrenddel kisebb, mint a  $\cdot\text{OH}$ - és  $\cdot\text{H}$ -képződésé. Ezzel szemben radiolízis során a  $e_{\text{aq}}^-$  a  $\cdot\text{OH}$ -ével azonos hozammal képződik.

A  $e_{\text{aq}}^-$  az erősen **redukáló** tulajdonságú részecskék csoportjába tartozik ( $E_0(\text{aq}/e_{\text{aq}}^-)=-2,9 \text{ V}$  [12]). Reakciója *egyelektronos elektrontranszfernek* felel meg. A reakció termékeként keletkező elektron addukt disszociálhat, ezt a reakciót *disszociatív elektronbefogásnak* nevezik.

A  $e_{aq}^-$  **nukleofil**ként viselkedik a szerves molekulákkal végbemenő reakcióiban, általában *addíciós reakcióval* lép kölcsönhatásba a betöltetlen elektron pályával rendelkező molekulákkal (pl. aromás vegyületekkel, konjugált telítetlen kötéssel rendelkező molekulákkal, halogénezett szénhidrogénekkal, karboxil vegyületekkel, aldehidekkel, ketonokkal). A kettős kötés közelében elhelyezkedő vagy aromás gyűrűhöz kapcsolódó elektronszívó szubsztituensek (pl.  $-NH_3^+$ ,  $-NO_2$ ,  $-CF_3$ ,  $-CN$ ,  $-COOH$ ,  $-CHO$ ,  $-F$ ,  $-Cl$ ,  $-Br$ ,  $-I$ ) növelik a  $e_{aq}^-$ -nal való reakciók sebességét [12, 61].

A  $e_{aq}^-$  szerves molekulákkal történő reakcióira jellemző sebességi együttható értékek széles skálán mozognak,  $10^4$ - $10^{10}$   $mol^{-1} dm^3 s^{-1}$  nagyságrendűek, azaz akár a diffúziókontrollált reakciókra jellemző értéket is elérhetik [12, 62].

### 2.2.2. $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$ -ok reakciói – $H_2O_2$ -képződés

$HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$ -ok képződnek az  $O_2$  és a  $\cdot H/e_{aq}^-$  reakcióiból (20 és 21), melyek konjugált sav-bázis párt alkotnak (22).

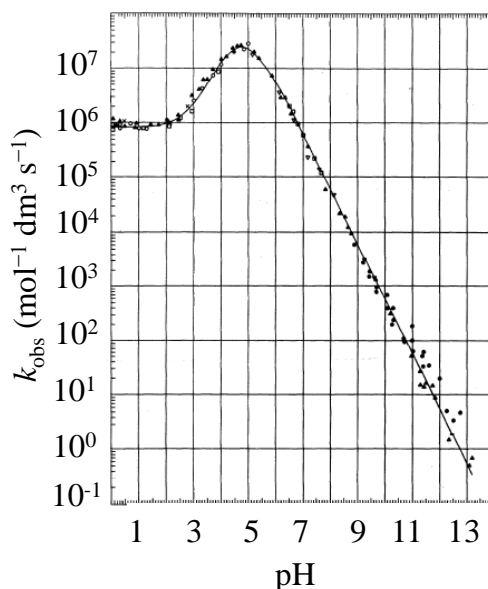


Egy másik útja a  $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$  keletkezésének szerves anyagok jelenlétében valósulhat meg. A szerves anyagok  $\cdot OH$ - és  $\cdot H$ -kel való reakciói során keletkező széncentrumú gyökök  $O_2$  jelenlétében peroxilgyökökké alakulnak át. A **szerves peroxilgyökök** további átalakulása pedig sok esetben  $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$ -eliminációval jár [64, 65].

A  $HO_2^{\bullet}$  **oxidáló**, míg  $O_2^{\bullet-}$  **redukáló** tulajdonságú gyök [48]. A  $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$ -ok reaktivitása a primer gyökökéhez képest jelentősen kisebb, a szerves vegyületek közül egyedül a kinonokkal reagálnak viszonylag nagy reakciósebességi együtthatóval, egyébként kisebb reaktivitású részecskéknek tekinthetők. Ezekre a részecskékre leginkább a  $H_2O_2$  képződését eredményező *H-atom elvonás*, a *gyökaddíció*, a *töltésátvitel*, illetve a *diszproporció* és *rekombináció* jellemző [10, 63, 66].

A  $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$  gyökpár kis reaktivitása miatt általában nem járul hozzá közvetlenül a szerves molekulák átalakulásához [61]. Ezek a részecskék inkább a  $H_2O_2$  képződésén keresztül képesek befolyásolni a rendszer gyökkészletét. VUV-fotolízis és  $\gamma$ -radiolízis esetén is a szerves anyag jelenléte jelentősen megnöveli a  $H_2O_2$ -koncentrációt. A  $H_2O_2$  koncentrációja általában maximumgörbe szerint változik, képződésének sebessége és maximumának értéke a szerves anyag koncentrációjával növekszik, majd annak elfogyásával csökken [67-72].

A  $\text{H}_2\text{O}_2$  képződése szempontjából a  $\text{HO}_2^\bullet$ -ök egymással történő (23), valamint a  $\text{HO}_2^\bullet$ -ök és  $\text{O}_2^{\bullet-}$ -ok vegyes rekombinációja (24) a meghatározó, a  $\text{O}_2^{\bullet-}$ -ok rekombinációja (25) viszont elhanyagolható [10, 61, 63]. A  $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ -ok rekombinációs reakcióinak sebességi együtthatói a pH függvényében változnak (4. ábra).



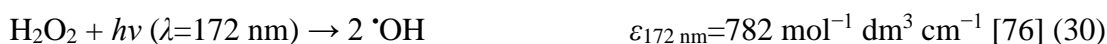
4. ábra: A  $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ -ok diszproporciójának sebességi együtthatója vizes oldatokban a pH függvényében [63]

$\text{H}_2\text{O}_2$  képződhet a  $\bullet\text{OH}$ -ök rekombinációjakor is (26), mely reakció lejátszódásának valószínűsége igen kicsiny a  $\bullet\text{OH}$  egyéb, szerves anyagokkal lejátszódó reakciói miatt.



László és Dombi [73] a víz VUV-fotólízise során mérték a  $\text{H}_2\text{O}_2$  képződésének sebességét oxigénmentes és  $\text{O}_2$ -nel telített oldatokban. Annak ellenére, hogy a szerves szennyező jelenléte nélkül a  $\bullet\text{OH}$ -ök rekombinációja  $\text{H}_2\text{O}_2$  képződését eredményezheti, oxigénmentes oldatban annak koncentrációja elhanyagolható volt az  $\text{O}_2$ -t tartalmazó oldatokhoz képest. Utóbbi esetben a  $\text{H}_2\text{O}_2$ -képződés sebessége és egyensúlyi koncentrációja az  $\text{O}_2$ -koncentráció növelésével nőtt, keletkezése pedig a  $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$  képződéséhez volt köthető [28, 73].

A  $\text{H}_2\text{O}_2$  képződése mellett annak bomlása is végbemehet a (27-30) reakciók során [63].

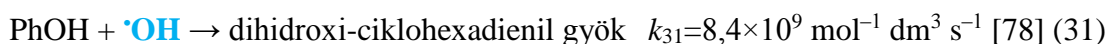


A (30) reakciót tekintve a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> VUV-fotonokra vonatkozó moláris abszorbanciája ( $\epsilon_{172\text{ nm}}=782\text{ mol}^{-1}\text{ dm}^3\text{ cm}^{-1}$ ) és a  $\cdot\text{OH}$  képződésre vonatkozó kvantumhasznosítási tényezője ( $\Phi_{172\text{ nm}}(\cdot\text{OH})=1,11$  [77] is nagyobb, mint a vízé ( $\epsilon_{172\text{ nm}}=9,9\text{ mol}^{-1}\text{ dm}^3\text{ cm}^{-1}$  [32] és  $\Phi_{172\text{ nm}}(\cdot\text{OH})=0,42$  [26] (6)). Tekintettel a koncentrációviszonyokra, a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> csak  $10^{-2}\text{ mol dm}^{-3}$  koncentráció felett képes számottevően versengeni a vízmolekulákkal a VUV-fotonokért, így annak közvetlen VUV-fotolízise csak ezen koncentráció felett járulhat hozzá a  $\cdot\text{OH}$ -képződéshez [67].

### 2.2.3. PhOH gyökös átalakulásai

A szerves szennyezőik (pl. gyógyszerhatóanyagok, peszticidek és ezek bomlástermékei) jelentős része aromás vegyület, ami indokolja a **fenol (PhOH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH)**, mint modellmolekula választását. A szakirodalomban a PhOH és primer részecskék reakcióira vonatkozóan jelentős mennyiségű adat és ismeret áll rendelkezésünkre. Ezek alapján VUV-fotolízis és  $\gamma$ -radiolízis esetében a bomlási mechanizmusokra is vannak javaslatok. Ebben a fejezetben a PhOH és a reaktív primer gyökök között lejátszódó lehetséges reakciókat foglalom össze és mutatom be (5. ábra) [54].

A PhOH azonos nagyságrendű, diffúziókontrollált reakciókra jellemző nagyságú sebességi együtthatóval reagál a  $\cdot\text{OH}$ -kel (31) és a  $\cdot\text{H}$ -kel (32), míg a  $e_{\text{aq}}^-$ -nal az előzőekhez viszonyítva két nagyságrenddel kisebb értékű sebességi együtthatóval reagál (33).



Az aromás gyűrűre történő  $\cdot\text{OH}$ -addíciót követően **dihidroxi-ciklohexadienil gyök (DHCD $\cdot$ )** alakul ki (5. ábra (a) reakció), amely oxigénmentes körülmények között **diszproporcionál** (b) és a  $\cdot\text{OH}$  támadási helyétől függően különböző pozícióban szubsztituált 1,2-; 1,3- és 1,4-dihidroxi-benzolok keletkezhetnek, valamint mellette a PhOH molekula képződik vissza. Az  $-\text{OH}$  elektrofil tulajdonságának és irányító hatásának következtében a hidroxilált termékek közül az *orto* (48%) és *para* (36%) pozíciók a kitüntetettek, az addíció *meta* és *ipso* helyzetbe kisebb valószínűségű (8-8%) [80, 81]. A dihidroxi-benzolok felhalmozódását követően azok további **oxidációja** 1,2,3- és 1,2,4-trihidroxi-benzolok keletkezését eredményezi (c) [25].





Mivel a DHCD<sup>•</sup>-ben a gyűrűhöz elektronküldő csoport kapcsolódik **dehidratáció** által a megfelelő instabil gyökkation alakulhat ki (d), amely részecske a deprotonálódását követően rezonancia stabilizált fenoxilgyököt (PhO<sup>•</sup>) képez (e). Az O-atomon párosítatlan elektront tartalmazó fenoxil típusú gyökök általában kis reaktivitásúak, melyeknek továbbalakulása viszonylag lassú, egymást követő reakciókkal megy végbe különféle dimereket és kinon típusú vegyületeket eredményezve (f) [82]. A PhO<sup>•</sup>-képződés jelentősége a DHCD<sup>•</sup> további átalakulása szempontjából függ a pH-tól, semleges körüli pH tartományban általában kis jelentőséggel bír a DHCD<sup>•</sup> egyéb átalakulási lehetőségeihez képest [25, 83]. Oxigénmentes körülmények között a DHCD<sup>•</sup>-ök **rekombinációja** (g) és diszproporciója (b) (mely részben a PhOH visszalakulását eredményezi) is lejátszódhat. O<sub>2</sub>-nel telített oldatokban azonban a DHCD<sup>•</sup>-re nagy valószínűséggel **O<sub>2</sub> molekula addíciónálódik** ( $k=1,2 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$  [80]) szerves peroxilgyököt eredményezve (h), mely reakció reverzibilis. Tekintve, hogy a gyökök koncentrációjánál nagyságrendekkel nagyobb az oldott O<sub>2</sub> koncentrációja, a peroxilgyök képződés sokkal nagyobb valószínűségű, mint a DHCD<sup>•</sup>-ök rekombinációja vagy diszproporciója [25, 84].

A peroxilgyökök számos uni- vagy bimolekuláris reakcióban alakulhatnak tovább. Jellemző reakcióik közé sorolhatók a H-atom elvonás, mely szerves peroxidokat (ROOH) eredményez, a különféle intra- és intermolekuláris gyökaddíció, töltésátvitel, tetroxidokat (ROOOOR) eredményező gyökrekombináció, valamint a HO<sub>2</sub><sup>•</sup>/O<sub>2</sub><sup>•-</sup>-elimináció [2, 65]. A DHCD<sup>•</sup>-ből képződő peroxilgyök **HO<sub>2</sub><sup>•</sup>-eliminációját** ( $k=1,3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  [80]) követően elsősorban dihidroxi-benzolok keletkeznek (i), vagy **izomerizáció** során széncentrumú endoperoxid gyök alakul ki (j).

A PhOH **•H addíciója** során **hidroxi-ciklohexadienil gyök (HCD<sup>•</sup>)** keletkezik (k), amely **diszproporció** során ciklohexadiénné alakul, valamint visszalakulhat PhOH-lá (l). Emellett a HCD<sup>•</sup>-ök **rekombinációja** is végbemehet a megfelelő biciklohexadiént képezve (m). O<sub>2</sub> jelenlétében természetesen ebben az esetben is kedvezményezettebb a peroxilgyök képződése. A DHCD<sup>•</sup> esetében ismertetett (h) és (i) reakcióval analóg **O<sub>2</sub>-addíció** (n) és az azt követő **HO<sub>2</sub><sup>•</sup>-elimináció** (o) a HCD<sup>•</sup> esetében azonban a PhOH molekula visszaképződését eredményezi, vagyis végeredményben a •H-ök kisebb mértékben járulnak hozzá a PhOH átalakulásához O<sub>2</sub> jelenlétében, mint a •OH-ök [25, 60].

A **e<sub>aq</sub><sup>-</sup> addíciója** az erősen elektronszívó oldalláncot tartalmazó aromás gyűrűk esetén jellemző, így az elektronküldő –OH csoportot tartalmazó PhOH esetén kisebb valószínűségű [25]. Mindezt jól tükrözi a PhOH és e<sub>aq</sub><sup>-</sup> közti reakció sebességi együtthatójának értéke, ami nagyságrendekkel kisebb, mint a •OH-kel és •H-kel való reakciókra vonatkozó értékek.

Oldott  $O_2$  jelenlétében a (20) és (21) reakció szerint a  $^{\bullet}H/e_{aq}^-$ -okból  $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$ -ok keletkeznek. A szakirodalomban ezidáig csak a  $O_2^{\bullet-}$  és a PhOH közti reakció sebességi együtthatóját határozták meg (34), amely jelentősen kisebb, mint a primer részecskékkel való reakcióké [85].



A  $HO_2^{\bullet}$  és PhOH reakcióját ugyan számos kutató vizsgálta már, a reakciót jellemző sebességi együtthatóra ezidáig értéket nem adtak meg. A  $HO_2^{\bullet}$  a PhOH-tól **H-elvonással**  $H_2O_2$ -ot és  $PhO^{\bullet}$ -öt eredményezhet (p) (35). Az aromás gyűrűre történő  **$HO_2^{\bullet}$ -addíció** során keletkező peroxilgyökre (q) egy következő lépésben  **$O_2$  molekula addicionálódhat** (r), amely folyamatot követően a reakciót indító  **$HO_2^{\bullet}$  eliminálódhat** és **gyűrűfelnyílást** eredményezhet (s) [25, 86]. Megállapították, hogy a  $HO_2^{\bullet}$  esetében a H-elvonás (p) minimum két nagyságrenddel nagyobb reakciósebességi együtthatóval játszódik le, mint az addíció (q), és ennél fogva az utóbbi jelentősége elhanyagolható [87]. A  $HO_2^{\bullet}$  és a rezonancia stabilizált  $PhO^{\bullet}$  rekombinációja következtében kinon, dihidroxi-benzol és gyűrűfelnyílásos termékek keletkezhetnek (t) [84, 88].

A bemutatott reakciók során képződő gyökök aliciklikus (aromás gyűrűt nem tartalmazó, zárt szénláncú) vegyületekké alakulásuk mellett további oxidációs lépésekben feltehetőleg **gyűrűfelnyíláson** és **fragmentáción** mennek keresztül. Ezek során alifás (nyílt szénláncú) termékek és különböző szerves fragmensek keletkeznek, például kis szénatomszámú aldehidek (pl. formaldehid) és szerves savak (pl. oxálsav) [25, 60, 86]. A bomlástermékek további átalakulásait és fragmentációját követően az oxidációs folyamatok végtermékeként  $H_2O$  és  $CO_2$  keletkezik, azaz végbemegy a mineralizáció [24].

#### 2.2.4. A PhOH bontása nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal

Mint az az előző alfejezetből kiderült sok előzetes ismerettel rendelkezünk a PhOH reakcióiról, mindez annak köszönhető, hogy számos nagyhatékonyságú oxidációs eljárással vizsgálták már a vegyület átalakulásait (pl. Fenton reakciók [89-91], heterogén fotokatalízis [92-99],  $O_3$ -kezelés [100], impulzus radiolízis [80, 101]).

##### VUV-fotolízis

Egy átfogó tanulmányban 20 különböző szerves szennyező, köztük a PhOH ( $c_0=7 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $TOC_0=50 \text{ mg dm}^{-3}$ ) vizes oldatának VUV<sub>172 nm</sub>-fotolízis hatására bekövetkező TOC-tartalom csökkenését vizsgálták. Megállapították, hogy míg a PhOH

esetén körülbelül felére csökkent a TOC, addig ugyanakkora kezelési időt alkalmazva a halogénezett aromás vegyületek esetén körülbelül tizedére. Oppenländer és társai [24] megállapították, hogy az aromás C<sub>6</sub>-vegyületek nagyobb sebességgel mineralizálódtak, mint a megfelelő szénatomszámú alkoholok.

László és társai [28, 100] munkájában a VUV<sub>172 nm</sub>-fotólízis sajátosságainak pontosabb megismerése kapcsán vizsgálta a PhOH, illetve főbb bomlás- és köztitermékei (di- és tridihidroxi-benzolok, maleinsav) fotólízisét. Megállapították, hogy a vizsgált anyagok kezdeti átalakulási sebessége a kiindulási koncentráció növelésével növekszik (a termékek közül a maleinsav esetén a legjelentősebb mértékben) és nagyobb koncentrációnál határértékhez tart, mely érték jóval kisebb a gyökgenerálás sebességénél. Ezen felül bizonyították a PhOH ⇌ dihidroxi-benzol(ok) reakció visszafordíthatóságát és ezáltal a kalitka hatás fontosságát.

Alapi és társai [84, 102] bemutatták, hogy a direkt UV<sub>254 nm</sub>-fotólízishez képest az UV-fotonok mellett VUV<sub>185 nm</sub>-fotonokkal való besugárzás bizonyos kiindulási koncentráció tartományban jelentősen növeli a PhOH átalakulási és mineralizációs sebességét. A PhOH kiindulási koncentrációját ( $c_0=0,1-2,0 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>) növelve ez a hatékonyságbeli különbség csökkent. A PhOH kezdeti koncentrációjának növelésével a <sup>•</sup>OH hozzájárulása a PhOH átalakulásához elhanyagolhatóvá vált annak közvetlen fotólízise mellett. Mindezt a MeOH-nak, mint gyökfogónak a PhOH koncentrációjától függő hatásával támasztották alá.

#### *γ-radiolízis*

A PhOH ( $c_0=1 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>) átalakulási sebessége  $\gamma$ -radiolízis során O<sub>2</sub> jelenlétében 5-6-szor nagyobb, mint oxigénmentes esetben [103]. Ezzel szemben gyorsított elektronokkal történő besugárzás esetén O<sub>2</sub> hatására csupán kismértékben növekedett a PhOH bomlási sebessége, ugyanakkor a keletkező köztitermékek mennyisége jelentősen nagyobb volt az oxigénmentes esethez képest [104]. Összehasonlítva az eljárások hatékonyságát a PhOH ( $c_0=1 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>) gyorsított elektronokkal iniciált átalakulása során oxigénmentes körülmények között 5-6-szor nagyobb *G*-érték jellemezte a PhOH átalakulását, mint  $\gamma$ -radiolízis esetén. Ezt azzal magyarázták, hogy a  $\gamma$ -besugárzás hatására keletkező köztitermékek egy része visszaalakul az eredeti molekulává, míg a nagy dózisteljesítményű elektronsugárzás mellett ez nem jellemző [104]. További tanulmányokban is arról számoltak be, hogy PhOH degradációjának sebessége nagymértékben függ az alkalmazott dózisteljesítménytől. O<sub>2</sub> jelenlétében a  $\gamma$ -sugárzás dózisteljesítményét 100 kGy h<sup>-1</sup>-ről

13 kGy h<sup>-1</sup>-ra csökkentve 100-szorosára növekedett a PhOH ( $c_0=2\times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>) átalakulását jellemző *G*-érték [86, 105]. O<sub>2</sub> jelenlétében tehát a dózisteljesítmény hatása eltér az oxigénmentes körülmények között tapasztaltaktól.

A PhOH ( $c_0=1\times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>)  $\gamma$ -fotokkal történő besugárzása során 60-70%-os elbomlását követően kezdődik meg a köztitermékek továbbátalakulása és a teljes mineralizációhoz szükséges dózis ötszöröse a PhOH teljes elbomlásához szükséges dózisének [106]. Szobahőmérsékleten és szuperkritikus körülmények között végezve a PhOH ( $c_0=2\times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>)  $\gamma$ -radiolízisét és impulzus radiolízisét meghatározták, hogy a dihidroxi-benzolok a fő köztitermékek a szobahőmérsékletű reakciók során, míg 300 °C-os hőmérsékleten a gyökrekombinációból származó többgyűrűs termékek és a benzol megjelenése volt a jellemző, mivel szuperkritikus körülmények között a PhO<sup>•</sup>-nek van fontos szerepe [101].

Tanulmányozták a PhOH ( $c_0=1\times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>) TiO<sub>2</sub> fotokatalizátort tartalmazó oldatának besugárzását UV-fény,  $\gamma$ -sugárzás és elektronsugár esetén. Jelentősen kisebb energiára volt szükség a PhOH teljes átalakításához az ionizáló sugárzások alkalmazásakor, mint az UV-sugárzás esetén. Ugyan a PhOH átalakulási sebességében nem tapasztaltak jelentős különbséget a katalizátort is tartalmazó rendszerben az azt nem tartalmazóhoz képest, azonban a TOC-tartalom csökkenése jelentősen nagyobb sebességű volt a TiO<sub>2</sub> jelenlétében. Ez arra engedett következtetni, hogy a TiO<sub>2</sub> befolyásolja bizonyos (feltehetően a jól adszorbeálódó) köztitermék átalakulását. Összességében pedig a TiO<sub>2</sub> jelenlétében végzett  $\gamma$ -radiolízis bizonyult a leghatékonyabb módszernek [107].

### 2.3. Gyökátalakító és gyökfogó anyagok hatása a gyökkészletre

Egy célmolekula gyökök által iniciált átalakulása vizsgálható megfelelő adalékanyagok, úgynevezett gyökátalakító anyagok vagy más néven **gyöktranszfer**ek, illetve **gyökfogók** segítségével, melyek jelenlétében a gyökátalakító/gyökfogó anyag és a célvegyület verseng a vízből képződő primer gyökökért [108, 109]. A kompetíció mértékét a célmolekula és a gyökátalakító anyag koncentrációjának, illetve ezen vegyületek és a primer gyökök között lejátszódó reakciók sebességi együttható értékeinek egymáshoz való viszonya szabja meg.

A gyöktranszferok és gyökfogók a nagy reaktivitású primer részecskékkel reagálva **szekunder gyököket** képeznek. Abban az esetben, ha az alkalmazott adalékanyag a bomlási lánc szempontjából aktív gyököket lényegesen kisebb vagy elhanyagolható reaktivitású részecskékké konvertálják, akkor **gyökfogóról** beszélünk [109]. Alkalmasan megválasztott gyöktranszfer, illetve gyökfogó anyagokat használva irányítottan befolyásolható az adott

rendszer gyökkészlete, így lehetőség nyílik az egyes reaktív részecskéknek a célvegyület átalakulásában betöltött szerepének vizsgálatára.

Az AOP-k többsége a primer gyökként keletkező  $\cdot\text{OH}$ -ök szerepére épül és a szakirodalom is a legtöbb esetben a  $\cdot\text{OH}$  reakcióira fókuszál. Ugyanakkor vizes oldatok oxidációs eljárásokkal történő kezelése során a  $\cdot\text{OH}$  mellett számos egyéb reaktív részecske képződik, melyek koncentrációja, szerepe és jelentősége a reakcióköörülményektől függően változhat. Az egyes gyökök koncentrációjának célzott befolyásolására, a gyökök átalakítására, ezen keresztül pedig az egyes gyökreakciók szerepének vizsgálatára alkalmazhatunk különféle gyöktranszfer és gyökfogó anyagokat.

### 2.3.1. Oldott gázok ( $\text{O}_2$ , $\text{N}_2\text{O}$ )

Bármilyen kémiai folyamatban, így a fotokémiai és sugárkémiai vizsgálatok esetén is, nem zárt terű rendszert alkalmazva, az oldatok a felettük lévő atmoszférával egyensúlyban vannak. Annak érdekében, hogy az atmoszférából származó gázmolekulák (elsősorban a levegőben lévő  $\text{O}_2$ ) reakcióit kizárjuk, **inert atmoszféra** kialakítására van szükség. Ennek elérése céljából leggyakrabban  $\text{N}_2$  vagy  $\text{Ar}$  gázt buborékoltatnak át a rendszeren. A tudományos vizsgálatok során jellemzően a  $\text{N}_2$  gázt alkalmazzák, annak kisebb ára miatt.

#### *Oxigén*

Az oldott  $\text{O}_2$  jelentősen befolyásolhatja a vizes oldatok gyökkészletét. Az  $\text{O}_2$  diffúziókontrollált sebességgel reagál a  $\cdot\text{H}/e_{\text{aq}}^-$ -nal (20 és 21, 2.2.2. fejezet). Ennek következtében tiszta víz VUV-fotolízise és  $\gamma$ -radiolízise során az  $\text{O}_2$  hatására megnő a  $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2^-$  koncentrációja, ugyanakkor lecsökken a  $\cdot\text{H}/e_{\text{aq}}^-$  koncentrációja.

Az  $\text{O}_2$  közel diffúziókontrollált sebességgel *addicionálódik* a szerves vegyületekből keletkező széncentrumú gyökökre **peroxilgyököket** képezve, ezáltal új reakcióutakat nyitva a széncentrumú gyökök további átalakulására vonatkozóan (2.2.3. fejezet) és akadályozva a célvegyület esetleges visszaalakulását [65]. Annak ellenére, hogy az  $\text{O}_2$  a nagy reaktivitású  $\cdot\text{H}/e_{\text{aq}}^-$  koncentrációját csökkenti, a peroxilgyökök képződésének köszönhetően hatása többnyire mégis pozitív a szerves vegyületek átalakulási és mineralizációs sebességére vonatkozóan, sőt a mineralizáció szempontjából az  $\text{O}_2$ -nek – általában – esszenciális szerepe van.

Az  $\text{O}_2$  hatását bemutató tudományos publikációk következtetései eltérőek, az  $\text{O}_2$  hatása ugyanis nagymértékben szerkezetfüggő. Az  $\text{O}_2$  jellemzően jelentős mértékben növeli az oxidációs eljárások hatékonyságát, azaz jelenlétében a célvegyületek átalakítása és/vagy

mineralizációja nagyobb sebességgel történik, mint oxigénmentes körülmények között [3, 4, 50, 61]. Ilyen módon növeli az O<sub>2</sub> például a *p*-klórbenzoesav [110], az ibuprofen [111], a citromsav és galluszsav [64] VUV-fotolízisének sebességét, valamint a ketoprofen, az ibuprofen [112-114] és diklofenák [115] radiolízisének sebességét is. Azonban vannak példák arra vonatkozóan is, amikor az O<sub>2</sub> nem befolyásolja, esetleg csökkenti az adott célmolekula átalakulási sebességét, vagy koncentrációfüggő a hatása. Ez az esetek többségében a <sup>•</sup>H és/vagy a e<sub>aq</sub><sup>-</sup> az adott vegyület átalakulásában betöltött kitüntetett szerepével értelmezhető, esetleg a <sup>•</sup>OH-kel szemben rezisztens köztitermékek képződésével. A ketoprofen UV<sub>254 nm</sub>/VUV<sub>185 nm</sub>-fotolízise esetében a oldott O<sub>2</sub>-nek nem volt hatása a célmolekula bontásának hatékonyságára, azonban a mineralizáció sebességét, azaz a köztitermékek átalakulását gyorsította [111]. A naproxen esetén Arany és társai [116] azt tapasztalták, hogy az oldott O<sub>2</sub> jelenléte a célvegyület átalakulásának sebességét VUV<sub>172 nm</sub>- és UV<sub>254 nm</sub>/VUV<sub>185 nm</sub>-fotolíziskor egyaránt csökkentette, azonban a teljes mineralizáció csupán a 172 nm hullámhosszúságú fényel való besugárzás hatására ment végbe. További példa erre nézve az atrazin és a 3-amino-5-metiloxazol, melyek átalakulási sebessége nem függ az O<sub>2</sub>-koncentrációtól, illetve mineralizációjuk nagyobb sebességgel megy végbe oxigénmentes körülmények között [117, 118]. Atrazin esetén mindezt azzal értelmezték, hogy a e<sub>aq</sub><sup>-</sup>-nak jelentősebb szerepe van a célvegyület átalakításában, mint a <sup>•</sup>OH-nek [119].

#### *Dinitrogén-oxid*

A dinitrogén-oxiddal (N<sub>2</sub>O) bizonyos esetekben gyakorlatilag a teljes gyökkészlet <sup>•</sup>OH-ké alakítható, ezért igen gyakran alkalmazzák ezt a gázt  $\gamma$ - és impulzus radiolízis kísérletek során a <sup>•</sup>OH reakciójának vizsgálatára [58, 61, 108, 120, 121]. A N<sub>2</sub>O kétlépéses folyamat során a e<sub>aq</sub><sup>-</sup>-kat <sup>•</sup>OH-ké transzformálja (36 és 37).



A <sup>•</sup>H-kal való reakciója jelentősen kisebb sebességgel játszódik le (38) és szintén <sup>•</sup>OH-öt eredményez [108, 123]:



A N<sub>2</sub>O oldhatósága (2,5 × 10<sup>-2</sup> mol dm<sup>-3</sup>) közel hússzorosa az O<sub>2</sub>-ének (1,25 × 10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup>). Bár mindkettő lecsökkenti a <sup>•</sup>H és e<sub>aq</sub><sup>-</sup> koncentrációját, az O<sub>2</sub> azokat kis reaktivitású részecskékké (HO<sub>2</sub><sup>•</sup>/O<sub>2</sub><sup>-•</sup>), a N<sub>2</sub>O azonban reaktív <sup>•</sup>OH-ké alakítja át. Ugyanakkor a szerves vegyületek átalakulásában és mineralizációjában esszenciális szerepet betöltő peroxilgyökök képződéséhez O<sub>2</sub> szükséges.

### 2.3.2. Alkohokok

Az alifás alkoholokat, például a *metanolt*, az *etanolt*, az *1-propanolt*, *2-propanolt* és a *terc-butanolt* elterjedten használják gyökfogóként [24, 120, 125-135]. Az alkoholok általában nagy sebességi együttható értékkel lépnek reakcióba a  $\cdot\text{OH}$ -kel, ugyanakkor ennél 2-3 nagyságrenddel kisebb sebességi együtthatóval a  $\cdot\text{H}$ -kel, és még ennél is lassabban reagálnak a  $e_{\text{aq}}^-$ -nal (3. táblázat). Ezeknek a sebességi együttható értékeknek megfelelően az alkoholok kompetitív reakcióba lépnek a primer gyökökért a célmolekulákkal. Hatásukra a rendszerben elsősorban a  $\cdot\text{OH}$ -ök oldatbeli koncentrációja csökken, míg a  $\cdot\text{H}$ -ök és  $e_{\text{aq}}^-$ -ok koncentrációja csak kisebb mértékben változik.

3. táblázat: Néhány alkohol reakciójának sebességi együttható értéke primer gyökökkel ( $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$ )

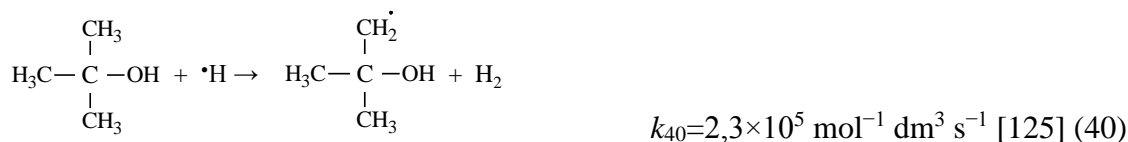
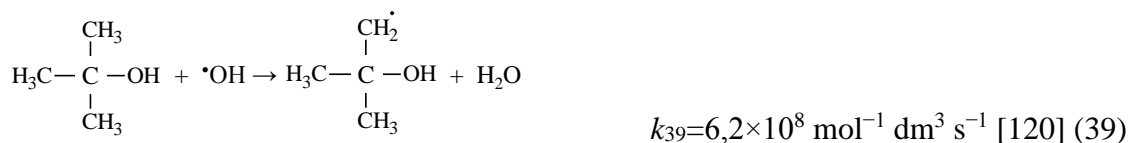
|                     | $k(\text{alkohol}+\cdot\text{OH})$ | $k(\text{alkohol}+\cdot\text{H})$ | $k(\text{alkohol}+e_{\text{aq}}^-)$ |
|---------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| <b>metanol</b>      | $9,7 \times 10^8$ <sup>a</sup>     | $1,1 \times 10^6$ <sup>b</sup>    | $<1,0 \times 10^4$ <sup>c</sup>     |
| <b>etanol</b>       | $2,2 \times 10^9$ <sup>a</sup>     | $1,8 \times 10^7$ <sup>b</sup>    | $1,2 \times 10^3$ <sup>d</sup>      |
| <b>n-propanol</b>   | $2,8 \times 10^9$ <sup>e</sup>     | $2,5 \times 10^7$ <sup>f</sup>    | n.a.*                               |
| <b>i-propanol</b>   | $2,0 \times 10^9$ <sup>g</sup>     | $5,3 \times 10^6$ <sup>b</sup>    | n.a.                                |
| <b>terc-butanol</b> | $6,2 \times 10^8$ <sup>a</sup>     | $2,3 \times 10^5$ <sup>b</sup>    | $4,0 \times 10^5$ <sup>h</sup>      |

<sup>a</sup>[25], <sup>b</sup>[125], <sup>c</sup>[136], <sup>d</sup>[137], <sup>e</sup>[12], <sup>f</sup>[138], <sup>g</sup>[120], <sup>h</sup>[139], \*nincs adat

Bizonyos körülmények között a gyökfogó szerepet betöltő anyagok primer gyökökkel való reakciói mellett azok közvetlen fotolízise/radiolízise is végbemehet [24-26]. Azonban ezeknek a reakcióknak a jelentősége általában elhanyagolható, amennyiben a gyökfogó koncentrációját megfelelően választjuk meg.

#### *Terc-butanol*

Gyakran alkalmazott  $\cdot\text{OH}$ -gyökfogóként a terc-butanol (t-BuOH,  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ ), mivel a keletkező **2-dimetil-2-hidroxi-etil gyök** ( $t\text{-}\cdot\text{BuOH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\text{COH}$ ) meglehetősen kis reaktivitású és nem-redukáló tulajdonságú (39) [12, 61, 120, 134, 140]. A t-BuOH reakciójának sebességi együtthatója  $\cdot\text{H}$ -ökkel (40) és  $e_{\text{aq}}^-$ -kal (41) három nagyságrenddel kisebb, mint a  $\cdot\text{OH}$ -kel való reakciójáé.







A keletkező széncentrumú gyökök rekombinációja viszonylag nagy sebességgel lejátszódhat ( $k=8,0 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$  [125]).  $\text{O}_2$  jelenlétében a  $t\text{-BuOH}$ -ból a megfelelő **peroxilgyök** ( $t\text{-OOBuOH}$ ) (42) képződik, valamint a koncentrációviszonyoktól függően versengés alakulhat ki a gyökfogyó és az oldott  $\text{O}_2$  között a  $\text{H}/e_{\text{aq}}^-$ -ért.



Következésképpen  $t\text{-BuOH}$  hatására, a koncentrációviszonyoktól függő mértékben a  $\text{OH}$  koncentrációja jelentősen csökkenthető, míg a  $\text{H}$ -öké és  $e_{\text{aq}}^-$ -oké kisebb mértékben befolyásolható. Az  $\text{O}_2$  jelenlétében képződő  $t\text{-OOBuOH}$  továbbalakulása  $\text{O}_2^-$ -eliminációval ebben az esetben nem lehetséges [109].

#### Metanol

A metanol ( $\text{MeOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) a  $\text{OH}$ -kel és  $\text{H}$ -kel való reakciója következtében is elsősorban **hidroximetilgyökké** ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ) alakul (43). Reakciója  $\text{OH}$ -kel **metoxilgyököt** ( $\text{CH}_3\text{O}$ ) is eredményezhet (44), azonban jelentősen kisebb valószínűséggel [25].



A  $\text{MeOH}$   $\text{H}$ -kel (45) és  $e_{\text{aq}}^-$ -nal (46) végbemenő reakcióira vonatkozó sebességi együtthatók értékei több nagyságrenddel kisebbek, mint a  $\text{OH}$ -kel való reakciójáié [25, 120].

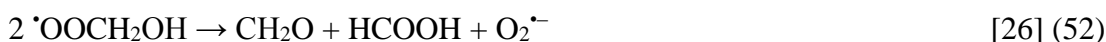
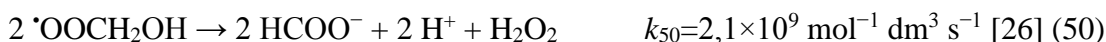


Oxigénmentes körülmények között a  $\text{CH}_2\text{OH}$  diszproporció során  $\text{CH}_3\text{OH}$ -lá és formaldehiddé ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) alakulhat át (47), rekombinációja esetén pedig etilénlikol ( $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ ) képződik (48).



Érdeemes megjegyezni, hogy a  $t\text{-BuOH}$ -lal ellentétben a  $\text{MeOH}$ -ból képződő  $\text{CH}_2\text{OH}$  viszonylag nagy reaktivitású redukáló tulajdonságú széncentrumú gyök, amely  $10^6\text{-}10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$  reakciósebességi együttható értékkel reagál számos szerves molekulával [62].

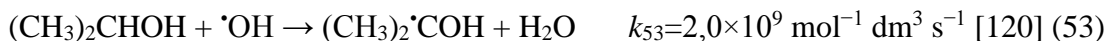
A  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ -ök (47 és 48) reakcióit szinte teljes mértékben visszaszorítja az  $\text{O}_2$  (49). A képződő  $\cdot\text{OOCH}_2\text{OH}$  további átalakulása  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HO}_2\cdot$  és  $\text{O}_2^{\cdot-}$  mellett elsősorban hangyasavat és formaldehidet eredményez (50-52).



A MeOH tehát a t-BuOH-hoz hasonlóan elsősorban a  $\cdot\text{OH}$ -ök koncentrációjának csökkentésén keresztül fejti ki hatását.

### *i-Propanol*

A 2-propanol (2-PrOH,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ ), vagy más néven izopropanol (i-PrOH) egy szekunder alkohol, amelyből H-elvonással **2-hidroxi-2-propil gyök** ( $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{COH}$ ) keletkezik. Reakcióját  $\cdot\text{OH}$ -kel nagy sebességi együttható jellemzi (53), míg a  $\cdot\text{H}$ -kel 3 nagyságrenddel kisebb (54).



Az alkoholok és primer gyökök reakcióiból képződő alkil-gyökök reaktivitása igen eltérő lehet. Az i-PrOH-ból képződő  $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{COH}$  a MeOH-ból képződő  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ -höz hasonlóan viszonylag nagy reaktivitású redukáló tulajdonságú szén centrumú gyök [25, 108]. Természetes oldott  $\text{O}_2$  jelenlétében ez a gyök is peroxilgyökké alakul.

### **2.3.3. Hangyasav és formiát-ion**

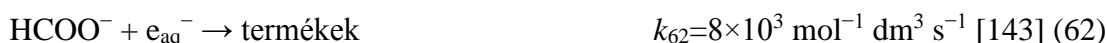
Számos karbonsav és anionja viselkedik  $\cdot\text{OH}$ -gyöktranszferként vagy gyökfogóként, köztük a *hangyasav/formiát-ion*, az *ecetsav/acetát-ion*, a *tereftálsav/tereftalát-ion* és a *benzoésav/benzoát-ion* [24, 26, 132, 133, 141-143]. Kinetikai vizsgálatokra  $\cdot\text{OH}$ -fogóként főként a hangyasavat (HCOOH) és formiát-iont ( $\text{HCOO}^-$ ) alkalmazzák. A reakciókból képződő két részecske a **karboxilgyök** ( $\cdot\text{COOH}$ ) (55), illetve a **karboxil gyökion** ( $\text{CO}_2^{\cdot-}$ ) (56), melyek a HCOOH/ $\text{HCOO}^-$ -hoz hasonlóan konjugált sav-bázis párt alkotnak (57 és 58) [29, 48, 66, 121, 144].



A fentiekkel analóg reakciókban ugyan a  $\cdot\text{H}$ -ök is átalakulnak kisebb reaktivitású részecskékké, azonban az előzőekhez viszonyítva 3, illetve 1 nagyságrenddel kisebb reakciósebességi együtthatóval (59 és 60). Ezek alapján  $\text{HCOO}^-$  jelenlétében ugyan nem, viszont  $\text{HCOOH}$  jelenléte mellett számolni kell az oldatban jelen levő  $\cdot\text{H}$ -kel.



A  $e_{\text{aq}}^-$ -nal számottevő valószínűséggel csak a  $\text{HCOOH}$  reagál (61), a  $\text{HCOO}^-$  nem (62), ezért az utóbbi nem befolyásolja jelentősen a  $e_{\text{aq}}^-$ -koncentrációt.



A képződött széncentrumú gyökök és gyökionok  $\text{O}_2$  jelenlétében továbbalakulhatnak  $\text{HO}_2^{\cdot}$ -ké (63) és  $\text{O}_2^{\cdot-}$ -ká (64). Tehát  $\text{O}_2$  és  $\text{HCOOH}$  vagy  $\text{HCOO}^-$  együttes jelenlétében a teljes primer gyökkészlet átalakítható pH-tól függően  $\text{HO}_2^{\cdot}/\text{O}_2^{\cdot-}$ -ké.



#### 2.4. Gyökök detektálása – $\cdot\text{OH}$ fluoreszcenciás kimutatása kumarinnal

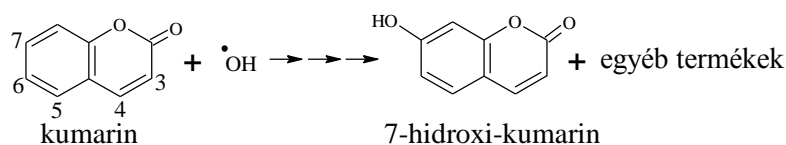
A különféle reakciókban képződő gyökök rövid élettartamuk miatt csupán néhány közvetlen módszerrel vizsgálhatók (impulzus radiolízis, elektronspin rezonancia (ESR) spektroszkópia). Az esetek többségében közvetett módszerekkel tanulmányozzák a különböző reaktív részecskéket. Az ilyen módszerek többsége valamilyen adalékanyag gyökös reakciójára épül, melynek eredményeképp bizonyos formában meg tudjuk határozni a rendszerben bekövetkezett változásokat.

A fotokémiai és sugárkémiai reakciók során keletkező  $\cdot\text{OH}$ -ök kimutatására elsősorban különböző spektroszkópiákon alapuló módszerek alkalmasak. Ezek a technikák rendszerint valamilyen gyökfogyó molekulát (**spincsapdát**) alkalmaznak a  $\cdot\text{OH}$ -ök vagy egyéb részecskék csapdázására, mely reakciók során a tanulmányozni kívánt gyökök átalakulnak hosszabb élettartamú, stacionárius körülmények között már vizsgálható részecskékké. A spincsapdák reakciói során a keletkező termék/ek képződésén (vagy éppen a kiindulási vegyület átalakulásán/rendszerből való eltűnésén) keresztül követhető nyomon a gyökök koncentrációjának változása a rendszerben a termék/ek (vagy a kiindulási vegyület) spektroszkópiás detektálása útján. Ilyen detektálási lehetőséget nyújtanak az **ESR-spektroszkópián**, az **UV/Vis abszorpciós spektroszkópián**, illetve a **lumineszcencián** és fluoreszcencián alapuló módszerek is. Ezek a módszerek rendszerint

gyorsak, érzékenyek, specifikusak és az UV- és fluoreszcencia spektroszkópiát tekintve egyszerű alaplászerezettséget igényelnek.

Bizonyított, hogy néhány nem, vagy gyengén lumineszkáló molekula, így például a tereftálsav [148-153] és a kumarin [148, 154-156]  $\cdot\text{OH}$ -kel erőteljes foto-fluoreszcenciát mutató vegyületet képez, amelynek detektálása **fluoreszcencia spektroszkópiával** végezhető. Ez a technika homogén vizes oldatokban [155, 156], valamint heterogén fotokatalitikus rendszerekben [148, 154] is alkalmazható a képződő  $\cdot\text{OH}$ -ök kimutatására és mennyiségének meghatározására, ezért munkám során ezt a mérési módszert alkalmaztam.

A gyengén fluoreszcens **kumarin (COU)** molekula és a  $\cdot\text{OH}$  reakciója során többlépéses folyamat eredményeképp fluoreszcenciára képes **7-hidroxi-kumarin (umbelliferon, 7HC)** (65), valamint emellett az összes lehetséges hidroxi-kumarin izomer, azaz 3-, 4-, 5-, 6- és 8-hidroxi-kumarin is képződik a rendszerben. A 7HC móltörtje csupán 0,28, ugyanakkor ez az egyetlen olyan egyszerűen hidroxilált termék, amely intenzíven fluoreszkál: fluoreszcencia spektruma 332 nm hullámhosszúságú fényvel való gerjesztést követően 455 nm körül mutat maximumot [154, 156, 157].



$$k_{65}=2,0 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ [157] (65)}$$

A COU a  $e_{\text{aq}}^-$ -nal diffúziókontrollált sebességgel reagál ( $k=1,6 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$  [158]), tehát egy nagyságrenddel nagyobb sebességi együttható érték jellemzi ezt a reakcióját, mint a  $\cdot\text{OH}$ -kel lejátszódót.

## 2.5. Gyökök reakcióinak kinetikája

Annak érdekében, hogy a különböző szerves szennyezők nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal történő lebontása minél hatékonyabbá tehető legyen, igen fontos feladat a gyökös folyamatok kinetikájának megismerése és megértése. Tudományos közlemények ezrei foglalkoznak a különböző szerves szennyezők átalakítási és lebontási mechanizmusának feltárásával, a köztitermékek megfigyelésével és kinetikai adatok meghatározásával.

### 2.5.1. Reakciókinetikai alapfogalmak

Egy szerves szubsztrát gyökös átalakulása általában **másodrendű kinetikát** követ, azaz a *reakció sebessége* ( $r$ ) a két reagáló partner (szubsztrát és gyökök) *koncentrációjának* ( $[ ]$ ) szorzatával arányos, ahol az arányossági tényező a *reakciósebességi együttható* ( $k$ ).

Az egyik partner koncentrációja állandónak tekinthető abban az esetben, ha annak koncentrációja nagyságrendekkel nagyobb, mint a másik komponensé, vagy ha az adott partner keletkezésének és bomlásának sebessége egyenlőnek tekinthető. Utóbbi eset áll fenn gyökök keletkezése és átalakulása során, amikor is a gyökök koncentrációját *stacionáriusnak* tekinthetjük („**steady state**” **közelítés**:  $[ ]_{ss}$ ), így a  $k[\text{gyökök}]_{ss}$  szorzat egy  $k'$  (látszólagos reakciósebességi) állandóba vonható össze. Tehát a másodrendű reakció kinetikai szempontból elsőrendűvé egyszerűsödik. Az ilyen reakciókat **pszeudo-elsőrendű reakcióknak** nevezzük [48, 58].

szubsztrát + gyök  $\rightarrow$  termékek

$$r = -\frac{\partial c_{\text{szubsztrát}}}{\partial t} = -k[\text{szubsztrát}][\text{gyökök}]_{ss} = -k'[\text{szubsztrát}] \quad \text{ahol } k' = k[\text{gyökök}]_{ss}$$

A  $k'$  nagysága általában csökken a szubsztrát kiindulási koncentrációjának növelésével [110, 111, 159], mivel a gyökök egymással lejátszódó rekombinációja és a szubsztráttal végbemenő reakciója között kompetíció alakul ki. Tehát abban az esetben, ha a szubsztrát kiindulási koncentrációja kicsi és a  $[\text{gyökök}]_{ss}$  értéke nagy, akkor a gyököknek nem csupán a szubsztrátummal, hanem egymással való rekombinációs reakciói is dominánsak. Ha a szubsztrát koncentrációja nagy, akkor a rekombináció valószínűsége csökken, és vele együtt a  $k'$  érték is kisebbnek adódik [54, 106, 110, 159].

Vizes oldatban a részecskék diffúzióval közelíthetik meg egymást, illetve léphetnek ki a VUV-fotolízis esetén a „kalitkából”, radiolízis esetén pedig a „spurból”. Abban az esetben, ha a kémiai reakció lejátszódásának valószínűsége 1 (ezt *aktivációkontrollált* ( $k_{akt}$ ) együtthatóval jellemezzük), akkor annak lejátszódását a diffúzió sebessége ( $k_{diff} \approx 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) határozza meg. Ebben az esetben  $k_{akt} \gg k_{diff}$ , azaz *diffúziókontrollált/diffúziószabályozott* reakcióról beszélünk.

### 2.5.2. Reakciósebességi együtthatók meghatározása

Buxton és társai [12] összefoglaló munkájukban a  $\cdot\text{OH}$ , a  $\cdot\text{H}$  és  $e_{aq}^-$  reakciósebességi együtthatóinak meghatározási módjait, valamint azok értékeinek terjedelmes listáját mutatja be. Wojnárovits és Takács [58] a  $\cdot\text{OH}$ -ök és peszticidek reakcióiról közölt összefoglaló munkájukban a szakirodalomban fellelhető sebességi együtthatókat, illetve azok

meghatározásának eseteit és eredményeit írják le részletesen. Bielski és társai [63] tanulmánya pedig a  $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ -ök széleskörűen bemutatott reakciókinetikájáról szól.

Egy gyökös folyamatot jellemző reakciósebességi együttható meghatározásának első lépése a gyökök generálása egy tiszta és ismert mechanizmusú módszerrel. A felsorolt tanulmányokban azt olvashatjuk, hogy **direkt** módon csupán az impulzus radiolízis és a lézimpulzus fotolízis segítségével határozható meg egy reakció sebességi együtthatója a tranziens termékek felépülését vagy lebomlását optikai detektálással követve [12, 49, 58, 160]. A gyakrabban alkalmazott **indirekt** technikák közé sorolhatók a *csapdázáson alapuló módszerek* (pl. spincsapdák ESR-spektroszkópiás detektálása), a steady state közelítést alkalmazó *kompetitív technikák* (pl.  $^\bullet\text{OH} + \text{SCN}^- \rightarrow \text{OH}^- + (\text{SCN})_2^{\bullet-}$  termék UV/Vis-spektroszkópiás detektálása), a *referenciaértékeket felhasználó módszerek*, valamint a hasonló szubsztituens reakciójára jellemző sebességi együtthatóval való *számításos megoldás* [12, 58].

Az általam modellvegyületként használt PhOH esetében a  $^\bullet\text{OH}$ -kel [78], a  $^\bullet\text{H}$ -kel [12] és a  $e_{\text{aq}}^-$ -nal [79] lejátszódó reakciók sebességi együtthatóinak meghatározása során is impulzus radiolízist alkalmaztak a reaktív részecskék előállítására és a tranziens termékek felépülését/lebomlását abszorpciós spektroszkópiával vizsgálták. A  $\text{O}_2^{\bullet-}$  és PhOH közötti reakció sebességi együtthatóját pedig kompetitív (spincsapdás ESR-spektroszkópiás) technikával határozták meg [85].

### 3. Célkitűzés

Az egyes nagyhatékonyságú oxidációs eljárások tervezése és optimalizálása szempontjából igen fontos a reaktív részecskék képződésének és szerepének, valamint az egyes reakciókörülmények ezekre kifejtett hatásának részletes megismerése. A gyökös folyamatok, valamint ezek vizsgálatára használt gyökátalakító anyagok szerepéről szerzett ismereteink még hiányosak.

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

Mind VUV-fotolízis, mind  $\gamma$ -radiolízis esetén elsősorban a  $\cdot OH$ -kel való reakcióhoz kötik a PhOH átalakulását, ennek megfelelően célkitűzéseim közé tartozott a leggyakrabban használt  $\cdot OH$ -fogók, úgy mint a t-BuOH, MeOH, HCOOH és HCOONa (és részben az i-PrOH) PhOH átalakulására kifejtett hatásának vizsgálata eltérő reakció paraméterek (gyökfogókoncentráció,  $O_2$  és  $N_2O$  jelenléte) esetén. A gyökátalakító anyagok hatásának tanulmányozásakor vizsgáltam a PhOH és a  $H_2O_2$  koncentrációjának változását, valamint a pH alakulását és annak befolyását a reakciókra. Emellett a kiindulási pH hatását is tanulmányoztam a PhOH átalakulási sebességére.

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

## 4. Kísérleti rész, anyagok és módszerek

### 4.1. Felhasznált anyagok és mérési körülmények

Kísérleteim során minden alkalommal szilárd **PhOH**-ból és **COU**-ból (4. táblázat) nagytisztaságú Milli-Q vízzel (VUV-fotolízis: MILLIPORE Milli-Q Direct 8/16,  $\gamma$ -radiolízis: ELGA option 4) készített,  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációjú törzsoldatból hígított  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációjú oldatot vizsgáltam. A besugárzott kiindulási oldat térfogata  $250 \text{ cm}^3$  volt mindkét módszer esetében.  $\gamma$ -radiolízis során  $\text{N}_2\text{O}$  gáz alkalmazásakor, illetve a pH-függés vizsgálatakor az  $5,0 \text{ cm}^3$  térfogatú PhOH oldatok, valamint a COU oldatok besugárzása is *ampullákban* történt.

Méréseim során nagytisztaságú  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  vagy  $\text{N}_2\text{O}$  gázt használtam. A  $250 \text{ cm}^3$  térfogatú oldat telítését a megfelelő gázzal a reakciók elindítása előtt legalább 20 perccel kezdtem el, és folytattam  $600 \text{ cm}^3 \text{ perc}^{-1}$  áramlási sebességgel a besugárzás teljes időtartama alatt. Az ampullás  $\gamma$ -radiolízis mérések során a besugárzást megelőzően 5 percen keresztül buborékolattam át az oldatokat az ampullákban az adott gázzal, majd az oldatot tartalmazó  $5 \text{ cm}^3$ -es ampullákat leforrasztottam vagy parafilmmel lezártam.

A tervezett kísérlettől függően a PhOH oldatok  $5,0 \times 10^{-1}$ ;  $5,0 \times 10^{-2}$  vagy  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációban **t-BuOH**-t, **MeOH**-t, **i-PrOH**-t, **HCOOH**-at vagy **HCOONa**-ot, mint gyökfogó anyagokat tartalmaztak.

A pH beállítására  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációjú **HClO<sub>4</sub>** és **NaOH** oldatokat alkalmaztam megfelelő hígításban.

**4. táblázat:** A VUV-fotolízis és  $\gamma$ -radiolízis során felhasznált anyagok gyártói és tisztasága

|                         | VUV-fotolízis                    | $\gamma$ -radiolízis         |
|-------------------------|----------------------------------|------------------------------|
| <b>PhOH</b>             | VWR; 100,0%                      | Sigma Aldrich; $\geq 99\%$   |
| <b>1,2-DHB</b>          | Fluka; $\geq 99\%$               |                              |
| <b>1,4-DHB</b>          | Fluka; $\geq 99\%$               |                              |
| <b>COU</b>              | Sigma Aldrich; $\geq 99\%$       |                              |
| <b>7HC</b>              | Sigma Aldrich; 99%               |                              |
| <b>N<sub>2</sub></b>    | Messer; 99,995%                  |                              |
| <b>O<sub>2</sub></b>    | Messer; 99,995%                  | Messer; 99,5%                |
| <b>N<sub>2</sub>O</b>   | Messer; 99,9991%                 | Linde; 98%                   |
| <b>t-BuOH</b>           | VWR; 100,0%                      | Molar Chemicals Kft.; 99,91% |
| <b>MeOH</b>             | VWR; 100,0%                      | Fischer Chemical; 99,99%     |
| <b>i-PrOH</b>           | Sigma Aldrich; 99,98%            | –                            |
| <b>HCOOH</b>            | VWR; 99,0%                       | AnalR NormaPUR; 99-100%      |
| <b>HCOONa</b>           | Reanal; 99%                      | Fluka; 99,0%                 |
| <b>HClO<sub>4</sub></b> | DDR Veb, Laborchemie Apolda; 70% |                              |
| <b>NaOH</b>             | VWR; 98%                         |                              |



VUV-fotolízis esetében a megfelelő időközönként vett mintáknál, illetve  $\gamma$ -radiolízis során minden dózisonál megmértem az oldatok pH-ját, az oldatokban képződött  $\text{H}_2\text{O}_2$  koncentrációját, valamint a minták PhOH koncentrációját. COU bontása során a COU koncentrációját és a belőle képződő 7HC koncentrációját mértem.

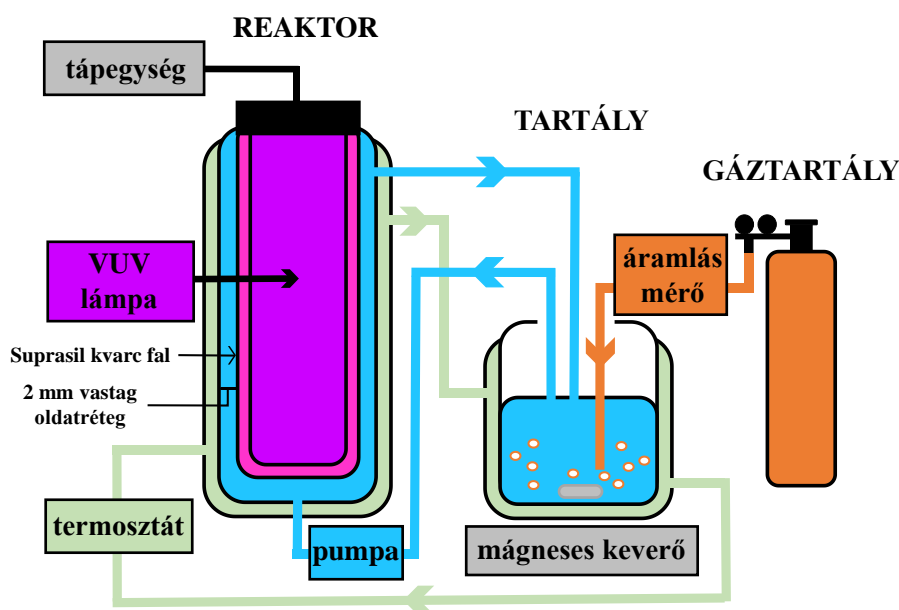
## 4.2. Kísérleti berendezések

### 4.2.1. VUV-fotolízis

A Szegeden elvégzett VUV-fotolitikus kísérletek során **recirkulációs rendszerben**  $250\text{ cm}^3$  térfogatú oldatokat vizsgáltam. Az oldatok áramlását egy PD5001-es típusú Heidolph *perisztaltikus pumpa* biztosította  $375\text{ cm}^3\text{ perc}^{-1}$  sebességgel a  $25 \pm 0,5\text{ }^\circ\text{C}$ -ra termosztált *csőreaktor* (180 mm hosszú, 50 mm átmérőjű, háromfalú, belső fala Suprasil® kvarc) és a mágneses keverővel kevertetett, szintén termosztált *tartály* között (80 mm magas, 60 mm átmérőjű) (6. ábra). A gázbevezetés a tartályon keresztül történt ( $600\text{ cm}^3\text{ perc}^{-1}$ ).

A 20 W elektromos teljesítményű **Xe-excimer lámpa** (Radium Xeradex™, 130 mm hosszú, 40 mm átmérőjű) a csőreaktor közepén helyezkedett el, amely  **$172 \pm 14\text{ nm}$**  hullámhosszúságú VUV-fénnyel sugározta be a cirkuláltatott oldatot a két belső fal közötti 2 mm-es rétegben. A fotonfluxus  $3,0 \times 10^{-6}\text{ mol}_{\text{foton}}\text{ s}^{-1}$  [116], amely érték meghatározása metanol aktinometriás méréssel történt [23].

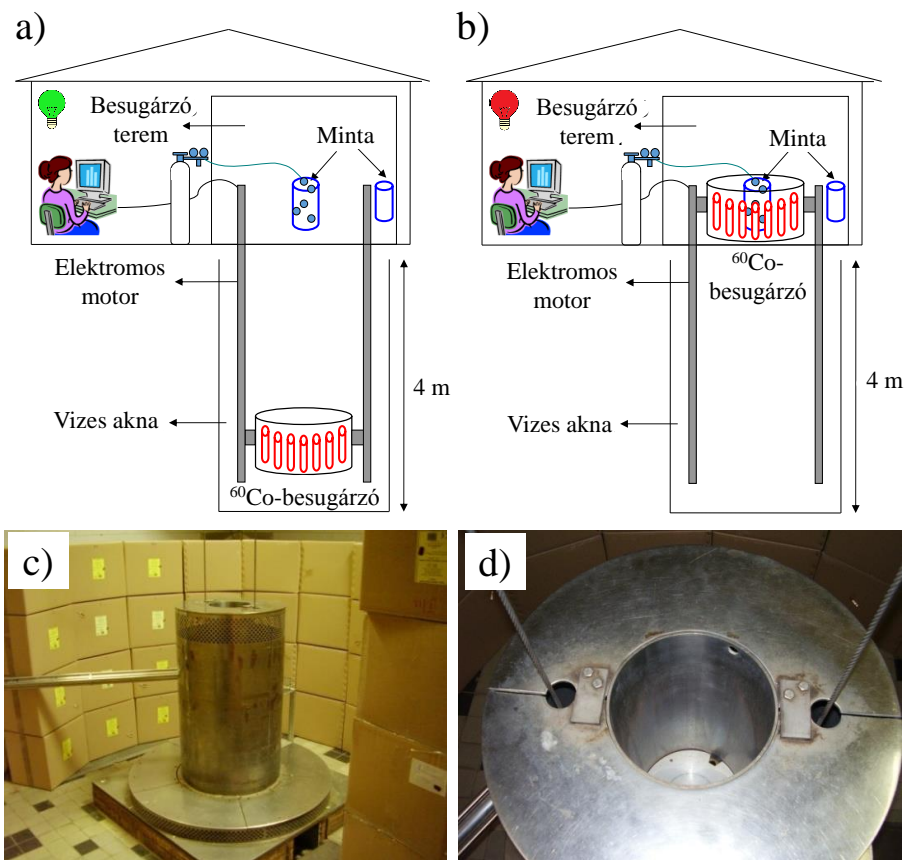
A reakciót a lámpa bekapcsolásával indítottam. Egy-egy adott kísérletsorozatot többször ismételve a relatív mérési hiba  $\pm 5\%$  volt.



6. ábra: A VUV-fotolízis esetében alkalmazott recirkulációs kísérleti berendezés sematikus ábrája

#### 4.2.2. $\gamma$ -radiolízis

A besugárzás SSL-01 panoráma típusú  $^{60}\text{Co}$ -sugárforrással történt *Budapesten az MTA Energiatudományi Kutatóközpont Sugárkémiai Laboratóriumával* együttműködésben. A besugárzóterem egy  $4 \times 4 \text{ m}^2$  alapterületű szoba, ahol a padlószint alatt 4 méter mélységű vizesakna típusú sugárforrás-tárolóban található a  $^{60}\text{Co}$ -izotópot tartalmazó sugárforrás üzemen kívüli helyzetben (7. a) ábra). A sugárforrás a tárolótérből elektromos motorral húzható fel a besugárzó helyzetbe, a hengeres elrendezésű forrástartókba (7. b) ábra). A sugárforrás részletes felépítését a 3. ábra, a sugárforrásról készült fénykép pedig a 7. c) és d) ábra mutatja. A besugárzandó mintákat a felszíntől körülbelül 1 méter magasságban helyeztük el, a  $^{60}\text{Co}$ -izotópot tartalmazó rudak („torpedók”) által körülvett térrész középpontjába (ebben a pozícióban maximális a dózisteljesítmény), vagy egy azon kívül eső, a kívánt kisebb dózisteljesítménynek megfelelő távolságú pontra. A kísérleteket minden esetben szobahőmérsékleten végeztük.



**7. ábra:** A  $\gamma$ -radiolízishez alkalmazott panoráma típusú  $^{60}\text{Co}$ -besugárzóberendezés felépítésének sematikus ábrája **a)** üzemen kívüli és **b)** üzemeltetés közbeni helyzetben, illetve a berendezésről készült **c)** távoli és **d)** felülnézeti fényképek (az elektromos motor huzaljai jól láthatók)

$\gamma$ -radiolízises mérések során kétféle módon jártam el a minták elkészítése (üvegtartályban ( $250 \text{ cm}^3$ ) vagy ampullában ( $5 \text{ cm}^3$ )) és azok sugárforrás körüli elhelyezése (besugárzótér középpontjában vagy azon kívül eső ponton) szempontjából. Technikai okok (elvégzendő vizsgálatok minta térfogat igénye és sugárforrás le-fel emelésének száma), valamint a  $\text{N}_2\text{O}$  gáz magas ára miatt volt szükséges a kétféle minta előkészítés. Néhány esetben megvizsgáltam, hogy van-e különbség az üvegtartályban vagy ampullákban végzett kísérletek eredménye között és sem a kinetikai görbék, sem a  $\text{H}_2\text{O}_2$  képződésének görbéi, sem pedig a pH profilok között nem tapasztaltam jelentős különbséget.

A  $\text{N}_2$  és  $\text{O}_2$  gázzal végzett kísérletek során (kivéve a pH hatásának vizsgálatakor)  $250 \text{ cm}^3$  térfogatú **PhOH** oldatokat vizsgáltam. Az elkészített oldatokat a sugárforrás által körülvevett térrész középpontjába elhelyezett csiszolatos végű *üvegtartályba* öntöttem, amibe egy perforált végű üvegcsövön keresztül vezettem be a  $\text{N}_2$  vagy  $\text{O}_2$  gázt a reakciót megelőzően és annak folyamán végig, ezáltal keverve is az oldatot. A különböző dózisokat ( $0,2 - 0,3 - 0,5 - 0,7 - 1,0 - 1,5 - 2,0 - 4,0 - 6,0 - 8,0 \text{ kGy}$ ) azonos dózisteljesítményt alkalmazva az azonos térrészre (besugárzótér középpontjába) helyezett oldatokban különböző besugárzási idővel értük el. A sugárzást teljes mértékben az üvegtartályban lévő oldat nyelte el, melyből az adott elnyelt dózisonak megfelelő idő eltelté után mintát vettem, ehhez fel-, illetve leengedve a sugárforrást.

A  $\text{N}_2\text{O}$  gázzal végzett kísérletek során, valamint a pH-függés vizsgálatakor az  $5 \text{ cm}^3$  térfogatú **PhOH** oldatok besugárzása a  $\text{N}_2\text{O}$  gázzal való telítést követően leforrasztott ampullákban, a pH-függés vizsgálatakor pedig nyitott végű ampullákban történt, azokat a besugárzótér középpontjába helyezve.

A **COU oldatokkal** végzett kísérletek során a 7HC köztitermék gyors képződése és átalakulása miatt kisebb dózisteljesítményt ( $0,7 \text{ kGy h}^{-1}$ ) és dózisokat ( $0,1 - 0,2 - 0,3 - 0,4 - 0,5 - 0,7 - 1,0 - 1,5 \text{ kGy}$ ) alkalmaztam. Ennek érdekében az  $5 \text{ cm}^3$  térfogatú COU oldatokat  $\text{N}_2$  és  $\text{N}_2\text{O}$  gázzal való telítést követően zárt ampullákban, illetve az  $\text{O}_2$  hatásának vizsgálata céljából nyitott végű ampullákban a besugárzótér középpontján kívül eső (a kívánt kisebb dózisteljesítménynek megfelelő távolságú) pozícióba helyeztem el. A kívánt dózisonak ( $0,1 - 0,2 - 0,3 - 0,4 - 0,5 - 0,7 - 1,0 - 1,5 \text{ kGy}$ ) megfelelő besugárzási idő eltelté után és a sugárforrás leengedését követően az ampullákat lecseréltem az azonos oldatot tartalmazó ampullákra, majd ezek besugárzása történt meg egy újabb dózisonak megfelelő időtartamig.

Az 5.1. fejezetben bemutatott **kinetikai számoláshoz** végzett méréseket szintén kisebb dózisteljesítmény ( $1,5 \text{ kGy h}^{-1}$ ) mellett végeztem. Ennek érdekében a sugárforrás középpontján kívül eső pontra helyezett, perforált végű üvegcsőön keresztül  $\text{O}_2$  gázzal folyamatosan buborékoltatott *üvegtartályban* végeztem a  $\text{HCOOH}$ -at vagy  $\text{HCOONa}$ -ot tartalmazó  $\text{PhOH}$  oldatok ( $250 \text{ cm}^3$ ) besugárzását. Ezeknél a kísérleteknél a  $\text{PhOH}$  átalakulásának kis sebessége miatt nagy dózisu besugárzást is vizsgáltam ( $0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,8 - 1,0 - 2,0 - 4,0 - 6,0 - 8,0 - 12,0 \text{ kGy}$ ).

A kísérletek elvégzésének időpontjától és a sugárforrás aktivitásától függően a dózisteljesítmény a középpontba helyezett minták esetén **8,0; 8,2; 8,7; 9,6;** illetve **11,6  $\text{kGy h}^{-1}$**  volt, ekkor a gyökképződési sebesség  $1,4 \times 10^{-6}$ ;  $1,5 \times 10^{-6}$ ;  $1,7 \times 10^{-6}$  és  $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . A középponton kívül elhelyezett minták esetében az elért dózisteljesítmény **0,7** és **1,5  $\text{kGy h}^{-1}$**  (a besugárzó középpontjában ekkor:  $8,0$  és  $11,6 \text{ kGy h}^{-1}$ ), a gyökképződési sebesség pedig  $1,2 \times 10^{-7}$ , valamint  $2,6 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

Természetesen szigorú sugárvédelemi és biztonsági előírások érvényesek a besugárzóteremben és környékén. A besugárzóter egy sugárvédelmet biztosító labirintuson át közelíthető meg. A reakciót a sugárforrás reakcióterbe történő felhúzásával indítottam, és jellemzően egyszer végeztem el egy adott sorozat besugárzását a sugárforrás stabil dózisteljesítményére és a módszer megbízhatóságára támaszkodva.

### 4.3. Analitikai módszerek

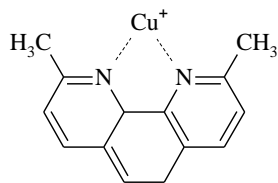
#### 4.3.1. pH mérés

A kiindulási és kezelt oldatok pH-ját VUV-fotolízis során egy InoLab pH 730p típusú, a  $\gamma$ -radiolízis kísérletekben pedig egy METTLER TOLEDO MP225 típusú pH-mérővel mértem. VUV-fotolízis folyamán a műszert azonos időszakoskénti automatikus mérésre állítottam (5 percenként), míg a  $\gamma$ -radiolízis esetében az oldatok pH-ját minden egyes elnyelt dózisznál megmértem.

#### 4.3.2. $\text{H}_2\text{O}_2$ -koncentráció mérése UV/Vis-spektrofotometriásan

A  $\text{H}_2\text{O}_2$  koncentrációját a Merck cég által gyártott  $4,4 \times 10^{-7}$ - $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  tartományban érvényes **Spectroquant®  $\text{H}_2\text{O}_2$ -teszt**tel mértem, amely a  $\text{Cu}^{2+}$ -ion redukcióján alapuló komplexometriás módszer [161, 162]. A  $\text{H}_2\text{O}_2$  mennyisége egy egyedi teszt két reagensének felhasználásával határozható meg spektrofotometriásan. Az egyik komponens egy  *$\text{Cu}^{2+}$ -iont tartalmazó reagens*, a másik pedig a  $\text{Cu}^+$ -ionnal színes (sárga vagy narancssárga) *komplexet képző 2,9-dimetil-1,10-fenantrolin* (8. ábra), amely a  $\text{H}_2\text{O}_2$

koncentrációjával arányos mennyiségben képződik és fényelnyelése  $\lambda_{\max}=455$  nm hullámhosszúságon mérhető ( $\epsilon_{454\text{ nm}}=14300 \pm 200 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [163]).



8. ábra: A  $\text{Cu}^+$ -ionnal színes komplexet képző fenantrolin reagens

A vizsgálandó oldatokból **4,0 cm<sup>3</sup>** (szükség esetén nagy tisztaságú Milli-Q vízzel megfelelő arányban hígított) mintát vettem, majd ahhoz a teszt két komponenséből **0,25-0,25 cm<sup>3</sup>**-t adtam. Az elkészített elegyet 20 percig állni hagytam, majd annak fényelnyelését VUV-fotolízis esetében Agilent 8453 típusú egyutas,  $\gamma$ -radiolízis során pedig JASCO 550 típusú kétutas UV/Vis spektrofotométerrel mértem 1,0 cm úthosszúságú kvarcküvetében. Az adatgyűjtést VUV-fotolízis esetében Agilent UV-VIS ChemStation, illetve  $\gamma$ -radiolízis esetén Spectra manager rendszervezrlő program segítségével végeztem. A spektrofotométerrel mért abszorbancia értékek ( $\lambda_{\max}=455$  nm) és egy kalibrációs sorozat ( $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) felhasználásával lineáris regresszió segítségével határoztam meg az adott mérési pontoknak megfelelő  $\text{H}_2\text{O}_2$ -koncentrációt.

A  $\text{H}_2\text{O}_2$  koncentrációjának méréséhez a teszt reagenseit még nem tartalmazó oldat pH-jának 4 és 10 között, valamint a teszt reagenseit is tartalmazó oldatok pH-jának pedig 6,5 és 7,7 között kellett lennie. Mivel a reagensek puffert is tartalmaztak, általában közvetlenül tudtam vizsgálni a reakcióedényből levett mintákat.  $\text{HCOOH}$ , valamint  $\text{HCOONa}$  alkalmazásakor azonban a spektrofotometriás mérések előtt különböző töménységű  $\text{HCl}$ - (VWR, 36,0%-os oldatból hígított) és  $\text{NaOH}$ -oldatok (VWR, 99%) segítségével be kellett állítottam a minták pH-ját a kívánt értékre.

#### 4.3.3. Nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia (HPLC)

A  $\text{PhOH}$  és annak főbb bomlástermékei, azaz az 1,2-DHB és az 1,4-DHB koncentrációjának mérésére diódasoros (DAD) UV-detektorral ellátott Agilent ChemStation HPLC System Manager kromatográfias rendszervezrlő programmal rendelkező Agilent 1100 típusú HPLC-berendezést használtam. Az elválasztás **fordított fázisú kolonnán** (LiChroCART® 150–4.6, RP-18, 5  $\mu\text{m}$  szemcseméret), **35%-ban MeOH-t** (VWR, 100,0%) és **65%-ban** nagy tisztaságú Milli-Q vizet tartalmazó eluenssel történt. Az injektált térfogat **20  $\mu\text{l}$** , az eluens áramlási sebessége **0,80 cm<sup>3</sup> perc<sup>-1</sup>** volt. A kolonna 25 °C-ra volt

termosztálva, a kromatografálás ideje 10 perc, a detektálás hullámhossza pedig **210 nm** volt. Ilyen paraméterek mellett a PhOH 6,9; az 1,2-DHB 5,2; az 1,4-DHB pedig 2,9 perces retenciós idővel jelent meg. A PhOH, a 1,2-DHB, a 1,4-DHB koncentrációját kalibrációs oldatsorozat ( $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,2 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup>) segítségével határoztam meg, a kromatográfias csúcsok integrált területe és a kalibráló oldatok koncentrációja alapján lineáris illesztéssel.

#### ***4.3.4. <sup>•</sup>OH-képződési sebesség mérés fluorimetriáson***

A COU és <sup>•</sup>OH reakciója során keletkező fluoreszcens 7HC (65) képződésének és átalakulásának sebessége nagymértékben függ a COU koncentrációjától. Az optimális kezdeti képződési sebesség érdekében a szakirodalom alapján [154, 164]  **$1,0 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup>** kiindulási koncentrációjú COU oldatot használtam. Azok VUV-fotolízisét és radiolízisét a PhOH oldatok besugárzásával analóg módon végeztem el a <sup>•</sup>OH-képződés sebességének meghatározása céljából.

A **7HC 332 nm** hullámhosszúságú fényvel való **gerjesztést** követő emisszóját **455 nm**-en mértem az FL Solutions rendszervezrlő programmal rendelkező F-4500 Hitachi fluoriméterrel, 1,0 cm úthosszúságú kétoldalú kvarcküvetében. A vizsgálatok során alkalmazott mérési paraméterek a következők voltak: gerjesztési rés és emissziós rés 5,0 nm; pásztázási sebesség 240 nm perc<sup>-1</sup>; fotoelektron-sokszorozó feszültség 700 V; válaszidő 2,0 s. A 7HC-ből készített kalibrációs sorozat ( $2,0 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-6}$  mol dm<sup>-3</sup>) használatával lineáris illesztéssel határoztam meg az adott paraméterek mellett mért fluoreszcens fényintenzitás értéknek megfelelő 7HC-koncentrációt.

A fluorimetriás méréssel párhuzamosan a COU koncentrációjának meghatározása spektrofotometriáson történt a COU elnyelési maximumának megfelelő hullámhosszúságon (**ABS<sub>max</sub>=277 nm**) Agilent 8453 típusú UV/Vis-spektrofotométerrel, 1,0 cm úthosszúságú kvarcküvetében. A COU koncentrációját a mért abszorbancia adatokból kalibrációs oldatsorozat ( $2,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup>) segítségével, lineáris illesztéssel határoztam meg.

## 5. Eredmények és értékelésük

### 5.1. A PhOH és HO<sub>2</sub><sup>•</sup> közti reakció sebességi együtthatójának ( $k_{\text{HO}_2^{\bullet}+\text{PhOH}}$ ) meghatározása

Az általam vizsgált rendszerekben oldott O<sub>2</sub> jelenlétében a primer részecskék mellett HO<sub>2</sub><sup>•</sup>/O<sub>2</sub><sup>•-</sup> képződhet és halmozódhat fel. A PhOH és a primer gyökök reakcióinak ( $k_{31, 32, 33}$ ), valamint a PhOH és O<sub>2</sub><sup>•-</sup> reakciójának sebességi együtthatója ismert ( $k_{34}$  [85]). Utóbbi értéke  $k_{\text{O}_2^{\bullet-}+\text{PhOH}}=5,8 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ , azaz hét nagyságrenddel kisebb, mint a <sup>•</sup>OH-re és <sup>•</sup>H-re vonatkozó értékek. Ezzel szemben a PhOH és HO<sub>2</sub><sup>•</sup> reakciójára vonatkozó adat nem található a szakirodalomban, azonban ez az érték igen fontos az eredmények értelmezése szempontjából. A PhOH és a O<sub>2</sub><sup>•-</sup> közötti reakcióra vonatkozó sebességi együttható értékének ismeretében, megfelelő reakciókörülmények között meghatározva a PhOH átalakulási sebességeit, azok arányából becsülhető a PhOH és a HO<sub>2</sub><sup>•</sup> reakciójának sebességi együtthatója ( $k_{\text{HO}_2^{\bullet}+\text{PhOH}}$ ).

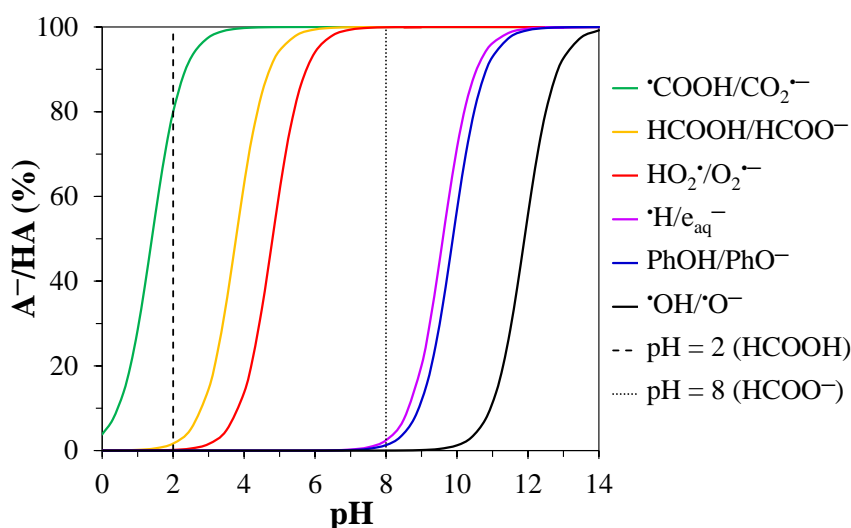
Ahogy az az irodalmi áttekintésben ismertem, valamint a 2.3.3. fejezetben részletezem a HCOOH és HCOO<sup>-</sup>, mint gyökfogó anyagok esetén a megfelelő koncentrációviszonyok beállítása mellett O<sub>2</sub>-nel telített oldatokban HCOOH alkalmazásakor a savas pH (pH=2) miatt az oldat gyökkészlete szinte teljes mértékben HO<sub>2</sub><sup>•</sup>-ökből áll, míg HCOO<sup>-</sup> jelenlétében a lúgos pH-n (pH=8) O<sub>2</sub><sup>•-</sup>-ok vannak jelen. Így a két különböző gyökfogó jelenlétében, megfelelő koncentrációviszonyok mellett a HO<sub>2</sub><sup>•</sup> és O<sub>2</sub><sup>•-</sup> hatása tanulmányozható.

A kinetikai számoláshoz a homogén gyökeloszlású  $\gamma$ -radiolízis módszerét választottam. A számoláshoz két olyan bomlásgörbét használtam fel, amelyeket a PhOH-hoz képest nagy feleslegben HCOOH-t vagy HCOO<sup>-</sup>-t tartalmazó rendszerben, azonos kísérleti körülmények között mértem. Az összehasonlítás alapját képző két kinetikai görbe, azaz az oldatokban lévő gyökfogók koncentrációviszonyainak megválasztása érdekében a következő elgondolásokat követtem: ismerve a kiindulási PhOH-koncentrációt ( $c_0=1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ), illetve a jelenlévő szerves anyagok (PhOH, HCOOH, HCOO<sup>-</sup>) és a <sup>•</sup>OH-ök reakcióinak sebességi együtthatóit ( $k_{31, 55, 56}$ ), a HCOOH és HCOO<sup>-</sup> koncentrációjának megfelelő megválasztásával elérhető, hogy <sup>•</sup>OH-ök nagyobb és egymáshoz mérten hasonló valószínűséggel reagáljanak az HCOOH-val és HCOO<sup>-</sup>-nal, mint a PhOH-lal. Figyelembe véve, hogy a HCOO<sup>-</sup> és <sup>•</sup>OH reakciójának sebességi együtthatója egy nagyságrenddel nagyobb ( $k_{56}$ ), mint a HCOOH reakciójáé ( $k_{55}$ ), ezért a HCOOH és HCOO<sup>-</sup>

koncentrációjának a PhOH koncentrációjához viszonyított arányában is érdemes egy nagyságrendbeli különbséget tartani annak érdekében, hogy a lehető legjobban összevethető rendszereket vizsgáljunk. Ennek megfelelően a  $k_{\text{HO}_2^{\cdot}+\text{PhOH}}$  érték becsléséhez végzett kísérletek során  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  PhOH-koncentráció mellett  $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$  HCOOH-, illetve  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  HCOO<sup>-</sup>-koncentrációt alkalmaztam. Az  $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$  HCOOH, illetve a  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  HCOO<sup>-</sup> hozzáadása gyökfogó hatásuk mellett biztosítja, hogy az adott pH-kon csak HO<sub>2</sub><sup>·</sup>-, illetve O<sub>2</sub><sup>·-</sup>-formában legyen jelen a HO<sub>2</sub><sup>·</sup>/O<sub>2</sub><sup>·-</sup> konjugált sav-bázis pár. Az általam használt pH értékeken (pH=2 és 8) a PhOH, illetve a primer gyökök közül a <sup>·</sup>OH van jelen, míg a <sup>·</sup>COOH/CO<sub>2</sub><sup>·-</sup> párnál a deprotonált forma dominál (5. táblázat és 9. ábra). Azaz a HO<sub>2</sub><sup>·</sup>/O<sub>2</sub><sup>·-</sup> konjugált sav-bázis pár kivételével az egyéb komponensek protonált és deprotonált formáinak koncentrációviszonya a két alkalmazott pH-n gyakorlatilag azonos.

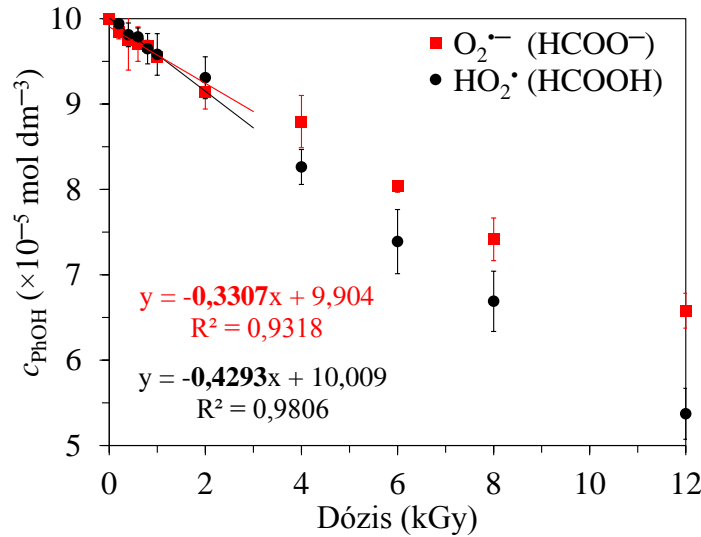
5. táblázat: Az egyes reaktív részecskék, gyökfogók és a PhOH pK<sub>a</sub> értékei

| Részecske, molekula neve                                   | pK <sub>a</sub> | Referencia |
|--|-----------------|------------|
| <sup>·</sup> OH/ <sup>·</sup> O <sup>-</sup>               | 11,9            | [12]       |
| <sup>·</sup> H/e <sub>aq</sub> <sup>-</sup>                | 9,6             | [165]      |
| HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> /O <sub>2</sub> <sup>·-</sup> | 4,8             | [63]       |
| <sup>·</sup> COOH/CO <sub>2</sub> <sup>·-</sup>            | 1,4             | [145]      |
| PhOH/PhO <sup>-</sup>                                      | 9,88            | [166]      |
| HCOOH/HCOO <sup>-</sup>                                    | 3,75            | [145]      |



9. ábra: A pH hatása az egyes részecskék (<sup>·</sup>COOH/CO<sub>2</sub><sup>·-</sup>, HO<sub>2</sub><sup>·</sup>/O<sub>2</sub><sup>·-</sup>, <sup>·</sup>H/e<sub>aq</sub><sup>-</sup>, <sup>·</sup>OH/<sup>·</sup>O<sup>-</sup>) és molekulák/ionok (HCOOH/HCOO<sup>-</sup>, PhOH/PhO<sup>-</sup>) arányára vizes közegben (szaggatott vonalak jelölik a mérések pH tartományát)





**10. ábra:** A PhOH koncentrációjának változása az elnyelt dózis függvényében  $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCOOH}$  (●), illetve  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCOO}^{-}$  (■) jelenlétében  $\text{O}_2$ -nel telített oldatokban,  $\gamma$ -radiolízis során (Az ábrán a görbék kezdeti szakaszára illesztett egyeneseket, azok egyenleteit, illetve a mért pontok szórását is feltüntettem)

A 10. ábrán látható két bomlásgörbe kezdeti szakaszára 5%-os PhOH konverzióig illesztett egyenesek meredekségéből számolt átalakulási sebességek (a meredekség értékek átváltása  $\text{mol dm}^{-3} \text{ kGy}^{-1}$ -ről  $\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ -re az  $1,5 \text{ kGy h}^{-1}$  dózisteljesítmény felhasználásával történt), illetve azok aránya a következő:

$$\frac{r_{\text{HO}_2^{\bullet} + \text{PhOH}}}{r_{\text{O}_2^{\bullet-} + \text{PhOH}}} = \frac{4,3 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ kGy}^{-1}}{3,3 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ kGy}^{-1}} = \frac{1,8 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{1,4 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}} = 1,3 \quad (\text{I})$$

A  $\text{HO}_2^{\bullet}$  és  $\text{O}_2^{\bullet-}$  esetében ebben a rendszerben kétféle reakcióút lehetséges: vagy a PhOH-lal reagálnak viszonylag kis sebességgel, vagy önmagukkal és/vagy egymással gyökkombinációs folyamatokba lépnek (23-25). Mivel a PhOH bomlási sebessége mindkét vizsgált esetben ( $1,8 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  HCOOH jelenlétében és  $1,4 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  HCOO<sup>-</sup> jelenlétében) jelentősen kisebb, mint a gyökképződési sebesség ( $2,6 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ), ezért feltételezhető, hogy a  $\text{HO}_2^{\bullet}$ -ök és  $\text{O}_2^{\bullet-}$ -ok főként gyökkombinációs folyamatokban tűnnek el a rendszerből. Ez azt is jelenti, hogy a PhOH jelenléte valószínűleg nem befolyásolja a peroxilgyökök stacionárius koncentrációját.

Feltételezve a gyökkoncentrációk stacionaritását („steady state” közelítés, 2.5.1. fejezet [12]), kiindulópontként azt mondhatjuk, hogy a gyökképződés sebessége megegyezik a gyökkombináció sebességével. Tekintettel arra, hogy a gyökkészlet túlnyomó része  $\text{HO}_2^{\bullet}$  vagy  $\text{O}_2^{\bullet-}$  formájában van jelen, így ezen részecskék gyökkombinációs folyamatainak figyelembevétele szükséges és elegendő. Ugyanakkor ezen gyökök koncentrációjának aránya és a rekombinációik sebességi együtthatóinak értéke egyaránt erősen pH-függő

(4. ábra) [63]. Így HCOOH esetében (pH=2,09) elegendő a HO<sub>2</sub><sup>•</sup>-ök reakcióit (23 és 24), illetve HCOO<sup>-</sup> jelenlétében (pH=7,88) a HO<sub>2</sub><sup>•</sup>-ök és O<sub>2</sub><sup>-</sup>-ok egymással való reakcióját (24) figyelembe venni (a O<sub>2</sub><sup>-</sup>-ok egymással való rekombinációja (25) még erősen lúgos oldatban is elhanyagolható).

Ennek megfelelően HCOOH jelenlétében a HO<sub>2</sub><sup>•</sup>-képződés sebessége egyenlőnek tekinthető a gyökbetáplálás sebességével, ami pedig megegyezik a HO<sub>2</sub><sup>•</sup> bimolekulás reakciói (23 és 24) sebességeinek összegével. Felhasználva a HO<sub>2</sub><sup>•</sup> savi disszociációs állandójának értékét ( $K_{\text{HO}_2^{\bullet}}=1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  [63]) és definícióját, az [O<sub>2</sub><sup>-</sup>] kifejezhető a következőképpen:

$$[\text{O}_2^{\bullet-}] = \frac{K_{\text{HO}_2^{\bullet}}}{[\text{H}^+]} [\text{HO}_2^{\bullet}] \quad \text{ahol } [\text{H}^+] = 10^{-2,09} \quad (\text{II})$$

A HO<sub>2</sub><sup>•</sup>-képződés sebességére a következő egyenletet kapjuk:

$$\begin{aligned} r_{\text{HO}_2^{\bullet} \text{ képz.}} &= r_{\text{HO}_2^{\bullet} + \text{HO}_2^{\bullet}} + r_{\text{HO}_2^{\bullet} + \text{O}_2^{\bullet-}} = k_{\text{HO}_2^{\bullet} + \text{HO}_2^{\bullet}} [\text{HO}_2^{\bullet}]^2 + k_{\text{HO}_2^{\bullet} + \text{O}_2^{\bullet-}} [\text{HO}_2^{\bullet}] [\text{O}_2^{\bullet-}] \\ &= [\text{HO}_2^{\bullet}]^2 \left( k_{\text{HO}_2^{\bullet} + \text{HO}_2^{\bullet}} + k_{\text{HO}_2^{\bullet} + \text{O}_2^{\bullet-}} \frac{K_{\text{HO}_2^{\bullet}}}{10^{-2,09}} \right) \end{aligned} \quad (\text{III})$$

HCOO<sup>-</sup> esetében lúgos közegben (pH=7,88, amely a bomlásgörbe kezdeti szakaszában vett minták pH értékeinek átlaga) a [HO<sub>2</sub><sup>•</sup>] kifejezésére alkalmazható képlet a következő:

$$[\text{HO}_2^{\bullet}] = \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HO}_2^{\bullet}}} [\text{O}_2^{\bullet-}] \quad \text{ahol } [\text{H}^+] = 10^{-7,88} \quad (\text{IV})$$

A O<sub>2</sub><sup>-</sup>-képződés sebességére pedig az alábbi egyenletet kapjuk:

$$\begin{aligned} r_{\text{O}_2^{\bullet-} \text{ képz.}} &= r_{\text{HO}_2^{\bullet} + \text{O}_2^{\bullet-}} = k_{\text{HO}_2^{\bullet} + \text{O}_2^{\bullet-}} [\text{HO}_2^{\bullet}] [\text{O}_2^{\bullet-}] \\ &= k_{\text{HO}_2^{\bullet} + \text{O}_2^{\bullet-}} [\text{O}_2^{\bullet-}]^2 \frac{10^{-7,88}}{K_{\text{HO}_2^{\bullet}}} \end{aligned} \quad (\text{V})$$

Továbbra is alkalmazva a közelítést, miszerint  $O_2$  és  $HCOOH$  jelenlétében minden primer részecske elsősorban  $HO_2^{\bullet}$ -ké,  $HCOO^-$  esetében pedig  $O_2^{\bullet-}$ -ká alakul át, feltételezhetjük, hogy a  $HO_2^{\bullet}$ -képződés sebessége megegyezik a  $O_2^{\bullet-}$ -képződés sebességével. Egyenlővé téve az előbb felírt III és V egyenletet, valamint felhasználva az ismert sebességi együtthatókat ( $k_{23}$  és  $k_{24}$ ), megkapjuk a két peroxil típusú gyök koncentrációjának arányát az adott pH-n:

$$r_{HO_2^{\bullet} \text{ képz.}} = r_{O_2^{\bullet-} \text{ képz.}}$$

$$[HO_2^{\bullet}]^2 \left( k_{HO_2^{\bullet}+HO_2^{\bullet}} + k_{HO_2^{\bullet}+O_2^{\bullet-}} \frac{K_{HO_2^{\bullet}}}{10^{-2,09}} \right) = k_{HO_2^{\bullet}+O_2^{\bullet-}} [O_2^{\bullet-}]^2 \frac{10^{-7,88}}{K_{HO_2^{\bullet}}} \quad (VI)$$

$$\frac{[O_2^{\bullet-}]^{pH=7,88}}{[HO_2^{\bullet}]^{pH=2,09}} = \left( \frac{K_{HO_2^{\bullet}} \left( k_{HO_2^{\bullet}+HO_2^{\bullet}} + k_{HO_2^{\bullet}+O_2^{\bullet-}} \frac{K_{HO_2^{\bullet}}}{10^{-2,09}} \right)}{k_{HO_2^{\bullet}+O_2^{\bullet-}} 10^{-7,88}} \right)^{0,5} = 3,6 \quad (VII)$$

Ezután, ha felírjuk a  $PhOH$   $HO_2^{\bullet}$ -ök, illetve  $O_2^{\bullet-}$ -ok által iniciált bomlási sebességét a megfelelő reakciósebességi együtthatók és a reaktánsok koncentrációjának szorzataként, a következő két sebességi egyenletet kapjuk:

$$HCOOH: r_{HO_2^{\bullet}+PhOH} = k_{HO_2^{\bullet}+PhOH} [HO_2^{\bullet}]^{pH=2,09} [PhOH] \quad (VIII)$$

$$HCOO^-: r_{O_2^{\bullet-}+PhOH} = k_{O_2^{\bullet-}+PhOH} [O_2^{\bullet-}]^{pH=7,88} [PhOH] \quad (IX)$$

E két egyenlet hányadosát véve egy olyan egyenletrendszerhez jutunk, melyben a korábban meghatározott bomlási sebességek aránya (I) és az imént felírt  $[O_2^{\bullet-}]^{pH=7,88}/[HO_2^{\bullet}]^{pH=2,09}$  koncentrációarány (VII) is szerepel. A két tényező szorzatával pedig megkapjuk a keresett  $k_{HO_2^{\bullet}+PhOH}$  és a szakirodalomból ismert  $k_{O_2^{\bullet-}+PhOH}$  arányát.

$$\frac{k_{HO_2^{\bullet}+PhOH}}{k_{O_2^{\bullet-}+PhOH}} = \frac{r_{HO_2^{\bullet}+PhOH}}{r_{O_2^{\bullet-}+PhOH}} \frac{[O_2^{\bullet-}]^{pH=7,88}}{[HO_2^{\bullet}]^{pH=2,09}} = 1,3 \times 3,6 = 4,7 \quad (X)$$

Az így kapott arányszámból pedig kiszámolható a  $k_{HO_2^{\bullet}+PhOH}$ .

$$k_{HO_2^{\bullet}+PhOH} = 4,7 \times k_{O_2^{\bullet-}+PhOH} = (2,7 \pm 1,2) \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1} \quad [141] (XI)$$

Azaz a  $HO_2^{\bullet}$  közel ötször nagyobb sebességgel reagál a  $PhOH$ -lal, mint a  $O_2^{\bullet-}$ . Ugyanakkor a kapott érték alapján biztonsággal állíthatjuk, hogy az általam vizsgált rendszerekben a **PhOH primer gyökökkel való reakciói mellett a  $HO_2^{\bullet}$ -nek (hasonlóan a  $O_2^{\bullet-}$ -hoz) a PhOH átalakulásában betöltött szerepe elhanyagolható**. Természetesen, ha a reakció körülményeket úgy állítjuk be, hogy a primer gyökök szerepe/koncentrációja

elhanyagolható legyen (mint ebben a két esetben is), a kis reaktivitású HO<sub>2</sub><sup>•</sup> és O<sub>2</sub><sup>•-</sup> részecskéknek is szerepe lehet a PhOH átalakulásában.

Érdemes megjegyezni, hogy a tény, miszerint a HO<sub>2</sub><sup>•</sup> a PhOH-lal, mint szubsztituált aromás molekulával szemben nagyobb reaktivitást mutat, mint a O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, meglehetősen rendhagyó. Ugyanis a szakirodalomban fellelhető sebességi együtthatók az ilyen típusú vegyületek kapcsán rendszerint a O<sub>2</sub><sup>•-</sup> esetében nagyobbak. Bielski és Cabelli számos közleménye foglalkozik e két peroxil típusú részecske különböző szerves és szervetlen vegyületekkel szembeni reaktivitásának vizsgálatával, illetve kinetikai adatok gyűjtésével [10, 63, 66, 167, 168]. A 6. táblázatban a dolgozat szempontjából releváns néhány PhOH-származék HO<sub>2</sub><sup>•</sup>-kel és O<sub>2</sub><sup>•-</sup>-kal való reakcióinak *k* értékeit gyűjtöttem össze ezekből a közleményekből. Ugyan nem minden felsorolt vegyület esetén található meg mindkét részecskére vonatkozó sebességi együttható, azonban jól látható, hogy egy esetet kivéve, minden egyéb vegyület esetén a O<sub>2</sub><sup>•-</sup>-nal való reakció a nagyobb sebességű, valamint a O<sub>2</sub><sup>•-</sup> oszlopában általában nagyobb *k* értékek szerepelnek.

**6. táblázat:** A HO<sub>2</sub><sup>•</sup> és O<sub>2</sub><sup>•-</sup> PhOH-származékokkal való reakcióira vonatkozó sebességi együtthatók

| PhOH-származék   | <i>k</i> (mol <sup>-1</sup> dm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ) |                              |
|--|---|------------------------------|
|  | HO <sub>2</sub> <sup>•</sup>                                  | O <sub>2</sub> <sup>•-</sup> |
| 1,2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>  | 4,7×10 <sup>4</sup> a   | 2,7×10 <sup>5</sup> a        |
| 1,3-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>  | 4,1×10 <sup>3</sup> a,b                                       | 2,0×10 <sup>0</sup> a,c      |
| 1,4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>  | 8,5×10 <sup>3</sup> a   | n.a.*                        |
| 1,4-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                      | n.a.  | 1,7×10 <sup>7</sup> a,d      |
| 1,2,3-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub>  | n.a.  | 3,4×10 <sup>5</sup> e        |
| 1,3,5-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub>  | 2,3×10 <sup>3</sup> b   | n.a.                         |
| 1,4-(OH) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                     | 1,2×10 <sup>4</sup> a   | 5,0×10 <sup>4</sup> a        |
| 2,5-(OH) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H                                    | 3,9×10 <sup>4</sup> a   | n.a.                         |
| 3,4-(OH) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> CHO  | n.a.  | 1,4×10 <sup>7</sup> a        |
| 3,4-(OH) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>                                    | n.a.  | 2,9×10 <sup>7</sup> a        |
| 3,4,5-(OH) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )** | <1,0×10 <sup>3</sup> e  | 2,6×10 <sup>5</sup> e        |

<sup>a</sup>[63], <sup>b</sup>[167], <sup>c</sup>[168], <sup>d</sup>[169], <sup>e</sup>[170], \*nincs adat, \*\*propil-3,4,5-trihidroxi-benzoát

Továbbá a HO<sub>2</sub><sup>•</sup> reakcióiról jelentősen kevesebb ismeret található a szakirodalomban, mint a O<sub>2</sub><sup>•-</sup>-kéről. A Notre Dame Radiation Laboratory/National Institute of Standards and Technology (NDRL/NIST) Solution Kinetics Database [62] interneten elérhető kinetikai adatbázisban a O<sub>2</sub><sup>•-</sup> reakcióira 640 *k* érték található, ezzel szemben HO<sub>2</sub><sup>•</sup> esetében mindössze 291 *k* érték érhető el, és ebből is csupán 150 adat vonatkozik közvetlenül a HO<sub>2</sub><sup>•</sup> reakcióira.

## 5.2. Oldott gázok (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O) hatása

### 5.2.1. A PhOH átalakulása

5.2.1.1. Oldott gázok hatása a primer gyökök koncentrációjára és a befogási kapacitásokra

Ebben a szakaszban az oldott O<sub>2</sub> ( $c=1,25 \times 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup>) és N<sub>2</sub>O ( $c=2,5 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>) hatását vizsgálom a  $1,0 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup> PhOH oldat VUV-fotolízisére és  $\gamma$ -radiolízisére. Primer részecskéként a víz VUV-fotolízisekor elsősorban  $\cdot\text{OH}$  és  $\cdot\text{H}$  keletkezik (6), radiolízis esetén pedig  $\cdot\text{OH}$  és  $e_{\text{aq}}^-$  van jelen (12 és 13). Radiolíziskor a spurból kiszabaduló részecskék homogén kinetika szerint reagálnak. Ezzel szemben fotolíziskor a reaktív részecskék erősen inhomogén módon keletkeznek, koncentrációjuk a lámpa felszínétől a közeg belseje felé exponenciálisan csökken a 172 nm hullámhosszúságú fény számára átjárható, csupán  $\sim 0,035$  mm vastagságú rétegen belül. A gyökök képződésének lokális sebességét és koncentrációját a fényforrás fluxusa és a felszínétől való távolság határozza meg.

Az előző fejezetben bemutatott eredmények szerint a PhOH átalakulása szempontjából a HO<sub>2</sub> $\cdot$  és O<sub>2</sub> $\cdot^-$  szerepe elhanyagolható. Következésképpen a PhOH átalakítása a primer részecskék reakcióihoz köthető, és a XII sebességi egyenlettel írható fel, melybe behelyettesítve az ismert adatokat ( $k_{31, 32, 33}$  (7. táblázat),  $c_{0, \text{PhOH}}=1,0 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup>) a XIII egyenlethez jutunk.

$$-\frac{d[\text{PhOH}]}{dt} = k_{\text{PhOH}+\cdot\text{OH}} [\text{PhOH}][\cdot\text{OH}] + k_{\text{PhOH}+\cdot\text{H}} [\text{PhOH}][\cdot\text{H}] + k_{\text{PhOH}+e_{\text{aq}}^-} [\text{PhOH}][e_{\text{aq}}^-] \quad (\text{XII})$$

$$-\frac{d[\text{PhOH}]}{dt} = 8,4 \times 10^5 \text{ s}^{-1} [\cdot\text{OH}] + 1,7 \times 10^5 \text{ s}^{-1} [\cdot\text{H}] + 3,0 \times 10^3 \text{ s}^{-1} [e_{\text{aq}}^-] \quad (\text{XIII})$$

A XIII egyenletben a harmadik tag elhanyagolható az első két tag mellett, még radiolízis esetén is, ahol a  $e_{\text{aq}}^-$  és a  $\cdot\text{OH}$  képződési sebessége azonos. Így a PhOH átalakulási sebessége szempontjából a  $\cdot\text{OH}$ - és  $\cdot\text{H}$ -képződés sebessége, illetve azok adott reakció körülmények közötti aktuális koncentrációja a meghatározó.

7. táblázat: A PhOH, az O<sub>2</sub>, valamint a N<sub>2</sub>O és a primer részecskék reakcióinak sebességi együttható értékei (mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>)

| X                | $k(\text{X}+\cdot\text{OH})$ | $k(\text{X}+\cdot\text{H})$ | $k(\text{X}+e_{\text{aq}}^-)$ |
|------------------|------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| PhOH             | $8,4 \times 10^9$            | $1,7 \times 10^9$           | $3,0 \times 10^7$             |
| O <sub>2</sub>   | –                            | $2,1 \times 10^{10}$        | $1,9 \times 10^{10}$          |
| N <sub>2</sub> O | –                            | $2,1 \times 10^6$           | $9,1 \times 10^9$             |

Az egyes reakciósebességi együttható értékekhez tartozó irodalmi hivatkozások a 2. fejezetben találhatóak.

A gyökös reakciók lejátszódási valószínűségének összehasonlítása érdekében a PhOH és az oldott gázok (O<sub>2</sub> vagy N<sub>2</sub>O) primer részecskékre (·OH, ·H és e<sub>aq</sub><sup>-</sup>) vonatkozó – a reakciósebességi együttható (7. táblázat) és a koncentráció szorzataként definiált – **befogási kapacitás** (angolul „scavenging capacity”) értékeit (s<sup>-1</sup>), illetve azok százalékos hányadát (**relatív befogási kapacitás**, %) is kiszámoltam (8. táblázat) a következő képlet alapján:

$$\text{relatív befogási kapacitás}_{X+Z} = \frac{k_{X+Z} \cdot [X]}{k_{X+Z} \cdot [X] + k_{Y+Z} \cdot [Y]} \times 100$$

ahol [X] és [Y] a PhOH és az oldott gáz (O<sub>2</sub> vagy N<sub>2</sub>O) kiindulási koncentrációja, k<sub>X+Z</sub> és k<sub>Y+Z</sub> pedig a PhOH vagy az oldott gáz és a Z' primer részecske (·OH, ·H vagy e<sub>aq</sub><sup>-</sup>) közötti reakció sebességi együtthatója.

**8. táblázat:** A PhOH, az O<sub>2</sub> és a N<sub>2</sub>O befogási kapacitása és relatív befogási kapacitása a ·OH-kel, ·H-kel és e<sub>aq</sub><sup>-</sup>-nal való reakciók esetén

|                              | Befogási kapacitás (s <sup>-1</sup> ) |                     |                              | Relatív befogási kapacitás (%) |          |                              |
|------------------------------|---------------------------------------|---------------------|------------------------------|--------------------------------|----------|------------------------------|
|                              | ·OH                                   | ·H                  | e <sub>aq</sub> <sup>-</sup> | ·OH                            | ·H       | e <sub>aq</sub> <sup>-</sup> |
| <b>O<sub>2</sub></b>         | –                                     | 2,6×10 <sup>7</sup> | 2,4×10 <sup>7</sup>          | 0                              | 99 (94*) | 100 (100*)                   |
| <b>PhOH (O<sub>2</sub>)</b>  | 8,4×10 <sup>5</sup>                   | 1,7×10 <sup>5</sup> | 3,0×10 <sup>3</sup>          | 100                            | 1 (6*)   | 0 (0*)                       |
| <b>N<sub>2</sub>O</b>        | –                                     | 5,3×10 <sup>4</sup> | 2,3×10 <sup>8</sup>          | 0                              | 24       | 100                          |
| <b>PhOH (N<sub>2</sub>O)</b> | 8,4×10 <sup>5</sup>                   | 1,7×10 <sup>5</sup> | 3,0×10 <sup>3</sup>          | 100                            | 76       | 0                            |

\*: A csillaggal jelölt értékek esetén az oldott O<sub>2</sub>-koncentráció telítési értékénél egy nagyságrenddel kisebb koncentrációval számoltam, ezáltal figyelembe véve a VUV-fotolízis során esetlegesen fellépő inhomogenitást.

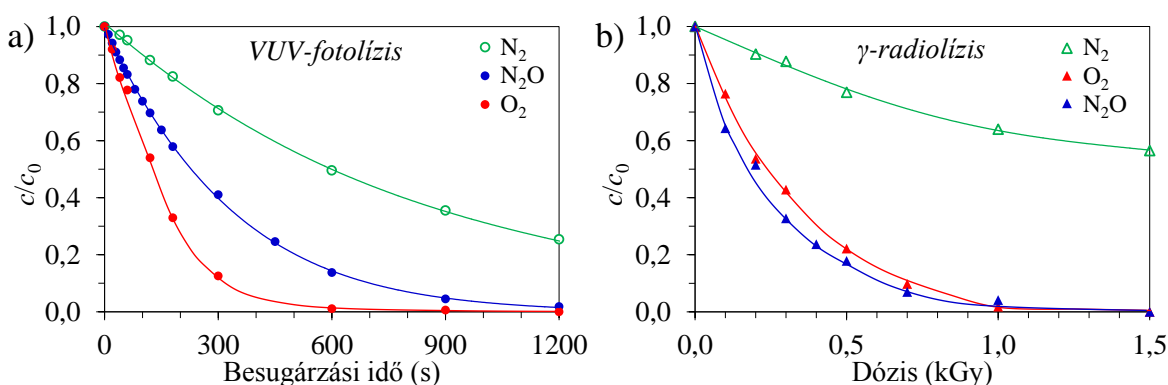
A 8. táblázat adatai alapján a ·OH-kel kizárólag a PhOH reagál, a ·H-kel pedig O<sub>2</sub> jelenlétében elsősorban az O<sub>2</sub>, míg N<sub>2</sub>O-dal telített oldatokban főként a PhOH lép reakcióba. Ugyanakkor, mint már említettem, a e<sub>aq</sub><sup>-</sup> szerepe mindkét módszer esetén elhanyagolható a másik két primer gyök mellett. Tehát a PhOH átalakulási sebessége szempontjából a radiolízis során a ·OH, VUV-fotolízisnél a ·OH és ·H képződési sebességének, illetve azok aktuális koncentrációjának van döntő befolyása.

Heit és Braun [25, 36] munkájában arról olvashatunk, hogy 4,0×10<sup>-4</sup> mol dm<sup>-3</sup> kiindulási koncentrációjú PhOH oldat VUV<sub>172 nm</sub>-fotolízise (200 W teljesítményű Xe-excimer lámpa) során az O<sub>2</sub>-koncentráció körülbelül 0,2 mm-es rétegben gyakorlatilag nullára csökken a reakció elején és csupán 1,0 mm-es rétegvastagság után éri el a homogén oldatbeli koncentrációt. Ez alapján VUV-fotolízis esetén az általam alkalmazott PhOH-koncentráció esetében is feltételezhető, hogy a 2 mm rétegvastagságú oldat lámpa felszínéhez közeli rétegében az oldott O<sub>2</sub>-koncentráció erőteljesen lecsökken a peroxilgyök képződés miatt. Ezt

figyelembe véve kiszámoltam a relatív befogási kapacitásokat az oldott O<sub>2</sub>-nel telített oldathoz képest egy nagyságrenddel kisebb O<sub>2</sub>-koncentráció esetére is. A 8. táblázat adataiból látható, hogy mindez nem jelent számottevő különbséget a primer gyököknek a PhOH átalakulásában betöltött szerepére vonatkozóan. Egy nagyságrenddel kisebb O<sub>2</sub>-koncentrációnál is a <sup>•</sup>H-ök elsősorban az O<sub>2</sub>-nel reagálnak, a PhOH <sup>•</sup>H-re vonatkozó relatív befogási kapacitás értéke pedig csupán 5%-kal nő. **Következésképpen a PhOH átalakulásának első lépése VUV-fotolízis és  $\gamma$ -radiolízis esetén is O<sub>2</sub>-nel telített oldatokban a <sup>•</sup>OH-kel való reakciókhoz rendelhető. A <sup>•</sup>OH mellett VUV-fotolízis esetén a N<sub>2</sub>-nel és N<sub>2</sub>O-dal buborékoltatott oldatokban a <sup>•</sup>H jut még csekély szerephez.**

### 5.2.1.2. O<sub>2</sub> hatása a gyökkészletre és a PhOH átalakulási sebességére

A 11. a) és b) ábrák és a 9. táblázat adataiból látható, hogy oldott O<sub>2</sub> hatására mindkét eljárás esetén a PhOH átalakulásának sebessége az oxigénmentes közegben mért sebességhez képest számottevően megnőtt: fotolízis esetén 2,9-szeresére (11,6→33,4×10<sup>-8</sup> mol dm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>), radiolíziskor 5,7-szeresére (6,5→37,2×10<sup>-8</sup> mol dm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>).



**11. ábra:** A PhOH koncentrációjának változása **a)** VUV-fotolízis során az idő, illetve **b)**  $\gamma$ -radiolízis során az elnyelt dózis függvényében oxigénmentes ( $\circ$  és  $\Delta$ ), O<sub>2</sub>-nel ( $\bullet$  és  $\blacktriangle$ ) és N<sub>2</sub>O-dal ( $\bullet$  és  $\blacktriangle$ ) telített oldatokban

Oxigénmentes körülmények között, szerves anyag jelenléte nélkül a primer gyökök rekombináldhatnak (<sup>•</sup>OH + <sup>•</sup>H:  $k=7,0\times 10^9$  mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> [35]; <sup>•</sup>OH + <sup>•</sup>OH:  $k=5,5\times 10^9$  mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>; <sup>•</sup>OH + e<sub>aq</sub><sup>-</sup>:  $k=2,8\times 10^{10}$  mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> [171]). Ez a folyamat azonban a PhOH primer gyökökkel való reakciói (<sup>•</sup>OH + PhOH:  $k_{31}=8,4\times 10^9$  mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>; <sup>•</sup>H + PhOH:  $k_{32}=1,7\times 10^9$  mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>) következtében erőteljesen gátolt, oxigénmentes és O<sub>2</sub>-nel buborékoltatott rendszerben egyaránt. A PhOH és a primer részecskék (<sup>•</sup>H és <sup>•</sup>OH) reakciói során képződő széncentrumú gyökök (HCD<sup>•</sup> és DHCD<sup>•</sup>) egymással való reakcióik során bizonyos valószínűséggel visszaalakulhatnak a kiindulási vegyületté (5. ábra (a) és (b),

valamint (k) és (l) reakciók). Az O<sub>2</sub> ezen gyökökre ~10<sup>8</sup> mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> sebességi együtthatóval addíciónálva, peroxilgyökök képződésén keresztül erőteljesen akadályozza a PhOH visszaalakulását eredményező folyamatokat, ezáltal új reakcióutat nyitva meg.

**9. táblázat:** A PhOH kezdeti átalakulási sebessége ( $c_0=1,0 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup>), valamint a primer gyökök képződési sebessége oxigénmentes, O<sub>2</sub>-nel és N<sub>2</sub>O-dal telített oldatok VUV-fotolízise (V), illetve  $\gamma$ -radiolízise (R) során (A táblázatban a sebességek arányát is feltüntettem)

|   |   | Alkalmazott gáz  |                |                  | $r_0$ és $r_{\text{gyökképz. arányok}}$ |                                 |                                 |
|---|---|------------------|----------------|------------------|---|---------------------------------|---------------------------------|
|   |   | N <sub>2</sub>   | O <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> O | O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>          | N <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> O/O <sub>2</sub> |
| $r_0^a$<br>( $\times 10^{-8}$ mol dm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )  | V | 11,6             | 33,4           | 23,9             | 2,9                                     | 2,1                             | 0,7                             |
|   | R | 6,5              | 37,2           | 60,8             | 5,7                                     | 9,4                             | 1,6                             |
| $r_{\text{gyökképz.}}(\cdot\text{OH} + \cdot\text{H} + e_{\text{aq}}^-)$<br>( $\times 10^{-6}$ mol dm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> ) | V | 10,7             |                |                  | –                                       |                                 |                                 |
|   | R | 1,6 <sup>b</sup> |                |                  | –                                       |                                 |                                 |
| $r_{\text{gyökképz.}}(\cdot\text{OH})$<br>( $\times 10^{-6}$ mol dm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )                                   | V | 5,0              |                | 6,9 <sup>c</sup> | 1,0                                     | 1,4                             | 1,4                             |
|   | R | 0,7              |                | 1,6              | 1,0                                     | 2,2                             | 2,2                             |
| $r_{\text{gyökképz.}}(\cdot\text{H})$<br>( $\times 10^{-6}$ mol dm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )                                    | V | 5,0              | 0,0 (0,5)*     | 3,8              | 0,0                                     | 0,8                             | 75                              |
|   | R | 0,2              | 0,0            | 1,3              | 0,0                                     | 0,8                             | 76                              |

<sup>a</sup>: A kezdeti átalakulási sebességeket a PhOH bomlási görbéinek kezdeti lineáris szakaszára illesztett egyenesek meredeksége alapján határoztam meg.

<sup>b</sup>: Radiolízis esetén a besugárzások több alkalommal, különböző dózisteljesítmény mellett történtek. A táblázatban az átlagértéket, azaz 9,2 kGy h<sup>-1</sup> dózisteljesítményt és 1,6  $\times 10^{-6}$  mol dm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> gyökképződési sebességet vettem figyelembe.

<sup>c</sup>: VUV-fotolízis során a N<sub>2</sub>O PhOH jelenlétében csupán a  $\cdot\text{H}$ -ök 24%-át képes csapdázni (8. táblázat), ezért nem egyezik meg  $r_{\text{gyökképz.}}(\cdot\text{OH})$  értéke a  $r_{\text{gyökképz.}}(\cdot\text{OH} + \cdot\text{H} + e_{\text{aq}}^-)$  értékével.

\*: A csillaggal jelölt értékek esetén az oldott O<sub>2</sub>-koncentráció telítési értékénél egy nagyságrenddel kisebb koncentrációval számoltam, ezáltal figyelembe véve a VUV-fotolízis során esetlegesen fellépő inhomogenitást.

A  $\cdot\text{H}$ -nek VUV-fotolízisnél oxigénmentes körülmények között lehet szerepe a PhOH átalakulása szempontjából, azonban az O<sub>2</sub> és  $\cdot\text{H}$  reakciója ezen nagy reaktivitású részecske koncentrációjának erőteljes csökkenését okozza (9. táblázat). A  $\cdot\text{H}$ -koncentráció csökkenéséből adódó negatív hatást az O<sub>2</sub> a peroxilgyök képződésén keresztül mégis kompenzálja, hiszen jelenlétében nem csak radiolízisnél, hanem VUV-fotolízisnél is nagyobb átalakulási sebesség tapasztalható az oxigénmentes oldatban mérthez képest. A HCD $\cdot$  peroxilgyökön keresztüli átalakulása részben a PhOH visszaalakulását is okozza HO<sub>2</sub> $\cdot$ -eliminációval (5. ábra (n) és (o) reakció). Nem szabad megfeledkeznünk azonban arról, hogy az O<sub>2</sub> jelenléte a  $\cdot\text{H}$ -koncentráció csökkentésén keresztül gyakorlatilag megakadályozza a HCD $\cdot$  képződését a DHCD $\cdot$  mellett, ez utóbbi átalakulása számára viszont az O<sub>2</sub> új reakcióutakat nyit meg (5. ábra (h), (i) és (j) reakció).

A 9. táblázat adataiból látható, hogy radiolízis esetében sokkal jelentősebb az O<sub>2</sub> pozitív hatása (közel kétszer akkora mértékű), mint VUV-fotolíziskor. Ezt a különbséget feltehetően



a két módszer gyökeloszlásra vonatkozó homogenitása közötti igen jelentős eltérés okozza. Fotolíziskor (radiolízissal ellentétben) a VUV-fénnyel besugárzott kicsiny oldattérfogatban a  $\cdot\text{OH}$  és  $\cdot\text{H}$  (következésképpen a  $\text{DHCD}\cdot$  és  $\text{HCD}\cdot$ ) koncentrációja igen nagy, az oldott  $\text{O}_2$ -koncentráció pedig erőteljesen lecsökken. Ennek következtében az  $\text{O}_2$  a peroxilgyök képződésen keresztül nem fejtheti ki olyan mértékben a pozitív hatását, mint a homogénnek tekinthető  $\gamma$ -radiolízisnél. **Mindez megerősíti, hogy az  $\text{O}_2$  elsősorban a  $\text{DHCD}\cdot$   $\text{PhOH}$ -lá történő visszaalakulásának gátlásán keresztül fejtheti ki pozitív hatását, valamint rávilágít a gyökeloszlás inhomogenitásának jelentőségére.**

#### 5.2.1.3. $\text{N}_2\text{O}$ hatása a gyökkészletre és a $\text{PhOH}$ átalakulási sebességére

$\text{N}_2\text{O}$  hatására mindkét módszer során nőtt a  $\text{PhOH}$  kezdeti átalakulási sebessége a  $\text{N}_2$ -nel buborékoltatott rendszerhez képest: fotolízis alkalmazásával 2,1-szeresére ( $11,6 \rightarrow 23,9 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ), míg radiolízis esetén 9,4-szeresére ( $6,5 \rightarrow 60,8 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) (11. a) és b) ábrák, 9. táblázat). A  $\text{N}_2\text{O}$  pozitív hatása a  $\text{PhOH}$  átalakulására elsősorban azzal magyarázható, hogy átalakítja a  $e_{\text{aq}}^-$ -t és (kisebb hatékonysággal) a  $\cdot\text{H}$ -öt  $\cdot\text{OH}$ -ké (36-38) (8. táblázat), ezáltal növelve a rendszerben a  $\cdot\text{OH}$ -hozamot. VUV-fotolíziskor a  $\cdot\text{OH}$  képződési sebessége közel 40%-kal nő ( $5,0 \rightarrow 6,9 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ), radiolízis során pedig több mint kétszeresére ( $0,7 \rightarrow 1,6 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). Ugyanakkor fontos kísérleti eredmény, hogy a  $\text{N}_2\text{O}$ -nak jelentősen kisebb mértékű pozitív hatása van VUV-fotolízis esetén, mint radiolíziskor. Ennek a különbségnek a hátterében az állhat, hogy míg radiolíziskor a  $\cdot\text{OH}$ -kel azonos sebességgel képződő, a  $\text{PhOH}$  átalakulása szempontjából elhanyagolható reaktivitású  $e_{\text{aq}}^-$ -t teljes mértékben átkonvertáljuk  $\cdot\text{OH}$ -ké, addig fotolíziskor a  $\cdot\text{OH}$ -éhoz hasonló reaktivitású  $\cdot\text{H}$ -nek csupán 24%-át alakítjuk át  $\cdot\text{OH}$ -ké (8. táblázat). Vagyis VUV-fotolízis esetén a  $\text{N}_2\text{O}$  kisebb mértékben befolyásolja a gyökkészletet, mint radiolízisnél. Másrészt a  $\text{N}_2\text{O}$ -dal elreagált  $\cdot\text{H}$  és a helyette képződő  $\cdot\text{OH}$  reaktivitása közti különbség is sokkal kisebb mértékű, mint a radiolízis során átalakított  $e_{\text{aq}}^-$  és  $\cdot\text{OH}$  között.

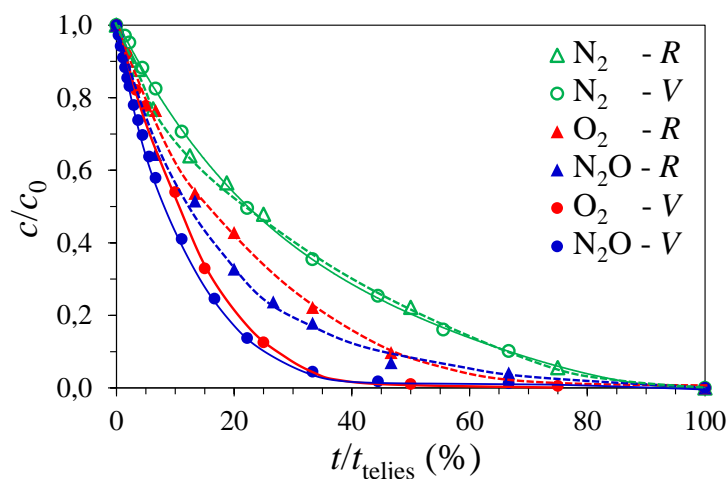
#### 5.2.1.4. $\text{O}_2$ és $\text{N}_2\text{O}$ hatásának összehasonlítása, köztitermékek képződése

Az  $\text{O}_2$  és  $\text{N}_2\text{O}$  hatását összehasonlítva a 9. táblázat eredményeiből láthatjuk, hogy fotolíziskor az  $\text{O}_2$ -nel telített oldatban, radiolízis esetében viszont  $\text{N}_2\text{O}$  alkalmazásakor tapasztaltam nagyobb  $\text{PhOH}$  átalakulási sebességet. Radiolíziskor sokkal nagyobb mértékben nőtt meg a kezdeti átalakulási sebesség értéke a  $\text{N}_2$ -nel buborékoltatott rendszerben mérthez képest ( $r_0(\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2)$  arány: 9,4), mint azt a  $\cdot\text{OH}$  képződési sebesség növekedése ( $r_{\text{gyökképz.}}(\cdot\text{OH})(\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2)$  arány: 2,2) indokolná. Az  $\text{O}_2$ -nel telített oldathoz

viszonyítva azonban a több mint kétszeres  $\cdot\text{OH}$  képződési sebességhez ( $r_{\text{gyökképz.}(\cdot\text{OH})}(\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2)$  arány: 2,2) csupán 1,6-szoros PhOH átalakulási sebesség ( $r_0(\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2)$  arány: 1,6) tartozik. **Az  $\text{O}_2$  peroxilgyökök képződésén keresztül kifejtett pozitív hatásának fontosságát megerősíti, hogy  $\text{O}_2$ -nel telített oldatban alakul át fajlagosan a legtöbb PhOH a  $\cdot\text{OH}$  hatására, hiszen a kezdeti átalakulási sebesség és a  $\cdot\text{OH}$  képződési sebesség aránya ( $r_0/r_{\text{gyökképz.}(\cdot\text{OH})}$ ) radiolízis során az alábbi módon változik:  $0,1 (\text{N}_2) < 0,4 (\text{N}_2\text{O}) < 0,5 (\text{O}_2)$ , azaz **1:4:5 arányban** (9. táblázat).**

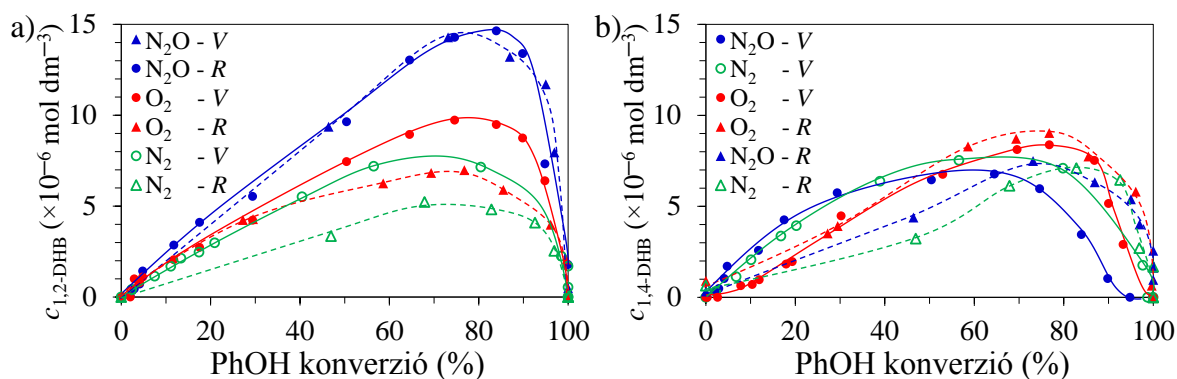
VUV-fotolízis során  $\text{O}_2$  jelenlétében 1,4-szer nagyobb sebességgel alakult át a PhOH, mint  $\text{N}_2\text{O}$  alkalmazásakor ( $r_0(\text{O}_2/\text{N}_2\text{O})$  arány: 1,4), annak ellenére, hogy  $\text{N}_2\text{O}$  jelenlétében a  $\cdot\text{OH}$  képződési sebessége 40%-kal nagyobb ( $r_{\text{gyökképz.}(\cdot\text{OH})}(\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2)$  arány: 1,4). VUV-fotolízisnél a PhOH átalakulását  $\text{N}_2\text{O}$  jelenlétében is részben a  $\cdot\text{H}$  okozza, a  $\text{DHCD}\cdot$  és  $\text{HCD}\cdot$  további átalakulása pedig  $\text{O}_2$  nélkül visszaszolgáltathatja a PhOH-t (5. ábra (a) és (b), valamint (k) és (l) reakciók). Emellett természetesen figyelembe kell vennünk, hogy a peroxilgyökök képződésének köszönhető pozitív hatás csak  $\text{O}_2$  jelenlétében nyilvánul meg. E két hatás együtt eredményezheti, hogy a  $\text{N}_2\text{O}$  jelenlétében bár VUV-fotolízisnél is megnő az átalakulás sebessége, azonban nem éri el az  $\text{O}_2$ -nel telített oldatban mért értéket. **A kezdeti átalakulási sebesség és a  $\cdot\text{OH}$  képződési sebesség aránya ( $r_0/r_{\text{gyökképz.}(\cdot\text{OH})}$ ) fotolízis esetén is a radiolízisnél tapasztalt sorrendben változik ( $0,02 (\text{N}_2) < 0,04 (\text{N}_2\text{O}) < 0,07 (\text{O}_2)$ ) (9. táblázat), azonban egy nagyságrenddel kisebb értékeket kapunk, és az arányok is eltolódnak **1:2:3,5-re**. Az egy nagyságrenddel kisebb értékek és az  $\text{O}_2$  kevésbé megnyilvánuló pozitív hatása értelmezhető a lámpa fala melletti, oldott  $\text{O}_2$ -ben elszegényedett rétegben kialakuló igen nagy primer gyök ( $\cdot\text{H}$  és  $\cdot\text{OH}$ ) és ebből következően hasonlóan nagy  $\text{HCD}\cdot$  és  $\text{DHCD}\cdot$ -koncentrációkkal. Következésképpen a  $\text{HCD}\cdot$  és  $\text{DHCD}\cdot$  rekombinációja és diszproporciója nagyobb szerephez jut fotolízisnél, mint radiolízisnél, azaz az  $\text{O}_2$  az inhomogenitás miatt kevésbé tudja kifejteni az elsősorban peroxilgyök képződésére visszavezethető pozitív hatását.**

Összevetve a VUV-fotolízis és radiolízis esetében a  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  és  $\text{N}_2\text{O}$  buborékoltatással kapott bomlásgörbék lefutását (12. ábra) megfigyelhető, hogy fotolízis esetén igen nagy PhOH-konverzióig ( $\text{N}_2$ : ~40%,  $\text{O}_2$ : ~70%,  $\text{N}_2\text{O}$ : ~50%) nagyjából lineárisan csökken a PhOH koncentrációja a besugárzási idő függvényében. Ezzel szemben radiolízis esetében már kisebb besugárzási időt/dózist követően ( $\text{N}_2$ : ~20%,  $\text{O}_2$ : ~40%,  $\text{N}_2\text{O}$ : ~40%) csökken a görbe meredeksége. Ezt mindkét esetben feltehetően a köztitermékek és a PhOH reaktív gyökökért való versengése okozza.



**12. ábra:** A PhOH koncentrációjának változása relatív (PhOH teljes elbomlásához viszonyított ( $t_{teljes}$ )) idő függvényében oxigénmentes ( $\circ$  és  $\Delta$ ),  $O_2$ -nel ( $\bullet$  és  $\blacktriangle$ ) és  $N_2O$ -dal ( $\bullet$  és  $\blacktriangle$ ) telített oldatokban VUV-fotólízis (V), illetve  $\gamma$ -radiolízis (R) során

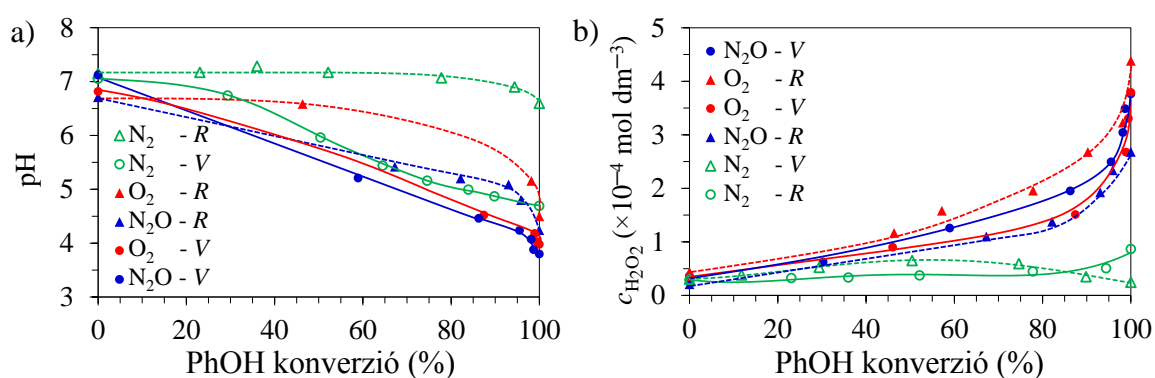
A keletkező köztitermékek tekintetében a szakirodalomban olvasottakhoz [28, 84, 104, 172] hasonlóan az 1,2-DHB és az 1,4-DHB jelent meg aromás köztitermékként számottevő koncentrációban mindkét eljárás során. Az 1,2-DHB koncentrációja  $O_2$  és  $N_2O$  alkalmazásakor megnőtt az oxigénmentes esetben mérthez képest, míg az 1,4-DHB koncentrációja csupán radiolíziskor nőtt meg kismértékben  $O_2$  jelenlétében az oxigénmentes oldathoz viszonyítva (13. a) és b) ábra). Az  $O_2$ -nel telített oldatokban az 1,2-DHB és 1,4-DHB képződési sebességének aránya jó egyezést mutat a  $\cdot OH$ -nek az aromás gyűrű 2 és 4 helyzetű szénatomjaira való addíciója valószínűségének irodalomban megtalálható értékeivel (48% és 36%).



**13. ábra:** a) Az 1,2-, valamint b) az 1,4-dihidroxi-benzol (DHB) koncentráció változása a PhOH konverzió ( $c_0=1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) függvényében oxigénmentes ( $\circ$  és  $\Delta$ ),  $O_2$ -nel ( $\bullet$  és  $\blacktriangle$ ) és  $N_2O$ -dal ( $\bullet$  és  $\blacktriangle$ ) telített oldatokban VUV-fotólízis (V), illetve  $\gamma$ -radiolízis (R) során

5.2.1.5. pH-változás és  $H_2O_2$ -képződés

Az oldatok pH-ja mindhárom gáz alkalmazásakor a 6,5-7-es kiindulási értékről 4-es értékig csökken: VUV-fotolíziskor folyamatosan, a PhOH átalakulásával párhuzamosan, míg  $\gamma$ -radiolízis esetén legalább 40%-os konverzióig a kiindulási értéken marad, majd kb. 90%-os konverziónál ugrásszerűen tovább csökken a pH (14. a) ábra). A savasodást az egyre nagyobb koncentrációban jelenlévő kis szénatomszámú szerves savak okozhatják, melyek gyűrűfelnyílásból származó bomlástermékeként jelennek meg a rendszerben. A 90%-os konverzió után jelentkező ugrásszerű pH-csökkenést az oxálsav felhalmozódása okozhatja [84, 102].



**14. ábra:** a) A pH, valamint b) a  $H_2O_2$ -koncentráció változása a PhOH konverzió ( $c_0=1,0 \times 10^{-4}$  mol  $dm^{-3}$ ) függvényében oxigénmentes ( $\circ$  és  $\Delta$ ),  $O_2$ -nel ( $\bullet$  és  $\blacktriangle$ ) és  $N_2O$ -dal ( $\bullet$  és  $\blacktriangle$ ) telített oldatokban VUV-fotolízis (V), illetve  $\gamma$ -radiolízis (R) során

Az oldatok pH-jának  $O_2$  jelenlétében a keletkező  $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$  arányán keresztül a  $H_2O_2$  képződésének sebességére lehet hatása.  $HO_2^{\bullet}$  és  $O_2^{\bullet-}$  reakciójának sebességi együtthatója pH-függő (4. ábra), tehát tekintve ezen részecskék 4,8-as  $pK_a$  értékét (5. táblázat) radiolízis során kb. 90%-os, a fotolízis esetén pedig kb. 60%-os PhOH konverzióig az  $O_2^{\bullet-}$ , hosszabb besugárzási időknél pedig a  $HO_2^{\bullet}$  van túlsúlyban az oldatokban.

A  $\bullet OH$ -ök rekombinációjából  $H_2O_2$  képződhet a rendszerben (26). Ennek a folyamatnak azonban igen csekély a jelentősége, amit az bizonyít, hogy az általam vizsgált **oxigénmentes tiszta** (PhOH-t nem tartalmazó) víz VUV-fotolízise, illetve radiolízise során keletkező  $H_2O_2$ -koncentráció a szakirodalomban bemutatott eredményekhez hasonlóan [61, 67, 71, 73] elhanyagolhatóan kicsi volt: fotolíziskor  $10^{-7}$ , radiolíziskor  $10^{-6}$  mol  $dm^{-3}$  nagyságrendű. PhOH jelenlétében oxigénmentes körülmények között mindkét módszernél szintén elhanyagolható mennyiségű ( $5 \times 10^{-5}$  mol  $dm^{-3}$ )  $H_2O_2$  keletkezett (14. b) ábra). Radiolízis esetében a dózis ismeretében kiszámított  $H_2O_2$ -hozam ( $G(H_2O_2\text{-képződés})=0,064$   $\mu\text{mol J}^{-1}$ ) megegyezik a spur-reakciókban keletkező hozammal ( $G(H_2O_2\text{-képződés})=0,073$   $\mu\text{mol J}^{-1}$ ,

2.1.2. fejezet), következésképpen a spurból kidiffundáló, homogén eloszlású  $\cdot\text{OH}$ -ök reakciói szerves anyag jelenlétében nem járulnak hozzá a  $\text{H}_2\text{O}_2$  keletkezéséhez oxigénmentes körülmények között.

**$\text{O}_2$  jelenlétében** mindkét módszer esetén  $\text{PhOH}$ -t nem tartalmazó tiszta vízben  $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  ( $G(\text{H}_2\text{O}_2\text{-képződés})=0,070 \mu\text{mol J}^{-1}$ ) nagyságrendű  $\text{H}_2\text{O}_2$ -ot mértem, ami radiolízis esetén szintén megegyezik a spur-reakciókban keletkező hozammal.  $\text{O}_2$  jelenlétében a  $\text{H}_2\text{O}_2$  képződése elsősorban az  $\text{O}_2$  és  $\cdot\text{H}$  (20), valamint  $\text{O}_2$  és  $e_{\text{aq}}^-$  (21) reakcióból származó  $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2^{\cdot-}$ -ok rekombinációs reakcióihoz rendelhető (2.2.2. fejezet, [67, 69]) és nem a  $\cdot\text{OH}$ -ök rekombinációjához. Mindezt megerősíti, hogy  $\text{O}_2$ -nel telített oldatban a *PhOH jelenléte* (sok egyéb szerves anyagéhoz hasonlóan [67-69, 71, 173]) jelentősen megnövelte a  $\text{H}_2\text{O}_2$  képződési sebességét (14. b) ábra). Ez az  $\text{O}_2$  addíciójának következtében a  $\text{PhOH}$ -ból, illetve bomlástermékeiből (melyek mennyisége az átalakulás előrehaladtával nő, valamint a  $\text{PhOH}$  teljes elbomlását követően továbbra is jelentős) keletkező szerves peroxilgyökök átalakulása során képződő  $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2^{\cdot-}$  rekombinációs reakcióival értelmezhető.

$\text{O}_2$ , illetve  $\text{N}_2\text{O}$  jelenlétében egyaránt megjelenik nagyobb koncentrációban a  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\text{PhOH}$  bontásakor: mennyisége mindkét módszer esetében folyamatosan nő a  $\text{PhOH}$  átalakulásával párhuzamosan kb. 90%-ig, majd ugrásszerűen tovább emelkedik, illetve a  $\text{PhOH}$  teljes átalakulását követően is növekedik (14. b) ábra). Mindez alátámasztja, hogy a  **$\text{H}_2\text{O}_2$  képződése  $\text{O}_2$  és  $\text{N}_2\text{O}$  jelenlétében egyaránt  $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2^{\cdot-}$ -ön keresztül valósul meg** ( $\text{O}_2$  jelenlétében az  $\text{O}_2 + \cdot\text{H}/e_{\text{aq}}^-$  reakció, valamint  $\text{O}_2$ -addícióját követő elimináció,  $\text{N}_2\text{O}$  alkalmazásakor feltehetően a  $\cdot\text{OH}$ -ök  $\text{PhOH}$  gyűrűre történő addícióját követően  $\text{HO}_2\cdot$ -elimináció [60]).

### 5.2.2. A COU átalakulása és a $\cdot\text{OH}$ képződési sebessége

A  $\text{PhOH}$  oxidációs átalakulásának tanulmányozása mellett a COU átalakulásának, illetve a belőle képződő fluoreszcenciára képes OH-addukt (7HC) keletkezésének vizsgálatával igyekeztem jobban megismerni az oldott gázokkal kialakított rendszerek gyökkészletét. A  $\cdot\text{OH}$  képződési sebességét az eddigiekben VUV-fotolízis során a fotonfluxus, valamint a  $\cdot\text{OH}$ -képződésre vonatkozó irodalmi kvantumhasznosítási tényező,  $\gamma$ -radiolízis esetén pedig a dózisteljesítmény, valamint a  $\cdot\text{OH}$ -képződésre vonatkozó  $G$ -érték alapján számoltam ki. A különböző gázok hatását a primer gyökök képződési sebességére pedig a relatív befogási kapacitások alapján elemeztem.

A szakirodalom szerint a COU átalakulása során a 7HC és a  $\cdot\text{OH}$  képződési sebessége egyenesen arányos. A 7HC képződési sebességének mérésével az volt a cél, hogy képet kapjunk arról, hogy a különböző gázok milyen hatással vannak a 7HC, illetve a  $\cdot\text{OH}$  képződési sebességére, és az így mért adatok mennyire tükrözik a korábban, a fotonfluxus és a dózisteljesítmény alapján számolt adatokat. A PhOH-lal végzett bontási kísérletekkel analóg módon  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációjú COU oldatokat sugároztam be VUV- vagy  $\gamma$ -fotonokkal. Mérési adataim alapján meghatároztam a COU átalakulási és a 7HC képződési sebességét is.

A COU és  $\cdot\text{OH}$  reakció sebességi együtthatójánál ( $k_{65}=2,0 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) a  $e_{\text{aq}}^-$  és COU reakciójára vonatkozó érték ( $k=1,6 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) közel egy nagyságrenddel nagyobb, és összemérhető a  $e_{\text{aq}}^-$  és  $\text{O}_2$  közti reakcióéval ( $k_{21}=1,9 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ ). Azaz a PhOH-tól eltérően, a COU átalakulása szempontjából nem hagyható figyelmen kívül a  $e_{\text{aq}}^-$  szerepe. A COU és  $\cdot\text{H}$  reakciójának sebességi együtthatójára vonatkozó adatot nem találtam a szakirodalomban, a továbbiakban egy becsült – a COU és a  $\cdot\text{OH}$  reakciójára jellemző – értékkel ( $2,0 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) számoltam. A PhOH-hoz hasonlóan ebben az esetben is kiszámoltam a befogási és relatív befogási kapacitásokat (10. táblázat).

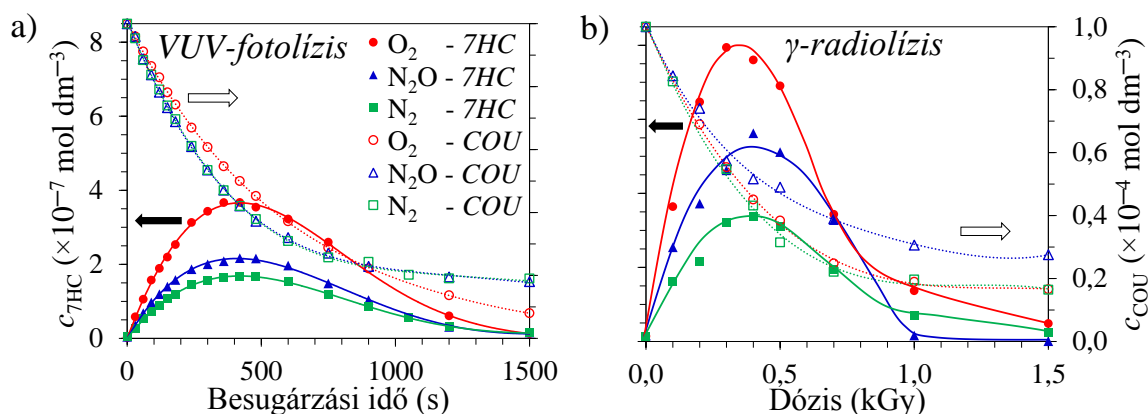
**10. táblázat:** A COU,  $\text{O}_2$  és  $\text{N}_2\text{O}$  befogási kapacitása és relatív befogási kapacitása a  $\cdot\text{OH}$ -kel,  $\cdot\text{H}$ -kel és  $e_{\text{aq}}^-$ -nal való reakciók esetén

|  | Befogási kapacitás ( $\text{s}^{-1}$ ) |                     |                   | Relatív befogási kapacitás (%) |                 |                   |
|--|--|---------------------|-------------------|--------------------------------|-----------------|-------------------|
|  | $\cdot\text{OH}$                       | $\cdot\text{H}$     | $e_{\text{aq}}^-$ | $\cdot\text{OH}$               | $\cdot\text{H}$ | $e_{\text{aq}}^-$ |
| <b><math>\text{O}_2</math></b>               | –                                      | $2,6 \times 10^7$   | $2,4 \times 10^7$ | 0                              | 99 (93*)        | 94 (60*)          |
| <b>COU (<math>\text{O}_2</math>)</b>         | $2,0 \times 10^5$                      | $2,0 \times 10^5$ # | $1,6 \times 10^6$ | 100                            | 1 (7*)          | 6 (40*)           |
| <b><math>\text{N}_2\text{O}</math></b>       | –                                      | $5,3 \times 10^4$   | $2,3 \times 10^8$ | 0                              | 21              | 99                |
| <b>COU (<math>\text{N}_2\text{O}</math>)</b> | $2,0 \times 10^5$                      | $2,0 \times 10^5$ # | $1,6 \times 10^6$ | 100                            | 79              | 1                 |

#: A COU és  $\cdot\text{H}$  reakciójának sebességi együtthatójára vonatkozó adatot nem találtam a szakirodalomban, azonosnak tekintetem a  $\cdot\text{OH}$ -kel való reakcióéhoz.

\*: A csillaggal jelölt értékek esetén az oldott  $\text{O}_2$ -koncentráció telítési értékénél egy nagyságrenddel kisebb koncentrációval számoltam, ezáltal figyelembe véve a VUV-fotólízis során esetlegesen fellépő inhomogenitást.

Az 15. a) és b) ábrákon látható, hogy az oxigénmentes esethez képest az  $\text{O}_2$  mindkét módszer esetében kismértékben csökkentette az COU átalakulási sebességét ( $r_0^{\text{COU}}(\text{O}_2/\text{N}_2)$  arányok: fotólízis – 0,8; radiolízis – 0,9; 11. táblázat). Az általam radiolízis során meghatározott COU átalakulási sebességek  $\text{O}_2$ -nel és  $\text{N}_2$ -nel buborékoltatott oldatokban mért aránya ( $r_0^{\text{COU}}(\text{O}_2/\text{N}_2)$  arány: 0,8) megegyezik Gopakumar és társai [157] által publikált  $G$ -értékek arányával ( $(1,7 (G(\text{COU})_{\text{O}_2}) / 2,1 (G(\text{COU})_{\text{N}_2})) = 0,8$ ).



15. ábra: A COU átalakulásának, valamint a 7HC képződésének és továbbalakulásának görbéje a besugárzási idő, illetve dózis függvényében oxigénmentes (■ és □), O<sub>2</sub>-nel (● és ○) és N<sub>2</sub>O-dal telített (▲ és △) COU oldatok (c<sub>0</sub>=1,0×10<sup>-4</sup> mol dm<sup>-3</sup>)  
 a) VUV-fotolízisekor, illetve b) γ-radiolízisekor

11. táblázat: A COU bomlási és a 7HC képződési sebessége (c<sub>0,COU</sub>=1,0×10<sup>-4</sup> mol dm<sup>-3</sup>), valamint a ·OH képződési sebessége (7HC képződési sebességéből, illetve a fotonfluxusból/dózisteljesítményből számolva) oxigénmentes, O<sub>2</sub>-nel és N<sub>2</sub>O-dal telített oldatok VUV-fotolízise (V), illetve γ-radiolízise (R) során (A táblázatban a sebességek arányát is feltüntettem)

|  |   | Alkalmazott gáz    |   |   | r <sub>0</sub> és r <sub>gyökképz.</sub> (·OH) arányok |   |  |
|--|---|--------------------|---|---|--|---|--|
|  |   | N <sub>2</sub>     | O <sub>2</sub>                              | N <sub>2</sub> O                            | O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>                         | N <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub>             | O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> O                                     |
| r <sub>0</sub> <sup>COU</sup> #<br>(×10 <sup>-8</sup> mol dm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )   | V | 15,7               | 13,1  | 16,2  | 0,8  | 1,0   | 0,8  |
|  | R | 2,8                | 2,6   | 2,4   | 0,9  | 0,8   | 1,1  |
| r <sub>0</sub> <sup>7HC</sup> #<br>(×10 <sup>-8</sup> mol dm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )   | V | 0,072              | 0,171                                       | 0,077                                       | 2,4  | 1,1   | 2,2  |
|  | R | 0,019              | 0,062                                       | 0,035                                       | 3,2  | 1,8   | 1,8  |
| r <sub>gyökképz.</sub> (·OH)<br>r <sub>0</sub> <sup>7HC</sup> -ből számolva<br>(×10 <sup>-6</sup> mol dm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> ) | V | 0,144 <sup>D</sup> | 0,342 <sup>D</sup><br>(0,171 <sup>P</sup> ) | 0,154 <sup>D</sup><br>(0,077 <sup>P</sup> ) | 2,4 <sup>D/D</sup><br>(1,2 <sup>P/D</sup> )            | 1,1 <sup>D/D</sup><br>(0,5 <sup>P/D</sup> ) | 2,1 <sup>D/D</sup><br>(2,1 <sup>P/P</sup> )<br>(1,1 <sup>P/D</sup> ) |
|  | R | 0,038 <sup>D</sup> | 0,062 <sup>P</sup>                          | 0,069 <sup>D</sup><br>(0,035 <sup>P</sup> ) | 1,6 <sup>P/D</sup>                                     | 1,8 <sup>D/D</sup><br>(0,9 <sup>P/D</sup> ) | 0,9 <sup>P/D</sup><br>(1,8 <sup>P/P</sup> )                          |
| r <sub>gyökképz.</sub> (·OH)<br>fluxusból, dózisteljesítményből számolva<br>(×10 <sup>-6</sup> mol dm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )    | V | 5,0                |   | 6,9   | 1,0  | 1,4   | 0,7  |
|  | R | 0,7                |   | 1,6   | 1,0  | 2,2   | 0,5  |

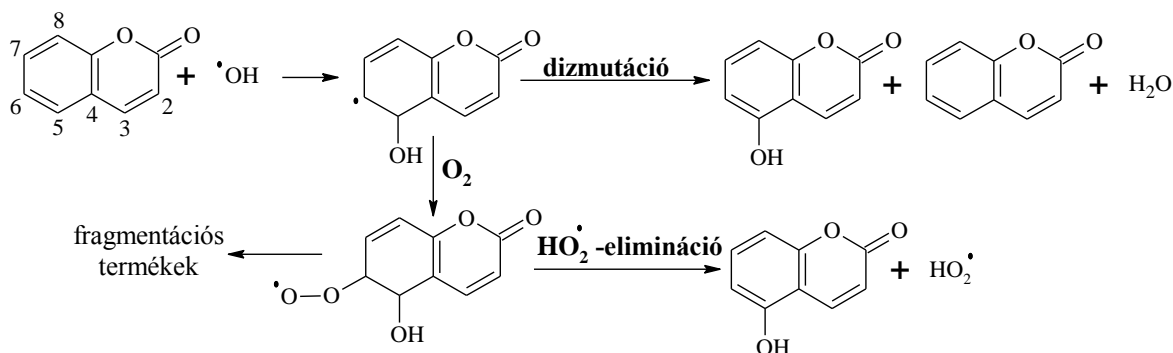
#: A kezdeti átalakulási sebességeket a COU bomlási és a 7HC felhalmozódási görbéinek kezdeti lineáris szakaszára illesztett egyenesek meredeksége alapján határoztam meg.

D: 7HC képződés dizmutációval (2 COU + 2 ·OH → COU + 7HC)

P: 7HC képződés peroxilgyökökön keresztül (COU + ·OH (+ O<sub>2</sub>) → 7HC (+ HO<sub>2</sub>·))

$N_2$ -nel buborékoltatott oldatban a COU átalakulását elsősorban a  $e_{aq}^-$ -ok, másodrészt a  $\cdot OH$ -ök (és feltehetően a  $\cdot H$ -ök) okozhatják. Ugyanakkor az  $O_2$  erőteljesen lecsökkenti a  $e_{aq}^-$  (és a  $\cdot H$ ) koncentrációját (a relatív befogási kapacitások alapján a  $e_{aq}^-$ -ok csupán 6%-a reagál a COU-nal, 10. táblázat), tehát  $O_2$  jelenlétében a COU átalakulása főként a  $\cdot OH$ -ökhöz rendelhető. Ennek ellenére a COU átalakulásában a  $e_{aq}^-$  szerepe még mindig fontos marad, mivel a COU és  $e_{aq}^-$  reakció sebességi együtthatója közel 8-szorosa a COU és  $\cdot OH$  reakciójének. VUV-fotólízis esetén a  $e_{aq}^-$  hozzájárulása jelentősen változhat az oldott  $O_2$ -koncentráció, azaz a lámpa falától való távolság függvényében (egy nagyságrenddel kisebb  $O_2$ -koncentrációval számolva az COU és  $e_{aq}^-$  reakciójára vonatkozó relatív befogási kapacitás 6%-ról 40%-ra nő). A  $\cdot H$  szerepe elhanyagolható az  $O_2$ -nel telített rendszerben.

A  $\cdot OH$  szerepének megnövekedését egyértelműen jelzi, hogy amint azt a 15. a) és b) ábrán, valamint a 11. táblázat adataiból is láthatjuk, a  $N_2$ -nel buborékoltatott oldatban mérthez képest  $O_2$  hatására szignifikánsan megnőtt a COU és  $\cdot OH$  reakciójából eredő 7HC képződési sebessége: radiolíziskor 3,2-szeresére ( $0,019 \rightarrow 0,062 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ), fotólíziskor pedig 2,4-szeresére ( $0,072 \rightarrow 0,171 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). Az eredmények értékelésénél figyelembe kell vennünk, hogy a 7HC képződése a 16. ábrán bemutatott reakcióval analóg módon oxigénmentes körülmények között a COU-ból képződő széncentrumú gyökök dizmutációjával játszódik le (egy 7HC molekula képződéséhez két COU molekula és két  $\cdot OH$  szükséges), míg  $O_2$  jelenlétében peroxilgyökön keresztül, azaz  $O_2$ -addíciót követő  $HO_2\cdot$ -eliminációval történik (egy 7HC molekula keletkezéséhez egy COU molekulára van szükség) [156]. Azaz radiolízis során, ahol a rendszer  $O_2$ -re vonatkozó homogenitását tekintve feltételezhetjük, hogy elsősorban peroxilgyök képződésén keresztül történik a 7HC keletkezése, azonos COU átalakulási sebesség mellett az  $O_2$  háromszoros 7HC képződési sebességet okoz.



**16. ábra:** A COU és a  $\cdot OH$  reakciója oxigénmentes körülmények között (dizmutáció), valamint  $O_2$ -nel telített oldatokban ( $O_2$ -addíció, majd  $HO_2\cdot$ -elimináció) (Az ábrán az 5HC keletkezésének reakciója látható) [156]



VUV-fotolízisnél, a radiolízissel ellentétben a 7HC dizmutáción keresztüli képződésének O<sub>2</sub>-nel buborékoltatott oldatban is lehet szerepe, mivel a gyökös folyamatok az oldott O<sub>2</sub>-ben elszegényedett térfogatban játszódnak le. A 7HC képződési sebessége 2,4-szeresére növekedett O<sub>2</sub> jelenlétében, az abból számolt <sup>•</sup>OH képződési sebesség pedig 2,4-szeresére nő, amennyiben a dizmutáción keresztüli képződést, és 1,2-szeresére, ha a peroxilgyökön keresztül tekintjük dominánsnak. A fotolízisnél a fotonfluxusból számolt ( $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) és a radiolíziskor a dózisteljesítményből számolt ( $0,7 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) <sup>•</sup>OH képződési sebességek aránya 7 : 1. Ezt az arányt jobban megközelíti az oldott O<sub>2</sub> inhomogenitását figyelembe vevő, következésképpen a 7HC képződését elsősorban dizmutációval feltételező körülmények között  $r_0^{7\text{HC}}$ -ból számolt <sup>•</sup>OH képződési sebességek aránya ( $0,342^{\text{D}} : 0,062^{\text{P}} = 5,6 : 1$ ), mint az azt elhanyagoló, a 7HC képződését elsősorban peroxilgyökhöz rendelő eredmény ( $0,171^{\text{P}} : 0,062^{\text{P}} = 2,8 : 1$ ). Azaz a COU átalakulása és a 7HC képződésére vonatkozó adatok megerősítik, hogy az **O<sub>2</sub> peroxilgyök képződésre visszavezethető pozitív hatása VUV-fotolízis során az inhomogenitás miatt kevésbé nyilvánul meg a radiolízishez képest.**

A N<sub>2</sub>O a e<sub>aq</sub><sup>-</sup>-t és részben a <sup>•</sup>H-öt is <sup>•</sup>OH-ké konvertálja, és a befogási kapacitások alapján a e<sub>aq</sub><sup>-</sup>-ok csupán 1%-a reagál a COU-nal. Tehát N<sub>2</sub>O jelenlétében is elmondható, hogy a COU átalakulásának iniciálása főként a <sup>•</sup>OH-höz rendelhető, mely mellett a <sup>•</sup>H-nek lehet még szerepe. A e<sub>aq</sub><sup>-</sup> a COU bontásában betöltött meghatározó szerepét mutatja, hogy PhOH-lal ellentétben COU radiolízisekor mindkét oldott gáz (O<sub>2</sub> és N<sub>2</sub>O) kismértékben ugyan, de csökkentette a COU bontási sebességét a N<sub>2</sub>-nel buborékoltatott rendszerhez képest ( $r_0^{\text{COU}}(\text{O}_2/\text{N}_2)$  arány: 0,9;  $r_0^{\text{COU}}(\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2)$  arány: 0,8). Ugyanis az oldott gázok jelentősen csökkentik a e<sub>aq</sub><sup>-</sup> koncentrációját (N<sub>2</sub>O nagyobb mértékben, mint az O<sub>2</sub>) és habár a N<sub>2</sub>O növeli a <sup>•</sup>OH-koncentrációt (főleg radiolíziskor  $r_0^{7\text{HC}}(\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2)$  arány: 1,8), azonban ez nem tudja ellensúlyozni a lecsökkentett e<sub>aq</sub><sup>-</sup>-koncentráció hatását. Ezért tapasztaltam O<sub>2</sub> jelenlétében 10%-kal, N<sub>2</sub>O buborékoltatás mellett pedig 20%-kal kisebb sebességű COU bontást, ezzel párhuzamosan pedig nagyobb hidroxilált termék koncentrációt (11. táblázat). Ez azt is jelenti, hogy VUV-fotolíziskor a jellemzően figyelmen kívül hagyott kis koncentrációban keletkező e<sub>aq</sub><sup>-</sup>-ok is fontos szerepet játszanak a COU átalakításában.

Mindkét módszer esetében a N<sub>2</sub>O pozitív hatása a 7HC képződésére sokkal kisebb mértékű, mint az O<sub>2</sub>-é, amit elsősorban a peroxilgyök képződés valószínűsége közti különbséggel indokolhatunk. Azaz feltehetően a N<sub>2</sub>O-dal telített oldatokban elsősorban dizmutációval képződik a 7HC. Mindezt alátámasztják Louit és társai [156] eredményei, akik radiolízis során a 7HC képződésére vonatkozóan különböző gázok buborékoltatása

során az alábbi arányokat kapták: Ar : levegő : N<sub>2</sub>O : N<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> (4/1) = 1,0 : 3,6 : 2,0 : 6,8. Azaz, míg a levegővel buborékoltatott oldathoz képest a N<sub>2</sub>O csökkentette a 7HC képződésének sebességét, addig N<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> keveréket használva az közel kétszeresére nőtt, mivel a N<sub>2</sub>O ·OH-koncentrációra gyakorolt hatása és az O<sub>2</sub> peroxilgyök képződésén keresztüli hatása összeadódott. Az általam kapott  $r_0^{7HC}$  sebességek aránya a következő N<sub>2</sub> : O<sub>2</sub> : N<sub>2</sub>O = 1,0 : 3,2 : 1,8, amely jó egyezést mutat Louit és társai eredményével [156]. Ugyanez az arány VUV-fotolízisnél N<sub>2</sub> : O<sub>2</sub> : N<sub>2</sub>O = 1,0 : 2,4 : 1,1, azaz az O<sub>2</sub> pozitív hatása az oxigénmentes oldathoz képest itt is sokkal kevésbé érvényesül, mint radiolízisnél. A COU VUV-fotolízisére irányuló vizsgálatról az irodalom nem számol be.

### 5.2.3. Elektromos energia ( $E_{EO}$ ) számolás

Az általam tanulmányozott két eljárás energiahatékonyságának összehasonlítása érdekében kiszámoltam a PhOH és a COU átalakítása esetén is az egyes reakciókörülményekre vonatkozóan az  $E_{EO}$  értékeket (12. táblázat). Ahogyan azt a 2.1.3. fejezetben leírtam, ez az érték az egységnyi térfogatban a célvegyület koncentrációjának egy nagyságrendű csökkentéséhez szükséges elektromos energiát fejezi ki. Az  $E_{EO}$  értékek segítségével gyakorlatilag a kísérleti berendezés természetétől függetlenül összehasonlíthatóak az egyes vízkezelési technikák hatékonyságai.

**12. táblázat:** Az  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  kiindulási koncentrációjú PhOH és COU VUV-fotolízisére, illetve  $\gamma$ -radiolízisére vonatkozó  $E_{EO}$  értékek oxigénmentes, O<sub>2</sub>-nel és N<sub>2</sub>O-dal telített oldatok esetén

|             |  | VUV-fotolízis  |                |                           | $\gamma$ -radiolízis        |                |                  |
|-------------|--|--|----------------|---------------------------|-----------------------------|----------------|------------------|
|             |  | N <sub>2</sub>   | O <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> O          | N <sub>2</sub>              | O <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> O |
| <b>PhOH</b> | $E_{EO}$ (kW m <sup>-3</sup> nagyságrend <sup>-1</sup> ) | 40,0   | 6,7            | 16,7                      | 1,67                        | 0,19           | 0,17             |
|             | Relatív $E_{EO}$ (%)                                     | 100  | 17             | 42                        | 100                         | 12             | 10               |
|             | $E_{EO}$ arányok (VUV: $\gamma$ )                        | <b>24 (N<sub>2</sub>)</b>                                |                | <b>34 (O<sub>2</sub>)</b> | <b>100 (N<sub>2</sub>O)</b> |                |                  |
| <b>COU</b>  | $E_{EO}$ (kW m <sup>-3</sup> nagyságrend <sup>-1</sup> ) | 33,0   |                |                           | 0,50                        |                |                  |
|             | $E_{EO}$ arányok (VUV: $\gamma$ )                        | <b>66 (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O)</b> |                |                           |                             |                |                  |

Mindkét eljárás esetén az O<sub>2</sub> és a N<sub>2</sub>O is jelentősen csökkentette a PhOH koncentrációjának egy nagyságrendű csökkentéséhez szükséges energiát az inert gáz alkalmazásához képest. A relatív  $E_{EO}$  értékeket tekintve látható, hogy az O<sub>2</sub> mindkét módszernél, a N<sub>2</sub>O pedig radiolíziskor legalább 80%-kal csökkentette a szükséges elektromos energia igényt. Egészen más a helyzet a COU esetén, mivel ebben az esetben a  $e_{aq}^-$  is jelentős szerephez jut. Ennek következtében az O<sub>2</sub> és N<sub>2</sub>O, a COU átalakulása

szempontjából fontos  $e_{aq}^-$  koncentrációjának jelentős csökkentésén keresztül kifejtett negatív hatását nem tudja teljes mértékben kompenzálni az  $O_2$  és  $N_2O$  korábban részletesen leírt pozitív hatása, ezért nem tapasztaltam jelentős különbséget a kezdeti átalakulási sebességek, és így az  $E_{EO}$  értékek között a háromféle gáz alkalmazása esetén.

**Mindkét vegyület átalakulására vonatkozóan egyértelműen látszik, hogy a fajlagosan felhasznált energia szempontjából a  $\gamma$ -radiolízis hatékonysága legalább egy, de akár két nagyságrenddel is meghaladhatja a VUV-fotolízis hatékonyságát az alkalmazott gáz, illetve a célvegyület tulajdonságaitól függetlenül annak ellenére, hogy a gyökképződés sebessége VUV-fotolízisnél jelentősen nagyobb, mint  $\gamma$ -radiolízisnél.** Hasonlóképpen energetikailag hatékonyabb módszernek bizonyult a  $\gamma$ -radiolízis a tiakloprid ugyanezen két módszerrel történő átalakítására vonatkozóan [174].

### 5.3. Alkoholok (t-BuOH, MeOH, i-PrOH) hatása

Ebben a szakaszban  $\cdot OH$ -fogóként használt alkoholok (t-BuOH, MeOH, i-PrOH) hatását mutatom be és hasonlítom össze a PhOH VUV-fotolízise, illetve  $\gamma$ -radiolízise esetén. Mindhárom alkalmazott alkohol reakcióját a  $\cdot OH$ -kel  $10^8$ - $10^9$   $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$  nagyságrendű sebességi együttható jellemzi, míg ehhez képest a  $\cdot H$ -kel és a  $e_{aq}^-$ -nal való reakcióik sebességi együtthatói több nagyságrenddel kisebbek (13. táblázat).

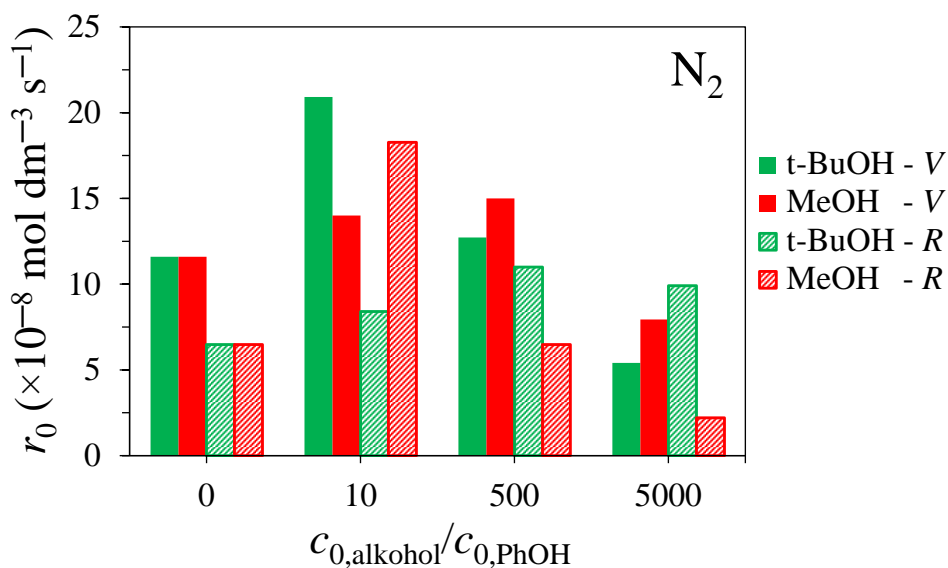
**13. táblázat:** A PhOH, valamint a kísérletek során alkalmazott gyökfogók és a primer részecskék reakcióinak sebességi együttható értékei ( $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$ )

| X                 | $k(X+\cdot OH)$   | $k(X+\cdot H)$    | $k(X+e_{aq}^-)$     |
|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------|
| PhOH              | $8,4 \times 10^9$ | $1,7 \times 10^9$ | $3,0 \times 10^7$   |
| t-BuOH            | $6,2 \times 10^8$ | $2,3 \times 10^5$ | $< 4,0 \times 10^5$ |
| MeOH              | $9,7 \times 10^8$ | $1,1 \times 10^6$ | $< 1,0 \times 10^4$ |
| i-PrOH            | $2,0 \times 10^9$ | $5,3 \times 10^6$ | n.a.*               |
| HCOOH             | $1,3 \times 10^8$ | $4,4 \times 10^5$ | $1,4 \times 10^8$   |
| HCOO <sup>-</sup> | $3,2 \times 10^9$ | $2,1 \times 10^8$ | $8,0 \times 10^3$   |

Az egyes reakciósebességi együttható értékekhez tartozó irodalmi hivatkozások a 2. fejezetben találhatóak. (\*nincs adat)

### 5.3.1. Oxigénmentes oldatok

Oxigénmentes körülmények között t-BuOH-t vagy MeOH-t adva a rendszerhez meglepő módon mindkét módszer esetén szinte minden alkalmazott alkoholkoncentrációnál a PhOH átalakulási sebességének növekedését tapasztaltam (17. ábra), annak ellenére, hogy a PhOH átalakításában meghatározó szerepet játszó  $\cdot\text{OH}$ -ök döntő többségével az alkoholok reagálnak. Ez a pozitív hatás leginkább 10-szeres alkoholfelesleg esetén nyilvánult meg: VUV-fotólíziskor a t-BuOH 1,8-szorosára, radiolíziskor a MeOH pedig 2,8-szorosára növelte a PhOH átalakulási sebességét az alkohol nélküli esethez képest. t-BuOH esetében az 1:1 arányú t-BuOH:PhOH koncentrációviszonyt is megvizsgálva VUV-fotólíziskor a PhOH átalakulási sebessége még nagyobb mértékben, 2,4-szeresére nőtt. Növelve az alkohol koncentrációját, 5000-szeres alkoholfelesleg esetén a PhOH bomlási sebessége már jelentősen csökkent, kivéve a t-BuOH-t tartalmazó oldat radiolízisét, amikor még az 5000-szeres feleslegben is 1,5-szeres sebességnövekedést okozott (14. táblázat).



17. ábra: A PhOH kezdeti átalakulási sebessége ( $c_0=1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) különböző kiindulási koncentrációjú t-BuOH (■ és □), valamint MeOH (■ és □) jelenlétében oxigénmentes oldatok VUV-fotólízisekor (V), illetve  $\gamma$ -radiolízisekor (R)

**14. táblázat:** A PhOH ( $c_0=1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) relatív átalakulási sebessége, valamint az alkoholok reakcióihoz viszonyított relatív befogási kapacitások különböző kiindulási alkoholkoncentrációk esetén, oxigénmentes oldatokban ( $\cdot\text{OH}$  és  $\cdot\text{H}$  esetén csak az alkohol és a PhOH kompetícióját,  $e_{\text{aq}}^-$  esetén a  $\text{H}^+$ -ok reakcióit is figyelembe vettem)

| Alkohol<br>( $\times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) |             | PhOH relatív<br>átalakulási<br>sebessége |                  | pH <sup>b</sup> | Relatív befogási kapacitás (%)  |                             |                  |                 |                   |
|---|-------------|--|------------------|-----------------|---------------------------------|-----------------------------|------------------|-----------------|-------------------|
|   |             |  |                  |                 | $r_{\text{rel}}^{\text{VUV}^a}$ | $r_{\text{rel}}^{\gamma^a}$ | $\cdot\text{OH}$ | $\cdot\text{H}$ | $e_{\text{aq}}^-$ |
|   |             | PhOH                                     | PhOH             |                 |                                 |                             | PhOH             | $\text{H}^+$    | Alkohol           |
| –   | <b>0</b>    | 11,6 <sup>c</sup>                        | 6,5 <sup>c</sup> | 7,1             | 100                             | 100                         | 61               | 39              | –                 |
| <b>t-BuOH</b>                                       | <b>10</b>   | 1,80                                     | 1,30             | 6,8             | 58                              | 100                         | 41               | 53              | 6                 |
|   | <b>500</b>  | 1,10                                     | 1,70             | 7,0             | 3                               | 94                          | 12               | 9               | 79                |
|   | <b>5000</b> | 0,47                                     | 1,53             | 6,7             | 0                               | 60                          | 1                | 2               | 97                |
| <b>MeOH</b>   | <b>10</b>   | 1,21                                     | 2,82             | 6,3             | 46                              | 99                          | 19               | 81              | 0                 |
|   | <b>500</b>  | 1,29                                     | 1,00             | 5,8             | 2                               | 76                          | 7                | 92              | 1                 |
|   | <b>5000</b> | 0,68                                     | 0,34             | 5,5             | 0                               | 24                          | 4                | 90              | 6                 |

a:  $r_{\text{rel}} = r_0^{\text{MeOH/t-BuOH}} / r_0$ , ahol  $r_0^{\text{MeOH/t-BuOH}}$  a PhOH kezdeti átalakulási sebessége gyökfogy jelenlétében és  $r_0$  a PhOH gyökfogy nélkül mért kezdeti átalakulási sebessége.

b: A táblázatban feltüntetett pH értékek a fotolízis és radiolízis esetén besugárzott oldatok kiindulási pH-jának átlaga.

c:  $r_0$  ( $\times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ )

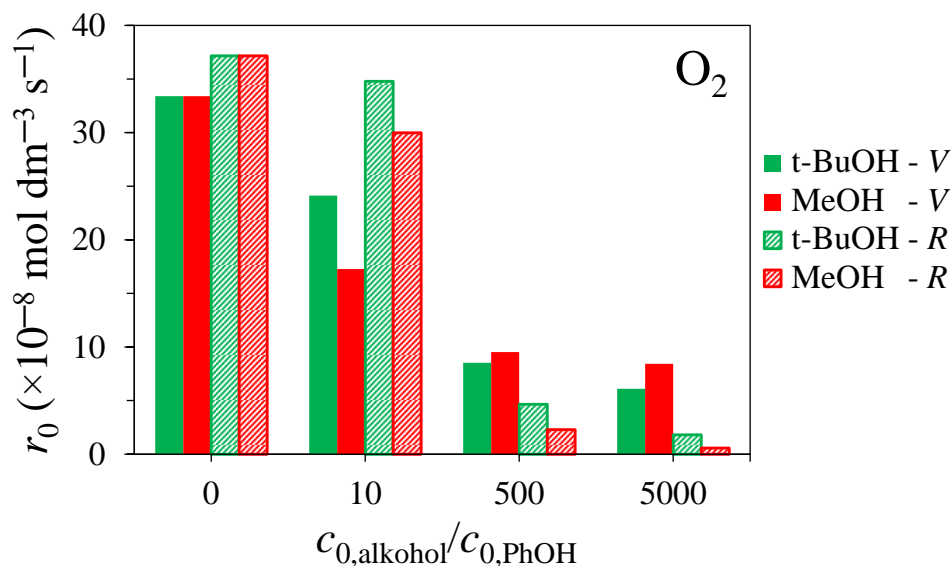
A 14. táblázatban bemutatott relatív befogási kapacitások alapján 10-szeres alkoholfeleslegben a  $\cdot\text{OH}$ -öknek még körülbelül a fele (t-BuOH jelenlétében: 58%, MeOH esetén: 46%), valamint a  $\cdot\text{H}$ -ök szinte teljes mennyisége a PhOH-lal reagál. Radiolíziskor MeOH jelenlétében a PhOH átalakulásában szerephez jutnak a  $\cdot\text{H}$ -ök, mivel a kisebb pH-jú (pH=6,3) MeOH-t tartalmazó oldatban a  $e_{\text{aq}}^-$ -ok túlnyomó többsége (81%-a) a PhOH átalakítása szempontjából reaktívabb  $\cdot\text{H}$ -ké alakul át ( $e_{\text{aq}}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \cdot\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $k=2,4 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$  [175]). Figyelembe véve, hogy a PhOH és  $\cdot\text{OH}$  reakció sebességi együtthatója körülbelül 5-szöröse a  $\cdot\text{H}$  reakciónak, 1:1 és 1:10 PhOH:gyökfogy aránynál még mindig a  $\cdot\text{OH}$  a domináns a PhOH átalakulásában, azonban ezeknél a koncentrációviszonyoknál a  $\cdot\text{OH}$  mellett a  $\cdot\text{H}$  is hozzájárul PhOH átalakulásához. Tehát abban a két esetben tapasztaltam jelentősen nagyobb bomlási sebességet, amelyeknél a  $\cdot\text{OH}$ -ök és a  $\cdot\text{H}$ -ök még viszonylag nagymértékben hozzájárulnak a PhOH átalakulásához.

Növelve a PhOH:alkohol arányt 1:500-ra, a  $\cdot\text{OH}$ -nek a PhOH átalakulásában betöltött szerepe jelentősen visszaszorul (a PhOH relatív befogási kapacitása 2-3%). Ugyanakkor a  $\cdot\text{H}$  szerepe dominánssá válik, mivel azok jelentős része (94 és 76%-a) továbbra is a PhOH-lal reagál. Természetesen a további alkoholkoncentráció növelés (1:5000) során a  $\cdot\text{H}$  egyre nagyobb hányada reagál az alkoholokkal, így azok hatása már nem csak a  $\cdot\text{OH}$ -ért, hanem a  $\cdot\text{H}$ -ért való kompetícióban is erőteljesen megnyilvánul.

A gyökfogó jelenlétében tapasztalt átalakulási sebesség növekedést azonban nem magyarázza a PhOH átalakulásában egyre nagyobb szerepet betöltő  $\cdot\text{H}$ . A gyökfogókból képződő széncentrumú gyökök ( $t\text{-}\cdot\text{BuOH}$  és  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ ) pedig a primer részecskékhez képest feltehetően számottevően kisebb sebességgel reagálnak a PhOH-lal. A válasz valószínűleg abban rejlik, hogy amennyiben az oldat kizárólag PhOH-t tartalmaz, a képződő HCD $\cdot$  és DHCD $\cdot$  további átalakulása  $\text{O}_2$  távollétében részben a PhOH visszaalakulását eredményezi (5. ábra (a) és (b) (k) és (l) reakciók). Azonban a t-BuOH-t vagy MeOH-t is tartalmazó oldatban **a belőlük képződő gyökök ( $t\text{-}\cdot\text{BuOH}$  és  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ ) reakciója a HCD $\cdot$  és DHCD $\cdot$  gyökökkel erőteljesen akadályozza azok egymással való rekombinációját és diszproporcióját, mely folyamatok részben a PhOH-lá történő visszaalakulást eredményeznék. Így végeredményben a gyökfogó a primer gyökök koncentrációjának csökkentése ellenére, bizonyos koncentrációviszonyok mellett pozitív hatást fejt ki a PhOH átalakulási sebességére.** Az, hogy a két hatás (a primer gyökök koncentrációjának csökkentése és a PhOH HCD $\cdot$  és DHCD $\cdot$  gyökökből való visszaalakulásának gátlása) közül melyik nyilvánul meg erőteljesebben, vagyis hogy mi lesz a két ellentétes hatás eredője, egy adott gyökképződési sebesség mellett elsősorban a PhOH és gyökfogó koncentrációjának viszonyától, valamint azok primer gyökökkel való reakcióinak sebességi együtthatóitól függ. Amennyiben mindkét primer gyök koncentrációja jelentősen lecsökken, a gyökfogó által a primer gyökök koncentrációjára kifejtett negatív hatást már nem képes kompenzálni a PhOH visszaalakulásának gátlásában megnyilvánuló pozitív hatás. Kis túlzással úgy is fogalmazhatunk, hogy a t-BuOH és MeOH részben átveszi az  $\text{O}_2$  korábban bemutatott szerepét ebből a szempontból. Ugyanakkor természetesen nem közelítheti meg az átalakulási sebesség a csupán  $\text{O}_2$ -t tartalmazó oldatokban mért sebességet, hiszen az  $\text{O}_2$ -nek a peroxilgyökök képződésén keresztül még egyéb pozitív hatása is van.

### 5.3.2. O<sub>2</sub>-nel és N<sub>2</sub>O-dal telített oldatok

O<sub>2</sub> jelenlétében a t-BuOH és MeOH egyaránt, mindkét módszer esetén, minden koncentráció arányánál csökkentette a PhOH kezdeti átalakulási sebességét az alkoholok nélküli oldatok esetéhez képest. A hatás mértéke az alkoholok koncentrációjának növelésével nőtt (18. ábra).

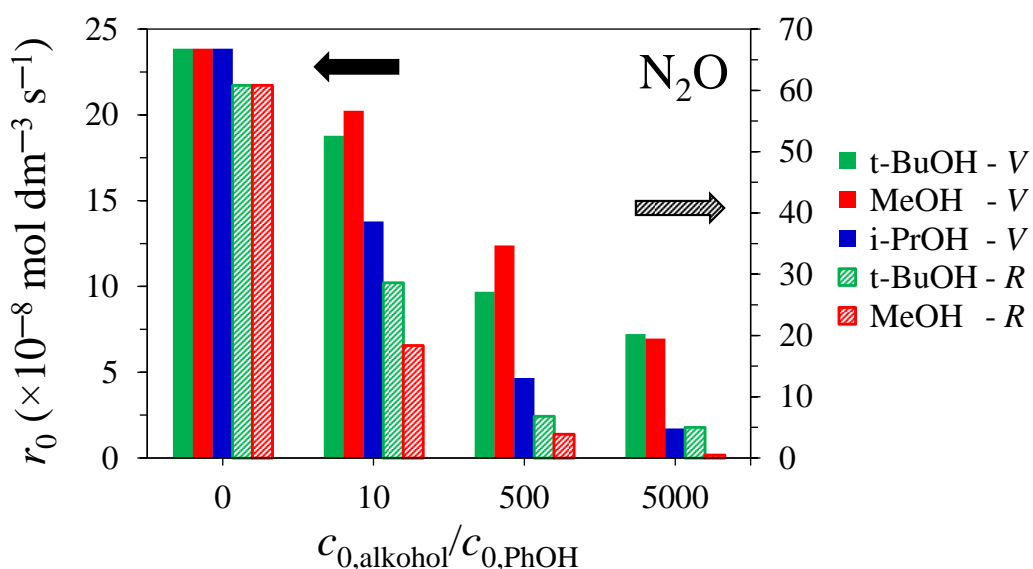


**18. ábra:** A PhOH kezdeti átalakulási sebessége ( $c_0=1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) különböző kiindulási koncentrációjú t-BuOH (■ és □), valamint MeOH (■ és □) jelenlétében O<sub>2</sub>-nel telített oldatok VUV-fotolízisekor (V), illetve  $\gamma$ -radiolízisekor (R)

Az oldott O<sub>2</sub> jelentős mértékben befolyásolja a gyökkészletet, egyrészt a  $\cdot\text{H}/e_{\text{aq}}^-$ -kel való reakciói (20 és 21), másrészt a PhOH-ból, t-BuOH-ból és MeOH-ból képződő széncentrumú gyökökre történő addíciója következtében (42 és 49). Kiszámolva a befogási kapacitásokat a  $e_{\text{aq}}^-$ -ok és a  $\cdot\text{H}$ -ök közel teljes mértékben az O<sub>2</sub>-nel reagálnak. Így az oxigénmentes oldatokkal szemben az O<sub>2</sub>-nel telített rendszerben a PhOH átalakulásának első lépése szinte teljes mértékben a  $\cdot\text{OH}$ -höz köthető az alkalmazott gyökfogók jelenlétében is. A korábban leírtaknak megfelelően, a peroxilgyökök képződése már eleve megakadályozza a PhOH-ból első lépésben képződő DHCD $\cdot$  visszaalakulását PhOH-lá, illetve a gyökfogóként alkalmazott alkoholokból képződő széncentrumú gyököket is peroxilgyökké alakítja át. Következésképpen a t-BuOH és MeOH, illetve a belőlük képződő széncentrumú gyökök pozitív hatása, mellyel oxigénmentes körülmények közt a PhOH átalakulási sebességének növekedését értelmeztük, ebben az esetben nem érvényesülhet. Az alkoholok elsősorban a  $\cdot\text{OH}$ -kért való kompetíción keresztül fejtik ki hatásukat a PhOH átalakulási sebességére.

N<sub>2</sub>O-dal buborékoltatott oldatokban a t-BuOH és MeOH mellett az i-PrOH hatását is megvizsgáltam a PhOH VUV-fotolízisére. N<sub>2</sub>O jelenlétében, az O<sub>2</sub> hatásához hasonlóan

csökkent a PhOH átalakulási sebessége és az alkoholkoncentráció növelésével nőtt az inhibíció mértéke (19. ábra). VUV-fotólíziskor az i-PrOH csökkentette a legnagyobb mértékben az átalakulási sebességet és a  $\cdot\text{OH}$ -koncentrációt egyaránt, köszönhetően a nagy reakciósebességi együtthatójának. A t-BuOH és MeOH pedig hasonló hatást ért el minden koncentrációban. Radiolíziskor MeOH hatására minden vizsgált koncentrációban nagyobb mértékben csökkent a kezdeti átalakulási sebesség, mint t-BuOH jelenlétében: 1,0 kGy dózis hatására a  $\text{N}_2\text{O}$ -dal buborékoltatott oldatban a PhOH 95%-a bomlott el, míg 5000-szeres MeOH felesleg mellett csupán 2,5%-a (t-BuOH esetén 8%).



**19. ábra:** A PhOH kezdeti átalakulási sebessége ( $c_0=1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) különböző kiindulási koncentrációjú t-BuOH (■ és □), MeOH (■ és □), valamint i-PrOH (■) jelenlétében  $\text{N}_2\text{O}$ -dal telített oldatok VUV-fotólízisekor (V), illetve  $\gamma$ -radiolízisekor (R)

A  $\text{N}_2\text{O}$ -dal buborékoltatott oldatok esetén is a tapasztalt inhibíció magyarázata elsősorban a primer részecskék koncentrációjának számottevő csökkenése. A 15. táblázatban bemutatott befogási kapacitásokat tekintve elmondható, hogy a  $e_{\text{aq}}^-$ -ok közel 100%-a a  $\text{N}_2\text{O}$ -dal reagál alkoholok jelenlétében is, növelve ezáltal a  $\cdot\text{OH}$ -koncentrációt. Azonban a  $\cdot\text{H}$ -ért kompetíció alakul ki a  $\text{N}_2\text{O}$ , az alkoholok és a PhOH között: 10-szeres alkoholfelesleg mellett a VUV-fotólíziskor keletkező  $\cdot\text{H}$ -ök maximum negyede lép reakcióba a  $\text{N}_2\text{O}$ -dal, míg 76%-a a PhOH átalakulásához járul hozzá. Tovább növelve a gyökfogók koncentrációját azok nem csak a PhOH-lal, hanem a  $\text{N}_2\text{O}$ -dal is sikeresen versengenek a  $\cdot\text{H}$ -ért, azaz VUV-fotólízis során a  $\text{N}_2\text{O}$   $\cdot\text{OH}$ -koncentrációra kifejtett pozitív hatása egyre kevésbé nyilvánulhat meg. Következésképpen  $\text{N}_2\text{O}$  alkalmazásakor radiolízis esetén jelentősen nagyobb mértékű inhibíció lépett fel a gyökfogók alkalmazásakor, mint fotólíziskor: míg fotólíziskor mindkét alkohol esetén a 10-szeres alkoholfelesleg hatására



kb. 20%-kal kisebb kezdeti átalakulási sebesség jellemezte a PhOH bomlását, addig radiolíziskor ugyanennyi alkohol hatására felére csökkent a sebesség. A  $\cdot\text{OH}$ -fogóként használt alkoholok hatása  $\text{O}_2$  és  $\text{N}_2\text{O}$  esetén is megerősíti a  **$\cdot\text{OH}$ -ök meghatározó szerepét a PhOH átalakításában.**

**15. táblázat:** A PhOH ( $c_0=1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) relatív átalakulási sebessége, valamint az alkoholok reakcióihoz viszonyított relatív befogási kapacitások különböző kiindulási alkoholkoncentrációk esetén,  $\text{N}_2\text{O}$ -dal telített oldatokban

| $c_{\text{alkohol}}$<br>( $\times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) |             | PhOH relatív<br>átalakulási sebessége |                             | Relatív befogási kapacitás (%) |                 |         |                      |
|--|-------------|---------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------------|---------|----------------------|
|  |             |                                       |                             | $\cdot\text{OH}$               | $\cdot\text{H}$ |         |                      |
|  |             | $r_{\text{rel}}^{\text{VUV}^a}$       | $r_{\text{rel}}^{\gamma^a}$ | PhOH                           | PhOH            | Alkohol | $\text{N}_2\text{O}$ |
| –  | <b>0</b>    | 23,9 <sup>b</sup>                     | 60,8 <sup>b</sup>           | 100                            | 76              | –       | 24                   |
| <b>t-BuOH</b>  | <b>10</b>   | 0,79                                  | 0,47                        | 58                             | 76              | 0       | 24                   |
|  | <b>500</b>  | 0,41                                  | 0,11                        | 3                              | 73              | 5       | 22                   |
|  | <b>5000</b> | 0,30                                  | 0,08                        | 0                              | 50              | 34      | 16                   |
| <b>MeOH</b>  | <b>10</b>   | 0,85                                  | 0,30                        | 46                             | 76              | 0       | 24                   |
|  | <b>500</b>  | 0,52                                  | 0,06                        | 2                              | 61              | 20      | 19                   |
|  | <b>5000</b> | 0,29                                  | 0,01                        | 0                              | 22              | 71      | 7                    |
| <b>i-PrOH</b>  | <b>10</b>   | 0,58                                  | –                           | 30                             | 76              | 0       | 24                   |
|  | <b>500</b>  | 0,20                                  | –                           | 1                              | 35              | 54      | 11                   |
|  | <b>5000</b> | 0,07                                  | –                           | 0                              | 6               | 92      | 2                    |

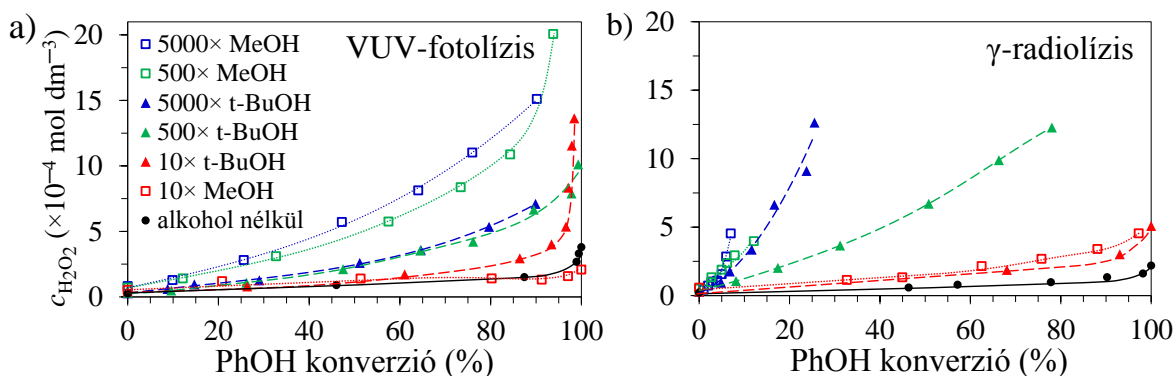
a:  $r_{\text{rel}} = r_0^{\text{MeOH/t-BuOH}} / r_0$ , ahol  $r_0^{\text{MeOH/t-BuOH}}$  a PhOH kezdeti átalakulási sebessége gyökfogy jelenlétében és  $r_0$  a PhOH gyökfogy nélkül mért kezdeti átalakulási sebessége.

b:  $r_0$  ( $\times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ )

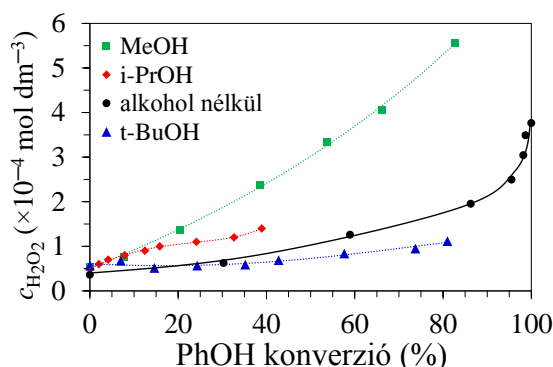
### 5.3.3. pH-változás és $\text{H}_2\text{O}_2$ -képződés

t-BuOH jelenlétében az oldatok kiindulási pH-ja megegyezett az alkohol nélküli oldatokban mérttel (pH=6,5-7,0), míg MeOH alkalmazásakor az oldatok pH-ja kisebb volt a besugárzás kezdetén (pH=5,5-6,3). Mindkét alkohol esetén az alkohol nélküli esetekhez hasonlóan változott az oldatok pH-ja: oxigénmentes oldatokban enyhe csökkenést mutatott,  $\text{O}_2$ -nel és  $\text{N}_2\text{O}$ -dal telített oldatokban pedig folyamatosan csökkent körülbelül pH=4-re.

Oxigénmentes körülmények között nem keletkezett számottevő koncentrációban  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $< 3,0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ). Jelentős  $\text{H}_2\text{O}_2$ -képződést csupán  $\text{O}_2$  és  $\text{N}_2\text{O}$  jelenlétében tapasztaltam, amely esetekben az alkohol koncentrációjának növelésével nőtt a keletkező  $\text{H}_2\text{O}_2$  mennyisége is (20. a), b) és 21. ábrák).  $\text{N}_2\text{O}$  és alkoholok együttes jelenlétében csupán MeOH hatására keletkezett számottevő mennyiségben  $\text{H}_2\text{O}_2$ , amelynek koncentrációja körülbelül fele akkora, mint az  $\text{O}_2$ -nel telített oldatban mért érték (21. ábra). A  $\text{H}_2\text{O}_2$  képződése a korábban már ismertetteknek megfelelően elsősorban a  $\text{HO}_2^{\cdot}/\text{O}_2^{\cdot-}$  rekombinációs reakcióihoz köthető.



**20. ábra:** A  $H_2O_2$ -koncentráció változása a PhOH konverzió ( $c_0=1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) függvényében különböző kiindulási koncentrájú *t*-BuOH ( $\blacktriangle$ ) vagy MeOH ( $\square$ ) jelenlétében, illetve távollétében ( $\bullet$ )  $O_2$ -nel telített oldatok **a)** VUV-fotolízisekor, illetve **b)**  $\gamma$ -radiolízisekor



**21. ábra:** A  $H_2O_2$ -koncentráció változása a PhOH konverzió ( $c_{0,PhOH}=1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) függvényében a PhOH-hoz mérten 5000-szeres feleslegben ( $c_{0,alkohol}=5,0 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ ) lévő *t*-BuOH ( $\blacktriangle$ ), MeOH ( $\blacksquare$ ), valamint *i*-PrOH ( $\blacklozenge$ ) jelenlétében és azok távollétében ( $\bullet$ )  $N_2O$ -dal telített oldatok VUV-fotolízisekor

$O_2$ -nel telített oldatokban mindkét módszer esetén MeOH jelenlétében több  $H_2O_2$  keletkezett, mint *t*-BuOH hatására (20. a) és b) ábra). Ez feltehetően részben annak a következménye, hogy míg a  $t$ -OOBuOH további átalakulása nem eredményez  $O_2^{\cdot-}$ -t [176], addig a MeOH-ból keletkező szerves peroxilgyökök egymással való reakciója során  $H_2O_2$  közvetlenül is képződhet (50).

Radiolíziskor 500- és 5000-szeres alkoholfelesleg esetén jelentősen nagyobb sebességgel keletkezik a  $H_2O_2$ , mint fotolíziskor. Ez vélhetően a két módszer során mért különböző mértékű pH-változással értelmezhető. Radiolízis esetében ugyanis az oldatok pH-ja (pH=5-6) egy egységgel meghaladja a VUV-fotolízis során mért értékeket (pH=4-5). Mindkét érték a  $HO_2^{\cdot}/O_2^{\cdot-}$  konjugált sav-bázis pár  $pK_a=4,8$  értékéhez közeli, azaz fotolízis során elsősorban  $HO_2^{\cdot}$ , míg radiolíziskor nagy PhOH konverzióig  $O_2^{\cdot-}$  formájában vannak jelen a  $HO_2^{\cdot}/O_2^{\cdot-}$ -ok. A  $HO_2^{\cdot}/O_2^{\cdot-}$ -ok diszproporciójának sebességi együtthatója szintén nagymértékben függ a pH-tól, amely a két módszernél eltérően alakul.

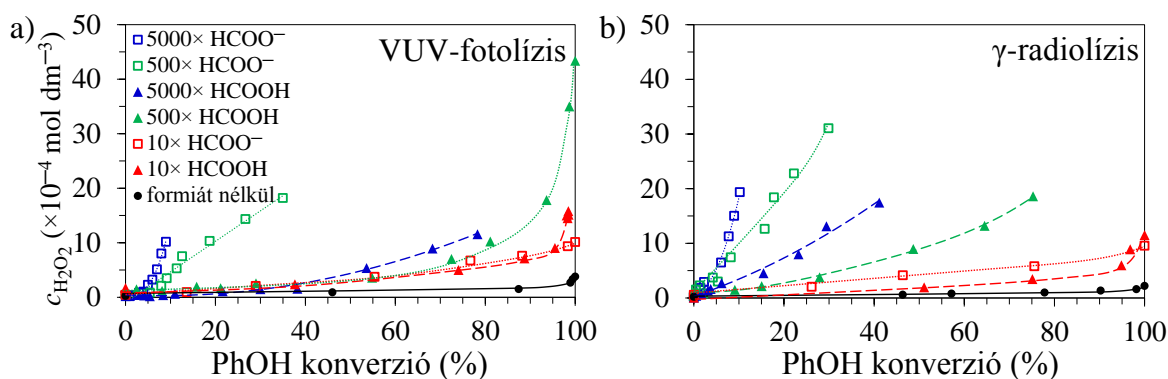
#### 5.4. HCOOH és HCOO<sup>-</sup>, valamint a pH hatása

Disszertációm ezen szakaszában a HCOOH és HCOO<sup>-</sup>, mint •OH-fogók hatását hasonlítom össze a PhOH fotolízise és radiolízise esetén. A HCOOH és HCOO<sup>-</sup> szintén nagy sebességgel ( $10^8$ - $10^9$  mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>) lép reakcióba a •OH-vel, azonban a •H-vel főként a HCOO<sup>-</sup>, e<sub>aq</sub><sup>-</sup>-nal pedig elsősorban a HCOOH reagál (13. táblázat). Ezen folyamatok során kis reaktivitású széncentrumú részecskék (•COOH (55 és 59) és CO<sub>2</sub><sup>•-</sup> (56 és 60)) keletkeznek.

##### 5.4.1. pH-változás és H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-képződés

Az eredmények bemutatását először a HCOOH és HCOO<sup>-</sup> jelenlétében bekövetkező pH-változások, illetve a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> képződésének tárgyalásával kezdem, ugyanis fontos ezek ismerete az értelmezések szempontjából. A HCOOH gyenge sav, ezért jelenlétében a PhOH oldatok kiindulási pH-ja minden koncentrációviszony esetén a savas tartományba esett (pH=3,4 (10×); 2,5 (500×); 2,0 (5000×)) és a kezdeti értéken maradt a besugárzások teljes ideje alatt. Ezzel szemben a HCOO<sup>-</sup> jelenlétében a kiindulási PhOH oldatok kémhatása enyhén lúgos volt az anion hidrolízise miatt (pH=7,3 (10×); 7,7 (500×); 8,2 (5000×)), valamint az oldatok pH-ja erőteljes növekedést mutatott (pH=11,5-12 értékig) a besugárzási idő/dózis függvényében. Ezt feltehetően elsősorban a HCOO<sup>-</sup>-ből képződő CO<sub>2</sub><sup>•-</sup> és e<sub>aq</sub><sup>-</sup> reakciója okozza, amely OH<sup>-</sup>-t eredményez ( $\text{CO}_2^{\bullet-} + \text{e}_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{HCO}_2^- + \text{OH}^-$ ,  $k=9,0 \times 10^9$  mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> [143]).

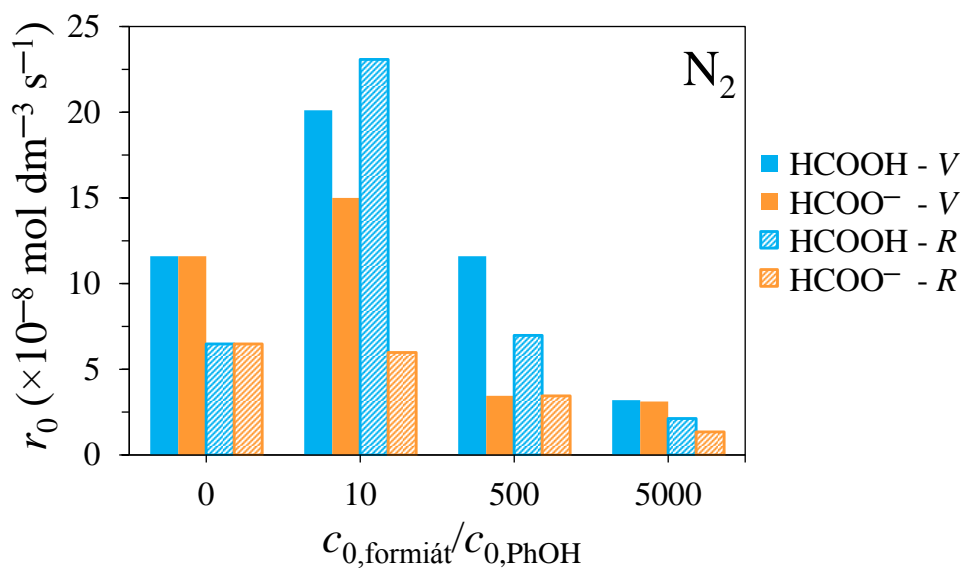
HCOOH és HCOO<sup>-</sup> esetén is csupán O<sub>2</sub> jelenlétében tapasztaltam jelentős H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-képződést, illetve a gyökfogók koncentrációjának növekedésével párhuzamosan nőtt a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mennyisége. A 22. a) és b) ábrán látható, hogy mindkét módszer esetén nagyobb koncentrációban jelenik meg a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a rendszerben HCOO<sup>-</sup> jelenlétében. Az oldatok pH-ját tekintve HCOOH alkalmazásakor HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, míg HCOO<sup>-</sup> jelenlétében annak deprotonált párja, O<sub>2</sub><sup>•-</sup> van jelen a rendszerben. Ez befolyásolja a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> képződésének sebességét, mivel ezen gyökök rekombinációjának sebességi együtthatója pH-függő. Mindkét gyökfogó alkalmazásakor az alkoholok esetén tapasztaltakhoz hasonlóan nagyobb sebességgel keletkezik a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> radiolíziskor, mint fotolíziskor. Az O<sub>2</sub> jelenlétében mért nagy H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-koncentrációk alátámasztják, hogy **a HO<sub>2</sub><sup>•</sup>/O<sub>2</sub><sup>•-</sup>-pár (melyek képződési sebessége a szerves anyag koncentrációjával nő) reakciói elsősorban a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> képződését eredményezik, hozzájárulásuk a szerves anyagok átalakulásához elhanyagolható.**



22. **ábra:** A  $\text{H}_2\text{O}_2$ -koncentráció változása a PhOH konverzió ( $c_0=1,0\times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) függvényében különböző kiindulási koncentrációjú  $\text{HCOOH}$  ( $\blacktriangle$ ) vagy  $\text{HCOO}^-$  ( $\square$ ) jelenlétében, illetve távollétében ( $\bullet$ )  $\text{O}_2$ -nel telített oldatok **a)** VUV-fotolízisekor, illetve **b)**  $\gamma$ -radiolízisekor

### 5.4.2. Oxigénmentes oldatok

$\text{N}_2$ -nel buborékolgatott oldatokban az alkoholok hatásához hasonlóan 10-szeres  $\text{HCOOH}$  és  $\text{HCOO}^-$  feleslegben is nagyobb kezdeti átalakulási sebességet tapasztaltam, mint a gyökfogók nélküli oldatokban (23. ábra).  $\text{HCOOH}$  esetében ez a hatás jelentősebbnek bizonyult: fotolíziskor 1,7-szeresére, radiolíziskor 3,6-szorosára nőtt a kezdeti átalakulási sebesség.  $\text{HCOO}^-$  jelenlétében csak VUV-fotolíziskor tapasztaltam enyhe (1,3-szoros) sebességnövekedést. Nagyobb  $\text{HCOO}^-$ -koncentrációk esetén azonban már mindkét gyökfogó csökkentette a PhOH átalakulási sebességét (16. táblázat).



23. **ábra:** A PhOH kezdeti átalakulási sebessége ( $c_0=1,0\times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) különböző kiindulási koncentrációjú  $\text{HCOOH}$  ( $\blacksquare$  és  $\square$ ), valamint  $\text{HCOO}^-$  ( $\blacksquare$  és  $\square$ ) jelenlétében oxigénmentes oldatok VUV-fotolízisekor (V), illetve  $\gamma$ -radiolízisekor (R)

**16. táblázat:** A PhOH ( $c_0=1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) relatív átalakulási sebessége, valamint a gyökfogók reakcióihoz viszonyított relatív befogási kapacitások különböző kiindulási gyökfogókoncentrációk esetén, oxigénmentes oldatokban ( $\cdot\text{OH}$  és  $\cdot\text{H}$  esetén csak a gyökfogó és a PhOH kompetícióját,  $e_{\text{aq}}^-$  esetén a  $\text{H}^+$ -ok reakcióit is figyelembe vettem)

| Gyökfogó<br>( $\times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) |             | PhOH relatív<br>átalakulási<br>sebessége |                  | pH <sup>b</sup> | Relatív befogási kapacitás (%)  |                             |                  |                 |                   |
|--|-------------|--|------------------|-----------------|---------------------------------|-----------------------------|------------------|-----------------|-------------------|
|  |             |  |                  |                 | $r_{\text{rel}}^{\text{VUV}^a}$ | $r_{\text{rel}}^{\gamma^a}$ | $\cdot\text{OH}$ | $\cdot\text{H}$ | $e_{\text{aq}}^-$ |
|  |             | PhOH                                     | PhOH             |                 |                                 |                             | PhOH             | $\text{H}^+$    | Gyökfogó          |
| –  | <b>0</b>    | 11,6 <sup>c</sup>                        | 6,5 <sup>c</sup> | 7,1             | 100                             | 100                         | 61               | 39              | –                 |
| HCOOH  | <b>10</b>   | 1,73                                     | 3,56             | 3,4             | 87                              | 100                         | 0                | 99              | 1                 |
|  | <b>500</b>  | 1,00                                     | 1,08             | 2,5             | 11                              | 89                          | 0                | 92              | 8                 |
|  | <b>5000</b> | 0,28                                     | 0,33             | 2,0             | 1                               | 44                          | 0                | 78              | 22                |
| HCOO <sup>-</sup>                                    | <b>10</b>   | 1,29                                     | 0,92             | 7,3             | 21                              | 45                          | 71               | 29              | 0                 |
|  | <b>500</b>  | 0,30                                     | 0,53             | 7,7             | 1                               | 2                           | 77               | 13              | 10                |
|  | <b>5000</b> | 0,27                                     | 0,21             | 8,2             | 0                               | 0                           | 42               | 2               | 56                |

a:  $r_{\text{rel}} = r_0^{\text{HCOOH/HCOO}^-} / r_0$ , ahol  $r_0^{\text{HCOOH/HCOO}^-}$  a PhOH kezdeti átalakulási sebessége gyökfogó jelenlétében és  $r_0$  a PhOH gyökfogó nélkül mért kezdeti átalakulási sebessége.

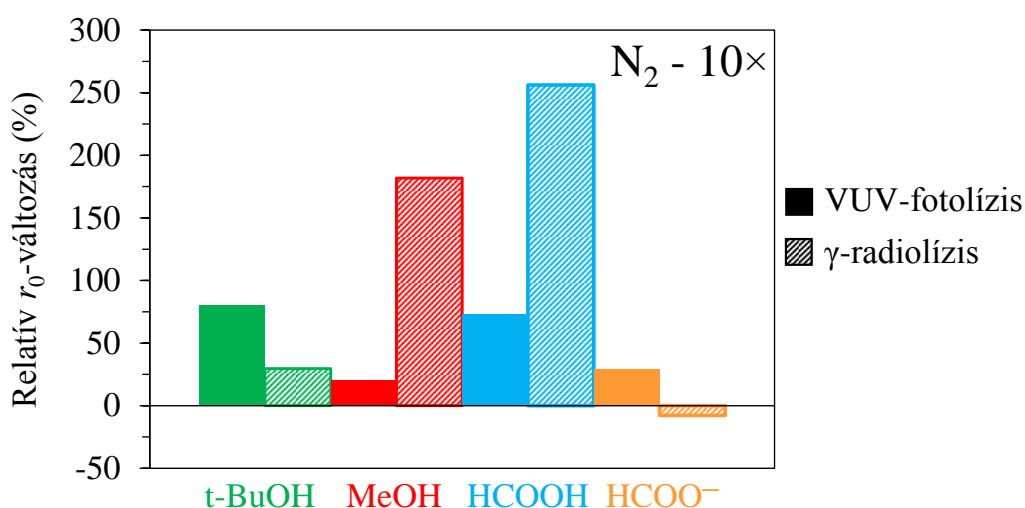
b: A táblázatban feltüntetett pH értékek a fotolízis és radiolízis esetén besugárzott oldatok kiindulási pH-jának átlaga.

c:  $r_0$  ( $\times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ )

Figyelembe véve a 16. táblázatban bemutatott relatív befogási kapacitásokat, azokban az esetekben növelték a gyökfogók az átalakulás sebességét, amelyekben a  $\cdot\text{OH}$ -ök és  $\cdot\text{H}$ -ök nagy része a PhOH-lal reagált és nem a gyökfogókkal. 10-szeres HCOOH-koncentráció esetén a  $\cdot\text{OH}$ -ök 87%-a, a  $\cdot\text{H}$ -ök pedig csaknem 100%-a a PhOH-lal reagál. Fotolíziskor és radiolíziskor is elsősorban  $\cdot\text{H}$ -ök vannak jelen a  $\cdot\text{OH}$ -ök mellett primer gyökként, hiszen radiolíziskor a kis pH miatt a  $e_{\text{aq}}^-$ -ok közel teljes hányada  $\cdot\text{H}$ -ké alakul. A HCOOH/HCOO<sup>-</sup> nagyobb koncentrációban az alkoholokhoz hasonlóan jelentősen csökkenti a primer gyökök koncentrációját. A belőlük képződő széncentrumú részecskék ( $\cdot\text{COOH}$  és  $\text{CO}_2^{\cdot-}$ ) pedig nem járulnak hozzá a PhOH átalakulásához. Az átalakulási sebesség növekedését az alkoholoknál leírtakkal analóg módon értelmezhetjük: a  **$\cdot\text{COOH}$  és  $\text{CO}_2^{\cdot-}$  feltehetően reakcióba lép a HCD $\cdot$  és DHCD $\cdot$  gyökökkel, ezáltal hatékonyan gátolva azok visszaalakulását PhOH-lá.**

Összevetve a vizsgált négy szerves gyökfogó hatását, a PhOH-hoz mérten 10-szeres koncentrációban oxigénmentes oldatokban mért eredmények (24. ábra) arra utalnak, hogy **az átalakulási sebesség növelés mértéke összefüggésben lehet a gyökfogók  $\cdot\text{H}$ -kel való reakcióinak sebességi együtthatójával.** VUV-fotolízis esetén ugyanis abban a két esetben tapasztaltam a legnagyobb kezdeti átalakulási sebességet gyökfogó jelenlétében (t-BuOH és HCOOH), amelyekben a  $\cdot\text{H}$ -kel (és részben a  $\cdot\text{OH}$ -kel) relatíve kis sebességi együtthatóval

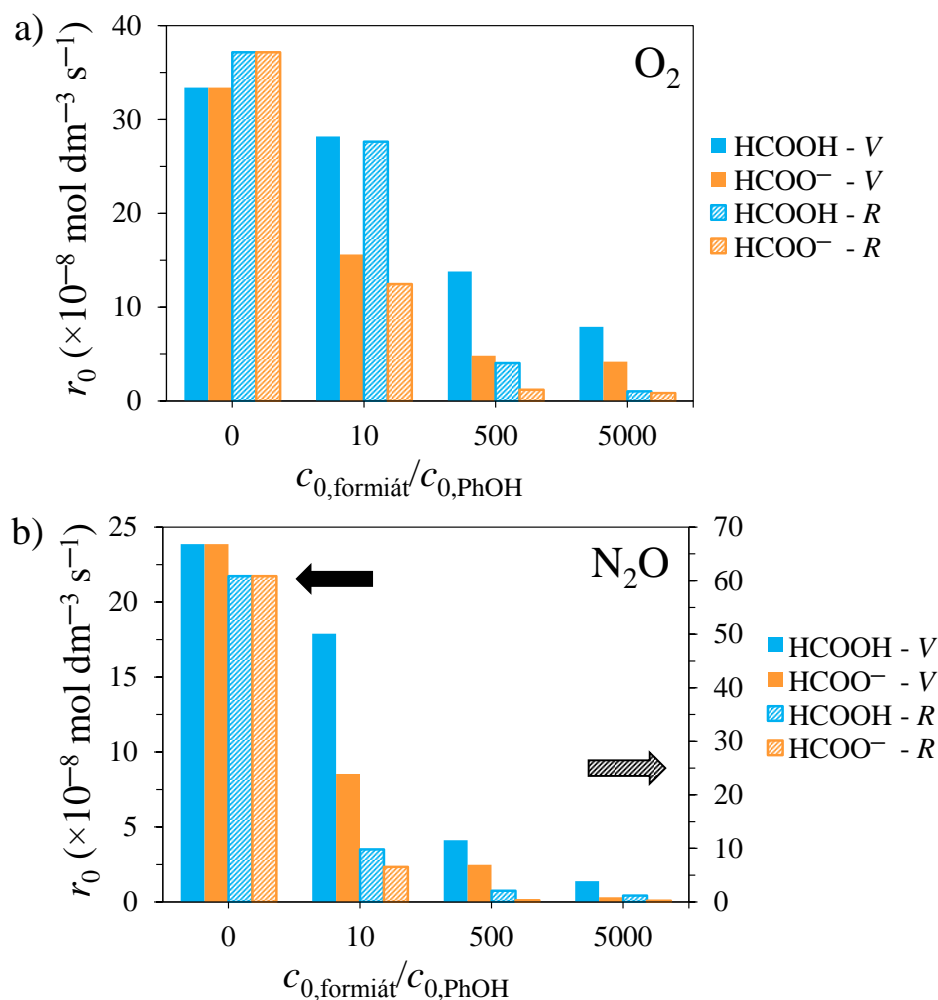
reagált a gyökfogó molekula. (A sebességi együttható t-BuOH és HCOOH  $10^5$ , míg a MeOH  $10^6$ , a HCOO<sup>-</sup> esetén pedig  $10^8$  mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> nagyságrendű.) Radiolízis során HCOOH és MeOH alkalmazásakor figyeltem meg jelentős sebességnövekedést, mivel ezekben az esetekben a savas pH miatt a e<sub>aq</sub><sup>-</sup>-ok nagy része átalakul a reaktívabb <sup>•</sup>H-ké (MeOH: 81%, HCOOH: 99%, 16. táblázat). A lúgos kémhatást előidéző HCOO<sup>-</sup>-nál viszont elhanyagolható ennek a reakciónak a jelentősége (29%), ezért kismértékben még csökkent is a PhOH átalakulási sebessége a gyökfogó nélküli esethez képest. Természetesen számos egyéb tényező (pl. <sup>•</sup>OH-befogási kapacitás, pH) is szerepet játszik ennek a sorrendiségnek a kialakulásában, azonban elmondható, hogy ezek a kísérletek a **<sup>•</sup>H PhOH átalakításában betöltött kiemelkedő szerepét igazolják.**



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

#### 5.4.3. O<sub>2</sub>-nel és N<sub>2</sub>O-dal telített oldatok

O<sub>2</sub>-nel és N<sub>2</sub>O-dal buborékolgatott oldatokban is, mindkét eljárás során, minden alkalmazott HCOOH, illetve HCOO<sup>-</sup> koncentrációnál jelentősen csökkent a PhOH kezdeti átalakulási sebessége (25. a) és b) ábra). Az alkoholok hatásához hasonlóan a gyökfogókoncentráció növelésével nőtt az inhibíció mértéke is.



**25. ábra:** A PhOH kezdeti átalakulási sebessége ( $c_0=1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) különböző kiindulási koncentrációjú HCOOH (■ és □), valamint HCOO<sup>-</sup> (■ és □) jelenlétében **a)** O<sub>2</sub>-nel telített, **b)** N<sub>2</sub>O-dal telített oldatok VUV-fotolízisekor (V), illetve  $\gamma$ -radiolízisekor (R)

A HCOOH és HCOO<sup>-</sup> jelenlétében tapasztalt inhibíció oka természetesen a primer részecskék koncentrációjának jelentős csökkenése: a  $\cdot\text{OH}$ -ök koncentrációja a gyökfogók nagy befogási kapacitásának köszönhetően, a  $\cdot\text{H}$ -ök koncentrációja pedig az oldott gázok és/vagy a gyökfogók reakciói miatt csökkent le. Az O<sub>2</sub> nem csupán a  $\cdot\text{H}$ -öt és e<sub>aq</sub><sup>-</sup>-t alakítja át HO<sub>2</sub> $\cdot$ /O<sub>2</sub><sup>-</sup>-ká, hanem a gyökfogókból képződő széncentrumú részecskéket is ( $\cdot\text{COOH}$  (63) és CO<sub>2</sub> $\cdot^-$  (64)). Ezek a **kis reaktivitású széncentrumú gyökök és peroxilgyökök pedig nem képesek kompenzálni a primer részecskék koncentrációjának nagymértékű csökkenését.** Ugyanakkor, mint azt már korábban leírtam, az O<sub>2</sub> jelenlétében megjelenő nagy H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-koncentráció (22. a) és b) ábra) azt bizonyítja, hogy a peroxilgyökök elsősorban a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-képződésben játszanak szerepet és hozzájárulásuk a PhOH átalakulásához elhanyagolható.

A  $e_{aq}^-$ -ok túlnyomó többsége  $N_2O$ -dal buborékoltatott rendszerben  $HCOOH$  és  $HCOO^-$  jelenlétében is  $\cdot OH$ -ké alakul, melyeket a gyökfogók (koncentrációjuktól függő mértékben) kis reaktivitású széncentrumú gyökökké konvertálnak. A  $\cdot H$ -nek azonban csupán egy része reagál a  $N_2O$ -dal. Nagyobb valószínűséggel játszódik le  $HCOOH$  jelenlétében a  $PhOH$  és  $\cdot H$ , míg  $HCOO^-$  jelenlétében a  $HCOO^-$  és  $\cdot H$  reakciója (17. táblázat). Részben ezzel értelmezhető, hogy a  $HCOO^-$  mindkét eljárás során, minden koncentrációban nagyobb mértékű csökkenést okozott a  $PhOH$  átalakulási sebességében, mint a  $HCOOH$ .  $N_2O$ -dal telített rendszerben megvizsgáltam az 1:1 arányú  $HCOO^-:PhOH$  koncentrációviszonyt is, és már ilyen kis gyökfogókoncentráció is 35%-kal kisebb bomlási sebességet eredményezett, mivel a  $HCOO^-$  a  $HCOOH$ -nál nagyobb hatékonysággal csapdázza nemcsak a  $\cdot OH$ -ket, hanem a  $\cdot H$ -ket is. A gyökfogók mellett az oldott gáz is csökkenti a  $\cdot H/e_{aq}^-$  koncentrációját, emiatt a  $HCOO^-$  nagy koncentrációban gyakorlatilag blokkolta a  $PhOH$  átalakulását.

**17. táblázat:** A  $PhOH$  ( $c_0=1,0 \times 10^{-4}$  mol  $dm^{-3}$ ) relatív átalakulási sebessége, valamint a relatív befogási kapacitások különböző kiindulási gyökfogókoncentrációk esetén,  $N_2O$ -dal telített oldatokban

| $c_{gyökfogó}$<br>( $\times 10^{-4}$<br>mol $dm^{-3}$ ) | PhOH relatív<br>átalakulási<br>sebessége |                                 | pH <sup>b</sup>   | Relatív befogási kapacitás (%) |      |          |        |           |       |        |     |
|---|--|---------------------------------|-------------------|--------------------------------|------|----------|--------|-----------|-------|--------|-----|
|   |  |                                 |                   | $\cdot OH$                     |      |          |        | $\cdot H$ |       |        |     |
|   | $r_{rel}^{VUV}$ <sup>a</sup>             | $r_{rel}^{\gamma}$ <sup>a</sup> |                   | PhOH                           | PhOH | Gyökfogó | $N_2O$ | Gyökfogó  | $H^+$ | $N_2O$ |     |
| –   | 0  | 23,9 <sup>d</sup>               | 60,8 <sup>d</sup> | 7,1                            | 100  | 76       | –      | 24        | –     | 0      | 100 |
| <b>HCOOH</b>  | 10                                       | 0,75                            | 0,16              | 3,4                            | 87   | 76       | 0      | 24        | 0     | 4      | 96  |
|   | 500                                      | 0,17                            | 0,03              | 2,5                            | 11   | 70       | 9      | 21        | 2     | 24     | 73  |
|   | 5000                                     | 0,06                            | 0,02              | 2,0                            | 1    | 38       | 50     | 12        | 13    | 46     | 42  |
| <b>HCOO<sup>-</sup></b>                                 | 10                                       | 0,36                            | 0,11              | 7,3                            | 21   | 39       | 49     | 12        | 0     | 0      | 100 |
|   | 500                                      | 0,10                            | 0,01              | 7,7                            | 1    | 2        | 98     | 0         | 0     | 0      | 100 |
|   | 5000                                     | 0,01                            | 0,00              | 8,2                            | 0    | 0        | 100    | 0         | 0     | 0      | 100 |

<sup>a</sup>:  $r_{rel} = r_0^{HCOOH/HCOO^-} / r_0$ , ahol  $r_0^{HCOOH/HCOO^-}$  a  $PhOH$  kezdeti átalakulási sebessége gyökfogó jelenlétében és  $r_0$  a  $PhOH$  gyökfogó nélkül mért kezdeti átalakulási sebessége.

<sup>b</sup>: A táblázatban feltüntetett pH értékek a fotolízis és radiolízis esetén besugárzott oldatok kiindulási pH-jának átlaga.

<sup>c</sup>:  $e_{aq}^-$  és  $PhOH$  reakciójának valószínűsége a befogási kapacitások alapján minimális.

<sup>d</sup>:  $r_0$  ( $\times 10^{-8}$  mol  $dm^{-3}$   $s^{-1}$ )

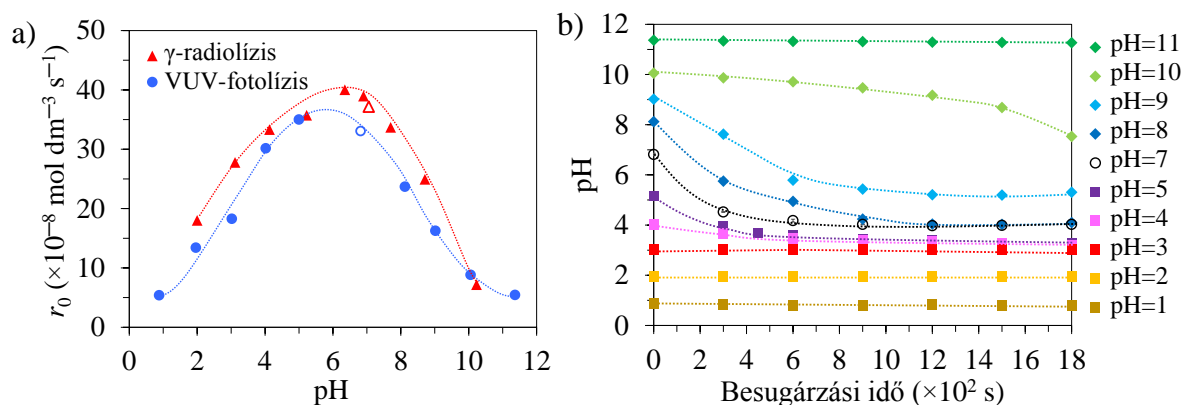
#### 5.4.4. A pH hatása a $PhOH$ átalakulási sebességére

Mivel a  $HCOOH$  és  $HCOO^-$  hozzáadása a  $PhOH$  oldathoz jelentősen megváltoztatta nem csak a gyökkészletet, hanem az oldat pH-ját is, célszerűnek láttam megvizsgálni a kiindulási pH hatását a  $PhOH$  kezdeti átalakulási sebességére. Az eddig bemutatott kísérleteim során az oldatok kiindulási pH-ja 2-8 között változott, vagyis abban a pH tartományban dolgoztam,



ahol a PhOH csaknem teljes mennyisége disszociálatlan formában van (9. ábra). A pH hatással lehet a primer részecskék koncentrációjára is azok protonálódásán/deprotonálódásán keresztül. A  $\cdot\text{OH}$  deprotonálódása csak erősen lúgos ( $\text{pH} > 12$ ) közegben játszódik le.  $\text{H}_3\text{O}^+$  hatására a  $e_{\text{aq}}^-$  protonálódik és  $\cdot\text{H}$ -ké alakul. Vagyis az általam alkalmazott kiindulási pH-kon a  $\cdot\text{OH}$  és a  $\cdot\text{H}$  deprotonálódása is gyakorlatilag elhanyagolható. A VUV-fotólízis során többnyire elhanyagolt jelentőségű  $e_{\text{aq}}^-$  képződésének kvantumhasznosítási tényezője (7) pH-függő, lúgos tartományban ( $\text{pH} > 9$ ) növekszik, míg  $\text{pH} < 4$  esetén értéke csökken [12, 25]. A semleges és lúgos pH-n  $\text{O}_2^{\cdot-}$  formában jelenlévő részecske már enyhén savas körülmények között protonálódik, azaz  $\text{HCOOH}$  jelenlétében  $\text{HO}_2^{\cdot}$ ,  $\text{HCOO}^-$  jelenlétében  $\text{O}_2^{\cdot-}$  formában van jelen. A  $\text{HCOOH}$ -ból és  $\text{HCOO}^-$ -ből képződő széncentrumú részecskék egyaránt főként deprotonált formában ( $\text{CO}_2^{\cdot-}$ ) vannak jelen. Összességében tehát az általam alkalmazott kiindulási pH-k által behatárolt tartományon belül elsősorban a  $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ , és a PhOH átalakulása szempontjából elhanyagolható reaktivitású  $\text{HO}_2^{\cdot}/\text{O}_2^{\cdot-}$ -ok koncentrációjának aránya változik a pH-val.

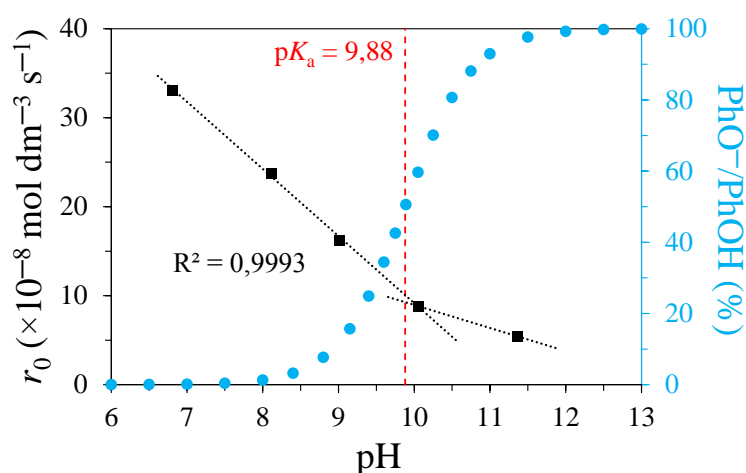
A pH hatásának vizsgálatokor fontos volt, hogy az oldathoz adalékanyagként adott savból, illetve lúgból ne képződjön olyan reaktív részecske, amely hozzájárulhat a PhOH átalakulásához (pl.  $\text{Cl}^{\cdot}$ ,  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ ,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,  $\text{NO}_3^{\cdot}$  [61]). Ezért a kiindulási PhOH oldatok pH-jának állításához  $\text{HClO}_4$ -at vagy  $\text{NaOH}$ -ot alkalmaztam. A **PhOH kezdeti átalakulási sebessége** mindkét módszer esetén **nagymértékben, maximum görbe szerint függött a besugárzott oldat kiindulási pH-jától**, maximális értékét  $\text{pH}=6$  körül érve el (26. a) ábra). A 26. b) ábrán bemutatott pH-profilokon látható az is, hogy hogyan változott az oldatok pH-ja VUV-fotólízis során.



**26. ábra:** **a)** A PhOH kezdeti átalakulási sebessége ( $c_0=1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) a pH függvényében  $\text{HClO}_4$ , valamint  $\text{NaOH}$  jelenlétében  $\text{O}_2$ -nel telített oldatok VUV-fotólízisekor ( $\bullet$ ) és  $\gamma$ -radiólízisekor ( $\blacktriangle$ ). **b)** A pH-változás a besugárzási idő függvényében különböző mennyiségű  $\text{HClO}_4$  ( $\blacksquare$ ), valamint  $\text{NaOH}$  ( $\blacklozenge$ ) jelenlétében  $\text{O}_2$ -nel telített PhOH oldatok ( $c_0=1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) VUV-fotólízisekor. Az üres szimbólumok ( $\circ$ ,  $\Delta$ ) jelölik a PhOH oldat „saját” pH-ján végzett bontási kísérleteket.

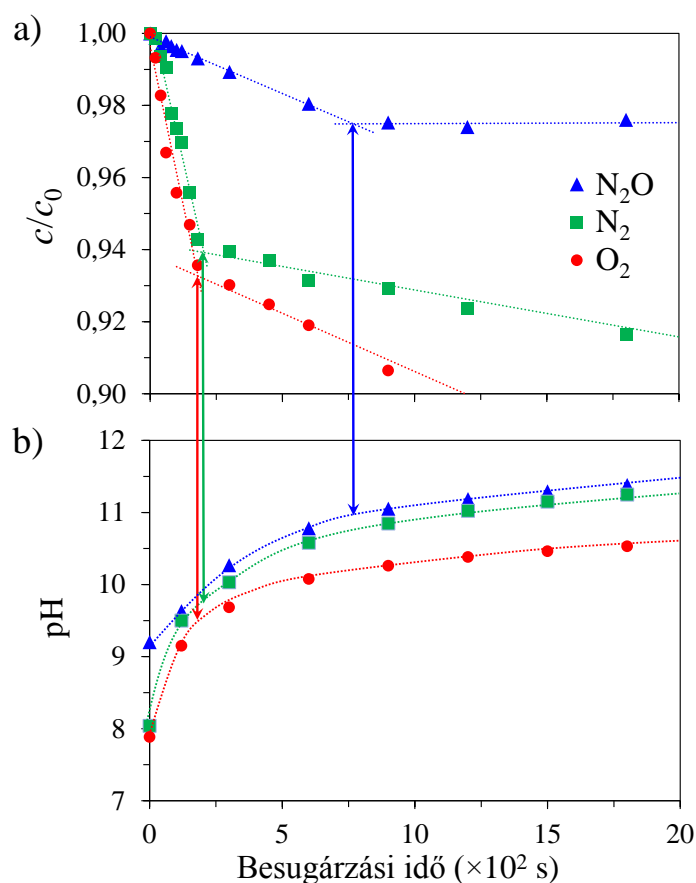
A PhOH és  $\cdot\text{OH}$  reakciójából képződő DHCD $\cdot$ -ből savas ( $\text{pH}<3$ ) vagy lúgos ( $\text{pH}>9$ ) közegben sav/bázis katalizált  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ -eliminációt követően kis reaktivitású  $\text{PhO}^\cdot$  képződik [50, 177].  $\text{O}_2$  jelenlétében a  $\text{PhO}^\cdot$ -képződés és peroxilgyök képződés (5. ábra (e) reakciója) között kompetíció alakul ki, azonban  $\text{pH}<3$  és  $\text{pH}>9$  esetén a  $\text{PhO}^\cdot$ -képződés a kedvezményezett [82]. A  $\text{PhO}^\cdot$ , mely a széncentrumú gyökökkel ellentétben  $\text{O}_2$ -nel nem reagál, H-absztrakciós reakció során visszaalakulhat PhOH-lá, ezáltal erőteljesen csökkentve a PhOH átalakulási sebességét.

A lúgos tartományban a pH növelésével lineárisan csökkentek az  $r_0$  értékek, majd egy nyhe törés figyelhető meg a PhOH  $\text{pK}_a$  értékének környékén (27. ábra). A PhOH-hoz hasonlóan a  $\text{PhO}^-$  is nagy sebességgel reagál  $\cdot\text{OH}$ -kel ( $k=9,6\times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$  [178]), tehát kizárólag a PhOH deprotonált formájának megjelenésével nem értelmezhető a jelenség. Erősen lúgos közegben azonban, ahogy korábban említettem, a  $\cdot\text{OH}$  deprotonálódik, a képződő  $\cdot\text{O}^-$  és  $\text{PhO}^-$  reakciójának sebességi együtthatója ( $k=6,5\times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$  [179]) pedig egy nagyságrenddel kisebb, mint a  $\cdot\text{OH}$  és PhOH reakciójáé. Tehát **az oldatok pH-ja a  $\cdot\text{OH}$  és a PhOH deprotonálódásán keresztül  $\text{pH}>10$  tartományban jelentősen csökkenti az átalakulási sebességet** [179]. Részben ez is hozzájárulhatott a  $\text{HCOO}^-$  jelenlétében tapasztalt jelentős átalakulási sebesség csökkenéshez. Érdeemes megjegyeznünk azt is, hogy  $\text{pH}=9,6$  felett a  $\cdot\text{H}$  is deprotonált, azaz  $\text{e}_{\text{aq}}^-$  formában van jelen, mely részecske a PhOH és a  $\text{PhO}^-$  átalakulása szempontjából is elhanyagolható reaktivitású ( $\text{PhO}^- + \text{e}_{\text{aq}}^-: k=4,0\times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$  [179]).



**27. ábra:** A PhOH kezdeti átalakulási sebessége ( $c_0=1,0\times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) NaOH jelenlétében  $\text{O}_2$ -nel telített oldatok VUV-fotolízisekor (■) és a PhOH/PhO $^-$  eloszlásgörbéje (●) a pH függvényében (A szaggatott vonal (---) a PhOH  $\text{pK}_a$  értékét jelöli)

Ahogy korábban említettem, a kezelt oldatok kiindulási pH-ja nagyobb kiindulási  $\text{HCOO}^-$ -koncentrációk esetén erőteljes növekedést mutatott (pH=11,5-12 értékig) a besugárzási idő/dózis függvényében. Az 5000-szeres koncentrációban jelenlévő  $\text{HCOO}^-$  esetén VUV-fotolíziskor törés látható a PhOH bomlási görbéin  $\text{N}_2$ -nel,  $\text{O}_2$ -nel és  $\text{N}_2\text{O}$ -dal buborékoltatott rendszerben is, mely pont után a PhOH átalakulási sebessége csökken (28. a) ábra). (Radiolíziskor a sugárforrás nagy dózisteljesítménye miatt a bomlásgörbék kezdeti szakaszán jelentősen kevesebb mérési pont készítésére volt lehetőség, mint fotolíziskor, ezért nem állapítható meg egyértelműen töréspont.) Az oldatok pH-profiljain szintén jelentős változás figyelhető meg pH=10 körül (28. b) ábra), amely egybevág a kinetikai görbék töréspontjával. Feltehetően ez a fentebb leírtak szerint elsősorban a  $\cdot\text{OH}$ , valamint a PhOH és a  $\cdot\text{H}$  deprotonálódásának következményével értelmezhető. A 23. és 25. ábrán látható átalakulási sebességeket a kezdeti, töréspont előtti szakaszok meredekségéből számoltam.



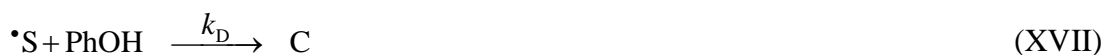
**28. ábra:** **a)** A PhOH koncentrációja ( $c_{0,\text{PhOH}}=1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) és **b)** a pH-változás a besugárzási idő függvényében a PhOH-hoz mérten 5000-szeres feleslegben lévő  $\text{HCOO}^-$  ( $c_{0,\text{HCOO}^-}=5,0 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ ) jelenlétében oxigénmentes (■),  $\text{O}_2$ -nel (●), illetve  $\text{N}_2\text{O}$ -dal (▲) telített oldatok VUV-fotolízisekor

### 5.5. A gyökfogó anyagokból képződő széncentrumú gyökök reaktivitása

A  $\cdot\text{OH}$ -gyökfogók a  $\cdot\text{OH}$ -kel történő reakciójuk során nem szolgáltatják vissza a bomlási lánc szempontjából aktív gyököket, hanem lényegesen kisebb reaktivitású gyököket hoznak létre. Ugyanakkor a szakirodalomban csupán elvétve találunk olyan tanulmányt, amely a gyökfogóként alkalmazott anyagokból keletkező széncentrumú gyököknek a célvegyület átalakulásában betöltött esetlegesen további szerepével foglalkozik. Ezen gyökök reaktivitása azonban számszerűsíthető. Érdeemes figyelembe venni azt is, hogy az ilyen szekunder gyökök felhalmozódhatnak a rendszerben és így már esetlegesen hozzájárulhatnak a célmolekula átalakulásához. Ebben a fejezetben az általam részletesen tanulmányozott négy szerves gyökfogó anyagból (t-BuOH, MeOH, HCOOH és  $\text{HCOO}^-$ ) H-absztrakció során képződő széncentrumú gyökök reaktivitását vizsgálok ( $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\text{COH}$ ,  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\cdot\text{COOH}$  és  $\text{CO}_2\cdot^-$ ) azok PhOH-lal való reakciója során.

A kinetikai vizsgálat szempontjából fontos, hogy úgy irányítsuk a rendszert, hogy a gyökkészlet a lehető legnagyobb mértékben egy típusú gyökféleséget tartalmazzon. Ennek érdekében olyan kísérleteket terveztem és végeztem el, melyekben ez a szempont a leginkább kielégíthető. A pontosan ismert gyökképződési sebesség és homogén gyökeloszlás miatt az 5.1 fejezetben bemutatotthoz hasonlóan ehhez a vizsgálathoz is a  $\gamma$ -radiolízis módszerét választottam. Figyelembe véve, hogy elsősorban a széncentrumú gyökök vizsgálata a cél, ezért  $\text{O}_2$  jelenléte nem kívánatos a peroxilgyökök képződése miatt. Ugyanakkor a  $\text{N}_2\text{O}$  a  $e_{\text{aq}}^-$ -okat  $\cdot\text{OH}$ -ké transzformálja, így a rendszer majdnem teljes gyökkészlete  $\cdot\text{OH}$ -ké alakítható. Mivel a gyökfogók és a PhOH  $\cdot\text{OH}$ -kel való reakcióinak sebességi együtthatói összemérhetők (13. táblázat), ezért kellően nagy (PhOH-éhoz képest 5000-szeres, azaz  $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ ) gyökfogókoncentrációt alkalmazva,  $\text{N}_2\text{O}$ -dal átbuborékolgatott oldatokban elérhető, hogy a primer  $\cdot\text{OH}$ -ök gyakorlatilag kizárólag a gyökfogóval reagáljanak. Így valóban csak az adott széncentrumú gyök képződésével kell számolnunk, azaz a PhOH átalakulása a gyökfogóból képződő gyökökkel való reakciók során megy végbe (emellett pedig a kétszeres hozamú  $\cdot\text{OH}$  hatását vehetjük összehasonlítási alapnak).

A kinetikai vizsgálat alapját képező lehetséges reakciók a következők: a rendszerben a  $\cdot\text{OH}$ -ök  $I_0$  gyökképződési sebességgel ( $9,6 \text{ kGy h}^{-1}$  dózisteljesítményt alkalmazva,  $1,7 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) keletkeznek, majd reagálhatnak a PhOH-lal (XIV), a belőle képződő bomlástermékekkel (XV), valamint a gyökfogó anyaggal (XVI). A gyökfogóból képződő széncentrumú gyök a PhOH-lal való reakció (XVII) vagy rekombinációs reakcióban (XVIII) tűnhet el a rendszerből.



ahol  $A, B, C = \text{PhOH}$ -ből származó (hidroxilált) termék,  $S = \text{gyökfogó}$ ,  $\cdot\text{S} = \text{gyökfogóból képződő széncentrumú gyök}$ .

Alkalmazva a „steady state” közelítést a  $\cdot\text{OH}$ -ök koncentrációját tekintsük stacionáriusnak:

$$\frac{d[\cdot\text{OH}]}{dt} = I_0 - k_A[\cdot\text{OH}][\text{PhOH}] - k_B[\cdot\text{OH}][\text{A}] - k_C[\cdot\text{OH}][\text{S}] \cong 0 \quad (\text{XIX})$$

Tételezzük fel, hogy a PhOH-ból képződő  $A$  termék (pontos szerkezetének tárgyalásától eltekintve) a PhOH-hoz hasonló sebességgel reagál a  $\cdot\text{OH}$ -ökkel ( $k_A = k_B$ ). Ugyanezen gondolatból kiindulva a PhOH és az  $A$  termék aktuális koncentrációjának összege megegyezik a PhOH kiindulási koncentrációjával ( $[\text{PhOH}] + [\text{A}] = [\text{PhOH}]_0$ ). Mindemellett tekintve, hogy  $S$  nagy feleslegben van jelen és feltételezve, hogy koncentrációja nem változik jelentősen a besugárzás során, a  $[\text{S}]$  kifejezésre használhatjuk a  $[\text{S}] = [\text{S}]_0$  közelítést. Alkalmazva tehát ezt a három egyszerűsítést a XX egyenletet kapjuk, melyből kifejezhető a  $[\cdot\text{OH}]$  (XXI).

$$\begin{aligned} 0 &= I_0 - k_A[\cdot\text{OH}]( [\text{PhOH}] + [\text{A}] ) - k_C[\cdot\text{OH}][\text{S}]_0 \\ &= I_0 - k_A[\cdot\text{OH}][\text{PhOH}]_0 - k_C[\cdot\text{OH}][\text{S}]_0 \end{aligned} \quad (\text{XX})$$

$$[\cdot\text{OH}] = \frac{I_0}{k_A[\text{PhOH}]_0 + k_C[\text{S}]_0} \quad (\text{XXI})$$

A PhOH időbeli koncentráció változására felírva és átrendezve a sebességi egyenletet egy olyan összefüggéshez jutunk, melyben szerepel a keresett  $k_D$  érték. Figyelembe véve, hogy a 5. ábrán bemutatott (a) és (b) reakciók során két DHCD<sup>•</sup> gyök diszproporciójából egy PhOH molekula átalakulása történik, ezért a PhOH visszaalakulásával való korrekciót az egyenlet elején 0,5-ös szorzóval fejezhetjük ki.

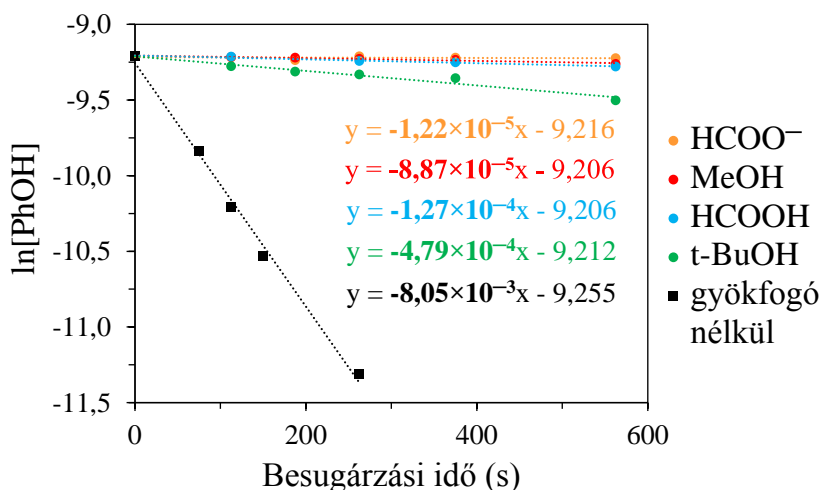
$$\begin{aligned} \frac{d[\text{PhOH}]}{dt} &= -0,5k_A[\cdot\text{OH}][\text{PhOH}] - k_D[\cdot\text{S}][\text{PhOH}] = -[\text{PhOH}](0,5k_A[\cdot\text{OH}] + k_D[\cdot\text{S}]) \\ &= -[\text{PhOH}] \underbrace{\left( \frac{0,5k_A I_0}{k_A[\text{PhOH}]_0 + k_C[\text{S}]} + k_D[\cdot\text{S}] \right)}_F \\ &\cong -[\text{PhOH}] \underbrace{\left( \frac{0,5k_A I_0}{k_A[\text{PhOH}]_0 + k_C[\text{S}]_0} \right)}_{F'} \end{aligned} \quad (\text{XXII})$$

Integrálva a XXII egyenletet a XXIII összefüggést kapjuk.

$$\ln[\text{PhOH}] = -Ft \cong -F't \quad (\text{XXIII})$$

A számoláshoz az ismeretlent tartalmazó  $F$  tagban hanyagoljuk el a  $k_D[\cdot\text{S}]$  tagot, azaz a széncentrumú gyök PhOH bontásához való hozzájárulását ( $k_D[\cdot\text{S}]=0$ ), így az  $F'$  tag már számolható a sebességi együtthatók és koncentrációk ismeretében ( $I_0=1,7 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ;  $k_A=k_{31}$ ,  $k_C=k_{39}$ ;  $k_{43}$ ;  $k_{55}$ ;  $k_{56}$ ;  $[\text{PhOH}]_0=1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $[\text{S}]_0=5,0 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ ). A valós rendszert leíró  $F$  tag viszont a  $k_D[\cdot\text{S}]$  tag hozzájárulását is magába foglalja. Tehát a kísérleti eredményként kapott bomlásgörbék alapján a PhOH-koncentráció logaritmusának időbeli csökkenését ábrázolva, a pontokra illesztett egyenesek meredeksége ( $M$ ) nagyobb, mint az elméleti  $F'$  értéke ( $M > F'$ ). A kiszámolt  $F'$  érték és a kísérleti eredményekből meghatározott tapasztalati  $M$  érték különbsége foglalja magába a  $k_D[\cdot\text{S}]$  tagot.

A 29. ábrán láthatók a kinetikai görbék, valamint az azokra illesztett egyenesek meredeksége, a 18. táblázatban pedig az egyes gyökfogó anyagok esetén meghatározott  $F'$  és  $M$  értékeket, illetve azok különbségét ( $\Delta_{M-F'}$ ) foglaltam össze. A számolt és mért értékek alapján a  $k_D[\cdot\text{S}]$  tag hozzájárulása igencsak kicsiny, valamint a széncentrumú gyökök reaktivitási sorrendje a PhOH-lal a következő:  $t\text{-}\cdot\text{BuOH} > \cdot\text{CH}_2\text{OH} \sim \cdot\text{COOH} > \text{CO}_2\cdot^-$ . Mindez alátámasztja és megerősíti azt a feltételezést, miszerint ezen széncentrumú gyökök hozzájárulása a PhOH átalakulásához meglehetősen kicsi és a primer részecskék szerepéhez képest elhanyagolható.



29. ábra: A PhOH-koncentráció ( $c_0=1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) logaritmus a besugárzási idő függvényében  $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$  gyökfogó jelenlétében (●), illetve távollétében (■)  $\text{N}_2\text{O}$ -dal telített oldatokban  $\gamma$ -radiolízis során

18. táblázat: Az elméleti  $F'$  értékek és a kísérletileg meghatározott  $M$  értékek, valamint azok különbsége az egyes alkalmazott gyökfogó anyagok esetén

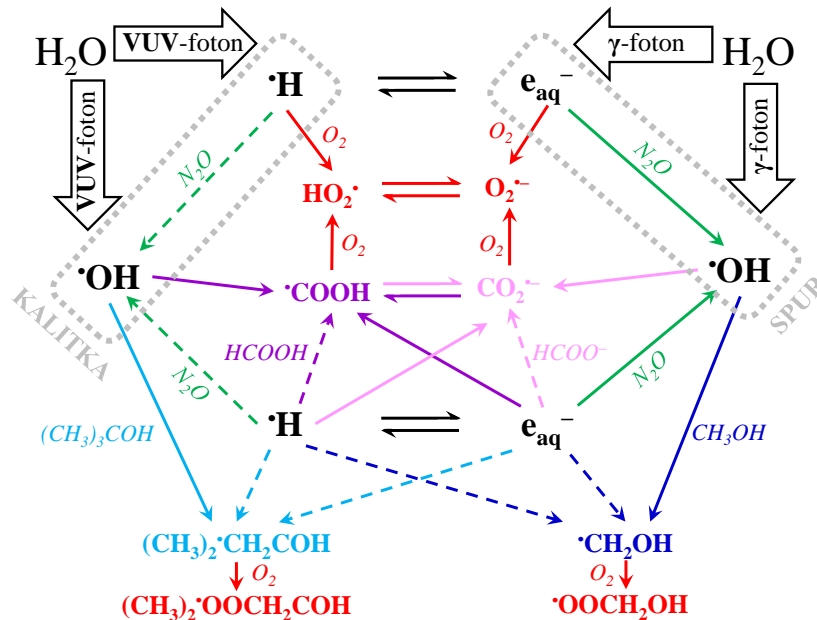
| Gyökfogó anyagok  | $F'$                   | $M$                    | $\Delta_{M-F'}$       |
|-------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|
| t-BuOH            | $-2,37 \times 10^{-5}$ | $-4,79 \times 10^{-4}$ | $4,55 \times 10^{-4}$ |
| MeOH              | $-1,47 \times 10^{-5}$ | $-8,87 \times 10^{-5}$ | $7,40 \times 10^{-5}$ |
| HCOOH             | $-1,08 \times 10^{-4}$ | $-1,27 \times 10^{-4}$ | $1,81 \times 10^{-5}$ |
| HCOO <sup>-</sup> | $-4,46 \times 10^{-6}$ | $-1,22 \times 10^{-5}$ | $7,72 \times 10^{-6}$ |

Feltételezve, hogy  $\cdot\text{S}$  gyökök  $\sim 2 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$  sebességi együtthatóval rekombinálnak (XVIII), a  $\cdot\text{S} + \text{PhOH}$  reakciók (XVII) sebességi együtthatóinak nagyságrendje t-BuOH esetén  $10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ -nek, a MeOH és HCOOH esetén  $10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ -nek, és a HCOO<sup>-</sup>-ből keletkező gyöké  $10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ -nek adódik. A becsült értékek nagyságrendekkel kisebbek a primer gyökök sebességi együtthatóinál, azaz ezen széncentrumú gyökök hozzájárulása a PhOH átalakulásához az általam vizsgált esetekben elhanyagolható.

Ugyanezt a számolást elvégeztem a kisebb gyökfogókoncentrációk esetére is, azonban azokban az esetekben nem feltétlenül teljesül a  $[\text{S}]=[\text{S}]_0$  közelítés, hiszen maga a gyökfogó koncentrációja is csökken a gyökös reakciók során. Ennek megfelelően 10-szeres feleslegben minden gyökfogó esetén a  $M < F'$  reláció adódik.

## 6. Összefoglalás

Disszertációmban elsősorban a PhOH, részben a COU vizes oldatainak ( $c_0=1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) VUV-fotolízise és  $\gamma$ -radiolízise során képződő gyökkészletet befolyásoltam különböző gyökátalakító és gyökfogó anyagok jelenlétében ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , t-BuOH, MeOH, HCOOH és  $\text{HCOO}^-$ , 30. ábra) és vizsgáltam az egyes részecskék reaktivitását és a PhOH átalakításában betöltött szerepét.



**30. ábra:** A víz VUV-fotolízisekor és  $\gamma$ -radiolízisekor képződő primer és szekunder gyökök és átalakításuk a különböző gyökátalakító és gyökfogó anyagok jelenlétében (szaggatott vonal jelöli a kisebb sebességgel lejátszódó folyamatokat)

Mind a VUV-fotolízis, mind a  $\gamma$ -radiolízis kísérletek során az  $\text{O}_2$  és  $\text{N}_2\text{O}$  is jelentősen növelte a PhOH átalakulási sebességét az oxigénmentes esethez viszonyítva ( $\text{O}_2$ : fotolíziskor 2,9-szeresére, radiolíziskor 5,7-szeresére,  $\text{N}_2\text{O}$ : fotolíziskor 2,1-szeresére, radiolíziskor 9,4-szeresére). Az  $\text{O}_2$  pozitív hatását a bomlási sebességre elsősorban a szerves peroxilgyökök képződésével, ennek következtében pedig a PhOH-ból képződő széncentrumú gyökök (DHCD• és HCD•) visszaalakulásának gátlásával értelmeztem. Radiolíziskor közel kétszer akkora mértékű volt az  $\text{O}_2$  pozitív hatása, mint VUV-fotolíziskor. Ezt a különbséget feltehetően a két módszer gyökeloszlásra vonatkozó homogenitása közötti igen jelentős eltérés okozza. Fotolíziskor ugyanis a VUV-fénnyel besugárzott kis oldattérfogatban a •OH és •H (következésképpen a DHCD• és HCD•) koncentrációja igen nagy, az oldott  $\text{O}_2$ -koncentráció pedig a peroxilgyökök képződése miatt erőteljesen lecsökken. Ennek következtében az  $\text{O}_2$  nem fejtheti ki olyan mértékben a pozitív



hatását, mint a  $\gamma$ -radiolízisnél, ahol a gyökkoncentráció és az oldott  $O_2$ -koncentráció homogénnek tekinthető. A  $N_2O$  jelenlétében tapasztalt bontási sebességnövekedés elsősorban a nagyobb  $\cdot OH$ -koncentrációval magyarázható, ami fotolízis esetén jelentősen kisebb mértékben nyilvánult meg, mint radiolíziskor, köszönhetően a  $N_2O$  és  $\cdot H$  viszonylag kis (fotolíziskor), valamint a  $N_2O$  és  $e_{aq}^-$  nagy sebességű reakciójának (radiolíziskor).

Figyelembe véve, hogy a PhOH átalakulásában a  $\cdot OH$ -ök játszanak elsődleges szerepet, a  $\cdot OH$ -képződés sebességének tanulmányozása érdekében a COU átalakulását, illetve az abból képződő fluoreszcens termék (7HC) keletkezését is vizsgáltam különböző reakciókörülmények között. Mindkét oldott gáz ( $O_2$  és  $N_2O$ ) hatására jelentősen nagyobb koncentrációban keletkezett a 7HC, mint a  $N_2$ -nel buborékoltatott rendszerben, valamint  $O_2$  jelenlétében képződött a legnagyobb sebességgel és mennyiségben  $\cdot OH$ . Eredményeim rávilágítottak arra, hogy a két módszer  $O_2$ -koncentrációra vonatkozó homogenitás különbsége a COU bontása és a  $\cdot OH$  képződése során is megmutatkozik. Bebizonyítottam ugyanis, hogy míg radiolíziskor a homogén  $O_2$ -eloszlásnak köszönhetően elsősorban peroxilgyök képződésén keresztül történik a 7HC keletkezése, addig VUV-fotolízisnél az oxigénmentes körülmények között jellemző dizmutáción keresztüli 7HC-képződésnek is lehet szerepe  $O_2$ -nel buborékoltatott oldatban. Oldott gázok jelenlétében 10-20%-kal csökkent a bontási sebesség, amit az  $O_2$  és  $N_2O$  reakciói által lecsökkent  $e_{aq}^-$  és  $\cdot H$ -koncentrációval értelmeztem. Ennek negatív hatását a nagyobb  $\cdot OH$ -koncentráció nem volt képes ellensúlyozni. Ez alapján a  $e_{aq}^-$ -nak és a  $\cdot H$ -nek is meghatározó szerepe van a COU bontásában.

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

A továbbiakban gyökfogók (t-BuOH, MeOH, HCOOH,  $HCOO^-$  és részben az i-PrOH) hatását vizsgáltam (a PhOH-hoz mérten 10-szeres, 500-szoros és 5000-szeres feleslegben) a PhOH átalakulási sebességére  $N_2$ -nel,  $O_2$ -nel és  $N_2O$ -dal átbuborékoltatott oldatokban. Ennek során meglepő tapasztalat volt, hogy 10-szeres feleslegben, oxigénmentes körülmények között, mindkét módszer esetén, mindegyik gyökfogó a PhOH átalakulási sebességének növekedését okozta a gyökfogó nélküli esethez képest (radiolíziskor a MeOH és HCOOH 3-szorosára, fotolíziskor a t-BuOH közel 2-szeresére növelte a bomlási

sebességet). Ezekben az esetekben a PhOH átalakításában meghatározó szerepet játszó  $\cdot\text{OH}$ -ök döntő többsége a gyökfogókkal reagál, a  $\cdot\text{H}$ -ök viszont még viszonylag nagymértékben hozzájárulnak a PhOH átalakulásához. A gyökfogókból képződő széncentrumú gyökök ( $t\text{-}\cdot\text{BuOH}$ ,  $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{COOH}$ ,  $\text{CO}_2\cdot^-$ ) nem járulnak hozzá közvetlenül a PhOH átalakulásához, azonban reakciójuk a  $\text{HCD}\cdot$  és  $\text{DHCD}\cdot$  gyökökkel erőteljesen akadályozza azok egymással való rekombinációját és diszproporcióját, ami részben a PhOH-lá történő visszaalakulást eredményezné. Így végeredményben a gyökfogók a primer gyökök koncentrációjának csökkentése ellenére, bizonyos koncentrációviszonyok mellett növelik a PhOH átalakulási sebességét. Amennyiben minden primer gyök koncentrációja jelentősen lecsökken a gyökfogó hatására, akkor ezt a negatív hatást már nem képes kompenzálni a PhOH visszaalakulásának gátlásában megnyilvánuló pozitív hatás. Növelve a PhOH:gyökfogó arányt 1:500-ra és 1:5000-re, a  $\cdot\text{OH}$  és  $\cdot\text{H}$  PhOH átalakulásában betöltött szerepe jelentősen visszaszorul, ennek következtében pedig a kezdeti átalakulási sebesség csökken.

$\text{O}_2$ -nel és  $\text{N}_2\text{O}$ -dal buborékoltatott oldatokban számottevően csökkent (a gyökfogó koncentrációjának növelésével egyre nagyobb mértékben) a PhOH átalakulási sebessége a gyökfogó nélküli esethez képest, mindkét módszer esetén. Ennek elsődleges oka, hogy a  $\cdot\text{OH}$ -ök koncentrációja mellett a  $\cdot\text{H}/e_{\text{aq}}^-$ -ok koncentrációja is jelentősen csökken a gyökfogókkal, valamint az oldott gázokkal való reakcióik miatt. Az  $\text{O}_2$  a peroxilgyökök képződésén keresztül eleve megakadályozza a  $\text{DHCD}\cdot$  visszaalakulását PhOH-lá, illetve a gyökfogókból képződő széncentrumú gyököket is peroxilgyökökké alakítja át, így azok pozitív hatása nem érvényesülhet. A  $\text{N}_2\text{O}$ -dal buborékoltatott oldatokban a  $\cdot\text{H}$ -ért kompetíció alakul ki a  $\text{N}_2\text{O}$ , a gyökfogó és a PhOH között, azaz VUV-fotolízis során a  $\text{N}_2\text{O}$   $\cdot\text{OH}$ -koncentrációra kifejtett pozitív hatása kevésbé nyilvánul meg. Ennek következtében  $\text{N}_2\text{O}$  alkalmazásakor radiolízis esetén jelentősen nagyobb mértékű inhibíció lépett fel a gyökfogók alkalmazásakor, mint fotolíziskor. Oldott  $\text{O}_2$  és  $\text{N}_2\text{O}$  jelenlétében a gyökfogók elsősorban a  $\cdot\text{OH}$ -kért való kompetíción keresztül fejtik ki hatásukat a PhOH átalakulási sebességére.

$\text{HCOOH}$  és  $\text{HCOO}^-$  hatásának vizsgálatakor megfigyeltem, hogy a  $\text{HCOOH}$  jelenlétében mindkét eljárás során minden koncentrációviszonyban és mindhárom oldott gáz jelenléte mellett jelentősen nagyobb sebességgel bomlott a PhOH, mint  $\text{HCOO}^-$  alkalmazásakor. Ez az eltérés a  $\text{HCOO}^-$  nagyobb  $\cdot\text{OH}$ - és  $\cdot\text{H}$ -befogási kapacitásán kívül az oldatok pH-jának különbségével magyarázható.  $\text{HCOOH}$  jelenlétében ugyanis erősen lecsökkent (pH=2-3), míg  $\text{HCOO}^-$  hatására a bontás előrehaladtával nagymértékben nőtt az oldatok pH-ja

(pH=11-12). Megállapítottam, hogy a PhOH kezdeti átalakulási sebessége mindkét módszer esetén nagymértékben, maximum görbe szerint függ a besugárzott oldat kiindulási pH-jától, maximális értékét pH=6 körül érve el. Ezt a kisebb reakcióképességű  $\cdot\text{O}^-$  és  $\text{PhO}^-$ , illetve a H-absztrakció során PhOH-lá visszaalakuló  $\text{PhO}\cdot$ -ök arányának növekedésével értelmeztem.

Az  $\text{O}_2$ -nel és  $\text{N}_2\text{O}$ -dal buborékoltatott oldatok besugárzása során jelentős koncentrációban képződött  $\text{H}_2\text{O}_2$  a rendszerben, elsősorban a  $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2^{\cdot-}$  rekombinációs reakcióinak eredményeként.  $\text{O}_2$ -nel telített oldatokban a gyökfogók kiindulási koncentrációjának növelésével nőtt a  $\text{H}_2\text{O}_2$ -koncentráció, ami a keletkező szerves peroxilgyökök, és azok átalakulásának következtében megnőtt  $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2^{\cdot-}$ -koncentrációval magyarázható.

Célkitűzéseimnek megfelelően megvizsgáltam a képződő kis reaktivitású gyökök PhOH átalakulásában betöltött szerepét is. A  $\gamma$ -radiolízis módszerét használva  $\text{HCOOH}$  és  $\text{HCOO}^-$  jelenlétében meghatároztam a  $\text{HO}_2\cdot$  és PhOH közti reakció sebességi együtthatóját ( $k_{\text{HO}_2\cdot+\text{PhOH}} = (2,7 \pm 1,2) \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ ). Megállapítottam, hogy ezen részecske szerepe a PhOH átalakulásában elhanyagolható a primer gyökök jelenlétében. A szerves gyökfogó anyagokból képződő széncentrumú gyökök PhOH-lal szembeni reakcióképességét is tanulmányoztam, a gyökfogókat megfelelő koncentrációban alkalmazva. Az utóbbi széncentrumú gyökök reakciósebességi együttható értékei  $10^2$ - $10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$  tartományba esnek és a következő reaktivitás sorrend jellemzi azokat:  $t\text{-BuOH} > \cdot\text{CH}_2\text{OH} \sim \cdot\text{COOH} > \text{CO}_2^{\cdot-}$ . Bemutattam, hogy a széncentrumú gyökök szerepe szintén elhanyagolható a primer részecskék reakcióihoz viszonyítva.

## 7. Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

**1. A PhOH és a COU VUV-fotolízise és  $\gamma$ -radiolízise során az O<sub>2</sub> pozitív (bomlási sebesség növelő) hatását elsősorban a peroxilgyökök képződésén keresztül fejtí ki. Ez a hatás VUV-fotolízis során sokkal kevésbé nyilvánul meg, mint  $\gamma$ -radiolízisnél, amit az O<sub>2</sub>-koncentrációnak a VUV-fénnyel besugárzott oldatokra jellemző inhomogenitásával értelmeztem.**

Az O<sub>2</sub> hatékonyan gátolja a ciklohexadienil típusú gyökök visszaalakulását PhOH-lá azáltal, hogy a széncentrumú gyökökre nagy sebességgel addicionálódva, peroxilgyökök képződésén keresztül új reakcióutakat nyit meg azok átalakulására. Fotolíziskor a VUV-fénnyel besugárzott vékony (0,035 mm) rétegben a primer gyökök ( $\cdot$ OH és  $\cdot$ H), valamint a reakcióik során képződő széncentrumú gyökök koncentrációja igen nagy. A széncentrumú gyökök O<sub>2</sub>-nel reagálva csökkentik a rendszer oldott O<sub>2</sub>-koncentrációját. Dolgozatomban kimutattam ennek az inhomogenitásnak a jelentőségét mind a PhOH, mind a COU fotolízisekor, ugyanakkor  $\gamma$ -radiolízisnél ez az inhomogenitás nem jelentkezik. A két módszer gyökeloszlása közötti eltérés miatt az O<sub>2</sub> peroxilgyök képződésre visszavezethető pozitív hatása VUV-fotolíziskor kevésbé mutatkozott meg, amit az O<sub>2</sub>-koncentráció inhomogenitásával értelmeztem.

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

A sebességi együttható meghatározáshoz a  $\gamma$ -radiolízis módszerét használtam, HCOOH és HCOO<sup>-</sup> gyökfogókat megfelelő koncentrációban alkalmazva. (1. közlemény) Eredményeim bizonyították, hogy a HO<sub>2</sub> $\cdot$ /O<sub>2</sub> $\cdot^-$ -ök elsősorban a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-képződésben játszanak szerepet és hozzájárulásuk a PhOH átalakulásához elhanyagolható. (2. és 3. közlemény)

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

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

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

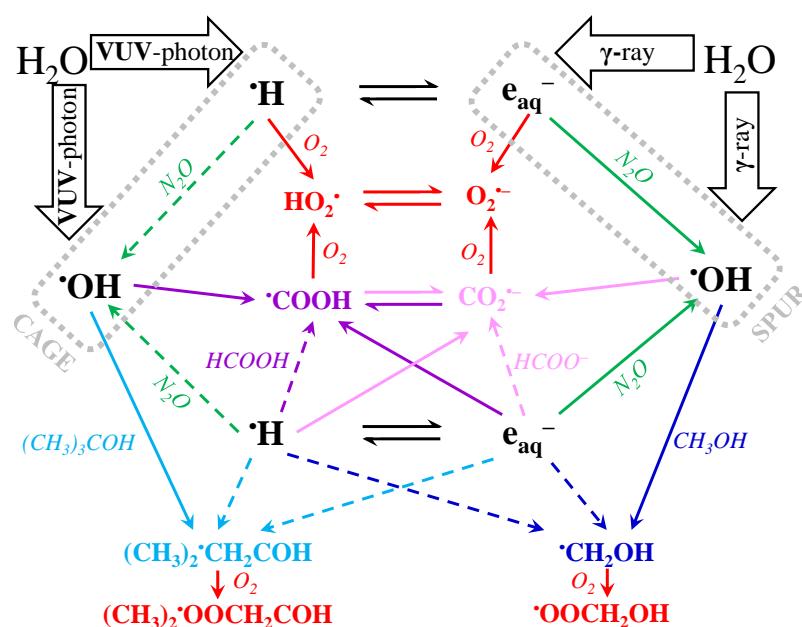
Oxigénmentes körülmények között a gyökfogyók (t-BuOH, MeOH, HCOOH) növelték a PhOH átalakulási sebességét, amit ezen gyökfogyókból képződő gyökök és a DHCD $^\bullet$  gyökök reakciójával értelmeztem, ami akadályozza a DHCD $^\bullet$  gyökök visszaalakulását PhOH-lá. Mindez elsősorban kisebb (1:10 =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

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

Az  $\text{O}_2$  mindkét módszernél 80%-kal, a  $\text{N}_2\text{O}$  pedig radiolíziskor 80%, fotolíziskor 60%-kal csökkentette a PhOH koncentrációjának egy nagyságrenddel való csökkentéséhez szükséges elektromos energiát. Ugyanakkor a COU esetében az oldott gázoknak nem volt számottevő hatásuk. Mindez elsősorban a  $e_{\text{aq}}^-$  COU átalakulásában betöltött meghatározó, és a PhOH átalakulásában betöltött elhanyagolható szerepére vezethető vissza.

## 8. Summary

In the dissertation the radical set formed during the VUV photolysis and  $\gamma$  radiolysis of mainly phenol (PhOH), partly coumarin (COU) ( $c_0=1,0 \times 10^{-4}$  mol dm $^{-3}$ ) were influenced by various radical transfers and scavengers ( $O_2$ ,  $N_2O$ , tert-butanol (t-BuOH), methanol (MeOH), formic acid (HCOOH) and sodium formate ( $HCOO^-$ ), Figure 31) in aqueous solutions. Additionally, the reactivity and the roles of the different species in PhOH transformation were investigated.



**Figure 31:** The primary and secondary radicals formed during the VUV photolysis and  $\gamma$  radiolysis of water in the presence of various radical transfer and scavenger materials and their conversions (the dashed lines signify the lower rate processes)

For both VUV photolysis and  $\gamma$  radiolysis, the presence of  $O_2$  and  $N_2O$  increased the transformation rate of PhOH significantly, when compared to the  $O_2$  free cases ( $O_2$ : during photolysis 2.9, during radiolysis 5.7 times increase,  $N_2O$ : during photolysis 2.1, during radiolysis 9.4 times increase). The positive effect of  $O_2$  on the degradation rate was explained by the inhibition of reformation of carbon-centred radicals (DHCD $\cdot$  and HCD $\cdot$ ) produced from PhOH. During radiolysis, the positive effect of  $O_2$  is twice as large as in case of VUV photolysis. This difference is most likely caused by the significant difference in the homogeneity of the distribution of the radicals. During photolysis, in the small irradiated solution volume the  $\cdot OH$  and  $\cdot H$  (and therefore DHCD $\cdot$  and HCD $\cdot$ ) concentration is very high, and the dissolved  $O_2$  concentration decreases significantly due to the formation of peroxy radicals. Because of this, the  $O_2$  cannot exert its positive effect, as in case of

$\gamma$  radiolysis, where the concentration of radicals and the dissolved  $O_2$  can be considered homogeneous. The increase in transformation rate in the presence of  $N_2O$  can be explained by the increased  $\cdot OH$  concentration, which in case of photolysis manifests to a significantly lesser extent than in case of radiolysis, due to the low reaction rate of  $N_2O$  and  $\cdot H$  (during photolysis) and the high reaction rate of  $N_2O$  and hydrated electron (during radiolysis).

Considering that  $\cdot OH$  radicals play the primary role in the transformation of PhOH, the transformation of COU and its forming fluorescent intermediate (7HC) under different conditions was studied for the investigation of the  $\cdot OH$  formation rate. Both of the dissolved gases ( $O_2$  and  $N_2O$ ) caused an increase in the concentration of the forming 7HC, as compared to the  $N_2$  saturated system.  $\cdot OH$  was produced at the highest rate and in the highest quantity when the dissolved gas was  $O_2$ . The results have shown that the two processes' difference in homogeneity regarding the  $O_2$  concentration effected both the degradation of COU and production of  $\cdot OH$ . It has been proven that while during radiolysis – due to the homogeneous distribution of  $O_2$  – 7HC forms via peroxy radical formation, whereas in the case of VUV photolysis, the formation of 7HC by dismutation – that is typical in  $O_2$  free conditions – can also have a role in  $O_2$  saturated solutions. In the presence of dissolved gases the rate of degradation has decreased by 10 to 20%, which was interpreted to be the result of the decreased  $e_{aq}^-$  and  $\cdot H$  concentrations due to the reactions of  $O_2$  and  $N_2O$ . This negative effect cannot be compensated by the increased  $\cdot OH$  concentration. Based on these observations, the  $e_{aq}^-$  and  $\cdot H$  are supposed to have a significant role in the degradation of COU.

The  $E_{EO}$  values calculated for the comparison of the efficiency of the two oxidation processes show, that both the  $O_2$  and  $N_2O$  considerably decreased (by minimum 60%) the electrical power needed for the decrease of PhOH concentration by one order of magnitude. From the point of the specific consumed power, the efficiency of  $\gamma$  radiolysis can surpass the efficiency of VUV photolysis by at least one order of magnitude, irrespective of the applied gas and the properties of the compound to be degraded.

Hereinafter the effect of radical scavengers (t-BuOH, MeOH, HCOOH,  $HCOO^-$  and partly i-PrOH) (in a 10, 500, and 5000-fold excess compared to PhOH) was investigated on the transformation rate of PhOH in solutions bubbled with  $N_2$ ,  $O_2$ , and  $N_2O$ . It was a surprising observation that under  $O_2$  free conditions, in 10-fold excess all scavengers increased the transformation rate of the PhOH compared to the case without scavengers, in case of both processes (during radiolysis the addition of MeOH or HCOOH resulted in a 3 times increase in the transformation rate, while during photolysis t-BuOH increased it by approximately 2 times). In these cases the large majority of the  $\cdot OH$  (which plays a major

role in the transformation of PhOH) react with the scavengers, while the  $\cdot\text{H}$  still contributes to the transformation of PhOH significantly. The carbon-centred radicals that are produced from the ( $t\text{-}\cdot\text{BuOH}$ ,  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\cdot\text{COOH}$ ,  $\text{CO}_2\cdot^-$ ) do not contribute directly to the transformation of PhOH, yet their reactions with  $\text{HCD}\cdot$  and  $\text{DHCD}\cdot$  strongly suppress their recombination and disproportionation, which would result in a partial reformation to PhOH. Finally, the scavengers under certain concentration ratios increase the transformation rate of PhOH, despite the decrease of the concentration of primary radicals. As far as the concentration of all primary radicals is decreased considerably due to a scavenger, then this negative effect cannot counteract the positive effect manifested in the inhibition of the reformation of PhOH. Increasing the PhOH:scavenger ratio to 1:500 and 1:5000, the role of  $\cdot\text{OH}$  and  $\cdot\text{H}$  in the transformation of PhOH is suppressed significantly, and consequently the initial reaction rate decreases.

In solutions bubbled with  $\text{O}_2$  and  $\text{N}_2\text{O}$  the transformation rate of PhOH decreased significantly (in an increasing manner with the increase of scavenger concentration) compared to the case without scavenger, in both processes. The primary reason for this is that along with the decrease of concentration of  $\cdot\text{OH}$ , the concentration of  $\cdot\text{H}/e_{\text{aq}}^-$  is also markedly decreased due to their reactions with the dissolved gases and scavengers. The dissolved  $\text{O}_2$  blocks the reformation of  $\text{DHCD}\cdot$  to PhOH via the formation of peroxy radicals. Besides,  $\text{O}_2$  transforms the carbon-centred radicals that form from the scavengers into peroxy radicals, therefore their positive effect cannot prevail. In  $\text{N}_2\text{O}$  bubbled solutions there is a competition for the  $\cdot\text{H}$  between the  $\text{N}_2\text{O}$ , the scavenger, and the PhOH, meaning that during VUV photolysis the positive effect of  $\text{N}_2\text{O}$  on the  $\cdot\text{OH}$  concentration will be less prominent. As a result, when using  $\text{N}_2\text{O}$  during radiolysis, there was a considerably larger inhibition when using scavengers, than in case of photolysis. In the presence of dissolved  $\text{O}_2$  and  $\text{N}_2\text{O}$  the scavengers exert their effect on the transformation rate of PhOH primarily via the competition for  $\cdot\text{OH}$ .

While studying the effect of  $\text{HCOOH}$  and  $\text{HCOO}^-$  it was observed that in the presence of  $\text{HCOOH}$  the transformation rate of PhOH was higher during both processes, in all concentration conditions, and in the presence of all three gases, than in the presence of  $\text{HCOO}^-$ . Apart from the larger  $\cdot\text{OH}$  and  $\cdot\text{H}$  scavenging capacity of  $\text{HCOO}^-$ , this difference can also be explained by the difference in the pH values of the solutions. In the presence of  $\text{HCOOH}$  the pH strongly decreased (pH=2-3), while in the presence of  $\text{HCOO}^-$  it increased to a great extent (pH=11-12). It was determined that in both processes the initial reaction rate of PhOH largely depends on the initial pH of the irradiated solution according to a



maximum curve, reaching the maximum value at pH=6. This was understood as the increase of the less reactive  $\cdot\text{O}^-$  and  $\text{PhO}^-$ , and  $\text{PhO}\cdot$  (that reform into PhOH during H-abstraction).

$\text{H}_2\text{O}_2$  was produced in a significant concentration in solutions bubbled with  $\text{O}_2$  and  $\text{N}_2\text{O}$ , mainly as a result of the  $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2^{\cdot-}$  recombination reaction. In  $\text{O}_2$  saturated solutions the  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration increased with the increase of the initial concentration of radical scavengers, which can be explained by the forming peroxy radicals and the increased  $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2^{\cdot-}$  concentrations resulting from the transformation of the peroxy radicals.

In accordance with the objectives the role of the forming low reactivity radicals on the transformation of PhOH was investigated. Using  $\gamma$  radiolysis, in the presence of HCOOH and  $\text{HCOO}^-$  The rate constant for the reaction between PhOH and  $\text{HO}_2\cdot$  ( $k_{\text{HO}_2\cdot+\text{PhOH}} = (2.7 \pm 1.2) \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) was determined. It was found that the role of this species is negligible in the transformation of PhOH in the presence of primary radicals. The reactivity of the carbon-centred radicals forming from the scavengers towards PhOH was also studied, by using radical scavengers in suitable concentrations. The reaction rate constants of the latter carbon-centred radicals fall into the range of  $10^2$ - $10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$  and the following order of reactivity applies:  $t\text{-}\cdot\text{BuOH} > \cdot\text{CH}_2\text{OH} \sim \cdot\text{COOH} > \text{CO}_2^{\cdot-}$ . It has been demonstrated that the role of the carbon-centred radicals is also negligible when compared to the reactions of primary radicals.

## 9. Theses of doctoral (Ph.D.) dissertation

- 1. The positive (degradation rate improving) effect of O<sub>2</sub> on the VUV photolysis and  $\gamma$  radiolysis of PhOH and COU can mainly be explained by the formation of peroxy radicals. This effect is less prominent during VUV photolysis than during  $\gamma$  radiolysis that can be interpreted with the inhomogeneity of O<sub>2</sub> concentration in the solutions irradiated by VUV light.**

The O<sub>2</sub> effectively inhibits the reformation of PhOH from cyclohexadienyl radicals by forming peroxy radicals (via addition onto carbon-centred radicals at a high rate) and opening up new reaction pathways for their transformation. During photolysis, in the VUV-irradiated thin layer (0.035 mm) the concentration of the primary species and the carbon-centred radicals forming in their reactions is very high. The carbon-centred radicals react with O<sub>2</sub>, and thus decrease the O<sub>2</sub> concentration in the system. In the thesis the significance of this inhomogeneity during the photolysis of both PhOH and COU was demonstrated, while this inhomogeneity does not occur in case of  $\gamma$  radiolysis. Due to the difference between the distributions of radicals between the two processes the positive effect of O<sub>2</sub> (that can be traced back to the peroxy radical formation) is less visible during VUV photolysis, which can be explained with the inhomogeneity of the O<sub>2</sub> concentration.

- 2. The rate constant of HO<sub>2</sub><sup>•</sup> and PhOH reaction was determined:  $(2.7 \pm 1.2) \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ . The value is about five times higher than the rate constant of O<sub>2</sub><sup>•-</sup> and PhOH reaction.**

For the determination of the reaction rate constant the  $\gamma$  radiolysis was used, with HCOOH and HCOO<sup>-</sup> radical scavengers applied in suitable concentrations. (Publication 1) It was confirmed that HO<sub>2</sub><sup>•</sup>/O<sub>2</sub><sup>•-</sup> mainly play role in the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formation and their contribution to the transformation of PhOH is negligible. (Publication 2 and 3)

- 3. The reactivity of carbon-centred radicals formed from various radical scavengers were determined. The order of reactivity:  $t\text{-BuOH} > \text{CH}_2\text{OH} \sim \text{COOH} > \text{CO}_2^-$ . The values of reaction rate constants fall into the range of  $10^2\text{-}10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ .**

The PhOH degradation rates were measured during  $\gamma$  radiolysis, in  $\text{N}_2\text{O}$  saturated solutions containing radical scavengers in high concentration. Based on these measurements the rate constants of the reactions of carbon-centred radicals formed from radical scavengers with PhOH ( $10^2\text{-}10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) are by 5-7 orders of magnitude higher than that of the reaction of primary radicals ( $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{H}^\bullet$  and  $e_{\text{aq}}^-$ ) and PhOH. Consequently, the contribution of these species to the transformation of PhOH is negligible. The reactivity of the examined carbon-centred radicals varied according to the following order:  $t\text{-BuOH} > \text{CH}_2\text{OH} \sim \text{COOH} > \text{CO}_2^-$ . (Publication 2 and 3)

- 4. Under  $\text{O}_2$  free conditions, the radical scavengers in low concentration increased the degradation rate of PhOH. The disproportion of dihydroxy-cyclohexadienyl radicals (DHCD $^\bullet$ ) is inhibited by the reactions of carbon-centred radicals (formed from radical scavengers) and DHCD $^\bullet$  (formed from PhOH), diminishing by this the reformation of PhOH.**

Under  $\text{O}_2$  free conditions the radical scavengers increased the transformation rate of PhOH, which can be interpreted by the reaction of the radicals that form from the scavengers and the DHCD $^\bullet$ , which inhibits the reformation of DHCD $^\bullet$  to PhOH. This was mainly observable at low scavenger concentration ratios (1:10 = PhOH:scavenger), at higher scavenger concentrations, and in the presence of dissolved gases the degradation rate of PhOH decreased. (Publication 2 and 3)

- 5. Comparing the  $E_{\text{EO}}$  values of VUV photolysis and  $\gamma$  radiolysis of PhOH and COU the observation was made, that  $E_{\text{EO}}$  values are by one order of magnitude smaller in case of radiolysis, whereas the radical formation rate is higher during VUV photolysis.**

The electrical power needed to decrease the concentration of PhOH by one order of magnitude was decreased by 80% for both processes in the presence of  $\text{O}_2$ , while it was 80% for radiolysis and 60% for photolysis in the presence of  $\text{N}_2\text{O}$ . At the same time, the dissolved gases had no significant effect in case of COU. This can primarily be traced back to the determining role of  $e_{\text{aq}}^-$  in the transformation of COU, which is negligible in case of PhOH.

## 10. Irodalomjegyzék

- [1] Domokos, E.; Fejes Lászlóné Utasi, A.; Fülöp, T.; Gadár, L.; Holenda, B.; Horváth, E.; Jamniczky, R.; Kováts, N.; Kovács, Z.; Nasser, H.; Tamaska, L.; Thury, P.: Földünk állapota (2011) *Pannon Egyetem Környezetmérnöki Intézet, Környezetmérnöki Tudástár, 8*, Veszprém (Hungary)
- [2] Dombi, A.; Ilisz, I.: Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások a környezeti kémiában. A kémia újabb eredményei (1999) *Akadémiai Kiadó*, Budapest (Hungary)
- [3] Oppenländer, T.: Photochemical purification of water and air (2003) *Wiley-VCH*, Weinheim (Germany)
- [4] Alapi, T.; Schrantz, K.; Arany, E.; Kozmér, Z.: Vacuum UV radiation-driven processes in Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment (2018) *IWA Publishing*, London (UK)
- [5] Parsons, S.: Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment (2004) *IWA Publishing*, Cornwall (UK)
- [6] Pichat, P.: Photocatalysis and water purification, from fundamentals to recent applications (2013) *Wiley-VCH*, Weinheim (Germany)
- [7] Gajda-Schrantz, K.; Arany, E.; Illés, E.; Szabó, E.; Pap, Z.; Takács, E.; Wojnárovits, L.: Advanced oxidation processes for ibuprofen removal and ecotoxicological risk assessment of degradation intermediates in Ibuprofen: Clinical pharmacology, medical uses and adverse effects (2013) *Nova Science Publishers, Inc.*, New York (USA)
- [8] Stefan, M.I.: Advanced oxidation processes for water treatment - Fundamentals and applications (2018) *IWA Publishing*, London (UK)
- [9] Wang, J.; Xu, L.: AOPs for municipal and industrial wastewater treatment in Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment (2018) *IWA Publishing*, London (UK)
- [10] Bielski, B.H.J.; Cabelli, D.E.: Superoxide and hydroxyl radical chemistry in aqueous solution in Active oxygen in chemistry (1995) *Blackie Academic and Professional*, Glasgow (UK)
- [11] Gutowski, M.; Kowalczyk, S. (2013) *ACTA ABP Biochimica Polonica* **60** 1-16.
- [12] Buxton, G.V.; Greenstock, C.L.; Helman, W.P.; Ross, A.B. (1988) *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17** 513-886.
- [13] Al-Gharabli, S.; Engesser, P.; Gera, D.; Klein, S.; Oppenländer, T. (2016) *Chemosphere* **144** 811-815.

- [14] Zoschke, K.; Bornick, H.; Worch, E. (2014) *Water Res.* **52** 131-145.
- [15] Atkinson, R.; Baulch, D.L.; Cox, R.A.; Crowley, J.N.; Hampson, R.F.; Hynes, R.G.; Jenkin, M.E.; Rossi, M.J.; Troe, J. (2004) *Atmos. Chem. Phys.* **4** 1461-1738.
- [16] Sosnin, E.A.; Oppenländer, T.; Tarasenko, V.F. (2006) *J. Photochem. Photobiol., C* **7** 145-163.
- [17] Eliasson, B.; Esrom, H.; Kogelschatz, U. (1991) *ABB Review* **3** 21-28.
- [18] Sato, S.; Ono, M.; Yamauchi, J.; Kanehashi, S.; Ito, H.; Matsumoto, S.; Iwai, Y.; Matsumoto, H.; Nagai, K. (2012) *Desalination* **287** 290-300.
- [19] Drzewicz, P.; Afzal, A.; Gamal El-Din, M.; Martin, J.W. (2010) *J. Phys. Chem., A* **114** 12067-12074.
- [20] Afzal, A.; Oppenländer, T.; Bolton, J.R.; El-Din, M.G. (2010) *Water Res.* **44** 278-286.
- [21] Oppenländer, T.; Xu, F. (2008) *Ozone: Sci. Eng.* **30** 99-104.
- [22] Oppenländer, T.; Walddorfer, C.; Burgbacher, J.; Kiermeier, M.; Lachner, K.; Weinschrott, H. (2005) *Chemosphere* **60** 302-309.
- [23] Oppenländer, T.; Schwarzwälder, R. (2002) *J. Adv. Oxid. Technol.* **5** 155-163.
- [24] Oppenländer, T.; Gliese, S. (2000) *Chemosphere* **40** 15-21.
- [25] Gonzalez, M.C.; Oliveros, E.; Worner, M.; Braun, A. (2004) *J. Photochem. Photobiol., C* **5** 225-246.
- [26] Heit, G.; Neuner, A.; Saugy, P.Y.; Braun, A.M. (1998) *J. Phys. Chem., A* **102** 5551-5561.
- [27] Lomaev, M.I.; Skakun, V.S.; Sosnin, E.A.; Tarasenko, V.F.; Shitts, D.V.; Erofeev, M.V. (2003) *Physics-Uspekhi* **46** 193-209.
- [28] László, Z.: Vákuum-ultraibolya fotolízis alkalmazhatóságának vizsgálata környezeti szennyezők lebontására (2001) *Doktori (Ph.D.) értekezés, Szegedi Tudományegyetem*
- [29] Getoff, N.; Schenck, G.O. (1968) *J. Photochem. Photobiol., A* **8** 167-178.
- [30] Sokolov, U.; Stein, G. (1966) *J. Chem. Phys.* **44** 3329-3337.
- [31] Hart, E.J.; Anbar, M.: The hydrated electron (1970) **Wiley-Interscience**, New York (USA)
- [32] Weeks, J.L.; Meaburn, G.M.A.C.; Gordon, S. (1963) *Radiat. Res.* **19** 559-567.
- [33] Buxton, G.V.: The radiation chemistry of liquid water: Principles and applications in Charged particle and photon interaction with matter (2004) **Marcel Dekker**, New York (USA)
- [34] Noyes, R.M. (1956) *J. Am. Chem. Soc.* **78** 5486-5490.
- [35] Thomas, J.K. (1965) *Trans. Faraday Soc.* **61** 702-707.

- [36] Heit, G.; Braun, A.M. (1997) *Water Sci. Technol.* **35** 25-30.
- [37] Alfassi, Z.B.: Peroxyl radicals (1997) *John Wiley & Sons*, Chichester (England)
- [38] Heit, G.; Braun, A.M. (1996) *J. Inform. Rec.* **22** 543-546.
- [39] Dobrovic, S.; Juretic, H.; Ruzinski, N. (2007) *Separ. Sci. Technol.* **42** 1421-1432.
- [40] Wörner, M.; Eggers, J.; Nunes, M.; Schnabel, C.; Rudolph, S.; Zegenhagen, f.; Workman, A.; Baum, A.M. (2003) Combination of VUV (Vacuum-Ultraviolet)-photolysis and electrolysis for the accelerated mineralization of organic pollutant in aqueous systems. *3rd International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater - Special topic: AOP's for recycling and reuse*, Clausthal (Germany)
- [41] Han, W.; Zhu, W.; Zhang, P.; Zhang, Y.; Li, L. (2004) *Catal. Today* **90** 319-324.
- [42] Oppenländer, T.; Sosnin, E. (2005) *IUVA News* **7** 16-20.
- [43] Zoschke, K.; Dietrich, N.; Bornick, H.; Worch, E. (2012) *Water Res.* **46** 5365-5373.
- [44] Barrett, J.; Mansell, A.L. (1960) *Nature* **187** 138-139.
- [45] Kröckel, L.; Schmidt, M.A. (2014) *Opti. Mater. Express* **4** 1932-1942.
- [46] Segelstein, D.J.: The complex refractive index of water (1981) *M.S. Thesis, University of Missouri*
- [47] Yazdani, A. (2016) Is POU water recovery and reuse practical in microelectronics fabs? <https://www.ultrapurewater.com/articles/micro/is-pou-water-recovery-and-reuse-practical-in-microelectronics-fabs> (utolsó megtekintés: 2018.06.12)
- [48] Wojnárovits, L.: Sugárkémia (2007) *Akadémiai Kiadó*, Budapest (Hungary)
- [49] Spinks, J.W.T.; Woods, R.J.: An introduction to radiation chemistry (1990) *Wiley-Interscience*, New York (USA)
- [50] Wojnárovits, L.; Takács, E.; Szabó, L.: Gamma-ray and electron beam-based AOPs in Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment (2018) *IWA Publishing*, London (UK)
- [51] Charlesby, A.: Atomic radiation and polymers (1960) *Pergamon*, New York (USA)
- [52] Chapiro, A.: Radiation chemistry of polymeric systems (1962) *Wiley Interscience*, New York (USA)
- [53] Han, B.; Kim, J.K.; Kim, Y.R. (2008) Disinfection of effluent from municipal wastewater plant with electron beam. In: Radiation treatment of polluted water and wastewater. *IAEA TECDOC-1598. International Atomic Energy Agency*, Vienna (Austria)

- [54] Arany, E.; Alapi, T.; Schrantz, K.: Reactive species against selected nonsteroidal anti-inflammatory drugs (2015) *Lap Lambert Academic Publishing*, Saarbrücken (Germany)
- [55] Bolton, J.R.; Bircher, K.G.; Tuman, W.; Tolman, C.A. (2001) *Pure Appl. Chem.* **73** 627-637.
- [56] Bagheri, M.; Mohseni, M. (2015) *J. Hazard. Mater.* **294** 1-8.
- [57] Bagheri, M.; Mohseni, M. (2015) *J. Environ. Manage.* **164** 114-120.
- [58] Wojnárovits, L.; Takács, E. (2014) *Radiat. Phys. Chem.* **96** 120-134.
- [59] Wojnárovits, L.; Takács, E. (2013) *Radiat. Phys. Chem.* **87** 82-87.
- [60] von Sonntag, C.; Schuchmann, H.P.: Peroxyl radicals in aqueous solutions in Peroxyl radicals (1997) *John Wiley & Sons*, Chichester (England)
- [61] Wojnárovits, L.; Takács, E. (2016) *Top. Curr. Chem.* **374** 1-35.
- [62] NDRL/NIST Solution Kinetics Database, <http://kinetics.nist.gov/solution/index.jsp> (utolsó megtekintés: 2018.06.12)
- [63] Bielski, B.H.J.; Cabelli, D.E.; Arudi, R.L.; Ross, A.B. (1985) *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14** 1041-1100.
- [64] Quici, N.; Litter, M.I.; Braun, A.M.; Oliveros, E. (2008) *J. Photochem. Photobiol., A* **197** 306-312.
- [65] von Sonntag, C.; Schuchmann, H.P. (1991) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** 1229-1253.
- [66] Cabelli, D.E.: The reactions of HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>-</sup> radicals in aqueous solution in Peroxyl radicals (1997) *John Wiley & Sons*, Chichester (England)
- [67] Azrague, K.; Bonnefille, E.; Pradines, V.; Pimienta, V.; Oliveros, E.; Maurette, M.T.; Benoit-Marquie, F. (2005) *Photochem. Photobiol. Sci.* **4** 406-408.
- [68] Imoberdorf, G.; Mohseni, M. (2011) *Chem. Eng. Sci.* **66** 1159-1167.
- [69] Robl, S.; Worner, M.; Maier, D.; Braun, A.M. (2012) *Photochem. Photobiol. Sci.* **11** 1041-1050.
- [70] Liu, Y.; Hu, J.; Wang, J. (2014) *Radiat. Phys. Chem.* **96** 81-87.
- [71] Illés, E.; Tegze, A.; Kovács, K.; Sági, G.; Papp, Z.; Takács, E.; Wojnárovits, L. (2017) *Radiat. Phys. Chem.* **134** 8-13.
- [72] Szabó, L.; Tóth, T.; Homlok, R.; Rácz, G.; Takács, E.; Wojnárovits, L. (2014) *Radiat. Phys. Chem.* **97** 239-245.
- [73] László, Z.; Dombi, A. (2002) *Chemosphere* **46** 491-494.
- [74] Mezyk, S.P.; Bartels, D.M. (1995) *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **91** 3127-3132.

- [75] Elliot, A.J.; Mccracken, D.R.; Buxton, G.V.; Wood, N.D. (1990) *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **86** 1539-1547.
- [76] Schürgers, M.; Welge, K.H. (1968) *Z. Naturforsch.* **23 a** 1508-1510.
- [77] Goldstein, S.; Aschengrau, D.; Diamant, Y.; Rabani, J. (2007) *Environ. Sci. Technol.* **41** 7486-7490.
- [78] Bonin, J.; Janik, I.; Janik, D.; Bartels, D.M. (2007) *J. Phys. Chem., A* **111** 1869-1878.
- [79] Lai, C.C.; Freeman, G.R. (1990) *J. Phys. Chem.* **94** 302-308.
- [80] Mvula, E.; Schuchmann, M.N.; von Sonntag, C. (2001) *J. Chem. Soc.* 264-268.
- [81] Raghavan, N.V.; Steenken, S. (1980) *J. Am. Chem. Soc.* **102** 3495-3499.
- [82] Wojnárovits, L.; Földiák, G.; D'Angelantonio, M.; Emmi, S.S. (2002) *Res. Chem. Intermed.* **28** 373-386.
- [83] Gadosy, T.A.; Shukla, D.; Johnston, L.J. (1999) *J. Phys. Chem., A* **103** 8834-8839.
- [84] Alapi, T.; Dombi, A. (2007) *J. Photochem. Photobiol., A* **188** 409-418.
- [85] Tsujimoto, Y.; Hashizume, H.; Yamazaki, M. (1993) *Int. J. Biochem.* **25** 491-494.
- [86] Getoff, N. (1996) *Radiat. Phys. Chem.* **47** 581-593.
- [87] Altarawneh, M.; Al-Muhtaseb, A.H.; Dlugogorski, B.Z.; Kennedy, E.M.; Mackie, J.C. (2011) *J. Comput. Chem.* **32** 1725-1733.
- [88] Skokov, S.; Kazakov, A.; Dryer, F.L. (2005) A theoretical study of oxidation of phenoxy and benzyl radicals by HO<sub>2</sub>. *4th Joint Meeting of the U.S. Sections of the Combustion Institute, Philadelphia (USA)*
- [89] Bali, U.; Çatalkaya, E.Ç.; Şengül, F. (2003) *J. Environ. Sci. Health A* **38** 2259-2275.
- [90] Kavitha, V.; Palanivelu, K. (2004) *Chemosphere* **55** 1235-1243.
- [91] Huang, Y.-H.; Huang, Y.-J.; Tsai, H.-C.; Chen, H.-T. (2010) *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **41** 699-704.
- [92] Chiou, C.-H.; Wu, C.-Y.; Juang, R.-S. (2008) *Chem. Eng. J.* **139** 322-329.
- [93] Ahmed, S.; Rasul, M.G.; Martens, W.N.; Brown, R.; Hashib, M.A. (2010) *Desalination* **261** 3-18.
- [94] Ilisz, I.; Dombi, A. (1999) *Appl. Catal., A* **180** 35-45.
- [95] Ilisz, I.; László, Z.; Dombi, A. (1999) *Appl. Catal., A* **180** 25-33.
- [96] Kashif, N.; Ouyang, F. (2009) *J. Environ. Sci.* **21** 527-533.
- [97] Mogyorósi, K.; Balázs, N.; Srankó, D.F.; Tombácz, E.; Dékány, I.; Oszkó, A.; Sipos, P.; Dombi, A. (2010) *Appl. Catal., B* **96** 577-585.
- [98] Najam Khan, M.; Dutta, J. (2015) *Mater. Sci. Semicond. Process.* **36** 124-133.



- [99] Okamoto, K.; Yamamoto, Y.; Tanaka, H.; Itaya, A. (1985) *Bull. Chem. Soc. Jpn* **58** 2023-2028.
- [100] Dombi, A.; Ilisz, I.; László, Z.; Wittmann, G. (2002) *Ozone: Sci. Eng.* **24** 49-54.
- [101] Toyooki, M.; Yosuke, K.; Mingzhang, L.; Yusa, M.; Hisaaki, K.; Mitsumasa, T.; Masaharu, A.; Masaru, Y. (2006) *Radiat. Phys. Chem.* **75** 408-415.
- [102] Alapi, T.; Gajda-Schranz, K.; Ilisz, I.; Mogyorósi, K.; Sipos, P.; Dombi, A. (2008) *J. Adv. Oxid. Technol.* **11** 519-528.
- [103] Hashimoto, S.; Miyata, T.; Washino, M.; Kawakami, W. (1979) *Environ. Sci. Technol.* **13** 71-75.
- [104] Hashimoto, S.; Miyata, T.; Kawakami, W. (1980) *Radiat. Phys. Chem.* **16** 59-65.
- [105] Micic, O.; Nenadovic; Markovic (1975) Radiation chemical destruction of phenol in oxygenated solutions. *International Atomic Energy Agency (IAEA), Radiation for a Clean Environment*, Vienna (Austria)
- [106] Sato, K.; Takimoto, K.; Tsuda, S. (1978) *Environ. Sci. Technol.* **12** 1043-1046.
- [107] Chitose, N.; Ueta, S.; Seino, S.; Yamamoto, T.A. (2003) *Chemosphere* **50** 1007-1013.
- [108] Buxton, G.V.: An overview of the radiation chemistry of liquids in Radiation chemistry: from basics to applications in material and life sciences (2008) *EDP Sciences*, Paris (France)
- [109] Staehelin, J.; Hoigne, J. (1985) *Environ. Sci. Technol.* **19** 1206-1213.
- [110] Han, W.; Zhang, P.; Zhu, W.; Yin, J.; Li, L. (2004) *Water Res.* **38** 4197-4203.
- [111] Szabó, R.K.; Megyeri, C.; Illés, E.; Gajda-Schranz, K.; Mazellier, P.; Dombi, A. (2011) *Chemosphere* **84** 1658-1663.
- [112] Illés, E.: Radiolízis és egyéb nagyhatékonyságú oxidációs eljárások alkalmazása nemszteroid gyulladáscsökkentők bontására vizes oldatokban (2014) *Doktori (Ph.D.) értekezés*, University of Szeged
- [113] Illés, E.; Takács, E.; Dombi, A.; Gajda-Schranz, K.; Gonter, K.; Wojnárovits, L. (2012) *Radiat. Phys. Chem.* **81** 1479-1483.
- [114] Illés, E.; Takács, E.; Dombi, A.; Gajda-Schranz, K.; Rácz, G.; Gonter, K.; Wojnárovits, L. (2013) *Sci. Total Environ.* **447** 286-292.
- [115] Homlok, R.; Takacs, E.; Wojnarovits, L. (2011) *Chemosphere* **85** 603-608.
- [116] Arany, E.; Szabó, R.K.; Apáti, L.; Alapi, T.; Ilisz, I.; Mazellier, P.; Dombi, A.; Gajda-Schranz, K. (2013) *J. Hazard. Mater.* **262** 151-157.
- [117] Gonzalez, M.C.; Braun, A.M.; Prevot, A.B.; Pelizzetti, E. (1994) *Chemosphere* **28** 2121-2127.

- [118] Gonzalez, M.C.; Hashem, T.M.; Jakob, L.; Braun, A.M. (1995) *Fresenius J. Anal. Chem.* **351** 92-97.
- [119] Khan, J.A.; Shah, N.S.; Nawaz, S.; Ismail, M.; Rehman, F.; Khan, H.M. (2015) *J. Hazard. Mater.* **288** 147-157.
- [120] Alam, M.S.; Rao, B.S.M.; Janata, E. (2003) *Radiat. Phys. Chem.* **67** 723-728.
- [121] Flyunt, R.; Schuchmann, M.N.; von Sonntag, C. (2001) *Chemistry* **7** 796-799.
- [122] Pimblott, S.M.; Schuler, R.H.; LaVerne, J.A. (1992) *J. Phys. Chem.* **96** 7839-7841.
- [123] Wojnárovits, L.; Takács, E. (2008) *Radiat. Phys. Chem.* **77** 225-244.
- [124] Czapski, G.; Peled, E. (1968) *Isr. J. Chem.* **6** 421-436.
- [125] Alam, M.S.; Rao, B.S.M.; Janata, E. (2001) *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** 2622-2624.
- [126] Kim, H.Y.; Kim, T.H.; Yu, S. (2015) *J. Environ. Sci. Health A* **50** 292-300.
- [127] Nie, M.; Wang, Q.; Qiu, G. (2008) *Ultrason. Sonochem.* **15** 222-226.
- [128] Yu, H.; Nie, E.; Xu, J.; Yan, S.; Cooper, W.J.; Song, W. (2013) *Water Res.* **47** 1909-1918.
- [129] Yu, S.; Lee, B.; Lee, M.; Cho, I.H.; Chang, S.W. (2008) *Chemosphere* **71** 2106-2112.
- [130] Rodríguez, E.M.; Márquez, G.; Tena, M.; Álvarez, P.M.; Beltrán, F.J. (2015) *Appl. Catal., B* **178** 44-53.
- [131] Rong, S.; Sun, Y. (2015) *J. Hazard. Mater.* **287** 317-324.
- [132] Kozmér, Z.; Arany, E.; Alapi, T.; Rózsa, G.; Hernádi, K.; Dombi, A. (2016) *J. Photochem. Photobiol., A* **314** 125-132.
- [133] Kozmér, Z.; Takács, E.; Wojnárovits, L.; Alapi, T.; Hernádi, K.; Dombi, A. (2016) *Radiat. Phys. Chem.* **124** 52-57.
- [134] Wojnárovits, L.; Takács, E.; Dajka, K.; Emmi, S.S.; Russo, M.; D'Angelantonio, M. (2004) *Radiat. Phys. Chem.* **69** 217-219.
- [135] von Piechowski, M.; Thelen, M.A.; Hoigne, J.; Buehler, R.E. (1992) *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **96** 1448-1454.
- [136] Anbar, M.; Neta, P. (1967) *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* **18** 493-523.
- [137] Park, H.R.; Getoff, N. (1992) *Z. Naturforsch., A, Phys. Sci.* **47A** 985-991.
- [138] Neta, P.; Holdren, G.R.; Schuler, R.H. (1971) *J. Phys. Chem.* **75** 449-454.
- [139] Koehler, G.; Solar, S.; Getoff, N.; Holzwarth, A.R.; Schaffner, K. (1985) *J. Photochem.* **28** 383-391.
- [140] Smaller, B.; Avery, E.C.; Remko, J.R. (1971) *J. Chem. Phys.* **55** 2414-2418.
- [141] Kozmér, Z.; Arany, E.; Alapi, T.; Takács, E.; Wojnárovits, L.; Dombi, A. (2014) *Radiat. Phys. Chem.* **102** 135-138.

- [142] Araña, J.; López, V.M.R.; Rodríguez, J.M.D.; Melián, J.A.H.; Peña, J.P. (2007) *Catal. Today* **129** 185-193.
- [143] Schwarz, H.A. (1992) *J. Phys. Chem.* **96** 8937-8941.
- [144] Karpel Vel Leitner, N.; Dore, M. (1997) *Water Res.* **31** 1383-1397.
- [145] Karpel Vel Leitner, N.; Dore, M. (1996) *J. Photochem. Photobiol., A* **99** 137-143.
- [146] Gordon, S.; Hart, E.J.; Matheson, M.S.; Rabani, J.; Thomas, J.K. (1963) *Discuss. Faraday Soc.* **36** 193-205.
- [147] Ilan, Y.; Rabani, J. (1976) *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* **8** 609-611.
- [148] Ishibashi, K.-I.; Fujishima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. (2000) *Electrochem. Commun.* **2** 207-210.
- [149] Bubacz, K.; Kusiak-Nejman, E.; Tryba, B.; Morawski, A.W. (2013) *J. Photochem. Photobiol., A* **261** 7-11.
- [150] Charbouillot, T.; Brigante, M.; Mailhot, G.; Maddigapu, P.R.; Minero, C.; Vione, D. (2011) *J. Photochem. Photobiol., A* **222** 70-76.
- [151] Jimenez-Relinque, E.; Castellote, M. (2015) *Cem. Concr. Res.* **74** 108-115.
- [152] Nakabayashi, Y.; Nosaka, Y. (2015) *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 30570-30576.
- [153] Takeda, K.; Fujisawa, K.; Nojima, H.; Kato, R.; Ueki, R.; Sakugawa, H. (2017) *J. Photochem. Photobiol., A* **340** 8-14.
- [154] Czili, H.; Horváth, A. (2008) *Appl. Catal., B* **81** 295-302.
- [155] Hirano, K.; Kobayashi, T. (2016) *Ultrason. Sonochem.* **30** 18-27.
- [156] Louit, G.; Foley, S.; Cabillic, J.; Coffigny, H.; Taran, F.; Valleix, A.; Renault, J.P.; Pin, S. (2005) *Radiat. Phys. Chem.* **72** 119-124.
- [157] Gopakumar, K.; Kini, U.R.; Ashawa, S.C.; Bhandari, N.S.; Krishnan, G.U.; Krishnan, D. (1977) *Radiation Effects* **32** 199-203.
- [158] Land, E.J.; Truscott, T.G. (1979) *Photochem. Photobiol.* **29** 861-866.
- [159] Azrague, K.; Pradines, V.; Bonnefille, E.; Claparols, C.; Maurette, M.T.; Benoit-Marquie, F. (2012) *J. Hazard. Mater.* **237-238** 71-78.
- [160] Elovitz, M.S.; Shemer, H.; Peller, J.R.; Vinodgopal, K.; Sivaganesan, M.; Linden, K.G. (2008) *J. Water Supply: Res. Technol.* **57** 391-401.
- [161] Klassen, N.V.; Marchington, D.; McGowan, H.C.E. (1994) *Anal. Chem.* **66** 2921-2925.
- [162] Baga, A.N.; Johnson, G.R.A.; Nazhat, N.B.; Saadalla-Nazhat, R.A. (1988) *Anal. Chim. Acta* **204** 349-353.

- [163] Kosaka, K.; Yamada, H.; Matsui, S.; Echigo, S.; Shishida, K. (1998) *Environ. Sci. Technol.* **32** 3821-3824.
- [164] Czili, H.: Klórecetsavak lebontása gerjesztett TiO<sub>2</sub> félvezető katalizátor jelenlétében (2008) *Doktori (Ph.D.) értekezés, Pannon Egyetem*
- [165] Swallow, A.J.: Radiation chemistry. An Introduction. (1973) *Wiley-Interscience*, New York (USA)
- [166] Liptak, M.D.; Gross, K.C.; Seybold, P.G.; Feldgus, S.; Shields, G.C. (2002) *J. Am. Chem. Soc.* **124** 6421-6427.
- [167] Bielski, B.H.J.: Evaluation of the reactivities of HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>-</sup> with compounds of biological interest in Oxy radicals and their scavenger systems, Vol. I: Molecular aspects (1983) *Elsevier Science Publishers*, Amsterdam (Netherlands)
- [168] Bielski, B.H.J.; Arudi, R.L.; Cabelli, D.E.: Spectral and kinetic properties of the products resulting from reactions of HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>-</sup> with manganese(II) complexes in Oxygen Radicals in Chemistry and Biology (1984) *Walter de Gruyter & Co.*, Berlin (Germany)
- [169] Rao, P.S.; Hayon, E. (1973) *J. Phys. Chem.* **77** 2753-2756.
- [170] Deeble, D.J.; Parsons, B.J.; Phillips, G.O.; Schuchmann, H.P.; Von Sonntag, C. (1988) *Int. J. Radiat. Biol.* **54** 179-193.
- [171] Elliot, A.J.; Ouellette, D.C. (1994) *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **90** 837-841.
- [172] Arany, E.: The role of reactive oxygen species in the vacuum ultraviolet photolysis of four nonsteroidal anti-inflammatory drugs (2014) *Doktori (Ph.D.) értekezés, University of Szeged*
- [173] Arany, E.; Oppenländer, T.; Gajda-Schranz, K.; Dombi, A. (2012) *Curr. Phys. Chem.* **2** 286-293.
- [174] Rózsa, G.; Kozmér, Z.; Alapi, T.; Schranz, K.; Takács, E.; Wojnárovits, L. (2017) *Catal. Today* **284** 187-194.
- [175] Shiraishi, H.; Sunaryo, G.R.; Ishigure, K. (1994) *J. Phys. Chem.* **98** 5164-5173.
- [176] von Sonntag, C.; von Gunten, U.: Ozone kinetics drinking water and wastewater in The chemistry of ozone in water and wastewater treatment: From basic principles to applications (2012) *IWA Publishing*, London (UK)
- [177] Roder, M.; Wojnárovits, L.; Földiák, G.; Emmi, S.S.; Beggiato, G.; D'Angelantonio, M. (1999) *Rad. Phys. Chem.* **54** 475-479.
- [178] Matthews, R.W.; Sangster, D.F. (1965) *J. Phys. Chem.* **69** 1938-1946.
- [179] Neta, P.; Schuler, R.H. (1975) *Radiat. Res.* **64** 233-236.

## 11. Közlemények listája

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

### A dolgozat témájához kapcsolódó közlemények:

#### *Folyóiratcikk:*

**Σ IF: 5,320**

1. **Zsuzsanna Kozmér**, Eszter Arany, Tünde Alapi, Erzsébet Takács, László Wojnárovits, András Dombi: Determination of the rate constant of hydroperoxyl radical reaction with phenol, *Radiation Physics and Chemistry*, 102 (2014) 135-138  
DOI: 10.1016/j.radphyschem.2014.04.029  
Hivatkozások száma: 11 (7) **IF: 1,380**

2. **Zsuzsanna Kozmér**, Eszter Arany, Tünde Alapi, Georgina Rózsa, Klára Hernádi, András Dombi: New insights regarding the impact of radical transfer and scavenger materials on the  $\cdot\text{OH}$ -initiated phototransformation of phenol, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 314 (2016) 125-132  
DOI: 10.1016/j.jphotochem.2015.08.023  
Hivatkozások száma: 3 (3) **IF: 2,625**

3. **Zsuzsanna Kozmér**, Erzsébet Takács, László Wojnárovits, Tünde Alapi, Klára Hernádi, András Dombi: The influence of radical transfer and scavenger materials in various concentrations on the gamma radiolysis of phenol, *Radiation Physics and Chemistry*, 124 (2016) 52-57  
DOI: 10.1016/j.radphyschem.2015.12.011  
Hivatkozások száma: 7 (6) **IF: 1,315**

#### *Könyvfejezet:*

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

#### *Teljes terjedelmű konferencia kiadvány:*

1. **Náfrádi Máté**, **Kozmér Zsuzsanna**, Alapi Tünde, Dombi András: Gyöktranszfer anyagok hatása a fenol VUV-fotolízisére  $\text{N}_2\text{O}$  jelenlétében  
*XXXVII. Kémiai Előadói Napok*, ISBN 978-963-9970-53-3 (144-148. o.)  
SZEGED 2014. 11. 03-05. (magyar előadás)

2. Máté Náfrádi, **Zsuzsanna Kozmér**, Tünde Alapi, András Dombi: The effect of tert-butanol on vacuum ultraviolet photolysis of phenol in the presence of N<sub>2</sub>O  
*20th International Symposium on Analytical and Environmental Problems*, ISBN 978-963-12-1161-0 (291-295. o.)  
SZEGED 2014. 09. 22. (angol poszter)
3. **Zsuzsanna Kozmér**, Eszter Arany, Tünde Alapi, András Dombi: The effect of the reaction conditions of the vacuum ultraviolet photolysis of phenol  
*18th International Symposium on Analytical and Environmental Problems*, ISBN 978-963-306-165-7 (177-181. o.)  
SZEGED 2012. 09. 24. (magyar előadás)

**Konferencia előadások, poszterek:**

*Nemzetközi konferencia:*

1. **Zsuzsanna Kozmér**, Máté Náfrádi, Erzsébet Takács, László Wojnárovits, Tünde Alapi, András Dombi: The influence of alcohols as radical transfer materials on the gamma radiolysis and VUV photolysis of phenol  
*13th Tihany Symposium on Radiation Chemistry*, (P42) (angol poszter)  
BALATONALMÁDI (MAGYARORSZÁG) 2015. 08. 29. - 09. 03.
2. **Zsuzsanna Kozmér**, Liliána Póta, Tünde Alapi, Erzsébet Takács, László Wojnárovits, András Dombi: Tert-butanol as radical scavenger material for investigation of heterogeneous photocatalysis and other advanced oxidation processes  
*4th European Young Engineers Conference*, ISBN 978-83-936575-1-3 (399. o.)  
VARSÓ (LENGYELORSZÁG) 2015. 04. 27-29. (angol előadás)
3. Máté Náfrádi, **Zsuzsanna Kozmér**, Tünde Alapi, András Dombi: Effects of formic acid and sodium formate on the <sup>•</sup>OH-initiated transformation of phenol  
*4th European Young Engineers Conferenc*, ISBN 978-83-936575-1-3 (416. o.)  
VARSÓ (LENGYELORSZÁG) 2015. 04. 27-29. (angol poszter)
4. **Zsuzsanna Kozmér**, Eszter Arany, Tünde Alapi, András Dombi, Erzsébet Takács, László Wojnárovits, Klára Hernádi: Similarities and differences between the radicals of reactions produced during vacuum ultraviolet photolysis and gamma radiolysis  
*7th International Conference on Environmental Engineering and Management (Integration Challenges for Sustainability)*, ISBN 978-973-621-418-9 (115-116. o.)  
BÉCS (AUSZTRIA) 2013. 09. 18-21. (angol előadás)

5. **Zsuzsanna Kozmér**, Eszter Arany, Erzsébet Takács, László Wojnárovits, Tünde Alapi, András Dombi: Effect of the concentration of tert-butanol on the gamma radiolysis of phenol

*International Conference on Photocatalytic and Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air, Surfaces* (21. o.)

GDANSK (LENGYELORSZÁG) 2013. 09. 09-12. (angol előadás)

6. **Kozmér Zsuzsanna**, Alapi Tünde, Arany Eszter, Dombi András, Takács Erzsébet, Wojnárovits László: A fenol vákuum-ultraibolya fotolízisének és gamma radiolízisének összehasonlítása különböző gyökátalakító anyagok adagolásával

*XVIII. Nemzetközi Vegyészkonferencia*, ISSN 1843-6293 (75. o.)

FÉLIXFÜRDŐ (ROMÁNIA) 2012. 11. 22-25. (magyar előadás)

*Hazai konferencia:*

1. **Kozmér Zsuzsanna**, Póta Liliána, Alapi Tünde, Takács Erzsébet, Wojnárovits László, Dombi András, Hernádi Klára: Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások hatékonyságának tanulmányozása gyöktranszfer anyagok jelenlétében

*IV. Interdiszciplináris Doktorandusz Konferencia 2015* (53-54. o.)

PÉCS 2015. 05. 14-15. (magyar előadás)

2. **Kozmér Zsuzsanna**, Arany Eszter, Alapi Tünde, Takács Erzsébet, Wojnárovits László, Dombi András, Hernádi Klára: Hangyasav, mint hidroxilgyökfogó koncentrációjának hatása a fenol vákuum-ultraibolya fotolízisére és  $\gamma$ -radiolízisére

*III. Interdiszciplináris Doktorandusz Konferencia 2014*, ISBN 978-963-642-597-5 (263. o.)

PÉCS 2014. 04. 15-17. (magyar előadás)

3. **Kozmér Zsuzsanna**, Arany Eszter, Alapi Tünde, Dombi András, Takács Erzsébet, Wojnárovits László: Hasonlóságok és különbségek a fenol vákuum-ultraibolya fotolízise és  $\gamma$ -radiolízise között, a reakciókörülmények befolyása

*XXXVI. Kémiai Előadói Napok*, ISBN 978-963-315-145-7 (296. o.)

SZEGED 2013. 10. 28-30. (magyar előadás)

4. **Kozmér Zsuzsanna**, Arany Eszter, Alapi Tünde, Dombi András, Hernádi Klára: Terc-butanol, hidroxilgyökfogó koncentrációjának hatása a fenol vákuum-ultraibolya fotolízisére

*XI. Környezetvédelmi Analitikai és Technológiai Konferencia*, ISBN 978-963-9970-40-3 (72. o.)

HAJDÚSZOBOSZLÓ 2013. 10. 02-04. (magyar előadás)

5. **Kozmér Zsuzsanna**, Alapi Tünde, Arany Eszter, Wojnárovits László: A reaktív köztitermékek szerepe fenol vizes oldatának vákuum-ultraibolya fotolízisében és  $\gamma$ -radiolízisében

*XXXI. Országos Tudományos Diákköri Konferencia*, ISBN 978-963-08-6206-6 (140. o.)

EGER 2013. 04. 4-6.

(magyar előadás)

6. **Kozmér Zsuzsanna**, Alapi Tünde, Arany Eszter, Dombi András, Takács Erzsébet, Wojnárovits László: A reaktív intermedierek szerepe fenol vizes oldatának radiolízisében

*MKE Őszi Radiokémiai Napok*, ISBN 978-963-9970-27-4 (76. o.)

SIÓFOK 2012. 10. 8-10.

(magyar előadás)

**A dolgozat témájához szorosan nem kapcsolódó közlemények:**

***Folyóiratcikk:***

**$\Sigma$  IF: 4,636**

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

DOI: 10.1016/j.cattod.2016.11.055

Hivatkozások száma: 2 (1)

**IF: 4,636**

***Teljes terjedelmű konferencia kiadvány:***

1. Milán Molnár, Krisztina Schrantz, **Zsuzsanna Kozmér**, Klára Hernádi, Tünde Alapi: Effect of various radical transfers and scavengers on the transformation of phenol over UV irradiated TiO<sub>2</sub>

*22th International Symposium on Analytical and Environmental Problems*,

ISBN 978-963-306-507-5 (419-423. o.) (P101)

SZEGED 2016. 10. 10.

(angol poszter)

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

*22th International Symposium on Analytical and Environmental Problems*,

ISBN 978-963-306-507-5 (402-405. o.) (P95)

SZEGED 2016. 10. 10.

(angol poszter)



3. Georgina Rózsa, Eszter Arany, **Zsuzsanna Kozmér**, Tünde Alapi, András Dombi:  
The effect of the simultaneous presence of four non-steroidal anti-inflammatory drugs during the vacuum ultraviolet photolysis  
*21th International Symposium on Analytical and Environmental Problems*,  
ISBN 978-963-306-411-5 (406-409. o.) (P96)  
SZEGED 2015. 09. 28. (angol poszter)
4. Rózsa Georgina, Arany Eszter, **Kozmér Zsuzsanna**, Simon Gergő, Alapi Tünde, Dombi András: Ibuprofen, ketoprofen, naproxen és diklofenák vákuum-ultraibolya fotolízise: Gyöktranszferek hatása  
*XXXVII. Kémiai Előadói Napok*, ISBN 978-963-9970-53-3 (152-156. o.)  
SZEGED 2014. 11. 03-05. (magyar előadás)
5. Georgina Rózsa, Eszter Arany, **Zsuzsanna Kozmér**, Gergő Simon, Tünde Alapi, András Dombi: The effect of radical transfer materials (O<sub>2</sub>, HCOOH, HCOONa) on vacuum ultraviolet photolysis of ibuprofen  
*20th International Symposium on Analytical and Environmental Problems*,  
ISBN 978-963-12-1161-0 (259-263. o.)  
SZEGED 2014. 09. 22. (angol poszter)
6. Arany Eszter, **Kozmér Zsuzsanna**, Apáti László, Alapi Tünde, Gajdáné Schrantz Krisztina, Dombi András: Reakciókörülmények hatása aromás vegyületek vákuum-ultraibolya fotolízisére  
*Környezettudományi Doktori Iskolák Konferencia*, ISBN 978-963-284-242-4 (211-218. o.)  
BUDAPEST 2012. 08. 30.-31. (magyar előadás)

**Konferencia előadások, poszterek:**

*Nemzetközi konferencia:*

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

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

*XXII. Nemzetközi Vegyészkonferencia* (140. o.)

TEMESVÁR (**ROMÁNIA**) 2016. 11. 03-06. (magyar előadás)

3. **Zsuzsanna Kozmér**, Éva Karácsonyi, Zsolt Pap, Andrzej Sienkiewicz, László Forró, Tünde Alapi, András Dombi: Investigation of the photocatalytic properties of intercalated WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composites

*18th International Symposium in Intercalation Compounds* (149. o.)

STRASBOURG (**FRANCIAORSZÁG**) 2015. 05. 31-06. 04. (angol poszter)

4. **Zsuzsanna Kozmér**: Hydroxyl radical generation during TiO<sub>2</sub> based heterogeneous photocatalysis - an ESR study

*Closing Conference of Swiss-Hungarian Cooperation Program*

LAUSANNE (**SVÁJC**) 2015. 03. 29. - 04. 01. (angol előadás)

5. Georgina Rózsa, Eszter Arany, Tünde Alapi, **Zsuzsanna Kozmér**, Gergő Simon, András Dombi: The effect of formate ion and pH on vacuum ultraviolet photolysis of NSAIDs

*XX. Nemzetközi Vegyészkonferencia*, ISSN 1843-6293 (145. o.)

KOLOZSVÁR (**ROMÁNIA**) 2014. 11. 06-09. (magyar poszter)

6. **Zsuzsanna Kozmér**, Andrzej Sienkiewicz, László Forró, András Dombi, Klára Hernádi: ESR study of the effect of different e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> traps on hydroxyl radical generation during TiO<sub>2</sub> based heterogeneous photocatalysis

*XX. Nemzetközi Vegyészkonferencia*, ISSN 1843-6293 (35. o.)

KOLOZSVÁR (**ROMÁNIA**) 2014. 11. 06-09. (magyar előadás)

7. **Zsuzsanna Kozmér**, Andrzej Sienkiewicz, László Forró, András Dombi, Klára Hernádi: Hydroxyl radical generation during heterogeneous photocatalysis in presence of TiO<sub>2</sub> and tert-butanol/methanol/phenol - an ESR study  
*12th International Congress of Young Chemists*, ISBN 978-83-61037-28-6 (82. o.)  
 SZCZECIN (LENGYELORSZÁG) 2014. 10. 08-12. (angol poszter)
8. **Zsuzsanna Kozmér**, Andrzej Sienkiewicz, László Forró, András Dombi, Klára Hernádi: Hydroxyl radical generation during heterogeneous photocatalysis in presence of TiO<sub>2</sub> / Ag<sup>+</sup> - an ESR study  
*38th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry* (135. o.)  
 LAUSANNE (SVÁJC) 2014. 06. 17-20. (angol poszter)

*Hazai konferencia:*

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

## 12. Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet szeretném kifejezni témavezetőimnek, **Dr. Alapi Tünde** egyetemi adjunktusnak és **Dr. Takács Erzsébet** emerita professzornak, hogy hasznos tanácsaikkal és értékes szakmai beszélgetésekkel segítették a munkámat.

Köszönetet szeretnék mondani **Dr. Dombi András** és **Dr. Wojnárovits László** emeritus professzoroknak, hogy a kezdetektől fogva támogattak és biztattak engem, és odaadóan segítettek nekem a felmerülő szakmai kérdések megoldásában.

Köszönettel adózom **Dr. Kiss Tamás** és **Dr. Galbács Gábor** tanszékvezetőknek, hogy a doktori értekezésemet a Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéken készíthettem el.

Szeretnék köszönetet mondani a *Környezatkémiai Kutatócsoport* valamennyi tagjának, elsőként **Dr. Hernádi Klára** professzornak a csoport lelkiismeretes vezetéséért. Hálás köszönet jár **Simon Gergő**, **Kissné Rózsa Georgina**, **Kása Zsolt** és **Gyulavári Tamás** doktoranduszoknak, akik a kezdetek óta barátsággal és szeretettel támogattak engem és segítettek a munkámat, valamint végig vidám és baráti hangulatot teremtettek a laborban és az irodában. Köszönettel adózom **Dr. Ilisz István** egyetemi docensnek, **Dr. Schrantz Krisztina** egyetemi adjunktusnak, **Dr. Pap Zsolt**, **Dr. Veréb Gábor** és **Dr. Kovács Gábor** tudományos munkatársaknak, **Dr. Arany Eszter**, **Dr. Karácsonyi Éva** és **Dr. Vajda Krisztina** munkatársaknak, valamint **Náfrádi Máté**, **Póta Liliána** és **Molnár Milán** hallgatóknak a mindennapos lelkiismeretes munkájukért és segítségükért.

Köszönetem fejezem ki a *Sugárkémiai Laboratórium* valamennyi tagjának, köztük **Dr. Homlok Renáta**, **Dr. Illés Erzsébet**, **Dr. Szabó László**, **Dr. Kovács Krisztina**, **Dr. Sági Gyuri** és **Mile Viktória** munkatársaknak a szakmai és személyes segítségért és támogatásért. **Papp Zoltán** operátornak pedig köszönöm, hogy lehetővé tette, és elvégezte a  $\gamma$ -besugárzásokat.

Továbbá szeretném megköszönni a *Svájci Hozzájárulás* (SH7/2/20), az *Országos Tudományos Kutatási Alapprogramok* (NKTH OTKA CK 80193), valamint a *Campus Hungary* (TÁMOP-4.2.4B/2-11/1-2012-0001) projektek és a *Campus Mundi* (EFOP-3.4.2-VEKOP-15-2015-00001) program anyagi támogatását.

Végül, de nem utolsó sorban szeretném megköszönni kedves **Szeretteimnek** a folyamatos támogatást és biztatást.