

LUCIFER
Te jól választád kedvenc tárgyadúl
A kémiát.

*Madách Imre: Az ember tragédiája
Tizenkettedik szín*

Köszönetnyilvánítás

A munkámhoz szükséges feltételek biztosításáért köszönetet mondok Dr. Sóvágó Imre tanszékvezető egyetemi tanárnak. Köszönöm Dr. Fábíán István alapos, kritikus témavezetését, szakmai tanácsait és nem csupán a szakmára korlátozódó iránymutatásait.

Köszönöm a D524-es labor valamennyi munkatársának a laborra jellemző vidám, baráti, de elsősorban az életre nevelő hangulatot. Köszönöm Bözsének, Dórikának, Elizabeth-nek, Gabykának, Kati néninek, Levinek, Mónikának, Vikornak, Sowy-nak, Tibornak, Török Janinak, Zichy-nek, a két Zsoltnak, Zsuzsinak, hogy társaim voltak az elmúlt években. Köszönettel tartozom a Kossuth Lajos Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék valamennyi munkatársának, aki a doktori ösztöndíj ideje alatt bármilyen módon segítette boldogulásomat. Külön köszönöm Erzsike néni és az iroda többi dolgozója segítségét.

Köszönöm Rudi van Eldik professzornak (Rudinak) és a DAAD-nak erlangeni munkám feltételeinek biztosítását. Köszönöm az Erlangen-Nürnbergi Egyetem Szervetlen Kémiai Tanszék munkatársainak, hogy egy fél éven át nagyszerű, otthonos hangulatban dolgozhattam. Külön köszönettel tartozom Andreas-nak, Carlos-nak, Floriannak, Gemmanak, Markus-nak, Siggy-nek barátságukért, Frau Latenzio-nak pedig az adminisztratív ügyek intézésében nyújtott segítségéért.

Köszönöm Lente Gábor szakmai tanácsait, Mile Attilának az ózon moláris abszorbanciája meghatározásához, Szíjgyártó Zsoltnak a hidrogén-peroxiddal kapcsolatos vizsgálatokhoz nyújtott elengedhetetlen segítségét. Jörg Sutternek (Erlangen) a tömegspektrometriás, Matthias Zellernek (Erlangen) az ESR mérésekhez nyújtott segítséget köszönöm.

Köszönöm szüleim, családom, barátaim éveken át nyújtott segítő támogatását és biztatását.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Irodalmi áttekintés	5
2.1 Az ózonbomlás formálkinetikai leírása.....	5
2.2 Az ózonbomlás kinetikai modelljei.....	6
2.2.1 A TFG- és az SBH-modell összehasonlítása	7
2.3 Az ózonbomlás inhibitorai és katalizátorai	12
2.3.1 A hidrogén-peroxid, mint a bomlás autokatalizátora	12
2.3.2 A karbonátion inhibíciós hatása.....	13
2.3.3 Egyéb katalizátorok és inhibitorok	14
2.4 Az ózon moláris abszorbanciájának meghatározása	16
3. Célkitűzések	19
4. Kísérleti rész	21
4.1 Vegyszerek és oldatok.....	21
4.2 Műszerek és számítógépes programok.....	22
4.3 A stopped-flow technika	23
4.4 A kinetikai modellezés	25
5. Kísérleti eredmények	27
5.1 Moláris abszorbanciák meghatározása.....	27
5.1.1 Az ózon moláris abszorbanciája	28
5.1.2 A hidrogén-peroxid moláris abszorbanciája	29
5.1.3 A NaOH háttérabszorbanciája	30
5.2 Az ózonoldat stabilitása a stopped-flow készülékben.....	31

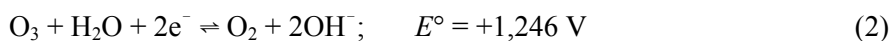
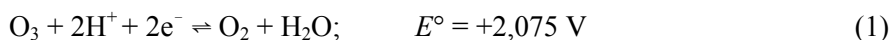
5.3	Az ózonbomlás tipikus kinetikai görbéi.....	33
5.4	Az ózon törzsoldatok előállítása	33
5.5	A stopped-flow készülék előzetes tisztítása.....	36
5.6	Az ózonbomlás pH-függése	36
5.7	Az oxigénkoncentráció hatása.....	39
5.8	A karbonátion inhibáló hatása.....	40
5.9	A hidrogén-peroxid katalitikus hatása	45
5.10	Hidrogén-peroxid kimutatása az ózon törzsoldatban	46
6.	Az eredmények értelmezése	47
6.1	Az ózonbomlás kinetikai modellje.....	47
6.1.1	Az NFG-modell	47
6.1.2	Az NFG-modell reakcióinak és sebességi állandóinak meghatározása.....	48
6.1.3	Az NFG-modell alkalmazása az ózonbomlás kinetikai sajátosságainak becslésére	53
6.1.4	Az iniciáló lépés sebességi állandója	55
6.1.5	A OH és O ⁻ reakciói	56
6.1.6	Az ozonidion-gyök reakciói.....	58
6.1.7	A kiindulási oxigénkoncentráció hatása	60
6.2	A karbonátion inhibíciós hatása	62
6.2.1	A kinetikai modell.....	62
6.2.2	Egyszerűsített modell a karbonátion inhibíciós hatására	69
6.3	A hidrogén-peroxid katalitikus hatása	70
6.4	Az ózon törzsoldatok előállítása és a SF-készülék tisztítása kinetikai hatásainak értelmezése	71
7.	Összefoglalás	75
8.	Summary	77
8.1	Introduction and aims of study.....	77
8.2	Experimental methods.....	79
8.3	Results.....	80
8.3.1	Generation and stability of ozone stock solutions.....	80
8.3.2	The pH-dependence of the decomposition.....	80
8.3.3	The inhibiting effect of carbonate ion.....	81
8.3.4	The effect of the initial oxygen concentration	81
8.3.5	The molar absorptivity of ozone	82
8.4	Conclusions.....	82
	Irodalomjegyzék.....	85

1. Bevezetés

Az ózon, O_3 , az oxigén háromatomos allotróp módosulata. Bomlékony, kékszínnű diamágneses gáz. Jellegzetes, átható (de kis koncentrációban nem kellemetlen) szaga van. Ez alapján figyelték meg először, s erre utal a *Schönbein* által 1840-ben adott neve is (a görög *ozein* jelentése: *szagolni*).^{1,2}

Az ózon megtalálható a természetben. Elsősorban a sztratoszférában, legnagyobb mennyiségben az Egyenlítő fölött képződik, a Nap ultraibolya sugárzásának hatására, az O_2 és a NO_2 különböző anyagokkal lejátszódó fotokémiai reakcióiban. Stacioner koncentrációban van jelen, légköri aránya 10^{-7} térfogatrész. Koncentrációja 10 – 50 km magasságban a legnagyobb, átlagosan 1,5 ppm, s maximumát kb. 25 km magasságban éri el.³

Legfontosabb kémiai tulajdonsága erős oxidálóképessége, valamint az, hogy könnyen addicionálódik telítetlen vegyületekkel, és az alkénnel képzett „ozonidok” redukcióval aldehidekké vagy ketonokká alakíthatók.⁴ Redoxipotenciálja savas közegben különösen nagy: (1), (2) reakciók.^{1,2} (Ennél pozitívabb értéket csak a fluor, a perxenát, az atomos oxigén, a hidroxilgyök és néhány más, hasonlóan erős oxidálószer mutat.)



További fontos tulajdonsága bomlékonysága. Emiatt folyadék és szilárd állapotban egyaránt robbanásveszélyes. Termodinamikai értelemben gáz-halmazállapotban sem stabil, bár katalizátor vagy UV-fény nélkül a bomlás még 200 °C-on is lassú.^{1,2}



Az ózon mind környezeti kémiai, mind ipari szempontból igen jelentős.

Környezeti kémiai szerepe kettős. Egyrészt a sztratoszférában található ózonréteg nélkülözhetetlen a földi élet kialakulásához és fennmaradásához, másrészt a földfelszín közelében a Los Angeles-i típusú (fotokémiai) szmogban képződő ózon rendkívül káros.

A sztratoszférában található ózonréteg védi meg a Föld felszínét és annak lakóit a Nap intenzív ibolyántúli sugárzásától, kiszűrve az élő szervezetekre ártalmas sugárzás legnagyobb részét. Az O_3 légkörbeli koncentrációja természetes körülmények között is ingadozik,⁵ az utóbbi évtizedekben azonban kimutatható egy állandó csökkenés is. Ennek mértéke a mérsékelt övben évente $\sim 0,7\%$, a két Sark fölött az ottani különleges időjárási viszonyok miatt még nagyobb. Az ózonszökkenés okai és esetleges klimatikus, biológiai hatásai századunk végének egyik legmeghatározóbb környezeti kérdéseivé váltak.

Fő vonásaikban ma már tisztázottak a szezonális ózonszűnőanyagok okozó összetett fizikai és kémiai folyamatok. A csökkenés egyik elfogadott magyarázata az, hogy a klór-fluor-szénhidrogének (CFC), vagy másképpen freonok – például az aeroszolos spray-k hajtóanyagaként, hűtőfolyadékként, oldószerként és műanyaghabosítóként korábban egyre nagyobb mennyiségben használt CFCl_3 és CF_2Cl_2 – áthatolnak a sztratoszférán, s ott a napfény hatására fotolizálódnak vagy reagálnak a gerjesztett elektronállapotú $\text{O}(^1D)$ -atomokkal. A folyamatban klóratomok, valamint klór-oxidok keletkeznek. Ugyanakkor a sztratoszférában közlekedő sugárhajtású gépek kipufogógázjaiból NO_2 kerül a légkörbe. A klóratomok és -oxidok, valamint a NO_2 pedig katalizálják az O_3 bomlását.

Ózon keletkezhet fotokémiai szmog során is; ez a földfelszín közelében megjelenő ózon azonban ártalmas (az ózon igen mérgező: irritálja a szemet és a nyálkahártyát, hosszabban tartó belégzése a légzőrendszert károsítja, a légzési térfogat csökkenését és tüdővizenyőt okozhat).⁶ A fotokémiai szmog során először a kipufogógázok aldehidjei az erős napsugárzás hatására gyökösen hasadnak, majd az így keletkezett gyökök további reakcióiban, a légköri oxigénből képződik ózon. (A fotokémiai szmog kialakulásának feltétele többek között az erős napsugárzás.)

Ipari felhasználása során az ózon legjellemzőbb kémiai sajátosságait hasznosítják, erős oxidációs képességét és ozonidképzését. Ózont alkalmaznak például kommunális és ipari szennyvizek, ivóvizek kezelésére; fertőtlenítésre; fehérítésre; korszerű oxidációs eljárásokban; élelmiszeripari sterilizálásra, levegőjavításra, tartósításra; szagtalanításra. A szintetikus vegyipar aldehidek, savak előállítására használja, de ózonnal állítanak elő acetaldehidből peroxo-ecetsavat, valamint számos szervesetlen oxidálószer.^{4,7}

Az ózonnal történő víztisztítás világszerte egyre gyorsabban, hazánkban sajnos nem elég gyorsan terjedő alternatívája az általánosan alkalmazott klóros techniká-

nak. Az ózonos technológiának számos előnye van. Az ózon azonos hatékonysággal roncsolja a szerves anyagokat, illetve oxidálja a szervetlen szennyezőket, mint a klór. A klóros vízkezelésnél viszont egészségkárosító klórozott aromás származékok keletkezhetnek, s ezekkel ózonos víztisztításnál nyilvánvalóan nem kell számolni. Kloridion-, illetve bromidion-tartalmú vizek esetében viszont ózonos technika alkalmazásakor is keletkezik Cl_2 , illetve Br_2 (az oxidáció magasabb oxidációs állapotú oxihalogénekkig, ClO_3^- , ClO_4^- , BrO_3^- -ionig is mehet), s így ebben az esetben sem kizárt halogénezett szénhidrogének megjelenése.⁸⁻¹⁵

Fentebb vázolt jelentősége miatt az ózon tulajdonságait és reakcióit számos kutatócsoport több szempont szerint intenzíven vizsgálta és vizsgálja. Az oldatfázisú kutatások középpontjában az ózonoldatok bomlásának kinetikája és mechanizmusa, a bomlás során képződő köztitermékek tulajdonságai, az ózongenerálást befolyásoló tényezők, a halogénidek és az ózon közötti reakciók, a mikroorganizmusok eltávolítása állnak.

Az ózonbomlás mechanizmusának megértése gyakorlati szempontból nagyon jelentős. Az ózon ugyanis közvetlenül vagy közvetve oxidálhat, s míg közvetlen oxidáció esetén az ózon és a redukálószer közötti reakció a meghatározó, a közvetett oxidációban az ózon bomlásában képződő köztitermékek, a hidroxilgyök (OH), a szuperoxidion-gyök (O_2^-) és az ozonidion-gyök (O_3^-) a tényleges oxidálószer.¹⁶ Amennyiben tehát egy folyamat közvetlen oxidációt igényel, az ózon koncentrációját csökkentő bomlási folyamatok háttérbe szorítása a kívánatos. Közvetett oxidációnál éppen ellenkezőleg, az ózonbomlás elősegítése a cél, méghozzá úgy, hogy minél nagyobb koncentrációban jelenjenek meg a bomlás köztitermékei, a reaktív gyökök, elsősorban a OH. A központi kérdés ennek megfelelően az, hogy az oxidációs reakciók során hogyan képződnek a reaktív köztitermékek, és hogyan lehet koncentrációjukat befolyásolni. A megfelelő kísérleti körülmények megválasztása (például a pH állítása, H_2O_2 , katalizátorok, UV fény, inhibitorok alkalmazása) jó lehetőséget biztosít a bomlás, ezen keresztül a köztitermék-koncentráció, valamint a közvetett és a közvetlen oxidáció közötti arány befolyásolására.¹⁶⁻²¹

A bomlás mechanizmusának felderítése lehetővé teszi, hogy számítások alapján tegyünk javaslatot optimális köztitermék-koncentrációt eredményező kísérleti körülményekre, hogy adott kísérleti körülményekre meghatározzuk a köztitermékek koncentrációját, illetve hogy megértsük, bizonyos kísérleti körülmények miért kedvezőek egy-egy gyakorlati alkalmazás során.

A légköri folyamatok túlnyomó többsége szintén gyökös mechanizmus szerint játszódik le, s szinte kivétel nélkül szilárd vagy folyékony aeroszolok felületén. Így ezek a folyamatok is vizes fázisú reakciók. Ennek megfelelően az oldatfázisú rendszerekben szerzett tapasztalatok segítséget nyújthatnak a légköri folyamatok értelmezéséhez is.²²⁻²⁴

2. Irodalmi áttekintés

2.1 Az ózombomlás formálkinetikai leírása

Az ózon stabilitása nagy mértékben függ a hőmérséklettől és a közegtől, valamint annak pH-jától. Vizes közegben az ózon felezési ideje 25 °C-on savas oldatokban néhány óra, s a pH növelésével rohamosan csökken:^{16,17,19,20,25,26} semleges pH-n néhány perc, 10-es pH-n már 1 perc alatti, 13-as pH-n pedig kb. 0,01 s. Egyes mérések szerint extrém lúgos oldatokban a stabilitás ismét nő, 8 – 15 M-os NaOH-ban 20 – 30 órás felezési időt közöltek.²⁷

Az ózon vizes közegben végbemenő bomlását igen sok kutatócsoport vizsgálta, s számos fontos részletet sikerrel feltártak. Már az egészen korai közleményekben is összetett gyökös láncreakciót tételtek föl, megkísérelték a lánctagok azonosítását, egyöntetűen megállapították a felezési idő pH-függését.^{18,26}

Az irodalmi eredmények azonban több ponton ellentmondásosak. Ennek magyarázata a lényegesen eltérő kísérleti technikák alkalmazása mellett többek között az lehet, hogy a reakció rendkívüli módon érzékeny a kísérleti körülményekre, s csak azok szigorú kontrollálásával nyerhetők reprodukálható adatok. Már nyomnyi mennyiségben jelenlevő, katalizátorként vagy inhibitoroként ható szennyezők, gyökfogók jelentősen befolyásolhatják az ózombomlás kinetikáját, de ugyanilyen hatása lehet a reakcióelegyet és az oldatot érő fénynek, a közeg pH-jának, az ionerősségnek, az ózon törzsoldatok előállítás módjának, a reakcióedény falának (lásd 2.3 fejezet).^{16-20,25,26,28-33} Nagyon gyakran okozott hibát a kísérleti körülmények nem megfelelő megválasztása, vagy az ózombomlást befolyásoló reagensek (például karbonát- vagy foszfátpufferek) használata.

Az irodalmi adatok egyértelműen mutatták, hogy a pH növelésével az ózon felezési ideje rohamosan csökken. 260 nm-en sikerrel követték az ózon bomlását, és nagy pH-n megfigyelték az abszorbancia későbbi újbóli növekedését. Ezt az abszorbancia-növekedést egy köztitermék, a szuperoxidion-gyök (O_2^-) képződésével

értelmezték.^{17,18,34} Kimutatták 430 nm-en egy másik fényelnyelő részecske képződését és bomlását, valamint azt is, hogy ez a részecske minden bizonnyal az ozonidion-gyök (O_3^-).¹⁷ Nem voltak azonban egyértelműek a megállapítások az ozonidion-gyök protonálódási folyamatait illetően: míg impulzus-radiolízises kísérletek alátámasztani látszották egy HO_3 s egy ebből képződő HO_4 részecske képződését,^{28,33,35-38} termikus körülmények között erre egyetlen kutatócsoport sem figyelt fel.

Az eredmények értelmezéséhez kezdetben formálkinetikai módszereket alkalmaztak. Lúgos közegben, $pH > 12$ esetén egy O_3 -ra és OH^- -ra nézve is elsőrendű sebességi egyenlettel próbálták leírni a bomlást:

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -k_1[O_3][OH^-] \quad (4)$$

A kísérletileg mért felezési idők alapján a (4) egyenlet k_1 sebességi állandójára 540 és $1500 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ közötti értékeket kaptak.^{18,25,39} Mint később látható lesz, ez a kapott eredmények téves értelmezéséből adódott.

Kevésbé lúgos oldatokban a (4) sebességi egyenlet már csak egy O_3 -ra nézve másodrendű taggal kiegészítve volt alkalmazható (5 egyenlet), de még az egyenletet eredetileg közlő szerzők is megjegyezték, hogy mindkét tag sebességi állandója függ a reakciókörülményektől, pl. a pH -tól, a kiindulási ózonkoncentrációtól, gyökfogók (CO_3^{2-} , PO_4^{3-} stb.) jelenlététől.¹⁷ Ez nyilvánvalóan a sebességi egyenlet tökéletlenségét jelzi, illetve azt, hogy a sebesség nem elsőrend szerint függ a OH^- koncentrációjától. Az (5) egyenlet k_1 sebességi állandójára Tomiyasu és munkatársai a körülményektől függően 170 és $190 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ közötti, a k_2 -re $8,5 \times 10^6 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ körüli értéket közöltek.¹⁷

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -k_1[O_3][OH^-] - k_2[O_3]^2[OH^-] \quad (5)$$

Ezen sebességi egyenletekkel a kinetikai görbék csak igen szűk pH -tartományban illeszthetők, s a becsült sebességi állandók még ezen tartományokon belül is függenek az alkalmazott körülményektől. Mindez arra mutat rá, hogy a tapasztalt jelenségek a formálkinetika eszköztárával nem, csak kifinomultabb adatkezelés segítségével, kinetikai modellezéssel és több kinetikai görbe együttes illesztésével írhatók le.

2.2 Az ózonbomlás kinetikai modelljei

A bomlás értelmezéséhez különböző kutatócsoportok eltérő kinetikai modelleket dolgoztak ki. Ezek a modellek mutatnak bizonyos hasonlóságokat és számos közös lépést is tartalmaznak. Mégis, a meghatározó reakciólépések és a kinetikai-

lag fontos köztitermékek minőségét illetően a különböző szerzők által levont legfontosabb következtetések néha ellentmondásosak. A korábbi eredmények részletes elemzése rámutatott: ezen ellentmondásokat nem csak a kísérleti körülmények korábban részletezett helytelen megválasztása okozta, hanem sok esetben az is, hogy a megfigyeléseket nem megfelelő módon értékelték ki, túlegyszerűsített kinetikai modellt használtak, különböző kísérleti módszerekkel nyert, egymással nem összevethető adatokat használtak egyidejűleg.⁴⁰ A rendszer összetettsége miatt az egyszerűsítések a kinetikai paraméterek durva becsléséhez vezettek. Így az ezen eredmények felhasználásával szerkesztett kinetikai modellek sem lehettek pontosak, s a kísérletitől számottevően különböző számolt ózon felezési időket eredményeztek.

A két leginkább elfogadott modellt a *Staelin, Bühler* és *Hoigné* által kidolgozott SBH-modell,^{16,28,33} illetve a *Tomiyasu, Fukutomi* és *Gordon* nevéhez fűződő TFG-modell.¹⁷

2.2.1 A TFG- és az SBH-modell összehasonlítása

A TFG- és az SBH-modellt az 1. és a 2. táblázatban mutatjuk be.

1. táblázat. Az ózombomlás leírására javasolt Tomiyasu – Fukutomi – Gordon (TFG) modell.

Reakció ^a		Sebességi állandó ^b	
		eredeti ¹⁷	módosított ⁴¹
$O_3 + OH^- = HO_2^- + O_2$	k_{T1}	40	120
$HO_2^- + O_3 = O_3^- + HO_2$	k_{T2}	$2,2 \times 10^6$	$1,5 \times 10^6$
$O_2^- + O_3 = O_3^- + O_2$	k_{T3}	$1,6 \times 10^9$	$1,6 \times 10^9$
$O_3^- (+ H_2O) = OH + O_2 + OH^-$	k_{T4}	20 – 30	15
$O_3^- + OH = O_2^- + HO_2$	k_{T5}	$6,0 \times 10^9$	$3,0 \times 10^9$
$O_3^- + OH = O_3 + OH^-$	k_{T6}	$2,5 \times 10^9$	$1,0 \times 10^{10}$
$OH + O_3 = HO_2 + O_2$	k_{T7}	$3,0 \times 10^9$	$5,0 \times 10^8$
$HO_2 + OH^- = O_2^- (+ H_2O)$	k_{T8}	$1,0 \times 10^{10}$	$1,0 \times 10^{10}$
($\log K = 9,2$)	k_{-T8}	6,3	6,3
$H_2O_2 + OH^- = HO_2^- (+ H_2O)$	k_{T9}	$1,0 \times 10^{10}$	$1,0 \times 10^{10}$
($\log K = 2,35$)	k_{-T9}	$4,5 \times 10^7$	$4,5 \times 10^{07}$
$HO_2 = O_2^- + H^+$	k_{T10}	$3,2 \times 10^5$	$3,2 \times 10^5$
($\log K = -4,8$)	k_{-T10}	$2,0 \times 10^{10}$	$2,0 \times 10^{10}$
$H_2O_2 = HO_2^- + H^+$	k_{T11}	$4,5 \times 10^{-2}$	$4,5 \times 10^{-2}$
($\log K = -11,65$)	k_{-T11}	$2,0 \times 10^{10}$	$2,0 \times 10^{10}$
$H^+ + OH^- = (H_2O)$	k_{T12}	$1,0 \times 10^{11}$	$1,0 \times 10^{11}$
($\log K = 14,0$)	k_{-T12}	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$

a: a szaggatott vonal alatti reakciókat korábban gyors előegyensúlyokként vették figyelembe; későbbi modellszámításokban ilyen egyszerűsítő feltételezést nem alkalmaztak; **b:** másod-, első- és nulladrendű reakciókra rendre $M^{-1}s^{-1}$, s^{-1} és $M s^{-1}$.

Az ózon bomlását mindkét modell szerint az ózon OH^- -nal való reakciója indítja, s az ebben a lépésben keletkező gyökök reakcióiban alakulnak ki a láncvivő részecskék. A két modell láncindító lépése, a láncvivők anyagi minősége, a modellt felépítő részecskék és reakcióegyenletek száma azonban alapvetően különböző.

Mint az az 1. táblázatban is látható, a TFG-modell szerint az első lépésben egyszerű O-atom-átmenet történik. A TFG-modell a láncindító lépések (T1, T2) mellett 5 láncvivő lépést (T3 – T7), 2, a láncvivők részecskeeloszlását meghatározó protonálódási egyensúlyt (T8, T9) és 8 részecskét (O_3 , O_2 , HO_2 , O_2^- , H_2O_2 , HO_2^- , OH , O_3^-) tartalmaz, nem számolva a H^+ -t, a OH^- -t és a H_2O -et. A legfontosabb láncvivők a OH és az O_3^- . Meg kell jegyezni, hogy a TFG-modellt elsősorban a lúgos közegben végbemenő ózonbomlásra vonatkozó megfigyelések alapján javasolták.

Az SBH-modell (2. táblázat) szerint az első lépés egyidejű elektron- és O-atom-átmenet (vagy, formálisan, O^+ -átmenet). Ez egyszerű kémiai megfontolások alapján nehezen értelmezhető folyamat. Az SBH-modell egy másik alapvető problémája az, hogy számos olyan reakciót tartalmaz, amelyben valamelyik reagens a HO_3 vagy a HO_4 részecske. Ezek a gyökök ráadásul nem csupán megjelennek a mechanizmusban, de a szerzők szerint „reservoir” (tartály) részecskékként alapvető szerepük van a bomlás során.

A HO_3 képződésére impulzus-radiolízises kísérletek alapján következtettek.^{28,35-37} Bár részletesen tanulmányozták a részecske egyensúlyi és kinetikai sajátosságait, a kapott adatok meglehetősen bizonytalanok. A HO_3 irodalmi pK_a -ja a 8,2 – 10,4 tartományba esik,^{28,35,37} az S3 egyensúlynak pedig csupán a protonálódási lépésére található megbízható adatot ($k_{S3} = 5,2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).²⁸ A –S3 és az S4 reakció sebességi állandójára $300 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, illetve $1,1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ értéket közöltek.²⁸ Ezek az adatok mindenképpen megkérdőjelezhetők a következők miatt. A HO_3 esetén mind a savi disszociáció, mind a bomlás elsőrendű HO_3 -ra nézve. Nem világos tehát, hogyan határozható meg k_{-S3} akármilyen pontossággal is a több mint két nagyságrenddel nagyobb k_{S4} mellett. Részletesen elemezve Bühler és munkatársai munkáját,²⁸ további hiányosságokat is feltártunk. Az alkalmazott körülmények között ugyanis a HO_3 és az O_3^- közötti sav – bázis reakcióra a hidrolitikus utat (S19 reakció) kellett volna figyelembe venni. Ráadásul a HO_3 reakcióit foszfát-puffer alkalmazásával tanulmányozták, ami a rendszerben gyökfogóként szerepelhet. Mégis, a gyökfogó reakciókat és a melléktermék gyökök további reakcióit nem vették figyelembe a számítások során. A problémát Bennett és Warlop részletesen tárgyalták.⁴² Mindezen megkérdőjelezhető adatok alapján becsülték a HO_3 pK -ját 8,2-nek,²⁸ s ezt az értéket a későbbiekben többen felhasználták az ózon reakcióinak értelmezésékor.⁴³

A HO_4 részecske bevezetésére azért volt szükség, mert nélküle nem sikerült számítógépes modellezéssel értelmezni impulzus-radiolízises kísérletek során nyert adatokat.^{33,38} A részecskét $\text{OH} \cdot \text{O}_3$ töltésátviteli komplexnek tételezték fel, ami több lépésben HO_2 -ké bomlik, s élettartama néhány μs . Számításokkal meghatározták a spektrumát is, amely alakra egyezik az ózon spektrumával, ám a moláris abszor-

banciák minden hullámhosszon $\sim 50\%$ -kal nagyobbak. A HO_4 létezésére vonatkozó kísérleti adatok bizonytalanok, és a részecske feltételezése nem tekinthető másnak, mint a modell hiányosságainak kiküszöbölésére tett kísérletnek.

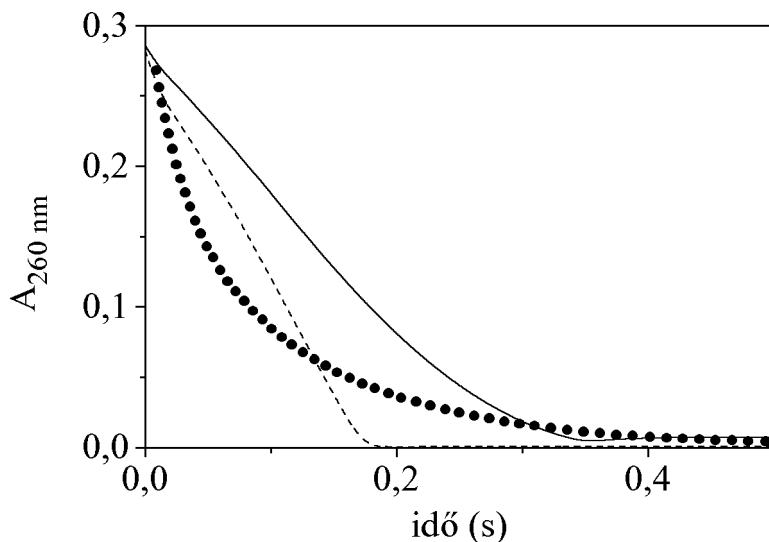
2. táblázat. Az ózonbomlás leírására javasolt Staehelin – Bühler – Hoigné (SBH) modell.

Reakció ^a		Sebességi állandó ^b	
		eredeti ³³	módosított ⁴¹
$\text{O}_3 + \text{OH}^- = \text{HO}_2 + \text{O}_2^-$	k_{S1}	70	140
$\text{O}_2^- + \text{O}_3 = \text{O}_3^- + \text{O}_2$	k_{S2}	$1,6 \times 10^9$	$1,6 \times 10^9$
$\text{O}_3^- + \text{H}^+ = \text{HO}_3$	k_{S3}	$5,2 \times 10^{10}$	$2,0 \times 10^{10}$
($\log K = 8,2$)	$k_{-\text{S3}}$	$3,3 \times 10^2$	$3,7 \times 10^4$
$\text{HO}_3 = \text{OH} + \text{O}_2$	k_{S4}	$1,1 \times 10^5$	$5,0 \times 10^4$
$\text{OH} + \text{O}_3 = \text{HO}_4$	k_{S5}	$2,0 \times 10^9$	$2,0 \times 10^9$
($\log K = 7,3$)	$k_{-\text{S5}}$	$1,0 \times 10^2$	$1,0 \times 10^2$
$\text{HO}_4 = \text{HO}_2 + \text{O}_2$	k_{S6}	$2,8 \times 10^4$	$2,8 \times 10^4$
$\text{OH} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O}_2$	k_{S7}	$5,0 \times 10^9$	$5,0 \times 10^9$
$\text{OH} + \text{O}_2^- = \text{OH}^- + \text{O}_2$	k_{S8}	$1,0 \times 10^{10}$	$1,0 \times 10^{10}$
$\text{OH} + \text{HO}_3 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	k_{S9}	$5,0 \times 10^9$	$5,0 \times 10^9$
$\text{HO}_3 + \text{HO}_3 = \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{O}_2$	k_{S10}	$5,0 \times 10^9$	$5,0 \times 10^9$
$\text{HO}_3 + \text{O}_2^- = \text{OH}^- + 2 \text{O}_2$	k_{S11}	$1,0 \times 10^{10}$	$1,0 \times 10^{10}$
$\text{HO}_4 + \text{HO}_4 = \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{O}_3$	k_{S12}	$5,0 \times 10^9$	$5,0 \times 10^9$
$\text{HO}_4 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3$	k_{S13}	$5,0 \times 10^9$	$5,0 \times 10^9$
$\text{HO}_4 + \text{O}_2^- = \text{OH}^- + \text{O}_3 + \text{O}_2$	k_{S14}	$1,0 \times 10^{10}$	$1,0 \times 10^{10}$
$\text{HO}_4 + \text{HO}_3 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3 + \text{O}_2$	k_{S15}	$5,0 \times 10^9$	$5,0 \times 10^9$
$\text{HO}_2^- + \text{O}_3 = \text{OH} + \text{O}_2^- + \text{O}_2$	k_{S16}	$2,8 \times 10^6$	$2,8 \times 10^6$
$\text{HO}_2 = \text{O}_2^- + \text{H}^+$	k_{S17}	$3,2 \times 10^5$	$3,2 \times 10^5$
($\log K = -4,8$)	$k_{-\text{S17}}$	$2,0 \times 10^{10}$	$2,0 \times 10^{10}$
<hr/>			
$\text{HO}_4 + \text{HO}_2 = \text{O}_3 + \text{O}_2 (+ \text{H}_2\text{O})$	k_{S18}	$1,0 \times 10^{10}$	$1,0 \times 10^{10}$
$\text{O}_3^- (+ \text{H}_2\text{O}) = \text{HO}_3 + \text{OH}^-$	k_{S19}	$1,6 \times 10^4$	54,2
($\log K = -5,8$)	$k_{-\text{S19}}$	$1,0 \times 10^{10}$	$1,0 \times 10^{10}$
$\text{HO}_2 + \text{OH}^- = \text{O}_2^- (+ \text{H}_2\text{O})$	k_{S20}	$1,0 \times 10^{10}$	$1,0 \times 10^{10}$
($\log K = 9,2$)	$k_{-\text{S20}}$	6,3	6,3
$\text{H}_2\text{O}_2 = \text{HO}_2^- + \text{H}^+$	k_{S21}	$4,5 \times 10^{-2}$	$4,5 \times 10^{-2}$
($\log K = -11,65$)	$k_{-\text{S21}}$	$2,0 \times 10^{10}$	$2,0 \times 10^{10}$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- = \text{HO}_2^- (+ \text{H}_2\text{O})$	k_{S22}	$1,0 \times 10^{10}$	$1,0 \times 10^{10}$
($\log K = 2,35$)	$k_{-\text{S22}}$	$4,47 \times 10^7$	$4,47 \times 10^7$
$\text{H}^+ + \text{OH}^- = (\text{H}_2\text{O})$	k_{S23}	$1,0 \times 10^{11}$	$1,0 \times 10^{11}$
($\log K = 14,0$)	$k_{-\text{S23}}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$

a: a szaggatott vonal alatti reakciókat korábban gyors előegyensúlyokként vették figyelembe; későbbi modellszámításokban ilyen egyszerűsítő feltételezést nem alkalmazták; **b:** másod-, első- és nulladrendű reakciókra rendre $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, s^{-1} és M s^{-1} .

Az SBH-modellben egyébként a láncindító lépések (S1, S2) mellett 13 láncvivő lépést (S4 – S16), 2 protonálódási egyensúlyt (S3, S17), illetve 10 részecskét (O_3 , HO_2 , O_2^- , O_3^- , HO_3 , OH , HO_4 , H_2O_2 , O_2^- , HO_2^-) találunk, nem számolva a H^+ -t, a OH^- -t és a H_2O -et. A legfontosabb láncvivők a OH , HO_3 , HO_4 és a O_2^- .

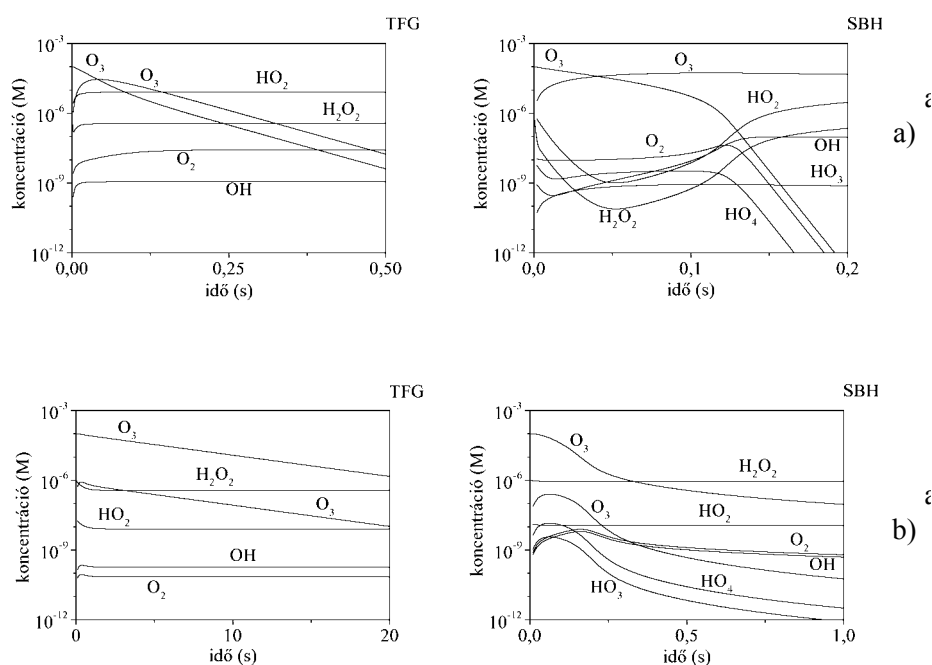
A két modellt megalkotásukkor nem ellenőrizték részletes kinetikai számításokkal. Csak a kilencvenes évek elején kezdték vizsgálni, hogy a modellek mennyire vannak összhangban az irodalmi kísérleti eredményekkel.^{40,41} A lúgos pH-tartományban elvégzett részletes vizsgálat azt mutatta, hogy az eredeti állandókészlet használatával pH 8 és 13 között sem a TFG-, sem az SBH-modell nem alkalmas a bomlás kielégítő leírására. Az előbbi általában túl lassú, az utóbbi túl gyors ózonbomlást jósol. A modellek alapján számolt és a kísérletileg kapott görbék közötti eltérésre az 1. ábra mutat be példát.



1. ábra. Az ózonbomlás TFG- (—) és SBH- (---) modell alapján számított kinetikai görbéi. pH = 11,8, $[O_3]_0 = 9,0 \times 10^{-5}$ M, $t = 25$ °C, $I = 0,5$ M $NaClO_4$. •: kísérleti görbe.

A sebességi állandók módosításával azonban mindkét modell esetén jobb egyezést lehetett elérni a kísérleti és a számolt adatok között (lásd 1. és 2. táblázat). Az új sebességi állandókkal a TFG-modell a semleges – lúgos pH-tartományban egy nagyságrenden belül helyes ózon felezési időket adott. Az SBH-modell esetén nem lehetett egyetlen ilyen paraméter-készletet találni: a számolt és a kísérleti görbék megfelelő illeszkedéséhez néhány sebességi állandót a pH függvényében változtatni kellett. Ezt a pH-függést kémiai okokkal nem lehet magyarázni.

A két modellel elvégzett koncentráció-eloszlási számítások is lényeges különbségeket tártak föl. Míg a TFG-modell, ha a konkrét számadatokat nem is, de az alapvető tendenciákat helyesen jósolta, az SBH-modell sok esetben az irodalmi kísérleti adatokkal ellentmondó eredményeket hozott (2. ábra). A legszembevetőbb ilyen eltérés, hogy 13,0-es pH-n az SBH-modell a O_2^- bomlását és az O_3^- stabilitását jósolja. Ez 260 nm-en 0,0, 430 nm-en pedig időben sokáig állandó végabszorbananciát jelentene. Az irodalomban ezzel éppen ellentétes kísérleti megfigyeléseket találunk. A „reservoir” részecskének tekintett HO_3 és HO_4 maximális koncentrációja ugyanakkor az SBH-modell szerint is 10^{-8} M-nál kisebb, így aligha nevezhetők „reservoir”-nak.



2. ábra. Az ózon vizes oldatban történő bomlása során képződő gyökök koncentráció – idő profilja a TFG- és az SBH-moddal végzett számítások alapján. $[O_3]_0 = 10^{-4}$ M, pH = 13,0 (a) és pH = 10,0 (b).

Az említett eredmények vezettek arra a következtetésre, hogy a TFG-modell jobb leírását adja a bomlásnak, mint az SBH-modell, s emiatt jobb alapot jelenthet a további modellfejlesztésekhez. Ez azonban semmiképpen sem jelenti azt, hogy a TFG mechanizmus teljesen vagy véglegesnek lenne tekinthető. Éppen ellenkezőleg: a $OH(O^-)$, O_3^- és HO_3 részecskék számos, az irodalomból ismert reakciója nem szerepel a TFG-modellben.^{35,44-52} Ezek némelyike fontos lehet, s alapvető kérdés, hogy szerepeltetésük a modellben hogyan befolyásolja a számításokat. A TFG-

modellben nem szereplő reakciók hatását elméleti számítások már vizsgálták.⁴⁰ Ezek azt mutatták, hogy bizonyos körülmények között az O_3^- fontosabb láncvívő, mint a $OH(O^-)$, az O_3^- impulzus-radiolízises kísérletekben megfigyelt bomlása pedig termikus körülmények között is fontos lehet. Az O_3^- protonálódását, a HO_3 bomlásának szerepét a számítások sem megerősíteni, sem cáfolni nem tudták. A számítások legfontosabb következtetése kétség kívül az volt, hogy a kérdéses reakciók és a köztitermékek szerepének vizsgálatához további kísérleti adatok szükségesek.

2.3 Az ózonbomlás inhibitorai és katalizátorai

Az ózon vizes közegben lejátszódó bomlása rendkívül érzékeny minden olyan tényezőre, ami valamilyen módon képes befolyásolni a bomlás során keletkező gyökök mennyiségét. Az irodalomból számos szervetlen és szerves katalizátor, illetve inhibitor ismerünk. Gyakorlati szempontból is jelentős katalizátor a hidrogén-peroxid.^{16-18,20} Fontos inhibitor a karbonát-, az acetát-, a foszfát- és a klorid-ion.^{17,18,26,32,38} Ezen ionok egyrészt gyakorta megtalálhatók természetes vizekben, így ipari folyamatokban, a víztisztításnál feltétlenül számolnunk kell jelenlétükkel. Másrészt laboratóriumban gyakran alkalmazott pufferek vagy ionerősség-állító anyagok, esetleg szennyezők komponensei. Több korábbi irodalmi adat született ilyen pufferek alkalmazása mellett, miközben hatásukat nem, vagy nem megfelelő módon vették figyelembe (lásd a HO_3 protolitikus folyamataira vonatkozó munkákat). Fontos tehát ismernünk az ózonbomlásra gyakorolt hatásukat.

2.3.1 A hidrogén-peroxid, mint a bomlás autokatalizátora

Mind a TFG-, mind az SBH-modell szerint az ózon bomlása során keletkező egyik köztitermék a hidrogén-peroxid. Ugyanakkor a hidrogén-peroxid a bomlási sor több lépésében reaktáns is, így jelenléte nyilvánvalóan katalizálja az ózon bomlását.

A hidrogén-peroxid katalitikus hatását többen vizsgálták, mind savas, mind lúgos közegben.^{16-18,20} Valamennyi szerző egybehangzóan megállapította, hogy megfelelően nagy pH-n a hidrogén-peroxid jelentősen gyorsítja az ózon bomlását. *Sehested* és munkatársai szerint a reakcióedény falán, mint heterogén katalizátoron, az O_3 és a víz reakciójában képződő H_2O_2 iniciálja az ózon savas közegben végmenő bomlását.¹⁹

Wittmann és munkatársai valamint *Staehein* és munkatársai egyaránt azt állapították meg, hogy savas közegben a katalitikus hatás a pH növelésével egyre jelentősebb.^{16,20} Ennek magyarázata minden bizonnyal az, hogy a protonált H_2O_2 forma rendkívül lassan reagál ózonnal.²⁶ Igen savas (pH = 2,3) oldatokban a katalitikus hatás a $[H_2O_2]$ növelésével telítési görbe szerint változik, a hatás maximumát $4,0 \times 10^{-4}$ M $[H_2O_2]$ esetén érjük el.¹⁶ *Forni* és munkatársai szerint 10,9-es pH-n az

ózon felezési ideje már $5,0 \times 10^{-5}$ M H_2O_2 hatására a negyvenedrészére csökken.¹⁸ Tomiyasu és munkatársai 13-as pH-jú oldatokat tanulmányozva megállapították, hogy H_2O_2 hatására az O_3^- keletkezése és bomlása is lényegesen gyorsul, s az ózon felezési ideje mintegy a tizedrészére csökken.¹⁷

A hatás magyarázatában az irodalom egységes, s a deprotonált hidrogén-peroxid és az ózon közötti reakcióhoz (T2 reakció, 1. táblázat) rendelik a katalízist. A reakció sebességi állandójára a pH-tól függően $5,5 \times 10^6$ és $3,1 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ értéket adtak meg.^{16,17}

Mivel a H_2O_2 kezdeti koncentrációjának növelésével nő az ózonbomlás reaktív közttermékeinek koncentrációja, az intenzív oxidációs technikák (*Advanced Oxidation Processes*) az O_3 -t és a H_2O_2 -ot együttesen alkalmazzák.

2.3.2 A karbonátion inhibíciós hatása

A karbonátion az ózonbomlás egyik leghatékonyabb inhibitora. Ipari körülmények között is alkalmazzák az ózonoldatok stabilizálására.²¹ Számos kutatócsoport tanulmányozta korábban a karbonátion hatását, s lényegében egybehangzó megállapításokat tettek.^{17,18} A megfigyelések szerint a reakció során karbonátion-gyök (CO_3^-) képződik majd bomlik el, s karbonát jelenlétében csökken az O_3^- mennyisége. Forni és munkatársai arról számoltak be, hogy a karbonátion inhibíciós hatása telítési jellegű mutat, s 12,4-es pH-n 1,5 mM karbonát-koncentráció elegendő a maximális ózon felezési idő eléréséhez.

Az inhibíció magyarázatára mindeddig csak formális kinetikai leírások születtek. Több kísérletet tettek ugyan a legfontosabb inhibíciós lépések meghatározására,^{17,18} ám egy valamennyi részletet feltáró mechanizmus mindeddig nem született.

A korábbi közleményekben a karbonátion inhibíciós hatását leginkább a OH eltávolításával értelmezték:^{17,18}



Mivel a OH az ózon vizes közegben végbemenő bomlásának egyik legfontosabb láncvívője, eltávolítása várhatóan befolyásolja a bomlás kinetikáját. (Forni és munkatársai ezt a reakciót tekintették arra vonatkozó bizonyítéknak, hogy az ózon bomlása során valóban OH képződik.) A modellszámítások azonban azt mutatták, hogy az (6) reakció önmagában nem elégséges a karbonátion-hatás magyarázatához.⁴⁰

További reakciólépésekre van szükség a reaktív CO_3^- sorsának magyarázatához is. Forni és munkatársai szerint a CO_3^- bomlása nem magyarázható pusztán két CO_3^- reakciójával, a gyök bomlása ugyanis nem egyszerű másodrendű kinetikát mutat. Emiatt felvetették, hogy a CO_3^- esetleg reagálhat ózonnal, ám még ez sem mutatkozott elegendőnek a tapasztalatok magyarázatához, lévén, hogy kísérleteik során a CO_3^- élettartama hosszabb volt, mint az ózoné. Korábbi modellszámítások

következtetései szerint ezen részecske legfontosabb reakciója feltehetően az O_3^- -kel megy végbe:⁴⁰



Az (6) és (7) reakciók sebességi állandóit megtaláljuk az irodalomban.^{46,53} Ezen reakciók és néhány további, kevésbé jelentős lépés figyelembevételével a karbonátion inhibíciós hatásának legáltalánosabb vonásait sikerült megfelelően leírni.^{40,41} A modellszámítások következtetéseit azonban kísérletesen mindeddig nem támasztották alá.

2.3.3 Egyéb katalizátorok és inhibitorok

Az irodalomban bizonyítékokat találunk több fémion katalitikus hatására. *Taube* és *Bray* szerint a bomlást jelentősen katalizálja a Co^{2+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Ag^+ , Tl^+ , Pr^{3+} és Cu^{2+} .²⁶ A katalízist azzal magyarázták, hogy a fémionok és az ózon reakciójában OH keletkezik, majd ezt követő lépésekben (elsősorban a H_2O_2 hatására) a fémion eredeti oxidációs állapotába redukálódik, miközben egy újabb reaktív közti-termék, HO_2 képződik.

Katalitikus hatása van az alumínium-ionnak is,²¹ a mangán-oxid pedig igen hatékony heterogén katalizátor.⁵⁴

Bár vizes közegben az ózonbomlás leghatékonyabb inhibitora kétségkívül a karbonátion, kisebb mértékben, megfelelő körülmények között más anyagok is lassítják a bomlást.

Az acetátion/ecetsav inhibíciós hatását több szerző vizsgálta mind savas, mind lúgos közegben, elsősorban azért, mert az ózonbomlás egyes reakciólépéseinek független vizsgálatához az acetátot gyökfogóként használták.^{18,32,38}

Savas közegben (pH = 0 – 4) az ecetsav már 0,1 mM koncentrációban számottevően lassítja a bomlást, s az inhibíciós hatás 5 mM koncentrációban maximális. A maximális felezési idő 2-es pH-n mintegy hússzor nagyobb, mint ecetsav távollétében. Tovább növelve az ecetsav-koncentrációt, a felezési idő kis mértékben ismét csökken.³² Az összetett kinetikai jelenséget egy olyan reakcióssal magyarázták, amelyben az ecetsav az ózonbomlás során képződő OH-kel reagálva acetátgyökké, CH_2COOH , alakul, ezen részecske O_2 hatására peroxo-acetátgyökké, $OOCH_2COOH$, oxidálódik, ami nem teljesen tisztázott sztöchiometriájú reakciókban szerves oxovegyületekké és H_2O_2 -dá diszproporcionálódik. A magyarázatok szerint a képződő H_2O_2 felelős a bomlás újbóli gyorsulásáért (lásd 2.3.1 fejezet).³² A feltételezett mechanizmust nem ellenőrizték modellszámításokkal, a reakciók sebességi állandói sem minden esetben ismertek, s más szerzők további reakciók figyelembevételét is javasolták.^{26,55}

Lúgos közeg végzett vizsgálatok szerint azonos inhibitor-koncentrációk esetén az acetátion hatása háromszor kisebb, mint a karbonátioné. *Forni* és munkatársai

szerint az acetáthinhibíció elsődleges magyarázata az acetátió és a OH közötti reakció:¹⁸



A reakció sebességi állandója $8,5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.⁵⁶ A képződő acetátiógyök 350 nm-en spektrofotometriásan követhető ($\epsilon_{350} = 800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).³¹ Bár impulzus-radiolízises kísérletekben vizsgálták az acetátió keletkezését befolyásoló tényezőket,³⁸ termikus körülmények között nem tárták fel az inhibíció mechanizmusának részleteit, nem tanulmányozták a képződött CH_2COO^- további sorsát, és mindeddig kinetikai modellt sem javasoltak.

Irodalmi adatok alapján az acetátió-hatás magyarázatakor a pH-tól függően fontosnak tekinthetjük még az O^- és az CH_3COO^- ($k = 5,0 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$),⁵⁷ az O_3 és az CH_2COO^- ($k = 1,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$),³¹ az CH_2COO^- és az O_2 ($k = 2,1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$),⁵⁸ közötti reakciókat, valamint az CH_2COO^- és a $\text{OOCH}_2\text{COO}^-$ nem tisztázott sztöchiometriájú rekombinációját (a sebességi állandók ez utóbbi két folyamatra rendre $5,0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ és $3,3 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$).^{58,59}

Az acetátot az inhibíciós hatás miatt, a karbonátióhoz hasonlóan, javasolták és alkalmazták ózonoldatok stabilizálására.³⁸

A foszfátió inhibíciós hatása a karbonát- és az acetát-inhibícióhoz hasonlóan, a OH eltávolításával értelmezték:



A reakció sebességi állandója $5,0 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$,⁴⁴ mintegy két nagyságrenddel kisebb, mint a karbonátió megfelelő reakciójának sebességi állandója. Ennek megfelelően azt várhatjuk, hogy azonos inhibitor-koncentrációk esetén a foszfátió-inhibíció lényegesen kisebb, mint a karbonát-inhibíció, de, különösen kisebb pH-kon, nem hagyhatjuk figyelmen kívül, s foszfátpuffereket nem alkalmazhatunk ózonos rendszerekben.

A foszfátió-inhibíció magyarázatára eddig nem született részletes mechanizmus. Amennyiben ilyen szerelnénk alkotni, számos, az irodalomból ismert reakció kinetikai jelentőségét meg kellene vizsgálnunk. A OH reagál például a PO_4^{3-} -tal ($k < 1,0 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), a H_3PO_4 -tal ($k = 2,7 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), a H_2PO_4^- -tal ($k < 2,0 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Az O^- a HPO_4^{2-} -tal ($k = 3,5 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), az O_3^- a H_2PO_4^- -tal ($k = 9,1 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). A H_2O_2 reagálhat a H_2PO_4^- -kel ($k = 5,5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), a HPO_4^- -kel ($k = 2,7 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Valószínűleg kisebb jelentőségük van az ózon közvetlen reakcióinak (H_2PO_4^- -tal, $k < 0,0002 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ és H_3PO_4 -val, $k < 0,02 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), valamint a foszfátió-gyökök rekombinációs reakcióinak ($\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{PO}_2^-$, $k = 3,9 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$; $\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{PO}_3^-$, $k = 4,0 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Az irodalmi adatok azonban hiányosak: a fenti reakciók termékei sok esetben nem ismertek.

A HPO_4^- gyök 510 nm-en spektrofotometriásan követhető ($\epsilon_{510} = 1550 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).⁶⁰

A kloridion a OH eltávolításán keresztül befolyásolhatja a bomlást (lásd 2.4 fejezet). Ez a hatás csak savas közegben észlelhető, ott viszont kifejezetten jelentős lehet.²⁶ Hasonló hatása van a bromidionnak is. A két halogenidion és az ózon közötti reakciók jelentős szerepet játszanak az ózon gyakorlati alkalmazásai során (lásd 1. fejezet).

2.4 Az ózon moláris abszorbanciájának meghatározása

Kinetikai számításaink során abszorbancia-mérések eredményeit használtuk föl, így a számítások pontosságát alapvetően befolyásolja a használt moláris abszorbanciák pontossága. A legfontosabb adat ebből a szempontból az ózon moláris abszorbanciája.

Az ózon vizes közegben 220 és 290 nm között nyel el jelentősen, $\lambda_{\max} = 260$ nm. A 260 nm-re vonatkozó moláris abszorbanciára számos irodalmi értéket találunk 2900 és 3600 $M^{-1}cm^{-1}$ között.^{19,28,61} Az *International Ozone Association* (IOA) által ajánlott érték 3000 $M^{-1}cm^{-1}$. Az irodalmi adatok elsősorban azért különböznek egymástól, mert meghatározásukat lényegesen eltérő kísérleti eszközökkel, illetve módszerekkel végezték. Kis mértékben befolyásolhatja a mért abszorbanciát például a spektrofotometriás rendszer kalibrációja. A hullámhosszskála kis eltolódása, eltérő sávzélességek (a fotometriás mérőrendszer optikai résszélessége) alkalmazása akár 10 %-nyi eltérést is okozhatnak a mért jelben. Ózon esetén a fotometriás adatok a szokásosnál is bizonytalanabbak lehetnek a mérés során bekövetkező ózonvesztés miatt. Ózonvesztéséget okozhat az ózonoldatok bomlása, vagy az, ha az ózon egy része kidiffundál az oldatból.

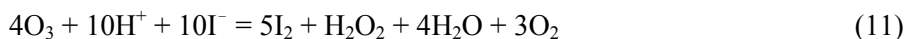
Az ózon mérésére és moláris abszorbanciájának meghatározására különböző módszereket alkalmaznak. Ezek alapos összefoglalóját megtaláljuk az irodalomban,⁶¹ így itt csak a valamilyen szempontból fontos módszerek vázlatos leírását adjuk.

Az egyik leggyakrabban alkalmazott és széles körben tanulmányozott eljárás a jelenleg referenciamódszernek elfogadott jodometriás meghatározás, illetve ennek különböző módosításai. A standard eljárás során a meghatározandó oldatból az ózont nitrogénárammal semleges, feleslegben NaI-ot tartalmazó oldatba öblítik át, ahol a I^- az ózon hatására I_2 -dá oxidálódik (10 reakció). A felszabadult jódot a pH 2-re állítása után $Na_2S_2O_3$ -tal mérik. Az elfogadott sztöchiometria szerint 1 mol O_3 1 mol I_2 -ot szabadít fel:



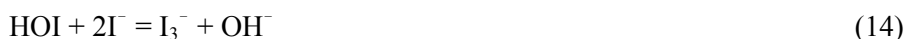
A sztöchiometria azonban a körülményektől függően 0,65 és 1,5 között változhat, semleges pH-n $1,00 \pm 0,03$. A sztöchiometriát befolyásolja a pH, az alkalmazott puffer minősége és koncentrációja, a mintavétel technikája, a reakcióidő és az esetleges szennyező, a jodidionnal reagáló anyagok jelenléte. A pH csökkentésekor

például a (11) reakció miatt 1:2-ről 4:10-re csökken az ózon:jodidion, 1:1-ről 4:5-re az ózon:jód arány. A reakcióban képződő hidrogén-peroxid ráadásul szintén oxidálni képes a jodidiont.



Savas közegben a levegő oxigénje is oxidálhatja a jodidiont, s ez szintén az ózon:jodidion és ózon:jód arány csökkenését eredményezi.

A (10) reakcióra a következő mechanizmust javasolták:⁶²



Savanyításkor a IO^- , a HOI és a IO_3^- mind jóddá és trijodidionná alakulnak, így a bruttó folyamat megegyezik a (10) reakcióban leírttal.

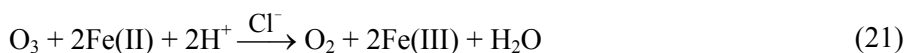
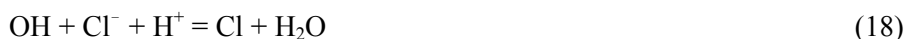
A módszer a 0,1 g/l – 2 µg/l ózonkoncentráció-tartományban érzékeny. Előnye egyszerűsége, hátránya, hogy a jodidion/jód redox-rendszer meglehetősen érzékeny az oxidációra, így számos anyag zavarhatja a meghatározást. Az ózon generálása-kor, az ózon bomlása miatt keletkező közttermékek (H_2O_2 , HO_2^- , HO_2 , O_2^- , O_3^- , OH) is reakcióba léphetnek a jodidionnal, így esetleg hibát okozhatnak.

Ugyancsak széles körben elterjedt az indigó-módszer. Nagyon érzékeny, pontos, gyors, és minden más módszernél érzékenyebb az ózonra, emiatt egyes szerzők ezt a módszert javasolják referencia-módszerként elfogadni. Az ózon bomlástermékei és az oxihalogének a meghatározást nem zavarják, a halogének viszont igen. A mérés alapja, hogy 2-es pH-n az ózon, a molekula kettős kötéseinek hasításával, elszínteleníti a sötétkék indigó-triszulfonátot. A színváltozás 600 nm-en spektrofotometriásan követhető, a sztöchiometria 1:1, az abszorbancia-csökkenés széles tartományban lineárisan változik a koncentráció növelésével.

A módszer érzékenysége 1 µg/l. A koncentrációkat úgy kell beállítani, hogy az ózon az indigó 20 – 90 %-át oxidálja. A módszer pontosságát befolyásolja az ózonoldatok kezelése, valamint az, hogy az indigóoldat koncentrációja állás közben változik.

Különösen laboratóriumi meghatározásokhoz ajánlott a bisz(terpiridin) – vas(II) kolorimetriás módszer.^{63,64} Klóron kívül semmi sem zavarja, a kimutatási határa alacsony (4 µg/l), széles ózonkoncentráció-tartományban használható, a reprodukálhatósága kitűnő, a szükséges mérőoldatok hónapokig stabilak, így a módszer ideális referenciamódszer lehet. Alkalmazhatóságát részben tanulmányozták.

Perklórsavas oldatban az ózon összetett kinetika szerint oxidálja a Fe(terpy)_2^{2+} -t. A korábban leírt mechanizmus szerint a reakciót a kiindulási anyagok közötti egyelektronos átmenet iniciálja, s a kezdő lépésben Fe(III) és O_3^- képződik.⁶⁴ Ezt követően az ozonidion-gyök OH-ké bomlik, ami vagy egy újabb Fe(terpy)_2^{2+} -t oxidál, vagy láncvívőként beindítja az ózon gyökös bomlását. A rendszerben feleslegben jelenlevő kloridion savas közegben a OH gyökfogójaként szerepel, s így az O_3 -ra és a Fe(terpy)_2^{2+} -re egyszerű 1:2 sztöchiometriát kapunk.⁶⁴



A Fe(terpy)_2^{2+} moláris abszorbanciája könnyen meghatározható. Mérve az ózonoldat abszorbanciáját, majd reagáltatva az oldatot a Fe(terpy)_2^{2+} -nel, s az utóbbi abszorbanciájában bekövetkező csökkenésből számolva az ózonoldat koncentrációját, az ózon moláris abszorbanciája könnyen számolható.

További, ritkábban használt kémiai módszerek még a leuko-kristályibolya (LCV), a savas krómibolya K (ACVK), az o-tolidin módszer. Mindegyik valamilyen színes (az LCV esetén színtelen) szerves anyag színtelen (az LCV esetén színes) anyaggá történő oxidációján, s a színváltozás spektrofotometriás mérésén alapul.⁶¹ A fizikai módszerek között említhető az amperometria, potenciometria, UV-spektrofotometria, kalorimetria, az izotermikus bomlás során fellépő nyomáskülönbség mérése.⁶¹

3. Célkitűzések

Munkánk legfontosabb célja az volt, hogy olyan, kísérleti adatokkal alátámasztott kinetikai modellt alkossunk, amelynek segítségével magyarázhatók az ózon termikusan aktivált bomlása során, lúgos közegben tapasztalt jelenségek, valamint a karbonátion bomlást inhibáló hatása. A kinetikai modell megalkotásához reprodukálható és megbízható kísérleti adatokat kívántunk nyerni a 10,4 – 13,2-es pH-tartományban. Optimalizálni kívántuk az ózongenerálást, fel kívántuk tární azokat a tényezőket, amelyeken keresztül a generálás befolyásolhatja a mért kinetikai görbét. Kísérletesen elsősorban a pH, a karbonátion-koncentráció és a kiindulási oxigénkoncentráció hatását kívántuk vizsgálni.

A modell megalkotásához az irodalomból ismert TFG-modellt találtuk a legalkalmasabb kiindulópontnak. Meg kívántuk vizsgálni, hogy miképpen befolyásolja a TFG-modell alkalmazhatóságát a $\text{OH}(\text{O}^-)$ és O_3^- részecskék irodalomból ismert, de a modellben nem szereplő reakcióinak figyelembe vétele. Választ szerettünk volna kapni arra a kérdésre, hogy a nem inhibált és nem katalizált bomlás során mely közttermékek játsszák a legfontosabb szerepet, s hogy a termikus ózombomlás során megjelenhetnek-e azok a közttermékek (a HO_3 és a HO_4 részecskék), amelyeket eddig csak impulzus-radiolízises kísérletek során figyeltek meg. A modell segítségével fel kívántuk tární, hogy a reakcióban képződő közttermékek koncentrációját miképpen lehet a reakciókörülmények változtatásával befolyásolni. Számításokkal kívántuk eldönteni, hogy a korábban javasolt különböző iniciáló lépések közül melyik a legvalószínűbb.

Meg kívántuk vizsgálni, hogy a TFG-modell kiterjesztésével magyarázható-e a karbonát-inhibíció, s melyek a legfontosabb inhibíciós reakciólépések.

A modellt a bomlás katalizátoraként ismert hidrogén-peroxid kiindulási koncentrációjának különböző értékeinél mért kinetikai görbékkel kívántuk tesztelni.

A szisztematikus hiba elkerülése miatt minden kinetikai számolásnál alapvetően fontos, hogy a használt moláris abszorbanciák a kinetikai mérésekkel azonos kísér-

leti körülményekre vonatkozzanak. Ezért meghatároztuk az ózon moláris abszorbanciáját az általunk alkalmazott kísérleti körülmények között.

Kísérleteink általános célja az, hogy a gyakorlati alkalmazásokhoz megfelelő elméleti háttérrel biztosítsunk.

A víztisztítási folyamatok ugyan semlegeshez közeli pH-n játszódnak le, de joggal feltételezhető, hogy az ózonbomlásban megjelenő és szerepet játszó gyökök minősége, a gyökreakciók kinetikai sajátosságai lúgosabb pH-n is azonosak. Mivel a modelleket egyszerű (elemi) lépésekből kívánjuk összeállítani, reményeink szerint a felhasználásukkal kapott eredmények jól használhatók a semleges közegben lejátszó folyamatokra is. A lúgosabb pH választásának oka egyrészt az, hogy ebben a tartományban már pufferek alkalmazása nélkül is stabilan beállítható a pH, másrészt az, hogy ilyen körülmények között a reaktív köztitermékek (elsősorban az ozonidion-gyök és a szuperoxidion-gyök) mérhető mennyiségre dúsulnak föl, így több közvetlen kísérleti információ áll a rendelkezésünkre. (A tanulmányozott pH-tartomány egyébként nem áll nagyon távol a gyakorlatban alkalmazott körülményektől, egyes ózonos ipari oxidációs eljárások, pl. a CN^- oxidációja, 10 körüli vagy afölötti pH-t igényelnek.)

4. Kísérleti rész

4.1 Vegyszerek és oldatok

A kísérletek során a.l.t. minőségű nátrium-karbonátot (*Merck*), perklórsavat (*Carlo Erba*) és nátrium-hidroxidot (*Merck*) használtunk.

Az ózont egy elektromos szikrakisüléssel működő, házi készítésű ozonizátorral (300 mA, $U = 100$ V) fejlesztettük, 99,995 % tisztaságú száraz oxigéngázból. Az ózon törzsoldatokat az ózontartalmú oxigéngáz jégfürdőn hűtött $2,0 \times 10^{-4}$ M-os HClO_4 oldatban ($I = 0,5$ M NaClO_4) történő elnyelésével készítettük. A gázt az érintkezési felület növelése érdekében porózus üvegfritten át buborékoltattuk az oldatba. Ellenőrző kísérletekben az üvegfrittet egyszerű szivornyával helyettesítettük. Ekkor az ózonkoncentráció kisebb volt, ám az azonos ózonkoncentrációnál felvett kinetikai görbék a két generálási mód esetén nem különböztek. Ez azt mutatja, hogy a nagy üvegfelület a generálás közben nem segítette elő az ózon bomlását. A buborékoltatási időt 7 percre választottuk (lásd 5.4 fejezet), a generátort nem hűtöttük. Ellenőrző kísérletek szerint gázmosó használata nem módosította a kinetikai eredményeket, ezért sem a generátor elé, sem utána nem kapcsolunk gázmosót. A generátor utáni szakaszon a műanyag elemek hosszát a szükséges legkisebbre csökkentettük, s a csöveket az első használat előtt huzamosabb ideig ózontartalmú gázzal átöblítettük. Az ózonoldatokat elkészítés után öt percen belül felhasználtuk. Az oldatokat hőtől és UV fénytől védtük. Ózontartalmú oldatokhoz csak üvegből készült eszközöket használtunk. A munka során alkalmazott valamennyi üvegeszközt a legelső használat előtt ózontartalmú oldatban néhány órán keresztül áztattuk.

Az ózonkoncentrációt a kinetikai futtatás előtt a stopped-flow készülékben, a törzsoldat 260 nm-en mért abszorbanciájából határoztuk meg. Az így kapott koncentráció 5 – 10 %-on belül megegyezett a kinetikai görbék $t = 0$ időpontra történő extrapolálásával kapott koncentrációval. Ez az extrapoláció helyességét támasztja

alá, s extrapolációkor a meghatározás hibája is kisebb volt. Független kísérletek ugyanis azt mutatták, hogy ózonoldatok SF-ban való keverésekor (vagyis amikor reakció nem történik, csak mindkét munkafecskendőből erős nyomással a mérőcellába fecskendezük ugyanazt az ózon törzsoldatot) a mért abszorbancia nem reprodukálható, az abszorbancia a keverést követő 5 – 10 ms-on belül a kémiai reakció hiánya ellenére sem állandó. A jelenséget részleteiben nem vizsgáltuk, de a legvalószínűbb magyarázat az, hogy az ózon az oldatban pusztán fizikailag oldott gázként van jelen, s emiatt az oldatban a mérőcellába injektáláskor keletkező nyomásfront anomáliákat okoz. Mindezek alapján az adatok értékelésekor az extrapolált értékeket használtuk.

Általában $1,0 - 2,0 \times 10^{-4}$ M (4,8 – 9,6 mg/l) koncentrációjú ózon törzsoldatokat sikerült előállítani, ez a mérések során $5,0 \times 10^{-5} - 1,2 \times 10^{-4}$ M kiindulási ózonkoncentrációt jelentett.

A nátrium-hidroxid oldatok karbonát-mentessége a munka során alapvető követelmény volt. A szilárd pasztillák felületéről ezért oldatkészítés előtt a karbonát-réteget többszöri gyors lemosással eltávolítottuk. Az oldatkészítéshez használt vizet előzetesen forralással gázmentesítettük, majd lehűtés után a felhasználásig argont buborékolattunk rajta keresztül. Az elkészített oldat karbonáttartalmát pH-metrikus titrálással HClO_4 -val, a Gran-módszer alkalmazásával határoztuk meg.⁶⁵ A karbonát-tartalom minden esetben hibahatár alatti, azaz a NaOH-koncentráció 0,3 %-ánál kisebb volt.

Az ionerősség állításához használt nátrium-perklorátot vagy perklorásvból és a.l.t. minőségű kristályvízmentes nátrium-karbonátból (*Reanal*) állítottuk elő,⁶⁶ vagy ≥ 99 % tisztaságú a.l.t. minőségű NaClO_4 -ot használtunk (*Merck*), átkristályosítás nélkül. Az ionerősséget minden oldatban 0,5 M-ra állítottuk.

Az oldatok oxigénmentesítéséhez használt argon 99,95 %-os tisztaságú volt. Az esetleges oxigénnyomokat Cr^{2+} -oldaton való kétszeri átbuborékolatással távolítottuk el.

Valamennyi oldat készítéséhez *MILLI-Q RG (Millipore)* tisztítórendszerrel készített kétszeresen ionmentesített és ultraszűrt vizet [$R(\text{H}_2\text{O}) \geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$] használtunk, amit közvetlenül a felhasználás előtt egy üveg desztillálóban desztilláltunk.

4.2 Műszerek és számítógépes programok

A pH-metriás titrálásokhoz egy *Metrohm 721 NET Titrino* titrátort használtunk. Az elektród kalibrációját a IUPAC ajánlásai szerint végeztük két pufferrel.⁶⁷

Spektrofotometriás vizsgálatokhoz egy *HP-8453* diódasugaras spektrofotométert, az eredmények közvetlen kiértékeléséhez a *Hewlett-Packard* cég által a készülékkel forgalmazott programot használtunk. Gyorskinetikai méréseket egy *Applied Photophysics SX-17MV* szekvenciális stopped-flow készülékkel (részletesen lásd 4.3 fejezet), illetve egy *HP-8453* spektrofotométerhez kapcsolt *Applied Photo-*

physics RX-2000 gyorskeverővel végeztünk. Az optikai úthossz minden esetben 1 cm volt. Minden mérést $25 \pm 0,1$ °C-on végeztünk.

Háttéroldatként $2,0 \times 10^{-4}$ M koncentrációjú HClO_4 -at használtunk ($I = 0,5$ M NaClO_4). Az ózon fotokémiai bomlásának elkerülésére a SF készülék monokromátorának résszélességét úgy állítottuk be, hogy a lehető legkisebb fényintenzitás mellett az abszorbancia még $\pm 0,001$ AU pontossággal mérhető legyen (lásd 5.2 fejezet).

A SF mérések során egyhullámhosszas és többhullámhosszas detektálást egyaránt alkalmaztunk. Egyhullámhosszas detektálás esetén 260 nm, 430 nm és 600 nm hullámhosszakon követtük a reakciót. Ezeken a hullámhosszakon (megfelelő sorrendben) az ózonnak,^{28,68} az ozonidion-gyöknek,^{18,28,69,70} valamint a karbonation-gyöknek⁷¹ maximális az elnyelése. Egy mérésorozaton belül minden hullámhosszon 3 párhuzamos mérést végeztünk, és azokat hullámhosszanként átlagoltuk. Minden sorozatot a munkafecskendők újratöltése nélkül mértünk, így sikerült biztosítanunk, hogy egy sorozaton belül az ózonkoncentráció $\pm 1,5$ %-on belül azonos legyen, azaz az összetartozó kinetikai görbék felvételére azonos ózonkoncentrációnál került sor. A kinetikai görbék $\pm 0,003$ AU-n belül reprodukálhatók voltak.

Az ózon bomlását a gyengén savas O_3 oldat és a megfelelő koncentrációjú NaOH oldat 1:1 arányú keverésével indítottuk. A megfelelő kísérletek során a nátrium-karbonátot, illetve a hidrogén-peroxidot a NaOH oldat tartalmazta. A reakcióelegyek pH-ját a kiindulási oldatok összetétele alapján számítottuk, a $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$ összefüggés segítségével.

Az oldatok oxigéntartalmát *Biolytik* oxigénmérő rendszerrel⁷², illetve *Hannah Instruments HI9142* hordozható oxigénmérő elektróddal határoztuk meg.

Az oldatok készítéséhez *Metrohm* titrátort vagy *RAININ edp-plus* elektronikus pipettákat használtunk, az elektronikus pipettákat minden nap kalibráltuk.

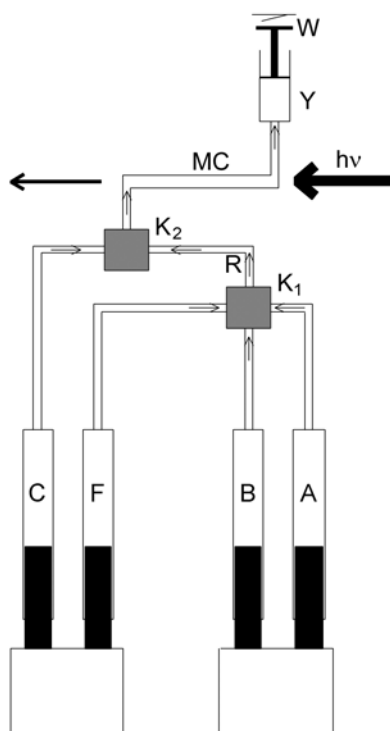
A legkisebb négyzetes illesztésekhez *ZITA 4.0* kinetikai programcsomagot,⁷³ a *Microcal Origin 5.0* és a *Micromath Scientist 2.01* szoftvereket használtuk. A stopped-flow készülékkel egyhullámhosszas detektálásnál felvett abszorbancia – idő görbék közvetlen feldolgozását az *Applied Photophysics* cég *SX-18MV* kinetikai programcsomagjával végeztük. A kinetikai modellezéshez a *ZITA 4.0* kinetikai programcsomagot használtuk (a kinetikai modellezést részletesen lásd a 4.4 fejezetben).

4.3 A stopped-flow technika

A dolgozatban bemutatott kinetikai kísérleti munka nagy részét stopped-flow módszerrel végeztük, ezért célszerű áttekinteni ennek alapvető jellemzőit.

A stopped-flow technika lényege két oldat igen gyors, jól reprodukálható összekeverése. Az általunk használt berendezés áramlási sémáját a 3. ábra mutatja be. Egyszerű stopped-flow üzemmódban a két összekeverendő oldatot a C és F jelű fecskendők tartalmazzák. Ezeket pneumatikusan, egy kb. 5 – 6 bar nyomású gázzal

meghajtott dugattyú segítségével egyszerre mozgadjuk. (Az A és B jelű fecskendők nem vesznek részt a folyamatban.) Ez a megoldás biztosítja, hogy pontosan azonos térfogatokat keverjünk össze. A keverő (K_2) után az elegy egy mérőcellába kerül. Elvileg bármilyen szelektív detektálási módszer használható, amelynek válaszideje kellően gyors, de a gyakorlatban szinte kizárólag optikai módszereket alkalmaznak. A mérőcellából az elegy a megállító fecskendőbe (Y) jut, amely összegyűjti az elhasznált reakcióelegyet. Alkalmasan megválasztott reagensmennyiség átáramlása után a W mikrokapcsoló, amelyet a megállító fecskendő dugattyúja hoz működésbe, leállítja az áramlást és elindítja a detektálást.



3. ábra. Az *Applied Photophysics SX-17MV* szekvenciális stopped-flow készülék áramlási sémája. K_1 : első keverő; K_2 : második keverő; R: reakciócső; MC: mérőcella; Y: megállító fecskendő; W: mikrokapcsoló; A,B,C,F: fecskendők.

A módszer továbbfejlesztése a négy-komponensű (szekvenciális) stopped-flow technika. Ez lehetővé teszi, hogy két oldat összekeverésével egy rövid élettartamú köztterméket állítsunk elő, majd meghatározott idő elteltével ennek a reakcióját vizsgáljuk valamilyen harmadik reagenssel. Először az A és B jelű fecskendők tartalmát keverjük össze (K_1) a hagyományos stopped-flow elv szerint. Azonban a keverék nem az átfolyócellába, hanem egy ismert térfogatú közbenső reakciócsőbe

(R) kerül. Ezután egy újabb stopped-flow szakasszal ezen cső tartalmát keverjük össze a C fecskendőben lévő reagenssel. (Az F fecskendőben lévő oldat a reakcióban nem vesz részt, szerepe csupán a már előállított A + B elegy mérőcellába juttatása és keverése a C oldattal.)

A kísérleteknél használt *Applied Photophysics SX-17MV* stopped-flow készülék esetén a detektálás spektrofotometriával vagy spektrofluorimetriával történhet. A fényforrás egy xenonlámpa, amelynek fényét egy rácsos monokromátor bontja fel. Abszorpcióméréseknél 1 cm és 2 mm fényutak között lehet választani a cellában. Fluoreszcenciámérésnél a detektálás a beeső fényre merőleges irányban történik. Mindkét esetben a detektor egy fotoelektron-sokszorozó (amely lényegében egy egysugaras fotométer része) vagy egy *Applied Photophysics PDA 1 Photo Diode Array* diódasoros detektor. A készüléket egy RISC OS 3 operációs rendszerre épülő számítógép vezérli, manuálisan csak a résszélességeket és az összekeverendő oldattérfogatot kell állítani.

Hullámhosszfüggő spektrális effektusokat a készülékkel két módon lehet vizsgálni. Az egyik lehetőség, hogy megtartva az egyhullámhosszas detektálásra képes monokromátor – fotoelektron-sokszorozó elrendezést, ugyanazt a mérést egymás után több hullámhosszon is elvégezzük. Így a külön-külön felvett kinetikai görbék-ből a spektrum tetszőleges időpontra megszerkeszthető. A másik lehetőség a diódasoros detektor alkalmazása. A diódasoros detektor ugyan sok esetben egyszerűbben és kényelmesebben használható (egyetlen komoly hátránya a kisebb érzékenység), mégis, mivel a fotoelektron-sokszorozónál nagyobb fényintenzitást igényel, ózonnal történő munkákhoz kevésbé alkalmas.

A készülék holtidejét (a keverési pont és az átfolyóküvetta közötti távolság megtételéhez szükséges idő, t_d) és időeltolását (az abszorbancia detektálásának kezdete és a reakció tényleges kezdeti időpillanata közötti idő, t_s) az irodalomban leírt aszkorbinsav – DCIP (2,6-diklór-indofenol) reakció segítségével határoztuk meg.^{74,75} A t_d értékére $0,89 \pm 0,02$ ms-ot, a t_s értékére $0,85 \pm 0,04$ ms-ot kaptunk.⁷⁶ Mindezek mellett figyelembe kell vennünk azt is, hogy a kinetikai görbék első, kb. 1 ms-os szakasza torzult. A torzulás oka ma még vitatott, de valószínűleg azzal kapcsolatos, hogy az áramlás hirtelen leállásakor a cellán átvonuló 6 atm-s nyomásfront fizikailag perturbálhatja a reakcióelegyet.

4.4 A kinetikai modellezés

Munkánk során a kísérletesen nyert kinetikai görbék felhasználásával, kinetikai számítások segítségével jutottunk el a bomlást leíró modellhez, így fontos a számítások alapjainak ismertetése.

A kísérleti kinetikai görbék minden esetben 400 idő – abszorbancia adatpárt tartalmaztak. A számítások meggyorsítása érdekében az adatpárok számát egy harmadrendű simító (*spline*) algoritmus⁷⁷ segítségével a negyedére csökkentettük. Az időalapokat korrigáltuk a készülék időeltolásával, és kihagytuk a görbék kezdeti

torzult szakaszát (lásd 4.3 fejezet). Minden további számítást ezekkel az átalakított görbékkel végeztünk.

A pH-függés modellezésekor 17 kinetikai görbét használtunk egyidejűleg, ez összesen mintegy 2000 adatpárt jelentett. 10 görbét használtunk 260 nm-en (az O_3 elnyelési maximumán) a 10,4 – 13,2 pH tartományban, illetve 7 görbét 430 nm-en (az O_3^- elnyelési maximumán) a 11,5 – 13,2 pH tartományban. A karbonát-inhibíció számításakor 32 kinetikai görbét (összesen mintegy 3500 adatpárt) használtunk: 22 görbét 260 nm-en a 10,7 – 12,8 pH tartományban, 5 görbét 430 nm-en 12,5-es és 12,8-es pH-n valamint 5 görbét 600 nm-en (a CO_3^- elnyelési maximumán) 11,5-es és 12,2-es pH-n.

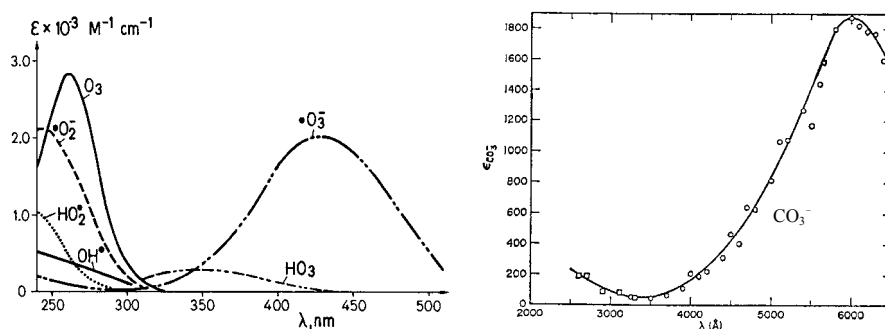
A számítások során a kinetikai modellt egy közönséges differenciálegyenlet-rendszer (ODE) írta le. A modell reakciólépésein kívül bemenő érték volt az egyes részecskék kiindulási koncentrációja, moláris abszorbanciája (lásd 5.1 fejezet), a reakciók sebességi állandói, illetve a megfelelő mért kinetikai görbék. Valamennyi reakciólépést elemeink tekintettünk, bár ez nem feltétlenül igaz minden esetben. Az ODE-t a *ZITA 4.0* programcsomag⁷³ segítségével, a GEAR algoritmus⁷⁸ alkalmazásával integráltuk. Egyszerre több reakciókörülményre először kiszámoltuk valamennyi részecske koncentráció – idő profilját, majd ezek alapján, a moláris abszorbanciák figyelembe vételével az abszorbanca – idő görbéket. Az így kapott számolt görbéket az ugyanazon kísérleti körülményhez tartozó mért görbékkel összevetve kaphattuk meg a modellt jellemző relatív standard deviációt (STD). A STD-t ebben az esetben a kísérleti és a számított adatok közötti eltérések összegeként definiáljuk.

Alapvetően három típusú számítást végeztünk: szimulációt, érzékenység-analízist és illesztést. Ezek részleteire az eredmények ismertetése során kitérünk.

5. Kísérleti eredmények

5.1 Moláris abszorbanciák meghatározása

A kinetikai számítások pontossága alapvetően függ a spektrális jelenségek helyes értelmezésétől és a használt moláris abszorbanciák pontosságától. Ebből a szempontból alapvető kérdés, hogy a moláris abszorbanciák hibái mennyire befolyásolják az eredmények helyességét. A modellszámítások azt mutatták, hogy a moláris abszorbanciák mintegy 10 %-os változásának minimális hatása van a számított kinetikai görbékre. Az O_3 , H_2O_2 , HO_2^- és $NaOH$ moláris abszorbanciáját mi magunk határoztuk meg, a meghatározást a jelen fejezetben tárgyaljuk. Az O_3 , O_2^- , O_3^- , HO_2 , OH és CO_3^- irodalomból ismert spektrumát a 4. ábra mutatja be.



4. ábra. Az ózombomlás során fontos szerepet játszó részecskék spektruma, Ref. (28) és (71) alapján.

5.1.1 Az ózon moláris abszorbanciája

Az ózon elnyelési maximumára, 260 nm-re vonatkozó moláris abszorbanciáját a bisz(terpiridin) – vas(II) kolorimetriás módszerrel határoztuk meg (lásd 2.4 fejezet). A meghatározást a kinetikai mérések során is használt stopped-flow készülékben végeztük, így az eredmények teljesen a kinetikai mérések során alkalmazott körülményekre vonatkoznak.

Az alkalmazott mérőoldatok összetétele a következő volt:

- *A oldat*: $3,0 \times 10^{-4}$ M $\text{Fe}(\text{terpy})_2^{2+}$, 0,1 vagy 0,2 M NaCl
- *B oldat*: 0,02 M HClO_4 -as ózon törzsoldat
- *C oldat*: 0,1 vagy 0,2 M NaCl

Az egyes mérések között a SF csöveinek átmosására és a háttér felvételére a négykomponensű üzemmód A és B fecskendőiben tárolt desztillált vizet használtuk (lásd 4.3 fejezet 3. ábra), így a C fecskendőben az egyes mérések között nem kellett újratöltenünk az ózon törzsoldatot.

Először 260 nm-en mértük a NaCl-dal (*C oldat*) kétszeresére hígított ózon törzsoldat (*B oldat*) abszorbanciáját. Ezután ugyanezt az ózon törzsoldatot 1:1 arányban kevertük a $3,0 \times 10^{-4}$ M-os $\text{Fe}(\text{terpy})_2^{2+}$ oldattal (*A oldat*), s 552 nm-en 1 s reakcióidő után mértük a reakcióelegy abszorbanciáját. Ennyi idő elteltével a (21) reakció teljes mértékben lejátszódik. Az ózon koncentrációját a $\text{Fe}(\text{terpy})_2^{2+}$ elnyelési maximumán, 552 nm-en mért abszorbancia-csökkenésből határoztuk meg. A (21) reakció alapján 1 mol ózon 2 mol $\text{Fe}(\text{terpy})_2^{2+}$ -t oxidál. A $\text{Fe}(\text{terpy})_2^{2+}$ moláris abszorbanciáját külön kísérletekben határoztuk meg, s azt találtuk, hogy 552 nm-en $\epsilon_{552} = 10447 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. A párhuzamos kísérletekben, két különböző Cl^- koncentrációnál kapott eredményeket a 3. táblázatban foglaltuk össze.

3. táblázat. Az ózon moláris abszorbanciájának meghatározása 260 nm-en, a bisz(terpiridin)-vas(II) kolorimetriás módszer használatával.

$[\text{Cl}^-]$ (M)	A_{260} ^a	A_{552} ^{b,c}	$10^5 \times [\text{O}_3]$ ^d (M)	ϵ_{260} ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
0,1	0,101	0,891	3,23	3127
0,1	0,105	0,867	3,35	3134
0,1	0,105	0,865	3,36	3125
0,2	0,108	0,852	3,42	3158
0,2	0,127	0,723	4,04	3143
Átlag:				3137 ± 6

a: a kétszeresére hígított savas ózonoldat abszorbanciája; **b:** a $1,50 \times 10^{-4}$ M-os $\text{Fe}(\text{terpy})_2^{2+}$ oldat abszorbanciája 552 nm-en: $1,567$, $\epsilon = 10477 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; **c:** a savas ózonoldat abszorbanciája a $3,00 \times 10^{-4}$ M-os $\text{Fe}(\text{terpy})_2^{2+}$ oldattal való 1:1 arányú keverés után; **d:** $[\text{O}_3] = (1,567 - A_{552})/10447/2$ M

Az általunk kapott moláris abszorbancia ($3137 \pm 6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) az irodalmi értékek tartományán belül van (lásd 2.4 fejezet) és viszonylag jól egyezik az *International Ozone Association* (IOA) által ajánlott $3000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ -nel. Meg kell azonban

jegyeznünk, hogy az IOA által ajánlott érték különböző laboratóriumokban megállapított moláris abszorbanciák átlaga. Mint ilyen, nem tükrözi az egyes kísérleti technikák különbségeit, amelyek pedig számottevően befolyásolhatják az eredményeket. Néhány korábbi kísérletben például a moláris abszorbanciát alábecsülhették a kísérlet során bekövetkezett esetleges ózonveszteség miatt. A mi esetünkben ezzel a hibalehetőséggel nem kellett számolni, mert a méréseket a SF készülék zárt rendszerében, a fecskendők újratöltése nélkül végeztük. Így ózonveszteség nem történhetett és a kapott eredmény meglehetősen pontosnak tekinthető.

A különböző módszerekkel kapott moláris abszorbanciák közvetlenül azért sem hasonlíthatók össze, mert kis mértékben mindenképpen függenek a meghatározásnál alkalmazott fotometriás mérőrendszer karakterisztikájától (lásd 2.4 fejezet).

A lehetséges hibák és korlátok felderítése után a bemutatott kolorimetriás módszer különböző kísérleti körülmények, készülékek és laboratóriumok esetén használható standard eljárásá fejleszhető.

5.1.2 A hidrogén-peroxid moláris abszorbanciája

A számítások során szükség volt a protonált és deprotonált hidrogén-peroxid 260 nm-en mérhető moláris abszorbanciájának meghatározására, ezek az adatok ugyanis az irodalomban nem találhatók meg.

4. táblázat. A protonált és deprotonált hidrogén-peroxid moláris abszorbanciájának meghatározása 260 nm-en.

[H ₂ O ₂] (M)	A(H ₂ O ₂) ^a	ε(H ₂ O ₂) (M ⁻¹ cm ⁻¹) ^a	A(H ₂ O ₂) ^b	ε(HO ₂ ⁻) (M ⁻¹ cm ⁻¹) ^b
2,06 × 10 ⁻⁴			3,27 × 10 ⁻²	159 ^c
3,19 × 10 ⁻⁴	4,34 × 10 ⁻³	13,6	4,35 × 10 ⁻²	136
4,12 × 10 ⁻⁴			7,04 × 10 ⁻²	171 ^c
8,00 × 10 ⁻⁴	1,15 × 10 ⁻²	14,4	0,120	151
9,80 × 10 ⁻⁴			0,175	179 ^c
1,59 × 10 ⁻³	2,46 × 10 ⁻²	15,4	0,258	161
2,06 × 10 ⁻³			0,357	173 ^c
3,99 × 10 ⁻³	7,23 × 10 ⁻²	18,1		
4,12 × 10 ⁻³			0,697	169 ^c
6,17 × 10 ⁻³			1,03	167 ^c
8,63 × 10 ⁻³			1,41	164 ^c
1,20 × 10 ⁻²	0,177	14,8		
2,39 × 10 ⁻²	0,344	14,4		
3,99 × 10 ⁻²	0,571	14,3		
7,98 × 10 ⁻²	1,12	14,1		
Átlag:		14,2 ± 0,2		166 ± 2

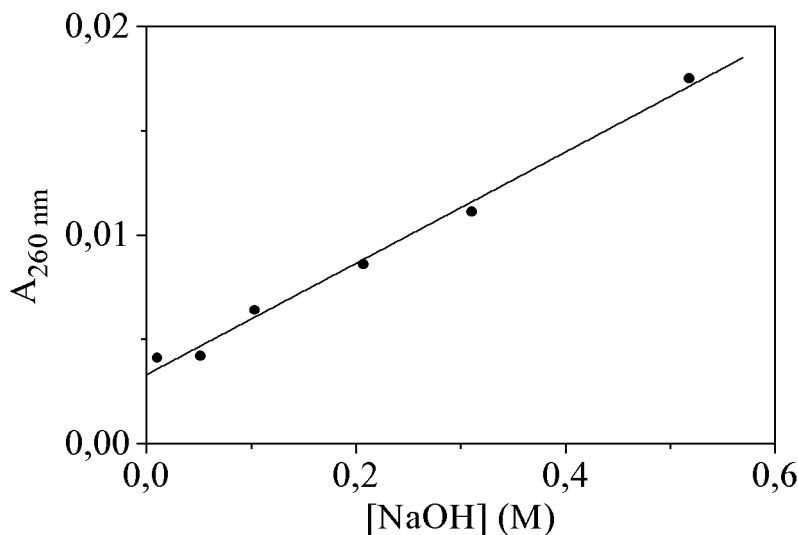
a: pH = 7,0; b: pH = 13,0; c: a H₂O₂-ot Na₂O₂ formában mértük be

A protonált forma (H_2O_2) moláris abszorbanciáját semleges oldatokban, a deprotonált forma (HO_2^-) moláris abszorbanciáját erősen lúgos ($\text{pH} = 13,0$) oldatokban határoztuk meg (ezen a pH -n a hidrogén-peroxid teljes mértékben deprotonáltnak tekinthető, $\text{p}K = 11,9$). A hidrogén-peroxidot néhány esetben Na_2O_2 -ként, a legtöbb esetben H_2O_2 alakban mértük be. Az alkalmazott koncentrációkat, a mért abszorbanciákat és a számított moláris abszorbanciákat a 4. táblázatban foglaltuk össze.

5.1.3 A NaOH háttérabszorbanciája

Munkánk során azt tapasztaltuk, hogy az alkalmazott nátrium-hidroxid oldat 260 nm-en olyan mértékű elnyeléssel rendelkezik, ami az ózonbomlás végső szakaszában összevethető a reakcióelegy abszorbanciájával. A jelenség reprodukálható volt, s a háttérabszorbancia a lúgoldat koncentrációjával arányosan változott. Mivel a jelenséget több, különböző kiindulási anyagból, különböző módszerrel és különböző időpontokban készített NaOH és KOH törzsoldat esetén is észleltük, feltételeztük, hogy az elnyelés a OH^- -ionhoz köthető.

Az arányossági tényező meghatározását az 5. ábra szemlélteti. (Az illesztett egyenes tengelymetszete mindössze 0,003 abszorbancia-egység. Mivel ez az érték közel van az abszorbancia-mérések hibahatárához, nem értelmeztük.)



5. ábra. A NaOH 260 nm-en mért háttérabszorbanciájának koncentrációfüggése. $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $I = 0,5\text{ M NaClO}_4$.

Az arányossági tényezőre 260 nm-en $0,027 \pm 0,001 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ értéket kaptunk. A lúgoldat háttérelnyelését ezen érték alapján számolva vettük figyelembe a számítások során.

A számítások során használt moláris abszorbanca-értékeket az 5. táblázat foglalja össze.

5. táblázat. A számítások során használt moláris abszorbanciák $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ egységben.

Részecske	ϵ_{260}	ϵ_{430}	ϵ_{600}	Ref.
O_3	3137 ± 6	0	0	jelen munka
O_2^-	2000	0	0	28,68
O_3^-	0	2000	0	69,70
HO_2^-	166 ± 2	0	0	jelen munka
H_2O_2	$14,2 \pm 0,2$	0	0	jelen munka
OH	405	0	0	79
HO_2	500	0	0	80,81
CO_3^-	0	0	1860	71
OH^-	$0,027 \pm 0,001$	0	0	jelen munka

5.2 Az ózonoldat stabilitása a stopped-flow készülékben

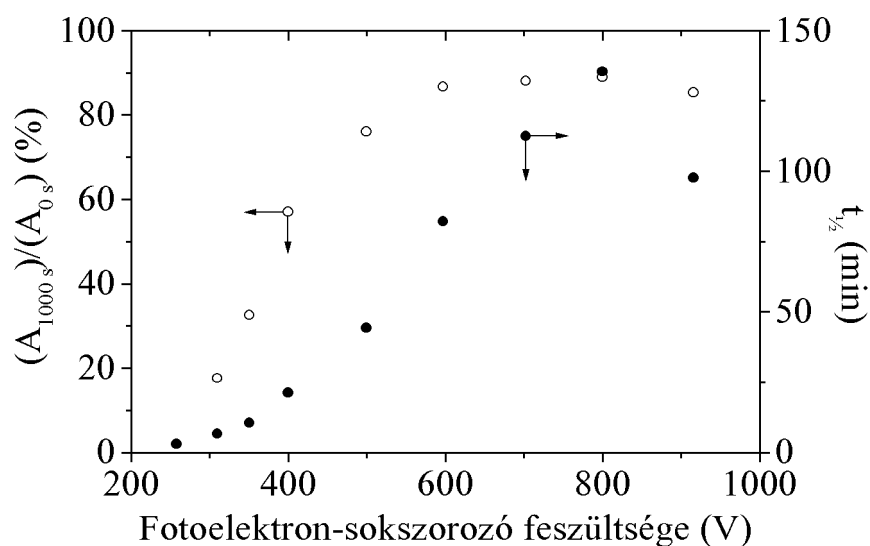
Az ózon fényre és hőre egyaránt érzékeny. Az emiatt bekövetkező bomlás meg-hamisíthatja a kinetikai eredményeket.

A kinetikai görbék felvétele a SF készülékben spektrofotometriás detektálással történt, így bizonyos fényhatás elkerülhetetlen volt. A készülék felépítéséből következően a mintát már csak a monokromátor által felbontott fény éri, az viszont folyamatosan, akkor is, ha nem történik detektálás. A mérőcellába jutó fény intenzitását a monokromátor be- és kilépőréseinek szélességével szabályozhatjuk. A fényintenzitást pontosan mérni nem tudjuk, és ez a jelen esetben nem is szükséges. Kvalitatíven azonban jellemezhetjük, mégpedig azzal a feszültséggel, ami a fotoelektron-sokszorozón a nulla abszorbanca beállításához szükséges. Eszerint minél nagyobb a cellában a fényintenzitás, annál kisebb ez a feszültség.

A cellába jutó fény hatásának vizsgálatakor savas ózonoldatot fecskendeztünk a cellába, majd 260 nm-en 1000 s-on keresztül mértük az abszorbanciát (1000 s a SF készüléken beállítható leghosszabb mérési idő). A felezési időt a görbék egyexponenciális illesztésével határoztuk meg. Ahol a bomlás olyan gyors volt, hogy 1000 s alatt a kiindulási ózommennyiségnek legalább a fele elbomlott, a kezdeti abszorbanca alapján is meghatároztuk a felezési időt. Ekkor a két módszer azonos eredményt adott. Méréseink szerint a cellába jutó fény mennyisége lényegesen befolyásolja az ózon stabilitását. Mint az a 6. ábrán is látható, a feszültség növelésekor (vagyis a fényintenzitás csökkenésekor) lényegesen nő az ózon felezési ideje, illetve 1000 s-ig egyre nagyobb mennyiségű ózon marad vissza az oldatban. Egy bizo-

nyos fényintenzitás alatt a felezési idő és az 1000 s után visszamaradó ózon mennyisége hibahatáron belül állandónak tekinthető.

Kinetikai kísérleteink során 3 mm-es belépő- és 0,5 mm-es kilépőrést használtunk, ilyen beállításnál a PM kompenzáló-feszültsége 260 nm-es hullámhossznál ~ 350 V, az ózon felezési ideje 11 perc körüli.



6. ábra. A mérőcellába jutó fény intenzitásának hatása az ózonoldat élettartamára. $t_{1/2}$: felezési idő percben, $(A_{1000s})/(A_{0s})$ az 1000 s folyamatos besugárzás után mérhető abszorbancia és a kezdeti abszorbancia aránya %-ban. $t = 25$ °C, $I = 0,5$ M NaClO₄.

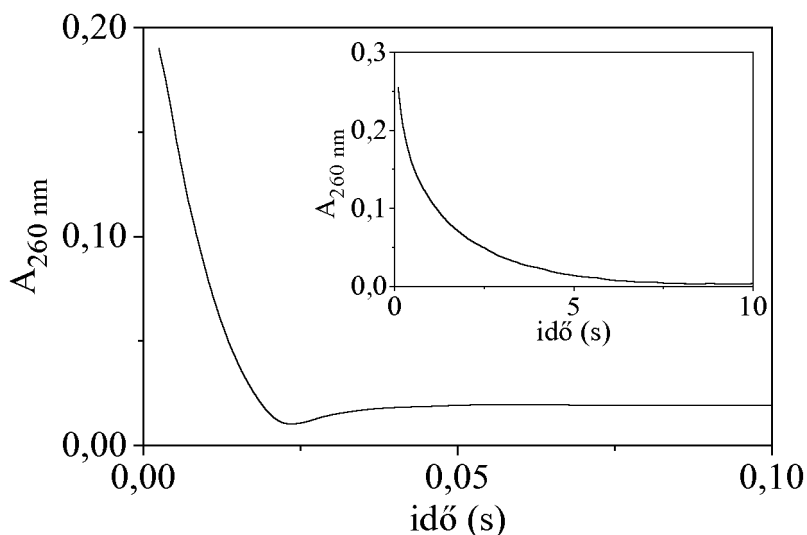
Meghatároztuk az ózonoldat stabilitását a munkafecskendőben is. Itt számottevő fényhatással nem kell számolnunk. A fecskendők újratöltése nélkül 1 – 2 órán keresztül időnként friss ózonoldatot juttattunk a mérőcellába és 260 nm-en mértük az abszorbanciát. A mért abszorbanciák alapján egyexponenciális illesztéssel határoztuk meg a felezési időt, és 80 ± 10 percet kaptunk.

Az ózonoldatok élettartama tehát mind a mérőcellában, mind a munkafecskendőben lényegesen hosszabb, mint a vizsgált reakciók lefutása. Így az ózon termikus, illetve fotobomlása gyakorlatilag nem befolyásolja a kapott kinetikai eredményeket. Az eredmények jól mutatják azt is, hogy a SF készülék monokromátora részzélességeinek megválasztásakor kompromisszumot kell kötni. Nagyobb részzélességek esetén ugyanis nagyobb abszorbanciák mérhetők, a jel/zaj arány egy bizonyos határig javítható. Fényérzékeny anyagok esetén azonban a fotoreakció elkerülésére minél kisebb részzélességet kell használni.

5.3 Az ózombomlás tipikus kinetikai görbéi

Az ózon bomlását 260 nm-en követtük. A tapasztalt kinetikai jelenségeket nem csak az alkalmazott reakciókörülmények befolyásolják nagy mértékben, hanem az ózonoldatok előállítási módja és a stopped-flow készülék előzetes tisztítása is. Ahhoz, hogy ez utóbbi tényezők hatását bemutathassuk, előbb ismertetnünk kell a zavaró hatások kiküszöbölése után kapott, reprodukálható kinetikai görbéket.

Nagy pH esetén az ózon gyors bomlása miatt az abszorbancia előbb rohamosan csökken, egy minimum elérése után azonban ismét nő, telítési értéket ér el és percekig állandó marad. A pH csökkentésekor az éles minimum egyre kisebbé válik, végül 12-es pH alatt teljesen eltűnik (7. ábra). Ezen jelenségek értelmezésére az 5.6 fejezetben kerül sor.



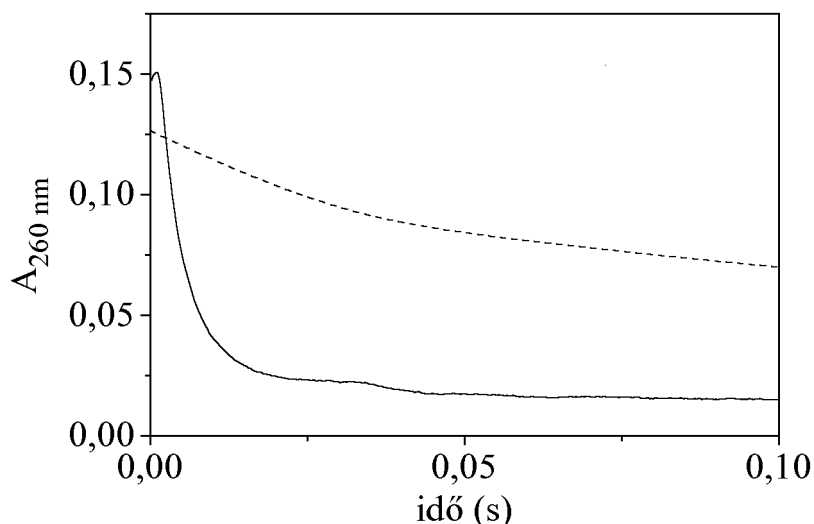
7. ábra. Az ózon bomlására jellemző néhány tipikus kinetikai görbe 260 nm-en. $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $I = 0,5\text{ M NaClO}_4$, $\text{pH} = 13,2$, $[\text{O}_3]_0 = 7,0 \times 10^{-5}\text{ M}$. Betét: $\text{pH} = 10,4$, $[\text{O}_3]_0 = 7,4 \times 10^{-5}\text{ M}$.

5.4 Az ózon törzsoldatok előállítása

Az ózon törzsoldatok előállítása alapvetően befolyásolja a mért kinetikai jelenségeket. A görbéknek mind az alakja, mind a reprodukálhatósága függ az ózon törzsoldatok előállításától.

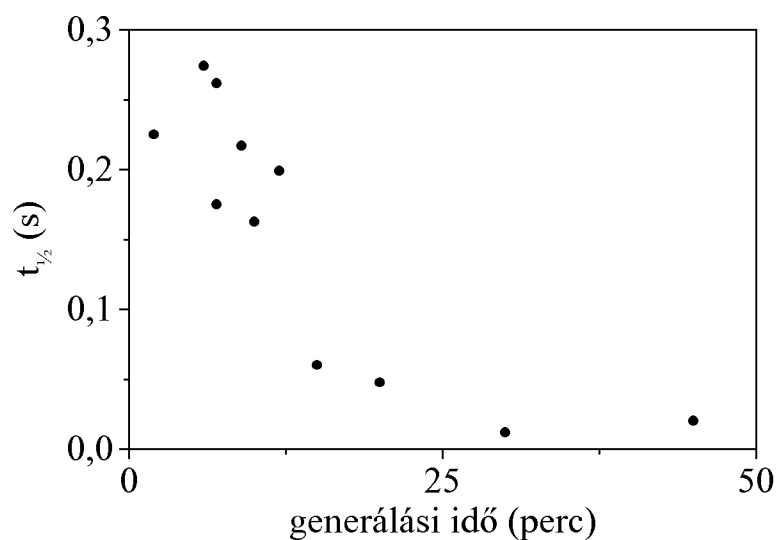
A legfontosabb tényezőnek a buborékoltatási idő bizonyult. A buborékoltatási idő növelésével először (ahogyan az várható) az ózonkoncentráció növekszik, ám

végül telítési értéket ér el. A maximális koncentráció eléréséhez általában 7 percre van szükség. Amennyiben a buborékoltatás nem hosszabb 10 percnél, a kinetikai görbék reprodukálhatóak (és azonos alakúak) voltak. Amikor a generálási időt 15 percnél hosszabbra választjuk, a görbék már azonos generálási idők esetén sem reprodukálhatóak, az alakjuk jelentősen megváltozik (8. ábra), az ózon felezési ideje pedig számottevően csökken (9. ábra). Az alak legszembevetőbb változása az, hogy 260 nm-en az éles minimum sokkal szélesebb pH tartományban megfigyelhető, mint a rövid generálási idővel készített ózon törzsoldatok esetén (lásd 5.6 fejezet). A felezési időt a kinetikai görbe alapján határoztuk meg, azt az időt tekintve $t_{1/2}$ -nek, ami ahhoz szükséges, hogy az abszorbancia a kiindulási érték felére csökkenjen. A továbbiakban minden felezési időt ezzel a módszerrel számítottunk.

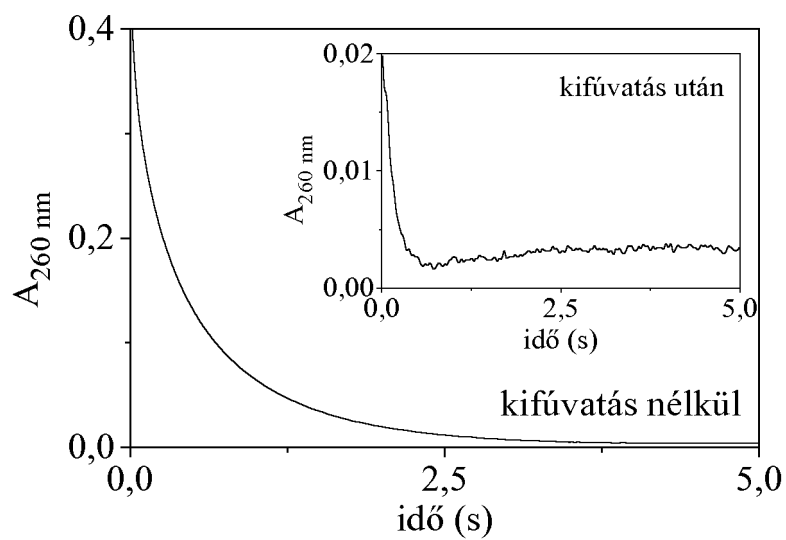


8. ábra. Tipikus kinetikai görbék rövid és hosszú generálási idő mellett. Buborékoltatási idő: 7 perc (---), 45 perc (—). pH = 11,2, t = 25 °C, I = 0,5 M NaClO₄.

Egy másik kísérletsorban az ózon törzsoldatokat 5 perces buborékoltatással állítottuk elő, majd az ózonkoncentrációt úgy csökkentettük, hogy 1 percen keresztül tiszta oxigént buborékoltattunk át az oldaton. Ekkor az ózon felezési ideje csökkent, s a kinetikai görbéken ismét szélesebb pH tartományban jelent meg a jellegzetes minimum (10. ábra). A felezési idő és az alak nem változott, ha az ózonkoncentrációt a buborékoltatási idő rövidebbre választásával csökkentettük.



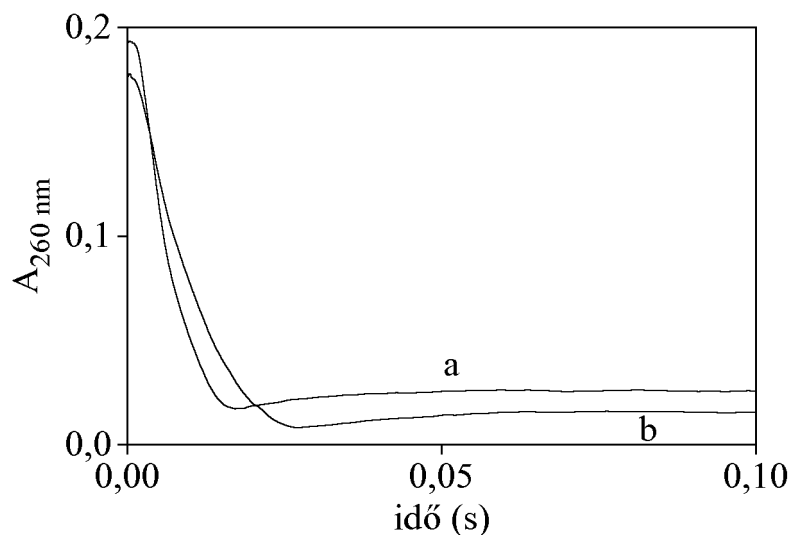
9. ábra. Az ózon felezési ideje a generálási idő függvényében. pH = 11,2, $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $I = 0,5\text{ M NaClO}_4$.



10. ábra. Az ózon törzsoldat koncentrációjának csökkentése oxigénnel való kifúvatással. A kinetikai görbéket oxigénnel való öblítés előtt, illetve után vettük fel. A törzsoldatot 5 perc buborékolatással készítettük, és 1 percen át vezetünk oxigént az oldaton keresztül. pH = 11,2, $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $I = 0,5\text{ M NaClO}_4$.

5.5 A stopped-flow készülék előzetes tisztítása

A stopped-flow készülék egy sajátos tulajdonságára derült fény, amikor a szokásos tisztítási eljárás szerint a mérések előtt néhány óráig 10 %-os H_2O_2 -ban áztattuk az áramlási rendszert. Az áztatás után a rendszert desztillált vízzel addig mostuk, hogy 260 nm-en már a desztillált víznek megfelelő nulla abszorbanciát mérjük. Amikor az áztatás és vizes mosás után közvetlenül mértük az ózon bomlását, a bomlás viszonylag gyors volt és a kinetikai görbék nem voltak teljes mértékben reprodukálhatóak. Ha a H_2O_2 -os áztatás után, használat előtt a készüléket egy éjszaka át desztillált vízben áztattuk, ezek a problémák nem jelentkeztek, lásd 11. ábra. A probléma értelmezése a kinetikai modell alapján lehetséges (lásd 6.4 fejezet).



11. ábra. A SF készülék áramlási rendszere H_2O_2 -os mosásának hatása az ózon bomlására. Kinetikai görbe a tisztítás után azonnal (a) és hosszabb ideig vízzel történő áztatás után (b). $\text{pH} = 13,2$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 0,5 \text{ M NaClO}_4$.

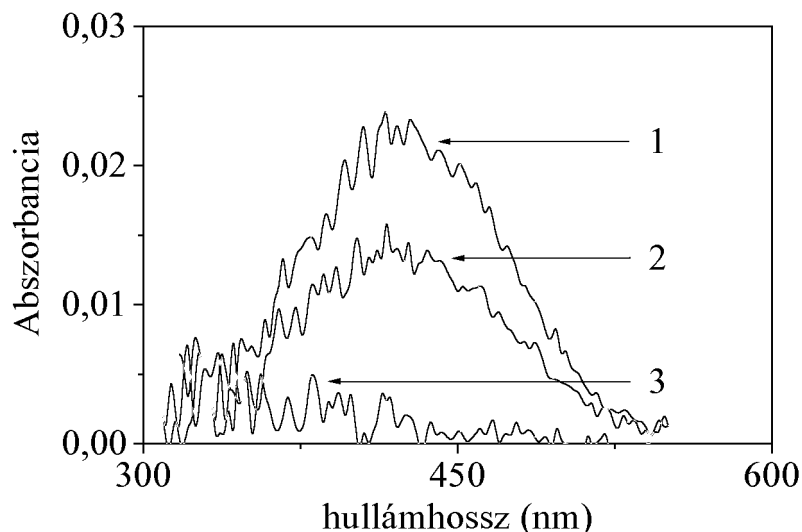
5.6 Az ózombomlás pH-függése

A bomlás pH-függését a 10,4 – 13,2 pH-tartományban tanulmányoztuk, 260 nm-en az ózon bomlását, 430 nm-en pedig az ozonidion-gyök képződését és fogyasztását követve. A kinetikai görbék alakja és az ózon felezési ideje a közeg lúgosságának növelésével nagy mértékben változik. Mint azt a 7. ábrán már bemutattuk, 260 nm-en, nagy pH esetén összetett kinetikai jelenséget figyelhetünk meg. Az abszorbancia tapasztalt újbóli növekedése egy viszonylag stabil melléktermék képződésé-

re utal. Az éles minimum 12-es pH alatti eltűnése pedig azt mutatja, hogy a képződő köztitermék koncentrációja erősen függ a pH-tól.

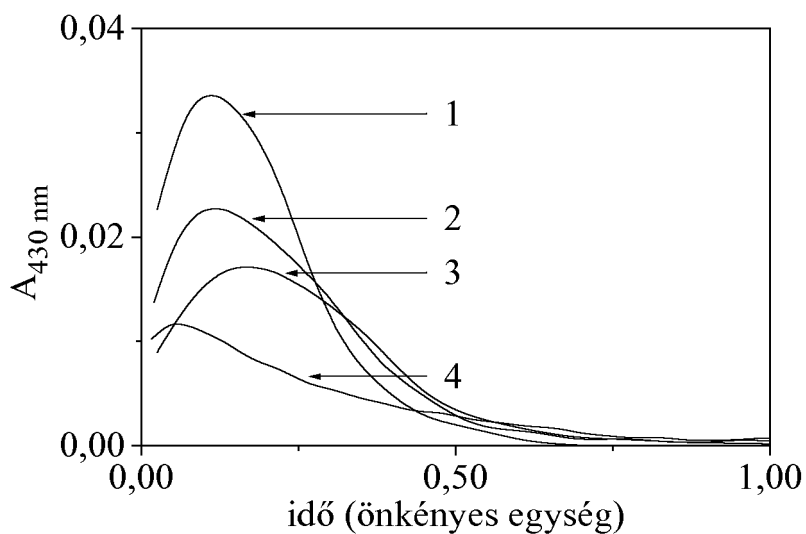
Korábbi irodalmi adatok alapján ez a köztitermék a szuperoxidion-gyök.^{17,18} Reakcióelegyeinkben a szuperoxidion-gyököt az általánosan használt NBT-s színreakcióval^{27,82,83} és ESR technikával^{84,85} nem sikerült kimutatnunk. Az alkalmazott módszerek és készülékek kimutatási határát és érzékenységét (NBT-s reakció: $\sim 10^{-5}$ M, alkalmazott Bruker ESR készülék: $10^{-5} - 10^{-4}$ M) figyelembe véve ez csupán azt jelenti, hogy a O_2^- rendszereinkben nem lehet jelen 10^{-5} M-nál számottevően nagyobb koncentrációban. Ezért a korábbi irodalmi megállapításokat elfogadva úgy tekintettük, hogy az ózon teljes mennyiségének elbomlása után 260 nm-en tapasztalt abszorbancia-növekedés elsősorban a szuperoxidion-gyök képződésével magyarázható. Ugyanakkor minden bizonnyal más melléktermékek, például a HO_2^- abszorbanciához való hozzájárulásától sem tekinthetünk el.

430 nm-en egy másik köztitermék képződését figyelhetjük meg. Korábbi irodalmi adatok alapján ez az ozonidion-gyök,^{17,18,28} s ezt diódasoros detektorral a 300 és 700 nm közötti tartományban rögzített spektrumok (12. ábra) és az O_3^- irodalomból ismert spektrumának^{69,70} (4. ábra) összevetése is alátámasztja. (A diódasoros detektorral felvett spektrumok csak tájékoztató jellegűek, mert ezekben a kísérletekben a jelentős fényintenzitás miatt az ózon fotokatalitikus bomlása számottevő.)



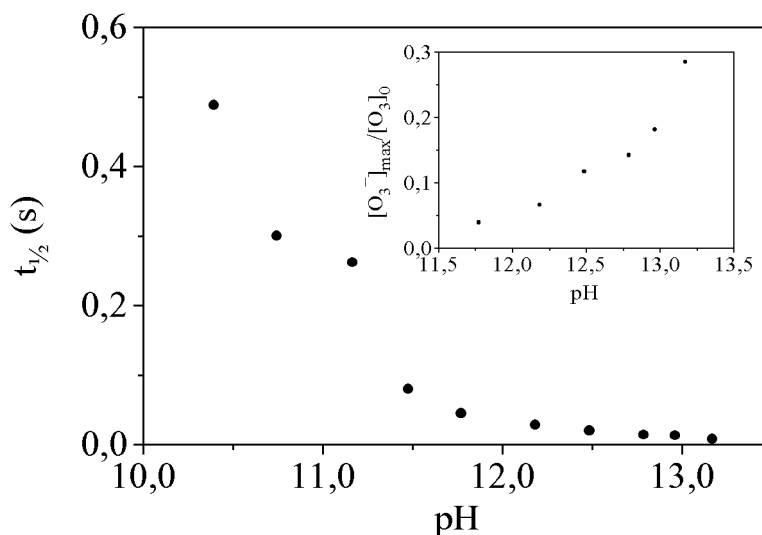
12. ábra. A spektrumok időbeli változása az ózon bomlása során a 300 – 600 nm tartományban. pH = 13,2, t = 25 °C, I = 0,5 M NaClO₄. A spektrumokat a reakció indítása után 0,004 s-mal (2), 0,027 s-mal (1) és 0,101 s-mal (3) vettük fel.

A spektrumok időbeli változásának jellege megegyezik a 430 nm-en egyhullámhosszas detektálással rögzített kinetikai görbék változásával (13. ábra). Ahogy a 13. ábrán is látható, az O_3^- koncentrációja az ózon teljes elbomlása után rohamosan csökken.



13. ábra. Tipikus kinetikai görbék 430 nm-en. $t = 25\text{ °C}$, $I = 0,5\text{ M NaClO}_4$; 1: $\text{pH} = 13,2$, $[\text{O}_3]_0 = 7,0 \times 10^{-5}\text{ M}$, időegység: 0,1 s; 2: $\text{pH} = 13,0$, $[\text{O}_3]_0 = 8,3 \times 10^{-5}\text{ M}$ (0,125 s); 3: $\text{pH} = 12,8$, $[\text{O}_3]_0 = 4,5 \times 10^{-5}\text{ M}$ (0,1 s); 4: $\text{pH} = 12,2$, $[\text{O}_3]_0 = 9,9 \times 10^{-5}\text{ M}$ (0,25 s).

A pH csökkentésével az ózon felezési ideje nő, a képződött O_3^- mennyisége csökken (14. ábra). 10,4-es pH -n a felezési idő 500 ms, $\text{pH} > 13,0$ esetén 10 ms körüli. 12-es pH alatt 430 nm-nél hibahatáron belül csak alapvonalat mértünk, $\text{pH} > 13,0$ esetén viszont számottevő mennyiségű O_3^- képződött (14. ábra).



14. ábra. Az ózon felezési ideje a pH függvényében. A felezési időket a 260 nm-en mért kezdeti abszorbanciából számítottuk. Betét: $[\text{O}_3^-]_{\text{max}}/[\text{O}_3]_0$ a pH függvényében. $t = 25^\circ\text{C}$, $I = 0,5\text{ M NaClO}_4$.

Az irodalmi adatokkal ellentétben a bemutatott kinetikai görbéket explicit sebességi egyenletekkel nem sikerült illeszteni.

5.7 Az oxigénkoncentráció hatása

Az oxigén az ózombomlás terméke, ugyanakkor néhány intermedierrel reakcióba léphet és így befolyásolhatja a bomlás sebességét.

Az oxigén hatása kísérletesen csak meglehetősen szűk oxigénkoncentráció-tartományban tanulmányozható. Az ózon törzsoldatok szükségszerűen oxigénnel telítettek, $[\text{O}_2]_0 = 1,2 \times 10^{-3}\text{ M}$, $t = 25^\circ\text{C}$, valamennyi egyéb oldat pedig levegővel telített, $[\text{O}_2]_0 = 2,6 \times 10^{-4}\text{ M}$, $t = 25^\circ\text{C}$. Így a reakcióelegy kiindulási oxigénkoncentrációja $7,3 \times 10^{-4}\text{ M}$. Mivel az ózonoldatok oxigénkoncentrációját nem lehet csökkenteni (az O_2 kifúvatása eltávolítaná az O_3 -t is) két lehetőségünk van a reakcióelegy kezdeti $[\text{O}_2]$ -jének megváltoztatására. Az egyik, hogy a reagens NaOH oldatokat a reakció előtt Ar-nal kifúvatjuk, illetve oxigénnel telítjük. A másik lehetőség, hogy az O_3 oldatokat reakció előtt különböző oxigénkoncentrációjú HClO_4 háttéroldattal hígítjuk. Az első megoldás hátránya, hogy az $[\text{O}_2]_0$ továbbra is csak szűk tartományon belül változtatható a reakcióelegyben: a kifúvatott NaOH oldatokkal $6,0 \times 10^{-4}\text{ M}$, az oxigénnel telített NaOH oldatokkal $1,2 \times 10^{-3}\text{ M}$ $[\text{O}_2]_0$ állítható be. A második megoldással, amennyiben a NaOH oldatokat is kifúvatjuk, elvileg tetszőlegesen kicsi $[\text{O}_2]_0$ -t beállíthatunk, ám a módszer komoly hátránya, hogy

a hígítás miatt az oxigénkoncentráció mellett az ózon kezdeti koncentrációját is csökkentjük. Az ózonkoncentráció csökkenésével pedig csökkentjük a mért effektust, növeljük a mérés hibáját.

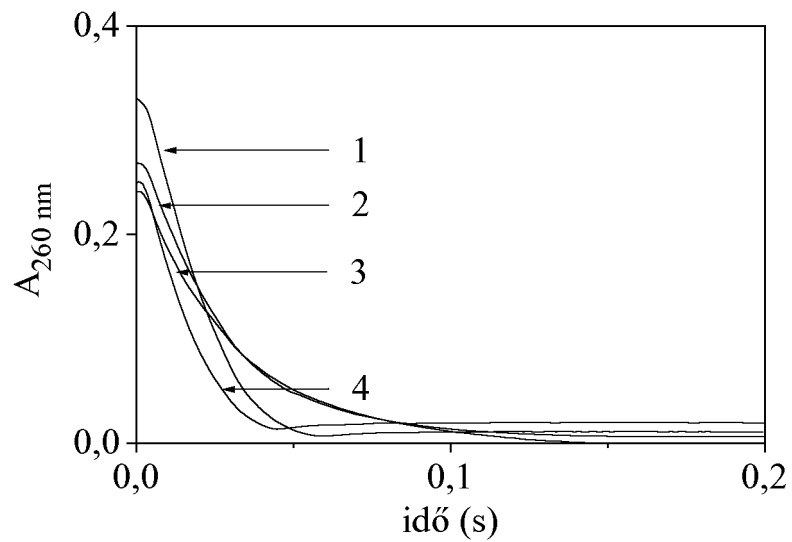
Végül mindkét módszerrel végeztünk kísérleteket. Az oxigénhatás jellemzésére két módszert alkalmaztunk. Egyrészt a kiindulási abszorbanciák alapján meghatároztuk az ózon felezési idejét, másrészt számítottuk a kiindulási ózonkoncentráció és a reakcióban képződött O_3^- maximális koncentrációja arányát ($[O_3^-]_{\max}/[O_3]_0$).

Számottevő effektust egyik módszer szerint sem találtunk, sem nagy, sem kis pH-n. Nagy pH-n (pH = 13,2) ugyan a $[O_3^-]_{\max}/[O_3]_0$ arány a kiindulási $[O_2]$ csökkentésével kis mértékben nőtt, ám a hatás csak a hígítással hozzáférhető $[O_2]_0$ -tartományban jelentkezett, ahol a kiindulási $[O_3]$ csökkentése miatt a 430 nm-en mérhető maximális abszorbancia kisebb volt, mint 0,01 AU. Ez azt jelentette, hogy az abszorbanciából számolt $[O_3^-]$ igen nagy hibával terhelt. Kisebb pH-n (pH = 10,7) a $[O_3^-]_{\max}/[O_3]_0$ arányt már nem számolhattuk, mivel ezen a pH-n O_3^- nem képződik mérhető mennyiségben. Az ózon felezési ideje mind nagy, mind kis pH-n csupán a mérés hibahatárán belül szórt.

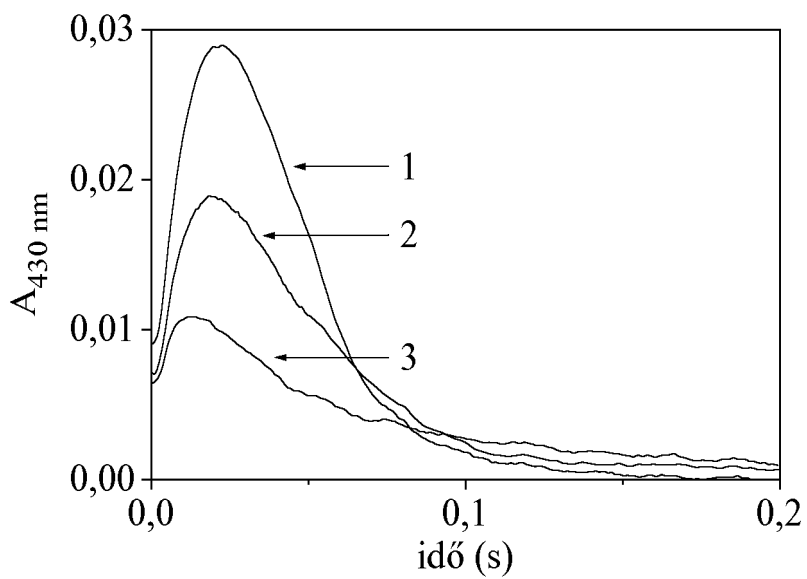
5.8 A karbonácion inhibiáló hatása

A karbonácion inhibiáló hatásának tanulmányozásakor a reakcióelegyek karbonáttartalmát az $1,0 \times 10^{-5} - 4,0 \times 10^{-3}$ M tartományban, a pH-t 10,7 és 12,8 között változtattuk. Ennél nagyobb pH-n az inhibíció nem volt számottevő.

A kinetikai görbék alakja és az ózon felezési ideje nagy mértékben függ mind a karbonácion-koncentrációtól, mind a pH-tól. A 15. ábrán 12,8-as pH-n, különböző karbonácion-koncentrációknál felvett kinetikai görbék láthatók.

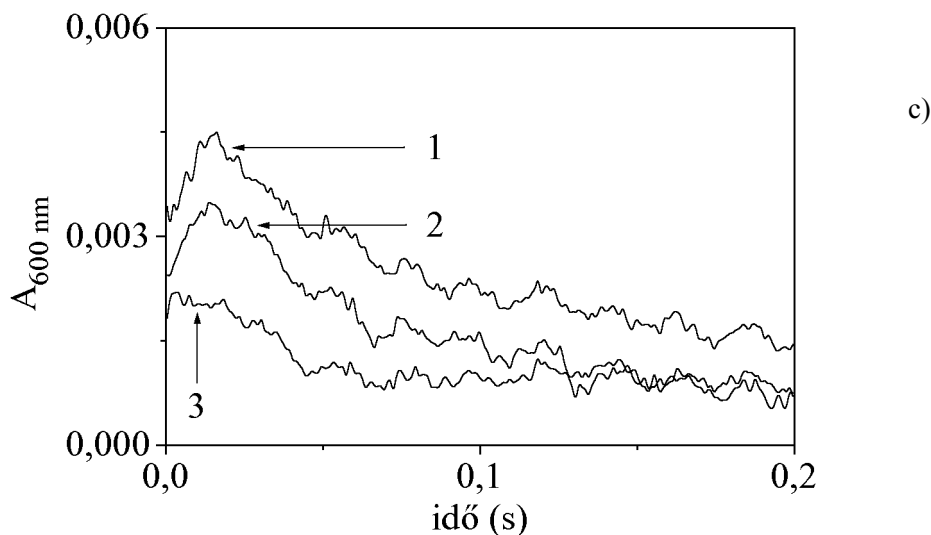


a)



b)

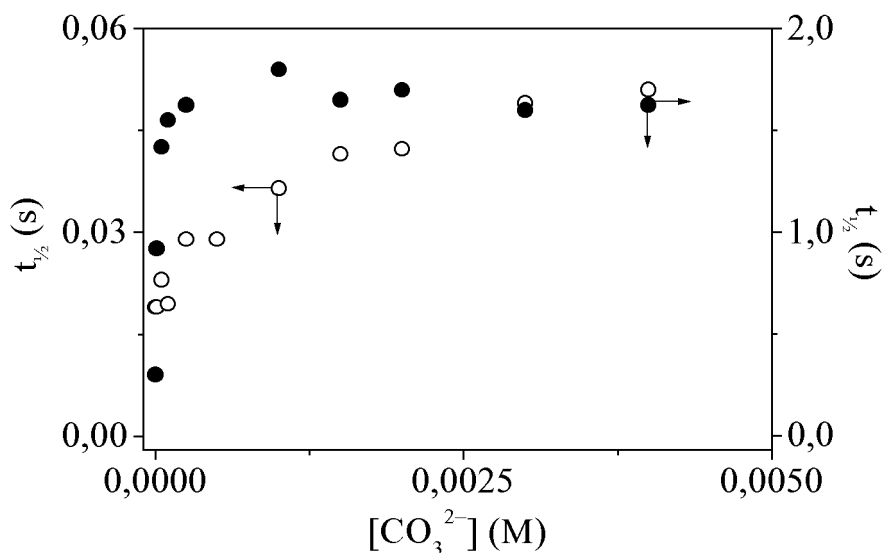
15. ábra. A karbonátion által inhibált ózombomlás kinetikai görbéi különböző kiindulási karbonátion-koncentráció esetén. $\text{pH} = 12,8$, $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $I = 0,5\text{ M NaClO}_4$, $[\text{O}_3]_0 = 8,0 \times 10^{-5} - 1,2 \times 10^{-4}\text{ M}$. a) $\lambda = 260\text{ nm}$, 1: $[\text{CO}_3^{2-}] = 1,0 \times 10^{-5}\text{ M}$; 2: $[\text{CO}_3^{2-}] = 1,5 \times 10^{-3}\text{ M}$; 3: $[\text{CO}_3^{2-}] = 4,0 \times 10^{-3}\text{ M}$; 4: $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,0\text{ M}$. b) $\lambda = 430\text{ nm}$, 1: $[\text{CO}_3^{2-}] = 1,0 \times 10^{-4}\text{ M}$; 2: $[\text{CO}_3^{2-}] = 1,5 \times 10^{-3}\text{ M}$; 3: $[\text{CO}_3^{2-}] = 4,0 \times 10^{-3}\text{ M}$.



15. ábra. A karbonátion által inhibiált ózonbomlás kinetikai görbéi különböző kiindulási karbonátion-koncentráció esetén. pH = 12,8, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 0,5 \text{ M NaClO}_4$, $[\text{O}_3]_0 = 8,0 \times 10^{-5} - 1,2 \times 10^{-4} \text{ M}$. c) $\lambda = 600 \text{ nm}$, 1: $[\text{CO}_3^{2-}] = 4,0 \times 10^{-3} \text{ M}$; 2: $[\text{CO}_3^{2-}] = 3,0 \times 10^{-3} \text{ M}$; 3: $[\text{CO}_3^{2-}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$.

A pH-tól való függés tendenciái lényegében megegyeznek a karbonátion távollétében tapasztaltakkal (5.6 fejezet).

A $[\text{CO}_3^{2-}]$ növelése gyakorlatilag ugyanúgy befolyásolja a kinetikai görbék alakját, mint a pH csökkenése. Ahogy azt az 5.6 fejezetben tárgyaltuk, karbonátion távollétében a bomlás 260 nm-en összetett kinetikát mutat: a gyors kezdeti csökkenés után a szuperoxidion-gyök képződése miatt az abszorbancia kis mértékben nő és percekig állandó marad. Ahogy a $[\text{CO}_3^{2-}]$ nő, az abszorbancia – idő görbéken található éles minimum nagy pH-értékek mellett is fokozatosan eltűnik és a reakcióelegy végső abszorbanciája 0-hoz közelít. Ez világosan mutatja, hogy (akárcsak kis pH-kon) nagy karbonátion-koncentráció esetén a O_2^- képződése kevésbé jelentős. 12,8-as pH-n például már $[\text{CO}_3^{2-}] > 1,5 \text{ mM}$ esetén 0 a végső abszorbancia. Ugyanakkor az ózon felezési ideje, az irodalomban található korábbi adatokkal összhangban,¹⁸ a $[\text{CO}_3^{2-}]$ növelésével előbb nő, majd határértéket ér el. Minél kisebb a pH, annál kisebb karbonátion-koncentráció szükséges a maximális felezési idő eléréséhez (16. ábra).

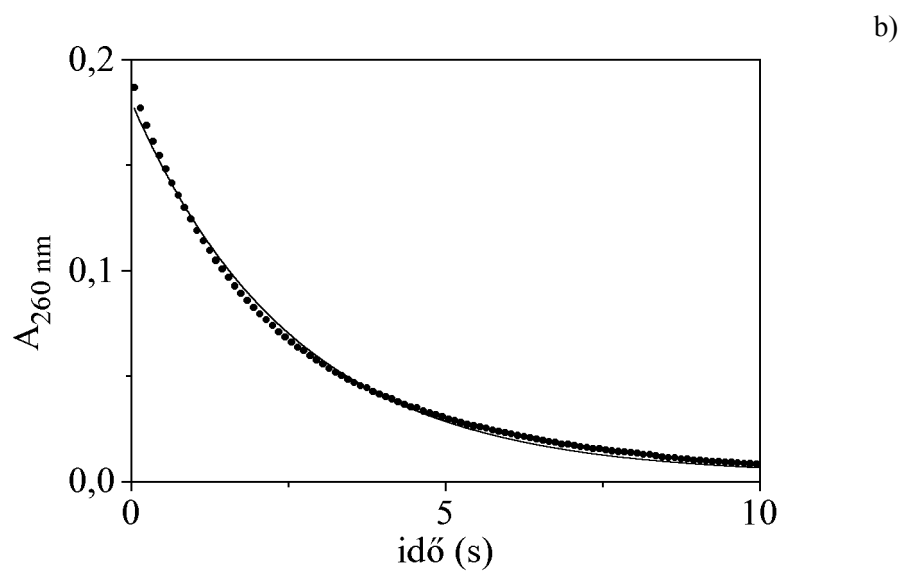
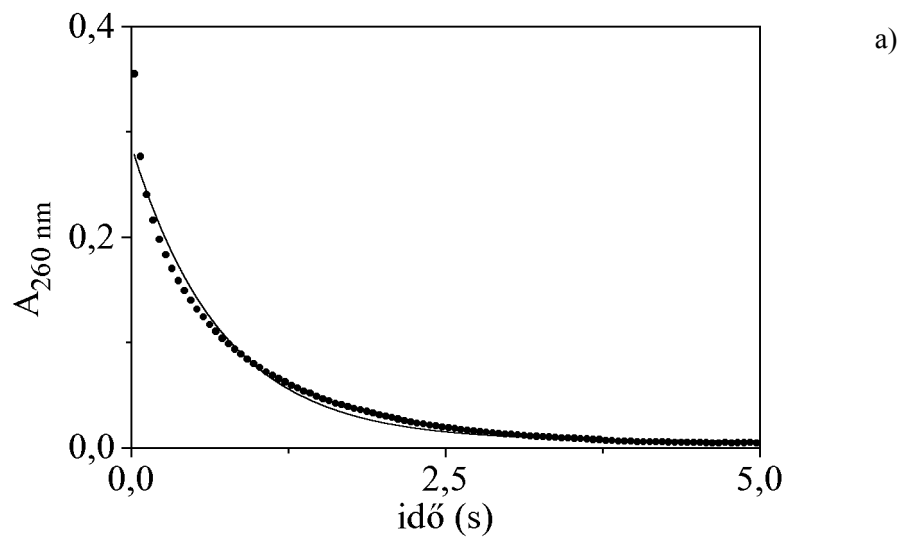


16. ábra. Az ózon felezési ideje a $[\text{CO}_3^{2-}]$ függvényében, különböző pH-kon. $[\text{O}_3]_0 = 5,2 \times 10^{-5} - 1,3 \times 10^{-4}$ M, \bullet : pH = 10,7; \circ : pH = 12,5, $t = 25$ °C, $I = 0,5$ M NaClO_4 .

Lényegében hasonló módon változik az O_3^- képződésének és bomlásának kinetikája is (lásd a 430 nm-re vonatkozó görbéket a 15. ábrán). Ezen köztitermék koncentrációja a $[\text{CO}_3^{2-}]$ növelésével fokozatosan csökken.

Egy harmadik köztitermék, a karbonátion-gyököt (CO_3^-) 600 nm-en a teljes vizsgált pH tartományban megfigyelhetünk.^{17,18} A CO_3^- maximális koncentrációja akkora, hogy az abszorbancia-mérések hibájánál csak alig valamivel nagyobb jelet mérhetünk (0,006 AU). (A diódasoros detektor kis érzékenysége miatt a karbonátion-gyök spektrumát így nem is sikerült rögzítenünk.) Ennek ellenére a kinetikai görbék jól reprodukálhatók, és egyértelműen mutatják a részecske képződését. A CO_3^- koncentrációja összetett módon változik a kiindulási ózonkoncentrációval, a pH-val és a CO_3^{2-} -koncentrációval. Nagyobb ózon- vagy karbonátion-koncentráció nagyobb CO_3^- -koncentrációt eredményez. A CO_3^- eltűnésének sebessége a pH növelésével nő.

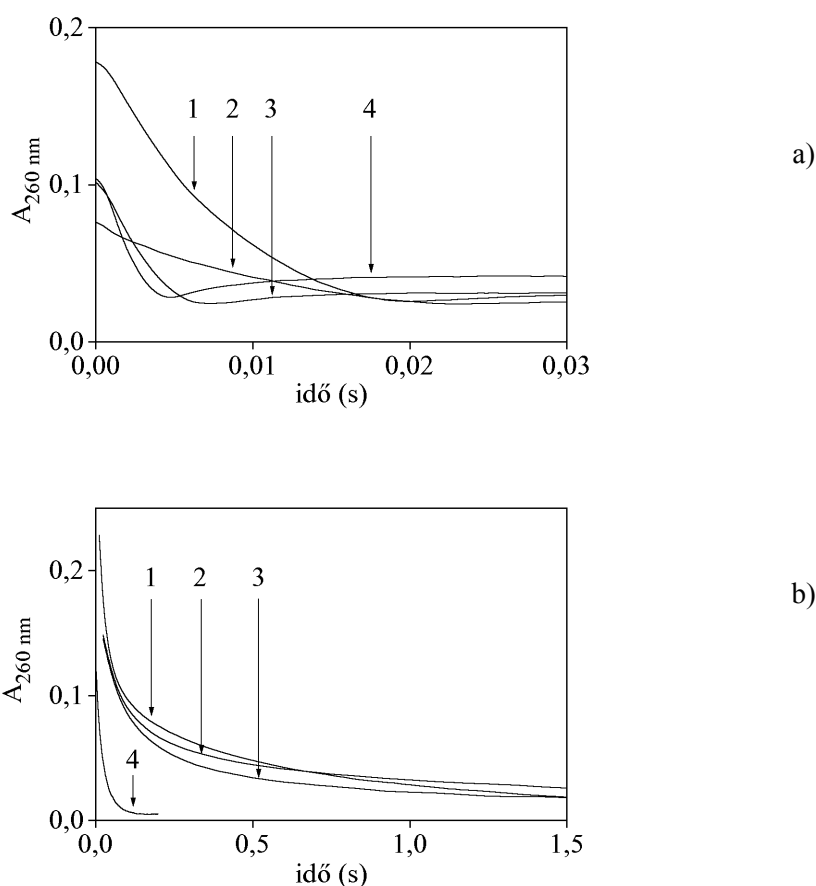
Mint azt az 5.6 fejezetben bemutattuk, karbonátion távollétében 12-es pH alatt a 260 nm-en felvett kinetikai görbéket elsőrendű összefüggéssel nem lehet leírni. A karbonátion koncentrációjának növelésével azonban a rendszer összetett kinetikai viselkedése egyszerűsödik, s az ózon maximális felezési idejének elérésekor a kinetikai görbék már közel elsőrendűek (17. ábra).



17. ábra. Az ózonbomlás kinetikai görbéinek illesztése elsőrendű sebességi egyenlettel. •: kísérleti görbe, —: elsőrendű illesztés. $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I = 0,5\text{ M NaClO}_4$. a) $[\text{O}_3]_0 = 1,1 \times 10^{-4}\text{ M}$, $\text{pH} = 10,7$, $[\text{CO}_3^{2-}] = 0\text{ M}$; b) $[\text{O}_3]_0 = 5,9 \times 10^{-5}\text{ M}$, $\text{pH} = 11,0$, $[\text{CO}_3^{2-}] = 4,0 \times 10^{-3}\text{ M}$.

5.9 A hidrogén-peroxid katalitikus hatása

A hidrogén-peroxid katalitikus hatását pH = 13,2 és pH = 10,4 esetén vizsgáltuk, a NaOH-oldat kiindulási $[\text{H}_2\text{O}_2]$ -jét $2,0 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-4}$ M között változtatva. Mindkét pH-n azt tapasztaltuk, hogy a kiindulási $[\text{H}_2\text{O}_2]$ növelésével jelentősen gyorsul az ózon bomlása, s nagy pH-n nő a 260 nm-en mért végabszorbancia (18. ábra). Ezen méréseket csak a kinetikai modellek ellenőrzéséhez használtuk, illesztésükhöz nem.



18. ábra. Az ózombomlás kinetikájának változása a NaOH-oldat hidrogén-peroxid-koncentrációjának változásával. $t = 25^\circ\text{C}$, $I = 0,5$ M NaClO_4 . a) pH = 13,2. 1: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 9,97 \times 10^{-6}$ M, $[\text{O}_3]_0 = 5,3 \times 10^{-5}$ M, 2: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2,0 \times 10^{-6}$ M, $[\text{O}_3]_0 = 2,4 \times 10^{-5}$ M, 3: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5,0 \times 10^{-5}$ M, $[\text{O}_3]_0 = 3,0 \times 10^{-5}$ M, 4: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 8,6 \times 10^{-5}$ M, $[\text{O}_3]_0 = 3,0 \times 10^{-5}$ M. b) pH = 10,4. 1: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2,0 \times 10^{-6}$ M, $[\text{O}_3]_0 = 7,3 \times 10^{-5}$ M, 2: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5,0 \times 10^{-6}$ M, $[\text{O}_3]_0 = 5,5 \times 10^{-5}$ M, 3: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 9,97 \times 10^{-6}$ M, $[\text{O}_3]_0 = 6,0 \times 10^{-5}$ M, 4: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5,0 \times 10^{-5}$ M, $[\text{O}_3]_0 = 4,0 \times 10^{-5}$ M.

5.10 Hidrogén-peroxid kimutatása az ózon törzsoldatban

A korábban vázolt kísérleti problémák (5.4, 5.5 fejezetek) ráirányították a figyelmünket az ózon generálása során képződő hidrogén-peroxidra,^{19,20} s meg kívántuk határozni az ózon törzsoldatok H_2O_2 -tartalmát.

Az analízisre több eljárást használtunk. Az általánosan elterjedt TiOSO_4 módszerrel⁸⁶ a 7 percnél rövidebb buborékolatási idővel előállított törzsoldatokban nem sikerült hidrogén-peroxidot kimutatnunk, azt azonban bizonyítottuk, hogy az ózon nem zavarja a H_2O_2 titanil-szulfátos kimutatását. Egy másik kísérletsorozatban 0,4 M-os H_2SO_4 -val készített $5,0 \times 10^{-3}$ M-os FeSO_4 oldatot használtunk, s 304 nm-en mértük az abszorbanciát.⁸⁷ Azt találtuk, hogy $5,0 \times 10^{-7} - 5,0 \times 10^{-4}$ M-os kalibráló H_2O_2 -oldatokat használva a mért abszorbancia egyenesen arányos a H_2O_2 koncentrációjával, az arányossági tényező $7780 \pm 90 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Megállapíthattuk, hogy az egyre hosszabb buborékolatási idővel előállított ózonoldatok esetén 304 nm-en egyre nagyobb abszorbanciákat kapunk: 7 perces generálásnál 0,01, míg 45 perces generálásnál 0,04 körüli értéket. Ebből az következik, hogy a kiindulási ózonoldat H_2O_2 -tartalma a generálási idő növelésével fokozatosan nő, 45 perc után már megközelíti az $5,0 \times 10^{-6}$ M-t. Ez összhangban van korábbi irodalmi adatokkal, melyek szerint savas közegben 30 perc óra után a törzsoldat H_2O_2 -koncentrációja $\sim 4,0 \times 10^{-6}$ M.²⁰

6. Az eredmények értelmezése

6.1 Az ózonbomlás kinetikai modellje

A 2.1 fejezetben bemutatott (4) és (5) sebességi egyenletekkel az ózon bomlásának kinetikai görbéi csak egy viszonylag szűk pH-tartományban illeszthetők. A (4) egyenlet $\text{pH} > 12,0$, míg az (5) egyenlet $\text{pH} < 12,0$ alatt használható. Az illesztett sebességi állandók azonban, mivel a bomlás sebessége nem elsőrend szerint függ a $[\text{OH}^-]$ -től, a pH függvényében változnak. Ez egyértelműen azt mutatja, hogy a 10,4 – 13,2 pH tartományban egyszerű sebességi egyenlettel az ózon bomlása nem írható le. Ez jelzi, hogy a mérési adatok a klasszikus módszerekkel nem értékelhetők ki. Olyan eljárásra van szükség, ami lehetővé teszi az adatok együttes kezelését.

6.1.1 Az NFG-modell

A kinetikai számítások alapján az ózonbomlás értelmezésére a 6. táblázatban bemutatott kinetikai modellt állítottuk föl. A táblázatban a szaggatott vonal alatt szereplő reakciók nem részei a modellnek. A táblázat harmadik oszlopában a jelen munka során kapott sebességi állandókat találjuk. A TFG-modell (2.2.1 fejezet) ezen módosításával kialakult modellt NFG (*Nemes – Fábrián – Gordon*) -modellnek neveztük el.

6. táblázat. Kinetikai modellek az ózombomlás leírására.

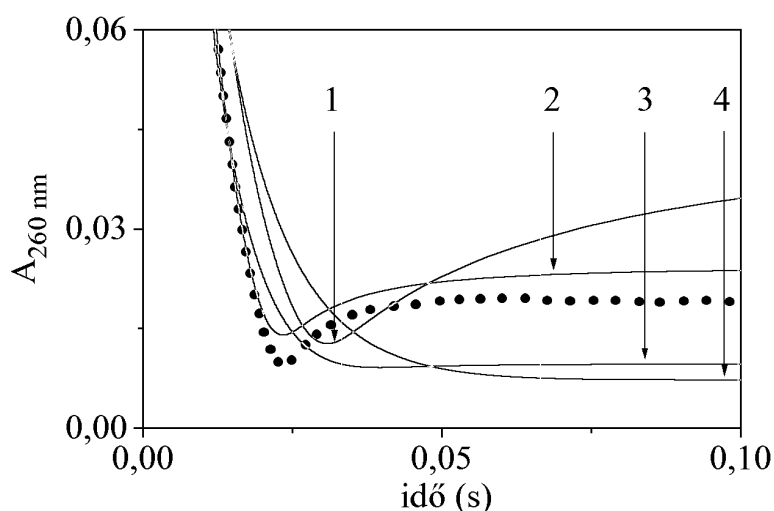
Reakció		Sebességi állandó ^a			korábban javasolt ⁴⁰
		számolt	irodalmi	Ref.	
$O_3 + OH^- = HO_2^- + O_2$	k_{A1}	140 ± 3	48	18	120
$HO_2^- + O_3 = O_3^- + HO_2$	k_{A2}	$> 5,5 \times 10^6$ ^b	$5,5 \times 10^6$	16	$1,5 \times 10^6$
$O_2^- + O_3 = O_3^- + O_2$	k_{A3}	$> 3,0 \times 10^8$ ^b	$1,6 \times 10^9$	28,88	$1,6 \times 10^9$
$O_3^- + OH^- = O_2^- + HO_2$	k_{A4}	$(2,0 \pm 0,04) \times 10^{10}$	$8,5 \times 10^9$	89	$3,0 \times 10^9$
$O_3^- + OH^- = O_3 + OH^-$	k_{A5}	$(8,3 \pm 0,2) \times 10^9$	$2,5 \times 10^9$	89	$1,0 \times 10^{10}$
$OH + O_3 = HO_2 + O_2$	k_{A6}	$(2,5 \pm 0,2) \times 10^7$	$1,0 \times 10^9$	89	$5,0 \times 10^8$
$O^- + HO_2^- = O_2^- + OH^-$	k_{A7}	$(3,2 \pm 0,4) \times 10^9$	$4,0 \times 10^8$	46	
$O^- + O_2^- (+ H_2O) = O_2 + 2OH^-$	k_{A8}	$1,0 \times 10^9$ ^b	$6,0 \times 10^8$	34	
$O_3^- = O_2 + O^-$	k_{A9}	$5,0 \times 10^3$ ^c	$5,0 \times 10^3$	50	
($\log K = -5,7$)	k_{-A9}	$2,6 \times 10^9$ ^c	$2,6 \times 10^9$	56	
$HO_2 + OH^- = O_2^- (+ H_2O)$	k_{A10}	$1,0 \times 10^{10}$ ^c	$1,0 \times 10^{10}$		
($\log K = 9,0$)	k_{-A1}	10 ^{c,d}	6,3		
$H_2O_2 + OH^- = HO_2^- (+ H_2O)$	k_{A11}	$1,0 \times 10^{10}$ ^c	$1,0 \times 10^{10}$		
($\log K = 2,1$)	k_{-A1}	$7,6 \times 10^7$ ^{c,d}	$4,5 \times 10^7$		
$OH + OH^- = O^- (+ H_2O)$	k_{A12}	$4,0 \times 10^{10}$ ^c	$4,0 \times 10^{10}$		
($\log K = 1,9$)	k_{-A1}	$5,4 \times 10^8$ ^{c,d}	$3,2 \times 10^8$		
$H^+ + OH^- = (H_2O)$	k_{A13}	$1,0 \times 10^{11}$ ^c	$1,0 \times 10^{11}$	90	
($\log K = 13,77$)	k_{-A1}	$1,7 \times 10^{-3}$ ^{c,d}			
$OH + O_2^- = O_2 + OH^-$	k_{A14}		$9,4 \times 10^9$	87	
$OH + OH^- = H_2O_2$	k_{A15}		$5,5 \times 10^9$	46	
$OH + H_2O_2 = HO_2 (+ H_2O)$	k_{A16}		$2,7 \times 10^7$	46	
$OH + HO_2^- = O_2^- (+ H_2O)$	k_{A17}		$5,6 \times 10^9$	35	
$OH + HO_2 = O_2 (+ H_2O)$	k_{A18}		$6,6 \times 10^9$	87	
$O^- + H_2O_2 = O_2^- (+ H_2O)$	k_{A19}		$5,0 \times 10^7$	44	
$O^- + O^- (+ H_2O) = HO_2^- + OH^-$	k_{A20}		$8,0 \times 10^9$	56	

a: másod-, első- és nulladrendű reakciókra rendre $M^{-1}s^{-1}$, s^{-1} és $M s^{-1}$; **b:** az értéket szimulációval és nem illesztéssel határoztuk meg; **c:** elfogadtuk az irodalmi értéket; **d:** az irodalmi értéket $I = 0,5$ M $NaClO_4$ ionerősségre átszámítottuk.

6.1.2 Az NFG-modell reakcióinak és sebességi állandóinak meghatározása

Az NFG-modell kialakítása során először a 6. táblázatban szereplő reakciók kinetikai súlyát vizsgáltuk meg. Ezen reakciók egy része nem szerepel az eredeti TFG-modellben (2.2 fejezet), de az irodalomból ismert.^{35,44,46-52,91} Egy-egy reakció kinetikai jelentőségének megállapítására az érzékenységi-analízist alkalmaztuk.

Az érzékenység-analízis során azt vizsgáljuk, hogy az adott reakciólépés szerepeltetése a modellben befolyásolja-e a számított görbék alakját, a modell standard deviációját (STD). Ennek eldöntésére minden más sebességi állandót állandó értéken tartva a kérdéses állandó értékét szisztematikusan változtatjuk $0 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ és a diffúzió-kontrollált érték ($10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) között, s minden esetben meghatározzuk a STD-t. Amennyiben azt találjuk, hogy az a vizsgált tartományban függ az állandó értékétől, a reakciólépés kinetikailag fontos, ellenkező esetben nem az. A modellben csak kinetikailag fontosnak bizonyult lépéseket szerepeltettünk. A 19. ábra egy ilyen érzékenység-analízisre mutat példát. Amint az látható, a számolt kinetikai görbék alakja jelentősen változik a k_{A9} $5,0 \times 10^2$ és $5,0 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ közötti változtatásával. Ez arra utal, hogy ennek a lépésnek jelentősége van a modellben. A kísérleti és a számított görbék összevetéséből az is kitűnik, hogy a jellegzetes abszorbanca-minimum reprodukálásához k_{A9} értékének néhányszor $10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ -nek kell lennie.



19. ábra. Az $\text{O}_3^- = \text{O}_2 + \text{O}^-$ reakció kinetikai jelentőségének vizsgálata érzékenység-analízissel. $\text{pH} = 13,2$, $t = 25^\circ\text{C}$, $I = 0,5 \text{ M NaClO}_4$. 1: $k_{A9} = 5,0 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$; 2: $k_{A9} = 5,0 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$; 3: $k_{A9} = 5,0 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$; 4: $k_{A9} = 5,0 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$; •: kísérleti görbe.

Az érzékenység-analízis alapján kinetikailag fontosnak bizonyult a TFG-modellben eredetileg nem szerepelt A7, A8 és A9 reakció.

A protonálódási folyamatok irodalomban talált egyensúlyi állandói jól megalapozottnak tekinthetők. Korábbi számításokban a sav – bázis reakciókat gyors előegyensúlyokként vették figyelembe, ez viszont nem feltétlenül helyes. A reakció során képződő, savként vagy bázisként viselkedő gyökök ugyanis nem minden esetben kerülnek egyensúlyba konjugált sav – bázis párjukkal. A tanulmányozott

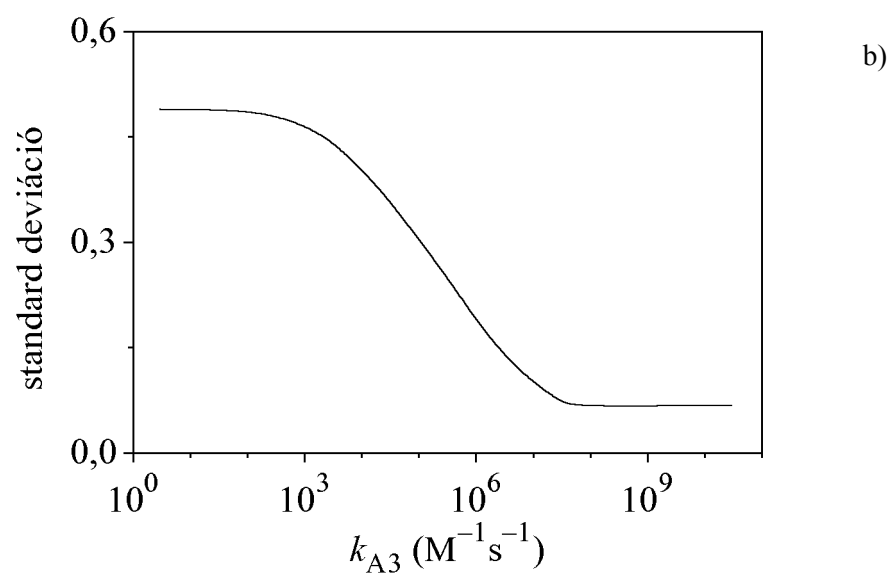
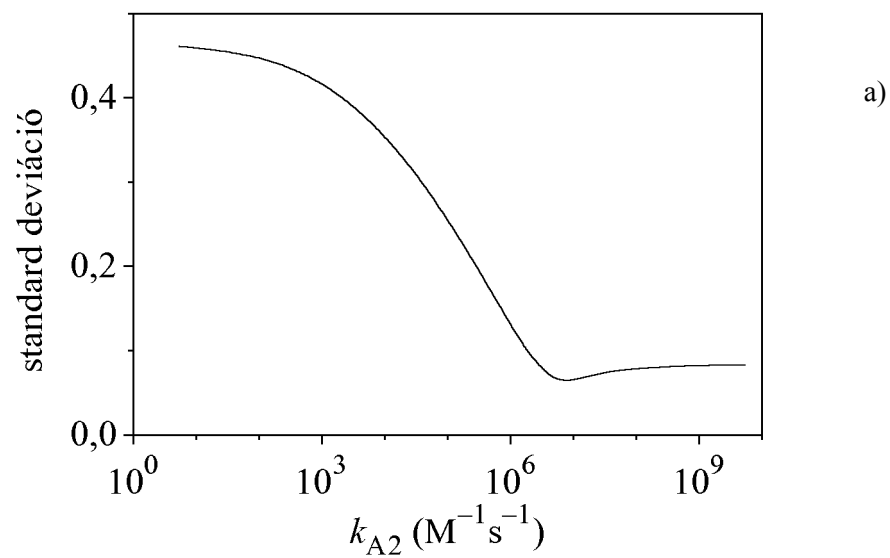
pH-tartományban például ilyen történhet akkor, ha a sav – bázis-pár pK -ja kicsi, a pár valamelyik tagja viszont gyors reakciókban vesz részt más reaktánsokkal. (Erre példa a HO_2 , aminek pK -ja 4,8.) Emiatt számításainkban mi kinetikai megközelítést alkalmaztunk, és a (22) reakcióegyenlettel leírt általános protonálódási folyamatot feltételezve a protonálódási egyensúly oda- és visszairányú reakcióját két külön reakciólépésként vettük be a modellbe. Kevés kivételtől eltekintve a láncvívő közti-termékek protonálódási reakcióira nem találunk irodalmi adatokat. Ismert, hogy amennyiben nem kell számolnunk különleges elektronikus vagy szerkezeti hatásokkal, az egyszerű savak és bázisok protonátviteli reakciói diffúziókontrolláltak.^{92,93} Így a láncvívők protoncsere-folyamatainak hidrolitikus deprotonálódására $k_+ = 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ értéket használtunk, a protonálódás sebességét pedig k_+/K -nak tekintettük.



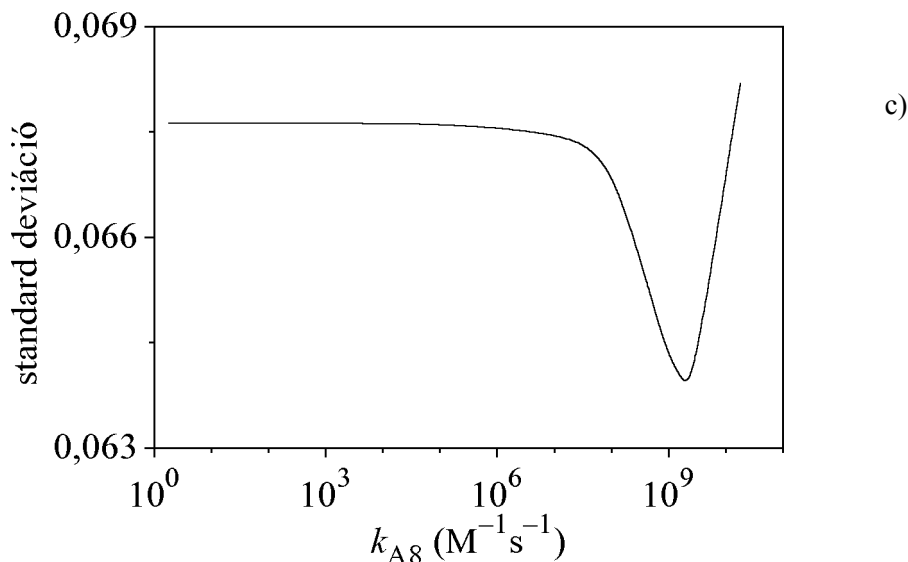
Az A9 reakcióra több irodalmi forrásban is azonos sebességi állandókat találunk,^{35,46,49-51,56} így az oda- és a visszairányú lépés sebességére rendre elfogadtuk az $5,0 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ és a $2,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ értéket. A többi reakció esetében azonban az irodalmi értékek akár több nagyságrenden belül is változhatnak. A kísérleti eredmények értelmezéséhez legjobban használható sebességi állandókat ezért számítással határoztuk meg, legkisebb négyzetes illesztést, illetve szimulációt alkalmazva.

Szimuláció esetén az egyes reakciólépések sebességi állandóit adott értékre beállítva kiszámítottuk a kinetikai görbéket, majd meghatároztuk a modell STD-ját. A szimulációt egy-egy reakció sebességi állandójának (k) különböző értékei esetén elvégezve megkaptuk a reakciólépés STD – k függvényét. Ez azért jelentett fontos információt, mert a függvény alakja alapján eldönthető, hogy az adott állandó illesztéssel meghatározható-e vagy sem. Csak azok az állandók határozhatóak meg ugyanis illesztéssel, amelyek STD – k függvényén határozott minimum található. Az illesztéssel meg nem határozható, de kinetikailag jelentős folyamatok állandói esetében elnyújtott, lapos minimumot találunk. Az illesztéssel meghatározható állandóknál az érzékenység-analízissel kapott STD – k függvény minimumát az illesztés kiinduló értékének fogadtuk el. A nem illeszthető állandók esetében az állandó értékére a minimum tartományát fogadtuk el. Ez utóbbi eljárásnak annyi a hátránya, hogy ezek az állandók csak egy nagyságrenden belül becsülhetők. (Mivel a modellszámításokban minden állandónak határozott értékkel kell szerepelnie, a nem illeszthető állandók esetén a számolásokhoz vagy a minimumtartomány szélsőértékeinek egyikét, vagy, amennyiben a tartományba esett, az irodalmi értéket használtuk.)

A 6. táblázatban egy adott sebességi állandó hibáját csak akkor tüntettük föl, ha az állandó értékét legkisebb négyzetek módszer alapján történő illesztéssel kaptuk. Amint az látható, az iniciáló lépés és a legfontosabb láncvívő reakciók sebességi állandói 10 % hibán belül illeszthetők. A kinetikailag kevésbé jelentős lépések sebességi állandóinak STD – k függvényeit a 20. ábrán mutatjuk be.



20. ábra. Az ózombomlást leíró NFG-modell nem illeszthető állandóinak STD – k függvényei.



20. ábra. Az ózombomlást leíró NFG-modell nem illeszthető állandóinak STD – k függvényei. A c) ábrán a STD értéke 5%-kal változik.

Egyes állandók azért nem illeszthetők kis hibával, mert a kísérleti korlátok miatt nem alkalmazhattunk minden kinetikai paraméter meghatározására alkalmas kísérleti körülményeket. A termikusan indukált ózombomlás esetén ugyanis a reaktív köztitermékek kiindulási koncentrációja nem változtatható, így a reakciósebesség koncentrációfüggését csak néhány esetben tanulmányozhatjuk. Ebből következik, hogy a kísérleti görbék nem tartalmaznak valamennyi sebességi állandó biztos meghatározásához elegendő információt. Ebből az is következik, hogy azok a reakciólépések, amiket kevésbé jelentősnek találtunk, extrém vagy az általunk alkalmazottaktól lényegesen eltérő kísérleti körülmények között meghatározókká válhatnak.

A számolással meghatározott legtöbb sebességi állandó (a k_{A1} kivételével) az irodalmi értékek tartományába esik. A számolt sebességi állandók egyezése a korábbi irodalmi értékekkel általában elfogadhatónak tekinthető, különösen, ha figyelembe vesszük, hogy a legtöbb állandót impulzus-radiolízises kísérletekben határozták meg. Ezekben a „nagy-energiájú” kinetikai vizsgálatokban a reaktív intermedierek több nagyságrenddel nagyobb koncentrációban voltak jelen, mint a termikusan aktivált ózombomlás során, s a reakcióelegyek összetétele is különbözött az általunk tanulmányozottétól. A különbség egy másik magyarázata lehet, hogy korábbi munkákban gyakran használtak egyszerűsített modelleket, a reakciólépések közötti erős kinetikai csatolás miatt azonban ez sok esetben nem tehető meg. Ezek a tényezők még a jelenleginél jelentősebb eltéréseket is megmagyaráznának.

Az általunk alkalmazott adatfeldolgozás előnyeit jól szemlélteti a k_{A4} és a k_{A5} illesztett értékeinek kis hibája. Az A4 és az A5 reakciókban résztvevő reakciópartnerek és a sebességi egyenletek azonosak. Ez alapján azt várhatjuk, hogy erős a keresztkorreláció a becsült kinetikai paraméterek között, vagyis a sebességi állandók értéke egymástól függetlenül nem illeszthető. A két lépés eltérő termékei azonban számos további, eltérő reakcióban vesznek részt, és így azok lényegesen különböző hatással vannak a reakció teljes kinetikai sajátosságaira. Vagyis valamennyi sebességi állandót együttesen kezelve az A4 és A5 reakciók megkülönböztethetők. Ahogy egyébként várható, k_{A4} -re és k_{A5} -re hasonló értéket kapunk. Ez azt mutatja, hogy a két reakciónak nagyon hasonló az átmeneti állapota. Más szóval a O_2^- , illetve az O_3 képződéséhez vezető O-atom-átmenet, illetve elektronátmenet gyakorlatilag egy degenerált aktivált komplexen keresztül történhet.

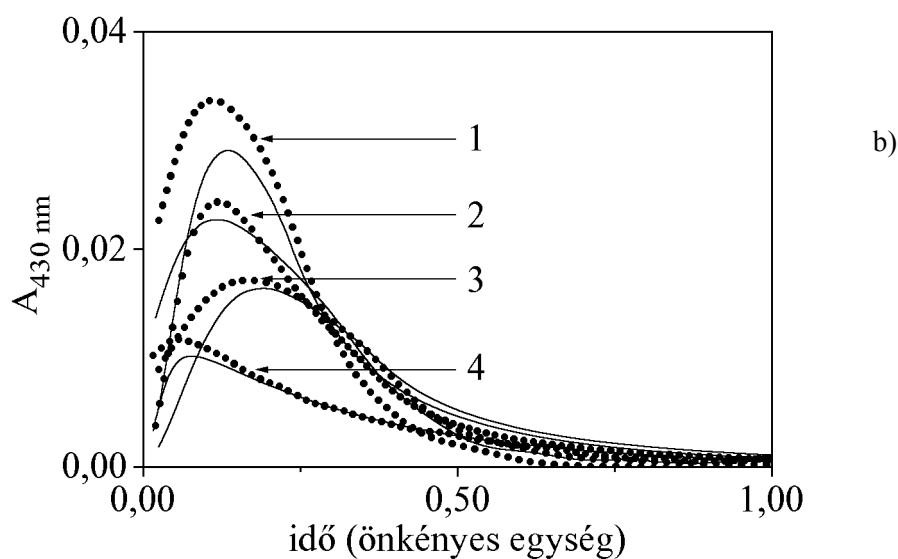
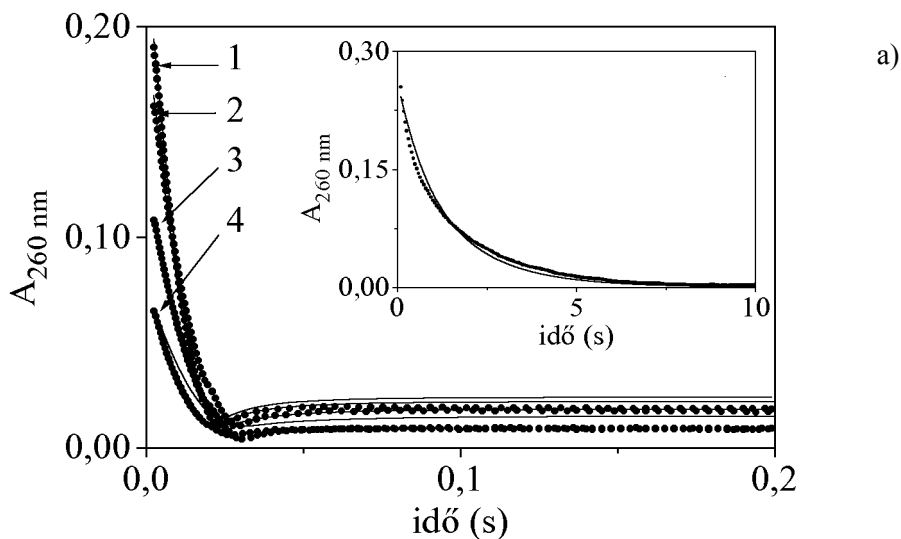
6.1.3 Az NFG-modell alkalmazása az ózonbomlás kinetikai sajátosságainak becslésére

Ha a TFG és az NFG-moddellel számolt ózon felezési időket összehasonlítjuk a kísérletileg meghatározott értékekkel, azt láthatjuk, hogy az újabb reakciólépések figyelembe vételével és az új állandókészlettel a vizsgált 10,4 – 13,2 pH-tartományban a modell lényegesen jobban leírja az ózonbomlást (7. táblázat).

7. táblázat. Az ózon számított és kísérletileg meghatározott felezési ideje s-ban.

pH	$[O_3]_0 \times 10^5$ (M)	kísérleti	TFG-modell	NFG-modell
13,2	7,03	0,008	0,014	0,008
13,0	4,47	0,013	0,024	0,012
12,8	8,29	0,014	0,026	0,013
12,5	9,89	0,020	0,046	0,020
12,2	9,88	0,028	0,080	0,032
11,8	9,00	0,051	0,180	0,070
11,5	11,20	0,100	0,255	0,130
11,2	6,05	0,262	0,500	0,237
10,7	8,90	0,470	0,700	0,517
10,4	8,29	0,736	1,200	0,888

Az NFG-modell alapján számolt görbék viszonylag széles pH- és kiindulási $[O_3]$ -tartományban 260 és 430 nm-en is jól egyeznek a mért kinetikai görbékkel (21. ábra). Ezen eredmények alapján tehát a modell segítségével az ózon lúgos közegben lejátszódó bomlásának számos fontos kérdését kvantitatív módon tárgyalhatjuk, és kísérletet tehetünk néhány, az irodalomban található ellentmondás feloldására is.

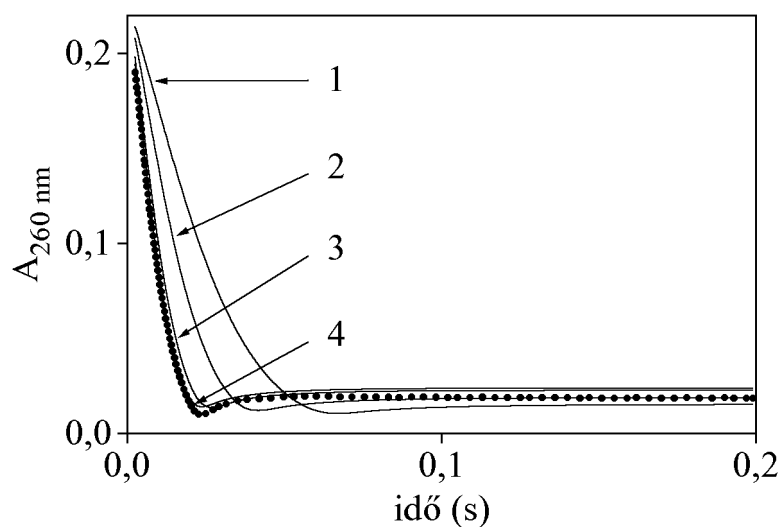


21. ábra. Az ózon lúgos közegben végbemenő bomlásának illesztett (–) és mért (●) kinetikai görbéi. $[O_2]_0 = 7,3 \times 10^{-4}$ M, $t = 25$ °C, $I = 0,5$ M $NaClO_4$, a) $\lambda = 260$ nm, pH = 13,0. 1: $[O_3]_0 = 7,0 \times 10^{-5}$ M (időegység: 0,1 s), 2: $[O_3]_0 = 6,1 \times 10^{-5}$ M (0,11 s), 3: $[O_3]_0 = 3,4 \times 10^{-5}$ M (0,11 s), 4: $[O_3]_0 = 2,2 \times 10^{-5}$ M (0,11 s). Betét: pH = 10,4, $[O_3]_0 = 8,3 \times 10^{-5}$ M. b) $\lambda = 430$ nm. 1: pH = 13,2, $[O_3]_0 = 7,0 \times 10^{-5}$ M (időegység: 0,1 s), 2: pH = 13,0, $[O_3]_0 = 8,3 \times 10^{-5}$ M (0,125 s), 3: pH = 12,8, $[O_3]_0 = 4,5 \times 10^{-5}$ M (0,1 s), 4: pH = 12,2, $[O_3]_0 = 9,9 \times 10^{-5}$ M (0,25 s).

6.1.4 Az iniciáló lépés sebességi állandója

Az iniciáló lépés általunk meghatározott sebességi állandója nagyobb, mint az irodalmi értékek.^{16,18,41} A meghatározás során alkalmazott kísérleti körülmények különbözősége mellett ezt elsősorban az okozhatja, hogy mi az eddigiektől eltérő eljárást alkalmaztunk k_{A1} meghatározására. A korábbi munkákban többnyire egyszerűsített modellekkel dolgoztak, s nem vették figyelembe, hogy a reakció során az ózon újratermelődik (A5 lépés). Ez a kinetikai visszacsatolás csökkenti a bomlás mért sebességét, azaz k_{A1} valódi értéke nagyobb, mint ahogy a látszólagos bomlás-sebességből következik. Minden olyan egyszerűsített modell tehát, ami figyelmen kívül hagyja a visszacsatolást, alábecsüli az iniciáló lépés sebességi állandóját.

A 22. ábra jól mutatja, hogy a modell irreálisan lassú bomlást jósol, ha az iniciáló lépésre a korábban közölt sebességi állandókat használjuk. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy a reakció későbbi szakaszában kisebb k_{A1} is viszonylag jó illesztést eredményez, feltéve, hogy a többi sebességi állandót is módosítjuk. A láncvivő lépések azonban alig befolyásolják a reakció kezdeti szakaszát, és ebben a tartományban a mért és számított kísérleti abszorbancia-értékek elfogadható illeszkedéséhez $140 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ -t kell használnunk k_{A1} -re.



22. ábra. Az ózombomlás kísérleti (•) és számított (–) görbéi 260 nm-en, az iniciáló lépés sebességi állandójának különböző értékei esetén. 1: $k_1 = 40 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Tomiyasu *et al.*¹⁷); 2: $k_1 = 70 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Stahelin *et al.*¹⁶); 3: $k_1 = 120 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Chelkowska *et al.*⁴¹); 4: $k_1 = 140 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (jelen munka). $[\text{O}_3]_0 = 7,1 \times 10^{-5} \text{ M}$, pH = 13,2, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 0,5 \text{ M NaClO}_4$.

Korábban az általunk elfogadott iniciáló lépéssortól eltérő lépéseket feltételeztünk. *Stahelin* és munkatársai^{16,33} az S1, S2 reakciókat javasolták A1 és A2 helyett (lásd 2.2 fejezet):



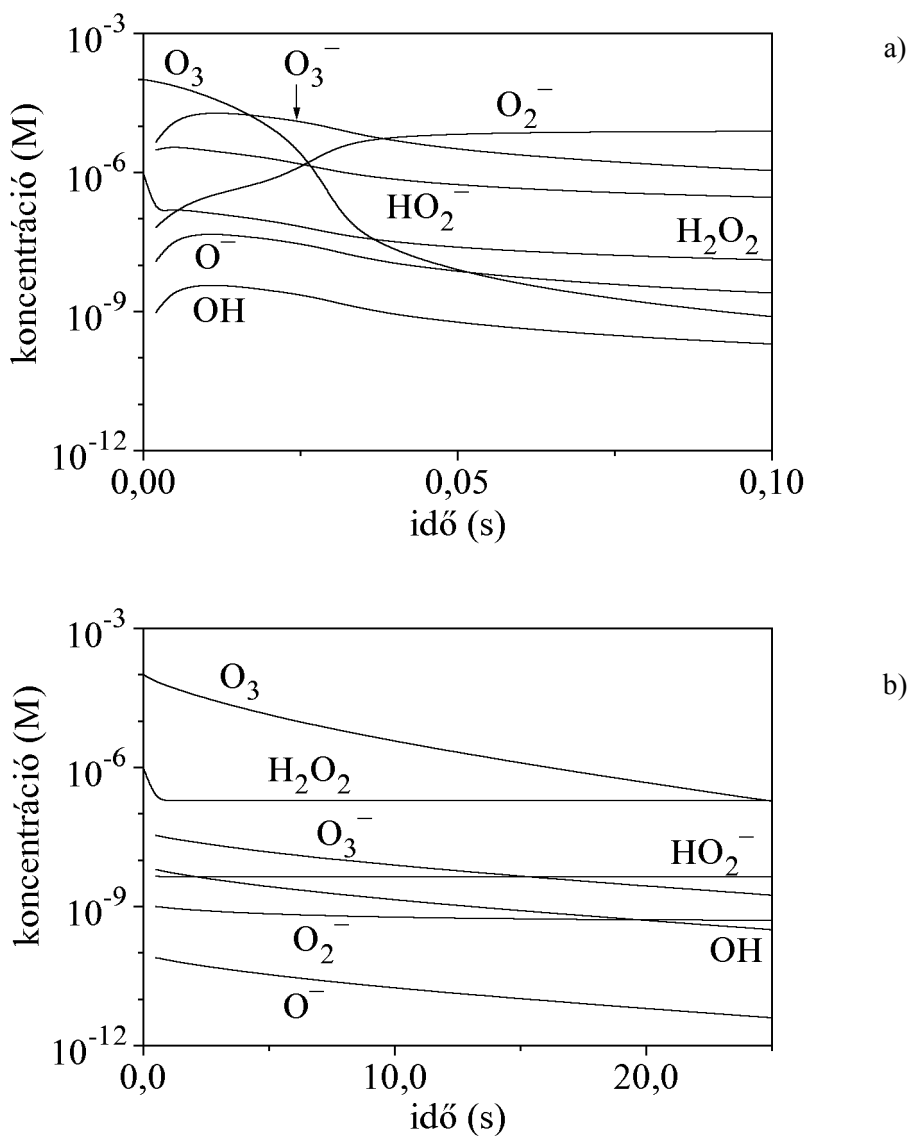
Számításaink alapján a k_{A2} -re illesztett adat nem adható meg. Ugyanakkor a kísérleti eredmények értelmezéséhez ezen sebességi állandónak nagyobbak kell lennie, mint $5,5 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Ez azt jelenti, hogy A2 valószínűleg jóval gyorsabb, mint A1. Ez összhangban van *Stahelin* és munkatársai klasszikus módszerrel kapott megközelítéséhez, miszerint 12-esnél kisebb pH-n az ózon és a OH^- közötti iniciáló lépés lassabb, mint az ózon és a hidrogén-peroxid közötti A2 reakció, feltéve, hogy a hidrogén-peroxid koncentrációja eléri a 10^{-7} M -t.¹⁶ Eredményeink szerint bármilyen reakciósor helyettesítheti az általunk javasolt iniciáló lépéssort, amennyiben a bruttó sztöchiometria nem változik és az együttes sebességi egyenlet mind O_3 -ra, mind OH^- -ra elsőrendű marad. Megfelelően választott sebességi állandókkal ez a feltétel az S1 és S2 reakció esetében is teljesül. Amikor a számításokat ezzel az iniciáló lépéssorral végeztük el, a modell sebességi állandói valamelyest változtak ugyan, ám a számított és mért görbék közötti egyezés továbbra is elfogadható volt.

A kísérleti adatok alapján a két lépéssort nem lehet megkülönböztetni. Egyszerű kémiai megfontolások azonban az általunk elfogadott és a TFG-modellben javasolt reakciólépéseket támasztják alá (lásd 2.2 fejezet).

6.1.5 A OH^- és O^- reakciói

A TFG-modell szerint a bomlás legfőbb láncvivője az ozonidion-gyök, O_3^- .¹⁷ Ez ellentétben van azon feltételezésekkel, amelyek szerint a legfontosabb köztitermék a OH^- .^{16,18,28,33,34,38,89} A hidroxilgyök kinetikai szerepének vizsgálata azt mutatta, hogy lúgos oldatokban végbemenő gyors deprotonálódását és konjugált bázisának, az oxidion-gyöknek, O^- , a reakcióit is szerepeltetni kell a modellben. A OH^- $\text{p}K_{\text{a}}$ -ja megtalálható az irodalomban és a 11,9-es érték megalapozottnak tűnik.⁹⁴ Az A12 protonálódási egyensúlyra közölt kinetikai adatok azonban ellentmondók. Az egyensúly oda- és visszairányú sebességi állandóira rendre $3,0 \times 10^8 - 4,0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, illetve $1,2 \times 10^6 - 1,8 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ értéket találunk.^{35,95-98} Az ajánlott sebességi állandók, $1,3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ és $1,8 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$,^{44,46} irreálisan kis

pK_a -nak felelnek meg. Mivel az egyszerű protonátviteli reakciók diffúziókontrolláltak, a számítások során k_{A12} -re $4 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ -t használtunk, k_{-A12} -t pedig a pK_a és k_{A12} alapján számítottuk ($k_{-A12} = k_{A12} K_a / K_w$, ahol K_w a vízionszorzat).



23. ábra. Az ózombomlás meghatározó részecskéinek számított koncentráció – idő görbéi pH = 13,0 (a) és pH = 10 (b) esetén.

Eredményeink azt mutatják, hogy a pH változásával mechanizmusváltás történik. Ahogy az a 14. ábrán látható, a leglúgosabb oldatokban az O_3^- maximális koncentrációja a kiindulási ózonkoncentráció mintegy harmada. A $OH(O^-)$ gyök képződése és bomlása főképp az A4, A5 és A9 reakciókban történik, vagyis a lánc viszonylag rövid, s a OH egyéb reakcióinak figyelmen kívül hagyása csak kis mértékben befolyásolja a számított kinetikai görbéket. Ahogy azonban a pH csökken, az O_3^- képződése egyre lassabbá válik, koncentrációja „steady-state” értéket ér el. Ezzel párhuzamosan a OH reakciói egyre fontosabbá válnak, nélkülük a számítások helytelen értéket adnak az ózon felezési idejére.

A láncvívők koncentráció-aránya erősen függ a pH-tól (23. ábra). Az $[O_3^-]/([O^-]+[OH])$ arány 13-as pH-n még ~ 400 , 10-es pH-n már csak ~ 5 . Összességében tehát az O_3^- és a OH egymáshoz viszonyított kinetikai szerepét a pH szabályozza.

6.1.6 Az ozonidion-gyök reakciói

A mechanizmus egyik legfontosabb reakciója az O_3^- bomlása O_2 -né és O^- -ké egy megfordítható reakciólépésben (A9).^{35,36,49-52,56,99} Kevésbé lúgos oldatokban az O^- gyorsan protonálódik (A12) és a bomlás gyakorlatilag irreverzibilissé válik. A viszonylag lassú iniciáló lépések és a gyors bomlás ekkor együttesen nem teszik lehetővé az O_3^- feldúsulását. A pH növelésével az A9 visszaalakulási lépése fontosabbá válik és az O_3^- már mérhető koncentrációban képződik. Egy számítási sorozatban különböző rögzített k_{A9} értékek mellett k_{-A9} -et a modell egyéb állandóival együtt illesztettük. k_{-A9} becsült értéke párhuzamosan változott k_{A9} értékével. A modell STD-ja és a sebességi állandókból számított K_{A9} még k_{A9} viszonylag széles tartományban való változtatásakor sem változott. Amennyiben k_{A9} nagyobb volt, mint $5,0 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, k_{-A9} -re a diffúziókontrollálnál nagyobb értéket kaptunk, míg $k_{A9} < 1,0 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ esetén a STD jelentősen megnőtt. Ezen tartományon belül maradván a többi állandó becsült értéke nem változott, ám illesztésük hibája jelentősen nőtt.

Ez az eredmény nem teljesen váratlan. Az O_3^- bomlása sokkal gyorsabb, mint a bruttó reakció,^{50,51} és a kísérleti adatok nem tartalmaznak elegendő információt az oda- és a visszairányú reakcióra. A számítások alapján kapott $\log K_{A9} = -5,43$ egyezése az irodalmi sebességi állandók alapján számolt $\log K_{A9} = -5,84$ értékkel azonban elfogadható.^{35,36,49-52,56,99} Ugyanakkor egy olyan rosszul definiált állandó (k_{-A9}) bevétele az illesztett paraméterek közé, amelynek értékére a kísérleti adatok alapján nem áll rendelkezésre elégséges információ, bizonytalanná teszi a többi illesztett értéket is. Az A9 folyamat ezek alapján lényegében egy gyors egyensúlyi lépésként kezelhető.

Már a korábbi kinetikai modellek megalkotása során is felismerték a OH ozonidion-gyökből való képződésének fontosságát. Az eredeti TFG-modellben a következő reakció szerepel (T4 reakció):¹⁷



Ez a folyamat lényegében az A9 és az A12 lépés kombinációja, és kevésbé lúgos oldatokban alkalmazható, ahol az O_3^- újraképződése (-A9) elhanyagolható. Erősebben lúgos oldatokban azonban a T4 reakció már nem magyarázza az O_3^- bomlásának megfordítható jellegét.

Az O_3^- bomlására más utat is javasoltak. *Staehelin* és munkatársai^{16,33} két „reservoir” részecske jelenlétét tételezték föl és az S3, S4 reakciókkal írták le az O_3^- bomlását (lásd 2.2.1 fejezet, 2. táblázat). Lúgos oldatokban a protonátmenet a hidrolitikus úton keresztül (S19 reakció) játszódhat le.



A HO_3 képződésének lehetséges kinetikai hatásait ezért úgy vizsgáltuk, hogy az S4 és S19 reakciót szerepeltettük a mechanizmusban. Az irodalomban található adatokkal, 8,2-es $\text{p}K_a$ -val ($k_{\text{S19}} = 2,7 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, $k_{-\text{S19}} = 1,0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) és $k_{\text{S4}} = 1,1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ sebességi állandóval végezve a számításokat,²⁸ a számolt kinetikai görbék alakja és az illeszkedés nem változott. Viszonylag nagy $\text{p}K_a$ -t használva viszont a HO_3 út már valamelyest változtatott a számított görbéken, de még 11,0-es $\text{p}K_a$ -t feltételezve is csak a gyengén lúgos oldatokra (pH 10,0 – 11,0) kaptunk rövidebb ózon felezési időket.

A HO_3 képződését kísérletesen sem sikerült kimutatni. Egyrészt a részecske abszorpciós maximumán, 350 nm-en ($\epsilon_{\text{HO}_3} = 300 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$),²⁸ a mért abszorbanancia vagy 0 volt, vagy az O_3^- képződése magyarázta a mért effektust. Másrészt pedig az általunk vizsgált pH tartományban 300 – 700 nm között a diódasoros detektorral felvett kinetikai görbék alapján az ozonidion-gyökön kívül nem képződött más fényelnyelő köztitermék detektálható mennyiségben. Figyelembe véve az abszorbanancia-mérések hibáját, ez azt jelenti, hogy az HO_3 koncentrációja (ha ez a részecske egyáltalán keletkezik) nem lehet több 10^{-6} M -nél. Ez egyébként nincs ellentmondásban az SBH-modell által jóslottakkal, ami szerint a HO_3 koncentrációja a 8,0 – 13,0 pH-tartományban sehol sem haladja meg a 10^{-8} M -t. Ebből következik, hogy ez a gyök nem lehet „reservoir” részecske. Ugyanez vonatkozik a mindeddig hipotetikus HO_4 -re is, ami a feltételezések szerint HO_3 -ból képződik.^{33,38} A számítások tehát azt mutatják, hogy ezen két részecske reakcióit (bár az impulzus-radio-lízissel végzett kísérletek körülményei között fontosak lehetnek^{33,38}) nem szükséges figyelembe vennünk az ózon OH^- -nal iniciált bomlásának kinetikai leírásakor.

6.1.7 A kiindulási oxigénkoncentráció hatása

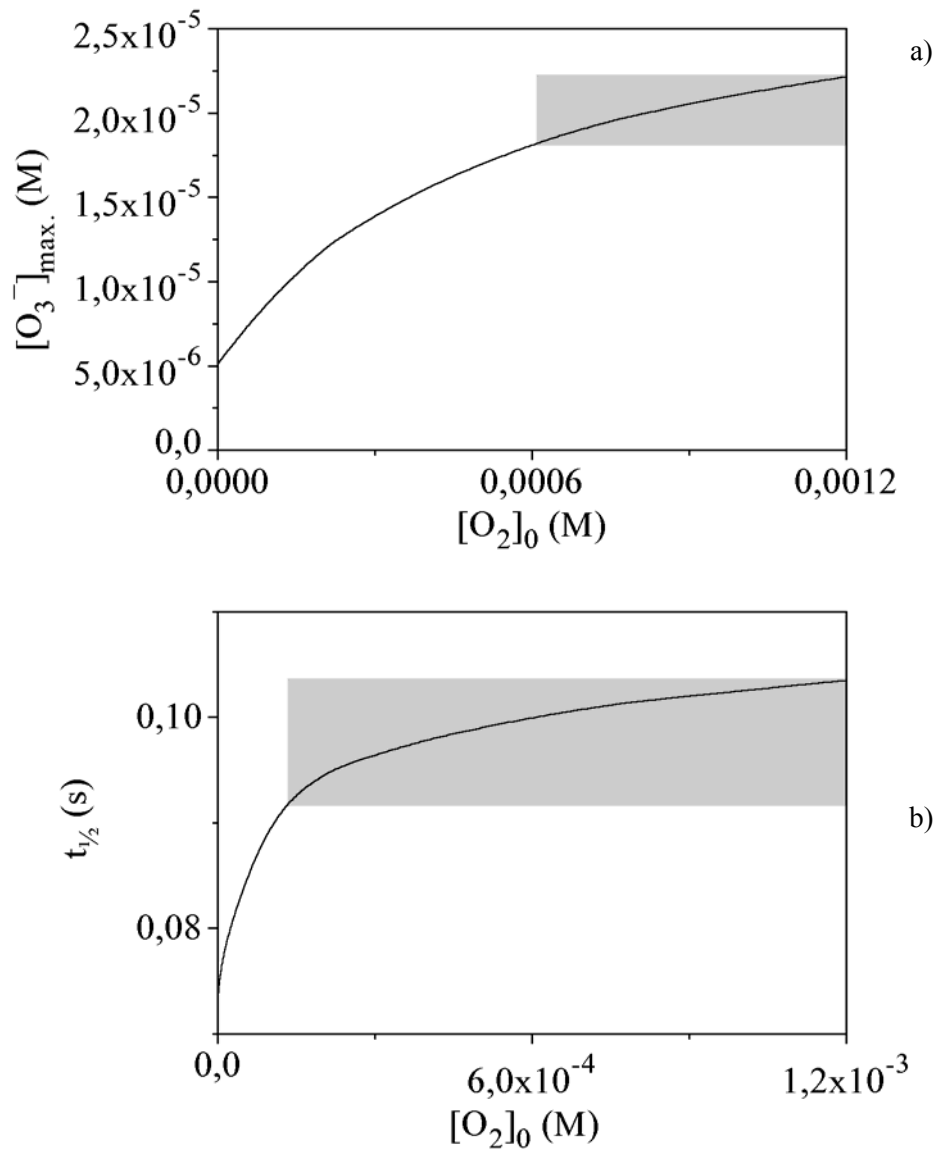
Az NFG-modell A9 lépése alapján azt várhatjuk, hogy az ózombomlás sebessége függ az oxigénkoncentrációtól. A számítások ezt alátámasztják, s azt mutatják, hogy mind az O_3^- maximális koncentrációja, mind az ózon felezési ideje telítési görbe szerint változik a kiindulási $[O_2]$ függvényében (24. ábra). Az oxigénhatás a várakozásoknak megfelelően (az A9 lépés visszairányú lépése jelentőségének csökkenésével) a pH csökkentésével egyre kisebbé válik (8. táblázat).

Nagy pH-n (pH = 13) a számított oxigénhatás minden esetben kisebb az alkalmazott módszerek hibájánál. Kisebb pH-n az ózombomlás már nem írható le egyszerű elsőrendű kinetikával, a tényleges felezési idő függ a kiindulási ózonkoncentrációtól. A számítások szerint 11-es pH-n az oxigénkoncentrációt a $0,0 - 1,2 \times 10^{-3}$ M $[O_2]_0$ -tartományban változtatva a felezési idő nagy kiindulási ózonkoncentráció ($[O_3]_0 = 1,0 \times 10^{-4}$ M) esetén 0,2 és 0,31 s között, kisebb kiindulási ózonkoncentráció ($[O_3]_0 = 2,0 \times 10^{-5}$ M) esetén 73 és 104 ms között változik (a növekedés mintegy 50 %). Ilyen különbség az élettartamban elvileg már kimutatható lenne, de az oxigén koncentrációja nem változtatható a megkívánt mértékben. A kísérleti korlátok miatt (lásd 5.7 fejezet) csak a kisebb $[O_3]_0$ esetén lehet viszonylag széles $[O_2]_0$ -tartományban dolgozni, s az $[O_2]_0$ ekkor is csak $1,2 \times 10^{-4}$ és $1,2 \times 10^{-3}$ M között változtatható. Az ózon felezési ideje ekkor 91 és 104 ms között változik (a növekedés 14 %), s ez már kísérletesen is nehezen kimutatható különbség (8. táblázat).

8. táblázat. Az oxigénkoncentráció számított hatása az ózon felezési idejére a kísérletesen tanulmányozható kiindulási $[O_2]$ -tartományban.

pH	$t_{1/2}$ (s) ^{a,b}	$t_{1/2}$ (s) ^{a,c}	% ^{a,d}	$t_{1/2}$ (s) ^{e,f}	$t_{1/2}$ (s) ^{e,g}	% ^{e,d}
13,0	0,00998	0,0121	82,7	0,0086	0,00906	94,9
12,0	0,02685	0,0318	84,4	0,041	0,042	97,6
11,0	0,0915	0,1040	88,0	0,293	0,309	94,8

a: $[O_3]_0 = 2,0 \times 10^{-5}$ M; **b:** $[O_2]_0 = 1,2 \times 10^{-4}$ M, az ózon törzsoldat kiargonozott $HClO_4$ -val hígítva és kiargonozott NaOH-dal keverve; **c:** $[O_2]_0 = 1,2 \times 10^{-3}$ M, az ózon törzsoldat oxigénnel telített $HClO_4$ -val hígítva és oxigénnel telített NaOH-dal keverve; **d:** az adott technika mellett kísérletesen elérhető legkisebb és legnagyobb oxigénkoncentrációra számolt ózon felezési idők aránya %-ban; **e:** $[O_3]_0 = 1,0 \times 10^{-4}$ M, **f:** $[O_2]_0 = 6,0 \times 10^{-4}$ M, az ózon törzsoldat kiargonozott NaOH-dal keverve; **g:** $[O_2]_0 = 1,2 \times 10^{-3}$ M, az ózon törzsoldat oxigénnel telített NaOH-dal keverve.



24. ábra. Az oxigénkoncentráció hatása az ózon bomlására az NFG-moddal végzett számítások alapján. a) A képződött O_3^- maximális koncentrációja a $[O_2]_0$ függvényében. $pH = 13,2$, $[O_3]_0 = 8,0 \times 10^{-5}$ M. b) Az ózon felezési ideje a $[O_2]_0$ függvényében. $pH = 11,0$, $[O_3]_0 = 2,0 \times 10^{-5}$ M. Az árnyékolt terület a kísérletesen elérhető $[O_2]_0$ -tartományt jelöli.

6.2 A karbonátióinhibíciós hatása

6.2.1 A kinetikai modell

A karbonátióinhibíciós hatásának modellezésekor a nem inhibált rendszerek kinetikai leírására létrehozott modellt (lásd 6.1 fejezet) használtuk kiindulásként. Az inhibícióért felelős reakciólépések azonosításához először az NFG-modellt számos, az irodalomból ismert reakcióval egészítettük ki.^{16,45-47,53,100} Ezt követően az NFG-modell kidolgozásakor is használt számítási módszerekkel (4.4 és 6.1.2 fejezet) vizsgáltuk az új reakciólépések kinetikai fontosságát és meghatároztuk a sebességi állandók legvalószínűbb értékét. A számítások eredményét a 9. táblázat foglalja össze.

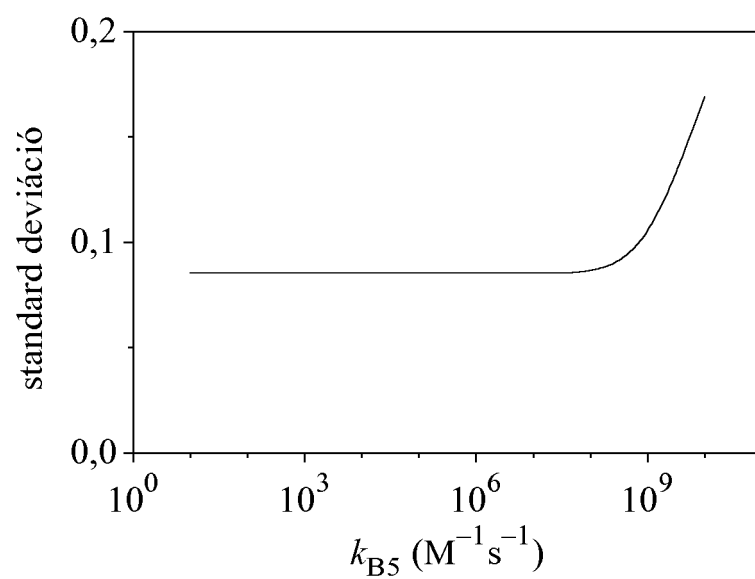
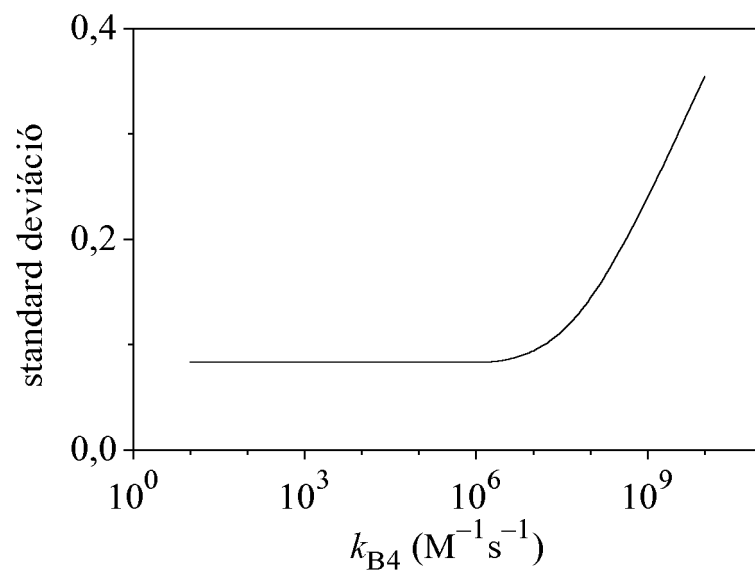
9. táblázat. Az NFG-modell kiterjesztése a karbonátióinhibíciós hatásának magyarázatára.

Reakció		Sebességi állandó ^a		
		Számolt	Irodalmi	Ref.
$\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- = \text{CO}_3^{2-} (+ \text{H}_2\text{O})$	k_{B1}	$5,0 \times 10^9$ ^b	$5,0 \times 10^9$	41
($\log K = 3,47$) ^c	$k_{-\text{B1}}$	$1,7 \times 10^6$	$1,0 \times 10^6$	e
$\text{CO}_3^{2-} + \text{OH}^- = \text{CO}_3^- + \text{OH}^-$	k_{B2}	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^8$	$3,9 \times 10^8$	46
$\text{CO}_3^- + \text{O}_3^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{O}_3$	k_{B3}	$(5,5 \pm 0,5) \times 10^7$	$6,0 \times 10^7$	53
$\text{CO}_3^{2-} + \text{O}^- (+ \text{H}_2\text{O}) = \text{CO}_3^- + 2 \text{OH}^-$	k_{B4}	$< 1,0 \times 10^7$ ^d	$1,0 \times 10^7$	47
$\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- = \text{CO}_3^- (+ \text{H}_2\text{O})$	k_{B5}	$< 2 \times 10^7$ ^d	$1,2 \times 10^7$	45
$\text{HCO}_3^- + \text{O}_2^- = \text{CO}_3^- + \text{HO}_2^-$	k_{B6}	$4,0 \times 10^6$ ^d	$2,0 \times 10^6$	47
$\text{CO}_3^- + \text{O}_2^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{O}_2$	k_{B7}	$(8,7 \pm 0,4) \times 10^7$	$4,0 \times 10^8$	100
$\text{CO}_3^- + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{HCO}_3^- + \text{HO}_2$	k_{B8}	$(7,6 \pm 0,7) \times 10^8$	$8,0 \times 10^5$	100
$\text{CO}_3^- + \text{HO}_2^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{HO}_2$	k_{B9}	$< 1,0 \times 10^8$ ^d	$6,0 \times 10^7$	100
$2 \text{CO}_3^- + 2 \text{OH}^- = 2 \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2$	k_{B10}		$7,0 \times 10^7$	47
$\text{CO}_3^- + \text{O}^- (+ \text{H}_2\text{O}) = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2$	k_{B11}		$1,0 \times 10^7$	47

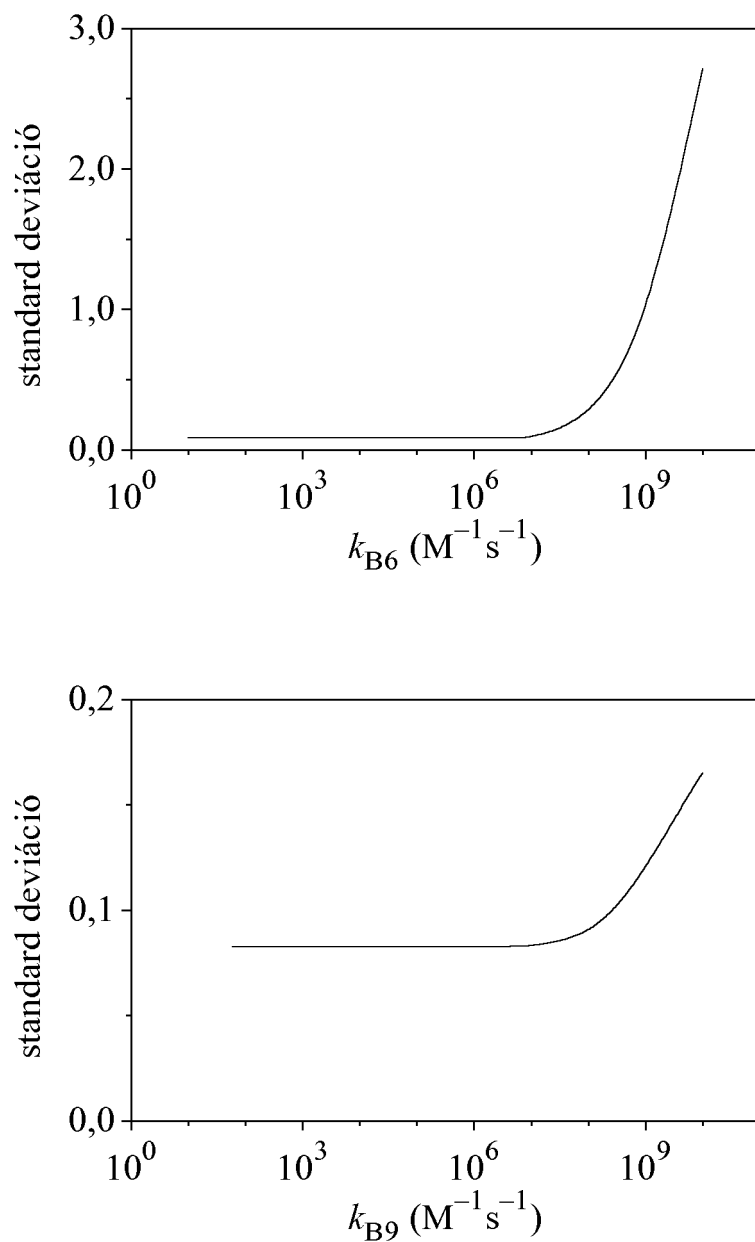
a: negyed, másod és elsőrendű sebességi állandók rendre $\text{M}^{-3}\text{s}^{-1}$, $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ és s^{-1} egységben; **b:** az irodalmi adatot elfogadtuk; **c:** az eredeti értéket $I = 0,5 \text{ M NaClO}_4$ ionerősségre korrigáltuk; **d:** szimuláció és nem illesztés alapján; **e:** $k_{-\text{B1}} = k_{\text{B1}}/K_{\text{B1}}$

A B1 reakció kivételével a 9. táblázatban szereplő valamennyi reakció kinetikai jelentőségét megvizsgáltunk érzékenység-analízissel (lásd 6.1.2 fejezet). Kinetikailag jelentéktelennek bizonyult a B10 és B11 reakció. A B1 lépés egyszerű protonátmeneti folyamat, ami a karbonátióinhibíciós részecskeeloszlását határozza meg. Az odairányú lépés sebességét ebben az esetben is a diffúzió-kontrolláltnak ($k_{\text{B1}} = 5,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) tekintettük,⁴¹ a visszairányú lépés sebességi állandóját pedig a savi disszociációs állandó alapján számoltuk ($k_{-\text{B1}} = k_{\text{B1}}/K_{\text{B1}}$).

A kinetikailag fontos reakciólépések sebességi állandóit ebben az esetben is viszonylag kis (<10 %) hibával tudtuk illeszteni. A szimulációval meghatározott, kevésbé fontos állandók STD – k függvényei a 25. ábrán láthatók.



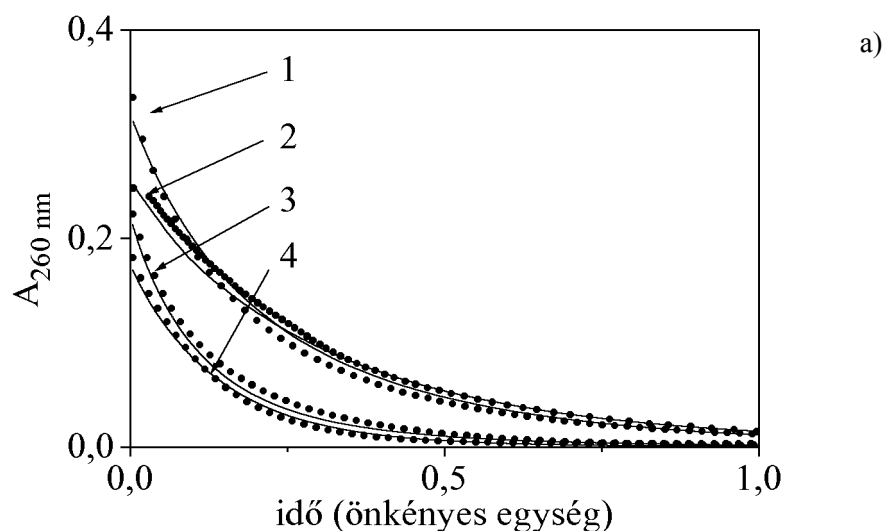
25. ábra. A karbonátion inhibíciós hatását leíró modell nem illesztett állandóinak meghatározása szimulációval.



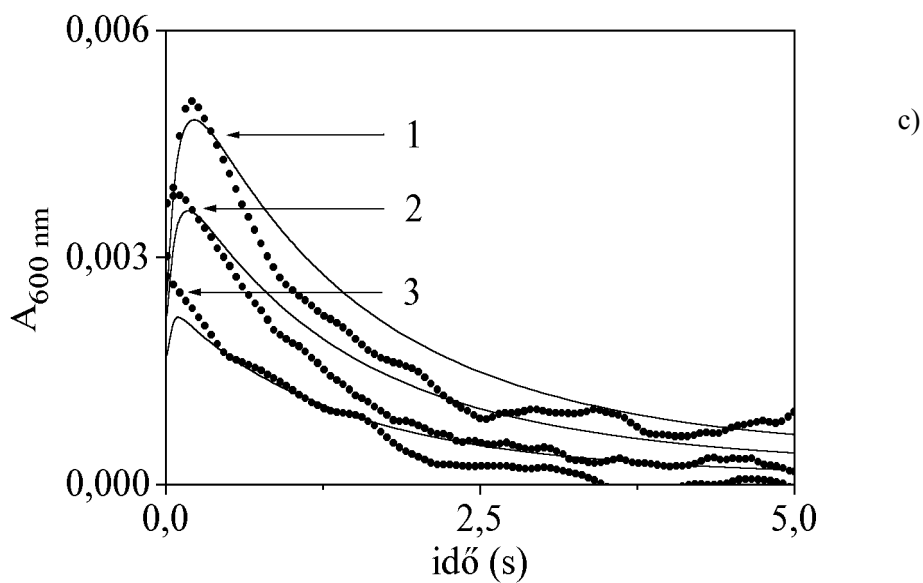
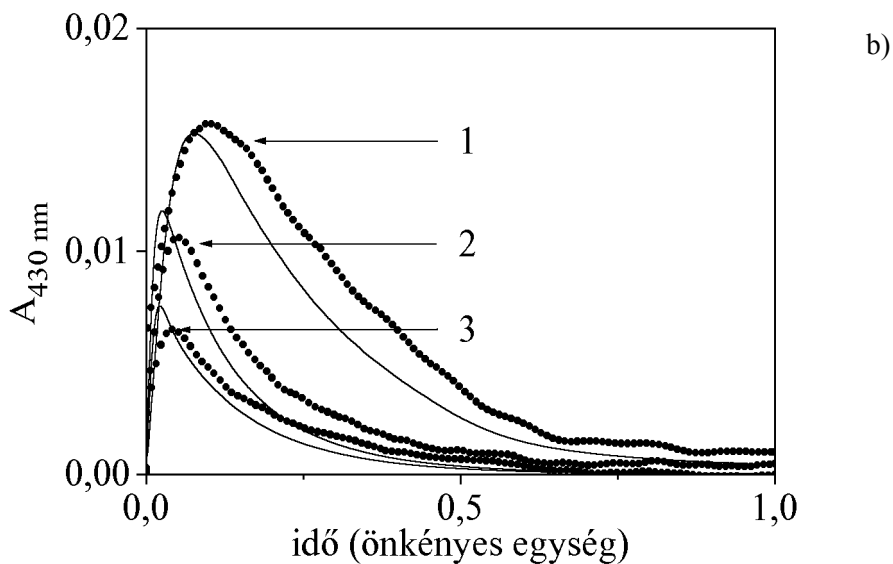
25. ábra. A karbonátion inhibíciós hatását leíró modell nem illesztett állandóinak meghatározása szimulációval.

A legtöbb sebességi állandó esetén az általunk számolt érték egy nagyságrenden belül egyezik az irodalmival. Az egyetlen kivétel a B8 reakció, amire mintegy ezer-szer nagyobb értéket kaptunk, mint az irodalomban közölt adat.¹⁰⁰ A jelentős eltérés miatt az illesztéssel kapott állandót érzékenység-analízissel vizsgáltuk. Amikor az irodalmi értéket ($8,0 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) használtuk a számításokhoz, 600 nm-en 0-nál nagyobb végabszorbanciát kaptunk, s csak akkor kaphattunk megfelelő illeszkedést, ha k_{B8} értéke a $10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ nagyságrendbe esett.

A 9. táblázatban bemutatott sebességi állandókkal a modell jól magyarázza a kísérleti kinetikai görbék jellemzőit. A mért és illesztett görbék egyezését a 26. ábra mutatja be.



26. ábra. Az ózon lúgos közegben végbemenő bomlásának illesztett (—) és mért (●) kinetikai görbéi karbonátion jelenlétében. $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 0,5 \text{ M NaClO}_4$, $[\text{O}_3]_0 = 5,8 \times 10^{-5} - 1,1 \times 10^{-4} \text{ M}$, a) Az ózon bomlása 260 nm-en, 1: $\text{pH} = 10,7$, $[\text{CO}_3^{2-}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ M}$ (időegység: 10 s); 2: $\text{pH} = 12,8$, $[\text{CO}_3^{2-}] = 3,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ (0,1 s); 3: $\text{pH} = 11,5$, $[\text{CO}_3^{2-}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ M}$ (2,5 s); 4: $\text{pH} = 11,8$, $[\text{CO}_3^{2-}] = 4,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ (2,5 s).



26. ábra. Az ózon lúgos közegben végbemenő bomlásának illesztett (—) és mért (●) kinetikai görbéi karbonátion jelenlétében. $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $I = 0,5\text{ M NaClO}_4$, $[\text{O}_3]_0 = 5,8 \times 10^{-5} - 1,1 \times 10^{-4}\text{ M}$, b) Az O_3^- képződése és bomlása 430 nm-en, $\text{pH} = 12,5$, 1: $[\text{CO}_3^{2-}] = 1,0 \times 10^{-5}\text{ M}$ (időegység: 0,2 s); 2: $[\text{CO}_3^{2-}] = 5,0 \times 10^{-4}\text{ M}$ (0,5 s); 3: $[\text{CO}_3^{2-}] = 1,0 \times 10^{-3}\text{ M}$ (5,0 s), c) A CO_3^- képződése és bomlása 600 nm-en, $\text{pH} = 11,5$, 1: $[\text{CO}_3^{2-}] = 4,0 \times 10^{-3}\text{ M}$; 2: $[\text{CO}_3^{2-}] = 1,5 \times 10^{-3}\text{ M}$; 3: $[\text{CO}_3^{2-}] = 5,0 \times 10^{-4}\text{ M}$.

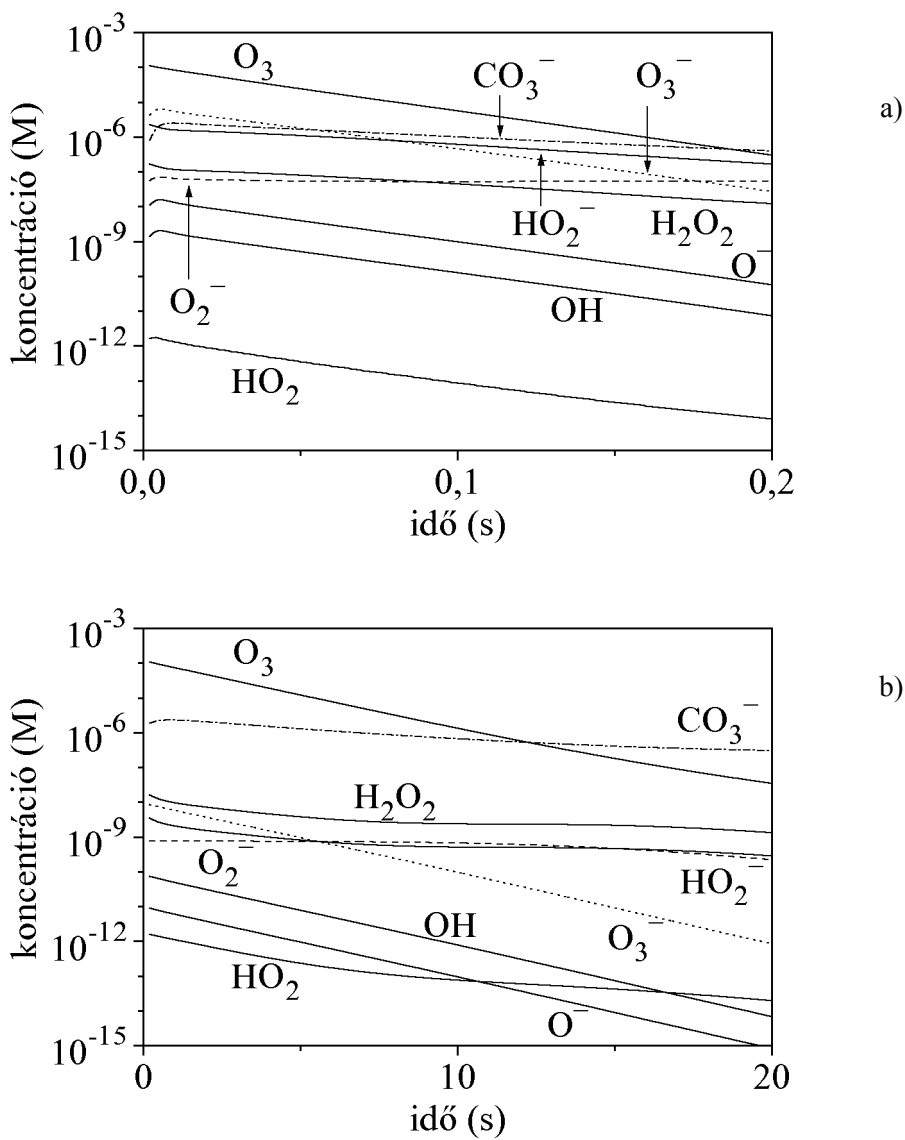
Az általunk szerkesztett modell megerősíti a korábbi következtetéseket, s ugyanakkor lehetővé teszi a karbonátion inhibíciós hatásának mélyebb megértését. Ahogy azt korábban is feltételezték,^{17,18} a B2 reakció az egyik legfontosabb lépés. A pH növelésével azonban a OH eltávolítása önmagában már nem elég az ózonbomlás lassítására. Ez logikusan következik abból a 10,4-es és 13,2-es pH között bekövetkező mechanizmusváltásból, amit a nem inhibiált rendszerek esetén írtunk le (6.1.5 fejezet). Erősen lúgos oldatokban, pH > 12,5, esetén az ózonnak mintegy 70 %-a az A1 és A2 reakciókban bomlik el, s a OH helyett az O₃⁻ válik a legfontosabb láncvívővé. Az NFG-modell szerint (6. táblázat) az O₃⁻ az A1 – A3 reakció-sorban képződik, a hidroxilgyök reakciói pedig nem járulnak hozzá közvetlenül az ozonidion-gyök képződéséhez, sőt, az A4 és A5 lépéseken keresztül még kissé csökkentik is az [O₃⁻]-t. Emiatt, ha a karbonátion csak a OH-öt távolítaná el, a karbonátion hatására nem változna, vagy esetleg éppen nőne az O₃⁻ koncentrációja. A 430 nm-en rögzített kinetikai görbék ennek éppen az ellenkezőjét mutatják (15. ábra). Ahhoz, hogy nagyobb pH-n megmagyarázhassuk a karbonátion inhibíciós hatását és az O₃⁻ eltávolítását, elengedhetetlen a B3 reakció szerepeltetése a modellben, még akkor is, ha a számítások szerint a bomlás sebességének csökkentéséért ez a lépés összességében kevésbé felelős, mint a B2. A B3 reakció összetett módon befolyásolja a teljes reakciót. Egyrészt eltávolít egy reaktív köztterméket (O₃⁻), legalább részben felelős a karbonátion-gyök koncentrációjának csökkenéséért, és ugyanakkor ózont termel vissza.

A B2 és B3 reakciókkal a modell már képes volt megmagyarázni a kinetikai görbék és az ózon felezési idejének kísérletesen megfigyelt változásait. A CO₃⁻ számolt koncentrációprofilja azonban továbbra sem volt teljes mértékben összhangban a kísérleti eredményekkel. A CO₃⁻ abszorbancia-maximumán, 600 nm-en a modell a mértnél mintegy négyszer nagyobb abszorbanciát jósolt, s az abszorbancia nem csökkent 0-ra. A O₂⁻ képződéséhez rendelt abszorbancia-változás esetében is nagyon hasonló problémákat tapasztaltunk. Az, hogy nagy karbonátion-koncentrációknál a 260 nm-es kísérleti görbéken eltűnik az éles minimum, azt mutatja, hogy a O₂⁻ a kimutatási határ alatti koncentrációban képződik (15a. ábra). Ezzel ellentétben a szuperoxidion-gyök számolt végkoncentrációja a 10⁻⁶ – 10⁻⁵ M tartományba esett, ami 0,01-es abszorbanciának felel meg.

Ezeket az ellentmondásokat a B4 – B9 reakciók figyelembevételével szüntethetjük meg. Bár a B4, B5 és B6 reakciókban képződik CO₃⁻ is, ezek a lépések elengedhetetlenek ahhoz, hogy O₂⁻-re helyes koncentrációprofil számoljunk. A B8 reakció a karbonátion-gyök eltávolításához szükséges. A szuperoxidion-gyök a OH, O₃⁻, O⁻ részecskék reakcióiban, az NFG-modell A2, A4, A6 reakcióiban képződik, így ezen gyökök bármelyikének eltávolítása csökkenti a [O₂⁻]-t. Ilyen reakciók a B2 – B7. A B8 és B9 lépéseknek ellentétes a hatása, mivel HO₂-t termelnek, ami a teljes vizsgált pH-tartományban azonnal O₂⁻-ké deprotonálódik.

A 9. táblázatban összegzett sebességi állandók segítségével megfelelő egyensúly alakítható ki a kinetikailag csatolt, egymással versengő reakcióutak között, a

kísérleti kinetikai görbék jól reprodukálhatók, a számított koncentráció – idő görbék (27. ábra) pedig összhangban vannak a kísérleti tapasztalatokkal.



27. ábra. A karbonátion inhibiálta ózonbomlás meghatározó részecskéinek számított koncentráció – idő profilja 12,8-es pH-n, $[CO_3^{2-}] = 5,0 \times 10^{-5}$ M (a) és $[CO_3^{2-}] = 4,0 \times 10^{-3}$ M (b) esetén.

6.2.2 Egyszerűsített modell a karbonátióinhibíciós hatására

Ahogy azt korábban tárgyaltuk (5.8 fejezet), az ózon felezési ideje nagy karbonátió-koncentrációnál állandó értéket ér el, és 260 nm-en egyszerű, közel elsőrendű kinetikai görbéket mértünk. A rendszer ezen sajátja akkor értelmezhető, ha feltételezzük, hogy a legfontosabb láncvívókat ebben a koncentráció-tartományban a karbonátióinhibíció teljes mértékben eltávolítja. Így a bomlás kinetikai láncossza a lehető legrövidebbre rövidül, és a megmaradó láncvívó lépések közötti kinetikai csatolás teljes mértékben megszűnik. Ilyen körülmények között egy egyszerűsített modell (10. táblázat) is elegendő az adatok értelmezéséhez és ahhoz, hogy a 260 nm-en mért görbéket elfogadható módon illeszthessük.

10. táblázat. Az ózombomlás leírására maximális karbonát-inhibíció esetén használt egyszerűsített modell.

Reakció	
$O_3 + OH^- = HO_2^- + O_2$	A1
$HO_2^- + O_3 = O_3^- + HO_2$	A2
$O_3^- (+ H_2O) = O_2 + OH + OH^-$	A9 + A12
$HO_2 + OH^- \rightleftharpoons O_2^- (+ H_2O)$	A10
$H_2O_2 + OH^- \rightleftharpoons HO_2^- (+ H_2O)$	A11
$H^+ + OH^- \rightleftharpoons (H_2O)$	A13
$HCO_3^- + OH^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} (+ H_2O)$	B1
$CO_3^{2-} + OH^- = CO_3^- + OH^-$	B2
$CO_3^- + O_3^- = CO_3^{2-} + O_3$	B3

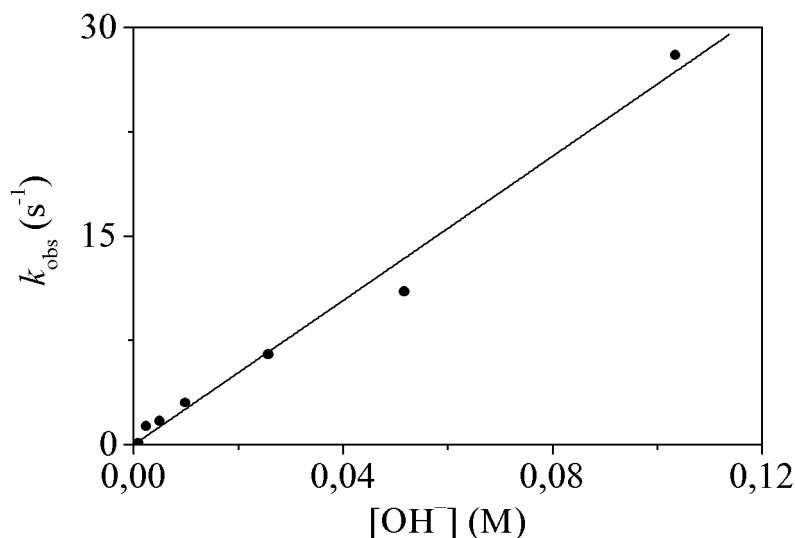
Ebben a modellben a sebesség-meghatározó lépés az A1 reakció, az A2, A9 láncvívó lépések, az A10 – A13, B1 sav-bázis reakciók, valamint a OH eltávolítása (B2 reakció) és a B3 visszacsatolási reakció pedig nagyon gyorsak. Így a HO_2^- , O_3^- , OH és CO_3^- részecskékre „steady-state” közelítést alkalmazhatunk. A megfelelő sebességi egyenletek felhasználásával a következő sebességi összefüggést kapjuk:

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -1,5k_1[O_3][OH^-] \quad (23)$$

Az alkalmazott kísérleti körülmények között $[OH^-] \gg [O_3]$. A (23) egyszerűsítésével kapott (24) sebességi egyenlet összhangban áll a kísérleti tapasztalatokkal és ózonnal nézve elsőrendű bomlást feltételez:

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -k_{obs}[O_3] \quad (24)$$

ahol $k_{\text{obs}} = 1,5 k_1[\text{OH}^-]$. Amint azt vártuk, a k_{obs} mért pszeudo-elsőrendű sebességi állandót a $[\text{OH}^-]$ függvényében ábrázolva egyenest kapunk (28. ábra). Az egyenes meredeksége $1,5 k_1$.



28. ábra. A karbonátion inhibiálta ózonbomlás kísérletesen meghatározott pszeudo-elsőrendű sebességi állandója, k_{obs} , a pH függvényében. $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $I = 0,5\text{ M NaClO}_4$.

Az egyenes meredekségéből számolható $k_1 = 173 \pm 9\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ jól egyezik az NFG-modellben szereplő $k_1 = 140\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ értékkel (6. táblázat). Ezen eredmény legnagyobb jelentősége az, hogy további információt ad az iniciáló lépésre. Az előzőekben tárgyaltaknak megfelelően, k_1 -re 40 és $120\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ közötti értékeket közöltek az irodalomban.^{16-18,41} Mivel a rendszer kinetikai sajátságai lényegesen egyszerűsödtek, a nagy karbonátion-koncentrációnál végzett kinetikai mérések talán minden eddiginél jobban közelítik k_1 értékét.

6.3 A hidrogén-peroxid katalitikus hatása

A különböző kiindulási hidrogén-peroxid koncentrációknál mért kinetikai görbéket a modell tesztelésére használtuk. A számítások szerint kis H_2O_2 -koncentrációk esetén a hidrogén-peroxid hatása az NFG-moddellel 13,2-es és 10,4-es pH-n is viszonylag jól becsülhető. Nagyobb H_2O_2 -koncentrációknál a mért és a számított görbék közötti eltérés már nagyobb, ám a tendenciákat (a bomlás jelentős gyorsulását és nagy pH-n a 260 nm-en mért végabszorbancia növekedését) ekkor is jól leírja a modell. A H_2O_2 hatásának részleteit további vizsgálatok tisztázhatják.

A jelen munka szempontjából a kis koncentrációban jelenlevő H_2O_2 hatása lényeges. Ilyen mennyiségben lehet ugyanis jelen H_2O_2 az ózon törzsoldatokban, illetve kerülhet a reakcióelegybe a stopped-flow készülék hidrogén-peroxiddal végzett tisztítása után.

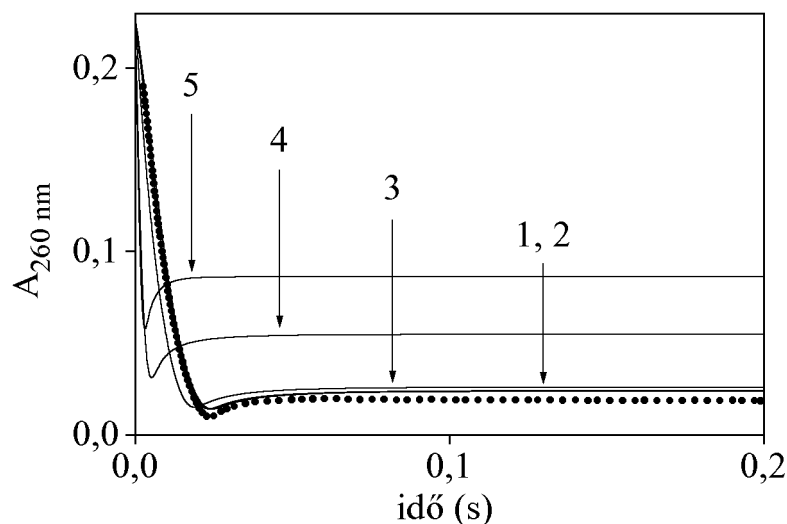
6.4 Az ózon törzsoldatok előállítása és a SF-készülék tisztítása kinetikai hatásainak értelmezése

Az ózonoldatok előállításának kinetikai viselkedésre gyakorolt hatása jól értelmezhető, ha feltételezzük, hogy a generálás során az oldatban már megindul az ózon bomlása és ennek során köztitermékek képződnek. Ezek a köztitermékek savas körülmények között kevésbé reaktívak kell legyenek, mint lúgos közegben, hiszen az ózon savas oldatban viszonylag stabil. Ugyanezen köztitermékek azonban nagyobb pH-n gyorsíthatják az ózon bomlását, amennyiben reaktivitásuk függ a pH-tól. Minél hosszabb a generálási idő, annál tovább tart az ózon bomlása, vagyis annál több bomlástermék halmozódhat föl.

Összhangban a savas ózonoldatok bomlására kapott eredményekkel,^{19,20} az egyik ilyen legvalószínűbb köztitermék a hidrogén-peroxid. A hidrogén-peroxid protonált és deprotonált formája közül a H_2O_2 valóban lassan reagál az ózonnal,^{16,26} így savas (pH \approx 4) oldatokban felhalmozódhat, anélkül, hogy jelentősebben befolyásolná az ózon koncentrációját. Az ózonoldatok pillanatszerű átlúgosításakor (a kinetikai mérések indításakor) a H_2O_2 deprotonálódik, s HO_2^- keletkezik ($\text{p}K_a = 11,65$).¹⁶ A HO_2^- viszont gyorsan reagál az ózonnal (az NFG-modell A2 lépése)¹⁶⁻¹⁹ és beindítja a gyors bomlási ciklust.

A H_2O_2 megjelenésére és feldúsulására a kiindulási ózonoldatban csak kvalitatív eredményeket kaptunk. A TiOSO_4 -os módszer kimutatási határa 10^{-6} M nagyságrendű,¹⁰¹ így ezen mérések alapján annyi állítható teljes bizonyossággal, hogy amennyiben a generálási idő 7 percnél nem hosszabb, az ózonoldat H_2O_2 -tartalma nem haladja meg számottevően a 10^{-6} M-t. A FeSO_4 -os módszer finomításra szorul, a kapott eredmények meglehetősen bizonytalanok, de arra utalnak, hogy a generálási idő növelésével az ózon törzsoldat H_2O_2 tartalma a 10^{-5} M-t is elérheti. A képződő H_2O_2 koncentrációja nem jól kontrollálható, ez okozza azt, hogy hosszabb generálási időknél, amikor a képződő mennyiség nagyobb, az ózonbomlás reprodukálhatatlanná válik.

Mindezek és az irodalmi adatok alapján a számítások során úgy tekintettük, hogy az ózon törzsoldatok kiindulási H_2O_2 -koncentrációja 7 perc generálási idő után $2,0 \times 10^{-6}$ M. A feltételezés helyességét a számítások is alátámasztják. Mint azt a 29. ábra is mutatja, a 7 perc generálási idővel készített ózon törzsoldatokkal, H_2O_2 hozzáadása nélkül, 13,2-es pH-n 260 nm-en felvett kinetikai görbével akkor illeszkednek legjobban a számolt görbék, ha $2,0 \times 10^{-6}$ M-nál nem nagyobb kiindulási H_2O_2 -koncentrációt tételezünk föl.



29. ábra. Az ózombomlás számított kinetikai görbéi különböző kiindulási H_2O_2 -koncentrációkat feltételezve. $\text{pH} = 13,2$, $[\text{O}_3]_0 = 7,0 \times 10^{-5} \text{ M}$, generálási idő: 7 perc, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 0,5 \text{ M NaClO}_4$. •: kísérleti görbe, 1: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,0 \text{ M}$; 2: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,0 \times 10^{-6} \text{ M}$; 3: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$; 4: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ M}$; 5: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Látványosan bizonyítja a reaktív köztitermékek jelenlétét az, amikor az ózon koncentrációját oxigénes kifúvatással csökkentjük. Ekkor ugyanis a törzsoldatban már jelen levő köztitermékeket feltehetően nem, csak a fizikailag oldott ózont távolítjuk el, s ezzel megváltoztatjuk az $[\text{O}_3]/[\text{köztitermék}]$ arányt. A kiindulási koncentrációarányok megváltozása vezet a 10. ábrán látható kinetikai változáshoz. Amikor az ózon koncentrációját a generálási idő rövidítésével csökkentjük, az $[\text{O}_3]/[\text{köztitermék}]$ arány nem változik, hiszen rövidebb generálási idő alatt arányosan kevesebb köztitermék képződésére van lehetőség.

A generálási körülmények helytelen megválasztása tehát azért teszi reprodukálhatatlanná a kinetikai görbéket, mert az ózon törzsoldatban ellenőrizhetetlen módon változik a bomlástermékek (köztitermékek) koncentrációja. A legfontosabb következtetés az, hogy az ózon oldatokat a lehető legrövidebb idő alatt kell előállítani. Az O_3/O_2 gázkeverék buborékolatási idejét a kívánt ózonkoncentráció és az alkalmazott készülék határozzák meg. A mi esetünkben akkor kaphattunk reprodukálható kinetikai görbéket, ha a generálási idő nem volt hosszabb 7 percnél.

Lényegében a hidrogén-peroxid hatásával értelmezhető a stopped-flow készülék tisztításával kapcsolatban megfigyelt kísérleti probléma is (5.5 fejezet). A H_2O_2 katalitikus hatásának ismeretében^{17,19,33} (lásd 2.3.1, 5.9, 6.3 fejezetek) a jelenség arra utal, hogy a SF-készülék tisztítása után H_2O_2 marad vissza és kerül a reakcióelegybe. A H_2O_2 -os mosás első fázisában feltehetően H_2O_2 diffundál be a SF teflonból

készült csöveinek falába. A teflon azon tulajdonságáról, hogy belsejében kis molekulákat képes megkötni, az irodalomban több helyen találhatunk adatokat.^{102,103} Feltéve, hogy a H_2O_2 deszorpciója és oldatba kerülése lassú folyamat, a csövek hosszabb időn keresztül H_2O_2 -forrásként működhetnek, a reakcióelegybe visszakerülő H_2O_2 pedig katalizálja az ózon bomlását.

Megjegyzendő, hogy mind a mérőcellában, mind a munkafecskendőben végzett élettartam-meghatározásokat zavarhatja, hogy a SF-készülék csöveiben (a hosszú időtartamú generáláshoz hasonlóan, a savas ózonoldat bomlása miatt) megjelenhetnek az ózon reaktív bomlástermékei. Ez szükségessé teheti az áramlási rendszer többszöri öblítését.

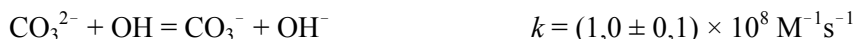
7. Összefoglalás

Az ózon vizes közegben végbemenő bomlását részletes kinetikai mérések alapján, stopped-flow módszerrel vizsgáltuk a 10,4 – 13,2 pH-tartományban, $25 \pm 0,1$ °C-on, $I = 0,5$ M NaClO₄ ionerősség mellett. A kísérleti körülmények szigorú kontrollálásával megfelelően reprodukálható adatokat nyerhettünk. A reakcióelegy abszorbanciájának változását az ózon, az ozonidion-gyök és a karbonátion-gyök elnyelési maximumán (rendre 260, 430 és 600 nm-en) követtük. Munkánk során a következő megállapításokat tettük.

1. Az ózon vizes közegben végbemenő bomlását jelentősen gyorsítja a pH vagy a hidrogén-peroxid kiindulási koncentrációjának növelése. A karbonátion koncentrációjának növelésével azonban a bomlás sebessége előbb gyorsan csökken, majd telítési értéket ér el. Az oxigén kiindulási koncentrációja is befolyásolja a bomlásebességet, ám kísérleti korlátok miatt hatása nem mérhető.
2. Az eredmények értelmezésére részletes gyökös mechanizmust (NFG-modell) javasoltunk. Ezen mechanizmus alapján a korábbi irodalom számos ellentmondását sikerült feloldanunk. A kísérleti és a számított kinetikai görbék összehasonlításával vizsgáltuk a láncvívők korábban figyelmen kívül hagyott reakcióinak kinetikai szerepét. Az iniciáló és a kinetikailag legfontosabb reakciólépések sebességi állandóját a kísérleti görbék egyidejű analízisével becsültük, ennek során egy Gear-algoritmuson alapuló legkisebb négyzetes illesztést alkalmaztunk.

Az NFG-modell a tanulmányozott pH-tartományban különböző kísérleti körülmények között is helyesen írja le az ózombomlást, az ozonid- és a karbonátion-gyök képződését és azt követő bomlását, valamint az egyéb köztitermékek koncentrációváltozását.

3. Megerősítést nyert, hogy a karbonátion inhibíciós hatása elsősorban a bomlás két legfontosabb láncvívője, a OH és az O_3^- eltávolításával magyarázható, a következő reakciólépésekben:



A modell, a kísérleti adatokkal összhangban, azt jósolja, hogy nagy $[CO_3^{2-}]$ esetén az ózon bomlása egyszerű elsőrendű kinetika szerint játszódik le.

4. A modellszámítások szerint az $O_3 + OH^- = HO_2^- + O_2$ iniciáló lépés sebességi állandója, k_1 , az irodalomban eddig közölt értékeknél valamivel nagyobb, $140 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Kimutattuk, hogy k_1 a karbonátion maximális inhibíciós hatásánál mért görbék elsőrendű illesztésével kapott látszólagos sebességi állandók alapján is meghatározható. Az így kapott $173 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ érték igen jól egyezik a modellszámítással kapott eredménnyel.
5. Az eredmények nem támasztják alá a HO_3 és a mindeddig hipotetikus HO_4 részecskék képződését.
6. Az ózon generálásával és a SF-készülék kezelésével kapcsolatban részletesen vizsgáltunk több, az ózon stabilitását és a bomlás sebességét lényegesen befolyásoló tényezőt. A kinetikai mérések során tapasztalt jelenségek és a kinetikai görbék reprodukálási problémái sok esetben azzal voltak magyarázhatók, hogy az ózon generálása során, savas körülmények között hidrogén-peroxid képződik.
7. A kinetikai mérésekhez használt körülmények között 260 nm-en meghatároztuk az ózon moláris abszorbanciáját. A kapott $3137 \pm 6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ jól egyezik az IOA által ajánlott $3000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ -rel. Az alkalmazott módszer alkalmas lehet az O_3 koncentrációja meghatározására standard módszerként. Ezzel korábbi, esetenként nehézkes meghatározási módszereket lehetne kiváltani.

A meghatározó reakcióutak és láncvívők azonosítása a jövőben lehetővé teszi olyan kísérletek tervezését, amelyekkel hatékonyan tanulmányozható további inhibitorok, katalizátorok és gyökfogók ózonbomlásra gyakorolt hatása. Az eredmények alapján az NFG-modell a további modellfejlesztések alapjául szolgálhat, s jól használható inhibitorok és katalizátorok hatásának magyarázatára. További fontos következtetés, hogy az inhibitorok és katalizátorok jelenlétében kapott eredmények a modell finomításának jó eszközei. Az NFG-modell alkalmas lehet továbbá az ózon redox-reakcióinak és az ipari alkalmazásaiban lényeges folyamatok értelmezésére.

8. Summary

Attila Nemes:

Mechanism of Ozone Decomposition in Aqueous Solution

8.1 Introduction and aims of study

Ozone has a great importance both in environmental chemistry and in industrial processes.

In the stratosphere ozone is essential for preventing the Earth's surface from the killing ultraviolet radiation of the Sun. However, in the last few decades the ozone concentration in the higher atmosphere decreased and in 1985 an extremely high depletion, the well-known "ozone hole" was found above the South Pole. According to the most accepted explanation, certain gases produced by anthropogenic activities (such as chlorine-fluorine-hydrocarbons, widely used in sprays or as a cooling agent, and NO₂ from the exhaust gases of jet airplanes) can reach the stratosphere and in certain photochemical cycles can catalyze the decomposition of ozone.

On the other hand, the highly toxic ozone is formed close to the surface during photochemical (or Los Angeles type) smog. The intense sunlight initiates the radical-type decomposition of aldehydes found in the exhaust fumes. Ozone forms in the reactions of these radicals with oxygen. In high concentration in the air, ozone may cause severe health problems, such as oedema of lungs .

The industrial processes take advantage of the most characteristic chemical properties of ozone: its high oxidizing power and its tendency to form organic ozonides. Ozone is extensively used for industrial and communal water treatment, for disinfection, bleaching, whitening, for various oxidation processes, for sterilization, air cleaning and conservation in the food industry.^{4,7} The synthetic chemical industry uses it to produce various aldehydes, acids and inorganic oxidizing agents. Water treatment technologies applying ozone are alternatives to the traditional chlorine techniques. The advantages are the odour-free treated water and the lack of toxic chlorinated organic compounds, formed during chlorination.

However, ozonation of chloride or bromide ion containing water can produce Cl_2 or Br_2 , and in turn halogenated hydrocarbons can be formed.⁸⁻¹⁵

The chemistry of ozone has been intensively studied for a long time. Recent aqueous phase studies on the reactions of ozone address the kinetics and mechanism of ozone decomposition, the properties of the intermediates formed during decomposition, the aspects of ozone generation, the reactions between halogens and ozone and the removal of bacteria by ozone.

Understanding solution phase ozone decomposition has a great practical importance. Ozone can oxidize the substrate directly or indirectly. In the case of direct oxidation the most important process is the reaction between ozone and the reducing agent. In the case of indirect oxidation, the effective oxidizing agents are the reactive intermediates formed in thermal decomposition of ozone, i.e. hydroxyl radical (OH), superoxide ion radical (O_2^-) and ozonide ion radical (O_3^-).¹⁶ If a given process requires direct oxidation, the thermal decomposition of ozone, decreasing the ozone concentration, should be suppressed, in contrast with indirect oxidation, when thermal decomposition is desirable, and the concentration of the intermediates should be as high as possible. According to this, it is very important question how reactive intermediates are formed and how they concentration can be modified. Choosing appropriate experimental conditions (such as setting the pH, using catalysts, H_2O_2 , UV light or inhibitors) is an effective tool for affecting the decomposition, and hence the concentration of intermediates as well as the ratio between direct and indirect oxidation paths.¹⁶⁻²¹

Determining the mechanism of the decomposition would make it possible to propose experimental conditions leading to certain intermediate distribution, to calculate the intermediate concentration for given experimental conditions, or to understand, while some conditions are ideal for a given process. On the other hand, atmospheric processes are mainly radical-type reactions, taking part on the surfaces or inside of solid or liquid aerosols. Thus, these processes are principally solution phase reactions as well.

The main purpose of our work was to confirm a detailed mechanism, which is able to explain the kinetic features of thermally induced decomposition of ozone in alkaline solution, and the inhibiting effect of carbonate ion. To construct the model we needed reliable, reproducible experimental data in the 10.4 – 13.2 pH region. Our intention was to optimize ozone generation and explore the major factors which may affect the kinetics of the decomposition. We also wanted to study the effect of pH, initial carbonate ion concentration and initial oxygen concentration on ozone decomposition.

The Tomiyasu – Fukutomi – Gordon (TFG) model¹⁷ was chosen as the starting set of model development. Though the TFG model gives an appropriate description of ozone decomposition in the alkaline pH region, it is far from being finished or complete. For example, there are certain reactions of the $\text{OH}(\text{O}^-)$ and O_3^- radicals which were previously reported in the literature but were not involved in the original TFG mechanism.

On the basis of the mechanism we wanted to find answers for the following questions:

- how the previously neglected reactions of intermediates affect the applicability of the TFG model;
- which are the most important intermediates of the uninhibited and inhibited decomposition;
- can certain intermediates (HO_3 and HO_4) identified only in pulse-radiolysis experiments be present under thermal conditions;
- how experimental conditions affect the concentration of the intermediates;
- what is the most probable initiation sequence of the decomposition;
- can carbonate inhibition be explained by extending the TFG model, and if yes, what are the most important inhibition steps?

To avoid systematic error during the evaluation of the kinetic data, we decided to determine the molar absorptivity of ozone under the experimental conditions used for kinetic measurements.

8.2 Experimental methods

Ozone was generated in a home-made laboratory ozonator (300 mA, $U = 100$ V), from 99.995 % pure O_2 . The ozone containing gas was bubbled into 2.0×10^{-4} M HClO_4 cooled in an ice – water bath. Bubbling time was not more than 7 minutes. Ozone concentration was determined from the kinetic curves and was usually $1 - 2 \times 10^{-4}$ M (4.8 – 9.6 mg/l).

The ionic strength of all solutions was set to 0.5 M with NaClO_4 .

Water was doubly deionized, ultrafiltered and distilled in an all-glass still.

The decomposition was studied by the stopped-flow method (*Applied Photophysics SX-17MV* sequential SF) in the pH 10.4 – 13.2 range at 25 ± 0.1 °C. Carbonate ion concentration was varied between 1.0×10^{-5} – 4.0×10^{-3} M. The absorbance change of the reaction mixture was monitored at the characteristic absorbance maximum of ozone (260 nm), ozonide ion radical, O_3^- (430 nm) and carbonate ion radical, CO_3^- (600 nm). The reaction was triggered by mixing the acidic ozone solution with NaOH solution in 1:1 ratio. Carbonate ion (in the form of Na_2CO_3) or hydrogen peroxide was added to the NaOH solution before mixing.

The number of data points in the primary experimental kinetic curves was 400, but was reduced to approximately 100 points with a spline smoothing algorithm. The time scale was corrected for $t = 0$ and all the calculations were carried out with these modified curves. During calculations the chemical model was represented with an ordinary differential equation system (ODE). All reaction steps were considered to be elementary. The ODE was integrated with the *ZITA 4.0* program package,⁷³ based on the Gear-algorithm. First the concentration – time profiles were calculated for every species under different experimental conditions, and from these profiles, using the molar absorptivities, the absorbance – time curves

were derived. Comparing these calculated curves with the experimental traces, the relative standard deviation of the model could be determined. Using simulation, sensitivity analysis and a non-linear least squares fitting algorithm, the kinetically important reaction steps were determined. An appropriate set of rate constants was obtained, with which the best fitting between experimental and calculated kinetic curves could be obtained.

8.3 Results

8.3.1 Generation and stability of ozone stock solutions

Several factors affecting the stability of aqueous ozone was studied. We found that the preparation of ozone stock solutions and the handling of the solutions in the stopped-flow apparatus have enormous effects on the kinetics of decomposition.

The kinetic curves were reproducible only if the generation time of the ozone stock solution was not longer than 7 minutes and the oxygen flow rate was slow. These indicated that during generation some ozone decomposition may occur and due to this decomposition intermediates can form which become highly reactive as the pH is changed to alkaline (the fast oxygen flow may remove the dissolved O_3 , changing the $[O_3]/[\text{intermediates}]$ ratio). However, the initial ozone concentration can very effectively be varied by decreasing the generation time and it has no significant affect on the reproducibility of the curves or on the general kinetic features of the system.

It was also noticed that small amounts of hydrogen peroxide absorbed in the plastic tubings of the SF apparatus significantly increases the decomposition (H_2O_2 was used for removing reducing impurities from the SF). While this absorption is not entirely surprising,^{102,103} the phenomenon demonstrates the catalytic effect of H_2O_2 well.

Because ozone is highly light sensitive, the light necessary for the absorbance measurement in the SF reaction cell can initiate some photochemical ozone decomposition. It was confirmed that with the applied experimental settings of the SF apparatus the photochemical decomposition is negligible. The same applies to the thermal decomposition of ozone taking place in the SF syringe.

Under strictly controlled experimental conditions sufficiently reproducible data could be obtained.

8.3.2 The pH-dependence of the decomposition

The rate of decomposition was found to be effectively increased by increasing the pH. The kinetic curves also change as a function of pH. Typical kinetic curves

are shown on *Figure 7* ($\lambda = 260$ nm, pH = 13.2, inset: pH = 10.4) and *Figure 13* ($\lambda = 430$ nm, pH = 13.2 – 12.2).

At 260 nm and at high pH the curves showed composite kinetic features. First, the absorbance sharply decreased, but after a while it increased again and remained constant for a longer period of time. The rapid decrease can be attributed to the decomposition of ozone, the increase to the formation of an intermediate, the superoxide radical ion, O_2^- . The superposition of the two processes results in the formation of a sharp valley in the kinetic curves.

When the pH is decreased, the formation of O_2^- is less important, hence, the increase in the absorbance cannot be observed anymore and the kinetic curves become simpler.

At 430 nm the formation and subsequent decomposition of the ozonide ion radical, O_3^- can be observed. The maximum concentration of O_3^- changes with pH. While at pH 13.2 the $[O_3^-]_{\max}/[O_3]_0$ ratio is 0.28, at pH 11.8 this ratio is 0.04. Below pH 11.7 no detectable absorbance can be measured at 430 nm. This clearly indicates a mechanistic change over taking place in the pH range studied.

8.3.3 The inhibiting effect of carbonate ion

The decomposition rate significantly decreases and reaches a limiting value by increasing the carbonate ion concentration. The amount of carbonate ion needed to reach the limiting half-life of ozone depends on the pH of the system: the higher the pH the more carbonate ion is needed.

The increase in the carbonate ion concentration significantly changes the kinetic profiles. The effect is very similar to that of the pH-decrease. As the $[CO_3^{2-}]$ is increased, the sharp valley of the 260 nm curves disappears even at high pH, and the maximum concentration of O_3^- decreases. The formation and subsequent decay of CO_3^- can be observed in the whole pH region studied. The maximum concentration of the carbonate ion radical depends on the initial O_3 and CO_3^{2-} concentrations and the pH. Its decomposition is slower at lower pH. Typical kinetic curves are shown in *Figure 15*.

8.3.4 The effect of the initial oxygen concentration

Oxygen is a product of the decomposition, but it can also react with some of the intermediates and hence can alter the decomposition rate. Because the ozone stock solutions are saturated with oxygen and the oxygen concentration can not be decreased without some ozone loss the only possibility to vary the initial oxygen concentration is to vary the $[O_2]_0$ in the alkaline solutions or to dilute the O_3 stock solutions with $HClO_4$ solutions containing different amounts of O_2 . However, diluting the ozone stock solution necessarily lowers the O_3 concentration and increases the uncertainty of the measurements.

Due to these experimental limitations the effect of initial oxygen concentration could be studied only in a limited $[\text{O}_2]$ range. Both at high (13.2) and low (10.7) pH, the half-life of ozone did not change significantly with the initial oxygen concentration in the experimentally accessible $[\text{O}_2]_0$ range. The same applies to the $[\text{O}_3^-]_{\text{max}}/[\text{O}_3]_0$ ratio at high pH (it was not possible to determine this ratio at lower pH).

8.3.5 The molar absorptivity of ozone

Using the Fe(II) – terpy method, the molar absorptivity of aqueous ozone was determined at 260 nm, under the conditions applied for the kinetic measurements. The value obtained here, $3137 \pm 6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, agrees well with $3000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ recommended by the IOA (*International Ozone Association*). The procedure can be used as a standard method for determining the molar absorptivity of ozone.

The molar absorptivity of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^-$ and NaOH was also determined at 260 nm.

8.4 Conclusions

A detailed radical type chain mechanism (NFG model) was proposed for the interpretation of the results. The model is summarized in *Table 6* (uninhibited decomposition) and *Table 9* (extension for carbonate inhibition). The calculated rate constants can be found in the third column. The good agreement between experimental and calculated curves is demonstrated in *Figure 21* and *26*. The rate constant of the initiation step and the most dominant propagation steps could be fitted with a relatively small error. The rate constant of the less significant steps could be fitted with a larger error, but sensitivity analysis made it possible to determine the most likely values of the rate constants for these steps. Most of the calculated constants are within the range of previously reported literature values.

The rate constant of the initiation step ($140 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) is higher than the previously reported values. The deviation can be attributed to different factors. In earlier studies simplified models were used to evaluate the results and the effect of kinetic feedback was overlooked. Our data treatment is free from these approximations. Another problem could be the application of inappropriate experimental conditions: sometimes scavengers and buffers were used without taking their effect into consideration.

The NFG model gives proper description of ozone decay under a variety of experimental conditions. The formation and subsequent decay of ozonide ion and carbonate ion radicals as well as the concentration change of other intermediates are correctly predicted over the studied pH range. Thus, the model can be used to resolve some of the discrepancies found in earlier literature.

The fitting obtained with the NFG model is better than that obtained with the original TFG model. It shows the kinetic importance of certain reactions of $\text{OH}(\text{O}^-)$ and O_3^- radicals not considered in the TFG model.

On the basis of the calculations it is not possible to distinguish between the different initiation sequences. It was shown that the fit of the data is the same whenever the rate determining initiation step is first order with respect to O_3 and OH^- and the initiation sequence produces the same stoichiometry found in this study.

The results do not support the formation of the HO_3 and the so far hypothetical HO_4 radicals.

It was confirmed that the inhibition by carbonate ion is mainly due to the removal of two dominant chain carrier radicals, OH and O_3^- , via the following reaction steps:



In agreement with the experimental data, the model predicts simple first-order ozone decomposition at large CO_3^{2-} concentration. In this region a simplified model can be used to predict the kinetic curves at 260 nm. This simplified model consists only of the initiation sequence, the hydrolysis and decomposition of O_3^- and the removal of OH and O_3^- by carbonate ion. On the basis of this model, the rate constant of the initiation step, k_1 , can be estimated from the experimental pseudo-first order rate constants obtained at maximum carbonate ion concentration. The value obtained for k_1 , $173 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, agrees very well with the $140 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ obtained by model calculations.

The identification of the dominant reaction paths and chain carrier species makes possible to design new sets of experiments to investigate how inhibitors, catalysts and radical scavengers may affect the kinetics of aqueous ozone decomposition. The results confirm that the NFG model can serve as a basis for further model development and it can provide an efficient tool for the explanation of the effect of other inhibitors or catalysts of ozone decomposition. A further conclusion is that the data obtained in the presence of inhibitors and catalysts can be used for refining the model. Also, the NFG model can be used for understanding redox reactions of ozone and related processes, which play an important role in the industrial applications of ozone.

Irodalomjegyzék

- (1) Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. Ózon. In *Az elemek kémiája*; Nemzeti Tankönyvkiadó: Budapest, 1999; Vol. 2; p 827.
- (2) Horváth, M.; Bilitzky, L.; Hüttner, J. *Ozone*; Elsevier: Amsterdam, 1985.
- (3) Papp, S.; Kümmel, R. *Környezeti kémia*; Tankönyvkiadó: Budapest, 1992.
- (4) Razumovski, S. D.; Zaikov, G. E. *Ozone and its Reactions with Organic Compounds*; Elsevier: New York, U.S., 1984; Vol. 15.
- (5) Tóth, Z. *Iskolakultúra* **1994**, 2.
- (6) Johnston, H. S. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1992**, 43, 1.
- (7) White, G. C. *Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants*; Van Nostrand Reinhold: New York, U.S., 1992.
- (8) Masten, S. J.; Hoigné, J. *Ozone Sci. Eng.* **1992**, 14, 197.
- (9) Doré, M.; Merlet, N.; Legube, B.; Croune, J. P. *Ozone Sci. Eng.* **1988**, 10, 153.
- (10) Cooper, W. J.; Zika, R. G.; Steinhauber, M. S. *Ozone Sci. Eng.* **1985**, 7, 313.
- (11) Masten, S. J.; Butler, J. N. *Ozone Sci. Eng.* **1986**, 8, 339.
- (12) Haag, W. R.; Hoigné, J. *Water Res.* **1983**, 17, 1397.
- (13) Richard, Y.; Brener, L. Interferences between Ozone and Chlorine. In *Handbook of Ozone Technology and Applications*; 1st ed.; Rive, G. R., Netzer, A., Eds.; Ann Arbor Science Publishers: Michigan, 1982; Vol. 1; p 277.
- (14) Haag, W. R.; Hoigné, J. *Ozone Sci. Eng.* **1984**, 6, 103.
- (15) Haag, W. R.; Hoigné, J. *Environ. Sci. Technol.* **1983**, 17, 261.
- (16) Staehelin, J.; Hoigné, J. *Environ. Sci. Technol.* **1982**, 16, 676.
- (17) Tomiyasu, H.; Fukutomi, H.; Gordon, G. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2962.
- (18) Forni, L.; Bahnemann, D.; Hart, E. J. *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 255.
- (19) Sehested, K.; Corfitzen, H.; Holcman, J.; Hart, E. J. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 2667.

- (20) Wittmann, G.; Ilisz, I.; Dombi, A. "Mechanism of Catalysed Ozone Decomposition in Aqueous Solutions"; Proc. Regional Conference on Ozone, Ultraviolet Light, Advanced Oxidation Processes in Water Treatment, 1996, Amsterdam, The Netherlands.
- (21) Nelson, S. L.; Carter, L. E. "A Process Using Ozonated Water Solutions to Remove Photoresist After Metallization"; Proc. International Symposium on Ultra Clean Processing of Silicon Surfaces (UCPSS), 1998.
- (22) Behra, P.; Sigg, L. *Nature* **1990**, *344*, 419.
- (23) Walcek, C. J.; Yuan, H. H.; Stockwell, W. R. *Atmos. Environ.* **1997**, *31*, 1221.
- (24) Warneck, P. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1991**, *340*, 585.
- (25) Czapski, G.; Samuni, A.; Yellin, R. *Isr. J. Chem.* **1968**, *6*, 969.
- (26) Taube, H.; Bray, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 3357.
- (27) Nakareseisoon, S.; Gordon, G. *Ozone Sci. Eng.* **1989**, *11*, 49.
- (28) Bühler, R. E.; Staehelin, J.; Hoigné, J. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2560. erratum: *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 5450.
- (29) Alder, M. G.; Hill, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 1884.
- (30) Roth, A. J.; Sullivan, D. E. *Ozone Sci. Eng.* **1983**, *5*, 37.
- (31) Sehested, K.; Holcman, J.; Bjergbakke, E.; Hart, E. J. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 2359.
- (32) Sehested, K.; Corfitzen, H.; Holcman, J.; Hart, E. J. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1005.
- (33) Staehelin, J.; Bühler, R. E.; Hoigné, J. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 5999.
- (34) Sehested, K.; Holcman, J.; Bjergbakke, E.; Hart, E. J. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 2066.
- (35) Buxton, G. V. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1969**, *68*, 2150.
- (36) Adams, G. E.; Boag, J. W.; Michael, B. D. *Nature* **1965**, *205*, 898.
- (37) Czapski, G. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1971**, *22*, 171.
- (38) Bahnemann, D.; Hart, E. J. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 252.
- (39) Rizzuti, L.; Augugliaro, V.; Marrucci, G. *Chem. Eng. Sci.* **1976**, *31*, 877.
- (40) Fábrián, I. *Progress in Nuclear Energy* **1995**, *29*, 167.
- (41) Chelkowska, K.; Grasso, D.; Fábrián, I.; Gordon, G. *Ozone Sci. Eng.* **1992**, *14*, 33.
- (42) Bennett, L. E.; Warlop, P. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1975.
- (43) Elovitz, M. S.; von Gunten, U. *Ozone Sci. Eng.* **1999**, *21*, 239.
- (44) Farhatziz; Ross, A. B. *Natl. Stand. Ref. Data Ser., Natl. Bur. Stand.* **1977**, *59*, 113.
- (45) Buxton, G. V.; Wood, N. D.; Dyster, S. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.* **1988**, *84*, 1113.
- (46) Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman, W. P.; Ross, A. B. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, 513.
- (47) Ross, A. B.; Neta, P. *Natl. Stand. Ref. Data Ser., Natl. Bur. Stand.* **1979**, *65*, 62.

- (48) Neta, P.; Huie, R.; Ross, A. B. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, 1027.
- (49) Rabani, J.; Matheson, M. S. *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 761.
- (50) Behar, D.; Czapski, G. *Isr. J. Chem.* **1968**, *6*, 43.
- (51) Gall, B. L.; Dorfman, L. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2199.
- (52) Landi, V. R.; Heidt, L. J. *J. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 2361.
- (53) Holcman, J.; Sehested, K.; Bjergbakke, E.; Hart, E. J. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 2069.
- (54) Li, W.; Oyama, S. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9047.
- (55) Hoigné, J.; Bader, H. *Water Res.* **1983**, *17*, 185.
- (56) Adams, G. E.; Boag, J. W.; Michael, B. D. *Proc. Royal. Soc. A* **1966**, 289, 321.
- (57) Neta, P.; Schuler, R. H. *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 1.
- (58) Abramovitch, S. D.; Rabani, J. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 1562.
- (59) Adsetts, J. R.; Gold, V. *Chem. Comm.* **1969**, 353.
- (60) Maruthamuthu, P.; Neta, P. *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 710.
- (61) Gordon, G.; Cooper, W. J.; Rice, R. G.; Pacey, G. E. *Disinfectant Residual Measurements Methods*; AWWA Research Foundation: Denver, CO, U.S., 1987.
- (62) Manley, T. C.; Niegowski, S. J. Ozone. In *Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology*; 2nd ed.; Mark, H. F., McKetta, J. J. J., Othmer, D. F., Eds.; Interscience Publishers, Inc.: New York, 1967; Vol. 14; p 410.
- (63) Tomiyasu, H.; Gordon, G. *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 752.
- (64) Tomiyasu, H.; Gordon, G. *Ozone Sci. Eng.* **1989**, *11*, 59.
- (65) Gran, G. *Analyst* **1952**, *77*, 661.
- (66) Gordon, G.; Tewari, P. *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 200.
- (67) Covington, A. K.; Bates, R. G.; Durst, R. A. *Pure & Appl. Chem.* **1983**, *55*, 1467.
- (68) Hoigné, J.; Bader, H. *Water Res.* **1976**, *10*, 377.
- (69) Czapski, G. *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 1683.
- (70) Czapski, G.; Dorfman, L. M. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 1169.
- (71) Weeks, J. L.; Rabani, J. *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 2100.
- (72) Brandt, C.; Coichev, N.; Hostert, E.; van Eldik, R. *GIT - Fachzeitschrift für das Laboratorium* **1994**, *37*, 277.
- (73) Peintler, G. *ZITA 4.0: A Comprehensive Program Package for Fitting Parameters of Chemical Reaction Mechanisms*, Szeged, Hungary, 1990.
- (74) The Bio Sequential DX-17MV. Sequential Stopped-Flow ASVD Spectrofluorimeter Hardware Manual; Applied Photophysics, 1994; p 21.
- (75) Tonomura, B.; Nakatani, H.; Ohnishi, M.; Yamaguchi-Ito, J.; Hiromi, K. *Anal. Biochem.* **1978**, *84*, 370.
- (76) Lente, G. *Komplekxképződés a vas(III)-szulfition reakció kezdeti szakaszában. Diplomamunka*; Kossuth Lajos Tudományegyetem: Debrecen, 1997.
- (77) Peintler, G. *Spline: A Program for Data Point Reducing*; Szeged, Hungary, 1992.

- (78) Hindmarsh, A. C. "GEAR: Ordinary Differential Equation Solver, Rev. 2.," Lawrence Livermore Laboratory, 1972.
- (79) Pagsberg, P.; Christensen, H.; Rabani, J.; Nilsson, G.; Fenger, J.; Nielsen, S. O. *J. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 1029.
- (80) Behar, D.; Czapski, G.; Rabani, J.; Dorfman, L. M.; Schwarz, H. A. *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 3209.
- (81) Bielski, B. H. J.; Schwarz, H. A. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 3836.
- (82) Bielski, B. H. J.; Richter, H. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*:9, 3019.
- (83) Rajagopalan, K. V.; Handler, P. *J. Biol. Chem.* **1964**, *239*, 2022.
- (84) Fee, J. A.; Hildebrand, P. G. *FEBS Lett.* **1974**, *39*, 79.
- (85) Maricle, D.; Hodgson, W. *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 1562.
- (86) Cohen, I.; Purcell, T. *Anal. Chem.* **1967**, *39*, 131.
- (87) Sehested, K.; Rasmussen, O. L. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 626.
- (88) Sehested, K.; Holcman, J.; Hart, E. J. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1951.
- (89) Sehested, K.; Holcman, J.; Bjergbakke, E.; Hart, E. J. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4144.
- (90) Eigen, M.; DeMaeyer, L. *Z. Electrochem.* **1955**, *59*, 986.
- (91) Buxton, G. V.; Stuart, C. R. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93*, 1535.
- (92) Caldin, E. F. *Fast Reactions in Solution*; Blackwell Scientific Publications: Oxford, U.S., 1964; p 262.
- (93) Eigen, M. "Proton Transfer and General Acid Base Catalysis"; Proc. Fifth Nobel Symposium, 1967, Södergarn, Lindigö, Sweden.
- (94) Buxton, G. V. *Trans. Faraday Soc.* **1970**, *66*, 1656.
- (95) Adams, G. E.; Boag, J. W.; Michael, B. D. *Trans. Faraday Soc.* **1965**, *61*, 492.
- (96) Dainton, P. S.; Silk, S. A. *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 223.
- (97) Neta, P.; Dorfman, L. M. Radiation Chemistry. In *Advance in Chemistry Series*; American Chemical Society, 1968; Vol. 81; p 222.
- (98) Christensen, H.; Sehested, K.; Corfitzen, H. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 1588.
- (99) Heidt, L. J. *J. Chem. Ed.* **1966**, *43*, 623.
- (100) Behar, D.; Czapski, G.; Duchovny, I. *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 2206.
- (101) Barcza, L.; Buvári, Á. *A minőségi kémiai analízis alapjai*; Medicina Könyvkiadó Rt.: Budapest, 1997.
- (102) Gaugal, S. V. Tetrafluoroethylene Polymers. In *Encyclopedia of Polymer Sciences and Engineering*; John Wiley & Sons: New York, U.S., 1989; Vol. 16; p 577.
- (103) Nagy, I. P.; Bazsa, G. *React. Kin. Catal. Lett.* **1991**, *45*, 15.