



Az ózombomlás mechanizmusa lúgos közegben

doktori (PhD) értekezés tézisei

Nemes Attila

Kossuth Lajos Tudományegyetem
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék
Debrecen, 1999.

LUCIFER

Te jól választád kedvenc tárgyadúl
A kémiát.

*Madách Imre: Az ember tragédiája
Tizenkettedik szín*

1. Bevezetés és célkitűzések

Az ózon mind környezeti kémiai mind ipari szempontból igen jelentős.

Környezeti kémiai szerepe kettős. Egyrészt a sztratoszférában (10 – 50 km magasságban) található ózon nélkülözhetetlen a földi élet kialakulásához és fennmaradásához. Az utóbbi néhány évtizedben azonban a magaslégkör ózontartalma csökkent, s 1985-ben egy nagy arányú ózonsökkenést, „ózonlyukat” fedeztek fel a Déli-sark fölött. A legelfogadottabb magyarázat szerint bizonyos, emberi tevékenységből származó gázok (például a hajtó- és hűtőgázként elterjedten használt klórozott-fluorozott szénhidrogének vagy freonok, illetve a sugárhajtású repülőgépek kipufogógázaiban található NO_2) elérhetik a sztratoszférát, s ott fotokémiai reakciókban katalizálják az ózon bomlását. Másrészt azonban az ózon a Los Angeles-i típusú (vagy fotokémiai) szmogban a földfelszín közelében is megjelenhet, s mérgezést okozhat. Az ózonképződés magyarázata, hogy az erős napsugárzás hatására a kipufogógázok aldehidjei gyökösen hasadnak, s az így keletkezett gyökök oxigénnel lejátszódó reakciói ózont termelnek.

Ipari felhasználása során az ózon legjellemzőbb kémiai sajátosságait hasznosítják: erős oxidáló-képességét és ozonidképzését. Ózont alkalmaznak például kommunális és ipari szennyvizek, ivóvizek kezelésére; fertőtlenítésre; fehéritésre; korszerű oxidációs eljárásokban; élelmiszeripari sterilizálásra, levegőjavításra, tartósításra; szagtalanításra. A szintetikus vegyipar aldehidek, savak előállítására használja, de ózonnal állítanak elő acetaldehidből peroxo-ecetsavat, valamint számos szerves oxidálószer. Az ózonnal történő víztisztítás világszerte egyre gyorsabban, hazánkban sajnos nem elég gyorsan terjedő alternatívája az általánosan alkalmazott klóros technikának. Az ózonos technológia előnye, hogy az ózon azonos hatékonysággal roncsolja a szerves anyagokat, illetve oxidálja a szerves szennyezőket, mint a klór, ugyanakkor egészségkárosító melléktermékek általában nem keletkeznek. Az úgynevezett *advanced oxidation* eljárásokban az ózont hidrogén-peroxiddal együtt alkalmazzák.

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 és koncentrációjuk szabályozása, az ózongenerálást befolyásoló tényezők, a halogénidek és az ózon közötti reakciók, a mikroorganizmusok eltávolítása állnak.

Az ózombomlás mechanizmusának megértése gyakorlati szempontból nagyon jelentős. Az ózon ugyanis közvetlenül vagy közvetve oxidálható, 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. Amennyiben tehát egy folyamat közvetlen oxidációt igényel, az ózon koncentrációját csökkentő bomlási folyamatok háttérbe szorítása a kívánatos. Közvetett oxidációnál éppen ellenkezőleg, az ózombomlás elősegítése a cél, méghozzá úgy, hogy minél nagyobb koncentrációban jelenjenek meg a bomlás köztitermékei, a reaktív gyökök, elsősorban a OH. A megfelelő kísérleti körülmények megválasztása (például a pH alkalmas megválasztása, 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.

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 az oldatfázisú rendszerekben szerzett tapasztalatok segítséget nyújthatnak a légköri folyamatok értelmezéséhez is.

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 tárni azokat a tényezőket, amelyeken keresztül a generálás befolyásolhatja a mért kinetikai görbéket. Kísérletesen elsősorban a pH, a karbonátion-koncentráció és a kiindulási oxigénkoncentráció hatását kívántuk vizsgálni. A modell megalkotásához az irodalomból ismert Tomiyasu – Fukutomi – Gordon (TFG-) modellt találtuk a legalkalmasabb kiindulópontnak (1. táblázat).

A megalkotott mechanizmus alapján a következő kérdésekre kívántunk választ kapni:

- 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;
- a nem inhibált és nem katalizált bomlás során mely köztitermékek játsszák a legfontosabb szerepet;
- a termikus ózonbomlás során megjelenhetnek-e azok a köztitermékek (a HO_3 és a HO_4 részecskék), amelyeket eddig csak impulzus-radiolízises kísérletek során figyeltek meg;
- miképpen lehet a reakciókörülmények változtatásával befolyásolni a reakcióban képződő köztitermékek koncentrációját;
- a korábban javasolt különböző iniciáló lépések közül melyik a legvalószínűbb;
- a TFG-modell kiterjesztésével magyarázható-e a karbonát-inhibíció, s ha igen, melyek a legfontosabb inhibíciós reakciólépések?

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

Reakció ^a		Sebességi állandó ^b
$\text{O}_3 + \text{OH}^- = \text{HO}_2^- + \text{O}_2$	k_{T1}	40
$\text{HO}_2^- + \text{O}_3 = \text{O}_3^- + \text{HO}_2$	k_{T2}	$2,2 \times 10^6$
$\text{O}_2^- + \text{O}_3 = \text{O}_3^- + \text{O}_2$	k_{T3}	$1,6 \times 10^9$
$\text{O}_3^- (+ \text{H}_2\text{O}) = \text{OH} + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	k_{T4}	20 – 30
$\text{O}_3^- + \text{OH} = \text{O}_2^- + \text{HO}_2$	k_{T5}	$6,0 \times 10^9$
$\text{O}_3^- + \text{OH} = \text{O}_3 + \text{OH}^-$	k_{T6}	$2,5 \times 10^9$
$\text{OH} + \text{O}_3 = \text{HO}_2 + \text{O}_2$	k_{T7}	$3,0 \times 10^9$
$\text{HO}_2 + \text{OH}^- = \text{O}_2^- (+ \text{H}_2\text{O})$ ($\log K = 9,2$)	k_{T8}	$1,0 \times 10^{10}$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- = \text{HO}_2^- (+ \text{H}_2\text{O})$ ($\log K = 2,35$)	k_{T9}	6,3
	k_{T9}	$1,0 \times 10^{10}$
	k_{T9}	$4,5 \times 10^7$
$\text{HO}_2 = \text{O}_2^- + \text{H}^+$ ($\log K = -4,8$)	k_{T10}	$3,2 \times 10^5$
	k_{T10}	$2,0 \times 10^{10}$
$\text{H}_2\text{O}_2 = \text{HO}_2^- + \text{H}^+$ ($\log K = -11,65$)	k_{T11}	$4,5 \times 10^{-2}$
	k_{T11}	$2,0 \times 10^{10}$
$\text{H}^+ + \text{OH}^- = (\text{H}_2\text{O})$ ($\log K = 14,0$)	k_{T12}	$1,0 \times 10^{11}$
	k_{T12}	$1,0 \times 10^{-3}$

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 $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, s^{-1} és M s^{-1} .

A szisztematikus hiba elkerülése miatt minden kinetikai számolásnál alapvetően fontos, hogy a használt moláris abszorbanciák a kinetikai mérésekkel azonos kísérleti körülményekre vonatkoznak. Ezért az általunk alkalmazott kísérleti körülmények között meg kívántuk határozni az ózon és a hidrogén-peroxid moláris abszorbanciáját.

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

2. Alkalmazott vizsgálati módszerek

Az ózont házi készítésű laboratóriumi ózongenerátorral állítottuk elő (300 mA, $U = 100$ V), 99,995 % tisztaságú O_2 -ből. Az ózontartalmú gázt jégfürdőn hűtött, $2,0 \times 10^{-4}$ M $HClO_4$ oldatban nyelettük el. A kiindulási ózonkoncentráció általában $0,5 - 1,0 \times 10^{-4}$ M volt.

Az oldatok készítéséhez kétszer ioncserélt, ultraszűrt, desztillált vizet használtunk.

Az ózonbomlás kinetikáját stopped-flow módszerrel tanulmányoztuk (*Applied Photophysics SX-17MV* szekvenciális SF), a 10,4 – 13,2 pH-tartományban, $25 \pm 0,1$ °C-on, 0,5 M ($NaClO_4$) ionerősségnél. A karbonátion-koncentrációt $1,0 \times 10^{-5}$ és $4,0 \times 10^{-3}$ M között változtattuk. A reakcióelegy abszorbanciájának változását az ózon, az ozonidion-gyök és a karbonátion-gyök (CO_3^-) elnyelési maximumán (rendre 260, 430 és 600 nm-en) követtük. A reakciót a savas ózonoldat és a NaOH oldat 1:1 arányú keverésével indítottuk. A megfelelő kísérletekben a karbonátiont (Na_2CO_3 formájában) és a hidrogén-peroxidot keverés előtt a NaOH oldathoz adtuk.

A primer kísérleti görbék 400 adatpárt tartalmaztak, ezt egy simító algoritmus segítségével közelítőleg 100-ra csökkentettük, és a számításokat az így kapott kinetikai görbékkel végeztük. A számítások során a kémiai modellt egy közönséges differenciálegyenlet-rendszerrel (ODE) írtuk le. Valamennyi lépést eleminek tételeztünk föl. Az ODE-t a ZITA 4.0 kinetikai programcsomaggal, a Gear-algoritmust alkalmazva integráltuk. Először különböző kísérleti körülmények esetén minden részecskére kiszámítottuk a koncentráció – idő függvényt, majd ezek alapján, a moláris abszorbanciák felhasználásával, az abszorbancia – idő görbéket. Ezen számolt görbéket a kísérleti görbékkel összehasonlítva számoltuk a relatív standard deviációt. Szimulációt, érzékenység analízist és nem-lineáris legkisebb négyzetes illesztést alkalmazva azonosítottuk a kinetikailag fontos reakciólépéseket és megbecsültük a sebességi állandók legvalószínűbb értékét.

3. Új tudományos eredmények

3.1 Moláris abszorbanciák meghatározása

A kinetikai mérésekhez használt körülmények között a Fe(II) – terpiridin módszerrel 260 nm-en meghatároztuk az ózon moláris abszorbanciáját. A kapott 3137 ± 6 $M^{-1}cm^{-1}$ jól egyezik az IOA (*International Ozone Association*) által ajánlott 3000 $M^{-1}cm^{-1}$ -rel. Az alkalmazott technika standard módszerként alkalmas lehet az O_3 -koncentráció meghatározására. Ezzel ki lehetne váltani korábbi, esetenként nehézkes eljárásokat.

A H_2O_2/HO_2^- és a NaOH moláris abszorbanciáját szintén meghatároztuk 260 nm-en.

3.2 Az ózon törzsoldatok előállítása és stabilitása

Az ózon generálásával és a SF-készülék kezelésével kapcsolatban részletesen vizsgáltunk több, az ózon törzsoldat stabilitását és a bomlás kinetikáját lényegesen befolyásoló tényezőt.

Megállapítottuk, hogy a kinetikai görbék csak abban az esetben voltak reprodukálhatók, ha az ózon törzsoldatok generálása során a buborékolatási idő nem haladta meg a 7 percet, az oxigén áramlási sebessége pedig kicsi volt. Az eredmények azt mutatják, hogy a generálás során bizonyos mértékű ózonbomlás következik be, és emiatt olyan intermedierek képződnek, amelyek az oldat lúgosításakor reaktívvá válnak. A gyors oxigénáram ugyanakkor eltávolítja a már oldott ózont, s ezzel megváltoztatja az $[O_3]/[k\ddot{o}ztiterm\acute{e}k]$ arányt. A generálási idő csökkentésével ugyanakkor az ózon kiindulási koncentrációja nagyon könnyedén szabályozható, a rendszer kinetikai sajátosságainak vagy a kísérleti görbék reprodukálhatóságának számottevő változása nélkül.

A SF készülék tisztítására, az esetleges redukáló szennyezők eltávolítására kezdetben hidrogén-peroxidos mosást alkalmaztunk. Megállapítottuk, hogy valószínűleg kis mennyiségű hidrogén-peroxid

abszorbeálódik a SF készülék tefloncsöveinek falában, s ez a további kísérletek során a reagensoldatokba visszaoldódva jelentősen gyorsítja az ózon bomlását.

Mivel az ózon meglehetősen fényérzékeny, még az abszorbancia-méréshez szükséges fény is okozhat a mérőcellában némi fotokémiai ózonbomlást. Bizonyítottuk, hogy az alkalmazott kísérleti körülmények között ez a fotokémiai bomlás figyelmen kívül hagyható. Ugyanez mondható el a SF meghajtófecskeendőiben bekövetkező termikus ózonbomlásról is.

Igazoltuk, hogy szigorúan kontrollált kísérleti körülmények között megfelelően reprodukálható kísérleti adatok meghatározására van lehetőség.

3.3 Az ózonbomlás pH-függése

Megállapítottuk, hogy a bomlás sebessége a pH növelésével jelentősen nő, és a kinetikai görbék alakja is változik a pH-val. 260 nm-en nagy pH esetén összetett kinetikai jelenséget figyelhetünk meg. Az abszorbancia előbb gyorsan csökken, majd egy idő után ismét nő, és hosszabb ideig állandó marad. Bizonyítottuk, hogy a gyors csökkenés az ózon bomlásához, a növekedés pedig egy köztitermék, a szuperoxidion-gyök képződéséhez rendelhető. A két folyamat együttesen alakítja ki a kinetikai görbéken látható minimumot.

A pH csökkentésével a O_2^- képződésének jelentősége csökken, emiatt az abszorbancia újbóli növekedése már nem figyelhető meg, a kinetikai görbék így egyszerűbbé válnak.

430 nm-en az ozonidion-gyök, képződését és elbomlását figyeltük meg. Az O_3^- maximális koncentrációja a pH-val változik. Míg 13,2-es pH-n az $[O_3^-]_{\max}/[O_3]_0$ arány 0,28, 11,8-es pH-n már csak 0,04. 11,7-esnél kisebb pH-n 430 nm-en nem mérhető a hibánál nagyobb abszorbancia-változás. Ez az eredmény egyértelműen jelzi, hogy a tanulmányozott pH-tartományban mechanizmusváltás történik.

Az eredmények értelmezésére részletes gyökös mechanizmust (NFG-modell) javasoltunk (2. táblázat). A sebességi állandók általunk becsült értékei a harmadik oszlopban találhatóak.

2. táblázat. Kinetikai modellek az ózonbomlás leírására.

Reakció ^a		Sebességi állandó ^b	
		számolt	irodalmi
$O_3 + OH^- = HO_2^- + O_2$	k_{A1}	140 ± 3	40 – 120
$HO_2^- + O_3 = O_3^- + HO_2$	k_{A2}	$> 5,5 \times 10^6$ ^c	$(1,5 - 5,5) \times 10^6$
$O_2^- + O_3 = O_3^- + O_2$	k_{A3}	$> 3,0 \times 10^8$ ^c	$(1,0 - 1,6) \times 10^9$
$O_3^- + OH = O_2^- + HO_2$	k_{A4}	$(2,0 \pm 0,04) \times 10^{10}$	$(3,0 - 8,5) \times 10^9$
$O_3^- + OH = O_3 + OH^-$	k_{A5}	$(8,3 \pm 0,2) \times 10^9$	$2,5 \times 10^9 - 1,0 \times 10^{10}$
$OH + O_3 = HO_2 + O_2$	k_{A6}	$(2,5 \pm 0,2) \times 10^7$	$1,0 \times 10^8 - 3,0 \times 10^9$
$O^- + HO_2^- = O_2^- + OH^-$	k_{A7}	$(3,2 \pm 0,4) \times 10^9$	$4,0 \times 10^7 - 1,0 \times 10^9$
$O^- + O_2^- (+ H_2O) = O_2 + 2OH^-$	k_{A8}	$1,0 \times 10^9$ ^c	$6,0 \times 10^8$
$O_3^- = O_2 + O^-$	k_{A9}	$5,0 \times 10^3$ ^d	$(2,6 - 6,2) \times 10^3$
($\log K = -5,7$)	k_{-A9}	$2,6 \times 10^9$ ^d	$(2,5 - 4,0) \times 10^9$
$HO_2 + OH^- = O_2^- (+ H_2O)$	k_{A10}	$1,0 \times 10^{10}$ ^d	$1,0 \times 10^{10}$
($\log K = 9,0$)	k_{-A10}	10 ^{d,e}	6,3
$H_2O_2 + OH^- = HO_2^- (+ H_2O)$	k_{A11}	$1,0 \times 10^{10}$ ^d	$1,0 \times 10^{10}$
($\log K = 2,1$)	k_{-A11}	$7,6 \times 10^7$ ^{d,e}	$4,5 \times 10^7$
$OH + OH^- = O^- (+ H_2O)$	k_{A12}	$4,0 \times 10^{10}$ ^d	$3,0 \times 10^8 - 4,0 \times 10^{10}$
($\log K = 1,9$)	k_{-A12}	$5,4 \times 10^8$ ^{d,e}	$1,2 \times 10^6 - 1,8 \times 10^7$
$H^+ + OH^- = (H_2O)$	k_{A13}	$1,0 \times 10^{11}$ ^d	$1,0 \times 10^{11}$
($\log K = 13,77$)	k_{-A13}	$1,7 \times 10^{-3}$ ^{d,e}	
$OH + O_2^- = O_2 + OH^-$	k_{A14}		$7,0 \times 10^9 - 1,0 \times 10^{10}$
$OH + OH = H_2O_2$	k_{A15}		$(3,6 - 6,3) \times 10^9$
$OH + H_2O_2 = HO_2 (+ H_2O)$	k_{A16}		$(1,7 - 6,5) \times 10^7$
$OH + HO_2^- = O_2^- (+ H_2O)$	k_{A17}		$(5,6 - 8,3) \times 10^9$
$OH + HO_2 = O_2 (+ H_2O)$	k_{A18}		$3,0 \times 10^9 - 1,5 \times 10^{10}$

Reakció ^a	Sebességi állandó ^b	
	számolt	irodalmi
$O^- + H_2O_2 = O_2^- (+ H_2O)$	k_{A19}	$5,0 \times 10^7$
$O^- + O^- (+ H_2O) = HO_2^- + OH^-$	k_{A20}	$9,0 \times 10^8 - 8,3 \times 10^9$

a: a szaggatott vonal alatti reakciók kinetikailag jelentéktelennek bizonyultak, így a javasolt modellben nem szerepelnek; **b:** másod-, első- és nulladrendű sebességi állandók rendre $M^{-1}s^{-1}$, s^{-1} és $M s^{-1}$; **c:** az állandót szimulációval határoztuk meg; **d:** elfogadtuk az irodalmi értéket; **e:** az irodalmi értéket $I = 0,5 M NaClO_4$ ionerősségre korrigáltuk.

Az iniciáló lépés és a legjelentősebb láncvivő lépések sebességi állandóit viszonylag kis hibával tudtuk becsülni. A kevésbé jelentős lépések sebességi állandói csak nagy hibával illeszthetők, ám érzékenység-analízissel ezen állandók legvalószínűbb értékeit is meghatároztuk. A legtöbb számolt sebességi állandó a korábban közölt irodalmi állandók tartományába esik.

A modell alapján számolt és a kísérletileg meghatározott kinetikai görbék jó egyezése azt mutatja, hogy az NFG-modell a tanulmányozott pH-tartományban különböző kísérleti körülmények között is helyesen írja le az ózonbomlást, az ozonidion-gyök képződését és bomlását, valamint az egyéb köztitermékek koncentrációváltozását. Így felhasználható a korábbi irodalom néhány ellentmondásának feloldására.

Igazoltuk, hogy a $OH(O^-)$ és az O_3^- néhány olyan reakciója, ami nem szerepelt a TFG-modellben, kinetikailag mégis fontos az ózon bomlása során.

Modellszámításaink szerint az $O_3 + OH^- = HO_2^- + O_2$ iniciáló lépés sebességi állandója, k_1 , az irodalomban eddig közölt értékeknél nagyobb, $140 M^{-1}s^{-1}$. Az eltérést több tényező is okozhatja. Korábbi munkákban egyszerűsített modelleket alkalmaztak az eredmények értelmezésére, s a kinetikai visszacsatolások hatását figyelmen kívül hagyták. Az általunk alkalmazott adatkezelés mentes ezektől a közelítésektől. Korábbi munkákban további hibaforrás lehetett a nem megfelelő kísérleti körülmények alkalmazása: néha úgy használtak puffereket vagy gyökfogókat, hogy az ózonbomlásra gyakorolt kinetikai hatásukat nem vették figyelembe.

Kimutattuk, hogy számításokkal nem lehet különbséget tenni a korábban javasolt különböző iniciáló lépéssorok között. Bizonyítottuk, hogy a számolt görbék illeszkedése nem változik, amennyiben a sebesség-meghatározó lépés mind O_3 -ra, mind OH^- -ra nézve elsőrendű és az iniciáló lépéssor sztöchiometriája megegyezik azon lépéssoréval, amit a jelen munkában javasoltunk.

Eredményeink nem támasztják alá az irodalomban korábban javasolt, „reservoir” részecskéknek tekintett HO_3 és a mindeddig hipotetikus HO_4 gyökök képződését.

3.4 A kiindulási oxigénkoncentráció hatása

Az oxigén a bomlás terméke, azonban reagálhat is néhány köztitermékkel, és így befolyásolhatja a bomlás sebességét.

Kísérleti korlátok miatt a kiindulási oxigénkoncentráció hatását csak egy igen szűk $[O_2]$ -tartományban vizsgáltuk ($1,2 \times 10^{-4} - 1,2 \times 10^{-3} M$). Ebben a tartományban változtatva az oxigén koncentrációját, az ózon felezési ideje sem nagy (13,2), sem kis (10,7) pH-n nem változott jelentősen. Ugyanezt mondhatjuk el nagy pH-n az $[O_3^-]_{max}/[O_3]_0$ arányról is (kis pH-n, mivel nem képződött mérhető mennyiségű O_3^- , ezt az arányt nem lehetett meghatározni).

Mérési eredményeinkkel összhangban az NFG-moddellel végzett számítások is azt jósolták, hogy a kísérletesen tanulmányozható tartományban a kiindulási $[O_2]$ hatása kisebb, mint az alkalmazott mérőmódszerek hibája.

3.5 A karbonácion inhibíciós hatása

Kísérleteink alátámasztották azokat a korábbi irodalmi megfigyeléseket, melyek szerint a karbonácion koncentrációjának növelésével az ózonbomlás sebessége előbb jelentősen csökken, majd

határértéket ér el. Megállapítottuk, hogy a maximális ózon felezési idő eléréséhez szükséges karbonátió-koncentráció annál nagyobb, minél nagyobb a reakcióelegy pH-ja.

A karbonátió-koncentráció növelése jelentős mértékben megváltoztatja a kinetikai görbék alakját. A hatás nagyon hasonlatos ahhoz, amit a pH csökkentése okoz. Ahogy a $[\text{CO}_3^{2-}]$ nő, a 260 nm-en felvett görbékben megfigyelhető minimum még nagy pH-n is eltűnik, az O_3^- maximális koncentrációja pedig csökken. A CO_3^- képződése és bomlása a teljes tanulmányozott pH-tartományban megfigyelhető. A gyök maximális koncentrációja az O_3^- és a CO_3^{2-} kiindulási koncentrációjától, valamint a pH-tól függ. Bomlása kisebb pH-n lassabb.

A karbonátió-inhibíciós hatásának magyarázatához az NFG-modellt a 3. táblázatban bemutatott reakciólépésekkel egészítettük ki. A reakciólépések kinetikai fontosságát és a sebességi állandók legvalószínűbb értékét az NFG-modell kialakításánál alkalmazott módszerekkel határoztuk meg.

3. táblázat. Az NFG-modell kiterjesztése a karbonátió-inhibíció hatásának magyarázatára.

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

a: a szaggatott vonal alatti reakciók kinetikailag jelentéktelennek bizonyultak, így a javasolt modellben nem szerepelnek; **b:** másod- és elsőrendű sebességi állandók rendre $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ és s^{-1} egységben; **c:** elfogadtuk az irodalmi értéket; **d:** az irodalmi értéket $I = 0,5 \text{ M NaClO}_4$ ionerősségre korrigáltuk; **e:** az állandót szimulációval határoztuk meg.

A kiegészített NFG-modell alapján számolt és a kísérleti kinetikai görbék jó egyezése azt mutatja, hogy a kiegészített NFG-modell a tanulmányozott pH- és $[\text{CO}_3^{2-}]$ -tartományban is helyesen írja le a karbonátió-inhibíciós hatását: az ózon bomlását, az ozonidion-gyök és karbonátió-gyök képződését és bomlását, valamint az egyéb köztitermékek koncentrációváltozását egyaránt képes reprodukálni.

A javasolt modell alapján megerősítést nyert, hogy a karbonátió-inhibíciós hatása elsősorban a bomlás két legfontosabb láncvívője, a OH és az O_3^- eltávolításával magyarázható, a B2 és B3 reakciólépésekben (3. táblázat).

A modell, a kísérleti adatokkal összhangban, azt jósolja, hogy nagy $[\text{CO}_3^{2-}]$ esetén az ózon bomlása egyszerű elsőrendű kinetika szerint játszódik le. Kimutattuk, hogy ebben a tartományban egy egyszerűsített modell is elegendő a 260 nm-en felvett kinetikai görbék leírására. Ez az egyszerűsített modell csak az iniciáló lépéssort, az O_3^- bomlását, valamint a OH és az O_3^- karbonátió-általi eltávolítását tartalmazza. Ezen modell szerint az iniciáló lépés sebességi állandója, k_1 , a maximális karbonátió-koncentrációnál mért kinetikai görbék kísérletesen meghatározott pseudo-elsőrendű sebességi állandóiból is meghatározható. A k_1 -re így kapott $173 \pm 9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ jól egyezik a modellszámítással kapott $140 \pm 3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ értékkel.

4. Az eredmények várható gyakorlati alkalmazása

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, mivel alkalmazásukkal a modell egyes reakciólépéseire több kísérleti adatot nyerhetünk. Az NFG-modell alkalmas lehet továbbá az ózon redox-reakcióinak és az ipari alkalmazásaiban lényeges folyamatok értelmezésére.

Meg kell jegyeznünk, hogy a víztisztítási folyamatok ugyan semlegeshez közeli pH-n játszódnak le, ám mégis joggal feltételezhetjük, hogy az ózonbomlásban megjelenő és szerepet játszó gyökök minősége, a gyökreakciók kinetikai sajátosságai ugyanazok, mint az általunk tanulmányozott lúgosabb pH-n. 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 e gyökök sajátosságainak tisztázására más minőségű közvetlen kísérleti adatok meghatározására nyílt lehetőségünk. Mivel a modelleket egyszerű (elemi) lépésekből állítottuk össze, a felhasználásukkal kapott eredmények jól használhatók a semleges közegben lejátszódó folyamatokra is.

5. Tudományos közlemények

5.1 Az értekezés témájához kapcsolódó közlemények

1. A. Nemes, G. Gordon, I. Fábán
Experimental Aspects of Mechanistic Studies on Aqueous Ozone Decomposition in Alkaline Solution
Ozone Science and Engineering, **2000**, 22 (3), 287-304.
2. A. Nemes, I. Fábán, R. van Eldik
Kinetics and Mechanism of the Carbonate Ion Inhibited Aqueous Ozone Decomposition
Journal of Physical Chemistry A., **2000**, 104 (34), 7995-8000.
3. A. Nemes, G. Gordon, I. Fábán
Kinetics and Mechanism of Aqueous Ozone Decomposition in Alkaline Solution
Inorganic Reaction Mechanisms, **2000**, közlésre elfogadva.
4. Nemes A., Fábán I.
Az ózonbomlás mechanizmusa lúgos közegben – katalízis és inhibíció
Magyar Kémiai Folyóirat, közlésre beküldve.
5. Zs. Sziogyártó, A. Nemes, I. Fábán
The Role of Hydrogen Peroxide in Advanced Oxidation Techniques: A Mechanistic Explanation
Environmental Science and Technology, közlésre előkészítve.

5.2 Az értekezés témájához kapcsolódó konferenciárészvételek

1. Zs. Sziogyártó, A. Nemes, I. Fábán
Hydrogen Peroxide, as an Autocatalyst of Aqueous Ozone Decomposition
Abst. 1999 European Conference of Inorganic Mechanisms, Zágráb, **2000**. (poszter)
2. G. Gordon, A. Nemes, I. Fábán
Evaluation of Kinetic Models for Ozone Decomposition: Limitations and Perspectives
Abst. 14th Ozone World Congress, Dearborn, Michigan, USA, **1999**. (előadás)
3. Fábán István, Lente Gábor, Nemes Attila, Tóth Zsuzsanna
Reaktív köztitermékek egyszerű szerves vegyületek redoxireakcióiban
XXXIV. Komplexkémiai Kollokvium, Tata, **1999**. (előadás)
4. A. Nemes, R. van Eldik, I. Fábán
Aqueous Ozone Decomposition – The Inhibition by Carbonate Ion
Abst. Inorganic Reaction Mechanism Discussion Group Annual Conference, Cambridge, **1999**. (előadás)
5. Nemes A., Fábán I.
Az ózon bomláskinetikája lúgos közegben
XXXII. Komplexkémiai Kollokvium, Kecskemét, **1997**. (előadás)
6. I. Fábán, A. Nemes
The Kinetic Role of the O_3^- Radical in Aqueous Ozone Decomposition
Abst., Fast Reactions In Solution '97/Brønsted Symposium, Copenhagen, Denmark, **1997**. (előadás)

5.3 Az értekezés témájához nem kapcsolódó közlemények és konferenciárészvételek

1. A. Nemes, A. Bakac
Kinetics and Mechanism of the Oxidation of a Substituted Phenol by a Superochromium(III) Ion
Inorganic Chemistry, **2000**, közlésre beküldve.
2. I. Fábán, A. Nemes (szerkesztők)
Abst. Inorganic Reaction Mechanism Meeting '97, Debrecen, **1998**.
3. I. Horkay, Gy. Bazsa, Zs. Fazekas, A. Nemes, T. Szalay (előadás)
Gelatine-Based UV Dosimeters
Abst., 2. International Workshop on Biological UV-Dosimetry, Budapest, **1996**.