

mgr inż. Małgorzata Krajewska

A-21-7
A-21-12
K-8-170
K-8-171
K-8-172

KINETYKA SPRZĘŻONEJ REAKCJI AUTOOKSYDACJI S(IV) I POLIFENOLU NA PRZYKŁADZIE KWASU KAWOWEGO

H.

Praca doktorska wykonana w
Zakładzie Kinetyki Procesowej
Instytutu Chemii Fizycznej
Polskiej Akademii Nauk

pod kierunkiem
prof. dr hab. inż. Wandy Pasiuk-Bronikowskiej

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.356/03



80000000002116

Warszawa, 2002



B 356 /
03

PODZIĘKOWANIA

Składam serdeczne podziękowanie Pani Promotor, Profesor Wandzie Pasiuk-Bronikowskiej za ukierunkowanie pracy, inspiracje, sugestie oraz życzliwą opiekę.

Dziękuję wszystkim moim Koleżankom i Kolegom z Zakładu Kinetyki Procesowej, z dawnego Zakładu Podstaw Inżynierii Chemicznej oraz dr Lidii Kani z Instytutu Chemii Organicznej za okazaną mi życzliwość i pomoc.

Praca została wykonana częściowo w ramach europejskiego projektu Eurotrac-2/Eureka. Autorka pracy składa podziękowanie Komitetowi Badań Naukowych, który partycypował w finansowaniu tego projektu.

Spis treści

Streszczenie	4
1. Wprowadzenie i cel pracy	5
2. Natura i reaktywność tlenu	8
3. Autooksydacja tlenków siarki(IV)	10
3.1. Mechanizm autooksydacji S(IV)	11
3.2. Kinetyka autooksydacji S(IV) a mechanizm rodnikowej reakcji łańcuchowej	20
3.3. Kinetyka autooksydacji S(IV) katalizowanej jonami Mn^{2+}	23
4. Autooksydacja kwasu kawowego	27
4.1. Utlenianie kwasu kawowego tlenem molekularnym	27
4.2. Katalizowane utlenianie kwasu kawowego	32
4.3. Utlenianie kwasu kawowego przez Fe(III)	34
4.4. Kwas kawowy jako antyoksydant	37
5. Metodyka pomiarowa	40
5.1. Badania kinetyki zaniku tlenu w roztworze	40
5.2. Badania spektrofotometryczne	60
6. Wyniki badań i dyskusja	62
6.1. Charakterystyka reagentów w roztworze wodnym	62
6.2. Badania kinetyczne	67
6.2.1. Kinetyka autooksydacji S(IV) w obecności jonów Mn^{2+}	68
6.2.2. Kinetyka autooksydacji S(IV) w obecności jonów Mn^{2+} oraz kwasu kawowego	73
6.2.3. Kinetyka autooksydacji S(IV) w obecności jonów Fe^{3+} oraz kwasu kawowego	83
6.2.4. Kinetyka autooksydacji kwasu kawowego w obecności jonów Mn^{2+}	84

6.3. Badania spektrofotometryczne	86
6.3.1. Kwas kawowy – wyznaczenie zależności absorbancji od stężenia	86
6.3.2. Kwas kawowy –S(IV)	87
6.3.3. Kwas kawowy –Mn(II)	88
6.3.4. Kwas kawowy –Mn(II) – S(IV)	90
6.3.5. Kwas kawowy –Fe(III)	92
6.3.6. Kwas kawowy –Fe(III) – S(IV)	97
6.4. Proponowany mechanizm autooksydacji S(IV) w obecności kwasu kawowego	102
6.5. Podsumowanie wyników	108
7. Wnioski	111
Spis literatury	112

Streszczenie

Celem niniejszej rozprawy było zbadanie kinetyki reakcji autooksydacji S(IV) w obecności kwasu kawowego jako przedstawiciela polifenoli, w powiązaniu z rodnikowym mechanizmem łańcuchowym tej reakcji.

W pracy przedstawiono aktualny stan wiedzy na temat autooksydacji S(IV), utleniania kwasu kawowego oraz własności antyoksydacyjnych polifenoli posiadających strukturę *orto*-dihydroksylową.

Badania kinetyczne wykonano stosując zintegrowany układ do pomiaru w roztworze wodnym zmian stężenia tlenu w czasie. Wyznaczono zakres parametrów określający możliwości stosowania wyżej wymienionego układu do badań kinetycznych. Przemiany, jakim ulegał kwas kawowy śledzono spektrofotometrycznie badając zmiany jego widma absorpcji w zakresie *uv-vis*. Jako katalizatorów reakcji utleniania użyto jonów metali przejściowych, manganu i żelaza.

Otrzymane wyniki badań identyfikują kwas kawowy jako efektywny inhibitor w reakcji autooksydacji S(IV). Wyznaczono eksperymentalnie równanie kinetyczne badanego procesu określając rząd reakcji względem tlenu i S(IV) jako zerowy, względem katalizatora (jonów manganu) jako pierwszy i względem kwasu kawowego jako minus pierwszy.

Wykazano, że obserwowana ingerencja kwasu kawowego w kinetykę reakcji autooksydacji S(IV) spowodowana jest zmiataniem przez kwas kawowy rodników siarkotlenowych. Zaproponowano na bazie rodnikowego mechanizmu łańcuchowego schemat przemian chemicznych, jakie zachodzą podczas badanego procesu. Ujawnia on istotne znaczenie roli polifenolu posiadającego ugrupowanie *o*-dihydroksylowe zarówno w reakcjach powstawania jak i dezaktywacji nośników łańcucha siarkowego. Wyraża się ono uczestnictwem polifenolu w etapie inicjacji poprzez tworzenie kompleksu pomiędzy kwasem kawowym a metalem przejściowym na wyższym stopniu utlenienia, oraz uczestnictwem polifenolu w terminacji autooksydacji S(IV) poprzez reakcję pomiędzy rodnikiem $\text{SO}_4^{\bullet-}$ i rodnikiem-dimerem kwasu kawowego.

Zwrócono uwagę, że rodniki organiczne powstające w wyniku zmiatania rodników siarkotlenowych mogą być aktywne w reakcjach następnych i prowadzić do powstawania wielu niezidentyfikowanych dotąd związków. Należy liczyć się z konsekwencjami tego typu reakcji zarówno w chemii atmosfery jak i chemii żywności.

1. Wprowadzenie i cel pracy

Związki siarki są jednym z głównych zanieczyszczeń środowiska naturalnego (Falkowska i Korzeniowski, 1995; O'Neill, 1997; Georgii i Warneck, 1999; Herrmann *et al.*, 2000). Ich obecność w atmosferze jest spowodowana zarówno działalnością człowieka, jak i procesami naturalnymi. Szacuje się, że rocznie trafia do atmosfery od 90 do 150 Tg siarki (Georgii i Warneck, 1999). W skali całego globu ilość siarki wprowadzanej ze źródeł antropogenicznych jest dwukrotnie większa od wprowadzanej ze źródeł naturalnych. Jednak w regionach silnie uprzemysłowionych, co najwyżej 10% pochodzi ze źródeł naturalnych. W atmosferze siarka występuje głównie w postaci SO₂ (ok. 80%), przeważnie pochodzenia antropogenicznego (Georgii i Warneck, 1999). Następne miejsce zajmuje siarczek dimetylu, DMS, (ok. 20%) powstający z rozkładu związków wytwarzanych przez fitoplankton występujący w wodach morskich a stanowiący główne źródło S(IV) nad oceanami (Georgii i Warneck, 1999). Związki siarki o niższej wartościowości są utleniane w atmosferze do SO₂ (Graedel, 1977; Mentel, 1999; Georgii i Warneck, 1999), a dalej do kwasu siarkowego i soli siarczanowych stanowiących istotny składnik tak zwanych „kwaśnych deszczy”. Znaczny udział w tym procesie chemicznym ma faza wodna atmosfery, gdzie tlenki siarki (IV) (SO₂*H₂O, HSO₃⁻, SO₃²⁻) osiągają relatywnie duże stężenia.

Skład chemiczny fazy gazowej i wodnej w atmosferze jest bardzo złożony, a rozwój cywilizacyjny sprzyja dalszemu jego wzbogacaniu. Wiele substancji obecnych w atmosferze znacząco wpływa na szybkość utleniania S(IV) tlenem rozpuszczonym w wodzie. Zwiększają ją między innymi katalitycznie działające jony metali (np. Fe, Mn, Cu i Co) a hamują niektóre substancje organiczne. Oba te zjawiska zachodzą w wodach chmur, kroplach mgły, deszczu czy cząstkach wilgotnych aerozoli stałych (Warneck *et al.*, 1999; Hoffmann, 2001).

Hamujący wpływ niektórych organicznych substancji, takich jak, niektóre alkohole, fenol, anilina czy aldehyd benzoesowy, na szybkość utleniania tlenków S(IV) został zauważony już ponad wiek temu (Bigelow, 1898). Badania nad tym efektem były następnie rozwijane w różnych aspektach przez innych badaczy (Titoff, 1903; Lim *et al.*, 1982; Brandt *et al.*, 1994; Ziajka *et al.*, 1994, 2002; Ziajka i Pasiuk-Bronikowska 1998,1999a,b; Pasiuk-Bronikowska *et al.*, 1998, 1999, 2002; Buxton *et al.*, 1998; Grgič *et al.*, 1998, 1999; Wolf *et al.*, 2000, Rudziński *et al.*, 2001,2002). Substancje organiczne, spowalniając utlenianie tlenków S(IV), ulegają reakcjom, w wyniku

których powstają nowe produkty, głównie utleniania lub/i sulfonowania (Lim *et al.*, 1982, Pasiuk-Bronikowska *et al.*, 1997), zwiększające różnorodność bogatego składu atmosfery.

Stężenie w powietrzu atmosferycznym indywidualnych związków fenolowych, które mogą działać jako inhibitory, mieści się w zakresie od 1 ng/m³ do 10 µg/m³ (Altwicker, 1980). Są to stężenia wystarczające do efektywnego spowalniania reakcji utleniania S(IV) w fazie wodnej atmosfery. Jak wiadomo, termin polifenole określa związki fenolowe, które posiadają pierścień aromatyczny związany z hydroksylowymi podstawnikami w liczbie większej niż jeden, a także związki będące ich pochodnymi funkcyjnymi, takie jak estry, etery, glikozydy itp. (Harborne, 1989). Polifenole są szeroko rozpowszechnione w królestwie roślin i jako składnik materiału roślinnego mogą stanowić komponent biogenicznych aerozoli atmosferycznych (Ho, 1992; Wilska-Jeszka, 1994; Hoffmann, 2001). Prostsze polifenole zawierające w swojej strukturze fenolowe grupy hydroksylowe czy grupy karboksylowe stanowią wtórne produkty zachodzącej w atmosferze degradacji organicznych związków biogenicznych i antropogenicznych (terpenów czy związków aromatycznych) (Chien *et al.*, 1998).

Obok chemii atmosfery, kolejnymi obszarami, których dotyczą konsekwencje współistnienia S(IV) i polifenoli są, chemia gleby i wód powierzchniowych oraz chemia spożywcza. Obecność w żywności polifenoli jako składnika materiału roślinnego jest powszechna, co więcej jest jednym ze wskaźników jakości danego pokarmu czy napoju, a proces utleniania tych związków świadczy o obniżaniu tej jakości. Natomiast SO₂ jest wciąż jeszcze powszechnie stosowanym środkiem konserwującym żywność z uwagi na własności silnie hamujące rozwój drobnoustrojów.

Kwas kawowy (3-(3,4-dihydroksy)fenylopropenowy) jest polifenolem, dość często stosowanym przez różnych badaczy w charakterze modelowego przedstawiciela tej grupy związków. Podobnie jak tlenki S(IV), polifenole (a wśród nich kwas kawowy) w wodnych roztworach reagują z tlenem atmosferycznym (Cilliers *et al.*, 1989,1990,1991; Hapiot *et al.*, 1996; Rice-Evans *et al.*, 1996; von Gadow *et al.*, 1997). Kwas kawowy jest również znany jako antyoksydant (Torell *et al.*, 1986; Larson, 1988; Chen *et al.*, 1997). Na przykład, dodatek kwasu kawowego inhibituje reakcję autooksydacji tłuszczów (Torell *et al.*, 1986; Morell *et al.*, 1994) czy lipoprotein niskiej gęstości (cholesterolu) (Nardini *et al.*, 1995; Abu-Ashma *et al.*, 1996, Meyer *et al.*, 1997).

Kinetyka autooksydacji S(IV) inhibitowanej przez polifenole jest słabo poznana, a ma ona fundamentalne znaczenie dla zrozumienia zarówno procesów chemicznych

zachodzących w środowisku, jak i procesów wykorzystywanych przez człowieka do utrwalania żywności. Celem pracy było zbadanie kinetyki i zaproponowanie mechanizmu autooksydacji tlenków siarki(IV) w obecności kwasu kawowego jako przedstawiciela polifenoli. Spodziewano się pogłębić wiedzę w zakresie powiązań kinetyki przemian S(IV) z kinetyką przemian polifenolu poprzez rodnikowe indywidua pośredniczące w tych przemianach, co umożliwi analizę z jednej strony mechanizmów inhibicji wytwarzania „kwaśnych deszczy”, a z drugiej strony analizę zagrożeń toksykologicznych związanych z utrwalaniem żywności.

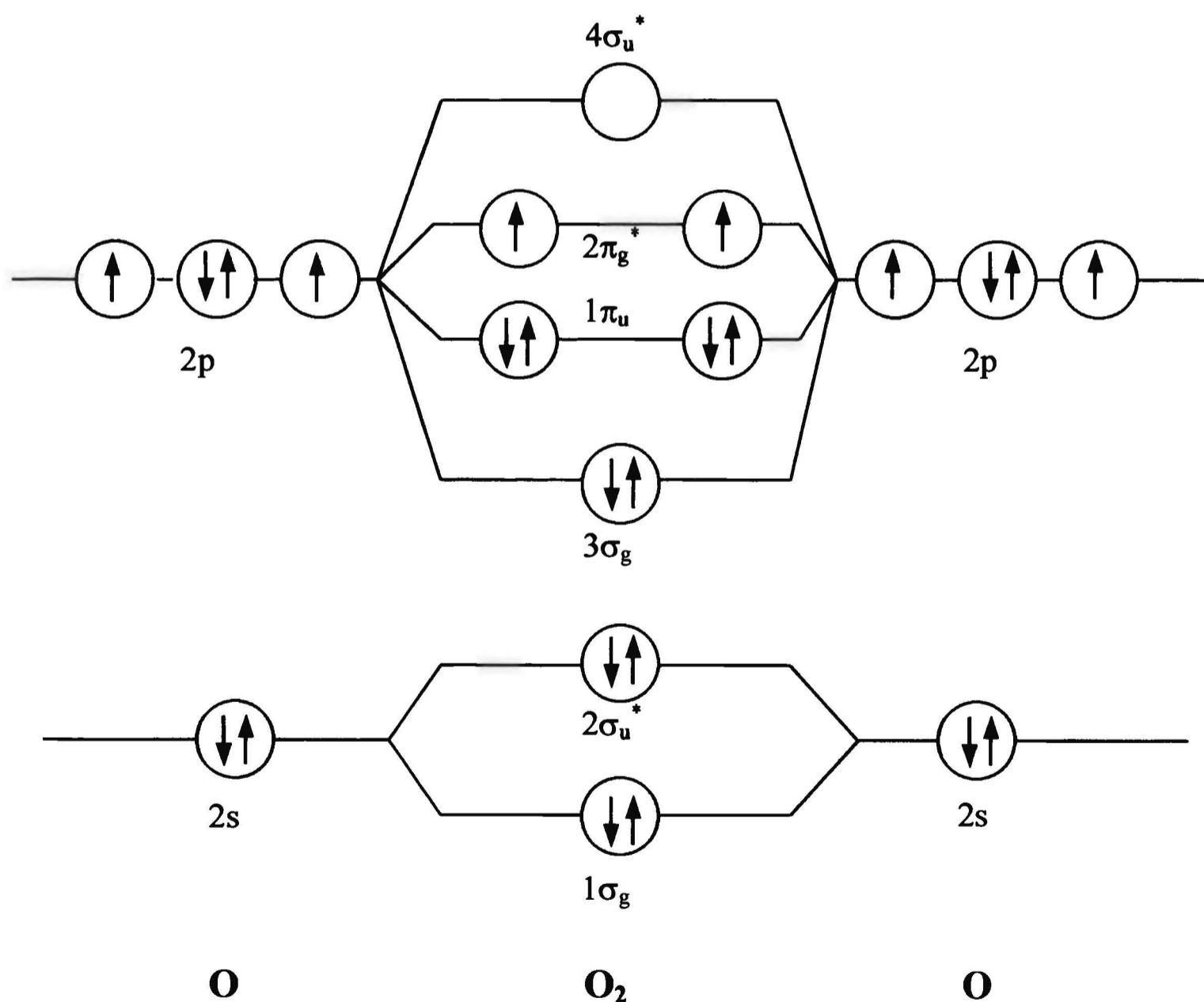
2. Natura i reaktywność tlenu

Nie sposób nie docenić roli tlenu w atmosferze i w procesach zachodzących na powierzchni Ziemi. Tlen to najbardziej rozpowszechniony pierwiastek na naszej planecie a tlen cząsteczkowy jest drugim co do wielkości składnikiem powietrza atmosferycznego. Ze względu na powszechność występowania a także dość wyjątkowe własności jest ciągle tematem wielu prac badawczych (Jones *et al.*, 1979; Niederhoffer *et al.*, 1984; Bartosz, 1995; Brandt *et al.*, 1995).

W stanie podstawowym cząsteczka tlenu (O_2) jest paramagnetyczna. Jej stanem podstawowym jest stan trypletowy. Zgodnie z teorią orbitali molekularnych stan podstawowy cząsteczki tlenu opisuje się następująco (Atkins, 2001):

$$KK (1\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(2\pi_g^*)^1(2\pi_g^*)^1 \quad (1)$$

gdzie wyraz KK oznacza całkowicie wypełnione powłoki K obu atomów tlenu.



Schemat 1. Opis poziomów energetycznych orbitali molekularnych cząsteczki tlenu według (Atkins, 2001).

Dwa niesparowane elektrony w stanie podstawowym znajdują się na dwóch zdegenerowanych antywiążących orbitalach $2\pi_g^*$ (schemat 1). Jako że możliwe są jedynie reakcje dozwolone spinowo, reaktywność tlenu jest zdeterminowana tą własnością. Aby cząsteczka tlenu w stanie trypletowym utleniła inną cząsteczkę i uległa dwuelektronowej redukcji, musiałaby przyjąć od utlenianej cząsteczki dwa elektrony. Zgodnie z prawami mechaniki kwantowej oba te elektrony musiałyby mieć równoległe spiny, antyrównoległe w stosunku do spinów dwóch niesparowanych elektronów na antywiążących orbitalach $2p\pi^*$. Ponieważ stan podstawowy znakomitej większości cząsteczek jest stanem singletowym, możliwości reakcji cząsteczki tlenu są ograniczone.

Znacznie bardziej reaktywny jest tlen singletowy, który powstaje w wyniku wzbudzenia cząsteczki na przykład w wyniku zaabsorbowania kwantu promieniowania. Całkowita czteroelektronowa redukcja cząsteczki tlenu prowadząca do utworzenia wody następuje w wyniku serii jedno lub dwuelektronowych procesów. Proces jest egzotermiczny ($\Delta G^\circ = -113.5$ kcal/mol, potencjał redukcji w pH=7 wynosi 0.813V (Jones *et al.*, 1979)). Dodanie jednego lub dwóch elektronów do obojętnej cząsteczki tlenu powoduje powstanie anionorodnika ponadtlenkowego ($O_2^{\bullet-}$) lub anionu nadtlenkowego (O_2^{2-}):



przy czym pierwszy, jednoelektronowy proces jest niekorzystny energetycznie. Cząsteczka tlenu jest słabym utleniaczem, jeżeli produktem jest anionorodnik ponadtlenkowy (czy rodnik wodoronadtlenkowy (ponadtlenkowy) HO_2^{\bullet}). Natomiast anionorodnik ponadtlenkowy jest silnym reduktorem. Proces przyłączania pierwszego elektronu jest endotermiczny a jego potencjał redukcji wynosi $-0.32V$ (Jones *et al.*, 1979).

Przyjmuje się, że pokonywanie pierwszego etapu może następować generalnie dwoma drogami: przez tworzenie kompleksów tlenu z jonami metali oraz w reakcjach z rodnikami. Rola jonu metalu w aktywacji cząsteczki tlenu może być wyjaśniona tworzeniem kompleksu metal-tlen, w którym następuje utlenienie metalu i redukcja skoordynowanej cząsteczki tlenu. Rodniki natomiast są bardzo reaktywnymi indywidualami chemicznymi i bardzo łatwo wchodzi w reakcję z tlenem np. tworząc rodniki nadtlenkowe ROO^{\bullet} .

Reakcje z udziałem tlenu cząsteczkowego nazywane są autooksydacją (Frost *et al.*, 1961; Sheldon *et al.*, 1981; Bartosz, 1995; Fossey *et al.*, 1995). Autooksydacja jest jedną z istotnych reakcji znanych w chemii. Odnosi się do utleniania większości organicznych i niektórych nieorganicznych związków chemicznych za pomocą tlenu cząsteczkowego w łagodnych warunkach temperaturowych (poniżej 150°C) i zwykle w stanie ciekłym (Frost *et al.*, 1961). Autooksydacja jest procesem złożonym, którego mechanizm determinuje sposób aktywacji cząsteczki tlenu. Opisane wyżej dwie drogi aktywacji cząsteczki tlenu znajdują swoje odzwierciedlenie w dwutorowym rozumieniu mechanizmu tego procesu.

3. Autooksydacja tlenków S(IV)

Problem utleniania S(IV) cieszy się od lat niesłabnącym zainteresowaniem wielu badaczy zasadniczo z dwóch powodów. Jednym z nich jest fakt, że S(IV) to jedno z głównych zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego, a drugim, że mechanizm utleniania tlenków siarki (IV) za pomocą cząsteczkowego tlenu wciąż pozostawia pewne niejasności. Utlenianie jest złożonym procesem i może przebiegać zarówno w fazie gazowej jak i w kroplach wody. Obecnie uważa się, że w fazie wodnej chmur czy deszczu ulega konwersji 50-80% troposferycznego SO₂ do H₂SO₄ i że właśnie ten proces jest głównie odpowiedzialny za powstawanie kwaśnych deszczy (Langner *et al.*, 1991; Warneck, 1996; Herrmann *et al.*, 2000).

Aktualny stan wiedzy (Brandt *et al.*, 1995; Warneck, 1996; Herrmann *et al.*, 2000) pozwala wyodrębnić kilka dróg utleniania S(IV) w atmosferze. Może ono przebiegać zarówno za pomocą silnych utleniaczy (H₂O₂, O₃, HClO, HNO₂, wodoronadtlenki) jak i tlenu atmosferycznego. Mechanizmy tych procesów są bardzo różnorodne, obejmują reakcje zachodzące z udziałem lub bez katalizatorów, rodników czy światła. Wzajemny ich udział zależny jest od wielu czynników, takich jak całkowity skład zanieczyszczeń występujących na danym terenie czy pora dnia. Według obszernego opracowania Herrmanna i współpracowników (2000) dominującym procesem konwersji S(IV) do S(VI) obliczanym dla obszarów miejskich w południe jest inicjowane przez rodniki (OH, Cl₂⁻, Br₂⁻) utlenianie tlenem atmosferycznym. Następnym, jednakże już z 10-krotnie mniejszą wydajnością jest utlenianie H₂O₂ i ozonem (75% : 25%).

Proces utleniania siarki (IV) ma ważne znaczenie w przemysłowych technologiach dotyczących procesów odsiarczania gazów spalinowych i odlotowych (Lancia *et al.*, 1996; O'Neill, 1997; Dunn *et al.*, 1998 i 1999; Scott *et al.*, 1999) powstających podczas spalania paliw a także podczas takich procesów przemysłowych jak produkcja kwasu siarkowego, rafinacja ropy naftowej czy topienie metali nieżelaznych.

Mieszanka SO₂ i O₂ z powodu swoich silnie utleniających właściwości używana jest w hydrometalurgii między innymi do re-oksydacji Fe²⁺ do Fe³⁺ przy ługowaniu minerałów (Zhang *et al.*, 2000a,b,c).

3.1. Mechanizm autooksydacji S(IV)

Utlenianie tlenków siarki(IV) (SO₂, HSO₃⁻, SO₃²⁻) rozpuszczonym w wodzie tlenem jest przedmiotem poważnych badań od ponad 100 lat. Mimo to wciąż pojawiają się nowe prace pozwalające wyjaśnić kolejne aspekty tego złożonego procesu. Sumaryczne równanie reakcji autooksydacji tlenków S(IV) jest relatywnie proste:

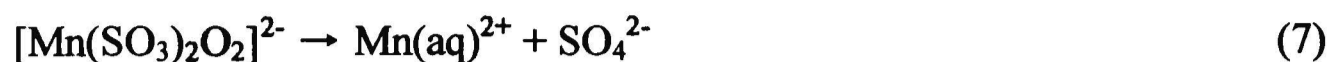
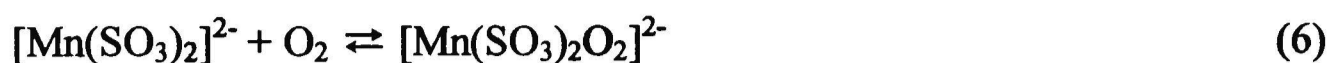


Natomiast złożony mechanizm reakcji 3 rozpatrywany jest w kategoriach mechanizmu nierodnikowego (Basset *et al.*, 1951; Freiberg, 1975; Ibusuki *et al.*, 1984; Siskos *et al.*, 1984; Conklin *et al.*, 1988; Kraft *et al.*, 1989a,b) lub łańcuchowego mechanizmu rodniowego (Bäckström, 1934; Barron *et al.*, 1966; Fuzzi, 1978; Pasiuk-Bronikowska *et al.*, 1992; Brandt *et al.*, 1994; Ziajka *et al.*, 1994; Berglund *et al.*, 1995; Fronaeus *et al.*, 1998), zależnie od przyjmowanego sposobu aktywacji cząsteczki tlenu.

Mechanizm nierodnikowy. Generalnie w mechanizmie nierodnikowym postuluje się powstawanie kompleksów jonów metalu z jonami siarczynowymi, które następnie w wyniku wewnątrz-cząsteczkowej reakcji przeniesienia elektronu od skoordynowanej siarki do tlenu poprzez jon metalu (np. Mn²⁺) rozpadają się z utworzeniem jonów siarczanowych. Mechanizm taki zaproponowali Basset i Parker (1951) dla reakcji katalizowanej jonami manganu (schemat 2)

Schemat 2. Mechanizm nierodnikowy według Basseta i Parkera (1951)





Podobne mechanizmy proponowane były także później (Siskos *et al.*, 1984; Ibusuki *et al.*, 1984; Kraft *et al.*, 1989a,b). Nie tłumaczą one jednak wyników niektórych eksperymentów, jak na przykład silnego inhibitującego wpływu zmiataczy rodników, czy silnego przyspieszającego wpływu jonów metali przejściowych na wyższym stopniu utlenienia.

Podstawowy mechanizm rodnikowy. Zasadniczym, przekonywującym dowodem, że autooksydacja tlenków S(IV) przebiega według mechanizmu rodnikowego, było stwierdzenie inhibitującego działania różnych alkoholi oraz etylenodwuaminy, związków znanych jako zmiatacze rodników. Pierwsze obserwacje na ten temat można znaleźć już w pracach, które ukazały się ponad wiek temu lub niewiele później (np. Bigelow, 1898; Titow, 1903; Bäckström, 1927; Alyea i Bäckström, 1929). W większości późniejszych prac podtrzymywany jest pogląd, że autooksydacja S(IV) przebiega według mechanizmu wolnorodnikowego. Ważnym argumentem przemawiającym za mechanizmem rodnikowym było odkrycie przez Ziajkę i Warnecka (1994), że z benzenu dodanego do roztworu, w którym przeprowadzane jest utlenianie S(IV) powstaje fenol, produkt rodnikowej reakcji utleniania benzenu. Kolejnym dowodem na korzyść mechanizmu rodnikowego był zaobserwowany przez Berglunda i van Eldika (1993) silny dodatni wpływ, jaki na kinetykę procesu wywiera dodanie do układu zawierającego S(IV), O₂ i metal na niższym stopniu utlenienia, jonów metalu na wyższym stopniu utlenienia. Zachowanie takie dobrze opisuje mechanizm wolnorodnikowy.

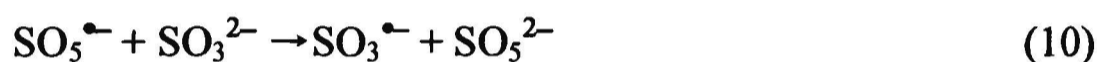
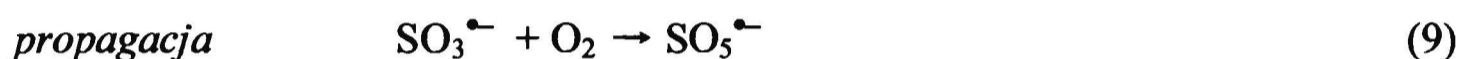
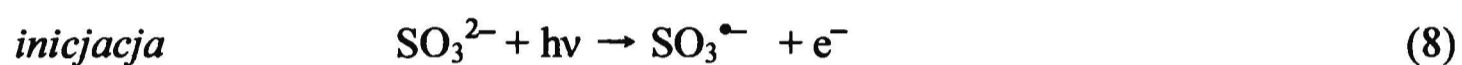
Kolejne próby opisu tego mechanizmu wywodzą się w zasadzie z mechanizmu fotoindukowanej reakcji utleniania siarczynów po raz pierwszy opublikowanego przez Bäckströma (1934).

Bäckström wyróżnia 4 etapy reakcji (schemat 3):

- *inicjację* - w etapie inicjacji następuje pod wpływem fotonów wytwarzanie z anionu siarczynowego anionorodników siarczynowych $\text{SO}_3^{\bullet-}$, które zapoczątkowują łańcuch;

- *propagację* – w etapie propagacji następuje rozwijanie łańcucha poprzez wytwarzanie nowych rodników (anionorodniki nadtlenojednosiatkowe $\text{SO}_5^{\bullet-}$) lub odtwarzanie rodników powstających w inicjacji (anionorodniki siarczynowe $\text{SO}_3^{\bullet-}$);
- *tworzenie produktu* – w etapie tym zachodzi reakcja pomiędzy jonem siarczynowym i jonem nadtlenojednosiatkowym dając jon siarczanowy będący produktem końcowym;
- *terminację* – w etapie terminacji łańcuch zostaje zakończony w wyniku rekombinacji anionorodników siarkotlenowych

Schemat 3. Mechanizm rodnikowy według Bäckströma, 1934



Właściwie do dzisiaj opis tego mechanizmu stanowi główny szkielet, wokół którego pojawiają się nowe elementy wynikające z obserwacji poczynionych przez późniejszych badaczy.

Bardziej szczegółowa analiza przedstawionych wyżej etapów w świetle współczesnej literatury prowadzi do następujących uogólnień:

Inicjacja. W reakcji inicjacji z jonów siarczynowych SO_3^{2-} lub HSO_3^- powstają rodniki $\text{SO}_3^{\bullet-}$. Może to nastąpić na skutek:

- wybicia elektronu z cząsteczki przez kwant promieniowania np. w wyniku fotolizy (reakcja 8) (Bäckström, 1927; Deister *et al.*, 1990; Fischer *et al.*, 1996), radiolizy (Huie *et al.*, 1987; Buxton *et al.*, 1993);

- homolitycznego rozpadu związku z wiązaniem o niskich energiach np. nadtlenków, indukowanego głównie termicznie lub fotolitycznie:



- przeniesienia elektronu w reakcji z jonami metali przejściowych na wyższych stopniach utlenienia:



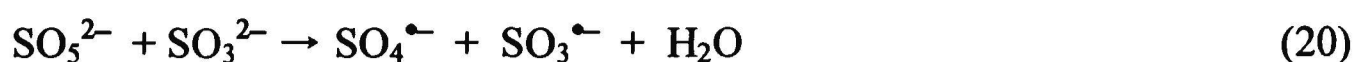
- poprzez istniejące już rodniki wytworzone w innych reakcjach (inicjacja wieloetapowa), np. Georgii *et al.* (1999):



Wśród metali przejściowych aktywność katalityczną w autooksydacji S(IV) przejawiają jony: Fe (Fuzzi, 1978; Huss *et al.*, 1982a,b; Grgič *et al.*, 1991; Brandt *et al.*, 1994,1997,1998; Ziajka *et al.*, 1994; Fronaeus *et al.*, 1998), Mn (Coughanowr *et al.*, 1965; Pasiuk-Bronikowska *et al.*, 1981,2000; Huss *et al.*, 1982a; Grgič *et al.*, 1991; Berglund *et al.*, 1993,1994,1995; Connick *et al.*, 1996; Fronaeus *et al.*, 1998) i Co (Chen *et al.*, 1972; Pasiuk-Bronikowska *et al.*, 1992a,b,1995), Cu (Anast *et al.*, 1981; Grgič *et al.*, 1991), a nawet Ni (Brandt *et al.*, 1995). Aby wykazywać aktywność katalityczną w reakcji autooksydacji metal powinien występować na co najmniej dwóch stopniach utlenienia M^{n+1} i M^{n+} . Jon metalu na wyższym stopniu utlenienia, reagując z jonem siarczynowym, ulega redukcji tworząc anionorodnik siarczynowy (reakcja 16). Utlenianie zredukowanego jonu metalu w katalitycznie aktywną formę regeneruje inicjator. Oba te procesy stanowią cykl redoks wewnętrznych przemian katalizatora. Z wielu ostatnich badań (Brandt *et al.*, 1994,1995; Berglund *et al.*, 1994,1995; Connick *et al.*, 1996; Fronaeus *et al.*, 1998) wynika, że katalizowaną autooksydację S(IV) należy rozpatrywać w kategoriach wspólnego mechanizmu utleniania S(IV) i cyklu przemian redoks katalizatora.

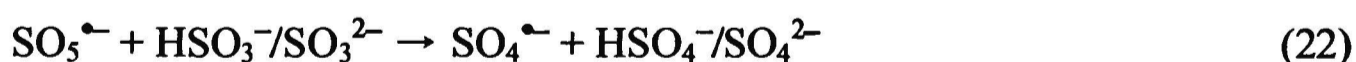
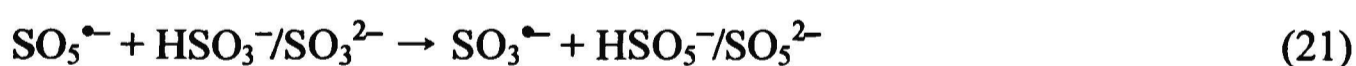
W przypadku reakcji niekatalizowanej, według Connicka i współpracowników (1995), za inicjację odpowiada para reakcji 19 i 20,





z których pierwsza jest bardzo wolna. Mechanizm ten tłumaczy, co prawda niewielkie prędkości reakcji niekatalizowanej, jednak w świetle możliwości zachowań tlenu wynikających z jego budowy elektronowej (rozd. 2), wydaje się słuszniejsze przyjęcie poglądu Husa *et al.*, (1978) i Lima *et al.*, (1982), że za obserwowany przebieg reakcji odpowiedzialna jest kataliza na śladowych ilościach, które umykają dostępnym metodom analitycznym.

Propagacja (rozwijanie łańcucha). Radniki $\text{SO}_3^{\bullet-}$ powstające w wyżej omówionych reakcjach (8, 15-18) ulegają następnie przemianom, prowadzącym poprzez inne nośniki łańcucha (inne radniki siarkotlenowe) do odtwarzania radników inicjujących. W mechanizmie Bäckströma innymi nośnikami łańcucha są radniki $\text{SO}_5^{\bullet-}$ (porównaj reakcje 9 i 10). W toku dalszych badań nad autooksydacją S(IV), udowodniono eksperymentalnie występowanie jeszcze innego nośnika łańcucha, a mianowicie radnika $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (Doligotti *et al.*, 1967; Hayon *et al.*, 1972). Stosując metodę fotolizy błyskowej wykazano, że niektóre alkohole (np. metanol, etanol, alkohol izopropylowy) znane jako selektywne zmiatacze radników $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (a niereaktywne zarówno w stosunku do $\text{SO}_3^{\bullet-}$ jak i $\text{SO}_5^{\bullet-}$) gwałtownie hamują autooksydację S(IV) (Doligotti *et al.*, 1967; Hayon *et al.*, 1972). Stwierdzono ponadto, że radniki $\text{SO}_3^{\bullet-}$ powstają nie tylko z jonów SO_3^{2-} , lecz również z jonów HSO_3^- (Fischer *et al.*, 1992). W związku z powyższym, mechanizm Bäckströma został rozszerzony przez wprowadzenie następujących reakcji 21-23:



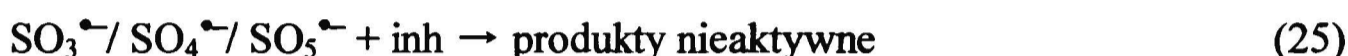
Do tej pory nie rozstrzygnięto jednoznacznie w jakim stosunku $\text{SO}_5^{\bullet-}$ ulega przereagowaniu na radniki $\text{SO}_3^{\bullet-}$ według reakcji 21 i na radniki $\text{SO}_4^{\bullet-}$ według reakcji 22.

Terminacja. Reakcje terminacji łańcucha autooksydacji S(IV) z reguły angażują radniki siarkotlenowe i prowadzą do produktów nieaktywnych w etapach reakcji łańcuchowej.

Znane są dwa typy terminacji: reakcje rodnik-rodnik oraz reakcje rodnik-cząsteczka związku inhibitującego reakcję, nazywanego 'zmiataczem rodników'. Reakcje rodnik-rodnik są egzotermiczne z energią aktywacji prawie równą zero i szybkością bliską szybkości dyfuzji (Fossey *et al.*, 1995). Reakcjami tego typu terminacji w autooksydacji S(IV) są reakcje 12-14, oraz analogiczne reakcje z udziałem rodnika reakcje $\text{SO}_4^{\bullet-}$ na przykład reakcja 24



Reakcja rodnika z cząsteczką związku inhibitującego (inh) (reakcja 25) może zachodzić według różnych mechanizmów (Pasiuk-Bronikowska *et al.*, 1989) i prowadzić do wielu, często niezidentyfikowanych produktów (Neta *et al.*, 1988).



Cykl redoks wewnętrznych przemian katalizatora. Jak zaznaczono w poprzednim podrozdziale, regeneracja inicjatora stanowi ważną część wewnętrznych przemian katalizatora (Pasiuk-Bronikowska *et al.*, 1992,1994; Berglund *et al.*, 1993; Brandt *et al.*, 1994). W procesie regeneracji zredukowana forma metalu jest utleniana do formy wyjściowej. Może to następować dzięki obecności w roztworze tlenu cząsteczkowego (reakcja 26), rodników (reakcje 27,28) czy jonów nadtlenkowych (reakcja 29).

Sumaryczne równanie reakcji utleniania zredukowanej formy metalu za pomocą tlenu cząsteczkowego przedstawia równanie 26:

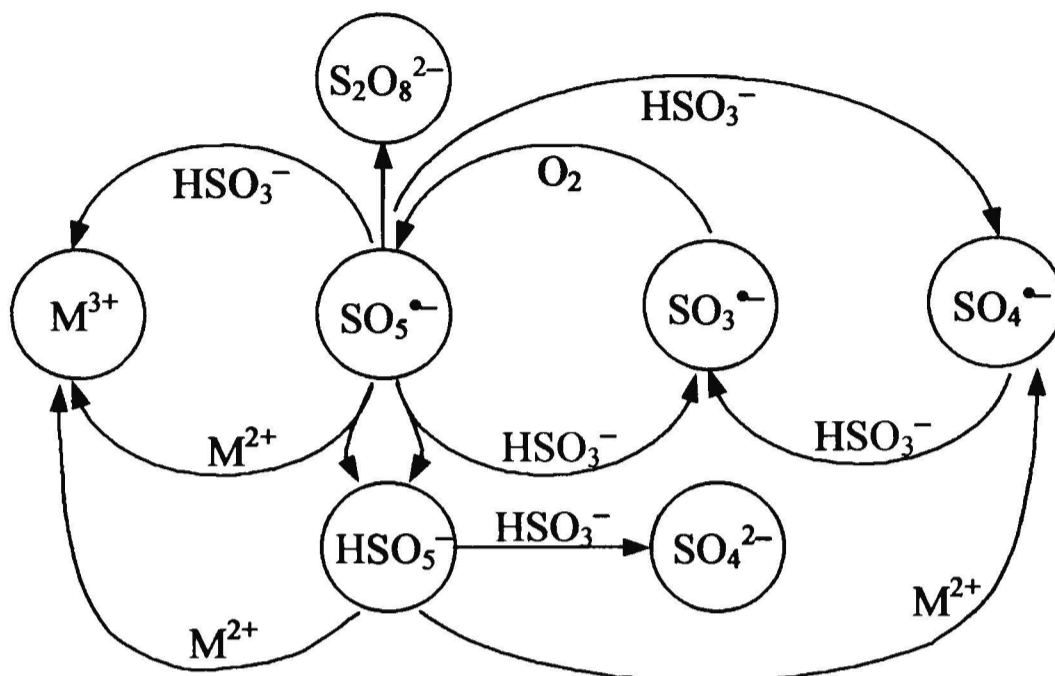


Mechanizm tej reakcji zaproponowany został przez Pasiuk-Bronikowską i współpracowników (1989, 1992). Zakłada on występowanie zhydrolizowanego dimeru $\text{M}^{n+}\text{H}_2\text{OM}^{n+}$, jako indywiduum bezpośrednio reagującego z tlenem cząsteczkowym, pełniącemu tym samym istotną rolę w procesie autooksydacji.

Powstające w reakcji autooksydacji rodniki $\text{SO}_5^{\bullet-}$, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ i jon HSO_5^- są lepszymi utleniaczami niż tlen cząsteczkowy. Znane są następujące reakcje 27-29:



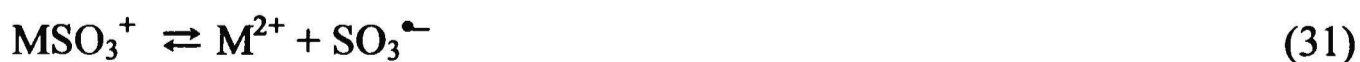
Ponieważ cząstki te mogą utleniać zarówno jony metalu M^{n+} jak i jony SO_3^{2-}/HSO_3^- , powoduje to występowanie dwóch połączonych, wzajemnie zależnych procesów (schemat 4).

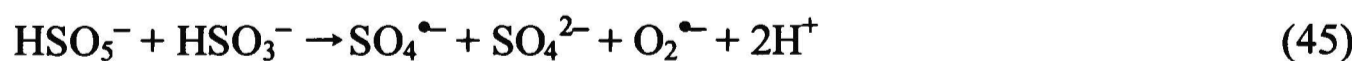
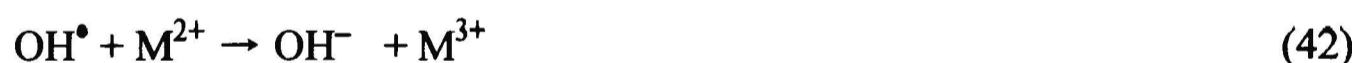


Schemat 4. Przybliżony mechanizm połączonego utleniania HSO_3^- i M^{2+} (Warneck, 1993).

Schemat przedstawiony powyżej jest w dużym stopniu przybliżeniem, gdyż zawiera jedynie główne indywidua biorące udział w złożonym procesie. Nie uwzględnia na przykład różnych form terminacji, czy wpływu obecności innych rodników (np. $O_2^{\bullet-}$, $^{\bullet}OH$).

Rozwinięty mechanizm wolnorodnikowy. Ostatnio modelowanie komputerowe wykorzystywane jest jako ważne narzędzie w badaniu mechanizmów reakcji złożonych, szczególnie gdy nie jest możliwe otrzymanie analitycznego rozwiązania. Brandt wraz z grupą współpracowników (1994), wykorzystując tę metodę, zaproponowali mechanizm reakcji autooksydacji katalizowanej jonami Fe(III) (w zakresie pH gdzie dominującą formą S(IV) jest HSO_3^{2-}):



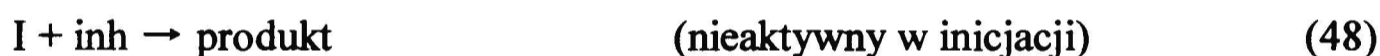
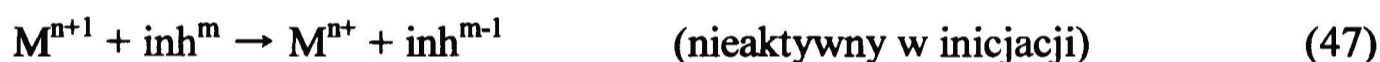
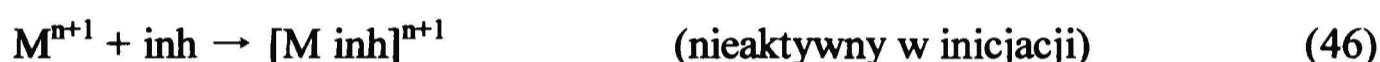


Zastosowanie tej metody pozwoliło zweryfikować stałe szybkości poszczególnych etapów oraz wyeliminować reakcje mniej istotne biorąc pod uwagę kinetykę całego procesu. Niedogodność metody modelowania komputerowego stanowi ograniczona

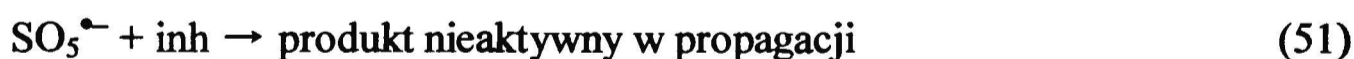
dostępność rzetelnych danych szybkości i danych termodynamicznych (stałych równowagi i szybkości).

Związki inhibujące autooksydację S(IV). Badania dotyczące inhibującego wpływu niektórych organicznych substancji na szybkość utleniania S(IV) prowadzone są od szeregu lat. Prace na ten temat dotyczą między innymi takich związków jak: etanol (Aleya *et al.*, 1929; Bigelow, 1898), hydrochinon (Lim *et al.*, 1982), alkohol tert-butyłowy (Ziajka *et al.*, 1994), szczawiany (Buxton *et al.*, 1998; Grgic *et al.*, 1998,1999; Wolf *et al.*, 2000), α -pinen (Ziajka *et al.*, 1998,1999a,b), sobrerol (Pasiuk-Bronikowska 1988,1999). Jak wynika z tych badań, inhibicja autooksydacji S(IV) może zachodzić poprzez (Pasiuk-Bronikowska *et al.*, 1992; Rudzinski *et al.*, 2000):

- „dezaktywację” inicjatora (jon metalu lub I) w wyniku jego kompleksowania (reakcja 46), redukcji (reakcja 47) czy zużycia w jakiejś innej reakcji (reakcja 48) w wyniku czego reagent staje się nieaktywny w inicjacji



- zmiatanie rodników siarkotlenowych poprzez przerwanie łańcucha wolnorodnikowej reakcji i skierowanie jej na tory terminacji (reakcje 49,50,51).



gdzie inh - oznacza cząsteczkę związku inhibującego.

Aby spowolnić czy zatrzymać reakcję utleniania potrzebna jest bardzo niewielka ilość substancji inhibującej i jej przemiany rzadko były dyskutowane. Wynikało to zasadniczo z dwóch powodów: po pierwsze reagent mógł być regenerowany we wtórnych procesach a po drugie ilość produktów przemian tego związku uwzględniając reakcje wtórne mogła być zbyt duża, co biorąc pod uwagę jego niewielkie początkowe stężenie dawało wartości niemierzalne. Inne prace pokazały, że inhibicja autooksydacji S(IV) przez alkohole wiąże się z ich utlenianiem (Aleya *et al.*, 1929), utlenianie

siarczynu w obecności związków zawierających wiązania nienasycone powoduje addycję siarczynu do podwójnego wiązania (Kharasch *et al.*, 1938), z benzenu dodanego do roztworu w którym przeprowadzane jest utlenianie S(IV) powstaje fenol, produkt rodnikowej reakcji utleniania benzenu (Ziajka *et al.*, 1994). W reakcji hydrochinonu z siarczynem w obecności tlenu mają miejsce dwa typy reakcji (Lim *et al.*, 1982): (a) utlenianie hydrochinonu przez rodniki siarkotlenowe i przez tlen cząsteczkowy oraz (b) sulfonowanie chinonu z utworzeniem sulfonowanego hydrochinonu.

Związki inhibujące reakcje autooksydacji nazywane są antyoksydantami (przeciwutleniaczami).

3.2. Kinetyka autooksydacji S(IV) a mechanizm rodnikowej reakcji łańcuchowej

Autooksydację S(IV) jako proces rodnikowy należy rozpatrywać w kategoriach nierozgałęzionej reakcji łańcuchowej.

Kinetyka reakcji łańcuchowej opisywana jest, podobnie jak w przypadku każdej reakcji złożonej, układem równań różniczkowych, których liczba jest równa liczbie liniowo niezależnych etapów reakcji. W przypadku nierozgałęzionej reakcji łańcuchowej liczbę tę można ograniczyć przez zastosowanie pewnych przybliżeń (Emanuel i Knorre, 1983; Pasiuk-Bronikowska, 1996):

Przybliżenie stanu stacjonarnego. Dla nietrwałych produktów przejściowych, jakimi są rodniki, stosuje się przybliżenie Bodensteina oparte na założeniu, że szybkości powstawania i zużywania rodników są sobie równe, a ich stężenie nie zmienia się w czasie trwania reakcji. Przybliżenie to jest tym bardziej uzasadnione, że stężenia rodników siarkotlenowych są małe w porównaniu ze stężeniami innych reagentów. Biorąc pod uwagę równania 9 i 10 zastosowanie przybliżenia Bodensteina prowadzi do następujących równań:

$$\frac{d[\text{SO}_3^{\cdot-}]}{dt} = r_i - r_{p1} + r_{p2} - r_t = 0 \quad (52)$$

$$\frac{d[\text{SO}_5^{\cdot-}]}{dt} = r_{p1} - r_{p2} = 0 \quad (53)$$

gdzie r_i , r_{p1} , r_{p2} , r_t – oznaczają, odpowiednio, szybkości etapu inicjacji, pierwszego etapu propagacji, drugiego etapu propagacji i etapu terminacji.

Z powyższego układu równań wynika, że w stanie stacjonarnym szybkość inicjacji jest równa szybkości terminacji łańcucha:

$$r_i = r_t \quad (54)$$

Z równania 53 otrzymuje się prostą zależność:

$$\frac{[\text{SO}_3^{\bullet-}]}{[\text{SO}_5^{\bullet-}]} = \frac{k_{p2}[\text{HSO}_3^{\bullet-}]}{k_{p1}[\text{O}_2]} \quad (55)$$

gdzie k_{p1} i k_{p2} – oznaczają odpowiednio stałe szybkości pierwszego i drugiego etapu propagacji (reakcje 9 i 10).

Odpowiednia długość łańcucha. Każdy rodnik powstający w inicjacji tworzy w propagacji łańcuch składający się z serii następujących po sobie cykli, w których zachodzi powtarzająca się sekwencja reakcji. Łańcuch kończy się, jeżeli którykolwiek z rodników zniknie w reakcji terminacji. Długością łańcucha, λ nazywamy liczbę cykli łańcucha propagacji wygenerowanych przez jeden rodnik powstały w reakcji inicjacji, co można inaczej zdefiniować jako stosunek szybkości tworzenia produktu do szybkości inicjacji:

$$\lambda = \frac{r_{\text{aut}}}{r_i} \quad (56)$$

gdzie r_{aut} jest szybkością autooksydacji S(IV) do S(VI).

Jeżeli łańcuch jest dostatecznie długi to w równaniu 52 można zaniedbać szybkości inicjowania i przerywania łańcucha w porównaniu z szybkościami reakcji rozwijania łańcucha.

Określenie etapu kontrolującego szybkość. Jeżeli etapem kontrolującym szybkość jest pierwszy etap propagacji (reakcja 9), to terminacja zachodzi według równania 12 z następującą szybkością:

$$r_{t1} = k_{t1} [\text{SO}_3^{\bullet-}]^2 \quad (57)$$

Wówczas szybkość autooksydacji r_{aut} opisuje zależność:

$$r_{\text{aut}} = k_{p1} [\text{SO}_3^{\bullet-}] [\text{O}_2] = k_{p1} \left(\frac{r_i}{k_{t1}} \right)^{1/2} [\text{O}_2] \quad (58)$$

Jeżeli etapem kontrolującym szybkość jest drugi etap propagacji, to szybkość terminacji wyraża równanie:

$$r_{t2} = k_{t2} [\text{SO}_5^{\bullet-}]^2 \quad (59)$$

stąd szybkość autooksydacji r_{aut} określona jest zależnością:

$$r_{\text{aut}} = k_{p2} [\text{SO}_5^{\bullet-}] [\text{SO}_3^{2-}] = k_{p2} \left(\frac{r_i}{k_{t2}} \right)^{1/2} [\text{SO}_3^{2-}]^{1/2} \quad (60)$$

Równanie 60 wielokrotnie potwierdzano doświadczalnie dla reakcji katalizowanych kobaltem, żelazem, miedzią i manganem (Barron i O'Hern 1966; Chen i Barron, 1972; Pasiuk-Bronikowska i Ziajka, 1989; Pasiuk-Bronikowska *et al.*, 1992; Pasiuk-Bronikowska i Bronikowski, 1994; Pasiuk-Bronikowska, 1996). Wówczas kinetykę inicjacji wyraża równanie:

$$r_i = k_i [\text{M}^{n+1}] [\text{SO}_3^{2-}] \quad (61)$$

Niekiedy o szybkości inicjacji decyduje jeden z etapów związany z cyklem redoks inicjatora (Pasiuk-Bronikowska *et al.*, 1992; Berglund *et al.*, 1993, 1994; Brandt *et al.*, 1994; Pasiuk-Bronikowska i Bronikowski, 1994; Brandt i van Eldik, 1998). Pasiuk-Bronikowska i Bronikowski (1994) wykazali, że zarówno w przypadku utleniania jonu metalu na niższym stopniu utlenienia M^{2+} tlenem cząsteczkowym (reakcja 62), jak i za pomocą rodników $\text{SO}_5^{\bullet-}$ (reakcja 63), możemy uzyskać całkiem proste równania kinetyczne.



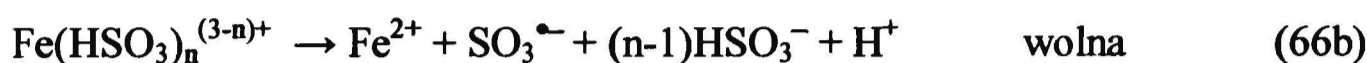
Gdy stężenie rodników $\text{SO}_5^{\bullet-}$ jest względnie małe, utlenianie metalu na niższym stopniu utlenienia zachodzi według reakcji 62. Wtedy dla przypadku opisanego równaniem 63 szybkość autooksydacji wynosi

$$r_{\text{aut}} = k_{p2} \left(\frac{k_{\text{ox}}}{k_{t2}} \right)^{1/2} [\text{M}^{3+}]^{1/2} [\text{SO}_3^{2-}]^{3/2} \quad (64)$$

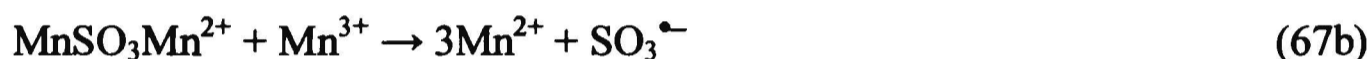
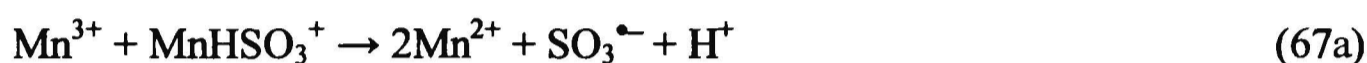
Gdy regeneracja inicjatora zachodzi według równania 63 to szybkość autooksydacji

$$r_{\text{aut}} = k_{p2} \left(\frac{k_+}{k_{t2} [\text{SO}_3^{2-}]^{1/2}} \right) [\text{M}^{3+}]^{1/2} [\text{SO}_3^{2-}]^{3/2} \quad (65)$$

Znaczący wpływ na szybkość inicjacji przypisuje się kinetyce powstawania kompleksów metali przejściowych (Fe, Mn, Cu) z siarczynem. W autooksydacji tlenków S(IV) katalizowanej jonami żelaza(III) rodniki $\text{SO}_3^{\bullet-}$ powstają w reakcji złożonej (Brandt *et al.*, 1994; Brandt i van Eldik, 1998):



przy czym $n = 1, 2, 3$ a etapem kontrolującym szybkość jest połączony z przemianą redoks rozpad kompleksu żelazo(III)-siarczyn. Dla reakcji katalizowanej jonami manganu(II) postuluje się tworzenie rodników $\text{SO}_3^{\bullet-}$ zależnie od pH w reakcjach 67a lub 67b (Berglund *et al.*, 1993, 1994):



W przypadku, gdy w środowisku reakcji obecne są związki (Z) zdolne zmiatać rodniki np. $\text{SO}_5^{\bullet-}$, szybkość terminacji r_{tz} określa równanie 68 (Pasiuk-Bronikowska *et al.*, 2001)



$$r_{tz} = k_{tz} [\text{SO}_5^{\bullet-}][\text{Z}] \quad (69)$$

Mówimy wtedy o terminacji liniowej (biorąc pod uwagę stężenie rodników) w odróżnieniu od terminacji kwadratowej opisanej równaniami 57 czy 59.

Równanie kinetyczne wyznaczone dla przypadku opisanego równaniem 64 zmieni się wówczas następująco:

$$r_{\text{aut}} = k_{p2} \frac{k_{\text{ox}} [\text{M}^{3+}][\text{SO}_3^{2-}]^2}{k_z [\text{Z}]} \quad (70)$$

3.3. Kinetyka autooksydacji S(IV) katalizowanej jonami manganu

Jak wynika ze złożoności wyżej omówionego mechanizmu autooksydacji tlenków S(IV), należy oczekiwać różnych form równania kinetycznego tej reakcji, zależnie od

warunków doświadczeń. W tabeli 1 porównano równania kinetyczne autooksydacji S(IV) katalizowanej jonami manganu(II) wyznaczone przez różnych badaczy.

Zmiana warunków doświadczenia może na przykład powodować zmianę etapu kontrolującego szybkość. Różnice w przedstawionych równaniach mogą również wynikać z różnych sposobów inicjacji. Inny przykład wpływu warunków doświadczeń na postać równania kinetycznego stanowią wyniki uzyskane przez Berglunda i współpracowników (1993). Równanie kinetyczne wyznaczone przez tych badaczy dla procesu prowadzonego w roztworze o pH 4 ma dodatkowy człon (kwadratowa zależność od stężenia manganu(II)) w porównaniu z równaniem kinetycznym uzyskanym dla procesu prowadzonego w roztworze o pH 2.4. Pojawienie się tego członu jest związane z tworzeniem się kompleksu ($\text{Mn}(\text{SO}_3)\text{Mn}^{2+}$), który nie występuje w roztworach bardziej kwaśnych. Inną przyczyną pewnych różnic w równaniach kinetycznych, szczególnie dotyczącą wartości stałych szybkości, jest swoista czułość reakcji na obecność zanieczyszczeń, zwłaszcza jonów metali przejściowych, które mogą działać jako aktywne katalizatory procesu autooksydacji (Huss *et al.*, 1978).

Tabela 1. Równania kinetyczne wyznaczone dla katalizowanej jonami manganu(II) autooksydacji siarki (IV)
w roztworze wodnym.

Równanie	Stężenie		pH	Źródło
	Mn(II), M*10 ⁻⁶	S(IV), M*10 ⁻³		
12	700-6600	1.2-2.3	~2.5-3	Coughanowr <i>et al.</i> , 1965 ^e
$4.2 \times 10^{-5} [\text{Mn(II)}]^{0.5}$	0.1-5	1	3-5	Wilkosz <i>et al.</i> , 1991
$0.41 [\text{Mn(II)}]^{1.25}$	5-10	1	3-5	Wilkosz <i>et al.</i> , 1991
$6 \times 10^2 [\text{Mn(II)}]^{1.7-2.0}$	3-80	1-10	2.5-3.5	Hoather <i>et al.</i> , 1934 ^a
$420 [\text{Mn(II)}]^2$	40-100	1.2-2.3	~2.5-3	Coughanowr <i>et al.</i> , 1965 ^a
$5.1 \times 10^3 [\text{Mn(II)}][\text{S(IV)}]$	1-4	0.004-0.015	3-6	Ibusuki <i>et al.</i> , 1984
$2.5 \times 10^{-2} [\text{Mn(II)}][\text{S(IV)}]^{0.65}$	1.8-7	0.1	3-6	Grgič <i>et al.</i> , 1991
$1.3 \times 10^{-5} [\text{Mn(II)}]/[\text{H}^+]$	231-414	0.13-1.9	1.4-2	Neytzell deWilde <i>et al.</i> , 1958
$4.7 [\text{Mn(II)}]^2 / [\text{H}^+]$	10-1000	0.1-1	0-3	Martin, 1984
$1.34 \times 10^{-2} [\text{Mn(II)}]/[\text{H}_2\text{SO}_4]$	1000-3000	wysokie	kwaśne	Hartley, 1973

cd. tabeli 1

Równanie	Mn(II), M*10 ⁻⁶	S(IV), M*10 ⁻³	pH	Źródło
$k_1[\text{Mn(II)}]^2 + k_2[\text{Mn(II)}][\text{HSO}_3^-]$	10-1000	1-150	0.5-4	Huss <i>et al.</i> , 1982 ^b
$[\text{Mn(II)}]^2 / (2,67 \times 10^{-4} + 3.3 \times 10^{-3} [\text{H}_2\text{SO}_4])$	892-6370	wysokie	kwaśne	Pasiuk-Bronikowska <i>et al.</i> , 1981
$25[\text{Mn(II)}][\text{S(IV)}]/[\text{H}^+]$	10-1000	<10 ⁻³	0-3	Martin, 1984
$43 [\text{O}_2][\text{S(IV)}]^{0.5}[\text{Mn(II)}]^{0.5}$	10-75	0.4-5	5	Pasiuk-Bronikowska <i>et al.</i> , 2000
$[\text{Mn(II)}]^2[\text{O}_2] / (1.2 + 0.198[\text{O}_2][\text{H}_2\text{SO}_4])$	892-6370	wysokie	kwaśne	Pasiuk-Bronikowska <i>et al.</i> , 1981
$3.5 \times 10^{-3} [\text{HSO}_3^-]^2 + 1.23 [\text{HSO}_3^-][\text{Mn(II)}] + 89.6 [\text{Mn(II)}]^2$	1-140	1.5-12	4.5	Connick <i>et al.</i> , 1996
$C(\text{HSO}_3^-)(3.3 \times 10^{-2} ([\text{Mn(II)}] + 34[\text{Mn(II)}]^2) / (5 \times 10^{-5} + [\text{Mn(II)}]))$	1-1500	0.023	4.0	Berglund <i>et al.</i> , 1993 ^c
$1.3 \times 10^6 [\text{Mn(II)}]C(\text{HSO}_3^-) ([\text{Mn(III)}]_o + [\text{Fe(III)}]_o) / (0.33 \times 10^{-4} + [\text{HSO}_3^-] + [\text{Mn(II)}])$	1-1500	0.023	2.4	Berglund <i>et al.</i> , 1993 ^{c,d}
$1.6 \times 10^{-4} [\text{Mn(II)}]/[\text{H}^+] + 21 [\text{Mn(II)}]^2 / (1 + 9.3 \times 10^4 [\text{S(IV)}][\text{H}^+]) + 9.8 \times 10^{-2} [\text{Mn(II)}][\text{H}^+][\text{S(IV)}] / (1 + 8.9 \times 10^3 [\text{S(IV)}])$	1-1000	0.05-4	0-2	Collins, 1987

a – stałe szybkości przeliczone przez Collinsa 1987

b – k1, k2 są funkcją siły jonowej

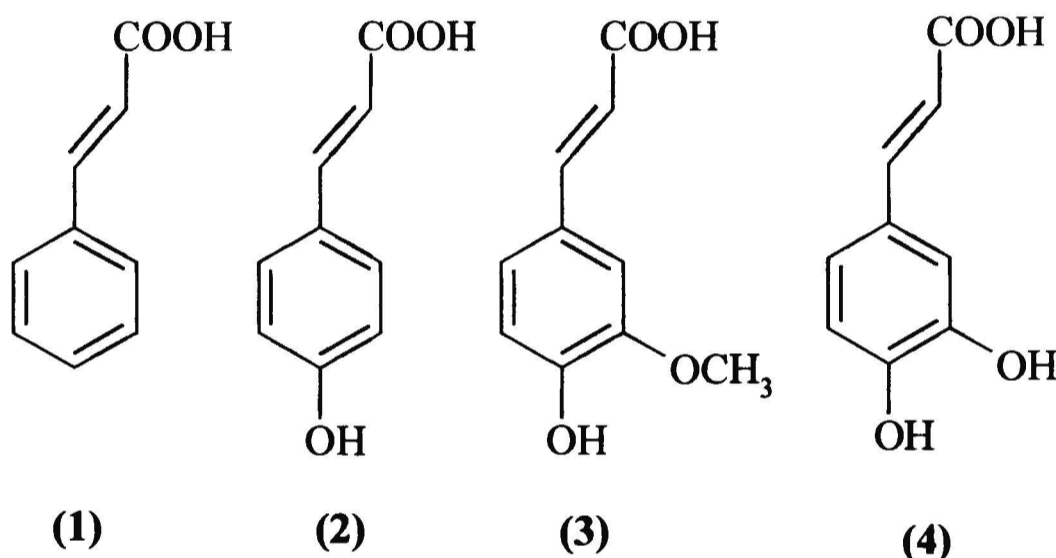
c – $C(\text{HSO}_3^-) = [\text{HSO}_3^-] + [\text{MnHSO}_3^+]$

d – $[\text{Mn(III)}]_o$, $[\text{Fe(III)}]_o$ – stężenia początkowe Mn(III) i Fe(III)

e – wartość wyliczona przez autora niniejszej pracy

4. Autooksydacja kwasu kawowego

Jedną z grup polifenoli stanowią pochodne kwasu cynamonowego (3-fenylopropenowego) (schemat 5) (Wilska-Jeszka, 1994). Występującym powszechnie w roślinach związkiem należącym do tej grupy jest kwas kawowy (3-(3,4-dihydroksy)fenylopropenowy). Kwas kawowy jest jednym z kwasów fenolowych szeroko rozpowszechnionych, między innymi w ziarnach kawy, ziemniakach, owocach, liściach tytoniu i winach (Ho, 1992). Jest używany jako model naturalnie występujących polifenoli zawierających strukturę *orto*-dihydroksylową (np. kwasów chlorogenowego i kaftarowego czy odpowiednich flawonoidów) (Cilliers i Singleton, 1989; Fulcrand *et al.*, 1994; Garcia *et al.*, 1996).



Schemat 5. Kwas cynamonowy i wybrane jego pochodne: (1) - kwas cynamonowy, (2) - kwas *p*-kumarowy, (3) - kwas ferulowy, (4) - kwas kawowy.

4.1. Utlenianie kwasu kawowego tlenem molekularnym

Z uwagi na powszechność polifenoli w organizmach roślinnych, można je odnaleźć we wszystkich materiałach pochodzenia roślinnego, a ich obecność jest jednym ze wskaźników jakości danego pokarmu czy napoju. Gdy mechanicznie uszkodzimy owoc czy warzywo, zawarte w nim polifenole ulegną reakcji enzymatycznego utlenienia za pomocą obecnych w owocach enzymów zwanych fenolazami (katecholaza, lakkaza), co przejawia się jako brunatnienie powierzchni uszkodzonej. Proces ten ma miejsce zarówno w świeżych owocach czy warzywach, jak i w produkowanych z nich sokach,

zwłaszcza w pierwszych etapach procesu ich przetwarzania. W przypadku pokarmów roślinnych już przetworzonych, gdzie enzymy zostały usunięte lub dezaktywowane, utlenianie polifenoli zachodzi na drodze nieenzymatycznej autooksydacji (Cilliers i Singleton, 1989,1990a,b,1991; Tulyathan *et al.*, 1989; Clapp *et al.*, 1990; Fulcrand *et al.*, 1994; Hapiot *et al.*, 1996; Rice-Evans *et al.*, 1996; Stadler *et al.*, 1996).

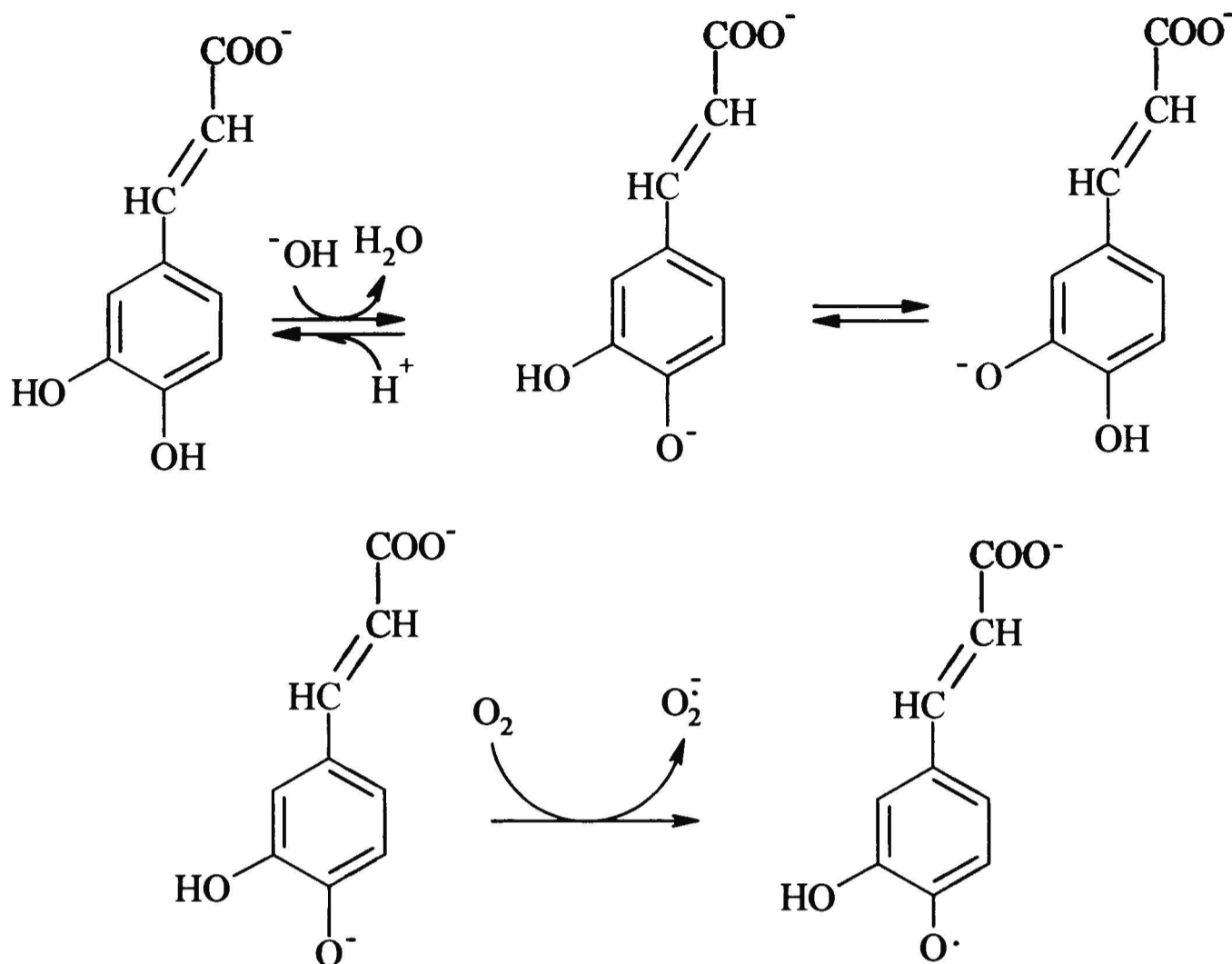
Pierwszym etapem utleniania polifenoli zawierających strukturę *o*-dihydroksylową jest utworzenie odpowiednich wysoce reaktywnych *o*-chinonów, które mogą dalej reagować w różny sposób, zgodnie ze swoimi elektrofilowymi i utleniającymi własnościami. Jako elektrofile tworzą one addukty z różnymi nukleofilowymi substancjami, jako utleniacze mogą utleniać substancje o niższym potencjale redox ulegając przy tym redukcji do wyjściowych związków fenolowych. Przy braku takich substancji *o*-chinony mogą kondensować z odpowiednimi hydrochinonami i polimeryzować (Fulcrand *et al.*, 1994). Kondensacja zachodzi albo poprzez addycję typu Michaela albo poprzez mechanizm angażujący jako produkty przejściowe rodniki semichinonowe.

Szybkość utleniania kwasu kawowego rośnie ze wzrostem pH (Cilliers i Singleton, 1989,1990; Fulcrand *et al.*, 1994). Ilustrują to dane Cilliersa i Singletona (1989) uzyskane dla temp 20°C (tabela 2).

Tabela 2. Wartości stałej szybkości *k* utleniania kwasu kawowego (jak dla reakcji pierwszego rzędu).

pH	4	5	6	7	8
$k * 10^7 s^{-1}$	1.4	2.5	10	31.9	61.1

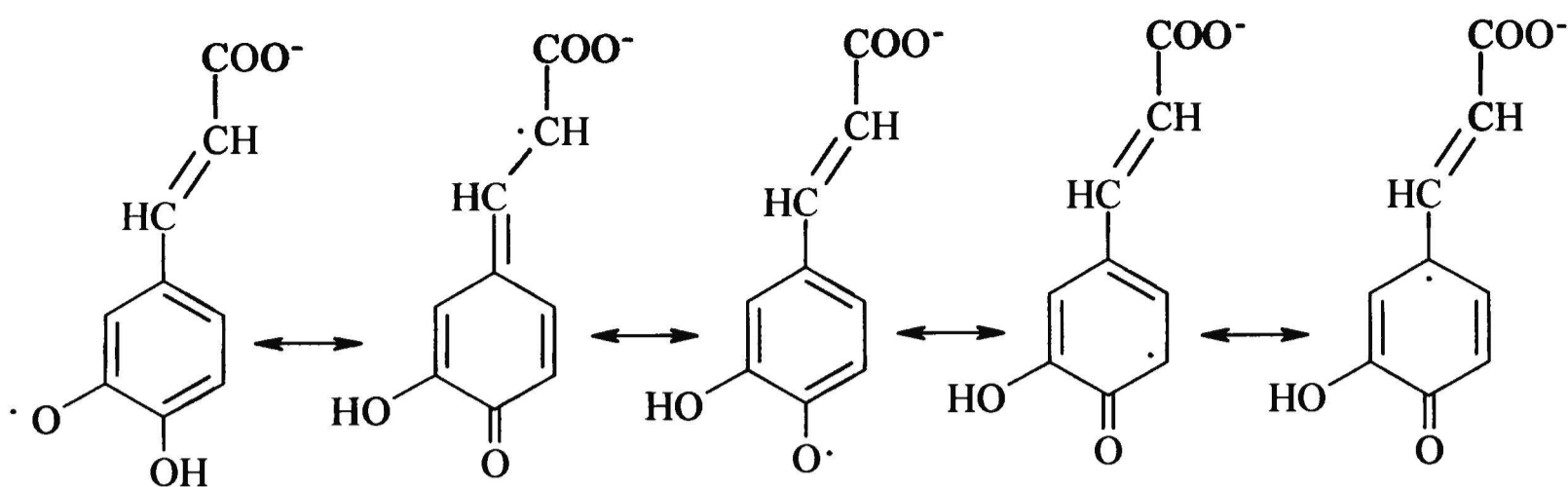
Ze względu na tę zależność uważa się, że czynnikiem kontrolującym szybkość utleniania jest stężenie anionu fenolanowego, który tworzy się w pierwszym etapie procesu zgodnie z mechanizmem zaproponowanym przez Cilliersa i Singletona (1991). W przypadku kwasu kawowego wartość pKa dla dysocjacji pierwszej grupy hydroksylowej wynosi 9.5. Utworzone w ten sposób aniony fenolanowe reagują poprzez przeniesienie ładunku (charge transfer) z trypletowym tlenem tworząc semichinony, które podlegają dalszym reakcjom. Trypletowy tlen w tym procesie przyłącza elektron, w wyniku czego powstaje anionorodnik ponadtlenkowy (schemat 6).



Schemat 6. Początkowy etap utleniania kwasu kawowego: tworzenie anionu fenolanowego oraz *o*-semichinonu.

Istnienie semichinonu jako związku pośredniego w mechanizmie potwierdzają również prace Hapiota i współpracowników (1996). Badając utlenianie kwasu kawowego metodami elektrochemicznymi oraz za pomocą radiolizy impulsowej zaobserwowali oni, że utlenianie kwasu kawowego prowadzi poprzez dysproporcjonowanie rodnika *o*-semichinonowego (rodnik fenoksyłowy, aryloksyłowy) do utworzenia odpowiadającego mu *o*-chinonu (szczególnie przy niższych pH).

Powstały z kwasu kawowego rodnik *o*-semichinonowy jest stabilizowany dzięki możliwości delokalizacji niesparowanego elektronu (schemat 7). Badanie przy użyciu radiolizy impulsowej trwałości rodników semichinonowych utworzonych z kwasu kawowego (Hapiot *et al.*, 1996) (pomiar szybkości ich zaniku po impulsie) pozwoliło stwierdzić, że w roztworach zasadowych (pH 11.3) *o*-semichinon jest względnie stabilny, z czasem życia dłuższym niż 100ms, podczas gdy w roztworach o pH 5.7 rodniki zanikają ok. 2000 razy szybciej (tabela 3).



Schemat 7. Możliwość delokalizacji niesparowanego elektronu w rodniku *o*-semichinonowym powstałym z kwasu kawowego.

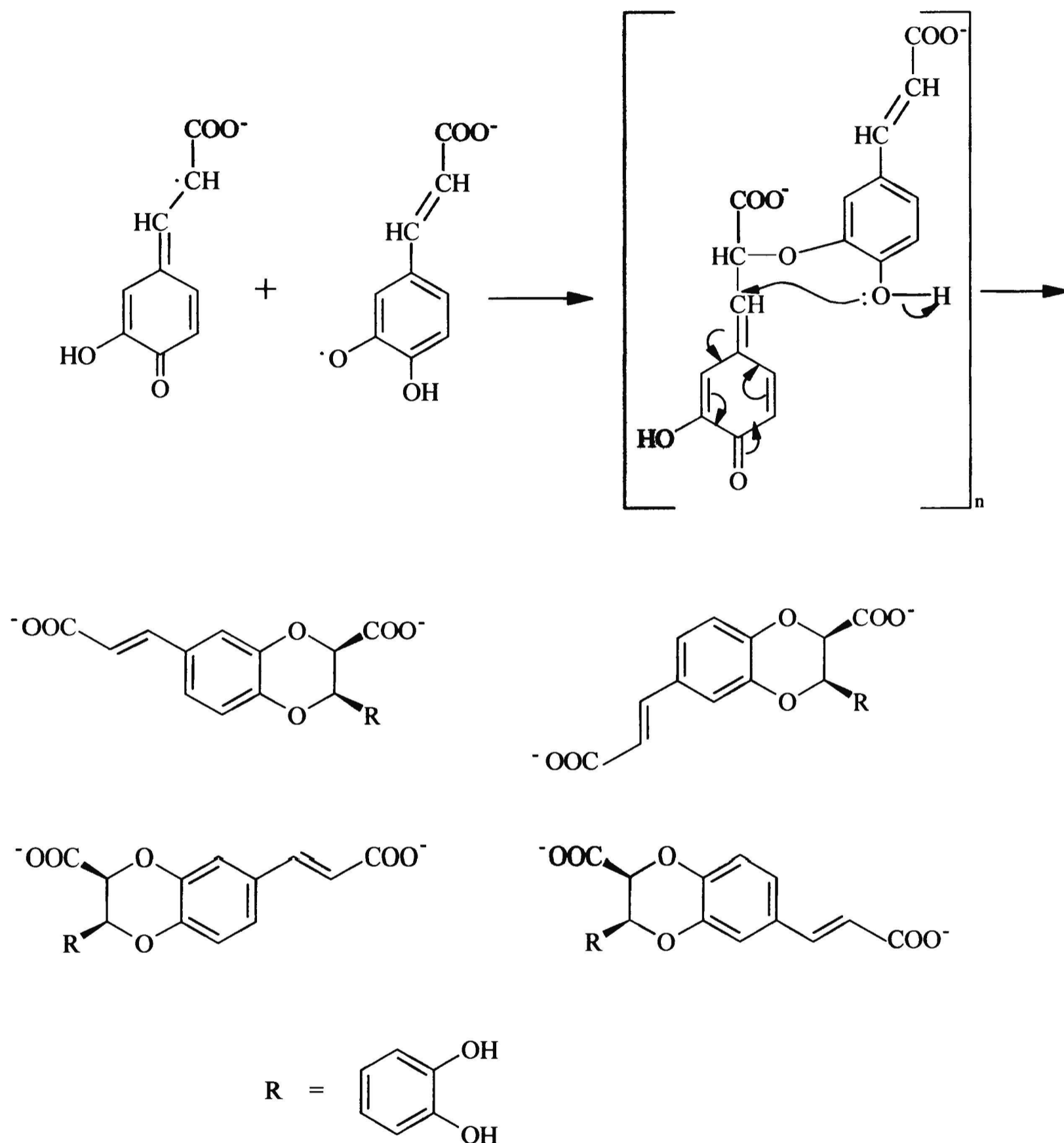
Tabela 3. Wpływ pH na wartość stałej szybkości zaniku rodników kwasu kawowego w wodzie (Hapiot *et al.*, 1996).

pH	5.7	11.6	12.6
$2 \cdot k / M \cdot s^{-1}$	8.4×10^7	2.6×10^4	stabilny

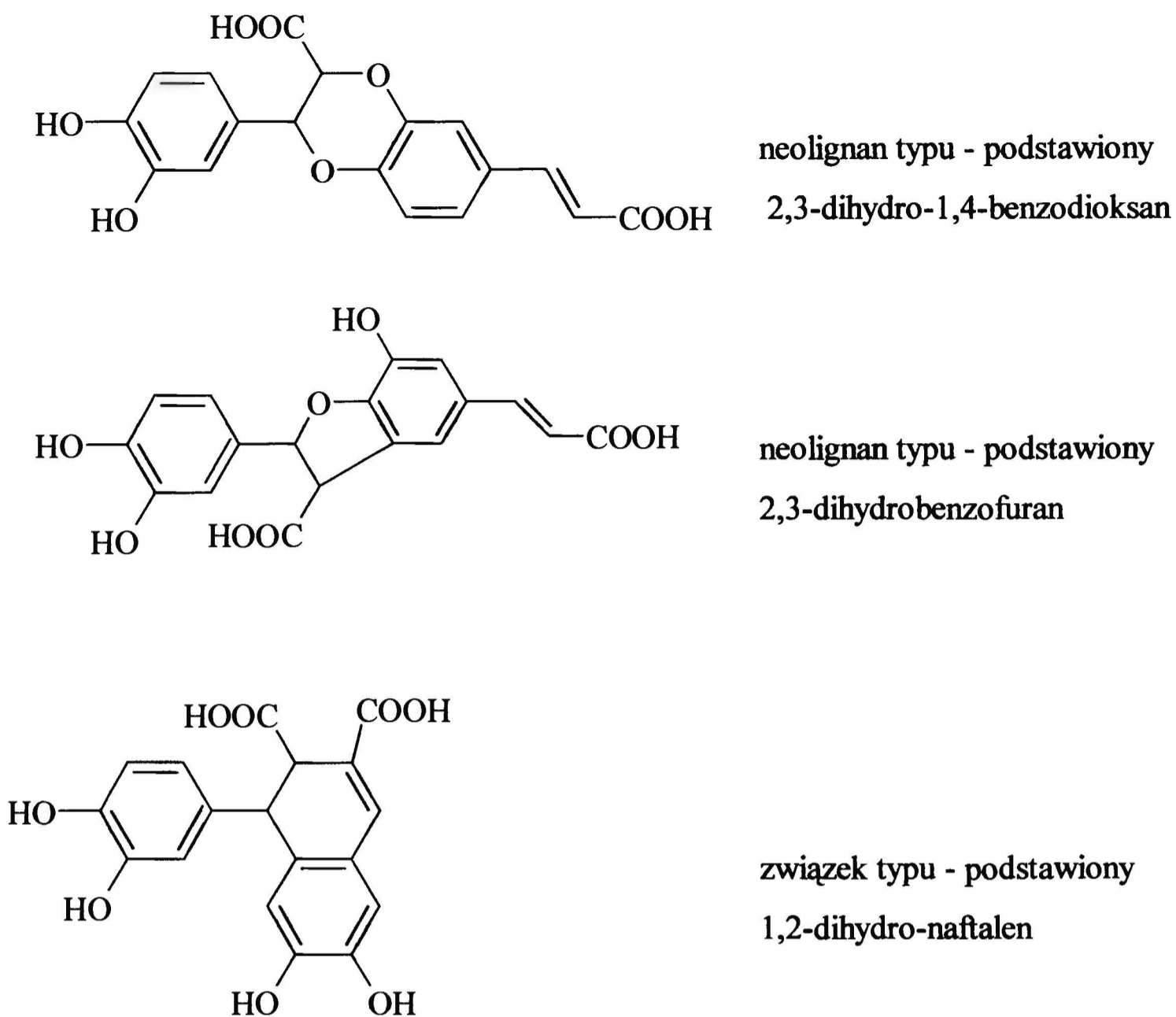
Powstające w czasie reakcji utleniania kwasu kawowego rodniki reagują pomiędzy sobą tworząc związki różnego typu. Schemat 8 przedstawia proponowany przez Cilliersa i Singletona (1991) mechanizm tworzenia się związków określanych jako neolignany typu 2,3-dihydro-1,4-benzodioksan. Obok tych związków zidentyfikowano także wiele innych, (Cilliers i Singleton, 1991) na przykład związki przedstawione na schemacie 9.

Ilość produktów wtórnych powstających w wyniku reakcji utleniania kwasu kawowego jest duża i zależy od warunków prowadzenia reakcji, w szczególności od środowiska reakcji i pH (Cilliers i Singleton, 1989,1990,1991; Fulcrand *et al.*, 1994; Hapiot *et al.*, 1996; Garcia *et al.*, 1996). W warunkach niskiego pH, rodniki semichinonowe ulegają szybkiej reakcji dysproporcjonowania do *o*-benzochinonu i kwasu kawowego, jednak pewna ich część polimeryzuje. Wraz ze wzrostem pH wśród produktów utleniania nie ma chinonów, pojawiają się natomiast obok krótkich polimerów związki nie posiadające pierścienia aromatycznego (Cilliers i Singleton, 1990). Sugeruje to możliwość rozrywania się pierścienia aromatycznego w podobny sposób, jak to ma miejsce w przypadku analogicznych reakcji enzymatycznego utleniania katecholi (Aresta, 1996). Produkty utleniania kwasu kawowego są w głównej mierze szczególnymi dimerami i

trimerami kwasu kawowego utworzonymi w wyniku reakcji bocznego łańcucha przynajmniej jednej jednostki kwasu kawowego. Związki te są analogiczne do naturalnie występujących lignanów i neolignanów z charakterystycznymi dioxanowymi, furanowymi lub cykloheksenowymi mostkami pomiędzy jednostkami kawowymi.



Schemat 8. Mechanizm tworzenia się związków określanych jako neolignany typu 2,3-dihydro-1,4-benzodioxanu w wyniku utleniania kwasu kawowego (Cilliers i Singleton, 1991).



Schemat 9. Związki zidentyfikowane jako produkty utleniania kwasu kawowego (Cilliers i Singleton, 1991).

Podczas utleniania polifenoli w warunkach alkalicznych zużywanie tlenu jest zwykle większe niż wynikałoby z prostego tworzenia chinonów, dimerów czy trimerów. Wyjaśnia się to rozerwaniem pierścienia aromatycznego i zużyciem dodatkowych atomów tlenu na powstanie utlenionej cząsteczki alifatycznej (Cilliers i Singleton, 1990, Canada *et al.*, 1990). Na przykład, w procesie prowadzonym przy pH 14 jedna cząsteczka kwasu kawowego „konsumuje” 3.4 atomów (O).

4.2. Katalizowane utlenianie kwasu kawowego.

Garcia i współpracownicy (1996) badali wpływ kationów metali na chemiczne utlenianie kwasu kawowego w 30°C przy pH=7. Zaobserwowali oni, że autooksydację kwasu kawowego katalizują dwu- i trójwartościowe kationy metali w następującym porządku:

Co>Mn>Zn>Fe>Ca,Cu,Mg,Al. Najlepszą aktywnością katalityczną charakteryzują się jony kobaltu (Garcia *et al.*, 1996) i manganu (Tyson *et al.*, 1972; Clapp *et al.*, 1990; Garcia *et al.*, 1996; Romero *et al.*, 2001). Należy zwrócić uwagę, że kobalt i mangan są również dobrymi katalizatorami reakcji autooksydacji S(IV) (patrz rozdz. 3). Szybkość utleniania kwasu kawowego (początkowe stężenie KAW = $1 \cdot 10^{-3}$ M, pH=7, 30°C) przy braku katalizatora wynosi $0.39 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, podczas gdy katalizowana jonami manganu wzrasta do $9.7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ a jonami kobaltu do $16.1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (Garcia *et al.*, 1996). W doświadczeniach tych względnie duże stężenie katalizatora w stosunku do reagenta (0.34 mM Mn^{2+} na 1 mM kwasu kawowego) wskazuje na jego niską wydajność i może sugerować bardziej złożony mechanizm z wykorzystaniem „katalizatora” jako reagenta. W tej samej pracy Garcia i współpracownicy (1996) stwierdzają, że podobnie jak w przypadku reakcji niekatalizowanej, stopień zużycia tlenu na 1 mol kwasu kawowego jest po 100 godz. prowadzenia reakcji wyższy, niż wynikający ze stechiometrii tworzenia chinonów czy dimerów. W reakcji niekatalizowanej zużywano 1.5 - 1.8 mola tlenu na 1 mol KAW, natomiast w reakcji katalizowanej jonami manganu zużycie to wynosiło 2.0 - 2.5 mola na mol KAW. Porównując szybkości zużywania poszczególnych reagentów w reakcji utleniania KAW stwierdzono zużywanie tlenu mimo wyczerpania całego kwasu kawowego. Wynika stąd, że utlenianie prowadzi poprzez otwarcie pierścienia do zniszczenia struktury charakterystycznej dla pochodnych kwasu cynamonowego, a nowopowstałe związki ulegają dalszemu utlenianiu.

Badania utleniania pirokatecholu do *o*-benzochinonu (oraz 3,5-di-*t*-butylopirokatecholu do odpowiedniego *o*-chinonu) katalizowanego chelatowanymi metalami (chelaty Mn(II) i 4-nitrokatecholu, Mn(II) i tetrabromokatecholu oraz Co(II) i 4-nitrokatecholu) prowadzili Tyson i Martell (Tyson i Martell, 1972). Wykazali oni, że katalityczne własności posiadają zarówno wolny jon metalu (lub jego monohydroksy kompleks), jak i chelat metalu 1:1. Można więc sądzić, że metale chelatowane kwasem kawowym mogą również wykazywać własności katalityczne.

Działanie katalityczne Mn(IV) wyjaśniali wcześniej Shindo i Huang (1992). Zaproponowali oni mechanizm, według którego jon manganu działa jako kwas Lewisa akceptując elektrony od difenolu, który zostaje w ten sposób utleniony a następnie polimeryzuje.

4.3. Utlenianie kwasu kawowego przez Fe(III)

Kwasy fenolowe o niskiej masie cząsteczkowej mają duże znaczenie biologiczne w oddziaływaniach gleba-roślina. Związki te zwiększają transport (ruchliwość) ważnych mikroelementów takich jak Fe czy Mn. W reakcjach kompleksowania bądź redukcji niedostępne dla rośliny nierozpuszczalne związki zawierające te elementy, pod wpływem kwasów fenolowych przekształcane są w formy przyswajalne. Między innymi to właśnie kwas kawowy bierze udział w transporcie różnych jonów metali z gleby do korzeni rośliny (Linder i Voye, 1987).

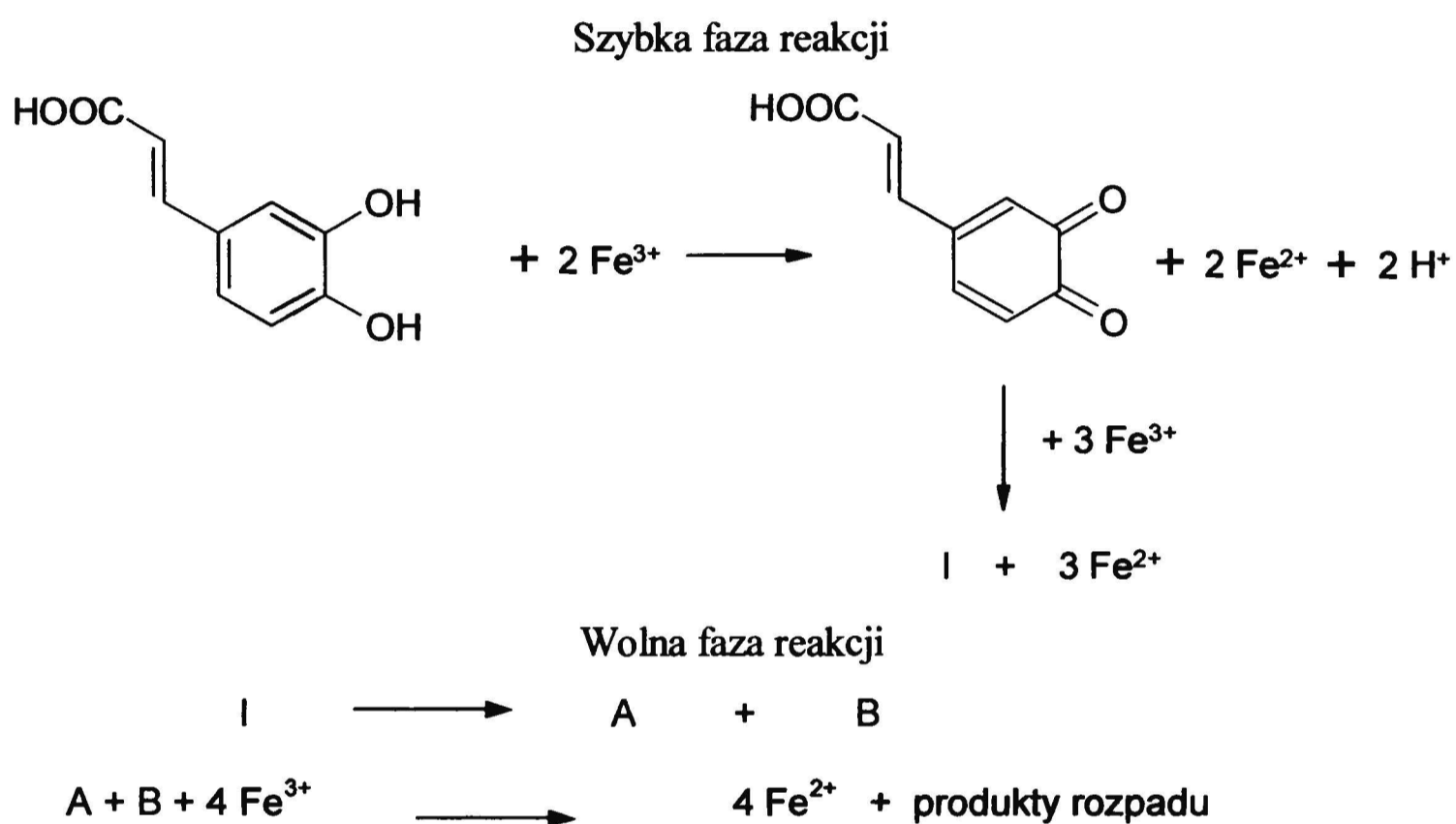
Kompleksy jonu żelazowego z katecholowymi ligandami (cat^q) (równanie 71) są trwałe (Avdeef *et al.*, 1978) jakkolwiek w środowisku kwaśnym podatne na utlenianie. Avdeef i współpracownicy (1978) badali stałe trwałości oraz podatność na utlenianie kompleksów jonu Fe^{3+} z katecholami o różnej zasadowości. Zgodnie z wynikami ich pracy stałe trwałości takich kompleksów mieszczą się w zakresie 10^{40} - 10^{45} . Wartości te są wyjątkowo wysokie w porównaniu ze stałymi równowagi wyznaczonymi dla kompleksów Fe^{3+} z innymi ligandami zawierającymi tlen. Wartości stałych zależą od zasadowości ligandu.



Łatwość, z jaką katecholowe ligandy mogą redukować jon żelazowy w środowisku kwaśnym, jest funkcją zarówno potencjału utleniania katecholu jak i jego powinowactwa do jonu Fe^{3+} a także zależy od kwasowości. Bardziej zasadowe katechole tworzą kompleksy tylko w środowisku o wyższym pH, ponieważ jon Fe^{3+} musi współzawodniczyć z jonami H^+ w reakcji kompleksowania. Jon żelazowy jest w tris- i bis- kompleksach całkowicie odporny na redukcję przez katechol. Natomiast kompleks katecholu i Fe^{3+} 1:1 ulega odwracalnej reakcji do Fe^{2+} i chinonu. Bardziej kwasowe katechole zaczynają kompleksować jon Fe^{3+} już przy niższym pH i wówczas trwałość jonu Fe^{3+} rozciąga się na niższe wartości pH.

Literatura nie podaje stałych trwałości kompleksów żelaza z kwasem kawowym. Moran i współpracownicy (1997) badali redukcję jonów Fe^{3+} między innymi przez kwas kawowy dla dwóch wartości pH. Zgodnie z oczekiwaniami niższa wartość pH (5.5) sprzyjała gwałtownej redukcji żelaza, natomiast przy pH 7 kwas kawowy nie redukował żelaza w znaczącym stopniu.

Badaniami mechanizmu i stechiometrii reakcji redoks pomiędzy kwasem kawowym i Fe(III) w roztworze wodnym zajmowali się Deiana i współpracownicy (1992,1995). Wykazali oni, że aktywność układu kwas kawowy/Fe(III) w reakcjach redoks zależy od pH. Mechanizm zaproponowany przez tych autorów dla pH=2.5 przedstawia schemat 10. Zgodnie z tym mechanizmem reakcję charakteryzują dwie fazy: pierwsza szybka (trwająca 3 minuty), w której jedna cząsteczka kwasu kawowego redukuje 5 jonów żelaza(III) i druga wolna (trwająca kilka godzin), w której redukowane są dalsze cztery jony żelaza(III).



Schemat 10. Mechanizm reakcji Fe(III) i kwasu kawowego w pH 2.5 (Deiana *et al.*, 1992).

Produkty I,A,B nie mają struktury pochodnych kwasu fenylopropenowego. Są produktami utleniania połączonego z rozerwaniem pierścienia aromatycznego. W zakresie pH od 1 do 3 jedna cząsteczka kwasu kawowego redukuje dziewięć jonów Fe(III). Wzrost pH powyżej trzech powoduje gwałtowne zmniejszenie liczby redukowanych jonów Fe(III) przez jedną cząsteczkę kwasu kawowego. Gdy pH osiąga wartość wyższą niż 4, redukcja Fe(III) zostaje poważnie ograniczona z powodu tworzenia kompleksu Fe(III)-KAW prowadzącego do nierozpuszczalnego polimeru, oraz z powodu strącania Fe(OH)₃, na którego powierzchni absorbowany KAW tworzy inny nierozpuszczalny polimer (Deiana *et al.*, 1995).

Tą niezwykle dużą liczbę elektronów biorącą udział w utlenianiu kwasu kawowego próbowano zweryfikować prowadząc szczegółowe badania elektrochemicznie (Hotta *et al.*, 2001). Jednak i elektrochemiczne utlenianie związków fenolowych również prowadzi do reakcji, takich jak dimeryzacja, hydroksylacja czy polimeryzacja (Papouchado *et al.*, 1975; Ryan *et al.*, 1980; Hapiot *et al.*, 1994,1996; Born *et al.*, 1996), utrudniających interpretację uzyskanych wyników. Na przykład, katechole dimeryzują po elektrochemicznym utlenieniu dając utleniające się produkty (Ryan *et al.*, 1980). Ryan i współpracownicy (1980) wykazali, że w przypadku utleniania niektórych katecholi w środowisku o wysokim pH większa ilość elektronów jest zaangażowana w ich utlenianie niż wynikałoby to z ich struktury (ilości grup –OH).

Utlenianie kwasu kawowego w niższym zakresie pH (pH<7) powoduje oddawanie dwóch elektronów, co odpowiada ilości grup OH. To zachowanie wyjaśnia znany mechanizm odwracalnego utleniania katecholu do odpowiedniego *o*-benzochinonu. Wraz ze wzrostem pH ilość elektronów zwiększa się i przy pH=10 wynosi 4. Jest to wynikiem tworzenia się semichinonowych rodników, stabilniejszych w alkalicznym środowisku, które mogą polimeryzować tworząc produkty zawierające grupy -OH utleniane w dalszych etapach procesu (Hotta *et al.*, 2001). W środowisku kwaśnym anionorodniki semichinonowe (Q^{-•}) ulegają relatywnie szybko dysproporcjonowaniu (Hapiot *et al.*, 1996) do odpowiedniego *o*-chinonu (Q) i kwasu kawowego (tu QH₂) zgodnie z równaniem:



Hotta i współpracownicy (2001, 2002) zaproponowali dla kwasu kawowego mechanizm uwzględniający dimeryzację, w którym zużywane są trzy elektrony na każdą cząsteczkę kwasu. Nie wyjaśniło to jednakże potencjalnych możliwości redukcji 9-ciu jonów Fe(III) przez cząsteczkę kwasu kawowego.

Dane dotyczące reakcji pomiędzy Fe(III) a katecholem (Mentasti *et al.*, 1973a,b; Avdeef *et al.*, 1978; Gordon i Frenske, 1982) pozwalają rozszerzyć spojrzenie na problem kinetyki reakcji redoks pomiędzy kwasem kawowym i Fe(III). Według Mentasti i współpracowników (1973a,b) w roztworze wodnym katechol (H₂cat) reaguje z Fe(III) w kwaśnym środowisku tworząc kompleks [Fe(cat)]⁺:



Szczegółowe badania tych autorów wykazały, że tworzenie kompleksu/chelatu przebiega pomiędzy jonem $[\text{FeOH}]^{2+}$ a katecholem ze stałą szybkości $k=3.1 \cdot 10^3 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$. Tworzenie chelatu pociąga za sobą reakcję redoks, w wyniku której powstaje Fe^{2+} i produkt utleniania katecholu - *o*-benzochinon



Podano również dwuetapowy mechanizm reakcji 74. W pierwszym etapie (równanie 75) powstają rodniki semichinonowe (Hcat^\bullet) jako produkty przejściowe. W drugim etapie (równanie 76) rodniki te są utleniane do *o*-benzochinonu. Etapem determinującym szybkość całego procesu jest szybkość tworzenia rodników semichinonowych.



4.4. Kwas kawowy jako antyoksydant

Obserwowany w ostatnich latach gwałtowny wzrost zainteresowania aktywnością biologiczną polifenoli spowodowany jest w znacznej mierze ich antyoksydacyjnymi właściwościami (Larson, 1988; Jovanovic *et al.*, 1994; Bors *et al.*, 1994; Morell *et al.*, 1994; van Acker *et al.*, 1996; Rice-Evans *et al.*, 1996, 1997; Abu-Amscha *et al.*, 1996; Chen *et al.*, 1997; Ghiselli *et al.*, 1998). Polifenolami interesują się nie tylko specjaliści od żywności, ale także biolodzy, farmakolodzy i lekarze. Istnieje ogólna zgodność wśród badaczy, że antyoksydacyjne właściwości polifenoli wynikają z ich zdolności do zmiatania rodników oraz chelatowania jonów metali - inicjatorów reakcji autooksydacji.

Polifenol może być zdefiniowany jako antyutleniacz, jeśli spełnia dwa podstawowe warunki: po pierwsze, występując w niewielkich stężeniach w stosunku do utlenianego substratu powinien zwalniać, zatrzymywać albo zapobiegać autooksydacji lub utlenianiu wywołanemu przez rodniki pochodzące z innego źródła, po drugie rodnik powstały w wyniku reakcji polifenolu ze zmiatany rodnikiem musi być mało reaktywny w dalszym utlenianiu (Rice-Evans *et al.*, 1997).

Te cechy naturalnie występujących polifenoli są obserwowane od dawna. Jednym z bardziej spektakularnych przykładów antyoksydacyjnych właściwości polifenoli, jest tzw. „French paradox”, czyli obserwowana niższa śmiertelność z powodu chorób serca wśród populacji regularnie pijącej czerwone wino. Polifenole zawarte w winie zapobiegają

utlenianiu lipoprotein o niskiej gęstości (LDL), które odpowiada za tworzenie się złogów cholesterolowych (Nardini *et al.*, 1995; Abu-Amsha *et al.*, 1996; Meyer *et al.*, 1997). Znane są również inne własności związków fenolowych, między innymi przeciwzapalne, przeciwnowotworowe, antybakteryjne, immunostymulujące, antyalergiczne czy przeciwwirusowe (Abu-Amsha *et al.*, 1996).

„Zmiatacze wolnych rodników” (Bartosz, 1995) to związki, które są zdolne reagować z dużą szybkością z rodnikami. W wyniku reakcji pomiędzy rodnikiem a cząsteczką zmiatacza powstaje oczywiście rodnik zmiatacza. Istotą efektu ochronnego zmiataczy jest mniejsza reaktywność powstających rodników w porównaniu ze zmiotym rodnikiem pierwotnym. Bardzo reaktywny rodnik wtórny będzie raczej propagował niż przerywał reakcję łańcuchową.

Mechanizm działania związków fenolowych jako zmiataczy rodników opiera się na zdolności fenoli do reakcji z rodnikami przez przeniesienie atomu wodoru lub elektronu, w której fenol jest przekształcany w rodnik fenoksyłowy (aryloksyłowy). Chemiczne własności polifenoli jako zmiataczy rodników pozwalają przewidywać ich antyoksydacyjne własności w kategoriach dostępności atomów wodoru z grup hydroksyłowych przy pierścieniu aromatycznym (van Acker *et al.*, 1996; Rice-Evans *et al.*, 1996, 1997), jak również łatwości utleniania związku fenolowego reprezentowanej przez potencjał redoks (Steenken i Neta, 1982; van Acker *et al.*, 1996; Born *et al.*, 1996). Ta druga własność wynika z faktu, że zarówno utlenianie elektrochemiczne jak i zmiotanie rodników poprzez dostarczanie wodoru wywołuje rozpad tego samego fenolowego wiązania pomiędzy tlenem i wodorem, w rezultacie produkując rodniki fenoksyłowe:



Według Steenkena i Nety (1982), potencjał redoks dotyczący przyłączenia lub oddania jednego elektronu przez kwas kawowy, katechol i fenol wynosi, odpowiednio, 84mV, 43mV i > 600mV. Wartości te były wyznaczone w warunkach wysokiego pH (13.5); w roztworze obojętnym czy kwaśnym wartości te będą zdecydowanie niższe.

Konfiguracja strukturalna wskazująca na dobre własności kwasu kawowego jako antyutleniacza charakteryzuje się:

- dostępnością atomów wodoru z grup hydroksylowych przy pierścieniu aromatycznym (konfiguracja *o*-dihydroksylowa) w reakcji ze zmiatanym rodnikiem
- stabilizacją rodnika utworzonego z cząsteczki zmiatacza przez delokalizację elektronów (podwójne wiązanie przy drugim i trzecim atomu węgla w powiązaniu z *o*-dihydroksylową konfiguracją w pierścieniu oraz zdysocjowaną grupą karboksylową) warunkującą jego mniejszą reaktywność
- możliwością chelatowania metali katalizujących utlenianie (konfiguracja *o*-dihydroksylowa).

Kwas kawowy poddawany był wielu standardowym testom mającym określić jego przeciwutleniające własności (Torell *et al.*, 1986; Larson, 1988; Nardini *et al.*, 1995; Born *et al.*, 1996; Chen *et al.*, 1997; Kono *et al.*, 1997; von Gadow *et al.*, 1997; Hotta *et al.*, 2002). Własności te zostały określone jako porównywalne z własnościami α - tokoferolu, czy nawet takich syntetycznych antyutleniaczy jak BHT (3,5-diizobutylo-4-hydroksytoluen) i BHA (izobutylohydroksyanizol). Wyznaczono stałe szybkości reakcji drugiego rzędu kwasu kawowego z anionorodnikiem ponadtlenkowym ($O_2^{\bullet-}$), rodnikiem hydroksylowym (OH^\bullet), czy uwodnionym elektronem (e_{aq}^-). Wynoszą one odpowiednio: $0.96 \cdot 10^6 M^{-1}s^{-1}$ (Kono *et al.*, 1997), $3.24 \cdot 10^9 M^{-1}s^{-1}$ (Kono *et al.*, 1997), $7.6 \cdot 10^9 M^{-1}s^{-1}$ (Cai *et al.*, 1999). Literatura nie podaje wartości stałej szybkości reakcji kwasu kawowego z rodnikami siarkotlenowymi. Można je znaleźć jedynie dla reakcji rodnika $SO_3^{\bullet-}$ i polifenoli: kempferolu – $4.0 \cdot 10^8 M^{-1}s^{-1}$ i kwercetyny – $2.5 \cdot 10^8 M^{-1}s^{-1}$ (Erben-Russ *et al.*, 1987). Według Hotty i współpracowników (2002) wysoka zdolność polifenoli (w tym kwasu kawowego) do zmiatania rodników może być przypisana wieloetapowemu charakterowi utleniania a tym samym może być związana z liczbą elektronów zaangażowanych w te etapy.

W ostatnich latach zaczęły pojawiać się artykuły zwracające uwagę na prooksydacyjne własności związków fenolowych w tym kwasu kawowego (Canada *et al.*, 1990; Moran *et al.*, 1997, Yamanaka *et al.*, 1997). Przypisuje się je głównie możliwości tworzenia przez rodniki powstałe w wyniku zmiatania, innych reaktywnych rodników, np. hydroksylowych i inicjowaniu w ten sposób reakcji Fentona. Van Acker wraz z współpracownikami (1996) podaje nawet wartość potencjału półfali $E_{p/2} = 60mV$, poniżej którego łatwość występowania w cyklu redoks jest tak duża, że antyoksydant staje się prooksydantem.

5. Metodyka pomiarowa

5.1. Badania kinetyki zaniku tlenu w roztworze

Kinetykę utleniania S(IV) tlenem rozpuszczonym w wodzie badano, mierząc za pomocą zintegrowanego układu do pomiaru O_2 , ubytek stężenia tlenu w czasie. Badania prowadzono w obecności katalizatorów $MnSO_4$ i $Fe_2(SO_4)_3$.

Doświadczenia wykonywano w stałej temperaturze 298K, pod ciśnieniem atmosferycznym i przy początkowym stężeniu tlenu rozpuszczonego w wodzie w równowadze z powietrzem. Początkowe stężenia S(IV) zmieniano w zakresie $0.4 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-3} M$. Stężenia katalizatorów wynosiły $MnSO_4$ $(1.0 - 7.5) \cdot 10^{-5} M$ oraz $Fe_2(SO_4)_3$ $1.0 \cdot 10^{-5} M$. Stężenia kwasu kawowego dobierano w zakresie $(0.33 - 20) \cdot 10^{-6} M$. Siła jonowa w roztworach reakcyjnych nie przekraczała 0.01M, natomiast pH mieściło się w granicach 3.5-5.

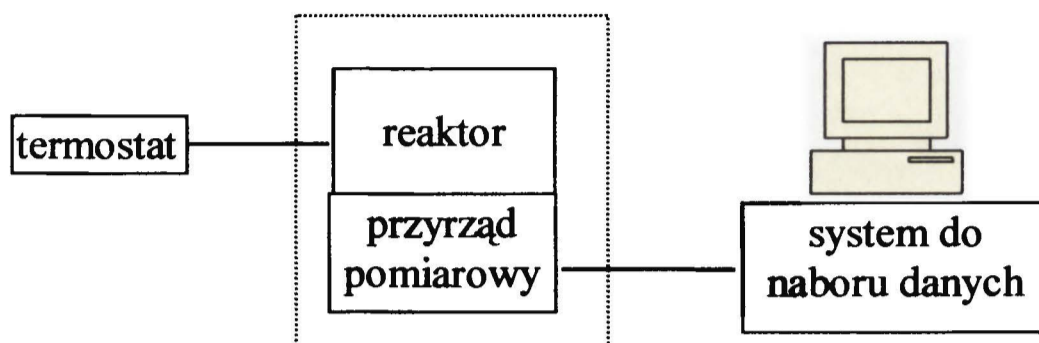
We wszystkich doświadczenia stosowano wodę wysokiej czystości uzyskiwaną przy użyciu urządzenia „Milli-Q” firmy Millipore. Stosowano następujące odczynniki: $Na_2S_2O_5$ (cz.d.a.) firmy Merck, $MnSO_4 \cdot H_2O$ (cz.d.a.) firmy Merck, $Fe_2(SO_4)_3$ (o czystości >97%) firmy Fluka, oraz kwas kawowy (o czystości >97%) również firmy Fluka.

Roztwór wyjściowy S(IV) o stężeniu $2 \cdot 10^{-1} M$ przygotowywano z $Na_2S_2O_5$ bezpośrednio przed doświadczeniem, aby zapobiec ewentualnym błędom spowodowanym jego utlenianiem się podczas przechowywania. Stężenia roztworów wyjściowych katalizatorów $MnSO_4$ oraz $Fe(ClO_4)_3$ wynosiły odpowiednio $2 \cdot 10^{-3}$ i $1 \cdot 10^{-2} M$. Kwas kawowy z powodu słabej rozpuszczalności w wodzie rozpuszczano korzystając z płuczki ultradźwiękowej. Roztwór wyjściowy kwasu kawowego miał stężenie $2 \cdot 10^{-4} M$. Z tak przygotowanych roztworów wyjściowych pobierano odpowiednie ilości, które następnie wprowadzano do reaktora. Doświadczenia prowadzono do całkowitego zużycia tlenu, a w przypadku, gdy reakcja była zbyt wolna, maksymalny czas doświadczenia wynosił 60 minut.

Kinetykę procesu utleniania S(IV) badano stosując zintegrowany układ do pomiaru stężenia O_2 opisany dalej. Reaktor wypełniano do objętości 4 ml wodnym roztworem zawierającym katalizator i ewentualnie kwas kawowy. Reaktor zamykano tłoczkiem i włączano mieszadło. Po ustaleniu się temperatury reakcję rozpoczynano dodając małą ilość świeżo przygotowanego roztworu S(IV) do nasyconego powietrzem roztworu

zawierającego pozostałe reagenty. Roztwór S(IV) podawano za pomocą strzykawki poprzez kapilarę umieszczoną w tłoczku zamykającym.

Układ pomiarowy. Zintegrowany układ do pomiaru stężenia O_2 wykorzystywany w pracy przedstawia schemat 11.



Schemat 11. Schemat blokowy zintegrowanego układu do pomiaru stężenia O_2 .

Reaktor wyposażony jest w płaszcz termostatujący oraz w czujnik tlenowy. Blok „przyrząd pomiarowy” służy do zasilania czujnika, zawiera także napęd mieszadła magnetycznego znajdującego się w reaktorze. Reaktor wraz z przyrządem pomiarowym wykonane zostały w firmie Biolytik. Wskazania czujnika tlenowego przetworzone w sygnał napięciowy przekazywane są poprzez system naboru danych do komputera, gdzie są przeliczane zgodnie z aktualnymi warunkami (ciśnienie i temperatura) na stężenie tlenu. Zainstalowane oprogramowanie pozwala na bieżąco monitorować zmiany stężenia tlenu w czasie.

Zasada pomiaru. Do oznaczania stężenia tlenu rozpuszczonego w wodzie używana jest sonda (czujnik tlenowy) typu elektrody Clarka, wykorzystująca woltamperometryczną zasadę pomiaru (Linek *et al.*, 1988; Szczepaniak, 1997). Zasada woltamperometrii polega na pomiarze prądu utleniającego lub redukującego, który powstaje w wyniku elektrochemicznych reakcji jonów na powierzchni elektrody pomiarowej. Przyłożenie do elektrod napięcia, które odpowiada napięciu rozkładowemu dla danego jonu, spowoduje zredukowanie/utlenienie tego jonu. Stanowi to źródło elektronów w procesach elektrodowych.

W przypadku czujnika tlenowego przyłożenie do elektrod odpowiedniego napięcia powoduje na katodzie redukcję rozpuszczonego w wodzie tlenu. Sumaryczna reakcja katodowa przebiega według następujących równań:

w kwaśnym środowisku



w roztworach obojętnych i alkalicznych



Reakcje te przebiegają dwustopniowo, na przykład dla reakcji (80) wyróżnia się następujące etapy:



W przypadku zastosowania srebra jako materiału elektrody odniesienia i roztworu chlorku potasowego jako elektrolitu, przyłożenie stałego napięcia wywołuje następującą reakcję anodową dostarczającą potrzebnych do redukcji tlenu elektronów:



Podstawowym prądem wykorzystywanym w woltamperometrii jest prąd dyfuzyjny. Wobec braku migracji wyeliminowanej przez dodatek elektrolitu podstawowego i konwekcji (roztwór nie jest mieszany) dyfuzja jest jedyną drogą depolaryzatora do powierzchni elektrody. W takich warunkach mierzony prąd jest proporcjonalny do współczynnika dyfuzji (Szczepaniak, 1997):

$$I_d = z F A D \left(\frac{\delta c}{\delta x} \right)_{x \rightarrow 0} \quad (82)$$

gdzie: F – stała Faradaya, A - powierzchnia elektrody, z -liczba elektronów biorąca udział w reakcji elektrodowej, D - współczynnik dyfuzji depolaryzatora, $\left(\frac{\delta c}{\delta x} \right)_{x \rightarrow 0}$ - gradient stężeń depolaryzatora w warstwie przyelektrodowej i poza tą warstwą.

Przy zachowaniu stałych warunków (temperatura, powierzchnia elektrody, lepkość roztworu) można równanie 82 przedstawić w uproszczonej postaci:

$$I_d = k c \quad (82a)$$

gdzie: k – stała, c – stężenie depolaryzatora, wskazującej na liniową zależność natężenia mierzonego prądu od stężenia depolaryzatora.

Znacznym postępowaniem w elektrochemicznej analizie tlenu było wprowadzone przez Clarka oddzielenie układu elektrody/elektrolit od komory pomiarowej za pomocą przepuszczalnej dla gazów membrany. Dzięki temu oddzieleniu, tak odizolowany układ może być łatwo stosowany w różnych cieczach i gazach. Wprowadzenie membrany powoduje istotne zmiany w zachowaniu się czujników tlenowych typu Clarka w stosunku do nieosłoniętych czujników. W czujnikach typu Clarka, z jednej strony, nie dochodzi do zatrucia powierzchni elektrody ani elektrolitu, dlatego odznaczają się one stabilnością w dłuższym okresie czasu oraz mniejszą skłonnością do zakłóceń. Z drugiej strony, membrana stanowi dodatkowy opór dyfuzyjny, który ujawnia się jako nieznaczne podwyższenie sygnału i przedłużony czas odpowiedzi.

Charakterystyczną cechą czujników z membraną jest wyraźna zależność wielkości sygnału od temperatury wynikająca z własności procesu dyfuzji. Zwiększenie temperatury badanego roztworu powoduje wzrost sygnału pomiarowego pomimo równoczesnego spadku ciśnienia cząstkowego tlenu, p_{O_2} . Wraz ze wzrostem temperatury zmniejsza się bezwładność czujników.

W czujnikach typu Clarka elektroda pracująca wykonana jest najczęściej z platyny lub złota, elektroda odniesienia wykonana jest ze srebra, a elektrolitem jest roztwór chlorku potasowego. Jako membrany stosuje się hydrofobowe folie z teflonu, polietylenu lub silikonu o grubości około 5 μm lub większej.

Z zasady woltamperometrii wynika systematyczne, niewielkie zużycie O_2 na elektrodzie pracującej. Spadku stężenia tlenu można również oczekiwać na membranie. Z tego powodu wskazania czujnika woltamperometrycznego są silnie zależne od przepływającego strumienia tlenu. Aby zubożenie tlenu na drodze do powierzchni katody nie przeszkadzało, badany roztwór powinien być dokładnie mieszany.

Czas odpowiedzi czujników z membranami jest zależny od przepuszczalności użytej membrany w stosunku do wykrywanej substancji. Związane jest to z rodzajem materiału i grubością membrany. Dostępne są czujniki typu Clarka, których czas odpowiedzi mieści się w zakresie od kilku sekund do minut.

Dla większości zastosowań w biotechnologii, gdzie badane są procesy trwające nawet wiele dni, wystarczają długie czasy odpowiedzi. Natomiast, w badaniach procesów szybkich, gdzie potrzebna jest znaczna rozdzielczość czasowa, czujniki mierzące zmiany stężenia tlenu muszą gwarantować wystarczająco szybką odpowiedź.

Interpretacja sygnału czujnika. Jak wspomniano wyżej, stosowanie czujników typu Clarka do badań kinetycznych posiada pewne ograniczenia związane z czasem odpowiedzi czujnika na zadaną zmianę wartości badanego parametru. W przypadku reakcji wolnych, kiedy czas odpowiedzi sondy jest krótki w porównaniu z czasem reakcji, te ograniczenia w badaniach kinetycznych praktycznie nie mają znaczenia. W przypadku reakcji szybkich opóźnienie czasowe wskazań czujnika $w(t)$, względem zmieniającego się stężenia tlenu $c(t)$, powoduje zniekształcenie rejestrowanej krzywej kinetycznej w stosunku do jej rzeczywistego przebiegu.

Gdy następuje, w wyniku badanej reakcji, znaczne zubożenie roztworu w tlen, ujawnia się niekorzystny wpływ ubocznych czynników takich jak: wielokierunkowa dyfuzja tlenu przez warstwę elektrolitu i przez membranę, niejednorodna grubość warstwy elektrolitu i membrany, czy niewystarczająca szybkość redukcji nadtlenu (patrz reakcje 80a-80b). Zespół tych zjawisk powoduje spadek szybkości odpowiedzi czujnika, w części charakterystyki zwanej „ogonem” wskazań elektrody, odpowiadającej ostatnim 15-20% (Linek *et al.*, 1988) czy 10% (Flis-Kabulska, 1996) odpowiedzi. Przebieg w tym zakresie może ulegać zmianom także na skutek starzenia się czujnika.

Wyniki bezpośrednich pomiarów stężenia tlenu zużywanego w reakcji chemicznej, za pomocą czujnika typu Clarka, odzwierciedlają więc przełożenie stężenia tlenu na sygnał elektryczny obarczony opóźnieniem opisywanym charakterystyką czujnika. Matematyczne opisy tych zależności - modele, można znaleźć w literaturze (Linek *et al.*, 1988; Connick i Zhang, 1995).

Modele odpowiedzi czujnika typu Clarka. Liniowy model Linka i współpracowników (Linek *et al.*, 1988) opisuje przekształcanie stężenia tlenu w badanym roztworze na sygnał czujnika $w(t)$ jako splot funkcji określającej zależność stężenia tlenu od czasu $c(\tau)$ i funkcji określającej opóźnienie czasowe wskazań czujnika, czyli charakterystyki sondy $H(t)$. Autorzy tego modelu definiują charakterystykę czujnika jako jego znormalizowaną odpowiedź na skokową zmianę stężenia tlenu (pod warunkiem, że początkowe i końcowe stężenia tlenu są stałe w czasie pomiaru):

$$H(t) = \frac{w(t) - w_1}{w_2 - w_1} \quad (83)$$

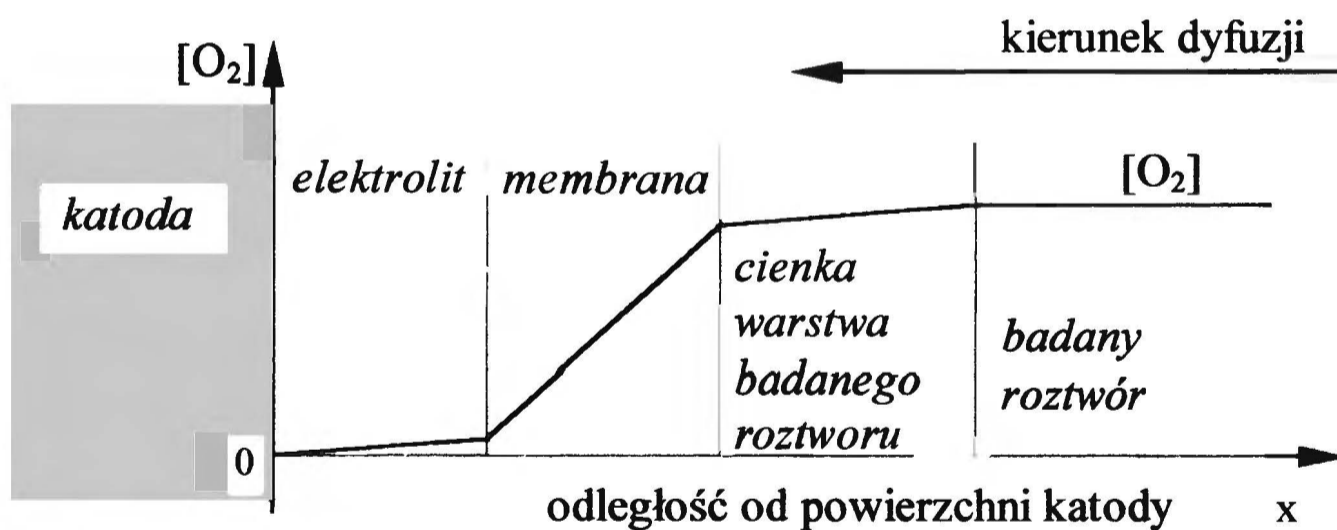
gdzie w_1, w_2 i $w(t)$ oznaczają wskazania czujnika odpowiednio: początkowe, końcowe i po czasie τ .

Wówczas wyżej wymieniony spłot funkcji opisuje równanie:

$$w(t) = \int_0^{\tau} \frac{c(\tau) - c_1}{c_2 - c_1} \frac{dH(t - \tau)}{dt} d\tau \quad (84)$$

gdzie $c_1, c_2, c(\tau)$ oznaczają odpowiednio stężenia tlenu początkowe, końcowe oraz stężenie po czasie τ .

Charakterystykę sondy można wyznaczyć eksperymentalnie, np. przez szybkie przeniesienie czujnika z naczynia zawierającego roztwór wody nasyconej powietrzem do naczynia zawierającego odtleniony roztwór wodny (np. przez dodanie wystarczającej ilości siarczynu). Funkcję $H(t)$ można również wyznaczyć matematycznie wykorzystując do opisu zjawiska warstwowo model dyfuzyjny. Zgodnie z nim, droga cząsteczki tlenu zdrażającej z wnętrza naczynia pomiarowego ku powierzchni katody, na której ulega redukcji, może być przedstawiona jak na rysunku 1. Na tej drodze można wyodrębnić cztery etapy, różniące się zasadniczo warunkami transportu.



Rys.1. Zmiana stężenia tlenu w miarę zbliżania się z wnętrza roztworu do powierzchni katody.

Cząsteczka tlenu, w miarę zbliżania się z wnętrza roztworu do katody napotyka w jej pobliżu kolejno: cienką nieruchomą warstwę roztworu na zewnątrz membrany, następnie przepuszczalną dla gazów membranę i dalej roztwór elektrolitu, w końcu osiąga powierzchnię elektrody. Wewnątrz roztworu panuje stałe stężenie tlenu, na

powierzchni elektrody stężenie wynosi zawsze zero. Siłą napędową ruchu cząsteczki jest dyfuzja.

Transport tlenu w każdej z tych warstw opisuje się równaniem dyfuzji (II prawo Ficka):

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D_x \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} \quad (85)$$

gdzie c oznacza stężenie tlenu, t - czas, D_x - współczynnik dyfuzji w warstwie, x - wymiar liniowy warstwy. Rozwiązanie układu równań zawierającego równania dyfuzji dla każdej warstwy, przy odpowiednio założonych warunkach brzegowych, pozwala obliczyć zmiany w czasie profili stężenia tlenu, $c(x,t)$, jeżeli znane są współczynniki dyfuzji w każdej z warstw i grubości każdej z nich. Wychodząc z tych założeń, Linek i współpracownicy (Linek *et al.*, 1988) podali rozwiązania zarówno dla jedno- jak i wielowymiarowego modelu dyfuzyjnego, dla katody sferycznej i płaskiej.

Zgodnie z zaproponowanym przez nich rozwiązaniem dla modelu jednowymiarowego z dyfuzją poprzez trzy warstwowy oraz z płaską katodą, funkcję $H(t)$ opisuje równanie:

$$H(t) = 1 + 2(1 + L_E + L_L) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-K_M \alpha_n^2 t)}{Q(\alpha_n)} \quad (86)$$

gdzie α_n wyznaczone jest jako dodatnie rozwiązanie równania:

$$\begin{aligned} & \cos A_E \alpha_n (S_L \cos \alpha_n \sin A_L \alpha_n + \sin \alpha_n \cos A_L \alpha_n) + \\ & S_E \sin A_E \alpha_n (\cos \alpha_n \sin A_L \alpha_n - S_L \sin \alpha_n \cos A_L \alpha_n) = 0 \end{aligned} \quad (87)$$

natomiast $Q(\alpha_n)$ dane jest wzorem:

$$\begin{aligned} Q(\alpha_n) = & L_E \sin A_E \alpha_n (\cos \alpha_n \sin A_L \alpha_n - S_L \sin \alpha_n \cos A_L \alpha_n) + \\ & -A_E \sin A_E \alpha_n (\sin \alpha_n \sin A_L \alpha_n + S_L \cos \alpha_n \cos A_L \alpha_n) + \\ & \cos A_E \alpha_n [(1+L_L) \cos \alpha_n \cos A_L \alpha_n - (A_L+S_L) \sin \alpha_n \sin A_L \alpha_n] + \\ & -S_E \sin A_E \alpha_n [(1+L_L) \sin \alpha_n \cos A_L \alpha_n + (A_L+S_L) \cos \alpha_n \sin A_L \alpha_n] \end{aligned} \quad (88)$$

a parametry K_M , A_E , A_L , L_E , L_L , S_E , S_L , są prostymi funkcjami współczynników dyfuzji i grubości warstw (indeksy E,L,M odnoszą się odpowiednio do elektrolitu, cienkiej warstwy badanego roztworu przy membranie i membrany). Gdy do układu równań opisującego warstwowy model dyfuzyjny wprowadzimy kolejne założenia upraszczające, np. zaniedbanie oporów dyfuzyjnych w elektrolicie czy w cienkiej warstwie przy membranie (co może być uzasadnione specjalną konstrukcją czujnika), to

model redukuje się do jednowymiarowego modelu jednowarstwowego opisywanego jedynie równaniem dyfuzji przez membranę.

W modelu Connicka i Zhanga (1995) stężenie tlenu w roztworze traktowane jest jako ciągła sekwencja impulsów działających na czujnik. Oznacza to, że sygnał czujnika $w(t)$ dla danego czasu t należy rozumieć jako sumę udziałów wszystkich impulsów, jakie działały na czujnik do czasu t . Jeżeli czas trwania każdego impulsu wynosi $d\tau$, to odpowiedź czujnika w czasie t na pojedynczy impuls w τ jest proporcjonalna do wyrażenia $f(t-\tau)d\tau$. Zgodnie z zasadą superpozycji, sygnał czujnika $w(t)$ dla danego czasu t można wyrazić jako sumę kolejnych odpowiedzi na wszystkie impulsy, które zaistniały do czasu t :

$$w(t) = \int_{-\infty}^t c(\tau)f(t-\tau)d\tau \quad (89)$$

gdzie funkcja $f(t)$ oznacza tak zwaną impulsową funkcję odpowiedzi. Funkcję tę można wyznaczyć eksperymentalnie, a następnie aproksymować. Wówczas, równanie 89 umożliwia obliczenie wartości sygnału czujnika dla danej reakcji chemicznej.

Eksperymentalne określenie impulsowej funkcji odpowiedzi przeprowadza się w następujący sposób. Czujnik umieszcza się w roztworze nie zawierającym tlenu i pozostawia go w roztworze do czasu ustabilizowania się wskazań. Następnie sondę wyjmuje się z roztworu, wystawiając ją na działanie powietrza przez bardzo krótki okres czasu (krócej niż jedna sekunda), i natychmiast wkłada się z powrotem do odtlenionego roztworu. W ten sposób uzyskuje się odpowiedź sondy na krótki impuls tlenowy. Impulsowa funkcja odpowiedzi jest normalizowana.

Matematyczny opis impulsowej funkcji odpowiedzi jest oparty na opisie procesu dyfuzji cząsteczek tlenu do katody, analogicznym jak w jednowymiarowym modelu jednowarstwowym Linka i współpracowników, uwzględniającym jedynie dyfuzję przez membranę. Connick i Zhang wykazali zasadność tego uproszczenia podając, że stosowany przez nich izotermiczny reaktor był dobrze mieszany (pozwoiliło to pominąć wpływ cienkiej nieruchomej warstwy roztworu w pobliżu membrany), a zastosowanie membrany, dla której współczynnik dyfuzji był o dwa rzędy wielkości mniejszy w porównaniu ze współczynnikiem dyfuzji przez elektrolit, umożliwiło zaniedbanie wpływu dyfuzji w warstwie elektrolitu. Dzięki temu ograniczono opis procesów dyfuzyjnych w pobliżu elektrody jedynie do jednego równania dyfuzji. Ustalenie

odpowiednich warunków brzegowych i rozwiązanie równania pozwoliło wyznaczyć zależność $c(x,t)$ w pobliżu elektrody:

$$c(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \sin(n\pi x/l) \exp(-\lambda_n^2 t) \quad (90)$$

gdzie $\lambda_n^2 = Dn^2\pi^2 / l^2$ (90a)

a D oznacza współczynnik dyfuzji, l - grubość membrany, natomiast B_n określone jest równaniem:

$$B_n = (2/l) \int_0^l c(x,0) \sin(n\pi x/l) dx \quad n = 1, 2, \dots \quad (91)$$

Ponieważ odpowiedź czujnika na impuls jest proporcjonalna do strumienia tlenu dopływającego do powierzchni katody i jednocześnie strumień ten jest proporcjonalny do gradientu stężenia tlenu przy powierzchni, to funkcję odpowiedzi według Connicka i Zhanga opisuje równanie:

$$f(t) = -C \left. \frac{\partial(c(x, t))}{\partial t} \right|_{x=l} \quad (92)$$

gdzie C oznacza stałą. Po wstawieniu do równania 92 wyznaczonej z równania dyfuzji zależności $c(x,t)$, otrzymuje się matematyczny opis impulsowej funkcji odpowiedzi jako:

$$f(t) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n \exp(-\lambda_n^2 t) \quad (93)$$

gdzie C_n jest parametrem zawierającym λ_n^2 , B_n i C .

Z porównania modeli Linka i współpracowników (1988) oraz Connicka i Zhanga (1995) wynika, że opis sposobu przekształcania stężenia tlenu w badanym roztworze w sygnał czujnika jest w obu przypadkach podobny. Modele różnią się natomiast opisem funkcji charakteryzującej opóźnienie odpowiedzi w stosunku do zmiany stężenia.

Analiza obu modeli pokazuje, że charakter wprowadzonej przez Connicka i Zhanga impulsowej funkcji $f(t)$ (równanie 93) odpowiada pochodnej funkcji $H(t)$ wprowadzonej przez Linka i współpracowników (równanie 86).

Praca Linka i współpracowników jest obszernym studium zawierającym rozwiązania także bardziej złożonych modeli dyfuzyjnych odpowiadających różnym rozwiązaniom konstrukcyjnym czujników.

Niewątpliwą zaletą pracy Connika i Zhanga jest rozszerzenie rozwiązania o przypadek odpowiedzi czujnika, gdy cały tlen już został zużyty. Według tych autorów ma to duże znaczenie przy interpretacji krzywych kinetycznych, szczególnie w przypadku badania reakcji szybkich.

W obu pracach zwrócono uwagę na eksperymentalny sposób wyznaczania funkcji odpowiedzi czujnika. Jakkolwiek doświadczalne wyznaczanie skokowej funkcji odpowiedzi (jako odpowiedzi czujnika na skokową zmianę stężenia tlenu pomiędzy dwoma stanami ustalonymi - początkowe i końcowe stężenie są stałe) nie budzi wątpliwości, to metoda wyznaczania impulsowej funkcji odpowiedzi (impuls otrzymuje się wyjmując czujnik z roztworu nie zawierającego tlenu 'na krótki czas') wydaje się być mało precyzyjna.

Linek i współpracownicy wyprowadzili przydatną metodę wyznaczania stałych szybkości reakcji bezpośrednio z zależności czasowej sygnału czujnika, wykorzystującą do obliczeń otrzymaną eksperymentalnie skokową funkcję odpowiedzi $H(t)$. W tej metodzie stała szybkości reakcji pierwszego rzędu obliczana jest z równania:

$$-d w(t)/dt = k_1 \{ [O_2]_o(1-H(t)) - w(t) \} \quad (94)$$

gdzie $[O_2]_o$ jest początkowym stężeniem tlenu w roztworze, a k_1 – stałą szybkości reakcji pierwszego rzędu. Dla reakcji zerowego rzędu stałą szybkości, k_0 oblicza się z równania:

$$-d w(t)/dt = k_0 \{ 1-H(t) \} \quad (95)$$

Connick i Zhang wprowadzają dwa istotne parametry, dzięki którym można określić obszary na krzywej kinetycznej właściwe do obliczeń stałych szybkości. W przypadku reakcji zerowego rzędu, wpływ odpowiedzi czujnika można ograniczyć do tzw. czasu opóźnienia t_d , czyli czasu, po którym krzywa kinetyczna otrzymana eksperymentalnie z odpowiedzi czujnika staje się równoległa do rzeczywistej krzywej kinetycznej.

$$w(t) = [O_2]_o - k_0 (t - t_d) \quad (96)$$

przy czym

$$t_d = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_n}{\lambda_n^4} \{ 1 - \exp(-\lambda_n^2 t) \} \quad (97)$$

Wpływ odpowiedzi sondy na przebieg krzywej kinetycznej reakcji pierwszego rzędu jest bardziej złożony. Zależy on zarówno od czasu reakcji t jak i od wartości stałej szybkości k_1 , tak więc krzywa kinetyczna ulega zniekształceniu w całym czasie trwania reakcji, jakkolwiek to zniekształcenie jest tym mniejsze im mniejsza jest wartość k_1 . Rzeczywista stała szybkości może być wyznaczona dla dużych wartości t , dla reakcji o stałej szybkości mniejszej niż wartość krytyczna λ_1^2 .

W celu wyznaczenia parametrów charakteryzujących czujnik używany w tej pracy wykorzystano podaną przez Connicka i Zhanga krytyczną wartość λ_1^2 (równanie 90a)

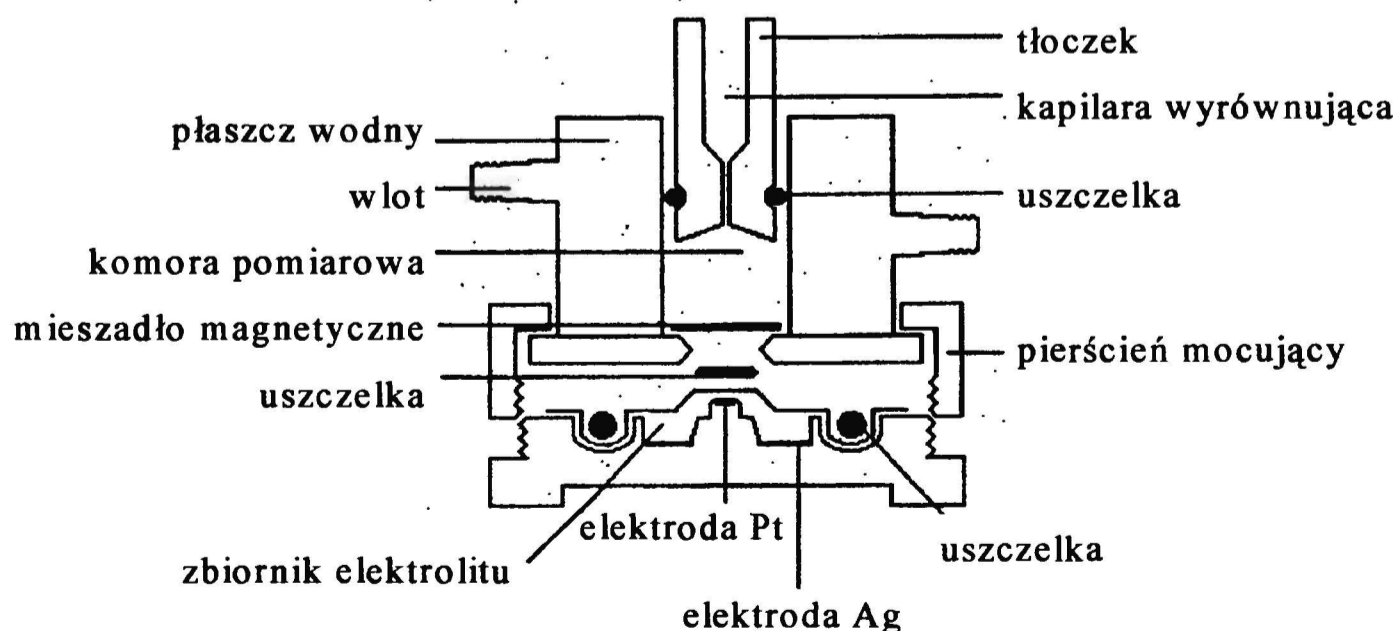
$$\lambda_1^2 = 1.2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} * \pi^2 / (25 \times 10^{-6})^2 \text{ m}^2 = 0.189 \text{ s}^{-1} \quad (98)$$

oraz wartość k_H według podanego przez Linka i współpracowników równania:

$$dH(t)/dt = k_H [O_2] \quad (99)$$

Wyznaczona doświadczalnie wartość k_H wynosi 0.195 s^{-1} . Oba te parametry są odpowiednikami stałej szybkości reakcji pierwszego rzędu i pozwalają określić maksymalną szybkość, z jaką może reagować czujnik. Jak wskazują wyniki powyższych obliczeń w obu modelach otrzymano praktycznie identyczną wartość parametrów charakteryzujących czujnik używany w tej pracy.

Reaktor. Reaktor firmy Biolytik służy do prowadzenia kinetycznych badań różnorodnych procesów chemicznych i biochemicznych z udziałem tlenu. Składa się on z wyposażonej w płaszcz grzejny szklanej komory pomiarowej, oraz czujnika typu Clarka wmontowanego w jej podstawę (rys. 2).



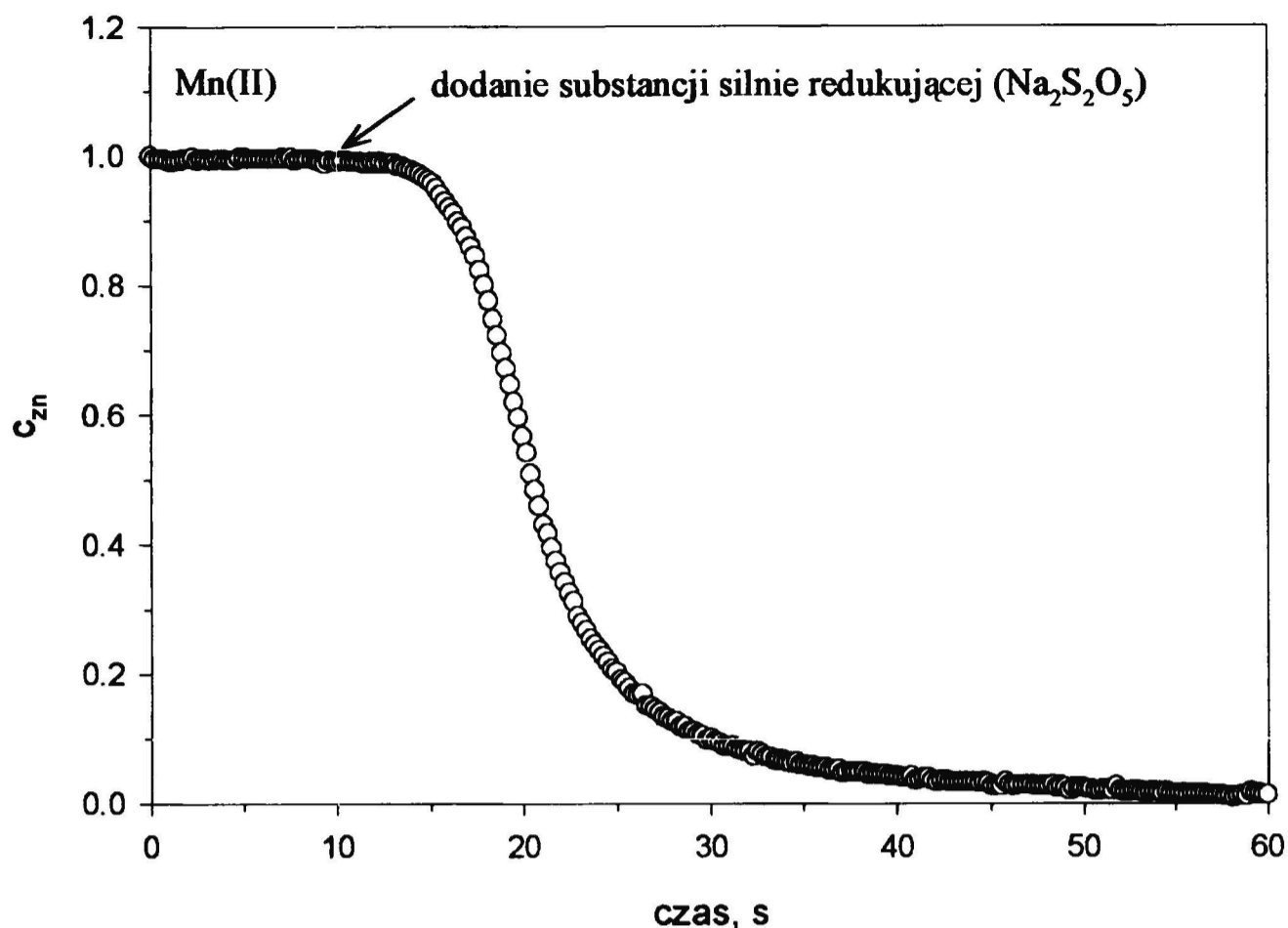
Rys.2. Reaktor wchodzący w skład układu do pomiaru stężenia O_2 .

Maksymalna objętość komory pomiarowej wynosi 6.0 ml. Zbiornik z elektrolitem jest oddzielony od komory pomiarowej teflonową membraną. Punktowa elektroda pracująca wykonana jest z platyny, a pierścieniowa elektroda odniesienia/przeciwelektroda jest elektrodą chlorosrebrową. Mieszadło magnetyczne umieszczone bezpośrednio nad teflonową membraną zapobiega tworzeniu się warstwy zubożonej w tlen. Tłoczek zamykający komorę pomiarową zapobiega wnikaniu tlenu z powietrza do reaktora podczas pomiaru. Jest on umieszczony tak, ażeby lustro ciecży znalazło się w zasięgu wyrównującej kapilary. Kapilara wyrównująca może być wykorzystana do doprowadzania lub wyprowadzania roztworu z komory.

Jak wynika z wyżej przedstawionego materiału, wykorzystanie sygnału pomiarowego pochodzącego z czujnika typu Clarka do obserwacji kinetyki reakcji jest możliwe, jednakże z pewnymi ograniczeniami. Ograniczenia te zależą w znacznym stopniu od budowy czujnika.

Zasady prowadzenia doświadczeń przy użyciu czujnika tlenowego. Aby uzyskać rzetelne i powtarzalne wartości stężenia tlenu stosując czujnik tlenowy firmy Biolytik, szczególną uwagę w niniejszej pracy zwrócono, na prawidłowe przeprowadzanie kalibracji oraz testu na sprawność i czas odpowiedzi, a także na zachowanie odpowiedniej intensywności mieszania badanego roztworu.

Kalibrację przeprowadzano każdorazowo przed wykonaniem kolejnych serii doświadczeń. Jak wynika z równania 82a, zależność prądu pomiarowego od ciśnienia cząstkowego tlenu jest liniowa. W celu wykonania kalibracji niezbędne jest więc jedynie określenie odpowiedzi czujnika w dwóch punktach, przy znanym ciśnieniu cząstkowym tlenu. Jeden punkt kalibracyjny uzyskujemy rejestrując wskazanie czujnika zanurzonego w roztworze wolnym od tlenu (uzyskanym przez chemiczne związanie tlenu w reakcji z Na_2SO_3). Wtedy przez czujnik płynie prąd resztkowy. Drugi punkt kalibracyjny otrzymujemy rejestrując wskazanie czujnika zanurzonego w wodzie nasyconej powietrzem. Na podstawie tak wyznaczonych dwóch punktów skrajnych oblicza się następnie pośrednie wartości stężenia tlenu odpowiadające rejestrowanym sygnałom w toku reakcji, pod warunkiem, że znana jest temperatura roztworu i ciśnienie atmosferyczne.



Rys.3. Reakcja układu pomiarowego na skokową zmianę stężenia tlenu; grubość membrany 25 μm .

Dobrą sprawność czujników typu Clarka rozumianą jako szybkość jego reakcji na zmianę stężenia tlenu, można udowodnić w prosty sposób za pomocą prostego testu. Istotą testu jest zarejestrowanie zmieniającego się sygnału wywołanego skokową zmianą stężenia tlenu. Efekt ten uzyskiwano wprowadzając do wody nasyconej powietrzem, silny środek redukujący (np. podsiarczyn sodowy w obecności katalizatora MnSO_4) w ilości uzasadniającej przyjęte założenie o natychmiastowym zużyciu tlenu. Wynik takiego testu przedstawiony jest na rysunku 3 w postaci zależności znormalizowanego stężenia tlenu c_{zn} od czasu, gdzie

$$c_{zn,t} = \frac{c_t - c_\infty}{c_0 - c_\infty} \quad (100)$$

natomiast c_0 , c_∞ i c_t oznaczają, odpowiednio, stężenia początkowe, końcowe i po czasie t .

W tym teście, czas odpowiedzi, $t_{90\%}$, czujnika z membraną o grubości 25 μm wyniósł około 18 s. Czas odpowiedzi $t_{90\%}$, definiowany jest jako czas, w jakim układ daje 90-procentową odpowiedź na 100-procentową analityczną zmianę. Producent podaje, że dla tej membrany czas odpowiedzi wynosi 14s. Różnica pomiędzy wartością uzyskaną doświadczalnie a tą podaną przez producenta spowodowana jest innym

sposobem odczytywania wartości czasu początkowego skokowej zmiany stężenia. Autor tej pracy jako czas początkowy przyjmuje czas wprowadzenia reduktora, natomiast producent czujnika Biolytik czas osiągnięcia całkowitej redukcji. W przypadku, gdy występuje różnica pomiędzy wartościami czasu odpowiedzi uzyskanymi podczas kolejnych cechowań, czujnik należy zregenerować np. wymieniając membranę.

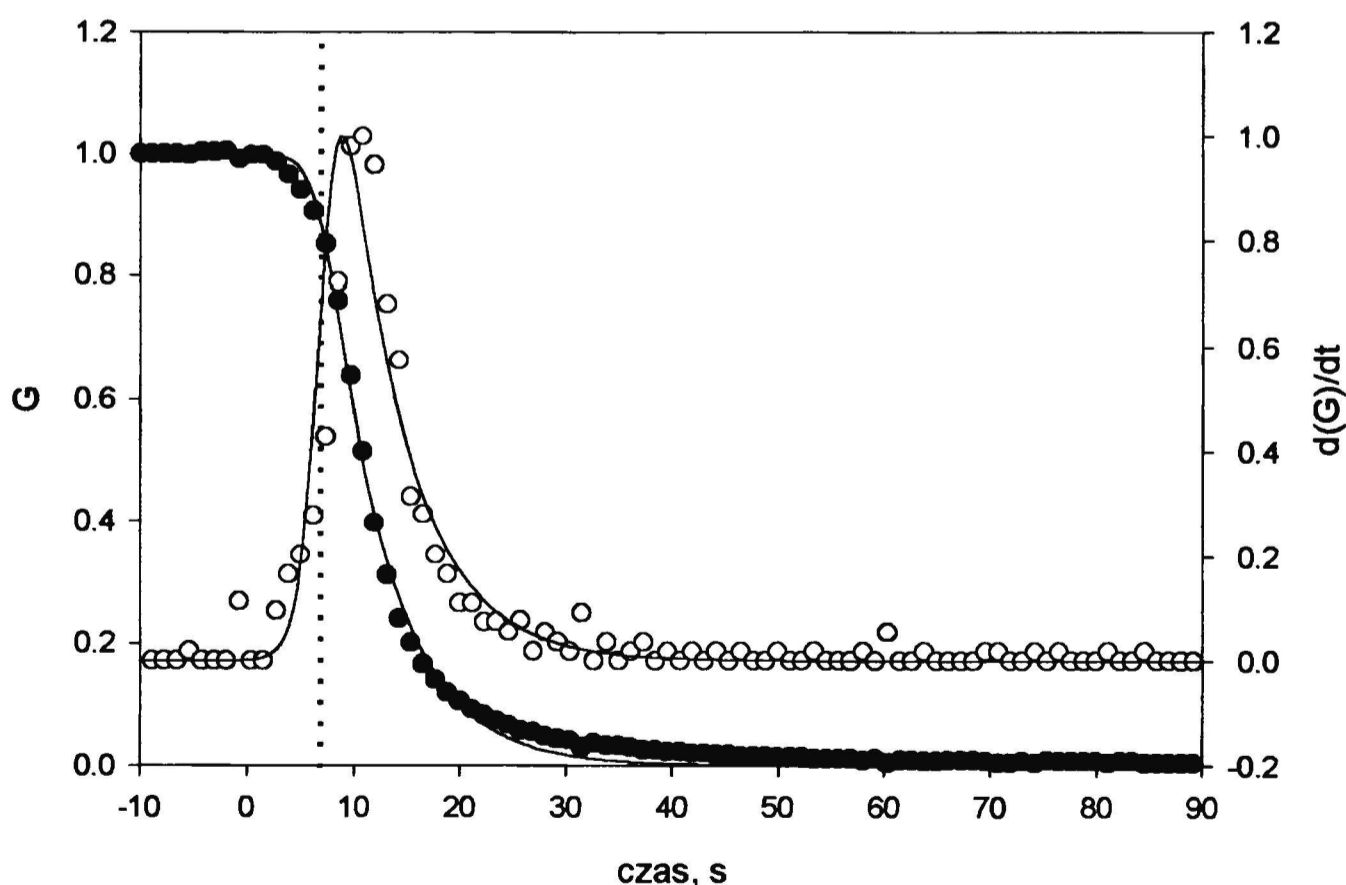
Funkcję opisującą krzywą przedstawioną na rysunku 3 zdefiniowaną tutaj jako charakterystyka czujnika $G(t)$ łączy z charakterystyką czujnika wprowadzoną przez Linka i współpracowników (funkcja $H(t)$ - porównaj równania 83 i 100) prosta zależność, która wynika jedynie z przyjętego w tej pracy innego sposobu normalizacji

$$G(t) = 1 - H(t) \quad (101)$$

Funkcję $G(t)$ możemy opisać za pomocą empirycznego równania (rys. 4)

$$G(t) = 1/(1+\exp((t-t_0)/b))^c \quad (102)$$

gdzie t_0 jest określane jako parametr zależny od czasu opóźnienia spowodowanego nieidealnym mieszaniem, b , c - wartościami wyznaczonymi empirycznie. Dla badanego czujnika wartości te wynoszą: $t_0 = 6.84s$, $b = 1$ i $c = 0.1739$.



Rys.4. Charakterystyka czujnika $G(t)$ - • i jej pochodna - ° (punkty odpowiadają danym eksperymentalnym, linia ciągła jest aproksymacją punktów doświadczalnych metodą nieliniowej regresji).

Na rysunku 4 porównano charakterystyką czujnika w rozumieniu Linka i współpracowników z krzywą odpowiadającą impulsowej funkcji odpowiedzi $f(t)$ zdefiniowaną przez Connicka i Zhanga. Eksperymentalne wyznaczenie funkcji $f(t)$ nie jest możliwe dla czujnika używanego w tej pracy z powodu trwałego wbudowania czujnika w podstawę komory pomiarowej.

Eliminacja zależności wielkości sygnału od intensywności mieszania polega na zapewnieniu jednakowego stężenia tlenu zarówno w badanym roztworze, jak i po obu stronach membrany oraz w pobliżu elektrod. Im większe łopatki mieszadła i im równomierniej one pracują, tym sygnał jest mniej zakłócony. Wpływ na odpowiedź układu mają także temperatura i lepkość mierzonej cieczy.

Wpływ odpowiedzi czujnika firmy Biolytik na kształt rejestrowanej krzywej kinetycznej. Jak wspomniano wyżej, określenie odpowiedzi czujnika i jej relacji do kinetyki różnych reakcji chemicznych w określonych przedziałach czasowych jest niezmiernie istotne przy wyznaczaniu stałych szybkości tych reakcji.

Numeryczne rozwiązanie równania 84, z uwzględnieniem funkcji odpowiedzi $G(t)$ wyznaczonej dla badanego czujnika (równanie 102), pozwala określić ten wpływ na krzywe kinetyczne reakcji. Na rysunkach 5-8 przedstawiono wyniki uzyskane dla reakcji zerowego i pierwszego rzędu. Dla uproszczenia obliczeń zależność stężenia tlenu od czasu wyrażano w formie znormalizowanej, w bezwymiarowej postaci:

$$c(t) = \frac{[O_2](t) - [O_2]_k}{[O_2]_o - [O_2]_k} \quad (103)$$

W przeprowadzonych badaniach stężenie początkowe $[O_2]_o$ odpowiadało stężeniu tlenu w wodzie nasyconej powietrzem, a stężenie końcowe $[O_2]_k$ odpowiadało sytuacji, w której cały zawarty w wodzie tlen został zużyty, stąd:

$$c(t) = \frac{[O_2](t)}{[O_2]_o} \quad (104)$$

Reakcja pierwszego rzędu

Jak wiadomo, w reakcji pierwszego rzędu szybkość zaniku tlenu wyraża równanie:

$$\frac{-d[O_2]}{dt} = k_1 [O_2] \quad (105)$$

stąd

$$[O_2] = [O_2]_0 \exp(-k_1 t) \quad (106)$$

a dla wartości bezwymiarowych

$$c(t) = \exp(-k_1 t) \quad (107)$$

Wartości odpowiadające wskazaniom czujnika tlenowego $w(t)$, obliczano numerycznie zgodnie z równaniem 84, podstawiając wartości $c(\tau)$ według równania:

$$c(\tau) = \begin{cases} 1 & \tau \leq 0 \\ \exp(-k_1 \tau) & \tau \geq 0 \end{cases} \quad (108)$$

oraz wartość $G(t)$ określoną równaniem 102. Równość $c(\tau)=1$ gdy $\tau \leq 0$ wynika z faktu, że reakcja rozpoczynana jest przez dodanie drugiego reagenta czy katalizatora w trakcie pracy czujnika w roztworze zawierającym tlen o stężeniu 1. Uzyskano następującą postać równania opisującego wskazania czujnika tlenowego:

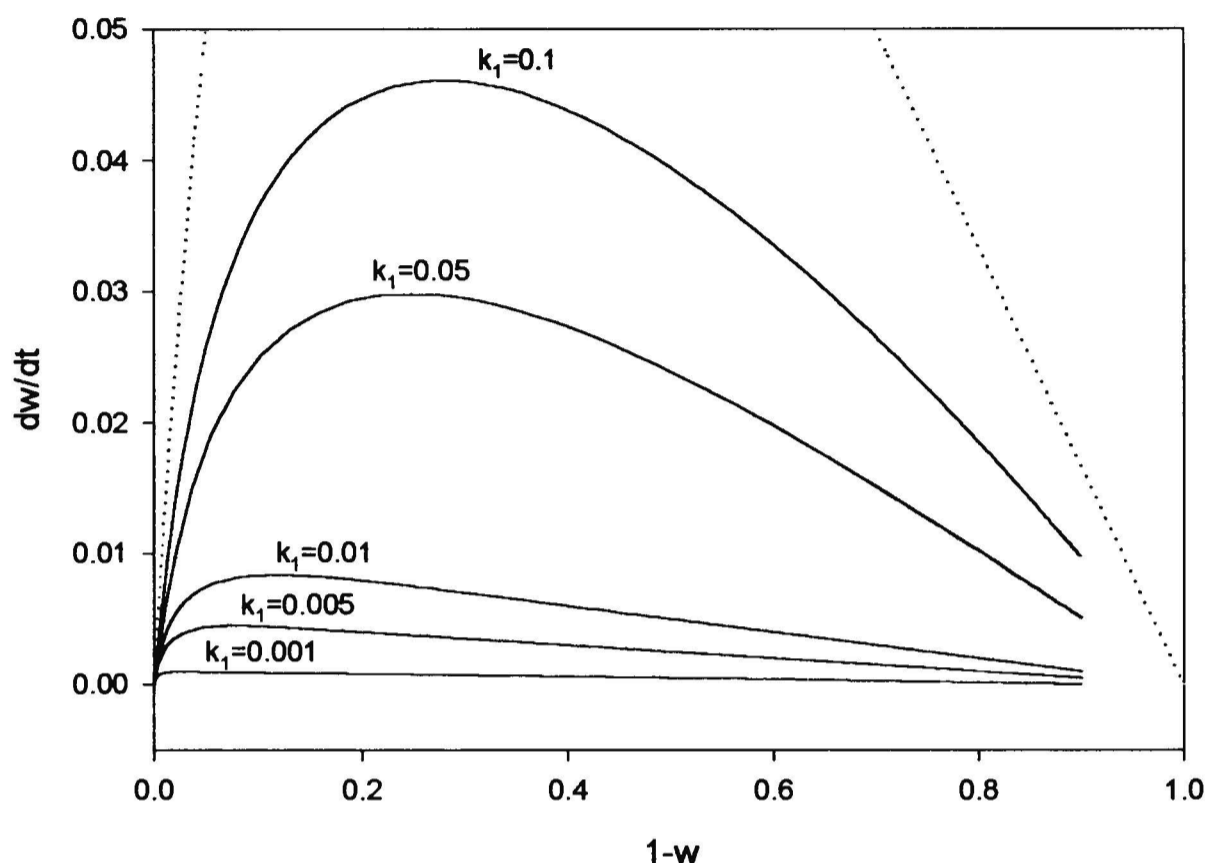
$$w(t) = \int_{-\infty}^0 \frac{d(1 - G(t - \tau))}{dt} d\tau + \int_0^t \exp(-k_1 \tau) \frac{d(1 - G(t - \tau))}{dt} d\tau \quad (109)$$

Rozwiązania równania 109 dla reakcji o różnych stałych szybkości k_1 przedstawiono na rysunku 5 w formie zależności szybkości dw/dt od wielkości sygnału w . Wyniki odpowiadające zużyciu ostatnich 10% tlenu nie zostały umieszczone na tym rysunku, gdyż w rzeczywistości fragment ten odpowiada ‘ogonowi’ wskazań elektrody.

W przypadku natychmiastowej odpowiedzi sondy (przebieg idealny) zależność szybkości reakcji chemicznej pierwszego rzędu od stężenia reagenta powinna wyrażać linia prosta. Odpowiada to zależnościom dw/dt od $1-w$ przedstawionym na rysunku 5 jako linie proste, przerywane, uzyskanym dla różnych wartości stałych szybkości takiej reakcji. Z rysunków 5 i 6 wynika, że im większa szybkość reakcji tym trudniej wyznaczyć rzeczywistą stałą szybkości a nawet wyznaczyć rząd reakcji, gdyż zależność szybkości od stężenia traci charakter reakcji pierwszego rzędu. Im niższa stała szybkości tym bardziej krzywa sygnału czujnika zbliża się do krzywej rzeczywistej przy dłuższych czasach pomiaru.

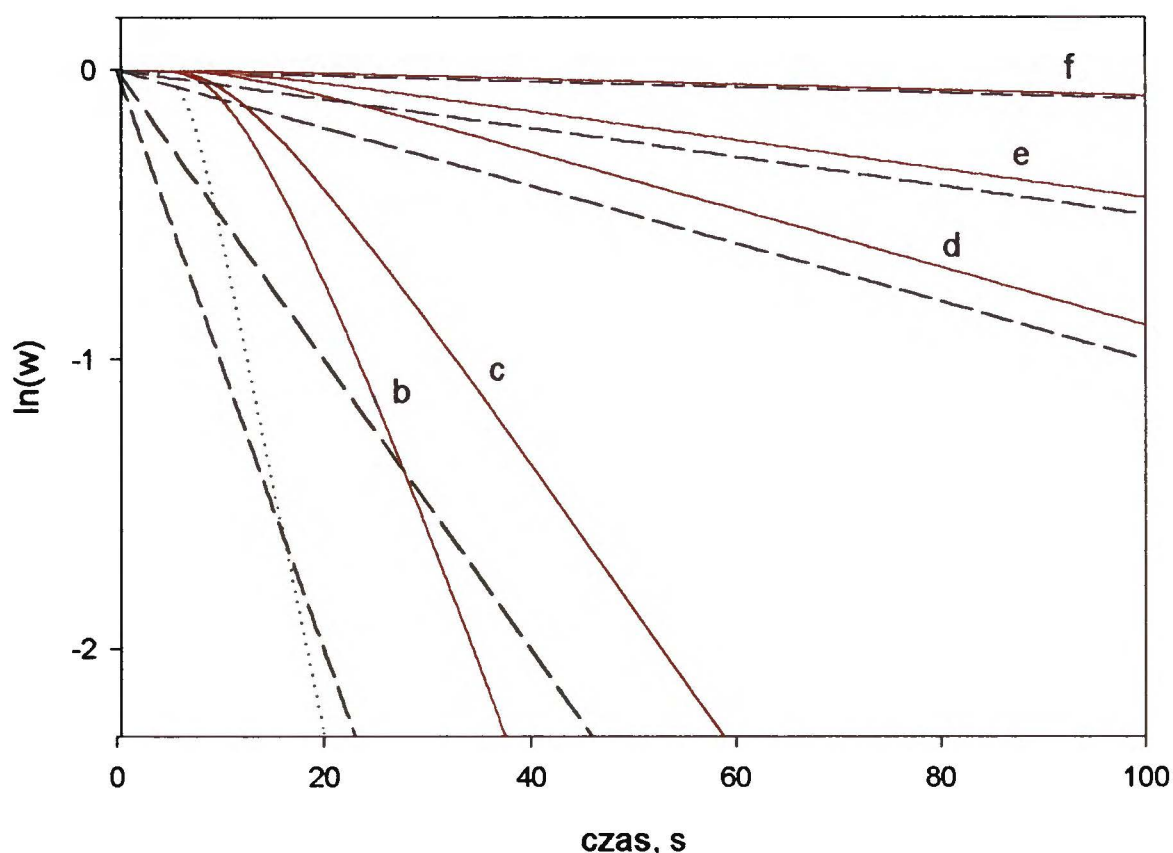
Obliczona teoretycznie z równania 98 krytyczna wartość stałej szybkości dla reakcji pierwszego rzędu, λ_1^2 wynosi $0.189s^{-1}$, a wyznaczona doświadczalnie, k_H (patrz równanie 99) wynosi $0.195s^{-1}$. Obie te wartości będące wyrazem maksymalnej szybkości z jaką może odpowiadać czujnik, wyznaczają jedynie granicę mierzalności szybkości za pomocą danego czujnika. Jak wynika z rysunków 5 i 6, prawidłowe

wyznaczenie kinetyki badanej reakcji możliwe jest przy stałych szybkości $k_1 < 0.02 \text{ s}^{-1}$, z pominięciem obserwowanych początkowych odstępstw od prostoliniowości. Wówczas przynajmniej 50% wartości otrzymanych doświadczalnie pokrywa się z wartościami rzeczywistymi. W warunkach doświadczeń wykonanych w tej pracy odpowiada to maksymalnej szybkości zużycia tlenu równej około $5 \cdot 10^{-6} \text{ M/s}$.



Rys.5. Dokładność wyznaczania kinetyki zaniku tlenu w reakcji pierwszego rzędu o różnych stałych szybkości k_1 (1/s). Linia przerywana - przebieg idealny (z założeniem natychmiastowej odpowiedzi sondy), linia ciągła - przebieg uwzględniający charakterystykę odpowiedzi sondy z równania 102, linia kropkowana - odpowiedź sondy na skokową zmianę stężenia tlenu od $c=1$ do $c=0$ w czasie $t=0$.

Przedstawienie krzywej kinetycznej reakcji pierwszego rzędu w układzie półlogarytmicznym (rys. 6) pozwala stwierdzić, że po pewnym czasie przebieg sygnału czujnika staje się równoległy do wartości rzeczywistych. Jest to warunek wystarczający, aby wyznaczenie stałej szybkości uznać za właściwe. Różnica między rzeczywistymi wartościami stężenia tlenu a uzyskanymi w postaci sygnału czujnika jest tym większa, im szybsza jest reakcja. Czas po którym oba przebiegi stają się równoległe zawiera się pomiędzy 20 – 40 s i jest krótszy dla wolniejszych reakcji. W przypadku reakcji szybkich odcinek krzywej kinetycznej, jaki pozostaje po odjęciu tego początkowego etapu oraz etapu odpowiadającego ‘ogonowi’ wskazań elektrody jest często niewystarczający do wyznaczenia stałej szybkości.



Rys.6. Półlogarytmiczny wykres przedstawiający krzywe kinetyczne uzyskane przy założeniu natychmiastowej odpowiedzi sondy (linia przerywana) i rzeczywistej odpowiedzi sondy tlenowej (linia ciągła) dla reakcji pierwszego rzędu o różnych stałych szybkości k_1 : b – $k_1=0.1$, c – $k_1=0.05$, d – $k_1=0.01$, e – $k_1=0.005$, f – $k_1=0.1$. Linia kropkowana – odpowiedź czujnika na skokową zmianę stężenia tlenu od $c=1$ do $c=0$ w czasie $t=0$.

Reakcja zerowego rzędu

Szybkość reakcji zerowego rzędu jest stała w czasie, co wyraża równanie:

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = k_0 \quad (110)$$

stąd

$$[O_2] = [O_2]_0 - k_0 t \quad (111)$$

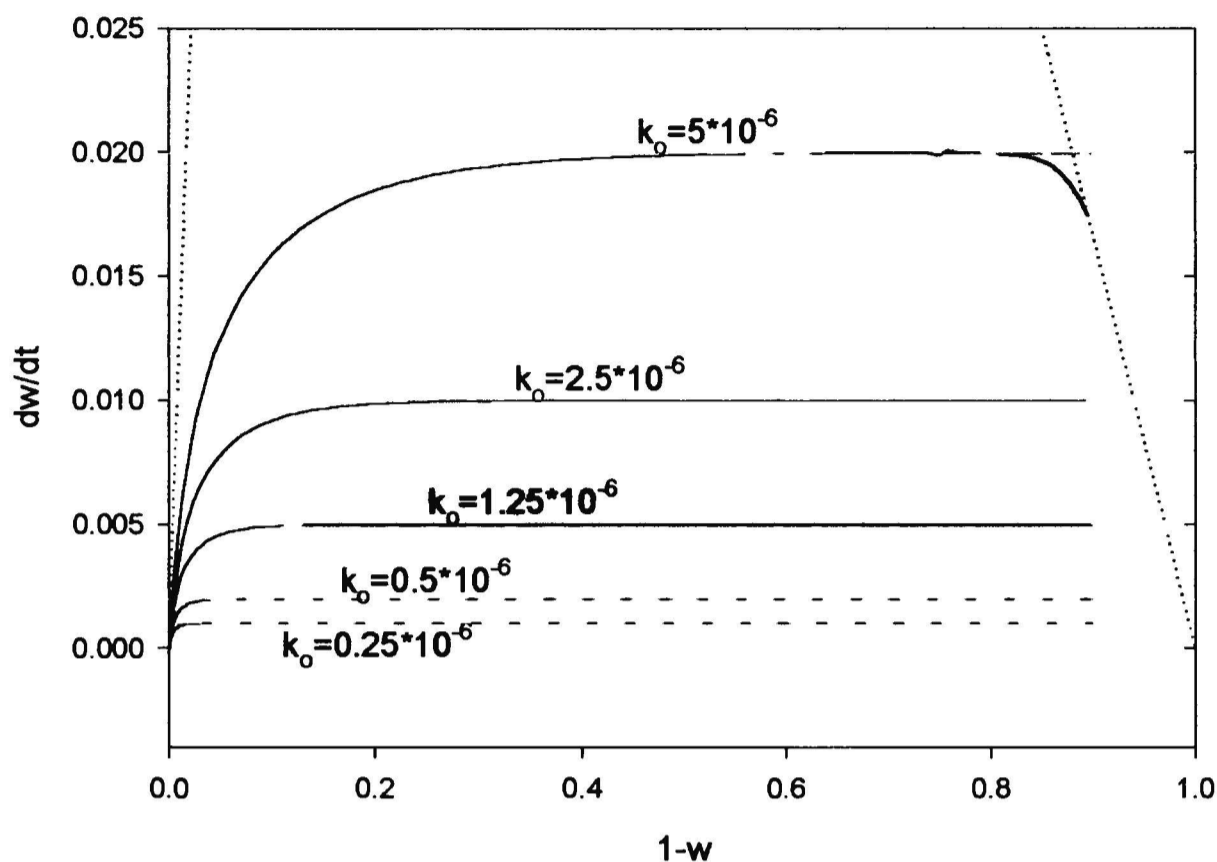
a w formie znormalizowanej

$$c(t) = 1 - k_0 \tau \quad (112)$$

Wartości $c(\tau)$ dla opisywanego przypadku można wyrazić następująco:

$$c(\tau) = \begin{cases} 1 & \tau \leq 0 \\ 1 - k_0 \tau & 0 \leq \tau \leq \frac{1}{k_0} \\ 0 & \tau \geq \frac{1}{k_0} \end{cases} \quad (113)$$

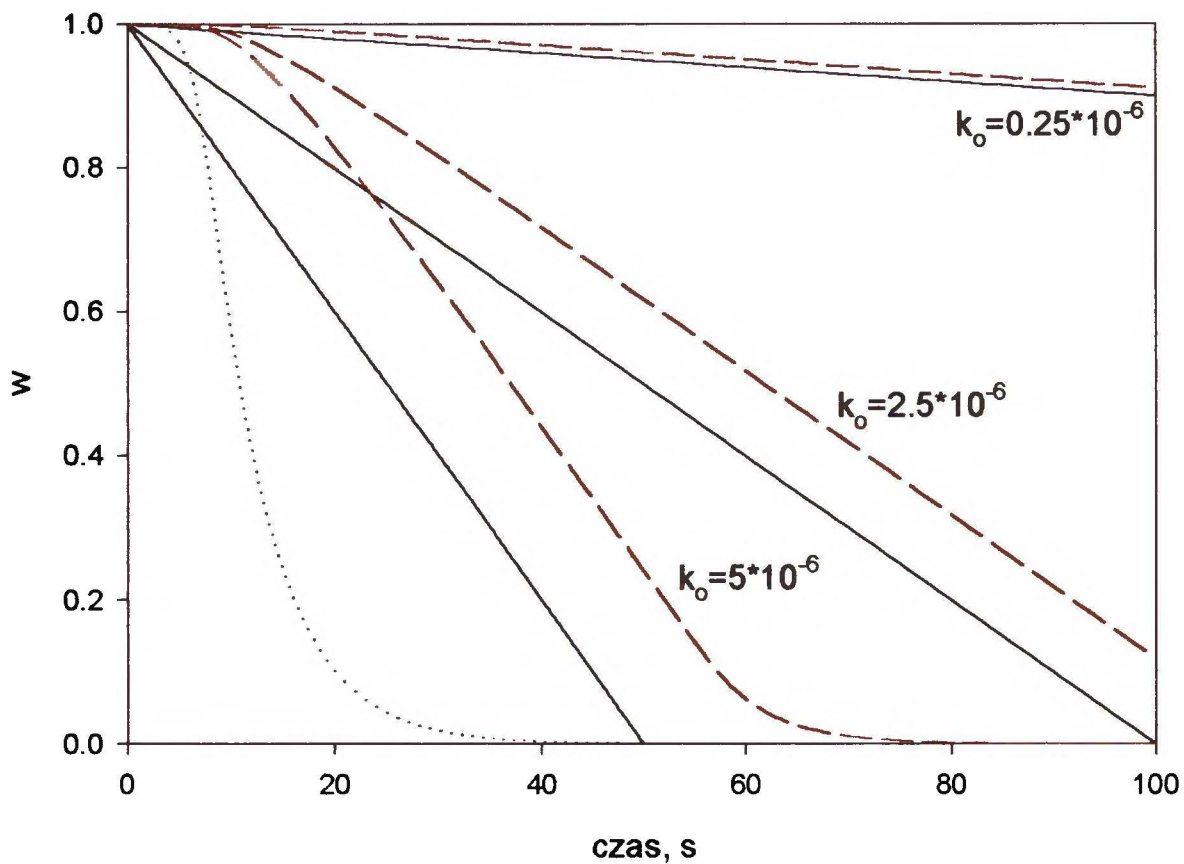
Podstawiając do równania 84 wyrażenia na $c(\tau)$ oraz $G(t)$ i rozwiązując uzyskane równanie numerycznie otrzymuje się wyniki przedstawione graficznie na rysunkach 7 i 8.



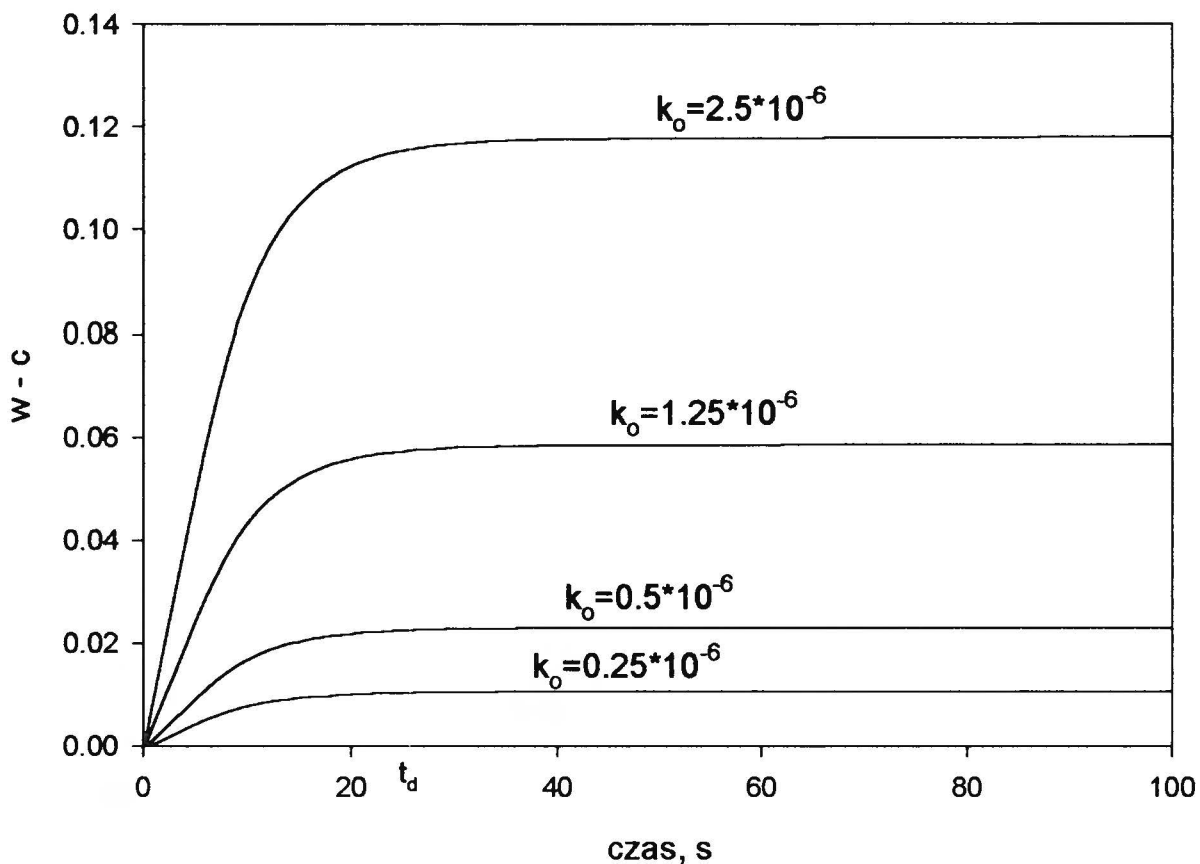
Rys.7. Dokładność wyznaczania kinetyki zaniku tlenu w reakcji zerowego rzędu o różnych stałych szybkości k_0 (M/s). Linia przerywana - przebieg idealny (z założeniem natychmiastowej odpowiedzi sondy), linia ciągła - przebieg uwzględniający charakterystykę odpowiedzi sondy według równania 102, linia kropkowana - odpowiedź sondy na skokową zmianę stężenia tlenu.

Ponieważ szybkość reakcji zerowego rzędu nie zależy od stężenia, w warunkach idealnych z założeniem natychmiastowej odpowiedzi sondy uzyskuje się dla tego przypadku (rys. 7) prostą równoległą do osi rzędnych. Podobnie jak w reakcji pierwszego rzędu, im wolniejsza reakcja (im mniejsza stała szybkości, k_0) tym bardziej linia przerywana odpowiadająca przebiegowi idealnemu pokrywa się z linią ciągłą odwzorowującą sygnał sondy.

Porównując idealne przebiegi kinetyczne z obliczonymi przy uwzględnieniu odpowiedzi sondy (patrz rys. 8) daje się zauważyć, że tak jak w przypadku reakcji pierwszego rzędu przebiegi te po pewnym czasie stają się równoległe. Czas ten, tzw. czas opóźnienia, t_d , dla reakcji zerowego rzędu nie zależy od szybkości reakcji, a różnica między wartością zmierzoną a rzeczywistą maleje ze spadkiem szybkości reakcji (rys. 9). Dla czujnika używanego w tej pracy czas opóźnienia wynosi 25s.



Rys.8. Wpływ szybkości odpowiedzi czujnika na kształt krzywych kinetycznych reakcji zerowego rzędu dla różnych wartości stałych szybkości, k_o (M/s). Linie ciągłe – zmiana sygnału uwzględniająca natychmiastową odpowiedź czujnika, linie przerywane - zmiana sygnału uwzględniająca rzeczywistą odpowiedź czujnika użytego w tej pracy, linia kropkowana - odpowiedzi czujnika na skokową zmianę stężenia tlenu w czasie zero.



Rys.9. Różnica między wskazaniem czujnika, w a rzeczywistą wartością stężenia, c jako funkcja czasu (reakcji 0-rzędu).

Podsumowując poprzedzające rozważania należy podkreślić następujące istotne etapy prowadzące do wyznaczenia zakresu parametrów określających możliwości stosowania do badań kinetycznych używanej w tej pracy sondy tlenowej. W celu określenia wpływu szybkości odpowiedzi czujnika na kształt krzywych kinetycznych wyznaczono funkcję odpowiedzi sondy $G(t)$, zdefiniowaną jako jej odpowiedź na skokową zmianę stężenia tlenu od wartości odpowiadającej maksymalnemu nasyceniu powietrzem do zera. Następnie rozwiązano numerycznie równanie 84, wiążące równanie kinetyczne reakcji pierwszego lub zerowego rzędu z funkcją odpowiedzi czujnika, symulując w ten sposób sygnał sondy. Porównanie wartości obliczonego sygnału z wartością szybkości odpowiadającą założonej kinetyce pozwoliło sformułować wnioski dotyczące stosowania danego układu pomiarowego do zamierzonych badań kinetycznych. W obu przypadkach, zarówno reakcji pierwszego jak i zerowego rzędu, otrzymujemy wyższe niż rzeczywiste wartości stężenia tlenu z powodu rzeczywistego (mierzalnego) czasu odpowiedzi sondy. Ta różnica jest tym większa im szybsza jest reakcja, natomiast dla reakcji wolnych można ją zaniedbać.

Wyznaczono czas opóźnienia, po którym przebieg zależności wartości sygnału od czasu odpowiada krzywej kinetycznej charakteryzującej badaną kinetykę. Czas ten dla reakcji zerowego rzędu wynosi 25s a dla reakcji pierwszego rzędu mieści się w zakresie 20-40 s zależnie od wielkości stałej szybkości.

Określono również maksymalne szybkości zaniku tlenu, których pomiar jest obarczony dopuszczalnym błędem. Są one równe dla obu typów reakcji i wynoszą $5 \cdot 10^{-6} \text{M/s}$ ($k_0 = 5 \cdot 10^{-6} \text{M/s}$, $k_1 = 2 \cdot 10^{-2} \text{1/s}$). Jednocześnie wykazano, że przyjmowanie jako ograniczenia pracy z sondą maksymalnej szybkości, z jaką może ona reagować ($\lambda_1^2 = 0.189 \text{s}^{-1}$ czy $k_H = 0.195 \text{s}^{-1}$) prowadzi do znacznych błędów.

5.2. Badania spektrofotometryczne

Badania spektrofotometryczne wykonano w celu określenia przemian, jakim ulega kwas kawowy obecny w środowisku reakcji autooksydacji S(IV). Pomiar przeprowadzono przy użyciu:

- spektrofotometru UV-Vis firmy Beckman, model DU-8B, który umożliwia uzyskiwanie widm w zakresie spektralnym od 190 do 900nm

- spektrofotometru UV-Vis-NIR firmy Jasco, model V-570, który umożliwia uzyskiwanie widm w zakresie spektralnym od 190 do 1500nm, oraz pozwala na komputerową obróbkę uzyskanych widm

Do sporządzenia roztworów używano tych samych reagentów jak w przypadku badań kinetycznych, z tą różnicą, że zamiast $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ używano $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$. Stężenia reagentów dobierano w zakresach: kwas kawowy $(2.5 - 100) \cdot 10^{-6} \text{M}$, S(IV) $(1.2 - 25) \cdot 10^{-3} \text{M}$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ $(2 - 10) \cdot 10^{-5} \text{M}$, MnSO_4 $(0.8-10) \cdot 10^{-5} \text{M}$. Badane roztwory umieszczane były w kwarcowej kuwecie o grubości warstwy absorbującej 10.0 mm i pojemności 3.2 cm³. Pomiaru wykonywane były w stałej temperaturze 25°C.

Pomiary absorbancji mieszaniny reakcyjnej wykonywano natychmiast po zmieszaniu roztworu, a także w czasie trwania reakcji zachodzącej w kuwecie. Wyniki badań przedstawiono w postaci wykresów absorbancji w funkcji długości fali wyrażonej w nm, oraz absorbancji przy określonej długości fali (charakterystycznej dla badanego związku) w zależności od czasu, jaki upłynął od momentu zmieszania reagentów do wykonania pomiaru.

6. Wyniki badań i dyskusja

6.1. Charakterystyka reagentów w roztworze wodnym

Rozpuszczalność tlenu. Rozpuszczalność gazów w wodzie opisuje prawo Henry'ego, zgodnie z którym stężenie c_g gazu w roztworze jest proporcjonalne do jego ciśnienia cząstkowego p_g

$$c_g = H p_g \quad (114)$$

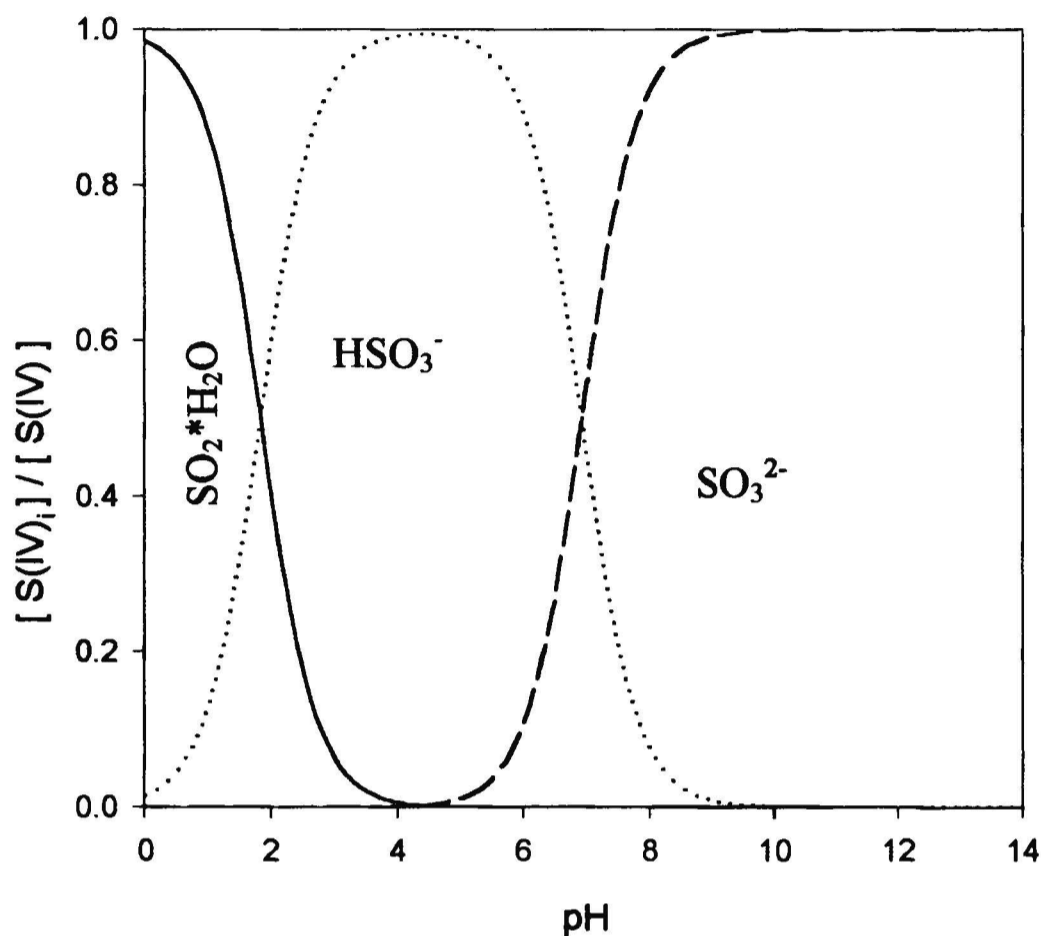
gdzie H – stała Henry'ego. Jeżeli w roztworze rozpuszczone są inne substancje, rozpuszczalność gazu zmienia się. Taki układ może nie spełniać prawa Henry'ego. Według Brandta i van Eldika (1995) rozpuszczalność tlenu w wodnym roztworze zawierającym siarczyn o stężeniu nie przekraczającym 1M ($t = 0-30^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 0.6-1$ bara), a więc w warunkach stosowanych w tej pracy, może być opisana prawem Henry'ego.

Oksojony siarki IV. W roztworach wodnych siarka(IV) występuje w postaci oksoanionów zgodnie z poniższymi równowagami:



Wartości stałych K i H w zależności od temperatury i siły jonowej są szeroko dostępne w literaturze (np. Smith i Martell, 1989; Brandt i van Eldik, 1995). Rysunek 11 przedstawia równowagowy rozkład stężeń indywiduów S(IV) w 25°C w zależności od pH dla stężenia S(IV) = $1.5 \cdot 10^{-3}$ M. Jak obliczono w niniejszej pracy, roztwór S(IV) o stężeniu $1.5 \cdot 10^{-3}$ M, sporządzony z $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, zawiera: $1.491 \cdot 10^{-3}$ M HSO_3^- , $4.22 \cdot 10^{-6}$ M $\text{SO}_2(\text{aq})$, $4.21 \cdot 10^{-6}$ M SO_3^{2-} , $1.8 \cdot 10^{-7}$ M $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$, $4.25 \cdot 10^{-5}$ M H^+ i $1.5 \cdot 10^{-3}$ M Na^+ . Obliczenia wykonano przy użyciu programu Mathematica 2.2.3. metodą eliminacji zmiennych oraz numerycznie. Wykorzystano następujące stałe równowagi: $K_{s1} = 1.5 \cdot 10^{-2}$ dla równania 116, $K_{s2} = 1.2 \cdot 10^{-7}$ dla równania 117, i $K_{s3} = 8.2 \cdot 10^{-2}$ dla równania 118 wybrane z literatury dla warunków najlepiej odpowiadających

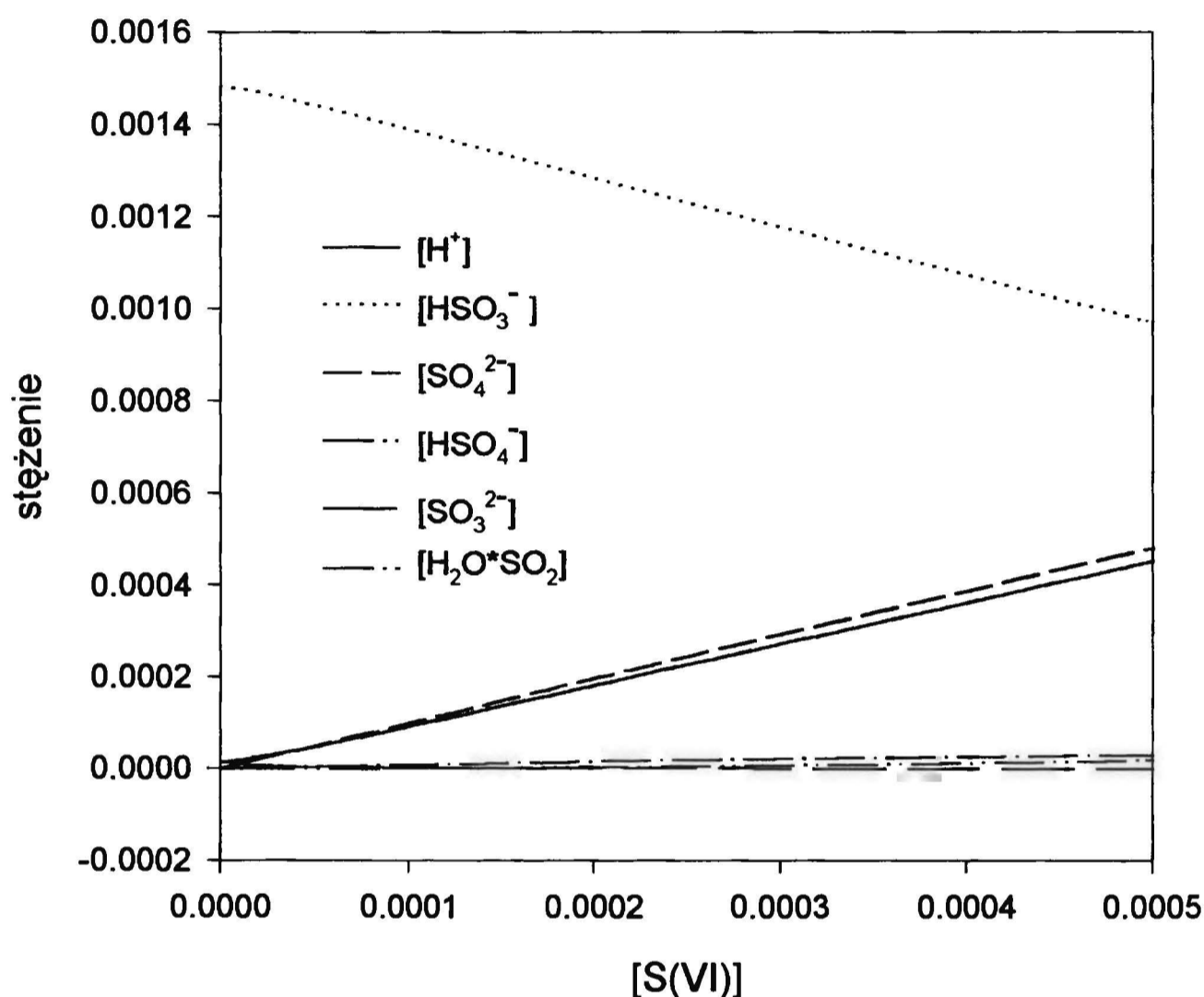
przebiegiem doświadczeń (Brandt i van Eldik, 1995, Horner *et al.*, 1986). Łatwo zauważyć, że ilość jonów dwusiarczynowych ($S_2O_5^{2-}$) związana z ilością jonów HSO_3^- zależnością kwadratową i stałą równowagi K_{s3} jest dla badanego zakresu stężeń S(IV) do pominięcia.



Rys. 11. Rozkład stężeń indywiduów siarki czterowartościowej ($S(IV)_i$) w funkcji pH ($t=25^\circ C$, $[Na_2S_2O_5] = 7.5 \cdot 10^{-4} M$).

W czasie reakcji utleniania, ilości jonów obecnych w mieszaninie reakcyjnej ulegają zmianom na skutek zużywania się S(IV) i powstawania S(VI). Z uwagi na to, że produkt reakcji siarczan/kwas siarkowy występuje w formie całkowicie zdysocjowanej, a równowagi ustalają się bardzo szybko, wraz z postępem reakcji możemy spodziewać się spadku pH. To również jest powodem zmian w rozkładzie jonów obecnych w badanym roztworze. Rysunek 12 przedstawia zmianę stężeń indywiduów siarki oraz H^+ w wodnym roztworze $Na_2S_2O_5$ o początkowym stężeniu $7.5 \cdot 10^{-4} M$ podczas utleniania tlenem atmosferycznym (początkowe stężenie O_2 $2.5 \cdot 10^{-4} M$, końcowe stężenie 0 M) w zależności od stężenia wytworzonej S(VI). Dane do rysunku uzyskano rozwiązując, przy pomocy programu Mathematica 2.2.3., układ równań zawierający równowagi kwasowo-zasadowe indywiduów siarki (IV) oraz siarki (VI), bilans masy i bilans ładunku.

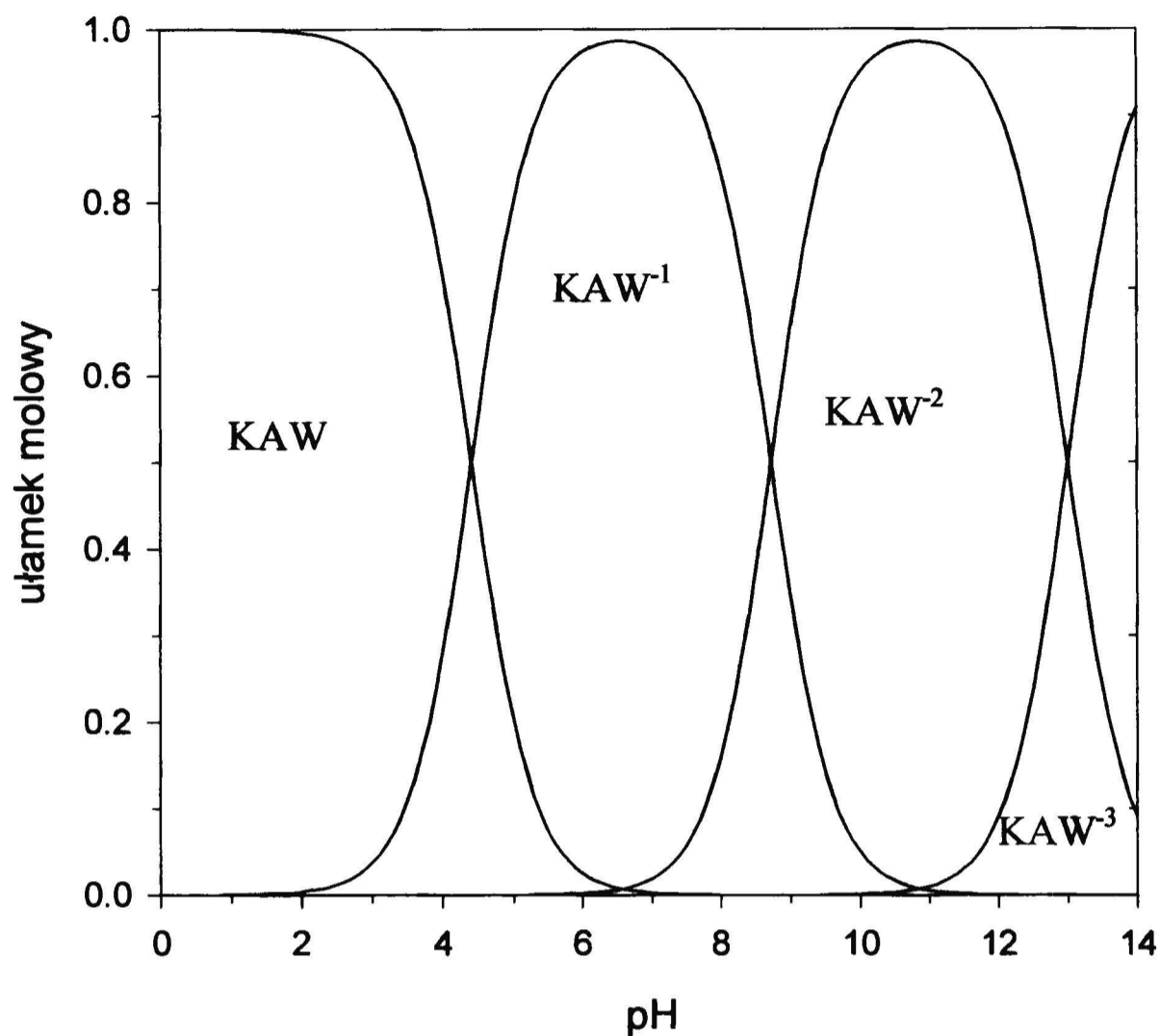
Z uwagi na to, że w prowadzonych doświadczeniach S(IV) występuje w nadmiarze w stosunku do pozostałych reagentów, to stężenie S(IV) będzie decydować o pH roztworu reakcyjnego. Z rysunków 11 i 12 wynika, że w badanych roztworach w czasie trwania reakcji obecne są głównie jony HSO_3^- i SO_4^{2-} , a stężenie jonów wodorowych zmienia się od ok. $4 \cdot 10^{-5}$ do ok. $5 \cdot 10^{-4}$ M zgodnie z szybkością powstawania produktów.



Rys.12. Rozkład stężeń cząstek: HSO_3^- , SO_3^{2-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2$ i H^+ , obecnych w wodnym roztworze $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ o stężeniu $7.5 \cdot 10^{-4}$ M podczas utleniania tlenem atmosferycznym ($[\text{O}_2] = 2.5 \cdot 10^{-4}$ M) w zależności od stężenia wytworzonej S(VI) wyrażonego w M.

Kwas kawowy. Stałe dysocjacji kwasu kawowego (KAW) wynoszą: dla grupy karboksylowej $K_{k1} = 3.89 \cdot 10^{-5}$ oraz odpowiednio dla dwóch grup fenolowych $K_{k2} = 1.90 \cdot 10^{-9}$ i $K_{k3} \approx 10^{-13}$ (Linder *et al.*, 1987). Występowanie w różnym stopniu zdysocjowanych form kwasu kawowego w zależności od pH przedstawia rysunek 13. Z uwagi na wartości stałych dysocjacji oraz fakt, że stężenie dodawanego do badanego roztworu kwasu kawowego jest o około 3 rzędy wielkości mniejsze niż stężenie S(IV), pH badanego roztworu determinują opisane wyżej warunki określone przez dysocjację S(IV) i S(VI). Z rysunku 13 wynika, że w warunkach doświadczeń, to jest w zakresie

pH 4-5, zdysocjowana jest jedynie część grup karboksylowych, natomiast fenolowe grupy hydroksylowe pozostają niezdisocjowane.



Rys.13. Rozkład produktów dysocjacji kwasu kawowego w zależności od pH (obliczenia autora pracy).

Jony metali przejściowych. Katalizatorami reakcji utleniania S(IV) używanymi w tej pracy były głównie jony manganu(II), wprowadzane do roztworu w postaci $MnSO_4$. W kilku przypadkach do badań spektrofotometrycznych użyto jonów żelaza(III) w postaci $Fe(ClO_4)_3$. Stężenia katalizatora mieściły się w zakresie od $1 \cdot 10^{-5}$ do $5 \cdot 10^{-5} M$.

Według Baesa i Mesmera (1976), w zakresie pH prowadzonych doświadczeń, przy braku związków kompleksujących, jony manganu(II) nie występują w formie zhydrolizowanej. Dopiero przy pH około 8 występuje jon $MnOH^+$, który wraz ze wzrostem pH szybko wytrąca się tworząc biały galaretowaty wodorotlenek $Mn(OH)_2$.

Jon Mn^{3+} nie jest stabilny, można go otrzymać utleniając jony Mn^{2+} . Jon Mn^{3+} wykazuje silną tendencję do ulegania hydrolizie a także dysproporcjonuje w roztworze słabo kwaśnym (Cotton *et al.*, 1995) zgodnie z równaniem:



W warunkach doświadczeń powyższą reakcję można zaniedbać z uwagi na niskie stężenia manganu(III).

W przypadku żelaza stopnie utlenienia 2+ i 3+ są stabilne w szerokim zakresie potencjałów i pH (Baes i Mesmer, 1976; Cotton *et al.*, 1995). W zakresie stężeń reagentów oraz wartości pH charakterystycznym dla prowadzonych doświadczeń, występują dwa rodzaje jonów żelaza(III): FeOH^{2+} i $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$. Jon Fe^{2+} nie hydrolizuje w interesującym nas zakresie, tworzy natomiast całą gamę zhydrolizowanych jonów pomiędzy pH 7 a 14.

Istnienie dimerów a tym bardziej spolimeryzowanych cząstek można wykluczyć z uwagi na niskie stężenia wyjściowe substratów. W przypadku żelaza(III) reakcje dimeryzacji/polimeryzacji zhydrolizowanych cząstek zachodzą nawet w kwaśnych roztworach i prowadzą do wytrącenia soli $\text{FeO}(\text{OH})$. Procesy te są długotrwałe (rzędu 10^6 - 10^8 s (Horner *et al.*, 1986)), nie wpływają więc ze względów kinetycznych na przebieg reakcji badanych w tej pracy.

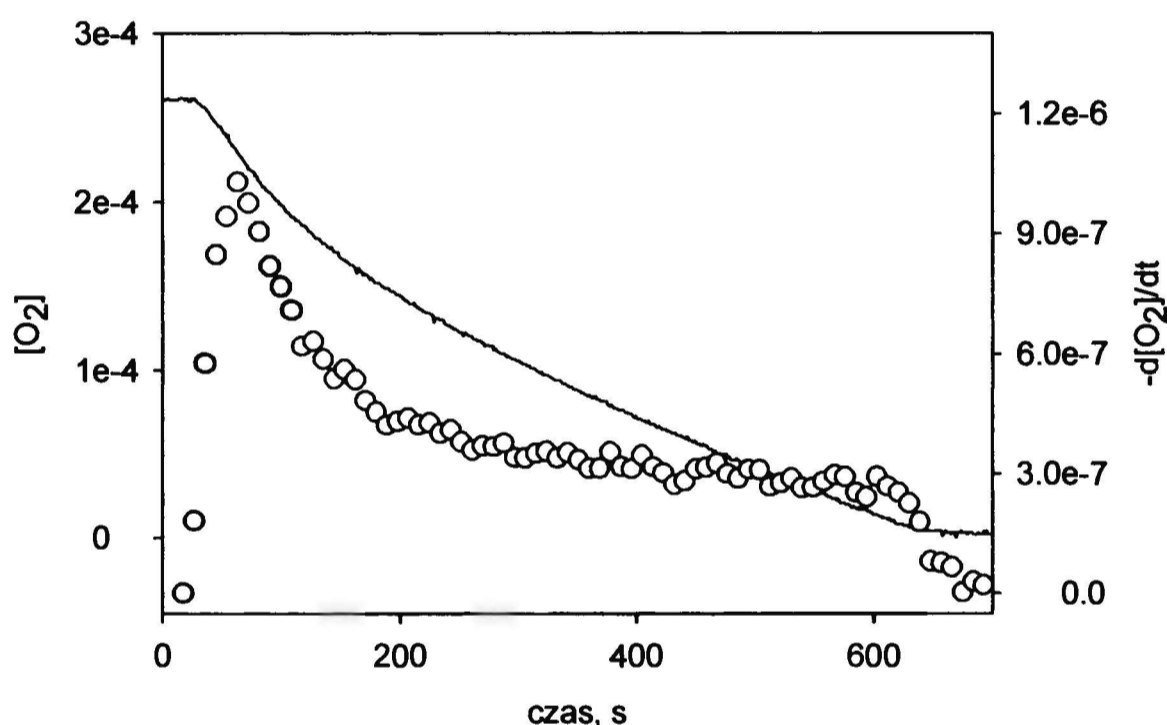
W czasie prowadzenia doświadczeń tworzą się pomiędzy jonami metalu przejściowego a innymi reagentami połączenia typu kompleksów czy adduktów, które będą dyskutowane w dalszej części pracy.

6.2. Badania kinetyczne.

W tej pracy szybkość autooksydacji S(IV) określano mierząc zmianę stężenia tlenu w czasie. Wyniki badań kinetycznych uzyskiwane za pomocą zintegrowanego układu do pomiaru stężenia tlenu przedstawiano w formie zależności tego stężenia od czasu. Typowy wykres zależności stężenia tlenu w funkcji czasu prezentuje rysunek 15, linia ciągła. Otrzymane w ten sposób dane różniczkowano numerycznie w celu wyznaczenia zmian szybkości reakcji r_{aut} w czasie t (rysunek 15, punkty)

$$r_{\text{aut}} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} \quad (120)$$

i poddawano analizie kinetycznej.



Rys. 15. Typowa krzywa kinetyczna dla reakcji utleniania S(IV) w obecności jonów Mn(II) (linia ciągła) oraz zmianę szybkości tej reakcji w czasie (punkty). Wykres sporządzono dla następujących warunków początkowych: $[\text{S(IV)}]_0 = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{M}$, $[\text{Mn(II)}]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{M}$.

Przedstawiony na rysunku 15 przebieg zależności $[\text{O}_2]$ od czasu t cechują dwie charakterystyczne fazy: faza I, gdy obserwuje się wzrost szybkości reakcji będący wynikiem narastania w czasie stężenia nośników łańcucha – rodników siarkotlenowych ($r_i > r_t$), oraz faza II, w której można przyjąć, że układ osiąga stan quasi-stacjonarny ($r_i = r_t$), a obserwowany spadek szybkości w czasie reakcji spowodowany jest zużywaniem się substratów. Czynniki wpływające na kształt krzywej kinetycznej w fazie I są trudne do interpretacji, a ponadto w pierwszych sekundach występują błędy

wynikające z bezwładności elektrody (patrz rozdział 5.1.). Dlatego ta faza procesu nie została poddana dalszej analizie. Ostatnie w skali czasu punkty na wykresie zależności $-d[O_2]/dt$ w funkcji t prezentujące gwałtowny spadek szybkości nie dotyczą kinetyki utleniania S(IV). Obraz ten spowodowany jest całkowitym zużyciem tlenu.

6.2.1. Kinetyka autooksydacji S(IV) w obecności jonów Mn^{2+}

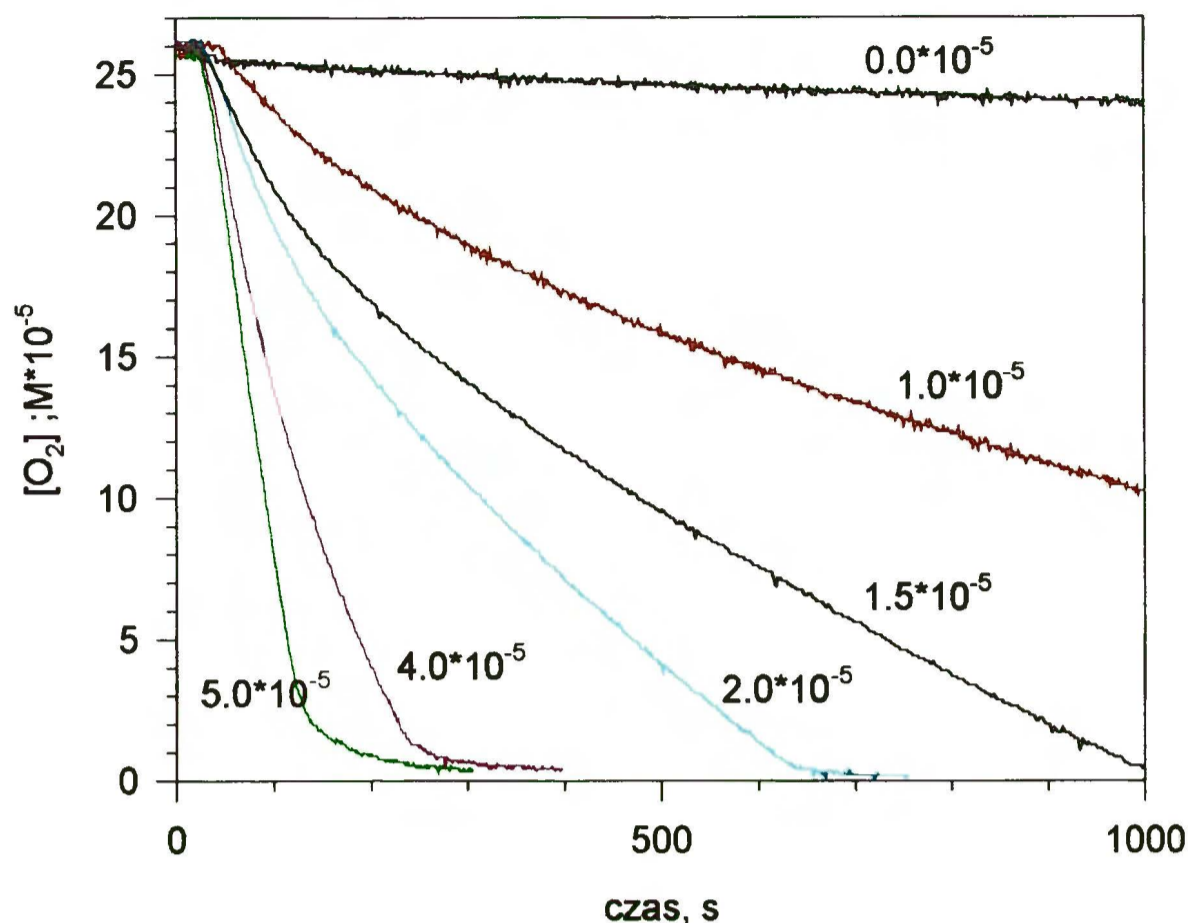
W celu rozpoznania kinetyki reakcji autooksydacji S(IV) w obecności jonów Mn(II) w odniesieniu do warunków odpowiadających układom rozcieńczonym, przeprowadzono szereg doświadczeń obejmujących różne stężenia reagentów. Przykładowe wyniki przedstawiają rysunki 16 (a,b,c) i 17 (a,b).

W większości tych doświadczeń stosowano nadmiar siarczynu w stosunku do drugiego reagenta - tlenu, co umożliwiło wyznaczenie rzędowości reakcji w odniesieniu do tlenu. Wyniki doświadczeń wskazują wyraźnie na występowanie dwu etapów (rys. 16c). Pierwszy etap charakteryzuje się kinetyką I-rzędu w stosunku do $[O_2]$, natomiast w drugim etapie szybkość procesu jest niezależna od $[O_2]$. W większości poprzednich prac, w których określano równanie kinetyczne autooksydacji S(IV) wykazano zerowy rząd reakcji w stosunku do tlenu (patrz tabela 1). W żadnej z tych prac, w układzie homogenicznym, nie obserwowano wpływu tlenu na szybkość reakcji. Stosując technikę doświadczalną jak w niniejszej pracy udało się, mimo pewnych ograniczeń, wyraźnie zaobserwować oba etapy (rys. 16b,c). Obserwacja drugiego etapu w badanym układzie ograniczona jest określoną wartością stężenia tlenu rozpuszczonego w wodzie, gdyż w reakcjach zachodzących z większymi szybkościami zużycie tlenu następuje przed osiągnięciem tego etapu. Natomiast w przypadku wolnych reakcji pierwszy etap jest na tyle krótki w stosunku do całego procesu, że przy mniejszej liczbie punktów pomiarowych może zostać niewidoczny. Obserwowane na rysunku 16c niewielkie nachylenie prostej charakteryzującej drugi etap procesu wynika z zależności szybkości reakcji od stężenia S(IV).

Na podstawie wyników doświadczeń wyprowadzono następujące równanie, które opisuje kinetykę pierwszego z obserwowanych etapów autooksydacji S(IV):

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = k[O_2][S(IV)]^{0.5}[Mn(II)]^{0.5} \quad (121)$$

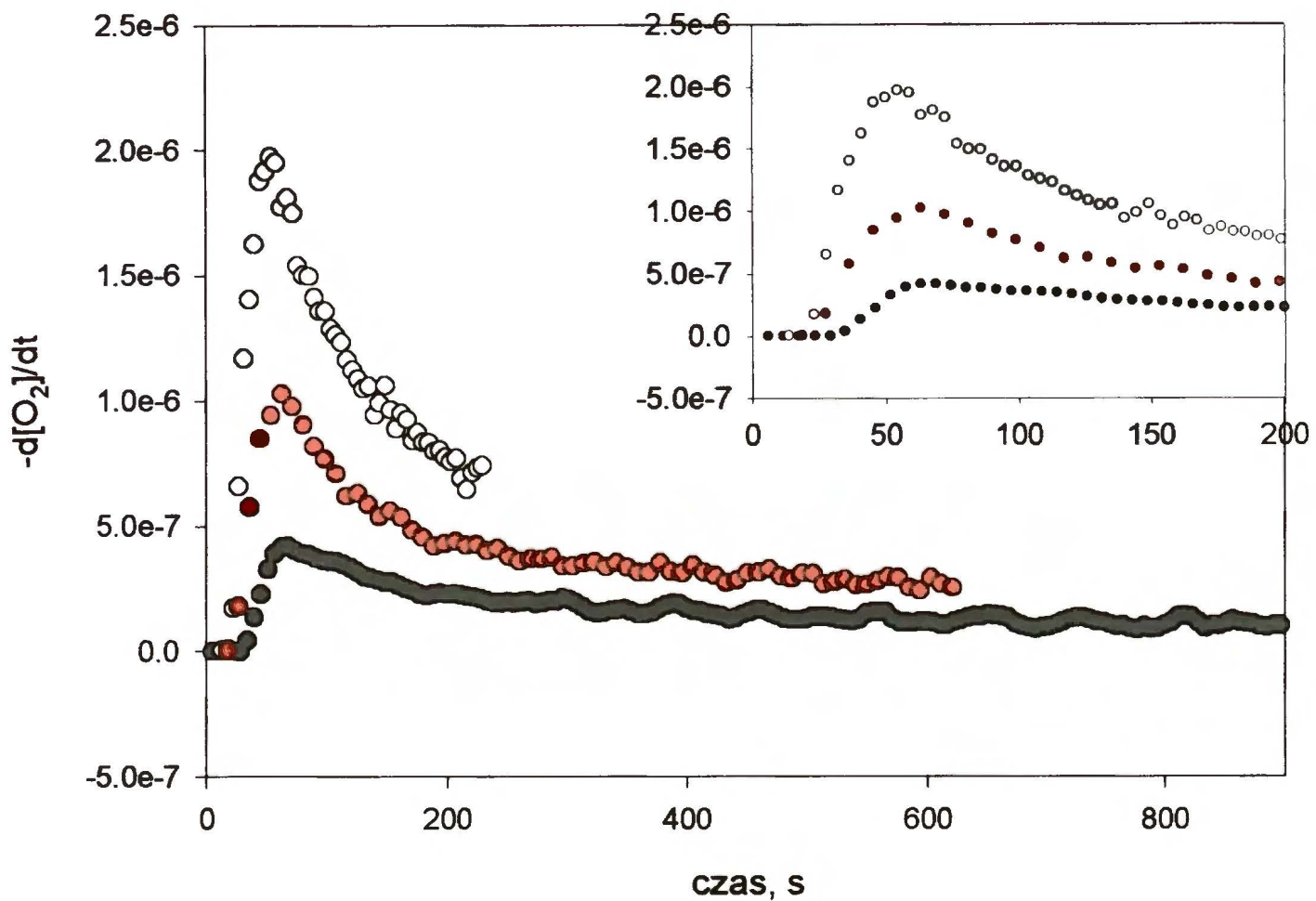
gdzie $k = 43 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.



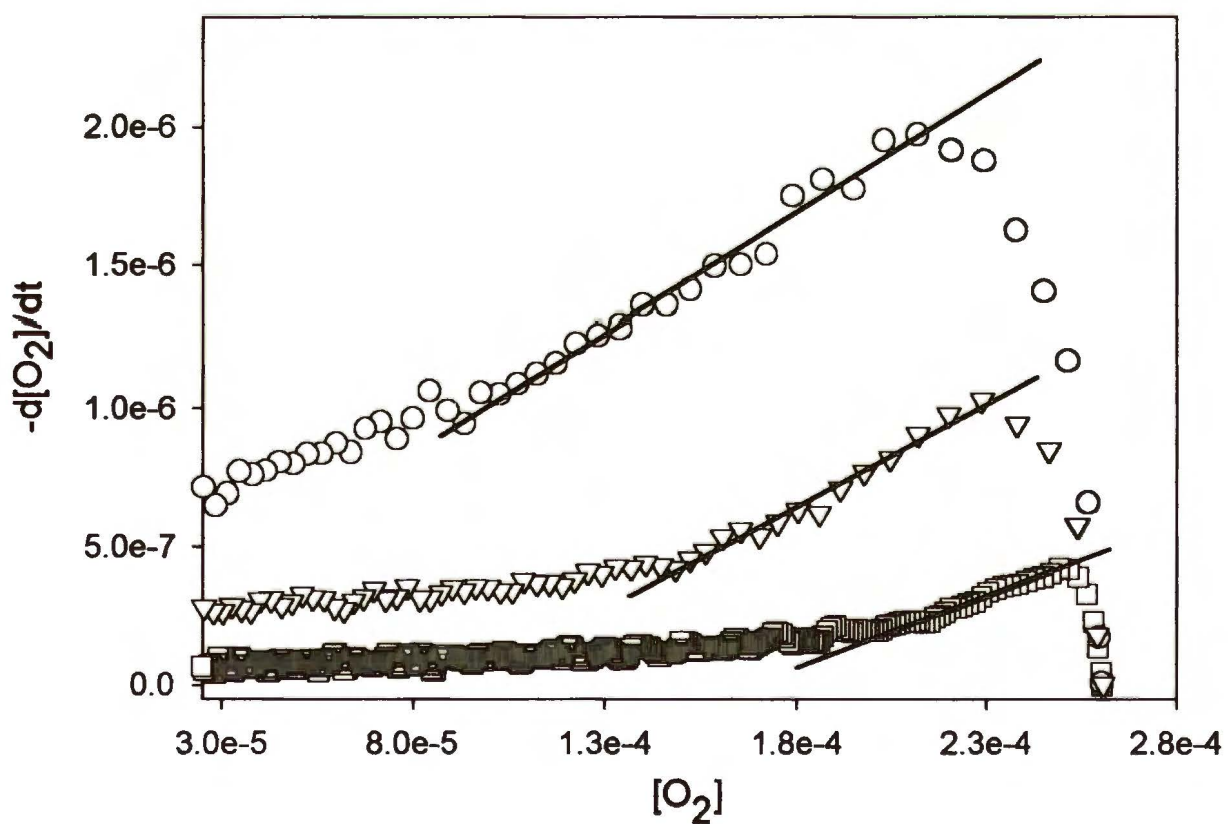
Rys. 16a. Wpływ stężenia katalizatora (MnSO_4) na szybkość zaniku tlenu w roztworze S(IV) o stężeniu początkowym $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Wartości liczbowe umieszczone na wykresie odpowiadają stężeniom MnSO_4 wyrażonym w M.

Ten fragment niniejszej pracy doktorskiej przedstawiony został na konferencji: International Scientific Conference „Air Protection in Theory and Applications”, Szczyrk 2000 w formie plakatu, a następnie opublikowany (Pasiuk-Bronikowska i Krajewska, 2000).

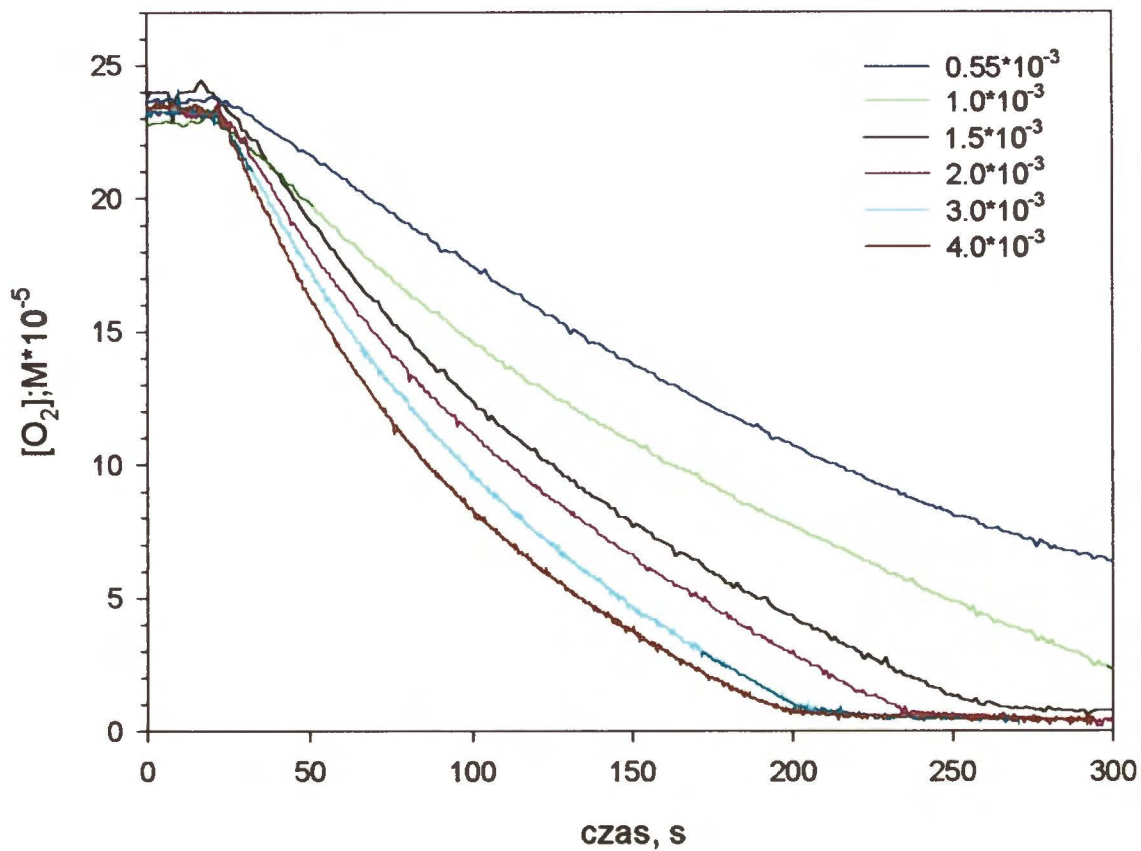
Uzyskane wyniki wskazują, że ich dokładność jest dostateczna, aby stanowiły wiarygodne odniesienie do dalszych prac z użyciem kwasu kawowego. Już stężenie katalizatora manganowego $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ zwiększa zdecydowanie szybkość reakcji.



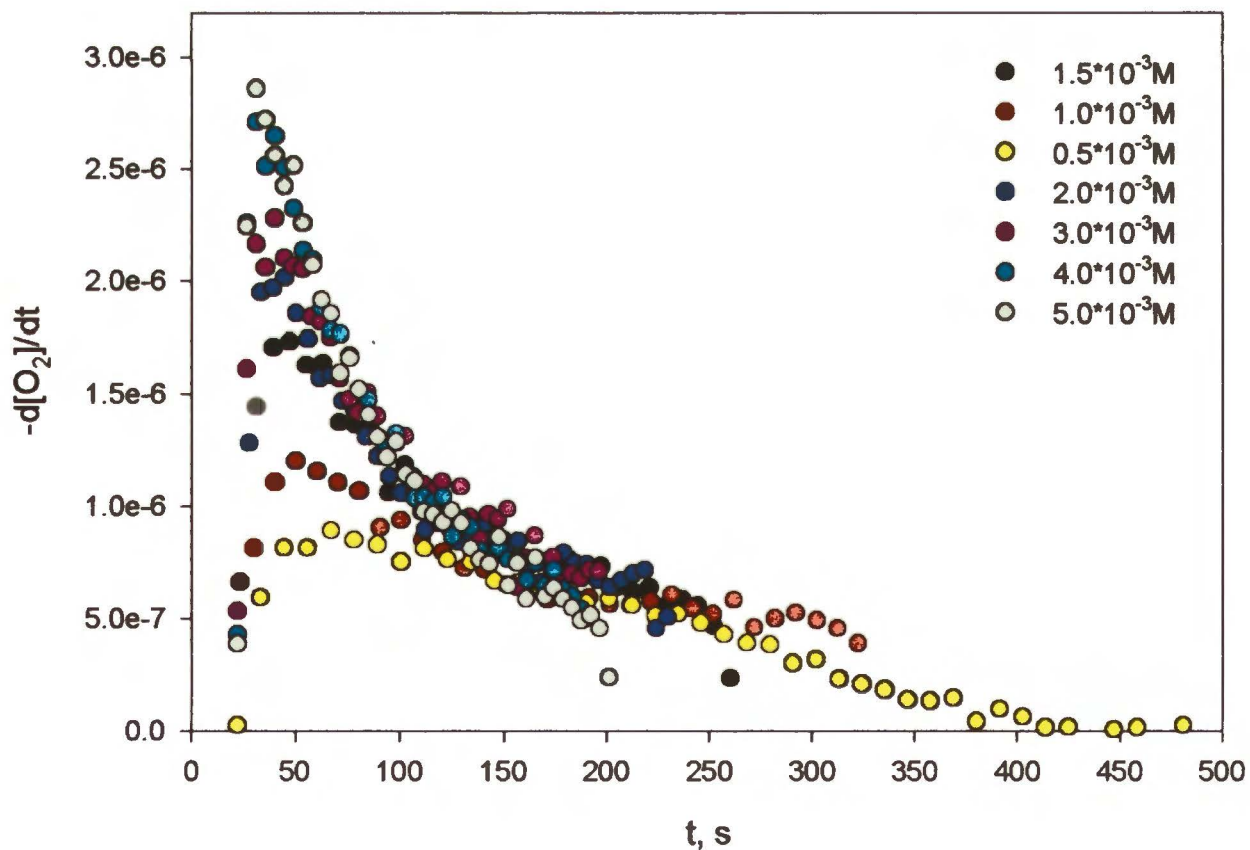
Rys.16b. Zmiana szybkości autooksydacji S(IV) w czasie dla różnych stężeń katalizatora (MnSO_4): \circ - $3.0 \cdot 10^{-5} \text{M}$, \bullet - $2.0 \cdot 10^{-5} \text{M}$, \bullet - $1 \cdot 10^{-5} \text{M}$, początkowe stężenie HSO_3^- $1.5 \cdot 10^{-3} \text{M}$.



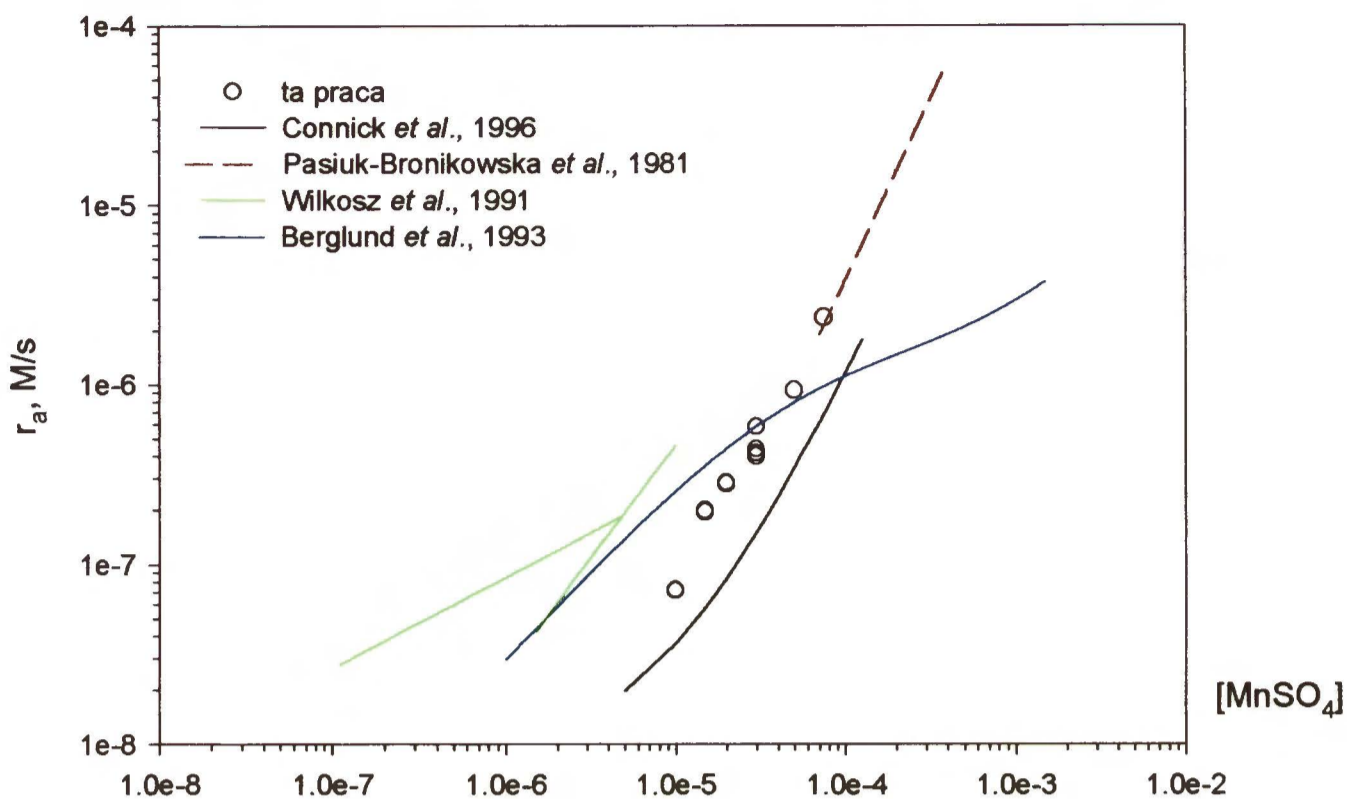
Rys.16c. Zależność szybkości autooksydacji S(IV) od stężenia tlenu dla przykładowych stężeń katalizatora (MnSO_4): \circ - $3.0 \cdot 10^{-5} \text{M}$, ∇ - $2.0 \cdot 10^{-5} \text{M}$, \square - $1 \cdot 10^{-5} \text{M}$, początkowe stężenie HSO_3^- $1.5 \cdot 10^{-3} \text{M}$.



Rys.17a. Wpływ stężenia HSO_3^- na szybkość zaniku tlenu w katalizowanej przez $MnSO_4$ reakcji utleniania S(IV). Stężenie $MnSO_4$ $3.0 \cdot 10^{-5} M$. Wartości liczbowe na wykresie odpowiadają początkowym stężeniom HSO_3^- wyrażonym w M.



Rys.17b. Zmiana szybkości autooksydacji S(IV) w czasie dla różnych stężeń początkowych HSO_3^- ($0.5 \cdot 10^{-3}$ - $5.0 \cdot 10^{-3} M$). Stężenie $MnSO_4$ $3.0 \cdot 10^{-5} M$.

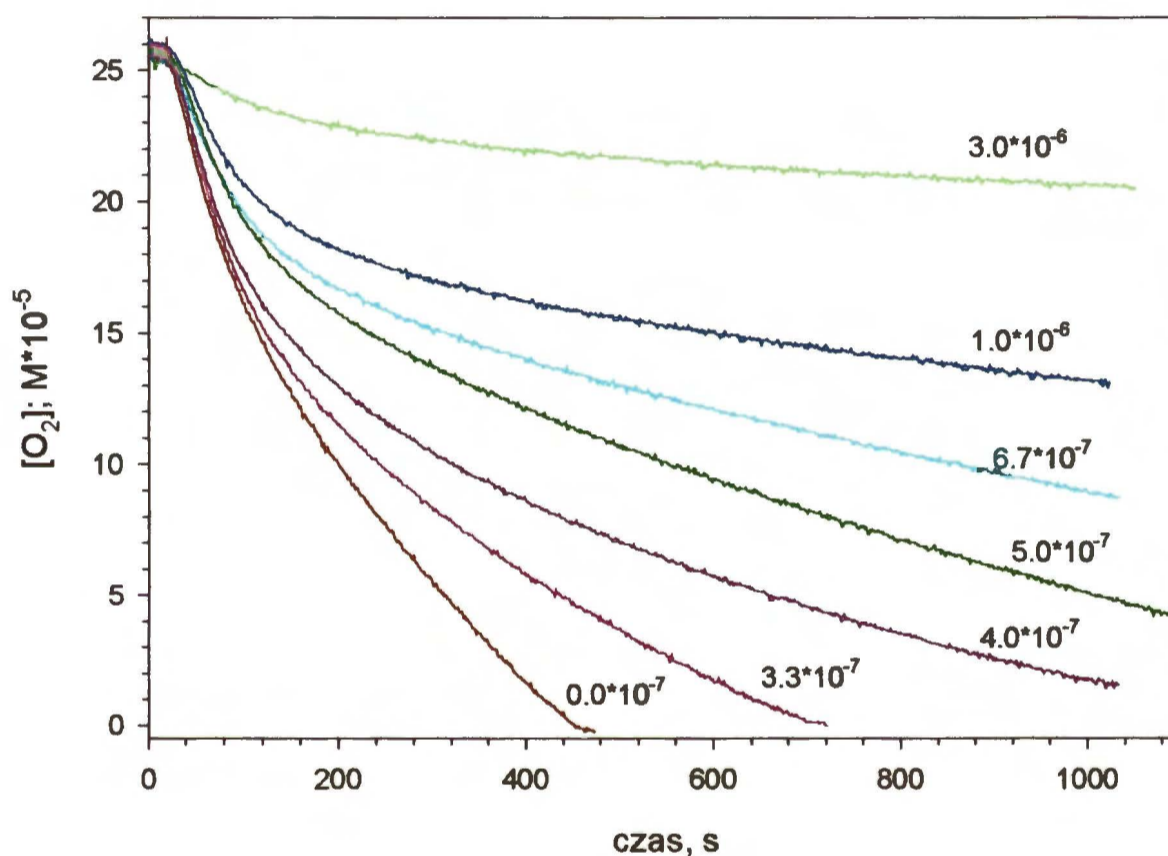


Rys.18. Zależność szybkości autooksydacji S(IV) od stężenia katalizatora. Porównanie wartości uzyskanych wyników doświadczeń z danymi literaturowymi wybranymi dla warunków najbardziej zbliżonych do prezentowanych w tej pracy.

Otrzymane w tej pracy wartości szybkości autooksydacji S(IV) katalizowanej jonami manganu są porównywalne z uzyskiwanymi przez innych autorów, co potwierdza poprawność zastosowanej metody pomiaru i obliczeń. Porównanie wartości uzyskanych wyników doświadczeń z danymi literaturowymi wybranymi dla warunków najbardziej zbliżonych do prezentowanych w tej pracy przedstawia rysunek 18.

6.2.2. Kinetyka autooksydacji S(IV) w obecności jonów Mn^{2+} oraz kwasu kawowego

Wprowadzenie kwasu kawowego do roztworu wodnego zawierającego reagenty (HSO_3^- i O_2) oraz katalizator ($MnSO_4$) powoduje znaczne obniżenie szybkości autooksydacji S(IV) (rys. 19). Ten inhibitujący efekt jest widoczny już przy niewielkich ilościach dodanego kwasu kawowego ($3.3 \cdot 10^{-7} M$), zarówno w stosunku do obu reagentów, jak i w stosunku do katalizatora. Dodatek KAW w ilości większej niż $3 \cdot 10^{-6} M$ praktycznie zatrzymuje reakcję.

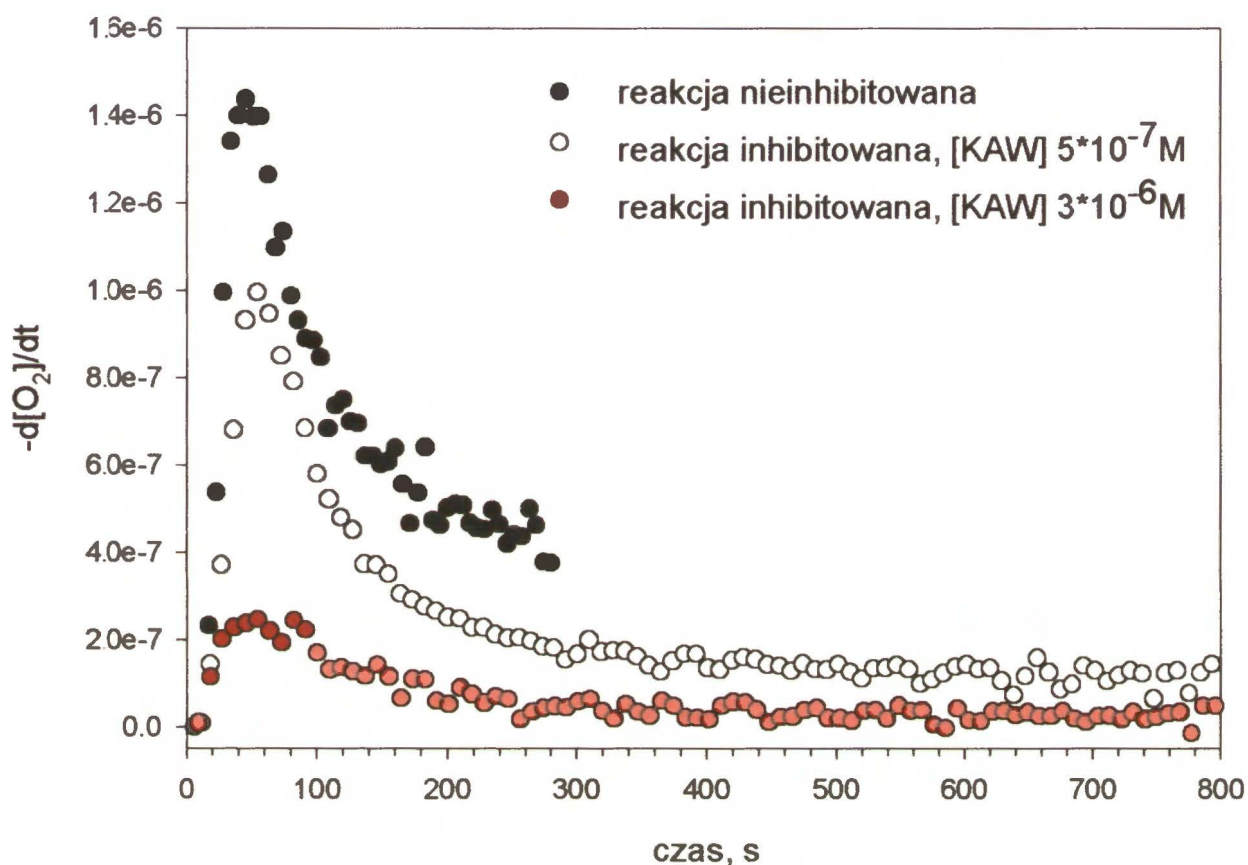


Rys. 19. Wpływ kwasu kawowego na szybkość zużywania tlenu w katalizowanej jonami Mn reakcji utleniania S(IV). Stężenia początkowe: $[HSO_3^-] = 1.5 \cdot 10^{-3} M$, $[MnSO_4] = 3.0 \cdot 10^{-5} M$. Wartości liczbowe umieszczone na wykresie odpowiadają stężeniom dodanego kwasu kawowego wyrażonym w M.

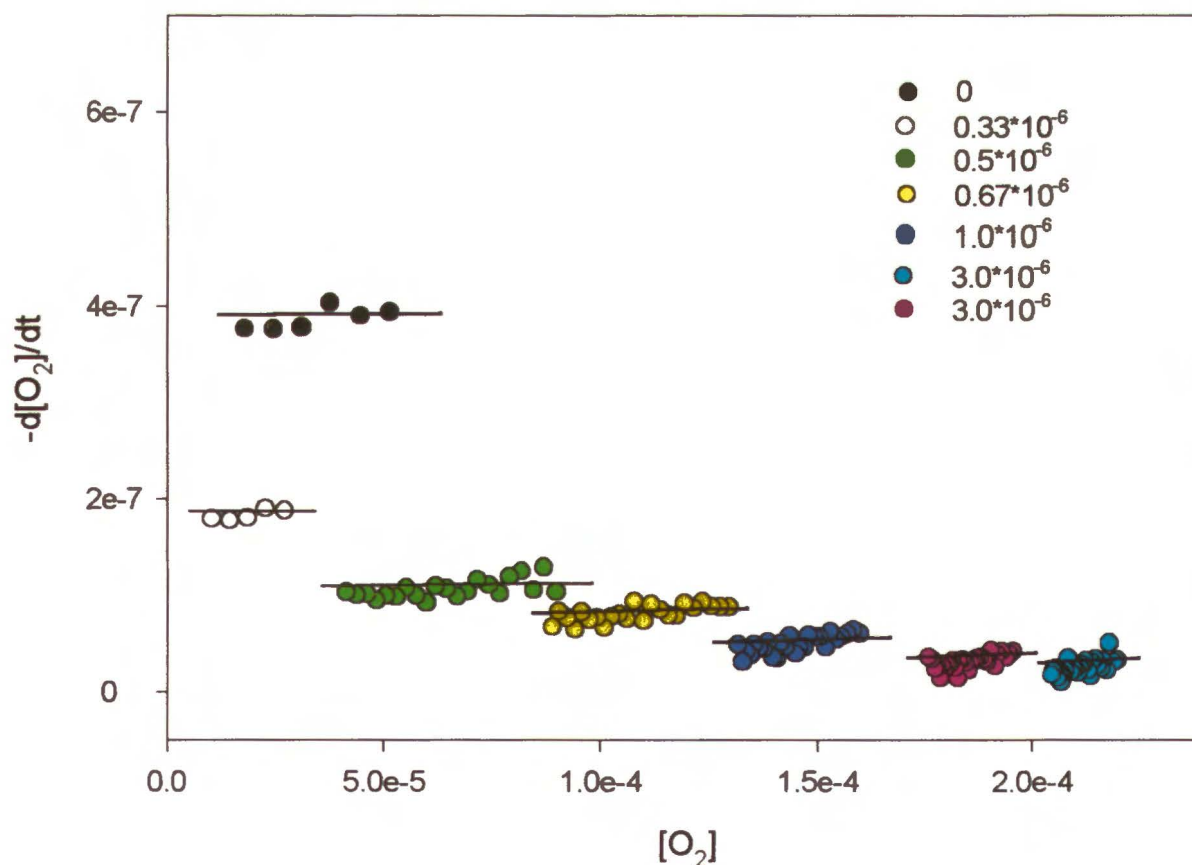
Spowalniający wpływ kwasu kawowego na szybkość autooksydacji S(IV) widoczny jest już od pierwszych sekund reakcji (rys. 20). Wyraźnie widoczny jest wzrost szybkości w fazie pierwszej, podobnie jak w nieobecności kwasu kawowego (rys. 15). W fazie drugiej wyróżnić można początkowy duży spadek szybkości w czasie. Czas trwania tego etapu drugiej fazy (ok. 200s) wydaje się słabo zależeć od ilości kwasu kawowego użytego w doświadczeniu. W dalszej części procesu następuje ustabilizowanie się szybkości do wartości praktycznie stałej, niezależnej od malejącego stężenia tlenu (rys.20a). Pozwala to określić rząd reakcji w stosunku do tlenu jako zerowy. Etap o szybkości nieustabilizowanej jest dość krótki i słabo charakteryzuje

badany proces, dlatego dalsza analiza wyników doświadczeń dotyczy etapu o ustabilizowanej stałej szybkości.

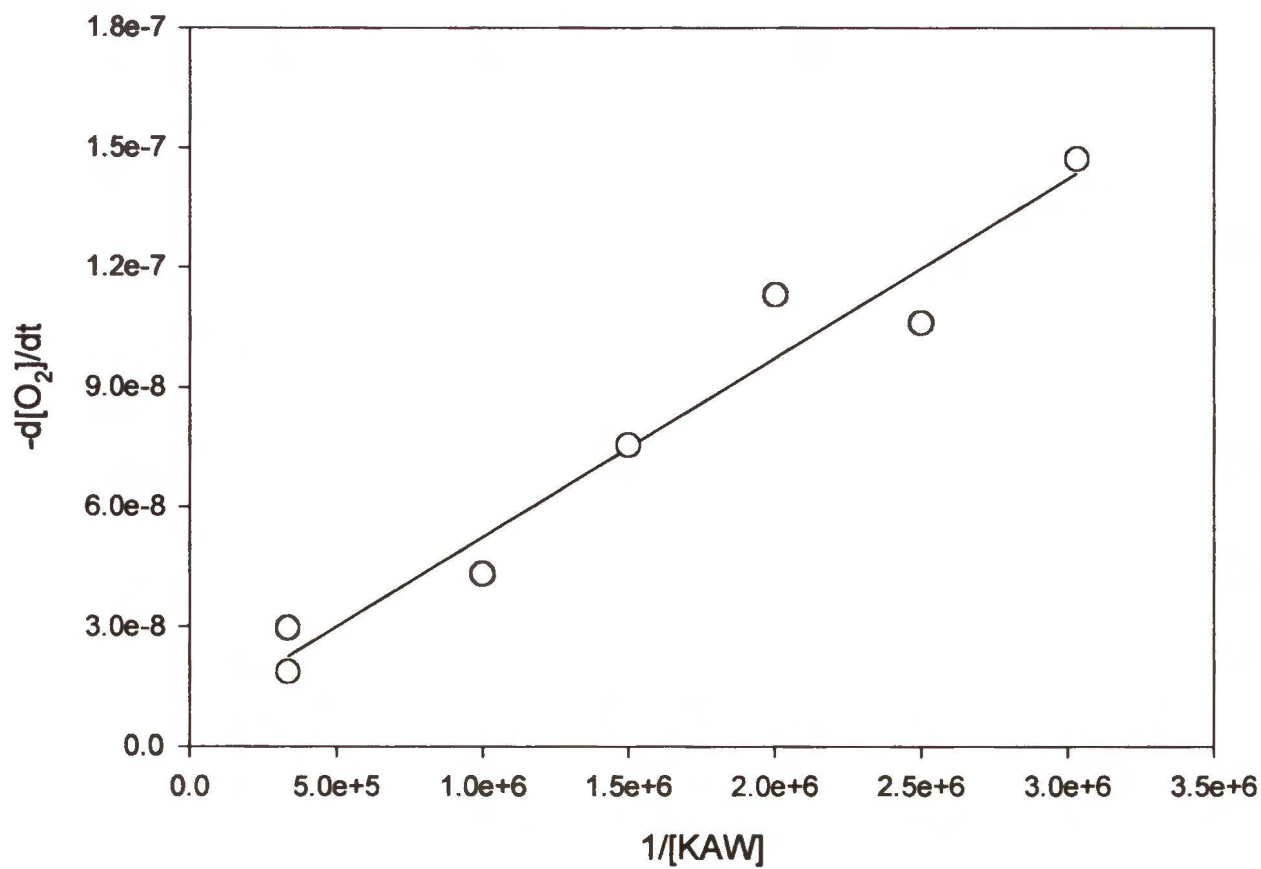
Z zależności szybkości reakcji od stężenia kwasu kawowego (rys.20b) wyznaczono rząd reakcji względem kwasu kawowego jako -1 .



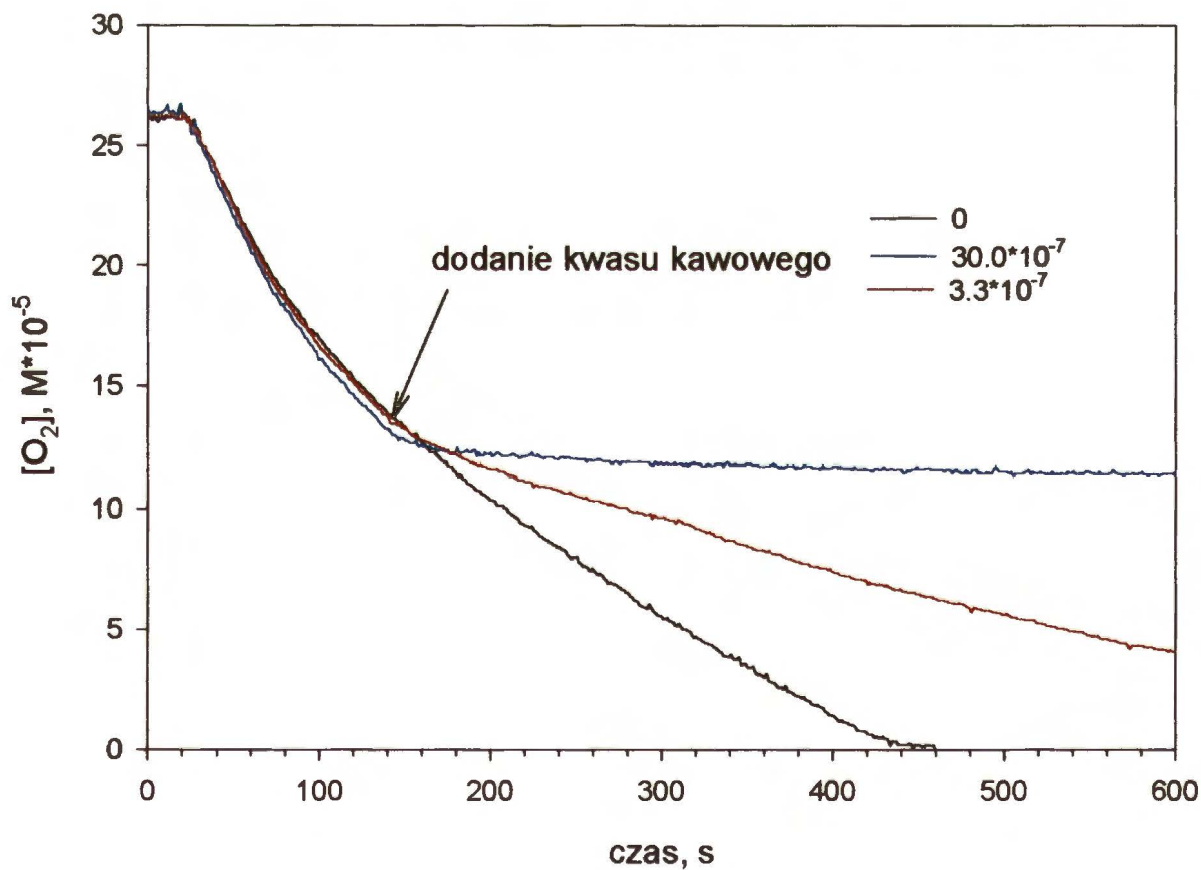
Rys. 20. Porównanie zmian szybkości reakcji $\text{HSO}_3^- - \text{O}_2$ w czasie, w nieobecności oraz obecności kwasu kawowego. Stężenia początkowe: $[\text{HSO}_3^-] = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{MnSO}_4] = 3.0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.



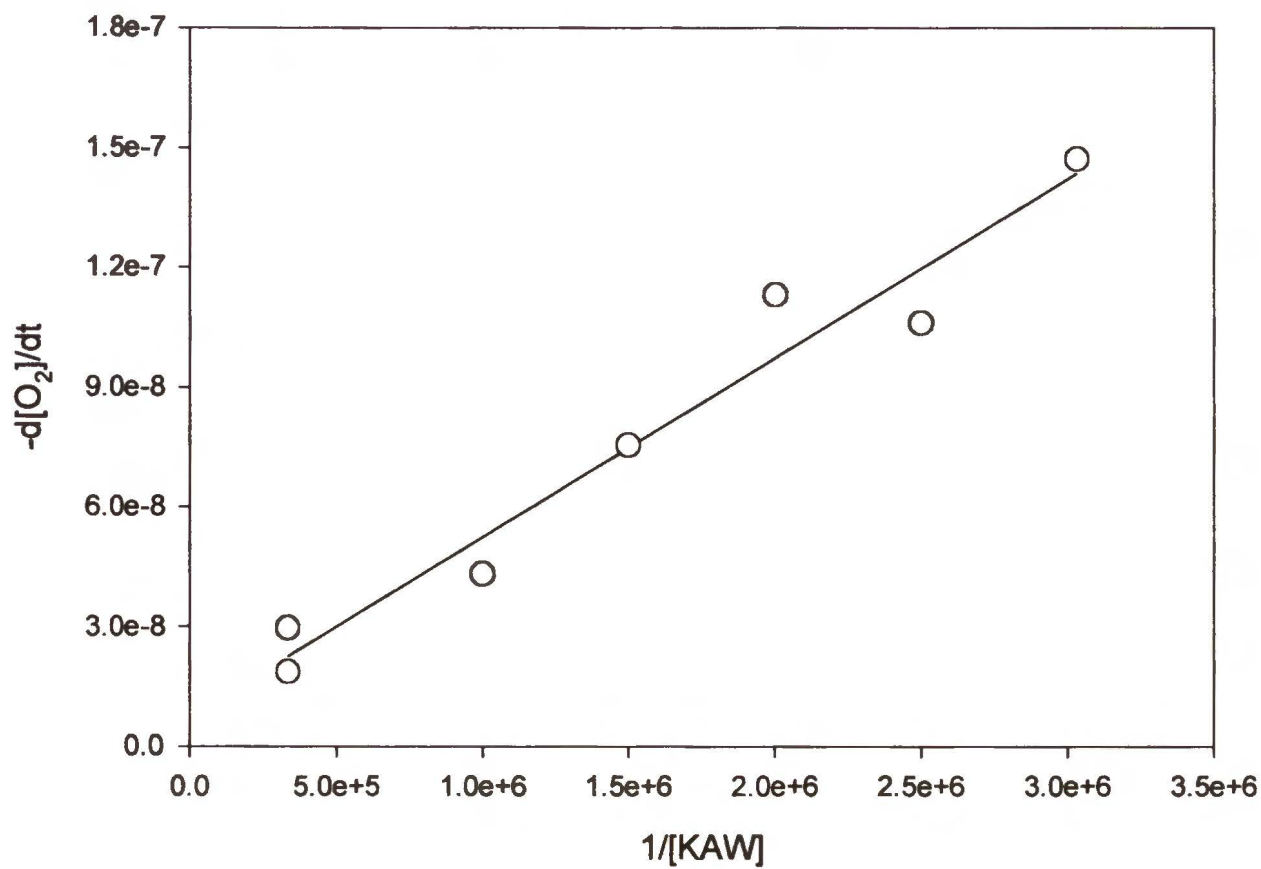
Rys.20a. 0-rzędowa zależność szybkości autooksydacji S(IV), inhibitowanej kwasem kawowym, względem stężenia tlenu. Wartości wyznaczone dla $[\text{HSO}_3^-] = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{MnSO}_4] = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ i różnych stężeń KAW, jak podano na rysunku, w M.



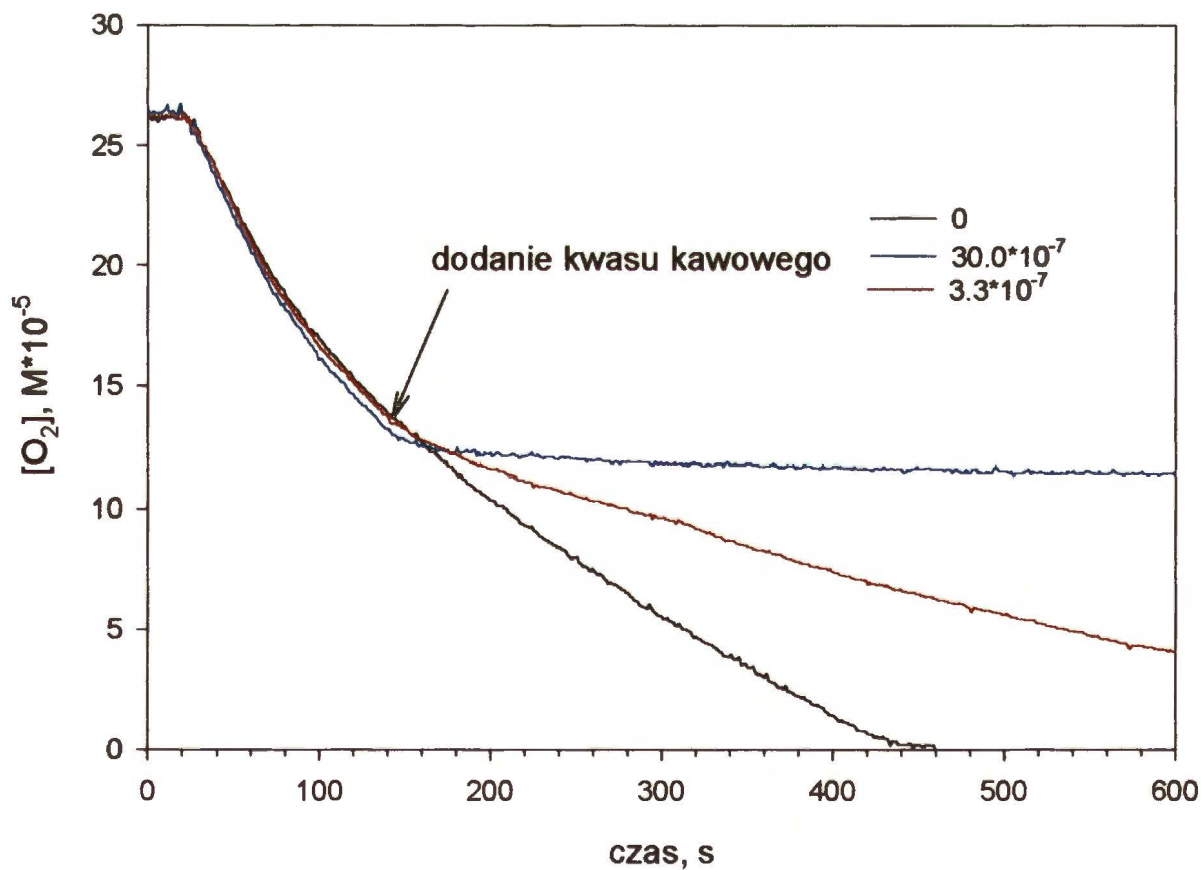
Rys.20b. Wyznaczanie rzędu reakcji autooksydacji S(IV) inhibitowanej kwasem kawowym względem stężenia tego kwasu. Stężenia początkowe: $[\text{HSO}_3^-] = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{M}$, $[\text{MnSO}_4] = 3 \cdot 10^{-5} \text{M}$.



Rys.21a. Wpływ kwasu kawowego na szybkość zużywania tlenu w reakcji autooksydacji S(IV); kwas kawowy dodano w 140 s procesu. Stężenia początkowe: $[\text{HSO}_3^-] = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{M}$, $[\text{MnSO}_4] = 3 \cdot 10^{-5} \text{M}$. Wartości liczbowe umieszczone na wykresie odpowiadają stężeniom dodanego kwasu kawowego wyrażonym w M.



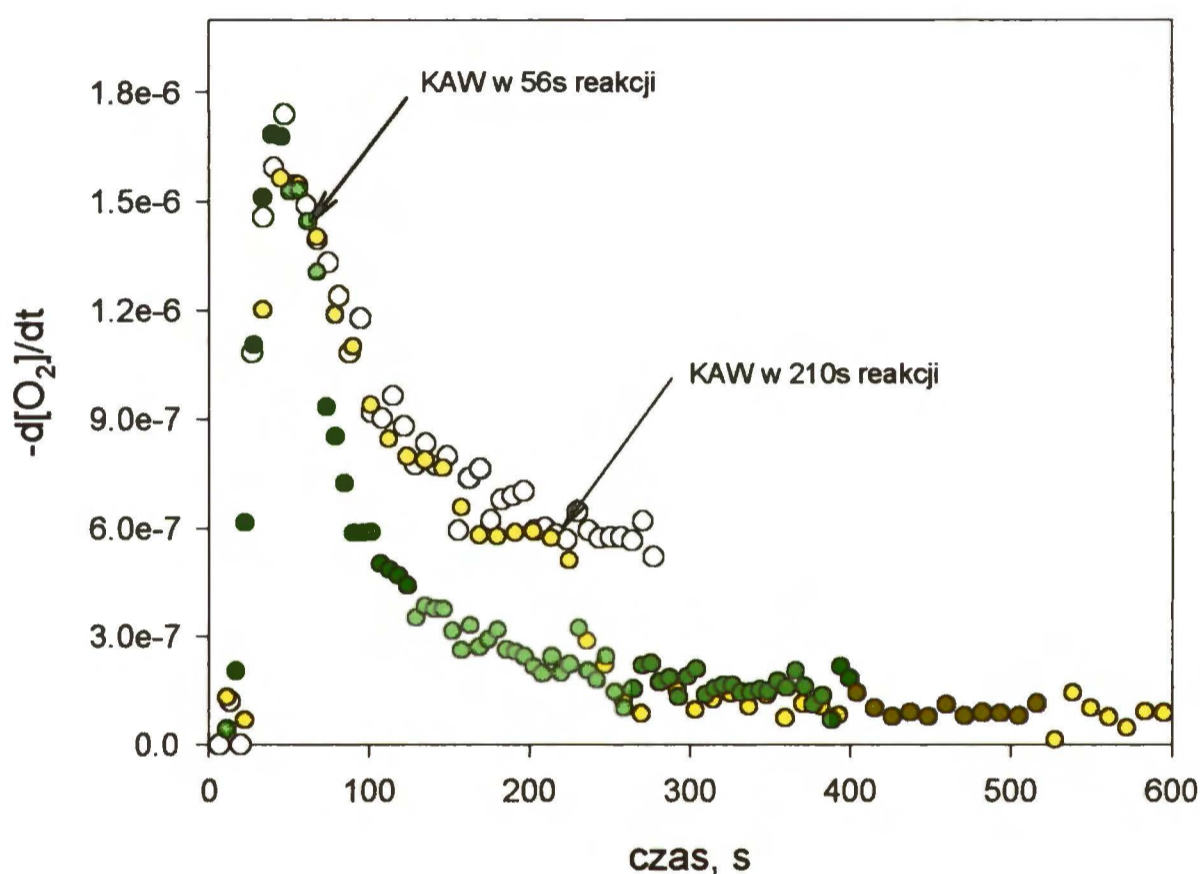
Rys.20b. Wyznaczanie rzędu reakcji autooksydacji S(IV) inhibitowanej kwasem kawowym względem stężenia tego kwasu. Stężenia początkowe: $[\text{HSO}_3^-] = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{M}$, $[\text{MnSO}_4] = 3 \cdot 10^{-5} \text{M}$.



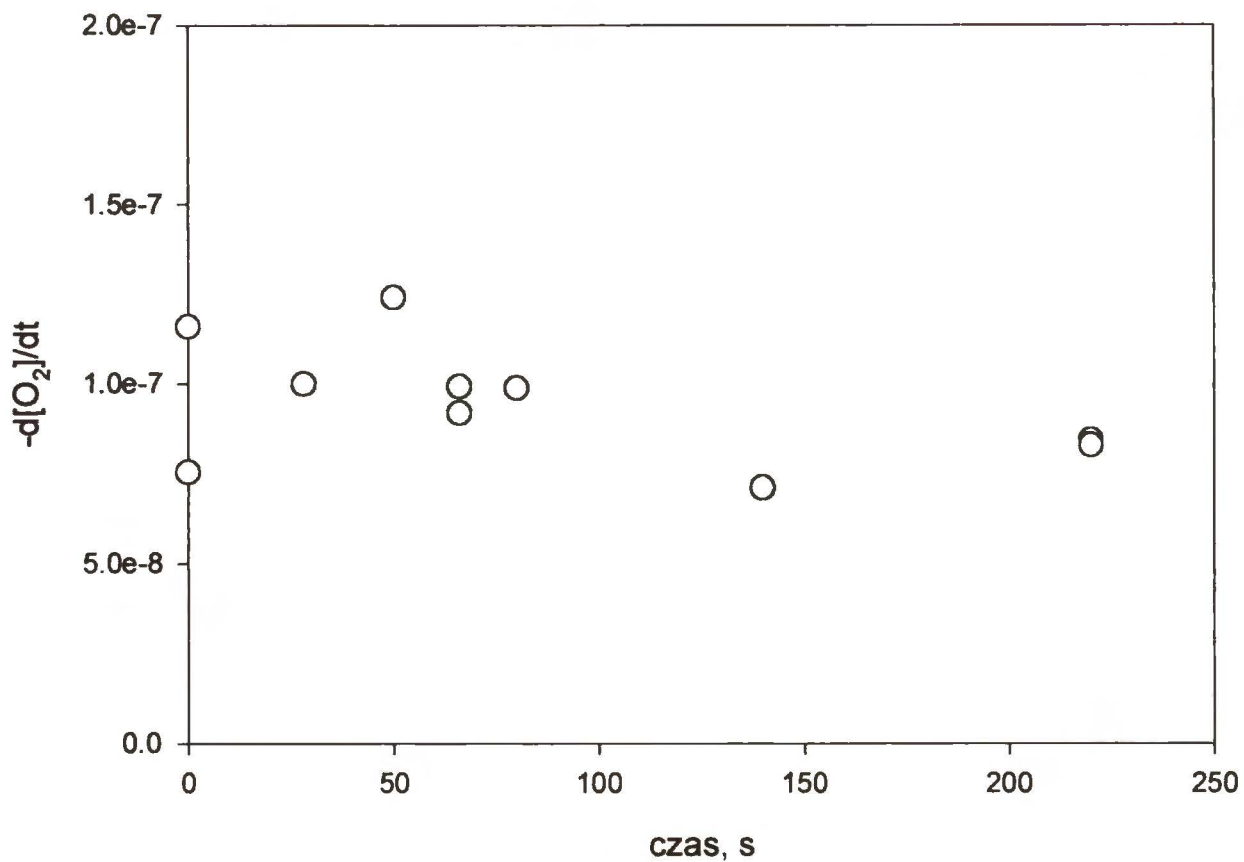
Rys.21a. Wpływ kwasu kawowego na szybkość zużywania tlenu w reakcji autooksydacji S(IV); kwas kawowy dodano w 140 s procesu. Stężenia początkowe: $[\text{HSO}_3^-] = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{M}$, $[\text{MnSO}_4] = 3 \cdot 10^{-5} \text{M}$. Wartości liczbowe umieszczone na wykresie odpowiadają stężeniom dodanego kwasu kawowego wyrażonym w M.

przedstawiają, odpowiednio, krzywe kinetyczne oraz zależności szybkości od czasu przed i po wprowadzeniu do roztworu reakcyjnego kwasu kawowego w 140-tej sekundzie od rozpoczęcia reakcji, to znaczy, gdy łańcuch jest już w pełni rozwinięty. Im większa ilość KAW zostanie dodana, tym obserwowany spadek szybkości jest gwałtowniejszy.

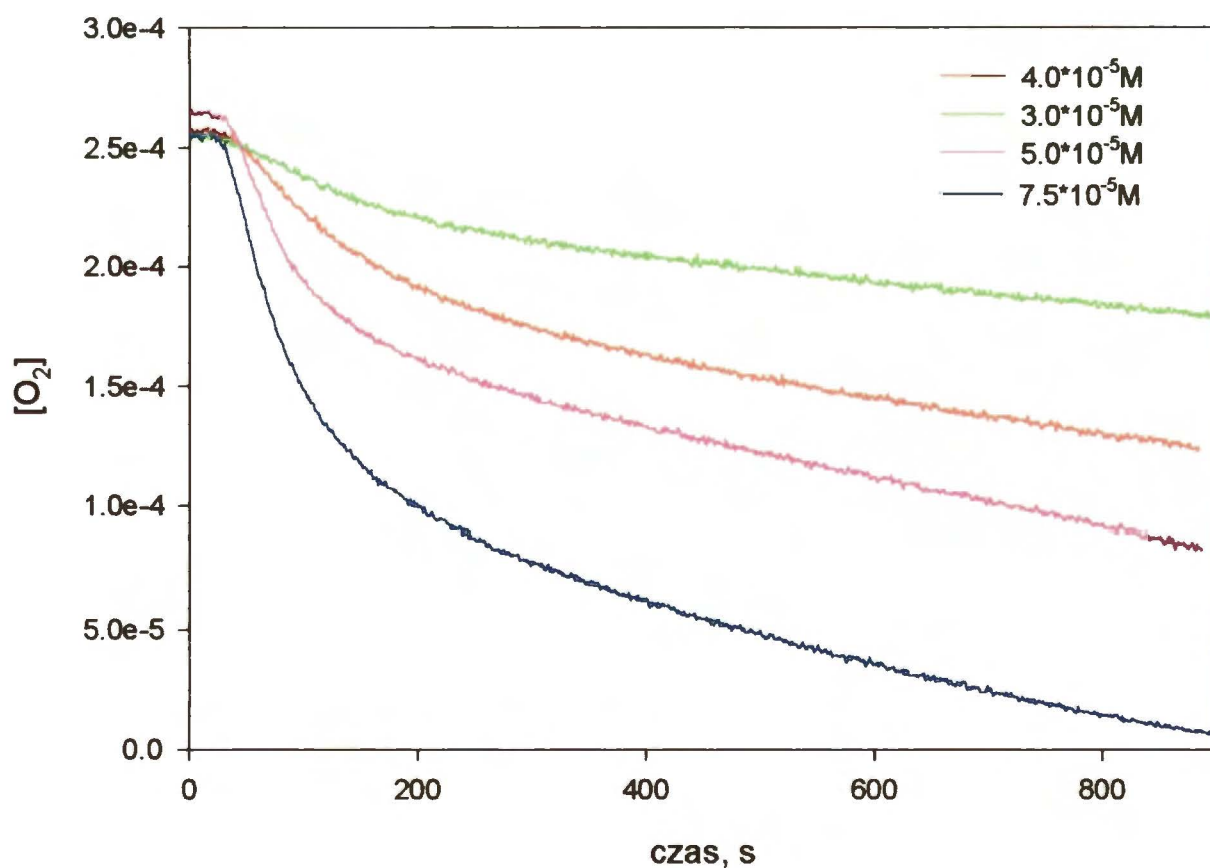
Czas, jaki upłynął od zapoczątkowania reakcji do momentu, w którym do reagującego roztworu dodawany jest kwas kawowy nie ma znaczącego wpływu na szybkość inhibitowanej autooksydacji (rys. 22a,b oraz rys. 23).



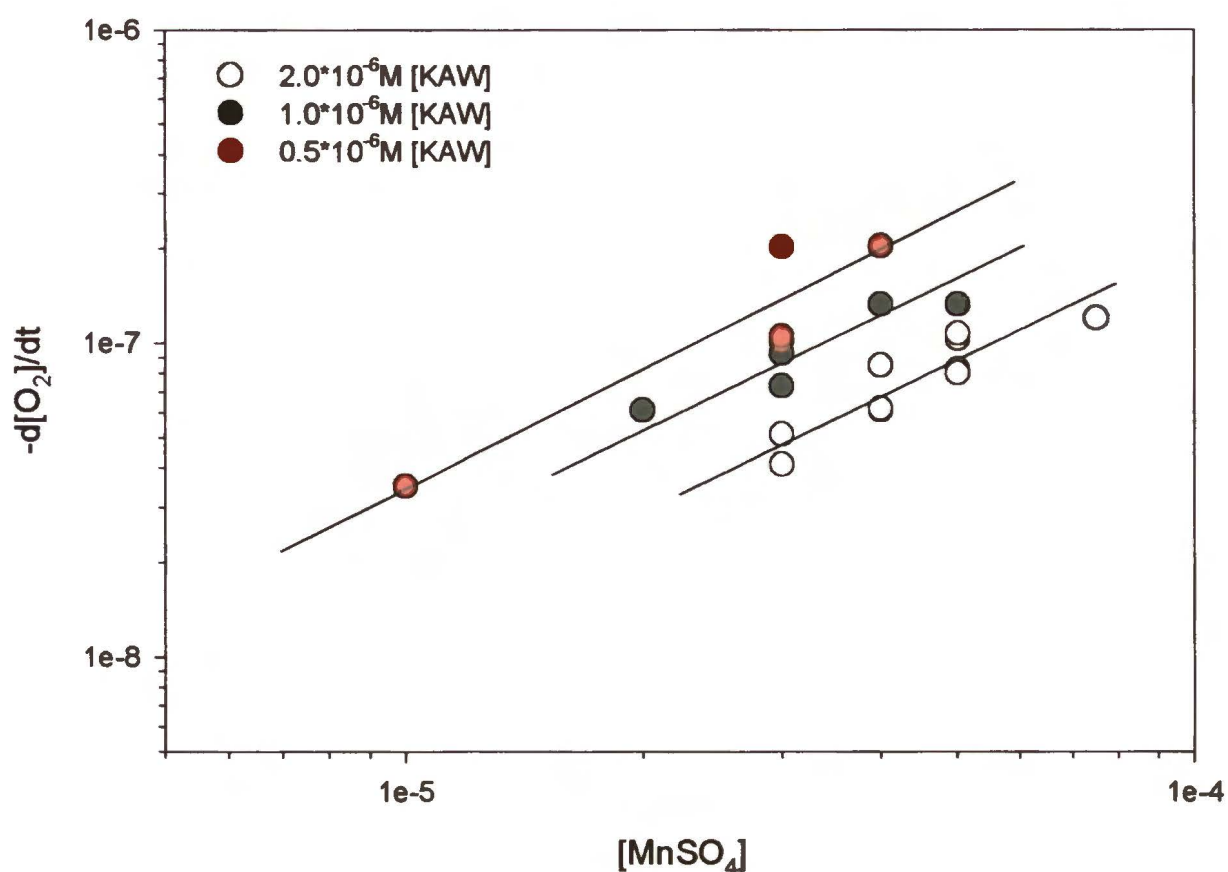
Rys.22b. Wpływ czasu poprzedzającego wprowadzenie kwasu kawowego na szybkość reakcji autooksydacji S(IV): punkty ○ - odpowiadają reakcji nieinhibitowanej. Stężenia początkowe: $[HSO_3^-] = 1.5 \cdot 10^{-3} M$, $[MnSO_4] = 3.0 \cdot 10^{-5} M$, $[KAW] = 6.7 \cdot 10^{-7} M$.



Rys.23. Szybkość autooksydacji S(IV) inhibitowanej kwasem kawowym w zależności od czasu poprzedzającego wprowadzenie kwasu kawowego do reagującego roztworu. Stężenia początkowe: $[\text{HSO}_3^-] = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{MnSO}_4] = 3.0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{KAW}] = 6.7 \cdot 10^{-7} \text{ M}$.



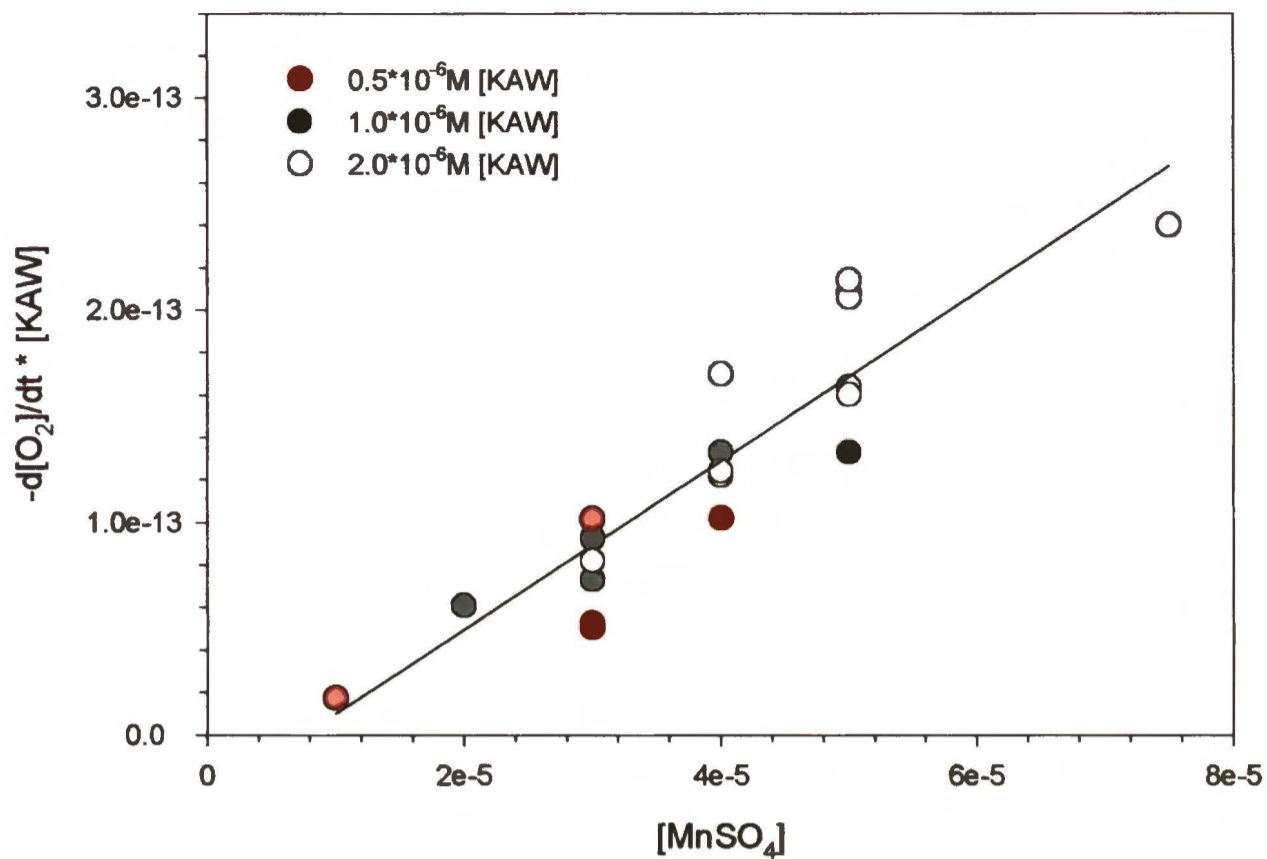
Rys. 24. Przykładowe krzywe kinetyczne obrazujące wpływ MnSO_4 na kinetykę reakcji autooksydacji S(IV) inhibitowanej kwasem kawowym. Stężenia początkowe: $[\text{HSO}_3^-] = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{MnSO}_4] = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{KAW}] = 2.0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$. Wartości liczbowe umieszczone na wykresie odpowiadają stężeniom MnSO_4 .



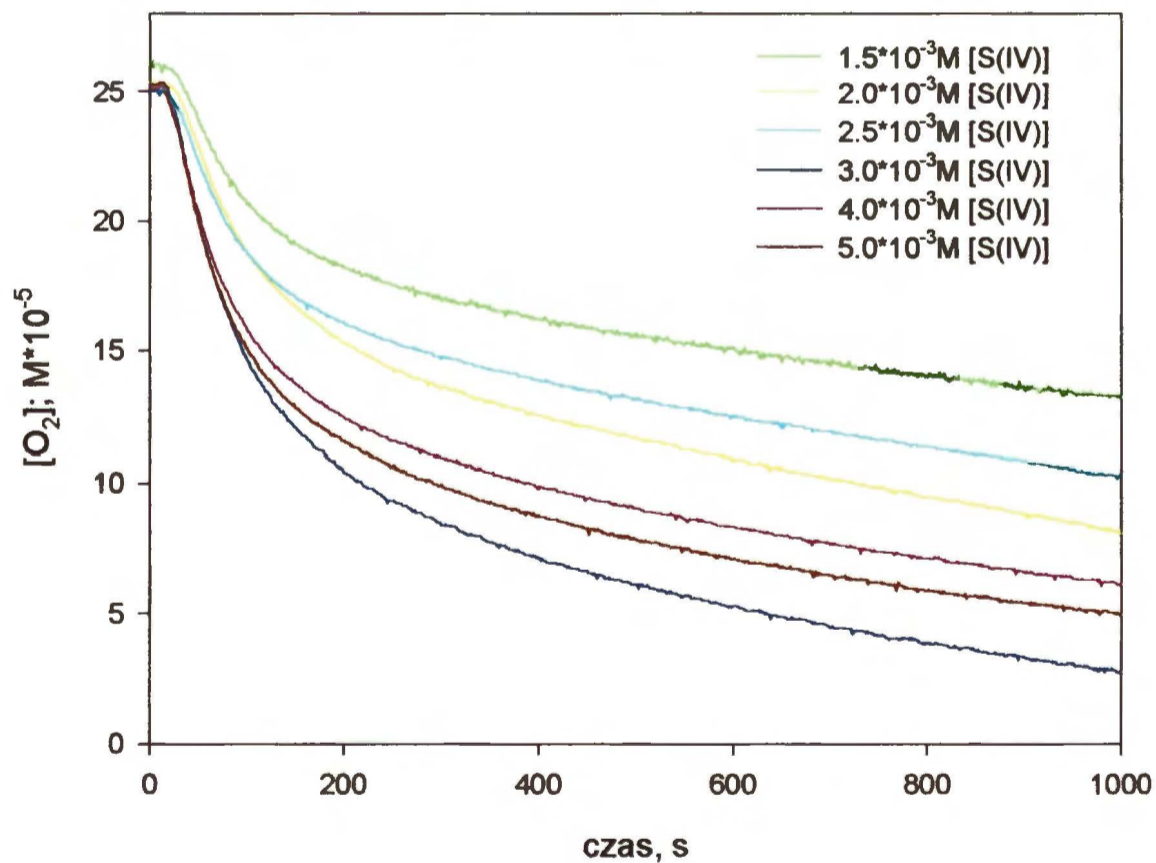
Rys.25. Zależność szybkości autooksydacji S(IV) inhibitowanej kwasem kawowym od stężenia MnSO₄. Stężenie początkowe: HSO₃⁻ = 1.5*10⁻³M, stężenia kwasu kawowego podano na wykresie.

Wpływ stężenia MnSO₄ na kinetykę inhibitowanej autooksydacji S(IV) wyznaczano dla trzech różnych stężeń kwasu kawowego 0.5*10⁻⁶, 1.0*10⁻⁶ i 2*10⁻⁶M. Przykładowe krzywe kinetyczne dla stężenia kwasu kawowego 2.0*10⁻⁶M przedstawiono na rysunku 24. Zależność wyznaczonej doświadczalnie szybkości od stężenia MnSO₄ przedstawia rysunek 25. Wyniki te potwierdzają katalityczne działanie jonów manganu na szybkość badanej reakcji w obecności kwasu kawowego. Wyznaczono rząd reakcji w stosunku do manganu (rys. 25a) jako pierwszy.

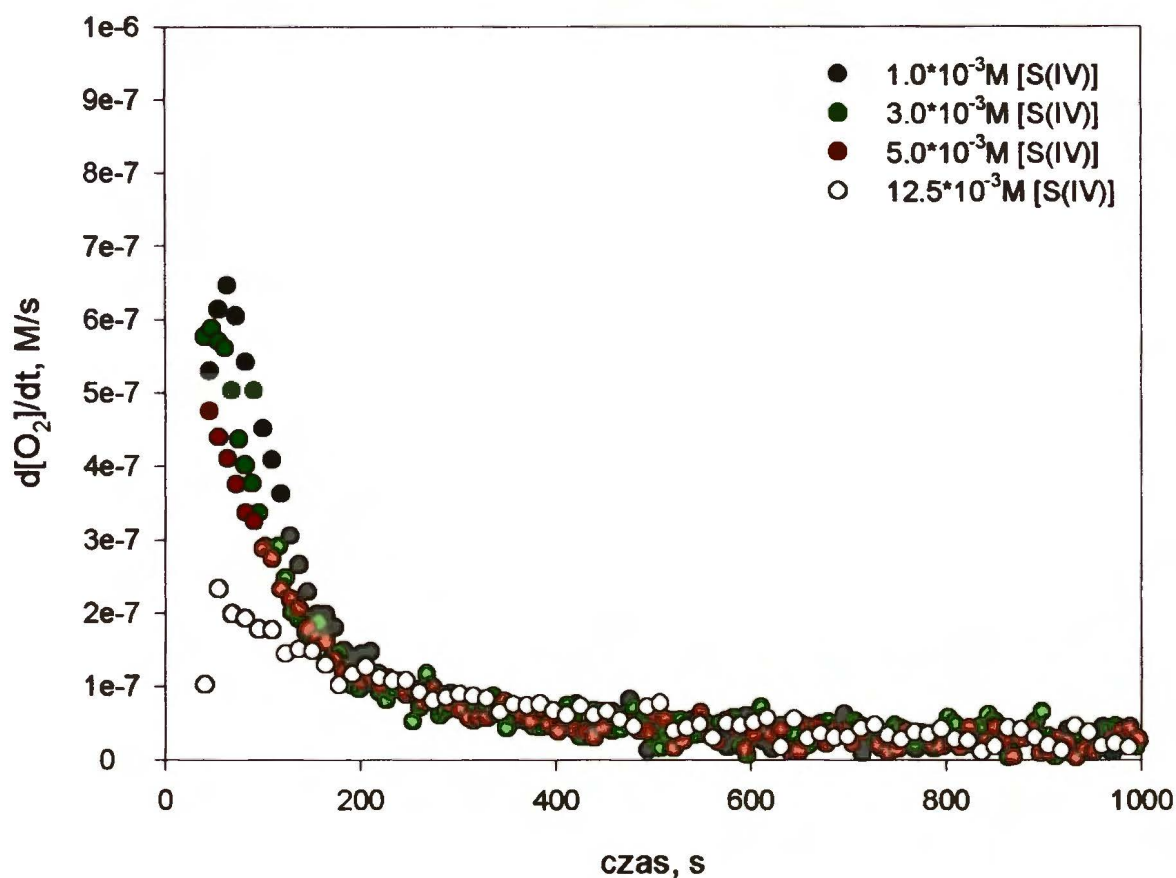
Badano także szybkość inhibitowanej reakcji autooksydacji S(IV) przy różnych początkowych stężeniach siarczynu. Otrzymane krzywe kinetyczne porównano na rysunkach 26 oraz 27. Zmiany szybkości w czasie reakcji przy różnych początkowych stężeniach siarczynu przedstawiono na rysunkach 26a i 27a dla dwóch wybranych stężeń kwasu kawowego, odpowiednio, 1*10⁻⁶ i 2*10⁻⁶M. Analiza tych przebiegów wskazuje, że wpływ stężenia siarczynu na kinetykę inhibitowanej autooksydacji S(IV) jest zaskakująco niewielki. Poza etapem, charakteryzującym się dużym spadkiem szybkości w czasie (do około 200s), można przyjąć, że szybkość autooksydacji S(IV) w obecności kwasu kawowego nie zależy od stężenia siarczynu. Szczegółowa analiza doświadczeń obejmujących różne stężenia siarczynu i kwasu kawowego pozwoliła wyznaczyć rząd reakcji w stosunku do siarczynu jako zerowy (rys. 28).



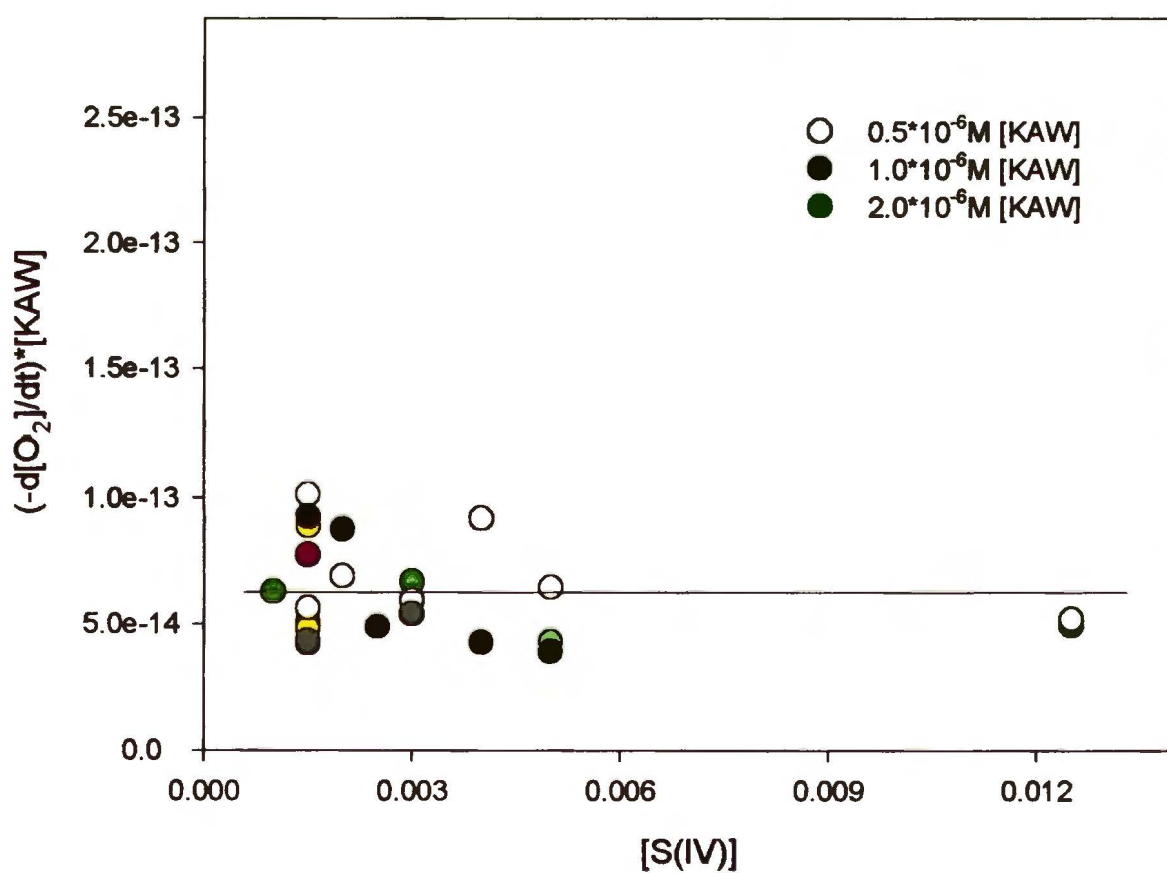
Rys.25a. Wyznaczanie rzędu reakcji autooksydacji S(IV) inhibitowanej przez kwas kawowy względem stężenia MnSO_4 . Stężenie początkowe: $[\text{HSO}_3^-] = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, stężenia kwasu kawowego podano na wykresie.



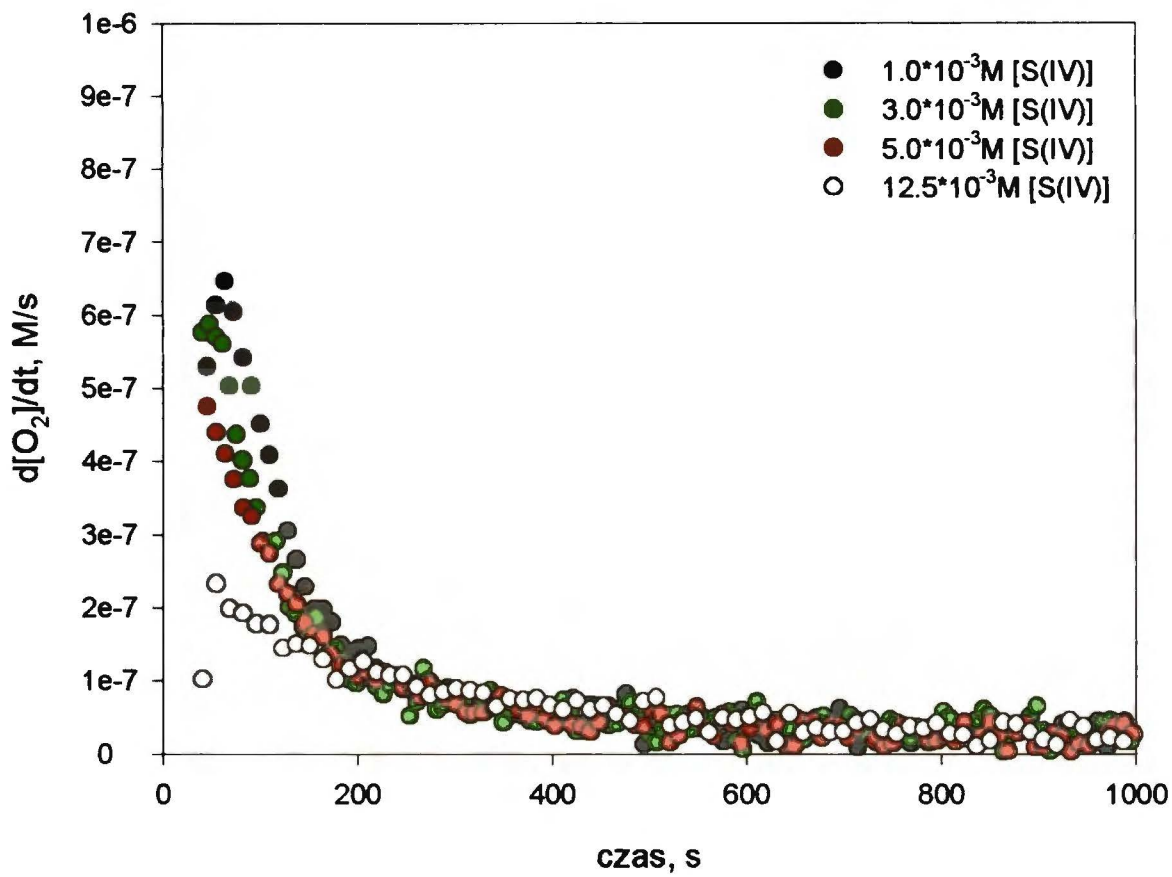
Rys.26. Zmiany stężenia tlenu podczas reakcji utleniania S(IV) inhibitowanej przez kwas kawowy dla różnych stężeń S(IV). Stężenia początkowe: $[\text{MnSO}_4] = 3.0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{KAW}] = 1.0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$.



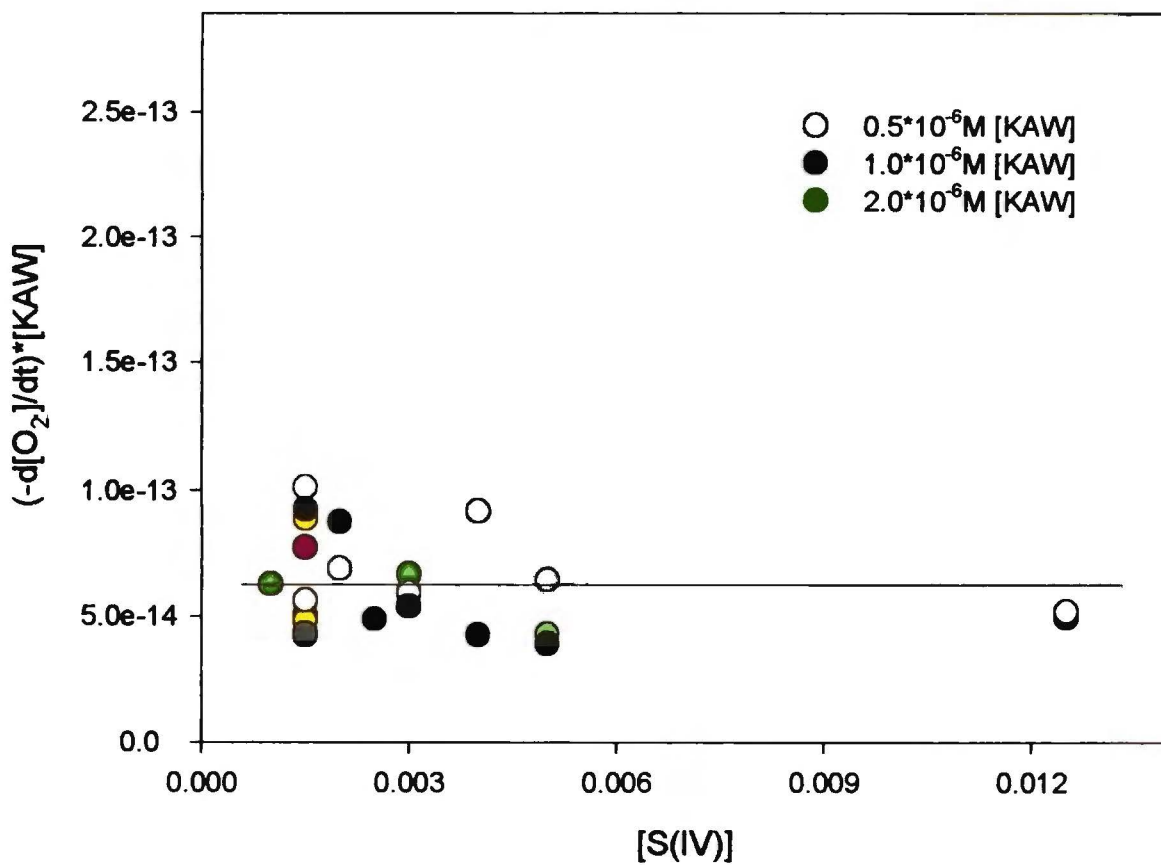
Rys.27a. Wpływ stężenia początkowego S(IV) na zmiany szybkość reakcji autooksydacji S(IV) w czasie. Stężenia początkowe: $[\text{MnSO}_4] = 3.0 \cdot 10^{-5} \text{M}$, $[\text{KAW}] = 2.0 \cdot 10^{-6} \text{M}$.



Rys.28. Wyznaczanie rzędu reakcji autooksydacji S(IV) inhibitowanej przez kwas kawowy względem stężenia S(IV). Stężenie początkowe: $[\text{MnSO}_4] = 3.0 \cdot 10^{-5} \text{M}$.



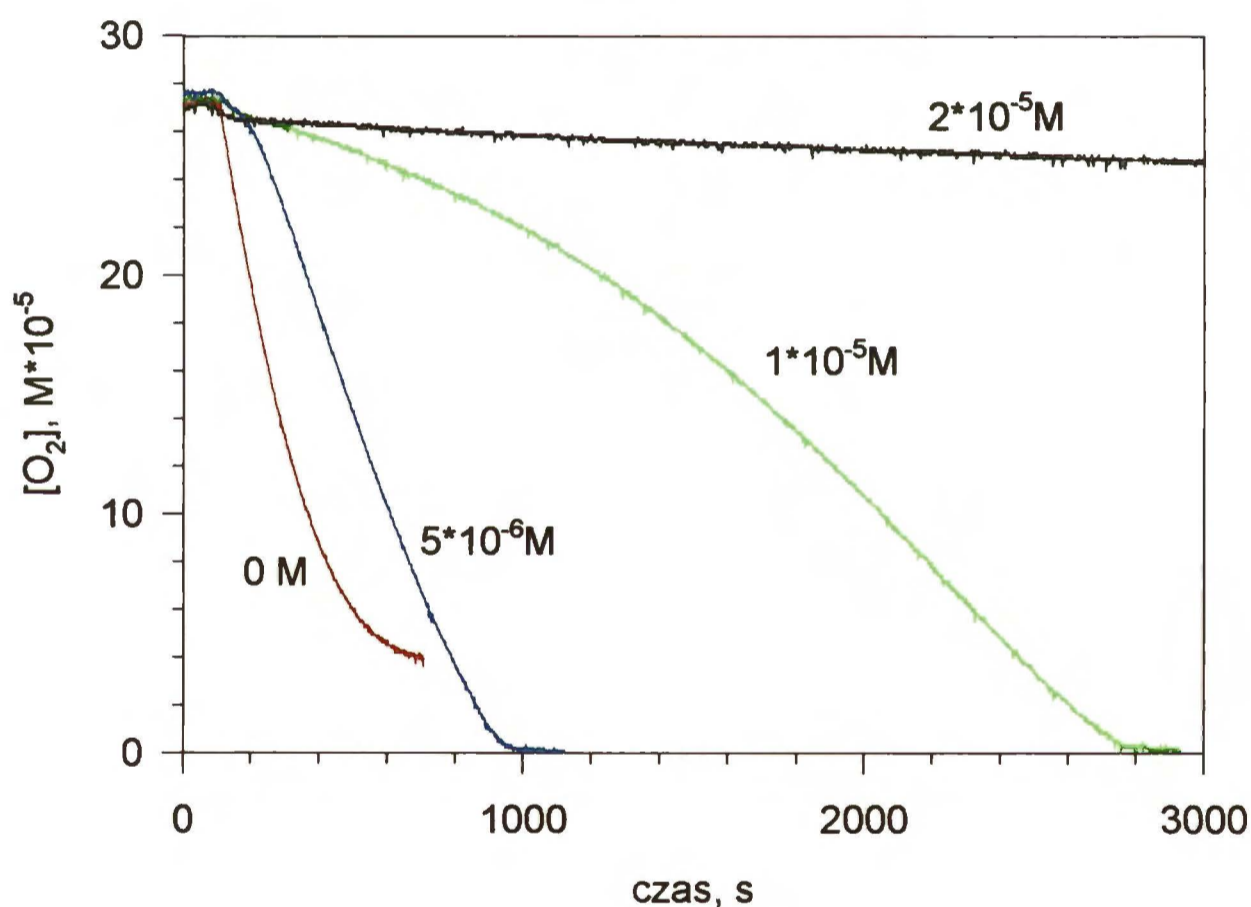
Rys.27a. Wpływ stężenia początkowego S(IV) na zmiany szybkość reakcji autooksydacji S(IV) w czasie. Stężenia początkowe: $[\text{MnSO}_4] = 3.0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{KAW}] = 2.0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$.



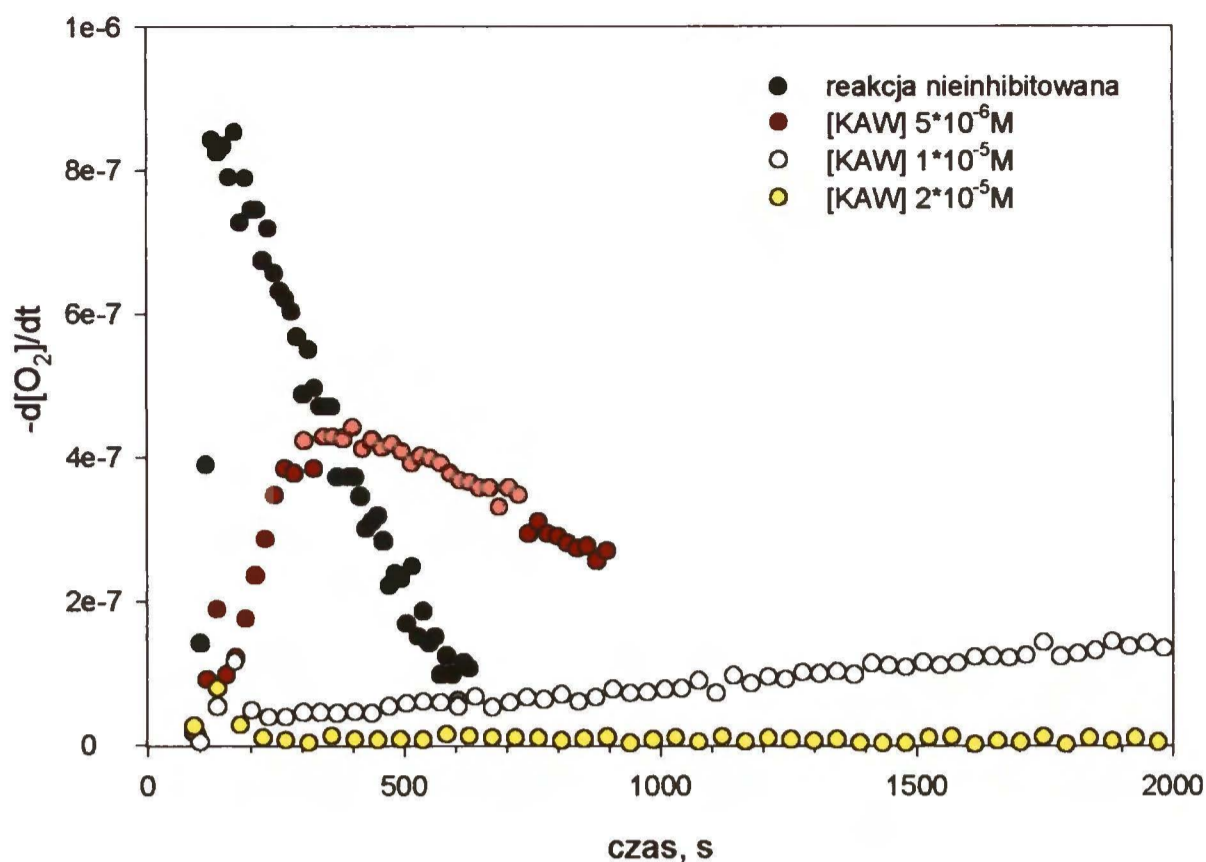
Rys.28. Wyznaczanie rzędu reakcji autooksydacji S(IV) inhibitowanej przez kwas kawowy względem stężenia S(IV). Stężenie początkowe: $[\text{MnSO}_4] = 3.0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

6.2.3. Kinetyka autooksydacji S(IV) w obecności jonów Fe^{3+} oraz kwasu kawowego

W celu sprawdzenia, czy kwas kawowy działa jako inhibitor reakcji autooksydacji S(IV) także w przypadku zastosowania innego katalizatora niż jony manganu, wykonano serię doświadczeń rozpoznawczych zastępując katalizator manganowy katalizatorem żelazowym ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$). Wyniki pomiarów przedstawiono na rysunkach 29 i 30. Potwierdzają one inhibitujący wpływ kwasu kawowego na autooksydację S(IV) także w obecności jonów Fe^{3+} , przy czym ilość kwasu kawowego potrzebna do wywołania efektu obniżenia szybkości analogicznego jak w przypadku katalizy jonami manganu jest większa prawie o 1 rząd wielkości.



Rys. 29. Wpływ kwasu kawowego na kinetykę autooksydacji S(IV) w obecności jonów Fe^{3+} . Początkowe stężenia: $[\text{S(IV)}] = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Wyrażone w M stężenia kwasu kawowego podano na wykresie.



Rys. 30. Porównanie zmian szybkości reakcji $\text{HSO}_3^- - \text{O}_2$ w czasie, w nieobecności oraz obecności kwasu kawowego. Stężenia początkowe: $[\text{HSO}_3^-] = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{M}$, $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] = 1.0 \cdot 10^{-5} \text{M}$.

6.2.4. Kinetyka autooksydacji kwasu kawowego w obecności jonów Mn^{2+}

Badania szybkości autooksydacji kwasu kawowego w obecności jonów Mn^{2+} przy użyciu zintegrowanego układu do pomiaru tlenu wykazały, że przez pierwszych 30 minut trwania reakcji nie zachodzą istotne zmiany stężenia tlenu w roztworze zawierającym kwas kawowy, rozpuszczony tlen oraz katalizator. Zakres prowadzonych doświadczeń z wyszczególnieniem stężeń kwasu kawowego i MnSO_4 przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Wyniki badań zużycia tlenu w reakcji autooksydacji kwasu kawowego w obecności jonów manganu.

[kwas kawowy], M	$[\text{MnSO}_4]$, M	$-\text{d}[\text{O}_2]/\text{dt}$
$2.0 \cdot 10^{-4}$	0	nie zaobserwowano
	$0.5 \cdot 10^{-5}$	nie zaobserwowano
	$1.0 \cdot 10^{-5}$	nie zaobserwowano
	$2.5 \cdot 10^{-5}$	nie zaobserwowano
	$5.0 \cdot 10^{-5}$	nie zaobserwowano
$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	nie zaobserwowano

	$2.5 \cdot 10^{-5}$	nie zaobserwowano
	$5.0 \cdot 10^{-5}$	nie zaobserwowano
	$10.0 \cdot 10^{-5}$	nie zaobserwowano
	$12.0 \cdot 10^{-5}$	nie zaobserwowano
$0.5 \cdot 10^{-5}$	$1.25 \cdot 10^{-5}$	nie zaobserwowano
	$3.75 \cdot 10^{-5}$	nie zaobserwowano

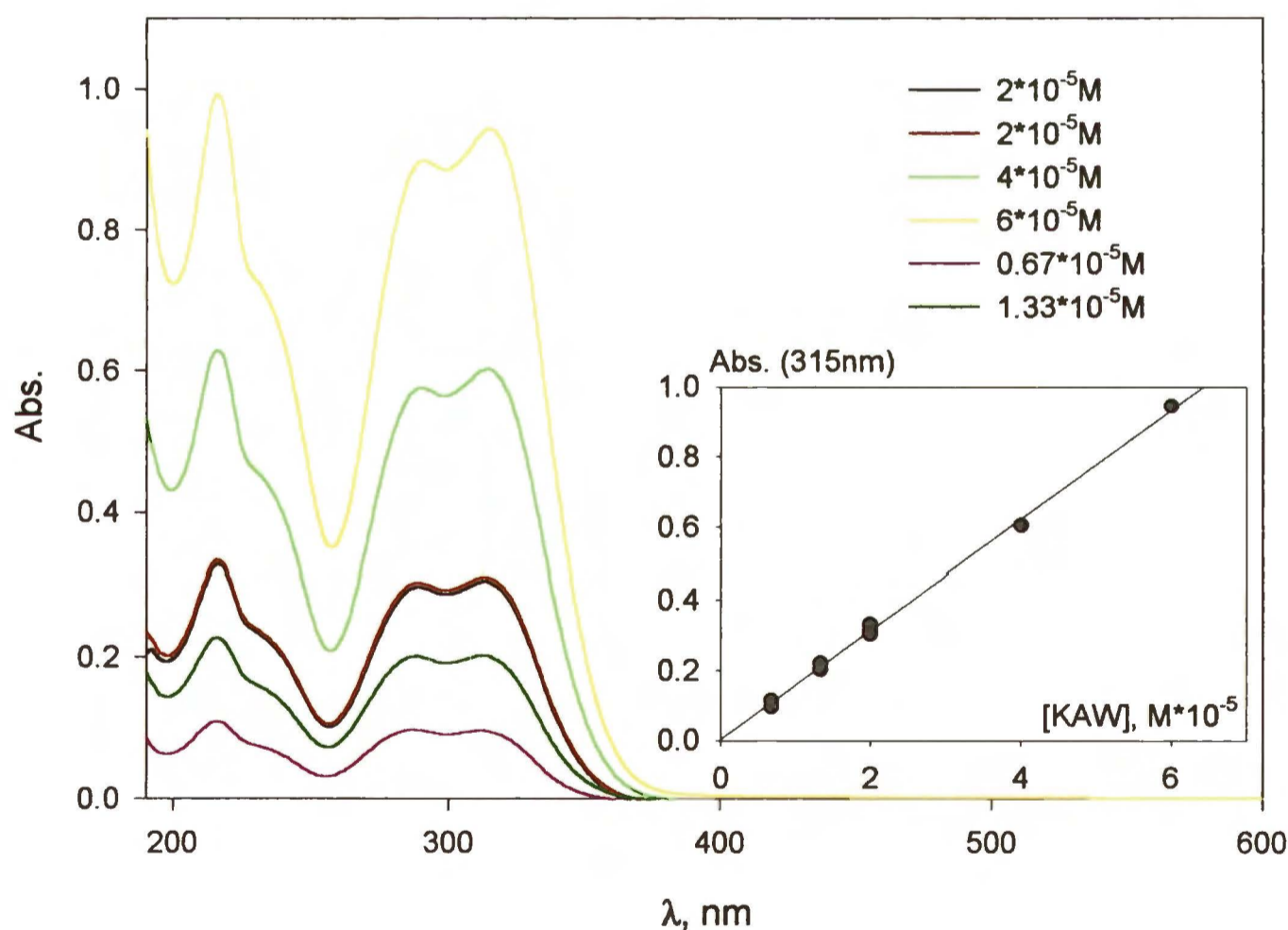
Biorąc pod uwagę, z jednej strony, niewielkie ilości kwasu kawowego, jakich używano w doświadczeniach autooksydacji S(IV) katalizowanej jonami manganu, a z drugiej strony praktycznie zerową szybkość zużywania tlenu w autooksydacji kwasu kawowego (tabela 4), uzasadnione jest zaniedbywanie udziału autooksydacji kwasu kawowego w badanym procesie sumarycznym. Jest to równoznaczne z założeniem, że obserwowany ubytek tlenu w autooksydacji S(IV) inhibitowanej przez kwas kawowy jest jedynie wynikiem zużywania tego reagenta w reakcji z S(IV).

6.3. Badania spektrofotometryczne.

6.3.1. Kwas kawowy

Widmo spektrofotometryczne kwasu kawowego w zakresie uv-vis posiada maksimum absorpcji przy 320nm (pasmo charakterystyczne dla pochodnych kwasu cynamonowego) z zachodzącym na nie pasmem z maksimum przy 286nm (charakterystycznym dla podstawionych katecholi) (Cilliers i Singleton, 1989; Stadler et al., 1996).

W pracy wyznaczono wartości molowego współczynnika absorpcji, ϵ , kwasu kawowego w wodnym roztworze dla charakterystycznych długości fali odpowiadających maksimum absorpcji: $\epsilon = 15530 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ (315nm), $\epsilon = 14500 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ (290nm), $\epsilon = 15600 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ (216nm). Widmo absorpcyjne kwasu kawowego oraz jego zmiany wraz ze stężeniem tego związku przedstawia rysunek 31.



Rys. 31. Widma absorpcji wodnego roztworu kwasu kawowego o różnych stężeniach. Krzywa kalibracyjna wyznaczona przy długości fali 315nm.

Wykonano pomocnicze badania dotyczące zachowania kwasu kawowego w roztworach kwaśnym i zasadowym, z których wynika, że przy zakwaszeniu roztworu kwasu kawowego ($2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) obserwujemy niewielki wzrost absorpcji dla pasma z maksimum

przy 315nm (i 230nm) przy jednoczesnym obniżeniu absorpcji przy 290nm i 216nm, natomiast alkalizowanie roztworu powoduje wzrost absorpcji dla pasma z maksimum przy 290 i 216nm a obniżenie absorpcji przy 315nm. Skonfrontowanie tego zachowania ze stałymi dysocjacji kwasu kawowego pozwala sądzić, że obserwowane zmiany widma spowodowane są dysocjacją tego kwasu. W roztworze kwaśnym występuje forma niezdisocjowana kwasu kawowego (wzrost absorpcji w pasmach z maksimum przy 315 (i 230) nm) a w roztworze alkalicznym występują formy zdisocjowane (290 i 216nm). Niestety dostępna literatura nie podaje widm charakteryzujących poszczególne formy dysocjacji kwasu kawowego w roztworze wodnym.

6.3.2. Kwas kawowy – S(IV)

W celu sprawdzenia, czy w nieobecności katalizatora kwas kawowy ulega przemianom w wodnym roztworze siarczynu (układ zawierający S(IV) i O₂), wykonano kinetyczne badania spektrofotometryczne mieszaniny zawierającej te składniki. Wyniki umieszczone w tabeli 5 wykazują, że w obecności S(IV), nie daje się zaobserwować zużycia kwasu kawowego nawet przy długich (do 70godz.) czasach reakcji.

Tabela 5. Zmiany absorbancji przy długości fali 320nm (charakterystycznej dla kwasu kawowego) w czasie niekatalizowanej autooksydacji S(IV) w zależności od stężeń reagentów.

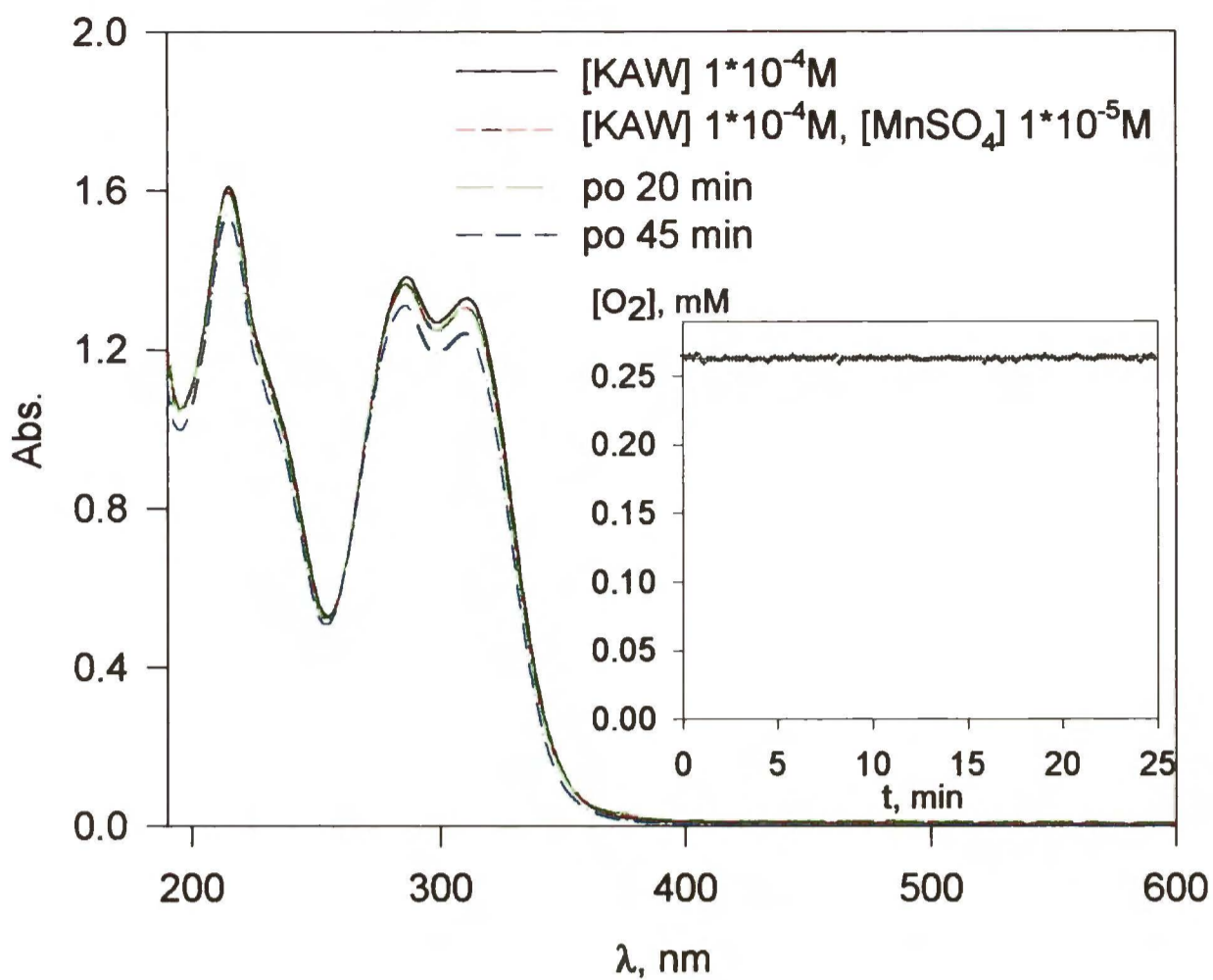
[HSO ₃ ⁻], M	[KAW], M	Absorbancja	Czas reakcji, godz.	
2.5*10 ⁻²	1.0*10 ⁻⁴	1.65	0	
		1,65	2	
		1,64	72	
	5*10 ⁻⁵	0.82	0	
		0.80	70	
	1*10 ⁻⁵	0.18	0	
		0.18	2	
		0.17	70	
		0.16	94	
	1.2*10 ⁻³	2*10 ⁻⁵	0.29	0
			0.29	1
			0.29	2

		0.29	3
	1*10 ⁻⁵	0.15	0
		0.15	1
		0.15	2
		0.15	3
		0.15	

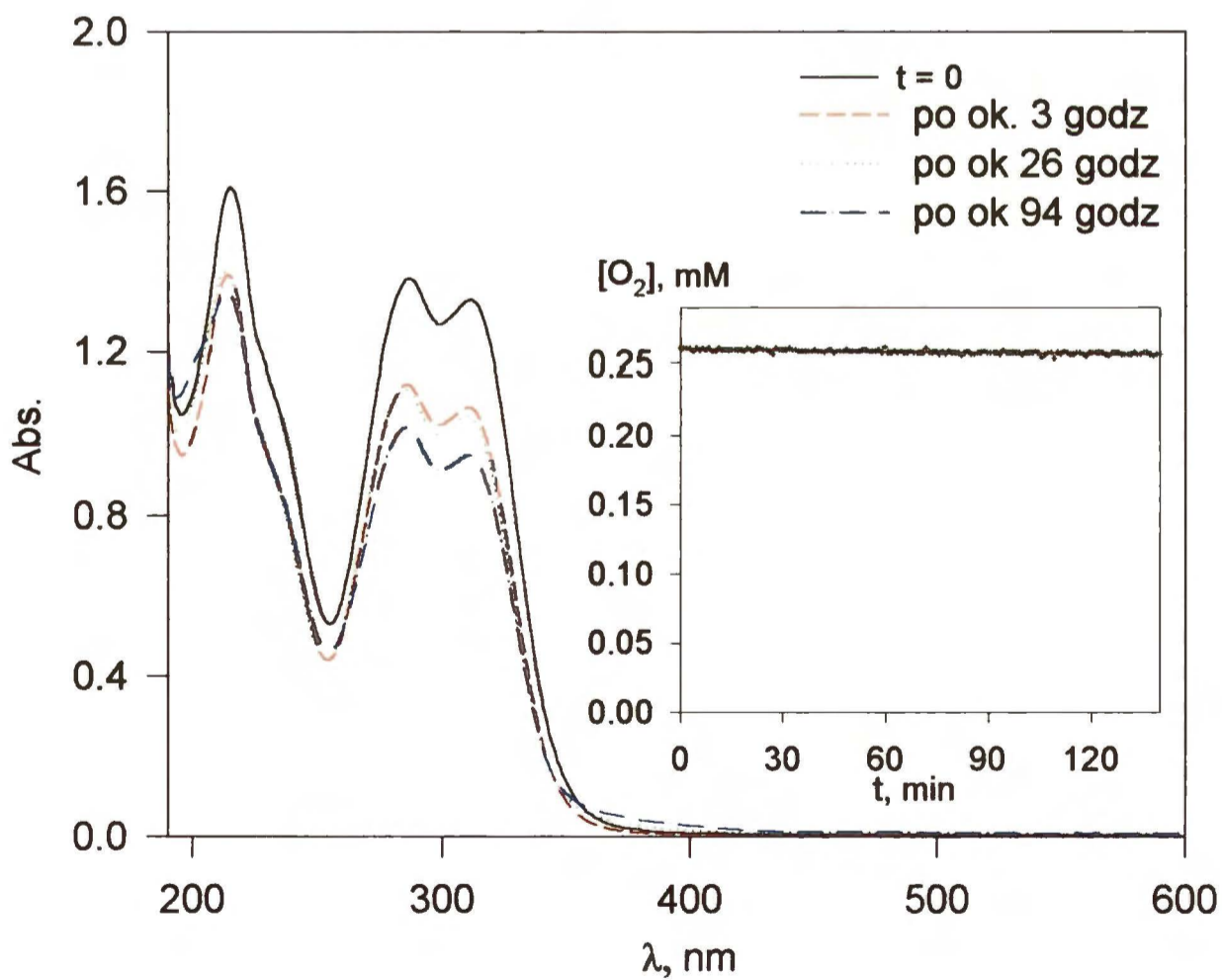
6.3.3. Kwas kawowy-Mn(II)

Reakcję utleniania kwasu kawowego w obecności jonów manganu(II) badano śledząc zmiany widma wodnego roztworu reagentów w kuwecie spektrofotometru. Równolegle przeprowadzono doświadczenia w zintegrowanym układzie do pomiaru tlenu badając szybkość ubytku tlenu w takim samym roztworze. Dodanie MnSO₄ nie zmienia w sposób wyraźny widma wodnego roztworu kwasu kawowego, molowy współczynnik absorpcji Mn(II) jest niewielki i wynosi $\approx 51 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ przy 200nm (Warneck, 1993), dlatego zmianę widma (jego ubytek) traktowano jako adekwatną ilość kwasu kawowego zużytą w reakcji. Wyniki przedstawione na rysunkach 32-34 potwierdzają katalityczne działanie jonów manganu w autooksydacji kwasu kawowego. Przy braku katalizatora reakcja ta jest bardzo wolna, nie obserwuje się zmiany widma roztworu kwasu kawowego pozostawionego w kuwecie spektrofotometru nawet przez kilka dni. Zwiększenie ilości MnSO₄ powoduje wzrost szybkości reakcji w badanym okresie czasu. Obliczono szybkość autooksydacji kwasu kawowego przy długości fali 315nm na podstawie zaniku pasma charakterystycznego dla widma kwasu kawowego. Dla stężenia [KAW]=1*10⁻⁴M i [MnSO₄]=1*10⁻⁵M wartość szybkości wynosiła 7*10⁻¹¹M/s, dla [KAW]=1*10⁻⁴M, [MnSO₄]=1*10⁻⁴M szybkość ta wzrastała do wartości 1.2*10⁻¹⁰M/s. Obie wartości mają charakter orientacyjny, z uwagi na zastrzeżenia podane w rozdziale 4.1, dotyczące nakładania się pasm absorpcji kwasu kawowego i niektórych produktów jego utleniania. Przytoczone w niniejszej pracy (rozdz.4.2) dane Garcii i współpracowników (1996) dotyczące szybkości badanej reakcji są zdecydowanie wyższe (9.7*10⁻⁹M/s), gdyż autorzy ci uzyskali je w warunkach pH 7 i temperaturze 30°C.

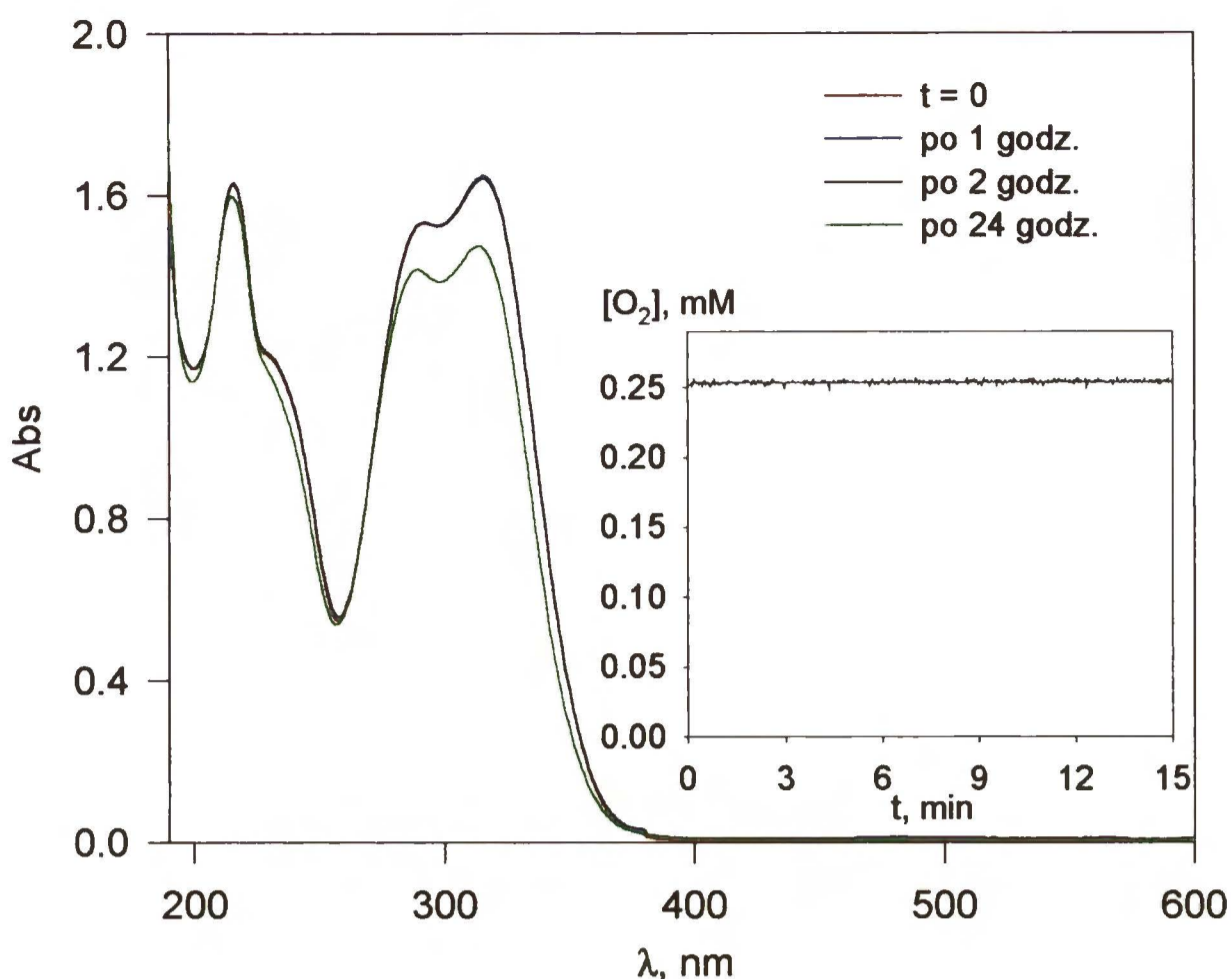
W równoległych badaniach prowadzonych przy użyciu zintegrowanego układu do pomiaru tlenu nie stwierdzono zużycia tlenu w czasie reakcji (wstawki do rysunków 32-34). Wyniki pomiarów spektrofotometrycznych wskazują, że mierzone szybkości utleniania są zbyt niskie, by mogły być wyznaczone za pomocą stosowanego układu.



Rys. 32. Widma absorpcji wodnego roztworu kwasu kawowego: bezpośrednio po dodaniu $MnSO_4$ oraz po dwu różnych czasach liczonych od momentu dodania katalizatora. Wstawka: zużycie tlenu w badanym roztworze.



Rys. 33. Widma absorpcji wodnego roztworu kwasu kawowego ($1 \cdot 10^{-4} M$) z $MnSO_4$ ($1 \cdot 10^{-5} M$) oraz jego zmiany w czasie. Wstawka: zużycie tlenu w badanym roztworze.



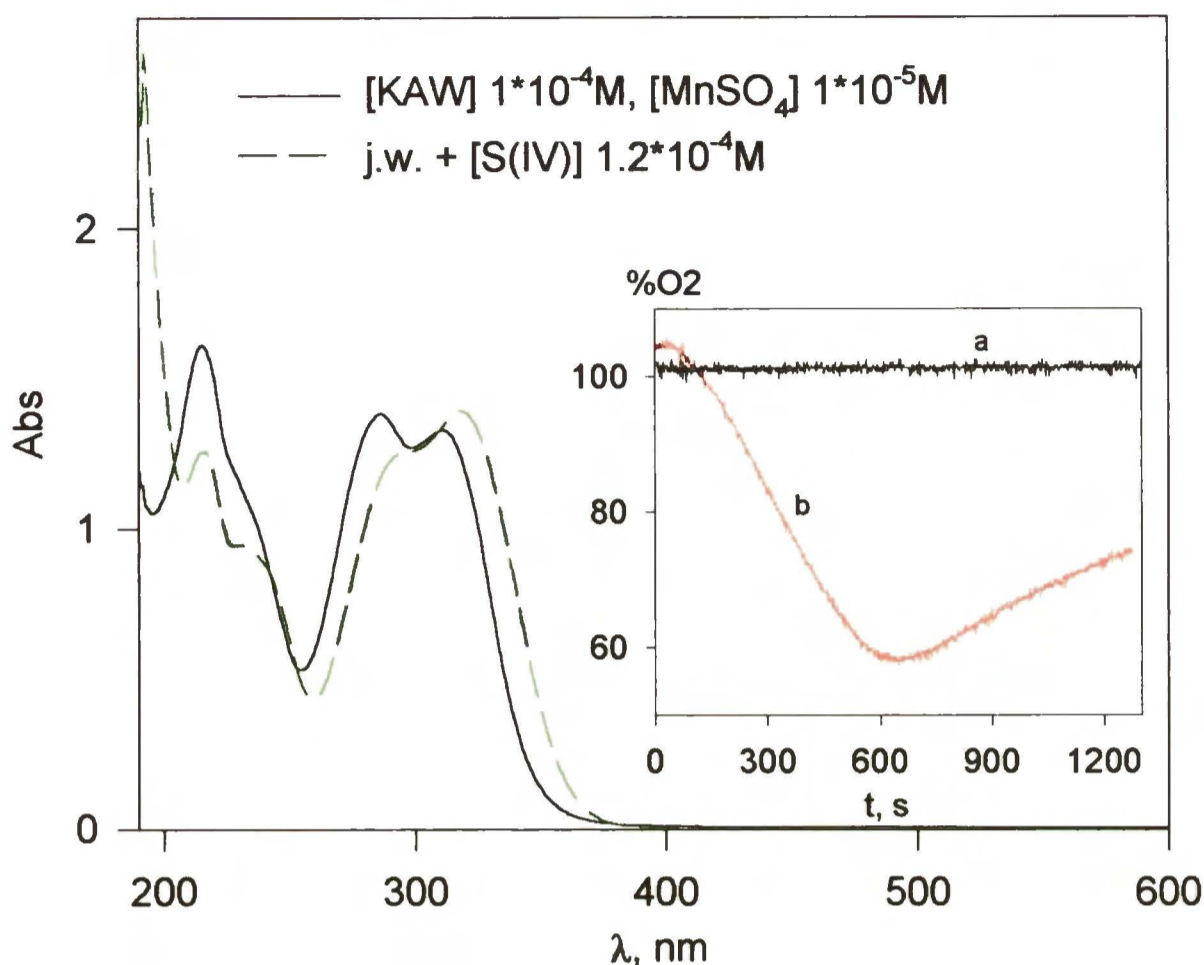
Rys. 34. Widma absorpcji wodnego roztworu kwasu kawowego ($1 \cdot 10^{-4} \text{M}$) z MnSO_4 ($1 \cdot 10^{-4} \text{M}$) oraz jego zmiany w czasie. Wstawka: zużycie tlenu w badanym roztworze.

Niskie wartości szybkości katalizowanej jonami manganu(II) autooksydacji kwasu kawowego w porównaniu z szybkością autooksydacji S(IV) (w badanym zakresie stężeń $10^{-6} - 10^{-7} \text{ M/s}$) pozwalają uznać szybkość tej pierwszej za równą zero.

6.3.4. Kwas kawowy – Mn(II) – S(IV)

Celem badań spektrofotometrycznych układu kwas kawowy – Mn(II) – S(IV) była próba określenia przemian, jakim ulega kwas kawowy inhibitując autooksydację S(IV). Widmo uzyskane dla roztworu zawierającego kwas kawowy, MnSO_4 i NaHSO_3 (rys. 35) w zasadzie niewiele różni się od widma będącego analityczną sumą poszczególnych składników. Niewielką obserwowaną zmianę w obrazie kwasu kawowego można przypisać obniżeniu pH. W przeprowadzonym równoległe doświadczeniu z użyciem zintegrowanego układu do pomiaru tlenu trwającym 1200s nie stwierdzono zużycia tlenu (rys. 35, wstawka krzywa a). W tym samym czasie nie zmienia się także widmo kwasu kawowego. Natomiast reakcja autooksydacji S(IV) zachodząca z szybkością przedstawioną na rysunku 35 (wstawka krzywa b) zostaje zatrzymana po wprowadzeniu

kwasy kawowe, jednak zakres stężeń wybrany w doświadczeniu nie pozwala określić ani kinetyki ani przemian kwasu kawowego w badanej reakcji.



Rys. 35. Widma absorpcyjne wodnego roztworu kwasu kawowego z MnSO_4 oraz tego samego roztworu po dodaniu S(IV) . Wstawka: zużycie tlenu w roztworze zawierającym KAW, S(IV) i MnSO_4 (a) oraz w roztworze zawierającym S(IV) i MnSO_4 (b). Stężenia składników podano na wykresie głównym.

Aby wyznaczyć zależność szybkości utleniania S(IV) od stężenia kwasu kawowego, w kolejnych eksperymentach zmniejszano jego ilość. Aby zwiększyć możliwości detekcji kwasu kawowego oraz rozdzielić ewentualne produkty jego reakcji, zastosowano metodę wysokosprawnej ciśnieniowej chromatografii ciekowej HPLC z detekcją spektrofotometryczną w zakresie *uv-vis* typu *diode array*, według procedury opisanej przez P.Ho i współpracowników (1999) w zastosowaniu do rozdzielania fenolowych związków i furanów w winach. W niniejszej pracy rozdzielanie prowadzono na kolumnie RP C_{18} metodą elucji gradientowej stosując jako eluent A – roztwór wody i kwasu mrówkowego (98:2), a eluent B roztwór zawierający 300ml eluentu A i 700ml 7% roztworu kwasu mrówkowego w metanolu. Kwasu kawowego i ewentualnych produktów jego reakcji szukano przy 280 i 320nm.

Stężenia stosowanych reagentów oraz uzyskane wyniki tych doświadczeń przedstawiono w tabeli 6. Badany roztwór podawano na kolumnę chromatograficzną natychmiast po zmieszaniu reagentów, oraz po około 45 minutach.

Tabela 6. Szybkość zużywania tlenu oraz kwasu kawowego w czasie reakcji autooksydacji S(IV).

S(IV), M	Mn(II), M	KAW, M	Szybkość zużywania tlenu*, M/s	Szybkość zużywania KAW**, M/s
$1.5 \cdot 10^{-3}$	$0.8 \cdot 10^{-5}$	0	$\sim 2.7 \cdot 10^{-7}$	-
		$3.2 \cdot 10^{-5}$	zero	zero
	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	zero	zero
		$0.5 \cdot 10^{-5}$	zero	zero
		$0.25 \cdot 10^{-5}$	zero	zero

* badania elektrochemiczne (sonda tlenowa)

** badania chromatograficznie

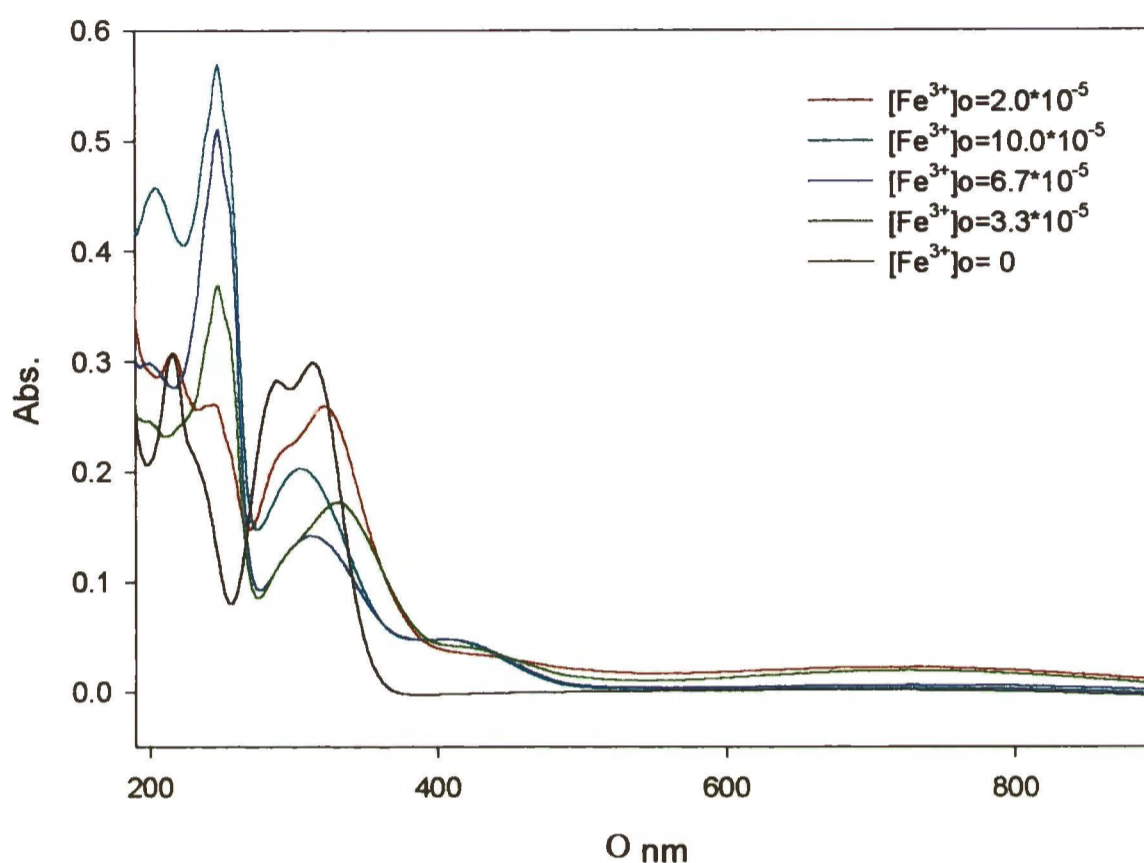
Wyniki uzyskane elektrochemicznie i chromatograficznie zgodnie wskazują, że śledzenie przemian kwasu kawowego przy zespoleniu tych metod nie prowadzi do wystarczająco czytelnych wyników.

6.3.5. Kwas kawowy – Fe(III)

Ponieważ ilość kwasu kawowego wywołująca znaczący efekt inhibicji reakcji autooksydacji S(IV) katalizowanej jonami manganu jest niewielka, a to uniemożliwia spektrofotometryczne śledzenie zmian tego inhibitora, zdecydowano się na zmianę katalizatora autooksydacji S(IV). Wybrano $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, gdyż w przypadku tego katalizatora ilość kwasu kawowego potrzebna do zatrzymania reakcji autooksydacji S(IV) jest o co najmniej rząd wielkości wyższa niż w przypadku reakcji katalizowanej przez MnSO_4 , jak wykazały badania kinetyczne opisane w rozdziale 6.2.3. Umożliwia to detekcję spektrofotometryczną z jednej strony zaniku kwasu kawowego, a z drugiej strony pojawiania się produktów jego ewentualnego utleniania. Katalizator żelazowy jest interesujący także ze względu na tworzenie, udokumentowane przez innych badaczy (Deiana *et al.*, 1992), „związku przejściowego” w reakcji utleniania kwasu kawowego posiadającego maksimum absorpcji przy 248nm. Jest więc możliwe obserwowanie widma tego produktu przejściowego w roztworze zawierającym jony HSO_3^- , które także absorbują w nadfiolecie wykazując maksimum absorpcji przy

$\sim 190\text{nm}$ oraz $\varepsilon \approx 3700 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ (Hayon *et al.*, 1972). Aby uniknąć wytrącania się $\text{Fe}(\text{OH})_3$, zmniejszono pH badanych roztworów do wartości ok.3.

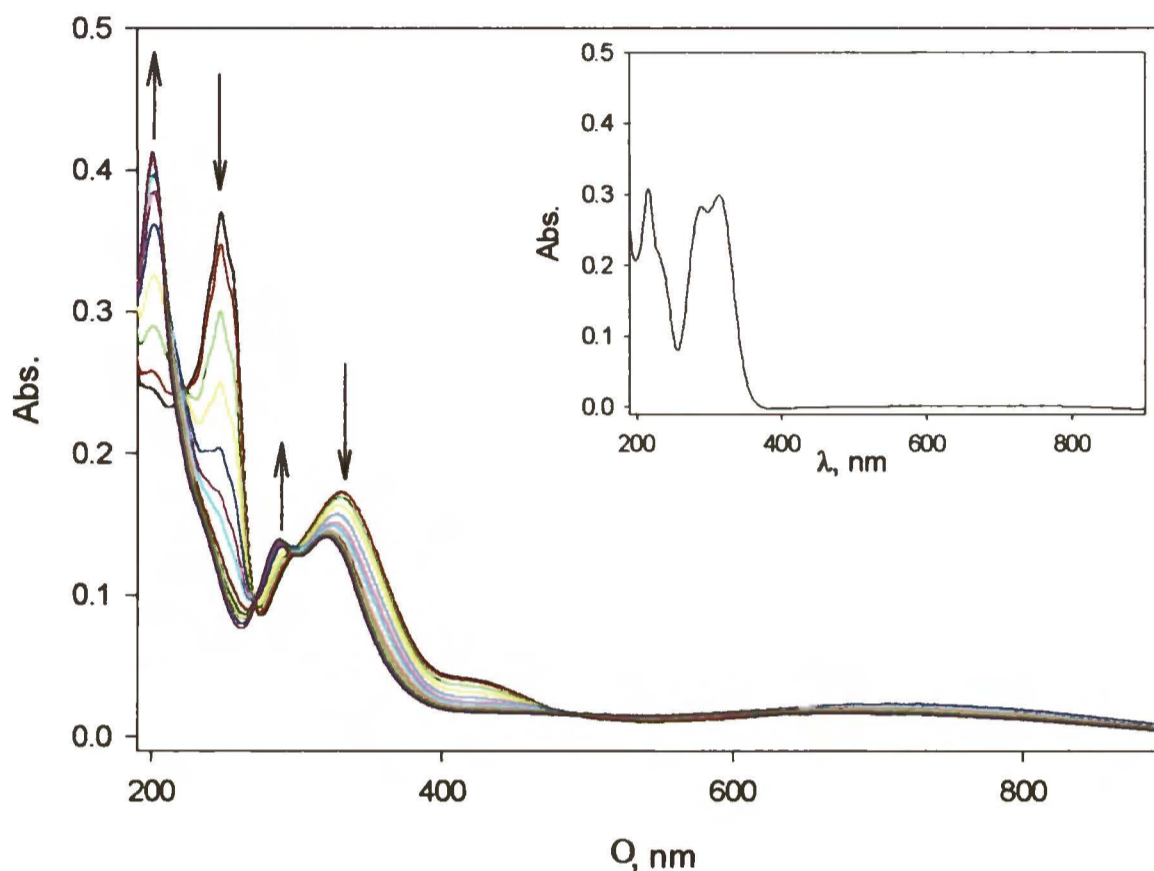
Rysunek 36 przedstawia widma wodnego roztworu kwasu kawowego w obecności różnych ilości wprowadzonego $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$. Zwiększenie stężenia $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ powoduje wzrost piku przy 248nm odpowiadającego produktowi przejściowemu utleniania kwasu kawowego.



Rys.36. Wpływ stężenia $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ na widmo spektrofotometryczne wodnego roztworu kwasu kawowego o stężeniu początkowym $2 \cdot 10^{-5}\text{M}$. Widma otrzymano po 2 min. od zmieszania reagentów.

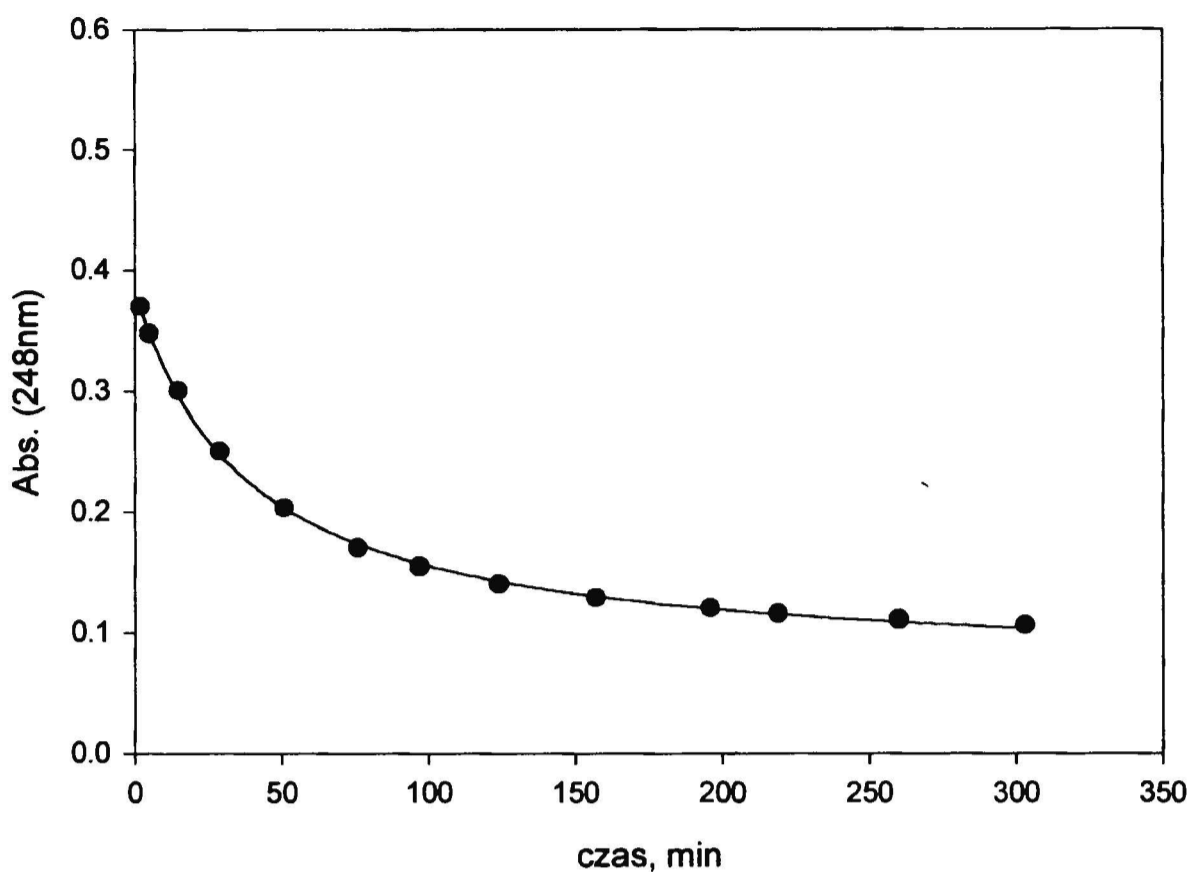
Jak wiadomo (patrz rozdz. 4.3), żelazo(III) utlenia kwas kawowy. Przemiany zachodzące podczas utleniania kwasu kawowego za pomocą żelaza(III) przedstawia rysunek 37. Pierwszy etap reakcji jest bardzo szybki, zachodzi w czasie krótszym niż potrzebny do wykonania pomiaru natychmiast po zmieszaniu reagentów (poniżej 2 minut). Charakteryzują go dwa nowe pasma, z maksimum absorpcji przy 248 i 320nm , to ostatnie z ramieniem rozciągającym się prawie do 500nm , oraz szerokie pasmo o niskiej absorpcji z maksimum przy 720nm . W drugim etapie, znacznie wolniejszym, te nowe pasma ulegają zanikowi z wytworzeniem pasma z maksimum absorpcji przy 202nm i odtworzeniem pasm charakterystycznych dla kwasu kawowego o znacznie mniejszej absorbancji niż roztwór wyjściowy. Pewne pojęcie o szybkości drugiego etapu pozwala uzyskać rysunek 38 przedstawiający zmiany absorbancji przy 248nm , charakteryzującej „produkt przejściowy” reakcji kwasu kawowego i $\text{Fe}(\text{III})$, w czasie.

Nieco inny obraz drugiego etapu otrzymujemy, kiedy zwiększymy ilość dodanego $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ zachowując poprzednią ilość kwasu kawowego (rys. 39 i 40). Pasma absorpcji z maksimumami przy 202, 248 i 320nm ulegają przemianie, pojawia się punkt izozbestyczny przy 350nm oraz wzrasta wartość absorbancji w pasmach wokół maksimumów przy 720 i 420nm.



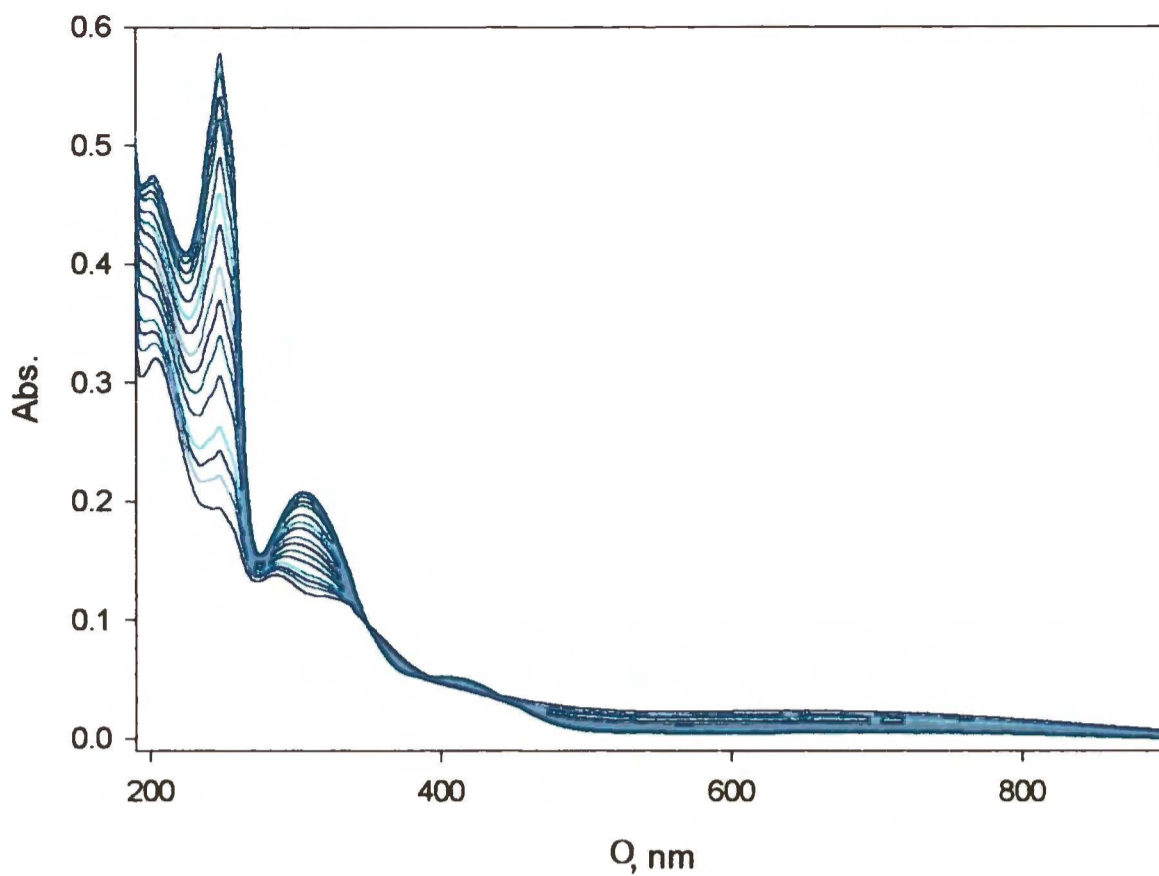
Rys.37. Zmiany widma absorpcji roztworu zawierającego kwas kawowy i $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ w czasie. Stężenia początkowe: $[\text{KAW}] = 2 \cdot 10^{-5} \text{M}$ i $[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3] = 3.33 \cdot 10^{-5} \text{M}$. Wstawka: widmo wodnego roztworu kwasu kawowego o stężeniu $2 \cdot 10^{-5} \text{M}$.

Opisane wyżej przemiany są zgodne z obrazem przemian w czasie reakcji redoks pomiędzy kwasem kawowym a jonami żelaza(III) opisanymi w rozdziale 4.4. Produkt przejściowy odpowiada związkowi I (patrz schemat 9), opisanemu w pracy Deiana i współpracowników (1992), jako prawdopodobny wynik oddziaływań pomiędzy $\text{Fe}(\text{III})$ i dichinonem, w którym pęka wiązanie węgiel-węgiel między dwoma grupami chinonowymi. Według innych autorów (Avdeef *et al.*, 1978; jak w pracy Deiana *et al.*, 1992) pasmo z maksimum przy 720nm jest charakterystyczne dla kompleksu $\text{Fe}(\text{III})$ -kwas kawowy. Jednego z pierwszych produktów utleniania kwasu kawowego (pasmo z maksimum w 406nm, Fulcrand *et al.*, 1994) dichinonu, nie obserwuje się, ponieważ zanika on we wcześniejszych stadiach procesu.

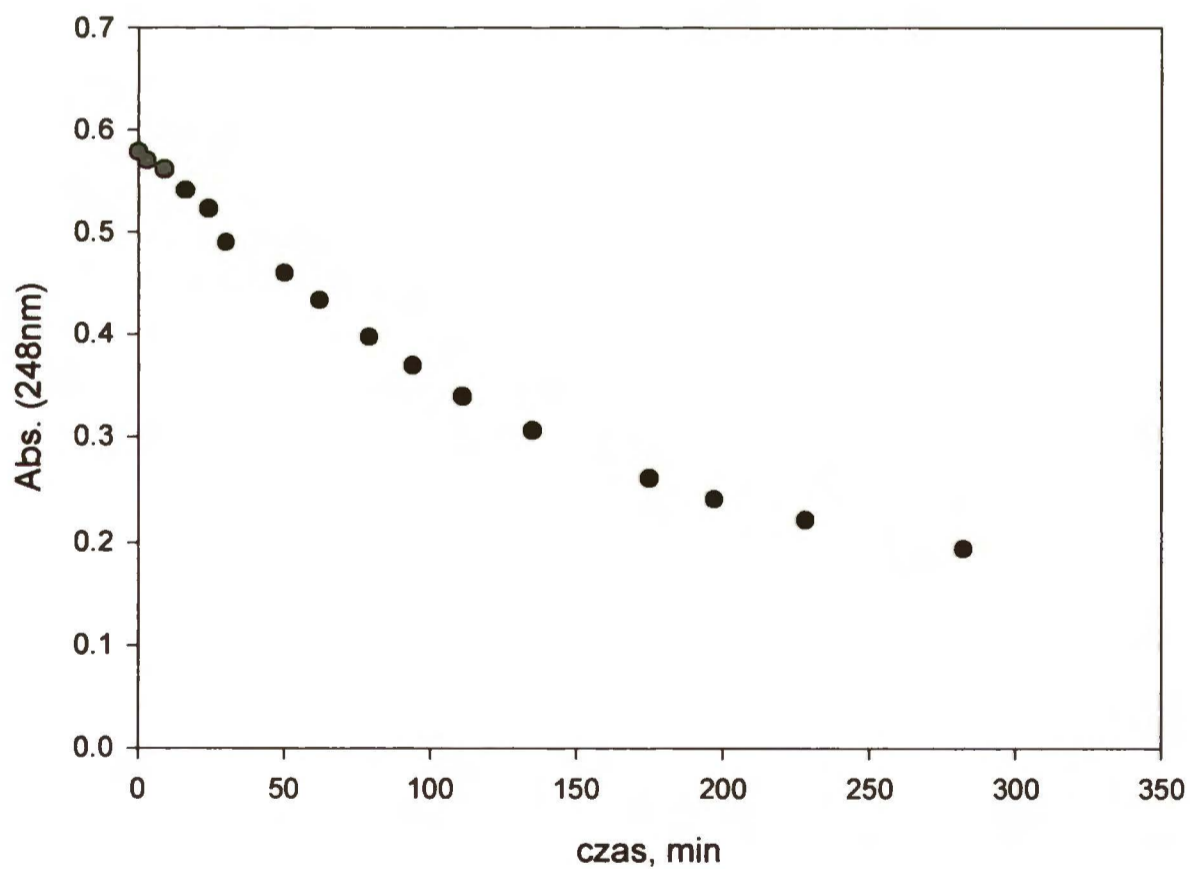


Rys.38. Zmiany w czasie absorbancji roztworu zawierającego kwas kawowy i $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ mierzonej przy długości fali 248nm. Stężenia początkowe: $[\text{KAW}] = 2 \cdot 10^{-5} \text{M}$ i $[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3] = 3.33 \cdot 10^{-5} \text{M}$.

W przypadku badanego procesu przypisanie odpowiednim pasmom absorbcji drgań charakterystycznych dla danego związku stanowi poważny problem z uwagi na szereg czynników, takich jak: jednoczesne powstawanie wielu produktów utleniania kwasu kawowego, chelatowanie jonów Fe^{3+} przez kwas kawowy (obojętny lub zdysocjowany), jego chinon, semichinon czy inny produkt utleniania w stosunku 1:1, 1:2, 1:3, zachodząca hydroliza jonów Fe^{3+} w wodzie, obecność Fe^{2+} (produktu reakcji redoks pomiędzy Fe^{3+} i kwasem kawowym) oraz ewentualna obecność kompleksu Fe^{2+} z kwasem kawowym czy produktami jego utleniania.



Rys.39. Zmiany widma absorpcji w czasie obserwowane w przypadku roztworu zawierającego kwas kawowy i $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ o stężeniach początkowych, odpowiednio: $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ i $1.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.



Rys.40. Zmiany absorbancji (przy długości fali 248nm) w czasie, obserwowane dla roztworu zawierającego kwas kawowy i $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ o stężeniach początkowych, odpowiednio: $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ i $1.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

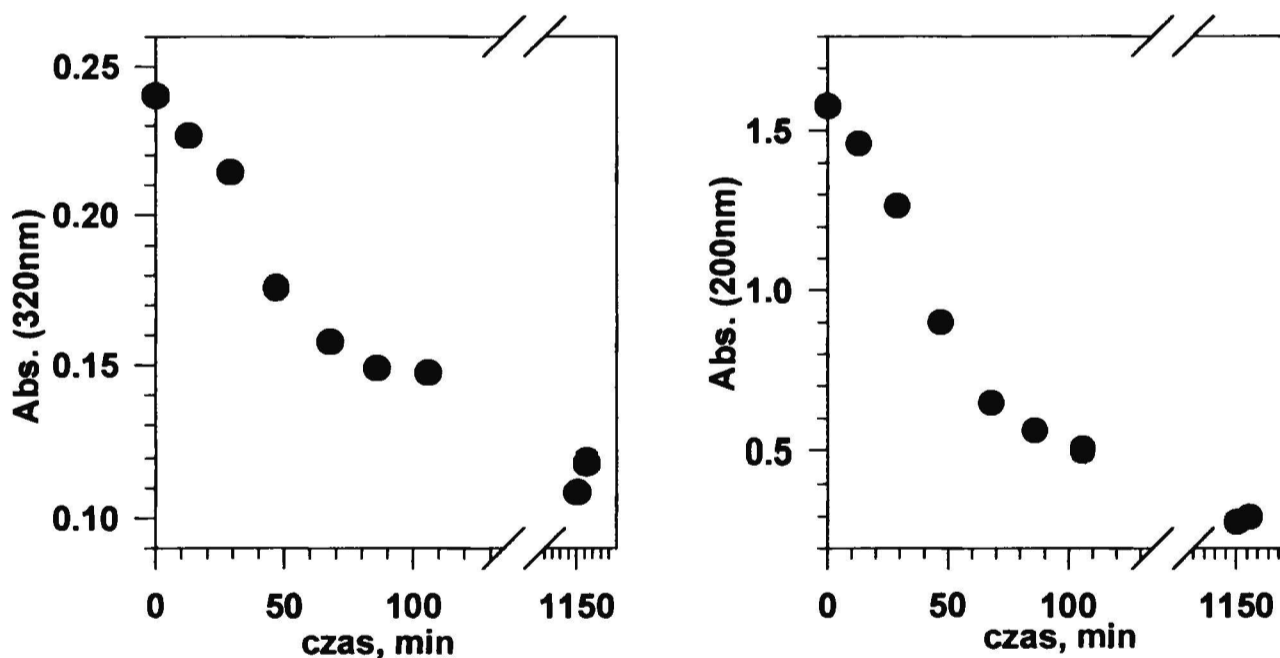
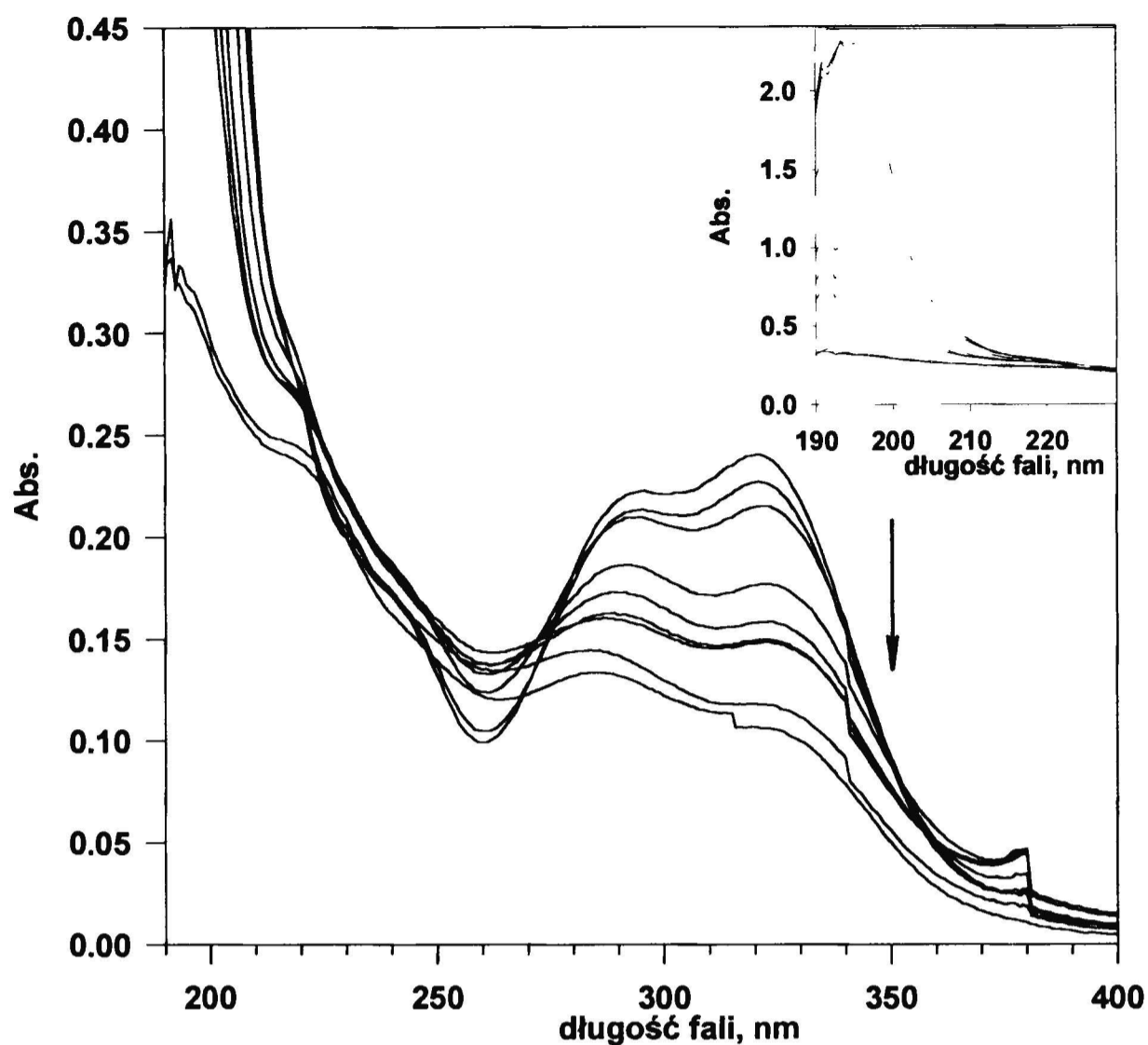
6.3.6. Kwas kawowy – Fe(III) – S(IV)

Aby wszechstronnie wyjaśnić udział kwasu kawowego w mechanizmie reakcji utleniania S(IV) podjęto, w oparciu o badania spektrofotometryczne, próbę porównania przemian zachodzących w wodnym roztworze kwasu kawowego i żelaza(III), oraz przemian zachodzących w wodnym roztworze zawierającym obok wyżej wymienionych składników także S(IV).

Rysunek 41 prezentuje wynik doświadczenia, w którym badano przebieg tych przemian zachodzących w kuwecie spektrofotometrycznej. Rysunek przedstawia zmiany w czasie widma absorpcji wodnego roztworu mieszaniny reakcyjnej zawierającej kwas kawowy, Fe(III) i HSO_3^- o stężeniach odpowiednio: $2 \cdot 10^{-5} \text{M}$, $2 \cdot 10^{-5} \text{M}$, $1.5 \cdot 10^{-3} \text{M}$. W doświadczeniu stwierdzono stopniowy zanik całego widma, zarówno pasm odpowiadających absorpcji HSO_3^- (pomiar przy 200nm), co odpowiada zużyciu S(IV) w reakcji utleniania, jak i kwasu kawowego (maksimum 320nm). Stanowi to niepodważalny dowód, że w czasie reakcji autooksydacji S(IV) kwas kawowy ulega zanikowi. Analiza tego rysunku pokazuje również, że powstający w reakcji Fe(III) i kwasu kawowego związek przejściowy I (patrz rozdz. 4.3.) nie jest obecny w roztworze zawierającym HSO_3^- .

Pewnych przesłanek dotyczących rozpoznania przemian towarzyszących obserwowanemu procesowi może dostarczyć porównanie widm mieszanin poszczególnych grup reagentów (rys. 42). Brak pasm absorpcji w widmie roztworu zawierającego kwas kawowy – Fe(III) – S(IV) pasm charakterystycznych dla pary Fe(III) i kwasu kawowego (w szczególności związku przejściowego I) może być spowodowany odwracalnością reakcji prowadzących do powstania tego związku oraz utworzeniem się kompleksów Fe(III)-siarczyn o niskich współczynnikach absorpcji. Istnienie kompleksów Fe(III)-siarczyn (w stosunku 1:1, 1:2, 1:3) z maksimum absorpcji przy 390nm i współczynnikach ekstynkcji, ϵ , w zakresie 10^2 - 10^3 relacjonują prace van Eldika i współpracowników (Kraft i van Eldik 1989 a,b; Prinsloo *et al.*, 1996).

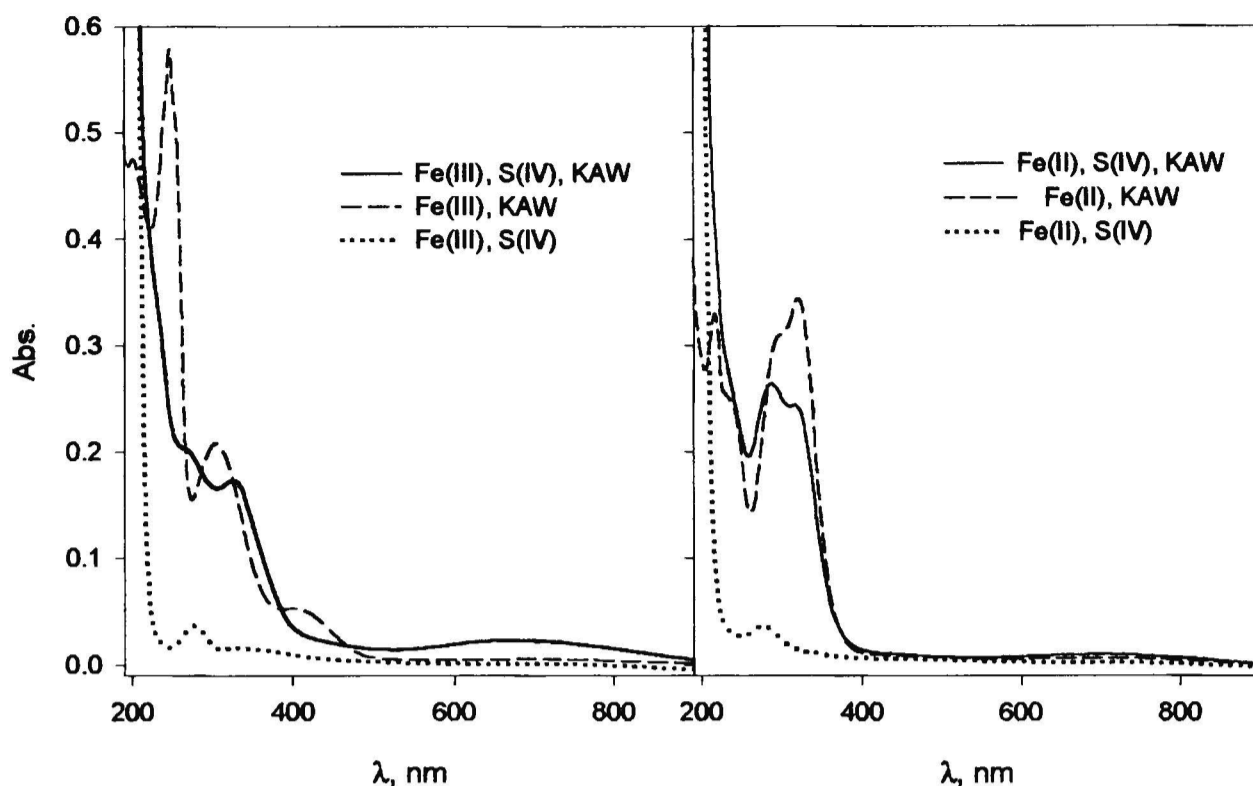
Argumentem potwierdzającym tezę o odwracalności reakcji prowadzących do powstania związku I (a nie na przykład o następczych reakcjach prowadzących do jego zaniku) jest prawie całkowite odtworzenie widma kwasu kawowego po dodaniu siarczynu (rys. 43) oraz obecność niewielkich ilości kompleksu Fe(III)-kwas kawowy (720nm), którego tworzenie się poprzedza reakcję utleniania katecholi (Mentasti *et al.*, 1973).



Rys.41. Góra: zmiany w czasie widma absorpcji wodnego roztworu zawierającego KAW $2 \cdot 10^{-5} \text{M}$, Fe(III) $2 \cdot 10^{-5} \text{M}$, HSO_3^- $1.5 \cdot 10^{-3} \text{M}$. Dół: spadek absorbancji dla kwasu kawowego (320nm) i dla HSO_3^- (200nm).

Opisane wyżej przemiany świadczą o antyoksydacyjnym wpływie S(IV) na utlenianie kwasu kawowego przez Fe(III).

Rysunek 43 przedstawia zanik widma absorpcyjnego podczas inhibitowanej kwasem kawowym autooksydacji S(IV) dla dwóch różnych stężeń Fe(III). Wyższe stężenie Fe(III) powoduje szybszy zanik pasma odpowiadającego absorpcji kwasu kawowego.



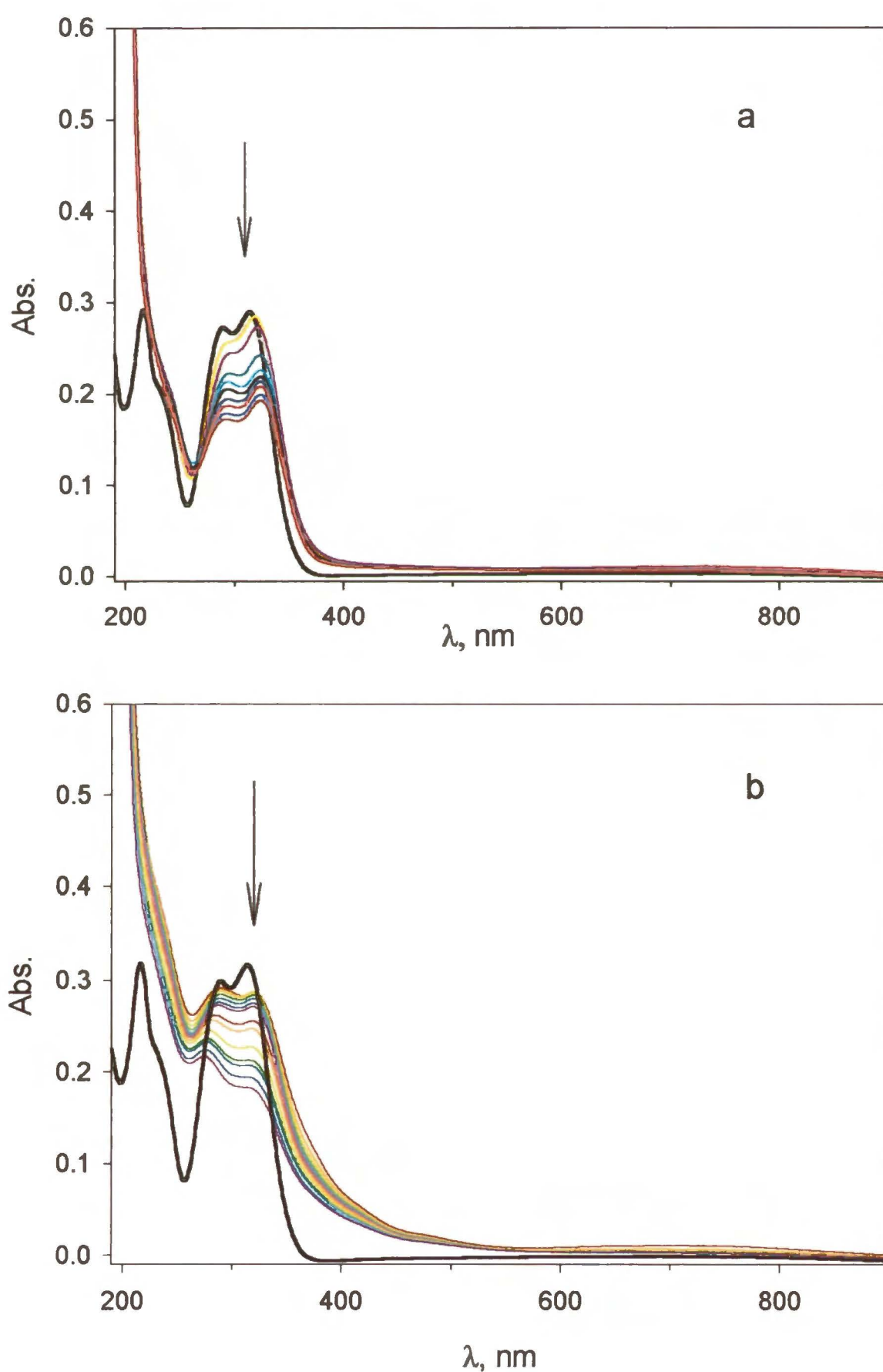
Rys. 42. Widma absorpcyjne roztworów zawierających różne grupy składników o stężeniach: $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ $1 \cdot 10^{-4} \text{M}$; $(\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ $1 \cdot 10^{-4} \text{M}$; $\text{S}(\text{IV})$ $1.5 \cdot 10^{-3} \text{M}$; KAW $2 \cdot 10^{-5} \text{M}$, (pH 2-3).

Oszacowana szybkość zaniku tego kwasu na podstawie zmian absorbancji przy długości fali 320nm (rys. 44) wynosi $4.6 \cdot 10^{-10} \text{M/s}$ dla roztworu o składzie $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ $2.0 \cdot 10^{-5} \text{M}$, NaHSO_3 $1.5 \cdot 10^{-3} \text{M}$, KAW $2 \cdot 10^{-5} \text{M}$ oraz $8.8 \cdot 10^{-10} \text{M/s}$ dla roztworu o składzie $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ $1.0 \cdot 10^{-4} \text{M}$, NaHSO_3 $1.5 \cdot 10^{-3} \text{M}$, KAW $2 \cdot 10^{-5} \text{M}$. Są to wartości o 2 rzędy większe niż znana z literatury wartość szybkości utleniania kwasu kawowego w nieobecności katalizatora oraz $\text{S}(\text{IV})$, a mianowicie $2.8 \cdot 10^{-12} \text{M/s}$ dla pH 4 (Cilliers *et al.*, 1989).

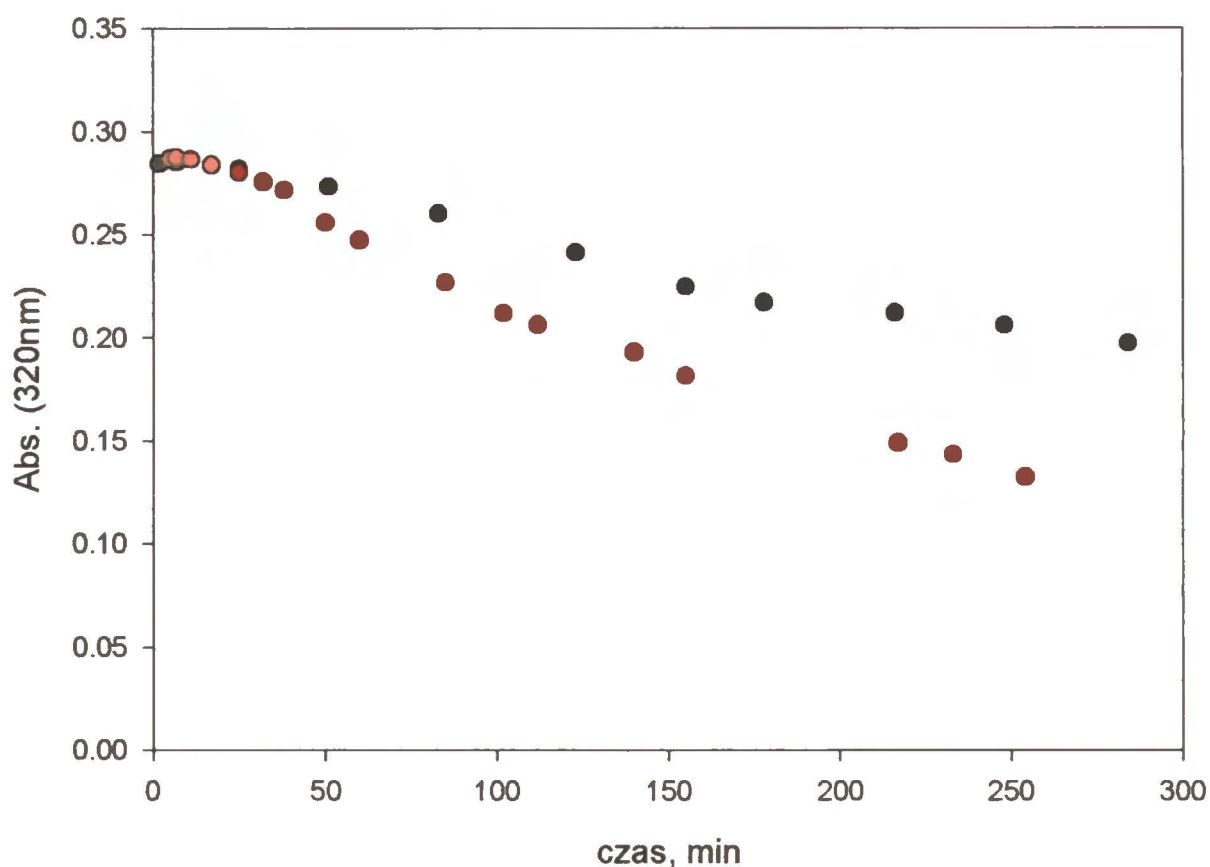
Obliczona z danych przedstawionych na rysunku 45 szybkość zużywania tlenu w inhibitowanej kwasem kawowym autooksydacji $\text{S}(\text{IV})$ wynosi $7.4 \cdot 10^{-7} \text{M/s}$, czyli jest o ponad 3 rzędy wielkości większa niż szybkość zaniku kwasu kawowego w tym samym doświadczeniu. Wartość ta nie zmienia się przy dwukrotnym zwiększeniu stężenia siarczynu. Ten brak zależności szybkości inhibitowanej autooksydacji od stężenia $\text{S}(\text{IV})$ jest analogiczny jak w przypadku reakcji katalizowanej jonami manganu.

Jak wynika ze wstępnych rozważań dotyczących mechanizmu autooksydacji $\text{S}(\text{IV})$ w obecności kwasu kawowego, opisanie go za pomocą relatywnie prostego mechanizmu autooksydacji $\text{S}(\text{IV})$ w obecności zmiataczy rodników (równanie 70), prowadzi do otrzymania wartości stałej szybkości reakcji pomiędzy kwasem kawowym a rodnikami $\text{SO}_4^{\bullet-}$ równej $4.7 \cdot 10^{10} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ (Pasiuk-Bronikowska *et al.*, 2001). Ponieważ otrzymana

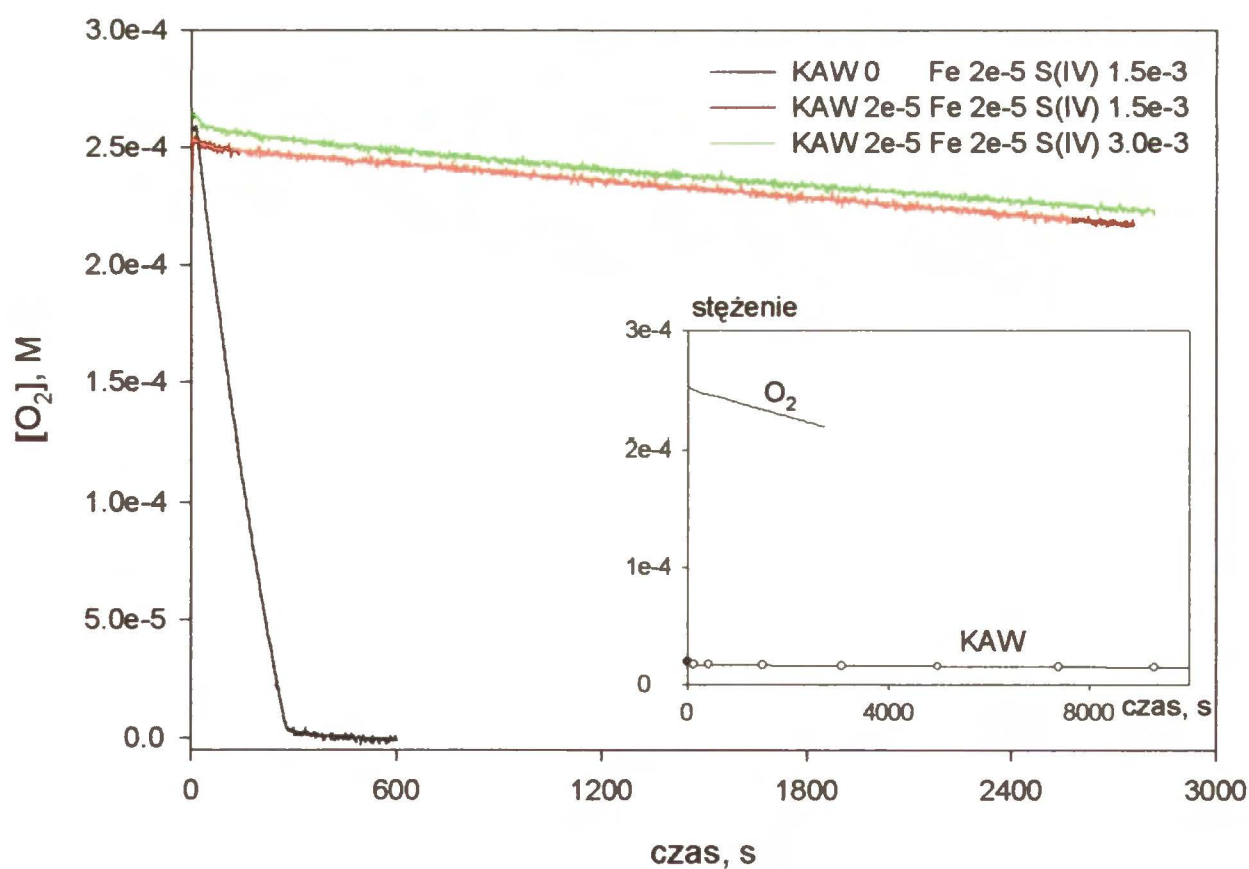
wartość jest zbyt wysoka dla reakcji prowadzonej w fazie ciekłej (limit dyfuzyjny), postulowano zaproponowanie bardziej złożonego mechanizmu (Krajewska i Pasiuk-Bronikowska, 2002). Wyznaczone w tym rozdziale zależności szybkości autooksydacji S(IV) w obecności kwasu kawowego od stężeń reagentów, a w szczególności zerowy rząd w stosunku do siarki, wyraźnie wskazuje inny mechanizm inhibicji niż ten przedstawiony w rozdziale 3.



Rys. 43. Zmiany widma absorpcji roztworu w czasie autooksydacji S(IV) inhibitowanej kwasem kawowym. Skład roztworu: KAW $2.0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, NaHSO_3 $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ oraz $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (a) i $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (b). Pogrubiona czarna linia przedstawia początkowe widmo kwasu kawowego.



Rys.44. Spadek absorbancji przy długości fali 320nm podczas autooksydacji S(IV) w warunkach: $[KAW] = 2 \cdot 10^{-5} M$, $[NaHSO_3] = 1.5 \cdot 10^{-3} M$, oraz $[Fe(ClO_4)_3] = 2.0 \cdot 10^{-5} M$ (●) i $1.0 \cdot 10^{-4} M$ (●).



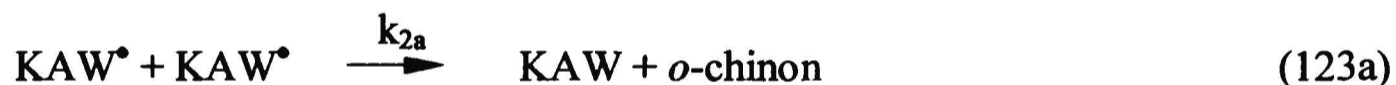
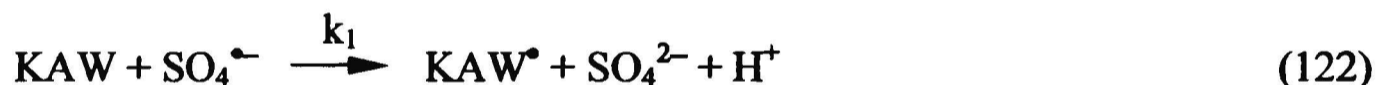
Rys.45. Porównanie zaniku tlenu w czasie nie inhibitowanej i inhibitowanej autooksydacji S(IV). Pomiary przeprowadzono w warunkach: $[KAW] = 2 \cdot 10^{-5} M$, $[Fe(ClO_4)_3] = 2.0 \cdot 10^{-5} M$ oraz $[NaHSO_3] = 1.5 \cdot 10^{-3} M$ i $3.0 \cdot 10^{-3} M$. Wstawka: porównanie szybkości zużywania tlenu i kwasu kawowego dla $[NaHSO_3] = 1.5 \cdot 10^{-3} M$.

6.4. Proponowany mechanizm autooksydacji S(IV) w obecności kwasu kawowego

W celu powiązania uzyskanych doświadczalnie zależności szybkości utleniania S(IV) w obecności kwasu kawowego (patrz rozdział 6) z mechanizmem reakcji zaproponowano następujące podejście.

Mechanizm rozpatruje się w kategoriach łańcuchowego procesu rodnikowego. Istotnym założeniem ogólnym w mechanizmie jest przyjęcie warunku, że kwas kawowy uczestniczy nie tylko w reakcji terminacji, ale także, w formie kompleksu z manganem, bierze udział w reakcji inicjacji. Wybrany do opisanych wcześniej badań kinetycznych zakres parametrów odpowiadających drugiemu etapowi procesu (porównaj rozdz. 6.2.2.) warunkuje istnienie w środowisku reakcji różnych chemicznych indywiduów biorących w niej udział, w tym rodnikowych produktów pośrednich, oraz pozwala przyjąć założenia o dostatecznie długim łańcuchu i osiągnięciu stanu quasi-stacjonarnego stosowane przy rozpatrywaniu mechanizmu reakcji łańcuchowych.

Przemiany wstępne kwasu kawowego. Kwas kawowy biorąc udział w autooksydacji S(IV) wchodzi w reakcje wywołane przez reaktywne rodniki siarkotlenowe, np. $\text{SO}_4^{\bullet-}$:

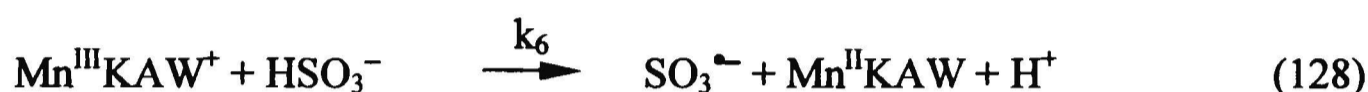


Powstający w reakcji 122 rodnik kwasu kawowego, KAW^\bullet jest źródłem szeregu reakcji następczych. Jak wiadomo (patrz rozdział 4), ulega on reakcjom charakterystycznym dla utleniania kwasu kawowego (reakcje 123a, 123b i 124), a także wchodzi w reakcje z innymi indywiduami uczestniczącymi w autooksydacji S(IV) (reakcje 125 i 126).

Preequilibrium (równowaga wstępna). W roztworze wodnym jony manganu tworzą kompleksy z jonami wodorosiarczynowymi (Brandt *et al.*, 1995). Tutaj przyjmuje się, że ustala się równowaga wstępna opisana równaniem 127:



Inicjacja. W niniejszej pracy postuluje się model inicjacji wieloetapowej (patrz rozdział 3.1.) uwzględniający udział kompleksu MnKAW^+ powstającego w reakcji rodnika kwasu kawowego z jonem Mn^{2+} (reakcja 126) w tworzeniu nośników łańcucha autooksydacji S(IV). Rodniki $\text{SO}_3^{\bullet-}$, powstają w wyniku reakcji tego kompleksu z anionem wodorosiarczynowym w reakcji 128:



W proponowanym mechanizmie powyższa reakcja z udziałem kompleksu MnKAW^+ przejmuje dominującą rolę w inicjacji łańcucha autooksydacji S(IV), w miejsce inicjacji dominującej w przypadku reakcji nieinhibitowanej. Stąd, w poddanym analizie kinetycznej etapie reakcji, szybkość inicjacji r_i można wyrazić wzorem

$$r_i = r_{i(\text{nieinh})} + r_{i(\text{inh})} \quad (128a)$$

a ponieważ $r_{i(\text{nieinh})} \ll r_{i(\text{inh})}$ równanie 128a można uprościć do postaci:

$$r_i = r_{i(\text{inh})} \quad (128b)$$

Zakładając następnie, że szybkość inicjacji determinuje reakcja tworzenia kompleksu kwasu kawowego, MnKAW^+ (reakcja 126) otrzymuje się:

$$r_i = \frac{d([\text{MnKAW}^+])}{dt} = k_5 [\text{Mn}^{2+}] [\text{KAW}^\bullet] \quad (129)$$

Stężenie Mn^{2+} , przy założeniu równowagi wstępnej (równanie 127), określa następujące równanie:

$$[\text{Mn}^{2+}] = \frac{[\text{MnHSO}_3^+]}{K_1[\text{HSO}_3^-]} \quad (130)$$

Udział stężenia kompleksu MnKAW^+ w bilansie manganu może zostać pominięty w związku z nadmiarem wprowadzonego MnSO_4 w stosunku do KAW, a także ze względu na obecność siarczynu, która sprzyja tworzeniu się kompleksu MnHSO_3^+ .

Oznaczając stężenie wprowadzonego pierwotnie do mieszaniny reakcyjnej MnSO_4 jako $[\text{Mn(II)}]$ oraz przyjmując, że ubytek HSO_3^- spowodowany utworzeniem kompleksu możemy zaniedbać z powodu nadmiaru HSO_3^- w stosunku do $[\text{Mn(II)}]$, otrzymujemy wyrażenie opisujące stężenie jonów $[\text{Mn}^{2+}]$:

$$[\text{Mn}^{2+}] = \frac{[\text{Mn(II)}]}{K_1[\text{HSO}_3^-] + 1} \quad (130a)$$

Wykorzystanie powyższej zależności do rozwinięcia równania 129 prowadzi do wyrażenia szybkości inicjacji w postaci:

$$r_i = k_5 \frac{[\text{Mn(II)}][\text{KAW}^\bullet]}{K_1[\text{HSO}_3^-] + 1} \quad (131)$$

Z uwagi na wartość stałej równowagi oraz stężenie siarczynu można przyjąć, że $K_1[\text{HSO}_3^-] \gg 1$, co pozwala wyznaczyć ostateczną formę równania opisującego szybkość inicjacji:

$$r_i = k_i \frac{[\text{Mn(II)}][\text{KAW}^\bullet]}{[\text{HSO}_3^-]} \quad \text{gdzie } k_i = \frac{k_5}{K_1} \quad (132)$$

Terminacja. Kwas kawowy w reakcji z rodnikami siarkotlenowymi tworzy własne rodniki KAW^\bullet (reakcja 122). Rodników tych nie można uważać za nieaktywne w reakcji autooksydacji S(IV). Tym samym reakcja 122 nie może być uznana za reakcję terminacji, ponieważ rodniki KAW^\bullet , reagując z Mn^{2+} , prowadzą poprzez kolejne etapy do wytworzenia rodników $\text{SO}_3^{\bullet-}$. Rodniki KAW^\bullet ulegają dalej reakcjom powodując między innymi powstawanie rodnika-dimeru KAW-KAW^\bullet będącego, zgodnie z postulowanym w tej pracy mechanizmem, reagentem reakcji terminacji.

Rodniki siarkotlenowe usuwane są więc w reakcji 125, która prowadzi do produktów nieaktywnych w reakcji łańcuchowej. Stąd szybkość terminacji:

$$r_t = k_4 [\text{KAW-KAW}^\bullet] [\text{SO}_4^{\bullet-}] \quad (133)$$

Stężenie rodnika-dimeru KAW-KAW^\bullet można wyznaczyć, przyjmując warunek *quasi-równowagi* dla reakcji, 124 co jest zrozumiałe przy przyjętym założeniu, że reakcja 125 ze względu na stężenia rodnikowych reagentów jest dużo wolniejsza. Opisując równowagę w równaniu 124, otrzymujemy:

$$K_3 = \frac{k_3}{k_{-3}} = \frac{[\text{KAW-KAW}^\bullet]}{[\text{KAW}][\text{KAW}^\bullet]} \quad (134)$$

Podstawiając wyznaczone z równania 134 stężenie rodników KAW-KAW[•] do równania 133, otrzymujemy równanie kinetyczne terminacji:

$$r_t = k_t [\text{KAW}^\bullet][\text{KAW}][\text{SO}_4^{\bullet-}] \quad \text{gdzie } k_t = k_4 K_3 \quad (135)$$

Równanie kinetyczne autooksydacji S(IV). Wyznaczona eksperymentalnie zerowa zależność szybkości autooksydacji S(IV) od stężenia tlenu wskazuje na mechanizm, w którym etapem kontrolującym jest drugi etap propagacji (reakcja rodników SO₅^{•-} z jonami HSO₃⁻). Zależność tą opisuje równanie:

$$r_{\text{aut}} = (k_{p2} + k_{p3}) [\text{HSO}_3^-][\text{SO}_5^{\bullet-}] \quad (136)$$

gdzie k_{p2} oznacza stałą szybkości reakcji 21 a k_{p3} stałą szybkości reakcji 22.

Korzystając z równania 54 (rozdział 3.2), a następnie podstawiając wyprowadzone wyżej wyrażenia na r_i (równanie 132) i r_t (równanie 135), otrzymuje się wyrażenie:

$$[\text{SO}_4^{\bullet-}] = \frac{k_i [\text{Mn(II)}]}{k_t [\text{KAW}][\text{HSO}_3^-]} \quad (137)$$

Stosunek stężeń rodników SO₄^{•-} i SO₅^{•-} można wyznaczyć stosując następujące równania stanu stacjonarnego:

$$0 = \frac{d[\text{SO}_3^{\bullet-}]}{dt} = -k_{p1} [\text{SO}_3^{\bullet-}][\text{O}_2] + k_{p2} [\text{SO}_5^{\bullet-}][\text{HSO}_3^-] + k_{p4} [\text{SO}_4^{\bullet-}][\text{HSO}_3^-] \quad (138a)$$

$$0 = \frac{d[\text{SO}_5^{\bullet-}]}{dt} = k_{p1} [\text{SO}_3^{\bullet-}][\text{O}_2] - k_{p2} [\text{SO}_5^{\bullet-}][\text{HSO}_3^-] - k_{p3} [\text{SO}_5^{\bullet-}][\text{HSO}_3^-] \quad (138b)$$

$$0 = \frac{d[\text{SO}_4^{\bullet-}]}{dt} = k_{p3} [\text{SO}_5^{\bullet-}][\text{HSO}_3^-] - k_{p4} [\text{SO}_4^{\bullet-}][\text{HSO}_3^-] \quad (138c)$$

gdzie k_{p1} oznacza stałą szybkości reakcji 9 a k_{p4} stałą szybkości reakcji 23

Rozwiązując układ równań 138a, 138b, 138c otrzymujemy zależność:

$$[\text{SO}_4^{\bullet-}] = \frac{k_{p3}}{k_{p4}} [\text{SO}_5^{\bullet-}] \quad (139)$$

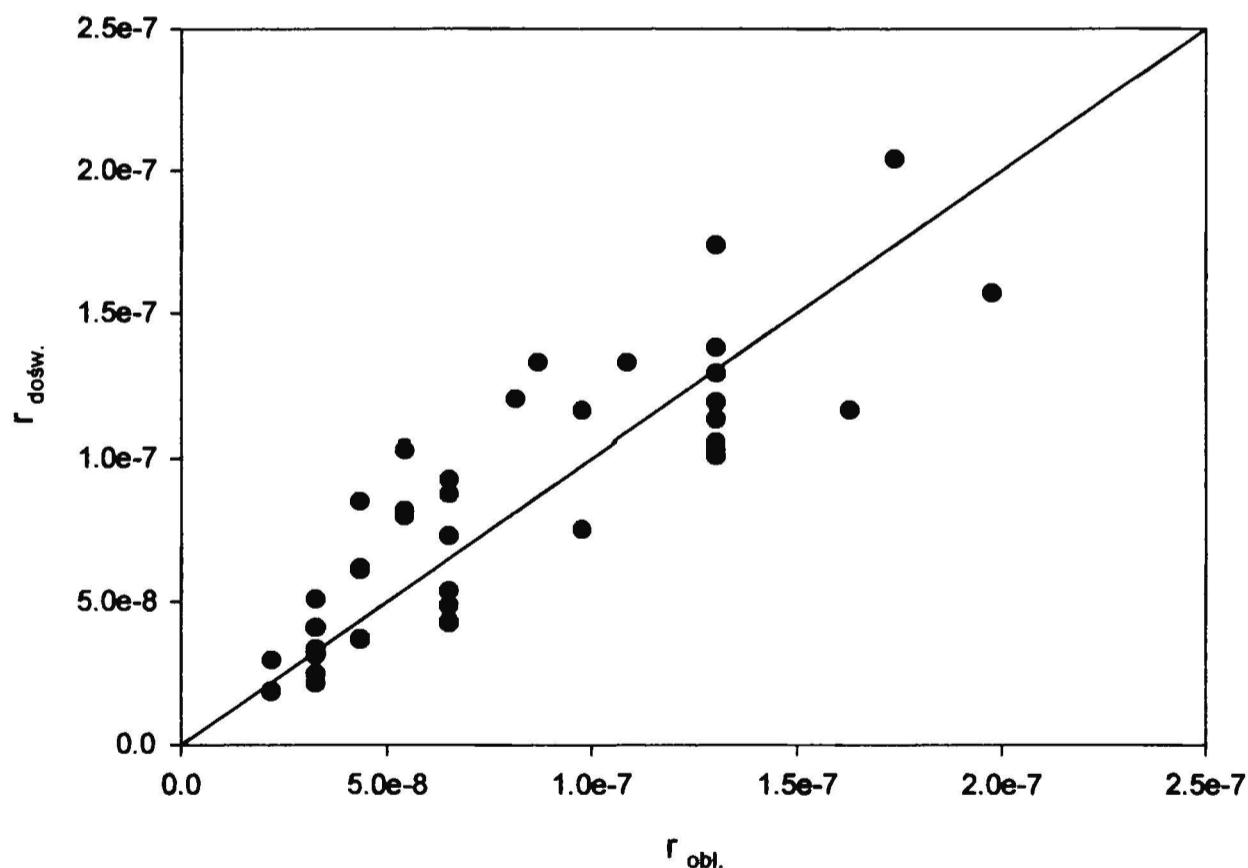
Wprowadzając powyższą zależność do równania 136 otrzymujemy:

$$r_{\text{aut}} = k_p [\text{HSO}_3^-][\text{SO}_4^{\bullet-}] \quad \text{gdzie } k_p = \frac{k_{p4}(k_{p2} + k_{p3})}{k_{p3}} \quad (140)$$

Podstawiając następnie do równania 140 wyrażenia 137 i 139 otrzymuje się równanie kinetyczne opisujące szybkość autooksydacji S(IV):

$$r_{\text{aut}} = k_{\text{aut}} \frac{[\text{Mn(II)}]}{[\text{KAW}]} \quad \text{gdzie} \quad k_{\text{aut}} = \frac{k_5 k_{p4} (k_{p2} + k_{p3})}{K_1 K_3 k_{p3} k_4} \quad (141)$$

Zgodność wyników doświadczalnych z wyprowadzoną zależnością oceniono stosując program Sigma Plot (Jandel) i wyznaczono wartość złożonej stałej szybkości $k_{\text{aut}} = 2.17 \cdot 10^{-9} \text{M/s}$ z dokładnością 4.4% (odchylenie standardowe od wartości średniej $s = 9.53 \cdot 10^{-11}$). Program wykorzystuje do znalezienia współczynników zmiennych niezależnych, które dają najlepsze dopasowanie pomiędzy równaniem regresji a danymi doświadczalnymi, algorytm Marquardta-Levenberga. Wyznaczono także współczynnik korelacji $R = 0.83$ i współczynnik determinacji $R^2 = 0.684$, oba określające dopasowanie modelu. Na rysunku 46 porównano doświadczalnie wyznaczone wartości szybkości z obliczonymi według równania 141. Wartości doświadczalne obejmują szybkości wyznaczone dla obszaru zero-rzędowej zależności od tlenu dla różnych stężeń Mn(II), S(IV) i kwasu kawowego.



Rys.46. Porównanie doświadczalnie wyznaczonych wartości szybkości z obliczonymi według równania 141.

Ocenia się, że największy wkład w błąd całkowity wnoszą błędy przypadkowe. Związane są one z faktem, że autooksydacja S(IV) w wodnych roztworach jest bardzo czuła na śladowe zanieczyszczenia w związku z katalityczną aktywnością metali przejściowych oraz w związku z inhibitującym wpływem niektórych substancji organicznych. Zmniejszenie wartości błędu byłoby możliwe poprzez rozszerzenie zakresu mierzonych wielkości. Jednak zakres ten jest ograniczony możliwościami aparaturowymi, a także szczególną kinetyką samego procesu. Z jednej strony nie można badać szybkości reakcji większej niż maksymalna dopuszczalna szybkość w stosowanym reaktorze (patrz rozdział 5.1) ograniczona własnościami czujnika tlenowego. Z drugiej strony szybkość ta nie może być zbyt mała, gdyż pomijalna dotąd absorpcja tlenu z powietrza do roztworu, szczególnie w roztworach zubożonych w tlen, może okazać się kinetycznie istotna. Poza tym przy zbyt szybkich reakcjach nie jest możliwe wyodrębnienie stadium procesu będącego głównym przedmiotem zainteresowania w niniejszej pracy z powodu szybkiego zużycia całego tlenu zawartego w badanym roztworze.

6.5. Podsumowanie wyników

Uzyskane w tej pracy wyniki identyfikują kwas kawowy jako efektywny antyoksydant w reakcji autooksydacji S(IV). Nawet niewielka ilość tego związku ($[KAW]:[O_2] = 1:1000$) dodana do roztworu, w którym przebiega autooksydacja S(IV) w widoczny sposób zmniejsza jej szybkość, a dodanie kwasu kawowego w ilości o rząd większej ($[KAW]:[O_2] = 1:100$) praktycznie zatrzymuje reakcję. Tak zdecydowana zmiana szybkości reakcji wywołana niewielką ilością dodanego obcego związku jest charakterystyczną cechą inhibitowania reakcji łańcuchowej przez zmiatacze rodników. Jednocześnie, z uwagi na stosunki ilościowe związków użytych w reakcji, jako przyczyny zmniejszenia szybkości należy wykluczyć zarówno utlenianie kwasu kawowego jako reakcję konkurencyjną zużywającą tlen, jak i kompleksowanie jonów katalizatora, a mianowicie:

- nieznaczne ilości kwasu kawowego w stosunku do tlenu (w autooksydacji S(IV) reagenta o niższym stężeniu) zatrzymujące reakcję świadczą o tym, że to nie konkurencja w zużywaniu tlenu jest odpowiedzialna za zmniejszenie szybkości autooksydacji S(IV);
- porównanie stężenia kwasu kawowego powodującego zatrzymanie reakcji ze stężeniem dodanego katalizatora ($[KAW]:[MnSO_4] = 1:10$) pozwala wnioskować, że kompleksowanie jonów metalu przejściowego przez kwas kawowy nie może być powodem tak dużego, jak obserwowany w wyżej omówionych doświadczeniach, efektu inhibicji.

Utlenianie kwasu kawowego katalizowane jonami metali przejściowych jest, w porównaniu z autooksydacją S(IV), reakcją wolną, co uzasadnia pomijanie jej udziału w konsumpcji tlenu.

Śledzenie spektrofotometrycznie przemian kwasu kawowego w układzie zawierającym S(IV), tlen, kwas kawowy i katalizator $MnSO_4$ nie jest możliwe, gdyż już bardzo mała ilość kwasu kawowego wystarcza, aby zatrzymać reakcję autooksydacji S(IV). Wówczas zużycie kwasu kawowego staje się zbyt małe, aby być zauważalne. Badania przeprowadzone dla układu zawierającego S(IV), tlen, kwas kawowy i katalizator $Fe(ClO_4)_3$ lub $Fe_2(SO_4)_3$ pozwoliły stwierdzić, że inhibitujący efekt kwasu kawowego występuje niezależnie od rodzaju katalizatora. Natomiast ilość kwasu kawowego potrzebna do wywołania tego efektu zależy od rodzaju katalizatora. W przypadku katalizy jonami żelaza ilość kwasu kawowego potrzebna do zatrzymania reakcji była o

rząd większa niż w przypadku katalizy jonami manganu. Takie zachowanie tłumaczy się różną aktywnością katalityczną obu katalizatorów, która może wynikać z następujących powodów: położenia równowagi redoks warunkującej wartości stosunku M^{n+}/M^{n+1} (jony M^{n+1} są inicjatorem autooksydacji S(IV)), aktywności kompleksu M-KAW jako równoległego inicjatora autooksydacji S(IV) (lepszą aktywność kompleksu/chelatu Fe-KAW niż Mn-KAW), oraz stężenia kompleksu M-KAW wynikającego z różnych stałych trwałości.

Stwierdzono, że dodatek HSO_3^- obniża szybkość utleniania kwasu kawowego przez jony Fe(III), zdecydowanie ograniczając tworzenie związku I (badania spektrofotometryczne) rozpoznanego jako jeden z produktów utleniania kwasu kawowego (schemat 9). Wynika to z konkurencji HSO_3^- oraz KAW do Fe(III). Odtwarzanie się kwasu kawowego ze związku I pod wpływem dodania HSO_3^- sugeruje szereg reakcji odwracalnych w schemacie, 9 co powoduje, że podana przez Deianę i współpracowników (Deiana et al., 1992) propozycja struktury związku I jest dyskusyjna. Szybkość zaniku pasma absorpcji charakteryzującego kwas kawowy jest mniejsza dla reakcji utleniania kwasu kawowego z udziałem HSO_3^- i rośnie ze wzrostem stężenia Fe(III).

Zaproponowany w tej pracy mechanizm autooksydacji S(IV) w obecności kwasu kawowego, wykorzystujący mechanizm rodnikowy, opiera się na trzech głównych założeniach:

- szybkość inicjacji łańcucha równa jest szybkości tworzenia kompleksu pomiędzy kwasem kawowym a metalem przejściowym,
- etapem kontrolującym całkowitą szybkość reakcji jest drugi etap propagacji, podobnie jak w przypadku reakcji nieinhibitowanej,
- główna ścieżka terminacji prowadzi poprzez reakcję pomiędzy rodnikiem $\text{SO}_4^{\bullet-}$ i rodnikiem-dimerem kwasu kawowego.

Wyznaczone przez autora tej pracy równanie kinetyczne jest zerowego rzędu w stosunku do głównych reagentów, podobne jak wykazali to wraz ze współpracownikami Hoather (1934), Neytzel de Wilde (1958), Coughanowr (1965), Hartley (1973), Martin (1984) dla reakcji nieinhibitowanej (tab. 1). Różnorodność równań kinetycznych wyznaczonych eksperymentalnie przez różnych autorów pozwala umocnić pogląd, że wobec złożoności autooksydacji S(IV) należy oczekiwać możliwości zmian etapu kontrolującego szybkość całego procesu przy stosunkowo nieznacznej zmianie

parametrów doświadczeń. Z tego właśnie powodu porównywanie równań kinetycznych nie może być rozpatrywane w oderwaniu od warunków, dla których zostały wyprowadzone, to jest zakresu stężeń reagentów, pH czy obecności w środowisku reakcji cząsteczek czy jonów innych związków.

8. Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników sformułowano następujące wnioski.

- Jak pokazano na przykładzie kwasu kawowego, związki fenolowe posiadające strukturę *o*-dihydroksylową mogą obniżać szybkość tworzenia S(VI) przez zmiatanie rodników siarkotlenowych.
- Taka interwencja prowadzi z jednej strony do utworzenia rodników organicznych i produktów ich degradacji, a z drugiej strony znacząco wpływa postać równania kinetycznego opisującego autooksydację S(IV). Wyznaczone eksperymentalnie równanie kinetyczne dla tej reakcji inhibitowanej przez kwas kawowy ma postać $r_{\text{aut}} = k_{\text{aut}} \frac{[\text{Mn(II)}]}{[\text{KAW}]}$ gdzie $k_{\text{aut}} = 2.17 \cdot 10^{-9} \text{ M/s}$, gdy w nieobecności tego inhibitora $r_{\text{aut}} = k[\text{O}_2][\text{S(IV)}]^{0.5}[\text{Mn(II)}]^{0.5}$ gdzie $k = 43 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.
- Zaproponowany na bazie rodnikowego mechanizmu łańcuchowego schemat przemian chemicznych ujawnia istotne znaczenie roli inhibitora typu związku fenolowego posiadającego ugrupowanie *o*-dihydroksylowe w inicjacji i terminacji, a mianowicie poprzez tworzenie się kompleksu pomiędzy kwasem kawowym a metalem przejściowym na wyższym stopniu utlenienia jako etapu kontrolującego inicjację oraz poprzez reakcję pomiędzy rodnikiem $\text{SO}_4^{\bullet-}$ i rodnikiem-dimerem kwasu kawowego dezaktywującą nośniki łańcucha siarkowego.

Analiza pracy prowadzi również do konkluzji o szerszym znaczeniu.

- Rola kompleksów tworzonych przez polifenole z jonami metali przejściowych może być znacząca dla procesów zachodzących w fazie wodnej atmosfery (krople mgły, deszczu czy cząstki aerozoli).
- Rodniki organiczne powstające w wyniku zmiatania rodników siarkotlenowych mogą być aktywne w reakcjach następnych i prowadzić do powstawania wielu niezidentyfikowanych dotąd związków. Należy liczyć się z konsekwencjami tego typu reakcji zarówno w chemii żywności jak i chemii atmosfery.
- Różnorodność równań szybkości wyznaczonych eksperymentalnie przez różnych autorów dla autooksydacji S(IV) może sugerować, że wpływ na niektóre postacie równań mogą mieć nierozpoznane przez eksperymentatora ślady substancji inhibitujących.

Spis literatury

- Abu-Amsha R., Croft K.D., Puddey I.B., Proudfoot J.M., Beilin L.J., Phenolic content of various beverages determines the extent of inhibition of human serum and low-density lipoprotein oxidation in vitro: identification and mechanism of action of some connamic acid derivatives from red wine. *Clinical Science* **91** 449-458 (1996).
- Altwicker E.R., Oxidation and oxidation-inhibition of sulfur dioxide. In: J.R. Pfafflin, E.N. Ziegler (eds.) *Advances in environmental science and engineering*. Gordon and Breach Science Publishers, Paris 1980 pp. 80-91.
- Alyea H.N., Bäckström H.L.J., The inhibitive action of alcohols on the oxidation of sodium sulfite. *J. Am. Chem. Soc.* **51** 90-109 (1929).
- Anast J.M., Margerum D.W., Trivalent copper catalysis of the autoxidation of sulfite. Kinetics and mechanism of the copper(III/II) tetraglycine reaction with sulfite. *Inorg. Chem.* **20** 2319-2326 (1981).
- Aresta M., Metal ions and life. *Education in advanced chemistry.* **3** 17-40 (1996).
- Atkins P.W., *Chemia Fizyczna*. Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa 2001.
- Avdeef A., Sofen S.R., Bregante T.L., Raymond K.N., Coordination chemistry of microbial iron transport compounds. 9. Stability constants for catechol models of enterobactin. *J. Am. Chem. Soc.* **100** (17) 5362-5370 (1978).
- Bäckström H.L.J., Der Kettenmechanismus bei der Autoxydation von Natriumsulfidlösungen. *Z. Phys. Chem.* **25B** 122-138 (1934).
- Bäckström H.L.J., The chain theory of negative catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **49** 1460-1472 (1927).
- Baes C.F. Mesmer R.E., *The Hydrolysis of Cations*. John Wiley & Sons, New York London Sydney Toronto, 1976.
- Bal Reddy K., Coichev N., van Eldik R., Redox cycling of iron in atmospheric water: The important role of sulphite. *J. Chem Soc., Chem. Commun.* 481-483 (1991).
- Barron C.H., O'Hern., Reaction kinetics of sodium sulfite oxidation by the rapid mixing method. *Chem Eng. Sci.* **21** 397-404 (1966).
- Bartosz G., *Druga twarz tlenu*. Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa 1995.
- Basset H., Parker G.W., The oxidation of sulphurous acid. *J. Chem. Soc.* 1540-1560 (1951).

- Berglund J., Fronaeus S., Elding L.I., Kinetics and mechanism for manganese-catalysed oxidation of sulfur(IV) by oxygen in aqueous solution. *Inorg.Chem.* **32** 4257-4537 (1993).
- Berglund J., Elding L.I., Buxton G.V., McGowan S., Salmon G.A., Reaction of peroxomonosulfate radical with manganese(II) in acidic aqueous solution. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90** (21) 3309-3313 (1994).
- Berglund J., Elding L.I., Manganese-catalysed autoxidation of dissolved sulfur dioxide in the atmospheric aqueous phase. *Atmos. Environ.* **29** (1995) 1379-1391.
- Bigelow S.L., Katalytische Wirkungen auf die Geschwindigkeit der Oxidation des Natriumsulfits durch den Sauerstoff der Luft. *Z Phys. Chem.*, **28** 493-532 (1898).
- Born M., Carrupt P.A., Zini R., Bree F., Tillement J-P., Hostettmann K., Testa B., Electrochemical behavior and antioxidant activity of some natural polyphenols. *Helv Chim Acta* **79** (4) 1147-1158 (1996).
- Bors W., Heller W., Michel C., Saran M., Flavonoids as antioxidants: determination of radical-scavenging efficiencies. *Methods in enzymology* **186** 343-355 (1994).
- Boyce S.D., Hoffmann M.R., Hong P.A., Moberly L.M., Catalysis of autoxidation of aquated sulfur dioxide by homogeneous metal-phthalocyanine complexes. *Environ. Sci. Technol.* **17** 602-611 (1983).
- Brandt C., Fabian I., van Eldik R., Kinetics and mechanism of the iron(III)-catalyzed autoxidation of sulfur(IV) oxides in aqueous solution. Evidence for redox cycling of iron in the presence of oxygen and modelling of the overall reaction mechanism. *Inorg. Chem.* **33** 687-701 (1994).
- Brandt C., van Eldik R., Kinetics and mechanism of the iron(III)-catalyzed autoxidation of sulfur(IV) oxides in aqueous solution. The influence of pH, medium and aging. *Transition Met. Chem.* **23** 667-675 (1998).
- Brandt C., van Eldik R., The formation of dithionate during the iron(III)-catalysed autoxidation of sulfur(IV)-oxides. *Atmos. Environ.* **31** 4247-4249 (1997).
- Brandt C., van Eldik R., Transition metal-catalyzed oxidation of sulfur(IV) oxides. Atmospheric-relevant processes and mechanisms. *Chem. Rev.* **95** 119-190 (1995).
- Buxton G.V., McGowan S., Salmon G., The free radical chain oxidation of S(IV) in aqueous solution. In: *Photo-oxidants: precursors and products*, Proc. of

- EUROTRAC Symposium '92, P.M. Borell, P. Borell T. Cvitas W. Seiler(eds), SPB Academic Publ. , The Hague , 1993, pp. 599-604.
- Buxton G.V., McGovan S., Salmon G.A., Williams J., Woods N.D., The reaction of $\text{SO}_5^{\bullet-}$ with oxalate in aqueous solution. In: *Proc. 2nd Workshop EUROTRAC-2 Subproject CMD*, U. Surath, R. Roselieb (eds), IMK Forschungszentrum Karlsruhe Technik Umwelt, Karlsruhe 1998, APP11 1-4
- Cai Z., Li X., Katsumura Y., Interaction of hydrated electron with dietary flavonoids and phenolic acids: rate constants and transient spectra studied by pulse radiolysis. *Free Radic. Biol. Med.* **27** (7/8) 822-829, (1999).
- Canada A.T., Giannella E., Nguyen T.D., Mason R.P., The production of reactive oxygen species by dietary flavonols. *Free Radic. Biol. Med.* **9** 441-449, (1990).
- Chen J.H., Ho C.T., Antioxidant activities of caffeic acid and its related hydroxycinnamic acid compounds. *J. Agr. Food Chem.* **45** (7) 2374-2378 (1997).
- Chen T-I, Barron C.H., Some aspects of the homogeneous kinetics of sulfite oxidation. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **11** (4) 466-470 (1972).
- Chien, C.J., Charles M.J., Sexton K.G., Jeffries H.E., Analysis of airborne carboxylic acids and phenols as their pentafluorobenzyl derivatives: Gas chromatography ion trap mass spectrometry with a novel chemical ionization reagent, PFBOH. *Environ. Sci. Technol.* **32** 299-309 (1998).
- Cilliers J.J.L., Singleton V.L., Autoxidative Phenolic Ring Opening under Alkaline Conditions as a Model for Natural Polyphenols in Food. *J. Agric. Food Chem.* **38**, 1797-1798 (1990).
- Cilliers J.J.L., Singleton V.L., Caffeic acid autoxidation and effects of thiols. *J. Agric. Food Chem.* **38** 1789-1796 (1990).
- Cilliers J.J.L., Singleton V.L., Characterization of the products of nonenzymic autoxidative phenolic reactions in a caffeic acid model system. *J. Agric. Food Chem.*, **39** 1298-1303 (1991).
- Cilliers J.J.L., Singleton V.L., Nonenzymic autoxidative phenolic browning reactions in a caffeic acid model system. *J. Agric. Food Chem.* **37** 890-896 (1989).
- Clapp P.A., Du N., Evans D.F., Thermal and photochemical production of hydrogen peroxide from dioxygen and tannic acid, gallic acid and other related compounds in aqueous solution. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86** (14) 2587-2592 (1990).

- Collins K.R. Kinetics of oxidation of aqueous sulfur as catalyzed by manganese ion. Ph.D. Thesis, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA (1973).
- Conklin M.H., Hoffmann M.R., Metal ion-sulfur(IV) chemistry: 3. Thermodynamics and kinetics of transient iron(III)-sulfur(IV) complexes. *Environ. Sci. Technol* **22** (8) 899-907 (1988).
- Connick R.E., Zhang Y., On the Application of an Oxygen Probe in Chemical Kinetics: The influence of Probe response on Kinetic Measurements. *Int. J. Chem. Kinet.* **27** 829-842 (1995).
- Connick R.E., Zhang Y-X, Kinetics and mechanism of the oxidation of HSO_3^- by O_2 . 2. The manganese(II)-catalyzed reaction. *Inorg. Chem.* **35** 4613-4621 (1996).
- Connick R.E., Zhang Y-X, Kinetics and mechanism of the oxidation of HSO_3^- by O_2 . 2. The uncatalyzed reaction. *Inorg. Chem.* **34** 4543-4553 (1995).
- Cotton F.A. Wilkinson G. Gaus P.L., *Chemia nieorganiczna*. Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa 1995.
- Coughanowr D.R., Krause F.E., The reaction of SO_2 and O_2 in aqueous solutions of MnSO_4 . *Ind. Eng. Chem. Fund.* **4** 61-66 (1965).
- Deiana S., Gessa C., Manunza B., Marchetti M., Usai M., Mechanism and stoichiometry of the redox reaction between iron(III) and caffeic acid. *Plant and Soil* **145** 287-294 (1992).
- Deiana S., Gessa C., Marchetti M., Usai M., Phenolic acid redox properties: pH influence on iron(III) reduction by caffeic acid. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **59** 1301-1307 (1995).
- Deister U., Warneck P., Photooxidation of SO_3^{2-} in aqueous solution. *J Phys. Chem.* **94** 2191-2198 (1990).
- Doligotti L., Hayon E., *J. Phys. Chem.* **71** (1967) 2511 I 3802
- Dunn J.P., Koppula P.R., Stenger H.G., Wachs I.E., Oxidation of sulfur dioxide to sulfur trioxide over supported vanadia catalysts. *Appl. Catal. B: Environmental* **19** 103-117 (1998).
- Dunn J.P., Stenger H.G., Wachs I.E., Oxidation of sulfur over supported vanadia catalysts: molecular structure – reactivity relationships and reaction kinetics. *Catal. Today* **51** 301-318 (1999).
- Emanuel N.M., Knorre D.G., *Kinetyka chemiczna w układach jednorodnych*. PWN Warszawa 1983.

- Erben-Russ M., Michel C., Bors W., Saran M., *Radiat. Environ. Biophys.* **26**, 289- (1987)
- Falkowska L., Korzeniowski K., *Chemia atmosfery*. Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk (1995).
- Fischer M., Warneck P., Photodecomposition and photooxidation of hydrogen sulfite in aqueous solution. *J. Phys. Chem.* **100** 15111-15117 (1996).
- Fischer M., Warneck P., Ziajka J., Photolytic and metal ion-catalysed formation of sulphite radicals from HSO_3^- in aqueous solution. In. *Joint CEC/EUROTRAC Workshop LACTOZ-HALIPP Working Group Chemical mechanisms describing tropospheric processes*. J. Peeters (ed.), Leuven Belgium 1992 pp. 17-22.
- Flis-Kabulska I., *Kinetyka autooksydacji oksyanionów siarki S(IV) wobec ftalocyanin jako katalizatorów*. Praca doktorska, Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa, 1996.
- Fossey J., Lefort D., Sorba J., *Free radicals in organic chemistry*. John Wiley & Sons Paris 1995.
- Freiberg J., The mechanism of iron catalyzed oxidation of SO_2 in oxygenated solutions. *Atmos. Environ.* **9** 661-672 (1975).
- Fronaeus S., Berglund J., Elding L.I., Iron-manganese redox processes and synergism in the mechanism for manganese-catalysed autoxidation of hydrogen sulfite. *Inorg.Chem.***37** (1998) 4939-4944.
- Frost A.A., Pearson R.G., *Kinetics and Mechanism*. John Wiley & Sons, New York 1961.
- Fulcrand H., Cheminat A., Brouillard R., Cheynier V., Characterization of compounds obtained by chemical oxidation of caffeic acid in acidic conditions. *Phytochemistry* **35** (2) 499-505 (1994).
- Fuzzi S., Study of iron(III) catalysed sulphur dioxide oxidation in aqueous solution over a wide range of pH. *Atmos. Environ.* **12** 1439-1442 (1978).
- Garcia P., Romero C., Brenes M., Garrido A., Effect of metal cations on the chemical oxidation of olive *o*-diphenols in model systems. *J. Agr. Food Chem.* **44** (8) 2101-2105 (1996).
- Georgii H.W., Warneck P., Chemistry of the Tropospheric Aerosol and of Clouds. In: Zellner R. (ed.) *Topics in Physical Chemistry* vol 6. Global Aspects of Atmospheric Chemistry. Springer 1999 pp.111-169.

- Ghiselli A., Nardini M., Baldi A., Scaccini C., Antioxidant activity of different phenolic fractions separated from an Italian red wine. *J. Agr. Food Chem.* **46** (2) 361-367 (1998).
- Gordon D.J., Fenske R.F., Theoretical study of o-quinone complexes of iron. *Inorg. Chem.* **21** 2916-2923 (1982).
- Graedel T.E., The Homogeneous Chemistry of Atmospheric Sulfur. *Rev. Geoph. And Space Phys.* **15** 421-428 (1977)
- Grgič I., Berčič G., A simple kinetic model for autoxidation of S(IV) oxides catalyzed by iron and/or manganese ions. *J. Atmos. Chem.* **39** 155-170 (2001).
- Grgič I., Dovžan A., Berčič G., Hudnik V., The effect of atmospheric organic compounds on the Fe-catalyzed S(IV) autoxidation in aqueous solution. *J. Atmos. Chem.*, **29** 315-337 (1998).
- Grgič I., Hudnik V., Bizjak M., Levec J., Aqueous S(IV) oxidation –I. Catalytic effects of some metal ions. *Atmos. Environ.* **25A** (8) 1591-1597 (1991).
- Grgič I., Poznič M., Bizjak M., S(IV) autoxidation in atmospheric liquid water: The role of Fe(II) and the effect of oxalate. *J. Atmos. Chem.*, **33** 89-102 (1999).
- Hapiot P, Pinson J, Neta P, Francesch C, Mhamdi F, Rolando C, Schneider S., Mechanism of oxidative coupling of coniferyl alcohol. *Phytochemistry* **36** (4) 1013-1020 (1994).
- Hapiot P., Neudeck A., Pinson J., Fulcrand H., Neta P., Rolando C., Oxidation of caffeic acid and related hydroxycinnamic acids. *J. Electroanal. Chem.* **405** (1-2) 169-176 (1996).
- Harborne J.B. In: *Methods in Plant Biochemistry*, Vol. 1: Plant Phenolics: Harborne, J.B., Ed.: Academic Press: London, UK, 1898, pp. 1-28.
- Hartley E.M.Jr. Ph.D.Thesis, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA (1973).
- Hayon E., Treinin A., Wilf J., Electronic spectra, photochemistry, autoxidation mechanism of the sulfite-bisulfite-pyrosulfite systems. The SO_2^- , SO_3^- , SO_4^- and SO_5^- radicals. *J. Am. Chem. Soc.* **94** 47-57 (1972).
- Herrmann H., Ervens B., Jacobi H.-W., Wolke R., Nowacki P., Zellner R., CAPRAM2.3: A chemical aqueous phase radical mechanism for tropospheric chemistry. *J. Atmos. Chem.* **36** 231-284 (2000).
- Ho C., Phenolic compounds in food: an overview, in. Huang M., Ho C., Lee C.Y., (eds), *Phenolic compounds in food and their effects on health: Anti-oxidants and cancer prevention*, vol. (II), ACS Symposium Series 507, Washington, pp. 2-7.

- Ho P., Hogg T.A., Silva M.C.M., Application of a liquid chromatographic method for the determination of phenolic compounds and furans in fortified wines. *Food Chemistry* **64** 115-122 (1999).
- Hoather R.C., Goodeve C.F., The oxidation of sulphurous acid. III. Catalysis by manganous sulphate. *Trans. Faraday Soc.*, **30** 1149-1156 (1934).
- Hoffmann M.R., Hong A.P.K., Catalytic oxidation of reduced sulfur compounds by homogeneous and heterogeneous Co(II) phthalocyanine complexes. *The Science of the Total Environment* **64** 99-115 (1987).
- Hoffmann M.R., Lim B.C., Kinetics and mechanism of the oxidation of sulfide by oxygen: catalysis by homogeneous metal-phthalocyanine complexes. *Environ. Sci. Technol.* **13** 1406-1414 (1979).
- Hoffmann T., Organic Aerosols: Origin, Composition and Influence on Tropospheric Processes. In: P.M. Midgley, M. Reuther, M. Williams (eds.), *Proc. EUROTRAC-2 Symposium 2000*, Springer Berlin 2001 pp. 132-142.
- Horner, D.A., Connick R.E. *Inorg. Chem.* **25** 2412-2418 (1986).
- Hotta H., Nagano S., Ueda M., Tsujino Y., Koyama J., Osakai T., Higher radical scavenging activities of polyphenolic antioxidants can be ascribed to chemical reactions following their oxidation. *Biochim. Biophys. Acta* **1572** 123-132 (2002).
- Hotta H., Sakamoto H., Nagano S., Osakai T., Tsujino Y., Unusually large number of electrons for the oxidation of polyphenolic antioxidants. *Biochim. Biophys. Acta* **1526** 159-167 (2001).
- Huie R.E. Neta P., Rate constants for some oxidations of S(IV) by radicals in aqueous solution. *Atmos. Environ.* **21** 1743-1747 (1987).
- Huss A., Lim P.K., Eckert C.A., Oxidation of aqueous sulfur dioxide. 1. Homogeneous manganese(II) and iron(II) catalysis at low pH. *J. Phys. Chem.* **86** 4224-4228 (1982).
- Huss A., Lim P.K., Eckert C.A., Oxidation of aqueous sulfur dioxide. 2. High-pressure studies and proposed reaction mechanism. *J. Phys. Chem.* **86** 4229-4233 (1982).
- Huss A.Jr., Lim P.K., Eckert C.A., On the 'uncatalyzed' oxidation of sulfur(IV) in aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.* **100** 6252-6253 (1978).

- Ibusuki T., Barnes H.M., Manganese(II) catalysed sulfur dioxide oxidation in aqueous solution at environmental concentrations. *Atmos. Environ.* **18** 145-151 (1984).
- Jones R.D., Summerville D.A., Basolo F., Synthetic oxygen carriers related to biological systems. *Chem. Rev.* **79** (2) 139-179 (1979).
- Jovanovic S.V., Steenken S., Tosic M., Marjanovic B., Simic M.G., Flavonoids as antioxidants. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4846-4851 (1994).
- Kharasch M.S., May E.M., Mayo F.R., The peroxide effect in the addition of reagents to unsaturated compounds. XVIII. The addition and substitution of bisulfite. *J. Org. Chem.* **3** 175-192 (1938).
- Kono Y, Kobayashi K, Tagawa S, Adachi K., Ueda K., Sawa Y., Shibata H., Antioxidant activity of polyphenolics in diets - Rate constants of reactions of chlorogenic acid and caffeic acid with reactive species of oxygen and nitrogen. *BBA-Gen Subjects* **1335** (3) 335-342 (1997).
- Kraft J., van Eldik R., Kinetics and mechanism of iron(III)-catalyzed autoxidation of sulfur(IV) oxides in aqueous solution. 2. Decomposition of transient iron(III)-sulfur(IV) complexes. *Inorg. Chem.* **28** 2306-2312 (1989).
- Kraft J., van Eldik R., Kinetics and mechanism of iron(III)-catalyzed autoxidation of sulfur(IV) oxides in aqueous solution. 1. Formation of transient iron(III)-sulfur(IV) complexes. *Inorg. Chem.* **28** 2297-2305 (1989).
- Kraft J., van Eldik R., The possible role of iron(III)-sulfur(IV) complexes in catalyzed autoxidation of sulfur(IV) oxides. A mechanistic investigation. *Atmos. Environ.* **23** 2709-2713 (1989).
- Krajewska M., Pasiuk-Bronikowska W., Reactivity of organic pollutants towards SO₂ by example of caffeic acid. In: *Proc. of EUROTRAC-2 Transport and Chemical Transformation in the Troposphere. Garmisch-Partenkirchen, Germany, 2002*; P.M. Midgley, M. Reuther (eds.), Margraf Verlag, Weikersheim, Germany, 2002 pp. CMD/APP9, 1-5.
- Lancia A., Musmarra D., Pepe F., Uncatalyzed heterogeneous oxidation of calcium bisulfite. *Chem. Eng. Sci.* **51** 3889-3896 (1996).
- Langner J., Rodhe H., A global three-dimensional sulfur cycle. *J. Atmos. Chem.* **13** 255-263 (1991).
- Larson R.A., The antioxidants of higher plants. *Phytochemistry* **27** (4) 969-978 (1988).

- Lim P.K., Huss A., Eckert C.A., Oxidation of aqueous sulfur dioxide. 3. The effects of chelating agents and phenolic antioxidants. *J. Phys. Chem.* **86** 4233-4237 (1982).
- Linder P., Voye A., Potentiometric investigations of the equilibria between caffeic acid and copper(II), zinc(II) iron(II) and hydrogen ions in aqueous solution. *Polyhedron* **6** (1) 53-60 (1987).
- Linek V., Vacek V., Sinkule J., Benes P., *Measurement of Oxygen by Membrane covered probes*. Ellis Horwood, Chichester, 1988.
- Lunak S., Veprek-Siska J., Photochemical autoxidation of sulphite catalyzed by iron(III) ions. *Coll. Czech. Chem. Commun.* **41** 3495-3503 (1976).
- Martin L.R., Hill M.W., Kinetic studies of sulfite oxidation in aqueous solution. In. *Acid Precipitation Series*. Calvert J.G. (ed.) Butterworth, Boston 1984 vol.3, pp.63-100
- Mentasti E., Pelizetti E., Reaction between iron(III) and catechol (o-dihydroxybenzene). Part I. Equilibria and kinetics of complex formation in aqueous acid solution. *J. C. S. Dalton* 2605-2608 (1973).
- Mentasti E., Pelizetti E., Saini G., Reaction between iron(III) and catechol (o-dihydroxybenzene). Part II. Equilibria and kinetics of the redox reaction in aqueous acid solution. *J. C. S. Dalton* 2609-2614 (1973).
- Mentel T.F., Acid deposition. In: Zellner R. (ed.) *Topics in Physical Chemistry* vol 6. Global Aspects of Atmospheric Chemistry. Springer 1999 pp.295-316.
- Meyer A.S., Yi O.S., Pearson D.A., Inhibition of human low-density lipoprotein oxidation in relation to composition of phenolic antioxidants in grapes (*Vitis vinifera*). *J. Agr. Food Chem.* **45** (5) 1638-1643 (1997).
- Moran J.F., Klucas R.V., Grayer R.J., Abian J., Becana M., Complexes of iron with phenolic compounds from soyabean nodules and other legume tissues: prooxidant and antioxidant properties. *Free Radic. Biol. Med.* **22** (5) 861-870, (1997).
- Morell I., Lescoat G., Cillard P., Cillard J., Role of flavonoids and iron chelation in antioxidant action. *Methods in enzymology* **234** 437-443 (1994)
- Nardini M., D'Aquino M., Tomassi G., Gentli V., Di Felice M., Scaccini C., Inhibition of human low-density lipoprotein oxidation by caffeic acid and other hydrocinnamic acid derivatives. *Free Radic. Biol. Med.* **19** (5) 541-552 (1995).

- Neta P., Huie R.E., Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution. *J. Phys. Ref. Data* **17** 1027-1284 (1988).
- Neytzel-de Wilde F.G., Taverner L., Experiments relating to the possible production of an oxidizing acid leach liquor by auto-oxidation for the extraction of uranium. *Proc. U.N. Int. Conf. Peaceful Uses At. Energy*, 2nd Vol.3, 303 (1958).
- Niederhoffer E.C., Timmons J.H., Martell A.E., Thermodynamics of oxygen binding in natural and synthetic dioxygen complexes. *Chem. Rev.* **84** 137-203 (1984).
- O'Neill P., *Chemia środowiska*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa-Wrocław (1997).
- Papouchado L., Sandford G., Petrie R.N., Adams R.N., Anodic oxidation pathways of phenolic compounds. Part 2. Stepwise electron transfers and coupled hydroxylations. *J. Electroanal. Chem.* **65** 275-284 (1975).
- Pasiuk-Bronikowska W., Bronikowski T., Catalyst cycle in S(IV) autoxidation. In: *Proceedings of the Sixth European Symposium Varese 1993* Physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants. G. Angeletti, G. Restelli (eds), Vol. 2 ECSC-EC-EAEC, Brussels Luxembourg 1994, pp. 918-923.
- Pasiuk-Bronikowska W., Bronikowski T., Kinetic model of sulphite autoxidation under heterogeneous condition. *Chem. Eng. Sci.* **44** 1361-1368 (1989).
- Pasiuk-Bronikowska W., Bronikowski T., Oxidation of cobalt(II) in the presence of sulphite under quasistationary conditions. In: *Joint CEC/EUROTRAC Workshop LACTOZ-HALIPP Working Group* Chemical mechanisms describing tropospheric processes. J. Peeters (ed.), Leuven Belgium 1992 pp. 11-16.
- Pasiuk-Bronikowska W., Bronikowski T., Rate constants in Co(II) oxidation from nonstationary autoxidation of sulfite. In: *Joint CEC/EUROTRAC Workshop LACTOZ-HALIPP Working Group* Chemical mechanisms describing tropospheric processes. J. Peeters (ed.), Leuven Belgium 1992 pp. 273-278.
- Pasiuk-Bronikowska W., Bronikowski T., The rate equation for SO₂ autoxidation in aqueous MnSO₄ solution containing H₂SO₄. *Chem. Eng. Sci.* **36** 215-219 (1981).
- Pasiuk-Bronikowska W., Bronikowski T., Ulejczyk M., Chemical interactions of aqueous phase pollutants: sulphur dioxide and sobrerol. In: *Proc. 2nd Workshop EUROTRAC-2 Subproject CMD*, U. Surath, R. Roselieb (eds), IMK Forschungszentrum Karlsruhe Technik Umwelt, Karlsruhe 1998, APP12 1-4

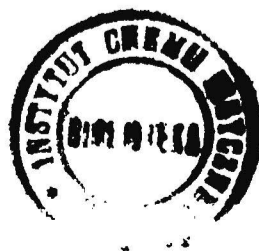
- Pasiuk-Bronikowska W., Bronikowski T., Ulejczyk M., Inhibition of the S(IV) autoxidation in the atmosphere by secondary terpenic compounds. *J. Atmos. Chem.* in press.
- Pasiuk-Bronikowska W., Bronikowski T., Ulejczyk M., Oscillations in the rate of S(IV) autoxidation inhibited by sobrerol. In: *Proc. EC/ EUROTRAC-2 Joint Workshop Aachen*, R. Vogt, G. Axlesdottir (eds), Ford Forschungszentrum Aachen GmbH, Aachen 1999, pp. 195-198.
- Pasiuk-Bronikowska W., Bronikowski T., Ulejczyk M., Solubilization of organics in water coupled with sulphite autoxidation. *Wat. Res.* **31** 1767-1775 (1997).
- Pasiuk-Bronikowska W., Chemical transformations in atmospheric waters. In: *Proc. II International Scientific Conference. AIR PROTECTION IN THEORY & APPLICATION*. T. Suchecki, J. Zwoździak (eds.) Institute of Environmental Engineering PAS, Zabrze Poland 1998, Prace i Studia, nr 48 pp.9-22
- Pasiuk-Bronikowska W., *Kinetics of chain reaction*. Cykl wykładów dla studentów i doktorantów Instytut Chemii Fizycznej PAN Warszawa 1996.
- Pasiuk-Bronikowska W., Krajewska M., Bronikowski T., Ulejczyk M., Interaction between secondary organic compounds and sulphony radicals. in. P.M. Midgley, M. Reuther, M. Williams (eds), *Proc. EUROTRAC-2 Symposium 2000*, Springer Berlin, 2001, pp. 1-4.
- Pasiuk-Bronikowska W., Krajewska M., Kinetics of the Mn-catalyzed autoxidation of S(IV): mechanistic implications for the atmospheric chemistry. *WORKS & STUDIES – PRACE I STUDIA of the Institute of Environmental Engineering of the Polish Academy of Sciences* **54** 155-160 (2000).
- Pasiuk-Bronikowska W., Sokołowski A., Mixed cobalt-based catalysis in autoxidation of aqueous SO₂. *Chem. Eng. Comm.* **138** 53-63 (1995).
- Pasiuk-Bronikowska W., Ziajka J., Bronikowski T., *Autoxidation of Sulphur Compounds*. PWN Warszawa – Ellis Hordwood New York 1992.
- Pasiuk-Bronikowska W., Ziajka J., Kinetics of aqueous SO₂ oxidation at different rate controlling steps. *Chem. Eng. Sci.* **44** 915- 919 (1989).
- Prinsloo F.F., Lepentsiotis V., Brandt C., Pienaar J.J., van Eldik R. Formation of transient Fe(III)-S(IV) complexes revisited. Application of rapid-scan techniques. *Proc. of EUROTRAC Symposium '96*, P.M. Borell, P. Borell T. Cvitas W. Seiler(eds), Computational Mechanics Publications, Southampton, 1996, pp. 433-438.

- Rice-Evans C.A., Miller N., Paganga G., Antioxidant properties of phenolic compounds. *Trends in Plant Sciences* 2 (4) 152-159 (1997).
- Rice-Evans C.A., Miller N., Paganga G., Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Free Radic. Biol. Med.* 20 (7) 933-956 (1996).
- Romero C., Garcia P., Brenes M., Garrido A., Colour improvement in ripe olive processing by manganese cations: industrial performance. *J. Food Eng.* 48 75-81 (2001).
- Roy R.N., Zhang J.Z., Sibblies M.A., Millero F.J. The pK* for the dissociation of H₂SO₃ in NaCl solutions with added Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ and Cd²⁺, at 25C . *J. Sol. Chem.* 20 467-478 (1991).
- Rudziński K.J., Pasiuk-Bronikowska W., Inhibition of SO₂ oxidation in aqueous phase. In: *WORKS & STUDIES – PRACE I STUDIA of the Institute of Environmental Engineering of the Polish Academy of Sciences.* 54 175-191 (2000).
- Rudziński K.J., Pasiuk-Bronikowska W., Królik J., Interactions of isoprene with aqueous phase sulphur species kinetic effects. In: *Proc. 8th European Symposium on the Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants: a Changing Atmosphere, Torino, Italy, 2001.* J.Hjorth, F.Raes, G.Angeletti (eds), European Commission IRC, Ispra, Italy, 2002, pp.TP29, 1-5.
- Ryan M.D., Yueh A., Chen W.Y., The electrochemical oxidation of substituted catechols. *J. Electrochem. Soc.* 127 1489-1495 (1980).
- Scott K., Taama W., Cheng H., Towards an electrochemical process for recovering sulphur dioxide. *Chem. Eng. J.* 73 101-111 (1999).
- Sheldon R.A., Kochi J.K., *Metal-catalyzed oxidation of organic compounds.* Academic Press, New York, 1981.
- Siskos P.A., Peterson N.C., Huie R.E., Kinetics of the manganese(III)-sulfur(IV) reaction in aqueous perchloric acid solutions. *Inorg. Chem.* 23 1134-1137 (1984).
- Smith, Martell: *Critical Stability Constants* vol.4: Inorganic Complexes, Plenum Press, New York London (1989).
- Stadler R.H., Welti D.H., Stampfli A.A., Fay L.B., Thermal decomposition of caffeic acid in model systems: identification of novel tetraoxygenated phenylidic isomers and their stability in aqueous solution. *J. Agric. Food Chem.* 44 896-905 (1996).

- Steenken S., Neta P., One-elektron redox potentials of phenols. Hydroxy- and aminophenols and related compounds of biological interest. *J. Phys. Chem.* **86** 3661-3667 (1982).
- Szczepaniak W., *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*. Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa, 1997.
- Titoff A., Beiträge zur Kenntnis der negativen Katalyse in Homogenen System. *Z Phys. Chem.*, **45** 641-683 (1903).
- Torel J., Cillard J., Cillard P., Antioxidant activity of flavonoids and reactivity with peroxy radical. *Phytochemistry* **25** (2) 383-385 (1986).
- Tulyathan V., Boulton R.B., Singleton V.L., Oxygen uptake by gallic acid as a model for similar reactions in wines. *J. Agric. Food Chem.* **37** 844-849 (1989).
- Tyson C.A., Martell A.E., Kinetics and mechanism of metal chelate catalyzed oxidation of pyrocatechols. *J. Am. Chem. Soc.* **94** (3) 939-945 (1972).
- van Acker S.A.B.E., van den Berg D-J., Tromp M.N.J.L., Griffioen D.H., van Bennekom W.P., van der Vijgh W.J.F., Bast A., Structural aspect of antioxidant activity of flavonoids. *Free Radic. Biol. Med.* **20** (3) 331-342 (1996).
- von Gadow A., Joubert E., Hansmann C.F., Comparison of the antioxidant activity of aspalathin with that of other plant phenols of rooibos tea (*Aspalathus linearis*), alpha-tocopherol, BHT, and BHA. *J. Agr. Food Chem.* **45** (3) 632-638 (1997).
- Warneck P., In: Photo-oxidants: precursors and products, *Proceedings of the EUROTRAC Symposium 92, Garmish-Partenkirchen, Germany 1992*; Borrell P.M., Borrell P., Cvitaš T., Seiler W., (eds) SPB Academic Publishing Hague, Netherlands 1993 pp 477-480.
- Warneck P., *Heterogeneous and Liquid-Phase Processes*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1996.
- Wilkoś I., Koniecznyński J., Zajusz-Zubek E., Badania kinetyki procesu katalitycznego utleniania S(IV) w roztworach wodnych o stężeniach zbliżonych do atmosferycznych. *Archiwum Ochrony Środowiska* **1** 51-62 (1991).
- Wilska-Jeszka J., Inne naturalne składniki żywności, In: *Chemiczne i funkcjonalne właściwości składników żywności*. ed. E.Sikorski, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1994, pp. 461-482
- Wolf A., Deutsch F., Hoffmann P., Ortner H.M., The influence of oxalate on Fe-catalyzed S(IV) oxidation by oxygen in aqueous solution. *J. Atmos. Chem.*, **37** 125-135 (2000).

- Yamanaka N., Oda O., Nagao S., Prooxidant activity of caffeic acid, dietary non-flavonoid phenolic acid, on Cu²⁺ -induced low density lipoprotein oxidation. *FEBS Lett.* **405** (2) 186-190 (1997).
- Zhang W., Muir D.M., Singh P., Iron(II) oxidation by SO₂/O₂ in acidic media Part II. Effect of copper. *Hydrometallurgy* **58** 117-125 (2000).
- Zhang W., Singh P., Muir D.M., Iron(II) oxidation by SO₂/O₂ in acidic media Part I. Kinetics and mechanism. *Hydrometallurgy* **55** 229-245 (2000).
- Zhang W., Singh P., Muir D.M., SO₂/O₂ as an oxidant in hydrometallurgy. *Minerals Engineering* **13** 1319-1328 (2000).
- Ziajka J., Pasiuk-Bronikowska W., Effect of α -pinene and cis-verbenol on the rate of S(IV) oxidation catalysed by Fe. In: *Transport and chemical transformation of pollutants in the troposphere*, Proc. of EUROTRAC Symposium '98, P.M. Borell, P. Borell (eds), WIT Press, Southampton 1999, 756-761.
- Ziajka J., Beer F., Warneck P., Iron-catalysed oxidation of bisulphite aqueous solution: evidence for a free radical chain mechanism. *Atmos Environ* **28** 2549-2552 (1994).
- Ziajka J., Krajewska M., Pasiuk-Bronikowska W., The role of myrtenal in the autoxidation of S(IV) under acidic conditions. In: *Proc. 8th European Symposium on the Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants: a Changing Atmosphere, Torino, Italy, 2001*. J.Hjorth, F.Raes, G.Angeletti (eds), European Commission IRC, Ispra, Italy, 2002, pp.TP28, 1-5.
- Ziajka J., Pasiuk-Bronikowska W., Inhibiting potential of α -pinene and cis-verbenol in S(IV) oxidation at various pH values. In: *Proc. 2nd Workshop EUROTRAC-2 Subproject CMD*, U. Surath, R. Roselieb (eds), IMK Forschungszentrum Karlsruhe Technik Umwelt, Karlsruhe 1998, APP13 1-4.
- Ziajka J., Pasiuk-Bronikowska W., Autoxidation of S(IV): base enhanced inhibition by α -pinene. In: *Proc. EC/ EUROTRAC-2 Joint Workshop Aachen*, R. Vogt, G. Axlesdottir (eds), Ford Forschungszentrum Aachen GmbH, Aachen 1999, pp.203-206.

B 356/03



Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.356/03



80000000007116