

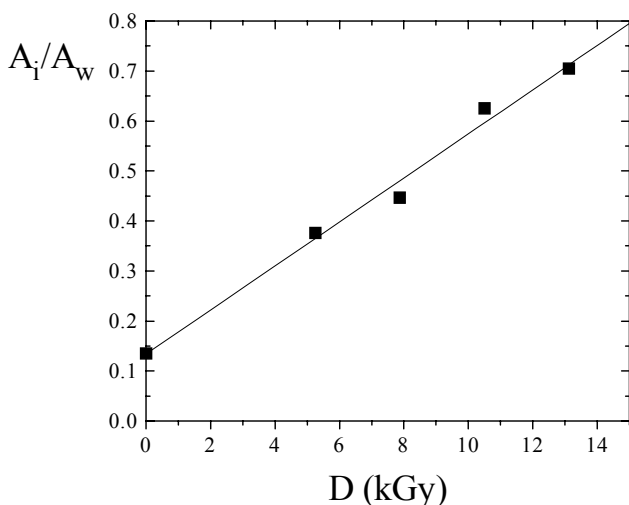
4.1.3.3. Analiza i statystyczna ocena wyników

Wielkość stężenia dwutlenku węgla (lub aldehydu) powstałego w napromienianej próbce jest połączona z wydajnością chemoradiacyjną dekarboksylacji (fragmentacji) wzorem (XII):

$$G = C_l^0 / (\rho * D) \quad (\text{XII})$$

gdzie: C_l^0 - stężenie powstałego dwutlenku węgla (aldehydu) [mol dm^{-3}], ρ - gęstość napromnianego roztworu [kg dm^{-3}], G - wydajność chemoradiacyjna dekarboksylacji (fragmentacji) [mol J^{-1}]¹, D - dawka pochłonięta [Gy] równa iloczynowi mocy dawki i czasu napromieniania.

Wartość wydajności dekarboksylacji (fragmentacji) obliczałem ze współczynnika kierunkowego prostej zależności stężenia dwutlenku węgla (aldehydu) wygenerowanego w próbce od czasu napromieniania (przykład na rysunku 4.1.3_8)



Rys. 4.1. 3_8 Zależność stosunku powierzchni pól aldehydu octowego (A_i) do wzorca wewnętrznego (*n*-propanolu) (A_w) (C_n -propanolu = $2,67 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$) w $2 \mu\text{l}$ próbce $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ roztworu *S*-metylo-*L*-cysteiny nasyconego N_2O , od dawki pochłoniętej.

W tym celu posłużyłem się programem komputerowym dopasowującym prostą ($y = B + Ax$) do wyników eksperymentalnych, zgodnie z metodą najmniejszych kwadratów (Tatarkiewicz i Witkowski 1987, Kierzkowski 1978). Oprócz wartości współczynników równania prostej program ten podawał także ich błędy na poziomie

¹ Zwyczajowo w chemii radiacyjnej używa się jednostki G równej liczbie cząsteczek produktu powstającego lub zanikającego podczas pochłonięcia przez układ 100 eV energii, $1G = 0,1036 \cdot 10^{-6} \text{ mol J}^{-1}$.

ufności 90% obliczając je za pomocą wielomianowego rozwinięcia funkcji rozkładu t-Studenta.

Wydajność chemoradiacyjną rodników hydroksylovych $G(\cdot OH)_{sum}$ reagujących z badanymi związkami, do której odnoszone były wydajności produktów powstających podczas utleniania badanych związków obliczałem ze wzoru (XIII),

$$G(\cdot OH)_{sum} = B * [G(\cdot OH) + A * G(e^-)] \quad (XIII)$$

w którym wydajności $G(\cdot OH)$ i $G(e^-)$ zostały obliczone z empirycznej zależności Schulera (XIV), opisującej niehomogeniczne procesy radiacyjne w fazie ciekłej (Schuler *i in.*, 1981, Buxton 1987, Karolczak 1986, von Sonntag, 1987, wraz z pracami cytowanymi)

$$G(P) = G_{wj} + G_{bj} \frac{\sqrt{\frac{k_s}{\lambda}} [S]}{1 + \sqrt{\frac{k_s}{\lambda}} [S]} \quad (XIV)$$

gdzie: $G(P)$ - wydajność produktu reakcji jonu (rodnika) np. $G(\cdot OH)$, $G(e^-)$ ze zmiataczem; G_{wj} - wydajność wolnych jonów (rodników), G_{bj} - wydajność jonów (rodników) rekombinujących bliźniaczo, k_s - stała szybkości reakcji zmiatacza z jonem [$\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$], λ - stała szybkości rekombinacji bliźniaczej [s^{-1}], $[S]$ - stężenie zmiatacza [mol dm^{-3}]

A - jest współczynnikiem uwzględniającym konkurencję pomiędzy dwoma głównymi zmiataczami elektronu obecnymi w roztworze N_2O (reakcja zmiatania prowadzi do OH , *vide supra*) i H_3O^+ wyrażonym wzorem (XV).

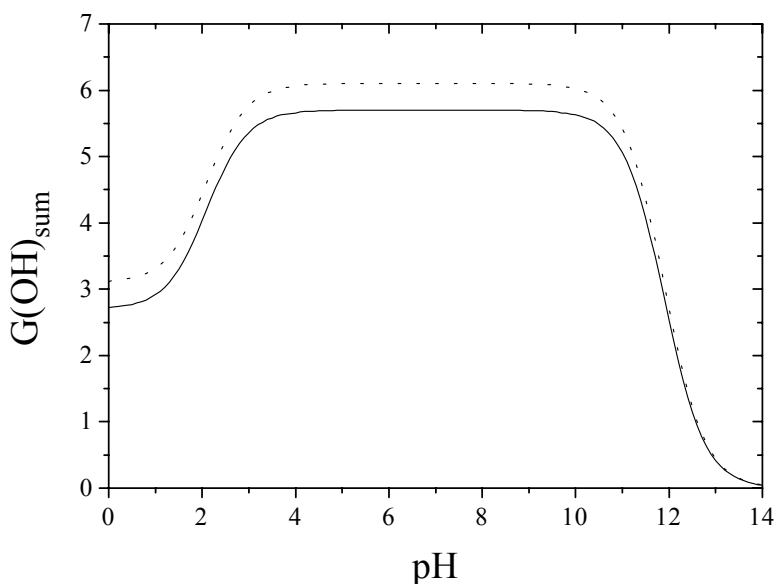
$$A = \frac{k_{(\text{N}_2\text{O} + e^-)} [\text{N}_2\text{O}]}{k_{(\text{N}_2\text{O} + e^-)} [\text{N}_2\text{O}] + k_{(\text{H}_3\text{O}^+ + e^-)} * 10^{-pH}} \quad (XV)$$

Współczynnik B w równaniu (XIII) uwzględnia równowagę kwasowo-zasadową $\cdot\text{OH}/\text{O}^-$ ($pK = 11,9$; Anbar *i in.* 1973). Równowaga ta jest przesunięta o około jedną jednostkę w kierunku wyższych pH na skutek efektów kinetycznych wynikających z tego, że reakcje rodnika OH ze związkami tioeterowymi są około dziesięciokrotnie szybsze od reakcji abstrakcji protonów z aminokwasów przez O^- . Wynikający z

wyżej przedstawionego rozumowania współczynnik B wyrażony jest wzorem (XVI).

$$B = \frac{k_{(Met+OH)}[OH]}{k_{(Met+OH)}[OH] + k_{(Gly+O^-)}[O^-]} = \frac{1}{1 + \frac{k_{(Met+OH)}}{k_{(Gly+O^-)}} * 10^{(pH - pK_{(OH)})}} \quad (XVI)$$

Na rysunku 4.1.3_9 przedstawione są zależności $G(OH)_{sum} = f(pH)$ dla $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ i $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ roztworów aminokwasów, obliczone ze wzoru (XIII)².



Rys. 4.1. 3_9 Obliczona ze wzoru (XIII) wydajność chemoradiacyjna $G(OH)_{sum}$ rodników hydroksylowych w nasyconym N_2O roztworze wodnym aminokwasu tioeterowego o stężeniach $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ (linia ciągła) i $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ (linia przerywana).

² Do obliczeń zostały przyjęte następujące wartości parametrów: dla obliczenia $G(\cdot OH) - [S]$ = stężenie aminokwasu, $G_{wj} = 2,7$; $G_{bj} = 2,96$ i $\lambda = 4,7 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ (Buxton., 1987, Karolczak 1986 wraz z pracami cytowanymi), ; dla $G(e^-) - [S] = [N_2O] \sim 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $G_{wj} = 2,55$; $G_{bj} = 2,23$, $\lambda = 8 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ oraz $k_{(N_2O+OH)} = 9,1 \cdot 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Janata i Schuler, 1982), $k_{(Met+OH)} = 8,5 \cdot 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Adams i in. 1965), $k_{(Gly+O^-)} = 5,4 \cdot 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Neta i Schuler, 1975), $k_{(H_3O^++OH)} = 2,3 \cdot 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Buxton i in. 1988), $pK_{(OH)} = 11,9$ (Anbar i in. 1973).