

PENETAPAN KONSTANTA KECEPATAN REAKSI ANTARA ELEKTRON TERHIDRASI DENGAN PROTON

Geni Rina Sunaryo

Pusat Penelitian Teknologi Keselamatan Reaktor - Badan Tenaga Atom Nasional

ABSTRAK

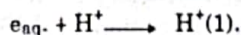
PENETAPAN KONSTANTA KECEPATAN REAKSI ANTARA ELEKTRON TERHIDRASI DENGAN PROTON. Konstanta kecepatan reaksi (k_1) antara produk radiolisis elektron terhidrasi (e_{aq^-}) dengan proton (H^+) pada rentang temperatur 25 - 250° ditetapkan dengan metode pulsa radiolisis. Larutan $HClO_4$ dengan konsentrasi 10^{-6} - 10^{-5} M digunakan sebagai sumber proton.



Elektron beam dengan lebar pulsa 0,1 dan 0,2 μs dengan dosis antara 0,4 sampai 1,6 Gy/pulsa dihasilkan dari pemercepat elektron Dinamitron dengan energi 2,2 MeV. Serapan yang terbentuk diamati melalui perubahan intensitas cahaya lampu Xenon pada panjang gelombang 824 nm. Data tersebut dikirimkan ke komputer dan kemudian diubah menjadi kurva fungsi perubahan kerapatan optik terhadap waktu. Dengan perhitungan menggunakan persamaan kinetika yang ada, di dapatlah nilai konstanta kecepatan reaksi. Peluruhan e_{aq^-} tersebut mengikuti reaksi orde pertama hingga temperatur 125°C, tetapi pada temperatur yang lebih tinggi diamati adanya ekor serapan. Ketergantungan kerapatan optik dari ekor serapan tersebut pada panjang gelombang identik dengan serapan e_{aq^-} . Semakin besar konsentrasi proton yang ditambahkan, semakin besar pula kerapatan optiknya. Keberadaan ekor serapan tersebut dihilangkan dengan penggunaan etanol. Dari data tersebut dapat disimpulkan bahwa pada temperatur tinggi, reaksi balik dari reaksi 1 (k_2) semakin dominan. Dari plot Arrhenius (fungsi perubahan konstanta reaksi terhadap temperatur) diketahui bahwa reaksi (1) adalah reaksi kontrol difusi yang tidak sederhana yang mempunyai aktivitas energi sebesar 3,5 kcal/mol dan reaksi balik (k_2) sebesar 7,3 kcal/mol. Konstanta kecepatan reaksi (k_1) pada 25 dan 250° C adalah $2,23 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ dan $2,1 \times 10^{11} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

ABSTRAK

DETERMINATION OF RATE CONSTANT REACTION BETWEEN HYDRATED ELECTRON AND PROTON. The rate constant reaction (k_1) between product radiolysis hydrated electron (e_{aq^-}) and proton (H^+) at temperature range of 25-250°C was determined by using radiolysis methode. $HClO_4$ with concentration of 10^{-6} - 10^{-5} M was carried as proton source.



Electron beam with pulse width of 0.1 dan 0.2 μs which deliver doses of 0.4 - 1.6 Gy/pulse was produced by electron accelerator "Dinamitron" 2.2 MeV. The intensity change of the e_{aq^-} absorbtion produced was observed by using Xenon lamp at 824 nm. Those data was delivered to computer and changed into function of optical density and tim. By using the kinetic equation, the rate constant of k_1 can be calculated. The e_{aq^-} decay was followed the first reaction orde up to temperature of 125°C and it was observed a tail absorbtion for the further temperature. The wavelength dependency of those tail absorbtion seem to be identic to the absorbtion of e_{aq^-} . The higher proton concentration give the higher optical density. The existance of those tail absorbtion can be eliminated by adding ethanol. From the data can be concluded that the back reaction of reaction 1 (k_2) is dominan at high temperature. The Arrhenius plot (function of the reaction constant with temperature) shows that the reaction 1 is not a simple diffusion control reaction with activity energy of 3.5 kcal/mol and its back reaction (k_2) of 7.3 kcal/mol. Reaction rate constant (k_1) at 25 and 250°C of $2.23 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $2.51 \times 10^{11} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, was obtained respectively.

PENDAHULUAN

Dua masalah penting yang dihadapi oleh negara-negara pengguna BWR, yaitu proses terbentuknya korosi dan terjadinya pengendapan

unsur-unsur radioaktif pada permukaan bagian dalam pipa-pipa pendingin yang tidak dikehendaki, sehingga meningkatkan paparan radiasi bagi para pekerjanya. Salah satu penyebab utama yang mempercepat terbentuknya korosi

adalah adanya oksigen terlarut yang merupakan oksidator kuat yang mengoksidasi ion-ion logam ke dalam bentuk yang bervalensi lebih tinggi yang tidak larut dalam air. Konsentrasi oksigen terlarut di dalam air pendingin reaktor sekitar 200ppb, sedangkan pada air murni sekitar 4050ppb dan proses korosi terintroduksi mulai dari konsentrasi 10ppb. Oleh karena itu, dengan menekan kandungan oksigen dibawah batas ambang, adalah suatu hal yang sangat perlu diperhatikan. Selain oksigen terlarut, produk radiolisis hidrogen peroksida (H_2O_2) juga mulai menjadi masalah, karena produk radiolisis tersebut akan terdegradasi pada temperatur tinggi menjadi oksigen dan air. Dilaporkan pula bahwa proses degradasi termal tersebut merupakan proses dominan pembentukan oksigen pada suhu tinggi di dalam air pendingin reaktor, selain produksi langsung oksigen dari proses radiolisis.

Usaha-usaha untuk menekan kedua masalah tersebut dilakukan dengan menjaga kualitas air pendingin serta pemahaman pengetahuan dasar mengenai pengaruh radiasi pada temperatur tinggi. Pengambilan sampel secara periodik merupakan cara yang terbaik untuk tujuan tersebut. Tetapi, teras reaktor adalah daerah radiasi dan suhu yang sangat tinggi, sehingga pengambilan sampel secara langsung adalah tidak memungkinkan. Oleh karena itu penyamplingan dilakukan pada tempat yang jauh dari teras reaktor. Untuk mengetahui kondisi sebenarnya yang terjadi di teras reaktor maka dilakukanlah simulasi komputer. Sebagai masukan adalah set reaksi antar produk radiolisis dan nilai-G yang didefinisikan sebagai banyaknya radikal atau molekul yang diproduksi per 100eV energi yang diserap.

Kekurangan data masukan seperti nilai-G dan konstanta kecepatan reaksi dari produk radiolisis pada temperatur tinggi yang diperoleh dari hasil percobaan merupakan suatu kendala. Penggunaan aktivitas energi sebesar 3,5 kcal/mol untuk menghitung konstanta kecepatan reaksi dari reaksi-reaksi yang belum diketahui nilainya pada temperatur tinggi adalah kurang tepat, karena hingga saat ini hasil perhitungan kandungan beberapa produk radiolisis seperti hidrogen peroksida tidak sesuai dengan hasil percobaan. Walaupun Buxton, Christensen, Sehested dan Shiraishi telah melengkapi beberapa nilai konstanta kecepatan reaksi dari produk radiolisis pada temperatur tinggi dengan metode pulsa radiolisis, tetapi hal ini masih

belum menyelesaikan masalah yang ada. Ketidakstabilan produk pada temperatur tinggi merupakan kendala utama di dalam percobaan dengan metode pulsa radiolisis.

Di dalam tulisan ini akan dijelaskan cara penetapan konstanta kecepatan reaksi (k_1) antara produk radiolisis elektron terhidrasi e^{aq} dengan proton (H^+) dengan metode pulsa radiolisis pada rentang temperatur 25 - 250°C yang belum pernah ditetapkan sebelumnya. Penetapan dilakukan dengan metoda pulsa radiolisis menggunakan larutan $HClO_4$ sebagai sumber proton, dengan konsentrasi 10^{-6} - $10^{-5}M$. Sebagai sumber radiasinya adalah elektron beam yang dihasilkan oleh pemercepat elektron Dinamitron dengan energi 2,2MeV dengan lebar pulsa 0,1 dan 0,2 μs yang mengirimkan dosis antara 0,4 sampai 1,6Gy/pulsa. Serapan yang terbentuk diamati melalui perubahan intensitas cahaya lampu Xenon pada panjang gelombang 824nm. Data tersebut dikirimkan ke komputer dan kemudian diubah menjadi kurva fungsi perubahan kerapatan optik dengan waktu. Dengan menggunakan persamaan kinetika yang ada maka di dapatlah nilai konstanta kecepatan reaksi.

TEORI

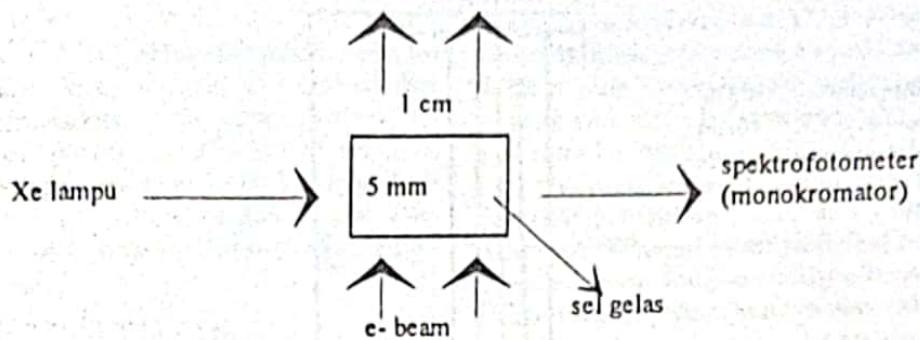
Studi pengaruh radiasi pada air semakin berkembang setelah ditemukannya cara menganalisis perubahan intensitas cahaya dalam waktu yang sangat singkat yang disebut sebagai metoda pulsa radiolisis. Prinsip dasar kerjanya adalah sebagai berikut. Sampel diradiasi dengan energi yang tinggi sehingga memproduksi radikal maupun molekul dalam jumlah yang dapat diamati. Lampu Xenon dilakukan dalam arah yang tegak lurus dengan arah datangnya sumber radiasi (Gambar 1).

Perubahan intensitas serapan cahayanya ditangkap oleh monokromator yang kemudian diteruskan ke komputer untuk diubah menjadi perubahan kerapatan optik dengan waktu dengan mengikuti hukum Lambert-Beer (persamaan 1).

$$\epsilon \cdot c \cdot l = \log(I_0/I) \quad (1)$$

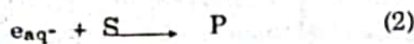
di mana: I_0 = Intensitas cahaya pada saat $t=0$; I = Intensitas cahaya pada saat t ; ϵ = koefisien ekstingsi ($mol^{-1}cm^{-1}$); c = konsentrasi zat terlarut (mol/l); l = panjang sel (cm); $-\log(I_0/I)$ = absorbansi atau kerapatan optik (OD).

Serapan produk radiolisis elektron terhidrasi adalah mengikuti reaksi orde kedua. Untuk reaksi-reaksi yang mempunyai konsentrasi yang sangat tinggi untuk salah satu spesi-



Gambar 1. Prinsip pengukuran perubahan kerapatan optik pada sel sampel.

nya, misalnya reaksi antara elektron terhidrasi dengan zat terlarut S (persamaan reaksi 2), maka akan mengikuti reaksi orde pertama karena dianggap bahwa hampir tidak terjadi perubahan dari salah satu produk radiolisis yang bereaksi tersebut:



di mana: e_{aq^-} = produk radiolisis elektron terhidrasi; S = zat terlarut; P = produk.

Perubahan konsentrasi elektron terhidrasi dengan waktu adalah

$$[e_{aq^-}] = [e_{aq^-}]_0 \exp(-k_2[S]t) \quad (3)$$

di mana: $[e_{aq^-}]_0$ = konsentrasi elektron terhidrasi pada waktu $t=0$; $[e_{aq^-}]_t$ = konsentrasi elektron terhidrasi pada waktu t ; k_2 = konstanta kecepatan reaksi orde kedua; $[S]_t$ = konsentrasi zat terlarut pada waktu t . Konsentrasi zat terlarut $[S]_t$ hampir tidak berubah terhadap waktu dibandingkan dengan konsentrasi awalnya, sehingga $(k_2[S]_t)$ sama dengan k_2 itu sendiri atau dapat dinotasikan sebagai k_2' , sehingga perubahan konsentrasi elektron terhidrasi dengan waktu mengikuti persamaan reaksi orde pertama.

$$[e_{aq^-}] = [e_{aq^-}]_0 \exp(-k_2't) \quad (4)$$

BAHAN DAN PERALATAN

Sumber radiasi

Sumber radiasi yang dipakai adalah Dinamitron 2,2 MeV dengan lebar pulsa 0,1 dan 0,2 s yang menghantarkan dosis sebesar 0,4 - 1,6 Gy/pulsa.

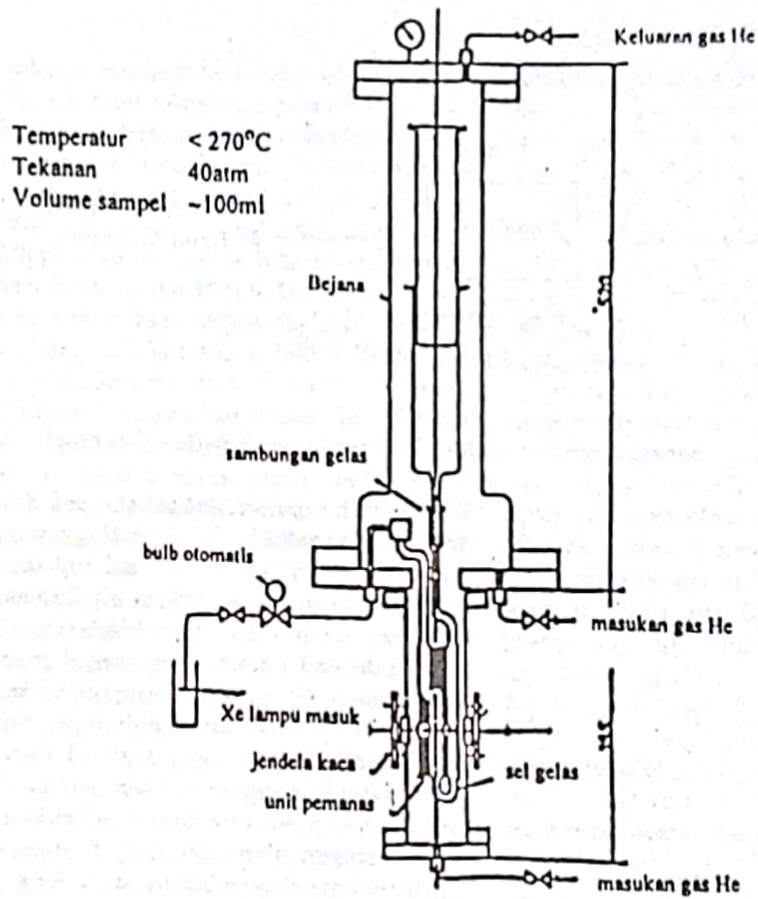
Peralatan radiolisis temperatur tinggi

Peralatan radiolisis temperatur tinggi dapat dilihat pada Gambar 2. Terdiri dari bejana yang terbuat dari stainless steel yang tahan terhadap tekanan tinggi. Di dalam bejana tersebut dapat diatur alat penyuntik dengan volume

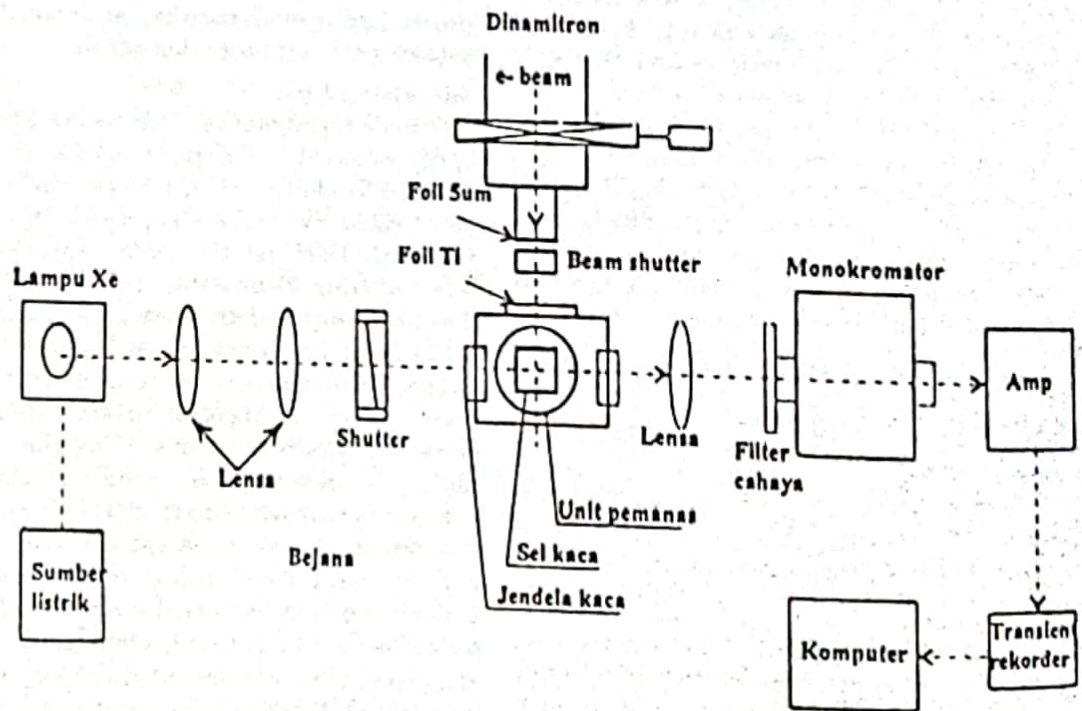
100 ml dan seperangkat sel sampel. Sel sampel terbuat dari gelas berkualitas tinggi yang dirancang khusus dengan lebar sel untuk lintasan cahaya sebesar 1cm dan untuk lintasan beam sebesar 0,5 cm untuk menghindari adanya distribusi deposit energi yang sangat mempengaruhi homogenitas kerapatan produk radiolisis. Sel tersebut diletakkan di dalam pemanas yang dirancang khusus yang terbuat dari aluminium. Untuk mengontrol temperatur larutan, bagian dalam sel tersebut di masukan termokopel. Pengontrolan dilakukan di ruang kontrol. Seperangkat sel tersebut di balut dengan silika wool sebagai insulator. Percobaan pada suhu tinggi dilakukan pada tekanan dalam bejana sampai 44 atm dengan menggunakan gas Helium. Hal ini agar tekanan bagian dalam dan luar sel sama sehingga sel tidak pecah.

Sistem pengukuran

Sistem pengukuran perubahan kerapatan optiknya dapat dilihat pada Gambar 3. Lampu Xenon 350 W digunakan sebagai sumber cahaya. Perubahan kerapatan optik dari spesi elektron terhidrasi diamati pada panjang gelombang 824nm. Pemusatan cahaya dilakukan dengan menggunakan lensa cekung yang diletakkan diantara lampu Xenon dengan seperangkat sel. Perubahan intensitas cahaya yang telah melalui sel ditangkap oleh monokromator pada panjang gelombang tertentu. Di mana masing-masing spesi mempunyai panjang gelombang serapan yang berlainan. Setelah melewati monokromator, cahaya tersebut kemudian diubah menjadi pulsa listrik oleh fotodiode, yang kemudian diteruskan dan diterima oleh komputer. Pulsa listrik tersebut kemudian diubah oleh komputer dengan menggunakan program tertentu menjadi kerapatan optik yang dapat teramati di layar.



Gambar 2. Peralatan pulsa radiolisis temperatur tinggi



Gambar 3. Sistem pengukuran perubahan kerapatan optik

Persiapan larutan

Larutan HClO_4 dipersiapkan dengan menggunakan air yang telah di destilasi dua kali serta dilakukan pada milipore destilasi pada variasi konsentrasi 10^{-6} - 10^{-5} M. Oksigen dan beberapa gas yang terlarut lainnya dihilangkan dan diganti dengan gas Argon. Percobaan dilakukan pada variasi temperatur 25 - 250°C.

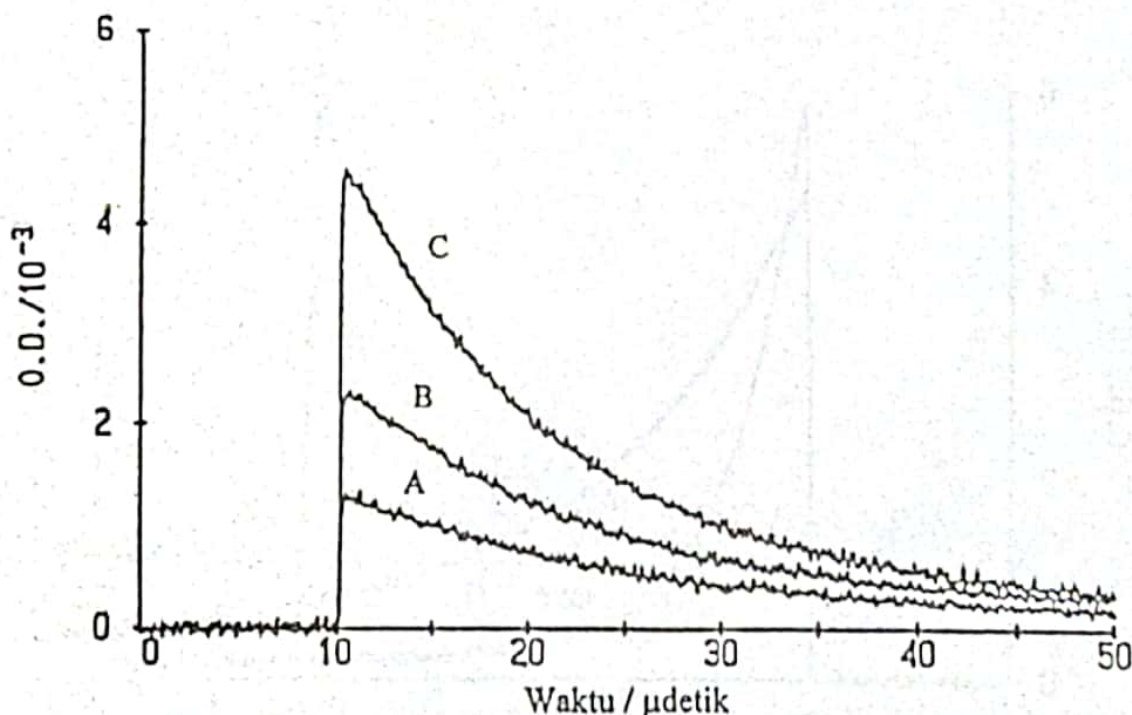
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh dosis radiasi (0,4, 0,8 dan 1,5 Gy) pada perubahan kerapatan optik (Optical Density = OD) elektron terhidrasi e_{aq}^- dengan waktu pada temperatur kamar (25°C) pada larutan HClO_4 dengan konsentrasi 3×10^{-6} M dapat dilihat pada Gambar 4, dihasilkan pada waktu iradiasi yang sangat singkat kemudian meluruh karena adanya reaksi dengan produk radiolisis lainnya seperti radikal OH, radikal H, H_2O_2 dan lain sebagainya. Naiknya dosis radiasi akan meningkatkan kerapatan optik maksimum dari e_{aq}^- dan memperpendek waktu paruh dari peluruhan tersebut. Dari hasil percobaan ini dapat disimpulkan bahwa dengan naiknya dosis radiasi maka akan semakin banyak pula jumlah yang dihasilkan yang menunjukkan semakin

besar pula molekul air yang terdekomposisi. Kemudian, naiknya dosis radiasi akan meningkatkan pula fraksi reaksi antara e_{aq}^- dengan produk radiolisis lainnya sehingga peluruhannya semakin cepat.

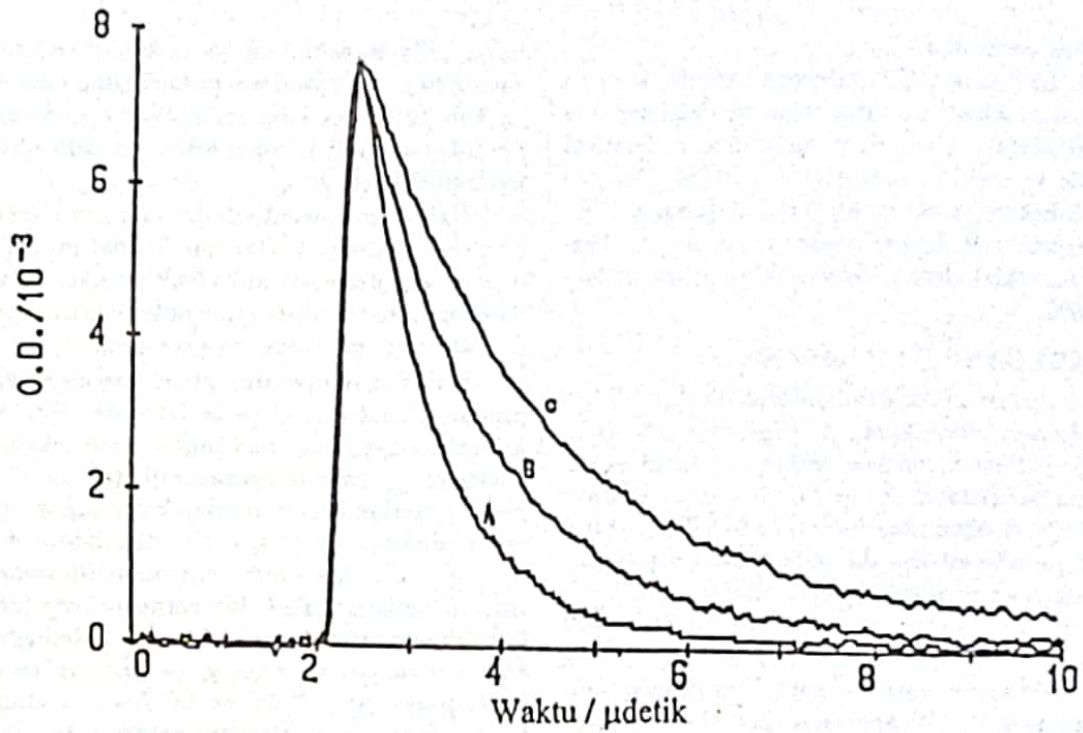
Naiknya konsentrasi proton akan mempercepat peluruhan (Gambar 5). Hal ini dapat dijelaskan sebagai naiknya fraksi reaksi antara dengan proton dengan naiknya konsentrasi proton, sehingga peluruhannya semakin cepat.

Naiknya temperatur akan meningkatkan produk (dapat dilihat pada Gambar 6), tetapi karena adanya ketergantungan koefisien ekstingsi (ϵ) e_{aq}^- pada temperatur di atas 100°C, di mana semakin kecil terhadap kenaikan temperatur, maka kerapatan optik maksimum dari akan semakin kecil terhadap kenaikan temperatur (Gambar 7). Pada temperatur tinggi terlihat adanya ekor serapan dari e_{aq}^- . Ketergantungannya pada panjang gelombang sama dengan serapan (Gambar 8). Adanya etanol akan menghilangkan ekor serapan tersebut (Gambar 9). Diketahui bahwa etanol adalah senyawa penangkap radikal H. Hal ini membuktikan bahwa ekor serapan tersebut adalah



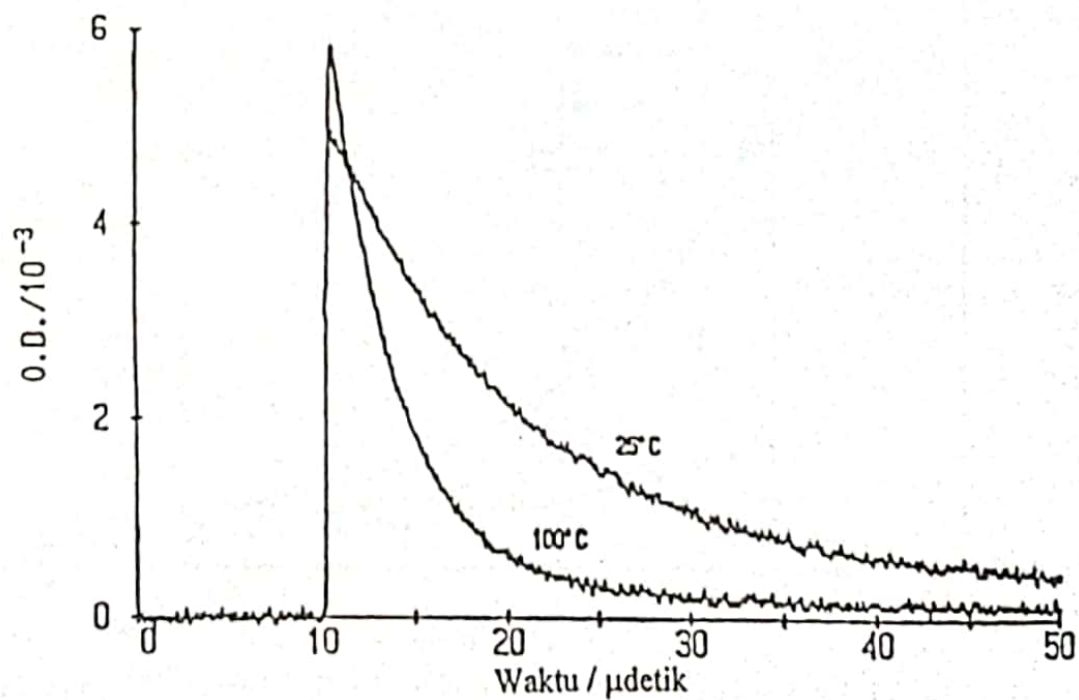
Gambar 4. Pengaruh dosis radiasi pada perubahan kerapatan optik (OD) elektron terhidrasi pada larutan HClO_4 3×10^{-6} M pada temperatur 25°C.

Keterangan: (A) = 0,4 Gy; (B) = 0,8 Gy; (C) = 1,5 Gy

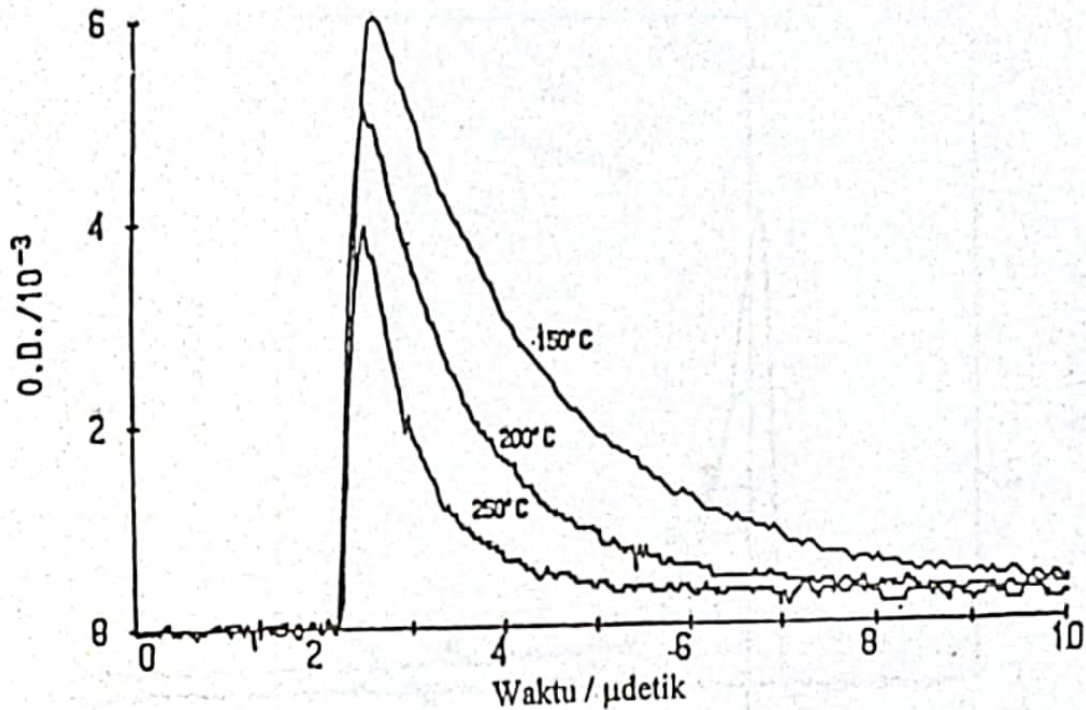


Gambar 5. Perubahan kerapatan optik (OD) terhidrasi terhadap konsentrasi proton dengan dosis radiasi 1,5 Gy pada temperatur 150°C

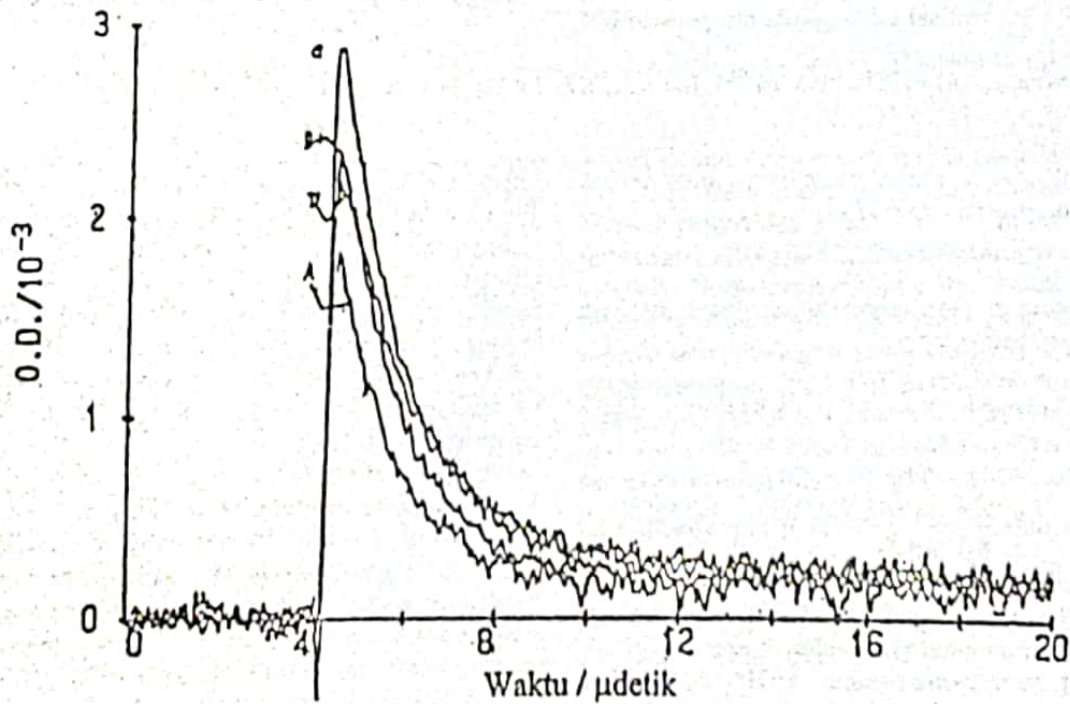
Keterangan: (A) = $1,2 \times 10^{-6}$ M; (B) = 6×10^{-6} ; (C) = 3×10^{-6} M



Gambar 6. Pengaruh temperatur pada perubahan kerapatan optik (OD) dalam larutan HClO_4 3×10^{-6} M dengan dosis radiasi 1,5 Gy

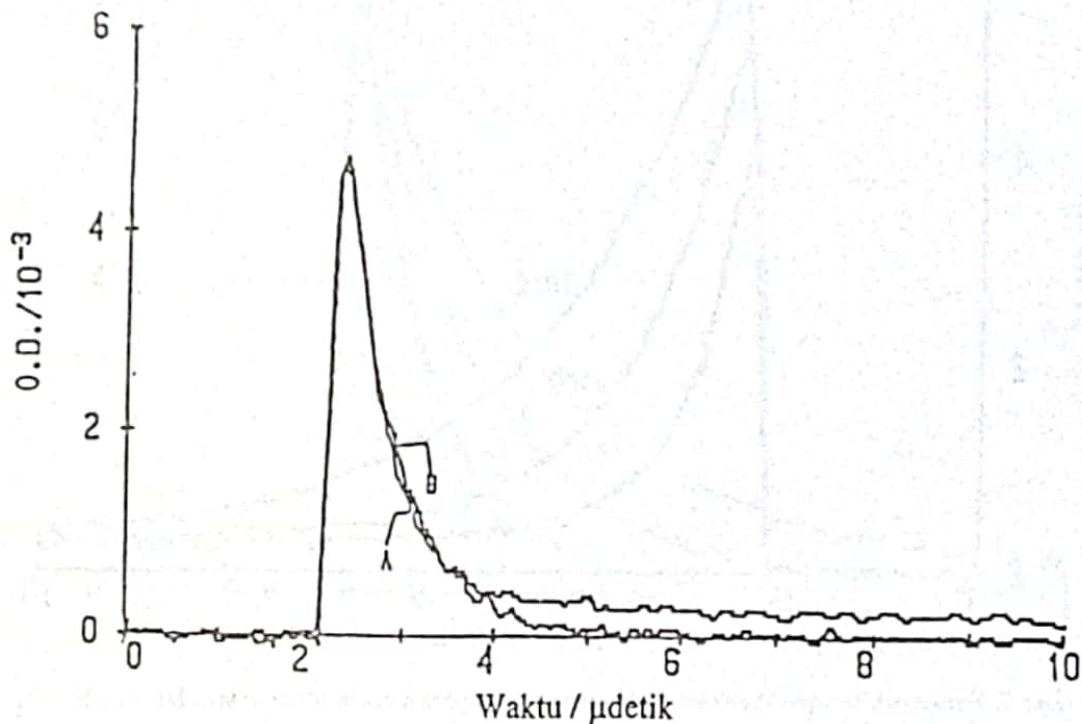


Gambar 7. Pengaruh temperatur pada perubahan kerapatan optik (OD) dalam larutan HClO_4 3×10^{-6} M dengan dosis radiasi 1,5 Gy



Gambar 8. Ketergantungan OD pada panjang gelombang dalam larutan HClO_4 3×10^{-6} M dengan dosis radiasi 1,5 Gy pada temperatur 200°C

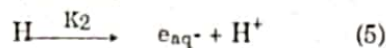
Keterangan: (A) = 750 nm; (B) = 824 nm; (C) = 950 nm; (D) = 1000 nm



Gambar 9. Pengaruh etanol pada peluruhan serapan kerapatan optik (OD) terhidrasi dengan dosis radiasi 1,5 Gy pada temperatur 200°C

Keterangan: (A) = HClO_4 $6 \times 10^{-6}\text{M}$; (B) = HClO_4 $6 \times 10^{-6}\text{M}$ + etanol $5 \times 10^{-2}\text{M}$

akibat adanya reaksi balik dari reaksi antara dengan proton (reaksi 5).



Persamaan perubahan konsentrasi menjadi sebagai berikut:

$$[e_{\text{aq}}^-]_t = [e_{\text{aq}}^-]_0 \exp\left[-(k_1[\text{H}^*] + k_2)t\right] + \frac{k_2[e_{\text{aq}}^-]_0}{k_1[\text{H}^*] + k_2}$$

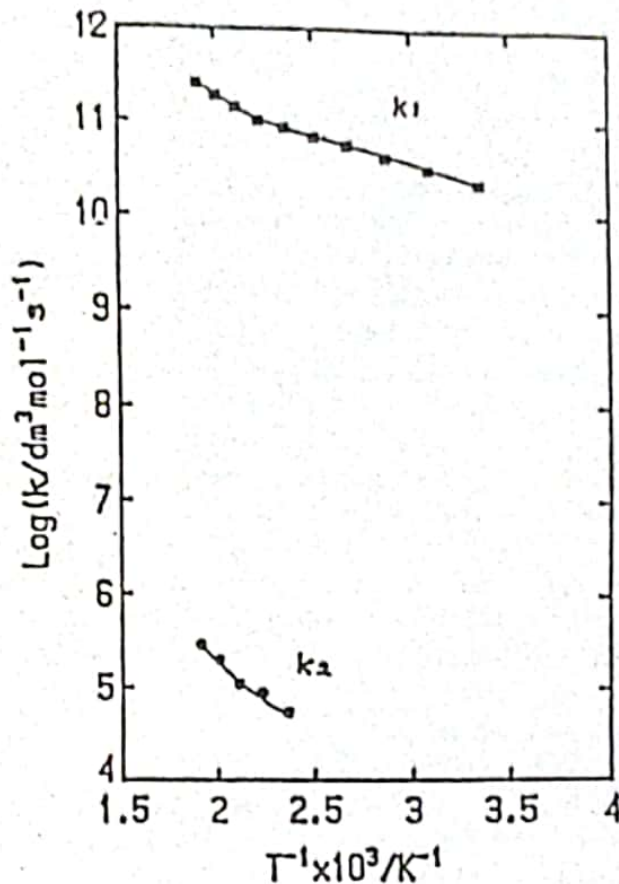
di mana : $\frac{k_2[e_{\text{aq}}^-]_0}{k_1[\text{H}^*] + k_2}$ adalah persamaan ekor serapan.

Dengan mengeliminasi ekor serapan tersebut dan membuatnya menjadi fungsi $-\log\left(\frac{[e_{\text{aq}}^-]_t}{[e_{\text{aq}}^-]_0}\right)$ yang sama dengan $k_1[\text{H}^*] + k_2$ dalam perubahan waktu radiasi, maka didapatkan kecepatan peluruhan untuk masing-masing data. Perlu diketahui bahwa kecepatan peluruhan tersebut masih terkandung kontribusi reaksi e_{aq}^- dengan produk radikal lainnya. Pengaruh kontribusi tersebut dikoreksi dengan membuat kurva fungsi kecepatan peluruhan dengan dosis

untuk masing-masing suhu dan konsentrasi. Temperatur semakin tinggi semakin besar nilai slopanya yang menunjukkan semakin besar kontribusi dari reaksi-reaksi tersebut. Semakin besar konsentrasi proton semakin kecil kontribusi reaksi-reaksi tersebut. Titik potong pada dosis sama dengan nol menunjukkan kecepatan peluruhan $-\log\left(\frac{[e_{\text{aq}}^-]_t}{[e_{\text{aq}}^-]_0}\right)$ dimana tidak ada kontribusi reaksi e_{aq}^- dengan produk radiolisis lainnya yang sama dengan $k_1[\text{H}^*] + k_2$.

Koreksi konsentrasi proton pada peluruhan tersebut dikoreksi dengan membuat plot fungsi $k_1[\text{H}^*] + k_2$ dengan konsentrasi proton. Titik potong pada konsentrasi proton sama dengan nol menunjukkan nilai k_2 untuk masing masing temperatur. Konstanta kecepatan reaksi k_1 didapatkan dari selisih antara $k_1[\text{H}^*] + k_2$ dengan k_2 .

Ketergantungan konstanta kecepatan reaksi k_1 dan k_2 dengan temperatur dalam kurva Arrhenius dapat dilihat pada Gambar 10. Ketergantungan k_1 pada temperatur menunjukkan bahwa k_1 bukan reaksi difusi kontrol yang sederhana dalam arti, diatas temperatur



Gambar 10. Ketergantungan $k(e_{aq}^- + H^+ \longrightarrow H)$ dan $k(H \longrightarrow e_{aq}^- + H^+)$ pada temperatur

150°C terjadi kenaikan kecepatan reaksi yang luar biasa. Hal ini dapat difikirkan sebagai menurunnya pengaruh dinding elektrik pada temperatur diatas 150°C, sehingga mobilitas elektron terhidrasi tersebut semakin tinggi, sehingga leluasa geraknya. Dari plot Arrhenius di dapat nilai aktivitas energi k_1 sebesar 3,5 kcal/mol dan reaksi balik (k_2) sebesar 7,3 kcal/mol. Konstanta kecepatan reaksi (k_1) pada 25 dan 250°C sebagai $2,23 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ dan $2,51 \times 10^{11} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

KESIMPULAN

HClO_4 dapat dipakai sebagai sumber proton di dalam penetapan konstanta kecepatan

reaksi antara dan proton dengan metoda pulsa radiolisis. Reaksi tersebut adalah reaksi difusi kontrol yang tidak sederhana. Di mana pada temperatur diatas 150°C, kecepatannya terakselerasi. Bersamaan dengan itu, mulai pada temperatur yang sama, diamati pula adanya reaksi kesetimbangan atau reaksi balik dari reaksi tersebut. Dari plot Arrhenius di dapat nilai aktivitas energi k_1 sebesar 3,5 kcal/mol dan reaksi balik (k_2) sebesar 7,3 kcal/mol. Konstanta kecepatan reaksi (k_1) pada 25 dan 250°C sebagai $2,23 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ dan $2,51 \times 10^{11} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

DAFTAR PUSTAKA

1. Christensen, H., Radiat. Phys. Chem. (1981) 18, 149.
2. Christensen, H. and Sehested, K., The Hydrated Electron and Its Reactions at High Temperatures, J. Phys. Chem. (1986) 90, 186.
3. Christensen, H., and Sehested, K., Radiat. Phys. Chem. (1981) 18, 723.
4. Burns, W. G., and Moore, P. B., Radiat. Phys. Eff. (1976) 30, 233.
5. Ishigure K., Takagi, J., and Shiraishi, H., Radiat. Phys. Chem (1987) 29, 195.

6. Jha, K. N., Ryan, T. G., and Freeman, G. R., *J. Phys. Chem* (1975) 79, 868.
7. Takagi, J., and Ishigure, K., Study on Corrosion Products in BWR by using the simulation methode, *Nucl. Sci. Techn.* (1985) 89, 177.
8. Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P. and Ross, A. B., Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals (OH/O) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data* (1988a) 17, 513.
9. Buxton, G. V., Wood, N. D., and Dyster, S., Ionisation constants of OH and HO₂ in aqueous solution up to 200°C, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* (1988) 84, 1113.
10. Buxton, G. V., and Wood, N. D., Effect of temperature and scavenging power on the sum of G(e_{aq}-)+G(H)+G(OH) in the range 20-200°C - A Pulse Radiolysis Study, *Radiat. Phys. Chem* (1989) 34, 699.
11. Buxton, G. V., and Mackenzie, S. R., Non-linear Arrhenius behaviour of the rate constants of some activation-controlled reactions of the hydrated electron in the temperature range 20-200° C, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*(1992) 88, 2833.
12. Christensen, H., and Sehested, K., Reaction of hydroxyl radicals with hydrogen at elevated temperatures. Determination of the Activation Energy, *J. Phys. Chem.* (1983) 87, 188.
13. Christensen, H., and Sehested, K., HO₂ and O₂ radicals at elevated temperatures, *J. Phys. Chem.* (1988) 92, 3007.
14. Elliot, A. J., Chenier, M. P., and Quellete, D. C., γ -values for gamma-irradiated water as a function of temperature, *Can. J. Chem.* (1990) 68, 712.
15. Elliot, A. J., and Buxton, G. V., Temperature dependence of the reactions OH+O₂ and OH+HO₂ in water up to 200°C, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* (1992) 88, 2465.
12. Sehested, K., and Christensen, H., The rate constant of the biomolecular reaction of hydrogen atoms at elevated temperatures, *Radiat. Phys. Chem.* (1990) 36, 499.
13. Shiraishi, H., Katsumura, Y., Hiroishi, D., Ishigure, K. and Washio, M., Pulse radiolysis study on the yield of hydrated electron at elevated temperatures, *J. Phys. Chem.* (1988) 92, 3011.