

Г.И. Скубневская, С.Н. Дубцов, Е.Н. Дульцев

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ОЗОНА НА КИНЕТИКУ ФОТОНУКЛЕАЦИИ ПАРОВ ФОРМАЛЬДЕГИДА И БЕНЗАЛЬДЕГИДА

Исследована кинетика аэрозолеобразования при фотолизе паров бензальдегида и формальдегида. Использование возбуждения светом с разной длиной волны позволило заключить, что аэрозоли образуются при свободнорадикальном пути фотолиза альдегидов. Установлено, что нуклеация в этих системах протекает при высоких концентрациях озона. Предложено качественное объяснение полученных экспериментальных данных.

Введение

Для понимания сложной химической динамики формирования органической компоненты атмосферного аэрозоля возникает необходимость в лабораторном моделировании одного из основных химических механизмов возникновения и роста аэрозолей – фотохимического. В последние десятилетия интенсивные эксперименты в смоговых камерах и компьютерное моделирование с использованием полученных данных способствовали пониманию механизмов, ведущих к образованию органических аэрозолей [1, 2].

Наименее изучен начальный этап перехода газовых компонентов в аэрозоли под действием света. Для исследования кинетики ранних стадий аэрозолеобразования при фотолизе газовых смесей в потоке нами разработан измерительный комплекс, с помощью которого изучена фотонуклеация галоидбензолов и триэтиламина [3–5]. Для этих соединений – предшественников образования экотоксикантов в форме аэрозолей – выявлены общие кинетические закономерности процесса и показана его специфика для каждого соединения. В данной работе объектом исследования выбраны альдегиды – продукты неполного окисления органических соединений в атмосфере [6].

Наибольшие концентрации альдегидов (до 200 ppb) наблюдаются в условиях фотосмога. Обычно в смоговых ситуациях альдегидам сопутствуют повышенные концентрации озона (>150 ppb). Не исключено, что в таких условиях реализуется один из неизученных путей трансформации альдегидов – образование высокодисперсных аэрозолей под действием света. Фотоиндуцированная полимеризация паров чистого бензальдегида (БА) описана в [7]. Способность паров чистого формальдегида (ФА) к полимеризации в некоторых условиях описана в [8]. Однако физико-химические методы наблюдения фотохимии БА и ФА до сих пор не затрагивали количественного изучения путей образования и роста высокодисперсных аэрозолей на ранних стадиях процесса. В этой работе исследована кинетика образования аэрозолей при фотолизе паров БА или ФА в инертном газе и в воздухе. Особое внимание уделено вопросу об участии озона в химическом механизме процесса.

Методика эксперимента

Метод измерения концентрации (N_a) и размеров высокодисперсных аэрозолей, возникающих при фотолизе паров органических веществ, подробно описан нами ранее [4]. Для получения воспроизводимых результатов в опытах с альдегидами понадобились некоторые усовершенствования методики. Источником света в большинстве опытов служила ртутная лампа ДРТ-220 вместо лампы ДРШ-500. Для выделения полосы возбуждения светом >330 нм между лампой и кварцевым реактором ставили стеклянный фильтр. Известно, что при работе ртутных ламп в воздухе образуется озон. Концентрацию озона в потоке из реактора измеряли автоматическим хемилюминесцентным озонометром, разработанным в ЛГМИ (для концентраций ниже $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$) либо озонометром «Циклон-1» (в диапазоне $3 \cdot 10^{13}$ – $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) с погрешностью $\pm 10\%$. Измерения показали, что при облучении воздуха внутри реактора в случае

ДРШ-500 количество O_3 не превышало 150 ppb ($<8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$). Для ДРТ-220 эта величина достигала 3 ppm ($7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$). Такое количество O_3 значительно превышает фоновое содержание ($5,6 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$). Оказалось, что концентрация O_3 на выходе из реактора не меняется в присутствии паров БА или ФА в потоке воздуха в пределах погрешности измерений.

Источник паров жидкий БА перед опытами очищали от примесей двукратной перегонкой при пониженном давлении, а затем перегоняли в токе аргона при атмосферном давлении ($T_{\text{кип}} = 176\text{--}177^\circ\text{C}$). Источник паров формальдегида – параформальдегид (марки «хч», фирмы «GERMED», ГДР) применяли без предварительной очистки. Поток газа с разным содержанием паров ФА получали пропуском газа-носителя через барботер с порошком параформальдегида, помещенным в термостат при температурах от 37 до 60°C. В случае БА пары реагента создавали пропуском газа-носителя через U-образную трубку с силикагелем, пропитанным жидким БА. Концентрации альдегидов в потоке определяли, пропуская через поглотительный раствор, содержащий 2,4-динитрофенил-гидразин. Образующиеся гидразоны количественно измеряли методом ВЭЖХ на микроколоночном хроматографе Милихром-1 с колонкой, заполненной обращенно-фазным сорбентом LiChrosorb [9]. Элюентом служила смесь ацетонитрил – вода 3:1. Гидразоны детектировали по УФ-поглощению на длине волны 354 нм (для гидразона формальдегида) и 360 нм (для гидразона бензальдегида).

Типичное время кинетических экспериментов составляет 3–4 ч. В опытах с ФА встретились методические трудности при получении стабильного потока паров ФА в течение этого периода. Было опробовано несколько способов подготовки реакционной смеси. Введение термостатированного источника пара позволило достичь необходимой стабильности параметров системы (постоянство концентрации ФА в потоке было не хуже 10–15%) и получить воспроизводимые кинетические результаты. Следует отметить, что при фиксированных условиях экспериментов (температура термостата, интенсивность и время облучения и др.) после 5–6 ч непрерывной работы источника паров ФА происходит постепенное уменьшение концентрации образующихся аэрозольных частиц и через 8 ч – полное их исчезновение. Прекращение пропускания газа через параформ на 10–12 ч и последующее возобновление облучения потока реагентов при тех же условиях восстанавливало концентрацию образующихся аэрозолей, в пределах воспроизводимости не отличающуюся от предыдущей. Эти данные согласуются с данными о том, что в твердом параформе существует равновесие между формами с разным молекулярным весом и газообразный формальдегид легче образуется из низкомолекулярных форм [8]. Кинетические измерения повторялись несколько раз в разные дни и на различных образцах твердого параформа. Воспроизводимость N_a составляла в случае формальдегида $\pm 100\%$ и $\pm 50\%$ для бензальдегида.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что образование высокодисперсных аэрозолей из БА и ФА происходит только при облучении светом потока газа-носителя, содержащего пары БА или ФА. В темных условиях образования и роста частиц не наблюдается. Таким образом, фотолиз необходим для инициирования аэрозолеобразования альдегидов.

Бензальдегид

Типичные результаты при фотолизе паров БА лампой ДРТ в инертном газе и в воздухе иллюстрирует рис. 1. Концентрация возникающих частиц (N_a) нелинейно зависит от времени и интенсивности облучения, что характерно для кинетики фотонуклеации. Из сравнения кривых, полученных в аргоне и в воздухе, видно, что эффективность процесса в воздухе несколько ниже, чем в аргоне. Отметим, что химический состав сопутствующего газа-носителя сказывается относительно слабо на концентрации аэрозолей из БА по сравнению с ранее изученными галоидбензолами (ГБ) и триэтиламино (ТЭА) [2, 3]. В воздухе по сравнению с аргонном концентрация аэрозолей N_a в случае БА уменьшается примерно на порядок, а в случае галоидбензолов, наоборот, возрастает в тысячу раз. Отметим, что в изучаемой системе фотонуклеация БА в воздухе происходит в присутствии повышенных концентраций озона, способных существенно повлиять на эффективность процесса и нивелировать влияние кислорода.

При возбуждении БА длинноволновым светом ($>300 \text{ нм}$) не обнаружено образования высокодисперсных аэрозолей в воздухе и в аргоне. Эти эксперименты согласуются с известными данными о том, что фотохимические реакции БА сильно зависят от энергии электронного возбужде-

ния [10]. Поскольку при фотолизе в этой области не происходит возбуждения в синглетное состояние, можно заключить, что прямое возбуждение триплетного состояния недостаточно эффективно для активации процесса в силу малой интенсивности облучения или недостатка энергии.

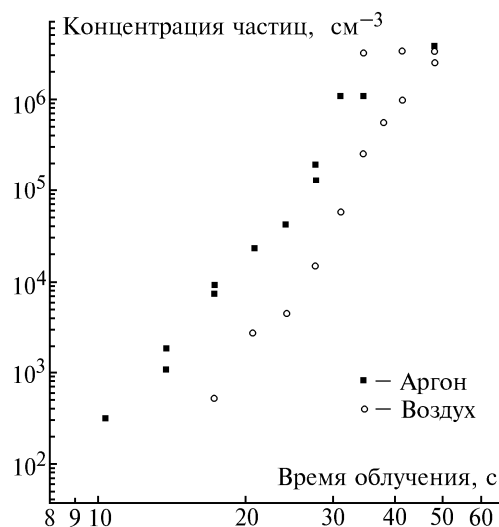


Рис. 1. Зависимости счетной концентрации аэрозольных частиц от времени облучения паров бензальдегида в воздухе и в аргоне; $[PhCHO] = 1,1 \times 10^{16}$ молекул/см³

Средний размер частиц, возникающих в аргоне, изменяется от 20 до 50 нм в зависимости от продолжительности облучения. Росту концентрации аэрозолей сопутствует увеличение их средних размеров. Из этого следует, что одновременно со стадиями зарождения аэрозолей из газовой фазы идет процесс их дальнейшего роста. Возможно несколько вариантов образования более крупных частиц. Специальные опыты с изменением времени между моментом прекращения зонной генерации частиц и их детектированием показали, что стадии темнового роста не вносят заметного вклада в концентрации и размеры частиц. Чтобы ответить на вопрос, участвуют ли молекулы БА только в фотоиницировании процесса или они дополнительно вовлекаются в последующие стадии гетерогенного роста, необходимо накопить более разнообразные результаты и дополнить их данными физико-химического анализа состава аэрозолей.

Формальдегид

При фотолизе паров ФА в аргоне образования аэрозолей не обнаружено. При фотолизе в воздухе удалось подобрать условия, при которых образуются аэрозоли. Зависимость концентрации аэрозолей от времени облучения показана на рис. 2.

Кинетические кривые имеют вид, типичный для аэрозолеобразования, инициируемого фотохимически. При увеличении времени облучения реагентов возрастает не только счетная концентрация частиц, но и средний диаметр аэрозоля от ~3 до 15 нм.

Поскольку состав первичных продуктов фотораспада ФА зависит от энергии электронного возбуждения, было исследовано влияние длины волны фотолизующего света на эффективность нуклеации. Оказалось, что образование аэрозолей наблюдается только в области радикального распада $CH_2O \rightarrow H + HCO$ ($\lambda < 330$ нм). При молекулярном распаде $CH_2O \rightarrow H_2 + CO$ ($\lambda < 330$ нм) образования аэрозолей не происходит. Эти результаты дают основание сделать вывод, что фотонуклеация ФА протекает с участием свободных радикалов, возникающих при взаимодействии первичных продуктов фотолиза ФА. Не исключен и другой вариант – инициирующее влияние радикалов HO_2 , образующихся при взаимодействии H и HCO с кислородом воздуха.

Следует отметить, что фотонуклеацию формальдегида удалось наблюдать только в присутствии повышенных концентраций озона ($5 \cdot 10^{13}$ см⁻³).

Оценки показывают, что возможно несколько путей инициирования процесса озоном. Первый – вовлечение O_3 в реакции с радикалами, возникающими при фотолизе ФА. Второй – через атомы $O(^1D)$ и $O(^3P)$, образующиеся при фоторазложении O_3 , которое при таких концентрациях озона становится существенным. Вовлечение в процесс высокорекреационноспособных частиц, возникающих при фотолизе O_3 , может дополнительно инициировать аэрозолеобразо-

вание в реакциях с невозбужденными молекулами ФА. Поскольку помимо атомов О возникают синглетно возбужденные молекулы кислорода, их реакции с альдегидами также могут приводить к аэрозолям.

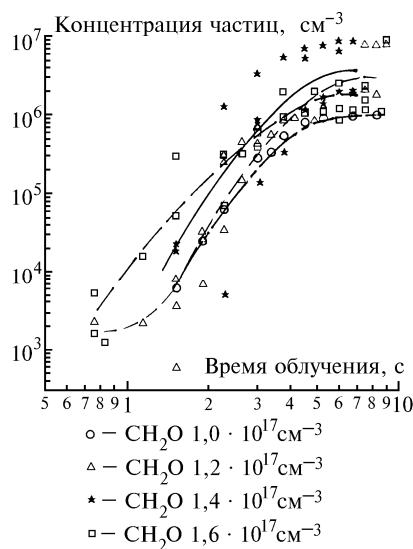


Рис. 2. Зависимости счетной концентрации аэрозольных частиц от времени облучения паров формальдегида в воздухе для разных концентраций паров CH_2O

Полученные экспериментальные данные и их анализ не позволяют однозначно определить основной путь образования аэрозолей (электронное возбуждение и фотолиз формальдегида или реакции продуктов фотолиза озона с невозбужденным формальдегидом).

Выводы

Исследована кинетика аэрозолеобразования при фотолизе паров бензальдегида и формальдегида. Использование возбуждения светом с разной длиной волны (в области молекулярного и радикального распада) позволило заключить, что аэрозоли образуются при свободно-радикальном пути фотолиза альдегидов. Установлено, что нуклеация в этих системах протекает при высоких концентрациях озона. Поэтому необходимо рассматривать участие O_3 в процессе аэрозолеобразования альдегидов как за счет фотолиза O_3 (в случае формальдегида), так и за счет взаимодействия O_3 с первичными радикалами, возникающими при фотолизе альдегидов.

Авторы выражают признательность к.х.н. Н.И. Сорокину за полезные обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 96-03-333-04а).

1. Finlayson-Pitts B.J. and Pitts J.N. Atmospheric chemistry: fundamentals and experimental techniques. N.Y.: John Wiley, 1986. 1098 p.
2. Исидоров В.А. Органическая химия атмосферы. СПб.: Химия, 1992. 287 с.
3. Дубцов С.Н., Скубневская Г.И. и Куценогий К.П. // Химическая физика. 1987. Т. 6. С. 1061–1068.
4. Dubtsov S.N., Skubnevskaya G.I. and Koutzenogii K.P. // J. Aerosol Sci. 1992. V. 23. P. 181–186.
5. Скубневская Г.И., Дульцев Е.Н., Дубцов С.Н. // Химическая физика. 1995. Т. 14. С. 93–96.
6. Скубневская Г.И., Дульцева Г.Г. Загрязнение атмосферы формальдегидом. Новосибирск, 1994. ГПНТБ. «Экология». С. 69.
7. Almasy F. // J. Chem. Phys. 1933. V. 30. P. 528, 634, 713.
8. Уокер Дж. Формальдегид. М.: Госхимиздат, 1957. С. 608.
9. Скубневская Г.И., Дульцева Г.Г. // Ж. эколог. химии. 1994. Т. 3. С. 29–34.
10. Berger M., Goldblatt I.L., and Steel C. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 1717–1725.

Институт химической кинетики и горения СО РАН,
Новосибирск

Поступила в редакцию
16 января 1997 г.

G.I. Skubnevskaya, S.N. Dubtsov, E.N. Dultsev. Influence of Ozone on Kinetics of Photonucleation of Formaldehyde and Benzaldehyde Vapors.

Kinetics of aerosol formation during the photolysis of benzaldehyde and formaldehyde vapors has been studied. The excitation of reagents with different wavelengths allows one to conclude, that aerosol formation is induced by free-radical photolysis of aldehydes. The nucleation in these systems was found to proceed at high ozone concentration. The qualitative explanation to the experimental data obtained has been proposed.