

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

НУКЛЕАЦИЯ ПАРОВ ТРИЭТИЛАМИНА ПРИ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОМ ОБЛУЧЕНИИ

Впервые изучена кинетика образования аэрозолей при фотолизе паров триэтиламина. На основании полученных данных сделан вывод, что процесс является свободнорадикальным. Предложен химический механизм, сопутствующий образованию аэрозолей.

Образование аэрозолей при ультрафиолетовом облучении паров органических соединений представляет особый научный и практический интерес, поскольку такие процессы лежат в основе возникновения фотосмога. Для установления роли первичных фотохимических процессов и для выяснения механизма образования аэрозолей важную информацию может дать изучение аэрозолей малых размеров (диаметром D_p – 2–50 нм). Однако из-за ограниченных экспериментальных возможностей большинство исследований связано с изучением аэрозолей относительно больших размеров ($D_p > 40$ нм). Кроме того, в качестве объектов исследования фотонуклеации обычно используются системы, содержащие окислы азота или серы, а аэрозолеобразование паров органических соединений мало изучено [1–4].

При изучении фотонуклеации паров органических соединений в разных газовых средах представляет интерес выяснить, как свойства исходных реагентов и возникающих аэрозольных продуктов влияют на концентрации и размеры фотохимически генерируемых частиц и их оптические характеристики.

Ранее на примере фотолиза галоидбензолов (PhHal) [5–7] установлено, что инициирование зародышеобразования осуществляется короткоживущими свободными радикалами. Показано, что атом заместителя – галоида увеличивает эффективность аэрозолеобразования в ряду $\text{PhCl} < \text{PhBr} < \text{PhI}$. Кинетическими исследованиями и анализом элементного состава аэрозоля доказано участие кислорода в химических стадиях образования конденсирующих продуктов, резко повышающее скорость аэрозолеобразования. Обнаружено, что озон влияет на фотонуклеацию PhHal. На основе совокупности полученных данных сделаны выводы о химическом механизме, сопутствующем переходу газ – частица в случае фотолиза галоидбензолов.

Нашим объектом исследования выбран триэтиламин (ТЭА). Представляло интерес выяснить, какие общие и специфические свойства присущи фотохимическому аэрозолеобразованию аминов по сравнению с галоидбензолами. Триэтиламин относится к классу органических аминов, присутствующих в загрязненной атмосфере. Кроме того, наличие неподеленной электронной пары у атома азота создает предпосылки для образования кластеров и молекулярных комплексов с другими примесями в атмосфере [8, 9].

Исследование кинетики фотохимического аэрозолеобразования ТЭА проводилось на проточной установке, показанной на рис. 1 и подробно описанной в [7]. Пары ТЭА подвергались фотолизу (длина волны света больше 254 нм). Исходный реагент тщательно очищали путем кипячения с уксусным ангидридом и перегонки. Перед кинетическими измерениями дистиллат перегоняли над цинковой пылью, затем над металлическим натрием в атмосфере аргона. Чистоту и концентрацию ТЭА контролировали на газовом хроматографе ХРОМ-5 с пламенно-ионизационным детектором и колонкой длиной 1,2 м с 5% OV-17 на хроматоне.

Счетная концентрация аэрозолей (N_a) измерялась диффузионным спектрометром аэрозолей (ДСА) [10], состоящим из 8-канальной диффузионной батареи сетчатого типа, конденсационного укрупнителя и фотоэлектрического счетчика. Точность измерения N_a составляет $\pm 10\%$. ДСА позволяет определять не только счетную концентрацию, но и распределение аэрозольных частиц по размерам в диапазоне 2–200 нм по диаметру.

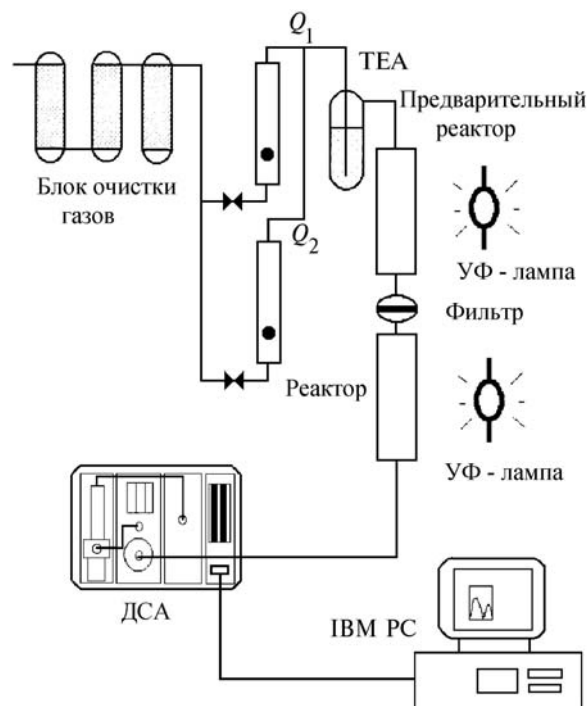


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки для изучения кинетики фотонуклеации триэтиламина

Кинетические измерения начинали после предварительной «тренировки», которая заключалась в УФ-облучении реактора в течение нескольких часов с одновременным пропуском реакционной смеси. Воспроизводимость кинетических данных после этой процедуры составляла $\pm 10\text{--}50\%$ в течение 4–6 ч. Представленные результаты получены усреднением 5–10 измерений.

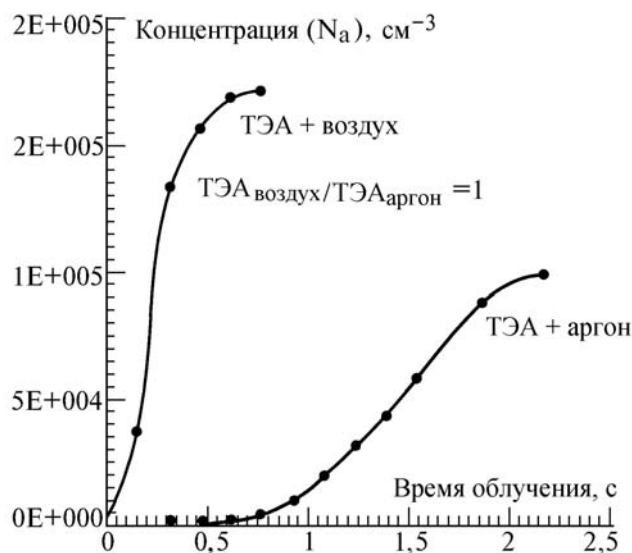


Рис. 2. Зависимость счетной концентрации аэрозольных частиц от времени облучения ТЭА в аргоне и в воздухе при одинаковой концентрации ТЭА

Для исследования химического состава аэрозоль из воздушного потока отбирали на вакуумный импактор, а также на аэрозольные фильтры из стекловолокнистого материала. Аэрозоль представлял собой слабо окрашенное желтоватое вещество, которое плавится и разлагается при температуре 63–69°C. Аэрозоль хорошо растворим в ацетонитриле, хлороформе, несколько хуже – в гексане и воде. Несмотря на то, что аэрозольным продуктам присущи

основные свойства, они не растворяются целиком в кислотах. Исследование растворов аэрозоля в ацетонитриле при помощи жидкостной хроматографии высокого разрешения с детектированием по УФ-поглощению показало, что аэрозоль представляет собой смесь по меньшей мере пяти компонентов.

В экспериментах по УФ-фотолизу паров ТЭА в аргоне и в воздухе впервые обнаружено образование высокодисперсных аэрозолей ($D_p > 2$ нм) [12]. Проверено, что в темноте образования и роста аэрозолей не происходит. На рис. 2 приведены зависимости концентрации образующихся частиц от времени облучения ТЭА в аргоне и в воздухе. Видно, что в воздухе образуется намного больше аэрозолей, чем в аргоне. Было установлено, что малые добавки воздуха к аргону (< 1%) также резко увеличивают N_a . Следует предположить, что к такому результату приводит участие кислорода в химических стадиях образования конденсирующихся продуктов.

Сильно отличаются не только концентрации, но и размеры аэрозолей, полученных из ТЭА в воздухе и в аргоне. При одинаковом времени фотолиза и концентрации ТЭА в аргоне образуются более мелкие частицы, чем в воздухе. Средний диаметр аэрозолей в аргоне ~ 4 нм. В воздухе распределение частиц по размерам является бимодальным, со средним диаметром мод 6 и 50 нм. Концентрация частиц размером 6 нм намного меньше, чем частиц размером 50 нм (рис. 3).

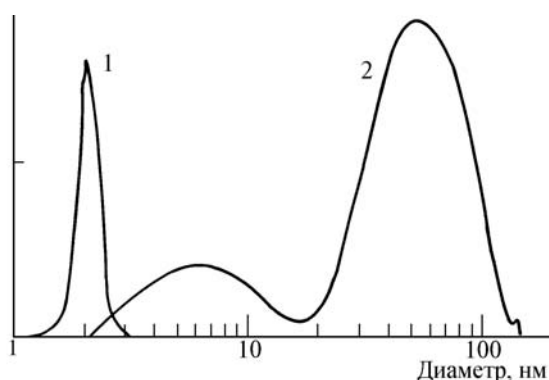


Рис. 3. Спектры распределения по размерам частиц, образующихся при фотолизе ТЭА в аргоне (1) и в воздухе (2)

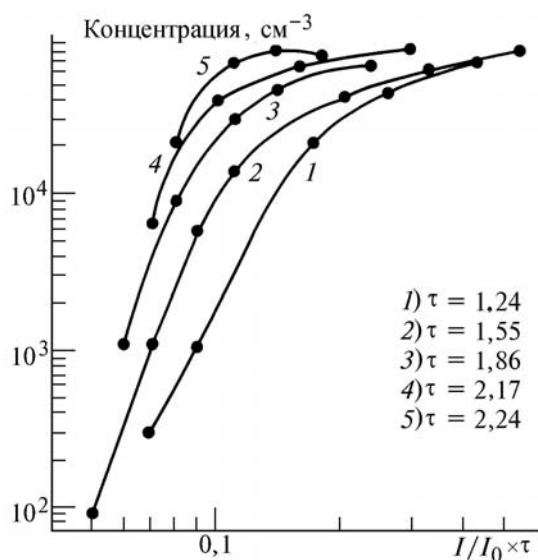
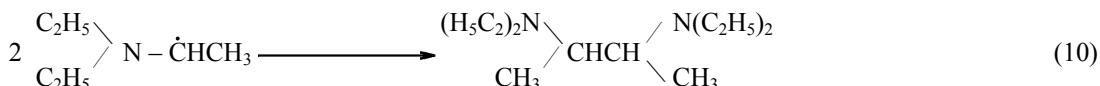
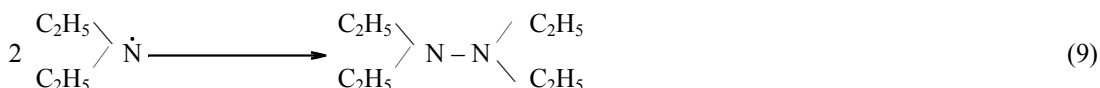
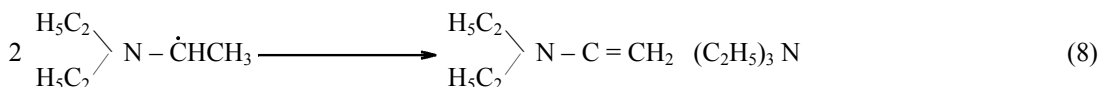
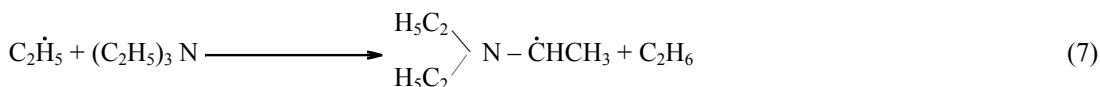
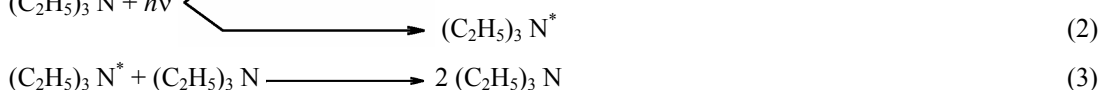
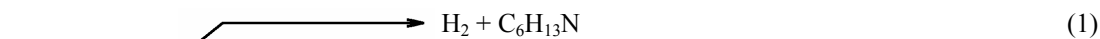


Рис. 4. Зависимость счетной концентрации аэрозоля от дозы облучения ($I/I_0 \times t$). Различные кинетические кривые соответствуют различным значениям времени облучения. Величина t в каждом эксперименте была фиксированной, варьировали интенсивность облучения I/I_0

Интенсивность (I) и время (t) облучения влияют на концентрацию генерируемых из ТЭА аэрозолей. Наибольшая зависимость наблюдается на начальном участке ($N_a \leq 2 \cdot 10^4$ см $^{-3}$), ко-

гда малые изменения I приводят к большим изменениям N_a (рис. 4). С увеличением I ($N_a > 2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-3}$) наклон кривых падает. Такая форма кривых типична для кинетики фотохимического аэрозолеобразования и обычно описывается в рамках коагуляционной модели Смолуховского в режиме молекулярных столкновений [3, 13]. Ранее авторами [13] было показано, что наклон кинетических кривых на начальном участке связан с величиной минимального регистрируемого кластера (j^*), т.е. с размером наименьшего кластера, который регистрируется экспериментальной методикой, для величины $j^* \leq 10$. Для больших значений j^* начальный наклон кинетических кривых практически одинаков для всех j^* . Поскольку наклон кривых на начальном участке примерно одинаков при разных t (см. рис. 4), из качественного сопоставления с численными расчетами можно заключить, что минимальные регистрируемые кластеры при фотонуклеации ТЭА содержат больше 10 мономерных единиц.

На основе экспериментальных результатов и обзора литературы [14, 15] можно предложить следующую химическую схему образования продуктов при фотолизе ТЭА в Аг при облучении светом $> 254 \text{ нм}$:



В реакциях (1), (8), (9) и (10) возникают низколетучие азотсодержащие продукты NNN'N'-тетраэтил-2,3-диаминобутан, тетраэтилгидразин, NN'-диэтил-2,3-диаминобутан, способные переходить в дисперсную фазу. Например, диэтилдiamiнобутан – кристаллическое вещество. Продукт реакции (1) $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$ может быть диэтилвиниламином (ДЭВА), склонным к полимеризации. Не исключено, что образование подобных продуктов в зоне облучения сопровождается дальнейшей сополимеризацией, ведущей к образованию аэрозолей. Например, в таком процессе могут участвовать ДЭВА и этилен.

На воздухе следует ожидать присоединения кислорода к радикалам $\text{C}_2\dot{\text{H}}_5$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\dot{\text{N}}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}\dot{\text{N}}\text{CH}_3$ с образованием пероксидных радикалов. Это изменит реакционную способность промежуточных частиц, схему реакций и состав продуктов. Поскольку фотолиз ТЭА на воздухе приводит к большей концентрации аэрозолей, следует предположить, что пероксидные радикалы $\text{RO}_2\cdot$ эффективнее участвуют в процессе формирования продуктов-зародышей дисперсной фазы.

Отметим, что ИК-анализ аэрозольных продуктов показал присутствие нитрильных групп (в воздухе) и двойных связей $\text{C}=\text{C}$ (в аргоне). Спектры УФ-поглощения исходного реагента –

триэтиламина и аэрозольных продуктов резко отличаются. Кроме того, разный сопутствующий газ-носитель (аргон или воздух) также приводит к различиям оптических характеристик аэрозольных продуктов (рис. 5).

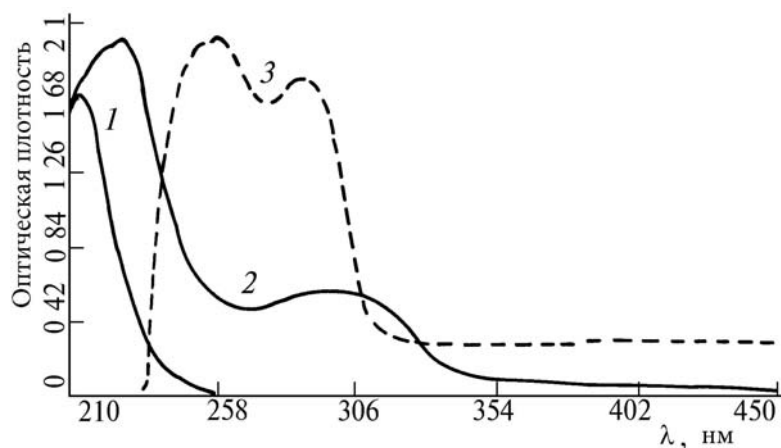


Рис. 5. УФ-спектры поглощения исходного триэтиламина (1) и аэрозоля, полученного при облучении паров ТЭА в аргоне (2) и в воздухе (3)

Из сопоставления фотонуклеации ТЭА и ранее исследованных PhHal видно, что общим для двух изученных классов органических молекул являются образование и рост аэрозолей только на свету. Время и интенсивность облучения влияют на концентрацию зародышей. Это указывает на свободнорадикальный механизм их фотонуклеации. Сходство ТЭА и PhHal состоит также в большей эффективности процесса в воздухе, чем в инертном газе, что связано с участием кислорода в химических стадиях нуклеации. В обоих случаях распределение по размерам высокодисперсных частиц, полученных в воздухе, имеет две моды. Не исключено, что моды представляют разные каналы образования аэрозолей.

Добавим, что отличия фотонуклеации ТЭА по сравнению с PhHal состоят и в том, что из ТЭА образуются более мелкие зародыши.

Начальные концентрации аэрозолей в ТЭА сильнее зависят от интенсивности света, чем в PhHal. Динамика образования частиц в ТЭА неодинаково зависит от t и I . Для PhHal зависимости N_a от t и I были одинаковы.

Таким образом, в процессе исследований изучены кинетические закономерности образования высокодисперсных аэрозолей при фотолизе паров ТЭА. Измерены спектры распределения частиц по размерам. Сопоставлены данные по фотонуклеации триэтиламина и ранее изученных галоидбензолов в сходных условиях. Перечислены физико-химические характеристики аэрозольных продуктов. Показано, насколько изменяются спектры поглощения по сравнению с исходным реагентом. Совокупность результатов позволяет заключить, что фотовозбуждение ТЭА инициирует химические превращения и приводит к образованию сложных аэрозольных продуктов.

Авторы благодарят Ю.Н. Молина, Ю.И. Наберухина, К.П. Куценого и Т.В. Лешину за полезные обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 94-03-08076а).

1. Seinfeld J. H. Atmospheric chemistry and physics of air pollution // John Wiley. 1986. P. 738.
2. Куценогий К. П. Современные методы определения размера и концентрации атмосферных аэрозолей. М., 1987. Деп в ВИНТИ, N 4393. 79 с.
3. Лушников А. А., Сутугин А. Г. // Успехи химии. 1976. Т. 45. С. 385–415.
4. Rao N. P., McMurty P. H. // Aerosol Sci. Technol. 1990. V. 13. P. 465–477.
5. Дубцов С. Н., Скубневская Г. И., Куценогий К. П. // Химическая физика. 1987. Т. 6. С. 1061–1068.
6. Дубцов С. Н., Кондратьева Л. Н., Скубневская Г. И., Полухина И. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. Вып. 2. С. 51–54.
7. Dubtsov S. N., Skubnevskaya G. I. and Koutzenogii K. P. // J. Aerosol Sci. 1992. V. 23. P. 181–189.

8. Ottolenghi M. // Acc. Chem. Res. 1973. V. 6. P. 153.
9. Zinger E., Haas Y. // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 202. P. 442.
10. Ankilov A.N., Baklanov A.M., Mavliev R.A. et al. // J. Aerosol Sci. 1991. V. 12. P. 223–229.
11. Bashurova V.S., Dreiling V., Hodger T.V. et al. // J. Aerosol Sci. 1992. V. 23. P. 191–199.
12. Скубневская Г.И., Дульцев Е.Н., Дубцов С.Н. // Химическая физика. 1995. Т. 14. N 12. С. 93–96.
13. Дубцов С.Н., Куценогий К.П., Левыкин А.И. и др. // Доклад АН. 1993. Т. 330. С. 327–329.
14. Kozak P.J. and Gesser H. // J. Chem. Soc. 1960. P. 448–452.
15. Pienta N.J. // Photoinduced electron transfer. Part C. Ed. M.A. Fox and M. Chanon. N.Y.: Elsevier. 1988. P. 754.

Институт химической кинетики и горения СО РАН,
Новосибирск

Поступила в редакцию
26 января 1996 г.

G.I. Skubnevskaya, E.N. Dul'tsev, S.N. Dubtsov, G.G. Dul'tseva. **Nucleation of Triethylamine Vapour Under UV Irradiation.**

Kinetics of the formation of aerosols in the photolysis of triethylamine vapour has been studied for the first time. On the basis of the obtained results it has been concluded that the process involves free radicals. The chemical mechanism accompanying the aerosol formation has been proposed.