

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

Карбоновые кислоты как ключевые молекулы при фотонуклеации альдегидов в газовой фазе*Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск*

Поступила в редакцию 25.01.2001 г.

Исследованы условия образования аэрозольных частиц в ходе фотохимических процессов на примере ряда альдегидов (ацетальдегид, формальдегид, бензальдегид). Проведены лабораторные эксперименты, подтвержденные численными расчетами. Получены экспериментальные данные о наличии конкурирующих механизмов в образовании частиц в зависимости от химической природы фотолизируемого вещества.

При атмосферном фотоокислении органических веществ происходит образование промежуточных продуктов – альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, перекисей. Все эти продукты фотоактивны на солнечном свете и участвуют в дальнейших превращениях атмосферных примесей. Для понимания механизмов фотохимических процессов, протекающих в таких сложных многокомпонентных системах, как загрязненная атмосфера промышленных районов, приходится прибегать к лабораторному моделированию, ограничивая число компонентов и исследуя их фотохимические трансформации по отдельности.

В наших исследованиях фотоллиза альдегидов – неизменных участников фотохимического смога – было обнаружено, что помимо газофазных продуктов наблюдается образование дисперсной фазы – субмикронных аэрозолей [1, 2]. При этом среди газовых продуктов фотоллиза были найдены карбоновые кислоты. Поскольку известно, что альдегиды способны к кислотнo-катализируемой полимеризации, было предпринято исследование роли карбоновых кислот в фотонуклеации альдегидов.

Эксперимент

Для исследования были выбраны самые распространенные в атмосфере представители класса альдегидов – формальдегид и ацетальдегид, образующиеся при фотоокислении алифатических соединений, а также бензальдегид – промежуточный продукт окисления ароматических углеводородов. Фотоллиз паров альдегидов (при парциальном давлении 0,1 – 8 торр) проводили в потоке газа-носителя при атмосферном давлении и комнатной температуре в фотохимическом кварцевом реакторе светом ртутной лампы среднего давления. В качестве газа-носителя использовали аргон, воздух, искусственный воздух (смесь азота и кислорода). Необходимые спектральные области фотоллиза выбирали при помощи стеклянных светофильтров.

Кинетику аэрозолеобразования и спектры распределения образующихся аэрозольных частиц по размерам исследовали при помощи установки на базе диффузионного спектрометра аэрозолей (ДСА) с диапазоном регистрируемых размеров частиц 2 – 100 нм [2]. Состав и свойства аэрозольных и газовых продуктов фотоллиза изучали при помощи УФ- и ИК-спектроскопии, жидкостной хроматографии, фотоколориметрии и методов качественного химического анализа.

Результаты и обсуждение

Образование аэрозольных частиц наблюдалось при фотоллизе ацетальдегида и бензальдегида в области радикального распада ($\lambda < 330$ нм) как в инертном газе, так и в воздухе. При участии формальдегида образование аэрозоля наблюдалось только в воздухе. Образование муравьиной и уксусной кислот как газовых продуктов фотоллиза отмечалось только в тех случаях, когда газом-носителем был воздух. Было обнаружено, что концентрация образующихся кислот зависит от концентрации исходного альдегида, а также от времени облучения смеси в реакторе. Муравьиная кислота присутствовала в газовых продуктах фотоллиза всех исследованных альдегидов. Зависимость концентрации муравьиной кислоты от времени облучения паров альдегидов показана в таблице. Уксусная

Концентрация муравьиной кислоты в реакционной смеси на выходе из реактора при фотоллизе альдегидов в потоке воздуха

Альдегид, торр	НСООН, молек · см ⁻³		
	<i>t</i> = 1 мин	<i>t</i> = 10 мин	<i>t</i> = 100 мин
НСНО, 1,2	4,3·10 ¹⁴	7,2·10 ¹⁴	9,8·10 ¹⁴
СН ₃ СНО, 1,2	1,5·10 ¹⁵	6,8·10 ¹⁵	7,5·10 ¹⁵
С ₆ Н ₅ СНО, 0,5	< 1·10 ¹⁴	1,3·10 ¹⁴	–

кислота была детектирована только при фотоллизе ацетальдегида; ее концентрация в потоке на выходе из реактора составляла не более 10% от концентрации муравьиной кислоты.

Для выяснения той роли, которую карбоновые кислоты играют при фотонуклеации альдегидов, были выполнены эксперименты с добавками муравьиной и уксусной кислот в поток реакционной смеси в инертном газе и в воздухе до и после фотолиза.

Формальдегид. При фотолизе формальдегида в аргоне дисперсная фаза не наблюдалась. В случае, когда к потоку реакционной смеси (формальдегид + аргон) перед ее поступлением в реактор добавляли пары муравьиной кислоты, при фотолизе образовывался аэрозоль. При добавлении паров уксусной кислоты в ту же смесь аэрозоль отсутствовал. При добавлении кислот в поток реакционной смеси уже после реактора как концентрация аэрозольных частиц, так и спектры их распределения по размерам оставались неизменными, как при фотолизе без добавок.

Такое поведение муравьиной кислоты означает, что она участвует в газофазных реакциях образования низколетучих продуктов. Эти реакции идут вслед за фоторазложением формальдегида в реакторе. Муравьиная кислота служит источником дополнительных атомов кислорода для продуктов фотоокисления формальдегида, что приводит к уменьшению летучести образующихся продуктов, вплоть до перехода их в дисперсную фазу.

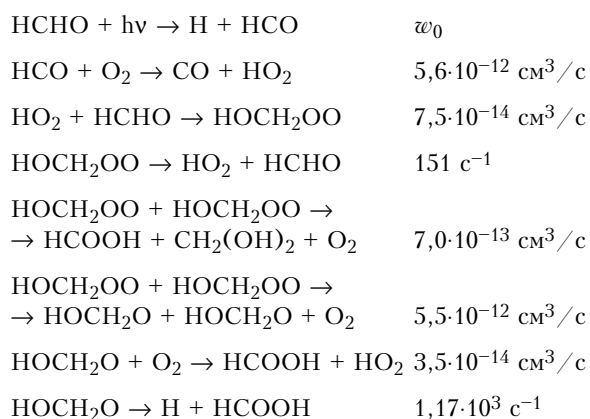
Ацетальдегид. При фотолизе ацетальдегида в аргоне наблюдалась в 100 раз более высокая концентрация аэрозольных частиц, чем при фотолизе в воздухе. Методами ВЭЖХ и ИК-спектроскопии было показано, что аэрозоль, полученный в аргоне, состоит из тетрамеров ацетальдегида, а полученный в воздухе – из кислородсодержащих компонентов, включая и карбоксильную группу. Добавление паров муравьиной кислоты ($\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$) в поток (в аргоне) перед фотолизом вызывало уменьшение концентрации образующихся частиц в 4–5 раз по сравнению с фотолизом без добавок НСООН. Добавление же муравьиной кислоты в поток при фотолизе в воздухе не оказывало влияния на концентрацию образующихся при фотолизе частиц.

При добавлении паров уксусной кислоты в поток ацетальдегида в аргоне происходило уменьшение концентрации аэрозольных частиц в 2–2,5 раза по сравнению с их концентрацией при фотолизе без добавок. В случае фотолиза ацетальдегида в воздухе добавление уксусной кислоты не вызывало изменения концентрации образующихся аэрозольных частиц.

Таким образом, карбоновые кислоты участвуют в трансформациях альдегидов, вызывая образование менее летучих продуктов, чем сами альдегиды; в случаях, когда карбоновые кислоты являются единственным источником дополнительных атомов кислорода, приводя тем самым к понижению летучести образующихся продуктов, они выступают как дополнительные инициаторы полимеризации, например, при фотолизе формальдегида в аргоне. А при фотолизе ацетальдегида в аргоне (образование тетрамеров), когда существует более эффективный канал образования аэрозоля, не нуждающийся в увеличении доли кислорода, добавление муравьиной кислоты вызывает

уменьшение концентрации аэрозольных частиц, т.е. она приближается к тому значению, которое наблюдается при фотолизе в воздухе.

Для объяснения наблюдаемых закономерностей было выполнено численное моделирование образования муравьиной кислоты при фотоокислении формальдегида и оценено участие самой кислоты и продуктов ее превращений в иницировании переходов газ – частица. Эффективность канала перехода характеризовали относительным повышением температуры кипения продукта реакции по сравнению с температурой наиболее высококипящего реагента. Моделирование проводили по итерационному алгоритму NICK [3]. Значения констант скорости элементарных стадий выбирали в соответствии с рекомендациями NIST (USA) [4]. Упрощенно схему газофазных стадий трансформации альдегидов (на примере формальдегида) с образованием муравьиной кислоты можно представить следующим образом:



Что касается стадий иницирования перехода газ – частица с участием муравьиной кислоты, то здесь существует некоторая неопределенность в значениях констант, связанная как с неполнотой базы данных (в частности, с отсутствием в ней реакций кислотной-инициируемой полимеризации альдегидов), так и с недостаточностью данных о химическом механизме процесса. Для предварительных оценок было использовано предположение, что в том случае, когда аэрозолеобразование возможно и в отсутствие воздуха (при фотолизе ацетальдегида в аргоне), полимеризация, иницируемая карбоновыми кислотами, конкурирует с процессом образования дисперсной фазы при полимеризации собственно альдегида. В случае, когда в отсутствие воздуха аэрозоль не образуется (формальдегид), добавки карбоновых кислот иницируют ее образование именно по тому механизму, который реализуется при фотолизе в присутствии воздуха.

Выводы

Карбоновые кислоты, образующиеся в газовой фазе при фотолизе альдегидов в воздухе, иницируют их полимеризацию по кислотному механизму. При существовании другого пути – полимеризации собст-

венно альдегида (как в случае ацетальдегида) – наблюдается конкуренция между двумя этими механизмами, и суммарный эффект зависит от соотношения их эффективностей.

1. Дубцов С.Н., Дульцев Е.Н., Дульцева Г.Г., Скубневская Г.И. Кинетика аэрозолеобразования при фотоллизе ацетальдегида // Хим. физика. 1999. Т. 18. № 9. С. 16–21.
2. Скубневская Г.И., Дульцева Г.Г. Идентификация короткоживущих свободных радикалов и аэрозольных

продуктов фотонуклеации паров триэтиламина и бензальдегида // Оптика атмосф. и океана. 1997. Т. 10. № 6. С. 693–699.

3. Пененко В.В., Цветова Е.А., Скубневская Г.И., Дульцева Г.Г., Кейко А.И. Численное моделирование химической кинетики и перенос загрязняющих примесей в атмосфере промышленных регионов // Химия в интересах устойчивого развития. 1999. Т. 5. № 5. С. 535–540.
4. Mallard W.G., Westley F., Herron J.T., Hampson R.F., Frizzel D.H. NIST Standard Reference Database 17. Version 2Q 98.

G.G. Dultseva, G.I. Skubnevskaya, S.N. Dubtsov. **Carbonate acids as key molecules in photonucleation of aldehydes in gas phase.**

Conditions of aerosol formation during photochemical processes are investigated using the photolysis of a series of aldehydes (acetaldehyde, formaldehyde, and benzaldehyde) as an example. Laboratory experiments were supported by numerical calculations. The evidences are obtained on the presence of competing mechanisms in aerosol particles formation depending on chemical nature of the matter subject to photolysis.