

УДК 523.4-852:544.772:544.4

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА АТМОСФЕРНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ НА КИНЕТИКУ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ЛЕТУЧИМИ ПРИМЕСЯМИ

В.И. Богилло

Институт геологических наук Национальной академии наук Украины
Отдел геологии и геоэкологии Антарктики
ул. Олесь Гончара 55Б, Киев 01054, Украина, vbog@carrier.kiev.ua

Рассмотрено влияние относительной влажности воздуха на кинетику взаимодействия летучих примесей с компонентами атмосферных аэрозолей. Предложены соотношения между вероятностью взаимодействия и величиной относительной влажности, описывающие экспериментальные зависимости для различных систем. Для описания взаимодействия газа с нелетучим реагентом, находящимся в объеме сферической жидкой частицы аэрозоля, использована кинетическая модель "сопротивлений", и рассмотрены случаи ограничения скорости общего процесса его отдельными стадиями. Получены выражения для отношения скоростей поверхностной и объемной реакции летучей примеси с реагентом в объеме частицы, и показано, что это отношение возрастает при уменьшении размера атмосферных частиц.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1–4] было рассмотрено влияние химического и минерального состава, энергетической неоднородности поверхности и морфологии частиц твердых минеральных и углеродных аэрозолей на кинетику их взаимодействия с летучими примесями атмосферы. Еще одним важным фактором, который может влиять на кинетику этих процессов, является фазовый состав атмосферных частиц.

В зависимости от величины относительной влажности (ОВ) воздуха, температуры и химического состава, частицы минеральных, солевых и органических аэрозолей могут существовать в твердом или жидком состоянии, либо как твердое ядро, окруженное жидкой пленкой. Кроме того, важными для гетерогенной химии тропосферы являются жидкие частицы гидрозолей, входящие в состав тумана и облаков. Поэтому взаимодействие летучих примесей с этими частицами может осуществляться на поверхности раздела фаз газ–жидкость, газ–твердое тело, жидкость–твердое тело и в объеме жидкой фазы

Такой кинетический параметр гетерогенной химии атмосферы как вероятность взаимодействия газа X , χ , определяется как отношение чис-

ла столкновений молекул X с поверхностью атмосферной частицы, приводящих к удалению X из газовой фазы, к общему числу столкновений X с поверхностью ($1 \geq \chi \geq 0$). Он будет зависеть как от констант скорости элементарных реакций на указанных поверхностях раздела фаз и в объеме жидкости, так и от скорости диффузии X в газовой и жидкой фазе, растворимости X в жидкой фазе и от констант скорости массообмена X между фазами.

В настоящей работе рассмотрено влияние величины ОВ воздуха на кинетику взаимодействия летучих примесей с компонентами атмосферных аэрозолей. Предложена общая модель стационарной кинетики этих процессов, и изучено влияние различных физико-химических характеристик частиц и реагентов на соотношение скоростей поверхностных и объемных превращений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние значения ОВ атмосферы на кинетику взаимодействия летучих примесей с атмосферными частицами. Возрастание концентрации воды в атмосфере, определяемое ОВ, в соответствии с уравнениями изотерм адсорбции (Генри, Лэнгмюра, Фрейндлиха, Темкина, БЭТ и др.), приводит к увеличению ее содержания на по-

верхности частиц. Адсорбированная вода может влиять на скорость гетерогенных процессов в атмосфере:

Во-первых, вода блокирует активные центры поверхности, что ведет к снижению скорости реакции.

Если предположить, что на таких центрах вероятность взаимодействия примеси X , $\gamma_{X,eff,H_2O} = 0$, то, в соответствии с выводами [5], вероятность взаимодействия с гидратированной поверхностью, $\gamma_{X,eff,hydr}$, снижается при возрастании степени заполнения водой активных центров поверхности, θ_{H_2O} ,

$$\gamma_{X,eff,hydr} = \gamma_{X,eff} \left(1 + \frac{m_{H_2O} \theta_{H_2O}}{1 - m_{H_2O} \theta_{H_2O}} K'' \right)^{-1}, \quad (1)$$

где m_{H_2O} – среднее число активных центров поверхности, блокируемых одной молекулой воды, K'' – коэффициент, равный отношению вероятности десорбции X из адсорбционного комплекса с активным центром, заполненным водой, к сумме вероятностей адсорбции и десорбции X с незаполненного активного центра ($K'' > 0$).

При $K'' = 1,0$ уравнение (1) сводится к простому линейному соотношению теории адсорбции на дискретно-неоднородной поверхности [2]

$$\gamma_{X,eff,hydr} = \gamma_{X,eff} (1 - m_{H_2O} \theta_{H_2O}). \quad (2)$$

Из рис. 1 видно, что зависимость начальной вероятности взаимодействия ацетона с поверхностью частиц кремнезема от величины ОВ [6] подчиняется уравнению (1).

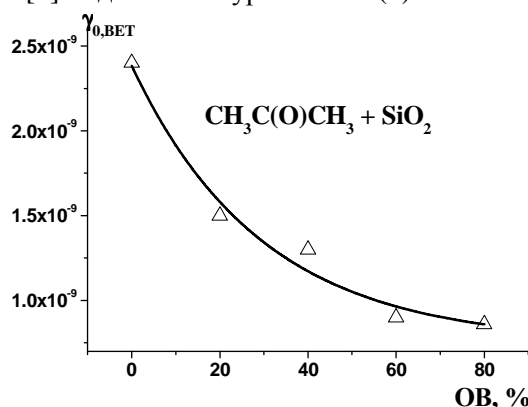


Рис. 1. Построенная по экспериментальным данным [6] зависимость начальной вероятности взаимодействия ацетона с поверхностью частиц кремнезема, нормированной на удельную адсорбционную площадь поверхности частиц по БЭТ, от величины ОВ

Расчет величины K'' привел к значению $0,445 \pm 0,026$ в предположении, что $\theta_{H_2O} m_{H_2O} = a \times \text{ОВ}\%$, где $a = 0,0096 \pm 0,0019$. Снижение скорости взаимодействия с ростом ОВ в этой системе можно объяснить блокированием водой силанольных групп поверхности кремнезема, являющихся основными активными центрами при образовании водородной связи с электронодонорными молекулами ацетона.

Аналогичная зависимость γ (снижение от 0,01 до 0,0001) от ОВ (возрастание от 10 до 80%) получена для фотокаталитической реакции NO_2 на поверхности субмикронных частиц TiO_2 , приводящей к образованию газообразной HNO_2 и адсорбированной HNO_3 на поверхности [7].

Во-вторых, вода создает новые активные центры поверхности либо увеличивает активность уже имеющихся.

Если γ_{X,eff,H_2O} – вероятность взаимодействия X на таких центрах, то в соответствии с теорией адсорбции на дискретно-неоднородной поверхности [2] величина $\gamma_{X,eff,hydr}$ связана следующим соотношением со степенью заполнения водой активных центров поверхности, θ_{H_2O}

$$\gamma_{X,eff,hydr} = \gamma_{X,eff} + m_{H_2O} \theta_{H_2O} (\gamma_{X,eff,H_2O} - \gamma_{X,eff}). \quad (3)$$

Очевидно, что величину θ_{H_2O} в уравнениях (1–3) можно выразить с помощью уравнения изотермы адсорбции БЭТ [8] как функцию относительной влажности воздуха ($\text{ОВ} = P_{H_2O}/P_{S,H_2O}$) и постоянной C этого уравнения, являющейся функцией разности между теплотой адсорбции воды на поверхности частицы, Q_a , и теплотой испарения воды, Q_v , $C = \exp[(Q_a - Q_v)/RT]$ (R – универсальная газовая постоянная, T – температура, К)

$$\theta_{H_2O} = \frac{C \times \text{ОВ}}{(1 - \text{ОВ})[1 + (C - 1)\text{ОВ}]}. \quad (4)$$

Из уравнений (3) и (4) следует, что при $\gamma_{X,eff} \rightarrow 0$ зависимость $\gamma_{X,eff,hydr}$ от ОВ полностью совпадает с формой изотермы БЭТ. Экспериментальные зависимости вероятности взаимодействия газообразной HNO_3 с частицами NaCl , их смеси с MgCl_2 , морской соли [9], CaCO_3 [10] и минеральной пыли из Аризоны [11] от значения ОВ газовой фазы подтверждают этот вывод. При значениях $\text{ОВ} > 0.4$ уравнение БЭТ может быть заменено уравне-

нием изотермы адсорбции Френкеля-Хелси-Хилла [8], описывающим адсорбцию из газовой фазы в диапазоне $0,1 \leq \text{ОВ} \leq 0,8$

$$\theta_{H_2O}^s = \frac{\varepsilon_0}{RTx_m^s \ln(\text{ОВ})}, \quad (5)$$

где ε_0 – потенциал поверхности твердого тела, x_m – толщина монослоя, s – эмпирический параметр, изменяющийся от 2 до 3.

В настоящее время трудно предсказать характер влияния величины ОВ на вероятность взаимодействия в конкретной гетерогенной системе, поскольку, кроме блокирования имеющихся либо создания новых активных центров на поверхности атмосферных частиц, увеличение концентрации воды на поверхности приводит к изменению диэлектрической проницаемости поверхностного слоя, его кислотно-основных характеристик и показателя преломления. Поэтому, если взаимодействие летучей примеси с поверхностью протекает через стадию диссоциации (как в случаях $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_2^+ + \text{NO}_3^-$, $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$) или с образованием полярного переходного состояния, возрастание диэлектрической проницаемости поверхностного слоя при увеличении концентрации воды может ускорять эти реакции.

На рис. 2 приведены зависимости $\gamma_{\text{ОН}}$, вероятности взаимодействия наиболее важного окислителя в тропосфере – радикала ОН с типичными компонентами частиц тропосферных аэрозолей, от величины ОВ, построенные по экспериментальным данным [12].

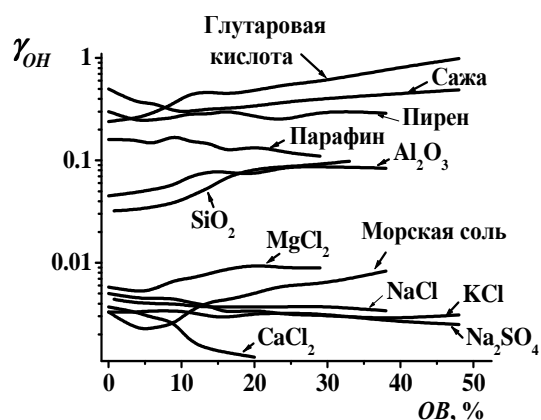


Рис. 2. Зависимости вероятности взаимодействия радикала ОН с поверхностью основных компонентов тропосферных аэрозолей от величины ОВ, построенные по экспериментальным данным [12]

Видно, что при увеличении ОВ возрастает скорость реакции с глутаровой кислотой, сажей, полученной при сжигании метана, оксидами кремния и алюминия, морской солью и MgCl_2 , входящим в ее состав, тогда как с пиреном, парафином и остальными компонентами морских солей скорость реакции падает. Эти зависимости удовлетворительно аппроксимируются линейным соотношением $\gamma_{\text{ОН}} = a_1 + a_2 \times \text{ОВ}$ с коэффициентами корреляции $R > 0,900$. Константа a_1 в этом соотношении соответствует значению $\gamma_{\text{ОН}}$ на сухой поверхности, тогда как константа a_2 характеризует чувствительность скорости реакции к изменению величины ОВ. Для процессов, скорость которых возрастает при увеличении ОВ, наблюдается также линейное соотношение между этими константами: $a_2 = 0,063 \times a_1 - 0,00037$ ($R = 0,993$), т.е. чувствительность скорости реакции к изменению ОВ возрастает при увеличении реакционной способности сухой поверхности компонентов тропосферных аэрозолей.

Общая модель стационарной кинетики взаимодействия летучих примесей с частицами атмосферных аэрозолей. В соответствии с используемой в [13, 14] кинетической моделью "сопротивлений" для описания стационарной кинетики взаимодействия газа X с нелетучим реагентом Y, находящимся в объеме сферической частицы аэрозоля радиусом R_p , необходимо учесть следующие стадии процесса: диффузию X в газовой фазе к поверхности частицы, термическую аккомодацию X на поверхности, реакцию X с Y на поверхности, массовую аккомодацию X с поверхности в объем частицы, одновременно протекающие диффузию X и его реакцию с Y в объеме частицы и диффузию Y из объема к поверхности частицы. В отсутствие конвективного смешения общая скорость процесса зависит от скоростей химических реакций и от скоростей массопереноса в газовой и жидкой фазе, а также на поверхности раздела фаз.

Молекула X должна диффундировать из газовой фазы к поверхности частицы аэрозоля, где она может сталкиваться и термически аккомодироваться на поверхности с вероятностью S_x , называемой коэффициентом адсорбции или термической аккомодации. Адсорбированная молекула X может десорбироваться с поверхности обратно в газовую фазу со скоро-

стью, определяемой константой скорости десорбции первого порядка, $k_{X,d}$, или может проникать в объем жидкости со скоростью массопереноса, определяемой константой скорости $k_{X,solv}$. Эти две константы вместе с коэффициентом термической аккомодации, S_X , определяют коэффициент массовой аккомодации, α_X , т.е. вероятность, с которой молекула X , столкнувшись с поверхностью частицы, может проникать в ее объем.

Реакции между X и Y на поверхности частицы и в ее объеме могут происходить с различной скоростью. При насыщении поверхности молекулами X они могут диффундировать в объем частицы, где и реагируют с Y . Часть молекул X испаряется обратно в газовую фазу вследствие ограниченной растворимости X в жидкости (в соответствии с законом Генри). Проникновение газа X в жидкую частицу зависит от его растворимости, коэффициента диффузии и реакционной способности, формируя профиль концентрации X в частице аэрозоля.

В случае медленной реакции или быстрой диффузии молекулы X будут проникать глубоко в частицу, заполняя ее вплоть до насыщения, тогда как в случае быстрой реакции либо медленной диффузии процесс будет ограничен тонким слоем жидкости вблизи поверхности раздела фаз. В этом случае молекулы Y должны диффундировать из объема жидкости к поверхностному слою, где и прореагируют с молекулами X . Такой диффузионный перенос Y к поверхности частицы можно ожидать в случае частиц большого размера либо в аэрозолях, содержащих высоковязкие жидкости.

Экспериментально измеряемый поток X к поверхности частицы, J_X , выражается в терминах кажущейся вероятности взаимодействия, $\gamma_{X,eff}$: $J_X = \gamma_{X,eff} \omega_X [X]_g / 4$, где ω_X – средняя термическая скорость X в газовой фазе, а $[X]_g$ – концентрация X в этой фазе.

Таким образом, для построения модели нужно получить подходящее выражение для $\gamma_{X,eff}$, добавляя необходимые "сопротивления" для основных лимитирующих процессов. В соответствии с этим методом "сопротивление" для i -го процесса определяется как $1/\Gamma_i$, где Γ_i – нормированная скорость i -го процесса, т.е. отношение потока молекул X к скорости кинетических столкновений с частицей в

предположении сохранения распределения Максвелла-Больцмана вблизи поверхности частицы.

В отсутствие ограничений растворимости общее уравнение для $\gamma_{X,eff}$ с учетом указанных выше процессов можно записать как [14]

$$\frac{1}{\gamma_{X,eff}} = \frac{1}{\Gamma_{X,diff,g}} + \frac{1}{S_X} + \frac{1}{\Gamma_{X,s}} + \frac{1}{\frac{S_X - \alpha_X}{S_X \alpha_X} + \frac{1}{\Gamma_{X,rxn}}} + \frac{1}{\Gamma_{Y,diff,p}} \quad (6)$$

Значения $1/\Gamma$ описывают диффузию в газовой фазе ($\Gamma_{X,diff,g}$), химическую реакцию на поверхности ($\Gamma_{X,s}$), массовую аккомодацию (α_X), химическую реакцию в объеме жидкой фазы ($\Gamma_{X,rxn}$) и диффузию Y в объеме частицы ($\Gamma_{Y,diff,p}$). Они учитывают скорости процессов и градиенты концентраций в газовой фазе, на поверхности раздела фаз и в объеме частицы.

Сопротивление диффузии в газовой фазе, $1/\Gamma_{X,diff,g}$, хорошо описывается эмпирическим уравнением изотермического диффузионного переноса [14]

$$\frac{1}{\Gamma_{X,diff,g}} = \frac{0,75 + 0,283Kn_X}{Kn_X(1 + Kn_X)} \quad (7)$$

где Kn_X – число Кнудсена, определенное как отношение λ_X/R_p , а λ_X – длина свободного пробега молекул X в газовой фазе.

Межфазное "сопротивление" массопереносу X в объем частицы описывается с помощью коэффициента массовой аккомодации, α_X , [13]

$$\frac{1}{\alpha_X} = \frac{1}{S_X} + \frac{k_{X,d}}{S_X k_{X,solv}}$$

или

$$\frac{k_{X,d}}{S_X k_{X,solv}} = \frac{S_X - \alpha_X}{S_X \alpha_X} \quad (8)$$

Для реакции на поверхности между X и Y можно записать следующее уравнение для стационарного состояния процесса [14]

$$\frac{\Gamma_{X,s} \omega_X [X]_g}{4} = \quad (9)$$

$$= k_{X,2,sl} [X]_s [Y]_s = k_{X,2,sl} [X]_g H_{X,s} RTK_{Y,s} [Y]_p,$$

$$\Gamma_{X,s} = \frac{4k_{X,2,sl} H_{X,s} RTK_{Y,s} [Y]_p}{\omega_X} \quad (10)$$

где $k_{X,2,s}$ – константа скорости бимолекулярной реакции на поверхности, $H_{X,s}$ – поверхностный аналог константы Генри для X , $K_{Y,s}$ – константа равновесия между молекулами Y на поверхности и в объеме частицы, $[Y]_p$ – концентрация Y в объеме частицы.

Однако, полное выражение для $\Gamma_{X,s}$ с учетом выражения, приведенного для вероятности взаимодействия между X и Y , протекающего по механизму Лэнгмюра-Хиншельвуда [1, 3], можно записать в виде

$$\Gamma_{X,s} = \frac{4k_{X,2,s}\Gamma_{Y,sat}[Y]_p K_{X,L}}{\omega_X \sigma_X (1 + K_{X,L}[X]_g)(a_Y + [Y]_p)}, \quad (11)$$

где σ_X – площадь, занимаемая на поверхности раздела фаз адсорбированной молекулой X , $K_{X,L}$ – константа адсорбционного равновесия X в уравнении адсорбции Лэнгмюра для процесса газ–поверхность раздела фаз, $\Gamma_{Y,sat}$ и a_Y – постоянные уравнения, описывающего равновесие между молекулами Y на поверхности раздела фаз и в объеме частицы: $[Y]_s = \Gamma_{Y,sat}[Y]_p/(a_Y + [Y]_p)$ [15, 16].

Для поверхностной реакции между X и Y , протекающей по механизму Или-Ридила, т.е. без предварительного образования адсорбционного комплекса X [3], уравнение для $\Gamma_{X,s}$ значительно упрощается

$$\Gamma_{X,s} = \frac{4k_{X,2,s}\Gamma_{Y,sat}[Y]_p}{\omega_X (a_Y + [Y]_p)}. \quad (12)$$

Одновременная химическая реакция между X и Y и диффузия газа X в объеме жидкой фазы сферической частицы описывается в стационарном состоянии следующим уравнением диффузии, включающим дополнительный член для химической реакции в объеме частицы [17]

$$D_{X,p} \nabla^2[X](r) - k_{X,2,p}[X](r)[Y]_p = 0 \quad (13)$$

или в сферических координатах

$$\frac{d^2[X](r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d[X](r)}{dr} - \frac{k_{X,2,p}[X](r)[Y]_p}{D_{X,p}} = 0. \quad (14)$$

Аналитическое решение этого уравнения, описывающее зависимость концентрации X в частице от его радиального положения и концентрации Y в частице, получено, например, в [17]

$$[X](r) = [X]_{Rp} \frac{R_p \sinh(r/l_X)}{r \sinh(R_p/l_X)}, \quad (15)$$

где

$$l_X = \sqrt{\frac{D_{X,p}}{k_{X,2,p}[Y]_p}}. \quad (16)$$

Параметр l_X называется диффузионно-реакционной длиной и представляет собой глубину проникновения сольватированного X до его реакции с Y в объеме частицы.

Используя закон Фика для потока X на поверхность частицы

$$J_X = -D_{X,g} \left(\frac{d[X](r)}{dr} \right)_{r=R_p} = \frac{\Gamma_{X,rxn} \omega_X [X]_g}{4}, \quad (17)$$

можно получить полное выражение для $\Gamma_{X,rxn}$ [13, 14]

$$\Gamma_{X,rxn} = \frac{4H_X RT}{\omega_X} \sqrt{D_{X,p} k_{X,2,p} [Y]_p} \times \left[\coth\left(\frac{R_p}{l_X}\right) - \frac{l_X}{R_p} \right]. \quad (18)$$

В этом уравнении $D_{X,p}$ – коэффициент молекулярной диффузии X в объеме частицы, H_X – константа Генри для X в объеме частицы, т.е. отношение его концентрации в объеме к парциальному давлению паров в газовой фазе над поверхностью частицы и $k_{X,2,p}$ – константа скорости бимолекулярной химической реакции между X и Y в объеме частицы.

На рис. 3 показано, как влияют на величину $\Gamma_{X,rxn}$ радиус частиц, R_p и диффузионно-реакционная длина, l_X .

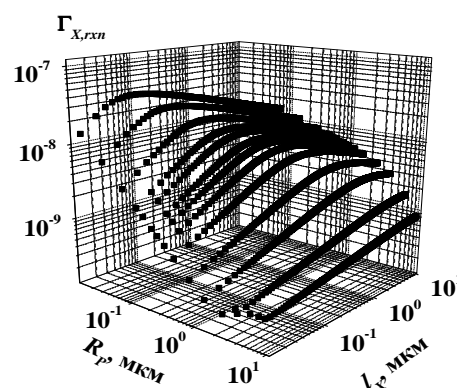


Рис. 3. Обратное сопротивление одновременной диффузии и реакции в объеме жидкой фазы частицы, $\Gamma_{X,rxn}$, как функция радиуса частиц, R_p , и диффузионно-реакционной длины, l_X

В расчетах использованы следующие значения параметров: $H_X RT = 0,25$, $\omega_X = 3,0 \times 10^4 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, $D_{X,p} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, а произведение $k_{X,2,p} \times [Y]_p$ варьировалось от 0,01 до 60 с^{-1} . Видно, что эффективность процесса растет при снижении размера жидких частиц. Она также увеличивается при возрастании величины l_X в частицах микронного размера, однако для частиц субмикронного размера может наблюдаться обратная зависимость.

В случае быстрой химической реакции в объеме частицы молекулы X будут диффундировать на глубину, гораздо меньшую, чем радиус частицы, т.е. реакция будет протекать в приповерхностном слое частицы. Если диффузия молекул Y в этом реакционном диапазоне достаточно медленная, то можно ожидать снижение скорости реакции вследствие снижения концентрации Y в этом диапазоне. Уравнение для обратного "сопротивления" реакции, когда диффузия в объеме частицы намного медленнее, чем его химическая реакция с X , получено в [14]

$$\Gamma_{Y,diff,p} = \frac{8D_{Y,p}[Y]_{p,0}}{R_p[X]_g \omega_X} \sum_{i=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{iD_{Y,p}\pi^2 t}{R_p^2}\right). \quad (19)$$

Это уравнение значительно упрощается, если предположить линейный концентрационный профиль Y в объеме частицы, т.е. $[Y]_p(r) = [Y]_{p,0}(1 - r/R_p)$, где $[Y]_{p,0} = [Y]_p(r=0)$

$$\Gamma_{Y,diff,p} \approx \frac{16D_{Y,p}[Y]_p}{[X]_g \omega_X R_p}. \quad (20)$$

Рассмотрим случаи ограничения общей скорости реакции конкретными составляющими ее процессами.

1. Быстрая реакция в объеме частицы лимитируется диффузией X в газовой фазе и/или массовой аккомодацией X . Это условие выполняется при $\Gamma_{X,rxn} \gg \alpha_X \gg \Gamma_{X,S}$. Тогда из уравнения (6) следует, что

$$\gamma_{X,eff} = \left(\frac{1}{\Gamma_{X,diff}} + \frac{1}{\alpha_X} \right)^{-1}. \quad (21)$$

Поток X из газовой фазы к поверхности частицы, J_X , в кинетическом режиме ($Kn_X \gg 1$) не зависит от размера частицы, тогда как в непрерывном режиме ($Kn_X \ll 1$) он обратно пропорционален ее радиусу.

2. Скорость общей реакции определяется реакцией на поверхности раздела фаз. Это может быть следствием высокой реакционной способности центров на поверхности раздела газ-жидкость либо более высокой концентрации реагента Y на поверхности раздела фаз по сравнению с его содержанием в объеме частицы (высокие значения Гиббсова поверхностного избытка). В этом случае $\gamma_{X,eff} = \Gamma_{X,S}$ (уравнения (11), (12)).

3. Общая скорость процесса лимитируется реакцией в объеме частицы при малой диффузионно-реакционной длине, $R_p \gg l_X$. В этом случае реакция между X и Y происходит в тонком слое глубиной l_X ниже поверхности частицы. При $R_p \gg l_X$ $\coth(R_p/l_X) \rightarrow 1$, и величина $\gamma_{X,eff}$ выражается как

$$\gamma_{X,eff} = \Gamma_{X,rxn} = \frac{4H_X RT}{\omega_X} \sqrt{D_{X,p} k_{X,2,p} [Y]_p}. \quad (22)$$

4. Общая скорость процесса лимитируется реакцией в объеме частицы при высокой диффузионно-реакционной длине, $l_X \gg R_p$. При $l_X \gg R_p$ $\coth(R_p/l_X) \rightarrow l_X/R_p + R_p/3l_X$. В этом случае X быстро заполняет объем частицы в соответствии с своим значением H_X , и величина $\gamma_{X,eff}$ определяется как

$$\gamma_{X,eff} = \Gamma_{X,rxn} = \frac{4k_{X,2,p} R_p H_X RT [Y]_p}{3\omega_X}. \quad (23)$$

Соотношение поверхностной и объемной реакций X в частицах аэрозолей. Для того чтобы определить относительную эффективность поверхностных и объемных процессов, необходимо рассмотреть влияние различных физико-химических факторов на отношение обратных "сопротивлений" поверхностных процессов, $\Gamma_{X,S}$ (уравнения (11), (12)) к обратному "сопротивлению" объемного процесса, $\Gamma_{X,rxn}$ (уравнение (18)).

Если предположить, что механизм реакции между X и Y не изменяется при переходе от поверхностного к объемному процессу, то константы скорости бимолекулярной реакции в объеме частицы, $k_{X,2,p}$, и на поверхности раздела фаз, $k_{X,2,s}$, связаны следующим соотношением

$$k_{X,2,p} = k_{X,2,s} \delta, \quad (24)$$

где δ – толщина межфазного слоя ($\sim 15 \text{ \AA}$ [18]).

Обозначив $\zeta_{X,s/p} = \Gamma_{X,S} / \Gamma_{X,rxn}$, получим для этого отношения следующее выражение для поверхностной реакции, протекающей по механизму Лэнгмюра-Хиншельвуда

$$\zeta_{X,s/p} = \frac{K_{X,L} \Gamma_{Y,sat}}{\delta \sigma_X H_X l_X RT (1 + K_{X,L} [X]_g) (a_Y + [Y]_p)} \times \frac{1}{\coth(R_p / l_X) - l_X / R_p} \quad (25a)$$

Из полученного отношения следует, что вклад поверхностного процесса будет снижаться по мере увеличения концентрации X в газовой фазе и возрастания его константы Генри. Так как $\alpha_X = k_{X,so}/k_{X,ls}$, $K_{X,L} = \sigma_X k_{X,a}/k_{X,d}$ и $H_X RT = k_{X,a} k_{X,so} / (k_{X,d} k_{X,ls})$, то при $K_{X,L} [X]_g \ll 1$ получим следующее соотношение для $\zeta_{X,s/p}$ как функции коэффициента массовой аккомодации либо коэффициентов массопереноса X с поверхности раздела фаз газ-жидкость в жидкую фазу и обратно

$$\zeta_{X,s/p} = \frac{k_{X,ls} \Gamma_{Y,sat}}{\delta k_{X,so} l_X (a_Y + [Y]_p) (\coth(R_p / l_X) - l_X / R_p)} = \frac{\Gamma_{Y,sat}}{\delta \alpha_X l_X (a_Y + [Y]_p) (\coth(R_p / l_X) - l_X / R_p)}, \quad (25b)$$

где $k_{X,a}$ – константа скорости адсорбции X на поверхности раздела фаз и $k_{X,ls}$ – коэффициент массопереноса X из объема жидкой фазы к поверхности раздела фаз.

Из уравнения (25б) видно, что вклад поверхностного процесса снижается с возрастанием α_X , коэффициента массовой аккомодации X .

При обычных атмосферных условиях, например, для O_3 на поверхности жидких частиц, $K_{X,L} [X]_g \ll 1$ и величина $\Gamma_{X,S}$ (и, соответственно, $\zeta_{X,s/p}$) не зависит от $[X]_g$. Поскольку в реальных атмосферных условиях выполняется также условие $a_Y \gg [Y]_p$, то уравнение (25a) можно упростить до

$$\zeta_{X,s/p} = \frac{f}{\coth(R_p / l_X) - l_X / R_p}, \quad (26)$$

где

$$f = \frac{K_{X,L} \Gamma_{Y,sat}}{\delta \sigma_X H_X RT l_X a_Y}. \quad (27)$$

При сравнении эффективности поверхностной реакции, протекающей по механизму Или-Ридила, с объемной реакцией выражение для параметра f упрощается

$$f = \frac{\Gamma_{Y,sat}}{\delta H_X RT l_X a_Y}. \quad (28)$$

Как показывают наши оценки, для взаимодействия O_3 с содержащими связи $C=C$ ненасыщенными органическими соединениями, растворенными в жидких водных частицах, величина f составляет 1670. При расчетах использованы следующие значения параметров: $[Y]_p = 1 \mu M$, $D_{X,p} = 1 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $k_{X,2,p} = 1,0 \times 10^5 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $\delta = 15 \text{ \AA}$, $\Gamma_{Y,sat} = 1,0 \times 10^{14} \text{ молекул}^{-1} \cdot \text{см}^2$, $\sigma_X(O_3) = 0,17 \text{ нм}^2$, $H_X(O_3) = 0,011 \text{ М} \cdot \text{атм}^{-1}$ (298 К), $K_{X,L}(O_3) = 1,0 \times 10^{-16} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1}$, $[X]_g(O_3) = 1,0 \times 10^{13} \text{ молекул} \cdot \text{см}^{-3}$ [15, 16, 18, 19].

На рис. 4 приведены построенные в логарифмических координатах зависимости отношения $\zeta_{X,s/p}$ от радиуса частиц жидких аэрозолей, R_p , при возрастании значений f на 4 порядка.

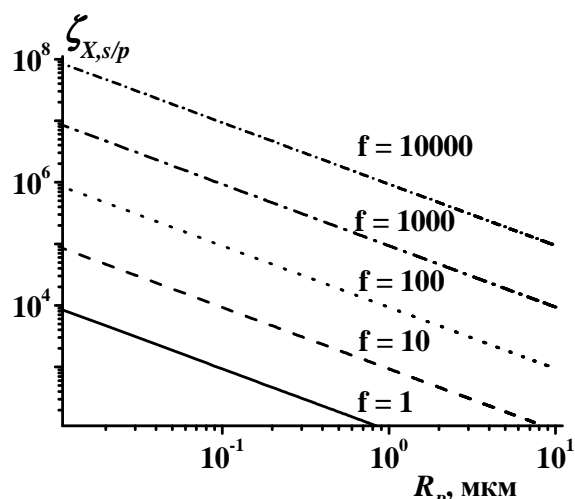


Рис. 4. Зависимость отношения вкладов поверхностной к объемной реакции в общую скорость процесса от радиуса частиц жидких аэрозолей при различных значениях параметра f

Видно, что вклад поверхностного механизма в общую кинетику процесса становится преобладающим для жидких частиц супер- и субмикронного размера. Можно полагать, что для атмосферных наночастиц ($R_p \ll 0,1 \mu m$) этот механизм взаимодействия является доминирующим в случае молекул X , слабо растворимых в воде или органических жидкостях, но способных к образованию прочных адсорбционных комплексов на поверхности раздела фаз газ-жидкость.

Если для слабо растворимого в воде озона с константой Генри, $H_X = 0,011 \text{ М} \cdot \text{атм}^{-1}$ и NO_2 ($0,011 \text{ М} \cdot \text{атм}^{-1}$) вклад поверхностного процес-

са в их удаление за счет взаимодействия с жидкими частицами аэрозолей может быть доминирующим, то другие важные окислители тропосферы гораздо лучше растворимы в воде: HO ($25 \text{ M}\cdot\text{атм}^{-1}$), HO_2 ($2,0 \times 10^3 \text{ M}\cdot\text{атм}^{-1}$), H_2O_2 ($7,4 \times 10^4 \text{ M}\cdot\text{атм}^{-1}$), NO_3 ($2,1 \times 10^5 \text{ M}\cdot\text{атм}^{-1}$), N_2O_5 (∞) [20]. Поэтому для них следует ожидать существенное влияние объемной реакции на общую скорость процесса.

Так, если величины вероятности взаимодействия радикала HO_2 с сухими частицами $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и NaCl , γ_{eff} , ниже 0,05, то с влажными частицами этих солей они составляют 0,15 и 0,10 соответственно [21].

Установить, протекает ли взаимодействие газов с частицами аэрозолей на поверхности или в объеме жидкости, можно, исследуя кинетику взаимодействия с жидкими и идентичными замороженными частицами при условии слабой температурной зависимости величины $\gamma_{\text{X,eff}}$. Кинетика взаимодействия радикала NO_3 с частицами твердых и жидких органических соединений изучена в [22]. Органические жидкости включали алканы, алкены, спирт и карбоновые кислоты с сопряженными и несопряженными двойными связями. Вероятности взаимодействия с частицами этих органических жидкостей варьируются в пределах $1,4 \times 10^{-3}$ – $1,5 \times 10^{-2}$. Эти вероятности с *n*-гексадеканом и *n*-октановой кислотой снижаются в пять раз при замораживании жидкостей. Такое поведение объяснено реакциями в объеме органических жидкостей и на их поверхности. Для остальных жидкостей замораживание не приводит к изменению вероятности взаимодействия, что авторы связывают с протеканием реакции в верхних слоях органического субстрата и непрерывным обновлением их поверхности за счет испарения и/или мобильности, подтвержденным оценками диффузионно-реакционной длины и константами Генри для радикала NO_3 в этих жидкостях. Таким образом, еще одним фактором, определяющим отношение $\zeta_{\text{X,s/p}}$, является диффузионно-реакционная длина, l_{X} . Это следует как из приведенных экспериментальных данных, так и из полученного соотношения (25а) для $\zeta_{\text{X,s/p}}$.

В [23] приведены результаты измерений вероятности взаимодействия для гидролиза N_2O_5 на частицах аэрозолей малоновои и азелаиновой кислот субмикронного размера, ге-

нерированных в проточном аэрозольном реакторе в зависимости от величины ОВ, фазы аэрозоля, парциального давления N_2O_5 и размера частиц. Для твердой малоновои кислоты $\gamma_{\text{eff}} < 0,001$, и это значение растет до 0,03 с увеличением величины ОВ до 50–70%. Обнаружено также возрастание γ_{eff} с ростом размера частиц малоновои кислоты при ОВ = 50% и обратная зависимость γ_{eff} от парциального давления N_2O_5 . Авторы попытались определить, какой механизм (поверхностный или объемный) преобладает для этого процесса, однако нашли аргументы в пользу обоих процессов. Используя приведенные в [23] экспериментальные данные, мы оценили величину l_{X} для этого процесса ($\sim 48 \text{ нм}$) и по уравнению (18) рассчитали зависимость γ_{eff} от радиуса частиц аэрозолей при ОВ = 50%, приведенную на рис 5.

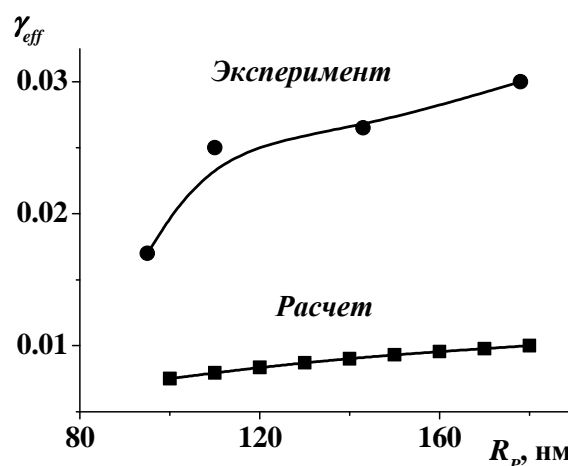


Рис. 5. Теоретическая (для объемного механизма) и экспериментальная зависимости вероятности взаимодействия N_2O_5 с частицами аэрозолей малоновои кислоты от среднего взвешенного по поверхности радиуса частиц при ОВ = 50%. Экспериментальные данные из [23]

Видно, что уравнение (18) предсказывает рост γ_{eff} с увеличением размера частиц, что и наблюдается в эксперименте, однако рассчитанные значения γ_{eff} оказываются в 2–3 раза ниже экспериментальных. С другой стороны, установленная авторами [23] обратная зависимость γ_{eff} от парциального давления газа, $[X]_g$, (в данном случае N_2O_5) и линейная зависимость γ_{eff} от содержания воды в частицах аэрозолей малоновои кислоты, $[Y]_p$, характерны для поверхностных реакций, протекающих по механизму Лэнгмюра-Хиншельвуда [1] (уравнение (11)). Подстановка эксперимен-

тальных данных из [23] в уравнение для вероятности взаимодействия по этому механизму (уравнение (4) в [1]) с учетом уравнения (24) из настоящей работы приводит к значению константы адсорбционного равновесия Лэнгмюра для N_2O_5 на поверхности обводненной органической частицы, $K_x \sim 5 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1}$, которое находится в обычном диапазоне изменения этой константы для адсорбированных газов. Таким образом, можно полагать, что скорость данного процесса определяется реакцией N_2O_5 на поверхности газ–жидкость либо в приповерхностном слое жидкости.

Прямые доказательства протекания поверхностной реакции при озонолизе олеата натрия в частицах водного аэрозоля, содержащего NaCl, получены в [24]. Величина $\gamma_{x,eff}$ снижается от $5,0 \times 10^{-5}$ до $1,0 \times 10^{-5}$ при возрастании отношений смеси O_3 в газовой фазе от 0,2 до $5,5 \text{ млн}^{-1}$. Рассчитанная по уравнению (11) константа адсорбционного равновесия Лэнгмюра на поверхности пленки олеата (3,2% по весу в водном растворе), $K_{x,L} = 4,0 \times 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1}$, находится в диапазоне изменения констант адсорбционного равновесия O_3 с полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ) на поверхности твердых частиц. Полученные величины $\gamma_{x,eff}$ для этой системы ниже на порядок и более, чем найденные для толстых пленок олеиновой кислоты или ее капель, что объяснено авторами [24] малой толщиной мономолекулярной пленки олеата на поверхности раствора соли ($\sim 2 \text{ нм}$) по сравнению с диффузионно-реакционной длиной ($l_x \sim 10\text{--}20 \text{ нм}$). Очевидно, что представление о диффузионно-реакционной длине не имеет отношения к этому процессу. Для него доказан механизм поверхностной реакции Лэнгмюра-Хиншельвуда, и возможным объяснением полученных низких значений $\gamma_{x,eff}$ является невыгодная конформация олеата на поверхности раздела фаз газ/жидкость, при которой двойная связь менее реакционноспособна из-за обращения в сторону водного раствора либо из-за связывания с ионами в растворе.

Фазовый состав атмосферных частиц может также варьироваться в результате взаимодействия с летучими примесями, что приводит к изменению вероятности взаимодействия, $\gamma_{x,eff}$. Так, в [25] приведены результаты исследова-

ния кинетики озонолиза частиц аэрозолей смесей олеиновой (ОК) и стеариновой (СК) кислот ОК/СК при изменении отношения состава этих частиц от 0/100 до 100/0% по весу. Электронно-микроскопическими методами показано, что до реакции с O_3 частицы смеси ОК/СК в диапазоне от 100/0 до 60/40 являются жидкими, тогда как после озонолиза частицы состава от 75/25 до 60/40 изменяют форму и затвердевают. При этом СК в частицах образует иглы. Для частиц состава 75/25, 60/40 и большего содержания СК наблюдается начальное быстрое снижение содержания ОК при низких экспозициях озона и отсутствие дальнейшего убывания ОК при высоких экспозициях O_3 . Величина $\gamma_{x,eff}$, определенная по расходу ОК, снижается линейно от $1,25 \times 10^{-3}$ до $6,0 \times 10^{-4}$ при изменении состава частиц от 100/0 до 60/40, тогда как при составе 50/50 значение $\gamma_{x,eff}$ падает до $1,5 \times 10^{-4}$ и в дальнейшем не изменяется при возрастании содержания СК. Эти факты объяснены [25] существованием смешанных частиц (вплоть до состава 60/40) как пересыщенных жидкостей, в которых ОК быстро реагирует с O_3 ; блокировкой значительного количества ОК при затвердевании СК в ее кристаллической структуре и недоступностью этой ОК для реакции с O_3 , а также сопровождающим кристаллизацию СК образованием полупроницаемого геля, содержащего жидкую ОК, но с более низкой реакционной способностью, обусловленной малым значением коэффициента диффузии O_3 в геле. Все это демонстрирует значительное влияние фазового состава атмосферных частиц, их морфологии и химического состава на реакционную способность по отношению к летучим примесям.

Доказательства протекания преимущественного поверхностного озонирования монодисперсных частиц ОК получены в [26] путем сравнения профилей снижения ее концентрации в зависимости от экспозиции озона ($[O_3]_g \times t$), а также зависимости концентрации ее метилового эфира от этого параметра с кинетическими уравнениями, выведенными для случаев быстрой и медленной диффузии O_3 в объем частиц, реакции O_3 на поверхности частиц и реакции, ограниченной диффузией кислоты либо ее эфира в частице. Оказалось, что для ОК наблюдается линейная зависимость в координатах $\ln [Y]_p$ от $[O_3]_g \times t$, что согласуется

с кинетикой поверхностной реакции, тогда как для ее метилового эфира наблюдается линейная зависимость $\sqrt{[Y]_p}$ от $[O_3]_g \times t$, справедливая для реакции, ограниченной диффузией O_3 в объеме частицы. Найденные различия в кинетике взаимодействия кислоты и ее эфира объяснены [26] жесткой квазисмектической структурой частиц кислоты, в которой ее молекулы связаны водородными связями друг с другом, что препятствует проникновению O_3 в объем частиц, и отсутствием таких ассоциатов в случае частиц метилолеата.

Предсказываемое на основании уравнений (25а,б) возрастание вклада поверхностных реакций в общую скорость процесса при снижении размера атмосферных частиц также подтверждается выполненными в [27] расчетами с использованием кинетической модели MAGIC 2.0. Установлено, что снижение радиуса водных частиц, содержащих NaCl, приводит к возрастанию выхода Cl_2 в поверхностной реакции иона Cl^- с радикалом OH. Вклад поверхностного механизма также значителен для процесса окисления иона Vg^- озоном в водных частицах, тогда как реакция Vg^- с радикалом OH происходит главным образом в объеме частиц.

Прямые экспериментальные данные преимущественного протекания бимолекулярной реакции на поверхности воздух/вода по сравнению с объемным процессом приведены в [28]. Показано, что константа скорости отрыва атома водорода от молекулы этанола анион-радикалом Cl_2^- на поверхности раздела фаз воздух/вода почти в два раза превышает константу скорости этого процесса в объеме водного раствора.

В соответствии с уравнением (25а) можно ожидать значительный вклад процессов на границе раздела фаз жидкость/газовая фаза в общую скорость гетерогенных превращений с участием водных аэрозолей. Это вероятно для молекул газов X , которым может быть более выгодным адсорбироваться на поверхности раздела фаз (высокие значения $K_{X,L}$), чем подвергаться полной сольватации в объеме раствора, т.к. такая сольватация может привести к разрушению сетки молекул воды, связанных водородными связями. Этот же аргумент применим и к нелетучим молекулам Y на поверхности (высокие значения $\Gamma_{Y,sat}$).

Так, показано, что гетерогенные реакции таких газов, как SO_2 , NH_3 с ионами гидроксо-

ния и взаимодействие $ClONO_2$ с HCl происходят непосредственно в межфазном регионе [29]. Эти газы, демонстрирующие высокую реакционную способность на поверхности раздела фаз газ-вода, склонны к образованию стабильных ионных пар на поверхности за счет их гидролиза, например, $HSO_3^- H^+$ из SO_2 и $NH_4^+ OH^-$ из NH_3 .

Квантовохимические расчеты энергетики радикала HO_2 в присутствии сферических водных кластеров $(H_2O)_{20}$ указывают на преимущественное связывание радикала с внешней поверхностью сферы, а не в ее объеме [30].

В [31] экспериментально определены относительные (стандарт – метанол) эффективности прилипания изопропанола, ацетона, ацетальдегида, муравьиной кислоты, бензола, триметиламина и этилена к большим (несколько сотен молекул) кластерам воды, и показано, что эти молекулы адсорбируются на поверхности кластеров и не проникают в их объем.

Образование слабого комплекса SO_2 на поверхности воды (в отличие от CO_2) доказано в [32] методом колебательной спектроскопии.

Результаты измерений поверхностного натяжения водных растворов многих органических спиртов и кислот демонстрируют, что связывание этих соединений с молекулами воды на поверхности раздела фаз становится все более выгодным с ростом длины алифатической цепочки этих соединений [29].

Показано, что взаимодействие молекул нафталина из газовой фазы с поверхностью раздела фаз воздух/вода капель микронного размера гораздо сильнее, чем предсказываемое на основании констант равновесия объем воды-воздух [33]. Снижение размера капель, температуры и добавки поверхностно-активных веществ (ПАВ) приводит к возрастанию этого взаимодействия.

Для тяжелых поляризуемых анионов (бромид, иодид, азид, тиоцианат) характерно концентрирование в поверхностном слое их водных растворов в отличие от более легких, слабо поляризуемых ионов F^- , находящихся полностью в объеме жидкости [34].

Из приведенных данных следует, что вероятность протекания реакций многих летучих примесей X с частицами атмосферных аэрозолей на поверхности раздела фаз газ-

жидкость в присутствии большого количества воды на поверхности либо с частицами гидрозолей может быть значительно выше, чем в объеме водного слоя частиц. Кроме того, вследствие сегрегации тяжелых анионов Br^- и Γ , а также больших органических молекул из объема жидкости к поверхностному слою частиц, реакции летучих примесей с ними также более вероятны в этом слое. Экспериментальные результаты и данные моделирования таких процессов подтверждают этот вывод [35].

Образование органических соединений галогенов в реакциях с участием морских аэрозолей. Сегрегация анионов Br^- и Γ , на поверхности раздела фаз воздух/вода из объема воды и соответствующее обогащение этих ионов в морских аэрозолях субмикронного размера позволяет объяснить протекание многих реакций в морском пограничном слое, в частности образование различных галогенсодержащих соединений.

Относительные факторы обогащения ионов в субмикронных морских аэрозолях по сравнению с их содержанием в морской воде составляют 17,7 для пары Γ/Cl^- и 5,2 для Γ/Br^- [36]. О еще больших факторах обогащения соединений йода в частицах морских аэрозолей (от 100 до 10000) по сравнению с морской водой сообщается в [37].

Известно также, что океан является значительным источником органического углерода в атмосфере ($8 \text{ Тг} \cdot \text{год}^{-1}$) в результате прямой эмиссии обогащенных органическими веществами морских аэрозолей и образования вторичных аэрозолей, обусловленного эмиссией из океана летучих органических соединений и их последующих реакций окисления и конденсации в частицы [38, 39]. Большинство этих органических соединений в океанских аэрозолях обладают значительной поверхностной активностью (длинноцепочечные спирты, альдегиды, жирные кислоты, их эфиры, аминокислоты, пептиды) и адсорбируются на поверхности раздела воздух/вода. Таким образом, на поверхности водных частиц морских аэрозолей присутствуют в значительных количествах анионы тяжелых галогенов и органические вещества, что создает условия для абиогенного синтеза молекулярных галогенов и галогенуглеводородов в результате термических и фотохимических

гетерогенных реакций с участием этих частиц.

Так, присутствие в фоновой тропосфере дополнительных 4 трлн^{-1} соединений молекулярного брома нельзя объяснить его эмиссией из известных природных источников. Хотя реакции окисления ионов Br^- и Cl^- с озоном в водных частицах очень медленные, они легко образуют ионы IBr_2^- и ICl_2^- в присутствии Γ и озона [36]. Быстрая реакция O_3 с Γ приводит к образованию иодноватистой кислоты HOI , которая затем легко реагирует с Br^- и Cl^- с образованием IBr_2^- and ICl_2^- и последующим разложением на газообразные Br_2 , Cl_2 , и иона Γ в водной фазе частиц.

Ранее полагали, что CH_3I , являющийся главным источником соединений йода в атмосфере, образуется в биохимических реакциях океанских макроводорослей, фитопланктона и бактерий. В [40] показано, что их доля не превышает нескольких процентов, тогда как основным источником является его фотохимическое образование в верхнем слое океана ($5,3\text{--}18,6 \text{ Гмоль} \cdot \text{год}^{-1}$).

Как следует из [41], между массой частиц аэрозолей, возникших в результате пыльных бурь в Сахаре, и концентрацией CH_3I в атмосфере над Канарскими островами и над Атлантическим океаном существуют устойчивые корреляции. Инкубация этих аэрозолей в морской воде в темновых условиях в присутствии ионов Fe^{3+} приводит к образованию CH_3I и CH_2Cl_2 , однако механизм процесса остается неизвестным [42]. Ранее эмиссия CH_3Br и CH_3I из почв была объяснена одноэлектронным окислением содержащихся в них гуминовых ионов Fe^{3+} с участием ионов Br^- и Γ , и этот механизм подтвержден в лабораторных условиях [43].

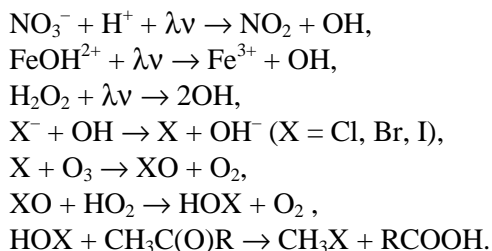
CH_3Cl , образующийся из природных источников, ответственен за более, чем 20% разрушения стратосферного озона. Известные источники объясняют только 75% его эмиссии в атмосферу. Показано [44], что пектин, распространенный в растительности, легко реагирует с ионами Cl^- при умеренных температурах с образованием CH_3Cl .

Для объяснения значительных концентраций CH_3Br , наблюдаемых в пограничном атмосферном слое Арктики весной в период эпизодов обеднения поверхностного озона, в [45] предложен абиотический фотохимический

ский источник его образования, включающий взаимодействие радикала CH_3O_2 с радикалом BrO и с атомами Br , приводящее к образованию CH_3Br , O_3 и O_2 . Оценки показывают, что мощность этого источника в тропосфере может достигать 40 килотонн CH_3Br в год.

Образование CH_2I_2 , CH_2IBr , CH_2ICl , CHBr_3 , CH_3Br , CH_3I , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ и 1- $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ в воздухе Арктики объяснено в [46] взаимодействием кислот HOBr и HOI с органическими морскими аэрозолями на поверхности снега и морского льда. Получение галогеналканов в таких галоформных реакциях подтверждено наблюдением образования CH_3 и CH_2I_2 при взаимодействии суррогата органического вещества морского происхождения – фульвово́й кислоты с HOI .

Образование галогеналканов в фотохимических гетерогенных процессах на поверхности морских аэрозолей может быть также связано с протеканием следующей цепочки реакций, инициированной радикалом OH , получающимся при облучении солнечным светом жидких частиц аэрозолей, содержащих перекись водорода, ионы FeOH^{2+} и NO_3^- [47],



Таким образом, взаимодействие органического вещества на поверхности морских аэрозолей с галогеноватистыми кислотами, генерированными в фотохимических реакциях с участием ионов галогенидов либо ионов железа (III), в присутствии этих ионов может приводить к образованию галогенорганических соединений. Приведенные выше термические и фотохимические пути образования галогенуглеводородов позволяют объяснить установленные нами высокие коэффициенты обогащения галогенуглеводородов в воздухе, содержащемся в пробах льда, отобранных вдоль профиля ледника в прибрежной Западной Антарктике, по сравнению с их содержанием в атмосфере (60 (CH_3Cl), 230 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$), 110 ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$), 20 (CH_3Br), 25 (CH_2Br_2), 360 (CHBr_3), 1900 (CH_3I), 6800 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$) и 600 ($\text{CH}_2=\text{CHI}$)) [48, 49].

ВЫВОДЫ

Рассмотрено влияние относительной влажности воздуха на кинетику взаимодействия летучих примесей с компонентами атмосферных аэрозолей, и предложены соотношения между вероятностью взаимодействия, $\gamma_{\text{X,eff}}$ и величиной OB , описывающие экспериментальные зависимости для различных систем. Для процессов, скорость которых возрастает при увеличении OB , чувствительность скорости реакции к изменению OB возрастает при увеличении реакционной способности сухой поверхности компонентов тропосферных аэрозолей.

Для описания стационарной кинетики взаимодействия газа с нелетучим реагентом, находящимся в объеме сферической частицы аэрозоля, использована кинетическая модель "сопротивлений". Она учитывает диффузию в газовой фазе к поверхности частицы, термическую аккомодацию газа, химическую реакцию на поверхности, массовую аккомодацию газа с поверхности в объем частицы, протекающие одновременно диффузию и химическую реакцию в объеме частицы и диффузию реагента из объема к поверхности частицы. Также рассмотрены случаи ограничения скорости общего процесса этими отдельными стадиями.

В рамках использованной модели получены выражения для отношения скоростей поверхностной и объемной реакции летучей примеси с реагентом в объеме частицы, и показано, что это отношение возрастает при уменьшении размера атмосферных частиц. Предполагается, что для атмосферных наночастиц ($R_p \ll 0,1$ мкм) поверхностный механизм взаимодействия является доминирующим в случае молекул газа, слабо растворимых в воде или органических жидкостях, но способных к образованию прочных адсорбционных комплексов на поверхности раздела фаз газ–жидкость.

Из анализа процессов на границе раздела фаз газ–вода следует, что вероятность протекания реакций летучих примесей с частицами атмосферных аэрозолей на поверхности раздела фаз газ–жидкость в присутствии большого количества воды на поверхности либо с частицами гидрозоелей может быть значительно выше, чем в объеме водного слоя атмосферных частиц. Кроме того, вследствие сегрегации анионов Br^- , I^- и больших органи-

ческих молекул из объема жидкости к поверхностному слою частиц реакции с ними летучих примесей также более вероятны в этом слое.

Обогащение поверхности водных частиц морских аэрозолей анионами тяжелых галогенов и органическим веществом создает условия для абиогенного синтеза молекулярных галогенов и галогенуглеводородов в результате термических и фотохимических гетерогенных реакций с участием этих частиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Богилло В.И.* Кинетика реакций летучих примесей с поверхностью компонентов атмосферных аэрозолей // *Химия, физика и технология поверхности*. – 2009. – № 15. – С. 4–14.
2. *Pokrovskiy V.A., Bogillo V.I., Dabrowski A.* Adsorption and chemisorption of organic pollutants on the solid aerosols surface // *Adsorption and its Application in Industry and Environmental Protection* / Ed. A. Dabrowski. – Amsterdam: Elsevier, 1999. – P. 571–634.
3. *Богилло В.И.* Влияние состава минеральных аэрозолей на кинетику гетерогенного стока летучих примесей из атмосферы // *Химия, физика и технология поверхности*. – 2010. – Т. 1, № 1. – С. 36–47.
4. *Богилло В.И.* Влияние морфологии частиц атмосферных аэрозолей на кинетику их взаимодействия с летучими примесями // *Химия, физика и технология поверхности*. – 2010. – Т. 1, № 2. – С. 148–160.
5. *Xu C., Koel B.E.* Adsorption kinetics on chemically modified or bimetallic surfaces // *J. Chem. Phys.* – 1994. – V. 100, N 1. – P. 664–670.
6. *Yu J.C., Ming C.Z., Li W.H. et al.* Atmospheric heterogeneous reaction of acetone: adsorption and desorption kinetics and mechanisms on SiO₂ particles // *Chin. Sci. Bull.* – 2008. – V. 53, N 7. – P. 1004–1010.
7. *Gustafsson R.J., Orlov A., Griffiths P.T. et al.* Reduction of NO₂ to nitrous acid on illuminated titanium dioxide aerosol surfaces: implications for photocatalysis and atmospheric chemistry // *Chem. Commun.* – 2006. – V. 37. – P. 3936–3938.
8. *Davis M.E., Davis R.J.* Fundamentals of Chemical Reaction Engineering. – New York: McGraw-Hill Science, 2003. – 368 p.
9. *Liu Y., Cain J.P., Wang H. et al.* Kinetic study of heterogeneous reaction of deliquesced NaCl particles with gaseous HNO₃ using particle-on-substrate stagnation flow reactor approach // *J. Phys. Chem. A.* – 2007. – V. 111, N 40. – P. 10026–10043.
10. *Liu Y., Gibson E.R., Cain J.P. et al.* Kinetics of heterogeneous reaction of CaCO₃ particles with gaseous HNO₃ over a wide range of humidity // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – V. 112, N 7. – P. 1561–1571.
11. *Vlasenko A., Sjogren S., Weingartner E. et al.* Effect of humidity on nitric acid uptake to mineral dust aerosol particles // *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* – 2005. – V. 5, N 6. – P. 11821–11860.
12. *Park J.-H.* An experimental study of OH uptake by surfaces of tropospheric importance under dry and wet conditions // PhD Thesis in chemistry, Massachusetts Institute of Technology, USA. – 2008. – 170 p.
13. *Hanson D.R.* Surface-specific reactions on liquids // *J. Phys. Chem.* – 1997. – V. 101, N 25. – P. 4998–5001.
14. *Worsnop D.R., Morris J.W., Shi Q. et al.* A chemical kinetic model for reactive transformations of aerosol particles // *Geophys. Res. Lett.* – 1996. – V. 29, N 20. – P. 57–60.
15. *Donaldson S.J., Anderson D.* Adsorption of atmospheric gases at the air-water interface. 2. C₁–C₄ alcohols, acids, and acetone // *J. Phys. Chem. A.* – 1999. – V. 103, N 7. – P. 871–876.
16. *Strey R., Viisanen Y., Aratono M. et al.* On the necessity of using activities in the Gibbs equation // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – V. 103, N 43. – P. 9112–9116.
17. *Danckwerts P.V.* Adsorption and simultaneous diffusion and chemical reaction into particles of various shapes and into falling drops // *Trans. Faraday Soc.* – 1951. – V. 47. – P. 1014–1023.
18. *Girardet C., Toubin C.* Molecular atmospheric pollutant adsorption on ice: a theoretical survey // *Surf. Sci. Rep.* – 2001. – V. 44, N 7–8. – P. 159–238.
19. *Shiraiwa M., Garland R.M., Poschl U.* Kinetic double-layer model of aerosol surface chemistry and gas-particle interactions (K2-SURF): degradation of polycyclic aromatic

- hydrocarbons exposed to O₃, NO₂, H₂O, OH and NO₃ // *Atmos. Chem. Phys.* – 2009. – V. 9. – P. 9571–9586.
20. *Jacob D.J.* Chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxymonosulfate // *J. Geophys. Res.* – 1986. – V. 91, N 9. – P. 9807–9826.
21. *Taketani F., Kanaya Y., Akimoto H.* Kinetics of heterogeneous reactions of HO₂ radical at ambient concentration levels with (NH₄)₂SO₄ and NaCl aerosol particles // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – V. 112, N 11. – P. 2370–2377.
22. *Moise T., Talukbar R.K., Frost G.J. et al.* Reactive uptake of NO₃ by liquid and frozen organics // *J. Geophys. Res.* – 2002. – V. 107, N 1–2. – P. 4014–4022.
23. *Thornton J.A., Braban C.F., Abbatt J.P.D.* N₂O₅ hydrolysis on sub-micron aerosols: the effect of relative humidity, particle phase, and particle size // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2003. – V. 5. – P. 4593–4603.
24. *McNeill V.F., Wolfe G.M., Thornton J.A.* The oxidation of oleate in submicron aqueous salt aerosols: evidence of a surface process // *J. Phys. Chem. A.* – 2007. – V. 111, N 6. – P. 1073–1083.
25. *Katrib Y., Biskos G., Buseck P.R. et al.* Ozonolysis of mixed oleic-acid/stearic-acid particles: reaction kinetics and chemical morphology // *J. Phys. Chem. A.* – 2005. – V. 109, N 48. – P. 10910–10919.
26. *Hearn J.D., Lovett A.J., Smith G.D.* Ozonolysis of oleic acid particles: evidence for surface reaction and secondary reactions involving Criegee intermediates // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005. – V. 7. – P. 501–511.
27. *Thomas J.L., Jimenez-Aranda A., Finlayson-Pitts B.J. et al.* Gas-phase molecular halogen formation from NaCl and NaBr aerosols: when are interface reactions important? // *J. Phys. Chem. A.* – 2006. – V. 110, N 5. – P. 1859–1867.
28. *Strekowski R.S., Remorov R., George Ch.* Direct kinetic study of the reaction of Cl₂⁻ radical anions with ethanol at the air-water interface // *J. Phys. Chem. A.* – 2003. – V. 107, N 14. – P. 2497–2504.
29. *Reid J.P., Sayer R.M.* Heterogeneous atmospheric aerosol chemistry: laboratory studies of chemistry on water droplets // *Chem. Soc. Rev.* – 2003. – V. 32, N 2. – P. 70–79.
30. *Shi Q., Balair S.D., Francisco J.S. et al.* On the interactions between atmospheric radicals and cloud droplets: a molecular picture of the interface // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* – 2003. – V. 100, N. 17. – P. 9686–9690.
31. *Ahmed M., Apps C.J., Hughes C. et al.* Adsorption of organic molecules on large water clusters // *J. Phys. Chem. A.* – 1997. – V. 101. – P. 1250–1253.
32. *Tarbutck T.L., Richmond G.L.* Adsorption and reaction of CO₂ and SO₂ at a water surface // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128, N 10. – P. 3256–3267.
33. *Raja S., Valsaraj K.T.* Adsorption and transport of gas-phase naphthalene on micron-size fog droplets in air // *Environ. Sci. Technol.* – 2004. – V. 38, N 3. – P. 763–768.
34. *Petersen P.B., Saykally R.J.* On the nature of ions at the liquid water surface // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 2006. – V. 57. – P. 333–364.
35. *Knipping E.M., Lakin M.J., Foster K.L. et al.* Experiments and simulations of ion-enhanced interfacial chemistry on aqueous NaCl aerosols // *Science.* – 2000. – V. 288. – P. 301–306.
36. *Enami S.; Vecitis C.D.; Cheng J. et al.* Iodide-mediated gaseous ozone oxidation of aerosol bromide and chloride as a possible source of gaseous marine halogens // *J. Phys. Chem. A.* – 2007. – V. 111. – P. 8749–8752.
37. *McFiggans G., Plane J.M.C., Allan B.J. et al.* A modelling study of iodine chemistry in the marine boundary layer // *J. Geophys. Res.* – 2000. – V. 105, N 11. – P. 14371–14385.
38. *O'Dowd C., de Leeuw G.* Marine aerosol production: A review of the current knowledge // *Philos. Trans. R. Soc. A.* – 2007. – V. 365. – P. 1753–1774.
39. *Spracklen D.V., Arnold S.R., Sciare J. et al.* Globally significant oceanic source of organic carbon aerosol // *Geophys. Res. Lett.* – 2008. – V. 35. – doi: 10.1029/2008GL033359.
40. *Richter U.* Factors influencing methyl iodide production in the ocean and its flux to the atmosphere // PhD Thesis. – Christian-Albrechts University, Kiel, Germany, 2004. – 117 p.
41. *Williams J., Gros V., Atlas E. et al.* Possible evidence for a connection between methyl iodide emissions and Saharan dust // *J. Geophys. Res. Atmos.* – 2007. – V. 112. – doi: 10.1029/2005JD006702.
42. *Batsaikhan A.* Reactive organic species on natural dust // PhD Thesis. – Ruprecht-Karls

- University, Heidelberg, Germany, 2007. – 101 p.
43. *Keppeler F., Eiden R., Nirdan V. et al.* Halocarbons produced by natural oxidation processes during degradation of organic matter // *Nature*. – 2000. – V. 403. – P. 298–301.
44. *Hamilton J.T.G., McRoberts W.C., Keppeler F. et al.* Chloride methylation by plant pectin: an efficient environmentally significant process // *Science* – 2003. – V. 301. – P. 206–209.
45. *Wingenter O.W., Sive B.C., Blake D.R. et al.* Unexplained enhancement of CH₃Br in the Arctic and sub-Arctic lower troposphere during TOPSE spring 2000 // *Geophys. Res. Lett.* – 2003. – V. 30, N 22. – doi: 10.1029/2003GL018159.
46. *Carpenter L.J., Hopkins J.R., Jones C.E. et al.* Abiotic source of reactive organic halogens in the Sub-Arctic atmosphere? // *Environ. Sci. Technol.* – 2005. – V. 39. – P. 8812–8816.
47. *Vione D., Maurino V., Minero C. et al.* Photochemical reactions in the tropospheric aqueous phase and on particulate matter // *Chem. Soc. Rev.* – 2006. – V. 35. – P. 441–453.
48. *Bogillo V.I., Bazylevska M.S., Borchers R.* Past and future for ozone-depleting halocarbons in Antarctic environment // *Role of interfaces in environmental protection* / Ed. S. Barany. – Dordrecht: Kluwer Acad. Publ. – 2003. – P. 161–168.
49. *Богилло В.И., Борхерс Р., Базилевская М.С.* Влияние глобального потепления на содержание летучих органических примесей и их сток в леднике о. Галиндез, Антарктика // *Материалы гляциологических исследований*. – 2007. – Вып. 102. – С. 127–134.

Поступила 13.08.2010, принята 20.12.2010

Вплив фазового вмісту атмосферних аерозолів на кінетику їх взаємодії з леткими домішками

В.І. Богилло

*Інститут геологічних наук Національної академії наук України
Відділ геології та геоекології Антарктики
вул. Олеся Гончара 55Б, Київ 01054, Україна, vbog@carrier.kiev.ua*

Розглянуто вплив відносної вологості повітря на кінетику взаємодії летких домішок з компонентами атмосферних аерозолів. Запропоновано співвідношення між вірогідністю взаємодії та величиною відносної вологості, що представляють відповідні експериментальні залежності для різних систем. Для опису взаємодії газу з нелетким реагентом, що знаходиться в об'ємі сферичної рідкої частинки аерозолю, використано кінетичну модель "опорів", і розглянуто випадки обмеження швидкості загального процесу його окремими стадіями. Отримано вирази для відношення швидкостей поверхневої та об'ємної реакції леткого домішку з реагентом в об'ємі частинки та показано, що це відношення зростає при зменшенні розміру атмосферних частинок.

Influence of Phase Composition of Atmospheric Aerosols on the Interaction Kinetics with Volatile Impurities

V.I. Bogillo

*Institute of Geological Sciences of National Academy of Sciences of Ukraine
Department of Antarctic Geology and Geoecology
55B Oles' Gonchar Street, Kyiv 01054, Ukraine*

The influence of relative humidity of the air on the interaction kinetics of volatile impurities with components of atmospheric aerosols is described. The relations between uptake coefficients and relative humidity value are proposed to describe the experimental dependences for different systems. The kinetic "resistances" model was used to describe the stationary interaction kinetics of gas with nonvolatile reactant lying in the volume of spherical particle. The limiting cases for overall rate by the individual processes are studied. The expressions are derived for ratio of surface to volume reaction rates. The ratio increases as the size of the atmospheric particle drops.