

## ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ ВОЗДУХА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ ПРИМЕСЕЙ МЕЖДУ ПОВЕРХНОСТЬЮ ТВЕРДЫХ АЭРОЗОЛЕЙ И АТМОСФЕРОЙ

В.И. Богилло, М.С. Базилевская

*Институт геологических наук Национальной академии наук Украины  
ул. Олесь Гончара, 55Б, Киев, 01054, Украина, vbog@carrier.kiev.ua*

*Для описания зависимости коэффициента распределения летучих органических примесей в системе поверхность атмосферной частицы/воздух при изменении относительной влажности воздуха использована теория полимолекулярной адсорбции из бинарной смеси газов. Получено эмпирическое соотношение для оценки параметров этой зависимости на основании теплот адсорбции воды, примесей на поверхности частиц и теплот их испарения. Предложенные уравнения адсорбции на дискретно-неоднородной поверхности материалов по свободным энергиям адсорбции примесей и количественное соотношение «структура – активность» между свободными энергиями адсорбции примесей на поверхности компонентов минеральных частиц и дескрипторами структуры молекул примесей позволяют удовлетворительно описать зависимость коэффициента распределения многих примесей при изменении относительной влажности воздуха в области ее высоких значений на основании коэффициентов, полученных для поверхностей сухого материала и воды.*

### Введение

Пары воды являются главной газовой составляющей атмосферы Земли после азота и кислорода, и их содержание значительно варьируется в зависимости от температуры воздуха, высоты над уровнем моря и характера подстилающей поверхности планеты. Поскольку обычно относительная влажность воздуха (*ОВ*) составляет от 40 до 90%, то ее влияние на характер распределения летучих органических и неорганических примесей (ЛП) между атмосферными частицами, подстилающими поверхностями (почвы, растительность, обнаженные горные породы) и воздухом представляет большое значение для гетерогенной химии атмосферы. Кроме того, этот эффект необходимо учитывать при описании распределения ЛП между почвами и воздухом и последующего испарения ЛП из почв в атмосферу.

Увеличение величины *ОВ* или значения  $p/p_L$  воды ( $p$  – парциальное давление, а  $p_L$  – давление насыщенных паров воды при данной температуре атмосферы  $T$ ), в соответствии с представлениями полимолекулярной теории адсорбции, должно приводить к частичному либо полному покрытию поверхности частицы одним или несколькими слоями адсорбированной воды. При таких условиях молекулы ЛП могут следующим образом взаимодействовать с атмосферными частицами:

- а) адсорбироваться на сухих центрах поверхности частицы;
- б) адсорбироваться на поверхности пленки предварительно адсорбированной воды;
- в) растворяться в объеме пленки адсорбированной воды.

С учетом этих трех механизмов и предполагая их аддитивность в общем процессе равновесного распределения, можно записать следующее уравнение масс-баланса для коэффициента распределения ЛП в системе частицы/воздух, нормированного на удельную адсорбционную площадь поверхности частиц

$$K_P = K_{WA} V_W / S_A + K_{MA} (1 - \theta_W) + K_{IA} \theta_W, \quad (1)$$

где  $K_P$ ,  $K_{WA}$ ,  $K_{MA}$  и  $K_{IA}$  – коэффициенты распределения ЛП в системах частицы/воздух, объем воды/воздух, сухая поверхность частиц/воздух и поверхность воды/воздух,  $\theta_W$  – доля поверхности частиц, занятая водой,  $V_W/S_A$  – отношение объема воды в частицах к площади поверхности частиц,  $S_A$  – удельная адсорбционная площадь поверхности частиц.

При малых величинах  $OB$  и низком значении  $V_W$  вкладом процесса растворения можно пренебречь и при  $K_{MA} \gg K_{IA}$  возрастание  $OB$  должно приводить к увеличению  $\theta_W$  и к снижению  $K_P$ . Как правило, этот коэффициент распределения ЛП снижается при возрастании величины  $OB$  или содержания воды в твердой матрице. Такая закономерность была установлена экспериментально для распределения органических ЛП между различными почвами и газовой фазой [1 - 4], а также для ЛП между компонентами атмосферных аэрозолей – кварцем [5, 6], кальцитом, мусковитом [6], Na- и Ca-каолинитом, Ca-бентонитом [7],  $\alpha$ - $Al_2O_3$  [8, 9],  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ ,  $CaCO_3$  [10], NaCl,  $KNO_3$ ,  $NH_4Cl$ ,  $(NH_4)_2SO_4$  [11],  $TiO_2$  [8 - 12], MgO,  $SnO_2$ ,  $SiO_2$  [8] и воздухом. Этот эффект вызван экранированием высокоэнергетичных адсорбционных центров поверхности минералов, оксидов металлов и неорганических солей сильно полярными молекулами воды. Поскольку поверхность воды хуже адсорбирует органические ЛП по сравнению с сухой поверхностью этих материалов, то увеличение доли поверхности воды в общей поверхности частицы вызывает снижение значения  $K_P$  для органических ЛП, которые менее полярны по сравнению с водой. Дальнейшее возрастание содержания воды на поверхности при увеличении значения  $OB$  может приводить к преобладанию абсорбционного механизма распределения ЛП над адсорбционным. Однако такой эффект не обнаруживается даже при увеличении  $OB$  до 97%. Только в [2] было обнаружено снижение величины  $K_P$  для трихлорэтилена при достижении на поверхности почв до 5 молекулярных слоев воды и постоянство либо слабое возрастание  $K_P$  при насыщении поверхности 32 слоями воды.

Зависимости значений  $\ln K_P$  различных органических ЛП на поверхности кварца [5], различных глинистых минералов [7], неорганических солей [11] и оксидов металлов [9] от величин  $OB$  в интервале  $OB$  30 – 90% описываются следующим эмпирическим соотношением

$$\ln K_P = E + C \times OB, \quad (2)$$

где  $E$  и  $C$  – постоянные для данных ЛП и твердого материала.

Экстраполяция значений  $K_P$ , вычисленных из этой зависимости к величине  $OB = 100\%$  приводит к значениям  $K_P$ , совпадающим с коэффициентами распределения  $K_{IA}$ , найденными для ЛП в системе поверхность воды/газовая фаза [13]. Исключением из изученных ЛП являются метанол и муравьиная кислота, для которых в силу их высоких величин  $K_{WA}$  и малых объемов молекул предполагается значительный вклад абсорбционного механизма в их распределение частицы/газовая фаза при высоких значениях  $OB$ . С другой стороны, экстраполяция этих зависимостей для ЛП к  $OB = 0$  приводит к значениям  $K_P = \exp(E)$ , которые оказались на порядок и ниже, чем  $K_P$ , найденные для сухой поверхности частиц. Это объясняется криволинейностью зависимости  $\ln K_P$  от  $OB$  в интервале  $0 \leq OB \leq 30\%$  [5].

Аналогичная линейная зависимость  $\ln K_P$  от  $OB$  получена и для адсорбции ЛП на поверхности  $TiO_2$  [12], почвы [4], кварца, известняка и глинистых минералов [6]. Однако в [3] обнаружено линейное снижение  $\ln K_P$  при возрастании величины  $\ln OB$  в интервале  $10\% \leq OB \leq 50\%$ , тогда как в [2] получена нелинейная зависимость  $\log K_P$  от содержания воды в почвах  $\omega$  и предложено ее линеаризовать в координатах  $\log K_P$  от  $\exp(-\omega)$ .

Хотя постоянные уравнения (2) были вычислены для большого числа ЛП на поверхности различных твердых тел, в литературе отсутствует объяснение их

зависимости от природы поверхности раздела фаз и физико-химических характеристик ЛП. Поэтому, в настоящей работе рассмотрены возможные объяснения изменения постоянных уравнения (2) в зависимости от этих характеристик и предложены количественные соотношения «структура – активность» для описания зависимости постоянных уравнения (2) от дескрипторов структуры молекул ЛП и адсорбционных центров поверхности твердых материалов.

### Результаты и их обсуждение

Наиболее простым подходом к количественному описанию влияния величины  $OB$  на коэффициенты распределения ЛП между частицами и воздухом является использование уравнений теории полимолекулярной адсорбции из смеси газов, разработанной Хиллом [14]. Если предположить, что концентрация (и соответствующее парциальное давление) ЛП ( $A$ ) в воздухе намного ниже, чем паров воды, то уравнение, связывающее их коэффициент распределения с относительным давлением паров воды,  $p_{(H_2O)} / p_{L(H_2O)} = OB/100$ , можно записать в виде

$$K_P = K_{P(H_2O=0)} \left[ \frac{1 + (C_{H_2O} / C_A - 1) p_{(H_2O)} / p_{L(H_2O)}}{1 + (C_{H_2O} - 2) p_{(H_2O)} / p_{L(H_2O)} - (C_{H_2O} - 1) (p_{(H_2O)} / p_{L(H_2O)})^2} \right], \quad (3)$$

где  $K_{P(H_2O=0)}$  – коэффициент распределения в отсутствие воды,  $C_A$  и  $C_{H_2O}$  – константы уравнения БЭТ для ЛП и для воды, соответственно.

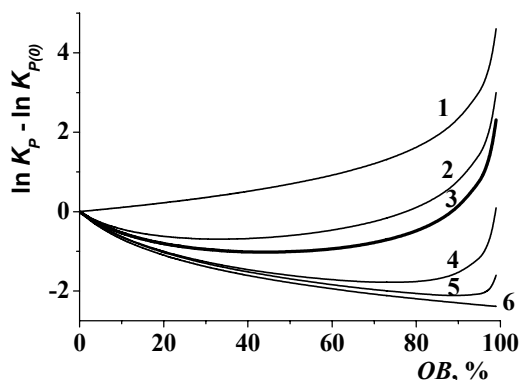
При малых значениях  $p_{(H_2O)} / p_{L(H_2O)}$  уравнение БЭТ переходит в уравнение Лэнгмюра для конкурентной адсорбции из смеси газов и, когда  $p_{(H_2O)} \gg p_{(A)}$ , то

$$K_P = K_{P(H_2O=0)} \left[ \frac{1}{1 + C_{H_2O} p_{(H_2O)} / p_{S(H_2O)}} \right]. \quad (4)$$

Таким образом, основными параметрами, определяющими зависимость  $K_P$  от  $OB$  являются константы уравнения БЭТ,  $C_A$  и  $C_{H_2O}$  ( $C_i$ ) в уравнении (3) и константа  $C_{H_2O}$  в уравнении (4). Константа  $C_i$ , согласно [14], равна

$$C_i = \frac{a_1 v_2}{a_2 v_1} \exp\left(\frac{Q_{1,i} - Q_{L,i}}{RT}\right) \cong \exp\left(\frac{Q_{1,i} - Q_{L,i}}{RT}\right), \quad (5)$$

где  $a_1$  и  $a_2$  – коэффициенты конденсации, а  $v_1$  и  $v_2$  – частоты колебаний молекулы  $i$  в направлении, перпендикулярном к поверхности в первом и втором адсорбированных слоях,  $Q_{1,i}$  – мольная изостерическая теплота адсорбции  $i$  в первом слое,  $Q_{L,i}$  – мольная теплота конденсации  $i$ .



**Рис. 1.** Зависимости логарифма относительного коэффициента распределения частица/воздух от относительной влажности воздуха: рассчитанные по модели Хилла при  $C_{H_2O} = 10$  и следующих значениях  $C_A$ : 1 – 1, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 100, 5 – 1000; 6 – по модели Лэнгмюра при  $C_{H_2O} = 10$ .

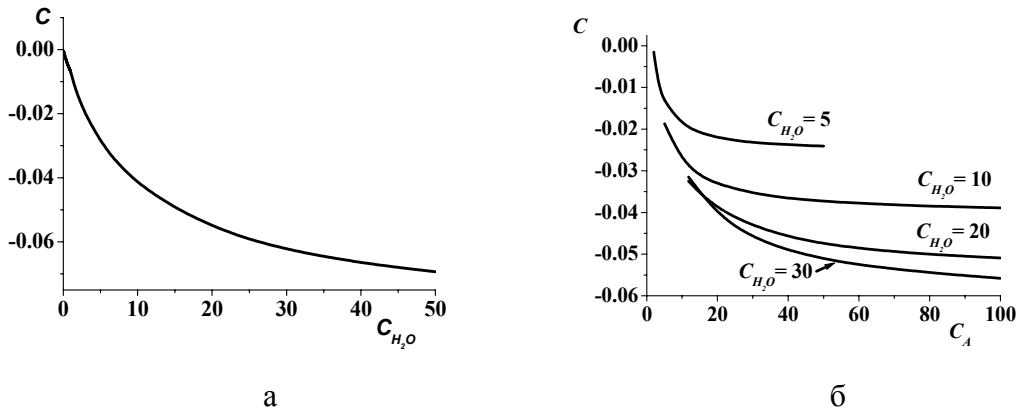
Таким образом, в первом приближении, величина наклона зависимости  $\ln K_P$  от  $OB$  должна зависеть от разности теплот адсорбции и конденсации ( $Q_{1,i} - Q_{L,i}$ ) ЛП и воды.

В [6] изучена адсорбция 7 органических ЛП (н-алканы  $C_6 - C_8$ , толуол, смесь пара- и мета-ксилола, этилбензол, метилэтилкетон) и воды на поверхности кварцевого песка, известняка и глины, определены константы уравнения адсорбционного равновесия БЭТ на сухой поверхности этих материалов и зависимости коэффициентов распределения от значения  $OB$  в интервале изменения  $OB = 0 - 50\%$ . Установлено, что эта зависимость описывается экспоненциальным уравнением (2). Значения  $C_{H_2O}$  изменяются от 7,1 до 36,3, а  $C_A$  – от 7,1 до 1094 при 298 К.

На рис. 1 приведены зависимости логарифма относительного коэффициента распределения частица/воздух от относительной влажности воздуха: рассчитанные по уравнениям (3) и (4) при различных значениях  $C_A$ . Видно, что при  $C_A \geq C_{H_2O}$  наблюдается снижение  $\ln K_P$  с ростом  $OB$  до определенного минимума, а затем последующее возрастание  $\ln K_P$ , тогда как при  $C_A \gg C_{H_2O}$  зависимости, рассчитанные по уравнениям Хилла и Лэнгмюра близки. Минимальное значение  $\ln K_P$  наблюдается при следующей величине  $OB$  ( $OB > 0$ )

$$OB_{\min} = \frac{-1 \pm \sqrt{1 - (C_{H_2O} + C_{H_2O}/C_A)(C_{H_2O} - C_A)/C_A(C_{H_2O} - 1)}}{0,01(C_{H_2O}/C_A - 1)}. \quad (6)$$

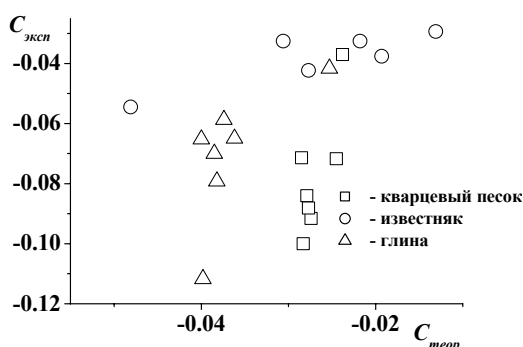
Подстановка полученных в [6] значений  $C_{H_2O}$  в уравнение (4) приводит к снижению  $K_P$  с ростом  $OB$  и в ограниченном диапазоне изменения  $OB$  (например, от 5 до 35%, что составляет обычный диапазон применения уравнения БЭТ для расчета емкости адсорбированного монослоя) зависимость  $\ln K_P$  от  $OB$  можно аппроксимировать прямой, из которой определяется постоянная  $C$ . Зависимость таким образом рассчитанных значений этой постоянной от величины  $C_{H_2O}$  в уравнении Лэнгмюра приведена на рис. 2а. Видно, что она экспоненциально снижается с ростом величины  $C_{H_2O}$ .



**Рис. 2.** Зависимости постоянной  $C$  от  $C_{H_2O}$  в рамках модели конкурентной адсорбции Лэнгмюра (а) и  $C$  от  $C_A$  при различных  $C_{H_2O}$  в рамках модели конкурентной адсорбции Хилла (б). Значения  $C$  рассчитаны из наклонов зависимостей  $\ln K_P$  от  $OB$  в интервале  $0 \leq OB \leq 30\%$ .

На рис. 2б приведены зависимости постоянной  $C$  от  $C_A$  при различных значениях  $C_{H_2O}$ , рассчитанных, как и в предыдущем случае, но по уравнению (3). Видно, что величина  $C$  снижается с ростом  $C_A$  и  $C_{H_2O}$ . Таким образом, рост теплот адсорбции воды и ЛП на поверхности частиц должен вызывать рост постоянной  $C$  в уравнении (2).

На рис. 3. приведена зависимость постоянных  $C$ , определенных экспериментально в [6], от вычисленных по уравнению (3) с использованием констант  $C_A$  и  $C_{H_2O}$ , найденных в этой работе. Видно, что уравнение (3) предсказывает тот же порядок величины  $C$ , что и найденный экспериментально ( $C_{\text{экс}} = -0,027 \pm 0,020 + (1,19 \pm 0,63)C_{\text{теор}}$ ,  $R = 0,409$ ), однако наклон этих зависимостей различен для кварца (10,0), известняка (0,56) и глины (2,22). Найденные из эксперимента значения постоянной  $C$  уравнения (2) изменяются в зависимости от природы адсорбируемых органических ЛП от 0,0308 до 0,0450 для кварца [5], от 0,0177 до 0,0559 для различных глинистых минералов [7], от 0,0130 до 0,0297 для неорганических солей [11] и от 0,0103 до 0,0261 для оксидов металлов и  $\text{CaCO}_3$  [9].



**Рис. 3.** Зависимость постоянной  $C$  уравнения (2) для адсорбции ЛП на поверхности кварцевого песка, известняка и глины из [6] от вычисленных по уравнению (3).

Полученные нами результаты численного моделирования показали, что постоянные  $C$  и константы  $C_A$  и  $C_{H_2O}$  связаны следующим эмпирическим соотношением

$$C = -(0,0048 + 0,00021C_{H_2O}) \ln C_A - 0,008, \quad (7)$$

которое удовлетворительно описывает изменение  $C$  при вариации  $C_A$  и  $C_{H_2O}$  в указанном диапазоне  $OB$ . Зависимость между постоянными, рассчитанными по соотношению (7) ( $C_{\text{теор}}$ ) и по уравнению (3) ( $C_{\text{расч}}$ ) приведена на рис. 4. Видно, что наблюдается удовлетворительное согласие ( $R = 0,965$ ) между этими постоянными. Таким образом, применение теории полимолекулярной адсорбции из бинарной смеси газов позволяет удовлетворительно предсказать изменение коэффициента распределения ЛП в системе частица/воздух при изменении величины  $OB$  воздуха в зависимости от теплот адсорбции воды и органических ЛП на поверхности частиц.

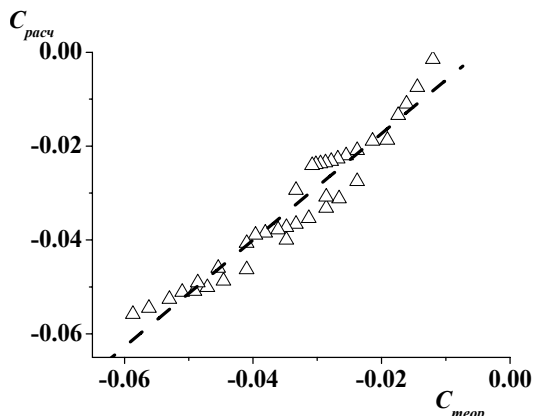
Однако расчеты по уравнению (3) выполнены в области изменения  $OB$  от 5 до 35%, т. е. в области вблизи либо ниже заполнения адсорбированного монослоя воды на поверхности твердых частиц, тогда как соотношение (2) справедливо, напротив, в диапазоне изменения  $OB$  от 30 до 90%, в котором происходит заполнение поверхности тремя и выше слоями воды и где, как следует из рис. 1, такая зависимость в рамках теории БЭТ не выполняется, если не выполняется условие  $C_A \gg C_{H_2O}$ . Кроме того, в рамках теории БЭТ на все слои воды, начиная со 2-го, адсорбционная активность центров поверхности твердого материала не влияет и их стабильность зависит только от значения  $Q_L$  адсорбата. Поэтому необходимо рассмотреть и этот диапазон заполнения поверхности частиц водой.

Возможны два варианта поведения воды на поверхности твердых тел при высоких значениях  $OB$ . Можно предположить, что при полимолекулярной адсорбции воды происходит рост островков воды на поверхности твердого материала и площадь поверхности этих островков прямо пропорциональна значению  $OB$ , однако остальная доля поверхности твердого тела не смачивается водой. Если предположить, что общая

поверхность материала является дискретно-неоднородной по свободной энергии адсорбции ЛП, то можно записать следующее соотношение между коэффициентом распределения соединения  $A$ ,  $K_{P(TOT)}$  и значением  $OB$

$$\ln K_{P(TOT)} = \ln K_{P(0)} + (\ln K_{P(H_2O)} - \ln K_{P(0)}) \cdot \kappa \cdot OB, \quad (8)$$

где  $K_{P(0)}$  и  $K_{P(H_2O)}$  – коэффициенты распределения на сухой поверхности частиц и на поверхности воды, а  $\kappa$  – коэффициент между долей поверхности частиц, заполненной водой, и значением  $OB$ .



**Рис. 4.** Зависимость между постоянными  $C$  уравнения (2), рассчитанными по соотношению (7) ( $C_{теор}$ ) и вычисленными с применением уравнения (3) ( $C_{расч}$ ).

Возможна и другая интерпретация для этого механизма – конденсация воды в межглобульном пространстве порошка твердого материала либо в мезо- и микропорах твердых частиц и снижение доли «островков» сухого материала над заполняющимся пространством воды при увеличении  $OB$ . Если свободная энергия адсорбции ЛП в межглобульном пространстве или в порах не сильно отличается от таковой на плоской поверхности материала, то зависимость значения  $K_{P(TOT)}$  от  $OB$  также можно описать с помощью соотношения (8).

В [15, 16] показано, что процессы адсорбционного равновесия различных органических ЛП между поверхностью различных твердых и жидких материалов в области Генри и газовой фазой удовлетворительно описываются следующим количественным соотношением «структура – активность» (КССА)

$$-\Delta G_A = K_G \cdot \alpha_e + \alpha_{S(G)} \cdot \Sigma \beta_2^H + \beta_{S(G)} \cdot \Sigma \alpha_2^H + \zeta_G, \quad (9)$$

где  $\Delta G_A = -RT \cdot \ln(K_P)$  – изменение свободной энергии примеси при ее распределении между аэрозольной и газовой фазами,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\alpha_e$  – молекулярная деформационная поляризуемость примеси,  $\Sigma \alpha_2^H$  и  $\Sigma \beta_2^H$  – эффективные кислотность и основность примеси при образовании водородной связи, определенные из данных газо-жидкостной хроматографии (шкала Абрахама [17]), константа  $K_G$  характеризует среднюю поляризуемость адсорбционных центров поверхности частиц аэрозолей, константы  $\alpha_{S(G)}$  и  $\beta_{S(G)}$  определяют средние кислотность и основность центров поверхности в водородной связи с адсорбируемой примесью, а величина  $\zeta_G$  зависит от выбранного термодинамического стандартного состояния процесса распределения и размерности  $K_P$ .

Уравнение (8) совпадает с уравнением (2) при  $E = \ln K_{P(0)}$ ,  $C = 0,01(\ln K_{P(H_2O)} - \ln K_{P(0)})$  и  $\kappa = 0,01$ . Если выполняется первое условие ( $E = \ln K_{P(0)}$ ), то для рассчитанных из зависимостей  $\ln K_{P(TOT)}$  от  $OB$  значений  $-RTE$  для серии ЛП должно наблюдаться КССА (9) с коэффициентами  $K_G$ ,  $\alpha_{S(G)}$  и  $\beta_{S(G)}$ , характерными для сухих поверхностей твердых тел. Выполненный нами анализ таких зависимостей привел к КССА с коэффициентами, представленными в табл. 1. Рассчитанные нами значения коэффициентов  $K_G$  для сухой поверхности аналогичных материалов составляют 0,9 (Силохром), 1,3 (пирогенный

SiO<sub>2</sub>), 1,2 (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 2,2 (Цеолит 13X) и 3,0 (Цеолит 5A) [15,16]. Значения α<sub>S(G)</sub> для поверхности этих сухих материалов изменяются в ряду: Цеолит 5A(74,0) > Цеолит 13X (61,0) > пирогенный SiO<sub>2</sub> (41,0) > γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (40) > Силохром (28,0), тогда как коэффициенты β<sub>S(G)</sub>, варьируются, как: Цеолит 5A (34,0) ≈ Цеолит 13X (34,0) > пирогенный SiO<sub>2</sub> (27,0) > Силохром (1,0) [15,16]. Из сравнения данных таблицы с коэффициентами K<sub>G</sub>, α<sub>S(G)</sub> и β<sub>S(G)</sub>, полученными нами для поверхностей сухих материалов [15, 16] следует, что расчет по уравнению (9) на основании значений ln K<sub>p</sub>, экстраполированных к OB = 0 приводит к коэффициентам, близким к таковым для сухих материалов.

**Таблица 1.** Коэффициенты КССА:  $-RTE = K_G \alpha_e + \alpha_{S(G)} \Sigma \beta_2^H + \beta_{S(G)} \Sigma \alpha_2^H + \zeta_{(G)}$  и их коэффициенты множественной корреляции, R<sub>I</sub>

Материал	K <sub>G</sub>	α <sub>S(G)</sub>	β <sub>S(G)</sub>	ζ <sub>G</sub>	R <sub>I</sub>
	кДж моль <sup>-1</sup> А <sup>-3</sup>	кДж моль <sup>-1</sup>			
Са-каолинит	1,1±0,2	26±4	37±13	-40±3	0,916
На-каолинит	1,1±0,2	24±3	32±11	-41±3	0,954
Са-морденит	0,4±1,0	32±22		-28±12	0,680
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4±0,3	17±6	10±6	-31±5	0,853
кварц	0,5±0,4	26±7		-28±7	0,828

С другой стороны, в соответствии с уравнением (8), постоянная C связана следующим образом с разностью свободных энергий адсорбции ЛП на поверхности воды и сухого материала

$$100RTC = \Delta G_{A(H_2O)} - \Delta G_{A(H_2O=0)}. \quad (10)$$

Поэтому, можно записать следующее соотношение между постоянной C и коэффициентами КССА для адсорбции серии ЛП на поверхности воды и сухого материала

$$C = -\frac{1}{100RT} [\alpha_e (K_{G(0)} - K_{G(H_2O)}) + \Sigma \alpha_2^H (\beta_{S(0)} - \beta_{S(H_2O)}) + \Sigma \beta_2^H (\alpha_{S(0)} - \alpha_{S(H_2O)}) + \zeta_{G(0)} - \zeta_{G(H_2O)}]. \quad (11)$$

В табл. 2 приведены рассчитанные коэффициенты уравнения (11) для поверхности различных твердых тел. Сравнение этих данных с коэффициентами K<sub>G</sub>, α<sub>S(G)</sub> и β<sub>S(G)</sub>, полученными для твердых оксидов металлов и воды (K<sub>G</sub> = 0,9, α<sub>S(G)</sub> = 24,0 и β<sub>S(G)</sub> = 30,0) [15,16] показывает, что уравнение (11) корректно предсказывает положительные разности K<sub>G(0)</sub> - K<sub>G(H<sub>2</sub>O)</sub> и α<sub>S(0)</sub> - α<sub>S(H<sub>2</sub>O)</sub>, связанные с большей кислотностью и поляризуемостью центров поверхности оксидов металлов по сравнению с водой.

**Таблица 2.** Коэффициенты соотношения (11) для поверхности твердых материалов и коэффициенты множественной корреляции R<sub>I</sub>

Материал	K <sub>G(0)</sub> - K <sub>G(H<sub>2</sub>O)</sub>	β <sub>S(0)</sub> - β <sub>S(H<sub>2</sub>O)</sub>	α <sub>S(0)</sub> - α <sub>S(H<sub>2</sub>O)</sub>	ζ <sub>G(0)</sub> - ζ <sub>G(H<sub>2</sub>O)</sub>	R <sub>I</sub>
	кДж моль <sup>-1</sup> А <sup>-3</sup>	кДж моль <sup>-1</sup>			
Са-каолинит	0,33±0,15	15±8	10,7±2,3	2,5±1,9	0,817
На-каолинит	0,18±0,09	9,6±4,3	9,4±1,3	3,3±1,2	0,944
Са-морденит	0,60±0,52		12,6±11,0	7,2±6,0	0,834
кварц	0,1±0,1		12±2	6,0±2,0	0,915
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,19±0,09	5,0±2,0	3,0±2,0	0,6±1,6	0,744

Таким образом, предложенные КССА (8), (9) и (11) позволяют удовлетворительно описать зависимость значений K<sub>p</sub> для многих органических ЛП от величины OB воздуха

в области ее высоких значений на основании коэффициентов, полученных для поверхностей сухого материала и воды. Рассчитанные из этих зависимостей постоянные  $E$  и  $C$  совместно с известными коэффициентами уравнения (9) для поверхности воды позволяют оценить коэффициенты этого уравнения для центров поверхности компонентов минеральных атмосферных аэрозолей.

### **Выводы**

При использовании теории полимолекулярной адсорбции из бинарной смеси газов, разработанной Хиллом, удастся удовлетворительно предсказать изменение коэффициента распределения летучих органических примесей в системе поверхность атмосферной частицы/воздух при изменении относительной влажности воздуха в зависимости от теплот адсорбции воды и органических примесей на поверхности частиц.

Предложенные уравнения адсорбции на дискретно-неоднородной поверхности материалов по свободным энергиям адсорбции примесей и количественное соотношение «структура – активность» между свободными энергиями адсорбции примесей на поверхности компонентов минеральных частиц и дескрипторами молекул примесей (деформационная поляризуемость, эффективные кислотность и основность молекул примеси при образовании водородной связи в шкале Абрахама) позволяет удовлетворительно описать зависимость коэффициента распределения многих летучих органических примесей в системе поверхность атмосферной частицы/воздух при изменении относительной влажности воздуха в области ее высоких значений на основании коэффициентов, полученных для поверхностей сухого материала и воды.

### **Литература**

1. Spencer W. F., Farmer W. J., Juri W. A. Review: behavior of organic chemicals at soil, air, water interfaces as related to predicting the transport and volatilization of organic pollutants // *Environ. Toxicol. Chem.* – 1982. – V. 1. – P. 17–26.
2. Petersen L. W., Moldrup P., El-Farhan Y. H. et al. The effect of moisture and soil texture on the adsorption of organic vapors // *J. Environ. Qual.* – 1995. – V. 24. – P. 752–759.
3. Steinberg S. S., Schmeltzer J. S., Kremer D. K. Sorption of benzene and trichloroethylene (TCE) on a desert soil: effects of moisture and organic matter // *Chemosphere.* – 1996. – V. 33. – P. 961–980.
4. Garcia-Herruzo F., Rodriguez-Maroto J. M., Garcia-Delgado R. A. Column study of the influence of air humidity on the retention of hydrocarbons on soil // *Chemosphere.* – 2000. – V. 41. – P. 1167–1172.
5. Goss K.-U. Effects of temperature and relative humidity on the sorption of organic vapors on quartz sand // *Environ. Sci. Technol.* – 1992. – V. 26. – P. 2287–2294.
6. Ruiz J., Bilbao R., Murillo M. B. Adsorption of different VOC onto soil minerals from gas phase: influence of mineral, type of VOC, and air humidity. // *Environ. Sci. Technol.* – 1998. – V. 32. – P. 1079–1084.
7. Goss K.-U. Effects of temperature and relative humidity on the sorption of organic vapors on clay minerals // *Environ. Sci. Technol.* – 1993. – V. 27. – P. 2127–2132.
8. Sun C., Berg J. C. Effect of moisture on the surface free energy and acid-base properties of mineral oxides // *J. Chromatogr. A.* – 2002. – V. 969. – P. 59–72.
9. Goss K.-U., Schwarzenbach R. P. Adsorption of a diverse set of organic vapors on quartz,  $\text{CaCO}_3$ , and  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  at different relative humidities // *J. Colloid Interface Sci.* – 2002. – V. 252. – P. 31–41.
10. Goss K.-U., Eisenreich S. J. Adsorption of VOCs from the gas phase to different minerals and a mineral mixture // *Environ. Sci. Technol.* – 1996. – V. 30. – P. 2135–2142.
11. Goss K.-U., Schwarzenbach R. P. Quantification of the effect of humidity on the gas/mineral oxide and gas/salt adsorption of organic compounds // *Environ. Sci. Technol.* – 1999. – V. 33. – P. 4073–4078.



12. Demeestere K., Dewulf J., van Langenhove H. Gas-solid adsorption of selected volatile organic compounds on titanium dioxide Degussa P25 // Chem. Eng. Sci. – 2003. – V. 58. – P. 2255–2267.
13. Roth C., Goss K.-U., Schwarzenbach R. P. Adsorption of a diverse set of organic vapors on the bulk water surface // J. Colloid Interface Sci. – 2002. – V. 252. – P. 21–30.
14. Hill T. L. The theory of multimolecular adsorption from a mixture of gases // J. Chem. Phys. – 1946. – V. 14. – P. 268–275.
15. Bazylevska M.S., Bogillo V.I. Description of air/surface partitioning for volatile organic pollutants in Antarctic environment // Role of Interfaces in Environmental Protection / Ed. S. Varany. – Amsterdam: Kluwer Acad. Publ., 2003. – P. 153–160.
16. Богилло В. И. Адсорбционные равновесия летучих органических соединений на поверхности компонентов атмосферных аэрозолей // Химия, физика и технология поверхности. – 2008. – Вып. 14. – С. 129–139.
17. Abraham M. H. Scales of solute hydrogen bonding: their construction and application to physicochemical and biochemical processes // Chem. Soc. Rev. – 1993. – P. 73–83.

## **ВПЛИВ ВОЛОГОСТІ ПОВІТРЯ НА РОЗПОДІЛ ЛЕТКИХ ДОМІШОК МІЖ ПОВЕРХНЕЮ ТВЕРДИХ АЕРОЗОЛІВ ТА АТМОСФЕРОЮ**

**В.Й. Богилло, М.С. Базилевська**

*Інститут геологічних наук Національної академії наук України  
вул. Олесь Гончара, 55Б, Київ, 01054, Україна, vbog@carrier.kiev.ua*

*Для того, щоб описати залежності коефіцієнта розподілу летких органічних домішок у системі поверхня атмосферної частинки/повітря при зміні відносної вологості повітря застосовано теорію полімолекулярної адсорбції з бінарної суміші газів. Отримано емпіричне співвідношення для оцінки параметрів цієї залежності на підставі теплот адсорбції води, домішок на поверхні частинок і теплот їх випаровування. Запропоновані рівняння адсорбції на дискретно-неоднорідній поверхні матеріалів по вільним енергіям адсорбції домішок і кількісне співвідношення «структура – активність» між вільними енергіями адсорбції домішок на поверхні компонентів мінеральних частинок і дескрипторами структури молекул домішок дозволяють задовільно описувати залежність коефіцієнта розподілу різних домішок при зміні відносної вологості повітря в області її високих значень на підставі коефіцієнтів, отриманих для поверхонь сухого матеріалу та води.*

## **INFLUENCE OF AIR HUMIDITY ON THE PARTITIONING OF TRACE GASES BETWEEN AEROSOL'S SOLID SURFACE AND ATMOSPHERE**

**V.I. Bogillo, M.S. Bazylevska**

*Institute of Geological Sciences of National Academy of Sciences of Ukraine  
55B Olesya Gonchara Str., Kyiv, 01054, Ukraine, vbog@carrier.kiev.ua*

*The Hill's theory of polymolecular adsorption from binary gas mixture was used to describe the dependence of partition coefficient of organic trace gases between atmospheric particulate' surface and air ( $K_p$ ) on the air' relative humidity (RH). An empirical relationship was derived to estimate the parameters of the dependence as a function of the adsorption heats of water and the gas on the particulate surface as well as of their evaporation heats. The proposed expression for adsorption on the discrete heterogeneous surface over the free adsorption energies of the gas and qualitative "structure-activity" relationship (QSAR) between free adsorption energies of the gases on the surface of components of mineral particulates and molecular descriptors of the gases structure makes it possible to describe the dependence of the  $K_p$  value for various gases on the RH in area of its high values with reasonable accuracy on basis of the QSAR' coefficients for dry particulate' surface and water.*