

АДСОРБЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ КОМПОНЕНТОВ АТМОСФЕРНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ

В.И. Богилло

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

Предложены количественные соотношения «структура – активность» (КССА) между свободной энергией, энтальпией адсорбции в области Генри и конечных концентраций на поверхности компонентов атмосферных аэрозолей и молекулярными дескрипторами летучих органических соединений. Показано, что химический состав поверхности оказывает значительное влияние на термодинамику адсорбции этих соединений.

Введение

Если в 70-х годах прошлого века основное внимание в химии атмосферы уделялось кинетике и механизму газофазных фотохимических и термических свободно-радикальных реакций с участием летучих неорганических и органических примесей атмосферы, то, начиная с 1986 г, когда группами Соломон [1] и МакЭлроя [2] были получены веские доказательства разрушения стратосферного озона над Антарктидой весной в результате бимолекулярных химических реакций соединений хлора и брома на поверхности стратосферных облаков, значительное развитие получила гетерогенная химия атмосферы. Так как концентрация минеральных, углеродсодержащих, солевых и органических аэрозолей в тропосфере на порядки превышает их уровень в стратосфере, то существенные эффекты влияния взаимодействия этих аэрозолей с летучими примесями на состав, окислительный потенциал атмосферы, на химический состав и оптические свойства частиц следует ожидать именно в этой части атмосферы.

По оценкам, приведенным в [3], средняя мощность природных источников тропосферных аэрозолей в 2000 г. составляла $5,61 \times 10^9$ т/год, а мощность их антропогенных источников – $1,35 \times 10^8$ т/год. С другой стороны, антропогенная эмиссия летучих органических соединений (ЛОС) достигает $1,3 \times 10^8$ т/год, тогда как биогенная эмиссия ЛОС превосходит ее почти на порядок [4]. В зависимости от давления насыщенных паров ЛОС и их реакционной способности они могут осаждаться на поверхности существующих частиц, окисляться под действием озона, радикалов HO, NO₃, реагировать друг с другом и с продуктами газофазных реакций, образуя олигомеры и полимеры, что в конечном итоге приводит к генерации новых частиц (вторичных органических аэрозолей) в атмосфере до $7,0 \times 10^8$ т/год.

Кроме влияния аэрозолей на климат, состав атмосферы, состояние экосистем и здоровье человека, они также играют важную роль, как переносчики ЛОС в атмосфере, в том числе и таких токсичных, как полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), хлорсодержащие пестициды, полихлордифенилы (ПХД) и полихлордибензодоксины/фураны (ПХДД/Ф). Основной характеристикой, определяющей степень связывания ЛОС аэрозолями, является коэффициент распределения ЛОС в системе частица/воздух, K_p . До сих пор во всех известных компьютерных климатических и

атмосферных глобальных и региональных моделях в их аэрозольном модуле используется следующее уравнение для оценки величины K_p [5, 6]:

$$\log K_p = a \times \log p_L + b \quad (1)$$

где p_L – давление насыщенных паров ЛОС при температуре T , a и b – постоянные, причем $a = -1$ независимо, происходит ли адсорбция ЛОС на поверхности частиц, либо растворение (абсорбция) ЛОС в объеме органического вещества частицы, а постоянная b зависит от концентрации адсорбционных центров на единице поверхности частицы, общей площади поверхности частиц в единице объема воздуха и температуры (механизм адсорбции) и от количества органического вещества в единице объема воздуха, температуры и среднего коэффициента активности ЛОС в органическом веществе (механизм абсорбции).

Хотя уравнение 1 хорошо описывает распределение рядов n -алканов и ПХД между атмосферными частицами и воздухом, оцененные по нему величины K_p для ПАУ и полярных ЛОС оказываются ниже экспериментальных значений K_p на порядок и более. Эту разницу объясняют в литературе артефактами при отборе проб аэрозолей и медленной десорбцией ПАУ и полярных ЛОС из частиц [7].

Необходимо отметить, что уравнение 1 для процесса адсорбции ЛОС получено в предположении линейной изотермы адсорбции Генри, справедливой только для адсорбции из газовой фазы на однородной поверхности в области ее предельно малых заполнений. При этом значение коэффициента Генри совершенно искусственно полагают пропорциональным $1/p_L$, по аналогии с уравнением Рауля для идеальных растворов, а разностью между теплотой десорбции ЛОС с данной поверхности и теплотой его испарения пренебрегают. Так как состав атмосферных аэрозолей является чрезвычайно химически неоднородным, то можно ожидать также существенную неоднородность как их поверхности (внутренние смеси), так и поверхности их компонентов (внешние смеси). Поэтому трудно предположить постоянство величины a для адсорбционного взаимодействия ЛОС с поверхностью различных типов и компонентов аэрозолей, а также для ЛОС, имеющих различную способность к дисперсионному взаимодействию и к образованию водородных связей с адсорбционными центрами этих поверхностей. Кроме того, как следует из приведенных выше оценок ежегодной эмиссии аэрозолей и ЛОС, их концентрации в атмосфере могут быть сравнимы, и условия предельного разбавления ЛОС на поверхности аэрозолей, при которых справедлива изотерма Генри, могут не выполняться.

В настоящей работе показаны недостатки существующего подхода к описанию распределения примесей между частицами и газовой фазой и предложены количественные соотношения «структура – активность» (КССА) для этих процессов. Эти КССА развиты для описания процессов адсорбции на энергетически неоднородной поверхности компонентов аэрозолей в области конечных концентраций ЛОС.

Результаты и их обсуждение

Положение о независимости постоянной уравнения 1, $a = -1$, от природы адсорбируемых (абсорбируемых) ЛОС и от химического состава аэрозолей находится в противоречии с адсорбционными и абсорбционными данными для ЛОС, полученными нами методом обращенной газовой хроматографии (ОГХ) [8 – 10]. В [8] представлены мольные термодинамические функции адсорбции (свободная энергия, ΔG_A , энтальпия, ΔH_A , и энтропия, ΔS_A) n -алканов ($C_7 - C_{10}$), n -бутанола, ди- n -бутилового эфира и 1,4-диоксиана на поверхности (область Генри) полистирола (ПС), сополимера стирол – нонилметакрилат (4:1) (СНМ), триполимеров стирол – малеиновый ангидрид – метакриловая кислота (1:1:1) (СМАМ) и стирол – нонилметакрилат (4:1) с 2 % по весу n -фталимидино-

ксиметакриловой кислоты (СНМП), тогда как в [9] выше температур стеклования полимеров определены мольные термодинамические функции растворения этих ЛОС при их бесконечном разбавлении в полимерах (ΔG_S , ΔH_S и ΔS_S). Изученные полимеры содержат алифатические цепи, ароматические ядра, карбоксильные, карбонильные и NH- группы, характерные для первичных и вторичных органических аэрозолей и могут служить суррогатами их компонентов. В [10] определены мольные термодинамические функции адсорбции в области Генри *n*-алканов (C₆ – C₁₀), изопропанола, хлороформа, 1,2-дихлорэтана, бензола, ацетона, этилацетата, ацетонитрила и 1,4-диоксана на поверхности TiO₂ (98 % рутил) и TiO₂, модифицированного последовательным наслаиванием Al₂O₃ (4 % по весу) и SiO₂ (2 % по весу) (Ti/Al/Si/O). Эти окислы могут представлять суррогаты фотокаталитически активных компонентов минеральных аэрозолей.

Для процессов адсорбции на поверхности этих полимеров и окислов металлов и для растворения в полимерах наблюдается линейное возрастание величин ($-\Delta G_A$, $-\Delta G_S$) для ряда *n*-алканов при увеличении их теплоты испарения, ΔQ_V . Так как $\ln p_L = -\Delta Q_V/RT + c$, где R – универсальная газовая постоянная, а c – постоянная, то из этих зависимостей может быть рассчитана постоянная a в уравнении 1. Она равна для процессов адсорбции: - 0,52 (ПС), - 0,74 (СНМ), - 0,74 (СМАМ), - 1,19 (СНМП), -1,09 (TiO₂) и - 1,24 (Ti/Al/Si/O), а для процессов абсорбции: - 0,58 (ПС), - 0,45 (СНМ), - 0,81 (СМАМ) и - 0,75 (СНМП). Как видно, эти постоянные значительно отклоняются от $a = -1$, постулируемого теорией распределения ЛОС в аэрозолях, и зависят от природы материала. Также для всех полимеров и окислов металлов значения ($-\Delta G_A$, $-\Delta G_S$) полярных ЛОС лежат значительно выше линейных зависимостей ($-\Delta G_A$, $-\Delta G_S$) от ΔQ_V для *n*-алканов и не подчиняются уравнению 1. Приведенные выше факты указывают на необходимость учета химического состава аэрозолей и структуры ЛОС при интерпретации процессов адсорбции, либо абсорбции ЛОС атмосферными частицами.

Так как значение $\ln p_L$ линейно снижается при увеличении числа атомов углерода в *n*-алканах, то между величинами ΔG_A и числом атомов углерода в *n*-алкане также наблюдается линейная зависимость, из наклона которой можно определить изменение свободной энергии адсорбции при прибавлении группы СН₂-группы к алкану, ΔG_{CH_2} . С другой стороны, из теории ОГХ известно, что величина ΔG_{CH_2} связана следующим соотношением с одним из фундаментальных параметров теории адгезии твердых тел – дисперсионной компонентой их свободной поверхностной энергии, γ_S^D [11]:

$$\gamma_S^D = 0,25\gamma_{CH_2} \left[\frac{\Delta G_{CH_2}}{N_A a_{CH_2}} \right]^2, \quad (2)$$

где N_A – число Авогадро, a_{CH_2} – площадь, занимаемая группой СН₂ (0,06 нм²), γ_{CH_2} – свободная поверхностная энергия группы СН₂ (35,6 мДж/м² при 293 К).

В [11] приведены величины γ_S^D для чистых окислов Si, Ti, Al, Fe, Zn и Mg, смешанных окислов Si, Ti и Al, органокремнеземов, карбонизованного кремнезема, углеродных саж, исходных и окисленных углеродных волокон, активированного угля и различных глин. Эти данные демонстрируют значительные вариации в величинах γ_S^D материалов в зависимости от их природы, температуры и способа обработки их поверхности – от 22,5 мДж/м² (силикагель) до 561 мДж/м² (активированный уголь). Так как постоянная a в уравнении 1 прямо пропорциональна значению $-(\gamma_S^D)^{1/2}$, то для всего диапазона материалов можно ожидать изменение величины a в 5 раз, тогда как для непористых материалов a изменяется вдвое. Таким образом, даже в случае адсорбции *n*-алканов на поверхности компонентов углеродсодержащих, минеральных и органических аэрозолей нет оснований ожидать постоянства коэффициента a в уравнении 1, и эта

величина сильно зависит от химического состава поверхности и наличия микропор в материале.

В отличие от неполярных алканов, энергия адсорбции которых полностью определяется дисперсионным взаимодействием, полярные ЛОС, в зависимости от их структуры, могут также образовывать комплексы с водородной связью с кислотно-основными центрами поверхности аэрозолей. В практике ОГХ обычно разделяют величины ΔG_A и ΔH_A на вклады в них неспецифического (дисперсионного) (ΔG_A^{nsp} и ΔH_A^{nsp}) и специфического (ΔG_A^{sp} и ΔH_A^{sp}) взаимодействий [11]:

$$\Delta H_A = \Delta H_A^{nsp} + \Delta H_A^{sp} \quad (3 \text{ а})$$

$$\Delta G_A = \Delta G_A^{nsp} + \Delta G_A^{sp} \quad (3 \text{ б})$$

Так как для адсорбции серии *n*-алканов $\Delta G_A^{sp} = \Delta H_A^{sp} = 0$, то на основании линейной зависимости ΔG_A и ΔH_A для *n*-алканов от дескриптора молекул ЛОС, отражающего их способность к дисперсионному взаимодействию с адсорбционными центрами поверхности, можно оценить вклады ΔG_A^{nsp} и ΔH_A^{nsp} в адсорбцию полярных ЛОС. Ранее в качестве таких дескрипторов широко использовались величины $\log p_L$ и ΔQ_V . Однако их использование для полярных ЛОС может приводить к недооценке вкладов ΔG_A^{sp} и ΔH_A^{sp} в значения ΔG_A и ΔH_A вследствие значительного вклада самоассоциации в энергии когезии полярных ЛОС. Например, при использовании ΔQ_V были получены положительные вклады ΔG_A^{sp} в свободную энергию адсорбции *n*-C₄H₉ОН на поверхности ПС и СНМ, C₆H₆ и CH₃CN на поверхности TiO₂ [8, 10]. Поэтому в дальнейших расчетах для ЛОС в качестве дескриптора их способности к дисперсионному взаимодействию использовали их мольную рефракцию, P_D , лишенную указанных недостатков. Расчеты с использованием P_D во всех случаях привели к высоким положительным значениям $-\Delta G_A^{sp}$ и $-\Delta H_A^{sp}$ для полярных ЛОС [8, 10].

Ранее для оценки вклада ΔH_A^{sp} при адсорбции полярных ЛОС на поверхности различных материалов использованы параметры Е&С уравнения Драго-Вейланда [12]: $-\Delta H_A^{sp} = E_A E_B + C_A C_B$, где E_A и E_B – электростатические, а C_A и C_B – ковалентные вклады кислоты (А) и основания (В), а также параметры уравнения Гутмана [8, 10, 11]: $-\Delta H_A^{sp} = K_A DN/100 + K_B AN/100$; $-\Delta G_A^{sp} = I_A DN/100 + I_B AN/100 + \varphi$, где DN и AN – донорное и акцепторное числа полярных ЛОС, K_A и K_B – коэффициенты, названные донорным и акцепторным числом поверхности, I_A и I_B – вклады кислотных и основных центров поверхности в величину $-\Delta G_A^{sp}$, φ – постоянная, не зависящая от природы ЛОС.

Однако, параметры E_A , E_B , C_A , C_B , AN и DN известны только для ограниченного числа полярных ЛОС, что препятствует их использованию в КССА для процессов адсорбции на поверхности компонентов аэрозолей. Из сравнения разработанных к настоящему времени шкал полярности ЛОС следует, что наиболее полной является шкала Абрахама, в которой эффективная кислотность, $\Sigma\alpha_2^H$, и основность в водородной связи, $\Sigma\beta_2^H$, определены экспериментально для более чем 2000 ЛОС [13]. Поэтому в [14] предложены следующие КССА для адсорбции ЛОС на поверхности раздела фаз из газовой фазы:

$$-\Delta G_A = K_G \times \alpha_e + \alpha_{S(G)} \times \Sigma\beta_2^H + \beta_{S(G)} \times \Sigma\alpha_2^H + \zeta_G, \quad (4 \text{ а})$$

$$-\Delta H_A = K_H \times \alpha_e + \alpha_{S(H)} \times \Sigma\beta_2^H + \beta_{S(H)} \times \Sigma\alpha_2^H + \zeta_H, \quad (4 \text{ б})$$

где α_e – молекулярная деформационная поляризуемость ЛОС, константы K_G (≥ 0) и K_H (≥ 0) (кДж/моль/А³) характеризуют среднюю поляризуемость центров поверхности, константы $\alpha_{S(G)}$ (≥ 0), $\alpha_{S(H)}$ (≥ 0), $\beta_{S(G)}$ (≥ 0) и $\beta_{S(H)}$ (≥ 0) (кДж/моль) определяют средние

кислотность и основность центров поверхности в водородной связи с сорбируемым ЛОС, а ζ_G и ζ_H (кДж/моль) – постоянные для данной поверхности.

Выбор дескриптора α_e для ЛОС обусловлен тем, что в соответствии с уравнением Лондона энергия дисперсионного взаимодействия пропорциональна этой величине. В свою очередь, между значениями $\Sigma\alpha_2^H$, $\Sigma\beta_2^H$ 21 ЛОС и величинами их AN и DN получены следующие линейные зависимости: $\Sigma\alpha_2^H = (0,013\pm 0,001)\times AN - (0,14\pm 0,02)$ ($r^2 = 0,891$) и $\Sigma\beta_2^H = (0,016\pm 0,002)\times DN + (0,13\pm 0,05)$ ($r^2 = 0,688$). Так как коэффициент K_G связан с величиной γ_S^D уравнением: $K_G = 1,099N_A a_{CH_2}(\gamma_{CH_2})^{1/2}(\gamma_S^D)^{1/2}$, а $\beta_{S(H)} = 3,2K_B$, $\alpha_{S(H)} = 2,6K_A$, $\zeta_H = 0,5K_B - 0,34K_A$ [14], то, помимо измерений величин K_P для адсорбции серий полярных и неполярных ЛОС и последующих расчетов по уравнениям 4, а, б, для оценки констант K_G , K_H , $\alpha_{S(G)}$, $\alpha_{S(H)}$, $\beta_{S(G)}$ и $\beta_{S(H)}$ поверхности можно использовать величины γ_S^D , K_A и K_B , полученные ранее методом ОГХ при исследовании адсорбционных и адгезионных характеристик различных материалов [11].

Соотношения между коэффициентами уравнений 4а и 4б в первом приближении можно записать, как: $K_G/K_H = (T_{is}-T)/T_{is}$; $\alpha_{S(G)}/\alpha_{S(H)} = (T_{is}-T)/T_{is}$; $\beta_{S(G)}/\beta_{S(H)} = (T_{is}-T)/T_{is}$, где T – температура определения ΔG_A , в К, T_{is} – «изоравновесная» температура, определенная из линейного уравнения $\Delta G_A = a_1\Delta H_A + b_1$; $a_1 = 1 - T/T_{is}$, $b_1 = \Delta G_A(T_{is}) T/T_{is}$.

Величина $\Delta G_A(T_{is})$ – это мольная свободная энергия адсорбции при T_{is} , одинаковая для всех членов серии ЛОС. Линейность зависимости ΔG_A от ΔH_A подтверждена нами для адсорбции серий ЛОС на поверхности 34 различных неорганических и органических материалов и среднее значение $T_{is} \approx 778$ К. Это значение использовано в дальнейших расчетах коэффициентов уравнений 4, а, б.

К настоящему времени разработанная нами база данных включает коэффициенты K_G , K_H , $\alpha_{S(G)}$, $\alpha_{S(H)}$, $\beta_{S(G)}$ и $\beta_{S(H)}$ вычисленные для поверхности более чем 140 различных материалов. В таблице приведены рассчитанные нами по уравнениям 4, а, б и из данных ОГХ коэффициенты этих уравнений на основании термодинамических функций адсорбции серий полярных и неполярных ЛОС на поверхности некоторых углеродсодержащих материалов, окислов металлов, минералов, природных и искусственных органических материалов, воды, снега и почв, определенных в [15 – 41].

Как следует из этих данных, для всех изученных материалов характерен существенный вклад специфического взаимодействия с образованием водородных связей между полярными ЛОС и адсорбционными центрами поверхности в значения ΔG_A и ΔH_A и пренебрежение этим вкладом приводит к существенной недооценке этих значений для полярных ЛОС. Хотя поверхность графитизированной углеродной сажи обычно рассматривается как полностью неполярная, из найденных для нее величин $\beta_{S(G)} = 23$ и $\beta_{S(H)} = 25$ следует, что ее центры выступают в качестве электронодоноров (оснований) при взаимодействии с протонодонорными ЛОС. Высокие значения $\beta_{S(G)}$ (12 – 22) и $\beta_{S(H)}$ (25 – 69) характерны также для некоторых активированных углей, исходных и модифицированных углеродных волокон и для частиц влажной золы. На поверхности этих материалов, как следует из высоких значений $\alpha_{S(G)}$ (10 – 54) и $\alpha_{S(H)}$ (51 – 69), присутствуют также группы, проявляющие и кислотные свойства. Для гидратированной поверхности окислов металлов и минералов характерны низкие значения K_G и K_H , однако эти величины возрастают при ее дегидратации. Это можно объяснить низким значением γ_S^D для воды (21,8 мДж/м²) и, соответственно, низкими коэффициентами для нее $K_G = 1,1$ и $K_H = 1,8$. Низкие значения K_G и K_H также характерны для поверхностей органических материалов. Частично гидратированную или модифицированную другими группами поверхность материала можно представить, как дискретно-неоднородную, т. е. состоящую из n различающихся субповерхностей. Для кажущегося коэффициента K_G ($K_{G(app)}$) такой поверхности можно записать выражение:

$$K_{G(app)} = \sum_{i=1}^n \theta_i K_{G(i)} \quad (5)$$

где θ_i – доля i -той субповерхности в общую поверхность и $K_{G(i)}$ – коэффициент K_G для i -той субповерхности.

Из уравнения 5 следует, что возрастание поверхностной доли воды, либо органических групп на поверхности окислов металлов должно вызывать снижение величины K_G , и при 100 % покрытии ими поверхности эти коэффициенты будут совпадать с определенными для поверхностей чистых жидкостей. Сравнение коэффициентов K_G , полученных для органических материалов, исходных и модифицированных органическими группами поверхностей окислов металлов, а также при 100 % относительной влажности воздуха (ОВ) на поверхности окислов металлов и минералов, подтверждает этот вывод.

Относительная основность центров поверхности, $\beta_{S(H)}/\alpha_{S(H)}$, снижается в следующем ряду окислов: MgO (8,3) > CaCO₃ (6,3) > TiO₂ (1,3 ÷ 5,0) > Al₂O₃ (0,8 ÷ 3,3) > ZnO (0,5 ÷ 2,5) > TiO₂/SiO₂ (1,4) > SiO₂ (0,3 ÷ 0,8) ≈ цеолит 13X (0,8) > TiO₂/Al₂O₃/SiO₂ (0,7) > влажные минералы (0,4) > Al₂O₃/SiO₂ (0,3). Кислотные параметры $\alpha_{S(H)}$ и $\beta_{S(H)}$ близки для поверхности кремнеземов различной природы. Термическое дегидроксилирование их поверхности приводит к снижению концентрации кислых ОН групп и к уменьшению величины $\alpha_{S(H)}$. Наиболее высокие кислотные параметры имеет поверхность цеолита DY, что может быть объяснено высокой кислотностью его групп ОН. Для поверхности органических материалов характерны более низкие коэффициенты K_G и K_H , и они изменяются в меньшей степени по сравнению с неорганическими материалами. Большинство из них демонстрируют более высокие значения основных параметров по сравнению с кислотными.

Параметры кислотности и основности в водородной связи воды при образовании в ее разбавленных растворах комплекса состава 1:1 в шкале Абрахама равны: $\alpha_2^H = 0,35$ и $\beta_2^H = 0,38$, т. е. отношение $\alpha_2^H/\beta_2^H = 0,92$. Найденные значения относительной кислотности центров поверхности воды, $\alpha_{S(G)}/\beta_{S(G)}$, составляют 0,8 – 1,42, а $\alpha_{S(H)}/\beta_{S(H)} = 0,89$, т. е. близки к значению α_2^H/β_2^H для воды в растворах.

В отличие от поверхности воды и снега, для влажных солей отношение $\alpha_{S(G)}/\beta_{S(G)} = 0,7$, тогда как для стандарта почвы ЕРА-9 оно снижается от 1,8 до 0,9, а для стандарта почвы Euro-1 этот параметр уменьшается от 2,3 до 1,6 при увеличении значения ОВ от 50 до 90 %. Одной из вероятных причин может быть влияние минеральной составляющей почв, в частности глин, на этот параметр, поскольку он намного выше для влажных глин ($\alpha_{S(H)}/\beta_{S(H)} = 2,7$) по сравнению с водой.

Предложенные КССА основаны на значениях K_p , полученных в области линейной изотермы адсорбции. Так как такая линейность наблюдается при малых заполнениях поверхности, т. е. в области максимальной адсорбционной способности центров поверхности, то это может приводить к завышенным коэффициентам распределения и теплотам адсорбции. Доля таких активных центров на поверхности атмосферных частиц может быть чрезвычайно мала, и определенные для них величины ΔG_A и ΔH_A не являются адекватными характеристиками активности их поверхности.

Поверхность атмосферных аэрозолей, является химически и структурно-неоднородной, что связано с существованием на ней многих типов адсорбционных центров, неодинаковых по активности, с различной топографией этих центров, с аморфной структурой поверхностного слоя и пористой структурой частиц.

В [42] приведены экспериментальные данные по распределению 23 полярных и неполярных ЛОС между поверхностью суррогатов минеральных (силикагель) и углеродсодержащих (углеродная сажа (карбопак), карбонизованный силикагель (карбосил))

аэрозолей и газовой фазой, полученные методом ОГХ при конечных концентрациях, и установлены КССА между параметрами распределений неоднородной поверхности частиц и дескрипторами ЛОС в уравнении 4, б.

Таблица. Коэффициенты уравнений 4, а и 4, б для поверхности материалов

Материал	K_G	K_H	$\alpha_{S(G)}$	$\beta_{S(G)}$	$\alpha_{S(H)}$	$\beta_{S(H)}$	Ссылка
Графитизированная сажа	1,7	1,9	2,0	23,0	3,0	25,0	15
Окисленная углеродная сажа	1,2		10,0	19,0			16
Карбопак В		4,0			2,0	42,0	17
Химически активированный уголь GF40	2,4	5,0	54,0	12,0	78,0	69,0	18
Активированный уголь (0,4 вес.% N)	3,8		18,0	17,0			19
Активированный уголь (2,7 вес.% N)	2,7		12,0	22,0			19
Активированный уголь (4,1 вес.% N)	3,2		9,0	14,0			19
Графитизированное углеродное волокно	2,4	3,8			10,0	17,0	20
Исходное углеродное волокно	1,5	2,5	5,0	11,0			21
Окисленное углеродное волокно	2,1	3,5	26,0	32,0			21
Влажная сажа (60% Fe ₂ (SO ₄) ₃)		1,8			41,0	61,0	22
Гидроксिलированный силикагель		1,8			70,0		23
Дегидроксिलированный силикагель		1,7			20,0		23
Гидроксилированный силохром	0,9	1,5	28,0	1,0	49,0	20,0	24
Дегидроксилированный силохром	0,7	0,5	20,0		43,0		24
Диметилсилилированный SiO ₂	0,6	1,3	11,0	15,0			25
γ -Al ₂ O ₃	1,2	2,2	40,0		74,0	64,0	18
2,7% H ₂ O-Al ₂ O ₃	1,2		31,0	22,0			26
Al ₂ O ₃ /SiO ₂ (30 % Al)					92,0	38,0	27
Цеолит 13X	2,2	3,6	61,0	34,0	95,0	74,0	18
Цеолит 5A	3,0	3,7	74,0	34,0	96,0	15,0	18
Цеолит DY		4,2			183,0		28
TiO ₂ (рутил)	0,9	2,1	4,0	18,0	8,0	42,0	10
TiO ₂ /SiO ₂ (20 % Ti)					64,0	93,0	29
TiO ₂ /Al ₂ O ₃ /SiO ₂ (2 % Si, 4 % Al)	0,9	1,6	17,0	11,0	33,0	22,0	10
MgO					7,0	60,0	21
ZnO	2,0	3,3			22,0	11,0	21
CaCO ₃	1,6	3,0			23,0	146,0	30
CaCO ₃ с 0.75% стеариновой кислоты	1,6	3,0			109,0	20,0	30
SnO ₂	1,9	3,2			29,0	26,0	31
AlPO ₄	1,6	2,7			3,4	56,0	32
Влажные минералы		2,0			57,0	21,0	33
Полиэтиленоксид	0,8	1,6	15,0	9,0	31,0	34,0	34
Частицы сухой древесины	1,5	2,5			3,1	18,0	35
Частицы влажной древесины	1,7	2,8			52,0	26,0	35
Хлопковая ткань	1,5	2,6			2,0	21,0	36
Кутикулы растений	0,9		6,0	7,0			37
Вода	0,9	2,3	24,0	30,0	47,0	53,0	38
Снег	0,9	1,9	17,2	17,9			39
Сухая почва	1,5		27,0	40,0			40
Почва ЕРА 9 (ОВ = 50%)	0,7		21,0	12,0			41
Почва ЕРА 9 (ОВ = 90%)	0,6		16,0	17,0			41
Почва Euro 1 (ОВ = 50%)	0,7		21,0	9,0			41
Почва Euro 1 (ОВ = 90%)	0,7		19,0	12,0			41

Во всех случаях изотермы адсорбции ЛОС, измеренные при различных температурах, имеют форму, выпуклую к оси заполнений и не подчиняются уравнению Генри даже при малых заполнениях поверхности (до 10 % заполнения ее монослоя). Хотя уравнение Лэнгмюра лучше описывает полученные изотермы адсорбции в этом интервале заполнений, для большинства изученных систем, за исключением *n*-алканов на карбопаке, наблюдаются значительные отклонения от изотерм Лэнгмюра. Предположение о неоднородности поверхности изученных материалов подтверждается также снижением изостерической теплоты адсорбции ЛОС при увеличении степени заполнения поверхности материалов. Таким образом, процессы распределения изученных ЛОС необходимо описывать с учетом неоднородности поверхности.

Уравнение адсорбции соединения из газовой фазы на энергетически-неоднородной поверхности твердого тела, можно записать в общем виде, как:

$$\Theta(P, T) = \int_{E_{A(\min)}}^{E_{A(\max)}} \theta(P, T, E_A) \rho(E_A) dE_A, \quad (6)$$

где $\Theta(P, T) = a/a_m$ – степень заполнения поверхности при давлении сорбата P и температуре T , a – заполнение поверхности при P и T , a_m – емкость монослоя, $\theta(P, T, E_A)$ – степень заполнения локального участка поверхности с энергией адсорбции E_A , $\rho(E_A)$ – нормированная дифференциальная функция распределения поверхности по E_A , $E_{A(\min)}$ и $E_{A(\max)}$ – нижний и верхний пределы этого распределения.

В [42] для обработки полученных изотерм адсорбции ЛОС использованы аналитические решения уравнения 6 для прямоугольной функции распределения поверхности по энергиям адсорбции с локальной изотермой адсорбции Лэнгмюра [27]. Как показано в [43], функциями (активностями) в КССА для процессов адсорбции на неоднородной поверхности твердых тел выступают не величины - ΔH_A , используемые в КССА для области Генри (уравнение 4, б), а кумулянты (семиварианты) распределений поверхности частиц по энергиям адсорбции, такие, как среднее арифметическое распределения поверхности по энергии адсорбции, $E_{A(av)}$, и дисперсия этого распределения, σ_E^2 . Установлены следующие КССА между этими функциями и дескрипторами в уравнении 4, б: карбопак: $E_{A(av)} = (3,1 \pm 0,5)\alpha_e + (29,2 \pm 10,6)\Sigma\alpha_2^H + (9,8 \pm 5,4)$ ($r = 0,85$); $\sigma_E^2 = - (15,7 \pm 3,5)\alpha_e + (182 \pm 39)$ ($r = 0,78$); карбосил: $E_{A(av)} = (1,0 \pm 0,3)\alpha_e + (30,0 \pm 7,0)\Sigma\alpha_2^H + (11,6 \pm 3,8)\Sigma\beta_2^H + (24,4 \pm 3,6)$ ($r = 0,77$); $\sigma_E^2 = (2,8 \pm 1,7)\alpha_e + (89 \pm 37)\Sigma\alpha_2^H + (126 \pm 19)$ ($r = 0,52$); силикагель: $E_{A(av)} = (0,66 \pm 0,31)\alpha_e + (19,4 \pm 6,8)\Sigma\alpha_2^H + (25,3 \pm 3,6)\Sigma\beta_2^H + (21,1 \pm 3,4)$ ($r = 0,88$); $\sigma_E^2 = (84 \pm 33)\Sigma\beta_2^H + (84 \pm 32)$ ($r = 0,55$).

Как следует из этих данных, средняя поляризуемость центров поверхности снижается в ряду: карбопак > карбосил > силикагель, средняя кислотность: силикагель > карбосил > карбопак, тогда как средняя основность: карбосил \approx карбопак > силикагель. Изменение кислотности центров объясняется снижением концентрации гидроксильных групп и их активности на поверхности кремнезема при ее покрытии углеродом. Одной из причин изменения основности центров может быть существование электронодонорных центров на поверхности карбосила и карбопака, таких, как базисные грани графита (конденсированные π -системы ароматических ядер), групп $\sim\text{C}=\text{O}$, $\sim\text{C}(\text{O})\text{OH}$, превосходящих по своей основности электронодонорные центры поверхности силикагеля ($\sim\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\sim$, $\sim\text{Si}-\text{OH}$).

Выводы

Предложенные КССА позволили удовлетворительно описать адсорбционные равновесия ЛОС в области Генри поверхности компонентов минеральных, углеродсодержащих и органических аэрозолей, однако при высоких степенях заполнения

поверхности адсорбированными ЛОС необходимо учитывать ее энергетическую неоднородность. Найденные коэффициенты КССА могут быть использованы в моделях гетерогенной химии окружающей среды для оценок влияния состава различных поверхностей раздела фаз (атмосферных аэрозолей [44], почв, донных отложений, снега, растительности, горных пород [45]) в окружающей среде на концентрации адсорбированных ЛОС и их характеристики переноса в атмосфере.

Автор признателен проф. Дж. Пайлу (Центр атмосферных наук, химический факультет университета Кембриджа, Великобритания) за полезные совместные дискуссии физико-химических проблем гетерогенной химии атмосферы, затронутых в работе.

Литература

1. On the depletion of Antarctic ozone / S. Solomon, R.R. Garcia, F.S. Rowland, D.J. Wuebbles // *Nature*. – 1986. – V. 321. – P. 755 – 758.
2. Reduction of Antarctic ozone due to synergetic interactions of chlorine and bromine / M.B. McElroy, R.J. Salawitch, S.C. Wofsy, J.A. Logan // *Nature*. – 1986. – V. 321. – P. 759 – 762.
3. Penner J.E. Aerosols, their direct and indirect effects // *Climate Change 2001*, Houghton J. T. (Ed.). – 2001. – New York: Cambridge Univ. Press. – P. 291 – 336.
4. Williams J. Organic trace gases in the atmosphere: an overview // *Environ. Chem.* – 2004. – V. 1. – P. 125 – 136.
5. Pankow J.F. Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere // *Atmos. Environ.* – 1987. – V. 21, № 11. – P. 2275 – 2283.
6. Pankow J.F. An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere // *Atmos. Environ.* – 1994. – V. 28, № 2. – P. 185 – 188.
7. Базилевская М.С., Богилло В.И. Модели переноса органических загрязнителей в геологической среде // *Екологія довкілля та безпека життєдіяльності*. – 2003. – № 4. – С. 76 – 88.
8. Bogillo V.I., Voelkel A. Surface properties of amorphous co- and terpolymers of styrene as studied by inverse gas chromatography // *Polymer*. – 1995. – V. 36, № 18. – P. 3503 – 3510.
9. Bogillo V.I., Voelkel A. Solution properties of amorphous co- and terpolymers of styrene as examined by inverse gas chromatography // *J. Chromatogr. A.* – 1995. – V. 715, № 1. – P. 127 – 134.
10. Bogillo V. I., Voelkel A. Surface properties of rutile and its modified form. Part 1. Surface characteristics studied by means of inverse gas chromatography // *J. Adhesion Sci. & Technology*. – 1997. – V. 11, № 12. – P. 1513 – 1529.
11. Pokrovskiy V.A., Bogillo V.I., Dabrowski A. Adsorption and chemisorption of organic pollutants on the solid aerosols surface // In: "Adsorption and its Application in Industry and Environmental Protection" / Ed: A. Dabrowski. – Elsevier: Amsterdam. – 1999. – P. 571 – 634.
12. Богилло В.И. Применение Е&С уравнения для расчета теплот адсорбции органических соединений на поверхности кремнезема // *Укр. хим. журн.* – 1991. – Т. 57, № 12. – С. 1274 – 1277.
13. Abraham M.H., Ibrahim A., Zissimos A.M. Determination of sets of solute descriptors from chromatographic measurements // *J. Chromatogr. A.* – 2004. – V. 1037. – P. 29 – 47.
14. Bazylevska M.S., Bogillo V.I. Description of air/surface partitioning for volatile organic pollutants in Antarctic environment // In: "Role of Interfaces in Environmental Protection" / Ed: S. Barany. – Kluwer: Dordrecht. – 2003. – P. 153 – 160.

15. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. – М.: Химия, 1975. – 384 с.
16. Kovaleva N.V., Shcherbakova K.D. Adsorption of VOCs on carbon black and its oxidized form // *J. Chromatogr. A.* – 1990. – V. 520. – P. 55 – 58.
17. Henry's law gas-solid chromatography and correlations of virial coefficients for hydrocarbons, chlorofluorocarbons, ethers, and sulfur hexafluoride adsorbed onto carbon / T.R. Rybolt, M.T. Epperson, H.W. Weaver, H.E. Thomas, S.E. Clare, B.M. Manning, T. McClung // *J. Colloid. Interface Sci.* – 1995. – V. 173. – P. 202 – 210.
18. Adsorption characterisation of different volatile organic compounds over alumina, zeolites and activated carbon using inverse gas chromatography / E. Diaz, S. Ordycey, A. Vega, J. Coca // *J. Chromatogr. A.* – 2004. – V. 1049. – P. 139 – 146.
19. Characterization of the surface properties of nitrogen-enriched carbons by inverse gas chromatography methods / C. Vagner, G. Fingueneisel, T. Zimmy, P. Burg, B. Grzyb, J. Machinkowski, J.V. Weber // *Carbon.* – 2003. – V. 41. – P. 2847 – 2853.
20. Donnet J.-B., Park S.-J. Surface Characteristics of pitch-based carbon fibers by inverse gas chromatography method // *Carbon.* – 1991. – V. 29. – P. 955 – 961.
21. Hamieh T., Fadlallah M.-B., Schultz J. New approach to characterize physicochemical properties of solid substrates by inverse gas chromatography at infinite dilution. III. Determination of the acid-base properties of some solid substrates (polymers, oxides and carbon fibres): a new model // *J. Chromatogr. A.* – 2002. – V. 969. – P. 37 – 47.
22. Goss K.-U., Eisenreich S.J. Sorption of volatile compounds to particles from a combustion source at different temperatures and relative humidities // *Atmos. Environ.* – 1997. – V. 31. – P. 2827 – 2834.
23. Hydrogen bonding in adsorption on silica / G. Curthoys, V.Ya. Davidov, A.V. Kiselev, S.A. Kiselev, B.V. Kuznetsov // *J. Colloid. Interface Sci.* – 1974. – V. 48. – P. 58 – 59.
24. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. – М.: Химия, 1986. – 270 с.
25. Surface-modified silica gels as solid stationary phases in gas chromatography / S. Faramawy, A.M. El-Fadly, A.Y. El-Naggar, A.M. Youssef // *Surf. Coat. Technol.* – 1997. – V. 90. – P. 53 – 63.
26. Snyder L.R. Principles of adsorption chromatography / New York.: Marsel Dekker, Inc. – 1968. – 385 p.
27. Bogillo V.I., Shkilev V.P., Voelkel A. Determination of surface free energy components for heterogeneous solids by means of inverse gas chromatography at finite concentrations // *J. Materials Chem.* – 1998. – V. 8, № 9. – P. 1953 – 1961.
28. Untersuchungen zur adsorption von halogenierten kohlenwasserstoffen. Teil II: Gaschromatographische bestimmung der anfangsadsorptionswarmen an einem DY-zeolith / H. Stach, K. Sigrist, K.-H. Radeke, V. Riedel // *Chem Technik* – 1994. – V. 46, № 5. – P. 278 – 284.
29. Bogillo V.I., Shkilev V.P., Voelkel A. Chemical heterogeneity of metal oxides surface as studied by inverse gas chromatography at finite concentrations // *Adsorption Sci. Technol.* – 1996. – V. 14. – P. 189 – 198.
30. Fekete E., Móczy J., Pukánszky B. Determination of the surface characteristics of particulate fillers by inverse gas chromatography at infinite dilution: a critical approach // *J. Colloid. Interface Sci.* – 2004. – V. 269. – P. 143 – 152.
31. 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.
32. Surface characterization of components used in coil coating primers / V. Lavaste, J.F. Watts, M.M. Chehimi, C. Lowe // *Intern. J. Adhesion.* – 2000. – V. 20. – P. 1 – 10.

33. Goss K.-U. Adsorption of organic vapors on polar mineral surfaces and on a bulk water surface: development of an empirical predictive model // *Environ. Sci. Technol.* – 1994. – V. 28. – P. 640 – 645.
34. Al-Saigh Zeki Y. Inverse gas chromatographic characterization of poly(ethylene oxide) // *Polymer.* – 1999. – V. 40. – P. 3479 – 3485.
35. Tshabalala M.A., Denes A.R., Williams R.S. Correlation of water vapor adsorption behavior of wood with surface thermodynamic properties // *J. Appl. Polymer Sci.* – 1999. – V. 73. – P. 399 – 407.
36. Cantergiani E., Benczédi D. Use of inverse gas chromatography to characterize cotton fabrics and their interactions with fragrance molecules at controlled relative humidity // *J. Chromatogr. A.* – 2002. – V. 969. – P. 103 – 110.
37. Welke B., Ettlinger K., Riederer M. Sorption of volatile organic chemicals in plant surfaces // *Environ. Sci. Technol.* – 1998. – V. 32. – P. 1099 – 1104.
38. Hartkopf A., Karger B.L. Study of the interfacial properties of water by gas chromatography // *Acc. Chem. Res.* – 1973. – V. 6. – P. 209 – 216.
39. Roth C.M., Goss K.-U., Schwarzenbach R.P. Sorption of diverse organic vapors to snow // *Environ. Sci. Technol.* – 2004. – V. 38. – P. 4078 – 4084.
40. Borisover M.D., Graber E.R. Organic compound sorption enthalpy and sorption mechanisms in soil organic matter // *J. Environ. Qual.* – 1998. – V. 27. – P. 312 – 317.
41. Goss K.-U., Buschmann J., Schwarzenbach R.P. Adsorption of organic vapors to air-dry soils: model predictions and experimental validation // *Environ. Sci. Technol.* – 2004. – V. 38. – P. 3667 – 3676.
42. Богилло В.И., Базилевская М.С. Адсорбция летучих загрязнителей атмосферы на неоднородной поверхности суррогатов твердых аэрозолей // *Журн. физ. хим.* – 2006. – Т. 80, № 2. – С. 315 – 320.
43. Shkilev V.P., Bogillo V.I. Application of linear models for description of adsorption phenomena on heterogeneous solid surfaces // *React. Kinet. Catal.* – 1993. – V. 50, № ½. – P. 355 – 361.
44. Богилло В. Трансграничный перенос аэрозолей и СО₂ в Украине // *Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення.* – Т. 2. – Харків: УНДПІП, 2008. – С. 276 – 281.
45. Bogillo V.I., Bazylevska M.S. Partitioning and exchange of organochlorine contaminants between abiotic compartments in Antarctica // In: “The Fate of Persistent Organic Pollutants in the Environment” / Eds: E. Mehmetli, B. Koumanova. – Springer: Dordrecht. – 2008. – P. 333 – 351.

ADSORPTION EQUILIBRIA OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS ON THE SURFACE OF ATMOSPHERIC AEROSOL COMPONENTS

V.I. Bogillo

*Department of Antarctic Geology and Geoecology
Institute of Geological Sciences of National Academy of Sciences of Ukraine
Oles Gonchar Str. 55B, 01054 Kyi-54, vbog@carrier.kiev.ua*

Quantitative “structure – activity” relationships have been proposed between the free adsorption energy, adsorption enthalpy with in the Henry area and at the finite concentrations on the surface of atmospheric aerosol components, and molecular descriptors of volatile organic compounds. Chemical composition of the surface has been demonstrated to exert a substantial effect on the adsorption thermodynamics for the compounds.