

КИНЕТИЧЕСКАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ В ЗАДАЧАХ ГЕТЕРОГЕННОЙ ХИМИИ АТМОСФЕРЫ

д.ф.-м.н. В.В. Зеленов

ФИЦ ХФ РАН, в.н.с., лаб. масс-спектрометрии в энергетике и экологии

В современных базах данных, предназначенных для моделирования химического состава тропосферы с целью его долгосрочного прогноза, наряду с газофазными присутствуют и гетерогенные реакции, протекающие на поверхности аэрозольных частиц. Кинетические параметры, характеризующие скорость гетерогенных реакций, представляются в виде коэффициентов захвата. В отличие от констант скорости газофазных процессов, они не элементарны и зависят от химического состава аэрозоля, его морфологии, концентрации газофазных реагентов, относительной влажности и температуры. Проблема введения коэффициентов захвата в базу данных состоит в адекватной экстраполяции лабораторных данных к реальным условиям тропосферы.

В данной работе в рамках единой экспериментальной методики с использованием проточного реактора с подвижной вставкой, сопряженного с масс-спектрометром высокого разрешения с ионизацией низковольтными электронами, исследован захват окислов азота NO_2 , N_2O_5 , NO_3 , ClONO_2 , SO_2 и озона на сажевом покрытии и морской соли при варьировании концентрации газа-реагента, температуры и влажности. Установлено, что для всех газов-реагентов захват на свежем покрытии является времязависимым. Из совокупности зависимостей коэффициента захвата от концентрации газа-реагента, температуры реактора, а также из формы его временной зависимости устанавливается механизм захвата. На базе лэнгмюровской концепции адсорбции из совокупности экспериментальных данных можно оценить элементарные параметры (коэффициент Лэнгмюра, теплоту адсорбции, константу скорости гетерогенной реакции и ее энергию активации), определяющие динамику захвата и представить коэффициент захвата в аналитическом виде. Последнее позволяет экстраполировать данные, полученные в лаборатории, к реальным тропосферным концентрациям и температуре, в том числе, к условиям многокомпонентного состава тропосферных газов-реагентов. В докладе будут представлены результаты по ряду исследованных систем с различными механизмами захвата и результаты экстраполяции к условиям реальной тропосферы.

При захвате NO_2 на один поверхностный центр расходуется одна молекула NO_2 с образованием газофазных продуктов NO и HONO . Захват N_2O_5 обусловлен совместным действием химической реакции и обратимой физсорбции. Вклад последней составляет около 40%. Захват радикалов NO_3 протекает по механизму гетерогенной рекомбинации, и на один поверхностный активный центр расходуется порядка сотни радикалов NO_3 . Предложен многостадийный механизм захвата озона на органическом покрытии, позволяющий адекватно описать его сложный времязависимый характер.

В рамках той же методики исследован реакционный захват радикалов NO_3 как основного «ночного окислителя», озона и хлорнитрата, ClONO_2 , на сухих и увлажнённых индивидуальных солях X, на бинарных смесях солей X / NaCl, X = NaBr, NaI, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а также на натуральной морской соли. Экспериментально установлен выход в газовую фазу атомарных галогенов при захвате NO_3 на солях NaBr и NaI, а также выход Cl_2 при захвате ClONO_2 на натуральной морской соли.

На примере исследования захвата нескольких газов-реагентов O_3/NO_2 , $\text{O}_3/\text{N}_2\text{O}_5$ в условиях конкурентной адсорбции показано, что эта лэнгмюровская концепция требует дополнения – захват O_3 на продуктах захвата конкурирующего газа-реагента приводит к возникновению дополнительного канала стока озона. В некоторых реальных условиях тропосферы этот канал стока должен составлять до 70% от основного.