

Федеральное агентство по образованию

Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования

Владимирский государственный университет

Е.П. ГРИШИНА

ОСНОВЫ ХИМИИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Часть 1

Химические процессы в атмосфере

Учебное пособие

Владимир 2005

УДК 574(075.8)

ББК

Рецензенты:

Кандидат химических наук, доцент кафедры химии
Владимирского государственного педагогического университета
Н.П.Шулаев

Кафедра химии Владимирского государственного педагогического
университета, зав. кафедрой доктор медицинских наук, профессор
Ларионов Н.П.

Гришина Е.П.

Основы химии окружающей среды. Часть 1. Химические процессы в атмосфере / Владим. Гос. Ун-т. Владимир, 2005, 62 с.

Рассмотрены основные вопросы химии атмосферы: факторы формирования состава атмосферного воздуха, химические процессы, происходящие в верхних и нижних слоях атмосферы, круговорот атмосферных примесей, последствия антропогенного воздействия на атмосферу.

Предназначено прежде всего для студентов специальностей 011000 «Химия», 320700 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», изучающих курс «Химия окружающей среды» в цикле специальных дисциплин, а также может быть полезно широкому кругу читателей, интересующихся проблемами охраны окружающей среды и экологии.

Илл.8. Табл.4. Библиогр.: 10 назв.

Предисловие

Предметом курса «Химия окружающей среды» являются основные химические процессы, протекающие с участием абиотических компонентов биосферы в естественных условиях, а также изменения в этих процессах, связанные с влиянием антропогенных факторов.

Таким образом, данная наука изучает процессы, определяющие химический состав и свойства объектов окружающей среды, и возможное влияние человека на химические системы Земли.

Под окружающей средой принято понимать околоповерхностную среду планеты, испытывающую влияние околоземного космического пространства. В составе биосферы окружающая среда выступает как абиотический компонент, находящийся во взаимодействии с живым веществом. Биосфера является глобальной системой, в которой в неразрывной связи существуют, с одной стороны, инертное вещество в твердом, жидком и газообразном состоянии, а с другой стороны, разнообразные формы жизни и их метаболиты.

Элементы и условия окружающей среды выступают в качестве экологических факторов и во многом определяют видовой состав и структуру экосистем, в то же время живые организмы и продукты их жизнедеятельности в свою очередь оказывают влияние на окружающую среду. Они определяют биогенную дифференциацию элементов вследствие селективного поглощения химических элементов в соответствии с биологическими потребностями организмов, изменяют состав водной и воздушной оболочек в результате поступления метаболитов, что в свою очередь оказывает влияние на химический состав верхней части литосферы.

Вследствие особенностей физических свойств, химического состава и скоростей реакций в различных околоповерхностных средах Земли целесообразно рассмотреть химические процессы в отдельных компонентах химической системы Земли – в атмосфере, на суше, в Мировом океане. Эти подсистемы рассматриваются в качестве резервуаров с постоянным притоком и оттоком вещества в сопредельные среды. Совокупность данных резервуаров образует интегрированную систему вод, воздуха и твердых веществ, составляющую околоповерхностную среду планеты.

Химия окружающей среды тесно связана с такими научными дисциплинами как геохимия и биогеохимия, изучающими распределение и миграцию химических элементов, проявление рассеяния и аккумуляции в различных условиях. Очевидна и связь химии окружающей среды с экологией, рассматривающей окружающую среду как абиотический компонент глобальной экосистемы – биосферы. В свою очередь, химия окружающей среды дает основу для развития таких дисциплин как прикладная экология и охрана окружающей среды.

1. Химическая эволюция Земли и атмосферы

Возраст Земли составляет порядка 4,6 млрд. лет. Становление Земли как планеты сопровождалось формированием ее зонального строения и общепланетарной дифференциацией химических элементов. На раннем этапе развития планеты произошло образование тяжелого ядра и силикатной мантии, за чем последовало формирование наружных фазовых оболочек – твердой, жидкой и газообразной. Земная кора, гидросфера и атмосфера образовались в основном в результате высвобождения вещества из верхней мантии молодой Земли.

С момента обособления земных оболочек, началась эволюция их состава. Состав континентальной и океанической земной коры эволюционировал во во времени прежде всего за счет возгонки элементов из мантии в результате частичного плавления на глубине около 100 км. Средний химический состав современной коры показывает, что кислород содержится в ней в наибольшем количестве, сочетаясь в разных видах с кремнием, алюминием и другими элементами, входящими в состав силикатов.

В результате извержения вулканов, сопровождавших образование коры, летучие элементы дегазировались из мантии, часть из этих газов образовали атмосферу. Первоначальная атмосфера имела восстановительный характер и предположительно состояла из диоксида углерода и азота с некоторым количеством водорода, паров воды, метана, монооксида углерода, галогеноводородов и соединений серы. Эволюция в соторну современной окислительной (кислородной) атмосферы не происходила до возникновения на планете первых форм жизни.

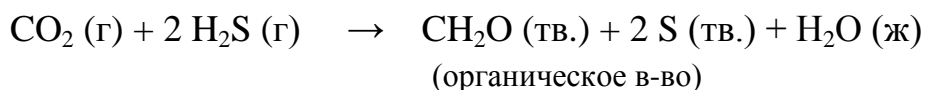
Конденсация водяного пара, произошедшая около 4 млрд лет назад в результате снижения температуры на поверхности Земли, привела к образованию Мирового океана. Процессы испарения воды, выпадение ее на сушу в виде мокрых осадков и поверхностный сток в океан способствовали поступлению в воду океана растворимых минеральных солей. Растворение в воде атмосферного углекислого газа с образованием малорастворимых карбонатов привело к формированию осадочных пород. Другие атмосферные газы также частично перешли в состав вод в результате растворения, а наиболее легкие диссипировали в открытый космос.

Важной отличительной особенностью атмосферы ранней Земли являлось отсутствие в ней свободного кислорода вследствие значительной концентрации газов-восстановителей и высокого содержания в воде Мирового океана ионов металлов в восстановленной форме, главным образом железа (II).

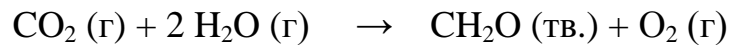
Зарождение жизни на Земле относят к периоду 4,2 – 3,8 млн. лет назад. С 50-х годов 20 века и до недавнего времени господствующей была гипотеза абиотического синтеза примитивных биомолекул из компонентов атмосферы (CH_4 , NH_3) в ходе реакций, протекающих по свободнорадикальному механизму в условиях высоких температур в зонах вулканической деятельности, грозовых разрядов, жесткого ионизирующего излучения. Однако, в настоящее время более вероятными считаются предположения о том, что синтез биологически важных молекул происходил в ограниченных, специфических средах, таких как поверхности глинистых минералов, или в подводных вулканических выходах.

Первоначально жизнь была представлена гетеротрофными микроорганизмами, получавшими энергию путем ассимиляции органического вещества, образовавшегося в результате абиотического синтеза. Затем появились автотрофные организмы, способные самостоятельно синтезировать органического вещества из неорганических, используя энергию солнечного излучения.

Имеются свидетельства того, что наиболее ранние метаболические реакции происходили с участием серы, поступающей из вулканических выходов.



Решающее значение в ходе эволюции биологической жизни имело появление фотосинтезирующих организмов, использующих в качестве доноров электронов (восстановителей) молекулы воды и продуцирующих кислород во внешнюю среду:



В результате деятельности таких фотосинтезирующих организмов началась перестройка химического состава атмосферы. Первоначально кислород быстро потреблялся в процессе окисления веществ – восстановителей в воде, воздухе и на поверхности суши. Основным потребителем кислорода являлись ионы железа (II), содержащиеся в больших количествах в водах Мирового океана вследствие миграционных процессов, связанных с выветриванием горных пород. Процесс окисления восстановителей продолжался около 2 млрд. лет, затем началось формирование собственно аэробной атмосферы.

На протяжении 1,5 млрд. лет происходило приспособление живых организмов к существованию в аэробной среде, появились многоклеточные организмы. Рост содержания кислорода в атмосфере привел к образованию озона в результате фотохимических реакций на высоте порядка 20 км от поверхности Земли. Возникновение озонового слоя защитило поверхность суши от жесткого ультрафиолетового излучения, что привело к выходу жизни на сушу, появлению высших организмов. Появление наземной растительности интенсифицировало процессы фотосинтеза и состав атмосферы вскоре достиг современного стационарного уровня.

В результате процессов эволюции биосферы на Земле возникла саморегулирующаяся химико-биологическая система (гомеостаз), способная поддерживать благоприятные для жизни условия внешней среды.

2. Химические процессы в атмосфере

Атмосферные процессы занимают важное место в формировании климатических условий на Земле, в круговороте веществ и обеспечении устойчивости биосферы. Состояние атмосферы определяет тепловой и радиационный режим на поверхности земли. Химический состав воздуха оказывает непосредственное влияние на живые организмы, использующие

для дыхания атмосферный кислород и потребляющие воду, поступающую с атмосферными осадками.

2.1. Общая характеристика атмосферы

Атмосфера является самым малым из геологических резервуаров Земли. Ее масса $5,15 \cdot 10^{15}$ тонн (масса ядра – $1,90 \cdot 10^{21}$ т, мантии – $4,00 \cdot 10^{21}$, коры – $2,4 \cdot 10^{19}$, гидросферы – $2,4 \cdot 10^{18}$ т).

В силу относительно небольших размеров атмосфера из всех оболочек Земли наиболее чувствительна к загрязнению – даже небольшие количества загрязнителей могут привести к значительному изменению ее состояния.

Атмосфера – непрерывная и наиболее подвижная из земных оболочек. Время перемешивания атмосферы очень мало. Это приводит, с одной стороны, к рассеиванию загрязнителей и ослаблению их действия, но с другой стороны, загрязнения распространяются на большие территории, изменяется состав атмосферы в целом, возникают глобальные экологические проблемы.

Нижняя граница атмосферы совпадает с земной поверхностью. Резко выраженной верхней границы атмосфера не имеет – она постепенно переходит в межпланетное пространство. За высоту верхней границы условно принимают 1000 км над поверхностью Земли.

Практически вся масса атмосферы (99%) сосредоточена в 40-километровом приземном слое (90% - в 30-километровом), на приземный слой высотой 5,5 км приходится 50% всей массы атмосферы.

По мере удаления от поверхности Земли изменяются параметры атмосферы – давление, температура, газовый состав (рис.1). С увеличением высоты давление стремительно падает, и на высоте ~50 км уменьшается до 1 мм рт.ст. Из-за сжимаемости атмосферы на малых высотах давление уменьшается гораздо быстрее, чем на больших, что описывается барометрическим уравнением:

$$p_H = p_0 \cdot \exp(-H/a),$$

где p_H – давление на высоте H , p_0 – давление на поверхности Земли; a – мера скорости, с которой давление падает с высотой (в нижней тропосфере ~ 8 км)

Зависимость температуры атмосферного воздуха от высоты над поверхностью Земли имеет сложный характер, с максимумами и минимумами. (рис.1). Характер температурной зависимости определяет выделение в атмосфере по высоте нескольких слоев, разделенных узкими переходными зонами (паузами). Тропосферу и стратосферу относят к нижним слоям атмосферы, остальные – к верхним.

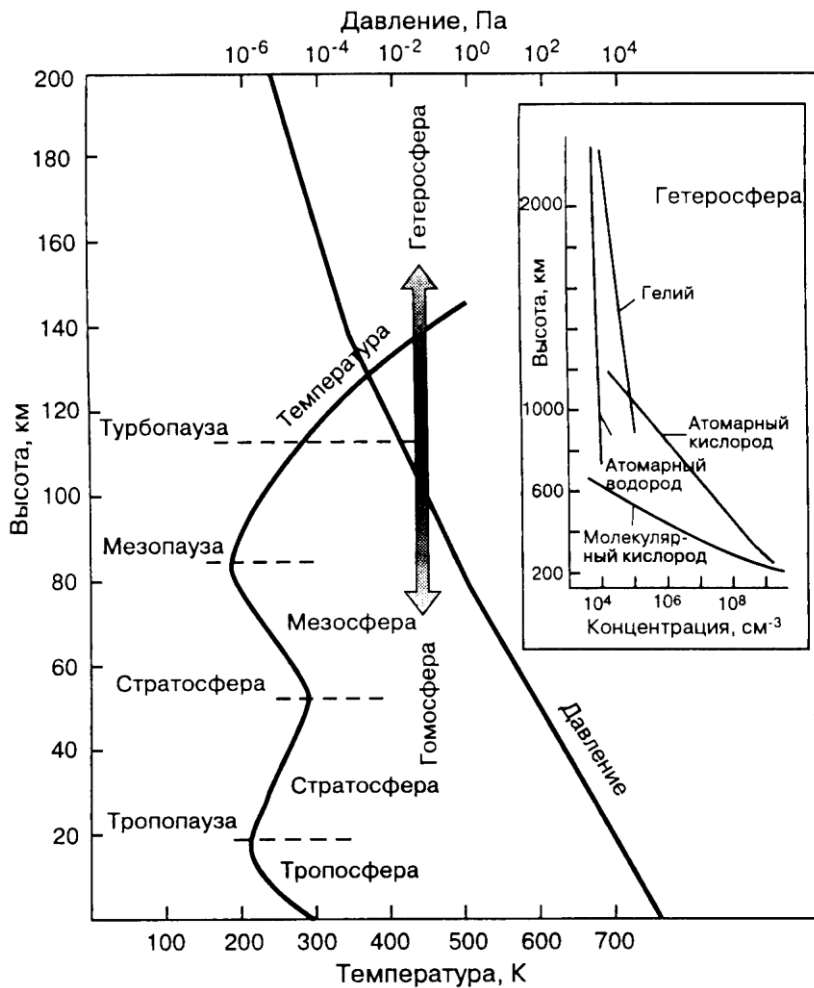


Рис.1. Изменение температуры и давления в атмосфере с высотой

Характер изменения температуры в атмосфере зависит от особенностей химического состава воздуха в различных атмосферных слоях. Понижение температуры в тропосфере связано с уменьшением содержания в воздухе водяного пара, наиболее интенсивно поглощающего тепловое излучение Земли. Увеличение температуры в стратосфере происходит вследствие протекания цикла экзотермических фотохимических реакций образования и разрушения озона. В мезосфере практическое отсутствие водяного пара и озона приводит к понижению

температуры воздуха, а в ионосфере температура увеличивается вновь за счет реакций, происходящих под действием жесткого ультрафиолетового излучения Солнца..

Таблица 1

Изменение температуры в атмосферных слоях

Слой	Температура, °С	Высота, км	$\Delta T / \Delta H$, °С/ км
Тропосфера	15 – (-56)	0 – (8 – 18)	-6,45
Стратосфера	(-56) – (-2)	(9 – 18) – 50	+ 1,38
Мезосфера	(-2) – (-92)	55 – 80	- 2,56
Термосфера	(-92) – 1200	85 – (700 – 800)	+ 3,11
Экзосфера		>800	

В целом, область ниже 90 км характеризуется интенсивным перемешиванием (в горизонтальном направлении – за счет вращения Земли. в вертикальном – за счет конвекции и турбулентного перемешивания). Выше 120 км перемешивание настолько слабо, что молекулы газов разделяются гравитацией.

Средняя молярная масса воздуха в области интенсивного перемешивания такая же как на уровне моря и составляет 28,96 г/моль, а на высотах более 90 км резко уменьшается (на высоте 500 – 1000 км доминируют водород и гелий).

2.2. Факторы формирования состава атмосферного воздуха

Состав атмосферы находится в состоянии динамического равновесия, складывающегося под воздействием деятельности живых организмов, геохимических явлений и хозяйственной деятельности человека. Атмосфера является неравновесной химической системой, о чем свидетельствуют существенные отличия наблюдаемых концентраций ее компонентов и рассчитанных равновесных значений. Средний состав атмосферного воздуха (фон, в среде которого происходят химические атмосферные процессы) представлен в таблице 2.

Атмосферу можно рассматривать как резервуар, имеющий источники и стоки веществ. Многие компоненты атмосферы находятся в

устойчивом состоянии, которое характеризуется балансом между источником газа для атмосферы и стоком его из атмосферы:

$$F_{\text{вх.}} = F_{\text{вых.}} = A / \tau,$$

где $F_{\text{вх.}}$, $F_{\text{вых.}}$ - потоки вещества, A – общее количество газа в атмосфере, τ – время пребывания газа в атмосфере (среднестатистическое время нахождения молекул в атмосфере с момента поступления из источника до момента вывода из атмосферы в результате химического превращения или осаждения на поверхность Земли.).

Таблица 2

Средний состав сухого незагрязненного атмосферного воздуха *

Газ	Концентрация, об.%	Газ	Концентрация, об.%
Азот	78,084%	Гелий	5,24 ppm**
Кислород	20,946%	Метан	1,7 ppm
Аргон	0,934%	Криптон	1,14 ppm
Углекислый газ	360 ppm	Водород	0,5 ppm
Неон	18,8 ppm	Ксенон	0,087 ppm

* Представлен состав сухого воздуха.

** 1 ppm = 1 молекула газа / 10^6 молекул воздуха

Время пребывания вещества – важное понятие, играющее центральную роль в химии окружающей среды: вещества с большим временем пребывания могут накапливаться в относительно больших концентрациях, по сравнению с веществами с меньшим временем пребывания; при высоком времени пребывания вследствие эффективности перемешивания проявляется высокое постоянство концентраций газа в атмосфере по всему Земному шару.

В соответствии с величиной времени пребывания компоненты атмосферы условно разделяют на три группы:

- устойчивые компоненты (время пребывания до нескольких тысяч лет) : N_2 , O_2 , Ar и другие благородные газы;
- неустойчивые компоненты (время пребывания порядка 4 – 25 лет): CO_2 , CH_4 , N_2O .

- сильноизменяющиеся компоненты (время пребывания порядка 2 – 10 суток): SO₂, NO₂, NO, NH₃, H₂S, HCl и др.

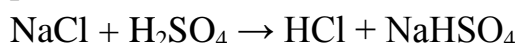
Поскольку на долю неустойчивых и сильноизменяющихся компонентов атмосферы приходится менее 0,1 % состава, концентрации этих газов могут легко изменяться в результате деятельности человека. Сильноизменяющиеся вещества к тому же обладают той особенностью, что несмотря на свою малую концентрацию могут заметно влиять на физическое и химическое состояние атмосферы. Их высокая реакционная способность может привести к накоплению продуктов реакций, способных влиять на качество атмосферного воздуха. Значения времени пребывания следовых компонентов атмосферы приведены в таблице 3.

Источники атмосферных газов могут быть разделены на три основные категории: геохимические, биологические, антропогенные.

Геохимические источники

Почвенная эрозия и выветривание горных пород приводят к поступлению в атмосферу относительно инертных в химическом отношении твердых частиц почвы и пород в виде пыли

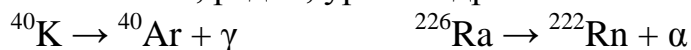
В результате капельного уноса влаги с поверхности океана в атмосферу поступают растворенные в морской воде соли. В отличие от частиц пыли морские брызги характеризуются довольно высокой реакционной способностью, в частности являясь одним из источников атмосферного хлороводорода:



В верхних слоях атмосферы источником частиц металлов являются метеоры.

Вулканическая деятельность является источником поступления в атмосферу частиц вулканической пыли и вулканических газов, содержащих SO₂, CO₂, HCl, HF.

В атмосферу с поверхности Земли поступают газообразные продукты радиоактивного распада элементов горных пород – радиоактивных изотопов калия, радия, урана и др.:



Образующийся газ радон радиоактивен, период полураспада 3,8 сут.)



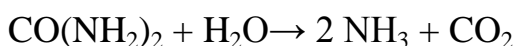
Гелий в атмосфере не накапливается – диссипирует в космическое пространство)

Биологические источники

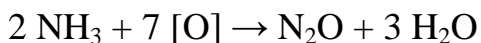
В отличие от геохимических, биологические источники (за исключением лесных пожаров) дают относительно небольшой по объему вклад в поток веществ, поступающих в атмосферу, однако играют важную роль в биогеохимическом круговороте веществ.

Живой лес играет важную роль в атмосферном звене круговорота газов: кислород и углекислый газ вовлечены в процессы дыхания и фотосинтеза. Лесами выделяется большое количество следовых органических веществ (терпены, органические кислоты, альдегиды и др.), придающих лесному воздуху особый аромат. Лесные пожары являются источником твердых частиц сажи.

Мощным источником газов является деятельность микроорганизмов. Процессы микробиологического разложения органического вещества в анаэробных условиях (влажные почвы, пищевой тракт животных) продуцируют метан. Гидролиз мочевины, содержащейся в моче животных и накапливаемой в почвах, дает аммиак и углекислый газ:



В результате биохимического окисления аммиака микроорганизмами выделяется оксид азота (I):



Биохимические реакции с участием микроорганизмов служат также источником поступления в атмосферу оксида азота (II) свободного азота, аммиака. Результатом деятельности океанических микроорганизмов являются такие соединения, как диметилсульфид $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ и карбонилсульфид COS, хлористый метил, бром- и йод-содержащие органические соединения.

Антропогенные источники

Хозяйственная деятельность человека в настоящее время становится сравнимой с природными источниками поступления веществ в атмосферу. Значительные количества загрязняющих веществ выбрасываются в атмосферу при сжигании топлива и бытовых отходов, поступают с отходящими газами промышленных предприятий, образуются на полигонах твердых отходов и свалках. Современное сельское хозяйство является источником таких газов как метан (рисовые плантации), аммиак (животноводческие фермы), пестициды (растениеводство). Значительные количества пыли и сажи поступает в атмосферу в результате таких

антропогенно обусловленных явлений как ветровая эрозия почв и лесные пожары.

Таблица 3

Время пребывания следов газов в естественной атмосфере

Газ	Время пребывания	Концентрация, $10^{-7}\%$
Оксид углерода (IV)	4 года	360000
Оксид углерода (II)	0,1 года	100
Метан	3,6 года	1600
Муравьиная кислота	10 дней	1
Оксид азота (III)	20 – 30 лет	300
Оксид азота (II)	4 дня	0,1
Аммиак	2 дня	1
Оксид серы (IV)	3 – 7 дней	0,01 – 0,1
Сероводород	1 день	0,05
Сероуглерод	40 дней	0,02
Серооксид углерода	1 год	0,5
Диметилсульфид	1 день	0,001
Метилхлорид	30 дней	0,7
Метилиодид	5 дней	0,002
Хлороводород	4 дня	0,001

2.3. Атмосферные аэрозоли

Атмосферные аэрозоли представляют собой дисперсные системы, состоящие из твердых или жидких частиц, распределенных в газовой фазе. Такие системы характеризуются высокой удельной поверхностью и являются устойчивыми при эффективном броуновском движении частиц и низкой скорости их седиментации.

Время жизни частиц аэрозоля определяется скоростью их седиментации, которая в свою очередь зависит от плотности частиц.

Аэрозоли обычно подразделяются на две большие группы по происхождению и размерам частиц. Микрочастицы, имеющие радиус меньше 0,5 – 1,0 мкм образуются в процессах коагуляции и конденсации. Макрочастицы, имеющие радиус более 1,0 мкм возникают в основном при дезинтеграции поверхности Земли.

Наибольшим временем жизни характеризуются частицы размером порядка 10^{-5} см (0,1 мкм): на такие аэрозоли слабое воздействие оказывает

как броуновское движение, так и гравитационное осаждение. Приблизительный размер ядер облака, представляющих важную группу аэрозолей, составляет 10^{-3} см (10 мкм). Размер капель измороси составляет ~ 100 мкм, скорость их оседания ≈ 100 см/с. Частицы таких размеров характерны также для морских аэрозолей, наблюдаются в атмосфере при пыльных бурях, извержениях вулканов. Типичный размер дождевых капель 1 мм.

Максимальный размер жидких аэрозолей составляет около 0,5 см, т.к. более крупные капли разбиваются вследствие гидродинамических эффектов. Снежинки могут достигать размеров 1 см, частицы града – до 10 см.

Органические аэрозоли могут образовываться по гомогенному или гетерогенному механизму. Первый включает окисление органических соединений в газовой фазе с образованием твердых или жидких частиц. Второй механизм подразумевает сорбцию, каталитическое окисление, полимеризацию на твердой поверхности частиц уже существующих твердых или жидких аэрозолей. Из органических соединений наибольшую склонность к образованию аэрозолей имеют терпеновые углеводороды. Так, над хвойными лесами в летнее время наблюдается голубоватая дымка – аэрозоль, возникающий при фотохимическом окислении терпеновых углеводородов.

Из неорганических аэрозолей наибольшее значение имеют аэрозоли серной кислоты и сульфата аммония, образующиеся при окислении диоксида серы и последующем взаимодействии серной кислоты с аммиаком.

В нижней тропосфере ($H < 2$ км) в фоновых районах, где антропогенная нагрузка отсутствует, концентрация аэрозольных частиц составляет $200 - 500$ см $^{-3}$, в сельскохозяйственных районах – порядка 10^4 см $^{-3}$, над городами – более 10^5 см $^{-3}$.

2.4. Круговорот веществ в атмосфере

Круговорот веществ в атмосфере включает в себя следующие процессы переноса: эмиссию веществ из источников; распространение веществ в воздушном пространстве; осаждение (седиментация) на поверхность Земли (рис.2).

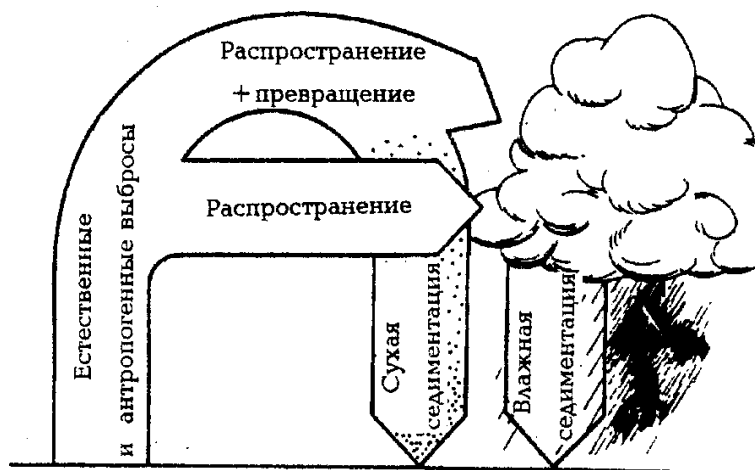


Рис.2. Схема атмосферного круговорота веществ

Вещества, выделяющиеся в атмосферу из наземных источников, распространяются в вертикальном и горизонтальном направлениях, претерпевая при этом химические превращения, которым способствует солнечное излучение и наличие значительного количества окислителя – кислорода.

В зависимости от структуры атмосферы и ее состояния в конкретный момент времени, вертикальное перемешивание достигает только определенной высоты. Высота слоя перемешивания в первую очередь зависит от распределения температуры по вертикали. В тропопаузе температура воздуха снижается в среднем на $0,6^{\circ}$ каждые 100 м, в стратосфере температура воздуха увеличивается. Разделяющая две сферы тропопауза действует как экранирующий слой, поскольку физическим условием движения воздуха вверх является снижение температуры в том же направлении. В тропопаузе перемешивание замедляется, и это приводит к тому, что перенос вещества из тропосферы в стратосферу осуществляется только за счет диффузии. Поэтому способны проникать в стратосферу лишь те вещества, выделяющиеся из наземных источников, которые имеют достаточно большое время пребывания в тропосфере (неракционноспособные и не склонные к седиментации).

В нижних слоях тропосферы достаточно часто наблюдаются температурные инверсии – атмосферные условия, при которых температура воздуха в некотором слое увеличивается с высотой (рис.3).

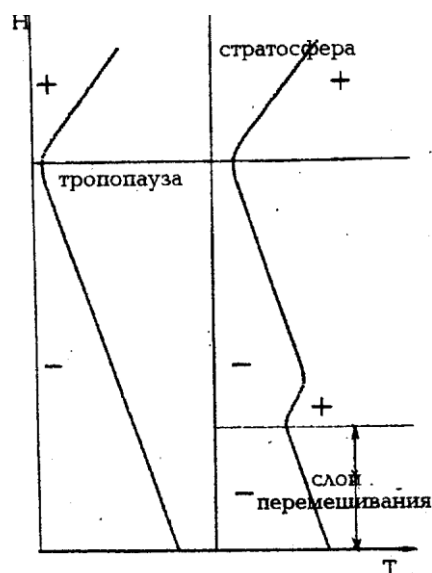


Рис.3. Профиль температуры в условиях инверсии

Наиболее часто наблюдаются инверсии, возникающие при опускании слоя воздуха в воздушную массу с более высоким давлением (инверсия оседания), либо при радиационной потере тепла земной поверхностью в ночное время (радиационная инверсия).

В первом случае инверсионный слой располагается на некотором расстоянии от земной поверхности, инверсия формируется путем адиабатического сжатия и нагревания слоя воздуха в процессе его опускания вниз в область высокого давления. При этом верхняя граница слоя нагревается быстрее, чем нижняя и в слое создается положительный градиент температуры. Слои инверсии оседания обычно оказываются выше источников выброса загрязняющих веществ и не оказывают существенного влияния на короткопериодное загрязнение атмосферного воздуха. Однако, такая инверсия может существовать несколько дней, что сказывается на долговременном накоплении загрязняющих веществ.

Радиационная инверсия возникает, когда в ясную ночь земная поверхность теряет тепло и быстро остывает. Слои воздуха, прилегающие к земной поверхности, охлаждаются до температуры расположенных выше слоев. В результате дневной температурный профиль с отрицательным градиентом преобразуется в профиль обратного знака, и слой атмосферы, прилегающий к земной поверхности, покрывается устойчивым инверсионным слоем. Инверсионный слой разрушается восходящими потоками теплого воздуха, возникающими при нагревании поверхности лучами утреннего солнца. Радиационные инверсии играют важную роль в

загрязнении атмосферы, так как в этом случае инверсионный слой располагается внутри слоя воздуха, содержащего источник загрязнения. Кроме того, радиационная инверсия наиболее часто происходит в условиях безоблачных и безветренных ночей, когда мала вероятность очищения воздуха от загрязнения осадками или боковыми ветрами. Интенсивность и продолжительность инверсий зависит от времени года.. Больше и длительнее они осенью и зимой. Оказывает влияние на инверсии и топография местности. Например, холодный воздух, скопившийся ночью в межгорной котловине, может быть «заперт» там оказавшимся над ним теплым воздухом.

Распространение загрязняющих веществ в горизонтальном направлении на большие расстояния происходит в результате адвекции в направлении скорости ветра. Расстояние, которое может пройти молекула загрязняющего вещества, кроме скорости ветра, зависит также от времени пребывания вещества в атмосфере. Так, молекулы диоксида серы (время пребывания около 2 суток) при скорости ветра порядка 10 м/с (на высоте 1 км над поверхностью Земли) в среднем могут переместиться на расстояние порядка 2000 км. Для диоксида азота это время больше из-за большего времени пребывания.

Осаждение веществ из атмосферы может происходить двумя путями : в виде вымывания атмосферными осадками (влажной седиментации) и в виде сухой седиментации – непосредственного осаждения частиц вещества на поверхность Земли. При влажной седиментации загрязняющие вещества могут служить конденсационными центрами образования капель обпков. Элементы облака далее поглощают аэрозольные частицы и молекулы газов, и под действием силы тяжести выпадают с высоты нескольких сотен или тысяч метров на Землю, поглощая новые молекулы газов и захватывая аэрозольные частицы. При этом частицы диаметром менее 1 мкм в меньшей степени подвержены вымыванию атмосферными осадками, чем более крупные частицы.

Сухое осаждение происходит двумя способами. Вещества, находящиеся в газообразном состоянии осаждаются в результате турбулентной диффузии, движущей силой которой является уменьшение концентрации вещества в вертикальном направлении из-за быстрого поглощения подстилающей поверхностью. Твердые и жидкие частицы, имеющие размеры на несколько порядков большие, чем молекулы газов, осаждаются как за счет турбулентной диффузии, так и под действием сил

гравитации. Скорость гравитационной седиментации прямо пропорциональна массе частицы. При размерах частиц менее 0,01 мкм механизм седиментации главным образом определяется турбулентной диффузией. Гравитационная седиментация начинает играть существенную роль при диаметре частиц более 10 мкм. При размерах частиц от 0,01 до 10 мкм, характерных для большинства аэрозолей, возникает состояние, когда турбулентностная диффузия уже не эффективна, а гравитация еще не эффективна. Время пребывания частиц аэрозоля в атмосфере в этом случае относительно велико и такие частицы могут переноситься на большие расстояния от места образования. Так, аэрозольные частицы раствора серной кислоты ($d \approx 0,1$ мкм) имеют большее время пребывания и переносятся в атмосфере на значительно большие расстояния, чем молекулы диоксида серы.

Распространение частиц в атмосфере и распределение атмосферных выпадений на земной поверхности в результате седиментации зависит также и от того, на какую высоту были подняты первоначально частицы, поскольку этой высотой определяется скорость их горизонтального перемещения с воздушными массами.

2.5. Химические процессы в верхних слоях атмосферы

Верхние слои атмосферы в значительной мере определяют условия жизни на поверхности Земли. Они играют роль защитного барьера на пути излучений и частиц высокой энергии. Солнечная радиация производит ионизацию земной атмосферы на высотах от 50 до 1000 км над поверхность Земли, создавая так называемую ионосферу Земли, состоящую из положительно заряженных ионов и электронов. В ионосфере Земли по мере удаления от поверхности выделяют ионосферные слои D (ниже 100 км), E (~ 100 км), F (~ 300 км). Пространственное распределение ионов и электронов в ионосфере зависит от солнечной активности, а также от времени года и времени суток.

Условия в ионосфере зависят от географической широты. В высоких широтах распределение электронов наиболее сложно и изменчиво, что объясняется тем, что основным источником образования здесь ионосферы является корпускулярное излучение Солнца. В средних широтах концентрация электронов наиболее стабильна, поскольку определяется прежде всего волновым излучением Солнца. В низких широтах

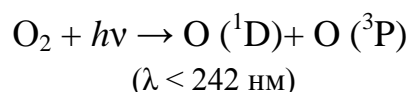
особенности распределения электронов в ионосфере связаны со структурой геомагнитного поля: из-за горизонтального расположения силовых линий магнитного поля Земли над экватором на высоте 100 – 115 км возникают электрические токи.

Баланс в распределении концентрации электронов устанавливается в ионосфере в результате процессов ионизации, рекомбинации и диффузии. Условия в ионосфере влияют на распространение радиоволн, которые могут либо поглощаться ионосферными слоями, либо отражаться от них. Интенсивные электрические токи, текущие в ионосфере, на Земле регистрируются как изменения магнитного поля Земли. Они наиболее интенсивны в экваториальном поясе и в высоких широтах (зона полярных сияний).

На высотах более 200 – 250 км в формировании ионосферы существенную роль играют диффузионные потоки, на более низких высотах – фотохимические реакции.

Фотохимические процессы становятся значимыми на высотах ниже 250 км над поверхностью Земли, когда концентрация газов (N_2 и O_2) достигает 10^{-9} см⁻³ и происходит заметное поглощение жесткой УФ составляющей солнечного излучения.

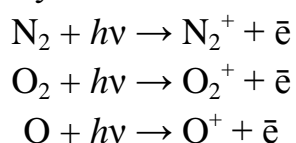
Одним из наиболее важных фотохимических процессов в верхних слоях атмосферы является диссоциация кислорода с образованием атомарного кислорода:



где $O(^1D)$ – атом кислорода в возбужденном состоянии, $O(^3P)$ – атом кислорода в основном состоянии.

Вследствие этой реакции кислород в атмосфере на высотах более 100 км находится как в молекулярной, так и в атомарной формах. На высоте порядка 130 км содержание O_2 и O примерно одинаково (рис.4).

В ионосфере на высотах 90 – 200 км основными первичными ионами являются ионы N_2^+ , O_2^+ , O^+ , образующиеся в результате поглощения нейтральными частицами N_2 , O_2 , и O наиболее коротковолнового излучения (80 – 135 нм) с последующей ионизацией:



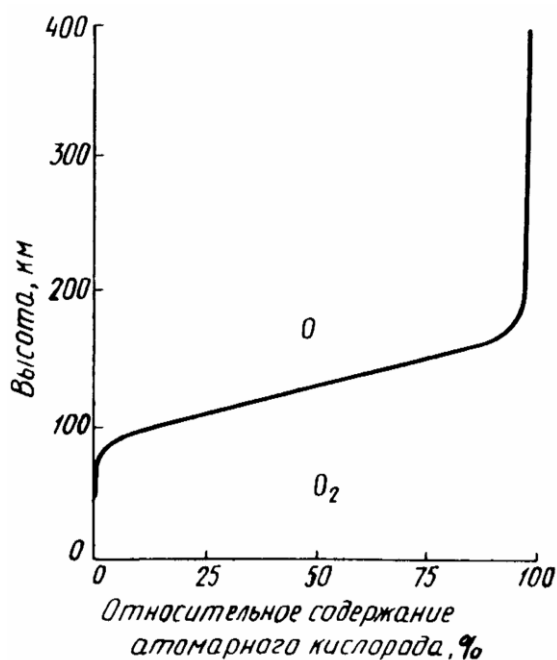


Рис. 4. Изменение содержания в атмосфере молекулярного и атомарного кислорода по высоте

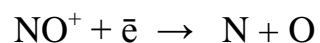
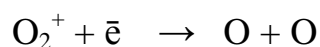
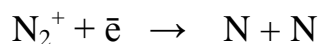
Ионы O^+ , N^{2+} , O^{2+} вступают в экзотермические реакции с нейтральными частицами, в результате которых происходит перенос заряда, который может сопровождаться разрывом связи (табл.4)

Таблица 4

Химические реакции в ионосфере

Реакции, протекающие на высотах более 120 – 140 км	Реакции, протекающие на высотах менее 120 – 140 км
$O^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + O_2$ $N_2^+ + O \rightarrow O_2^+ + N_2$ $O^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + O$ $N_2 + O \rightarrow N_2O^+$	$N_2^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + N_2$ $O_2^+ + NO \rightarrow NO_3^+$ $O_2^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + NO$ $O_2^+ + N \rightarrow NO^+ + O$ $O^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + O_2$ $O^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + O$ $N_2^+ + O \rightarrow O_2^+ + N_2$ $N_2 + O \rightarrow N_2O^+$

Заряженные частицы в ионосфере исчезают в результате реакций диссоциативной рекомбинации:



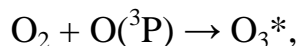
Поскольку вследствие эндотермичности реакций иона NO^+ с нейтральными частицами он исчезает только в реакциях диссоциативной рекомбинации, NO^+ является основной катионной составляющей ионосферы.

На высотах ниже 100 км из-за относительно большой плотности нейтральной атмосферы электроны при соударении с молекулами образуют отрицательные ионы. Основной вклад в процессы на высоте менее 90 км вносят отрицательные ионы и гидрат-ионы $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 1, 2, 3$.

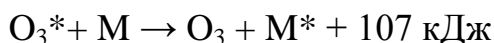
2.6. Химические процессы в стратосфере

Большая часть коротковолнового солнечного излучения поглощается на высоте порядка 90 км, однако, достаточно интенсивным остается излучение, способное вызывать диссоциацию молекулярного кислорода.

В стратосфере, на высотах менее 50 км, происходит образование озона по реакции:



Нестабильная молекула озона в возбужденном состоянии (O_3^* .) превращается в стабильную молекулу озона в результате реакции с так называемой «третьей частицей», в качестве которой выступают молекулы кислорода и азота, содержащиеся в воздухе в наибольшем количестве.:

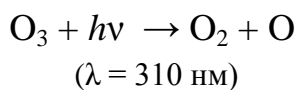


Скорость образования озона пропорциональна произведению концентраций участвующих в реакциях частиц. Поэтому ее величина зависит от высоты, так как концентрация «третьих частиц» увеличивается с уменьшением высоты, а интенсивность ультрафиолетового излучения, вызывающего фотодиссоциацию молекулярного кислорода, наоборот, уменьшается. Таким образом, существует максимум скорости образования озона, который приходится на интервал высот 15 – 35 км.

Наряду с процессом образования озона в атмосфере происходит его расходование в реакции взаимодействия с атомарным кислородом.:



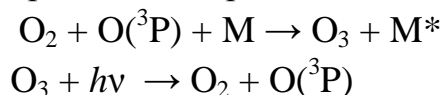
и в результате фотохимического разложения:



Последняя реакция вносит в сток озона из атмосферы наибольший вклад. Данная реакция протекает не только в стратосфере, но и в верхних

слоях тропосферы, в том числе и тогда, когда образования озона в результате фотохимической реакции уже не происходит.

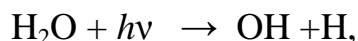
В результате всех реакций с участием озона в стратосфере устанавливается некоторая его стационарная концентрация, определяемая соотношением скоростей образования и расходования озона. Реакции



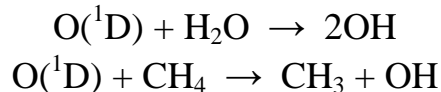
называют *нулевым циклом озона*.

Значительный вклад в процесс разрушения озона вносят также цепные процессы, протекающие с участием гидроксидных радикалов (водородный цикл), оксидов азота (азотный цикл), соединений хлора и брома (хлорный и бромный циклы):

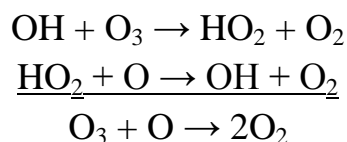
Водородный цикл – реакции разложения озона с участием гидроксильных радикалов. Гидроксильные радикалы образуются при фотохимическом разложении молекул воды под действием излучения с длиной волны менее 240 нм:



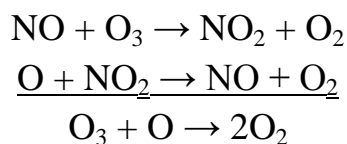
а также при взаимодействии молекул воды и метана с возбужденным атомом кислорода:



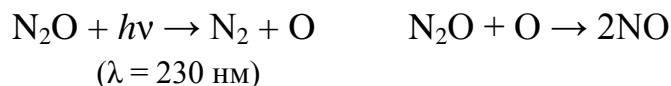
Реакции водородного цикла:



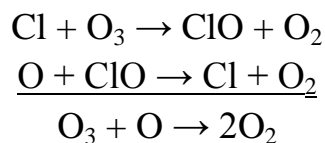
Реакции *азотного цикла* происходят с участием оксида азота (II):



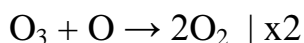
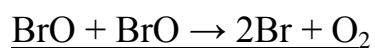
Оксид NO в стратосфере образуется из оксида азота (I) по реакциям:



В реакциях *хлорного цикла*



и *бромного цикла*



участвуют атомы хлора и брома, образующиеся в стратосфере при фотодиссоциации молекул галогенов и галогенсодержащих органических соединений.

В результате протекания реакций водородного, азотного, хлорного и бромного циклов стационарная концентрация озона в стратосфере может значительно понизиться. В связи с этим существенное влияние на озоновый слой имеет поступление из тропосферы различных веществ естественного и антропогенного происхождения. Так, только в результате вулканических извержений в стратосферу ежегодно поступает от 10 до 100 тыс. тонн хлора. Из биологических источников поступает оксид азота (I), имеющий большое время пребывания в тропосфере, и быстро разлагающийся в стратосфере с образованием NO.

В стратосфере зафиксирован целый ряд галогенпроизводных углеводородов антропогенного характера: четыреххлористый углерод CCl_4 , метилхлороформ CH_3CCl_3 , хлористый метил CH_3Cl , хлорфторуглеводороды (*фреоны*).

Общая масса озона в атмосфере составляет $3,3 \cdot 10^9$ тонн. Основное количество озона, присутствующего в атмосфере, сосредоточено именно в стратосфере. В приземном слое среднее содержание озона составляет около $10^{-5} \%$. Распределение озона в атмосфере по высоте показано на рис.5.

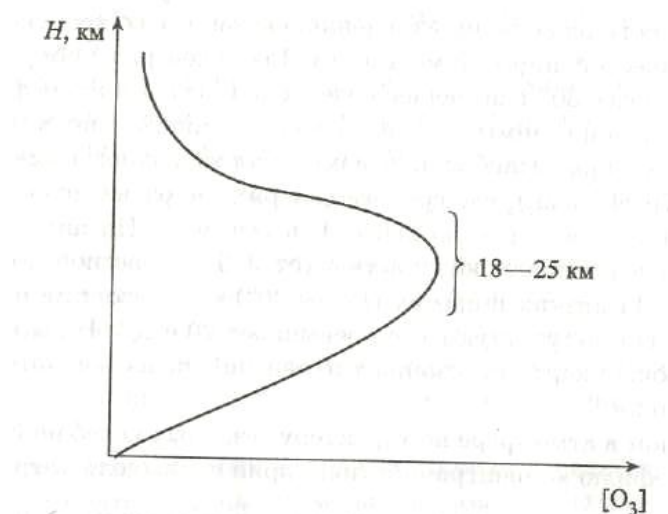


Рис.5. Изменение содержания озона в атмосферном воздухе в зависимости от высоты над поверхностью Земли

Общее содержание озона в атмосфере над конкретной территорией изменяется в достаточно широких пределах. Помимо фотохимических процессов значительный вклад в изменение содержания озона и его концентрации на различных высотах вносят процессы движения воздушных масс. В настоящее время выявлены общие закономерности, связанные со временем года и географической широтой местности.

Суммарное содержание озона в атмосфере над той или иной территорией обычно приводится в единицах Добсона (е.Д.) За одну единицу Добсона принимается количество озона в столбе атмосферного воздуха (приведенного к нормальным условиям) единичной площади сечения, соответствующее высоте слоя озона в данном столбе воздуха, равной 10^{-5} м).

В целом в атмосфере по характеру сезонных колебаний и высотному профилю концентраций озона принято выделять три зоны:

- полярная зона – характеризуется наибольшими значениями среднегодового общего содержания (около 400 е.Д.) и концентраций озона, наибольшими сезонными колебаниями (около 50%); зона максимальной концентрации озона расположена наиболее близко к поверхности – на высотах 13 – 15 км, концентрация озона в этой зоне составляет $(4-5) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$;
- тропическая зона – среднегодовые значения общего содержания озона невелики (около 265 е.Д.), сезонные колебания не превышают 10 – 15%; зона максимальной концентрации озона находится на высотах 24 – 27 км, концентрация озона в этой зоне составляет $(1-2) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$;
- средние широты – занимают промежуточное положение, сезонные изменения составляют 30 – 40% от средних значений, зона максимальной концентрации озона находится на высотах 19 – 21 км, концентрация озона в этой зоне достигает $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$.

2.7. Химические процессы в тропосфере

Основные компоненты атмосферы в условиях тропосферы достаточно стабильны. Основная роль в химических превращениях на высотах ниже тропопаузы принадлежит атмосферным примесям, несмотря на низкие значения их концентраций. Тропосфера является неравновесной

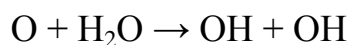
химически активной системой: результаты количественного определения микропримесей в тропосфере показывают, что их концентрации значительно превосходят расчетные равновесные значения.

Большинство газообразных атмосферных примесей, выделяющихся в атмосферу с поверхности Земли из естественных источников, находятся в восстановленной форме (H_2S , CH_4 , NH_3) или в виде оксидов в низших степенях окисления (N_2O , NO). В тропосфере, играющей роль глобального окислительного резервуара, эти примеси химически преобразуются в соединения элементов в высокой степени окисления. Процессы окисления примесей в тропосфере могут протекать по трем основным направлениям:

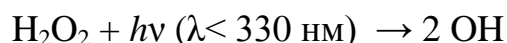
- окисление непосредственно в газовой фазе
- окисление в растворе после абсорбции частицами воды
- окисление на поверхности твердых аэрозольных частиц (после абсорбции на них газообразных примесей).

Ведущую роль в процессах окисления, особенно в процессах, протекающих в газовой фазе, играют свободные радикалы – частицы, имеющие неспаренный электрон на внешней электронной оболочке, являющиеся сильными окислителями.

Ключевая роль в химических превращениях различных атмосферных примесей принадлежит гидроксильному радикалу OH . Основной вклад в его образование дают реакции с участием тропосферного озона, образующегося в результате фотохимических реакций с участием оксидов азота:



Наряду с озоном в образование гидроксильных радикалов вносят вклад реакции фотодиссоциации HNO_2 , HNO_3 , H_2O_2 :

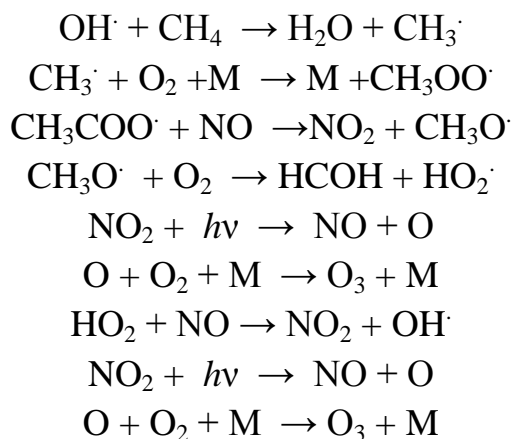


Концентрация радикала OH в тропосфере составляет порядка 10^{-6} – 10^{-7} см^{-3} . Время жизни – 1с.

2.7.1. Окисление углеводородов в тропосфере

Одной из наиболее важных реакций с участием OH-радикала является окисление углеводородов. Наиболее типичным и основным по массе органическим загрязнителем атмосферы является метан (среднее содержание $1,6 \text{ млн}^{-1}$). Окисление метана протекает сопряженно с окислением NO в серии свободно-радикальных реакций.

Радикально-цепной механизм включает в себя общую для всех тропосферных процессов стадию инициирования радикала OH и и цикл экзотермических реакций развития цепи:

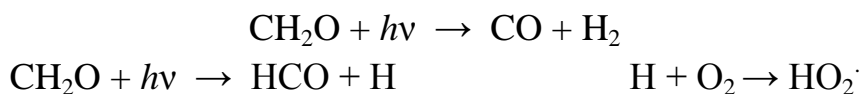


Суммарная реакция: $\text{CH}_4 + 4 \text{O}_2 \rightarrow \text{HCOH} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{O}_3$

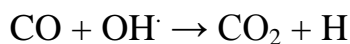
Формальдегид является промежуточным продуктом окисления метана. Его дальнейшее окисление до монооксида углерода происходит по реакциям:



или по реакциям:



Конечной стадией процесса является окисление монооксида углерода до углекислого газа:



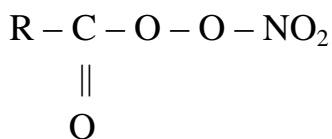
Суммарное уравнение полного окисления метана:



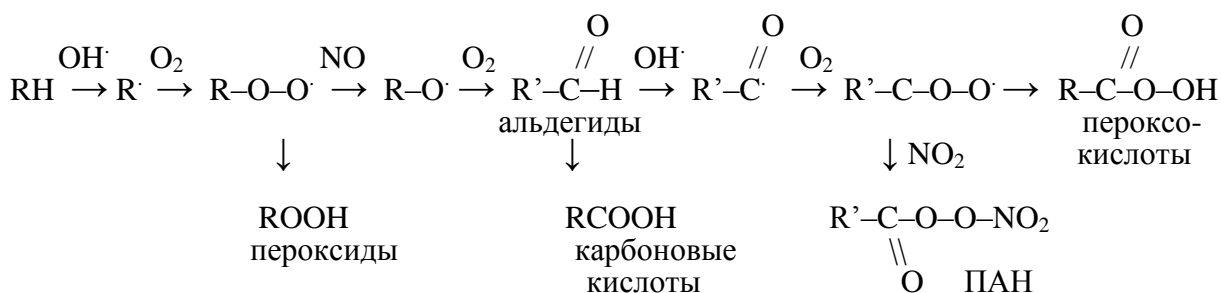
Таким образом, окисление метана в тропосфере сопровождается образованием озона. Скорость образования озона пропорциональна концентрации NO, который фактически играет роль катализатора. Рост концентрации озона в приземном слое представляет опасность для земной растительности и животного мира. Промежуточные продукты окисления

метана формальдегид и монооксид углерода также весьма токсичны. Вторичное загрязнение монооксидом углерода атмосферы в результате окисления метана сравнимо с поступлением СО от неполного сгорания ископаемого топлива.

В процессе фотохимического окисления гомологов метана, имеющих С–С связи, возможно появление новых направлений процесса. Промежуточными продуктами окисления этих веществ являются карбонильные соединения – альдегиды и кетоны, карбоновые кислоты, пероксиды и пероксикислоты. Участие в процессах окисления оксидов азота приводит к образованию озона и пероксиацилнитратов (ПАН) – соединений общей формулы:



Образование кислородсодержащих производных углеводородов и ПАН происходит по схеме:



В случае высокой концентрации в воздухе углеводородов и оксидов азота, что обычно связано с загрязнением воздуха выхлопными газами автомобилей, в солнечную погоду при низкой влажности воздуха указанные токсичные продукты фотохимических превращений образуют аэрозоль, наблюдаемый в виде голубоватой дымки, – так называемый «фотохимический смог».

Данные экспериментов по облучению выхлопных газов автомобилей, моделирующих образование фотохимического смога (рис.б): показывают, что увеличение содержания озона в пробах воздуха начинается после достижения максимума отношения концентраций $[\text{NO}_2]/[\text{NO}]$.

Такую закономерность можно объяснить с точки зрения закона действующих масс в применении к реакциям образования и разложения озона:

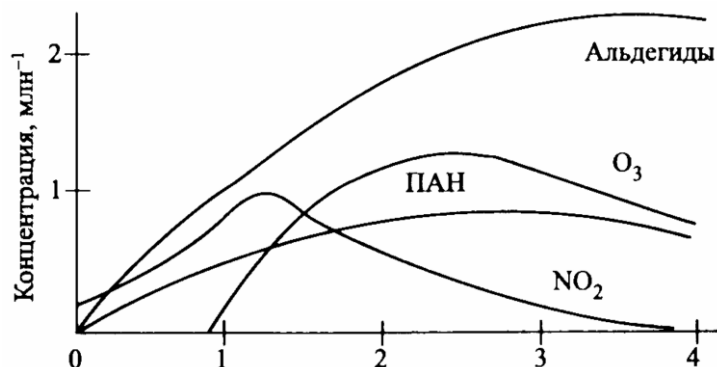
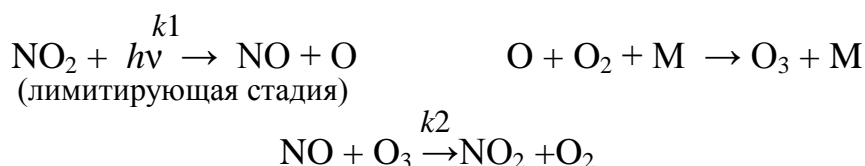


Рис.6 Изменение концентрации продуктов окисления при облучении выхлопных газов

При равенстве скоростей образования и разрушения озона

$$k_1 [\text{NO}_2] = k_2 [\text{NO}][\text{O}_3]$$

$$[\text{O}_3] = k_1/k_2 [\text{NO}_2]/[\text{NO}]$$

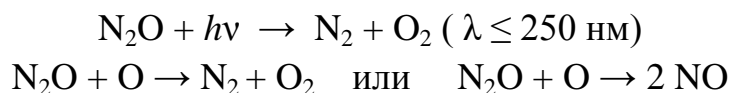
Следовательно, концентрация озона в тропосфере будет возрастать при увеличении скорости превращения NO в NO₂, что и происходит в городской атмосфере в связи с наличием в воздухе органических соединений, влияющих на атмосферный цикл соединений азота.

Для этилена и его гомологов наиболее характерными реакциями в тропосфере являются присоединение O, или O₃, а также реакции с OH·. В результате реакций алкенов с атомарным кислородом и озоном образуются алкеноксиды, альдегиды, пероксокислоты и пероксоацилнитраты. Основными продуктами при взаимодействии алкенов с гидроксильными радикалами являются монооксид углерода, формальдегид, ацетальдегид, углекислый газ, муравьиная кислота.

2.7.2. Соединений азота в тропосфере

Соединения азота в тропосфере представлены в основном оксидами азота (наиболее устойчивые N₂O, NO и NO₂), аммиаком и солями аммония.

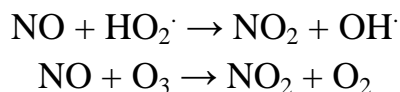
Оксид азота (I) в атмосферу поступает в основном в результате протекания процессов денитрификации. Основными процессами вывода N₂O из атмосферы являются фотодиссоциация и взаимодействие с атомарным кислородом:



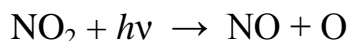
Поскольку концентрация атомарного кислорода в тропосфере низка, и мала интенсивность излучения с длиной волны $\lambda \leq 250 \text{ нм}$, данный оксид имеет сравнительно большое время жизни в тропосфере – около 20 лет. В стратосфере же скорость процессов разрушения N_2O резко возрастает, и его концентрация в 10 раз ниже, чем в тропосфере.

Оксид азота (II) и оксид азота (IV) в тропосфере постоянно находятся в процессе взаимных превращений.

Как природные, так и антропогенные поступления данных оксидов преимущественно содержат NO, который в тропосфере окисляется до NO_2 по реакциям:



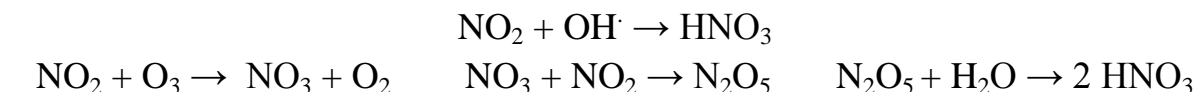
Диоксид азота в тропосфере разлагается под действием излучения с длиной волны менее 398 нм:



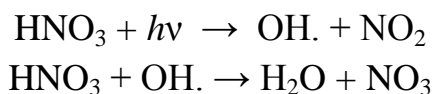
Образующийся NO вновь подвергается окислению, а атомарный кислород участвует в образовании озона.

Основными природными источниками этих оксидов в атмосфере являются процессы денитрификации, окисление N_2O и NH_3 , взаимодействие азота с кислородом при грозовых разрядах. Из антропогенных источников наиболее существенный вклад вносят предприятия топливноэнергетического комплекса, автомобильный транспорт, предприятия химической промышленности (производство азотной кислоты). В настоящее время поступление оксидов азота из антропогенных источников по своим масштабам сравнимо с их поступлением из природных источников.

Важной частью атмосферного цикла азота является образование азотной кислоты по реакциям:

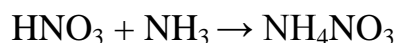


Часть HNO_3 разлагается по реакциям:



Основное количество азотной кислоты выводится из тропосферы с атмосферными осадками в виде HNO_3 и ее солей. Среди нитратов в

атмосфере основное количество составляет нитрат аммония, образующийся при взаимодействии азотной кислоты с аммиаком:



Подавляющее количество аммиака в поступает в атмосферу из биологических источников. В тропосфере часть аммиака окисляется (в основном в реакциях с участием гидроксильных радикалов) до оксида азота (II). Аммиачный азот в основном представлен в тропосфере ионами аммония в составе аэрозолей. Соединения аммония из атмосферы выводятся в результате сухой и влажной седиментации.

Схема атмосферного цикла соединений азота представлена на рис.7. Цифрами уазаны соответствующие потоки (— - природные, --- - антропогенные поступления, ↓↓- седиментация)

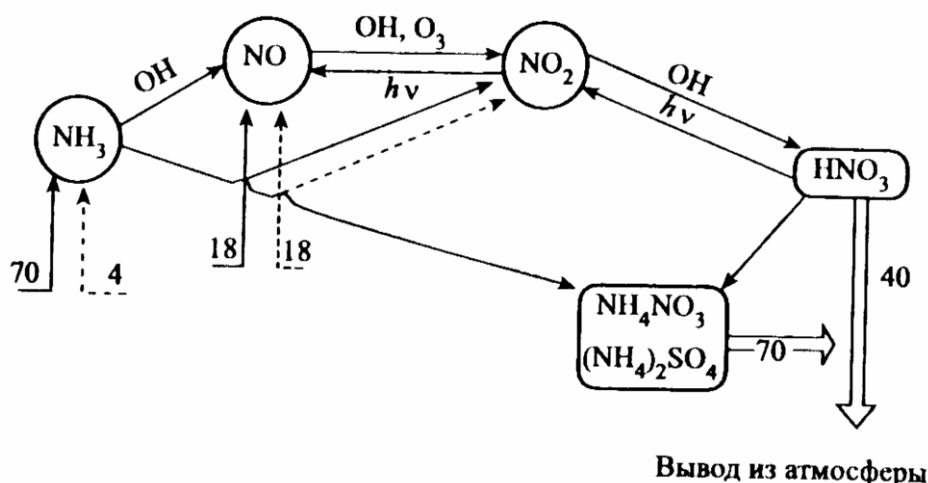


Рис. 7. Атмосферный цикл соединений азота

2.7.3. Соединения серы в атмосфере

Природными источниками соединений серы в атмосфере являются капельный унос влаги с поверхности океана (морская вода содержит сульфаты), вулканические выбросы (содержат SO_2 , H_2S , и сульфаты), а также биологические источники (в основном выделяют сероводород).

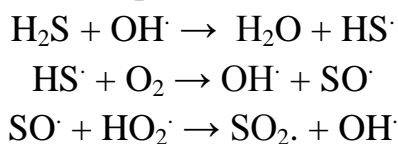
В современном мире основные поступления серы в атмосферу связаны с антропогенными источниками. Сера попадает в атмосферу главным образом в виде диоксида серы. Основными его источниками являются предприятия топливноэнергетического комплекса, металлургическая промышленность, предприятия химической и

нефтехимической промышленности. Наибольший вклад в загрязнение атмосферы диоксидом серы вносит сжигание угля, содержание серы в котором может достигать нескольких процентов, значительные количества SO_2 поступают в атмосферу в процессе обжига сульфидных руд, а также с отходящими газами сернокислотного производства, процессов переработки нефти.

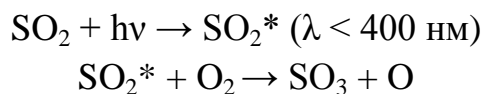
Содержание серы в приземном воздухе над континентами в основном определяется наличием антропогенных источников выбросов SO_2 . В зонах, где влияние этих источников отсутствует, содержится серы в виде диоксида и сульфатов (в пересчете на элементарную серу) около $0,35 \text{ мкг/м}^3$ и $0,1 \text{ мкг/м}^3$ соответственно, в то время как в наиболее загрязненных районах концентрация диоксида серы достигает 10 мкг/м^3 .

Концентрация диоксида серы в воздухе резко падает с увеличением расстояния от уровня моря и на высоте 1000 м снижается в два раза. В то же время с увеличением высоты увеличивается соотношение концентраций $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{SO}_2]$ в связи с более интенсивным фотохимическим окислением диоксида серы.

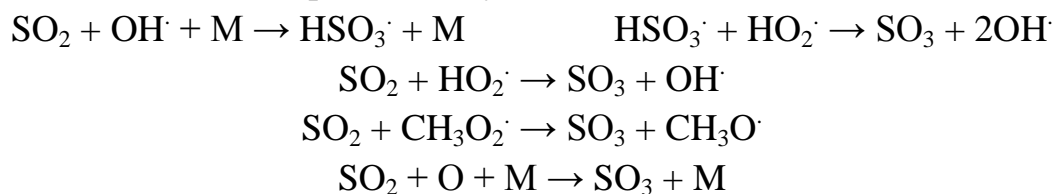
Окисление соединений серы в атмосфере в газовой фазе происходит в основном по свободнорадикальному механизму. Так, сероводород окисляется до диоксида серы в ходе реакций:



Диоксид серы в тропосфере подвергается фотохимическим превращениям:



Процесс окисления диоксида серы значительно ускоряется, если в воздухе содержатся оксиды азота и углеводороды, так как в этом случае из-за повышена концентрация свободных радикалов и атомарного кислорода, и реакция окисления SO_2 протекает с участием этих частиц:



Средняя скорость окисления диоксида серы в незагрязненном воздухе составляет порядка $0,1\% \text{ ч}^{-1}$, что соответствует времени

пребывания 5 сут., а в воздухе промышленных регионов, где высока концентрация свободных радикалов, скорость окисления SO_2 возрастает на два порядка ($\sim 0,1 \% \text{ ч}^{-1}$).

Триоксид серы легко взаимодействует с частицами атмосферной влаги с образованием серной кислоты:



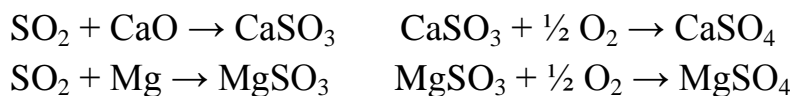
В результате реакций с аммиаком и ионами металлов серная кислота в атмосфере частично переходит в сульфаты – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2SO_4 , CaSO_4 .

Жидкофазное окисление диоксида серы происходит после абсорбции SO_2 частицами атмосферной влаги:



Окисление сернистой кислоты до сульфат – ионов происходит в жидкой фазе с участием растворенных в капле окислителей – кислорода, озона, пероксида водорода и свободных радикалов, образующихся в результате фотохимических процессов.

Гетерогенное окисление диоксида серы после адсорбции на поверхности взвешенных в воздухе твердых частиц (в основном оксидов кальция и магния) приводит к образованию соответствующих сульфатов:



Процесс твердофазного окисления SO_2 значительно ускоряется оксидами хрома, алюминия, железа, которые присутствуют в запыленном воздухе.

Серная кислота, полученная в результате окисления диоксида серы в тропосфере образует аэрозоль средней размер каплей в котором близок к 0,1 мкм. Поскольку при таком диаметре аэрозольных частиц не является эффективным ни один из механизмов сухой седиментации, частицы сернокислотного аэрозоля могут переноситься на значительные расстояния от места их образования и выпадать на поверхность с атмосферными осадками в местах достаточно удаленных от источника загрязнения диоксидом серы. Атмосферный цикл соединений серы изображен на рис.8.

Скорости процессов трансформации и стока диоксида серы, серной кислоты и сульфатов могут быть представлены уравнениям первого порядка:

$$\begin{aligned} v(\text{SO}_2) &= - d[\text{SO}_2]/d\tau = - (k_1 + k_2 + k_7) \cdot [\text{SO}_2] \\ v(\text{H}_2\text{SO}_4) &= - d[\text{H}_2\text{SO}_4]/d\tau = k_7 \cdot [\text{SO}_2] - (k_5 + k_6 + k_8) [\text{H}_2\text{SO}_4] \\ v(\text{MeSO}_4) &= - d[\text{MeSO}_4]/d\tau = k_8 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4] - (k_3 + k_4) [\text{MeSO}_4] \end{aligned}$$

где $[SO_2]$, $[H_2SO_4]$, $[MeSO_4]$ – концентрации соответствующих веществ k_1 и k_2 , k_3 и k_4 , k_5 и k_6 – константы скорости сухого и мокрого осаждения диоксида серы, серной кислоты и сульфатов соответственно; k_7 – константа скорости превращения диоксида серы в серную кислоту, k_8 – константа скорости образования сульфатов.

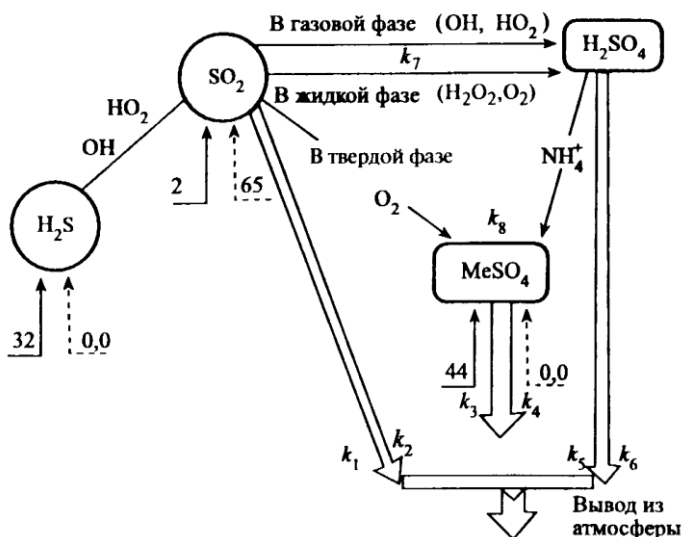


Рис. 8 Атмосферный цикл соединений серы

Расчеты по кинетическим уравнениям показывают, что концентрация диоксида серы стремительно убывает при удалении от источника выброса, в то время как концентрация серной кислоты достаточно быстро возрастает и достигает максимума, соответствующего времени переноса около 10 -15 часов; содержание сульфатов в воздухе медленно возрастает на протяжении 40 – 50 часов, затем снижается (рис.9).

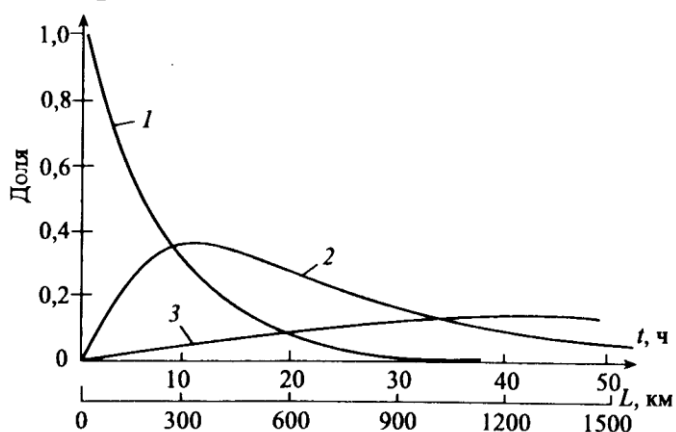


Рис.9 Распределение концентраций соединений серы после выброса SO_2

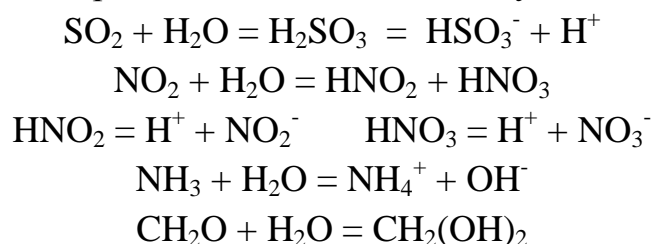
2.7.4. Вода в тропосфере

Жидкая вода присутствует в тропосфере в формах дымки, тумана, облаков и дождя. Доля жидкой воды в тропосфере составляет $10^{-7} - 10^{-6}$.

Помимо поддержания теплового баланса атмосферы вода играет исключительную роль в миграции и трансформации различных атмосферных примесей. На границе раздела воздух – вода интенсивно протекают процессы газожидкостного обмена с окружающей воздушной средой. Помимо газов, в каплях воды растворяются твердые и жидкие неорганические и органические вещества. Под действием солнечного излучения в каплях атмосферной влаги происходят превращения окислительного характера. Время жизни капель воды – от нескольких минут (дождевые капли) до часа (элементы облаков), для частиц «смога» диаметром менее 1 мкм – неделя.

Протекание химических реакций в водных каплях связано с высокой растворимостью многих газообразных компонентов атмосферы в воде.

Многие газы растворяясь в воде взаимодействуют с ней химически:



Растворимость газов в воде определяется значением константы Генри $H_i = c_i / P_i$. Атмосферные примеси, для которых эффективная константа Генри превышает $4 \cdot 10^4$ моль/(л.атм) преимущественно находятся в атмосфере в растворенной форме.

Наиболее растворимые загрязняющие вещества, такие как диоксид серы, формальдегид, аммиак окисляются в жидкой фазе и с осадками на сушу и в океан возвращаются сера и азот в виде серной и азотной кислот, а также сульфата и нитрата аммония.

В химии облаков и капель дождя играют роль присутствующие в газовой фазе окислители: озон, пероксид водорода и образующиеся в результате фотохимических процессов свободные радикалы $\text{OH}\cdot$, HO_2 , а также их органические аналоги RO_2 , ROOH и др.

В силу высокого значения константы Генри пероксид водорода содержится в атмосферной влаге в значительных количествах: в каплях дождя в среднем около 10^{-5} моль/л, в грозном дожде – до 10^{-4} моль/л, в

снеге – 10^{-5} моль/л. В присутствии ионов железа и марганца пероксид водорода участвует в жидкофазном окислении диоксида серы до серной кислоты. Содержание органических окислителей в дождевой воде сравнимо с содержанием пероксида водорода. Их присутствие приводит к образованию в атмосферной влаге и дождевой воде органических кислот.

2.8. Антропогенное загрязнение атмосферы

Под загрязнением атмосферы понимается изменение ее состава при поступлении примесей естественного или антропогенного происхождения. Вещества – загрязнители поступают в атмосферу в виде газов, пыли и аэрозолей. Загрязняющие вещества, поступающие в атмосферу непосредственно из источников, рассматриваются как первичные загрязнители, а продукты их химических превращений в атмосфере – как вторичные загрязнители.

Антропогенные источники загрязнения, обусловленные хозяйственной деятельностью человека, в последние десятилетия по своей мощности становятся сопоставимыми с природными источниками атмосферных примесей. Наибольшую опасность с точки зрения загрязнения атмосферы и возможных экологических последствий представляют:

- сжигание горючих ископаемых, которое сопровождается выбросом 5 млрд. тонн в год углекислого газа, что приводит к накоплению этого вещества в атмосфере, которое может привести к климатическим изменениям;
- работа тепловых электростанций, отходящие газы которых при сжигании высокосернистых углей и мазута содержат значительные количества диоксида серы, что вызывает выпадение кислотных осадков;
- источники озоноразрушающих веществ, способных вызвать истощение озонового слоя в стратосфере: выхлопы современных турбореактивных самолетов, содержащие оксиды азота, а также производство и использование летучих фреонов, используемых в аэрозольных упаковках, в холодильных установках и кондиционерах, применяемых как растворители и вспениватели;

- производственные источники взвешенных частиц, образующихся при горных работах, а также измельчении, фасовке и загрузке твердых материалов;
- отходящие газы промышленных производств, прежде всего металлургических комбинатов, предприятий химической и нефтехимической промышленности, содержащие многочисленные высокотоксичные вещества;
- сжигание топлива в факельных печах, в результате чего образуется самый массовый загрязнитель – монооксид углерода;
- сжигание топлива в котлах и двигателях транспортных средств, сопровождающееся образованием оксидов азота, которые, реагируя с несгоревшими углеводородами, дают токсичные продукты фотохимических реакций ;
- вентиляционные выбросы с высокой концентрацией озона из помещений с установками высоких энергий (ускорители, ультрафиолетовые источники и атомные реакторы)

2.8.1. Локальное загрязнение атмосферы

Несмотря на то, что в глобальных масштабах поступление многих веществ из антропогенных источников меньше, чем их естественных, антропогенные источники оказывают большое влияние на качество атмосферного воздуха в городах и прилегающих к ним территориях.

Опасными источниками загрязнения атмосферы городов отходящими газами и твердыми выбросами являются предприятия теплоэнергетики и металлургические производства. В состав отходящих дымовых газов теплоэлектростанций, предприятий и установок паросилового хозяйства, работа которых связана со сжиганием топлива, входят диоксид углерода, диоксид и триоксид серы, оксиды азота и ряд других компонентов. Металлургическое производство загрязняет воздух большим количеством пыли, образующейся при подготовке и загрузке сырья, отходящие газы доменного и конверторного производств содержат высокий процент монооксида углерода и очень токсичны, хотя представляют собой ценное топливо, которое следует очищать и использовать. Загрязнение воздуха от предприятий черной металлургии в

зависимости от силы ветра может распространяться на расстояние 15 – 25 км. Цветная металлургия является вторым после теплоэнергетике загрязнителем окружающей среды диоксидом серы. В процессе обжига и переработки сульфидных руд цинка, меди, свинца и некоторых других металлов в атмосферу выбрасываются газы, содержащие 4 – 10% SO₂ (содержание, достаточное для производства серной кислоты). Кроме диоксида серы эти газы содержат триоксид мышьяка, хлорид и фторид водорода и другие токсичные соединения.

Предприятия химической промышленности являются источниками менее крупнотоннажных, но значительно более разнообразных и токсичных выбросов. К ним прежде всего следует отнести органические растворители, амины, альдегиды, хлор и его производные, оксиды азота, циановодород, фториды, сернистые соединения (диоксид серы, сероводород, сероуглерод), металлоорганические соединения, соединения фосфора, ртуть.

В промышленно развитых странах основным источником загрязнения атмосферы является автотранспорт, парк которого непрерывно растет.

Локальное загрязнение атмосферы городов часто проявляется в виде смога – сочетания газообразных и твердых примесей с туманом или аэрозольной дымкой. Возникновение аэрозолей и последующее удаление их в процессах слипания, сухого и мокрого осаждения является одним из основных путей самоочищения атмосферы.

Образование смога «Лондонского» типа в виде густого тумана с примесью частиц сажи и диоксида серы связано с загрязнением воздуха в результате сжигания содержащего серу топлива (угля и мазута). Диоксид серы, окисляясь, образует во влажном воздухе капельки серной кислоты. Помимо диоксида серы и серной кислоты в таком смоге присутствуют также взвесь твердых частиц сажи – продукта неполного сгорания угля, а также ряд других компонентов, таких как монооксид углерода, оксиды азота и углеводороды. Такой смог оказывает раздражающее действие на бронхи, вызывает кашель, обострение заболеваний сердечно-сосудистой системы. Лондонский смог образуется при высокой влажности (туман) в безветренную погоду при температурах воздуха от -1 до 4 °С в условиях температурной инверсии на высоте нескольких сотен метров. Наибольшее сгущение смога наблюдается в утренние часы.

Другой тип смога – «фотохимический», впервые был отмечен в Лос-Анджелесе в 1944 г. Этот смог наблюдается в виде голубоватой или беловатого тумана. Образование Лос-Анджелесского смога является последствием загрязнения воздуха выхлопными газами автомобилей. Его компоненты – вторичные загрязнители, продукты фотохимического окисления углеводородов в присутствии оксидов азота: озон, пероксиацилнитраты (ПАН), кислородсодержащие органические соединения (см. раздел 1.7.1). Фотохимический смог оказывают раздражающее действие на слизистую оболочку глаз, дыхательных путей, вызывают увядание и гибель листвы, усиливают коррозию металлов, разрушение резины и других материалов. Образуется фотохимический смог при относительной влажности воздуха менее 70% в ясную солнечную погоду при инверсии температуры на высоте порядка 1000 м и при скорости ветра менее 3 м/с. Наибольшего развития фотохимический смог достигает к полудню.

2.8.2. Глобальные изменения в атмосфере в результате загрязнения

Поскольку атмосфера является непрерывной и наиболее подвижной частью биосферы, воздействие на нее множества рассредоточенных по поверхности Земли источников загрязнения, приобретает глобальный характер. Наиболее значимыми глобальными проблемами загрязнения атмосферы следует считать проблему «парникового эффекта», проблему разрушения озонового слоя планеты и проблему кислотных осадков.

Накопление «парниковых» газов

«Парниковыми» газами называют компоненты атмосферы, способные достаточно интенсивно поглощать инфракрасное излучение, испускаемое нагреваемой Солнцем поверхностью Земли. Накопление этих газов в атмосфере может привести к увеличению средней глобальной температуры атмосферного воздуха и к изменению климата Земли.

По содержанию «парниковых газов» состав атмосферы претерпевает значительные изменения в результате антропогенной деятельности. По вкладу в антропогенно обусловленное изменение теплового баланса Земли эти газы можно представить следующим образом: диоксид углерода (49%), далее метан (18%), фреоны (14%), оксид азота (I) (6%) и некоторые другие вещества. Водяные пары, наиболее сильно поглощающие тепловое

излучение, в связи с «парниковым эффектом» обычно не рассматриваются, поскольку несмотря на локальные различия в их распределении по поверхности планеты, их общая доля в атмосфере практически остается постоянной.

Рост концентрации атмосферного метана, как показало исследование воздуха в полостях льда в Антарктиде и в Гренландии, начался около 300 лет назад, с конца семнадцатого века его содержание в атмосфере возросло почти втрое, что напрямую связано с ростом народонаселения и развитием сельскохозяйственного производства: увеличением площадей, занятых посадками риса, где создаются анаэробные условия разложения растительных остатков, развитием животноводства. Определенный рост поступления метана в атмосферу связан также с добычей ископаемого топлива (угля, нефти и газа).

Заметный рост концентрации диоксида углерода в атмосферном воздухе начался в конце 18 века. Увеличение содержания углекислого газа было связано в начале с вырубкой лесов, затем основной вклад стало давать сжигание ископаемого топлива. При сравнении состава современного воздуха с пробами 200-летней давности, взятыми в полостях арктических и антарктических льдов, было установлено, что если в 1750 г. содержание CO_2 составляло 280 млн^{-1} , то за это время оно повысилось до $330 - 340 \text{ млн}^{-1}$.

По существующим оценкам в настоящее время от сжигания различных видов топлива в атмосферу поступает более 0,7 % общего количества атмосферного CO_2 или более 10%, количества CO_2 , потребляемого на синтез биомассы растений. Темпы роста промышленного выделения углекислого газа оцениваются в 3,5% в год.

Наряду со сжиганием природного топлива к увеличению поступления углекислого газа в атмосферу приводит дегумификация почв в результате интенсивной обработки земли и создания новых пашен, а также продолжающееся сведение лесов, особенно ликвидация тропической растительности. Эти процессы в значительной мере способствуют нарушению равновесия между связыванием и выделением диоксида углерода, хотя их вклад в увеличение концентрации CO_2 в атмосфере количественно не установлен.

Отмечается увеличение содержания в атмосфере и других парниковых газов, в частности N_2O , SO_2 , NH_3 , O_3 , фреонов и других органических веществ. Так, концентрация N_2O в атмосфере с конца

прошлого века возросла более, чем на 20% . Основной причиной такого роста является рост производства и применения удобрений. Рост численности населения и соответственно сельскохозяйственного производства приводит к ежегодному увеличению содержания N_2O в атмосфере на 0,2 – 0,3%. Фреоны, в отличие от других парниковых газов, являются веществами чисто антропогенного происхождения. Первые представители их были синтезированы в 30-х годах 20 века, а с конца 50-х годов фреоны получили широкое применение в промышленном производстве. За короткое время их концентрация в атмосфере достигла 0,3 млрд⁻¹. Поскольку перечисленные выше «парниковые» газы значительно сильнее поглощают ИК-излучение, чем диоксид углерода, при сохранении темпов роста концентраций указанных газов на современном уровне, к 2020 г увеличение их содержания по своему эффекту может быть эквивалентным удвоению содержания CO_2 .

Следует отметить, что присутствие в атмосфере пыли и аэрозолей, напротив, приводит к уменьшению температуры воздуха, так как уменьшается количество солнечного излучения, достигающего поверхность Земли. Прогнозируемое на ближайшее столетие четырехкратное увеличение содержания в атмосфере взвешенных частиц, способно в значительной степени компенсировать «парниковый» эффект. Так или иначе, антропогенный фактор способен оказать существенное влияние на тепловой режим планеты, последствия которого трудно предсказуемы.

Накопление озоноразрушающих веществ

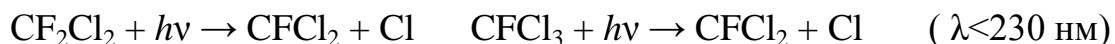
Озоновый слой в стратосфере выполняет важные экологические функции: поглощает до 99% коротковолнового ультрафиолетового излучения, губительного для живых организмов, а также играет важную роль в поддержании теплового баланса планеты.

Процесс разложения озона катализируется атомами галогенов, оксидом азота (II) и некоторыми другими частицами.

Поступление в стратосферу озоноразрушающих веществ приводит к уменьшению стационарной концентрации озона, т.е. разрежению озонового слоя. Впервые разрежение озонового слоя было зафиксировано спутниковыми наблюдениями над южным полюсом в начале 80-х годов. «Озоновая дыра» над Антарктидой и частично Австралией в 1987 году

занимала площадь 8 млн. км², причем количество озона в этой области сократилось с 1983 по 1987 год на 50%.

Источниками атомов хлора в стратосфере могут служить молекулы фреонов – летучих и химически инертных хлорфторуглеродов, не разрушающихся в тропосфере. В атмосферу фреоны попадают из антропогенных источников, поскольку широко используются в качестве хладоагентов в холодильных установках, кондиционерах, тепловых насосах, а также в качестве носителей в аэрозольных баллончиках, вспенивателей в производстве пористых полимеров, в качестве растворителей для очистки компьютерных микросхем и пр. Широкое применение фреонов в технике в середине 20 века, дало основания считать дальнейшее их использование опасным для озонового слоя – именно с фреонами во многом связывали образование так называемых «озоновых дыр» в стратосфере. Фреоны отличаются высоким временем пребывания в тропосфере (29 – 205 лет), из тропосферы они диффундируют в стратосферу, где под действием ультрафиолетового излучения Солнца распадаются с образованием атомов хлора, который затем инициирует хлорный цикл:



Опасными озоноразрушающими веществами, способным проникать в стратосферу, являются также бромистый метил, используемый в качестве добавки к автомобильному топливу и бромсодержащие органические соединения, используемые для тушения пожаров – *галоны*.

Антропогенными источниками озоноразрушающих веществ также являются сверхзвуковые самолеты и ракеты, выбрасывающие оксиды азота и пары воды непосредственно в стратосферу. Из оксидов азота, образующихся на поверхности Земли, опасность для озонового слоя представляет лишь оксид азота (I), имеющий достаточно большое время жизни и поэтому способный преодолеть глобальный инверсионный барьер, разделяющий тропосферу и стратосферу. В стратосфере этот газ превращается в оксид азота (II), инициирующий азотный цикл.

Установлено, что «озоновая дыра» над Антарктидой, впервые обнаруженная в 1984 году, - явление, носящее ярко выраженный сезонный характер, проявляющееся лишь в весенний период. Причинами возникновения «озоновых дыр» являются как естественные геоастрофизических процессы, так и антропогенное влияние на атмосферу.

В настоящее время прослеживается тенденция уменьшения содержания озона в стратосфере: в среднем на 0,3 % в год (за период с 1969 по 1986 гг. суммарно на 6%). В связи с неблагоприятности такой тенденции, мировым сообществом принимаются определенные меры по ограничению производства и использования озоноразрушающих веществ. Пик производства озоноразрушающих веществ (ОРВ) в мире пришелся на 1987-1988 гг. (1,2- 1,4 млн.т./год). В 1987 г. 56 стран мира, в том числе СССР, подписали Монреальский протокол, предусматривающий резкое сокращение за 10 лет и постепенное прекращение производства ОРВ.

Загрязнение атмосферы кислотообразующими веществами

Кислотообразующие вещества в атмосфере представлены в основном оксидами серы (SO_2) и азота (NO, NO_2), которые поступают как из природных, так и из антропогенных источников. Природными источниками диоксида серы являются вулканическая деятельность, а также окисление сероводорода, поступающего в атмосферу как при извержении вулканов, так и из биологических источников. Также из естественных биологических источников в атмосферу поступают оксиды азота.

Антропогенное поступление оксидов серы в атмосферу связано с сжиганием топлива, прежде всего каменного угля, содержащего до нескольких процентов серы. Источниками образования SO_2 также являются металлургическая промышленность (переработка сульфидных руд меди, свинца и цинка), а также предприятия по производству серной кислоты и переработке нефти.

Диоксид серы в атмосфере претерпевает химические превращения. Под действием солнечного излучения в газовой фазе происходит его окисление в триоксид серы (SO_3), который, растворяясь в частицах атмосферной воды образует серную кислоту. Окисление происходит также в жидкой фазе после абсорбции SO_2 в каплях атмосферной влаги, либо в твердой фазе после адсорбции на частицах оксидов металлов:

Антропогенное загрязнение атмосферы оксидами азота связано с сжиганием всех видов природного топлива, выбросом выхлопных газов автомобильного транспорта и с газовыми выбросами предприятий химической промышленности.

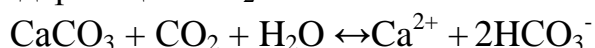
При сжигании топлива на предприятиях теплоэнергетического комплекса и при работе двигателей внутреннего сгорания в результате взаимодействия при высоких температурах кислорода и азота,

содержащихся в воздухе, используемом для сжигания топлива, образуется монооксид азота NO. Это соединение легко окисляется, реагируя с кислородом, до диоксида азота NO₂, дальнейшее окисление которого во влажной атмосфере приводит к образованию азотной кислоты.

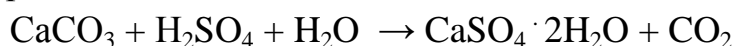
Образующиеся в результате химических превращений в атмосфере оксидов серы и азота сильные кислоты – серная и азотная – являются причиной образования *кислотных атмосферных осадков*: кислотных дождей, снега, тумана. Поскольку кислоты и кислотные оксиды могут выпадать из атмосферы и в результате сухой седиментации, сами по себе или с частицами пыли, сухие кислотные отложения на поверхности растений при выпадении росы, растворяясь в небольшом количестве воды, также делают ее кислотной.

Кислотные осадки оказывают негативное влияние на наземные и водные экосистемы. Это влияние заключается как в прямом влиянии на организмы (например, разрушение воскового покрова листьев растений, что делает их доступными для болезнетворных микроорганизмов), так и косвенном, через влияние на среду обитания.

Кислотные осадки приводят к разрушению зданий, металлических конструкций. Под действием кислот происходит разрушение карбонатных строительных материалов (известняк, мрамор). Эти материалы разрушаются естественным путем уже при pH 8,6 – 6,2 под действием атмосферной влаги, содержащей CO₂:



При воздействии кислотных осадков происходит необратимое растворение карбонатов:



Из бетона и других минеральных строительных материалов, а также стекол, под действием атмосферных осадков с пониженным pH выщелачиваются не только карбонаты, но и силикаты. Если pH осадков достигает значений 4,5 – 3,0, начинают вымываться из кристаллической решетки ионы алюминия.

Кислотные осадки усиливают коррозию изделий из железа и других металлов, приводят к разрушению резины и других материалов.

Диоксид серы и другие ее соединения раздражают слизистую оболочку глаз и дыхательных путей, способствуют возникновению хронического гастрита, бронхита, ларингита, рака легких.

Для предупреждения опасного воздействия кислотных осадков на экосистемы и антропогенные сооружения необходимо добиваться снижения выбросов в атмосферу оксидов серы и азота.

2.9. Мониторинг загрязнения атмосферного воздуха

Мониторинг окружающей среды - это комплексная система наблюдений, оценки и прогноза изменений состояния окружающей среды.

Мониторинг загрязнения атмосферного воздуха включает в себя изучение источников загрязнения, исследование химических и фотохимических превращений загрязняющих веществ, изучение распространения загрязняющих веществ в атмосферном воздухе с воздушными потоками, определение концентраций загрязняющих веществ.

Анализ воздуха, содержащего загрязнения, довольно сложен, так как необходимо, с одной стороны, проанализировать сложную по составу многокомпонентную смесь, а с другой стороны – произвести избирательное определение вредных веществ при их концентрации в воздухе на уровне ПДК и ниже. Кроме того определение не должно быть длительным (по ГОСТу длительность отбора проб не должна превышать 30 мин).

Подготовка пробы зависит от метода анализа загрязнений в атмосфере. В зависимости от природы загрязняющего вещества и его концентрации в воздухе используются методы газовой и газожидкостной хроматографии, нейтронно-активационный, атомно-абсорбционный, полярографический, фотометрический и спектрофотометрический и другие.

Определение загрязнений в атмосфере включает следующие операции: отбор проб воздуха и концентрирование микропримесей вредных веществ; подготовка пробы к анализу; анализ микропримесей, обработка результатов анализа и прогноз изменения состояния окружающей среды.

Пробы атмосферного воздуха отбирают в сосуды ограниченной емкости, как правило, аспирационным способом. Этот способ основан на извлечении определяемого вещества поглотительным раствором или твердыми сорбентами с большой поглощающей поверхностью (силикагель, алюмогель, активированный уголь и др.).

Широко распространено также использование фильтрующих материалов из тонких волокон (ацетилцеллюлозы, полиакрилонитрила, полиакрилата и др.).

Как и во всех аналитических исследованиях, правильный отбор проб имеет решающее значение. Результаты самого точного и тщательно выполненного анализа теряют всякий смысл в случае неправильной подготовки к отбору пробы и неверного ее выполнения.

Обычно место для отбора проб воздуха следует отбирать так, чтобы в непосредственной близости от него не было каких-либо деревьев или стен зданий. Нельзя также проводить отбор проб во время дождя или снегопада. При отборе проб необходимо также учитывать агрегатное состояние и свойства определяемого загрязнителя. Наиболее часто при анализе воздуха непосредственно в процессе отбора проб производится разделение, концентрирование компонентов воздуха, подлежащих определению.

В зависимости от предполагаемого уровня содержания определяемого загрязнителя воздуха отбор проб может осуществляться с применением концентрирования или без него. В последнем случае в качестве пробоотборных емкостей используют стеклянные шприцы, газовые пипетки, мешки из полимерных пленок, резиновые камеры и др.

Для концентрирования микропримесей используют обычные твердые сорбенты и поглотительные растворы. Воздух протягивают через сорбенты или поглотительный раствор с определенной скоростью за определенный промежуток времени.

При отборе проб необходимо получение статистически усредненного образца. Статистически усредненный образец воздуха можно получить, прокачивая большие объемы его через специальные фильтры или жидкие поглотители, и затем вымывая абсорбированный загрязнитель специальными растворами.

Иногда фильтры – поглотители могут озоляться или анализироваться непосредственно (например, нейтронно-активационным методом).

Повышение концентраций загрязнителей воздуха с помощью обычных адсорбентов с целью их последующей десорбции и количественного определения проводится как подготовительный этап к газохроматографическому анализу.

При использовании газожидкостной хроматографии для определения низких концентраций веществ, содержащихся в воздухе, применяют два

основных метода предварительного концентрирования. Согласно первому, через концентратор пропускают анализируемый воздух в таком количестве, чтобы сорбент был полностью насыщен определяемым веществом. Чаще всего в этом случае используют охлаждение (жидкий азот, сухой лед с ацетоном). Этот метод наиболее пригоден для анализа малолетучих веществ. По второму методу анализируемый воздух пропускают через концентратор в таком количестве, чтобы наступило равновесие между сорбентом и газовой фазой. Этот метод пригоден главным образом для определения легколетучих веществ в воздухе рабочей зоны.

Концентрация анализируемых веществ в атмосферном воздухе (C , мг/м³) вычисляется по формуле:

$$C = m/V,$$

где m – масса вещества, найденная в анализируемой пробе, мкг,

V – объем исследуемой пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям ($t = 0$ °С, $p_0 = 101080$ Па), л.

$$V = 273 p V_t / [101080 (273 + t)], \text{ где}$$

p – атмосферное давление при отборе пробы, Па;

t – температура воздуха в месте отбора пробы, °С;

V_t – объем пробы воздуха при температуре t ,

2.10. Мониторинг загрязнения воздуха по содержанию загрязнителей в снежном покрове

Снежный покров обладает рядом свойств делающих его удобным индикаторным загрязнение не только самих атмосферных осадков, но и атмосферного воздуха. При образовании и выпадении снега в результате процессов сухого и влажного вымывания концентрация загрязняющих веществ в нем оказывается обычно на 2-3 порядка выше, чем в атмосферном воздухе.

Отбор проб снежного покрова чрезвычайно прост и не требует сложного оборудования по сравнению с отбором проб воздуха. Послойный отбор проб снежного покрова позволяет получить динамику загрязнения за зимний сезон, а всего лишь одна проба по всей толще снежного покрова дает представительные данные о загрязнении в период от образования устойчивого снежного покрова до момента отбора пробы.

Снежный покров позволяет решить проблему количественного определения суммарных параметров загрязнения (сухих и влажных выпадений). Снежный покров является эффективным индикатором процессов закисления природных сред.

Загрязнение снежного покрова происходит в два этапа. Это загрязнение снежинок во время их образования в облаке и выпадения на местность – так называемое влажное выпадение загрязняющих веществ со снегом.

Далее на втором этапе происходит загрязнение уже выпавшего снега в результате сухого выпадения загрязняющих веществ из атмосферы, а также их поступления из подстилающих почв и горных пород.

Соотношение загрязнителей, поступающих в снежный покров за счет сухих и влажных выпадений зависит от ряда факторов, главными из которых являются: длительность холодного периода, в течение которого сохраняется снежный покров, частота снегопадов и их интенсивность, физико-химические свойства загрязняющих веществ, размер аэрозолей.

Преобладающим ионом в снежном покрове центральных частей материков является HCO_3^- , а в приморских районах – Cl^- . В порядке убывания концентрации в снежном покрове для степной, лесостепной и лесной зон Русской равнины, Казахстана и Сибири можно записать: $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$. В районах, подверженных интенсивному антропогенному воздействию местных промышленных предприятий и воздействию дальнего переноса серосодержащих и азотных соединений, отмечаются повышенные концентрации H^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ в снежном покрове.

Основное влияние на pH талых вод снежного покрова оказывают процессы, связанные с промышленным производством и сжиганием всех видов топлива, приводящие к загрязнению воздуха оксидами серы и азота.

Содержание тяжелых металлов в снежном покрове колеблется в очень широком диапазоне главным образом в зависимости от степени антропогенного влияния. Тяжелые металлы в снеге находятся в твердой (условно нерастворимой фракции) и жидкой (в водно-растворимой фракции) фазах. Тяжелые металлы в водно-растворимой фракции попадают при фильтровании растопленной пробы снега в фильтрате. Процент содержания микроэлементов в водно-растворимой фракции зависит от места отбора пробы, химического состава осадков, природы элемента. В твердой фазе тяжелые металлы обнаруживаются в обменной,

подвижной, кислотно-растворимой и труднорастворимой формах. В городском снеге большинство тяжелых металлов находятся в труднорастворимой форме (73-92%). По подвижности из твердой фазы (сумма обменных и подвижных форм) для проб городского снега металлы можно расположить в следующий ряд: Cu>Hg>Cr>Sc>Au>Ba>La>Co>Sb>Fe

Отбор проб снега для анализа проводится специальными полихлорвиниловыми пробоотборниками с участков нетронутого снежного покрова на всю его мощность, не доходя 5 см до почвы во избежание загрязнения пробы грунтом. Каждая проба снега отбирается из пяти выемок (метод «конверта») на площади 1 м². Частота отбора проб при мониторинге загрязнения снежного покрова – 1 проба приблизительно на 1 км². Снег анализируется в зонах влияния стационарных источников загрязнений и основных автомагистралей города, а также в фоновых участках. Пробы снега для анализа рекомендуют оттаивать при комнатной температуре в химических стаканах емкостью 250-500мл. В зависимости от определяемого компонента и метода определения полученную талую воду используют без фильтрования (ионометрические методы), либо после фильтрования (оптические методы). При определении очень малых концентраций загрязняющих веществ можно проводить их концентрирование методом экстрагирования, соосаждения, выпаривания и т.д.

3. Вопросы и задачи для самоконтроля

Вопросы

1. Что понимается под окружающей средой?
2. Что является предметом изучения в химии окружающей среды?
3. Какое влияние оказывают живые организмы на химический состав биосферы?
4. Какими факторами определяются границы биосферы в геологических оболочках Земли? В какой земной оболочке биосфера имеет наибольшую мощность?
5. Почему целесообразно рассматривать отдельно химические процессы в различных земных оболочках?
6. В чем проявляется взаимодействие отдельных земных оболочек?
7. С какими научными дисциплинами в тесной связи находится химия окружающей среды?

8. Какие основные направления существуют при изучении и оценке материального состава окружающей среды?
9. Какими газами была сформирована первичная атмосфера Земли? В чем состояла ее главная особенность с точки зрения химического состава?
10. В результате каких процессов происходило изменение химического состава древнего океана и атмосферы?
11. Какие особенности физической среды древней Земли способствовали синтезу органических молекул?
12. Какие физические условия на древней Земле служили предпосылкой прогрессирующего усложнения структуры органических молекул? Почему значительная стационарная концентрация органических веществ поддерживалась в древнем океане?
13. Каким временем датируется появление на Земле молекул, способных к самовоспроизведению и передаче наследственной информации?
14. Какими организмами первоначально была представлена жизнь на Земле? Каким временем датируется появление на Земле фотосинтезирующих организмов?
15. В чем состоял процесс формирования аэробной атмосферы? Как долго он продолжался?
16. С какими изменениями в химическом составе атмосферы был связан выход жизни на сушу? Как это направление в эволюции жизни сказалось на дальнейшем изменении состава атмосферы?
17. Что понимается под гомеостазом на уровне биосферы?
18. Какова масса атмосферы? Сравните с массами других земных оболочек.
19. Почему атмосфера является наиболее чувствительным к загрязнению резервуаром химической системы Земли?
20. К каким особенностям с точки зрения загрязнения окружающей среды приводят такие свойства атмосферы, как непрерывность и подвижность?
21. Охарактеризуйте распределение вещества в атмосфере. Что такое область интенсивного перемешивания? Какова средняя молярная масса воздуха в области интенсивного перемешивания?
22. Как изменяется по высоте давление и газовый состав атмосферы?
23. Как изменяется по высоте температура в атмосфере? С чем связан такой характер изменения температуры?

24. Под воздействием каких факторов формируется состав атмосферного воздуха?
25. Какие вещества являются основными компонентами атмосферы, какова их доля в атмосфере? Какие наиболее важные атмосферные примеси входят в ее состав?
26. Какие факты свидетельствуют о том, что атмосфера является неравновесной химической системой?
27. Что такое время пребывания вещества в атмосфере? Какими факторами оно определяется? Как связано время пребывания газа в атмосфере с его относительным содержанием?
28. На какие группы делятся атмосферные газы по времени пребывания в атмосфере? Какие газы входят в каждую из групп?
29. С чем связана наибольшая опасность антропогенного загрязнения атмосферы «сильноизменяющимися» веществами?
30. Какие различают источники загрязнения атмосферы? Приведите примеры.
31. Какие процессы формируют круговорот веществ в атмосфере?
32. Чем ограничивается распространение веществ в атмосфере от поверхности Земли в вертикальном направлении?
33. Что такое температурные инверсии и как они влияют на распространение веществ, поступающих в атмосферу из наземных источников?
34. Какие различают виды седиментации веществ? Каковы механизмы сухой седиментации? От каких факторов зависит скорость седиментации?
35. На каких высотах в атмосфере возможны химические реакции?
36. На каких высотах в атмосфере содержание атомарного кислорода сравнимо с содержанием молекулярного кислорода? В результате какого процесса образуется атомарный кислород?
37. Напишите реакции ионизации основных компонентов атмосферы на высотах более 90 км.
38. В каких реакциях участвуют компоненты ионосферы?
39. Какой катион преобладает в ионосфере и почему?
40. На каких высотах происходит образование озона? В результате каких реакций образуется озон в стратосфере?
41. Почему на высоте 25 км наблюдается максимум концентрации озона?

42. В результате каких реакций происходит уменьшение концентрации озона в стратосфере?
43. Почему в результате реакций озонового цикла (напишите реакции) устанавливается некоторая стационарная концентрация озона в стратосфере?
44. Какие загрязняющие вещества, поступающие из наземных источников способны вызывать уменьшение концентрации озона в стратосфере?
45. Как происходит каталитическое разложение озона в азотном цикле? Напишите уравнения реакций.
46. Как происходит каталитическое разложение озона в водородном цикле? Напишите уравнения реакций.
47. Как происходит каталитическое разложение озона в хлорном цикле? Напишите уравнения реакций.
48. На каких высотах преобладают реакции различных циклов каталитического разложения озона?
49. Каковы экологические функции озонового слоя? С чем они связаны?
50. Какие химические превращения компонентов атмосферы преобладают в тропосфере?
51. Каковы основные пути окисления атмосферных примесей в тропосфере?
52. Что означает понятие «свободный радикал»? Почему свободные радикалы играют ведущую роль в тропосферных химических процессах?
53. В результате каких реакций в тропосфере образуются гидроксильные радикалы? Какова их концентрация и время жизни?
54. В результате каких реакций в тропосфере образуются гидропероксидные радикалы? Какова их концентрация и время жизни?
55. Какие продукты получаются в результате окисления метана? Напишите суммарное уравнение реакции.
56. Какую роль в окислении метана в тропосфере играют оксиды азота?
57. В результате каких реакций при окислении метана в тропосфере образуется оксид углерода (II)?
58. Что такое смог? В чем отличие Лондонского смога и смога Лос-Анджелеса?
59. Какие первичные загрязнители являются причиной возникновения фотохимического смога? Какие вещества являются его компонентами?

60. Почему концентрация озона при окислении углеводородов в присутствии оксидов азота увеличивается при увеличении скорости превращения NO в NO_2 ? Почему такое имеет место в воздухе городов?
61. Каковы природные источники поступления в атмосферу соединений серы?
62. Каковы антропогенные источники поступления в атмосферу соединений серы?
63. Каковы основные пути окисления диоксида серы в атмосфере?
64. Почему в воздухе городов значительно увеличивается скорость окисления диоксида серы?
65. Изобразите схему атмосферного цикла соединений серы.
66. Какими процессами определяется изменение концентрации диоксида серы в воздухе?
67. Какими процессами определяется изменение концентрации серной кислоты, образующейся при окислении диоксида серы в воздухе?
68. Какими процессами определяется изменение концентрации сульфатов, образующихся при окислении диоксида серы в воздухе?
69. Каковы природные источники оксидов азота в тропосфере?
70. Каково соотношение антропогенных и природных поступлений соединений азота в тропосфере?
71. Каковы процессы взаимопревращений оксидов азота в тропосфере?
72. Почему оксид азота(I) устойчив в тропосфере и неустойчив в стратосфере?
73. Какие процессы приводят к образованию в тропосфере азотной кислоты?
74. Каковы источники аммонийного азота в тропосфере? Какие превращения претерпевает аммиак в атмосфере?
75. Приведите схему атмосферного цикла соединений азота.

Задачи

1. Во сколько раз будет превышено значение ПДК м.р. CH_3COOH , равное $0,2 \text{ мг/м}^3$, если после разлива кислоты установилось равновесие между жидкой кислотой и ее парами? Парциальное давление паров CH_3COOH принять равным 3Па. Атмосферное давление – 101,3 кПа, температура – 25°C .
2. Превышается и если да, то во сколько раз значение ПДК м.р. для аммиака, равное $0,2 \text{ мг/м}^3$, при обнаружении его запаха, если порог

обнаружения запаха для аммиака составляет 46,6 ppm? Атмосферное давление равно 100 кПа, температура 25 °С.

3. Сколько молекул формальдегида присутствует в каждом кубическом сантиметре воздуха при нормальных условиях, если его концентрация достигает значения ПДК м.р., равного 0,035 мг/м³.
4. В восьмидесятых годах 20-го века среднегодовая концентрация CO₂ в атмосфере, приведенная к нормальным условиям, достигала 340 млн-1. Определите значения концентрации CO₂ в % (об.), см-3, моль/л, мг/м³ и парциальное давление CO₂ в Па при средней температуре вблизи поверхности Земли.
5. Во сколько раз количество молекул O₂ в 1см³ воздуха на высоте вершины г.Эльбрус (5621 м над уровнем моря) меньше, чем среднее значение у поверхности Земли (на уровне моря) при нормальном атмосферном давлении?
6. Определите среднее время пребывания паров воды в атмосфере, если объем воды, находящейся в атмосфере, составляет 12900 км³, а на поверхность суши и океана выпадает в виде атмосферных осадков в среднем 577·10¹² м³ воды.
7. Количество метана, поступающего ежегодно с поверхности Земли в атмосферу, составляет 550 млн.т. Среднее содержание метана в слое атмосферы, на который приходится 90% ее массы, составляет 1,7 млн-1. Определите время пребывания метана в этом слое атмосферы, если принять, что в других частях атмосферы он отсутствует.
8. Определите максимальную длину волны излучения. Способного вызвать диссоциацию молекул кислорода. Принять, что вся энергия фотона расходуется на процесс диссоциации, а энергия связи одного моля кислорода, равная 498,3 кДж/моль, эквивалентна энергии диссоциации.
9. Какое максимальное количество молекул озона может образоваться в каждом кубическом сантиметре приземного воздуха при полном окислении метана в присутствии оксидов азота, если концентрация метана уменьшилась с 20 до 1,6 млн⁻¹. Давление равно 101,3 кПа, температура воздуха – 288 К.
10. Оцените мольное соотношение и общую массу оксида серы и оксида азота, поступающих в атмосферу в течение суток с выбросами тепловой электростанции, работающей на угле. Содержание серы в угле равно 1,5% (мас.). В сутки на станции сжигается 10 тыс. т угля. Концентрация

оксида азота в газовых выбросах составляет 150 млн^{-1} . Для сжигания угля используется стехиометрически необходимое количество воздуха. При оценке принять, что уголь состоит из углерода и содержит в качестве примеси только серу.

11. Константа равновесия реакции образования оксида азота из азота и кислорода при 800 K равна $3 \cdot 10^{-11}$. Какого равновесного значения может достигнуть концентрация оксида азота в смеси, если исходная смесь – воздух?

12. Исследуйте процесс распространения и трансформации соединений серы, поступивших в атмосферу в результате выброса диоксида серы из наземного источника.

а). Рассчитайте относительные концентрации SO_2 , H_2SO_4 , MeSO_4 через 10, 20, 30, 40, 50 часов после выброса диоксида серы из точечного источника. Концентрации SO_2 (x), H_2SO_4 (y), MeSO_4 (z) являются решениями системы кинетических уравнений

$$v(\text{SO}_2) = - d[\text{SO}_2]/d\tau = - (k_1 + k_2 + k_7) \cdot [\text{SO}_2]$$

$$v(\text{H}_2\text{SO}_4) = - d[\text{H}_2\text{SO}_4]/d\tau = k_7 \cdot [\text{SO}_2] - (k_5 + k_6 + k_8) [\text{H}_2\text{SO}_4]$$

$$v(\text{MeSO}_4) = - d[\text{MeSO}_4]/d\tau = k_8 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4] - (k_3 + k_4) [\text{MeSO}_4]$$

Значения констант для среднеевропейских условий составляют:

$$k_1 = k_4 = k_6 = k_8 = 0,03 \text{ ч}^{-1}; k_2 = 0,025 \text{ ч}^{-1}; k_3 = k_5 = 0,01 \text{ ч}^{-1}; k_7 = 0,1 \text{ ч}^{-1}.$$

Решение системы уравнений имеет вид:

$$x = \exp(-a_1\tau) \quad y = a_2 [\exp(-a_1\tau) - \exp(-a_3\tau)] / (a_3 - a_1)$$

$$z = a_2 a_4 \exp(-a_1\tau) / [(a_3 - a_1)(a_5 - a_1)] -$$

$$- a_2 a_4 \exp(-a_3\tau) / [(a_3 - a_1)(a_5 - a_3)] +$$

$$+ a_2 a_4 \exp(-a_5\tau) / [(a_5 - a_3)(a_5 - a_1)]$$

$$a_1 = k_1 + k_2 + k_7 \quad a_2 = k_7 \quad a_3 = k_5 + k_6 + k_8 \quad a_4 = k_8 \quad a_5 = k_3 + k_4$$

б). Постройте график зависимости относительной концентрации соединений серы от места выброса при скорости ветра равной 20, 30, 40 км/ч.

в). Определите, на каком расстоянии от источника выброса концентрация SO_2 уменьшится в 2; 5; 10 раз при заданной скорости ветра

г). Определите, на каком расстоянии от источника выброса обнаруживается максимальная концентрация серной кислоты в воздухе при заданной скорости ветра

д). Определите, какое соотношение $[\text{SO}_2] : [\text{H}_2\text{SO}_4] : [\text{MeSO}_4]$ будет наблюдаться на расстоянии 100, 200, 500 км от источника при заданной скорости ветра

5. Лабораторные работы

5.1. Экспресс-определение кислотности, щелочности и суммарного содержания растворимых форм тяжелых металлов в атмосферных осадках

Экспресс-определение основано на использовании тест-систем для анализа водных сред. Метод является полуколичественным, удобен для скринингового анализа при проведении мониторинга.

Аппаратура и реактивы.

Комплект тест-метода для определения рН водных растворов (тест-полосы и цветная шкала)

Комплект тест-метода для определения щелочности воды (тест-полосы, шкала с линейкой для измерения длины окрашенной зоны)

Комплект тест-метода для определения суммы тяжелых металлов в атмосферных осадках (тест-устройство для концентрирования на индикаторной бумаге, индикаторная бумага, цветная шкала)

Химические стаканы вместимостью 150 мл – 2 шт.

Химические стаканы вместимостью 300-400 мл – 2 шт.

Ход анализа

Определение кислотности жидких атмосферных осадков:

Поместить жидкую пробу в химический стакан на 150 мл. Опустить в пробу тест-полосу на 2/3 длины. Через 5 минут вынуть тест-полосу и сравнить окраску со стандартной цветовой шкалой. Записать полученной значение рН в рабочий журнал.

Определение щелочности жидких атмосферных осадков

Поместить жидкую пробу в химический стакан на 150 мл. Надрезать край тест-полосы и опустить надрезанным концом в пробу. Через 30 минут вынуть тест-полосу, измерить по линейке тест-метода длину окрашенной зоны и записать соответствующее значение щелочности в рабочий журнал.

Определение суммы растворенных форм тяжелых металлов в жидких атмосферных осадках

Сложить индикаторную бумагу вдвое и собрать тест-устройство (рис.9). Набрать в шприц 10 мл исследуемой пробы (рН 6 – 9) и пропустить ее струей через тест-устройство, присоединенной к шприцу. Не допускать прорыва бумаги. Разобрать тест-устройство и сравнить окраску реакционной зоны второй от шприца половины индикаторной бумаги со стандартной цветовой шкалой.

Анализ снега

300-400мл пробы анализируемого снега перенести приблизительно по 200г в химические стаканы и поставить стаканы на электроплитку для оттаивания снега.

В стаканчики на 150мл перенести по 50мл талой воды и измерить рН раствора, щелочность и сумму тяжелых металлов с помощью тест-методов. Сделать заключение о характере и степени загрязнения снежного покрова и воздуха.

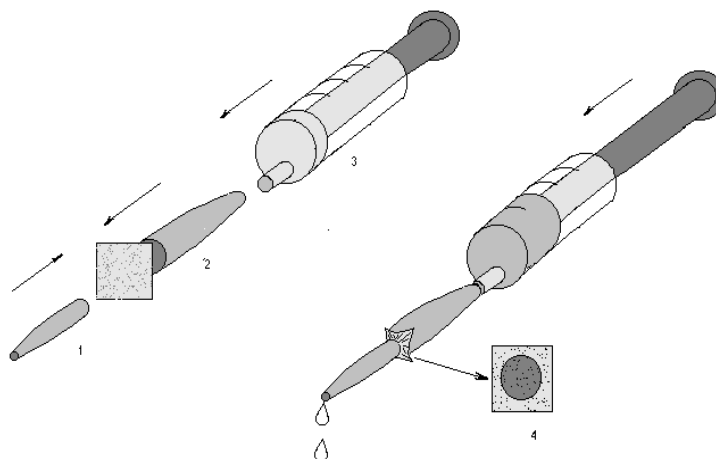
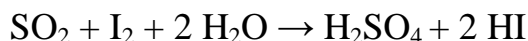


Рис. 9 Тест-устройство для определения суммы тяжелых металлов в атмосферных осадках

5.2. Определение диоксида серы в воздухе рабочей зоны

Метод основан на восстановлении йода в кислой среде сернистым газом, присутствующим в воздухе:



Конец реакции устанавливают по обесцвечиванию комплекса йода с крахмалом.

Аппаратура и реактивы

Электроаспиратор

Поглотитель Полежаева

Пипетки градуированные вместимостью 1 и 5 мл.

Йод, 0,001М раствор

Серная кислота, 0,5М раствор.

Крахмал, 1%-ный раствор.

Ход анализа

В поглотитель Полежаева вводят пипеткой 5 мл 0,001М раствора йода, 0,5 мл серной кислоты и 0,5 мл раствора крахмала.

Через поглотительный раствор протягивают воздух со скоростью 1 л/мин до обесцвечивания раствора. Пробы воздуха для анализа отбирают в зоне дыхания человека. Определение производится в двух повторностях.

Концентрацию SO₂ в воздухе вычисляют по формуле:

$$C = m \cdot 1000 / V_0$$

где m – масса SO₂, соответствующая 5 мл 0,001 М раствора I₂, мг (m = 0,32 мг);

V₀ – объем анализируемого воздуха, приведенный к нормальным условиям, л.

5.3. Экспресс-метод определения диоксида углерода в воздухе помещений

Метод основан на поглощении CO₂ раствором карбоната натрия в присутствии индикатора фенолфталеина:



Аппаратура и реактивы

Электроаспиратор.

Поглотитель Полежаева.

Пипетка вместимостью 5 мл.

Карбонат натрия, 0,01М раствор.

Фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор.

Ход анализа

В поглотитель Полежаева вводят пипеткой 5 мл 0,01 М раствора Na₂CO₃ и 2 капли фенолфталеина. Протягивают воздух через

поглотительный раствор со скоростью 0,50 л/мин. до обесцвечивания раствора. Содержание CO_2 (мг/м^3) в анализируемом растворе вычисляют по формуле:

$$C = m \cdot 1000 / V_0,$$

Где m – масса CO_2 , соответствующая 5 мл 0,01М Na_2CO_3 ($m = 2,2$ мг);

V_0 – объем анализируемого воздуха при нормальных условиях, л.

Определение проводят в трех повторностях. За конечный результат берут среднее значение из трех определений. Содержание в анализируемом воздухе диоксида углерода в объемных процентах рассчитывают по формуле:

$$\omega = a \cdot V_0 \cdot 100 / (M \cdot 1000),$$

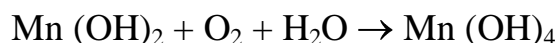
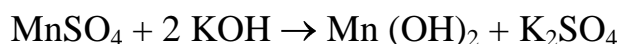
где a – масса CO_2 , содержащаяся в 1 м^3 воздуха, г;

V_0 – молярный объем при нормальных условиях, равный 22,4 л/моль

M – молярная масса CO_2 , г/моль.

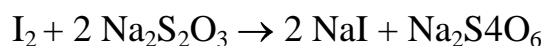
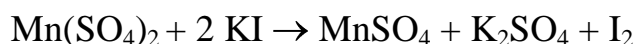
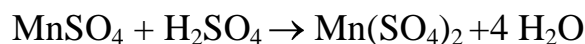
5.3. Определение кислорода в воздухе придорожной зоны дорог и в помещениях

Метод основан на окислении кислородом воздуха соли марганца (II) в щелочной среде:



При взаимодействии $\text{Mn}(\text{OH})_4$ с йодистым калием в кислой среде выделяется йод, количество которого эквивалентно содержанию O_2 в анализируемой пробе воздуха.

Выделившийся йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия:



Реактивы и материалы

Делительная воронка вместимостью 50 или 100 мл.

Шприцы вместимостью 5 и 10 мл.

Пипетки вместимостью 1 мл, 10 мл.

Конические колбы вместимостью 250 мл – 2 шт.

Бюретки вместимостью 25мл.

Пробка резиновая .

Сульфат марганца (II). Растворяют 480 г $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде, и доводят объем до 1 л. Или 425 г $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, подкисляют HCl (1:1) и доводят объем до 1 л.

Гидроксид калия, 40%-ный раствор.

Серная кислота 1:4.

Йодистый калий, 10%-ный раствор.

Тиосульфат натрия, 0,05 М раствор.

Крахмал, свежеприготовленный 1%-ный раствор.

Ход анализа

Определяют объем делительных воронок. Для этого определяют массу тщательно высушенной воронки вместе с пробкой и массу ее после наполнения дистиллированной водой при 20 °С с закрытой пробкой так, чтобы в ней не оставалось пузырьков воздуха.

Делительную воронку с дистиллированной водой устанавливают на месте отбора пробы воздуха, открывают кран и пробку и заполняют анализируемым воздухом. Делительную воронку закрывают резиновой пробкой. Измеряют температуру анализируемого воздуха.

В лаборатории с помощью шприцов в делительную воронку через резиновую пробку вводят 5 мл раствора $\text{Mn}(\text{II})$ и 5 мл 40%-ного KOH . Содержимое делительной воронки энергично встряхивают в течение 10 минут и вводят с помощью шприца 10 мл раствора KI и 10 мл H_2SO_4 (1:4). Через 5 минут содержимое делительной воронки количественно переносят в колбу для титрования и титруют тиосульфатом натрия до светло-желтой окраски. Затем к титруемому раствору прибавляют 0,5 мл раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски.

Содержание кислорода в анализируемом воздухе (мг/м^3) рассчитывают по формуле:

$$C = V_T \cdot C_T \cdot 8 \cdot 1000 / V_0,$$

где V_T – объем стандартного раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование, мл;

C_T - концентрация тиосульфата натрия, моль/л;

V_0 – объем анализируемой пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, л.

8 (г/моль) – молярная масса эквивалента кислорода – $M(1/4 O_2)$.

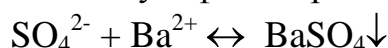
Концентрацию кислорода в анализируемой пробе в объемных процентах вычисляют по формуле:

$$\varphi\% = V_T \cdot C_T \cdot 5,6 \cdot 100 / (1000 V_0),$$

где 5,6 (л/моль) – молярный объем эквивалента кислорода.

5.4. Определение концентрации сульфат-ионов в снежном покрове

Метод основан на измерении поглощения света суспензией сульфата бария. Для стабилизации суспензии используют гликоль, введенный в реакционную смесь при осаждении сульфата бария по уравнению:



Для обеспечения избирательности определения сульфатов относительно карбонатов, фосфатов и хроматов, реакцию проводят в кислой среде.

Чувствительность метода – 2 мг/л SO_4^{2-} .

При малом загрязнении снежного покрова проводят концентрирование методом выпаривания пробы талой воды.

Аппаратура и реактивы

Фотоэлектроколориметр

Мерные колбы вместимостью 50 мл – 8 шт.

Химические стаканы вместимостью 500 мл – 2 шт.

Градуированные пипетки вместимостью 2; 5 и 10 мл.

Воронка диаметром 5-7 см.

Фарфоровая чашка вместимостью 200-300 мл.

Фильтровальная бумага «белая лента».

Стандартный раствор K_2SO_4 , содержащий 0,05 мг/мл SO_4^{2-} ионов.

Гликолевый реагент: раствор $BaCl_2$ в смеси этиленгликоля (глицерина) и этанола. Для приготовления этого раствора смешивают 1 объем 5%-ного водного раствора $BaCl_2$ с тремя объемами глицерина или этиленгликоля и тремя объемами этилового спирта. Смесь тщательно перемешивают и подкисляют концентрированной HCl до pH 2,5-2,8.

Кислота хлороводородная, раствор 1:1.

Построение градуировочного графика.

Градуировочный график строят в пределах концентраций сульфат-ионов от 2,0 до 10 мг/л. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50 мл вносят 0; 2; 4; 6; 8; 10 мл стандартного раствора и разбавляют до метки дистиллированной водой. Концентрация сульфат-ионов в полученных растворах соответственно равна: 0; 2; 4; 6; 8; 10 мг/л. В каждую колбу добавляют по две капли раствора HCl (1:1) и 2 мл гликолевого реагента. Содержимое колб тщательно перемешивают, выдерживают 20 минут и фотометрируют в кюветах с рабочей длиной 50 мм. По результатам измерений строят график в координатах оптическая плотность-концентрация.

Анализ снега

В химический стакан вместимостью 500 мл помещают около 400 г снега для оттаивания. Полученную снеговую воду фильтруют в мерную колбу на 250 мл. Собирают 250 мл фильтрата. Собранный фильтрат переносят небольшими порциями (≈ 50 мл) в фарфоровую чашку и выпаривают до 20 мл. После окончания выпаривания к полученной жидкости добавляют 2 капли HCl (1:1). Содержимое чашки количественно переносят в мерную колбу на 50 мл и доводят дистиллированной водой до метки, добавляют 2 капли HCl (1:1), 2 мл гликолевого реагента и тщательно перемешивают. Через 20 мин. измеряют оптическую плотность полученной суспензии и рассчитывают концентрацию сульфат-ионов в снеговой воде. Измерение оптической плотности снеговой воды необходимо проводить одновременно с измерениями стандартных растворов.

5.5. Ионометрическое определение нитратов в снежном покрове

Метод основан на измерении ЭДС (разности потенциалов) гальванического элемента, состоящего из индикаторного нитратселективного и хлоридсеребряного электродов. Для создания постоянной силы измеряемых растворов применяют 1%-ый раствор алюмокалиевых квасцов.

Аппаратура и реактивы

Иономер с нитратселективным и хлоридсеребряным электродами.

Пипетка градуированная вместимостью 5 мл.

Колбы мерные вместимостью 50 мл – 6 шт.

Колба мерная вместимостью 250 мл.

Стакан химический вместимостью 150 мл – 2 шт.

Фарфоровая чашка вместимостью 150-200 мл.

Воронка стеклянная диаметром 5-7-см.

Фильтр бумажный «белая лента».

Стандартный раствор нитрата калия 0,1М в 1%-ом растворе алюмокалиевых квасцов.

Алюмокалиевые квасцы 1% и 10% растворы.

Кислота хлороводородная (1:1).

Построение градуировочного графика.

В мерных колбах вместимостью 50 мл путем последовательного разбавления каждого предыдущего в 10 раз 1%-ным раствором алюмокалиевых квасцов готовят растворы KNO_3 с концентрациями 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} и 10^{-5} моль/л. Растворы тщательно перемешивают, поочередно переносят в химический стакан, опускают электроды и через 2 мин. Измеряют разность потенциалов (Е, мВ). Измерения начинают с растворов минимальной концентрации. По полученным данным строят градуировочный график в координатах Е, мВ – pNO_3 ($\text{pNO}_3^- = -\lg[\text{NO}_3^-]$).

Анализ снега

Для анализа около ~ 400 г снега помещают в химический стакан и отстаивают при комнатной температуре, либо на водяной бане. Полученную снеговую воду фильтруют через складчатый фильтр с «белой лентой», собирая фильтрат в мерную колбу на 250 мл. Полученный фильтрат выпаривают в фарфоровой чашке до окончательного объема 20-25 мл добавляя в чашку небольшие порции (~ 40-50 мл). По окончании выпаривания объем жидкости в чашке не должен превышать 25 мл. В чашку добавляют 2-3 капли хлороводородной кислоты и содержимое чашки количественно переносят в мерную колбу на 50 мл. В колбу приливают 5 мл 10%-ного раствора алюмокалиевых квасцов и дистиллированной воды до метки. Содержимое колбы тщательно перемешивают, переносят в химический стакан на 150 мл и измеряют разность потенциалов как при построении градуировочного графика. По градуировочному графику определяют pNO_3^- и рассчитывают содержание нитрат-ионов в анализируемой снеговой воде в мг/л.

Библиографический список

1. Андруз Дж., Бримблекумб П., Джикелз Т., Лисс П. Введение в химию окружающей среды.: Пер. с англ. – М.: Мир, 1999. – 271 с. – ISBN 5 - 03 - 003289 - 4.
2. Бримблекумб П. Состав и химия атмосферы: Пер. с англ. М.: Мир, 1988. 351 с. – ISBN
3. Богдановский Г.А. Химическая экология. М.: Изд-во МГУ, 1994. - 237 с. – ISBN 5 - 211 - 01636 - X.
4. Исидоров В.А. Экологическая химия. СПб.: Химия, 2001. 287 с. – ISBN
5. Кортэ Ф., Бахадир М., Клайн В., Лай Я.П., Парлар Г., Шойнерт И. Экологическая химия: Пер. с нем./Под ред. Ф.Кортэ. – М.: Мир, 1997. 396 с. – ISBN 5 - 03 - 003081 - 6.
6. Скурлатов Ю.И., Дука Г.Г., Мизити А. Введение в экологическую химию. М. Высшая школа, 1994. – 400 с. – ISBN 5 - 06 - 002593 - 4.
7. Тарасова Н.П., Кузнецов В.А., Сметанников Ю.В., Малков А.В., Додонова А.А. Задачи и вопросы по химии окружающей среды. – М. Мир, 2002. 368 с. – ISBN 5-03-003445-5.
8. Трифонова Т.А., Гришина Е.П., Мищенко Н.В. Химия окружающей среды. Практикум. Изд-во ВлГУ, 1996. – 56 с. – ISBN 5 - 230 - 04830 - 1.
9. Фелленберг Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию: Пер. с нем. – М.: Мир, 1997. 232 с. – ISBN 5 – 5 03 – 02857 – 9.
10. Чеснокова С. М., Гришина Е.П. Практикум по экологическому мониторингу. Владим. Гос. Ун-т. Владимир, 2004. – 144 с. – ISBN5 – 89368 – 476 –1.

Оглавление

Предисловие.....	3
1. Химическая эволюция Земли и атмосферы.....	4
2. Химические процессы в атмосфере	6
2.1. Общая характеристика атмосферы.....	7
2.2. Факторы формирования состава атмосферного воздуха.....	9
2.3. Атмосферные аэрозоли.....	13
2.4. Круговорот веществ в атмосфере.....	14
2.5. Химические процессы в верхних слоях атмосферы.....	18
2.6. Химические процессы в стратосфере.....	21
2.7. Химические процессы в тропосфере.....	24
2.7.1. Окисление углеводов в тропосфере.....	26
2.7.2. Соединения азота в тропосфере.....	28
2.7.3. Соединения серы в тропосфере.....	30
2.7.4. Вода в тропосфере.....	33
2.8. Антропогенное загрязнение атмосферы.....	34
2.8.1. Локальное загрязнение атмосферы.....	36
2.8.2. Глобальные изменения в атмосфере в результате загрязнения.....	38
2.9. Мониторинг загрязнения атмосферы.....	43
2.10. Мониторинг снежного покрова.....	46
3. Вопросы и задачи для самоконтроля.....	48
4. Лабораторные работы.....	54
Библиографический список.....	61

Учебное издание

Гришина Елена Петровна

Основы химии окружающей среды.
Часть 1. Химические процессы в атмосфере

Учебное пособие

Редактор

Корректор

Компьютерная верстка и оформление иллюстраций

Дизайн обложки

Изд. Лиц. № 020275. Подписано в печать

Формат 60X84,16. Бумага для множит. Техники. Гарнитура Таймс.

Печать офсетная. Усл. печ. л. . Уч.-изд. Л. 4,44. Тираж экз.

Заказ

Редакционно-издательский комплекс

Владимирского государственного университета

Подразделение оперативной полиграфии

600000, г. Владимир, ул. Горького, 87.