

тромагнитных полей: автореф. дис. ... д-ра биол. наук. Челябинск, 2007

9. Пряхин Е.А. Адаптивные реакции при воздействии факторов электромагнитной природы // Вестн. ЧГПУ. 2006. № 6. С. 136-145.

10 Санитарные правила по устройству, оборудованию и содержанию экспериментально-биологических клиник (вивариев) № 1945-73 от 06.04.1973.

11. Оценка биологических эффектов электромагнитного поля радиочастотного диапазона низкой интенсивности на систему крови

экспериментальных животных / Т.В. Шилкова, Д.З. Шибкова, Н.В. Ефимова, Н.Д. Полевик // Вестн. Южно-Урал. гос. ун-та. 2011. Вып. 26, № 7. С. 10-14.

12. Schmid W., Boller K. Chemical mutagenesis in animals. The marrow of the Chinese hamster as an in vivo test system // Haematologische Befunde nach Behandlung mit Trenimon. Humangenetik. 1975. Vol. 11. P. 35-54.

Работа выполнена при поддержке ГРАНТа Минобрнауки 1.1.10

УДК 535.34

Т.В. Губарева

ПЕРХЛОРАТ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ: ЕСТЕСТВЕННОЕ ВОЗНИКНОВЕНИЕ

Изучены физико-химические преобразования на поверхности щелочно-галоидных кристаллов при воздействии холодной азотной, кислородной и воздушной плазмы. Получены экспериментальные данные о формировании новых продуктов типа нитратов, хлоратов и перхлоратов щелочных металлов методами ИК-спектроскопии. Получена информация для оптимизации атмосферных процессов, заканчивающихся гетерогенными реакциями «кристалл – атмосферный воздух».

Ключевые слова: морской аэрозоль, частицы морской соли, щелочно-галоидные кристаллы, плазмохимия, гетерогенные реакции.

Введение. Гетерогенные процессы с участием щелочно-галоидных кристаллов интенсивно изучаются в атмосферной химии в связи с исследованием процессов трансформации атмосферных аэрозольных частиц. Щелочно-галоидные аэрозольные частицы поступают в атмосферу в значительных количествах с поверхности Мирового океана и солончаковых территорий суши. Во время пребывания в атмосфере эти частицы подвергаются воздействию разнообразных факторов. В настоящее время в связи с трансформацией щелочно-галоидных частиц рассматривается действие химических факторов на гетерогенные реакции с участием этих частиц.

Воздействие физических факторов, стимулирующее гетерогенные реакции, при этом не учитывается [1 – 7]. Влияние ионизирующего излучения, света и электрического разряда имеется в атмосфере. Солнце посылает мощный поток солнечных лучей, солнечное космическое излучение и солнечный ветер. Жесткая компонента солнечного излучения (ионизирующая) задерживается в ионосфере и в озоновом слое нижней атмосферы (жесткий

ультрафиолет). Мягкий ультрафиолет и видимый свет обеспечивают тепло на поверхности Земли и существование жизни на Земле. Галактическое (ГКИ) и солнечное (СКИ) космические излучения представляют собой преимущественно ядра атомов водорода с небольшой примесью ядер других элементов. Частицы ГКИ имеют гигантскую энергию и пронизывают всю атмосферу. Кроме света и ионизирующего излучения, важным фактором являются атмосферные разряды (молнии). Плазма этих электрических разрядов существенно влияет на химический состав атмосферы, вызывая процессы окисления и восстановления, синтеза и деструкции различных молекул [8].

Нитрат и перхлорат – обычные загрязнители атмосферы городов. Оба иона подвижны в грунтовой воде и быстро распространяются от источника загрязнения. Перхлорат находят во многих пробах грунтовой воды. Загрязнения перхлоратом широко распространены, поэтому необходимы исследования для понимания факторов и источников загрязнения.

Перхлорат обычно обнаруживают как анион, часто связанный с одним из катионов: аммоний (NH_4^+), натрий (Na^+) или калий (K^+). Конечным продуктом являются соли – перхлорат аммония (NH_4ClO_4), перхлорат калия (KClO_4) и перхлорат натрия (NaClO_4).

Молекулярный хлор и окисленные соединения хлора (состояние окисления более чем 0) были обнаружены в тропосфере и в стратосфере. Тропосферный хлор, и галогены вообще, представляют интерес в связи с тем, что они вовлечены в баланс производства или разрушения озона [9]. Стратосферная химия хлора лежит в основе проблемы истощения озона и близко соединена с химией брома. Химия хлора, которая производит перхлорат, наиболее вероятно объединяет стадии реакции для образования перхлората в твердом состоянии.

Как считают специалисты, к образованию перхлората в тропосфере могут привести некоторые возможности. Тропосферная активация хлора может быть связана с реакцией HO или O_3 с веществами, содержащими хлор (с частицами аэрозоля), в результате которых образуется атомарный или молекулярный хлор, Cl_2 . Однако эти процессы не могут объяснить уровни Cl_2 , измеряемые в морском граничном слое (MBL). Исследования показывают, что реакция N_2O_5 с аэрозольными частицами MX – источник газообразного фотоактивного соединения хлора – нитрилхлорида (ClNO_2) [9].

Поскольку многие атмосферные источники перхлората остаются неизвестными, химия радикалов хлора находится в центре внимания. Полагают, что химия аэрозоля средних широт нижней атмосферы с затруднением объясняет наблюдаемый естественный перхлорат. Небольшая активация хлора в действительности имеет место, а уровни активных веществ, содержащих хлор, Cl_2 , HOCl , которые ожидаются в атмосферных частицах (облачные капли, аэрозольные частицы), малы вследствие эффективного преобразования HOCl в Cl_2 и низкой растворимости Cl_2 .

По мнению специалистов, необходимы полевые исследования в районах пустынь с высоким содержанием соли или в районах Арктики весной, в которых могут обеспечиваться условия, приводящие к образованию ClO_4^- , а также к образованию ионов и радикалов нитрата и к реакциям с участием N_2O_5 . Наблюдательные эксперименты могут помочь в понимании источников ClO_4^- и определить при-

сутствие перхлората в частицах аэрозоля, корреляции его содержания с различными источниками или степенью фотохимической обработки. Необходимо расширение исследования фундаментальных реакций для включения механизмов с участием хлора, которые кажутся маловероятными, реакций ионов и радикалов нитрата и реакции с участием N_2O_5 [9].

Исследования щелочно-галогидных кристаллов при воздействии высокоэнергетических факторов [10 – 13] показывают перспективы для атмосферной химии гетерогенных процессов в системе «кристалл – газовая фаза». Целью данной работы являлось исследование плазмохимических процессов с участием щелочно-галогидных кристаллов, что поможет идентифицировать вероятные источники нитрат- и перхлорат-ионов в атмосфере.

Эксперимент. Микрокристаллы MX в виде порошка получены механическим способом при растирании солей квалификации «ос. ч.». Размер частиц порошка составлял 5-10 мкм. Образцы были подвергнуты воздействию холодной газовой плазмы. Для генерации холодной воздушной плазмы использовался реактор ГНОМИК, показанный схематично на рис. 1.

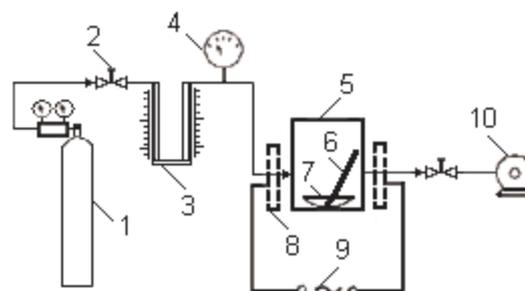


Рис. 1. Реактор для обработки холодной газовой плазмой: 1 – баллон с газом; 2 – вакуумный кран; 3 – flow meter; 4 – вакуумметр; 5 – реактор; 6 – термopара; 7 – образец; 8 – электроды; 9 – генератор; 10 – вакуумный насос.

Предполагается, что низкая температура в холодной газовой плазме позволяет не изменять минеральные компоненты. Однако при окислении углей в холодной плазме были обнаружены большие количества KNO_3 и NaNO_3 в составе минеральных компонентов. Чтобы выяснить причину появления нитратов калия и натрия в составе минеральных компонентов, была исследована обработка холодной кислородной плазмой микрокристал-

лов MX, где M – щелочной металл, X – галоген.

Обработка проводилась 1) в холодной воздушной плазме, 2) в холодной азотной плазме и 3) в холодной кислородной плазме. Порошок KCl массой 0,2-0,3 г равномерно распределялся тонким слоем в фарфоровой лодочке и помещался в реактор. В реакторе создавался вакуум. Затем в него подавался поток плазмообразующего газа. Время продувки составляло 5 мин. После определенного времени обработки плазма гасилась. Образцы KCl, обработанные 15, 30, 60, 90 мин., взвешивались, и затем из них изготавливались таблетки для проведения ИК-исследований. ИК-спектры обработанных образцов регистрировались на инфракрасном фурье-спектрометре System 2000 фирмы Perkin-Elmer в интервале частот от 4000 до 450 см⁻¹. Измерения спектров обработанных образцов проводились относительно исходного необработанного порошка KCl.

Результаты и обсуждение. Обработка образцов из порошка KCl проводилась 1) в холодной воздушной плазме, 2) в холодной азотной плазме и 3) в холодной кислородной плазме.

Обработка в кислородной плазме. На рис. 3 представлены ИК-спектры образцов KCl, обработанных в холодной кислородной плазме. Для образцов KCl, обработанных в холодной кислородной плазме, были построены графики зависимости изменения массы от времени обработки (рис. 4).

Как показано на рис. 2, спектр содержит полосы поглощения, характерные для ионов ClO₄⁻ и ClO₃⁻. Полоса поглощения на частоте 1370 см⁻¹ в спектрах, обработанных холодной кислородной плазмой, отсутствует. Анализ данных спектров также позволяет заключить, что интенсивность полос поглощения ClO₄⁻ примерно в 2 раза больше интенсивности ClO₃⁻.

Для полос поглощения ClO₄ и ClO₃ были построены зависимости площадей от времени обработки кристаллов в воздушной и кислородной плазме, которые представлены на рис. 3.

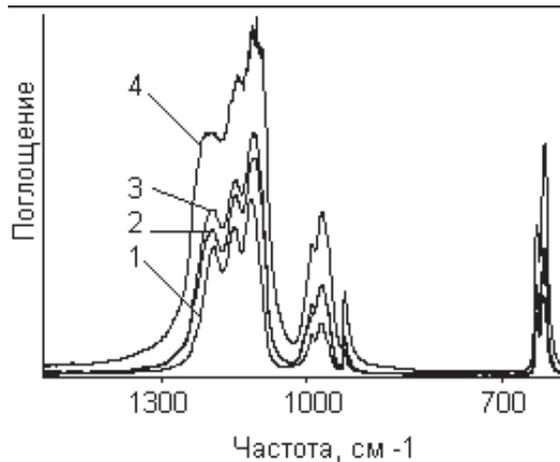


Рис. 2. ИК-спектры порошка KCl, обработанного в холодной кислородной плазме: 1 – 15 мин., 2 – 30 мин., 3 – 60 мин., 4 – 90 мин.

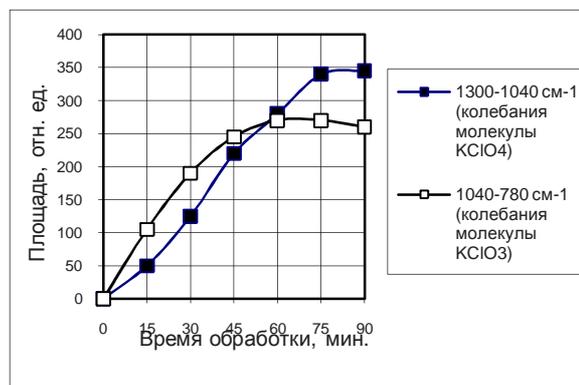


Рис. 3. Зависимость площади полос поглощения от времени обработки порошка KCl в холодной воздушной плазме.

При обработке KCl кислородной плазмой получаются соединения с большей степенью окисленности.

На рис. 4 видно, что при окислении KCl более 60 мин. образование KClO₄ значительно уменьшается, то есть происходит дальнейшее окисление образовавшихся соединений и их разрушение.

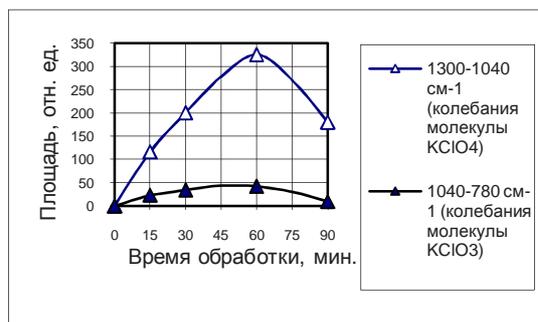


Рис. 4. Зависимость площади полос поглощения от времени обработки KCl в холодной кислородной плазме.

Обработка в холодной азотной плазме.
Кроме того, образцы KCl были обработаны в холодной азотной плазме. ИК-спектры представлены на рис. 5. На полученных спектрах содержатся полосы поглощения, характерные для анионов хлората ClO_3^- . Полученные данные свидетельствуют о том, что азот, который использовался в настоящих экспериментах, содержал некоторое количество кислорода. Это и обусловило образование хлората.

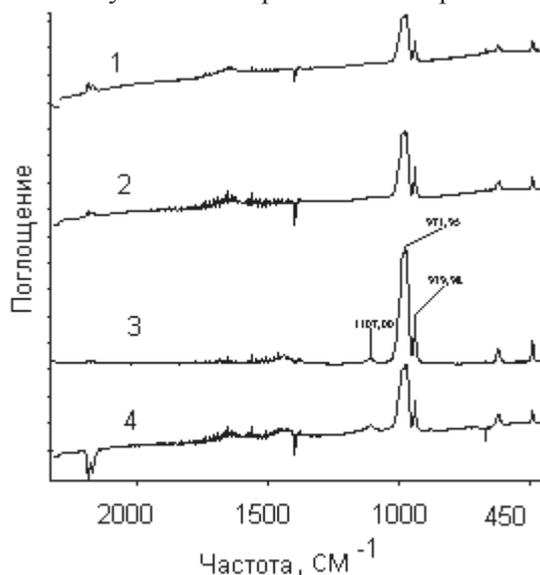


Рис. 5. ИК-спектры порошка KCl, обработанного в холодной азотной плазме:

1 – 15 мин., 2 – 30 мин., 3 – 60 мин., 4 – 90 мин.

При обработке образцов KCl в холодной азотной плазме наблюдается изменение массы образцов, представленных на рис. 6.

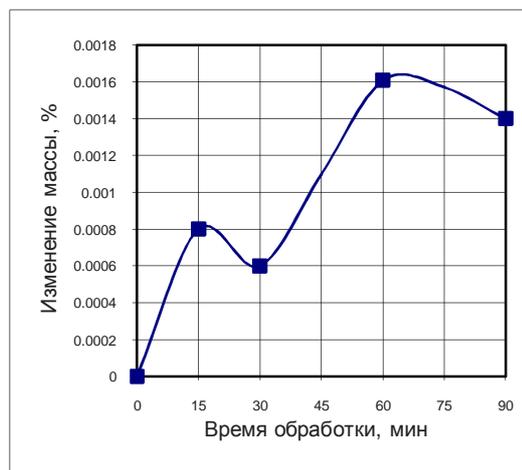


Рис. 6. Изменение массы образца KCl при обработке в холодной азотной плазме.

Проведенные эксперименты с использованием азотной плазмы показали, что при обработке происходят образование и кристаллизация соединений MnO_3 .

Обработка в холодной воздушной плазме.
Обработка холодной воздушной плазмой в течение 30 минут сопровождается увеличением веса образцов, как показано в табл. 1. Учитывая это, можно предположить, что обработка приводит к образованию продуктов реакций в виде кристаллических хлоратов, перхлоратов и нитратов калия, которые по своим свойствам существенно отличаются от исходных кристаллов KCl.

Таблица 1

Изменение массы образцов KCl в зависимости от времени обработки в холодной воздушной плазме

Время обработки, мин.	Изменение массы образца, %
15	0
30	0
60	+1
90	+2

На рис. 7 показан инфракрасный (ИК) спектр порошка KCl после обработки холодной воздушной плазмой. Полученные спектры содержат дополнительные полосы поглощения, которые находятся в областях 1300-1040, 1040-780, 670-550 и 450-520 cm^{-1} , соответствующих частотам поглощения ионов ClO_4^- , ClO_3^- .

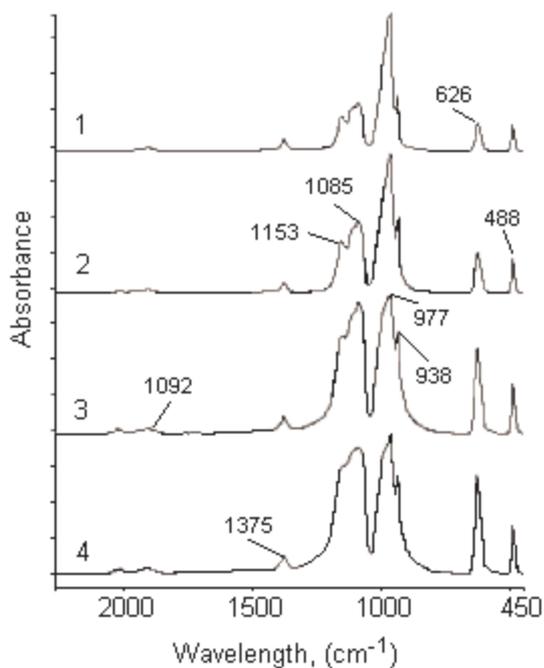


Рис. 7. ИК-спектр KCl после обработки холодной воздушной плазмой:

1 – 5 мин.; 2 – 10 мин.; 3 – 20 мин.; 4 – 40 мин.

Анализ полученных спектров показывает появление дополнительных полос поглощения в областях 1300-1040, 1040-780, 670-550 и 450-520 cm^{-1} , соответствующих частотам поглощения ионов ClO_4^- , ClO_3^- и для ионов NO_3^- на частоте 1370 cm^{-1} . Это показывает, что обработка микрокристаллов KCl в холодной воздушной плазме приводит к образованию следующих продуктов: нитратов, хлоратов и перхлоратов калия.

В табл. 2 представлен список некоторых физических свойств перхлоратов. Перхлораты показывают характеристики высокой растворимости и подвижности в воде, а также свойства устойчивости. Эти характеристики приводят к формированию постоянного и длительного загрязнения при их попадании в грунтовую или поверхностную воду.

Таблица 2

Свойства перхлоратов [9]

Свойства	Перхлорат калия (KClO_4)	Перхлорат натрия (NaClO_4)
Молекулярный вес	138.55	122.44
Окраска / кристаллическая форма	Окрашенные орто-	Белые орто-

сая форма	ромбические кристаллы или белый кристаллический порошок	ские кристаллы
Плотность	2.53 г/см^3	2.52 г/см^3
Растворимость	15 г/л в воде при 25°C	2096 г/л в воде при 25°C
Сорбционная способность	Очень низкая	Очень низкая
pH	6.0 - 8.5	7.0

Перхлорат калия KClO_4 включает в свой состав перхлорат анион, состоящий из атома хлора и четырех атомов кислорода (ClO_4^-). Строение перхлората калия показано на рис. 8. Перхлорат – неорганический анион, состоящий из четырех атомов кислорода и одного атома хлора. Перхлорат трудно разрушается, так как химическая реакция, в которой анион перхлората превращается в анион хлорида, имеет высокую энергию активации. Перхлорат не взаимодействует с другими веществами типа поверхностей минералов или активизированного углерода. Из-за этих факторов перхлорат может сохраняться в течение многих десятилетий и переноситься в воде. Перхлорат получается химическими методами, однако он также встречается в естественных условиях и обнаруживается в окружающей среде, когда растворимые соли перхлората растворяются в воде.

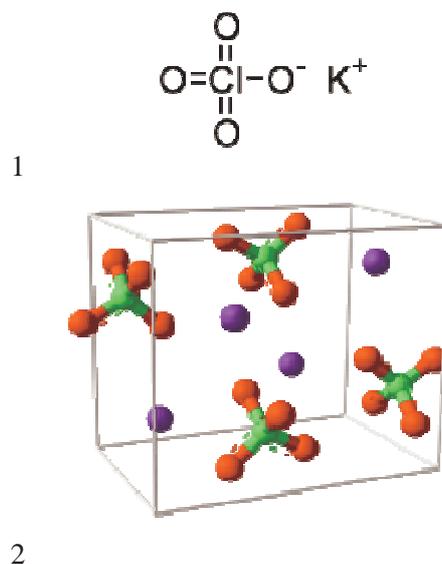


Рис. 8. Перхлорат калия:

1 – структурная формула; 2 – кристалл-

лическая структура.

Хлорат калия ($KClO_3$) – калиевая соль хлорноватой кислоты ($HClO_3$). Промышленное получение хлоратов (хлората калия) основано на реакции диспропорционирования гипохлоритов, получаемых взаимодействием хлора с растворами щелочей. Хлорат калия также получают модифицированным методом электролиза хлорида калия. Образующийся при электролизе хлор вступает во взаимодействие в момент выделения с гидроксидом калия с образованием гипохлорита калия, диспропорционирующего далее на хлорат калия и исходный хлорид калия. Строение хлората калия показано на рис. 9.

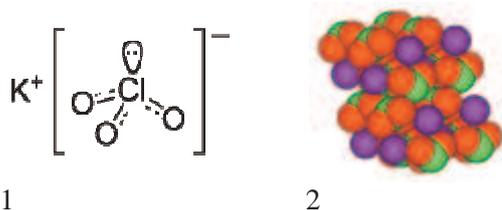


Рис. 9. Хлорат калия:

1 – структурная формула; 2 – кристаллическая структура.

Образование продуктов при плазмохимической обработке образцов KCl происходит благодаря реализации плазмохимических реакций. Схематично механизм плазмохимического взаимодействия кристаллов MX и холодной воздушной плазмы представлен на рис. 10, где показана область, окружающая частицы MX с размером d . Образец составлен из частиц, имеющих размер $d = 5-10$ мкм.

В процессе обработки в объеме реактора содержится газ. В данных экспериментах использовались кислород, азот и воздух. Известно, что газовое состояние – это предельное состояние вещества при достаточно высокой температуре и низком давлении. Однако при дальнейшем повышении температуры (до $3000-5000$ °C) начинается ионизация. При достижении таких и еще более высоких температур число ионов может существенно превышать число атомов. Газ, в котором значительная доля частиц (более 1 %) ионизирована, называется плазмой.

Низкотемпературную плазму в технике и в лабораторных условиях получают с помощью различных видов разрядов. Плазменное состояние имеет ряд особенностей, отличающих его от других: оно не отвечает равновесию, и

его характеристики являются лишь стационарными; все время происходят образование (ионизация) и исчезновение зарядов, выделение мощности внутри плазмы и охлаждение снаружи; нет температурного равновесия и между различными компонентами плазмы – электронами, ионами и нейтральными частицами (атомы и молекулы).

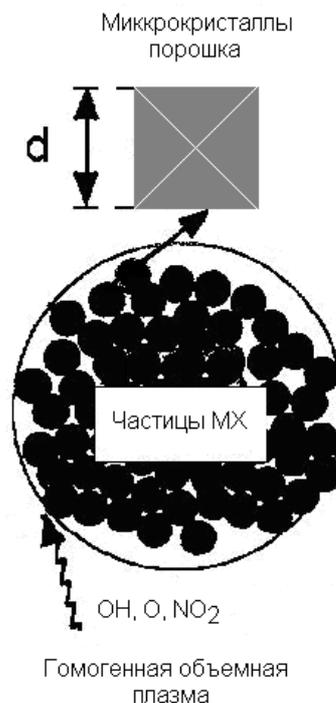
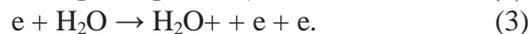
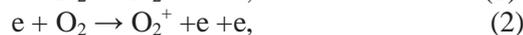
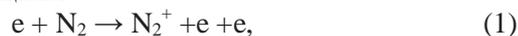


Рис. 10. Модель плазмохимической обработки кристаллов MX .

Энергию, в основном от электрических источников, получают электроны. Из-за большого различия их масс и масс ионов они плохо передают энергию ионам.

Электроны, ускоренные электрическим полем, сталкиваются с молекулами газов с образованием положительных ионов и вторичных электронов согласно следующим реакциям:



Известно, что низкотемпературная плазма используется для синтеза различных химических соединений (получение оксидов азота из воздуха, нитридов и др.). Наличие в плазме возбужденных атомов и ионов приводит к ее высокой химической активности, в результате чего образуются хлораты, перхлораты и нитраты калия.

Заключение. В работах [10 – 13] представлены экспериментальные данные, показывающие активность щелочно-галоидных кристаллов во взаимодействиях с воздухом, инициированных высокоэнергетическими факторами.

Полученные в настоящей работе результаты свидетельствуют о том, что обработка KCl холодной кислородной плазмой приводит к образованию $KClO_4$, $KClO_3$ и KNO_3 . При этом выявлена различная реакционная способность кислородной и воздушной плазмы по отношению взаимодействия с кристаллами KCl. Впервые обнаружено образование кристаллических структур, отличных от структуры KCl, при обработке в азотной плазме.

В лабораторном эксперименте установлена высокая эффективность плазмохимического взаимодействия частиц MX. Изучение плазмохимических процессов с участием микрокристаллов MX является важным для решения проблем, связанных с образованием перхлората в атмосфере, например при грозовых явлениях, а также для решения проблем синтеза веществ (хлоратов, перхлоратов и нитратов щелочных металлов), которые имеют важное практическое применение.

Литература

1. California Department of Health Services. Perchlorate in California Drinking Water [Электронный ресурс]: website. Overview and Links, 2005. Website: URL. <http://www.dhs.ca.gov/ps/ddwem/chemicals/perchl/monitoringupdate.htm><http://www.dhs.ca.gov/ps/ddwem/chemicals/perchl/earlyfindings.htm> (дата обращения: 11.06.2010).
- 2 U.S. Environmental Protection Agency [Электронный ресурс] : website. National Perchlorate Detections as of September 23, 2004. URL. http://www.epa.gov/fedfac/documents/perchlorate_map/nationalmap.htm (дата обращения: 15.05.2010)
3. Sharp R., Walker, B. Rocket Science: Perchlorate and the Toxic Legacy of the Cold War. Environmental Working Group report [Электронный ресурс]: website. URL. <http://www.ewg.org> (дата обращения: 15.06.2010).
4. Erickson B.E. Tracing the Origin of Perchlorate. 2004. Analytical Chemistry. 2004. November 1. P. 388A – 389A.
5. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. 2003. Preliminary Analyses for Perchlorate in Selected Natural Materials and their Derivative Products. Open-File Report 03-314. Available at: URL <http://geopubs.wr.usgs.gov/open-file/of03-314/OF03-314.pdf> (дата обращения: 05.05.2010)
6. Dasgupta P. K. et al. The Origin of Naturally Occurring Perchlorate: The Role of Atmospheric Processes. Environmental Science and Technology. 2005. 39(6). P. 1569 – 1575.
7. Seinfeld J.H, Pandis S.N. Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Global Climate Change. N.Y.: Wiley, 1998. 1325 p.
8. Бугаенко Л.Т. Химия высоких энергий. Опыт системного анализа // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 3. С. 220-230.
9. Parker D. R. Perchlorate in the environment: the emerging emphasis on natural occurrence. Environ. Chem. 2009. № 6. P. 10 – 27.
10. Губарева Т.В., Шудриков Е.С., Пугачев В.М. Структурно-фазовые превращения при взаимодействии микрокристаллов щелочно-галоидных соединений с ионизированным воздухом // Вестн. Нижегород. ун-та им. Н.И. Лобачевского. Сер. Физика твердого тела. 2001. № 2. С. 81-85.
11. Губарева Т.В. Радиационно-стимулированные гетерогенные реакции и морской аэрозоль // Изв. высших учеб. заведений. Физика. 2008. № 11/3. С. 181-185.
12. Губарева Т.В. Разработка физической модели гетерогенного взаимодействия атмосферного аэрозоля // Системы. Методы. Технологии. 2011. № 2 (10). С. 73-77.
13. Губарева Т.В., Губарева. Изучение образования нитратов щелочных металлов в атмосфере // Системы. Методы. Технологии. 2011. № 2 (10). С. 149-154.