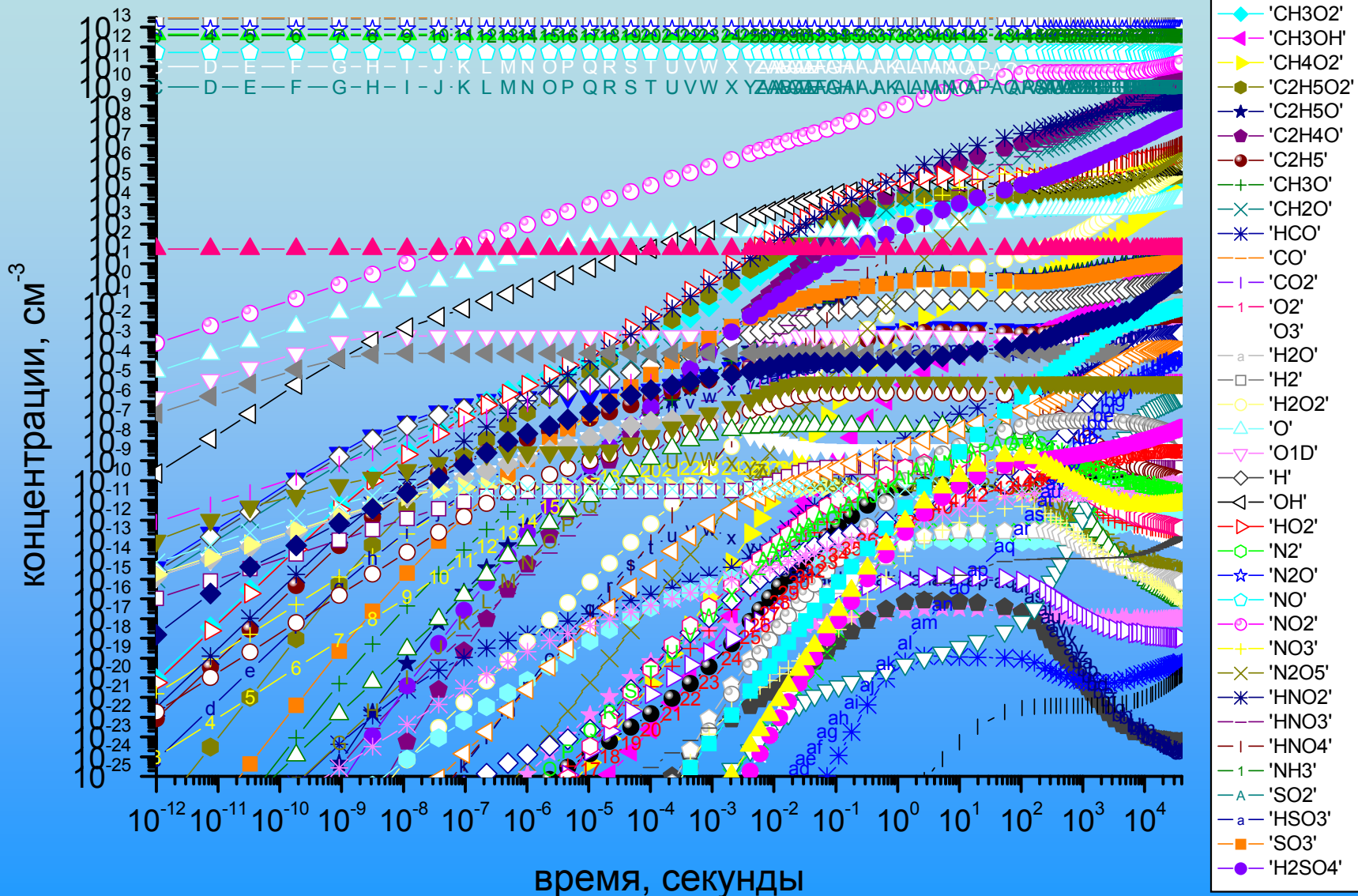


# Химия атмосферы и задачи мониторинга

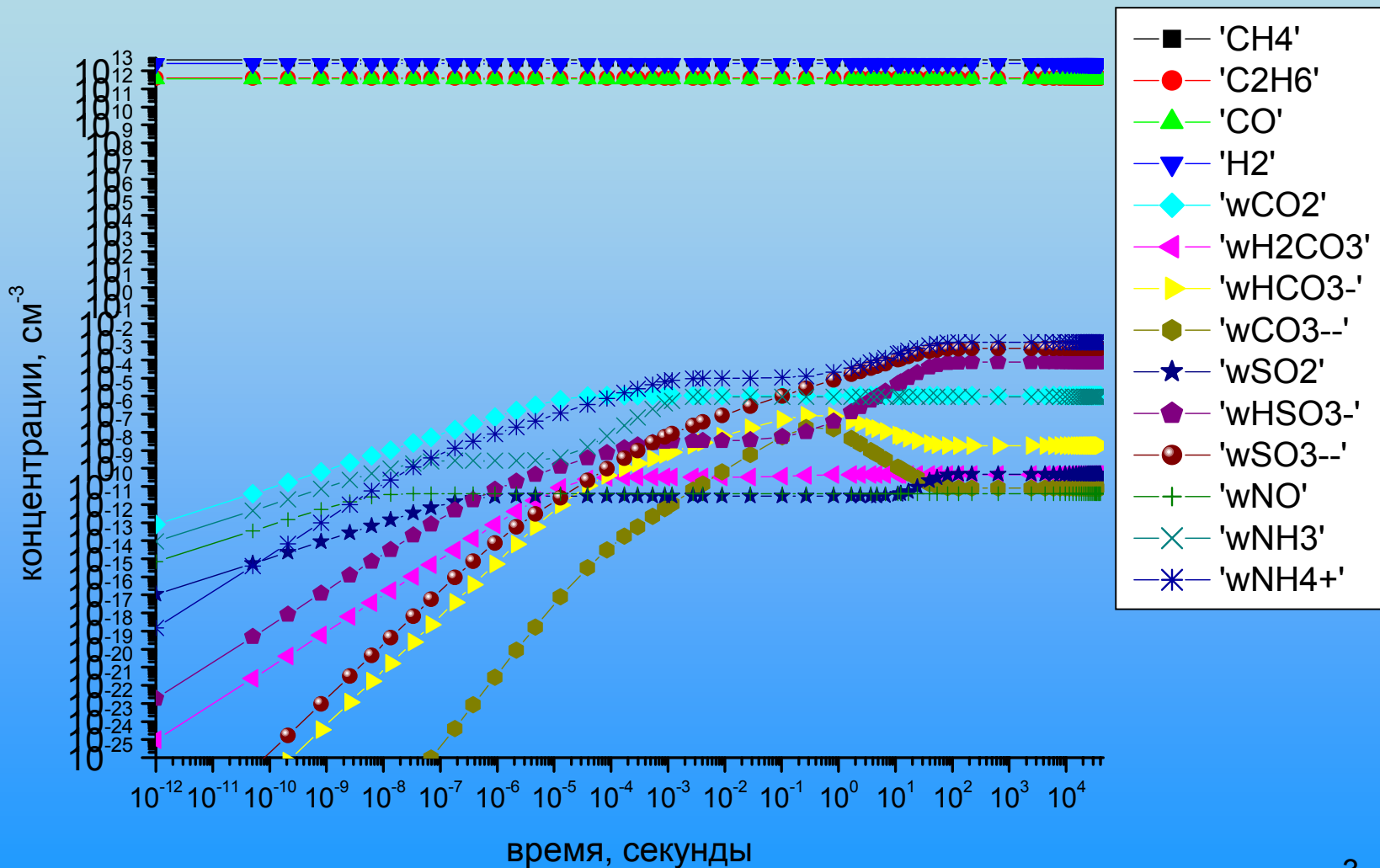
*Ларин Игорь Константинович*

Институт энергетических проблем химической  
физики РАН, Москва

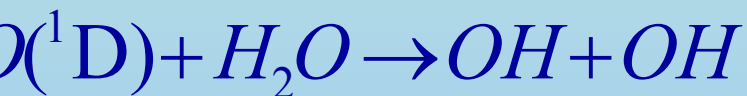
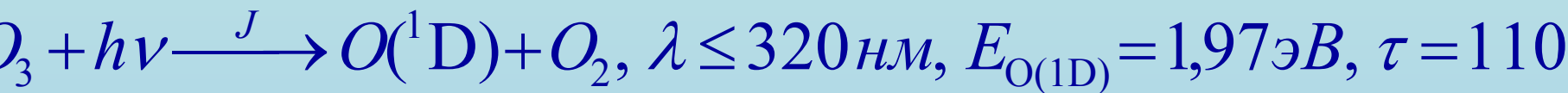
CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CO, O<sub>3</sub>, NO, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, микрокапли воды + свет



$\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ , микрокапли воды + свет (без озона)



Химия тропосферы и приземного слоя начинается с процессов:



Скорость образования  $O(^1D)$  из озона,  $W_{O(^1D)}$ , равна

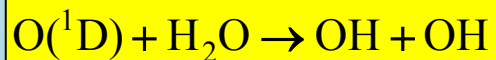
$$W_{O(^1D)} = J * [O_3] \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}. \quad (*)$$

Летом, в солнечный день  $J \approx 1 * 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ,  $[O_3] \approx 10^{11} \text{ см}^{-3}$ ,  
следовательно,

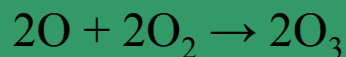
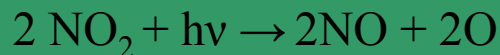
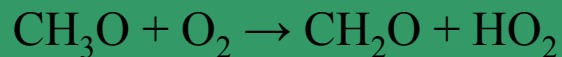
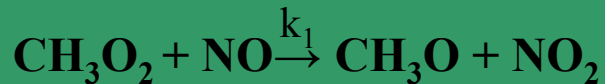
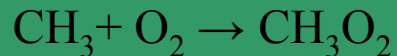
$$W_{O(^1D)} \approx 1 * 10^{-3} * 10^{11} = 1 * 10^8 \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$$

Если мы принимаем, что вся приземная химия начинается с процесса фотодиссоциации озона с образованием  $O(^1D)$ , то это означает, что никакие другие последующие процессы не могут идти со скоростью, больше определяемой формулой (\*).

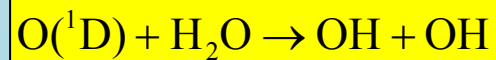
# Окисление метана рождает озон цепным путём



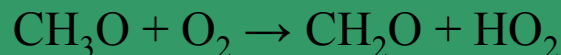
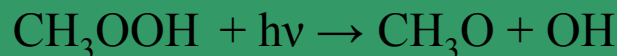
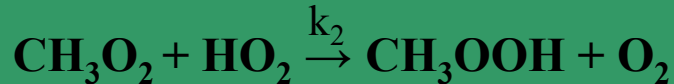
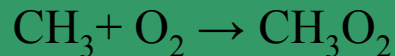
Много NO



Зарождение  
цепи



Мало NO



Продолжение  
цепи

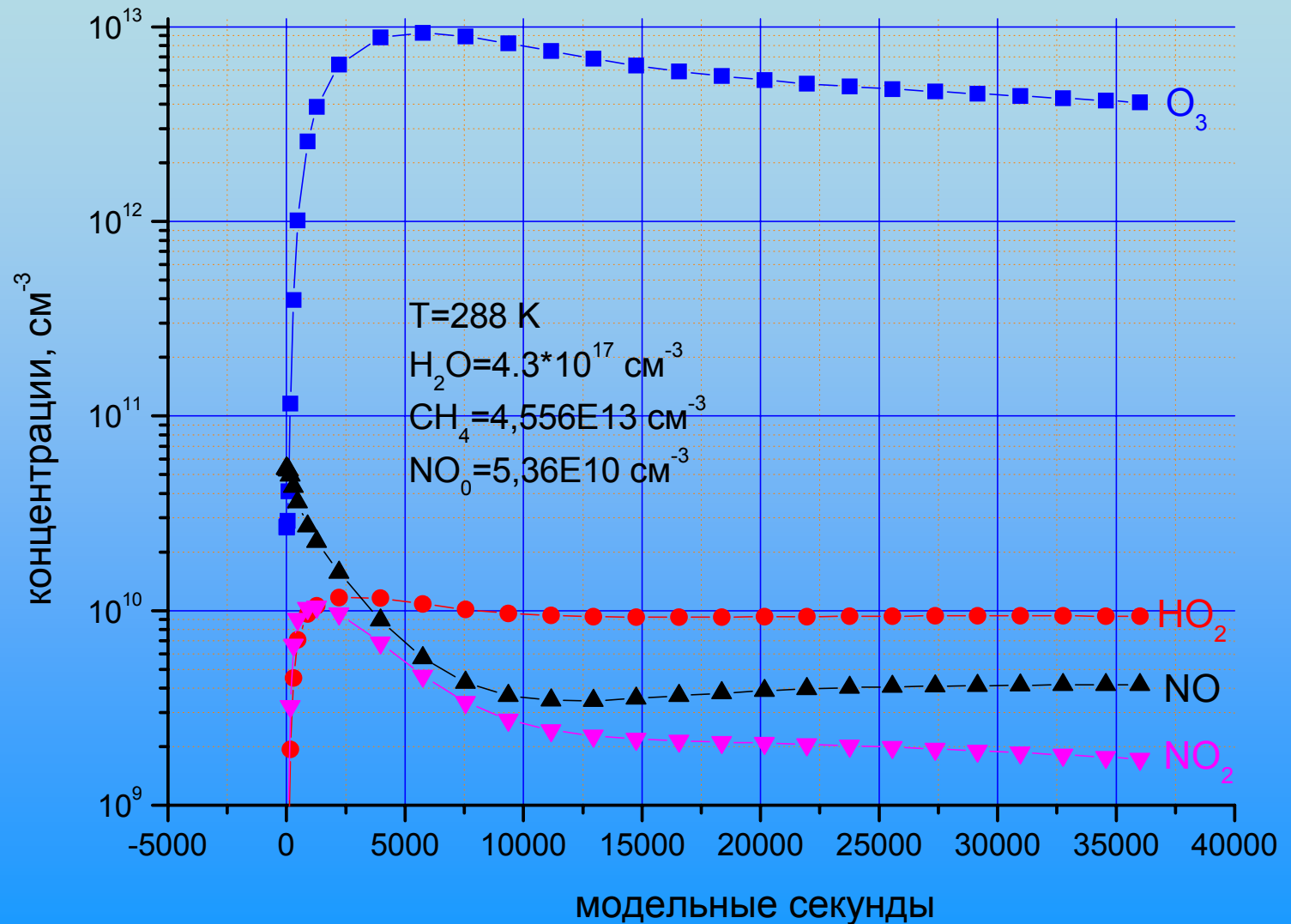


Обрыв  
цепи



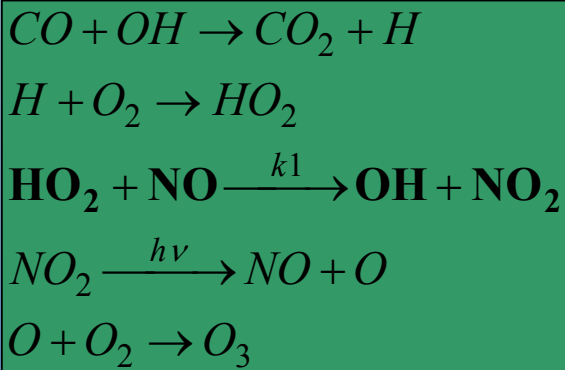
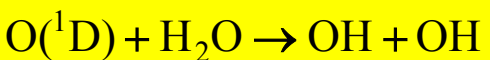
NO «много», когда  $[\text{NO}] > (k_2/k_1) * [\text{HO}_2] \approx 0.7 * [\text{HO}_2] \approx 5 \div 15 \text{ ppt}$  (\*)

# Влияние концентрации NO на образование O<sub>3</sub> при окислении метана



# Окисление CO рождает и губит озон цепным путём

Много NO



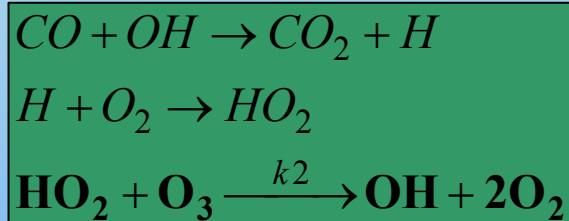
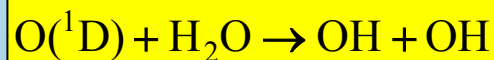
Зарождение цепи

Продолжение  
цепи

Обрыв цепи

Результат

Мало NO



Из одной молекулы CO получаем одну молекулу O<sub>3</sub>

Из одной молекулы CO получаем одну молекулу CO<sub>2</sub>, теряя одну молекулу O<sub>3</sub>

длина цепи,  $\nu$ , равна отношению скорости продолжения цепи к скорости обрыва.

$$\nu_{\text{CH}_4} = \frac{k_{\text{CH}_4+\text{OH}}[\text{CH}_4][\text{OH}]}{k_{\text{OH}+\text{HO}_2}[\text{OH}][\text{HO}_2]}$$

$$\nu_{\text{CO}} = \frac{k_{\text{CO}+\text{OH}}[\text{CO}][\text{OH}]}{k_{\text{OH}+\text{HO}_2}[\text{OH}][\text{HO}_2]}$$

Вблизи поверхности  $\nu_{\text{CH}_4} \approx 10$  звеньев, а  $\nu_{\text{CO}} \approx 100$ .

Скорость рождения  $\text{O}_3$ ,  $W(\text{O}_3)$ , равна произведению длины цепи на скорость рождения радикалов  $\text{OH}$  в реакции  $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}$ .

С учётом того, что одна молекула  $\text{CH}_4$  образует 6 молекул озона, а  $\text{CO}$  – одну, получим для скорости рождения озона при окислении метана:

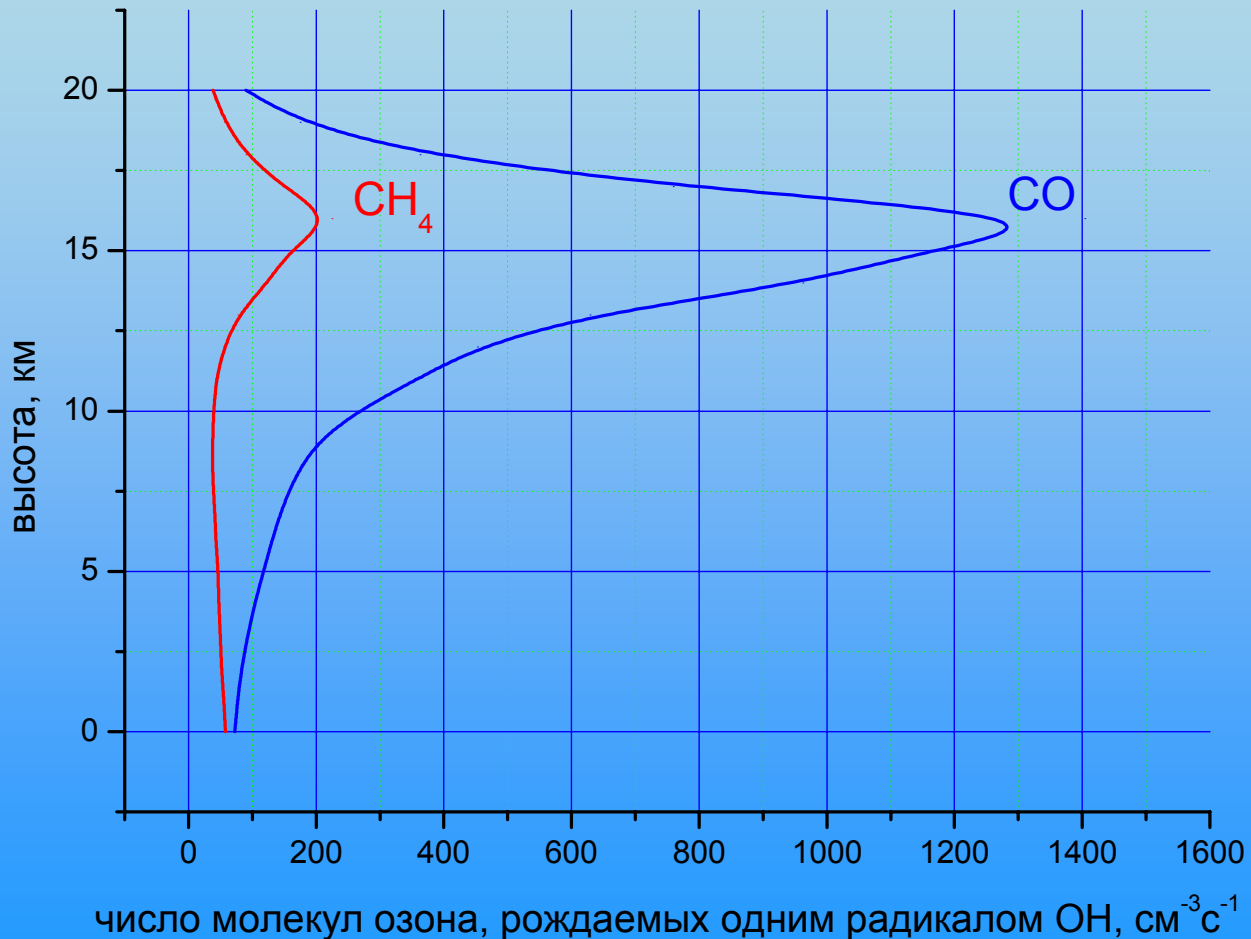
$$W(\text{O}_3)_{\text{CH}_4} = 2k_{\text{O}(1\text{D})+\text{H}_2\text{O}}[\text{O}(^1\text{D})][\text{H}_2\text{O}] * 6\nu_{\text{CH}_4}$$

а при окислении угарного газа:

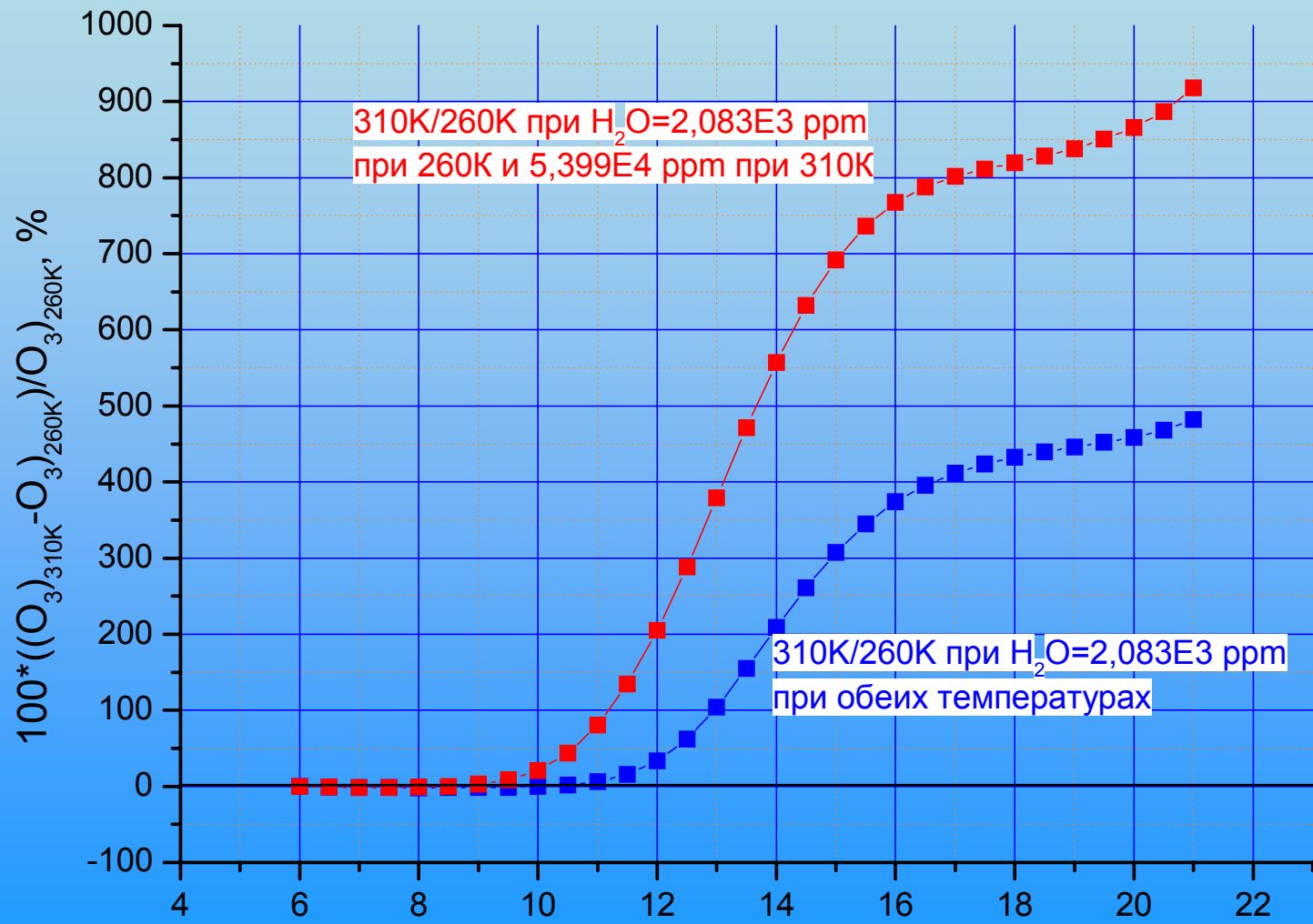
$$W(\text{O}_3)_{\text{CO}} = 2k_{\text{O}(1\text{D})+\text{H}_2\text{O}}[\text{O}(^1\text{D})][\text{H}_2\text{O}] * \nu_{\text{CO}}$$



Высотный профиль числа молекул озона, рождаемых одним радикалом ОН за время его жизни в тропосфере при окислении метана и угарного газа.  $[\text{CH}_4]_0 = [\text{CO}]_0 = 4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ .

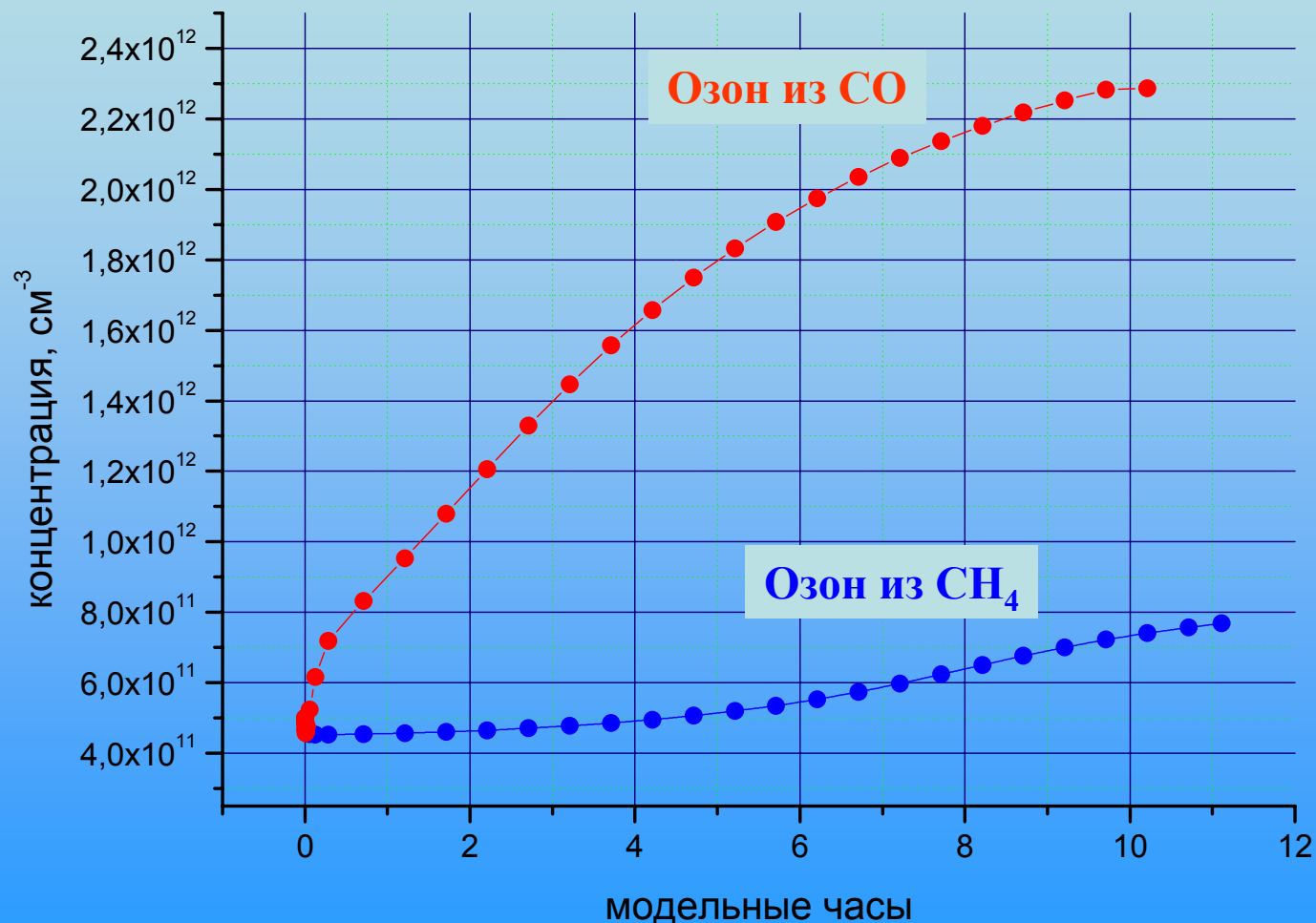


Относительное (в %) изменение концентрации озона при изменении температуры от 260 К до 310 К при окислении метана,  $[\text{CH}_4]_0 = 4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ .



# Кинетика накопления озона при цепном окислении $\text{CH}_4$ и $\text{CO}$

$$T = 25 \text{ }^\circ\text{C}, [\text{CH}_4]_0 = [\text{CO}]_0 = 4.10^{13} \text{ см}^{-3}$$



# Критерий выбора углеводородов в качестве объектов мониторинга основанный на их способности рождать озон в процессе цепного окисления в приземной атмосфере

Скорость рождения озона любым углеводородом RH,  $W(O_3)_{RH}$ , определяется выражением

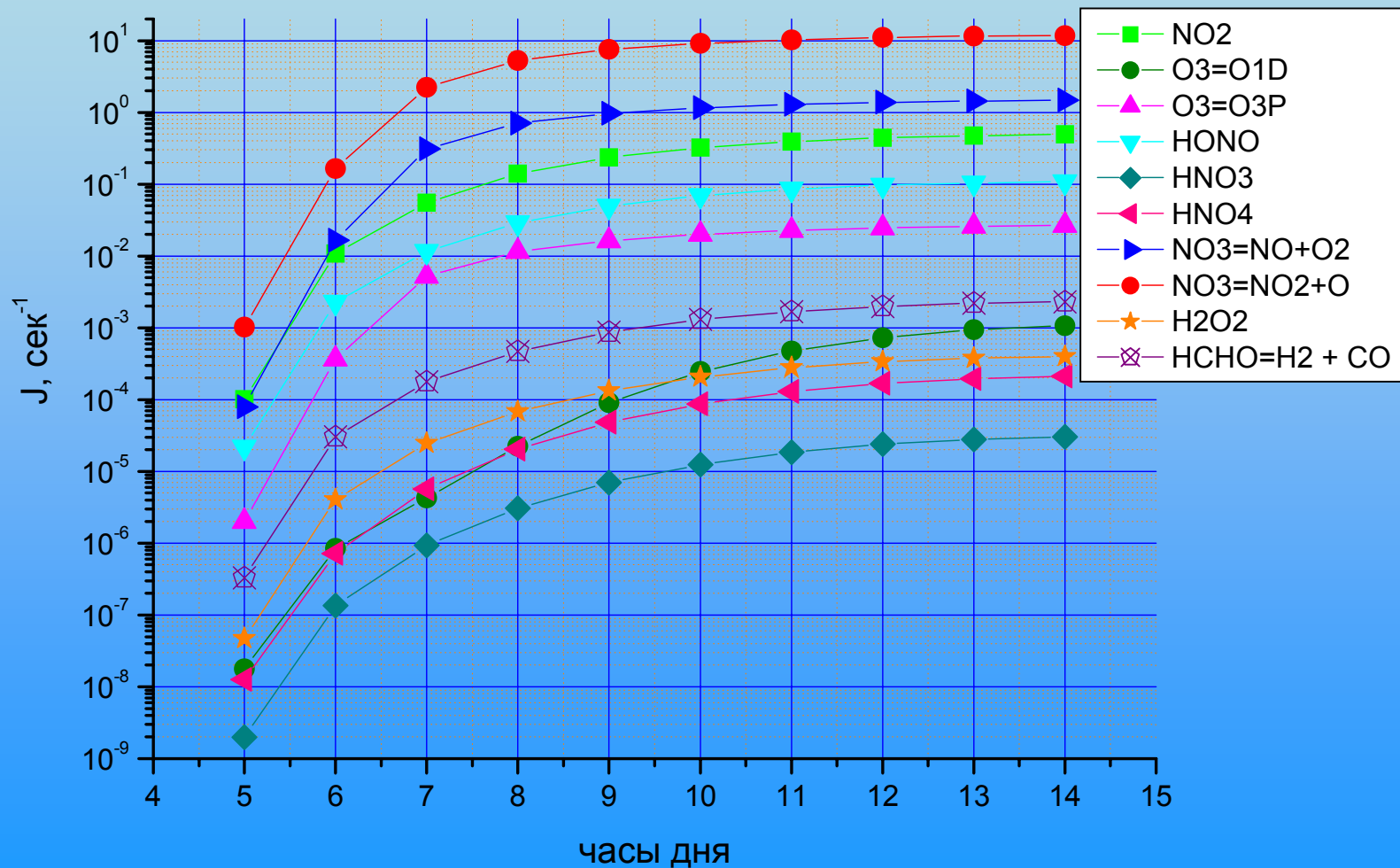
$$W(O_3)_{RH} = A * k_{RH+OH}[RH],$$

в котором коэффициент A слабо зависит от [RH].

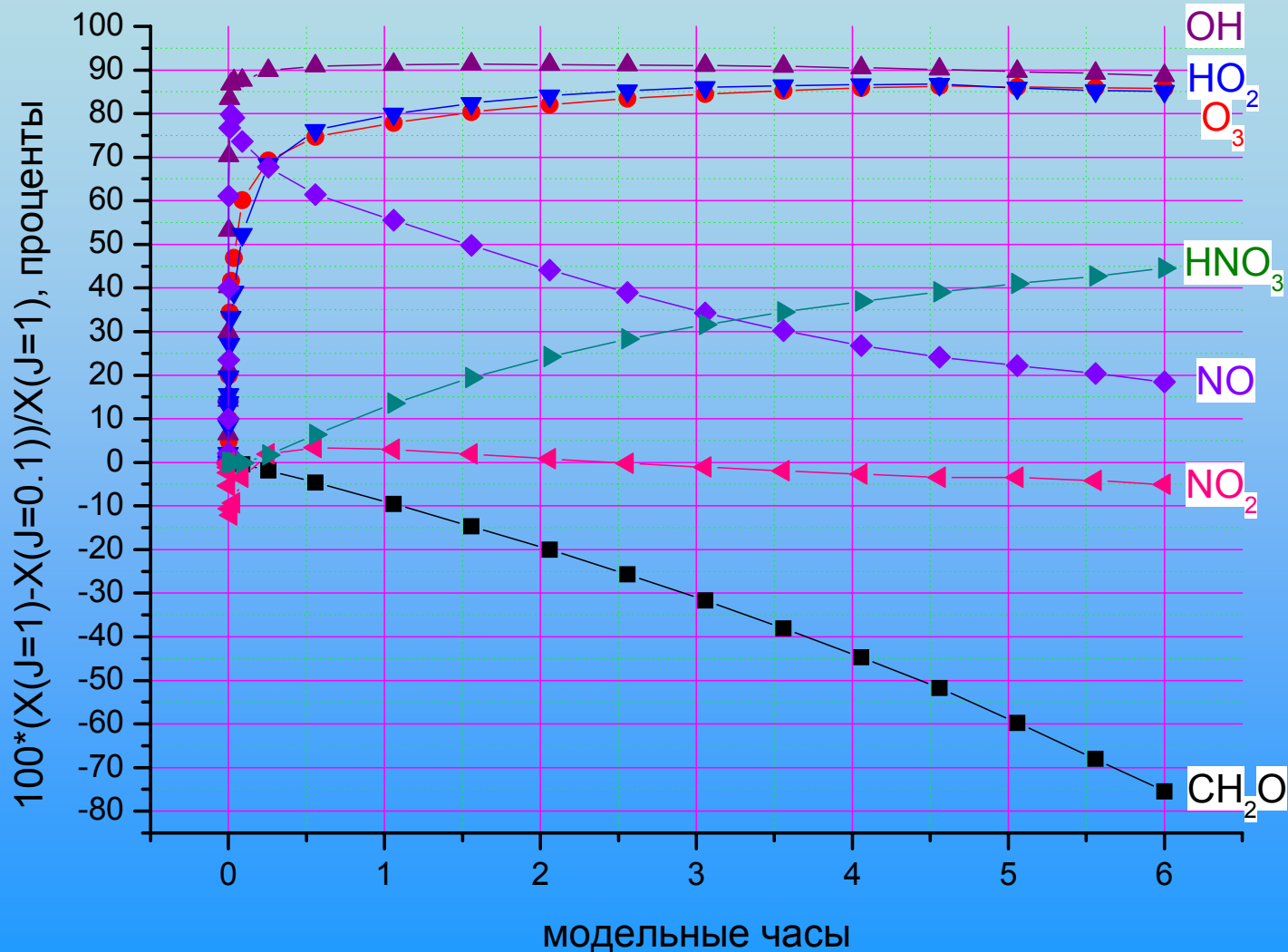
Таким образом, выбирая в качестве репера, например, CO, мы можем считать заслуживающими внимания такие углеводороды RH, для которых выполняется условие:

$$W(O_3)_{RH} \geq W(O_3)_{CO} \text{ или} \\ k_{RH+OH}[RH] \geq k_{CO+OH}[CO], \text{ или, если [RH] неизвестно,} \\ k_{RH+OH} \geq k_{CO+OH}$$

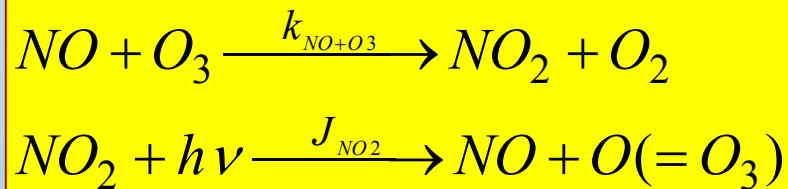
# Зависимость величин J от времени дня летнего солнцестояния



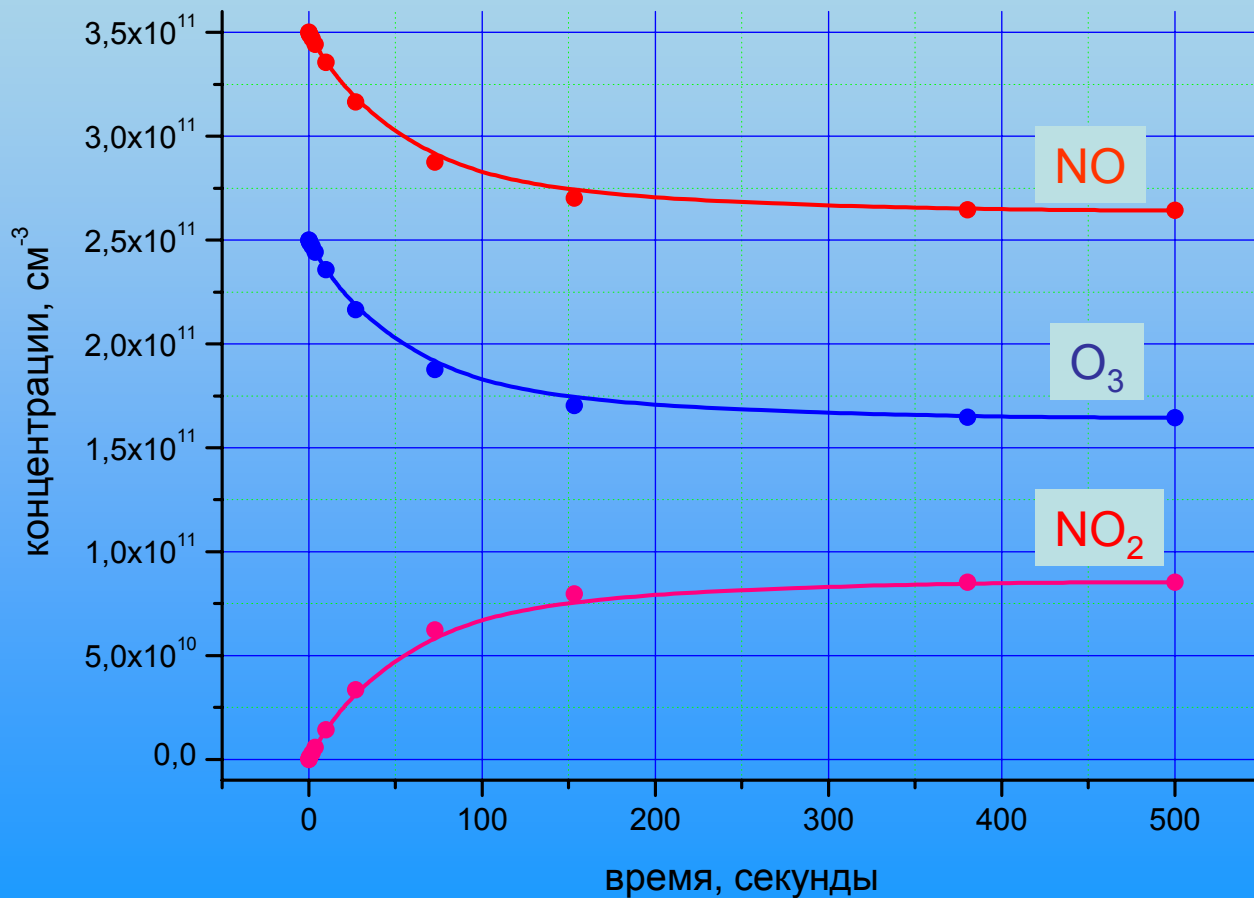
# Изменение концентраций компонент со временем при увеличении коэффициентов фотодиссоциации (J) всех компонент в 10 раз



# NO, O<sub>3</sub> и NO<sub>2</sub> в дневной атмосфере

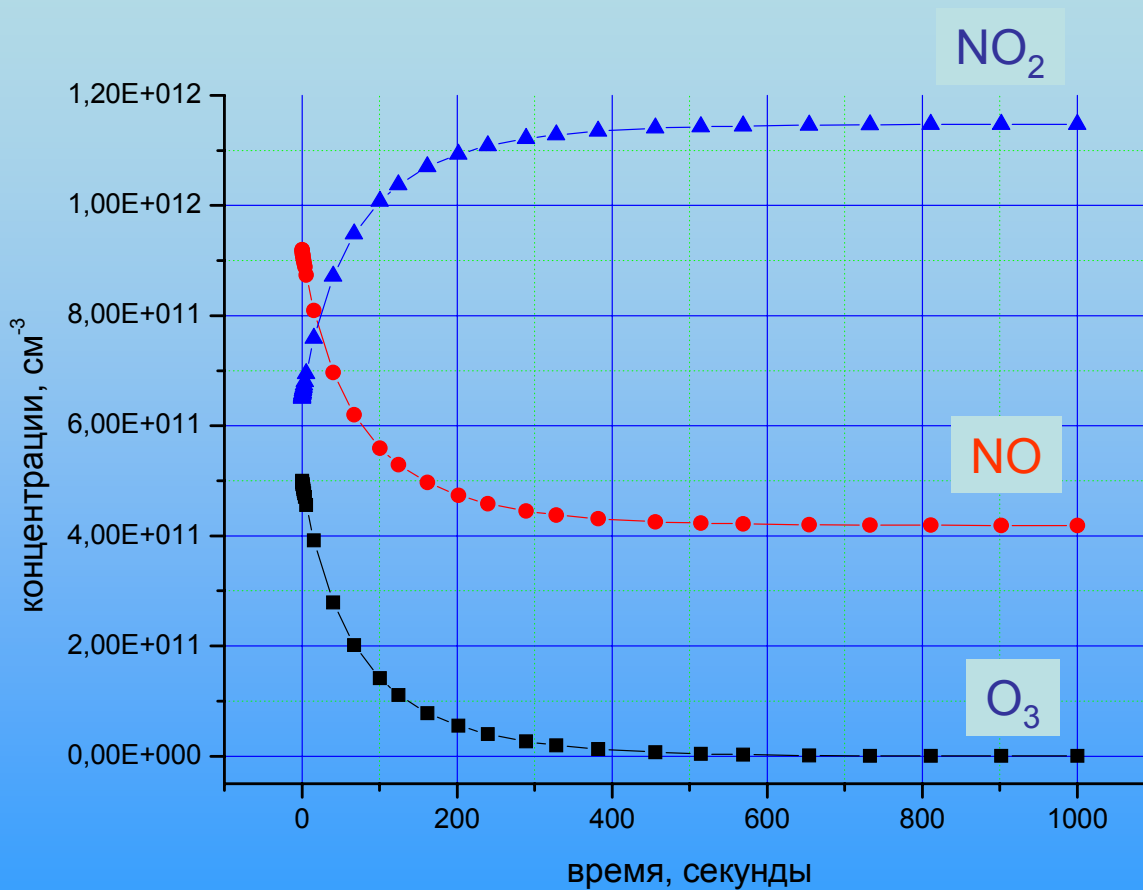


$$\frac{[\text{NO}][\text{O}_3]}{[\text{NO}_2]} = \frac{J_{\text{NO}_2}}{k_{\text{NO}+\text{O}_3}}$$



# NO, O<sub>3</sub> и NO<sub>2</sub> в ночной атмосфере

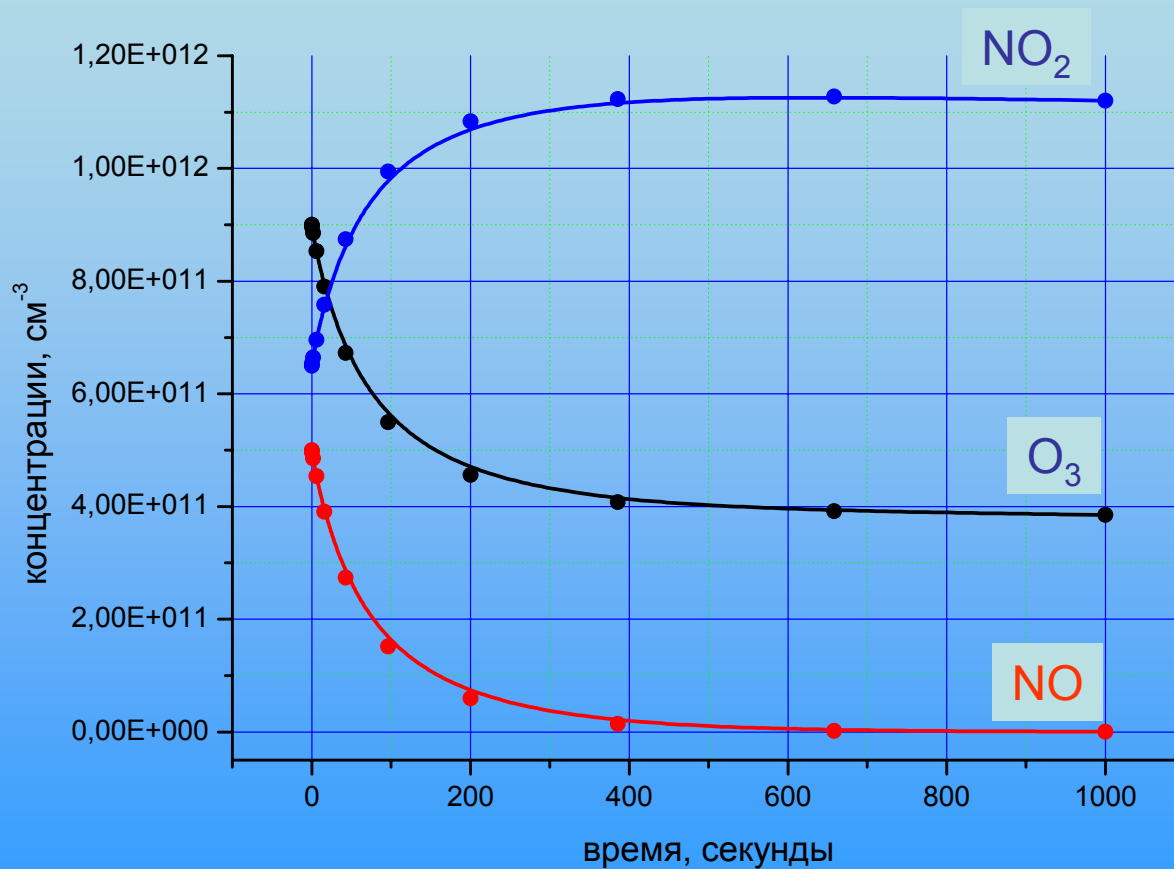
$$[\text{NO}] > [\text{O}_3]$$





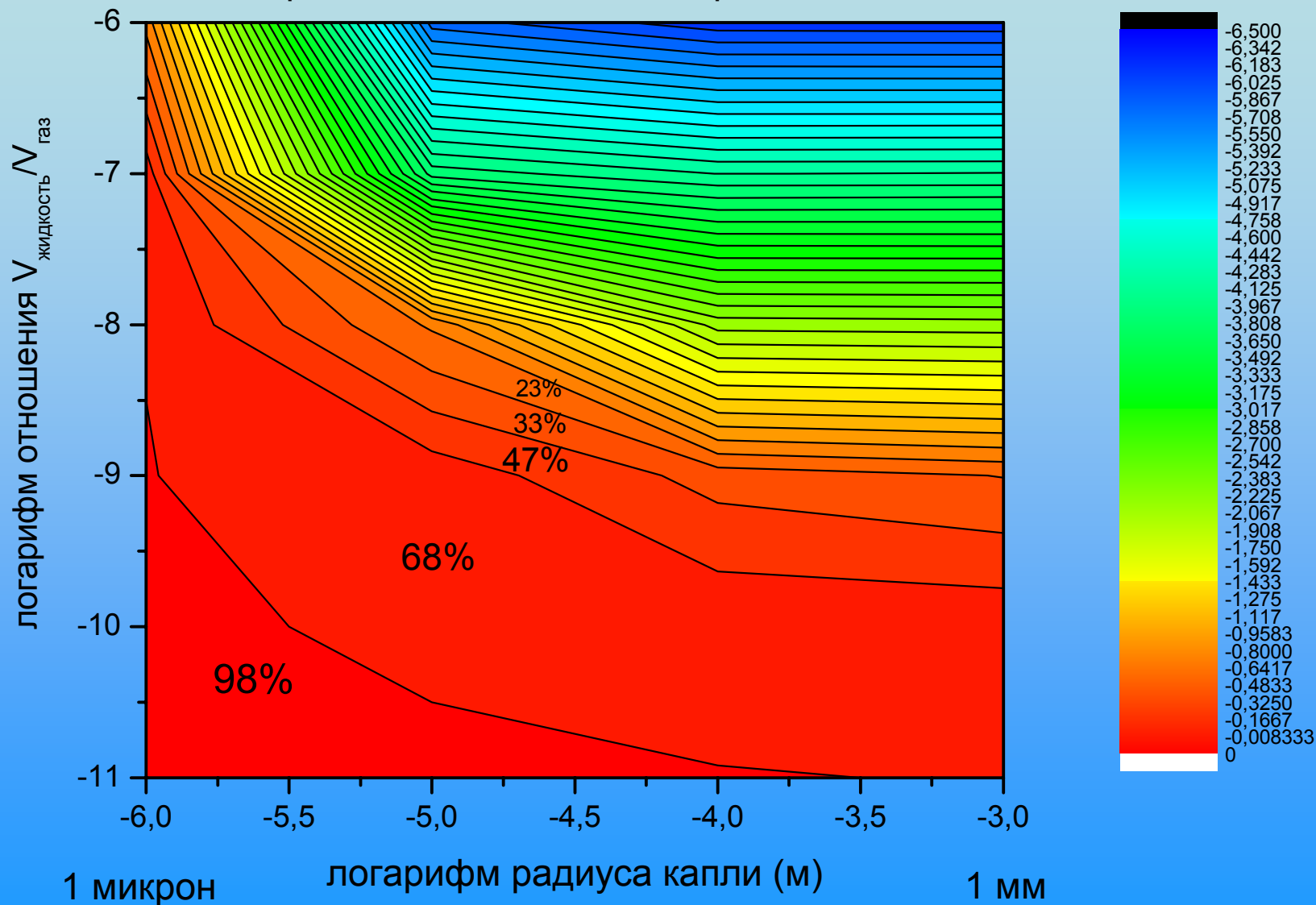
# NO, O<sub>3</sub> и NO<sub>2</sub> в ночной атмосфере

$$[\text{NO}] < [\text{O}_3]$$



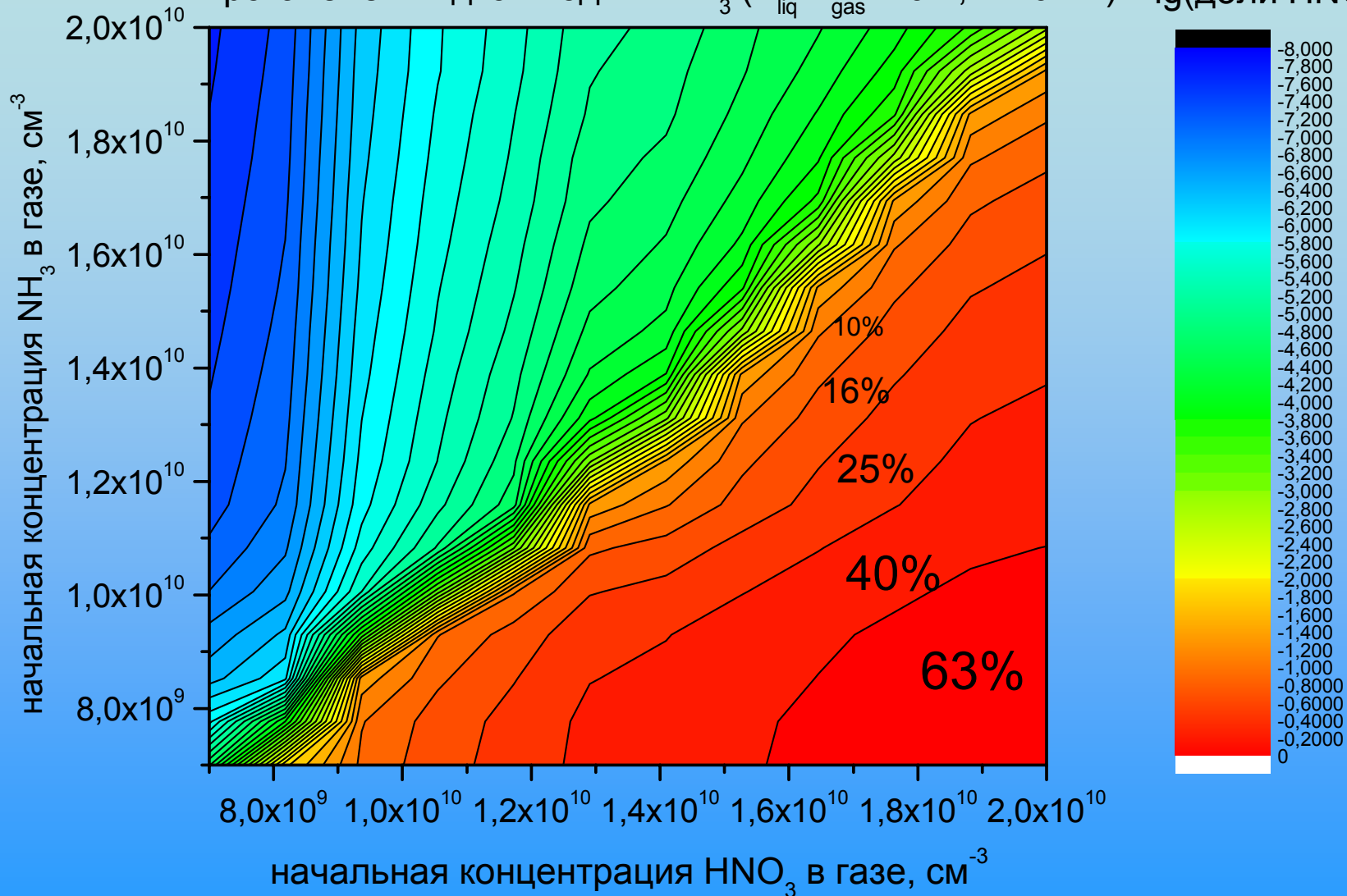
Доля  $\text{HNO}_3$ , остающаяся в газовой фазе  
при наличии водяных микрокапель

$\lg(\text{доли } \text{HNO}_3)$

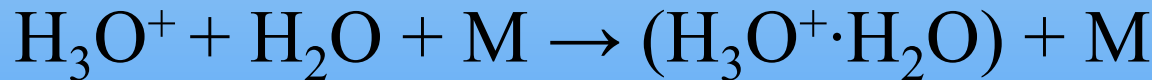
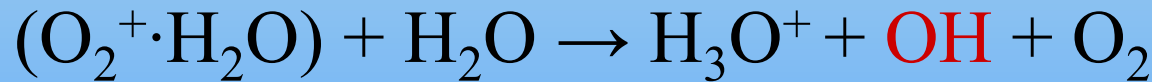
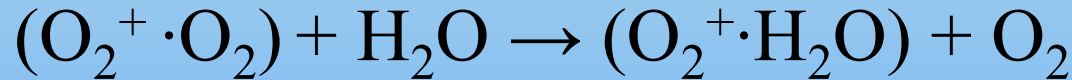
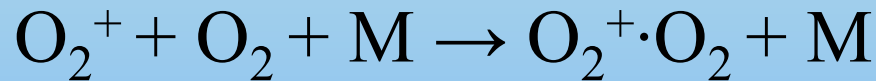
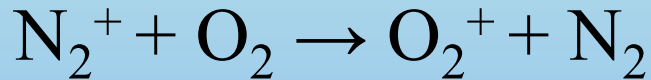


# Доля $\text{HNO}_3$ , остающаяся в газе в присутствии

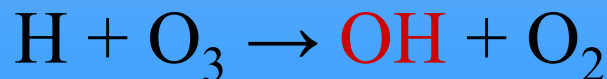
микрокапелек жидкой воды и  $\text{NH}_3$  ( $V_{\text{liq}}/V_{\text{gas}} = 10^{-10}$ ,  $r = 10^{-6}$  м)  $\lg(\text{доли } \text{HNO}_3)$



# Механизм образования радикалов ОН при ионизации воздуха



.....



# Образование радикалов ОН при ионизации воздуха радоном

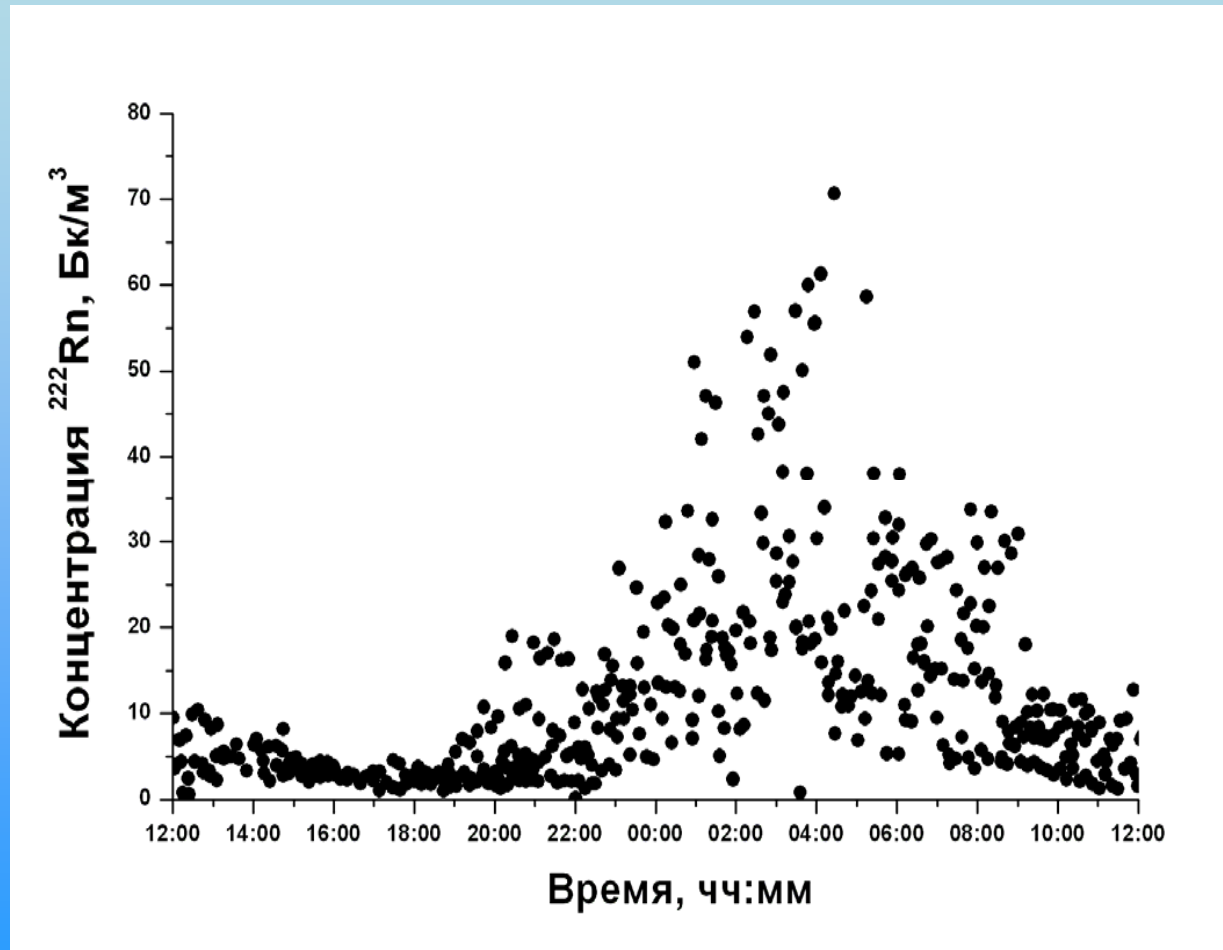
$^{222}\text{Rn}$  испускает  $\alpha$ -частицы, ионизирующие воздух, в результате чего появляются радикалы ОН.

Испускаемые  $^{222}\text{Rn}$   $\alpha$ -частицы обладают энергией 5,48 МэВ или  $5,48 \cdot 10^6$  эВ.

Образование пары ионов ( $\text{N}_2^+ + e$ ) требует 30 эВ.

Следовательно один распад  $^{222}\text{Rn}$  будет рождать в воздухе  $(5,48 \cdot 10^6 \text{ эВ} / 30 \text{ эВ}) = 1,8 \cdot 10^5$  пар ионов или  $3,6 \cdot 10^5$  радикалов ОН.

# Данные экспедиции «Тройка» по концентрации $^{222}\text{Ra}$



# Образование озона при ионизации воздуха радоном

Бк/м<sup>3</sup> = одному распаду в сек/10<sup>6</sup> см<sup>3</sup> =  
3,6\*10<sup>5</sup> радикалов ОН/10<sup>6</sup> см<sup>3</sup>·сек =  
0,36 радикалов ОН см<sup>-3</sup> ·сек<sup>-1</sup>.

При окислении СО один радикал ОН образует 100 молекул О<sub>3</sub>. а  
при окислении изопрена – 25 000 молекул озона.

Следовательно, <sup>222</sup>Ra при концентрации 1 Бк/м<sup>3</sup> будет рождать  
100\*0,36=36 молекул О<sub>3</sub> в см<sup>3</sup> в сек (в случае СО) и 9000 (в  
случае изопрена), а при концентрации 70 Бк/м<sup>3</sup>, соответственно,  
- 2,5\*10<sup>3</sup> молекул О<sub>3</sub> в см<sup>3</sup> в сек (в случае СО) и 6,25\*10<sup>5</sup> (в случа  
изпрена).

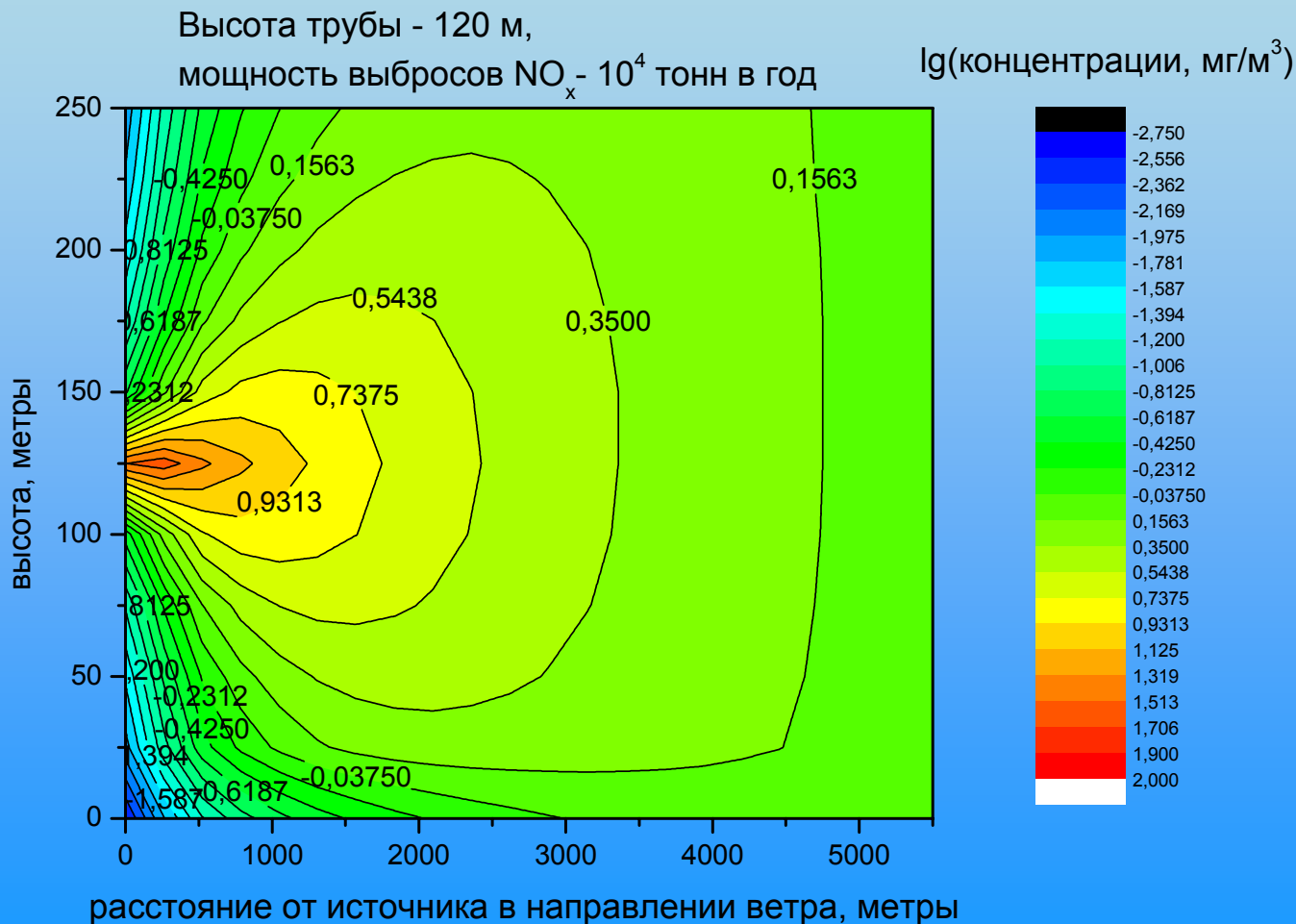
а ночь (36000 сек) из СО получим 0,0036 ppb озона, а из изопрена  
– 0,9 ppb О<sub>3</sub>.

# Образование озона при ионизации воздуха радоном

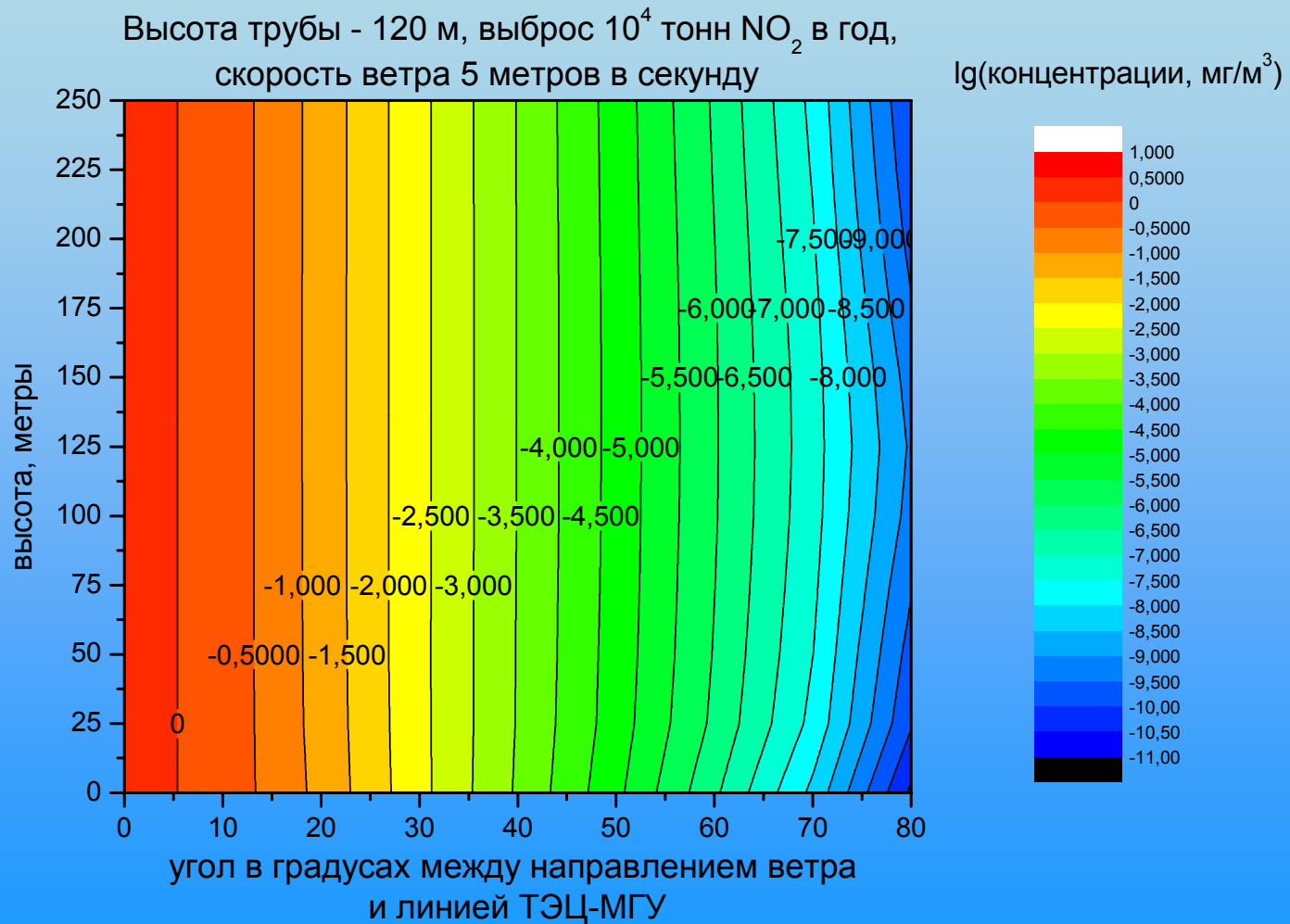
В воздухе жилых помещений концентрация  $^{222}\text{Rn}$  может составлять от 1 до 100000 Бк/м<sup>3</sup>. Если их не проветривать, то за время своей жизни (3,8 суток)  $^{222}\text{Ra}$  при концентрации 100000 Бк/м<sup>3</sup> образует 47 ppb озона, что соответствует ПДК озона для жилых помещений.



# Распространение выбросов $\text{NO}_x$ , вбрасываемых трубами ТЭЦ, в приземном воздухе



# Концентрация $\text{NO}_x$ от ТЭЦ №25 в МГУ в зависимости от угла ветра



Спасибо за внимание!