

ТВЕРДЫЕ ПРОДУКТЫ ЗАХВАТА NO₂ И O₃ НА ПОКРЫТИИ ИЗ МЕТАНОВОЙ САЖИ

© 2023 г. А. А. Еганов¹, Д. А. Кардонский¹, И. В. Сулименков², В. И. Козловский²,
Е. В. Апарина², В. В. Зеленов^{2*}

¹Первый московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, Москва, Россия

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: v.zelenov48@gmail.com

Поступила в редакцию 15.04.2022;

после доработки 17.06.2022;

принята в печать 20.06.2022

С использованием проточного реактора с подвижной вставкой и масс-спектрометрическим контролем газового состава была проведена обработка образцов метановой сажи реагентами O₃ и NO₂ до момента полного прекращения их захвата поверхностью. Анализ растворов исходной метановой сажи и твердых продуктов ее реакции с окисляющими реагентами O₃ и NO₂ в ацетонитриле проводился с использованием масс-спектрометрии высокого разрешения с электроспрейным ионным источником и газовой хроматографии—масс-спектрометрии с электронной ионизацией. Установлено, что исходная сажа содержит ряд ароматических соединений, включая и полициклические, которые полностью расходятся в реакции с этими окислителями. Соединения из класса парафинов остаются инертными по отношению к NO₂ и O₃. В качественном отношении продукты нитрования и озонирования одинаковы как по своему составу, так и по содержанию основных функциональных групп. Количество продуктов озонирования значительно больше аналогичных продуктов нитрования. Это является причиной высокой реакционной способности нитрованной сажи по отношению к захвату озона.

Ключевые слова: химия тропосферы, озон O₃, диоксид азота NO₂, сажа, твердые продукты реакции, масс-спектрометрия, газовая хроматография.

DOI: 10.31857/S0207401X23040064, **EDN:** MWMISN

ВВЕДЕНИЕ

Окислы азота NO_x и озон как следовые газы с относительно низкими концентрациями ~40–70 ppb [1, 2] являются эффективными окислителями земной атмосферы. Источниками окислов азота в тропосфере служат грозовые разряды, потоки закиси азота от поверхности Земли, газофазные фотохимические реакции с участием озона, процессы горения биомасс и природных топлив [3]. Озон в тропосфере образуется в циклах фотохимических реакций с участием OH, NO_x и различных органических компаундов; дополнительный вклад вносят грозовые разряды и интрузия O₃ из стратосферы [4–8].

Твердые аэрозоли смешанного состава с частицами микронного и субмикронного размеров: PM_{2.5}–PM₁₀, широко распространены в атмосфере. Средняя масса аэрозоля в тропосфере составляет около 15 мкг · м⁻³, а в особо загрязненных густонаселенных регионах она достигает 200 мкг · м⁻³ и более [9, 10]. Большую часть твердого органиче-

ского аэрозоля составляет сажа, происхождение которой связано с горением биомасс и топлив различных технических устройств [11, 12]. На основе полевых измерений и моделирования средняя глобальная эмиссия сажевого аэрозоля оценивается в 6.6–11.6 Тг · год⁻¹, а концентрация субмикронных частиц углерода в воздухе — ~0.6 мкг · м⁻³ [13–15].

В лабораторных исследованиях процессов горения различных топлив установлено, что сажа представляет собой некий углеродный остов, в составе которого и на поверхности находятся функциональные группы, содержащие атомы С, Н и О. Это алканы, алкены, алкины, ароматические, карбонильные и эфирные группы в различных соотношениях, в зависимости от вида топлива и состава топливовоздушной смеси [16–18]. Кроме того, сажа содержит также полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), или арены, которые состоят из нескольких сопряженных бензольных колец, содержащих только атомы С и Н в различных конфигурациях [19–21].

В условиях неполного сгорания вначале происходит формирование частиц размером 5–10 нм вследствие реактивной коагуляции молекул ПАУ [22–25]. Системы горения топлив производят значительные количества ПАУ, которые оказывают вредное воздействие на здоровье человека [26]. В атмосфере при взаимодействии ПАУ с активными газовыми компонентами, а также при высокотемпературном горении возможно образование еще более токсичных продуктов — нитро-ПАУ и окси-ПАУ, которые вызывают рост опухолей и повреждение биомолекул в живых организмах [27, 28].

К настоящему времени имеется много лабораторных исследований по захвату NO_2 и O_3 на различных типах покрытий из сажевых субстратов, включая электроискровую сажу (черный углерод), свечную сажу, сажу горения этилена, толуола, гексана, керосина и т.п. В большинстве случаев используемые методики позволяли определять коэффициенты захвата и регистрировать газофазные продукты. Гораздо меньше работ связано с исследованием поверхности сажи и определением состава твердых продуктов таких процессов захвата [29, 30]. Для идентификации поверхностных групп использовали ИК- и УФ-спектроскопию, ЭПР, газовую хроматографию с масс-спектрометрией электронного удара или фотоионизацией. В частности, было установлено, что при горении этилен-кислородного пламени кроме алифатических групп образуется значительное количество аренов, содержащих от 16 до 30 атомов углерода [23]. Данные, получаемые с применением различных методик, позволяют составить цельную картину гетерогенного взаимодействия газ — твердое тело и моделировать в дальнейшем конкретные процессы захвата активных атмосферных газов на твердом тропосферном аэрозоле. В лабораторных исследованиях по изучению захвата газовых реагентов NO_2 , HNO_3 , O_3 на покрытиях из сажи горения различных топлив установлено, что в таких процессах расходуются активные поверхностные центры сажи. Это приводит к изменению состава и структуры поверхности и образованию функциональных групп $\text{R}-\text{NO}_2$, $\text{R}-\text{ONO}$, $\text{R}-\text{ONO}_2$, $\text{C}-\text{N}-\text{NO}_2$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}=\text{O}$ [31–34].

При исследовании захвата NO_2 и O_3 на покрытии из метановой сажи нами ранее был получен ряд элементарных параметров, описывающих процесс захвата, и на базе лэнгмюровской концепции конкурентной адсорбции предложен механизм захвата с учетом многостадийности этого процесса. Было показано, что сажа после ее нитрования реагентом NO_2 до полного прекращения захвата последнего остается реакционноспособной по отношению к озону [35]. Таким образом, вследствие конкурентной адсорбции в условиях

тропосферы должен существовать дополнительный канал стока озона на продуктах захвата конкурирующего реагента. При типичном соотношении концентраций NO_2/O_3 для промышленно развитого региона в зимнее время [1] этот дополнительный интегральный вклад в захват озона должен составлять до 70% от основного канала стока.

С целью выяснения различия в реакционной способности сажи к этим реагентам в настоящей работе проведен сравнительный анализ твердых продуктов захвата NO_2 и O_3 на покрытии из метановой сажи. С этой же целью был проанализирован состав твердых продуктов озонирования сажи после ее предварительного нитрования реагентом NO_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ исходной необработанной сажи и твердых продуктов ее реакций с NO_2 и O_3 проводили с использованием масс-спектрометра высокого разрешения Exactive Orbitrap производства компании ThermoFisher Scientific (Germany) с электро-спрейным ионным источником, а также tandemного прибора газовой хроматографии—масс-спектрометрии (ГХ—МС) GCMS-QP2010Ultra производства компании Shimadzu (Japan) с ионизацией электронным ударом. Нарботку твердых продуктов захвата этих реагентов на пленочном покрытии из метановой сажи проводили в процессе исследования кинетики их захвата в проточном реакторе с подвижной вставкой и нанесенным на нее исходным сажевым покрытием. Реактор сопряжен с секторным магнитным масс-спектрометром высокого разрешения. Подробное описание установки дано в работе [35]. Время окончания обработки определяли по прекращению дальнейшего захвата реагентов NO_2 или O_3 и контролировали по интенсивности масс-спектральных линий с $m/z = 46$ и 48 соответственно.

В качестве источника сажи использовали лабораторную горелку, присоединенную к газовой магистрали, без дополнительной подачи окисляющего агента. Сажу наносили на стержень из нержавеющей стали, который располагали на расстоянии 15–17 см от основания пламени и вращали его вручную в процессе осаждения сажи. Стержень с нанесенной сажей сразу вставляли в реактор и до проведения эксперимента оставляли под вакуумом при $\sim 10^{-4}$ Торр. После проведения эксперимента прореагировавшую сажу смывали ацетонитрилом марки “ЧДА” объемом ~ 20 мл и центрифугировали.

Условия регистрации хроматограмм: газовый хромато-масс-спектрометр GCMS-QP2010Ultra с капиллярной колонкой GsBP-5MS (длина — 30 м, диаметр — 0.25 мм, толщина фазы — 0.25 мкм). Начальная температура колонки — 70°C , выдерж-

ка — 2 мин с последующим нагревом со скоростью $20^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ до 280°C и конечной выдержкой в течение 15 мин. Газ-носитель — гелий. Скорость потока газа-носителя — $1\text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$. Температура квадрупольного анализатора — 150°C . Температура ионного источника — 230°C . Время включения катодов и анализатора (“задержка на растворитель”) — через 3.51 мин после ввода пробы. Диапазон сканируемых величин отношения массы m иона к его заряду z равен 50–750.

Условия регистрации масс-спектров высокого разрешения: масс-спектрометр Exactive Orbitrap с интерфейсом типа ионная воронка, температура входного капилляра масс-спектрометра — 150°C . Для анализа ионов из приготовленных растворов (концентрация образца в ацетонитриле — $25\text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$) использовался атмосферный электроспрейный ионный источник [36] со шприцевой подачей раствора (скорость выхода раствора — $1\text{ мкл}\cdot\text{мин}^{-1}$, внутренний диаметр кварцевого капилляра — 100 мкм, величина напряжения между кварцевым капилляром и входным капилляром масс-спектрометра — около 3 кВ). Величина рабочего разрешения масс-спектрометра составляла около 10000 (отношение значения m/z ионного пика к его ширине на половине высоты). Относительная погрешность определения величины m/z составляла $2\cdot 10^{-6}$.

На рис. 1 приведены масс-спектры высокого разрешения положительно заряженных ионов, полученные методом электроспрея при атмосферном давлении. В этом методе ионизации образуются квазимолекулярные ионы, которые получают при присоединении к молекуле либо протона, либо иона щелочного металла (калия или натрия). Источником щелочных металлов служит используемый растворитель, в который ионы щелочных металлов попадают при его производстве или хранении в стеклянной лабораторной посуде. Основными побочными компонентами анализируемого раствора образца являются также фталаты: дибутилфталат (DBPh), диоктилфталат (DOPh) и их производные. Эти вещества содержатся в качестве пластификаторов в материале лабораторного пластикового оборудования — ампулах для хранения образцов и капиллярах подачи образцов в электроспрейный ионный источник. Так, на рис. 1, как и во всех других масс-спектрах, наиболее интенсивными являются линии ионов $[\text{DBPh}+\text{Na}]^+$ ($m/z = 301.142$) и $[\text{DOPh}+\text{Na}]^+$ ($m/z = 413.267$). Эти компоненты масс-спектра, общие для всех образцов, были исключены при дальнейшем анализе состава продуктов.

При анализе состава продуктов методом ГХ–МС (рис. 2) во всех хроматограммах наиболее интенсивные пики с временами выхода 14.495, 15.14, 15.975, 16.975, 18.195 мин относят также к фтала-

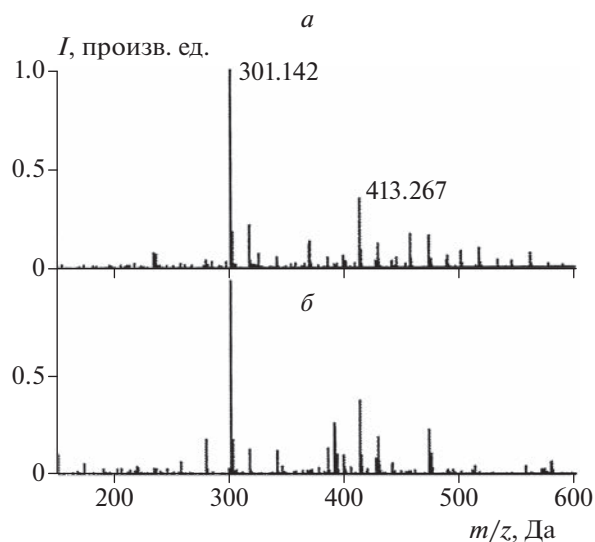


Рис. 1. Масс-спектры высокого разрешения в положительных ионах: *a* — сажа после экспозиции к NO_2 ; *б* — сажа после экспозиции к O_3 .

там. Эти побочные компоненты легко выявляются по их характерным масс-спектрам электронного удара с доминирующим пиком $m/z = 149$ и исключаются из рассмотрения при анализе состава продуктов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты хроматографического анализа состава продуктов приведены в табл. 1. Идентификацию веществ проводили по восьми наиболее интенсивным пикам, учитывая соотношение их интенсивностей. Это позволяет практически однозначно определять искомое соединение. Так, в качестве иллюстрации на вставках рис. 2 приведены масс-спектры пирена и эфира карбоновой кислоты с одним и тем же временем выхода хроматографического пика продуктов исходной сажи и продуктов ее нитрования. Исключение составляет ряд классов веществ, таких как парафины и фталаты. Масс-спектры электронного удара этих соединений внутри своих классов очень похожи по составу и соотношению интенсивностей осколочных ионов. В последнем столбце табл. 1 приведены идентификационные номера соответствующих веществ из базы данных NIST [37]. Из данных этой таблицы следует, что исходная сажа содержит ряд ароматических соединений, включая и полициклические, которые полностью расходуются в реакции с NO_2 и O_3 . В целом количество продуктов озонирования больше по сравнению с продуктами нитрования. Продукты процесса нитрования с последующим озонированием те же, что и продукты нитрования. Парафины, содержа-

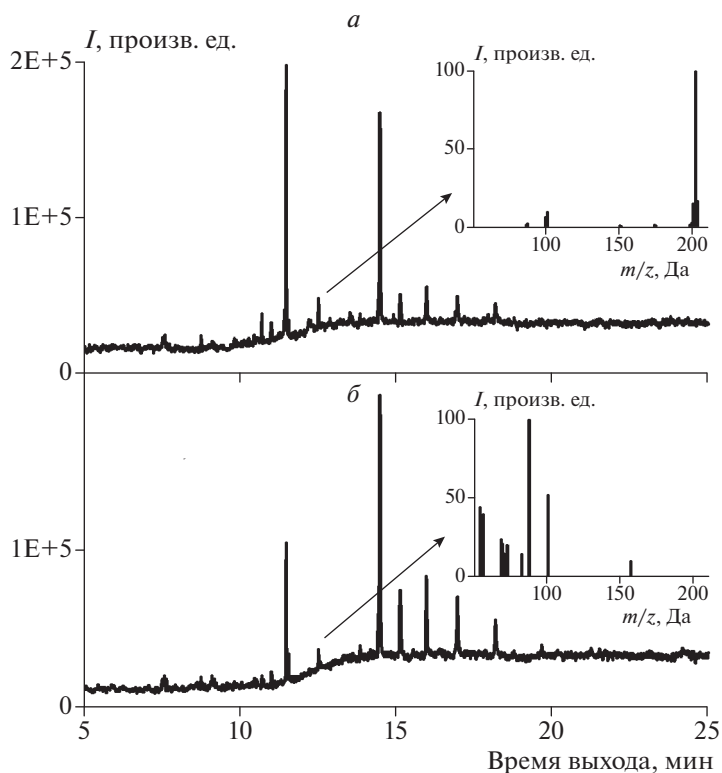


Рис. 2. Хроматограмма образца сажи: *а* — исходная сажа; *б* — сажа после экспозиции к NO_2 . На вставках — масс-спектры пирена (*а*) и этилового эфира карбоновой кислоты (*б*), соответствующие времени 12.515 мин выхода хроматографического пика.

Таблица 1. Состав продуктов в исходной саже и после ее нитрования, озонирования, а также после нитрования с последующим озонированием, установленный методом ГХ—МС

Время выхода, мин	Номер образца*	Формула	ID NIST
7.32—8.24	1—4	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	парафины
8.27	3	$\text{C}_{19}\text{H}_{24}$	73567
8.33	3	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_2$	84297-09-6**
8.6	1	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	17052
8.6	2, 3, 4	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$	71717
8.66—9.44	1—4	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	парафины
9.72	1	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$	61591
9.88	2, 3, 4	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_4$	34366
10.07	1	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}$	31855
10.285	2, 3, 4	$\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{N}_2$	104607
10.35—10.64	1—4	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	парафины
10.81	1	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	76767
10.84—11.3	1—4	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	парафины
12.515	1	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}$	83585
12.515	2, 3, 4	$\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_2$	35652
13.545	3, 4	$\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_4$	58241
24.86	1	$\text{C}_{22}\text{H}_{12}$	96826

* Образец № 1 — исходная сажа, № 2 — сажа после нитрования, № 3 — сажа после озонирования, № 4 — сажа после нитрования с последующим озонированием.

** CAS #.

щиеся в исходной саже, не расходуются как при нитровании, так и при озонировании.

Результаты анализа продуктов по масс-спектрам высокого разрешения приведены в табл. 2–6. Абсолютная чувствительность данного метода анализа и точность определения массы ионов оказываются существенно выше по сравнению с ГХ–МС, но есть и своя специфика: идентификация ионов в масс-спектре проводится методом генерирования возможных структур ионов с точными массами, отличными от измеренных не более чем на 1 мДа. В результате определяется брутто-формула, которой может соответствовать несколько индивидуальных соединений. Выбор из них конкретного соединения требует дополнительного анализа. Так, из анализа брутто-формул соединений, приведенных в этих таблицах, можно выявить различные классы соединений. Группа продуктов из табл. 2, содержащихся в исходной саже, представляет собой полициклические ароматические соединения (C₉H₉ON₅, C₁₀H₁₁ON₅, C₁₂H₁₄ON₄, C₁₃H₈O₄N₂, C₁₅H₁₀N₄, C₁₆H₁₂O₄, C₁₈H₁₀O₃, C₂₆H₃₃O₇N, C₂₇H₃₂O₄N₂, C₃₀H₃₁O₄N), ароматические кислоты (C₁₁H₉O₄N, C₁₂H₁₅O₄N) и их нитропроизводные (C₁₀H₉O₇N, C₁₂H₈O₆N₄). Твердые продукты озонирования (табл. 4) включают в себя сложные эфиры органических кислот (C₈H₁₄O₅, C₁₀H₁₄O₅, C₁₂H₂₄O₄, C₁₄H₁₈O₃, C₁₄H₂₄O₅, C₁₅H₂₄O₅, C₂₂H₄₂O₄, C₂₅H₄₀O₄), полициклические соединения с аминогруппой (C₁₁H₁₆O₅N₅, C₂₀H₃₀N₄, C₂₀H₃₈O₅N₂, C₂₁H₃₇N), амидогруппой (C₁₂H₂₅ON, C₁₃H₁₅ON, C₁₃H₂₇ON, C₁₄H₂₉ON, C₁₆H₃₃ON, C₁₇H₃₅ON), ацетильной группой (C₁₆H₂₆O₉, C₁₈H₂₂O₈, C₂₀H₂₆O₉) и кетогруппой (C₁₇H₁₂ON₆, C₂₁H₁₄O₂). Состав продуктов нитрования (табл. 3 и 5) близок к продуктам озонирования из табл. 4 – это преобладающе сложные эфиры органических кислот в табл. 5, а в табл. 3, кроме этого, – ароматические полициклические соединения. Аналогично анализу данных ГХ–МС из сравнения состава продуктов нитрования и озонирования можно сделать вывод о более высокой реакционной способности сажи к озонированию.

Состав продуктов озонирования сажи после ее предварительного нитрования тот же, что и после простого озонирования. Дополнительно образуются продукты (табл. 6), характерные только для этого процесса последовательного окисления: внедрение атома азота в углеродные цепочки (C₁₆H₃₈N₄), в полициклические ароматические структуры (C₁₆H₂₇N, C₁₈H₃₁N, C₁₈H₂₀O₆N₄, C₂₂H₄₃ON), образование мостиковых структур через атом азота (C₁₇H₂₀O₄N₂, C₁₉H₂₉N, C₂₀H₃₅N).

Таблица 2. Твердые продукты в исходной саже, которые полностью расходуются как при нитровании, так и при озонировании

Брутто-формула	<i>M</i> , а.е.м	Идентификация по иону	NIST*
C ₈ H ₁₃ O ₅ N	203.079	MK ⁺	8
C ₉ H ₉ ON ₅	203.081	MK ⁺	3
C ₁₀ H ₁₁ ON ₅	217.096	MK ⁺	3
C ₁₁ H ₉ O ₄ N	219.053	MNa ⁺	12
C ₁₂ H ₈ O ₆ N ₄	304.044	MH ⁺	1
C ₁₂ H ₁₄ ON ₄	230.117	MK ⁺	2
C ₁₂ H ₁₅ O ₄ N	237.100	MK ⁺	33
C ₁₃ H ₈ O ₄ N ₂	256.048	M ⁺	3
C ₁₅ H ₁₀ N ₄	246.091	MNa ⁺	8
C ₁₆ H ₁₀	202.078	M ⁺	3
C ₁₆ H ₁₂ O ₄	268.074	MH ⁺	28
C ₁₈ H ₁₀ O ₃	274.063	MH ⁺	1
C ₂₄ H ₄₄ O ₆	428.314	MH ⁺	1
C ₂₆ H ₃₃ O ₇ N	471.226	MH ⁺	1
C ₂₇ H ₃₂ O ₄ N ₂	448.236	MH ⁺	1
C ₂₇ H ₃₈ O ₅	442.272	MK ⁺	1
C ₂₈ H ₃₂ O ₃ N ₂	444.241	MNa ⁺	2
C ₃₀ H ₃₁ O ₄ N	469.225	MH ⁺	1

*Количество индивидуальных соединений в NIST, которые соответствуют указанной брутто-формуле.

Таблица 3. Твердые продукты нитрования сажи, которые отсутствуют в продуктах озонирования

Брутто-формула	<i>M</i> , а.е.м	Идентификация по иону	NIST*
C ₆ H ₆ O ₂ N ₂	138.043	MH ⁺	15
C ₈ H ₁₉ O ₂ N	161.142	MK ⁺	4
C ₁₁ H ₁₂ N ₄	200.106	M ⁺	3
C ₁₅ H ₁₅ N	209.120	MH ⁺	22
C ₁₇ H ₃₄ O ₆	334.236	MNa ⁺	4
C ₁₉ H ₄₁ N	283.324	MH ⁺	6
C ₂₆ H ₄₈ O ₈ N ₂	516.341	MH ⁺	1

* Количество индивидуальных соединений в NIST, которые соответствуют указанной брутто-формуле.

Таблица 4. Твердые продукты озонирования сажи, которые отсутствуют в продуктах нитрования

Брутто-формула	<i>M</i> , а.е.м	Идентификация по иону	NIST*
C ₈ H ₁₃ O ₂ N ₃	183.101	MNa ⁺	1
C ₈ H ₁₄ O ₅	190.084	MNa ⁺	18
C ₁₀ H ₁₄ O ₅	214.084	MH ⁺	6
C ₁₁ H ₁₆ O ₅ N ₅	298.115	MNa ⁺	1
C ₁₅ H ₂₇ O ₃ N	269.199	M ⁺	2
C ₁₂ H ₂₄ O ₄	232.167	MNa ⁺	2
C ₁₂ H ₂₅ ON	199.194	MH ⁺	12
C ₁₃ H ₁₅ ON	201.115	M ⁺	15
C ₁₃ H ₂₇ ON	213.209	MH ⁺	7
C ₁₄ H ₁₈ O ₃	234.126	MH ⁺	28
C ₁₄ H ₂₀ O ₆ N ₆	368.144	MH ⁺	1
C ₁₄ H ₂₄ O ₅	272.162	MNa ⁺	6
C ₁₄ H ₂₉ ON	227.225	MH ⁺	9
C ₁₅ H ₂₄ O ₅	284.162	MNa ⁺	10
C ₁₆ H ₁₃ N	219.105	MH ⁺	15
C ₁₆ H ₂₆ O ₉	362.158	MNa ⁺	1
C ₁₆ H ₃₃ ON	255.256	MH ⁺	5
C ₁₇ H ₁₂ ON ₆	316.107	MK ⁺	1
C ₁₇ H ₂₂ O ₃	274.157	MH ⁺	6
C ₁₇ H ₃₅ ON	269.272	MH ⁺	3
C ₁₈ H ₂₂ O ₈	366.131	MH ⁺	7
C ₂₀ H ₂₆ O ₉	410.158	MNa ⁺	1
C ₂₀ H ₃₀ N ₄	326.247	MNa ⁺	1
C ₂₀ H ₃₈ O ₅ N ₂	386.278	MNa ⁺	1
C ₂₁ H ₁₄ O ₂	298.099	MH ⁺	2
C ₂₁ H ₃₇ N	303.293	MH ⁺	5
C ₂₂ H ₂₀ O ₈	412.116	MNa ⁺	2
C ₂₂ H ₄₂ O ₄	370.308	MNa ⁺	11
C ₂₅ H ₄₀ O ₄	404.293	MH ⁺	7
C ₂₅ H ₄₆ O ₄	410.340	MNa ⁺	1
C ₂₆ H ₄₈ O ₄	424.355	MNa ⁺	1
C ₂₇ H ₂₂ O ₃ N ₂	422.163	MNa ⁺	2
C ₃₀ H ₄₄ O ₃	452.329	MNa ⁺	4
C ₃₀ H ₄₄ O ₄	468.324	MH ⁺	3

* Количество индивидуальных соединений в NIST, которые соответствуют указанной брутто-формуле.

Таблица 5. Твердые продукты, одинаковые как при нитровании сажи, так и при ее озонировании

Брутто-формула	<i>M</i> , а.е.м	Идентификация по иону	NIST*
C ₉ H ₁₆ O ₄	188.105	MNa ⁺	42
C ₁₀ H ₁₅ O ₂ N ₃	209.116	M ⁺	1
C ₁₀ H ₁₆ O ₄	200.105	MNa ⁺	51
C ₁₀ H ₁₆ O ₅	216.100	MNa ⁺	12
C ₁₀ H ₁₈ O ₄	202.121	MNa ⁺	53
C ₁₀ H ₂₂ O ₄	206.152	MNa ⁺	4
C ₂₂ H ₂₈ O	320.214	MH ⁺	2
C ₂₃ H ₄₀ O ₆ N ₂	440.289	MH ⁺	1

* Количество индивидуальных соединений в NIST, которые соответствуют указанной брутто-формуле.

Таблица 6. Твердые продукты после нитрования сажи с последующим озонированием

Брутто-формула	<i>M</i> , а.е.м	Идентификация по иону	NIST*
C ₁₆ H ₂₇ N	233.214	MH ⁺	8
C ₁₆ H ₃₀ O ₃	270.219	MNa ⁺	5
C ₁₆ H ₃₈ N ₄	286.310	M ⁺	1
C ₁₇ H ₂₀ O ₄ N ₂	316.142	MK ⁺	4
C ₁₈ H ₂₀ O ₆ N ₂	360.132	MNa ⁺	3
C ₁₈ H ₂₆ N ₂	270.210	MH ⁺	3
C ₁₈ H ₂₉ N	259.230	MH ⁺	1
C ₁₈ H ₂₉ O ₄ N	323.210	MH ⁺	2
C ₁₈ H ₃₁ N	261.246	MH ⁺	6
C ₁₉ H ₂₉ N	271.230	MH ⁺	6
C ₂₀ H ₂₆ O ₄ N ₂	358.189	MK ⁺	6
C ₂₀ H ₃₅ N	289.277	MH ⁺	4
C ₂₂ H ₄₃ ON	337.334	MH ⁺	6
C ₂₇ H ₅₀ O ₆	470.361	MK ⁺	3
C ₃₀ H ₄₆ O ₅	426.335	MNa ⁺	1

* Количество индивидуальных соединений в NIST, которые соответствуют указанной брутто-формуле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из анализа хромато-масс-спектрометрических данных по составу свежей метановой сажи и сажи, обработанной NO₂ и O₃, можно сделать следующие выводы. Исходная сажа содержит ряд ароматических соединений, включая и полициклические, которые полностью расходуются в реакции с этими окислителями. Есть класс соединений, инертных по отношению к NO₂ и O₃. К

ним относится группа парафинов. Продукты нитрования и озонирования одинаковы, но количество последних больше. В результате процесса нитрования с последующим озонированием образуются те же продукты, что и после простого озонирования. Такие же выводы следуют и из анализа данных масс-спектрометрии высокого разрешения. Из этих данных можно также сделать дополнительный вывод о наличии специфических продуктов, присутствующих либо только в продуктах нитрования (табл. 3), либо озонирования (табл. 4), либо в продуктах последовательного процесса окисления (табл. 6). Тем не менее основной вывод остается прежним — в качественном отношении продукты нитрования и озонирования одинаковы как по своему составу, так и по содержанию основных функциональных групп. Различие состоит в количественном составе продуктов окисления — окислительная способность озонирования гораздо выше, поэтому после нитрования сажа остается реакционноспособной по отношению к захвату озона.

Работа выполнена в рамках госзадания FFZE-2022-0008 (регистрационный номер 122040500059-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Roberts-Semple D., Song F., Gao Yu. // Atmos. Pollut. Res. 2012. V. 3. P. 247; www.atmospolres.com
2. Liu Yu., Tang G., Liu B. et al. // Atmos. Environ. 2022. V. 275. P. 119018; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119018>
3. Schumann U., Huntrieser H. // Atmos. Chem. Phys. 2007. V. 7. P. 3823; www.atmos-chem-phys.net/7/3823/2007/
4. Washenfelter R.A., Wagner N.L., Dubé W.P., Brown S.S. // Environ. Sci. Technol. 2011. V. 45. P. 2938; <https://doi.org/10.1021/es103340u>
5. Ларин И.К. // Хим. физика. 2019. Т. 38. №5. С. 81; <https://doi.org/10.1134/S0207401X1905008X>
6. Ларин И.К., Алоян А.Е., Ермаков А.Н. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 5. С. 86; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21050095>
7. Ларин И.К. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 5. С. 371; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22050089>
8. Xiong X., Liu X., Wu W. et al. // Atmos. Environ. 2022. V. 273. P. 118956; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.118956>
9. Aas W., Tsyro S., Bieber E. et al. // Atmos. Chem. Phys. 2012. V. 12. P. 8073; <https://doi.org/10.5194/acp-12-8073-2012>
10. Sharma S.K., Karapurkar S.G., Shenoy D.M., Mandal T.K. // J. Atmos. Chem. 2022. V. 79. P. 67; <https://doi.org/10.1007/s10874-022-09429-0>
11. Berner A., Sidla S., Galambos Z. et al. // J. Geophys. Res. Atmospheres. 1996. V. 101. P. 19559; <https://doi.org/10.1029/95JD03425>
12. Pohl K., Cantwell M., Herckes P., Lohmann R. // Atmos. Chem. Phys. 2014. V. 14. P. 7431; <https://doi.org/10.5194/acp-14-7431-2014>
13. Bond T.C., Streets D.G., Yarber K.F. et al. // J. Geophys. Res. 2004. V. 109. D14203; <https://doi.org/10.1029/2003JD003697>
14. Wang R., Tao S., Shen H. et al. // Environ. Sci. Technol. 2014. V. 48. P. 6780; <https://doi.org/10.1021/es5021422>
15. Klimont Z., Kupiainen K., Heyes C. et al. // Atmos. Chem. Phys. 2017. V. 17. P. 8681; <https://doi.org/10.5194/acp-17-8681-2017>
16. Akhter M.S., Chughtai A.R., Smith D.M. // Applied Spec. 1985. V. 39. P. 143; <https://doi.org/10.1366/0003702854249114>
17. Stadler D., Rossi M.J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. P. 5420; <https://doi.org/10.1039/b005680o>
18. Cain J.P., Gassman P.L., Wang H., Laskin A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12. P. 5206; <https://doi.org/10.1039/b924344e>
19. Smedley J.M., Williams A., Bartle K.D. // Combust. and Flame 1992. V. 91. P. 71; [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(92\)90128-C](https://doi.org/10.1016/0010-2180(92)90128-C)
20. Siegmann K., Hepp H., Sattler K. // Combust. Sci. Technol. 1995. V. 109. P. 165; <https://doi.org/10.1080/00102209508951900>
21. Onischuk A.A., di Stasio S., Karasev V.V. et al. // Aerosol Sci. 2003. V. 34. P. 383; [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(02\)00215-X](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(02)00215-X)
22. Dobbings R.A., Fletcher R.A., Chang H.-C. // Combust. and Flame. 1998. V. 115. P. 285; [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(98\)00010-8](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(98)00010-8)
23. Oktem B., Tolocka M.P., Zhao B. et al. // Combust. and Flame. 2005. V. 142. P. 364; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2005.03.016>
24. Hafner W.D., Carlson D.L., Hites R.A. // Environ. Sci. Technol. 2005. V. 39. P. 7374; <https://doi.org/10.1021/es0508673>
25. Lang C., Tao S., Liu W. et al. // Environ. Sci. Technol. 2008. V. 42. P. 5156; <https://doi.org/10.1021/es800453n>
26. Li W., Park R., Alexandrou N. et al. // Environ. Sci. Technol. 2021. V. 55. P. 2254; <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c07079>
27. Ringuet J., Albinet A., Leoz-Garziandia E. et al. // Atmos. Environ. 2012. V. 61. P. 15; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.07.025>
28. Roy R., Jan R., Gunjal G. et al. // Atmos. Environ. 2019. V. 210. P. 47; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.04.034>
29. Liu Y., Liu C., Ma J. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12. P. 10896; <https://doi.org/10.1039/c0cp00402b>
30. Burkholder J.B., Sander S.P., Abbatt J.P.D. et al. "Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies. Evaluation № 19". Pasadena: NASA JPL Publication 19-5, 2019; <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov>

31. *Akhter M.S., Chughtai A.R., Smith D.M.* // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 5334;
<https://doi.org/10.1021/j.150666a046>
32. *Smith D.M., Chughtai A.R.* // J. Geophys. Res. 1996. V. 101D. P. 19607;
<https://doi.org/10.1029/95JD03032>
33. *Kirchner U., Scheer V., Vogt R.* // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 8908;
<https://doi.org/10.1021/jp0005322>
34. *Han C., Liu Y., He H.* // Atmos. Environ. 2013. V. 64. P. 270;
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.10.008>
35. *Зеленов В.В., Анапина Е.В.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 1. С. 73;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23010144>
36. *Kozlovski V., Brusov V., Sulimenkov I. et al.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2004. V. 18. P. 780;
<https://doi.org/10.1002/rcm.1405>
37. www.sisweb.com/software/ms/nist.htm