МЕЖДУНАРОДНЫЙ
АКАДЕМИК
научный журнал

АКАДЕМИК

МЕЖДУНАРОДНЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Г.КАРАГАНДА
www.academic-journal.kz

“Международный научный журнал АКАДЕМИК”

№ 1 (114), часть 1, 2021 г.
Апрель, 2021 г.

Караганда
2021 г.

АТМОСФЕРАЛЫҚ АУАДАҒЫ ОЗОН МЕН ОТТЕКТІҢ ХРОМНЫҢ ӘРТҮРЛІ ФОРИАЛАРЫНЫҢ ӨЗАРА АЙНАЛУЛАРЫНА ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОЗОНА И КИСЛОРОДА АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА НА ВЗАИМОПРЕВРАЩЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ ХРОМА
STUDY OF INFLUENCE OF ATMOSPHERIC AIR OZONE AND OXYGENVON THE MUTUAL TRANSFORMATION OF VARIOUS FORMS OF CHROMIUM

ғылыми жетекшісі: ***Тастанова Ляззат Кнашевна***
Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік
Университеті, х.ғ.к., доцент,
Ақтөбе қ., Қазақстан
Искалиева Томирис Бауыржановна
магистрант 2 курса
Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік
Университеті, магистрант,
Ақтөбе қ., Қазақстан

АҢДАТПА

Атмосферадағы хром химиясы аз зерттелген, әсіресе құрамында хромы бар бөлшектердің сынамаларды ұзақ уақыт (24 сағат) сүзгіден өткізгеннен кейінгі әрекеті аз зерттелген. Сондықтан озонның (4 жиіл./млн.) және оттектің белсенді түрлерінің (ОБТ) (>700 нмоль эквивалент H2O2) бөлшектерімен байланысты хромның өзара түрленуі әсерін зерттеу бойынша эксперименттер жүргізілді. Сүзгіде жиналған хром (IV)ның хром (III)ке дейін 24°C температурада, pH 4 және 10% салыстырмалы ылғалдылықта, қосымша озонсыз жағдаймен салыстырғанда, 2 сағаттық әсерден кейін 48 ± 3% -дан 26 ± 3% -ға дейін төмендеді. Озон мен ОБТ хром (III)-тің хром (VI)-ға дейін тотығуына әкелді pH 4 кезінде озон үшін 7% дейін және pH 9 кезінде ОБТ мен озон үшін 4,5 есе дейін), тепе-теңдік концентрациясына бірнеше сағаттан кейін қол жеткізілді. Озон мен ОБТ белгілі бір дәрежеде Cr (VI) тотықсыздандырады. Хромның (III) озонмен тотығуы температураның төмендеуімен баяулады, бұл төмен температурада хром (III) сынамаларын алу ауадағы тотықтырғыштармен хром (III) тотығуынан болатын нәтижелердің бұрмалануын азайтады деп болжауға мүмкіндік береді.

Түйінді сөздер: хром, озон, ОБТ, түрөзгеру, сынама алу, Cr (III), Cr (VI).

АННОТАЦИЯ

Химия хрома в атмосфере мало изучена, особенно поведение частиц, содержащих хром, после их улавливания фильтрами в течение длительных интервалов отбора проб (24 ч). Поэтому были проведены эксперименты по изучению влияния озона (4 ppm) и связанных с частицами активных форм кислорода (АФК) (>700 нмоль эквивалента H2O2) на специацию хрома. Восстановление хрома (IV), собранного на фильтре, до хрома (III) при температуре 24°C, pH 4 и относительной влажности 10% снизилось с 48±3% до 26±3% ($p<0.001$) после 2 ч воздействия по сравнению с условиями отсутствия дополнительного озона (контрольные эксперименты). Озон и АФК привели к некоторому окислению хрома (III) до хрома (VI) (до 7% для озона при pH 4 и до 4,5 раз для АФК и озона при pH 9), причем равновесная концентрация была достигнута через несколько часов. Озон и АФК могут компенсировать в некоторой степени восстановление Cr (VI), происходящие фильтрах с задержанными твердыми частицами. Окисление хрома (III) озоном замедлялось при снижении температуры, позволяя предположить, что отбор проб хрома (III) при низкой температуре позволит снизить искажение результатов, возникающее в результате окисления хрома (III) окислителями, содержащимися в воздухе.

Ключевые слова: : хром, озон, АФК, преобразование, сынама алу, Cr (III), Cr (VI).

ANNOTATION

The chemistry of chromium in the atmosphere is poorly understood, especially the behavior of chromium-containing particles after they are captured by filters during long sampling intervals (24 h). Therefore, experiments were conducted to study the effect of ozone (4 ppm) and particle-related reactive oxygen species (ROS) (>700 nmol of H2O2 equivalent) on chromium specialization. The reduction of chromium (IV) collected on the filter to chromium (III) at a temperature of 24°C, pH 4, and relative humidity of 10% decreased from 48±3% to 26±3% ($p<0.001$) after 2 hours of exposure compared to the conditions without additional ozone (control experiments). Ozone and ROS led to some oxidation of chromium (III) to chromium (VI) (up to 7% for ozone at pH 4 and up to 4.5 times for ROS and ozone at pH 9), and the equilibrium concentration was reached after a few hours. Ozone and ROS can compensate to some extent for the reduction of Cr (VI) occurring in filters with trapped solid particles. The oxidation of chromium (III) by ozone slowed down as the

temperature decreased, suggesting that sampling chromium (III) at a low temperature would reduce the distortion of the results resulting from the oxidation of chromium (III) by oxidizing agents in the air.

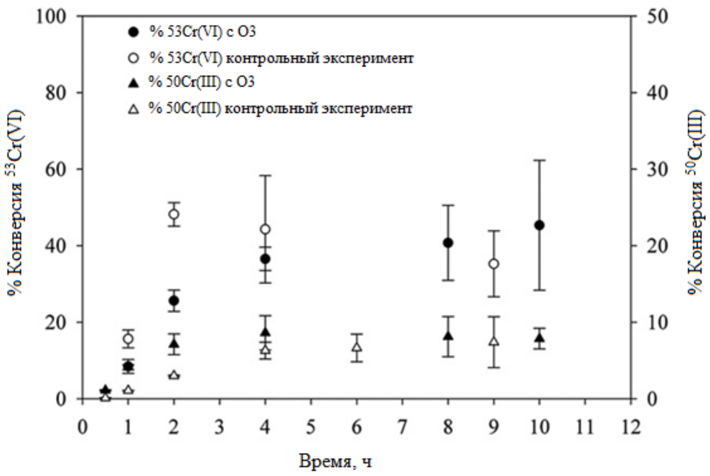
Keywords: chromium, ozone, ROS, transformation, sampling, Cr (III), Cr (VI).

Атмосфералық жағдайда хром негізінен үш валентті [Cr(III)] және алты валентті [Cr(VI)] күйде болады. Cr (III) - тірі организмдердің дұрыс жұмыс істеуі үшін маңызды микроэлемент. Алайда, Cr(VI) улы болып табылады, құрамында Cr(VI) бар ауамен демалғанда қатерлі ісікке, астмаға, бронхитке әкеледі және мұрын қуысы зақымдануы мүмкін. Құрамында хром бар су ерітінділерінің химиялық қасиеттерін зерттелінуіне қарамастан (Гертин және т.б., 2005), атмосфералық хромның химиялық қасиеттері, атап айтқанда белсенді газдар мен бөлшектердің қатысуымен хромның түрөзгерістері нашар зерттелген [1].

Сенор мен Константину (1995) хромның сұйық қабатты бөлшектер мен тамшыларға атмосфералық реакцияларын модельдеді. Cr (VI) жартылай ыдырау периоды белсенді заттардың концентрациясына байланысты 6 с-тен 7 сағ аралығында болды. Грозе және басқалар хромның әр түрлі концентрациясында және әр түрлі салыстырмалы ылғалдылықта (RH) зертханалық реакция камерасында газдар мен белсенді заттар бөлшектерінің, соның ішінде HNO_3, HCHO, O_3, NO_2, SO_2, м-ксилол, бензол, Fe^{2+} және V^{2+} қоспасы болған кезде Cr (VI) реакцияларын зерттеді. 24 сағаттан кейін Cr (VI)-ның Cr (III) түріне ауысуы <5% -дан 99% -ке дейін болды. Вернер мен басқалар (2006) және Нико мен басқалар (2009) газ тәрізді белсенді заттар (ОБТ және O_3) атмосфералық хром ерітінділерінің химиялық реакцияларына қатысатынын көрсетті. Атмосфералық хромның (VI) (Хуан, 2012) соңғы камералық және далалық зерттеулері SO_2, өлшенген бөлшектер, оттегінің белсенді түрлері және ылғалдылық сынамаларды алу кезінде еритін хром формаларының валенттілік күйін өзгерте алатындығын көрсетті [2].

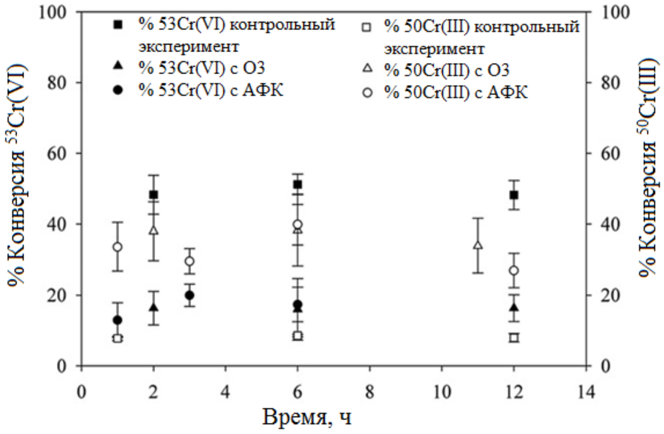
Амуеи Торкмахаллех және басқалар (2012) сілтілік pH-та Cr (VI) тұрақтылығы қоршаған бөлшектердің критикалық салыстырмалы ылғалдылығына байланысты екенін көрсетті. Айналадағы өлшенген бөлшектердің критикалық салыстырмалы ылғалдылығы 23°C температурада 76%±2% құрайды. Алайда, салыстырмалы ылғалдылығы төмен және атмосфералық тотықтырғыштардың қатысуымен жиналған бөлшектердегі хромның тұрақтылығы жеткіліксіз зерттелген. Сынамаларды іріктеу аяқталғаннан кейін сынама іріктегіште біраз уақыт ұстау қажет болғандықтан, осы зерттеу барысында озонның және ОБТ бөлшектерімен байланысты құрғақ күйдегі бөлшектердегі (газ және қатты бөлшектер реакциялары) хромның спецификациясына әсері зерттелді, бұл озонмен және ОБТ бөлшектерімен байланысты хромның ерімейтін түрлерінің реакциясы болып табылады [3].

Cr(III) конверсия дәрежесі 4 ppm концентрациясы бар озон әсерінің 30, 60 және 120 минуттан кейін 0,15±0,03% - дан 1,10±0.06% - ға дейін, 1,07±0,02% - дан 4,1±0,3% - ға дейін және 3,0±0,1% - дан 7,1±1,3% - ға ($p < 0,001$) дейін ұлғайды. Тиісінше, pH 4 кезіндегі бақылау тәжірибелерімен салыстырғанда (сурет. 1). Бақылау жағдайында өтетін Cr(III) конверсиясы мен озонның қатысуымен Cr(III) конверсиясы арасындағы статистикалық маңызды айырмашылық тепе-теңдік жағдайына жеткеннен кейін табылған жоқ. Бақылау жағдайында Cr(III) конверсиясы зертхана ауасында озон мөлшерінің аз болуына (Грозе и др., 1988), сондай-ақ сақтау және талдау процесінде шектеулі конверсия нәтижесінде болады. Озонның қатысуымен 2 сағаттан кейін және озон болмаған кезде 4 сағаттан кейін Cr(III) конверсиясының одан әрі ұлғаюы байқалмады [4].



1-сурет. pH =4, T = 24 °C, RH = 10%.кезінде озонмен реакция кезінде және озон болмаған кезде (бақылау эксперименті) ^{50}Cr(III) и ^{53}Cr(VI) конверсиясы.

1-суретте бақылау эксперименттері процесінде және озонның әсерінен Cr(VI) тотықсыздануы көрсетілген. Озонның қатысуымен CR(VI) конверсия дәрежесі тиісінше 1 және 2 сағат әсер ету арқылы 16±2% - дан 8,4±1,8% - ға (p=0,013) және 48±3% - дан 26±3% - ға ($p < 0,001$) дейін төмендеді. Хром озонға ұшыраған кезде Cr(VI) қалпына келтіру кезінде пайда болған Cr(III) бөлігі Cr(VI) қалпына келеді.



2-сурет. pH =4, *T* = 24 °C, RH = 10% кезінде ОБТ мен озонмен реакция кезінде және озон болмаған кезде (бақылау эксперименті) ^{50}Cr(III) и ^{53}Cr(VI) конверсиясы.

2-суретте pH 9, температура 24°C және салыстырмалы ылғалдылық 10% болған кезде озон мен оттегінің белсенді формаларының ^{53}Cr(VI) және ^{50}Cr (III) конверсиясына әсері көрсетілген. Бақылау жағдайында және озонның қатысуымен орташа конверсия pH 9, температура 24°C және салыстырмалы ылғалдылық 10% болған кезде сәйкесінше 6,4±0,3% және 29±2% құрады, бұл озон Cr(III) Cr(VI) - ге айналдырады деген болжауға мүмкіндік береді (2-сурет). pH 9 кезінде ^{53}Cr(VI) орташа конверсиясы бақылау жағдайларында 49±2%ды құрады. Озонды жүйеге енгізген кезде ^{53}Cr(VI) конверсия дәрежесі орта есеппен 16,0±2% - ға дейін төмендейді, бұл озонның әсерінен ^{53}Cr(III) ^{53}Cr(VI) - ға кері конверсияны көрсетеді. Химиялық реакциялар хром атомдары, озон және басқа да газ тәрізді тотықтырғыштар мен тотықсыздандырғыштар арасындағы бөлшектердің бетінде жүреді деген қорытындыға келді. 0,1 ppm концентрациясы бар озон дизель қозғалтқышының немесе қайталама органикалық аэрозольдің пайдаланылған газдарының қатысуымен pH =9, RH = 40%, T = 20 °с кезінде 24 сағат өткеннен кейін Cr (III) тотығуына әсер етпейтінін көрсетті [5].

^{50}Cr(III) конверсиясының орташа дәрежесі ОБТ болған кезде және ОБТ болмаған кезде сәйкесінше 34±5% және 6,4±0,3% құрады (сурет. 2), бұл оттегінің белсенді формаларының әсерінен ^{50}Cr(III) ^{50}Cr(VI)-ге конверсиясын көрсетеді. Бақылау эксперименттері мен ОБТ қатысуымен жүргізілген эксперименттер статистикалық маңызды айырмашылықты көрсетті (барлық $p < 0{,}001$ мәндері). Уақыт өте келе барлық эксперименттер үшін өзгерістер байқалмады, бұл реакциялардың жылдам жылдамдығын көрсетеді. Бақылау эксперименттері үшін және ОБТ қатысуымен ^{53}Cr(VI) орташа конверсиясы pH =9, T = 24 °C, RH = 10% кезінде тиісінше 47±5% және 15 ± 6% құрады (2-

сурет), бұл $^{53}Cr(III)$ бөлігін кері конверсиялау есебінен оттегінің белсенді түрлерінің әсерінен $^{53}Cr(VI)$ конверсия дәрежесінің төмендеуін көрсетеді. Осы зерттеуде а-пиненнен түзілетін оттегінің белсенді формаларына кетон, альдегид, гидроксил, гидропероксил және эпоксил функционалды топтары (Павлович және Хопке, 2011) кірді, олар Cr(III) - ден Cr (VI) - ге дейін тотықтыра алады.

pH 4-ке қарағанда, pH 9 кезінде озонның қатысуымен тепе-теңдік күйіне жеткеннен кейін Cr (III) тің анағұрлым қарқынды ($p < 0.001$) конверсиясы және Cr (VI)-ның ($p < 0.001$) аз қарқынды тотықсыздануы байқалды. Конверсияның мұндай өзгеруі қатты бөлшектердің кристалды құрылымдарының айырмашылығына байланысты болуы мүмкін, өйткені ерітінділер сілтілі және қышқыл жағдайында кебеді. Сонымен қатар, екі pH мәні бар Cr (III) қоспасының әртүрлі массасы Cr(III) конверсия дәрежесіндегі айырмашылыққа әкелуі мүмкін.

Озон болған кезде ^{50} Cr(III) - ді $^{50}Cr(VI)$ - ге 12 және 24 °C температурада, pH 4 және 10% салыстырмалы ылғалдылықта конверсиялау зерттелді. Жүйе сәйкесінше 12 және 24 °C температурада 4 және 2 сағаттан кейін және озонның жоғары концентрациясы кезінде тепе - теңдік күйіне жетті-бұл фондық концентрация жағдайында Cr (III) салыстырмалы түрде аз тотығу сынамаларды іріктеу немесе сақтау процесінде орташа төмен температурада (12°C) сынама алу аралығынан кейін пайда болады деп болжауға мүмкіндік береді [6].

Осы тәжірибелердің барлығында тұрақты жағдайда тепе-теңдік күйге жететіндігін атап өтуге болады. Бұл тепе-теңдік күйі ішінара бөлшектер құрғақ болғанша қоршаған ортаның жағдайына ұқсас болады, өйткені тек хромның беткі немесе беткі атомдары ғана реакцияға түсе алады. Алайда ылғалдылығы жоғары жағдайда бөлшектер еріп, сұйық қабат түзеді, сондықтан бөлшектердің құрамындағы хром атомдары не тотықтырғыш, не тотықсыздандырғыш заттармен әрекеттесе алады, ал екі валентті күйдегі атомдар саны өзгереді. Сол сияқты, іріктеу сүзгісіндегі қабықта реакциялар тек бөлшектер құрғақ болып қалған жағдайда ғана бөлшектердің бетімен шектеледі. Бөлшектердің бетінде жиналған хромның жылдамдығы сүзгі қыртысының салқындауы кезінде азаяды.

Қорыта келе, озон мен ОБТ төмен салыстырмалы ылғалдылықта Cr(III) Cr(VI) түрлендіруді қамтамасыз ететін тотықтырғыш заттар екендігі анықталды. Атмосфералық жағдайда өлшенген бөлшектердің сынамаларын алу кезінде Cr(III) тотығуы тотықсыздану салдарынан Cr(VI) жоғалуын ішінара өтей алады. Бұл зерттеу тотықтырғыштар мен тотықсыздандырғыштардың қатысуымен хром формаларының бір немесе басқа валенттік күйге толық конверсиясы болмайтынын, бірақ олар тепе-теңдік күйіне жететінін көрсетеді.

Cr(VI) соңғы массасының қоршаған орта бөлшектеріндегі хромның жалпы массасына қатынасы тепе-теңдік жағдайымен анықталады және мұндай жағдайлар өзгерген кезде өзгеруі мүмкін. Неғұрлым төмен температураларда реакциялар баяу өтеді, яғни салқындату сынамаларды іріктеу және сақтау процесінде Cr(III) немесе Cr(VI) тотығуы нәтижесінде пайда болатын жалған оң Cr(VI) мәндерін төмендетуге мүмкіндік береді. pH 4 кезінде, 2-4 сағаттан кейін жүйе хромның тотығу / тотықсыздану арасындағы тепе-теңдік күйіне жетті және хромның спецификация реакциясы үшін жергілікті тепе-теңдік орнатылды. Мұндай нәтижелер сынамаларды іріктеу және хром концентрациясын өлшеу бұзылулармен жүргізілгенін көрсетеді, бұл қоршаған ауада газ тәрізді немесе аэрозоль тотықтырғыштардың болуына әкелді.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Guertin, J., Jacobs, J.A., Avakian, C.A., 2005. Chromium (VI) Handbook. CRC Press, Florida, USA.
2. Seigneur, C., Constantinou, E., 1995. Chemical kinetic mechanism for atmospheric chromium. Environmental Science and Technology 29, 222-231.
3. Amouei Torkmahalleh, M., Lin, L., Holsen, T.M., Rasmussen, D.H., Hopke, P.K., 2012. The impact of deliquescence and pH on chromium speciation in ambient PM. Aerosol Science and Technology 46 (6), 690-696.
4. Grohse, P.M., Gutkenecht, W.F., Hodson, L., Wilson, B.M., 1988. The Fate of Hexavalent Chromium in the Atmosphere, California Air Resources Board Sacramento. CARB Contract No. A6-096-32. Research Triangle Institute.
5. Huang, L., 2012. Development and Optimization of Ambient Hexavalent Chromium Measurement Methods. PhD thesis, Rutgers University and the University of Medicine and Dentistry of New Jersey.
6. Pavlovic, J., Hopke, P.K., 2011. Detection of radical species formed by the ozonolysis of a-pinene. Journal of Atmospheric Chemistry 66, 137-155.

“Международный научный журнал АКАДЕМИК”

№ 1 (114), часть 1, 2021 г.
Апрель, 2021 г.

В авторской редакции
мнение авторов может не совпадать с позицией редакции

Международный научный журнал "Академик". Юридический адрес:
M02E6B9, Республика Казахстан, г.Караганда, ул.Университетская 21
E-mail: info@academic-journal.kz