



Мониторинг состояния почвы, воздуха, воды

УДК 544.421.081.7:544.421.032.76

DOI: 10.25514/CHS.2023.2.25011

Физико-химические процессы токсичных хлорсодержащих кислот в газовой фазе*И. И. Морозов¹✉, Е. С. Васильев¹, О. С. Морозова¹, Д. Р. Нигматуллин¹*

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: igormrzv@gmail.com

Поступила в редакцию: 01.10.2023 г.; после доработки: 29.11.2023 г.; принята в печать: 29.11.2023 г.

Аннотация – Антропогенные выбросы в окружающую среду хлоруксусных кислот способствуют вымиранию лесов и разрушению стратосферного озона. Экспериментально исследована кинетика реакции атомов фтора с монохлоруксусной кислотой при комнатной температуре. Метод конкурирующих реакций был применен для определения констант скорости реакции. В качестве конкурентных реакций выступали реакции атомов фтора с циклогексаном и фторэтанолом. Константа скорости реакций атомов фтора с монохлоруксусной кислотой равна $(0,96 \pm 0,38) \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молекул}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

Ключевые слова: атмосфера, монохлоруксусная кислота, аэрозоли, масс-спектр, окружающая среда, токсичность, атомы фтора, свободные радикалы, константа скорости реакции.

Monitoring soil, air, water status

UDC 544.421.081.7:544.421.032.76

DOI: 10.25514/CHS.2023.2.25011

Physico-chemical processes of toxic chlorine-containing acids in the gas phase*Igor I. Morozov¹✉, Evgeniy S. Vasiliev¹, Olga S. Morozova¹, and Danil R. Nigmatullin¹*

¹N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: igormrzv@gmail.com

Received: October 1, 2023; Revised: November 29, 2023; Accepted: November 29, 2023

Abstract – Anthropogenic emissions of chloroacetic acids into the environment contribute to the extinction of forests and the destruction of stratospheric ozone. The kinetics of the reaction of fluorine atoms with monochloroacetic acid was experimentally studied at room temperature. The method of competing reactions was used to determine the reaction rate constants. The competitive reactions were the reactions of fluorine atoms with cyclohexane and fluoroethanol. The rate

constant for the reactions of fluorine atoms with monochloroacetic acid is $(0.96 \pm 0.38) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Keywords: atmosphere, monochloroacetic acid, aerosols, mass spectrum, environment, toxicity, fluorine atoms, free radicals, reaction rate constant.

ВВЕДЕНИЕ

Хлорсодержащие соединения уже давно считаются имеющими только промышленное происхождение, с презумпцией что производство и выбросы этих соединений могут легко контролировать и регулировать в том случае, если они создали угрозу для жизни на Земле. В последние десятилетия экологические проблемы, такие как разрушение стратосферного озона, загрязнения больших площадей, разливы нефти или загрязнение пищевых продуктов в результате применения пестицидов, переместили хлорсодержащие соединения антропогенного происхождения в центр внимания общества. В результате хлорорганические соединения были тщательно исследованы, и в настоящее время значительная их часть находится под контролем.

Однако наряду с выводами о том, что хлорорганические соединения наносят серьезный ущерб окружающей среде, было обнаружено, что большое количество хлорсодержащих соединений также могут производиться в природе. Хлоруксусные кислоты (ХК) обнаружены в атмосферном воздухе, дождевой воде, системах поверхностных и сточных вод, природных водоемах [1]. Благодаря своей низкой реакционной способности ХК могут накапливаться, и их негативное воздействие может распространяться на большие территории. Хлорорганические группы связаны между собой, поскольку фотохимическое окисление в атмосфере некоторых летучих хлорорганических соединений является одним из источников фитотоксичных хлоруксусных кислот в окружающей среде.

Более того, ХК производятся в больших количествах естественным путем, например, хлорирование органических веществ почвенными микроорганизмами, морскими водорослями и бактериями соленых озер и демонстрируют сходные пути метаболизма. Выяснение происхождения и судьбы этих галогенорганических соединений необходимо для осуществления мероприятий по противодействию экологическим проблемам, вызванным этими соединениями. Хотя антропогенные источники хлоруксусной кислоты и летучих хлорорганических соединений относительно хорошо известны и находятся под контролем человека, знание соответствующих природных процессов скудны и фрагментированы [2, 3].

ХК образуются в атмосфере в результате химических реакций с участием хлорорганических соединений, в основном хлорэтилена, тетрахлорэтилена, хлорэтана, окисляющихся в присутствии основных окислителей атмосферы. Все эти соединения широко используются в производстве. Атомы хлора могут вступать в реакцию с органическими веществами на поверхности частиц, присутствующих в атмосфере, приводя к образованию ХК. Одним из важных процессов образования ХК является поглощение трихлорацетальдегида (хлораля), каплями облаков, где происходит их окисление до ХК. Помимо ХК

при окислении хлораля образуются и другие продукты, такие как хлороформ, формальдегид и углекислый газ. Поглощение хлораля каплями облаков может быть наиболее важным каналом формирования ХК.

Галогенированные карбоновые кислоты широко распространены в окружающей среде. Окисление галогенсодержащих углеводородов в нижних слоях атмосферы Земли приводит к образованию ряда вторичных загрязнителей. Некоторые продукты атмосферного разложения хлорфторуглеродов (ХФУ) и гидрохлорфторуглеродов (ГХФУ) являются чрезвычайно токсичными веществами: монохлоруксусная кислота (МХУК), дихлоруксусная и трихлоруксусная кислоты. Образование этих токсикантов представляет угрозу для окружающей среды, поскольку они образуются при использовании всех классов заменителей ХФУ, даже гидрофторуглеродов. Образование токсических веществ из относительно безопасных прекурсоров представляет собой очень сложную схему, так как включает процессы как для газовой, так и для водной фазы, а также гетерогенные процессы с участием аэрозолей [4,5].

Галогенуксусные кислоты обычно обнаруживаются в окружающей среде в очень низких концентрациях, что затрудняет точные измерения таких низких концентраций. Несмотря на эти проблемы, в дождевой воде и почве было обнаружено много кислот. Было обнаружено, что преобладающей переносимой по воздуху галоуксусной кислотой в Онтарио (Канада) является МХУК. Полевые измерения концентрации монохлоруксусной кислоты и других галогенсодержащих, проведенные ИФА РАН с помощью передвижной обсерватории «ТРОЙКА-6» [6] на территории Калмыкии и Северо-Западных регионов России, показали, что концентрация МХУК в растительности и почвах Калмыкии значительно превосходит другие места.

Существенными источниками поступления в окружающую среду хлорорганических соединений являются также гербициды, производимые промышленным способом в больших количествах. Дополнительным обильным источником хлорорганических соединений в атмосфере является поливинилхлорид, мономер которого, винилхлорид (ВХ), хорошо известен как канцероген для человека. Сведения о реакционной способности продуктов атмосферного разложения ВХ крайне ограничены [7].

В промышленности выпускается в больших количествах хлорвинил. В технологическом процессе небольшая часть полупродуктов в виде хлорэтилена попадает в окружающую среду в результате нарушения производственных регламентов. Попавший в атмосферу хлорэтилен окисляется гидроксильным радикалом $\text{OH}\cdot$. Образующийся алкоксирадикал $\text{H}_2\text{OC}-\text{CCl}_2$ реагирует с кислородом воздуха с образованием пероксидных радикалов. На следующем этапе из пероксидного радикала высвобождается радикал $\text{OH}\cdot$. Конечным продуктом является хлоруксусная кислота, которая появляется в результате нескольких промежуточных стадий внутренней перегруппировки.

Хлорэтилен (винилхлорид) является одним из крупнейших по объёму органических полупродуктов мирового химического производства (мировое производство винилхлорида в 2010 году составило около 35 млн тонн).

Хлорэтан является одним из широко используемых в промышленности газов, что часто приводит к его попаданию в атмосферный воздух в результате нарушений технологических процедур. Далее в результате цикла окисления в атмосфере образуется монохлоруксусная кислота. Дополнительными источниками поступления МХК в окружающую среду являются атмосферная деградация винилхлорида; горение биомассы, хлорсодержащих бытовых и производственных отходов.

Существенным антропогенным источником поступления в окружающую среду хлорорганических соединений является сельское хозяйство, использовавшее хлорацетат натрия в качестве гербицида, производимого в промышленных масштабах. Это приводит к накоплению хлорацетата натрия и продуктов его распада в окружающей среде.

Хлоруксусная кислота и ее натриевая соль являются наиболее промышленно и экономически важными из трех продуктов хлорирования уксусной кислоты.

Применение МХУК. Монохлоруксусная кислота – промежуточный продукт в синтезе индиго и многих других кубовых красителей; её применяют также при получении карбоксиметилцеллюлозы, снотворного средства барбитала, гербицидов (например, солей и эфиров 2,4-дихлорфеноксисуксусной кислоты), витамина В6. Иллюстрацией её полезности в органической химии является О-алкилирование салицилового альдегида хлоруксусной кислотой с последующим декарбоксилированием образовавшегося эфира, получая бензофуран.

Токсичность. МХУК является токсичным веществом, негативно воздействующим на окружающую среду и человека. При нормальных условиях МХУК представляет собой твердое вещество с достаточно низким давлением паров, которое оказывает раздражающее действие на дыхательные пути и глаза, а вещество при попадании на кожу может вызвать химические ожоги. Растворы МХУК быстро абсорбируются через кожу, что может вызвать общее отравление организма. МХУК загрязняет атмосферный воздух, губительно действуют на обитателей водоемов, угнетают растительность, загрязняют почву и изменяют органолептические свойства воды [8,9].

Монохлоруксусная кислота в атмосфере. МХУК образуются в атмосфере в результате химических реакций с участием хлорорганических соединений, в основном хлорэтилена, тетрахлорэтилена, хлорэтана, окисляющихся в присутствии основных окислителей атмосферы. Исследования показали, что МХУК формируются в атмосфере естественным путем. Есть основания предполагать, что аналогичным образом хлоруксусные кислоты способны частично образовываться в тканях растений [10].

Настоящая работа связана с определением тонкостей механизма реакции радикалов, образующихся при окислении МХУК гидроксильными радикалами. Эти реакции с радикалом ОН уже изучались, но проблема вторичных радикалов, образованных в этих реакциях с молекулярным кислородом атмосферы остается до сих пор не изученной. Это связано с тем, что весьма сложно в лаборатории получить высокие стабильные концентрации радикалов

ОН. Поэтому в работе предложено в качестве источников радикалов $C^*HClCOOH$ использовать реакцию атомов фтора с МХУК с использованием методики приведенной в [11, 12]. Для этого предварительно нужно изучить кинетику первичной реакции образования свободных радикалов в реакции атомов фтора с хлоруксусной кислотой.

Цикл МХУК в окружающей среде. На рисунке 1, представленном ниже, изображен цикл монохлоруксусной кислоты в окружающей среде с учетом как антропогенных, так и природных источников.

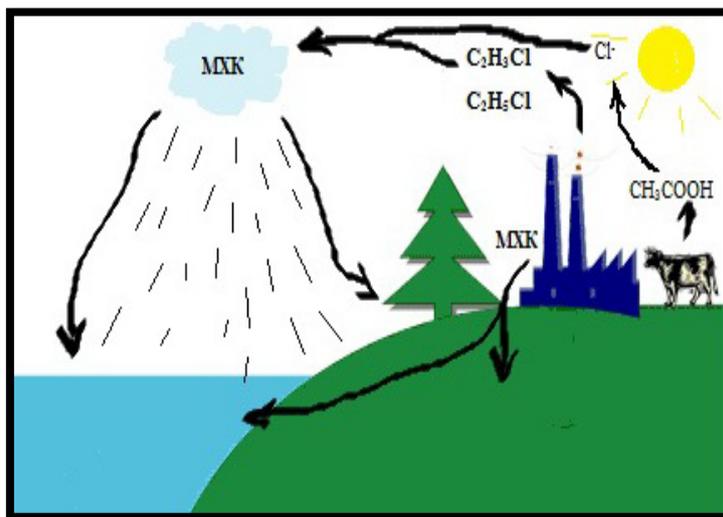


Рис.1. Цикл МХУК (на рис. МХК) в окружающей среде.

Fig.1. MCAA (in the fig.as MXX) cycle in the environment.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетику реакции F-атомов с монохлоруксусной кислотой изучали при 293 К с использованием проточного реактора низкого давления. Концентрации реагентов контролировали с помощью масс-спектрометрии в сочетании с отбором проб молекулярным пучком. Константу скорости определяли методом конкурирующих реакций. Концентрации исследуемого соединения (МХУК) и эталонного соединения (ref) вводили в реактор, где протекали две параллельные реакции:



Кинетическое исследование реакции МХУК с атомами фтора состояло из двух серий экспериментов, в которых измеряли отношение k_1/k_{ref} для конкурирующих реакций F-атомов с циклогексаном, и 2-фторэтанолом.



Реакция (4) использовалась для оценки константы скорости реакции (2).

Константы скорости для этих соединений конкурентов известны. Для контроля концентрации МХУК необходимо было определить линии масс-спектра, подходящие для ее идентификации, как описано в следующем разделе.

Экспериментальная установка. Экспериментальная установка была подробно описана в наших предыдущих работах [13]. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 2. Атомы фтора получали в высокочастотном разряде (2) смеси F₂ и He (избыток He более 99%). Степень диссоциации фтора составляла 97%, что для концентрации атомов дает верхнюю границу $\sim 30 \times 10^{12}$ атом см⁻³. Типичная скорость газового потока в реакторе составляла ~ 3 м/с, общее давление в реакторе 1.0 мбар. При подаче в реактор происходило смешивание потока МХУК и газа-носителя гелия.

В опыте концентрации МХУК, фторэтанола и циклогексана в реакторе менялась в диапазоне от 10 до 30 и молекулярного фтора – от 10 до 15 единиц, в единицах 10¹² молекула см⁻³.

Регулировка и стабилизация потока газа-носителя осуществлялись с помощью расходомера Mass Flow Controller 1100 Series (Type 1160 B). Давление в реакторе измеряли мембранным манометром MKS Baratron (Type 122A).

Система формирования молекулярного пучка состояла из сопла (5) и сепаратора (6). Пучок модулировался в камере между сепаратором и входной диафрагмой ионного источника масс-спектрометра (8). Для достижения вакуума между соплом и входной диафрагмой использовались паромасляные диффузионные насосы. Для ионизации реагентов и продуктов реакции использовали электронный удар. Все опыты проводили при энергии ионизирующих электронов 70 эВ. В качестве фильтра масс использовался квадрупольный масс-спектрометр MS 7303 (7–8).

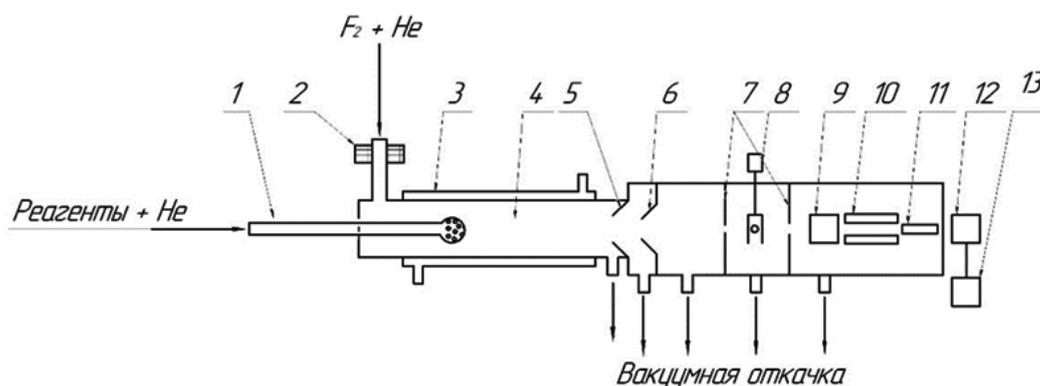


Рис. 2. Схема экспериментальной установки. 1 – линия напуска реагентов в смеси с гелием, 2 – ВЧ разряд на линии подачи молекулярного фтора в смеси с гелием, 3 – термостатирующая рубашка, 4 – зона реакции, 5 – сопло, 6 – сепаратор, 7 – диафрагма, 8 – модулятор пучка, 9 – ионный источник, 10 – электроды квадрупольного масс-анализатора, 11 – вторичный электронный умножитель (ВЭУ), 12 – синхронный детектор, 13 – компьютер.

Fig. 2. Scheme of the experimental setup. 1 – Inlet line for reagents mixed with helium, 2 – RF discharge on the supply line for molecular fluorine mixed with helium, 3 – Thermostatic jacket, 4 – Reaction zone, 5 – Nozzle, 6 – Separator, 7 – Diaphragm, 8 – Beam modulator, 9 – Ion source, 10 – Electrodes of a quadrupole mass analyzer, 11 – Secondary electron multiplier (SEM), 12 – Synchronous detector, 13 – Computer.

Схема напуска газов представлена на рисунке 3.

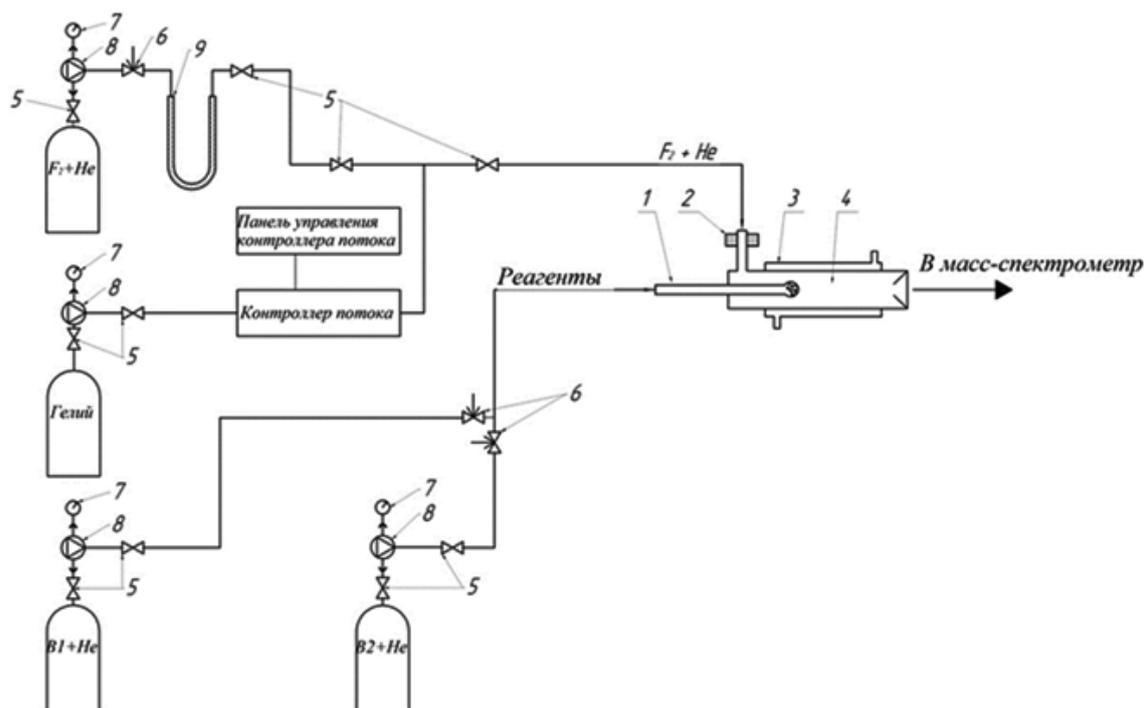


Рис. 3. Схема напуска газов в масс-спектрометр. 1 – Система подготовки и напуска реагентов в реактор, 2 – ВЧ разряд, 3 – Термостат, 4 – Зона реакции, 5 – Запорные вентили, 6 – Регулировочные вентили, 7 – Манометры, 8 – Трехходовой кран, 9 – Ловушка с жидким азотом, B1 – Исследуемое вещество, растворенное в гелии, B2 – Вещество-конкурент, растворенное в гелии.

Fig. 3. Scheme of gas inlet into the mass spectrometer. 1 – System for preparing and introducing reagents into the reactor, 2 – HF discharge, 3 – Thermostat, 4 – Reaction zone, 5 – Shut-off valves, 6 – Control valves, 7 – Pressure gauges, 8 – Three-way valve, 9 – Trap with liquid nitrogen, B1 – Test substance dissolved in helium, B2 – Competitor substance dissolved in helium.

После разделения по массам ионы регистрировались с помощью вторичного электронного умножителя (11). Система регистрации включала в себя синхронный детектор (12) (Princeton Applied Research, Model 124A) и IBM PC (13). Предел детектирования фторэтанола и циклогексана составлял $\sim 10^{10}$ молекула см^{-3} при накоплении сигнала в течение 300 секунд. Реагенты, используемые в эксперименте, и их концентрация представлены в таблице 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические эксперименты

В опытах концентрации МХУК, фторэтанола и циклогексана в реакторе менялась в диапазоне от 10 до 30 и молекулярного фтора от 10 до 15 единиц, в единицах 10^{12} молекула см^{-3} .

Хлоруксусные кислоты из-за низкого давления паров не образуют необходимые для изучения кинетики реакций газообразные смеси с гелием. ХУК при комнатной температуре представляет собой кристаллы (размером 1–2 мм) с достаточно низким давлением паров ($\sim 0,1$ Торр). Реагент подавали в проточный реактор, пропуская гелий через U-образную трубку, имевшую стеклянную фритту, на которую насыпали измельченные кристаллы МХУК.

Таблица 1. Концентрации и чистота реагентов при подаче в реактор.
Table 1. Concentrations and purity of reagents when feeding the mixture into the reactor.

Реагент	Концентрация в He, %	Производитель, чистота
Гелий	100	НИИ КМ; 99,9999%
Монохлоруксусная кислота	Кристаллы	Sigma-Aldrich; > 97%
Фторэтанол	1,6	ХЧ, 99,8 %
Циклогексан	5,6	Sigma-Aldrich; 99%
Фтор	5	98%
Бензол	8,8	ХЧ; 99,8%

Масс-спектры

В предварительных опытах перед началом кинетического эксперимента было проведено измерение масс-спектра электронного удара МХУК (M=94, масса в а.е.м.), а также проведено сравнение полученного спектра со спектром, известным из литературы [14]. Спектр получен при энергии электронов 70 эВ. МХУК при комнатной температуре представляла собой некрупные кристаллы (размером 1–2 мм) с достаточно низким давлением паровой фазы (~0,1 Торр). Масс-спектр представлен в графической форме на рисунке 4 для диапазона m/z 30–100, в котором расположена основная часть интенсивных пиков.

Метод конкурирующих реакций

Исследуемое вещество (МХУК) и вещество-конкурент в определенных концентрациях в смесях с избытком газа-носителя гелия поступали в зону реакции. По расходу обоих веществ в реакции определяли отношение констант скоростей исследуемой реакции (k_1) и конкурирующей реакции (k_2) согласно уравнению:

$$\ln([X]_0[X])/ \ln([\text{Конкурент}]_0[\text{Конкурент}]) = (k_1/k_2)_{\text{эксп}},$$

где $[X]_0$, $[\text{Конкурент}]_0$ и $[X]$, $[\text{Конкурент}]$ – концентрации исследуемого вещества и вещества-конкурента, $(k_1/k_2)_{\text{эксп}}$ – экспериментально определенное отношение константы скорости реакции.

Использованный метод конкурирующих реакций позволяет сравнить результаты, полученные различными экспериментальными методиками.

Масс-спектрометрические особенности

В предварительных опытах было проведено измерение масс-спектра электронного удара монохлоруксусной кислоты, 2-фторэталона и циклогексана, который сравнивался с масс-спектрами, известным из базы данных NIST [14]. Энергия электронов была 70 эВ.

Выбор веществ-конкурентов должен отвечает двум критериям:

1. Масс-спектры исследуемых веществ не должны перекрываться. На рисунке 5 показаны фрагменты масс-спектра монохлоруксусной кислоты, 2-фторэталона (а) и циклогексана (б). Видно, что масс-спектры удовлетворяют этим критериям.
2. Величины констант скорости реакции исследуемого вещества и веществ-конкурентов не должны сильно отличаться друг от друга.

Для наших экспериментов в качестве веществ-конкурентов были взяты 2-фторэтанол ($\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH}$) и циклогексан ($\text{c-C}_6\text{H}_{12}$).

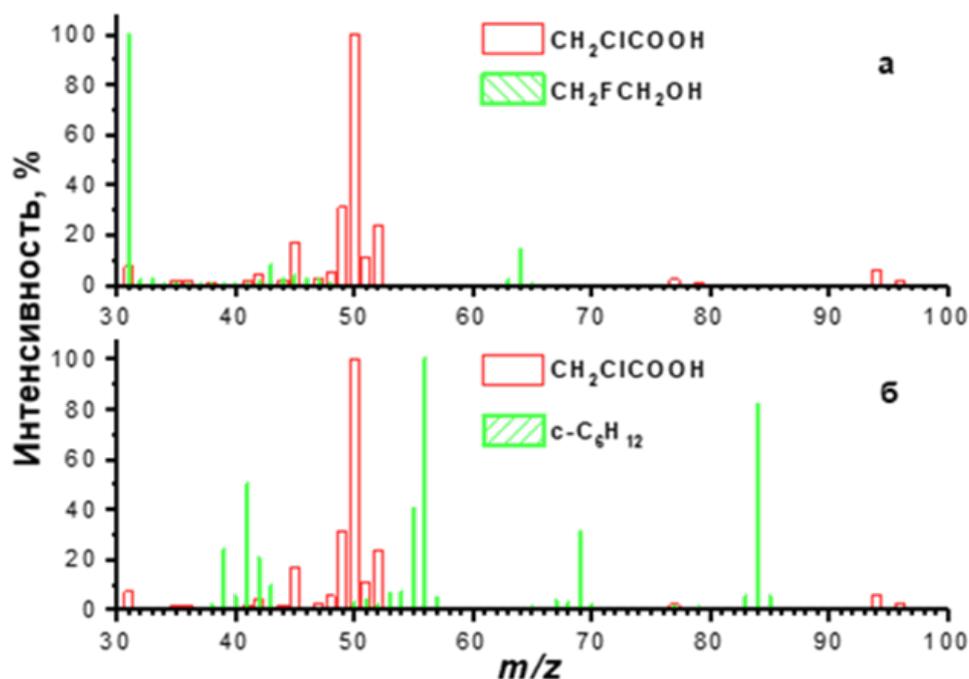


Рис. 4. Фрагмент масс-спектра монохлоруксусной кислоты, 2-фторэтанола (а) и циклогексана (б) диапазоне m/z 30–100. (с интенсивностью более 1% от высоты пика).

Fig. 4. Fragment of the mass spectrum of monochloroacetic acid, 2-fluoroethanol (a) and cyclohexane (b) in the range m/z 30–100. (With an intensity of more than 1% of the height of the peak).

Реакция монохлоруксусной кислоты с атомарным фтором

Значение константы скорости реакции МХУК и конкурирующих реакций атомов фтора с циклогексаном и 2-фторэтанолом было представлено нами ранее в работе [16], в которой методом конкурирующих реакций были установлены отношения констант скорости реакций. Проведя серию дополнительных экспериментов, приведенных в данной публикации, нам удалось получить более точные данные о кинетике реакции атомарного фтора с монохлоруксусной кислотой



которые составляли $k_3/k_2 = 2,37$ и $k_2/k_4 = 0,69$. $k_2 = (1,38 \pm 0,48) 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молек.}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Других данных для константы скорости реакции 3 нет. Нами была проведена ревизия величины k_2 , основываясь на современных данных констант скорости реакций 4 и 2.

Конкурирующая реакция атомов фтора с 2-фторэтанолом

На рисунке 5 представлена зависимость глубины превращения МХУК по отношению к глубине превращения 2-фторэтанола в реакциях с атомом фтора при $T = 293\text{K}$.

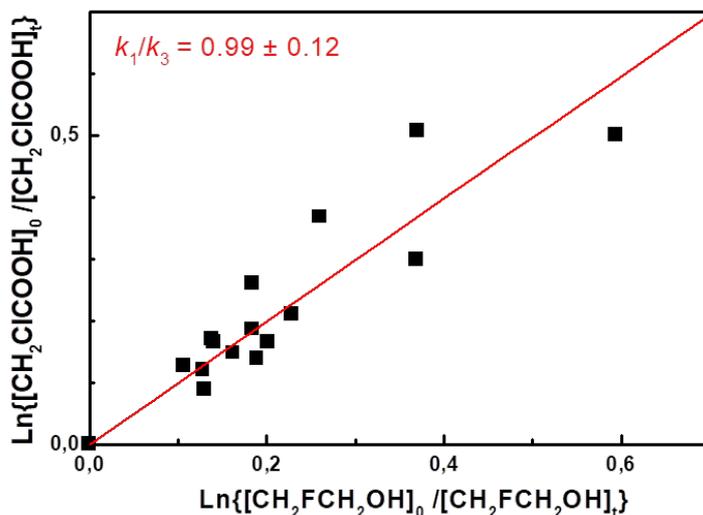


Рис. 5. Зависимость глубины превращения МХУК по отношению к глубине превращения 2-фторэтанола в реакциях с атомом фтора ($T = 293\text{K}$).

Fig. 5. Dependence of the conversion of MCCA in relation to the conversion of 2-fluoroethanol in reactions with fluorine atoms ($T = 293\text{K}$).

Конкурирующая реакция атомов фтора с циклогексаном

Константу скорости k_1 определяли также в эксперименте, где конкурирующей реакцией выступала реакция 2. На рисунке 6. представлена зависимость глубины превращения МХУК по отношению к глубине превращения циклогексана в реакциях с атомом фтора при $T = 293\text{K}$.

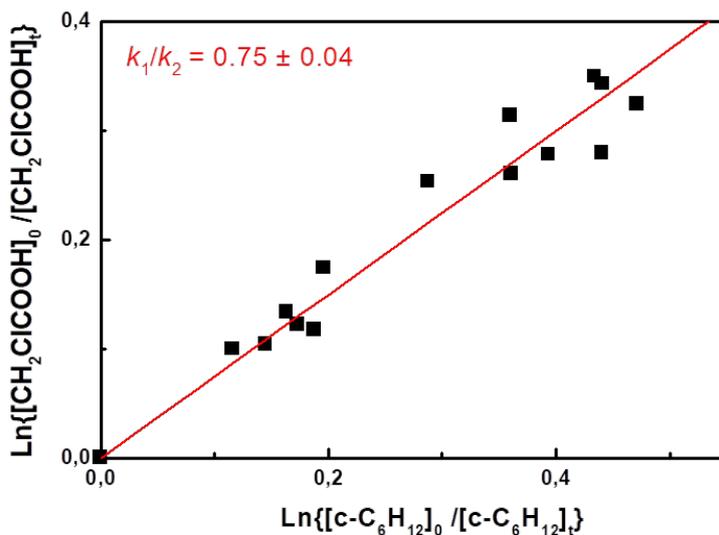


Рис. 6. Зависимость глубины превращения МХУК по отношению к глубине превращения циклогексана в реакциях с атомом фтора ($T = 293\text{K}$).

Fig. 6. Dependence of the conversion of MCCA in relation to the conversion of cyclohexane in reactions with fluorine atoms ($T = 293\text{K}$).

В опытах было установлено, что глубина превращения МХУК в реакциях с атомами фтора меньше глубины превращения в реакциях с циклогексаном. Отношение $k_1/k_4 = 0,75 \pm 0,04$.

Обсуждение кинетических результатов

Значение константы скорости конкурирующей реакции 3 было представлено нами ранее в работе [13], в которой методом конкурирующих реакций были установлены отношения констант скорости реакций 3 и 4, а также 3 и 2, которые составляли $k_3/k_4 = 2,37$ и $k_3/k_2 = 0,69$, $k_3 = (1,38 \pm 0,48) 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Других данных для константы скорости реакции 3 нет. Нами была проведена ревизия величины k_3 , основываясь на современных данных констант скорости реакций 4 и 2.



Рекомендуемое в настоящее время значение $k_4 = 6,3 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [11], а оценка погрешности составляет 18%. На основании этих величин и установленного отношения k_3/k_4 можно рассчитать значение $k_3 = (1,49 \pm 0,27) 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Значение константы скорости k_2 рассчитывали как среднюю величину по имеющимся литературным данным $k_2 = (1,16 \pm 0,21) 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Соответственно комбинирование значений $k_3/k_2 = 0,69$ и k_2 дает в результате $k_3 = (8,02 \pm 1,44) 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Скорректированное значение k_3 представляет собой среднее значение, которое составляет $k_3 = (1,15 \pm 0,49) 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

Комбинируя полученное в опытах отношение $k_1/k_3 = 0,99 \pm 0,12$ с величиной константы скорости конкурирующей реакции k_3 , получаем для k_1 (293К) $= (1,14 \pm 0,5) \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

Значительная погрешность средней величины связана как с различием значений константы скорости конкурирующей реакции 3, так и возможно с систематическими ошибками при определении константы скорости реакции 2.

Значительная погрешность средней величины связана как с различием значений константы скорости конкурирующей реакции 2, так и возможно с систематическими ошибками при определении констант скорости конкурирующих реакций 3 и 2.

Таблица 2. Константы скорости реакций атомов фтора с монохлоруксусной кислотой с использованием 2-фторэтанола и циклогексана в качестве конкурирующих реакций

Table 2. Rate constants for reactions of fluorine atoms with monochloroacetic acid using 2-fluoroethanol and cyclohexane as competing reactions

Соединение	Конкурирующий реагент	$(k_1/k_2)_{\text{эксп}}$	Константа скорости, $\times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молекул}^{-1} \text{ с}^{-1}$
Монохлоруксусная кислота	2-фторэтанол	$0,99 \pm 0,12$	$0,96 \pm 0,38$
	Циклогексан	$0,75 \pm 0,04$	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе экспериментов были рассчитаны константы скорости реакций монохлоруксусной кислот с атомарным фтором, среднее значение которых составило $k_{(F+CH_2ClCOOH)} = (9,6 \pm 3,8) \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$.
2. Определены отношения констант скорости атомов фтора с монохлоруксусной кислотой по отношению к реакциям атомов фтора с 2-фторэтанолом и с циклогексаном, $k_1/k_{\text{ref}} = 0,99 \pm 0,12$ и $0,75 \pm 0,04$.
3. Методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии получен масс-спектр монохлоруксусной кислоты, который близок к приведенному в базе данных NIST.
4. Решена проблема ввода монохлоруксусной кислоты в масс-спектрометр. Монохлоруксусную кислоту было невозможно напускать в масс-спектрометр вследствие низкого давления паров и кристаллической структуры кислоты.
5. Полученные результаты могут быть использованы при изучении трансформации галогенсодержащих соединений в окружающей среде, в частности при анализе проб воздуха в районах производства и использования галогенсодержащих кислот.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема №122040500060–4).

ACKNOWLEDGEMENT

The work was carried out within the framework of the state task of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (subject No. 122040500060–4).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Lifongo, L.L., Bowden, D.J., & Brimblecombe, P. (2010). Thermal degradation of haloacetic acids in water. *Intern J Phys Sci.*, 5(6), 738–747.
2. Lewis, T.E., Wolfinger, T.F., & Barta, M.L. (2004). The ecological effects of trichloroacetic acid in the environment. *Environ Int.* 30, 1119. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.04.003>.
3. Hoekstra, E.J., (2003). Review of concentrations and chemistry of trichloroacetate in the environment. *Chemosphere*, 52, 355. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00213-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00213-3).
4. Laniewski, K., Boren, H., & Grimvall, A. (1999). Fractionation of halogenated organic matter present in rain and snow. *Chemosphere*. 38(2). 393. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(98\)00181-7](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00181-7).
5. Reimann, S., Grob, K., Frank, H. (1996). Chloroacetic Acids in Rainwater. *Environ. Sci. Technol.* 30(7), 2340. <https://doi.org/10.1021/es9507776>.

6. Weissflog, L., Krueger, G., Elansky, N. et al. (2003). Input of trichloroacetic acid into the vegetation of various climate zones – Measurements on several continents. *Chemosphere*, 52, 443–449. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00209-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00209-1).
7. Васильев Е.С., Сыромятников А.Г., Шартва Д.К., Карпов Г.В., Морозов И.И. (2018). Масс-спектрометрическое исследование дихлоруксусной кислоты. *Химическая безопасность*, 2(1). 206. doi.org/10.25514/CHS.2018.1.12894.
8. Laternus, F., Fahimi, I., Gryndler, M., et al, (2005). Natural Formation and Degradation of Chloroacetic Acids and Volatile Organochlorines in Forest Soil. Challenges to understanding. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 12(4), 233–244. <https://doi.org/10.25514/CHS.2018.1.12894>.
9. Предельно допустимые концентрации загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. Гигиенические нормативы. ГН 2.1.6.695-98 (утв. Постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 29.04.1998 N 14) (ред. от 23.05.2001, с изм. от 29.06.2002).
10. Öberg, G.M. (2003). The Biogeochemistry of Chlorine in Soil. In: Gribble, G. (eds) Natural Production of Organohalogen Compounds. The Handbook of Environmental Chemistry, 3, 43–62. Springer. <https://doi.org/10.1007/b10447>.
11. Vasiliev, E.S, Morozov, I.I., & Karpov G.V. (2019). Rate constant for the reaction of F-atoms with trichloroacetic acid, *Intern. J. Chem. Kin.*, 51(12), 909. <https://doi.org/10.1002/kin.21319>
12. Морозов И.И., Васильев Е.С., Хомякова П.С., Морозова О.С., Синюков К.О., Кузнецова Н.Н., Савилов С.В. (2022). Атмосферные процессы с участием токсичных трихлоруксусной и монохлоруксусной кислот. *Химическая безопасность*, 6(2), 187–198. <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.2.23012>.
13. Vasil'ev, E.S., Morozov, I.I., Hack, W., Hoyermann, K.H., & Hold, M. (2006). Kinetics and mechanism of atmospheric reactions of partially fluorinated alcohols. *Kinet. Catal.* 47(6), 834–845. <https://doi.org/10.1134/S0023158406060048>.
14. NIST Standard Reference Database Number 69, (2022). <https://doi.org/10.18434/T4D303>.
15. Vasiliev, E.S., Morozov, I.I., et al. (2023), Reactions of Halogenated Acetic and Propionic Acids with Fluorine Atoms. *Russ. J Phys. Chem. B*, 17(5), 1091–1097. <https://doi.org/10.1134/S1990793123050251>.
16. E. S. Vasiliev, G. V. Karpov, D. K. Shartava, et al., (2022), Mass Spectrometric Study of the Reaction of a Fluorine Atom and Monochloroacetic Acid. *Russ. J. Phys. Chem. B* 16, 388–394. <https://doi.org/10.1134/S1990793123050251>.

References

1. Lifongo, L.L., Bowden, D.J., & Brimblecombe, P. (2010). Thermal degradation of haloacetic acids in water. *Intern J Phys Sci.*, 5(6), 738–747.
2. Lewis, T.E., Wolfinger, T.F., & Barta, M.L. (2004). The ecological effects of trichloroacetic acid in the environment. *Environ Int.* 30, 1119. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.04.003>.
3. Hoekstra, E.J. (2003). Review of concentrations and chemistry of trichloroacetate in the environment. *Chemosphere*, 52, 355. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00213-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00213-3).
4. Laniewski, K., Boren H., & Grimvall, A. (1999). Fractionation of halogenated organic matter present in rain and snow. *Chemosphere*. 38(2). 393. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(98\)00181-7](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00181-7).
5. Reimann, S., Grob, K., & Frank, H. (1996). Chloroacetic acids in rainwater. *Environ. Sci. Technol.* 30(7), 2340. <https://doi.org/10.1021/es9507776>
6. Weissflog, L., Krueger, G., Elansky, N. et al. (2003). Input of trichloroacetic acid into the vegetation of various climate zones – Measurements on several continents. *Chemosphere*, 52, 443–449. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00209-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00209-1).
7. Vasiliev, E.S., Syromyatnikov, A.G., Shartava, D.K., Karpov, G.V., & Morozov, I.I. (2018). Mass-spectrometric study of dichloroacetic acid *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 2(1). 206. <https://doi.org/10.25514/CHS.2018.1.12894>. (in Russ.).

8. Laturus, F., Fahimi, I., Gryndler, M., et al, (2005). Natural Formation and Degradation of Chloroacetic Acids and Volatile Organochlorines in Forest Soil. Challenges to understanding (12 pp). *Environmental Science and Pollution Research - International*, 12(4), 233–244. <https://doi.org/10.1065/espr2005.06.262>.
9. Maximum permissible concentrations of pollutants in the atmospheric air of populated areas. Hygienic standards.. ГН 2.1.6.695-98 (By the Decree of the Chief State Sanitary Doctor of the Russian Federation dated 29.04.1998 N 14) (23.05.2001, 29.06.2002), (exceeded 09.09.2023). (in Russ.).
10. Öberg, G.M. (2003), The Biogeochemistry of Chlorine in Soil. In: Gribble, G. (eds) Natural Production of Organohalogen Compounds. The Handbook of Environmental Chemistry, 3, p 43–62. Springer. <https://doi.org/10.1007/b10447>.
11. Vasiliev, E.S, Morozov, I.I., & Karpov, G.V. (2019). Rate constant for the reaction of F-atoms with trichloroacetic acid, *Intern. J.Chem. Kin.*, 51(12), 909. <https://doi.org/10.1002/kin.21319>.
12. Vasiliev, E.S, Morozov, I.I., et al (2022). Atmospheric processes with the participation toxic trichloroacetic and monochloroacetic acids. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 6(2), 187–198. <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.2.23012>. (in Russ.).
13. Vasiliev, E.S., Morozov, I.I., Hack, W., Hoyermann, K.H., & Hold, M. (2006). Kinetics and mechanism of atmospheric reactions of partially fluorinated alcohols. *Kinet. Catal.* 47(6), 834–845. <https://doi.org/10.1134/S0023158406060048>.
14. NIST Standard Reference Database Number 69, (2022). <https://doi.org/10.18434/T4D303>.
15. Vasiliev, E.S., Morozov, I.I., et al. (2023), Reactions of Halogenated Acetic and Propionic Acids with Fluorine Atoms. *Russ. J Phys. Chem.B*, 17(5), 1091–1097. <https://doi.org/10.1134/S1990793123050251>.
16. Vasiliev, E. S., Karpov, G. V., Shartava, D. K., et al., (2022), Mass Spectrometric Study of the Reaction of a Fluorine Atom and Monochloroacetic Acid. *Russ. J. Phys. Chem. B*, 16, 388–394. <https://doi.org/10.1134/S1990793123050251>.