

Идентификация опасных химических веществ

УДК 577.4 + 546.131 + 541.132 + 545.85

DOI: 10.25514/CHS.2018.1.12894

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ДИХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ**

*Е. С. Васильев¹, А. Г. Сыромятников^{1,2}, Д. К. Шартава^{1,3},
Г. В. Карпов¹, И.И. Морозов^{1*}*

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, *e-mail: morozov@chph.ras.ru

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

³Миланский технический университет, Милан, Италия

Поступила в редакцию 01.04.2018 г.

Метод молекулярно-пучковой масс-спектрометрии был применен к исследованию дихлоруксусной кислоты (ДХК) с использованием конкурирующих реакций. Уточнен масс-спектр кислоты, который оказался свободен от ионов молекул, образовавшихся при пиролизе ДХК на стенках ионного источника. На основе изучения кинетики реакции атомов фтора с ДХК и циклогексана, впервые рассчитана константа скорости реакции дихлоруксусной кислоты с атомарным фтором. Создан надежный источник радикалов $\text{CH}_2\text{ClCOO}^\bullet$ и $\text{CHCl}_2\text{COO}^\bullet$ с целью исследования их реакций с атмосферным кислородом. Полученные результаты дают возможность установить процессы трансформации хлоруксусных кислот в атмосфере.

Ключевые слова: дихлоруксусная кислота, циклогексан, масс-спектрометрия, токсичность, атомы фтора, свободные радикалы, константа скорости реакции.

ВВЕДЕНИЕ

Многие известные галогенсодержащие химические соединения обладают токсичными свойствами, при этом они способны к биоаккумуляции и переносу на большие расстояния, что представляет серьезную опасность для здоровья человека и окружающей среды на глобальном уровне. Существует ряд международных соглашений в сфере охраны окружающей среды [1-3], которые ограничивают производство опасных химических веществ, в том числе стойких органических загрязнителей, большинство из которых представляют собой вещества, содержащие хлор.

Проведенные исследования показали, что при трансформации хлорорганических веществ в атмосфере образуются токсичные галогенсодержащие кислоты [4-7]. Например, образование хлорсодержащих кислот в атмосфере в значительной степени связывают с деградацией хлорвинила, широко используемого в производстве поливинилхлорида и образующегося при его утилизации [8].

Хлоруксусные кислоты присутствуют не только в атмосферном воздухе, но и в дождевой воде, системах поверхностных и сточных вод, в природных водоемах. Помимо природных источников галогенсодержащих соединений существуют антропогенные источники, к которым относятся предприятия органического синтеза, гидролизные, целлюлозно-бумажные, коксохимические, лакокрасочные, фармацевтические производства, хлорирование природных вод.

Благодаря своей устойчивости хлоруксусные кислоты обладают свойством накапливаться в окружающей среде и живых организмах, поэтому их негативное воздействие может приобрести немалые масштабы [5]. Эти соединения загрязняют атмосферный воздух, губительно действуют на обитателей водоемов, угнетают растительность, загрязняют почву и изменяют органолептические свойства воды [9, 10].

В этой связи актуальной задачей является установление атмосферной судьбы хлоруксусных кислот, как одних из потенциально опасных веществ, образующихся при деградации в атмосфере хлорсодержащих органических соединений.

Поэтому цель данного исследования состояла в том, чтобы на примере модельной реакции дихлоруксусной кислоты с атомарным фтором определить возможные каналы деградации хлоруксусных кислот в атмосфере. Для этого необходимо создать надежный источник радикалов $\text{CH}_2\text{ClCOO}^\bullet$ и $\text{CHCl}_2\text{COO}^\bullet$ с целью исследования их реакций с атмосферным кислородом.

Существует множество методов идентификации и исследования химических реакций органических веществ. Среди них - масс-спектрометрия с ионизацией электронным ударом, инфракрасная спектроскопия, атомно-абсорбционная спектрометрия, атомно-ионизационная спектрометрия, атомно-флуоресцентная спектрометрия, различные виды хроматографии, метод ядерного магнитного резонанса [11]. Все эти методы имеют как свои достоинства, так и недостатки. Масс-спектрометрический метод наиболее универсальный – обладает высокой чувствительностью и способностью идентифицировать вещество в газовой, жидкой и твердой фазой. По этой причине в работе использовался квадрупольный масс-спектрометр (МС-7303) с напуском смеси реагентов в виде молекулярного пучка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования кинетики реакций кислот с атомами фтора был использован масс-спектрометрический метод с проточным реактором низкого давления, схема реактора представлена на рис. 1. Метод конкурирующих реакций был применен для определения констант скорости и механизма реакций. Экспериментальная аппаратура и методика кинетических измерений были подробно описаны ранее [12].

Проточный реактор с масс-спектрометром

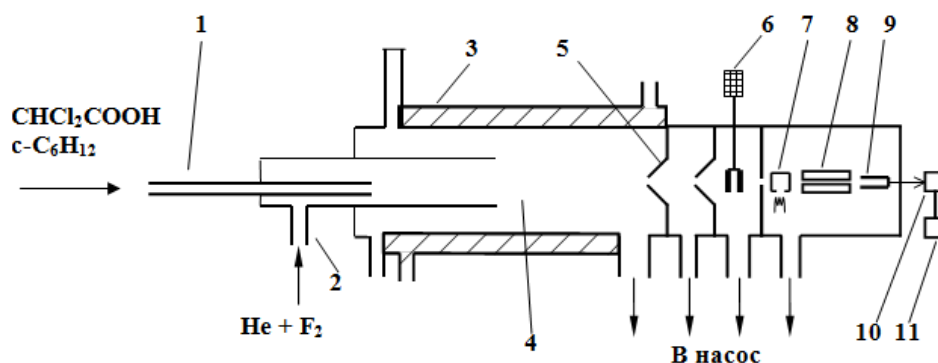


Рис. 1. Проточный реактор с масс-спектрометром: 1 – инжектор, 2 – высокочастотный разряд, 3 – охлаждающая жидкость, 4 – зона смешивания реагентов, 5 – напускной конус, 6 – модулятор, 7 – ионный источник, 8 – масс-спектрометр, 9 – электронный умножитель, 10, 11 – система регистрации ионного тока.

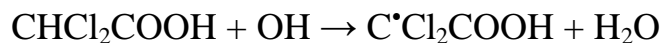
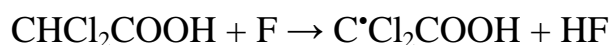
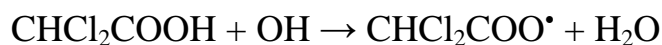
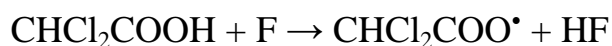
Метод конкурирующих реакций. Метод основан на том, что одна и та же активная частица (в данной работе это атомарный фтор) может одновременно участвовать в нескольких реакциях с образованием различных продуктов.

Метод позволяет вычислять абсолютные значения констант скорости быстрых реакций, оценивать реакционную способность различных атомных групп в молекуле.

Из класса реакций атомарного фтора с галогенсодержащими кислотами значительный интерес представляет реакция с дихлоруксусной кислотой.



В качестве конкурирующей реакции для реакции атомарного фтора с ДХК (реакция 1) была выбрана реакция атома фтора с циклогексаном (реакция 2), которая достаточно хорошо изучена [14]. Константа скорости реакции (1) определяется по ее отношению к константе скорости реакции (2). Реакция дихлоруксусной кислоты с атомарным фтором выбрана как модельная реакция получения радикалов $\text{CHCl}_2\text{COO}^\bullet$ и $\text{C}^\bullet\text{Cl}_2\text{COOH}$ с целью дальнейшего исследования реакций этих радикалов с атмосферным кислородом и другими окислителями атмосферы. Выбор подобной модельной реакции связан с тем, что в экспериментах трудно получить достаточно высокие и стабильные концентрации радикалов OH.



Предполагается, что дихлоруксусная кислота и циклогексан расходуются только в реакциях с атомами фтора.

Измерения концентраций дихлоруксусной кислоты и циклогексана проводились на масс-спектральных линиях, характерных для этих соединений.

Экспериментальная установка. Эксперименты были выполнены с использованием масс-спектрометра с модулированным молекулярным пучком. В работе использовался проточный реактор, соединенный с масс-спектрометром. В качестве газа-носителя используется гелий. Давление гелия в реакторе поддерживалось ~ 1 мм рт. ст. Типичная скорость газового потока в реакторе составляет 1-5 м/с. Общее давление в реакторе составляет 0,8-1,3 мм рт. ст. Атомы фтора получали, пропуская 5% смесь молекулярного фтора в гелии через ВЧ разряд. Диссоциация молекулярного фтора была $\sim 98-100\%$.

По тонкому инжектору, расположенному на оси реактора, добавляется дихлоруксусная кислота и циклогексан, сильно разбавленные гелием. Путем относительного перемещения инжектора и напускного конуса масс-спектрометра производится измерение распределения концентраций дихлоруксусной кислоты и циклогексана вдоль оси реактора в присутствии атомов фтора и в их отсутствии на масс-спектральных линиях m/z 49 и m/z 84 соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В ходе работы был идентифицирован масс-спектр дихлоруксусной кислоты (рис. 2.) Из сравнения этого масс-спектра с данными базы NIST [13] можно сделать вывод, что полученные в ходе эксперимента данные более точно отражают структуру молекул ДХК.

Линии масс-спектра m/z 84 для циклогексана и m/z 49 для ДХК не перекрывают друг друга и поэтому были выбраны для проведения кинетических опытов. Интенсивности масс-спектральных пиков дихлоруксусной кислоты и циклогексана измерялись в присутствии и отсутствии атомов фтора.

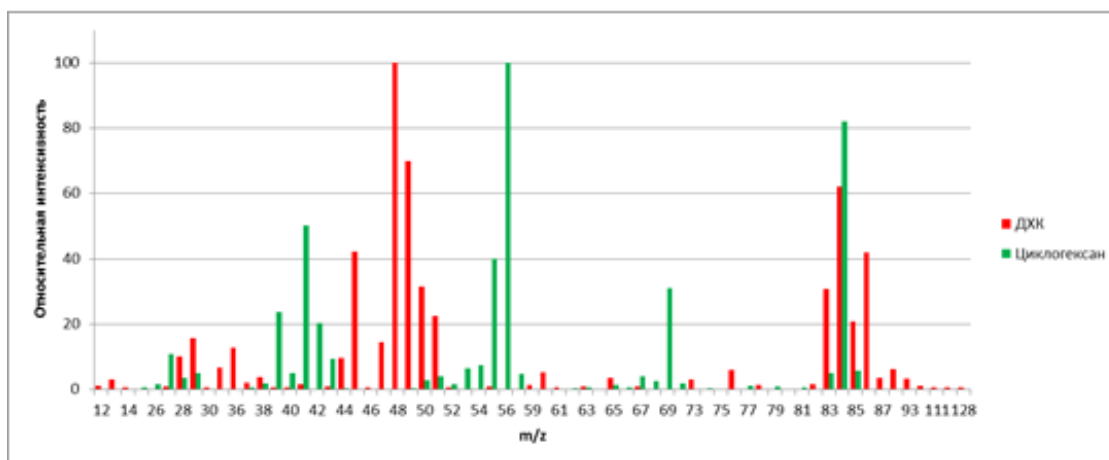


Рис. 2. Совместный масс-спектр ДХК и циклогексана. Ионы m/z 49 для ДХК и m/z 84 для циклогексана были использованы в кинетических экспериментах.

На рис. 3 показано соотношение между расходом ДХК и циклогексана в реакциях с атомарным фтором при комнатной температуре, которое получилось равным: $A = 0,6051$.

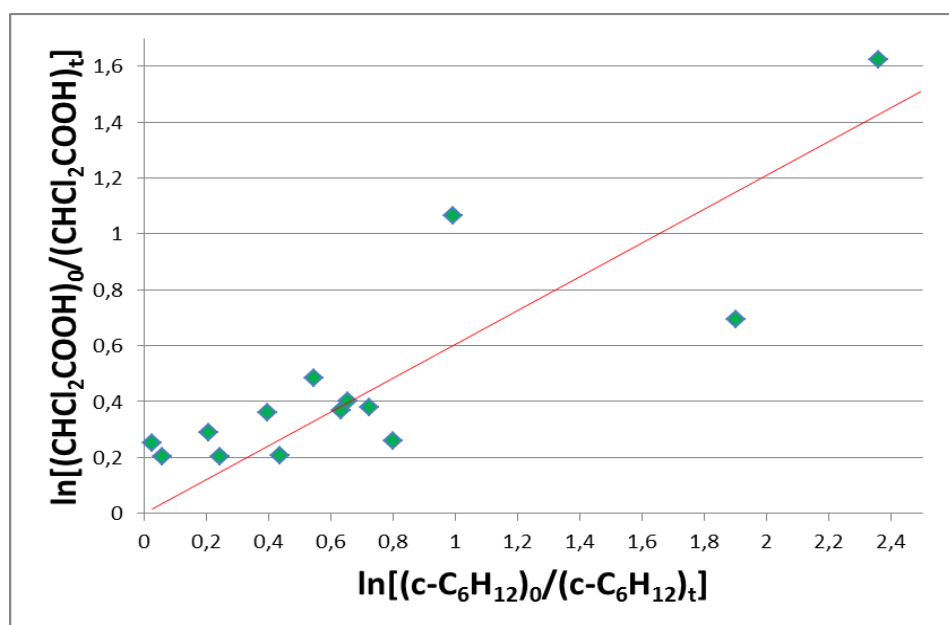


Рис. 3. Соотношение между расходом молекул дихлоруксусной кислоты и циклогексана в реакции с атомарным фтором.

Величина константы скорости реакции атомов фтора с циклогексаном известна: $k_{F+c-C_6H_{12}} = 1,31 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ [14]. Используя полученное соотношение A и значение для $k_{F+c-C_6H_{12}}$, получим константу скорости реакции $F + \text{ДХК}$:

$$k_{F+\text{CHCl}_2\text{COOH}} = k_{F+c-C_6H_{12}} \times A = 7,93 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}.$$

Определены радикальные продукты реакции, что позволяет создать картину трансформации этой кислоты в окружающей среде.

ВЫВОДЫ

1. Методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии определен масс-спектр дихлоруксусной кислоты. Масс-спектр свободен от ионов молекул, образовавшихся при пиролизе ДХК на стенках ионного источника.
2. На основе экспериментов впервые рассчитана константа скорости реакции ДХК с атомарным фтором: $k_{F+CHCl_2COOH} = 7,93 \cdot 10^{-11} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Это дает возможность установить процесс трансформации хлоруксусных кислот в атмосфере.
3. Создан надежный источник радикалов $\text{CH}_2\text{ClCOO}^\bullet$ и $\text{CHCl}_2\text{COO}^\bullet$ с целью исследования их реакций с атмосферным кислородом.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 16-05-00432/18 и частично в рамках государственного задания ФАНО России (Тема V.45.12, 0082-2014-0012, № АААА-А17-117040310008-5).

Список литературы:

1. Монреальский протокол по веществам, разрушающим озоновый слой. Монреаль, 16.08.1987. С. 9-13.
2. Киотский протокол к рамочной конвенции организации объединенных наций об изменении климата. Киото, декабрь 1997. С. 11-26.
3. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях. Ратифицирована Федеральным законом от 27.06.2011 № 164-ФЗ.
4. Флид М.Р., Трегер Ю.А. Винилхлорид: химия и технология. М.: Калвис, 2008. С. 146.
5. Sidebottom H., Franklin J. // Pure and Applied Chemistry. 1996. V. 68. No. 9. P. 1757.
6. Chang C.T., Liu T.H., Jeng F.T. // Environ Res. 2004. V. 94(1). P. 67.
7. Lifongo L.L., Bowden D.J., Brimblecombe P. // Intern. J. Phys. Sc. 2010. V. 5(6). P. 738.
8. Koenig G., Lohmar E., Rupprich N., Lison M., Gnass A. Chloroacetic acid. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley, 2000. P. 537.
9. Hoekstra E.J. // Chemosphere. 2003. V. 52(2). P. 355.
10. Back H., Susser P. // Soil Biol. Biochem. 1992. V. 24. No. 2. P. 1745.
11. Vasiliev E.S., Knyazev V.D., Karpov G.V., Morozov I.I. // Kinetics and mechanism of the reaction of fluorine atoms with pentafluoropropionic acid. J. Phys. Chem. A. 2014, 118, 4013, dx.doi.org/10.1021/jp5029382.
12. Vasiliev E.S., Knyazev V.D., Karpov G.V., Morozov I.I. // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118(23). P. 4013. dx.doi.org/10.1021/jp5029382.
13. NIST Chemistry WebBook. <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (дата обращения 30.03.2018).
14. Pearson R.K., Cowles J.O., Hermann G.L., Gregg D.W., Creighton J R. // IEEE J. Quantum Electron. 1973. V. 9. No. 1. P. 879.

MASS-SPECTROMETRIC STUDY OF DICHLOROACETIC ACID

E. S. Vasiliev¹, A. G. Syromyatnikov^{1,2}, D. K. Shartava^{1,3}, G. V. Karpov¹, and I. I. Morozov^{1}*

¹ Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,

*e-mail: morozov@chph.ras.ru

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

³ Politecnica di Milano, Milano, Italy

Received April 1, 2018

Abstract – Dichloroacetic acid (DCA) was studied by means of molecular beam mass spectrometry using the method of competitive reactions. The mass spectrum of the acid was defined more precisely and was found to be free of ions of the molecules formed during the pyrolysis of DCA on the walls of ion source. Kinetics studies for the reactions of fluorine atoms with DCA and cyclohexane resulted in calculating the rate constant for the reaction of interaction of DCA with atomic fluorine for the first time. A reliable source of radicals $\text{CH}_2\text{ClCOO}^\bullet$ and $\text{CHCl}_2\text{COO}^\bullet$ was created for examining their reactions with atmospheric oxygen. The results obtained make it possible to establish transformation processes of chloroacetic acids in the atmosphere.

Keywords: dichloroacetic acids, cyclohexane, mass spectrometry, toxicity, fluorine atoms, free radicals, reaction rate constant.