

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 541.127

КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕАКЦИИ СЕРОВОДОРОДА
С ОКСИДОМ ЙОДА В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 273–368 К

© 2020 г. И. К. Ларин¹, А. И. Спасский¹, Е. М. Трофимова^{1*}

¹Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: eltrofimova@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.07.2019;
после доработки 25.10.2019;
принята в печать 20.11.2019

Методом резонансной флуоресценции атомов йода была изучена реакция радикала IO с сероводородом в диапазоне температур 273–368 К. Зависимость константы скорости данной реакции от температуры описывается выражением $k_{II}(T) = (1.6 \pm 0.3) \cdot 10^{-14} \exp(1035/T) \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Было доказано, что взаимодействие этих веществ протекает в основном на стенке реактора. Обсуждена возможность взаимодействия этих веществ в морской и прибрежной зонах.

Ключевые слова: сероводород, оксид йода, гетерогенные реакции, резонансная флуоресценция.

DOI: 10.31857/S0207401X2010009X

ВВЕДЕНИЕ

Антропогенными источниками сероводорода – токсичного вещества для живых организмов, разрушающего промышленное оборудование, – являются нефтеперерабатывающие заводы, гниение свалок, канализационные стоки, навозохранилища и многие другие объекты человеческой деятельности. В природе сероводород образуется за счет анаэробного разложения биомассы морей и океанов, а также при восстановлении донных сульфатных отложений анаэробными бактериями [1–3]. Эти процессы особенно интенсивно протекают в Черном море, что приводит к возможности выброса сероводорода в атмосферу [4, 5].

Оксид йода (IO) также преимущественно поступает в атмосферу в непосредственной близости от морей и океанов [6]. Исходным веществом для его образования служит йодистый метан, также являющийся продуктом разложения биомассы, содержащейся в их акватории. В результате в атмосферу поступает ~1.5 Мт CH_3I в год [7]. При фотолизе этого соединения образуются атомы йода, при окислении которых образуется IO. Еще одним процессом, приводящим к образованию атомов йода (а следовательно, и оксида йода) в морской атмосфере, является гетерогенная реакция CH_3I с атомами хлора, исследованная нами в лабораторных условиях [8], которая в природе может протекать на поверхности аэрозолей морских солей. Атомы хлора образуются при фотолизе молекулярного хлора, поступающего в ат-

мосферу за счет реакции тропосферного озона и ClNO_2 с аэрозолями морской соли [9, 10].

В результате описанных выше процессов в морской атмосфере могут возникать значительные концентрации оксида йода, превышающие 10^8 молекула/см³ [11], в то время как концентрация в ней основного “чистильщика атмосферы” – радикала OH в дневное время достигает максимальной концентрации, составляющей $9 \cdot 10^6$ молекула/см³ [12]. Таким образом, оксид йода в атмосфере морей и океанов, а также в прибрежных зонах может конкурировать с радикалом OH в процессе окисления сероводорода.

Реакции IO с рядом соединений серы были исследованы нами ранее при температуре 343 К [13]. Данная работа посвящена измерению константы скорости реакции оксида йода с сероводородом (H_2S) в интервале температур от 273 до 368 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились в реакторе, изображенном на рис. 1. Реактор имел водяную рубашку, присоединенную к термостату, что позволяло изменять его температуру в диапазоне 273–368 К и поддерживать ее с точностью в 0.5 К. Температура в термостате контролировалась при помощи ртутного термометра. Перед опытами поверхность реактора обрабатывали жидким фторопластом марки Ф-32Л. Затем реактор выдерживали в течение нескольких часов в специальной печи при температуре 160°C. Такая обработка поверх-

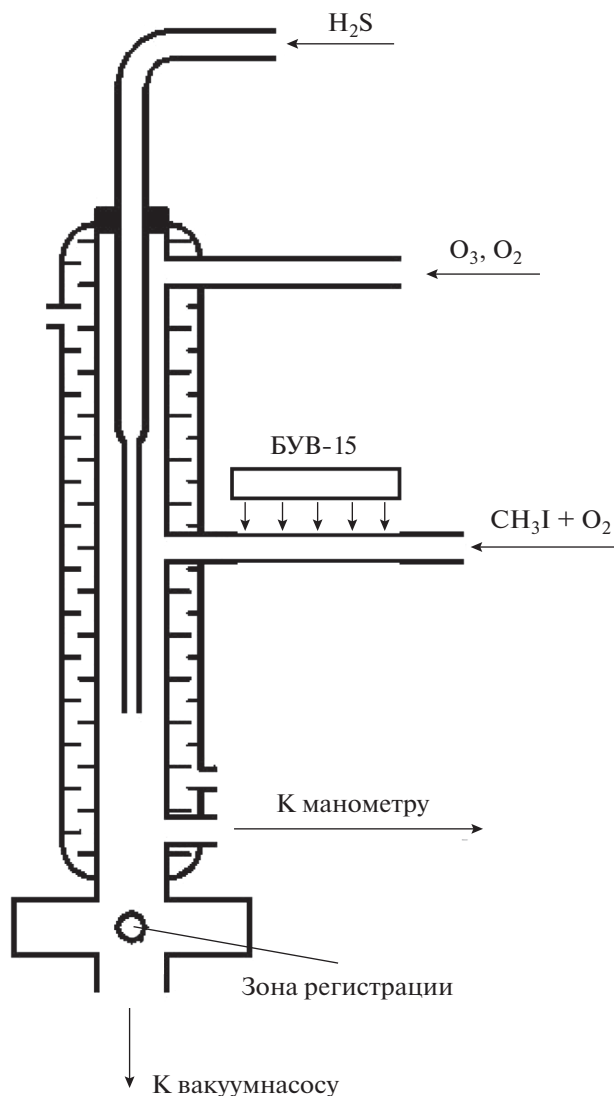


Рис. 1. Схема реактора.

ности реактора позволяла снизить величину константы скорости гетерогенной гибели поступающих в реактор атомов йода и образующихся в реакторе радикалов IO до 10 с^{-1} .

Через источник атомов йода, присоединенный к боковой поверхности реактора, пропускали смесь гелия с газообразным йодистым метилом, который под действием света бактерицидной кварцевой ртутной лампы низкого давления БУВ-15 с $\lambda = 253.7 \text{ нм}$ образовывал атомы йода в состояниях $^2P_{1/2}$ и $^2P_{3/2}$. Деактивация атомов йода из состояния $^2P_{1/2}$ в основное состояние $^2P_{3/2}$ происходила как в самом источнике на молекулах CH_3I , так и в реакторе на молекулах кислорода.

Для регистрации атомов йода по их резонансной флуоресценции применялась резонансная лампа, изготовленная из кварца и излучающая резонанс-

ную линию атомов йода с $\alpha = 178.3 \text{ нм}$. Коротковолновая граница пропускания кварцевых окон лампы находится при $\alpha = 160 \text{ нм}$. Вакуумное уплотнение достигалось с помощью прокладок из индия. Через лампу прокачивалась смесь гелия с молекулярным йодом в соотношении $\sim 10000/1$. Для возбуждения разряда в лампе использовали СВЧ-резонатор Бройда.

Регистрацию переизлученных атомами йода квантов осуществляли с помощью счетчика Гейгера, работающего в диапазоне $160\text{--}185 \text{ нм}$. Счетчик заполнялся смесью окиси азота и аргона (10 Торр NO и 230 Торр Ar). В стеклянный отросток, припаянный к корпусу счетчика, помещалась капля диэтилферроцена. Пары диэтилферроцена находились в равновесии с каплей. Длинноволновая граница счетчика определялась потенциалом ионизации диэтилферроцена, равным 6.3 эВ [14], и составляла $\sim 185 \text{ нм}$. Мы уже упоминали, что коротковолновая граница пропускания кварцевых окон счетчика находится при $\alpha = 160 \text{ нм}$. Таким образом, счетчик выполнял одновременно функцию монохроматора, выделяя спектральный участок от ~ 160 до $\sim 185 \text{ нм}$.

Накопление сигналов осуществлялось с помощью частотомера ЧЗ-63/1. При отношении сигнал/шум, равном единице, и времени накопления импульсов $\sim 100 \text{ с}$ чувствительность регистрации атомов йода составляла $\sim 10^8 \text{ молекула/см}^3$.

Радикалы IO получали в реакции атомов йода с озоном. Величины константы скорости этой реакции в диапазоне температур от 273 до 370 К приведены в работе [15]. Ее значения в этом диапазоне изменялись от $1.03 \cdot 10^{-12}$ до $2.2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Озон получали в озонаторе "Озон-2", изготовленном в ИХФ РАН, через который проходил поток кислорода. Из озонатора смесь озона и кислорода попадала в стеклянную ячейку с кварцевыми окнами, помещенную в спектрофотометр "Спектротом-204", который регистрировал оптическую плотность на длине волны $\alpha = 253.7 \text{ нм}$. Давление в ячейке регулировалось вентилем, что позволяло изменять давление в оптической ячейке, не меняя массовый поток газов. Это давало возможность выбирать интервал оптической плотности, удобный для измерения концентрации озона. Затем смесь $\text{O}_2 + \text{O}_3$ вводилась в реактор. Концентрацию озона вычисляли по изменению оптической плотности на длине волны 253.7 :

$$[\text{O}_3] = \frac{Q(\text{O}_3)}{Q_{\text{общ}}} \Sigma [C_i], \quad (1)$$

где $Q_{\text{общ}}$ — полный поток в реакторе; $Q(\text{O}_3)$ — поток озона в реакторе, определяемый по формуле

$$Q(O_3) = Q(O_2 + He) \frac{2.3D_{10}}{\sigma L_k P_k (3.25 \cdot 10^{16})}, \quad (2)$$

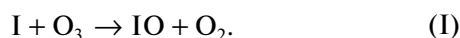
[см³ · Торр · с⁻¹];

здесь $Q(O_2 + He)$ – полный поток в линии озонатора в см³ · Торр · с⁻¹, D_{10} – оптическая плотность (показания спектрофотометра), 2.3 – коэффициент перевода для основания e , $\sigma = 1.15 \cdot 10^{-17}$ см² – сечение поглощения озона на длине волны $\lambda = 253.7$ нм [16], L_k – длина кюветы, P_k – давление в кювете в Торр; $\Sigma[C_i] = 9.7 \cdot 10^{18} P_{\text{реак}}/T$ суммарная концентрация частиц в реакторе, молекула/см³, где $P_{\text{реак}}$ – давление в реакторе в Торр, T – температура в реакторе в К.

Поток O_2 и O_3 между ячейкой и реактором контактировал только со стеклом и кранами, изготовленными из тефлона, на которых озон каталитически не разрушался. Концентрацией озона в реакторе управляли, изменяя напряжение на озонаторе при сохранении параметров потока.

Газы-разбавители и CH_3I поступали в реактор через регуляторы расходов, позволяющие поддерживать постоянный расход газа с точностью 2–3% в течение 10–15 ч. Массовые потоки реагентов и газов-носителей измеряли методом истечения из калиброванного объема в единицу времени. За изменением давления следили по образцовому манометру. Во всех опытах использовали гелий и кислород марки “ВЧ”, CH_3I марки “ЧДА”. Сероводород получали в реакции Na_2S с серной кислотой и очищали многократной низкотемпературной перегонкой.

В начале эксперимента в реактор вводились атомы йода в смеси с гелием, образовавшиеся при фотолизе CH_3I , и записывался сигнал резонансной флуоресценции (РФ) атомов йода (J_0). Предварительно снималась зависимость сигнала РФ атомов йода от концентрации атомарного йода в реакторе. Процедура градуировки подробно описана в работе [13]. Затем через боковой вход в реактор подавался озон, который реагировал с атомами йода. В результате этой реакции атомы йода превращались в радикалы IO :



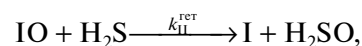
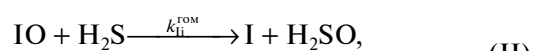
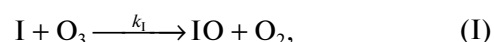
Вследствие этого сигнал РФ атомов йода уменьшался до своих фоновых значений. Затем через тонкую трубку, герметично соединенную с реактором через тефлоновое уплотнение, на расстоянии 3 см от зоны регистрации в реактор поступал H_2S , что приводило к появлению сигнала РФ атомов йода (J):



Опыты проводили при величине сигнала РФ, не превышающей 1000 импульсов за 10 с. Это в

соответствии со сделанной перед опытами градуировкой означало, что концентрация атомов йода не превышала 10^{11} молекула/см³. Так как стационарная концентрация IO равняется разнице между начальной и стационарными концентрациями атомов йода, то она всегда была меньше, чем 10^{11} молекула/см³. Это позволило избежать реакции радикалов IO друг с другом, приводящей к дополнительному источнику атомов йода [17]. Специальная обработка поверхности реактора привела к тому, что константы скорости гибели активных центров на поверхности реактора не превышали величины в 10 с⁻¹. Поэтому стадию обрыва цепи в схеме реакции можно было не учитывать.

Цепной процесс в реакторе включал следующие стадии:



Атомы йода, образующиеся в гетерогенной реакции (II), поступали в газовую фазу, где и регистрировались методом РФ.

Скорость генерации атомов йода описывается следующим выражением:

$$W = k_{II}^{rom} [IO][H_2S] + k_{эф} [IO], \quad (3)$$

где

$$1/k_{эф} = (1/k_{II}^{ret})[H_2S] + 1/k_{диф}, \quad (4)$$

$k_{II}^{ret} [H_2S]$ – константа скорости реакции в кинетической области, $k_{диф} = 3.66D/R^2$ [18], D – коэффициент диффузии радикалов IO , R – радиус реактора. Коэффициент D можно найти по уравнению $D = D_0(760/P)$, где D_0 – коэффициент диффузии радикалов IO при давлении 760 Торр, P – давление в реакторе.

Стационарная концентрация атомарного йода определяется из следующего выражения:

$$k_I [I]_{ст} [O_3] = k_{II}^{rom} [IO]_{ст} [H_2S] + k_{эф} [IO], \quad (5)$$

Учитывая, что $[I]_0 = [I]_{ст} + [IO]_{ст}$, из выражений (4) и (5) получаем следующее соотношение:

$$\frac{[I]_0}{[I]_{ст}} = \frac{[O_3]}{[H_2S] k_{II}^{rom} + k_{II}^{ret} k_{диф} / (k_{II}^{ret} [H_2S] + k_{диф})} + 1. \quad (6)$$

При малых концентрациях H_2S и достаточно больших значениях $k_{диф}$ (что достигается уменьшением давления в реакционном сосуде), когда $k_{диф} / k_{II}^{ret} [H_2S] + k_{диф} \approx 1$, выражение (6) приобретает следующий вид:

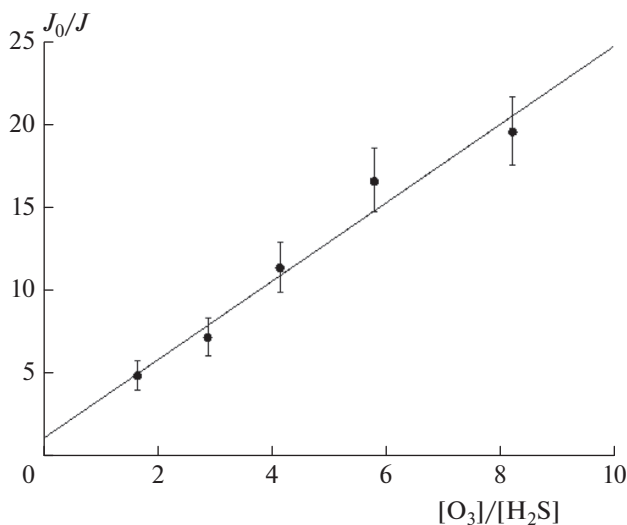


Рис. 2. График зависимости $J_0/J_{\text{ст}}$ от $[O_3]/[H_2S]$ при $[H_2S] = 5 \cdot 10^{13}$ молекула/см³, $T = 298$ К, давлении в реакторе 1.3 Торр.

$$\frac{[I]_0}{[I]_{\text{ст}}} = \frac{[O_3]}{[H_2S]} \frac{k_1}{k_{II}^{\text{гом}} + k_{II}^{\text{гет}}} + 1. \quad (7)$$

Так как $[I_0]/[I]_{\text{ст}} = J_0/J_{\text{ст}}$, то (7) переходит в следующее выражение:

$$\frac{J_0}{J_{\text{ст}}} = \frac{[O_3]}{[H_2S]} \frac{k_1}{k_{II}^{\text{гом}} + k_{II}^{\text{гет}}} + 1. \quad (8)$$

Построив график зависимости $J_0/J_{\text{ст}}$ от $[O_3]/[H_2S]$, можно определить сумму $k_{II} = k_{II}^{\text{гет}} + k_{II}^{\text{гом}}$.

Такой график, полученный при $[H_2S] = (5 \pm 0.2) \cdot 10^{13}$ молекула/см³, $T = 298$ К и давлении в

$$k_{II}(T) = (1.6 \pm 0.3) \cdot 10^{-14} \exp(1035/T), \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Используя значение $k_{II} = k_{II}^{\text{гет}} + k_{II}^{\text{гом}}$, определенное при малых концентрациях реагента H_2S , можно построить теоретическую зависимость $[I]_0/[I]_{\text{ст}}$ от $[O_3]/[H_2S]$ при разной доле гетерогенной составляющей константы скорости реакции (II), которая будет иметь вид

$$\frac{[I]_0}{[I]_{\text{ст}}} = \frac{[O_3]}{[H_2S]} \times \frac{k_1}{(1 - \alpha)k_{II} + \alpha k_{II} k_{\text{диф}} / (\alpha k_{II} [H_2S] + k_{\text{диф}})} + 1, \quad (9)$$

где $\alpha = k_{II}^{\text{гет}} / (k_{II}^{\text{гет}} + k_{II}^{\text{гом}})$.

Результаты расчета при температуре 298 К и давлении в реакторе (3.5 ± 0.1) Торр приведены на рис. 4. Значение коэффициента диффузии ради-

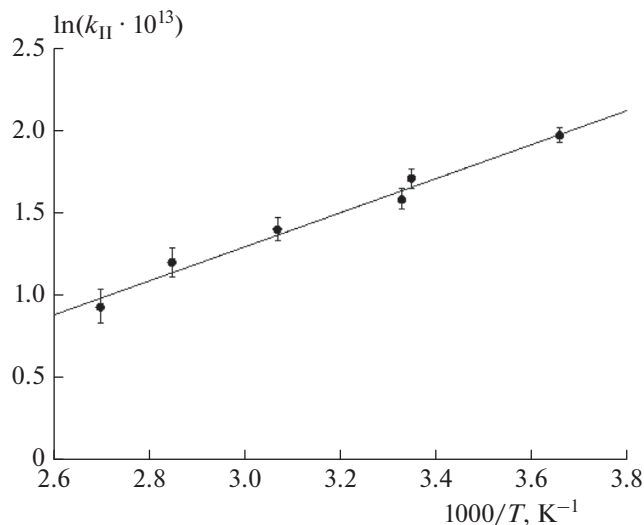


Рис. 3. График зависимости $\ln(k_{II} \cdot 10^{13})$ от $1000/T$.

реакторе (1.3 ± 0.1) Торр, представлен на рис. 2. Из наклона прямой на графике была определена сумма гетерогенной и гетерогенной констант скорости реакции (II): $k_{II} = (5.5 \pm 0.6) \cdot 10^{-13}$ см³ · молекула⁻¹ · с⁻¹. При расчете k_{II} значение константы скорости k_1 , входящей в формулу (8), было взято из работы [15].

Аналогичные опыты были проведены при температурах в реакторе 273, 303, 325, 350 и 368 К. График зависимости $\ln(k_{II} \cdot 10^{13})$ от $1000/T$ представлен на рис. 3. Из этого графика получено следующее выражение для константы скорости данной реакции:

кала IO в кислороде при давлении 760 Торр, необходимые для расчета $k_{\text{диф}}$, было взято из работы [19].

Для сравнения теоретических расчетов с экспериментальными данными были проведены опыты при температуре 298 К и давлении в реакторе 3.5 Торр. Концентрации озона в этих опытах была равной $7.8 \cdot 10^{14}$ молекула/см³, а концентрации сероводорода изменялась от $1.7 \cdot 10^{14}$ до $7 \cdot 10^{14}$ молекула/см³. Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 4.

В специальных опытах было проверено, происходит ли выгорание сероводорода в реакции с озоном. На рис. 5 представлена зависимость сигнала резонансной флуоресценции атомов йода от времени контакта сероводорода с озоном. Данные получены при температуре 298 К, концентрации H_2S $(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{15}$ молекула/см³ и концентрации

озона $(0.9 \pm 0.2) \cdot 10^{15}$ молекула/см³. Видно, что сигнал РФ не зависит от времени контакта сероводорода с озоном, т.е. выгорания H₂S не происходит.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные нами экспериментальные данные указывают на то, что реакция сероводорода с оксидом йода протекает на стенке реактора. При этом скорость гетерогенной реакции (II) прямо пропорциональна концентрации H₂S, а константа скорости этой реакции имеет размерность, типичную для бимолекулярной реакции. Такой результат мы наблюдали во многих изученных нами реакциях с участием соединений, содержащих атомы йода [20, 21].

Наблюдали такую зависимость константы скорости гетерогенной реакции от концентрации реагентов и другие авторы. В работе [22] изучалась гетерогенная реакция хлористого натрия с озоном. Авторы приводят следующее значение константы скорости данной реакции: $k \sim 10^{-18}$ см³ · с⁻¹ которое получено из экспериментальных кривых, описываемых выражением $(1/[NaCl])d[Cl]/dt = k[O_3]$, т.е. размерность константы скорости также соответствует бимолекулярной реакции.

Реакция радикалов IO с H₂S изучалась в работе [23]. Значение константы скорости этой реакции в работе не приводится, но авторы предположили, что реакция происходит с отрывом атома Н от сероводорода, однако никаких следов HOI в инфракрасных спектрах не было обнаружено.

В наших экспериментах в гетерогенной реакции (II) образуется атом йода, который, реагируя с озоном, вновь образует радикал IO (реакция (I)). В атмосфере данная реакция может иметь очень большую длину цепи из-за отсутствия процессов обрыва, так как соединения, содержащие атом йода, нестабильны в основном за счет фотохимических процессов [24]. Не исключено, что в природных условиях гетерогенная реакция (II) может происходить на поверхности аэрозолей морских солей. Тогда радикал IO может вносить существенный вклад в окисление сероводорода, так как его концентрация в морских регионах, как это следует из данных работ [11, 12], существенно превышает концентрацию радикалов OH.

Отметим, что именно гетерогенные реакции в атмосфере вызывают в настоящее время большой интерес у исследователей процессов, происходящих как в тропосфере, так и в стратосфере. Именно с гетерогенными процессами связано образование озоновых дыр над Антарктидой [25], а также появление весеннего дефицита озона в северном полушарии [26]. Идущие с гораздо большими скоростями гетерогенные реакции на поверхности твердых и жидких компонентов атмосферы еще недоста-

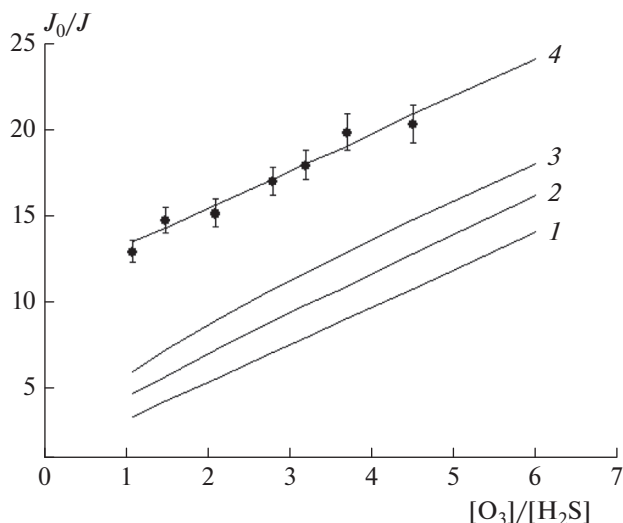


Рис. 4. Теоретическая зависимость J_0/J_{ct} от $[O_3]/[H_2S]$, полученная при следующих значениях α : 0 (1), 0.5 (2), 0.7 (3), 1 (4). Экспериментальные данные при $T = 298$ К, $[O_3] = 7.8 \cdot 10^{14}$ молекула/см³ и давлении в реакторе, равном 3.5 Торра, представлены кружками.

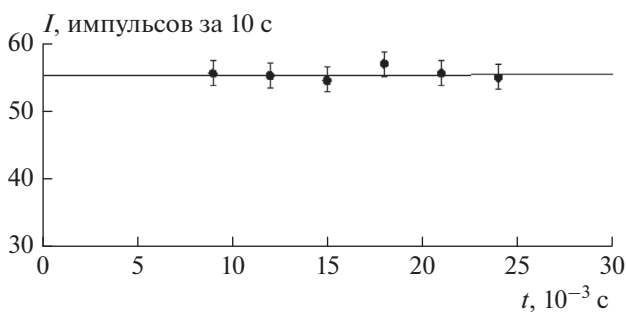


Рис. 5. Зависимость сигнала резонансной флуоресценции атомов йода от времени контакта сероводорода с озоном при температуре 298 К, $[H_2S] = 1.1 \cdot 10^{15}$ молекула/см³, $[O_3] = 0.9 \cdot 10^{15}$ молекула/см³.

точно хорошо изучены, но их вклад в химию атмосферы активно обсуждается.

В континентальных областях радикал IO, по-видимому, не может конкурировать с радикалом OH в процессе окисления сероводорода, если эта реакция происходит в газовой фазе. Наши экспериментальные данные, представленные на рис. 4, располагаются вокруг теоретической кривой, для которой $\alpha = 1$. Так как $\alpha = k_{II}^{ret} / (k_{II}^{ret} + k_{II}^{rom})$, то это означает, что $k_{II}^{rom} \ll k_{II}^{ret}$, т.е. значение $k_{II}^{rom} \ll 5.5 \cdot 10^{-13}$ см³ · молекула⁻¹ · с⁻¹ при $T = 298$ К, в то время как константа скорости реакции радикала OH с сероводородом при этой температуре

составляет величину, равную $5.48 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [27]. Кроме того, в этих областях концентрация радикала IO не превышает концентрацию радикала OH [28].

Однако, быстрые гетерогенные реакции могут протекать не только на поверхности частиц аэрозолей морских солей, но и на твердых частицах, выброшенных в атмосферу при извержении вулканов и пыльных бурях, а также на поверхности частиц снега и аэрозолей серной кислоты [29, 30].

ВЫВОДЫ

1. Методом РФ атомов йода измерена константа скорости реакции сероводорода с радикалом IO (реакция (II)) в диапазоне температур 273–368 К.

2. Для выяснения гомогенного или гетерогенного характера реакции (II) при температуре 298 К была построена теоретическая зависимость $[I]_0/[I]_{\text{ст}}$ от $[O_3]/[H_2S]$ при разной доле гетерогенной составляющей константы скорости этой реакции.

3. На основании сравнения теоретической зависимости с экспериментальными данными сделан вывод, что реакция (II) протекает в основном на стенке реактора.

4. Предположено, что в морских и прибрежных зонах реакция (II), протекая на поверхности частиц аэрозолей морских солей, может конкурировать с реакцией сероводорода с радикалом OH. Ранее мы отмечали, что концентрация радикала IO в этих зонах значительно превышает концентрацию радикала OH.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hansen M.H., Ingvorsen K., Jorgensen B.B. // *Limn. and Oceanog.* 1978. V. 5. P. 68.
- Jorgensen B.B. // *Ibid.* 1977. V. 22. P. 814.
- Kump L.R., Pavlov A., Arthur M.A. // *Geology.* 2005. V. 33. P. 397.
- Богуславский С.Г., Еремеев В.Н., Жоров В.А., Новоселов А.А. // *Мор. гидрофиз. журн.* 1986. № 6. С. 52.
- Якушев Е.В., Беседин Д.Е., Лукашев Ю.Ф., Часовников В.К. // *Океанология.* 2001. Т. 41. С. 686.
- Carpenter L.J. // *Chem. Rev.* 2003. V. 103. P. 4953.
- Barrie L.A., Bottenheim J.W., Hart W.R. // *J. Geophys. Res.* 1994. V. 99. P. 25313.
- Ларин И.К., Спасский А.И., Туркин Л.Е., Трофимова Е.М. // *Кинетика и катализ.* 2010. Т. 51. С. 369.
- Keene W.C., Pszenny A.A.P., Jacob D.J. et al. // *Global Biogeochem. Cycles.* 1990. V. 4. P. 407.
- Finglasson-Pitts B.J., Ezell M.J., Pitts J.N., Jr. // *Nature.* 1989. V. 337. P. 241.
- Huang R.J., Seitz K., Neary T. et al. // *Geophys. Res. Lett.* V. 37. L. 03803.
- Vaughan S., Ingham T., Whalley L.K. et al. // *Atmos. Chem. Phys.* 2012. V. 12. P. 2149.
- Ларин И.К., Мессинева Н.А., Спасский А.И., Трофимова Е.М., Туркин Л.Е. // *Кинетика и катализ.* 2000. Т. 41. С. 485.
- Кикоин И.К. *Таблицы физических величин.* М.: Атомиздат, 1976. С. 200.
- Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A. et al. // *Atmos. Chem. Phys.* 2007. V. 7. P. 981.
- Александров Э.Л., Израэль Ю.А., Кароль И.Л., Хриган А.Х. *Озонный щит Земли и его изменения.* СПб.: Гидрометеоздат, 1992. С. 36.
- Vipond A., Canosa-Mas C.E., Flugge M.L. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002. V. 4. P. 3648.
- Vinogradov P.S., Borisenko D.M., Hansel A. et al. // *Intern. J. Mass Spectrom.* 2005. V. 243. P. 127.
- Fuller E.M., Ensue K., Giddins J.Q. // *J. Phys. Chem.* 1969. V. 73. P. 367.
- Ларин И.К., Мессинева Н.А., Невожжай Д.В., Спасский А.И., Трофимова Е.М. // *Кинетика и катализ.* 2000. V. 41. P. 313.
- Ларин И.К., Спасский А.И., Трофимова Е.М., Прончева Н.Г. // *Кинетика и катализ.* 2014. Т. 55. С. 301.
- Behnke W., Zetsch C. // *J. Aerosol Sci.* 1989. V. 20. P. 1167.
- Barnes J., Bastian V., Becker K.H. *Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants* / Eds. Restelli G., Angeletto G. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1990. P. 166.
- Solomon S., Garcia R.P., Ravishankara A.R. // *J. Geophys. Res.* 1994. V. 99. P. 20491.
- Carpenter L.J., Wevill D.J., Palmer C.J., Michels J. // *Mar. Chem.* 2007. V. 103. P. 227.
- Barrie L.A., Bottenheim J.W., Schnell R.C., Crutzen P.J., Rasmussen R.A. // *Nature.* 1988. V. 334. P. 138.
- Wang H.T., Zhu D.S., Wang W.P., Mu Z., Chin Y.J. // *Sci. Bull.* 2010. V. 55. P. 2951.
- Bosch H.C., Camy-Peyret M., Chipperfield P. et al. // *J. Geophys. Res.* 2003. V. 108. P. 4455.
- Solomon S. // *Rev. Geophys.* 1999. V. 37. P. 275.
- Gilfedder B.S., Petri M., Biester H. // *Atmos. Chem. Phys.* 2007. V. 7. P. 2661.