

УДК 541.144+541.182.2/3

КИНЕТИКА АЭРОЗОЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ФОТОЛИЗЕ АЦЕТАЛЬДЕГИДА

© 1999 г. С. Н. Дубцов, Е. Н. Дульцев, Г. Г. Дульцева, Г. И. Скубневская

Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск

Поступила в редакцию 25.08.1998

В работе всесторонне исследованы закономерности фотохимического аэрозолеобразования ацетальдегида. Измерены константы скорости фотолиза и изучена кинетика фотонуклеации в потоке аргона и воздуха. На основе сопоставления эксперимента и модельных расчетов фотонуклеации определены скорости образования и квантовые выходы аэрозолей. Охарактеризован химический механизм процесса с помощью идентификации свободных радикалов, газовых и аэрозольных продуктов.

1. ВВЕДЕНИЕ

Органические высокодисперсные аэрозоли – неотъемлемая часть фотохимического смога, для которого характерно появление вторичных аэрозолей в результате сложных физико-химических превращений газообразных соединений в атмосфере. Фотохимический механизм формирования вторичных аэрозолей в условиях фотосмога можно рассматривать как необычный класс реакций, в котором гомогенные газовые реакции тесно переплетены с гетерогенными процессами [1]. Начальный этап перехода газ–частица, лимитирующий образование кластеров, пока слабо изучен по ряду причин. Разработанная нами методика исследования фотонуклеации аэрозолей позволяет вплотную приблизиться к стадиям образования зародышей [2]. С этой целью кинетика фотонуклеации изучается совместно с детектированием интермедиатов и сопровождается анализом химического состава продуктов в аэрозолях.

В данной работе объектом исследования выбран ацетальдегид, которому присущи все характерные свойства класса альдегидов. Альдегиды являются постоянными компонентами земной атмосферы. Фоновая концентрация ацетальдегида колеблется от 0.1 до 3 млрд⁻¹. В воздухе городов на долю ацетальдегида приходится от 1 до 83 млрд⁻¹ (2–166 мкг/м³) [1]. Фотолиз альдегидов в природных условиях является одним из основных источников пероксидного радикала в атмосфере. В свою очередь радикал HO₂ выступает ведущей короткоживущей частицей в процессах формирования вторичных газовых и аэрозольных продуктов фотосмога.

Особый интерес представляет трансформация ацетальдегида в органические аэрозоли. До сих пор считалось, что ацетальдегиду не свойственно аэрозолеобразование и в термодинамических оценках “потенциал аэрозолеобразования” ацетальдегида близок к нулю [3]. Однако широко из-

вестная склонность ацетальдегида к циклизации и полимеризации [4] создает предпосылки для возникновения аэрозолей. Фотохимическое воздействие на вещество с такими свойствами может значительно усилить эффективность перехода газ – частица.

В работе изучены как кинетика фотолиза паров ацетальдегида, так и кинетические закономерности образования аэрозольных продуктов. Для идентификации короткоживущих интермедиатов – свободных радикалов применен метод спиновых ловушек. Выполнен анализ газовых и аэрозольных продуктов. На основании совокупности полученных данных сделаны заключения о механизме процесса.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследование кинетики фотохимического аэрозолеобразования ацетальдегида проводили в проточной установке, аналогичной описанной в [2] и состоящей из блока подготовки реакционной смеси, источника УФ-излучения, проточного кварцевого реактора диаметром 25 мм и диффузионного спектрометра аэрозолей (ДСА). Газ-носитель (воздух или Ar) продувался через барботер с жидким CH₃CHO, термостатированным при –35°C. Образующаяся парогазовая смесь подавалась в кварцевый проточный реактор, где облучалась полным светом ртутной лампы низкого давления ДРТ-240. Время облучения варьировалось в диапазоне от 0.05 до 12 с путем изменения облучаемого объема реактора.

Концентрацию CH₃CHO в потоке контролировали, используя методику определения карбонильных соединений по реакции с 2,4-динитрофенилгидразином (ДНФГ) с последующим детектированием образовавшихся гидразонов на жидкостном микроколоночном хроматографе “Милихром-1”

5]. Концентрация альдегида в потоке составляла $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

В некоторых опытах в реакционную смесь вводили добавки паров воды и перекиси водорода. В этих случаях часть потока газа-носителя аргона дополнительно пропускали через барботер с водой или 16%-ной H_2O_2 .

При использовании воздуха в качестве газа-носителя в реакторе под действием УФ-облучения образуется озон в концентрации $(2.5 \div 3.5) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, как показали измерения анализатором озона "Циклон 5-2". Опыты показали, что в темновых условиях озон в смеси с ацетальдегидом не образует аэрозоли.

Аэрозольные частицы детектировали с помощью ДСА, состоящего из 8-канальной сетчатой диффузионной батареи, конденсационного укрупнителя, фотоэлектрического аэрозольного счетчика и микропроцессорного контроллера, обеспечивающего управление прибором и связь с ПК. Концентрация аэрозольных частиц N_a измерялась в диапазоне $10^2 - 10^7$ частиц/см³. Распределение частиц по размеру определялось в диапазоне от 2 до 200 нм.

Фотолиз паров исходного реагента-ацетальдегида измеряли в кварцевой кювете ($l = 5$ см). Убыль концентрации ацетальдегида регистрировали спектрофотометрически на длине волны $\lambda = 290$ нм (Specord UV-VIS). Фотолиз проводили тем же УФ-источником, что и при исследовании кинетики фотохимического аэрозолеобразования. В некоторых опытах выделяли длинноволновую часть спектра (> 320 нм) с помощью стеклянного фильтра.

Ацетальдегид очищали непосредственно перед опытами перегонкой в токе инертного газа ($T_{\text{кип}} = 19 - 20^\circ\text{C}$, $n_D^{17} = 1.3345$; справочные значения: $T_{\text{кип}} = 20.16^\circ\text{C}$, $n_D^{17} = 1.3328$).

Для идентификации свободных радикалов, образующихся при фотолизе CH_3CHO , использовалась спиновая ловушка 1, 2, 2, 5, 5-пентаметил-3-имидазолин-3-оксид (ПМИО). Для этого газовую смесь после фотолиза пропускали через барботер с водным раствором спиновой ловушки (0.2 М) и затем записывали спектры ЭПР спиновых аддуктов (Bruker ER-200). Методика проведения подобных измерений в условиях фотонуклеации детально описана нами в [6]. Для анализа карбониллов в газовых и аэрозольных продуктах использовалась реакция с ДНФГ, как описано выше.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Кинетика фотолиза CH_3CHO в аргоне и в воздухе

На рис. 1 приведены кинетические зависимости расходования ацетальдегида при его фотолизе в инертном газе и в воздухе. Как видно из рисунка, убыль CH_3CHO описывается кинетикой 1-го порядка. Из начального наклона кинетических кривых определены эффективные константы скорости фотолиза ($k_{\text{эф}}$) ацетальдегида. Они оказались равными $(2.16 \pm 0.18) \cdot 10^{-4}$ и $(3.70 \pm 0.13) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ для Аг и воздуха, соответственно. Для того чтобы учесть возможное влияние адсорбции ацетальдегида на стенках кюветы, была измерена кинетика исчезновения CH_3CHO в темновых условиях в аргоне и в воздухе. Установлено, что константы адсорбции ($k_{\text{темн}}$) в обоих случаях близки. Среднее значение $k_{\text{темн}}$ равно $(7.50 \pm 0.51) \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Таким образом, с учетом адсорбции $k_{\text{эф}}$ равна $(1.41 \pm 0.19) \cdot 10^{-4}$ и $(2.95 \pm 0.14) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ для Аг и воздуха, соответственно. Эти значения были использованы в дальнейшем при расчете скорости фотолиза ацетальдегида в экспериментах по исследованию кинетики аэрозолеобразования.

Известно, что при облучении светом < 320 нм ацетальдегид возбуждается в синглетное состояние S_1 , которое конвертирует в триплеты T_1 . Из этих S_1 - и T_1 -состояний молекула распадается тремя путями, причем заметно преобладает реакция

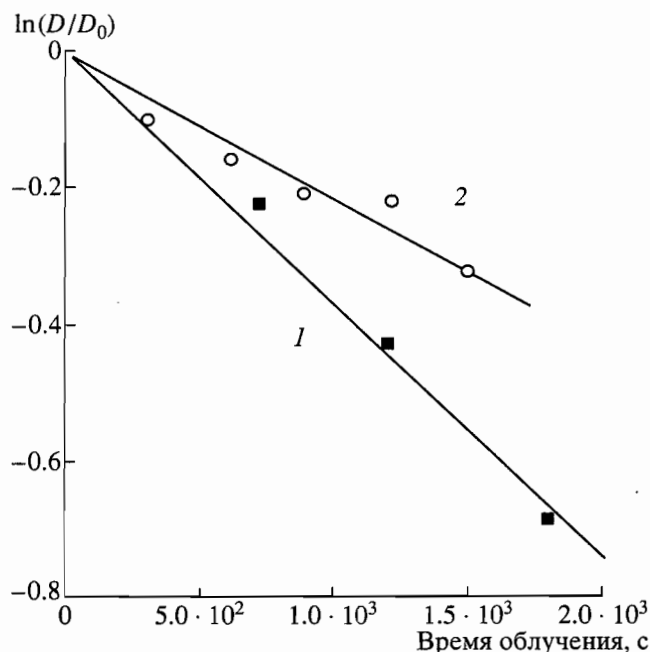


Рис. 1. Кинетика фотолиза CH_3CHO в воздухе (1) и в аргоне (2). Линии рассчитаны по методу наименьших квадратов для кинетики первого порядка; $k_{\text{возд}} = (3.7 \pm 0.13) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, $k_{\text{Аг}} = (2.16 \pm 0.21) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

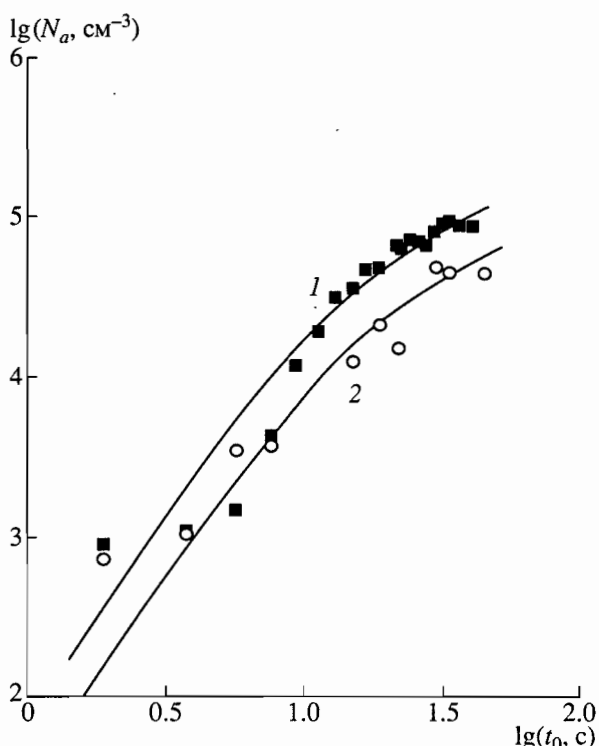
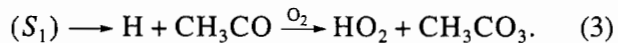
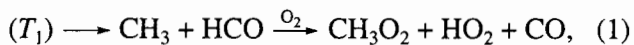
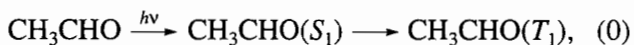


Рис. 2. Кинетика аэрозолеобразования при фотолизе CH_3CHO в воздухе (2) и в аргоне (1). Точки – эксперимент, линии – расчет. Скорость генерации “мономеров” равна $2.1 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ в воздухе и $7.8 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ в аргоне.

(1) из триплетного состояния [7–10]. На воздухе радикалы H , HCO , CH_3 и CH_3CO конвертируют в пероксидные радикалы:



Поскольку молекула кислорода известна как эффективный тушитель триплетов, предполагалось, что скорость фотолиза в воздухе окажется меньше, чем в аргоне. На практике, однако, получилось наоборот – в воздухе убыль ацетальдегида происходит быстрее. Этому факту есть двоякое объяснение. Не исключено, что происходит фотолиз пероксидных радикалов, приводящий к дополнительному разветвлению цепей. Другой вариант – возбужденные молекулы CH_3CHO эффективнее вовлекаются свободными радикалами в дальнейшие превращения в воздухе по сравнению с аргонном.

3.2. Кинетика фотохимического аэрозолеобразования ацетальдегида

При облучении паров CH_3CHO светом $< 320 \text{ нм}$ в области радикального распада наблюдается фотонуклеация. Облучение длинноволновым светом $> 320 \text{ нм}$ не приводит к появлению аэрозолей. Это указывает на свободнорадикальное инициирование процесса. Кинетика аэрозолеобразования ацетальдегида при фотолизе в аргоне и в воздухе показана на рис. 2. Как видно, скорость фотонуклеации в аргоне примерно в 10 раз больше, чем в воздухе. Зависимости концентрации частиц от времени облучения имеют вид типичный для кинетики нуклеации в свободномолекулярном режиме с постоянным источником конденсирующихся продуктов – “мономеров” [11]. Средний диаметр аэрозольных частиц увеличивается с возрастанием времени облучения τ_0 от 3 до 12 нм. Распределение частиц по размерам имеет одну моду. При одинаковых τ_0 размеры частиц в Ar и воздухе практически одинаковы.

Было отмечено, что увеличение влажности реакционной смеси повышает выход аэрозолей. Так, в присутствии 10 Торр H_2O в аргоне аэрозолей образуется примерно в 5 раз больше. Если в систему вводятся дополнительно пары перекиси водорода, то выход аэрозолей больше в 2–3 раза по сравнению с сухим Ar . При этом детектируются радикалы OH с помощью спиновых ловушек. Это указывает на ингибирование аэрозолеобразования радикалами OH в системе $\text{CH}_3\text{CHO}-\text{Ar}$. Размеры частиц при этом остаются неизменными.

3.3. Численное моделирование фотонуклеации

Для расчета скорости генерации конденсирующихся продуктов (мономеров) было проведено численное моделирование кинетики аэрозолеобразования в рамках коагуляционной модели Смолуховского в режиме свободномолекулярного столкновения кластеров. Численное моделирование на основе этой модели было нами выполнено впервые для описания кинетики фотонуклеации галоидбензолов [11] и затем использовалось для ряда других систем. Основными предположениями модели являются следующие:

а) скорость генерации мономеров $W_{\text{мон}}$ постоянна;

б) все аэрозольные частицы состоят из одинаковых “мономеров”;

в) все соударения мономеров и кластеров между собой эффективны, т.е. приводят к образованию новых частиц;

г) испарение мономеров из кластеров отсутствует;

д) между моментом прекращения облучения и моментом регистрации частиц имеется временной интервал t_1 , во время которого нет генерации.

Константы СТВ спиновых аддуктов

Длина волны фотолиза	Константы СТВ, Э	
	в аргоне	в воздухе
<320 нм	$a_N = 14.6, a_H = 29.2$ (I)	$a_N = 17.0, a_H = 19.7$ (II)
>320 нм	не наблюдается	не наблюдается

мономеров, но идет конденсация и коагуляция уже образовавшихся кластеров.

В рамках этих предположений, уравнения, описывающие динамику мономеров и кластеров, имеют следующий вид:

$$dN_1/dt = -N_1 \sum_{i=1}^{\infty} \beta_{1i} N_i + F(t) - \gamma_1 N_1, \quad (4)$$

$$dN_k/dt = (1/2) \sum_{i+j=k} \beta_{ij} N_i N_j - N_k \sum_{i=1}^{\infty} \beta_{ki} N_i - \gamma_k N_k, \quad (5)$$

где $F(t)$ – скорость генерации мономеров, $F(t) = F = \text{const}$ при $t < t_0$, $F(t) = 0$ при $t_0 \leq t \leq t_0 + t_1$; β_{ij} – газокинетическая константа соударений кластеров, состоящих из i и j мономеров; N_k – концентрация кластеров, состоящих из k мономеров; $\gamma_k N_k$ – скорость осаждения кластеров объема k на стенку реактора; t_0 – время облучения, t_1 – время задержки.

Алгоритм решения этой системы уравнений подробно описан в работе [11]. На рис. 2 результаты модельных расчетов сопоставлены с экспериментальными данными. Из сравнения расчетных и экспериментальных кинетических кривых были определены скорости образования конденсирующихся продуктов $F(t)$, равные $7.8 \cdot 10^5$ и $2.1 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ для фотолиза CH_3CHO в аргоне и воздухе, соответственно.

Скорость фотолиза (W_ϕ) CH_3CHO в условиях аэрозольных экспериментов рассчитывалась следующим образом:

$$W_\phi = k_{\text{эф}} [\text{CH}_3\text{CHO}] (I_1/I_2),$$

где $k_{\text{эф}}$ – эффективная константа фотолиза, определенная в ходе фотолиза; $[\text{CH}_3\text{CHO}]$ – концентрация ацетальдегида, равная $4.1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; I_1, I_2 – интенсивности облучения в экспериментах по аэрозолеобразованию и фотолизу, соответственно. Поскольку облучение проводили нефокусированным светом, можно считать, что $I_1/I_2 = (R_2/R_1)^2$, где R_1, R_2 – расстояние от источника облучения до реактора. Рассчитанные таким образом W_ϕ ацетальдегида в Аг и в воздухе равны соответственно $6 \cdot 10^{12}$ и $3.4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$.

Сопоставление рассчитанных значений $F(t)$ с измеренными экспериментально W_ϕ показывает,

что в аэрозоли переходит незначительная часть продуктов фотолиза: примерно $5 \cdot 10^{-7}$ и $0.6 \cdot 10^{-7}$ для Аг и воздуха, соответственно.

3.4. Идентификация короткоживущих радикалов, газовых и аэрозольных продуктов

3.4.1. Свободные радикалы. Для идентификации свободных радикалов использовался метод спиновых ловушек. Было показано, что фотолиз ацетальдегида в газовой фазе сопровождается образованием аддуктов спиновой ловушки ПМИО, давая характерный триплет дублетов в спектрах ЭПР. Параметры спектров приведены в таблице. Сопоставление наблюдаемых значений констант СТВ с известными значениями констант СТВ аддуктов циклических спиновых ловушек позволяет заключить, что аддукт (I) принадлежит метильному радикалу. Формильный радикал дает спиновый аддукт с меньшими значениями констант СТВ ($a_H < 21$ Э) и в этой системе, вопреки ожиданиям, не обнаружен. Поскольку среди газовых продуктов найден формальдегид в заметных количествах, то, по-видимому, преобладает рекомбинация формильных радикалов. При фотолизе CH_3CHO в смеси с воздухом наблюдается аддукт с константами СТВ (II). Такие значения констант СТВ характерны для алкоксильных радикалов. Эти радикалы, по-видимому, возникают при рекомбинации пероксидных радикалов CH_3O_2 , поскольку на воздухе первичные радикалы реакций (1)–(3) активно присоединяют кислород, трансформируясь в пероксирадикалы [10]. Можно было ожидать проявления пероксидных радикалов спиновыми ловушками. Однако аддукты пероксидных радикалов с характерными значениями $a_H = 7 - 9$ Э при фотолизе CH_3CHO в воздухе не найдены. Возможно, причины этого кроются в рекомбинации радикалов CH_3O_2 или в низкой скорости присоединения пероксидных радикалов к спиновой ловушке по сравнению с конкурирующими реакциями.

3.4.2. Газовые продукты фотолиза CH_3CHO . Среди газовых продуктов фотолиза в аргоне присутствует в значительных количествах формальдегид, причем его концентрация возрастает с увеличением времени облучения. Кроме того, найден биацетил. При фотолизе в воздухе формальдегида найдено меньше, а биацетил не обнаружен. Однако в воздухе, как и следовало ожидать, отмечено

образование муравьиной и уксусной кислот, причём НСООН преобладает.

3.4.3. *Аэрозольные продукты фотолиза* CH_3CHO . Вследствие малого выхода аэрозолей сделан лишь качественный анализ продуктов. Аэрозольные продукты в аргоне и в воздухе существенно отличаются по химическим свойствам. В аргоне аэрозоль обладает восстановительными свойствами, а полученный в воздухе – нет. Тонкослойная хроматография показывает, что продукт, полученный в воздухе, представляет первоначально один компонент, но при старении образца разделяется на два. Пятно продукта, полученного в аргоне, на хроматограмме расплывчато, и его не удается разделить подбором разных элюэнтов, что типично для полимерных соединений.

Аэрозольный продукт из ацетальдегида в аргоне содержит карбонильные группы, характерные для соединений с числом атомов углерода больше 6. В полученном на воздухе аэрозоле карбонильные группы не обнаружены.

Наблюдения за химическими свойствами продукта во времени дают основания заключить, что аэрозоль, образующийся в аргоне, включает тетрамеры ацетальдегида. Это согласуется с литературными данными об иницировании агрегации ацетальдегида свободными радикалами [4].

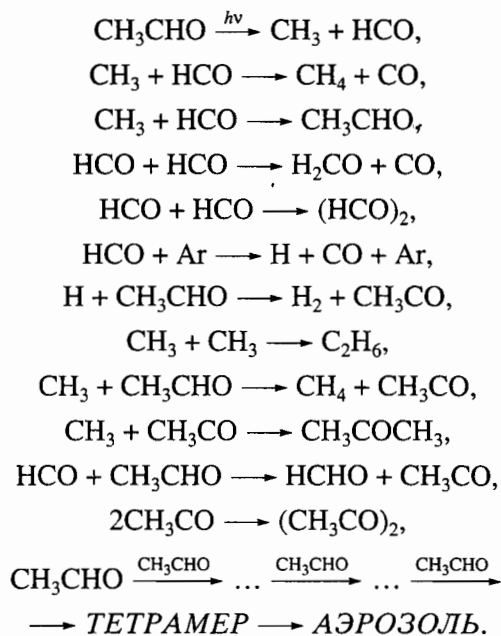
Таким образом, совокупность полученных данных показывает, что фотолиз и фотонуклеация CH_3CHO в аргоне и в воздухе проходит с участием разных промежуточных свободных радикалов и приводит к разным газовым и аэрозольным продуктам, что отражается на количественных характеристиках аэрозолеобразования.

4. ПРЕДПОЛАГАЕМЫЙ МЕХАНИЗМ ФОТОНУКЛЕАЦИИ CH_3CHO

Фотолиз и фотоокисление паров ацетальдегида описаны в литературе [7–10]. Однако при этом обсуждаются исключительно газовые продукты. Это не удивительно, поскольку, как показывают наши данные, аэрозольные продукты фотолиза CH_3CHO с размером частиц 3–8 нм и квантовым выходом $<10^{-7}$ можно обнаружить и исследовать только с помощью специальной техники измерений, использованной в этой работе [2, 11].

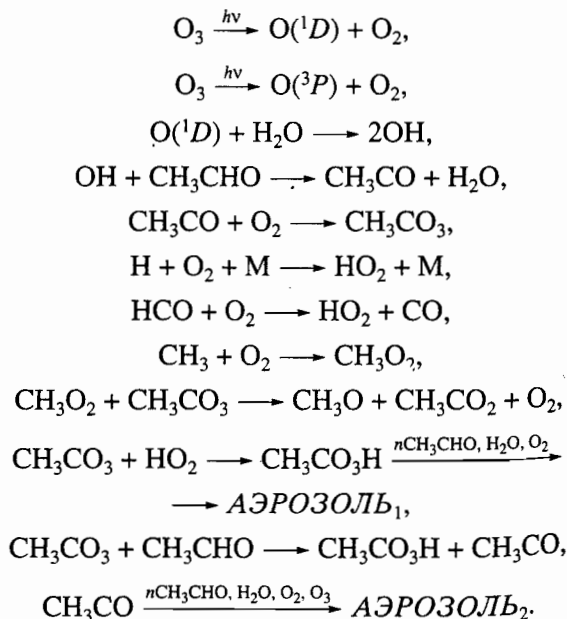
Аэрозольные продукты являются результатом превращений, следующих за первичными стадиями фотолиза (1)–(3) и реакциями первичных радикалов между собой, с ацетальдегидом и другими компонентами смеси. Обобщая литературные данные [7–10, 12, 13] и наши результаты, можно охарактеризовать преобладающие стадии процесса следующими схемами:

В смеси CH_3CHO –аргон:



В смеси CH_3CHO –воздух

В реакциях активно участвуют O_2 и малые компоненты воздуха H_2O и O_3 , расширяя перечень активных промежуточных частиц и усложняя состав аэрозольных продуктов:



Напомним, что не только количественные кинетические различия в фотонуклеации, но и более сложный состав аэрозолей в случаях фотолиза CH_3CHO в воздухе по сравнению с аргонем нашли свое отражение в рамках предложенных гипотетических схем. Эксперименты со спиновыми ловушками подтвердили, что разные короткоживущие промежуточные частицы присутствуют в ходе фотолиза смесей CH_3CHO –аргон и CH_3CHO –воздух.

Таким образом, проведенное нами комплексное исследование кинетики фотолиза и аэрозолеобразования показало, что обобщения литературных и собственных данных по химическому механизму образования газовых продуктов не применимы напрямую к закономерностям образования аэрозольных продуктов. Это наглядно продемонстрировано на примере противоположного влияния O_2 на кинетику фотолиза и фотонуклеации ацетальдегида.

Основное внимание в выполненных исследованиях было уделено физико-химическому механизму фотонуклеации ацетальдегида и показывает возможную значимость подобного подхода в изучении механизмов образования органических аэрозолей. Особенно актуальными и экологически значимыми являются подобные работы в исследованиях сложнейших процессов, формирующих фотосмог. Напомним, что по термодинамическим оценкам работы [3], ацетальдегид считается потенциально неспособным давать аэрозоли вследствие большой летучести. Наша работа всесторонне обосновала противоположный вывод – ацетальдегид под воздействием УФ-радиации способен активно формировать органический аэрозоль. Это еще раз показывает всю сложность современного этапа изучения высокодисперсных органических аэрозолей.

4. ВЫВОДЫ

Исследована кинетика фотолиза и аэрозолеобразования при УФ-облучении ацетальдегида в воздухе и в аргоне. Установлено, что скорость фотолиза в аргоне ниже, чем в воздухе, а скорость образования аэрозолей в аргоне в 10 раз выше, чем в воздухе. Проведено численное моделирование кинетики фотонуклеации, что позволило рассчитать скорости образования конденсирующихся продуктов и оценить квантовый выход аэрозолей.

Методами физико-химического анализа показано, что аэрозольные продукты, полученные в воздухе и в аргоне, значительно различаются по свойствам и химическому составу.

Идентифицированы короткоживущие свободные радикалы – интермедиаты процесса. Показаны их существенные различия при фотолизе ацетальдегида в смесях с аргонном или воздухом.

Предложены схемы процессов, протекающих при фотолизе и фотонуклеации ацетальдегида в аргоне и в воздухе. Выполнены оценки относительного вклада разных схем реакций, качественно согласующиеся с наблюдаемыми кинетическими закономерностями и химическим составом аэрозолей.

Авторы выражают благодарность А.И. Левыкину за помощь в проведении кинетических расчетов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 96-03-33304а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Исидоров В.А.* Органическая химия атмосферы. С.-П.: Химия, 1992. 288 с.
2. *Dubtsov S.N., Skubnevskaya G.I., Kutzenogii K.P.* // *J. Aerosol Sci.* 1992. V. 23. P. 181.
3. *Grosjean D., Seinfeld J.H.* // *Atmos. Environ.* 1989. V. 23. P. 173.
4. *Оллок Г.* Гетероциклические соединения и полимеры на их основе. М.: Мир, 1970. 215 с.
5. *Скубневская Г.И., Дульцева Г.Г.* // *Журн. эколог. химии.* 1994. Т. 3. С. 29.
6. *Dultseva G.G., Skubnevskaya G.I., Tikhonov A.Ya. et al.* // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 17523.
7. *Haden W.L., Jr., Rice O.K.* // *J. Chem. Phys.* 1942. V. 10. P. 445.
8. *Cundall R.B., Davies A.S.* // *Progress in Reaction Kinetics* / Ed. Porter G. Pergamon Press, 1967. V. 4. P. 149.
9. *Horowitz A., Calvert J.G.* // *J. Phys. Chem.* 1982. V. 86. P. 3105.
10. *Weaver J., Meagher J., Heicklen J.* // *J. Photochemistry.* 1976. V. 6. P. 111.
11. *Dubtsov S.N., Koutzenogii K.P., Levykin A.I., Skubnevskaya G.I.* // *J. Aerosol Sci.* 1995. V. 26. P. 705.
12. *Кондратьев В.Н.* Константы скорости газозольных реакций. М.: Наука, 1970. 351 с.
13. *Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A. et al.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* V. 21. № 6. 1992. P. 1125.