

ВЫЯВЛЕНИЕ ФОСГЕНА В АТМОСФЕРЕ

И.А. Какорин, студент
Волгоградский государственный университет
(Россия, г. Волгоград)

DOI:10.24412/2500-1000-2023-4-4-169-172

Аннотация. В работе представлены теоретические исследования процессов взаимодействия однослойного и двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила с молекулой фосгена, а также физико-химических свойств полученных комплексов с помощью квантово-химического метода MNDO. Изучен процесс адсорбции и межслоевое внедрения молекулы фосгена.

Ключевые слова: пиролизованный полиакрилонитрил, фосген, полимерная матрица, межслоевое внедрение, метод MNDO.

Фосген, также известный как карбонилхлорид, представляет собой высокотоксичный газ, который используется в различных промышленных процессах. Хотя его использование запрещено во многих странах, в некоторых частях мира он все еще используется, и случайное воздействие фосгена может иметь серьезные и потенциально фатальные последствия. Фосген – бесцветный газ с резким запахом, похожим на запах свежескошенного сена. Он может легко реагировать с другими химическими веществами в окружающей среде с образованием других вредных веществ. Воздействие фосгена может происходить при вдыхании, проглатывании или контакте с кожей, а симптомы могут варьироваться в зависимости от количества и продолжительности воздействия. Обнаружение фосгена в атмосфере имеет решающее значение для защиты здоровья населения и окружающей среды [1-2].

Существует несколько методов определения наличия фосгена в воздухе, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки. Одним из наиболее распространенных методов обнаружения фосгена

в атмосфере является использование колориметрических трубок. Другой метод обнаружения фосгена в атмосфере — газовая хроматография. Газовая хроматография разделяет различные компоненты пробы газа и измеряет их концентрации. Этот метод более чувствителен, чем колориметрические трубки, и может обнаруживать более низкие концентрации фосгена. В последние годы возрос интерес к использованию инфракрасной спектроскопии для обнаружения фосгена в атмосфере. Пропускается инфракрасный свет через образец газа и измеряется поглощение света. Фосген обладает уникальным инфракрасным спектром, который можно использовать для определения его присутствия в воздухе.

В настоящее время идет поиск новых способов и материалов для определения вредных выбросов в атмосферу. Был рассмотрен процесс адсорбции молекулы фосгена на монослой ППАН [3-6]. Исследовано два положения молекулы фосгена относительно монослоя полимера:

- 1) атомом кислорода;
- 2) атомами хлора (рис. 1).

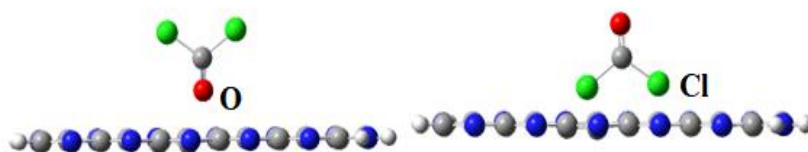


Рис. 1 Ориентация молекулы фосгена относительно монослоя ППАН

Процесс адсорбции моделировался пошаговым приближением молекулы фосгена к атомам поверхности слоя вдоль прямой, проведенной через выбранные атомы полимера и атомом углерода молекулы фосгена. Выполненные расчеты позволили построить профили поверхности потенциальной энергии процессов адсорбции. Анализ энергетических кривых установил, что молекула фосгена не адсорбируется на поверхности ППАН, что подтверждается отсутствием минимума на энергетических кривых.



Рис. 2. Энергия взаимодействия молекулы фосгена с пористым ППАН

Изучение данной зависимости и анализ геометрических параметров структуры позволили установить, что молекула фосгена адсорбируется на пористом полимере. Приближение фосгена атомом кислорода к центру поры приводит к тому, что атом кислорода встраивается в матрица поли-

Далее было проведено исследование на монослой пористого пиролизованного полиакрилонитрила, который моделировался молекулярным кластером с вакансионным дефектом. Молекула фосгена приближалась к центру поры атомом кислорода и атомами хлора. Механизм взаимодействия молекулы фосгена с пористым полимером моделировался поэтапным приближением молекулы к слою ППАН с шагом 0,1 Å. В результате этого была построена зависимость — значение энергии от расстояния (рис. 2).

мера, образуя связи с атомами углерода. При ориентации молекулы атомами хлора также наблюдается образование химической связи между атомом углерода полимера и атомом хлора молекулы фосгена (рис. 3).

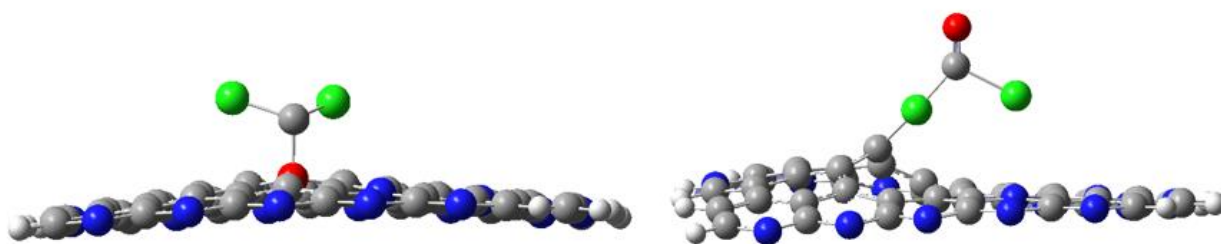


Рис. 3. Адсорбция молекулы фосгена на пористом ППАН

Далее был исследован механизм внедрения молекулы фосгена через боковую поверхность структуры двухслойного ППАН. Рассматривалось два способа внедрения молекулы фосгена в межплоскостное пространство полимера: 1 — параллельная ориентация, молекула параллельна плоскости слоя и внедрение проис-

ходит атомом кислорода; 2 — параллельная ориентация, молекула параллельна плоскости слоя и внедрение происходит атомами хлора. Процесс внедрения моделировался пошаговым приближением (шаг 0,1 Å) молекулы COCl_2 к фиктивному атому, расположенному между слоями. Расчеты внедрения молекулы COCl_2 при

внедрении атомом кислорода обнаружили наличие потенциального барьера высотой 0.74 эВ, который преодолевает молекула при проникновении в межслоевое пространство. Пик барьера находится на границе слоя. Попав в межплоскостное пространство, на расстоянии 1.9 Å от границы кластера молекула адсорбируется на одной из поверхностей монослоя ППАН. Для проникновения молекулы COCl_2 в ППАН при ее ориентации атомами хлора молекуле необходимо преодолеть потенциальный

барьер величиной 0.79 эВ. Пик барьера сдвинут от края слоя на 0.7 Å. На расстоянии 1.4 Å от границы кластера имеется энергетический минимум, который соответствует полному внедрению молекулы в межслоевое пространство. Оптимизация структуры в этом положении показывает, что молекула COCl_2 адсорбируется на поверхности ППАН. Атомы хлора молекулы фосгена адсорбируются на разных слоях полимера (рис. 4).

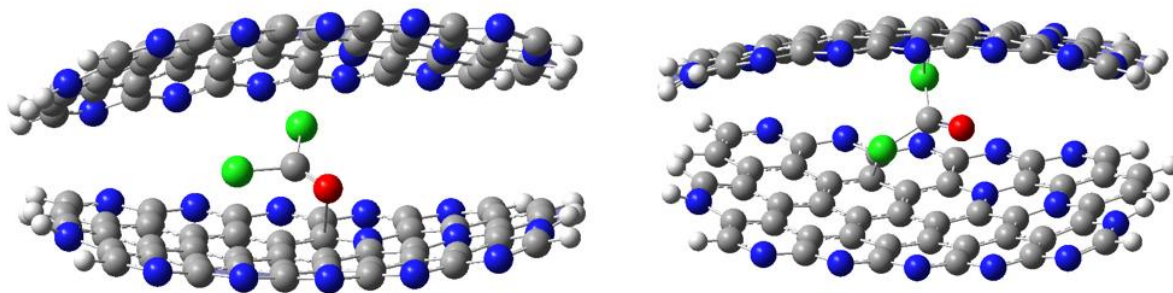


Рис. 4. Адсорбционный комплекс «ППАН – COCl_2 »

Сравнение результатов адсорбционных комплексов «ППАН – COCl_2 » с характеристиками «чистого» полимера показали следующее. Значения энергии нижней вакантной орбитали практически не зависят от наличия адсорбированной молекулы. Следует отметить некоторое увеличение значения энергии высшей заполненной молекулярной орбитали при присутствии фосгена в структуре, что приводит к увеличению запрещенной щели.

Заключение: Выполненные квантово-химические расчеты присоединения молекулы

COCl_2 к поверхности ППАН позволили установить, возможность получения адсорбционного комплекса «ППАН-молекула фосгена». Было установлено что наличие молекулы фосгена позволяет изменять физические свойства исследуемого материала, происходит увеличение ширины запрещенной зоны. Данное свойство позволяет нам рассматривать ППАН в качестве сенсора на обнаружения фосгена в атмосфере.

Библиографический список

1. Исследование механизмов токсического действия фосгена с учетом особенностей организации тканевых барьеров / П. Г. Толкач, В. А. Башарин, С. В. Чепур [и др.] // MEDLINE.RU. Российский биомедицинский журнал. – 2020. – Т. 21. – С. 730-741.
2. Федорова, Е. В. Химическое оружие в годы Первой мировой войны / Е. В. Федорова // Almanac of Young Science. – 2014. – № 1. – С. 29-30.
3. Давлетова, О. А. Структура и электронные характеристики пиролизованного полиакрилонитрила : специальность 05.27.01 "Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах": диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / Давлетова Олеся Александровна. – Волгоград, 2010. – 140 с.
4. Theoretical studies of the structure of the metal-carbon composites on the base of acrylonitrile nanopolymer / I.V. Zaporotskova, L.V. Kojitov, O.A. Davletova [et al.] // . – 2014. – Vol. 6, № 3. – P. 03035.

5. Simulation of pyrolysed polyacrylonitrile based composite with amorphising boron additives / O.A. Kakorina, I.V. Zaporotskova, I.A. Kakorin, L.V. Kozhitov // Journal of Physics: Conference Series: Applied Mathematics, Computational Science and Mechanics: Current Problems, Voronezh, 11-13 ноября 2019 года. Vol. 1479. – Voronezh: Institute of Physics Publishing, 2020. – P. 012131. – DOI 10.1088/1742-6596/1479/1/012131.

6. Pyrolyzed Polyacrylonitrile Based Composite with Amorphizing Silicon Additives / O. Kakorina, I. Zaporotskova, I. Kakorin [et al.] // Moscow Workshop on Electronic and Networking Technologies, MWENT 2020 – Proceedings, Moscow, 11-13 марта 2020 года. – Moscow, 2020. – P. 9067360. – DOI 10.1109/MWENT47943.2020.9067360.

DETECTION OF PHOSGENE IN THE ATMOSPHERE

I.A. Kakorin, *Student*
Volgograd State University
(Russia, Volgograd)

Abstract. *The paper presents theoretical studies of the processes of interaction of single-layer and double-layer pyrolyzed polyacrylonitrile with a phosgene molecule, as well as the physico-chemical properties of the obtained complexes using the MNDO quantum chemical method. The process of adsorption and interlayer introduction of the phosgene molecule has been studied.*

Keywords: *pyrolyzed polyacrylonitrile, phosgene, polymer matrix, interlayer penetration, MNDO method.*