

УДК 546.171.1:541.183

Р. Є. Хома^{1,2}, Н. М. Абрамова¹, С. А. Кіро¹, І. М. Книш¹¹Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини
МОН України та НАН України, вул. Преображенська 3, 65082, Одеса²Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082

ЗАХИСТ ОРГАНІВ ДИХАННЯ ВІД ДІЇ АМІАКУ

У статті розглянуто питання захисту органів дихання від токсичної дії аміаку. Детально обговорюються його фізико-хімічні властивості та токсикологічні характеристики; наведено аварійні гігієнічні регламенти та референтні рівні концентрації NH_3 у повітрі залежно від тяжкості можливих ефектів. Дослідження захисних характеристик розроблених імпрегнованих волокнистих хемосорбентів (ІВХС) у складі газопоглинального патрона респіратора «Клен-К1» проводили сухими та зволоженими зразками в динамічних умовах наближених до реальної експлуатації засобів захисту органів дихання. Показано, що вологість газоповітряної суміші грає вирішальну роль ефективності хемосорбції аміаку, вона активує захисні властивості ІВХС на основі лимонної кислоти, гліцерину та хлориду натрію. Наявність «вільної» води забезпечує більш повне «спрацьовування» зазначеного ІВХС по даному токсиканту.

Ключові слова: аміак, фізико-хімічні властивості, токсичність, хемосорбція.

В останній час в засобах масової інформації різного рівня (у тому числі закордонних) мусується можливість руйнування в результаті бойових дій різноманітних об'єктів інфраструктури для виробництва, зберігання та транспортування аварійно-хімічних небезпечних речовин (АХНР), що спричинить їх викиди в атмосферу; з цього приводу висловлюються і члени уряду України [1]. При цьому називаються АХНР (аміак і хлор) та надаються рекомендації щодо дій цивільного населення під час евакуації з зони хімічного ураження, зокрема використання в якості засобів індивідуального захисту органів дихання (ЗІЗОД) ватно-марлевих пов'язок.

Очевидно, інформування цивільного населення про можливі загрози – безперечна необхідність. Проте до змісту інформації, що озвучується або/і публікується, слід ставитись більш відповідально. Наприклад, хоча б, пояснити, чому аміак ІV класу небезпеки ($\text{ГДК}_{\text{р.з.}} = 20 \text{ мг/м}^3$ [2]) представляє велику небезпеку, у порівнянні із хлором, котрий відноситься до токсикантів ІІ класу небезпеки ($\text{ГДК}_{\text{р.з.}} = 1,0 \text{ мг/м}^3$ [2]).

По-перше, для захисту від дії бойових отруйних речовин (БОР) застосовуються коштовні ізолюючі засоби індивідуального захисту (ЗІЗ), котрими насамперед забезпечуються військовослужбовці і бійці спецпідрозділів, тобто такі ЗІЗ практично недоступні цивільному населенню. До речі, застосування БОР заборонено ще в 1997 році згідно з Конвенцією про хімічну зброю, до якої приєднались майже всі держави світу [3, 4].

По-друге, застосування ватно-марлевих пов'язок у якості ЗІЗОД – анахронізм. Розвинуті країни відмовились від схожих ЗІЗОД на початку 60-х років минулого століття, оскільки їх застосування створює лише ілюзію захисту. В умовах ж

надзвичайних ситуацій (НС) рівень забруднення повітря може перевищувати ГДК в десятки разів.

В даній статті подано результати досліджень співробітників ФХІЗНСІЛ МОН і НАН України, спрямованих на розробку доступних хемосорбентів основних газів (зокрема, NH_3) респіраторного призначення. Насамперед розглянемо питання щодо фізико-хімічних властивостей та токсикологічних характеристик аміаку.

Основність аміаку за Льюїсом

У межах концепції «жорстких» та «м'яких» кислот і основ (ЖМКО) Пірсона [6] аміак зазвичай розглядається як «жорстка» основа Льюїса. Енергія спорідненості до протону для NH_3 дорівнює $853,6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$; основність у газовій фазі – $819,0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ [7]. Існує кілька шкал льюїсівської основності (кислотності) [8]. В межах ЖМКО використовуються шкали електронегативності ($\chi = 2,9 \text{ eV}$) та жорсткості ($\eta = 7,9 \text{ eV}$) [7], основності по I_2 ($\rho K_{\text{ВІ2}} = 1,76$) [8], основності акцепторів водневого зв'язку ($\rho K_{\text{ВНХ}} = 1,74$) [9], основності дативного зв'язування [10] із BF_3 ($D^0 = 72,85 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ [11]), BCl_3 ($D^0 = 87,92 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ [12]); Li^+ -катионної ($\Delta G_{298}^0 = 126,36 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) [12], Na^+ -катионної ($\Delta G_{298}^0 = 77,82 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) [13], K^+ -катионної ($\Delta G_{298}^0 = 47,37 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) [15] та Ga^+ -катионної основності ($\Delta G_{298}^0 = 103,8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) [14]; ентальпійну шкалу утворення водневого зв'язку з 4-фторфенолом у CCl_4 ($\Delta H^0 = -31,49 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$; $\Delta S_{298}^0 = -53,1 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $\Delta G_{298}^0 = 15,65 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) або електронну енергію утворення водневого зв'язку, із H_2O у вакуумі ($\Delta E_{\text{el}} = -23,03 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) [15]; у рівнянні Драго оперують електростатичною ($E_A = 4,73$) та ковалентною ($C_A = 4,17$) складовою [16].

Фізико-хімічні властивості аміаку

Аміак – безбарвний газ із характерним різким запахом; легко зріджується через сильний водневий зв'язок між молекулами; рідина кипить при $-33,1 \text{ }^\circ\text{C}$ і замерзає, утворюючи білі кристали при $-77,7 \text{ }^\circ\text{C}$ [17].

Розчинність аміаку у воді надзвичайно велика – близько 1200 об'ємів (при $0 \text{ }^\circ\text{C}$) або 700 об'ємів (при $20 \text{ }^\circ\text{C}$) в об'ємі води [17]. Молекулярний комплекс $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ експериментально вивчений методами мікрохвильової та дальньої інфрачервоної спектроскопії [18, 19] та теоретично на рівні *ab initio* [20]. Дональдсоном [21] при дослідженні водних розчинів аміаку методами тензіометрії, капілярного підйому і *ab initio* вивчена будова, термодинаміка та кінетика утворення комплексів $\text{NH}_3(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 1, 2$; зроблено висновок про циклічну структуру $\text{NH}_3(\text{H}_2\text{O})_2$, де молекули пов'язані водневими зв'язками. Автори [22] зафіксували існування кластеру $\text{NH}_3(\text{H}_2\text{O})_4$, який є результатом перенесення одного протона від молекули води до молекули аміаку. Кластер $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_3\text{-OH}^-$ складається з трьох молекул води між двома протиіонами. Зазначені молекули води зв'язуються з трьома атомами водню амонійного катіону за допомогою водневих зв'язків $\text{N-H}\cdots\text{O}$, в яких вода виступає як акцептор [22]. У той же час, кожна молекула води утворює другий водневий зв'язок $\text{O-H}\cdots\text{O}$ з атомом кисню OH^- іону, який виступає у ролі акцептору. При кімнатній температурі розрахункові значення вільної енергії та ентальпії перенесення протону вода \rightarrow аміак складають $-109,9$ і $-104,2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, відповідно [23], що узгоджується з експериментальними даними.

Механізм розчинення аміаку у воді докладно описаний авторами [24–26] та може бути представлений наступними рівновагами



де $\text{NH}_{3(\text{g})}$, $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ – аміак у газовій фазі та розчинений у воді, відповідно.



Авторами [26] запропоновано рівняння:

$$H_{\text{NH}_3}^* = H_{\text{NH}_3} \left(1 + \frac{K_b}{[\text{OH}^-]} \right), \quad (4)$$

яке поєднує загальне розчинення NH_3 у воді (ефективну константу Генрі, $H_{\text{NH}_3}^*$), фізичне розчинення аміаку у воді (константу Генрі, H_{NH_3}), константу кислотно-основної дисоціації $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (K_b) та кислотність середовища. Водний розчин аміаку, так званий «гідроксид амонію», відноситься до асоційованих електролітів [27] слабкої сили ($\text{p}K_b = 4,76$ [28]); рівновага (3) сильно зміщена у бік гідрату аміаку.

Завдяки своїм електронодонорним властивостям молекули NH_3 можуть входити як ліганди до складу комплексних сполук [29].

Токсичність аміаку

Токсичні характеристики аміаку, як і будь-якої іншої сполуки, обумовлені його фізико-хімічними властивостями [30–32]. Аміак діє на слизові оболонки верхніх дихальних шляхів і очей. Інтоксикація аміаком відбувається у декілька стадій [33]. Спочатку порушення відбуваються у печінці. Ще до появи коми в печінці гальмуються процеси, пов'язані з енергозабезпеченням усіх тканин та клітин організму. Насамперед у печінці послаблюється глікоконнеогенез, потім знижується вміст кетонів тіл; у крові до 10-ї хвилини кетонів тіла ледь виявляються – виникає стан коми. Лише в цей час починають змінюватися біохімічні показники мозку. З початком судом різко зменшується вміст АТФ у мозку. Гостра інтоксикація аміаком прямо пов'язана з порушенням розподілу метаболітів у крові, печінці та мозку, зі зниженням тканинних рівнів АТФ та накопиченням лактату в тканинах, з порушенням аеробного гліколізу, тощо.

Небезпека інтоксикації аміаком існує на підприємствах різних галузей промисловості та прилеглих до них територій, включаючи виробництво добрив, вибухових речовин і азотної кислоти [17]. Аміак також використовується як основний газохолоджувач в холодильних установках. Різноманітність джерел виділення аміаку та масштаби використання холодильних установок і кількості задіяного персоналу робить видалення NH_3 з навколишнього повітря однією із найважливіших задач промислової і громадської гігієни.

При розробці хемосорбентів аміаку для спорядження протигазових елементів (ПГЕ) респіраторного призначення поряд зі значеннями його ГДК [2, 34] також, очевидно, необхідно враховувати інші його токсикологічні характеристики, представлені в табл. 1.

Таблиця 1
Аварійні гігієнічні регламенти та референтні концентрації аміаку [35, 36]

Table 1

Ammonia emergency hygiene regulations and reference levels [35, 36]

Аварійні референтні концентрації (мг/м ³)			
		TEEL0	17,38
ERPG1	17,4	TEEL1	20,86
ERPG2	104,3	TEEL2	111,25
ERPG3	521,5	TEEL3	764,83
Рівні гострої інгаляційної експозиції (мг/м ³)			
Час, хв	AEGL1	AEGL2	AEGL3
10	21,0	153,0	1877,3
30	21,0	153,0	1112,5
60	21,0	111,3	764,8
240	21,0	76,5	382,4
480	21,0	76,5	271,2

Залежно від важкості можливих ефектів виділяють такі різновиди референтних (безпечних) концентрацій для гострих впливів: 0-а група – суб’єктивні, швидко оборотні ефекти, що включають рефлекторні реакції; 1-а – легкі, швидко оборотні шкідливі ефекти, що не змінюють звичайну активність і не вимагають застосування лікарських препаратів; 2-а – важкі ефекти, що порушують функції органів та/або утруднюють дії щодо самопорятунку та потребують медичного втручання; 3-я група за ступенем тяжкості ефектів – ефекти, що загрожують життю та здоров’ю населення [37].

При виборі ЗІЗОД користувачами, що знаходяться в умовах аварійного 30-хвилинного виробничого впливу, використовується рівень, безпосередньо небезпечний для життя та/або здоров’я (IDLH), який встановлюється Національним інститутом професійної безпеки та здоров’я (NIOSH) [38, 39]. В умовах, коли концентрація токсиканту в забрудненні вище за IDLH, рекомендується використовувати ізолюючі ЗІЗОД з примусовою подачею очищеного повітря.

Для оцінки ризику в аварійних умовах використовуються також референтні концентрації 2-го рівня. Такі концентрації встановлені Агентством з охорони навколишнього середовища США (AEGL – рекомендований допустимий рівень гострого інгаляційного впливу), Американською асоціацією промислових гігієністів (ERPG – рекомендований рівень одногодинного впливу для планування робіт, що

проводяться при аварійних ситуаціях) та Міністерством енергетики США (TEEL – прогнозовані часові межі аварійного впливу) [36, 40]. Слід зазначити, що для NH_3 значення ERPG1, AEG1, TEEL1 та ПДК_{р.з.} (20 мг/м³) можна порівняти.

Очевидно, під час евакуації цивільного населення з зони хімічного ураження поряд з вище згаданими показниками токсичності (ПДК_{р.з.}) слід враховувати AEG12 – як допустимий вміст токсиканта в підмасковому просторі.

РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРОБКИ ХЕМОСОРБЕНТУ АМІАКУ

Найбільш поширеним сорбентом для спорядження газопоглинальних патронів респіраторів і промислових протигазів є активоване вугілля (АВ) різного походження (вугільне, деревне та кокосове) через його високу площу питомої поверхні (в діапазоні 500–1500 м²/г) і пористість. Якщо АВ не модифіковано хімічно активними сполуками, то воно не має високої хімічної селективності (фізична сорбція) щодо аміаку. Крім того при значній вологості і температурі повітря сорбційна здатність АВ зменшується і можлива десорбція аміаку так, як шар сорбенту продувається повітрям [41]. Для підсилення хімічної селективності щодо аміаку АВ просочують солями d-металів і сорбція відбувається за рахунок утворення комплексних сполук між катіонами вказаних металів і аміаком [42].

Альтернативою вугільним гранульованим сорбентам для спорядження газопоглинаючих патронів легких респіраторів є іонообмінні волокнисті матеріали [43] або імпрегновані волокнисті хемосорбенти (ІВХС) [44], які поглинають аміак за рахунок реакцій соле- або комплексоутворення. Волокна діаметром 10–30 мкм забезпечують рівнодоступність всієї поверхні та на відміну від гранульованого АВ, газопоглинальні патрони споряджені ІВМ або ІВХС мають значно менші масу (в 3–5 разів) і опір диханню. Для отримання ІВХС основних газів (зокрема, аміаку) здійснюють просочування волокнистих носіїв (ВН) різної природи водними розчинами двох- та багатоосновних кислот або солей 3d-металів. Поліпшення захисних характеристик ІВХС як кислих, так і основних газів здійснюють шляхом додавання до їх складу різних модифікуючих добавок [45].

В даній роботі для отримання ІВХС взято за основу водний розчин [46] широко доступної практично нетоксичної лимонної кислоти (СА), що використовується в харчовій та фармацевтичній промисловості [47].

Методика експерименту. В якості волокнистого носія (ВН) нами було вибрано неткане голкопробивне сорбційно-фільтруюче полотно СФМ-ОЦ (ТУ У33.1–01530125–015:2007) товщиною 4 мм та поверхневою густиною 300 г/м². Просочуючі розчини готували на основі моногідрату лимонної кислоти кваліфікації «хч»; як модифікатори використовували гліцерин (ГІ) «фармакопейний» та хлорид натрію «чда». Просочування ВН водними розчинами здійснювали із розрахунку 1,0 л розчину на 1,0 м² носія. Зразки сушили на повітрі 20–25 хв.

Дослідження сорбційних характеристик ІВХС у складі газопоглинального патрону (П) респіратору «Клен-К1» [48] (d = 7,9 см; число шарів – 6) проводили сухими та зволженими зразками в динамічних умовах, наближених до реальної експлуатації ЗІЗОД: концентрація NH_3 в ГПС – 700 ± 30 мг/м³ (35 ГДК) [49], відносна вологість ГПС $\varphi = 0 \div 72\%$ (лінійна швидкість потоку ГПС – 5,1 см/с). Для вимірювання вхідної і проскокової концентрації аміаку використовували калібро-

ваний на NH_3 газоаналізатор безперервної дії «Коліон-1В» з фотоіонізаційним детектором.

Вміст *СА* в зразках ІВХС та ступінь їх «спрацьовування» по NH_3 контролювали алкаліметричним титруванням (титрант – водний розчин 0,5 М NaOH з кондуктометричним детектуванням), подібно [50].

Мікроскопічні дослідження морфології зразків ІВХС проводилися методом сканівної електронної мікроскопії (SEM) на мікроскопі Tescan Mira 3 LMU (Tescan, Чехія). Дослідження мікоморфології отриманих ІВХС проводили шляхом сканування їхньої поверхні для повітряно-сухих зразків, нанесених на графітовий скотч в режимі вторинних електронів (SEI).

При захисну ефективність ІВХС у складі ГП респіратора «Клен-К1» судили за часом захисної дії, який фіксували в той момент, коли концентрація NH_3 за ГП сягала 20 мг/м^3 ($\tau_{ГДК}$).

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

На першому етапі досліджень було встановлено, що сорбційна здатність щодо аміаку вибраного ВН практично дорівнює нулю; проведено удосконалення вже існуючої рецептури [37] приготування розчинів для просочення голкопробивного ВН. Дослідним шляхом виявлено, що для того, щоб захисні характеристики ГП задовольняли умовам [49] ($\tau_{ГДК} \geq 50$ хв у зазначених вище умовах) концентрація *СА* у просочуючому розчині повинна становити не менше 40%.

Згідно даним електронної мікроскопії (рис. 1) зразку ІВХС-40СА (отриманого шляхом просочування водним 40,0% розчином *СА*) кристали *СА* нерівномірно

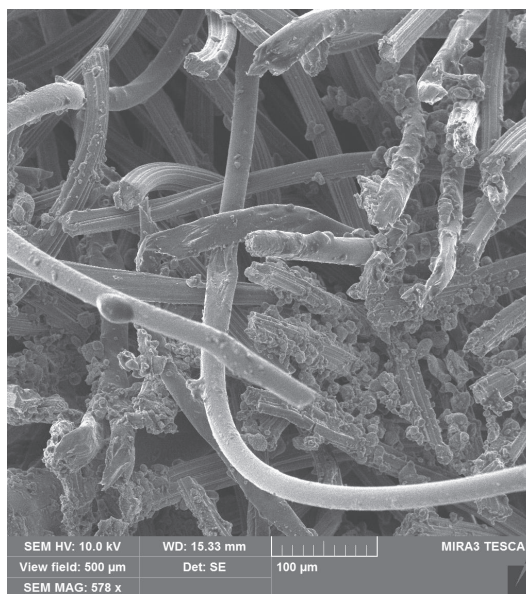


Рис. 1. СЕМ-зображення ІВХС-40СА.

Fig. 1. SEM image of IFCS-40CA.

розташовуються на поверхні волокон носія, утворюючи скупчення у міжволоконному просторі. Для досягнення рівномірного розподілу *CA* на поверхні волокон та підвищення адгезії до складу просочуючого розчину було додано *Gl* та хлорид натрію, подібно [44, 45]. Встановлено, що оптимальний склад вказаного розчину: 40,0% $C_3H_5O(COOH)_3$, 3,3% $C_3H_5(OH)_3$ та 1,0% $NaCl$, за допомогою якого були виготовлені зразки *IBXC-CA-Gl-NaCl*, захисні властивості яких щодо NH_3 в подальшому були дослідженні у складі ГП.

Згідно даним рис. 2, при спрацьовуванні по NH_3 зразків *IBXC-CA-Gl-NaCl* відбувається збільшення їх маси, яка в декілька раз вища, ніж маса хемосорбованого аміаку. Залежність вказаних величин описується рівнянням (5):

$$\Delta m_{IBXC} = 12,17 \cdot m(NH_3) - 0,1907; R^2 = 0,9928; n = 12. \quad (5)$$

Очевидно, описане вище пов'язано із гідратацією продукту хемосорбції – дигідрокитрату амонію ($v(CA): v(NH_3) = 1,0: 1,0$). Маса сорбованої води визначається рівнянням виду:

$$m(H_2O) = \Delta m_{IBXC} - m(NH_3). \quad (6)$$

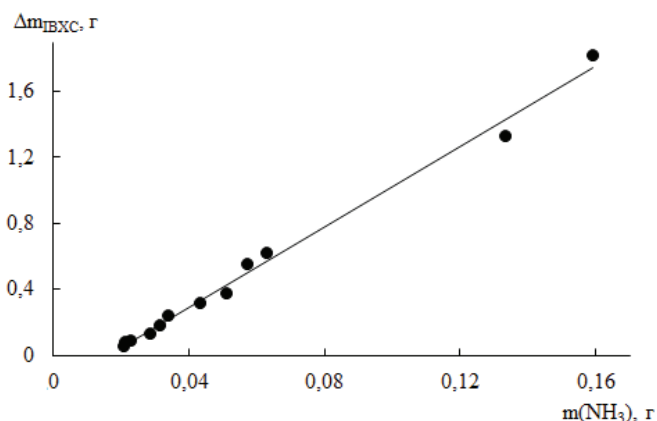


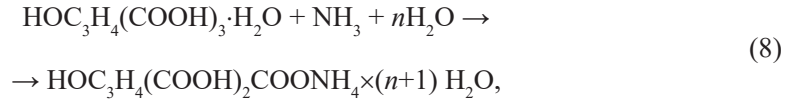
Рис. 2. Взаємозв'язок маси поглинутого NH_3 із збільшення маси *IBXC-CA-Gl-NaCl* під час його «спрацьовування».

Fig. 2. Correlation between the absorbed NH_3 mass and *IFCS-CA-Gl-NaCl* mass during its «response».

Шляхом обробки рівнянь (5) та (6) отримано рівняння, яке описує зв'язок між кількостями хемосорбованого аміаку та поглинутої води за рахунок гідратації продукту хемосорбції.

$$v(H_2O) = 10,171 \cdot v(NH_3) - 0,009; R^2 = 0,9928; n = 12. \quad (7)$$

Таким чином, в результаті хемосорбції NH_3 зразками *IBXC-CA-Gl-NaCl* утворюються гідрати дигідрокитрату амонію:



Із рівняння (7) видно, що $\nu(\text{H}_2\text{O}) = 10$ при $\nu(\text{NH}_3) = 1$ моль; $\text{НОС}_3\text{Н}_4(\text{COOH})_2\text{COONH}_4 \times 11\text{Н}_2\text{О}$ – кінцевий продукт хемосорбції NH_3 зразками ІВХС–СА-ГІ-НаСІ.

Згідно отриманим даним (рис. 3), відносне збільшення маси зразків досліджуваного ІВХС ($\Delta m/m_0, \%$) супроводжується зростанням ступеня його «спрацьовування» щодо аміаку ($\eta_{\text{ІВХС}}, \%$). Вказана залежність описується рівнянням (9).

$$\eta_{\text{ІВХС}} = -0,047 \times (\Delta m/m_0)^2 + 4,00 \times \Delta m/m_0 + 9,43; R^2 = 0,9877 \quad (9)$$

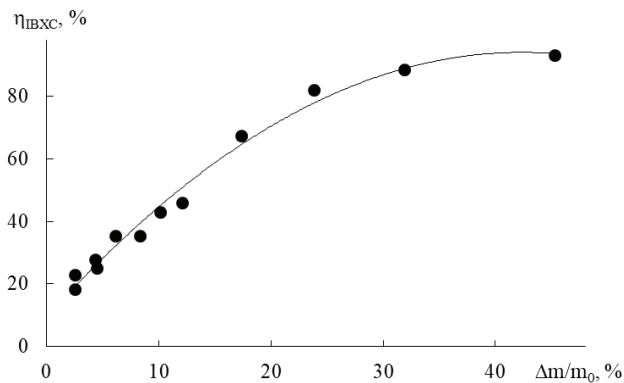


Рис. 3. Взаємозв'язок відносного збільшення маси ІВХС із ступенем його «спрацьовування» за NH_3 .

Fig. 3. Correlation between the relative increase in IFCS mass and its «response» to NH_3 degrees.

На рис. 4 динамічні криві хемосорбції аміаку ГП, спорядженого дисками з ІВХС–СА-ГІ-НаСІ. Як видно, зі збільшенням вологості ГПС у діапазоні 0–72% вид кривих змінюється – з'являються ділянки, де проскокова концентрація NH_3 дорівнює нулю, та їх тривалість зростає. При відносній вологості $\text{RH} \geq 52\%$ досліджуваний ГП забезпечує концентрацію токсиканту в підмасковому просторі на рівні, що не перевищує АЕГЛ2 (60 хв). Залежність часу захисної дії $\tau_{\text{ГДК}}$ (час, протягом якого забезпечується очищення ГПС від аміаку до $\text{ГДК}_{\text{р.з.}}$) від вологості ГПС показано на рис. 5.

Мінімальне значення $\tau_{\text{ГДК}} \sim 3$ хв при $\text{RH} = 0\%$ свідчить про відсутність сорбції аміаку попередньо висушеними зразками ІВХС в умовах сухої ГПС. Зі збільшенням вологості ГПС $\tau_{\text{ГДК}}$ значно зростає, але лише при $\text{RH} \geq 47\%$ перевищує нормовані вимоги для протигазових фільтрів класу К1. Тобто вологість ГПС активує захисні властивості ІВХС, а необхідною умовою хемосорбції аміаку є наявність «вільної» води на його поверхні, подібно [44]. На рис. 6 показано пошарове відносне збільшення маси зразків ІВХС–СА-ГІ-НаСІ (по відношенню до початкової)

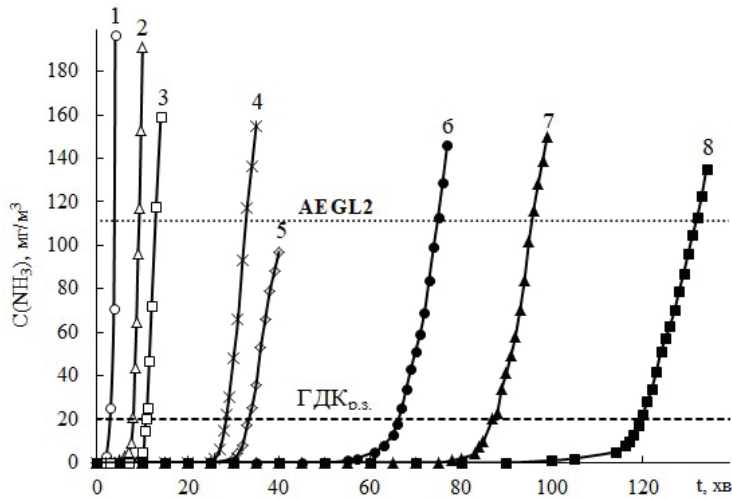


Рис. 4. Залежності проскокової концентрації аміаку для ГП, спорядженого дисками з ІВХС–СА-GI-NaCl, від часу фільтрування при різній вологості (RH) ГПС, $C_{ax} = 700 \pm 30$ мг/м³. RH,%: 0 (1); 15 (2); 20 (3); 35 (4); 40 (5); 52 (6); 63 (7); 72 (8).

Fig. 4. Dependence of the slip-through ammonia concentration for the GP equipped with disks with IVHCS-CA-GI-NaCl, on the time of filtration at different humidity (RH) of the GPS, $C_{in} = 700 \pm 30$ mg/m³. RH,%: 0 (1); 15 (2); 20 (3); 35 (4); 40 (5); 52 (6); 63 (7); 72 (8).

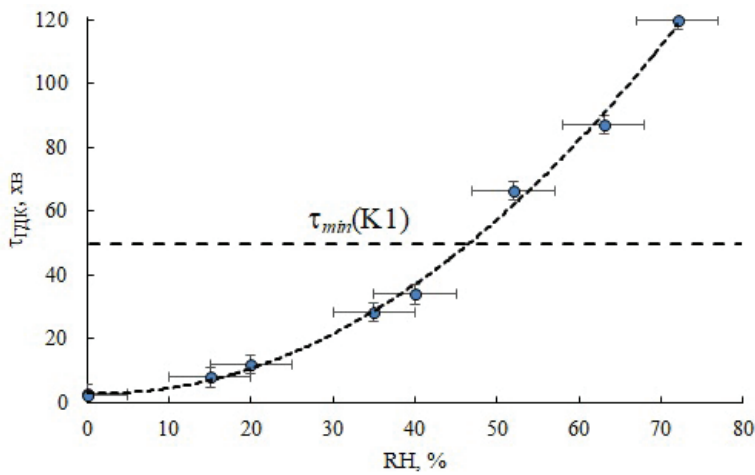


Рис. 5. Залежність часу захисної дії ($\tau_{ГДК}$) від вологості ГПС, горизонтальна лінія – мінімальний час захисної дії протигазових фільтрів класу К1(аміак).

Fig. 5. Dependence of the protective action time (τ_{TVL}) on the GAM humidity, the horizontal line is the minimum protective action time of gas filters of class K1 (ammonia).

під час «спрацювання» по досліджуваному токсиканту. Враховуючи дані, наведені на рис. 6, і відмічені вище кореляції слід відмітити таке. Ступінь спрацювання зразків ІВХС–СА–ГІ–NaCl по NH₃ (захисна ефективність) зменшується в напрямку течії ГПС, так як зменшується кількість «вільної» води, що присутній у кожному наступному шару.

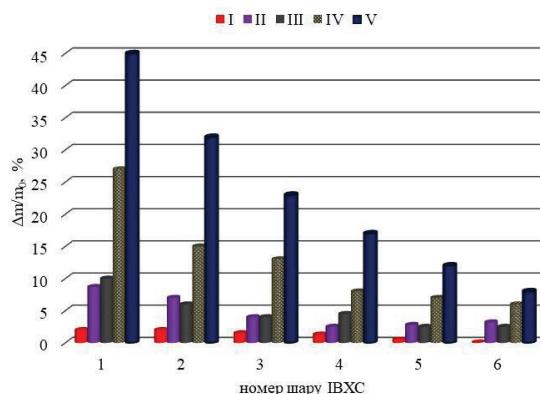


Рис. 6. Відносне збільшення маси зразків ІВХС–СА–ГІ–NaCl під час хемосорбції аміаку. RH,%: 20 (I); 35 (II); 40 (III); 52 (IV); 72 (V).

Fig. 6. Relative increase in IVCS-CA-GI-NaCl discs mass during ammonia chemisorption. RH,%: 20 (I); 35 (II); 40 (III); 52 (IV); 72 (V).

Слід також відзначити, що на відміну від модифікованого АВ, при використанні ІВХС–СА–ГІ–NaCl відсутня конкуренція між адсорбцією молекул води та аміаку; навпаки, вологість ІВХС сприяє хемосорбції аміаку. Тому для підвищення ефективності хемосорбції аміаку достатнє попереднє зволоження ІВХС–СА–ГІ–NaCl перед спорядженням газопоглинального патрона за рахунок вологості атмосферного повітря, наприклад, шляхом знаходження зразків ІВХС–СА–ГІ–NaCl у атмосферному повітрі з RH = 45% протягом 1 години. При цьому маса зразків ІВХС–СА–ГІ–NaCl за рахунок сорбції вологи атмосферного повітря збільшилась на 8,5%. Результати визначення часу захисної дії ($\tau_{ГДК}^*$) газопоглинального патрона, спорядженого попередньо зволеними зразками ІВХС–СА–ГІ–NaCl представлені в табл. 2.

Таблиця 2

Вплив попереднього зволоження зразків ІВХС–СА–ГІ–NaCl на їх захисну ефективність

Table 2

IVCS-CA-GI-NaCl samples preliminary moistening influence on their protective efficiency

Вологість ГПС, %	Попередньо зволожений ІВХС	Попередньо висушений ІВХС	$\tau_{ГДК}^* / \tau_{ГДК}$
	$\tau_{ГДК}^*$, хв	$\tau_{ГДК}$, хв	
35	52	28	1,9
40	76	34	2,2

Згідно отриманим даним (табл. 2), попереднє зволоження ІВХС–СА–ГІ–NaCl суттєво (~2 рази) збільшує час захисної дії ГП.

Отже ГП, споряджені розробленими зразками ІVCS–СА–ГІ–NaCl, забезпечують нормовані вимоги для протигазових фільтрів класу К1 (аміак) при вологості вдихуваного повітря $\geq 30\%$. Наявність «вільної» води забезпечує більш повне «спрацьовування» вказаного хемосорбенту по даному токсиканту.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Міндовкілья* порівняло забруднення повітря через війну з роком роботи металургійного підприємства. 01.05.2022. URL: <https://www.ukrinform.ua/rubric-ato/>
2. Наказ МОЗ України «Про затвердження гігієнічних регламентів допустимого вмісту хімічних і біологічних речовин у повітрі робочої зони» № 1596 від 14.07.2020
3. *Abu-Qare A.W., Abou-Donia M.B.* Sarin: health effects, metabolism, and methods of analysis. // *Food Chem. Toxicol.* – 2002. – Vol. 40, N10. – P. 1327–1333. [https://doi.org/10.1016/S0278-6915\(02\)00079-0](https://doi.org/10.1016/S0278-6915(02)00079-0)
4. *Chemical Weapons Convention.* Organization for the prohibition of Chemical Weapons. URL: <https://www.opcw.org/chemical-weapons-convention>
5. *Pearson R. G.* Hard and soft acids and bases – the evolution of a chemical concept // *Coord. Chem. Rev.* – 1990. – Vol. 100. – P. 403–425. [http://dx.doi.org/10.1016/0010-8545\(90\)85016-L](http://dx.doi.org/10.1016/0010-8545(90)85016-L)
6. *Hunter E.P.L., Lias S. G.* Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Aupdate // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1998. – Vol. 27, N3. – P. 413–656. <http://dx.doi.org/10.1063/1.556018>
7. *Laurence C., Gal J.-F.* Lewis Basicity and Affinity Scales: Data and Measurement. John Wiley & Sons Ltd, 2010. – 476 p. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470681909>
8. *Laurence C., Graton J., Berthelot M., El Ghomari M.J.* The Diiodine Basicity Scale: Toward a General Halogen-Bond Basicity Scale. // *Chem. Eur. J.* – 2011. – Vol. 17, N37. – P. 10431–10444. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201101071>
9. *Green A.J., Popelier P.L.A.* Theoretical Prediction of Hydrogen-Bond Basicity pK_{BH} Using Quantum Chemical Topology Descriptors. // *J. Chem. Inf. Model.* – 2014. – Vol. 54, N2. – P. 553–561. <https://doi.org/10.1021/ci400657c>
10. *Tao F.F., Bernasek S.L.* Dative Bonding of Organic Molecules. In book: *Functionalization of Semiconductor Surfaces (Tao/Semiconductor Surfaces)*. – 2012. – P. 193–231. <https://doi.org/10.1002/9781118199770.ch8>
11. *Jonas V., Frenking G., Reetz M. T.* Comparative Theoretical Study of Lewis Acid-Base Complexes of BH_3 , BF_3 , BCl_3 , AlCl_3 , and SO_2 . // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – Vol. 116, N19. – P. 8741–8753. <https://doi.org/10.1021/ja00098a037>
12. *Jover J., Bosque R., Sales J.* Determination of Lithium Cation Basicity from Molecular Structure. // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* – 2004. – Vol. 44, N5. – P. 1727–1736. <https://doi.org/10.1021/ci0498362>
13. *Burk P., Sults M.-L., Tammiku-Taul J.* Comparative calculations of alkali metal cation basicities of some Lewis bases. // *Proc. Estonian Acad. Sci., Chem.* – 2007. – Vol. 56, N3. – P. 107–121. <https://doi.org/10.3176/chem.2007.3.01>
14. *Brea O., M6 O., Y6ñez M.* Ga^+ Basicity and Affinity Scales Based on High-Level Ab Initio Calculations. // *Chem. Phys. Chem.* – 2015. – Vol. 16, N15. – P. 3206–3213. <https://doi.org/10.1002/cphc.201500574>
15. *Graton J., Berthelot M., Besseau F., Laurence C.* An Enthalpic Scale of Hydrogen-Bond Basicity. 3. Ammonia, Primary, Secondary, and Tertiary Amines. // *J. Org. Chem.* – 2005. – Vol. 70, N20. – P. 7892–7901. <https://doi.org/10.1021/jo050535g>
16. *V6gel G.C., Drago R.S.* The ECW Model // *J. Chem. Educ.* – 1996. – Vol. 73, N8. – P. 701–707. <http://dx.doi.org/10.1021/ed073p701>
17. *Appl M.* Ammonia 1. Introduction. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. – 2012. – Vol. 3. – P. 107–137. http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a02_143.pub3
18. *Herbine P., Hu T.A., Johnson G., Dyke T.R.* The structure of $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$ and free internal rotation effects. // *J. Chem. Phys.* – 1990. – Vol. 93, N8. – P. 5485–5495. <https://doi.org/10.1063/1.459618>
19. *Stockman P.A., Bumgarner R.E., Suzuki S., Blake G.A.* Microwave and tunable far-infrared laser spectroscopy of the ammonia–water dimer // *J. Chem. Phys.* – 1992. – Vol. 96, N4. – P. 2496–2510. <https://doi.org/10.1063/1.462054>
20. *Sadlej J., Moszynski R., Dobrowolski C. Cz., Mazurek A.P.* Structure and Energetics of the Weakly Bound $\text{NH}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$ Complex. // *J. Phys. Chem. A.* – 1999. – Vol. 103, N42. – P. 8528–8536. <https://doi.org/10.1021/jp991581l>

21. Donaldson D.J. Adsorption of Atmospheric Gases at the Air–Water Interface. I. NH₃ // J. Phys. Chem. A.– 1999.– Vol. 103, N1.– P. 62–70. <https://doi.org/10.1021/jp9833247>
22. Lee C., Fitzgerald G., Planas M., Novoa J.J. Ionization of Bases in Water: Structure and Stability of the NH₄⁺·OH⁻ Ionic Forms in Ammonia–Water Clusters. // J. Phys. Chem.– 1996.– Vol. 100, N18.– P. 7398–7404. <https://doi.org/10.1021/jp953360v>
23. Malloum A., Conradie J. Water-ammonia and water-acetonitrile proton transfer free energy // J. Mol. Liq.– 2020.– Vol. 318.– An 114300. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114300>
24. Rizvi S.S.H., Heidemann R.A. Vapor-liquid equilibria in the ammonia-water system. // J. Chem. Eng. Data.– 1987.– Vol. 32, N2.– P. 183–191. <https://doi.org/10.1021/je00048a017>
25. Smolen T.M., Manley D.B., Poling B.E. Vapor-liquid equilibrium data for the ammonia-water system and its description with a modified cubic equation of state. // J. Chem. Eng. Data.– 1991.– Vol. 36, N2.– P. 202–208. <https://doi.org/10.1021/je00002a017>
26. Shi Q., Davidovits P., Jayne J.T., Worsnop D.R., Kolb C.E. Uptake of Gas-Phase Ammonia. 1. Uptake by Aqueous Surfaces as a Function of pH. // J. Phys. Chem. A.– 1999.– Vol. 103, N44.– P. 8812–8823. <https://doi.org/10.1021/jp991696p>
27. Щербаків В.В., Артемкіна Ю.М., Понамарєва Т.Н., Кириллов А.Д. Электропроводность системы аммиак – вода. // Журн. неорган. химии.– 2009.– Т. 54, № 2.– С. 321–323.
28. Горюновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник химика. К.: Наукова думка, 1974.– 991 с.
29. House D.A. Ammonia & N-Donor Ligands. // Encyclopedia of Inorganic Chemistry.– Wiley, 2006.– 27 p. <https://doi.org/10.1002/0470862106.ia009>
30. Тепікіна Л.А. Научно-методические основы ускоренной оценки токсичности и опасности веществ, загрязняющих атмосферный воздух. Авт. дисс. ... докт. мед.наук. 04.00.07. Москва, 2007.– 41 с.
31. Раевский О.А., Модина Е.А., Раевская О.Е. Компьютерные модели взаимосвязи структуры органических соединений и их ингаляционной токсичности. // Хим.-фарм. журн.– 2011.– Т. 45, № 3.– С. 36–40.
32. Трушков В.Ф., Перминов К.А., Сапожнікова В.В., Ігнатова О.Л. Оценка взаимосвязи свойств химических соединений и их токсичности для единого гигиенического нормирования химических веществ // Гигиена и санитария.– 2013.– № 2.– С. 87–90.
33. Косенко Е.А. Внутриклеточные механизмы токсичности аммиака. Дисс. ... докт. биол. наук. 03.00.04. Пущино, 1999.– 218 с.
34. ДСП-201–97. Державні санітарні правила охорони атмосферного повітря населених місць (від забруднення хімічними та біологічними речовинами). МОЗ України N201 від 09.07.1997.
35. Аммиак. <http://www.rihtop.ru/diagnoseassistant/Substance.aspx?id=98>
36. Acute Exposure Guideline Levels for Selected Airborne Chemicals. Vol. 6. National Research Council (US). Committee on Acute Exposure Guideline Levels. Washington: National Academies Press, 2008.– 318 p. <https://doi.org/10.17226/12018>
37. Скворцова Н.С. Характеристика риска для здоровья населения при кратковременном и хроническом воздействии химических веществ, загрязняющих атмосферный воздух г. Москвы. Авт. ... канд. мед. наук. 14.00.07 – Гигиена. Москва, 2004. 24 с.
38. Бородин А.Е. Эколого-географические основы оценки риска здоровью населения староосвоенных регионов (на примере Ярославской области). Дисс. ... канд. геогр. наук, 25.00.36, 25.00.24. Ярославль, 2017.– 275 с.
39. Kapstov V.A., Chirkin A.V. Requirements to respiratory protection for workers (World practices reviewed). // Health Risk Anal.– 2020.– N4.– P. 188–195. <https://doi.org/10.21668/health.risk/2020.4.21.eng>
40. Craig D.K., Davis J.S., Hansen D.J., Petrocchi A.J., Powell T.J., Tuccinardi T.E. Derivation of temporary emergency exposure limits (TEELs). // J. Appl. Toxicol.– 2000.– Vol. 20, N1.– P. 11–20. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1263\(200001/02\)20:1<11::AID-JAT622>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1263(200001/02)20:1<11::AID-JAT622>3.0.CO;2-Q)
41. Bandoz T.J. Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation. Elsevier, Oxford, 2006.– P. 475–528.
42. Bandoz T.J., Petit C. On the reactive adsorption of ammonia on activated carbons modified by impregnation with inorganic compounds. // J. Colloid Interface Sci.– 2009.– Vol. 338, N2.– P. 329–345. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.06.039>
43. Ennan A.A.-A., Dlubovskii R. M., Khoma R. E. Non-woven ion-exchange fibrous materials in air sanitary cleaning. // Укр. хім. журн.– 2021.– Т. 87, № 7.– С. 11–32. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.87.07.2021.11-32>
44. Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Захаренко Ю.С., Беньковська Т.С., Книш І.М. Моно- та біфункціональні імпрегновані волокнисті хемосорбенти респіраторного призначення. // Вісник ОНУ. Хімія.– 2022.– Т. 27, № 1.– С. 6–36. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.4\(80\).248297](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.4(80).248297)
45. Эннан А.А., Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.Н., Михайлова Т.В. Влияние модифицирующих добавок на хемосорбцию оксида серы(IV) волокнистым материалом, импрегни-

- рованным полиэтиленполиамином. // Вісник ОНУ. Хімія.– 2020.– Т. 25, № 4.– С. 56–73. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216927](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216927)
46. Эннан А.А., Байденко В.И., Захаренко Ю.С., Гальбрайт Л.С., Лишевская М.О., Захаренко В.Н. Импрегнированные сорбционно-активные волокнистые материалы // Тр. 1-й Междунар. науч.-практ. конф. «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в свароч. производстве» (г. Одесса, 11–13 сентября 2002 г.).– Одесса: Астропринт, 2002.– С. 422–431.
47. *Apelblat A.* Citric acid. Springer, 2014.– 357 p.
48. ТУ У 32.9-01530125-007:2022. Респіратори «Клен»
49. ДСТУ EN14387:2017 (EN14387:2004 + A1:2008, IDT). Засоби індивідуального захисту органів дихання. Фільтри протигазові та фільтри скомбіновані. Вимоги, випробування, маркування. К.: ДП «УкрНДНЦ», 2018.
50. ДСТУ ГОСТ 908:2006 (ГОСТ 908-2004, IDT). Кислота лимонна моногідрат харчова. Технічні умови. К.: ДП «УкрНДНЦ», 2007.

Стаття надійшла до редакції 12.08.2022

R. E. Khoma^{1,2}, N. N. Abramova¹, S. A. Kiro, I. M. Knish¹

¹Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection, Preobrazhenskaya str., 3, Odessa, 65082, Ukraine; eksvar@ukr.net

²Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryanskaya str., 2, Odessa, 65082, Ukraine; rek@onu.edu.ua

RESPIRATORY ORGANS PROTECTION FROM THE AMMONIA ACTION

The article deals with the issues of protection of the respiratory organs from the toxic effects of ammonia, based on the research of employees of the Physical-chemical institute for environment and human protection of MES OF Ukraine and NAS of Ukraine. The physicochemical properties of ammonia and its toxicological characteristics are discussed in detail. Emergency hygienic regulations and reference levels of its concentration in the air are given, depending on the severity of possible effects.

Activated carbon, the most widely used for equipping gas-absorbing cartridges of respirators and industrial gas masks, does not have the ability to selectively absorb ammonia without treatment with chemically active compounds. To enhance selectivity, activated carbon is infiltrated with d-metal salts and organic polybasic acids. An alternative to granular charcoal sorbents are ion-exchange fibrous materials or impregnated fibrous chemisorbents (IFCS), which have a significantly lower weight and breathing resistance. Impregnation was carried out with solutions of citric acid, and glycerol, sodium chloride, and ethanol were used as modifiers to achieve a uniform distribution of citric acid on the surface of the fibers and increase adhesion to them. The study of the sorption characteristics of IFCS as part of the gas-absorbing cartridge of the «Klen-K1» respirator was carried out with dry and moistened samples under dynamic conditions close to the actual operation of respiratory protection equipment: NH₃ concentration in the gas-air mixture 700 mg/m³ (35 TVL), relative humidity φ = 0 ÷ 72%, linear flow rate – 5,1 sm/s. It is shown that the humidity of the gas-air mixture plays a decisive role in the efficiency of ammonia sorption, it activates the protective properties of IFCS. It has been established that gas-absorbing cartridges equipped with the developed samples of IFCS impregnated with a 40.0% solution of citric acid with the addition of 3.3% glycerol and 1.0% sodium chloride provide the normalized requirements for class K1 gas filters (ammonia) with humidity of the inhaled air ≥ 30%. The presence of «free» water provides a more complete «activation» of the specified chemisorbent for this toxicant.

Keywords: ammonia, physical-chemical properties, toxicity, chemisorption.

REFERENCES

1. *The Ministry of Environment compared air pollution due to the war to a year of operation of a metallurgical enterprise*. 01.05.2022. URL: <https://www.ukrinform.ua/rubric-ato/> (in Ukrainian)
2. *The Law of Ukraine «On Ensuring Sanitary and Epidemic Safety of the Population»* N1596 of 14.07.2020 (in Ukrainian)
3. Abu-Qare A.W., Abou-Donia M.B. *Sarin: health effects, metabolism, and methods of analysis*. Food Chem. Toxicol., 2002, vol. 40, no 10, pp. 1327–1333. [https://doi.org/10.1016/S0278-6915\(02\)00079-0](https://doi.org/10.1016/S0278-6915(02)00079-0)
4. *Chemical Weapons Convention*. Organization for the prohibition of Chemical Weapons. URL: <https://www.opcw.org/chemical-weapons-convention>
5. Pearson R.G. *Hard and soft acids and bases – the evolution of a chemical concept*. Coord. Chem. Rev., 1990, vol. 100, pp. 403–425. [http://dx.doi.org/10.1016/0010-8545\(90\)85016-L](http://dx.doi.org/10.1016/0010-8545(90)85016-L)
6. Hunter E.P.L., Lias S.G. *Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Aupdate*. J. Phys. Chem. Ref. Data., 1998, vol. 27, no 3, pp. 413–656. <http://dx.doi.org/10.1063/1.556018>
7. Laurence C., Gal J.-F. *Lewis Basicity and Affinity Scales: Data and Measurement*. John Wiley & Sons Ltd, 2010, 476 p. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470681909>
8. Laurence C., Graton J., Berthelot M., El Ghomari M.J. *The Diiodine Basicity Scale: Toward a General Halogen-Bond Basicity Scale*. Chem. Eur. J., 2011, vol. 17, no 37, pp. 10431–10444. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201101071>
9. Green A.J., Popelier P.L.A. *Theoretical Prediction of Hydrogen-Bond Basicity pK_{BHX} Using Quantum Chemical Topology Descriptors*. J. Chem. Inf. Model., 2014, vol. 54, no 2, pp. 553–561. <https://doi.org/10.1021/ci400657c>
10. Tao F.F., Bernasek S.L. *Dative Bonding of Organic Molecules*. In book: *Functionalization of Semiconductor Surfaces (Tao/Semiconductor Surfaces)*, 2012, pp. 193–231. <https://doi.org/10.1002/9781118199770.ch8>
11. Jonas V., Frenking G., Reetz M.T. *Comparative Theoretical Study of Lewis Acid-Base Complexes of BH_3 , BF_3 , BCl_3 , $AlCl_3$, and SO_2* . J. Am. Chem. Soc., 1994, vol. 116, no 19, pp. 8741–8753. <https://doi.org/10.1021/ja00098a037>
12. Jover J., Bosque R., Sales J. *Determination of Lithium Cation Basicity from Molecular Structure*. J. Chem. Inf. Comput. Sci., 2004, vol. 44, no 5, pp. 1727–1736. <https://doi.org/10.1021/ci0498362>
13. Burk P., Sults M.-L., Tammiku-Taul J. *Comparative calculations of alkali metal cation basicities of some Lewis bases*. Proc. Estonian Acad. Sci., Chem., 2007, vol. 56, no 3, pp. 107–121. <https://doi.org/10.3176/chem.2007.3.01>
14. Brea O., Mó O., Yáñez M. *Ga^+ Basicity and Affinity Scales Based on High-Level Ab Initio Calculations*. Chem. Phys. Chem., 2015, vol. 16, no 15, pp. 3206–3213. <https://doi.org/10.1002/cphc.201500574>
15. Graton J., Berthelot M., Besseau F., Laurence C. *An Enthalpic Scale of Hydrogen-Bond Basicity. 3. Ammonia, Primary, Secondary, and Tertiary Amines*. J. Org. Chem., 2005, vol. 70, no 20, pp. 7892–7901. <https://doi.org/10.1021/jo050535g>
16. Vogel G.C., Drago R.S. *The ECW Model*. J. Chem. Educ., 1996, vol. 73, no 8, pp. 701–707. <http://dx.doi.org/10.1021/ed073p701>
17. Appl M. *Ammonia 1*. Introduction. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2012, vol. 3, pp. 107–137. http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a02_143.pub3
18. Herbine P., Hu T.A., Johnson G., Dyke T.R. *The structure of $NH_3 \cdots H_2S$ and free internal rotation effects*. J. Chem. Phys., 1990, vol. 93, no 8, pp. 5485–5495. <https://doi.org/10.1063/1.459618>
19. Stockman P.A., Bumgarner R.E., Suzuki S., Blake G.A. *Microwave and tunable far-infrared laser spectroscopy of the ammonia–water dimer*. J. Chem. Phys., 1992, vol. 96, no 4, pp. 2496–2510. <https://doi.org/10.1063/1.462054>
20. Sadlej J., Moszynski R., Dobrowolski C. Cz., Mazurek A.P. *Structure and Energetics of the Weakly Bound $NH_3 \cdots H_2O$ Complex*. J. Phys. Chem. A., 1999, vol. 103, no 42, pp. 8528–8536. <https://doi.org/10.1021/jp9915811>
21. Donaldson D.J. *Adsorption of Atmospheric Gases at the Air–Water Interface. I. NH_3* . J. Phys. Chem. A., 1999, vol. 103, no 1, pp. 62–70. <https://doi.org/10.1021/jp9833247>
22. Lee C., Fitzgerald G., Planas M., Novoa J.J. *Ionization of Bases in Water: Structure and Stability of the $NH_4^+ \cdots OH^-$ Ionic Forms in Ammonia–Water Clusters*. J. Phys. Chem., 1996, vol. 100, no 18, pp. 7398–7404. <https://doi.org/10.1021/jp953360v>
23. Malloum A., Conradie J. *Water-ammonia and water-acetonitrile proton transfer free energy*. J. Mol. Liq., 2020, vol. 318, an 114300. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114300>
24. Rizvi S.S.H., Heidemann R.A. *Vapor-liquid equilibria in the ammonia-water system*. J. Chem. Eng. Data., 1987, vol. 32, no 2, pp. 183–191. <https://doi.org/10.1021/je00048a017>
25. Smolen T.M., Manley D.B., Poling B.E. *Vapor-liquid equilibrium data for the ammonia-water system and its description with a modified cubic equation of state*. J. Chem. Eng. Data., 1991, vol. 36, no 2, pp. 202–208. <https://doi.org/10.1021/je00002a017>

26. Shi Q., Davidovits P., Jayne J.T., Worsnop D.R., Kolb C.E. *Uptake of Gas-Phase Ammonia*. 1. *Uptake by Aqueous Surfaces as a Function of pH*. J. Phys. Chem. A, 1999, vol. 103, no 44, pp. 8812–8823. <https://doi.org/10.1021/jp991696p>
27. Shcherbakov V.V., Artemkina Yu.M., Ponomareva T.N., Kirillov A.D. *Electrical conductivity of the ammonia-water system*. Russ. J. Inorg. Chem., 2009, vol. 54, no 2, pp. 277–279. <https://doi.org/10.1134/S0036023609020193>
28. Goronovskij I.T., Nazarenko Ju.P., Nekrjach E.F. *Kratkij spravocnik himika*. Kiyv, Naukova dumka 1974, 991 p. (in Ukrainian)
29. House D.A. *Ammonia & N-Donor Ligands*. Encyclopedia of Inorganic Chemistry, Wiley, 2006, 27 p. <https://doi.org/10.1002/0470862106.ia009>
30. Tepikina L.A. *Nauchno-metodicheskie osnovy uskorennoj ocenki toksichnosti i opasnosti veshhestv, zagryzajushhijh atmosferyj vozduh*. Abstract of Doctor's degree dissertation, 04.00.07, Moscow, 2007, 41 p. (in Russian)
31. Raevsky O.A., Modina E.A., Raevskaya O.E. *QSAR models of inhalation toxicity of organic compounds*. Pharm. Chem. J., 2011, vol. 45, no 3, pp. 165–169. <https://doi.org/10.1007/s11094-011-0585-z>
32. Trushkov V.F., Perminov K.A., Sapozhnikova V.V., Ignatova O.L. *Assessment of the relations hip of properties of chemical compounds and their toxicity to a unified hygienic standardization for chemicals*. Gig. Sanit., 2013, no 2, pp. 87–90. (in Russian)
33. Kosenko E.A. *Intracellular mechanisms of ammonia toxicity*. Abstract of Doctor's degree dissertation, 03.00.04, Pushchino, 1999, 218p. (in Russian)
34. *SSR-201–97*. State sanitary rules for the protection of atmospheric air in populated areas (from pollution by chemical and biological substances). N201 of 09.07.1997. (in Ukrainian)
35. *Ammonia*. <http://www.rihtop.ru/diagnoseassistant/Substance.aspx?id=98> (in Russian)
36. *Acute Exposure Guideline Levels for Selected Airborne Chemicals*. Vol. 6. National Research Council (US). Committee on Acute Exposure Guideline Levels. Washington, National Academies Press, 2008, 318 p. <https://doi.org/10.17226/12018>
37. Skvortsova N.S. *Characteristics of the risk to public health in case of short-term and chronic exposure to chemicals polluting the atmospheric air of Moscow*. Abstract of Ph.D diss., 14.00.07, Moscow, 2004, 24 p. (in Russian)
38. Borodkin A.E. *Ecological and geographical bases for assessing the risk to the health of the population of old-developed regions (on the example of the Yaroslavl region)*. Abstract of Ph.D diss., 25.00.36, 25.00.24, Yaroslavl, 2017, 275 p. (in Russian)
39. Kaptsov V.A., Chirkin A.V. *Requirements to respiratory protection for workers (World practices reviewed)*. Health Risk Anal., 2020, no 4, pp. 188–195. <https://doi.org/10.21668/health.risk/2020.4.21.eng>
40. Craig D.K., Davis J.S., Hansen D.J., Petrocchi A.J., Powell T.J., Tuccinardi T.E. *Derivation of temporary emergency exposure limits (TEELs)*. J. Appl. Toxicol., 2000, vol. 20, no 1, pp. 11–20. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1263\(200001/02\)20:1<11::AID-JAT622>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1263(200001/02)20:1<11::AID-JAT622>3.0.CO;2-Q)
41. Bandosz T.J. *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. Elsevier, Oxford, 2006, pp. 475–528.
42. Bandosz T.J., Petit C. *On the reactive adsorption of ammonia on activated carbons modified by impregnation with inorganic compounds*. J. Colloid Interface Sci., 2009, vol. 338, no 2, pp. 329–345. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.06.039>
43. Ennan A. A.-A., Dlubovskii R.M., Khoma R.E. *Non-woven ion-exchange fibrous materials in air sanitary cleaning*. Ukr. Chem. J., 2021, vol. 87, no 7, pp. 11–32. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.87.07.2021.11-32>
44. Ennan A. A.-A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Zakharenko Yu.S., Benkovska T.S., Knysh I.M. *Mono- and bifunctional impregnated fiber chemosorbents for respiratory purpose*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2022, vol. 27, no 1, pp. 6–36. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.4\(80\).248297](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.4(80).248297) (in Ukrainian)
45. Ennan A.A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N., Mikhailova T.V. *Effect of modifying additives on chemisorption of sulfur (IV) oxide by fibrous material impregnated with polyethylenepolyamine*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2020, vol. 25, no 4, pp. 56–73. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216927](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216927) (in Russian)
46. Ennan A.A., Baidenko V.I., Zakharenko Yu.S., Galbraikh L.S., Lishevskaya M.O., Zakharenko V.N. *Impregirovannyye sorbcionnoaktivnyye voloknistyye materialy*. Book of 1st International Science-Practical Conference «Protection of Environment, Health, and Safety in Welding» (Odessa, 11–13 September 2002), Odessa, Astroprint, 2002, pp. 422–431. (in Russian)
47. Apelblat A. *Citric acid*. Springer, 2014, 357 p.
48. Technical conditions of Ukraine 32.9-01530125-007:2022. Respirators «Klen»
49. DSTU EN14387:2017 (EN14387:2004 + A1:2008, IDT). Respiratory protective devices – Gas filter(s) and combined filter(s) – Requirements, testing, marking. Kiev, 2018.
50. GOST 908:2006 (GOST 908–2004, IDT). Food grade citric acid monohydrate. Specifications. Kiev, 2007.