

УДК 541.183:544.353.21

А. А.-А. Еннан¹, Р. Є. Хома^{1,2}, Р. М. Длубовський¹, Ю. С. Захаренко¹,
Т. С. Беньковська¹, І. М. Книш¹

¹Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини МОН України та НАН України, вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082;

²Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082

*e-mail: eksvar@ukr.net, rek@onu.edu.ua

МОНО- ТА БІФУНКЦІОНАЛЬНІ ІМПРЕГНОВАНІ ВОЛОКНИСТІ ХЕМОСОРБЕНТИ РЕСПІРАТОРНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Узагальнені дані щодо розробки імпрегнованих волокнистих хемосорбентів (ІВХС), призначених для спорядження газоочисного устаткування і засобів індивідуального захисту органів дихання від газоподібних токсикантів кислотної та основної природи.

Для отримання ІВХС основних газів у якості імпрегнуючих реагентів використовуються водні розчини багатоосновних кислот та солей 3d-металів, поглинання токсикантів якими відбувається за рахунок реакцій нейтралізації та комплексоутворення. Для одержання ІВХС кислих газів були застосовані водні розчини карбонату натрію та уротропіну, що містять структуруючі добавки, а також водні розчини на основі моноетаноламіну і поліетиленполіаміну у вигляді їх нелетких похідних з більшою молярною масою. Значне поліпшення захисних характеристик ІВХС було досягнуто шляхом введення до складу вказаних розчинів різних модифікуючих добавок – промоутерів.

Розроблені моношарові ІВХС-амфоліти (ІВХС-А) респіраторного призначення, які в залежності від обставин здатні поглинати як кислоти, так і основні гази (пари), наприклад SO₂ та NH₃. Розроблені хемосорбенти кислих або/і основних газів (ІВХС-І, ІВХС-АІ), момент “спрацювання” динамічної поглинальної ємності яких можливо візуально визначити за зміною забарвлення протигазових елементів під час “проскоку” сорбтиву.

Ключові слова: імпрегновані волокнисті матеріали, хемосорбція, токсичні гази та пари.

Одним із видів нетканних сорбційно-фільтруючих матеріалів (НСФМ), використовуваних в газоочистці, зокрема для спорядження полегшених газопилозахисних респіраторів, є імпрегновані волокнисті хемосорбенти (ІВХС) [1-6]. Зосередження уваги дослідників до цих матеріалів було викликане низкою політичних та економічних причин в нашій країні.

Так, до початку восьмидесятих років минулого століття для виготовлення газопоглинаючих елементів респіраторів (ГПЕ) традиційно використовувалися іонообмінні волокнисті матеріали (ІВМ) [2, 3, 5-9]. Однак, зростаюча потреба в ІВМ випереджала можливості їх виробників [1], а після розпаду СРСР в Україні не залишилось підприємств з їх виробництва, що призвело до різкого подорожчання ІВМ і, відповідно, до зниження рентабельності виробництва респіраторів в нашій країні.

У зв'язку з цим співробітниками Фізико-хімічного інституту захисту навколишнього середовища і людини (ФХІЗНСІЛ) МОН України та НАН України (м. Одеса) було вжито заходів щодо розробки альтернативних імпортозамінюючих

волокнистих хемосорбентів з доступної і недорогої сировини вітчизняного виробництва, які відрізняються від ІВМ тим, що поглинання газу відбувається не активними групами, що хімічно входять до складу волокна, а реагентом, нанесеним на поверхню волокнистого носія (ВН) [1, 4, 6, 10]. В даній роботі приведено узагальнення даних щодо розробок моно- та біфункціональних ІВХС респіраторного призначення, що проводились у ФХІЗНСІЛ.

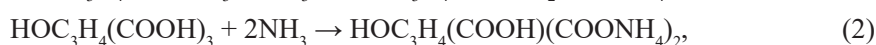
В якості ВН застосовуються неткані матеріали з штучних (віскозних (В), вугільних) і синтетичних (поліамідних, поліакрилонітрильних (Н), поліестерних (Л) і поліпропіленових (ПП) тощо) волокон, санітарно-гігієнічні та фізико-механічні властивості яких відповідають вимогам, що висуваються до матеріалів респіраторного призначення [1, 6, 10].

Основними критеріями вибору імпрегнуючих реагентів були: нетоксичність і достатня розчинність у воді, відсутність запаху, виключення утворення шкідливих газоподібних продуктів реакції, стійкість продуктів реакції при кімнатній та близьких до неї температурах, доступність та відносна дешевизна [1]. Імпрегнуючими реагентами (табл. 1), залежно від природи газоподібних поллютантів, виступають водні розчини певних сполук, що забезпечують хімічне зв'язування поллютантів в результаті реакцій нейтралізації, окислення-відновлення і комплексоутворення [1, 2, 4].

Монофункціональні ІВХС

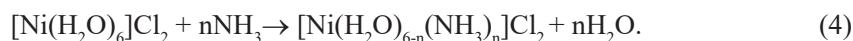
Для отримання монофункціональних ІВХС (табл. 1) використовувалися водні розчини сполук, які активно взаємодіяли із поллютантами кислотної і основної природи – карбонати натрію і калію [6], гексаметилентетрамін (НМТА), йодид калію [6], лимонна і винна кислоти [4], хлориди міді (II) та нікелю (II) [1]. Надалі, коли виникла необхідність істотно збільшити час захисної дії респіраторів, склад хемосорбентів ускладнювався.

Для отримання ІВХС основних газів в якості імпрегнуючих реагентів використовуються водні розчини лимонної, винної, щавлевої та оксиетилендифосфонові кислот, якими відбувається поглинання аміаку і амінів за рахунок реакцій солеутворення [1, 4, 11-15]. Наприклад, при використанні лимонної кислоти реалізуються такі реакції:



На користь реалізації реакцій (2) та (3) свідчать факти виділення індивідуальних цитратів [38, 39].

Поглинання аміаку і амінів ІВХС, отриманих просочуванням ВН водними розчинами солей 3d-металів (Cu^{2+} , Ni^{2+} та Co^{2+}) відбувається за рахунок реакцій комплексоутворення. Наприклад, у випадку хлориду нікелю [1] має місце наступна реакція:



Таблиця 1

Характеристики та результати випробувань монофункціональних ІВХС

Table 1

Characteristics and test results of monofunctional IFCS

№ з/п	Хемосорбент	Добавки (Prom)	Вміст компонентів у просочуючому розчині, мас. %		Характеристики ВН		τ _{х.л.} ¹ , хв	ДА ¹ , мг(SO ₂)/г	Л-ра
			Хемо-сорбент	Prom	волокна	Товщина шару (мм)/ густина упаковки волокна, г/м ²			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Тест-газ NH ₃ ²									
1.	NiCl ₂	C ₃ H ₅ (OH) ₃	5,0-50,0	0,5-5,0	B	4/?	195-305	?	[4, 11]
2.	NiCl ₂	n-C ₆ H ₆ (OH) ₄	25,0	0,5	B	4/?	195	?	[11]
3.	NiCl ₂	C ₃ H ₅ (OH) ₃ C ₂ H ₅ OH	10,0-20,0	2,0-5,0 5,0-25,0	B, ПП, Л, Н	не вказано	455-470	?	[12]
4.	NiCl ₂	C ₃ H ₅ O(COOH) ₃ C ₂ H ₅ OH C ₃ H ₅ (OH) ₃	10,0-20,0	5,0-15,0 5,0-20,0 2,0-5,0	B, ПП, Л, Н	не вказано	500-585	?	[13]
5.	NiCl ₂	C ₃ H ₅ (OH) ₃ C ₂ H ₅ OH NaCl	10,0-25,0	2,0-5,0 5,0-20,0 5,0-15,0	Л	4/550	520-680	?	[14]
6.	C ₃ H ₅ O(COOH) ₃	C ₃ H ₅ (OH) ₃	30,0	1,0	B	3/550	250	?	[1]
7.	CuCl ₂ ·2H ₂ O	C ₃ H ₅ (OH) ₃	20,0	2,5		3/550	240	?	[1]
8.	CuCl ₂	n-C ₆ H ₈ (OH) ₆	20,0	2,5		4/?	240	?	[11]
9.	HEDPA	-	40,0-50,0	-		4/550	480-515	?	[15]
10.	HOCCOOH	C ₃ H ₅ (OH) ₃	9,0	5,0		4/?	65	?	[11]
11.	C ₃ H ₅ O(COOH) ₃	n-C ₆ H ₈ (OH) ₆	60	2,5		4/?	350	?	[11]
12.	[CH ₂ (OH)COOH] ₂	C ₃ H ₅ (OH) ₃	40	2,0		4/?	250	?	[11]

продовження таблиці 1

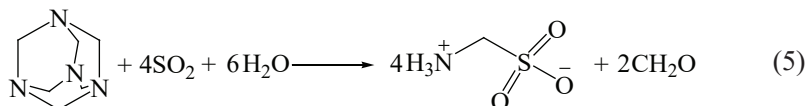
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Тест-газ SO ₂ ³									
13.	Na ₂ CO ₃	C ₃ H ₅ (OH) ₃	20,0	5,0	В	3/?	200	?	[11]
14.	Na ₂ CO ₃	C ₃ H ₅ (OH) ₃ C ₃ H ₅ OH	5,0-20,0	3,0-5,0 5,0-25,0	В, ПП, Л, Н	не вказано	135-485	?	[16]
15.	Na ₂ CO ₃	C ₃ H ₅ (OH) ₃ C ₂ H ₅ OH NaOH	12,0-20,0	3,0-5,0 5,0-25,0 2,0-4,0	В, ПП, Л, Н	не вказано	530-620	?	[17]
16.	Na ₂ CO ₃	n-C ₄ H ₆ (OH) ₄	10,0	5,0	В	3/?	210	?	[11]
17.	HMTA	C ₃ H ₅ (OH) ₃	5,0-20,0	0,5-2,5	В	3/500	105-450	?	[4]
18.	HMTA	n-C ₄ H ₆ (OH) ₄	20,0	2,5	В	3/?	450	?	[11]
19.	HMTA	n-C ₄ H ₆ (OH) ₄	5,0	0,5	В	3/?	105	?	[11]
20.	HMTA	C ₃ H ₅ (OH) ₃ Na ₂ CO ₃	10,0-35,0	0,5-5,0; 0,5-5,0	В, ПП, К	не вказано	260-810	?	[18]
21.	MEA	-	5,0-15,0	-	В	4/550	67-127	6,2-18,5	[19]
22.	MEA	NaCl	0,25-15,0	0,25-5,0	В	4/550	90-1010	30,2-114,3	[20]
23.	MEA	NH ₂ CH ₂ COOH	5,0-15,0	5,0-15,0	В	4/550	92-453	13,4-66,2	[21]
24.	MEA	CH ₂ O	5,0-15,0	2,5-7,5	В	4/550	101-250	9,64-24,6	[22]
25.	MEA	EDTA	5,0-15,0	1,9-9,3	В	4/550	274-1025	56,0-173,0	[23]
26.	MEA	H ₃ BO ₃	0,25-5,0	0,77-1,55	В	4/550	141-331	21,2-49,7	[24]
27.	MEA	CH ₃ CHCHCHO	5,0-15,0	2,0-5,0	В	4/550	139-331	12,8-30,5	[25]
28.	MEA	-	3-15	-	Vion KN-1	4/550	не вка- зано	31,2-74,7	[26]
29.	MEA	-	3-15	-	Vion AN-3	4/550	не вка- зано	20,2-51,9	[27]

закінчення таблиці 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
30.	РЕРА	-	1,0-10,0	-	В	4/550	75-595	25,5-86,6	[28]
31.	РЕРА	LiCl	1,0	0,53	В	4/550	174	43,2	
32.	РЕРА	Li ₂ CO ₃	1,0	0,46	В	4/550	248	50,6	
33.	РЕРА	NaCl	1,0-4,3	0,86-3,45	В	4/550	256-437	87,3-130,5	[29]
34.	РЕРА	KI	0,5-7,5	0,50-3,75	В	4/550	97-785	33,5-188,4	[30]
35.	РЕРА	Na ₂ CO ₃	1,0-4,3	0,33-2,65	В	4/550	190-401	65,8-130,5	[31]
36.	РЕРА	K ₂ CO ₃	1,0-4,3	0,43-3,45	В	4/550	195-437	65,3-130,5	[32]
37.	РЕРА	NH ₂ CH ₂ COOH	5,0-10,0	13,0-18,0	В	4/550	420-773	62,5-112,3	[33]
38.	РЕРА	EDTA	5,0-10,0	1,86-10,0	В	4/550	294-920	54,6-157,9	[34]
39.	РЕРА	EDTA NaCl	5,0-10,0	2,5-5,0; 1,0-5,0	В	4/550	851-980	161,7-170,9	[35]
Тест-газ HF ⁴									
40.	Na ₂ CO ₃		не вказано	-	ПМВП ⁵	не вказано	179-656	2,78-7,30	[36]
Тест-газ NO₂ ⁶									
41.	НМТА	Na ₂ CO ₃ C ₃ H ₅ OH PPD ⁷	10,0-20,0	0,5-5,0 5,0-20, 0,65-0,85	В, ПП, Л, Н	не вказано	648-720	?	[37]
42.	KI	C ₃ H ₅ (OH) ₂ C ₃ H ₅ (OH) ₃	10-30	0,5-5,0	В	3-6	70-85	?	[4]

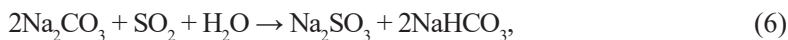
¹ Наведено діапазон значень. ² випробування проведено при відносній вологості газоповітряної суміші (ГПС) – 90-95%; концентрації NH₃ – 300 мг/м³ (15 ГДК); швидкості потоку ГПС – 2,0 см/с. ³ випробування проведено при відносній вологості ГПС – 90-95%; концентрації SO₂ – 150 мг/м³ (15 ГДК); швидкості потоку ГПС – 2,0 см/с. ⁴ випробування проведено при відносній вологості ГПС – 65%; концентрації HF – 25 мг/м³ (50 ГДК); швидкості потоку ГПС – 3 см/с. ⁵ПМВП – поліметилпіридин. ⁶ випробування проведені при відносній вологості ГПС – 90-95 %; концентрації NO₂ у ГПС – 65 мг/м³ (30 ГДК), швидкості потоку ГПС – 10 см/с. ⁷ PPD – *p*-phenylenediamine.

Для одержання ІВХС кислих газів були застосовані карбонат натрію, водні розчини котрого традиційно використовуються як хемосорбенти у хімічній промисловості, та НМТА – доступний продукт великотоннажного виробництва, який використовується в якості хемосорбенту газоподібних фторидів (HF , SiF_4), а в якості носіїв – голкопробивні матеріали з віскозного волокна [1, 4]. Однак, одержані ІВХС мали певні недоліки: нерівномірну адгезію і осипання реагентів з носіїв; менший, ніж очікуваний, час захисної дії внаслідок пасивації поверхні хемосорбенту твердими продуктами реакції. Слід також відзначити, що у випадку НМТА, у структурі молекули котрого чотири атоми азоту, при поглинанні кислих газів і парів кислот відбувається протонування одного атому N, два атоми N – протонуються при взаємодії з сильними протонними кислотами (наприклад у системі $\text{H}_2\text{SiF}_6 - \text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12} - \text{H}_2\text{O}$ [40]), а “спрацьовування” чотирьох атомів N відбувається лише при хемосорбції SO_2 внаслідок специфічного кислотного-каталізованого гідролізу НМТА з утворенням амінометансульфоїкислоти (АМСА) та токсичного формальдегіду [41]:



Тому застосування ІВХС з нанесеним НМТА може бути рекомендовано лише для очистки повітря від кислих газів, окрім SO_2 [10].

Продуктами взаємодії SO_2 з карбонатом і гідрокарбонатом натрію є сульфід натрію, а в умовах надлишку SO_2 – гідросульфід або піросульфід натрію [4, 42]:



У випадку карбонату калію кінцевим продуктом взаємодії із SO_2 ($p_{\text{SO}_2} = 100$ кПа; $P/P_s = 0,90$) може бути гідропіросульфід калію (KHS_2O_5) [42].

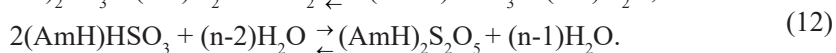
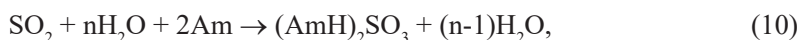
Покращення експлуатаційних властивостей розроблених ІВХС таких як достатня адгезія та рівномірний розподіл хемосорбенту на поверхні волокон було досягнуто шляхом введення у просочуючі водні розчини етанолу та багатоатомного спирту (маніту, гліцерину), а для попередження кислотного гідролізу НМТА під час зберігання ЗІЗОД і збільшення часу захисної дії в імпрегнуючий водний розчин додавали, крім НМТА та гліцерину, карбонат натрію [1, 4, 18].

Згідно даним, наведеними в роботі [4], при висушуванні віскозного волокнистого матеріалу, просоченого водним розчином 20% карбонату натрію без гліцерину та етанолу, на його поверхні утворюються дискретні скупчення кристалів різних розмірів так, що значна частина поверхні волокна залишається вільною. Картина різко змінюється при введенні в просочуючі розчини етанолу та гліцерину: в цьому випадку однорідні більш дрібні кристалики карбонату натрію рів-

номірно розподіляються по всій поверхні волокна. При висушуванні ПП волокнистого матеріалу, просоченого водним розчином, що містить лише 20% Na_2CO_3 , відбувається точкова кристалізація реагенту, а у випадку, коли в просочуючий розчин додані $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ та гліцерин, розупорядковані структури з іншою модифікацією кристалів рівномірно покривають поверхню волокон.

ІВХС на основі ВВ з використанням вищезазначених реагентів і до теперішнього часу випускаються дослідним виробництвом ФХІЗНСІЛ, проте, було б привабливим одержати ІВХС з кращими властивостями та спростити технологію їх виготовлення. Тому була здійснена спроба використати для просочення ВН водні розчини N-вмісних органічних основ (Am), які характеризується низькими показниками гострої токсичності (LD_{50}) та тиску насиченої пари ($P_{\text{н.п.}}$) [10, 43]. В якості модельних хемосорбентів з урахуванням означеного за сукупністю показників були обрані наступні Am: моноетаноламін (MEA), N-метилмоноетаноламін (ММЕА), діетаноламін (DEA), N-метилдіетаноламін (МДЕА), триетаноламін (ТЕА), а також поліетиленполіамін (РЕРА), які є гідрофільними рідинами, що стійкі до гідролізу (табл. 2) [10].

Встановлено, що отримані ІВХС характеризуються досить великою поглинальною ємністю, при цьому вода є реакційним середовищем і неодмінним учасником консекутивних реакцій (10)–(12), внаслідок яких утворюються нелеткі амонієві сульфіти, гідросульфіти та піросульфіти [10]:



На жаль, тривалі дослідження показали [10], що при проходженні крізь матеріал повітря збагачується парами Am і набуває специфічного неприємного запаху, що було головною перешкодою для їх застосування при виготовленні ІВХС респіраторного призначення. Питання було вирішено шляхом використання у складі просочуючих розчинів не чистих Am, а їх нелетких похідних з більшою молярною масою, що досягалось за рахунок одержання комплексів із 3d-металами [10] та солей – продуктів взаємодії з багатоосновними кислотами [21, 23, 24].

Значного поліпшення гідрофільності, захисних характеристик (динамічної та статичної активності) ІВХС можна досягти шляхом введення до їх складу різних модифікуючих добавок – промоторів (**Prom**) (табл. 1). Висловлено припущення про різний вплив Prom на характер взаємодії оксиду сірки (IV) з активними групами ІВМ та хемосорбентами ІВХС. Це відбувається за рахунок зміни зовнішньої дифузії та процесів, котрі протікають у рідкій плівці на поверхні ІВХС.

Запропоновано три основні напрямки збільшення ефективності хемосорбційних матеріалів щодо SO_2 :

- підвищення коефіцієнту дифузії речовини у водній плівці ІВХС за рахунок зниження її в'язкості;
- збільшення кількості хімічно активних компонентів у рідкій плівці ІВХС;

- збільшення стехіометричного співвідношення гідросульфід/сульфід у кінцевих продуктах процесу хемосорбції.

Перші два напрямки позитивно впливають на швидкість процесу, а третій – на збільшення стехіометричної ємності хемосорбційних матеріалів.

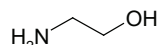
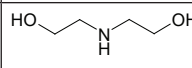
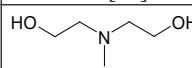
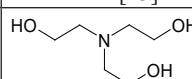
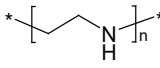
Введення до складу ІВХС на основі МЕА (ІВХС-МЕА) таких гідрофілізуючих добавок, як гліцин, EDTA; та на основі РЕРА (ІВХС-РЕРА) – хлоридів літію, натрію та калію, йодиду калію, карбонатів літію, натрію і калію, гліцину, EDTA, амінометансульфонату та аміноетансульфонату калію призводить до збільшення поглинальної здатності зразків ІВХС-МЕА та ІВХС-РЕРА як в статичних, так і в динамічних умовах (табл. 1) [42].

Таблиця 2

Фізико-хімічні характеристики етаноламінів та поліетиленполіаміну

Table 2

Physico-chemical characteristics of ethanolamines and polyethylenepolyamine

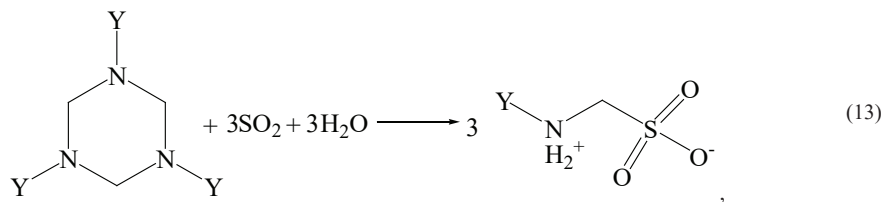
№ з/п	Сполуки	М, г/моль	рK _a	T _{пл} , °C	T _{кип} , °C	P _{пл} , Па (20 °C)	МТПС*	
							N : S [44-46]	ммоль(SO ₂)/г
1	 МЕА [43]	61,08	9,2	10,3	170,8	53,3	1 : 1	16,4
2	 DEА [43]	105,14	8,7	28,0	270,0	0,0373	1 : 1	9,5
3	 MDEА [43]	119,16	8,6	-21,0	247,0	201	1 : 1	8,3
4	 TEА [43]	149,19	7,8	20,5	335,4	0,0131	1 : 1	6,7
5	 РЕРА [43]	275	>9,0	-30	(розкл.)	<1,33	2 : 1	12,6

* МТПС – максимальна теоретична поглинальна ємність, розрахована за даними [44-46].

В якості хемосорбентів кислих газів можуть бути використані продукти взаємодії МЕА з формальдегідом та кротоновим альдегідом [22, 25]; естери моноетаноламіну з борною кислотою (2 : 1) [24]; комплексні сполуки Cu(II) з МЕА [47]. Введення до складу ІВХС-МЕА кротонового альдегіду або CuSO₄ надає їм додаткової функції – індикації “спрацьовування” динамічної поглинальної ємності завдяки зміні забарвлення при поглинанні оксиду сірки (IV) [25].

Добрі результати були одержані також при використанні водного розчину 1,3,5-три-(гідроксиетил)гексагідротриазину [10, 27] для імпрегнування ВН, що дозволило одержати ІВХС з ДА = 9,64 ÷ 24,6 ммоль(SO₂)/г, у 1,46 ÷ 2,15 раз біль-

пою і, до того ж, з кращими експлуатаційними характеристиками ніж у ІВХС на основі етаноламінів [19]. Доречно відзначити, що на відміну від $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]$ (HOSO_2), схильного до гідролітичного розкладу [48], при хемосорбції оксиду сірки (IV) внаслідок реакції конденсації (13) – ковалентного N-C-S зв'язування [49] утворюється практично нетоксична [50] N-гідроксиетиламінометансульфо кислота:



де Y – гідроксиетил.

Показано [26, 27], що просочування аніонообмінних і катіонообмінних ІВМ водними розчинами МЕА та РЕРА призводить до синергічного збільшення їх захисних властивостей. Отримані таким чином зразки ІВМ-МЕА та ІВМ-РЕРА також володіють функцією візуального визначення “спрацювання” динамічної поглинальної ємності.

Введення до складу добавок (буферних розчинів, органічних кислот та їхніх солей), що впливають на рН поверхневої водної плівки ІВХС та ІВМ, сприяє переведенню механізму поглинання SO_2 на гідросульфітний (піросульфітний) маршрут [42].

Біфункціональні ІВХС

Для виготовлення одношарових ІВХС-амфолітів (ІВХС-А) респіраторного призначення, які в залежності від обставин здатні поглинати як кислі, так і основні гази (пари), (наприклад, оксид сірки (IV) та аміак – основні забруднювачі атмосфери робочих зон і прилеглих до коксохімічних підприємств територій), використовуються наступні водні розчини:

- комплексних сполук 3d-металів (Ni^{2+} , Co^{2+} та Cu^{2+}) із МЕА, етилендіаміном (EDA), НМТА та РЕРА, одержані при різних мольних співвідношеннях компонентів (наприклад, табл. 3) [51-61];

- буферних сумішей на основі: гідрофталату калію, цитрату натрію, тетраборату натрію; динатрієвої солі N,N-діацетилглутамінової кислоти та ортофосфорної кислоти; гідро- та дигідрофосфатів калію, натрію та піперазинію, амонієвих катіонів МЕА та РЕРА; цитратів, оксалатів, малатів, оксиетиліденфосфонатів, етилендіамінтетраацетатів амонієвих катіонів МЕА та РЕРА (табл. 4) [52, 56, 62-67].

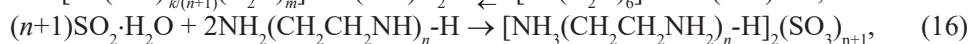
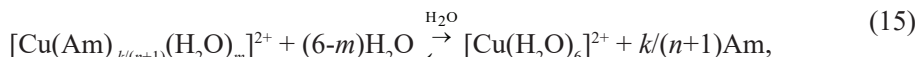
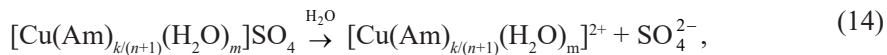
При хемосорбції SO_2 вказаними ІВХС-А на основі комплексних сполук NiCl_2 з МЕА (ІВХС-Ni-MEA) [51, 53, 58], CuSO_4 з РЕРА (ІВХС-Cu-РЕРА) [57, 59], NiCl_2 з EDA (ІВХС-Ni-EDA) [59-61] та NiCl_2 із НМТА (ІВХС-Ni-НМТА) [54] відбувається руйнування донорно-акцепторних зв'язків в катіонних комплексах між іонами 3d-металів і внутрішньосферними Ам з подальшим утворенням більш стійких амонієвих сульфідів, наприклад [57]:

Таблиця 3
Характеристики та результати випробувань ІВХС-А на основі комплексних сполук
Table 3

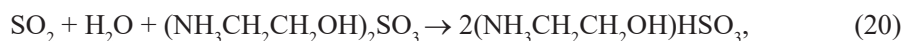
Characteristics and tests results of IFCS-A based on complex compounds

Сіль 3d-металу	Am	Молярне співвідношення сіль : Am	τ _{нат.} (хв.) ІВХС-А при вмісті комплексу					Забарвлення ПГЕ*	
			200 мг/г		350 мг/г			початкове	після “спрацювання”
			SO ₂	NH ₃	SO ₂	NH ₃	NH ₃		
NiCl ₂	MEA	0,5:1,0	90	30	158	58	св.бл.	св.бл.	б./бл.
	НМТА		110	20	178	42	св.бл.	св.бл.	б./бл.
	РЕРА		5	25	12	49	св.бл.	св.бл.	б./бл.
	MEA		50	45	106	100	сал.	сал.	б./бл.
	НМТА	1,0:1,0	70	30	128	58	сал.	сал.	б./бл.
	РЕРА		0	40	3	71	сал.	сал.	б./бл.
	MEA		22	60	50	92	сал.	сал.	б./бл.
	НМТА		52	55	110	115	сал.	сал.	б./бл.
	РЕРА	3,0:1,0	0	60	5	96	сал.	сал.	б./бл.
	MEA		10	90	21	147	сал.	сал.	б./бл.
CoSO ₄	НМТА		30	70	71	126	сал.	сал.	б./бл.
	РЕРА		0	90	8	135	сал.	сал.	б./бл.
	MEA	0,5:1,0	**	**	**	**	**	**	**
	НМТА		110	3	151	5	рож.	рож.	рож./рож.
	РЕРА		35	7	60	16	св.кор.	св.кор.	рож./т.кор.
	MEA		**	**	**	**	**	**	**
	НМТА	1,0:1,0	45	15	78	31	рож.	рож.	рож./рож.
	РЕРА		18	20	44	38	св.кор.	св.кор.	рож./т.кор.
	MEA		**	**	**	**	**	**	**
	НМТА		28	40	38	69	рож.	рож.	рож./рож.
CuSO ₄	РЕРА	2,0:1,0	10	35	19	57	св.кор.	св.кор.	рож./т.кор.
	MEA		**	**	**	**	**	**	**
	НМТА		17	68	26	90	рож.	рож.	рож./рож.
	РЕРА		3	48	9	71	св.кор.	св.кор.	рож.
	MEA	0,5:1,0	**	**	**	**	**	**	**
	НМТА		5	12	12	27	св.бл.	св.бл.	сал./бл.
	РЕРА		**	**	**	**	**	**	**
	MEA		**	**	**	**	**	**	**
	НМТА	1,0:1,0	0	25	2	44	св.бл.	св.бл.	сал./бл.
	РЕРА		**	**	**	**	**	**	**
CuSO ₄	MEA		**	**	**	**	**	**	**
	НМТА		0	60	0	89	св.бл.	св.бл.	сал./бл.
	РЕРА	3,0:1,0	**	**	**	**	**	**	**
	MEA		**	**	**	**	**	**	**
	НМТА		0	90	0	136	св.бл.	св.бл.	сал./бл.
	РЕРА		**	**	**	**	**	**	**

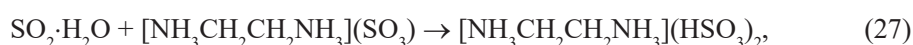
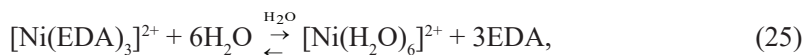
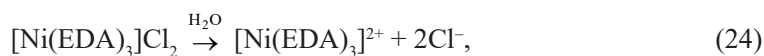
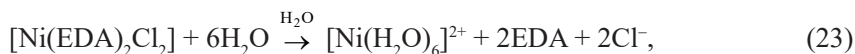
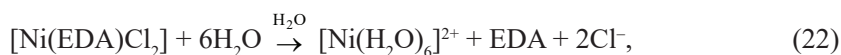
*б. – біле; бл. – блакитне; св.бл. – світло-блакитне; сал. – салатове; св.кор. – світло-коричневе; рож. – рожеве; т.кор. – темно-коричневе
** утворюються осадки основних солей або гідрококомплексів відповідних 3d-металів



де $\text{Am} = \text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n\text{-H}$ ($n = 4-6$); $k = 1-6$;



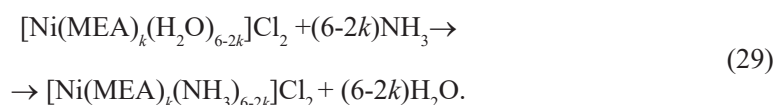
де $\text{MEA} = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; $k = 1-6$;



Зв'язування аміних атомів азоту при хемосорбції оксиду сірки (IV) зразками IBXC–Cu–PEPA [57, 59] перебігає лише на $\approx 50\%$ від очікуваного $\text{S} : \text{N} = 1,0 : 2,0$ (реакція 16) [42, 68]. При цьому не відбувається повного гідролітичного руйнування комплексних сполук $\text{Cu}(\text{II})$ із Am ; мідь (II) частково перешкоджає більш повному “спрацюванню” атомів N по SO_2 . Для зразків IBXC–Ni–MEA [51, 53] ступінь “спрацювання” MEA за оксидом сірки (IV) з урахуванням утворення лише сульфатів ($\text{S} : \text{N} = 1,0 : 2,0$) становить $< 73\%$.

У випадку зразків IBXC–Ni–EDA [60, 61] ступінь “спрацювання” N по SO_2 з урахуванням утворення гідросульфатів або піросульфатів (реакцій 27 та 28; $\text{S} : \text{N} = 1,0 : 1,0$) у статичних умовах досягає $> 85\%$. В той же час при хемосорбції оксиду сірки (IV) водними розчинами діамінів, зокрема EDA, повне “спрацювання” N по SO_2 спостерігається лише при співвідношенні $\text{S} : \text{N} = 3,0 : 4,0$, що відповідає утворенню змішаної солі – сульфату-гідросульфату $[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3](\text{SO}_3) \cdot [\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3](\text{HSO}_3)_2$.

При хемосорбції NH_3 вказаними зразками ІВХС-А відбувається витіснення внутрішньосферної води зі складу акваамінокомплексів та заміна її на еквівалентну кількість молекул аміаку з утворенням змішанолігандних комплексів за такою схемою:



Згідно [53, 57, 60] ІВХС-Сu-РЕРА, ІВХС-Ni-MEA та ІВХС-Ni-EDA можуть бути використані для поглинання кислих газів при співвідношеннях $\text{Cu} : \text{N}(\text{РЕРА}) = 1:5 \div 1:6$, $\text{Ni} : \text{N}(\text{MEA}) = 1:2 \div 1:4$ та $\text{Ni} : \text{N}(\text{EDA}) = 1:4 \div 1:6$, а аміаку при співвідношеннях $1:1 \div 1:2$, $1:0 \div 1:1$ та $1:0,5$, відповідно. При співвідношеннях $\text{Cu} : \text{N}(\text{РЕРА}) = 1:3 \div 1:4$, $\text{Ni} : \text{N}(\text{MEA}) = 1:1$ та $\text{Ni} : \text{N}(\text{EDA}) = 1:1 \div 1:3$ вказані ІВХС здійснюють комбіноване очищення повітря як від оксиду сірки (IV), так і від аміаку.

Була зроблена спроба отримати зразки ІВХС-А з використанням класичних буферних розчинів: цитратного ($\text{NaH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$; $\text{pH} = 4,96$), фосфатного ($\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$; $\text{pH} = 7,00$), боратного ($\text{NaHB}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; $\text{pH} = 7,71$), фталатного ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4 + \text{KNaC}_8\text{H}_4\text{O}_4$; $\text{pH} = 6,20$), які були приготовлені згідно [69]; а також аміноетанової ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$), α -амінопропанової ($\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$), γ -аміногексанової $\text{H}_3\text{C}_2(\text{H}_2\text{N})(\text{CH}_2)_2\text{-COOH}$ та амінометансульфонової ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{SO}_3\text{H}$) кислот з вмістом 200 мг/г. Однак, захисні властивості вказаних зразків ІВХС-А характеризуються незначними значеннями $\tau_{3,д}$ (≤ 12 хв. та ≤ 5 хв. по SO_2 та NH_3 , відповідно). Очевидно, це пов'язано із їхньою відносно низькою буферною ємністю (π) за вказаними хемосорбтивами, яку можна підвищити за рахунок збільшення концентрацій компонентів буферних систем або введення додаткової буферної системи до складу ІВХС-А. Перший спосіб підвищення π не привів до бажаних результатів. Збільшувати концентрацію компонентів в просочуючих розчинах можна лише до певних меж внаслідок обмеженої їх розчинності у воді; при підвищенні вмісту вказаних вище сполук у складі ІВХС-А перші осипалися із поверхні носія внаслідок їхньої кристалічної будови.

У зв'язку з цим були розроблені ІВХС-А, які отримані шляхом просочення нейтральних волокнистих носіїв водними розчинами солей багатоосновних органічних (лимонної, яблучної, окситилендифосфонової, етилендіамінтетраоцтової та ін.) і мінеральної (ортофосфорної) кислот (табл. 4) із слабкими основами – Ам (MEA та РЕРА) [62-66]. Характеристики використовуваних кислот наведено в табл. 5.

ІВХС, отримані шляхом просочування ВН водними розчинами ди(моноетаноламоніум)гідрофосфату $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]_2(\text{HPO}_4)$ ($\text{pH} = 9,5 \div 10,0$) та ди(моноетаноламоніум)сукцинату $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]_2(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{COO})$ ($\text{pH} = 10,0 \div 10,5$), поглинають лише SO_2 . В той же час використання ди(моноетаноламоніум)гідроксидитрату – $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]_2[(\text{OOCCH}_2)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}]$ дозволяє отримати ІВХС-А. Оптимальні співвідношення компонентів у просочуючих розчинах (їх pH) на основі амонієвих солей із аніонами багатоосновних кислот наведено в табл. 6.

Так, у разі IBXC-A на основі H_3PO_4 та MEA при оптимальному молярному співвідношенні компонентів $\nu(\text{H}_3\text{PO}_4) : \nu(\text{MEA}) = 1,85 : 2,00$ ($\text{pH} = 6,0 \div 6,5$) перебігають такі реакції [56]:



При цьому молярне співвідношення $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] : [\text{HPO}_4^{2-}] = 1,70 : 0,15$.

Таблиця 4

Характеристики та результати випробувань IBXC-A на основі амонієвих солей

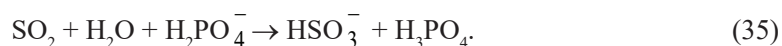
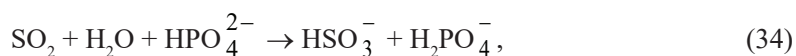
Table 4

Characteristics and tests results of IVHS-A based on ammonium salts

№	Am	Кислота	Вміст компонентів у просочуючому розчині, мас. %		SO_2		NH_3		Л-ра
			Am	Кислота	$\tau_{\text{зд}}^*, \text{хв}$	$\text{ДА}^*, \text{мг}(\text{SO}_2)/\text{г}$	$\tau_{\text{зд}}^*, \text{хв}$	$\text{ДА}^*, \text{мг}(\text{NH}_3)/\text{г}$	
1	MEA	H_3PO_4	1,50÷4,5	4,90÷7,35	58-116	18,5-27,5	75-95	31,5-72,1	[62]
2	PEPA	H_3PO_4	1,00÷3,5	0,80÷2,80	40-128	14,2-31,7	12-105	8,8-47,3	[66]
3	MEA	HEDPA	1,50÷4,5	2,60÷7,75	75-146	24,4-61,1	29-110	24,3-85,3	[64]
4	MEA	CitrAc	1,50÷4,5	4,80÷9,60	70-148	15,8-26,7	74-136	26,3-47,1	[63]
5	PEPA	CitrAc	2,50÷5,0	2,00÷4,00	144-236	32,4-43,9	74-136	35,9-50,7	[66]

CitrAc – лимонна кислота

Поглинання кислого газу – оксиду сірки (IV) протікає відповідно до наступних рівнянь:



Поглинання основного газу – аміаку протікає відповідно до наступних рівнянь:

Очевидно, що захисні властивості по SO_2 та NH_3 зразків IBXC-A, отриманих шляхом просочення ВН водними розчинами сумішей амонієвих солей аніонів багатоосновних кислот (табл. 4, 6), зумовлені їхньою буферною ємністю. Остання спричинена не лише наявністю амонійних, дигідрофосфат/гідрофосфат, тригідрооксиетилендифосфонат/дигідрооксиетилендифосфонат, гідросукцинат/сукцинат, дигідроцитрат/гідроцитрат, тригідроцитрат/дигідроцитрат систем (табл.

Таблиця 5
Table 5

Фізико-хімічні та токсикологічні характеристики багатоосновних кислот

Physicochemical and toxicological characteristics of polybasic acids

Кислота	М, г/моль	pK _a	T _{пл} , °C	T _{дмт} , °C	P _{нат} , Па (20 °C)	lgP _{ов}	LD ₅₀ , мг/кг	LC ₅₀ , мг/(м ³ ·ч)	Літ-ра
Ортофосфорна		2,14 7,20 12,37	42,4	158	4,000	-2,15	1530	850	[70-72]
Оксистиленидифосфоновна (HEDPA)		1,35 2,87 7,03 11,30	198	579	NA**	-3,80	2400	NA**	[70, 71, 73]
Щавлева		1,25 4,14	190	–	0,133	-0,81	7500	NA**	[70, 71]
Янтарна		4,20 5,60	188	235	2,5×10 ⁻⁵	-0,59	2260	1284	[70, 71]
Яблучна		3,40 5,20	131	–	4,4×10 ⁻⁶	-1,26	3200	NA**	[70, 71]
Лимонна (CitrAc)		3,13 4,76 6,39	156	310	2,3×10 ⁻⁶	-1,64	3000	180	[70, 71]
Етилендіамінтетраоцтова		1,99 2,67 6,16 10,26	250	–	NA	-0,836	4500	NA**	[70, 71]

* щури, перорально; ** щури, інгаляційно; ***NA – недоступно

Таблиця 6

Характеристики буферних розчинів для отримання ІВХС-А

Table 6

Buffer solutions characteristics for IVCS-A obtaining

№	Am	Кислота	Оптимальне		Буферні системи
			молярне співвідношення Кислота : Am	pH	
1	MEA	H_3PO_4	1,85 : 2,00	6,0 ÷ 6,5	$HOCH_2CH_2NH_2/HOCH_2CH_2NH_3^+$ $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$
2	MEA	HEDPA	1,00 : (1,30 ÷ 1,50)	5,5 ÷ 6,1	$HOCH_2CH_2NH_2/HOCH_2CH_2NH_3^+$ $[H_3C_2H_4P_2O_6]^-/[H_2C_2H_4P_2O_6]^{2-}$
3	MEA	$HOOCCH_2CH_2COOH$	1,00 : (1,15 ÷ 1,60)	6,0 ÷ 6,5	$HOCH_2CH_2NH_2/HOCH_2CH_2NH_3^+$ $HOOCCH_2CH_2COO^-/[OOCCH_2CH_2COO]^{2-}$
4	MEA	$HOCH_3H_4(COOH)_3$	1,00 : (2,55 ÷ 2,90)	6,0 ÷ 6,2	$HOCH_2CH_2NH_2/HOCH_2CH_2NH_3^+$ $HC_6H_5O_7^{2-}/C_6H_5O_7^{3-}$
5	MEA	$C_2H_4N_2(COOH)_4$	1,00 : (2,10 ÷ 2,50)	6,0 ÷ 6,1	$HOCH_2CH_2NH_2/HOCH_2CH_2NH_3^+$ $C_2H_4N_2(COOH)_2(COO^-)_2/C_2H_4N_2(COOH)(COO^-)_3$
6	PERA	$HOCH_3H_4(COOH)_3$	1,00 : 5,60*	6,5 ÷ 7,2	$[NH_3(CH_2CH_2NH)_nH]^+ / [NH_4(CH_2CH_2NH)_nH]$ $HOCH_3H_4(COOH)_3/HOCH_3H_4(COOH)_2COO^-$

* співвідношення кислота : N(PERA)

6), а й іонних асоціатів, подібно розчинам $\text{YNHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} - \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ [74, 75].

Авторами [76] також розроблений ІВХС, який в залежності від обставин здатний поглинати аміак, сірководень та оксид сірки (IV), з візуальним визначенням моменту “спрацьовування” динамічної поглинальної ємності. Вказаний ІВХС отриманий шляхом просочування ВН розчинами сполук, які отримано при послідовному змішуванні у воді CuSO_4 , NH_4OH та $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$.



ІВХС з індикацією “спрацьовування” динамічної поглинальної ємності

При використанні відомих респіраторів момент їх “спрацьовування” встановлюється працівниками відділів охорони праці на основі даних щодо поглинальної ємності протигазових елементів (ПГЕ), важкості роботи, що виконує користувач, результатів інструментальних вимірювань рівня забруднення повітря під час експлуатації користувачем респіратору або органолептично. При цьому в першому випадку для одержання необхідної інформації потрібні спеціальне обладнання та підготовлений персонал, а в другому – момент “проскоку” встановлюється суб’єктивно і може привести до отруєння користувача. Тобто суттєвий недолік відомих фільтруючих респіраторів, призначених для захисту від токсичних кислих газів, – неможливість своєчасного визначення моменту “спрацьовування” динамічної поглинальної ємності ПГЕ – фіксації проскоку сорбтиву у підмасковий простір.

Тому в подальшому були розроблені хемосорбенти кислих газів (ІВХС-І), “спрацьовування” динамічної поглинальної ємності яких можливо візуально визначити за зміною забарвлення ПГЕ з оберненої до обличчя сторони під час “проскоку” сорбтиву. Вони одержані шляхом просочування волокнистих носіїв водними розчинами Ам, до складу яких додавались кислотно-основні індикатори з інтервалом переходу забарвлення у межах $\text{pH } 5,0 \div 9,2$ [77-85]. Поряд з цим існують аналогічні хемосорбенти ІВХС-І для основних газів [86, 87].

Розроблено індикаторний двошаровий хемосорбційний матеріал-амфоліт ІВХС-АІ [77, 88], хемосорбційний шар якого виготовляється з волокнистого матеріалу просоченого водними розчинами МЕА і хлориду нікелю (II), а дублюючий – з віскозних волокон, на котрі нанесено змішаний кислотно-основний індикатор (суміш фенолового червоного з бромкрезоловим зеленим) з інтервалом переходу забарвлення у межах $\text{pH } = 6,8 \div 7,4$. Розроблено одношарові ІВХС-АІ [89-93], виготовлені з голкопробивного нетканого матеріалу, просочених водними розчинами, що містять буферні суміші (табл. 6) і вказаний вище змішаний кислотно-основний індикатор.

ПГЕ, виготовлені із ІВХС-А, використані при спорядженні респіраторів для поглинання кислих або/і основних газів (залежно від умов експлуатації) [94]; ІВХС-І – респіраторів для уловлювання кислих газів [95] та основних газів [96] з індикацією “спрацьовування” протигазового фільтра. ПГЕ, виготовлені із ІВХС-АІ, можна рекомендувати для спорядження штатних ЗІЗОД робочих та інженерно-технічного персоналу багатопрофільних хімічних комбінатів, де повітря в різ-

них цехах забруднене кислими і/або основними газами та парами, а також ЗІЗ цивільного населення, що використовується в умовах надзвичайних ситуацій, коли невідома природа газоподібних токсикантів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. 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.
2. Байденко В.И., Эннан А.А., Захаренко Ю.С. Разработка и применение волокнистых хемосорбентов в практике индивидуальной противогазовой защиты // Вісник ОНУ. Хімія. – 2003. – Т. 8, № 7. – С. 24-39.
3. Эннан А.А., Асаулова Т.А., Байденко В.И. Производство иглопробивных сорбционно-фильтрующих материалов из ионообменных волокнистых отходов. // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2010. – № 2. – С. 42-46.
4. Эннан А.А., Байденко В.И., Захаренко Ю.С. Импрегнированные волокнистые хемосорбенты // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2011. – № 1. – С. 50-56.
5. Генис А.В., Кузнецов А.В. Новые виды волокнистых фильтрующесорбирующих композиционных материалов для создания современных средств индивидуальной защиты // Полимеры и материалы. – 2017. – № 4. – С. 48-52.
6. Генис А.В., Кузнецов А.В. Перспективные разработки в производстве волокнистых полимерных сорбентов. // Росс. хим. журн. – 2019. – Т. 63, № 1. – С. 27-45. <http://dx.doi.org/10.6060/rcj.2019631.2>
7. Эннан А.А., Асаулова Т.А. Разработка, производство и внедрение ионообменных волокнистых материалов на основе целлюлозы и поликапроамида // 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. 286–295.
8. Эннан А.А., Байденко В.И. Сорбционно фильтрующие волокнистые иониты для индивидуальной противогазовой защиты (Обзор). // Экологические и ресурсосбережение. – 2004. – № 5. – С. 43-54.
9. 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. <http://dx.doi.org/10.33609/2708-129X.87.07.2021.11-32>
10. Эннан А.А.-А., Хома Р.С. Імпрегновані волокнисті хемосорбенти кислих газів респіраторного призначення. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2017. – Т. 22, № 4. – С. 53-68. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115924](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115924)
11. А. с. 1051760 СССР, МКИ В 01 J 20/32. Способ получения фильтрующего материала для респираторов / Эннан А.А.-А., Роговин З.А., Лишевская М.О., Байденко В.И., Газиев Г.А., Иванникова В.М., Калекина Ю.А., Здон В.А., Залерцов О.А., Долгий Э.М., Захаренко Ю.С. – № 3396373; заявл. 12.02.1982; не публикуется.
12. Патент України на корисну модель UA79642, МПК B01D 39/00, B01D 39/16. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. / Эннан А.А.-А., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201313014; заявл. 15.11.2012, опубл. 25.04.2013. Бюл. № 8.
13. Патент України на корисну модель UA84139, МПК B01J 20/22, B01D 39/16. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. / Эннан А.А.-А., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201304831; заявл. 16.04.2013, опубл. 10.10.2013. Бюл. № 19.
14. Патент України на корисну модель № 131700, МПК A62B 23/06, B01J 20/00, B01D 39/00, D06M 13/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Эннан А.А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201808224; заявл. 25.07.2018, опубл. 25.01.2019. Бюл. № 2.
15. Патент України на корисну модель UA127588, МПК B01D 309/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. / Эннан А. А.-А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201802705; заявл. 16.03.2018, опубл. 10.08.2018. Бюл. № 15.
16. Патент України на корисну модель UA43412, МПК B 01 D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. / Эннан А.А.-А., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u200903919; заявл. 21.04.2009, опубл. 10.08.2009. Бюл. № 15.
17. Патент України на корисну модель 70927, МПК B 01 D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. / Эннан А.А.-А., Захаренко Ю.С. Абрамова Н.М. – № u201115451; заявл. 27.12.2011, опубл. 25.06.2012. Бюл. № 12.

18. Патент України на корисну модель 43409, МПК В 01 D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. / Еннан А.А.-А., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М., Чечетов М.О. – № u200903898; заявл. 21.04.2009, опубл. 10.08.2009. Бюл. № 15.
19. Патент України на корисну модель UA73387, МПК B01D 39/16. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Шевцова Н.І., Короева Л.В., Гельмбольдт В.О. – № u201201951; заявл. 21.02.2012, опубл. 25.09.2012. Бюл. № 18.
20. Патент України на корисну модель UA133559, МПК B01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Еннан А.А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201811395; заявл. 19.11.2018, опубл. 10.04.2019. Бюл. № 7.
21. Патент України на корисну модель UA115533, МПК B01D39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Еннан А.А., Хома Р.С., Галак А.В., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u201608800; заявл. 15.08.2016, опубл. 25.04.2017. Бюл. № 8.
22. Патент України на корисну модель UA94661, МПК B01D 39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу. / Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н., Наумчак В.А. – № u201405986; заявл. 02.06.2014, опубл. 25.11.2014. Бюл. № 22.
23. Патент України на корисну модель UA147596, МПК B01D 39/00. Спосіб просочування фільтруючого матеріалу / Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u202006340; заявл. 30.09.2020, опубл. 27.05.2021. Бюл. № 21.
24. Патент України на корисну модель UA149123, МПК B01D 39/00, A61D 9/00. Спосіб отримання хемосорбційного матеріалу. / Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М., Беньковська Т.С. – № u202102500; заявл. 12.05.2021, опубл. 20.10.2021. Бюл. № 42.
25. Патент України на корисну модель UA144039, МПК B01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u202002248; заявл. 06.04.2020, опубл. 25.08.2020. Бюл. № 16.
26. Патент України на корисну модель UA 97535, МПК B01D 39/00 Сорбційно-фільтруючий матеріал. / Еннан А.А.-А., Длубовський Р.М., Хома Р.С., Абрамова Н.Н., Наумчак В.А. № 201408996; заявл. 11.08.2014, опубл. 25.03.2015. Бюл. № 6.
27. Патент України на корисну модель UA 97536, МПК B01D 39/00. Сорбційно-фільтруючий матеріал. / Еннан А.А., Длубовський Р.М., Хома Р.С., Абрамова Н.Н., Наумчак В.А. – № 201408997; заявл. 11.08.2014, опубл. 25.03.2015. Бюл. № 6.
28. Патент України на корисну модель UA85878, МПК B01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н. – № u201304341; заявл. 08.04.2013, опубл. 10.12.2013. Бюл. № 23.
29. Патент України на корисну модель UA 135210 МПК B01D 39/00, D06M 11/00. Склад для просочування волокнистого матеріалу. / Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201812908; заявл. 26.12.2018, опубл. 25.06.2019. Бюл. № 12.
30. Патент України на корисну модель UA143862 B01D 39/00, B01D 37/00. Просочуючий склад для одержання хемосорбенту / Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u202002240; заявл. 06.04.2020, опубл. 10.08.2020. Бюл. № 15.
31. Патент України на корисну модель UA143600, МПК B01D 39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201912043; заявл. 19.12.2019, опубл. 10.08.2020. Бюл. № 15.
32. Патент України на корисну модель UA143601, МПК B01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201912044; заявл. 19.12.2019, опубл. 10.08.2020. Бюл. № 15.
33. Патент України на корисну модель UA113021, МПК B01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Еннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u201606322; заявл. 10.06.2016, опубл. 10.01.2017. Бюл. № 1.
34. Патент України на корисну модель UA121424, МПК B01D 39/00, D06M 13/00, C07C 229/16. Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201704528; заявл. 10.05.2017, опубл. 11.12.2017. Бюл. № 23.
35. Патент України на корисну модель UA149659, МПК B01D 39/00, D06M 11/83, D06M 13/467, A62D 9/00. Спосіб просочування фільтруючого матеріалу. / Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u202103970; заявл. 07.07.2021, опубл. 25.11.2021. Бюл. № 47.
36. Патент України на корисну модель UA50614, МПК B01D 39/00, B01D 39/16. Нетканний сорбційно-фільтруючий матеріал респіраторного призначення. / Еннан А.А.-А., Байденко В.І., Захаренко Ю.С., Асаулова Т.П., Абрамова Н.М. – № u201001717; заявл. 18.02.2010, опубл. 10.06.2010. Бюл. № 11.

37. Патент України на корисну модель UA79641, МПК B01D 39/00, B01D 39/16. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. / Эннан А.А.-А., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201313011; заявл. 15.11.2012, опубл. 25.04.2013, Бюл. № 8.
38. Weston C.W., Papcun J.R., Dery M. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Ammonium Compounds. – 2000. <http://dx.doi.org/10.1002/0471238961.0113131523051920.a01.pub2>
39. Iranpour R., Zhao J., Wang A., Yang F., Li X. A Green Route to Mass Production of Anhydrous Triammonium Citrate // Adv. Mater. Res. – 2012. – Vol. 518-523. – P. 3908-3911. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.518-523.3908>
40. Гельмбольдт В.О., Гаврилова Л.А., Эннан А.А. Фазовые равновесия в системе кремнефтороводородная кислота – гексаметилентетрамин – вода при 25 °С. // Питання хімії та хімічн. технолог. – 2005. – № 2. – С. 42–49.
41. Хома Р.Е., Шестака А.А., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Брусиловский Ю.Э., Короева Л.В., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О. Особенности взаимодействия в системе оксид серы(IV) – гексаметилентетрамин – вода. Первый пример идентификации продукта со связью сера–углерод. // Журн. общ. химии. – 2011. – Т.81, № 3. – С. 525–526. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363211030352>
42. Эннан А.А., Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.Н., Михайлова Т.В., Барбалат Д.А. Влияние модифицирующих добавок на хемосорбцию оксида серы (IV) волокнистым материалом, импрегнированным полиэтиленполиамином. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2020. – Т. 20, № 3. – С. 56-73. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216927](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216927)
43. Хома Р.Е., Эннан А.А.-А., Чеботарев А.Н., Водзинский С.В., Маянская А.О. Термодинамика диссоциации этаноламмонийных катионов в водных растворах // Вісник ОНУ. Хімія. – 2017. – Т. 22, № 1. – С. 6–19. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1\(61\).94707](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1(61).94707)
44. Хома Р.Е., Шестака А.А., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О. О составе продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов // Вісник ОНУ. Хімія. – 2011. Т. 16, № 5. – С. 105-113. <https://doi.org/10.18524/2304-0947.2011.5.38026>
45. Хома Р.Е., Шестака А.А., Гельмбольдт В.О. О взаимодействии оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов // Журн. прикл. химии – 2012. – Т. 86, № 11. – С. 1656–1665.
46. Хома Р.Е. Комплексообразование оксида серы (IV) с этилендиамином и его производными в воде // Журн. общей химии. – 2015. – Т. 85, № 4. – С. 554-562. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363215040052>
47. Патент України на корисну модель UA113022, МПК B01D 39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Эннан А.А., Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Абрамова Н.М. – № u201606335; заявл. 10.06.2016, опубл. 10.01.2017. Бюл. № 1.
48. Хома Р.Е. Гидролитическая устойчивость «ониевых» сульфитов этаноламинов и аминов // Питання хімії та хімічн. технолог. – 2011. – № 4(2). – С. 253–255.
49. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Короева Л.В. Метод синтеза, кристаллическая структура и спектральные характеристики N-(гидроксипропил)аминометансульфокислоты. // Журн. общ. химии. – 2013. – Т. 83, № 5. – С. 834-836. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363213050149>
50. Khoma R.E., Baumer V.N., Antonenko P.B., Snihach A.O., Godovan V.V., Ennan A.A., Dlubovskii R.M., Gelmboldt V.O. Synthesis, crystal structure, and spectral characteristics of n-(N-propyl)aminomethanesulfonic acid. Acute toxicity of aminomethanesulfonic acid and its N-alkylated derivatives. // Питання хімії та хімічн. технолог. – 2019. – № 6. – С. 255-262. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-127-6-255-262>
51. Патент України на корисну модель UA96010, МПК B01D 39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Эннан А.А., Длубовский Р.М., Хома Р.Е., Абрамова Н.М., Наумчак В.А. – №u201409000; заявл. 11.08.2014, опубл. 12.01.2015. Бюл. № 1.
52. Эннан А.А., Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Абрамова Н.М., Чеботарев О.М., Снігур Д.В. Волокнисті імпрегновані хемосорбенти-амфоліти для поглинання кислих і основних газів. // Збірник наук. праць XV наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2015”. – Львів, 24–27 травня 2015. – С. Н27.
53. Хома Р.Е., Эннан А.А., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н. Волокнистый хемосорбент оксида серы (IV) и аммиака на основе комплексных соединений хлорида никеля(II) с моноэтаноламином // Вісник ОНУ. Хімія. – 2016. – Т. 21, № 1. – С. 92–101. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1\(57\).67515](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1(57).67515)
54. Патент України на корисну модель UA107184, МПК B01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого волокнистого матеріалу. / Эннан А.А.-А., Хома Р.Е., Абрамова Н.М., Длубовский Р.М., Гусельникова Н.О. – № u201511537; заявл. 23.11.2015, опубл. 25.05.2016. Бюл. № 10.
55. Эннан А.А., Длубовский Р.М., Абрамова Н.М., Захаренко Ю.С., Галак А.В., Хома Р.Е. Хемосорбенти-амфоліти респіраторного призначення. // Матеріали III Міжн. наук-практ. конф. “Безпека життєдіяльності на транспорті та виробництві – освіта, наука, практика”. – Херсон, 13-15 вересня 2016. – С. 89-92.

56. Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Грідяєв В.В. Імпрегновані волокнисті хемосорбенти оксиду сірки (IV) і/або аміаку респіраторного призначення. // V Міжнародна науково-практична конференція «Безпека життєдіяльності на транспорті та виробництві – освіта, наука, практика». – Херсон, 13-15 вересня 2018. – С. 65-69.
57. Еннан А.А.-А., Хома Р.Е., Длубовський Р.М., Грідяєв В.В., Михайлова Т.В. Волокнистий хемосорбент оксида сери (IV) на основі комплексних соединений сульфата меди (II) с полиэтиленполиамином. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2018. – Т. 23, № 2. – С. 95-105. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2\(66\).132053](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2(66).132053).
58. Еннан А., Длубовський Р., Хома Р., Захаренко Ю., Абрамова Н., Грідяєв В. Імпрегновані волокнисті хемосорбенти-амфоліти з індикацією “спрацьовування” динамічної поглинальної ємності. // Тези допов. XVI наук. конф. “Львівські хімічні читання” – Львів, 2–5 червня 2019. – С. 3124.
59. Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., Манжос А.А. Хемосорбенти-амфоліти на основі комплексних сполук 3d-металів із N-вмісними органічними основами. // VI Міжнародна науково-практична конференція “Безпека життєдіяльності на транспорті та виробництві – освіта, наука, практика”. – Херсон, 11-14 вересня 2019. – С. 129-132.
60. Еннан А.А., Хома Р.Е., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н. Волокнистий хемосорбент-амфолит на основі комплексного соединения хлорида никеля (II) с этилендиамином. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2019. – Т. 24, № 3. – С. 90-102. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.3\(71\).177739](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.3(71).177739)
61. Патент України на корисну модель UA139792, МПК B01D 39/00, D06M 13/00. Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту / Еннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., Захаренко Ю.С. – № u201905991; заявл. 30.05.2019, опубл. 27.01.2020. Бюл. № 2.
62. Патент України на корисну модель UA115534, МПК B01D 39/00. Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту / Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Галак А.В., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201608804; заявл. 15.08.2016, опубл. 25.04.2017. Бюл. № 8.
63. Патент України на корисну модель UA124684, МПК B01D 39/00. Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту. / Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201707156; заявл. 07.07.2017, опубл. 25.04.2018. Бюл. № 8.
64. Патент України на корисну модель UA129785, МПК B01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М., Грідяєв В.В. – № u201805458; заявл. 16.05.2018, опубл. 12.11.2018. Бюл. № 21.
65. Патент України на корисну модель UA135921, МПК B01D 39/00. Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту / Еннан А.А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201901449; заявл. 13.02.2019, опубл. 25.07.2019. Бюл. № 14.
66. Патент України на корисну модель UA139054, МПК B01D 37/02, B01D 39/00. Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту / Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М. – № u201902877; заявл. 22.03.2019, опубл. 26.12.2019. Бюл. № 24.
67. Патент України на корисну модель UA142919, МПК B01D 37/02, B01D 39/00, D06M 13/00. Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту / Еннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., Захаренко Ю.С. – № u201909642; заявл. 04.09.2019, опубл. 10.07.2020. Бюл. № 13.
68. Хома Р.Е. Комплексообразование оксида серы (IV) с этилендиамином и его производными в воде. // Журн. общ. химии. – 2015. – Т. 85, № 4. – С. 554-562. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363215040052>
69. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. – 480 с.
70. National Library of Medicine. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
71. Center for Disease Control and Prevention. URL: <https://www.cdc.gov/>
72. Powell K.J., Brown P.L., Byrne R.H., Gajda T., Hefter G., Sjöberg S., Wanner H. Chemical speciation of environmentally significant heavy metals with inorganic ligands. Part 1: The Hg^{2+} , Cl^- , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} aqueous systems // Pure Appl. Chem. – 2005. – Vol. 77, N 4. – P. 739–800. <http://dx.doi.org/10.1351/pac200577040739>.
73. Purich D. The Inhibitor Index: A Desk Reference on Enzyme Inhibitors, Receptor Antagonists, Drugs, Toxins, Poisons, Biologics, and Therapeutic Leads. – 1st Ed. CRC Press. 2017. – P. 1948.
74. Хома Р.Е., Еннан А.А.-А., Длубовський Р.М., Ишков Ю.В., Беньковская Т.С., Рахлицкая Е.М. Равновесные процессы в растворах $\text{AlkNHCH}_2\text{SO}_3\text{H} - \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$. // Журн. общ. химии. – 2021. – Т. 91, № 4. – С. 495-505. <http://dx.doi.org/10.1134/s1070363221040010>
75. Хома Р.С., Еннан А.А.-А., Беньковська Т.С., Осадчий Л.Т., Рой О.Л. Буферні системи на основі амінометансульфонату та N-алкіламінометансульфонатів моноетаноламонію. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2021. – Т. 26, № 2. – С. 22-31. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).233816](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).233816)

76. Патент України на корисну модель UA124236, МПК B01J 20/00, B01J 20/32, B01D 39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу. / Еннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u201711129; заявл. 31.11.2017, опубл. 26.03.2018. Бюл. № 6.
77. Хома Р.С. Кислотно-основна взаємодія та сульфоокиснення при хемосорбції оксиду сульфору (IV) водними розчинами алкіламінів. Дис. ...докт. хім. наук: 02.00.01. 2019, Київ. – 427 с.
78. Патент України на винахід UA85923 МПК B01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н. – № u201305811; заявл. 07.05.2013, опубл. 10.12.2013. Бюл. № 23.
79. Патент України на корисну модель UA94660, МПК B01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. / Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н., Наумчак В.А. – № u201405985; заявл. 02.06.2014, опубл. 25.11.2014. Бюл. № 22.
80. Патент України на корисну модель UA 100331, МПК B01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н. – № u201414213; заявл. 31.12.2014; опубл. 27.07.2015, Бюл. № 14.
81. Патент України на корисну модель UA 100677, МПК B01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н. – № u201413733; заявл. 22.12.2014, опубл. 10.08.2015. Бюл. № 15.
82. Патент України на винахід UA112848 МПК B01D 39/00, D06M 13/432, D06M 11/71, C09K 21/04. Склад для просочування фільтруючого матеріалу. Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н., Березовська Т.І. – № a201305812; заявл. 07.05.2013, опубл. 10.11.2016. Бюл. № 21.
83. Патент України на корисну модель UA119094, МПК C09K 21/10, B01D 39/00, D06M 11/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Еннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u201703108; заявл. 03.04.2017, опубл. 11.09.2017. Бюл. № 21.
84. Патент України на корисну модель UA149468, МПК B01D 39/08. Спосіб просочування фільтруючого матеріалу / Еннан А.А.-А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u202008065; заявл. 16.12.2020, опубл. 25.11.2021. Бюл. № 47.
85. Патент України на корисну модель UA148513, МПК B01D39/00, D06M11/83, D06M13/467, A62D9/00. Спосіб просочування фільтруючого матеріалу. Еннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u202008064; заявл. 16.12.2020; опубл. 19.08.2021. Бюл. № 33.
86. Патент України на корисну модель UA102156, МПК B01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Еннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u201413732; заявл. 12.12.2014, опубл. 26.10.2015. Бюл. № 20.
87. Патент України на корисну модель UA133560, МПК B01D 39/00. Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Еннан А.А., Хома Р.С., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М., Грідяєв В.В. – № u201811398; заявл. 19.11.2018, опубл. 10.04.2019. Бюл. № 7.
88. Патент України на корисну модель. UA109661, МПК B01D 39/00, B01D 39/16. Нетканый сорбційно-фільтруючий волокнистий амфоліт з індикацією “спрацьовування” динамічної поглинальної ємності. / Еннан А.А.-А., Длубовський Р.М., Хома Р.С., Абрамова Н.Н., Селівестров О.А. – № u201603009; заявл. 23.03.2016, опубл. 25.08.2016. Бюл. № 16.
89. Патент України на винахід UA116964, МПК D 06M 13/00. Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту / Еннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № a201707157; заявл. 07.07.2017, опубл. 25.05.2018. Бюл. № 10.
90. Патент України на корисну модель UA124233, МПК C08K 3/24, C08G 18/83. Склад для просочування фільтруючого матеріалу / Еннан А. А.-А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u201711054; заявл. 31.11.2017, опубл. 26.03.2018. Бюл. № 6.
91. Патент України на корисну модель UA 124685, МПК B01D 39/00 Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту. / Еннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u201707158; заявл. 07.07.2017, опубл. 25.04.2018. Бюл. № 8.
92. Патент України на корисну модель UA 133694, МПК B01D 39/00 Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту. / Еннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u201808221; заявл. 25.07.2018, опубл. 25.04.2019. Бюл. № 8.
93. Патент України на корисну модель UA 135209 МПК B01D 39/00. Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту / Еннан А.А., Хома Р.С., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., Грідяєв В.В. – № u201812907; заявл. 26.12.2018, опубл. 25.06.2019. Бюл. № 12.

94. Патент України на корисну модель UA 104598, МПК A62B 7/00B, A62B 7/10. Респіратор для поглинання кислих та основних газів. / Еннан А.А.-А., Длубовський Р.М., Хома Р.С., Абрамова Н.М., Галак А.В. – № u201507259; заявл. 20.07.2015, опубл. 10.02.2016. Бюл. № 3.
95. Патент України на корисну модель UA 107042, МПК A62B 7/00, A62B 7/10, B01D 39/16. Респіратор від кислих газів з індикацією спрацювання протигазового фільтра. / Еннан А.А.-А., Длубовський Р.М., Хома Р.С., Абрамова Н.М., Наумчак В.А. – № u201507258; заявл. 20.07.2015, опубл. 25.05.2016. Бюл. № 10.
96. Патент України на корисну модель UA107043, МПК A62B 7/00, A62B 7/10. Респіратор від основних газів з індикацією спрацювання протигазового фільтра. / Еннан А.А., Длубовський Р.М., Хома Р.С., Наумчак В.А., Абрамова Н.М. – № u201507265; заявл. 20.07.2015, опубл. 25.05.2016. Бюл. № 10.

Стаття надійшла до редакції 04.03.2022

**A. A.-A. Ennan¹, R. E. Khoma^{1,2*}, R. M. Dlubovskii¹, Yu. S. Zakharenko¹,
T. S. Bienkovka¹, I. M. Knysh¹**

¹Physico-Chemical Institute for the Protection of the Environment and Human of
MES of Ukraine and NAS of Ukraine, st. Preobrazhenskaya 3, Odessa, 65082, Ukraine

²I.I.Mechnikov Odessa National University,
st. Dvoryanskaya, 2, Odessa, Ukraine, 65082

* e-mail: eksvar@ukr.net, rek@onu.edu.ua

MONO- AND BIFUNCTIONAL IMPREGNATED FIBER CHEMOSORBENTS FOR RESPIRATORY PURPOSE

This paper summarizes the data on the development of import-substituting impregnated fibrous chemisorbents (IFCS) intended for equipping gas cleaning equipment and personal respiratory protection equipment against gaseous toxicants of various chemical nature.

To obtain IFCS of the basic gases (ammonia, organic amines), aqueous solutions of polybasic acids (citric, tartaric and hydroxyethylenediphosphonic) are used as impregnating reagents. IFCS absorb toxicants due to neutralization reactions. The absorption of ammonia and amines of IFCS obtained by impregnation of fibrous carriers (FC) with aqueous solutions of 3d-metals (Ni^{2+} , Co^{2+} and Cu^{2+}) salts occurs due to complex formation reactions.

To obtain IFCS of acidic gases, aqueous solutions of sodium carbonate and urotropine (HMTA) containing structuring additives were used. Impregnating aqueous solutions based on monoethanolamine (MEA) and polyethylenepolyamine (PEPA) have also been developed using their non-volatile derivatives with a higher molar mass. A significant improvement of the IFCS protective characteristics was achieved by introducing of various modifying additives – promoters into the composition of these solutions.

Single-layer IFCS -ampholytes (IFCS-A) for respiratory purposes have been developed, which depending on the circumstances are able to absorb both acidic and basic gases (vapours), for example SO_2 and NH_3 . Impregnation solutions include complex compounds of 3d-metals (Ni^{2+} , Co^{2+} and Cu^{2+}) with MEA, ethylenediamine, HMTA and PEPA at various molar ratios of components or buffer mixtures based on polybasic acids and organic bases (MEA and PEPA) of medium strength salts.

Chemisorbents for acidic and/or basic gases (IFCS-I, IFCS-AI) have been developed, the moment of “response” of the dynamic absorption capacity of which can be visually determined by the change in color of the gas mask elements during the “breakthrough” of the sorbate, obtained by impregnating of FC with solutions containing acid-base indicators.

Keywords: impregnated fibrous materials, chemisorption, toxic gases and vapors.

REFERENCES

1. Ennan A.A., Baidenko V.I., Zakharenko Yu.S. *Impregnirovannye sorbcionnoaktivnye voloknistye 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)
2. Baidenko V.I., Ennan A.A., Zakharenko Yu.S. *Development and application of fibrous chemisorbents in the practice of personal gas protection*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2003, vol. 8, no 7, pp. 24-39. (in Russian)
3. Ennan A.A., Asaulova T.A., Baidenko V.I. *The Production of Nonwoven Needle-Punched Sorption and Filtering Materials from Ion Exchange Fibrous Wastes*. Jenergetehnologii i resursosberezhenie, 2010, no 2, pp. 42–46. (in Russian)
4. Ennan A.A., Baidenko V.I., Zakharenko Yu.S. *Impregnated Fibrous Chemisorbents*. Jenergetehnologii i resursosberezhenie, 2011, no 1, pp. 50-56. (in Russian)
5. Genis A.V., Kuznetsov A.V. *New Types of the Fiber Filter-Sorption Composite Materials for Modern Personal Protective Equipment*. Polymers and materials, 2017, no 4, pp. 48-52. (in Russian)
6. Genis A.V., Kuznetsov A.V. *Perspective Developments In The Production Of Fibrous Polymeric Sorbents*. Rossijskij Himicheskij Zhurnal, 2019, vol. 63, no 1, pp. 27-45. <http://dx.doi.org/10.6060/rcj.2019631.2> (in Russian)
7. Ennan A.A., Asaulova T.A. *Razrabotka, proizvodstvo i vnedrenie ionoobmennyh voloknistyh materialov na osnove celljulozy i polikaproamida*. Book of 1st International Science-Practical Conference "Protection of Environment, Health, and Safety in Welding", Odessa, Astroprint, 2002, pp. 286–295. (in Russian)
8. Ennan A.A., Baidenko V.I. *Sorbcionno fil'trujushhie voloknistye ionity dlja individual'noj protivogazovoj zashhity (Obzor)*. Jenergetehnologii i resursosberezhenie, 2004, no 5, pp. 43-54. (in Russian)
9. 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. <http://dx.doi.org/10.33609/2708-129X.87.07.2021.11-32>
10. Ennan A. A.-A., Khoma R.E. *Impregnated fibrous chemisorbents of acid gases for respiratory purpose*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2017, vol. 22, no 4, pp. 53-68. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115924](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115924). (in Ukrainian)
11. Ennan A.A. A., Rogovin Z.A., Lishevskaja M.O., Baidenko V.I., Gaziev G.A., Ivannikova V.M., Kalekina Ju.A., Zdon V.A., Zalcov O.A., Dolgij Je.M., Zakharenko Yu.S. *Method for obtaining filter material for respirators*. Patent SU, no 1051760, zjavl. 12.02.1982. (in Russian)
12. Ennan A.A.-A., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Composition for Impregnation of Filter Material*. Patent UA, no 79642, publ. 25.04.2013. (in Ukrainian)
13. Ennan A.A.-A., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Composition for Impregnation of Filter Material*. Patent UA, no 84139, publ. 10.10.2013. (in Ukrainian)
14. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Composition for Impregnation of Filter Material*. Patent UA, no 131700, publ. 25.01.2019. (in Ukrainian)
15. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Composition for Impregnation of Filter Material*. Patent UA, no 127588, publ. 10.08.2018. (in Ukrainian)
16. Ennan A.A.-A., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Composition for Impregnation of Filter Material*. Patent UA, no 43412, publ. 10.08.2009. (in Ukrainian)
17. Ennan A.A.-A., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Composition for Impregnation of Filter Material*. Patent UA, no 70927, publ. 25.06.2012. (in Ukrainian)
18. Ennan A.A.-A., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N., Chechetov M.O. *Composition for Impregnation of Filter Material*. Patent UA, no 43409, publ. 21.04.2009. (in Ukrainian)
19. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Shevtsova N.I., Koroieva L.V., Gelmboldt V.O. *Composition for Impregnation of Filter Material*. Patent UA, no 73387, publ. 25.09.2012. (in Ukrainian)
20. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Composition for Impregnation of Filter Material*. Patent UA, no 133559, publ. 10.04.2019. (in Ukrainian)
21. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Halak A.V., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnating of Filter Materials*. Patent UA, no 115533, publ. 25.04.2017 (in Ukrainian)
22. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Khoma R.E., Abramova N.N., Naumchak V.A. *Composition for Impregnating of Filter Materials*. Patent UA, no 94661, publ. 25.11.2014. (in Ukrainian)
23. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Filtering material impregnation method*. Patent UA, no 147596, publ. 27.05.2021. (in Ukrainian)
24. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Bienkovskaya T.S., Abramova N.N. *Chemisorption material obtaining method*. Patent UA, no 149123, publ. 12.05.2021. (in Ukrainian)

25. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Khoma R.E., Abramova N.N., Naumchak V.A. *Composition for Impregnating of Filter Materials*. Patent UA, no 144039, publ. 25.08.2020. (in Ukrainian)
26. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Khoma R.E., Abramova N.N., Naumchak V.A. *Sorbtion Filtering Material*. Patent UA, no 97535, publ. 25.03.2015. (in Ukrainian)
27. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Khoma R.E., Abramova N.N., Naumchak V.A. *Sorbtion Filtering Material*. Patent UA, no 97536, publ. 25.03.2015. (in Ukrainian)
28. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnating of Filter Materials*. Patent UA, no 85878, publ. 10.12.2013. (in Ukrainian)
29. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Composition for Impregnating of Filter Materials*. Patent UA, no 135210, publ. 26.12.2018. (in Ukrainian)
30. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Impregnation Composition for Obtaining of Chemisorbent*. Patent UA, no 143862, publ. 10.08.2020. (in Ukrainian)
31. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Composition for Impregnating of Filter Materials*. Patent UA, no 143600, publ. 10.08.2020. (in Ukrainian)
32. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Composition for Impregnating of Filter Materials*. Patent UA, no 143601, publ. 10.08.2020. (in Ukrainian)
33. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnating of Filter Materials*. Patent UA, no 113021, publ. 10.01.2017. (in Ukrainian)
34. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Composition for Impregnating of Filter Materials*. Patent UA, no 121424, publ. 10.05.2017. (in Ukrainian)
35. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Filtering material impregnation method*. Patent UA, no 149659, publ. 25.11.2021. (in Ukrainian)
36. Ennan A.A.-A., Baidenko V.I., Zakharenko Yu.S., Asaulova T.P., Abramova N.M. *Nonwoven sorption filtering material of respiratory purpose*. Patent UA, no 50614, publ. 10.06.2010. (in Ukrainian)
37. Ennan A.A.-A., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Composition for Impregnating of Filter Materials*. Patent UA, no 79641, publ. 25.04.2013. (in Ukrainian)
38. Weston C.W., Papcun J.R., Dery M. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Ammonium Compounds*. 2000. <http://dx.doi.org/10.1002/0471238961.0113131523051920.a01.pub2>
39. Iranpour R., Zhao J., Wang A., Yang F., Li X. *A Green Route to Mass Production of Anhydrous Triammonium Citrate*. Adv. Mater. Res. 2012, vol. 518-523, pp. 3908-3911. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.518-523.3908>
40. Gelmboldt V.O., Gavrilova L.A., Ennan A.A. *Phases equilibrium in the system hexafluorosilicic acid – hexamethylenetetramine – H₂O at 25 °C*. Issues of Chemistry and Chemical Technology, 2005, no 2, pp. 42–49. (in Russian)
41. Khoma R.E., Shestaka A.A., Shishkin O.V., Baumer V.N., Brusilovskii Yu.E., Koroeva L.V., Ennan A.A., Gel'mbol'dt V.O. *Features of interaction in the sulfur(IV) oxide-hexamethylenetetramine-water system: A first example of identification of the product with a sulfur-carbon bond*. Rus. J. Gen. Chem., 2011, vol. 81, no 3, pp. 620-621. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363211030352>
42. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N., Mikhaylova T.V., Barbalat D.O. *Effect of Modifying Additives on Chemosorption of Sulfur (IV) Oxide by Fibrous Material Impregnated with Polyethylenepolyamine*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2020, vol. 25, no 4, pp. 56-73. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216927](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216927) (in Russian)
43. Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Chebotaryov A.N., Vodzinskii S.V., Mayans'kaya A.O. *Thermodynamics of Ethanolammonium Cationes Dissociation in Aqueous Solutions*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2017, vol. 22, no 1, pp. 6–19. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1\(61\).94707](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1(61).94707) (in Russian)
44. Khoma R.E., Shestaka A.A., Ennan A.A.-A., Gelmboldt V.O. *On the Structure of Interaction Products of Sulfur Dioxide with Ethanolamines in Aqueous Solutions*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2011, vol. 16, no 5, pp. 105-113. <https://doi.org/10.18524/2304-0947.2011.5.38026> (in Russian)
45. Khoma R.E., Shestaka A.A., Gelmboldt V.O. *On interaction of sulfur(IV) oxide with aqueous solutions of ethanolamines*. Russ. J. Appl. Chem., 2012, vol. 85, no 11, pp. 1667-1675. <https://doi.org/10.1134/S1070427212110067>
46. Khoma R.E. *Complex Formation of Sulfur(IV) Oxide with Ethylenediamine and Its Derivatives in Water*. Russ. J. Gen. Chem., 2015, vol. 85, no 4, pp. 802-809. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363215040052>
47. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 113022, publ. 10.01.2017 (in Ukrainian)
48. Khoma R.E. *Ethanolamines and amines “onium” sulphites hydrolysis stability*. Issues of Chemistry and Chemical Technology, 2011, no 4b, pp. 253–255. (in Russian)

49. Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Shishkin O.V., Baumer V.N., Koroeva L.V. *Synthesis, crystal structure, and spectral characteristics of N-(Hydroxyethyl)aminomethanesulfonic acid*. Russ. J. Gen. Chem., 2013, vol 83, no 5, pp. 969-971. <https://doi.org/10.1134/S1070363213050149>.
50. Khoma R.E., Baumer V.N., Antonenko P.B., Snihach A.O., Godovan V.V., Ennan A.A., Dlubovskii R.M., Gelmboldt V.O. *Synthesis, crystal structure, and spectral characteristics of n-(N-propyl)aminomethanesulfonic acid. Acute toxicity of aminomethanesulfonic acid and its N-alkylated derivatives*. Issues of Chemistry and Chemical Technology, 2019, no 6, pp. 255-262. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-127-6-255-262>
51. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Khoma R.E., Abramova N.N., Naumchak V.A. *Composition for the Filter Material Impregnation*. Patent UA, no 96010, publ. 12.01.2015 (in Ukrainian)
52. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Chebotaryov O.M., Snigur D.V. *Fibrous impregnated chemisorbents-ampholytes for absorption of acidic and basic gases*. Lvivski Himichni Chytannia – 2015. Processing XV sci. conf. Lviv, 2015, pp. H27. (in Ukrainian)
53. Khoma R.E., Ennan A.A., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Fibrous Chemisorbents-Ampholyte Based on the Complex Compound of Nickel(II) Chloride and Monoethanolamine*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2016, vol. 21, no 1, pp. 92–101. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1\(57\).67515](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.1(57).67515) (in Russian)
54. Gusel'nikova N.O. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 107184, publ. 25.05.2016 (in Ukrainian)
55. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Zakharenko Yu.S., Halak A.V., Khoma R.E. *Chemisorbents-ampholytes for respiratory purposes*. Life safety in transport and production – education, science, practice. Processing III Int. sci. practical conf. Kherson, 2016, pp. 89-92. (in Ukrainian)
56. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Gridyayev V.V. *Impregnated fibrous chemisorbents of sulfur oxide (IV) and/or ammonia for respiratory purposes*. Life safety in transport and production – education, science, practice. Processing V Int. sci. practical conf. Kherson, 2018, pp. 65-69.
57. Ennan A.A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Gridyayev V.V., Mikhaylova T.V. *Fibrous Chemisorbent of Sulfur Dioxide Based on the Complex Compounds of Cooper (II) Sulphate and Polyethylenepolyamine*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2018, vol. 23, no 2, pp. 95-105. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2\(66\).132053](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2(66).132053) (in Russian).
58. Ennan A., Dlubovskii R., Khoma R., Zakharenko Yu., Abramova N., Gridyayev V. *Impregnated fibrous chemisorbents-ampholytes with indication of “responses” of dynamic absorption capacity*. Lvivski Himichni Chytannia – 2019. Proc. XVI sci. conf. Lviv, 2019, pp. 3124. (in Ukrainian)
59. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Manzhos A.A. *Chemisorbents-ampholytes based on complex compounds of 3d metals with N-containing organic bases*. Processing VI Int. sci. practical conf. Kherson, 2019, pp. 129-132. (in Ukrainian)
60. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Abramova N.N. *Fibrous chemisorbent-amfolite based on the complex compounds of nickel (II) chloride and ethylenediamine*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2019, vol. 24, no 3, pp. 90-102. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.3\(71\).177739](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2019.3(71).177739)
61. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Abramova N.N. *Impregnation Composition for Obtaining of Chemisorbent-Amfolite*. Patent UA, no 139792, publ. 27.01.2020. (in Ukrainian)
62. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Impregnation Composition for Obtaining of Chemisorbent-Amfolite*. Patent UA, no 115534, publ. 25.04.2017. (in Ukrainian)
63. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Impregnation Composition for Obtaining of Chemisorbent-Amfolite*. Patent UA, no 124684, publ. 25.04.2018. (in Ukrainian)
64. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N., Gridyayev V.V. *Filtering material impregnation method*. Patent UA, no 129785, publ. 12.11.2018. (in Ukrainian)
65. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Impregnation Composition for Obtaining of Chemisorbent-Amfolite*. Patent UA, no 135921, publ. 25.07.2019. (in Ukrainian)
66. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Impregnation Composition for Obtaining of Chemisorbent-Amfolite*. Patent UA, no 139054, publ. 26.12.2019. (in Ukrainian)
67. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Zakharenko Yu.S. *Impregnation Composition for Obtaining of Chemisorbent-Amfolite*. Patent UA, no 142919, publ. 10.07.2020. (in Ukrainian)
68. Khoma R.E. *Complex Formation of Sulfur(IV) Oxide with Ethylenediamine and Its Derivatives in Water*. Russ. J. Gen. Chem., 2015, vol. 85, no 4, pp. 802-809. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363215040052>
69. Lurie Yu.Yu. *Handbook of Analytical Chemistry*. Moscow, Khimiya, 1979, 480 p. (in Russian)
70. *National Library of Medicine*. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
71. *Center for Disease Control and Prevention*. URL: <https://www.cdc.gov/>
72. Powell K.J., Brown P.L., Byrne R.H., Gajda T., Hefter G., Sjöberg S., Wanner H. *Chemical speciation of environmentally significant heavy metals with inorganic ligands. Part 1: The Hg²⁺, Cl⁻, OH⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻*

- and PO_4^{3-} aqueous systems. Pure Appl. Chem., 2005, vol. 77, no 4, pp. 739–800. <http://dx.doi.org/10.1351/pac200577040739>.
73. Purich D. *The Inhibitor Index: A Desk Reference on Enzyme Inhibitors, Receptor Antagonists, Drugs, Toxins, Poisons, Biologics, and Therapeutic Leads*. 1st Ed. CRC Press, 2017, p. 1948.
 74. Khoma R.E., Ennan A.A., Dlubovskii R.M., Ishkov Yu.V., Bienkovska T.S., Rakhitskaya E.M. *Equilibrium Processes in $AlkNHCH_2SO_3H-NH_2CH_2CH_2OH-H_2O$ Solutions*. Russ. J. Gen. Chem., 2021., vol. 91, no 4, pp. 583-592. <http://dx.doi.org/10.1134/s1070363221040010>
 75. Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Bienkovska T.S., Osadchiy L.T., Roy E.L. *Buffer systems based on aminometanesulphonate and N-alkylaminomethanesulphonates monoethanolammonium*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2021, vol. 26, no 2, pp. 22-31. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).233816](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).233816)
 76. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnating of Filter Materials*. Patent UA, no 124236, publ. 26.03.2018. (in Ukrainian)
 77. Khoma R.E. *Acid-base interaction and sulfoxidation at chemisorption of sulfur dioxide by alkylamines aqueous solutions*. Thesis of Doctor's degree dissertation, 02.00.01. Kyiv, 2019, 427 p. (in Ukrainian).
 78. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Berezovska T.I. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 85923, publ. 10.12.2013. (in Ukrainian)
 79. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Naumchak V.A. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 94660, publ. 25.11.2014 (in Ukrainian)
 80. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Naumchak V.A. *Composition for Impregnation of Filtering Material*. Patent UA, no 100331, publ. 27.07.2015. (in Ukrainian)
 81. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Naumchak V.A. *Composition for Impregnation of Filtering Material*. Patent UA, no 100677, publ. 10.08.2015. (in Ukrainian)
 82. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Berezovska T.I. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 112848, publ. 10.11.2016. (in Ukrainian)
 83. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 119094, publ. 11.09.2017. (in Ukrainian)
 84. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 149468, publ. 25.11.2021. (in Ukrainian)
 85. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 148513, publ. 19.08.2021. (in Ukrainian)
 86. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 102156, publ. 26.10.2015. (in Ukrainian)
 87. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N., Gridyayev V.V. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 133560, publ. 10.04.2019. (in Ukrainian)
 88. Ennan A.A.-A., Dlubovskii R.M., Khoma R.E., Abramova N.N., Selivestrov O.A. *Non-woven sorption-filtering fibrous ampholyte with dynamic absorption capacity response indication*. Patent UA, no 109661, publ. 25.08.2016. (in Ukrainian)
 89. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Abramova N.N. *Impregnation Composition for Obtaining of Chemisorbent-Ampholyte*. Patent UA, no 116964, publ. 25.05.2018. (in Ukrainian)
 90. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnating of Filter Materials*. Patent UA, no 124233, publ. 26.03.2018. (in Ukrainian)
 91. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Abramova N.N. *Impregnation Composition for Obtaining of Chemisorbent-Ampholyte*. Patent UA, no 124685, publ. 25.04.2018. (in Ukrainian)
 92. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Abramova N.N. *Impregnation Composition for Obtaining of Chemisorbent-Ampholyte*. Patent UA, no 133694, publ. 25.04.2019. (in Ukrainian)
 93. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Abramova N.N., Gridyayev V.V., *Impregnation Composition for Obtaining of Chemisorbent-Ampholyte*. Patent UA, no 135209, publ. 25.06.2019. (in Ukrainian)
 94. Ennan A.A.-A., Dlubovskii R.M., Khoma R.E., Abramova N.N., Halak A.V. *Respirator to absorb acidic and basic gases*. Patent UA, no 104598, publ. 10.02.2016. (in Ukrainian)
 95. Ennan A.A.-A., Dlubovskii R.M., Khoma R.E., Abramova N.N., Naumchak V.A. *Acidic gases respirator with gas filter responses indication*. Patent UA, no 107042, publ. 25.05.2016. (in Ukrainian)
 96. Ennan A.A.-A., Dlubovskii R.M., Khoma R.E., Abramova N.N., Naumchak V.A. *Basic gases respirator with gas filter responses indication*. Patent UA, no 107042, publ. 25.05.2016. (in Ukrainian)