Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті

ӘОЖ 544.43/.47(043) Қолжазба құқығында

СМАЙЫЛ МӘДИ БЕКЕЖАНҰЛЫ

ГАЗ ФАЗАСЫНДА ҰШҚЫШ АРОМАТТЫ КӨМІРСУТЕКТЕРДІҢ ФОТОКАТАЛИТИКАЛЫҚ ТОТЫҒУЫ

«8D05301 — Химия»

Философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Отандық ғылыми жетекші:
Сатыбалдиев Б.С., жалпы және бейорганикалық химия кафедрасының доцент-зерттеушісі, PhD, әл-Фараби атындағы ҚазҰУ

Шетелдік ғылыми жетекші:
Дэниел Д. Сноу, Ph.D., профессор, Water Center орталығының директоры, Небраска университеті, АҚШ

Қазақстан Республикасы
Алматы, 2026

МАЗМҰНЫ

МАЗМҰНЫ **2**
БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТПАЛАР **4**
КІРІСПЕ **5**
1 ӘДЕБИ ШОЛУ **10**
1.1 Ауаны ластаушы органикалық қосылыстар және олардың көздері ... 10
1.1.1 Ауаның органикалық қосылыстармен ластануы 10
1.1.2 Қоршаған ортадағы ҰОҚ негізгі көздері 11
1.1.3 ҰОҚ концентрациясына шектеулер мен реттеулер 12
1.2 Ауаны органикалық қосылыстардан тазалау 16
1.2.1 ҰОҚ тазалау әдістері 16
1.2.2 Фотокатализ жайлы жалпы түсінік 18
1.2.3 Фотокатализге әсер ететін факторлар 20
1.3 БТЭК-тің фотокатализдік тотығуы механизмінің ерекшеліктері 27
1.3.1 Толуолдың ФКТ механизмдері мен ыдырау өнімдері 27
1.3.2 Бензолдың ФКТ механизмдері және негізгі ыдырау өнімдері 30
1.3.3 Ксилолдың фотокаталитикалық тотығу механизмінің ерекшеліктері ... 31
1.3.4. Канцерогендік және токсикологиялық аралық өнімдердің ФКТ механизміндегі орны мен рөлі 33
2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ **39**
2.1 Модельді бөлме жағдайында аз концентрациялы БТЭК газ қоспасының фотокаталитикалық тотығуы 39
2.1.1 Модельді бөлме фотокаталитикалық жүйесі 39
2.2 БТЭК тобының жекелеген қосылыстары үшін фотокаталитикалық тотығу механизмін анықтау 43
2.2.1 Механизмді анықтауға арналған фотокаталитикалық жүйе 43
2.2.2 Реакция өнімдерін экстракциялау және анықтау 44
2.3 Формальдегидті дериватизация әдісімен анықтау 45
2.4 Рентгенфазалық талдау 46
2.5 Термогравиметриялық анализ 46
2.6 ИҚ спектрометрия 46
2.7 Сәулелену спектрлері 46
2.8 Қауіптілік индексін және канцерогенді тәуекелді есептеу 46

2.9 Статистикалық өңдеу 47
3 НӘТИЖЕЛЕР МЕН ТАЛҚЫЛАУЛАР **49**
3.1 Қолданылған катализатор мен каталитикалық жүйенің сипаттамасы 49
3.2 БТЭК-тің фотокаталитикалық тотығу механизмі мен кинетикасы 52
3.2.1 Модельді бөлме жүйесіндегі БТЭК-тің фотокаталитикалық тотығу процесі 52
3.2.2 БТЭК тобының қосылыстарының жекелеген фотокаталитикалық тотығу механизмінің ерекшеліктері 59
3.3 Толуолдың фотокаталитикалық тотығуының аралық өнімі – формальдегидтің дериватизациясы 67
3.4 Фотокаталитикалық тотығу процесінен кейінгі түзілген аралық өнімдердің ауа сапасына әсері 69
ҚОРЫТЫНДЫ **79**
ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР **81**
ҚОСЫМША А **97**
ҚОСЫМША Б **99**
ҚОСЫМША В **100**

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТПАЛАР

ҰОҚ	—	Ұшқыш органикалық қосылыс
ДДСҰ	—	Дүниежүзілік денсаулық сақтау ұйымының
ОЗЖХА	—	Онкологиялық зерттеулер жөніндегі халықаралық агенттігі
ШРК	—	Шеттік рұқсат етілген концентрация
ИҚ	—	инфрақызыл
РФА	—	рентгенфазалық анализ
k	—	жылдамдық константасы
REL	—	Reference Exposure Level
MRL	—	Minimal Risk Levels
RfC	—	Reference concentration
ҚК	—	Қауіптілік коэффициенті
ҚИ	—	Қауіптілік индексі
ФКТ	—	Фотокаталитикалық тотықтыру
БТЭК	—	Бензол, Толуол, Этилбензол, Ксилол
PTR-MS	—	протон тасымалдауға негізделген масс-спектрометрия
ppmv	—	Көлемдік миллионнан бір бөлшек
ppbv	—	Көлемдік миллиардтан бір бөлшек
φ	—	Салыстырмалы ылғалдылық
ТГ/ДСК	—	Термогравиметрия/ Дифференциалды сканерлеу калориметриясы
ҚФМЭ	—	Қатты фазалы микроэкстракция
PFBHA	—	O-(2,3,4,5,6-пентафторбензил)гидроксиламин гидрохлориді
EPA	—	Қоршаған Ортаны Қорғау Агенттігі
OEHHA	—	Қоршаған Ортаның Денсаулыққа Қауіптілігін Бағалау басқармасы
ATSDR	—	Улы Заттар Мен Ауруларды Тіркеу Агенттігі
PDMS	—	Полидиметилсилоксан
HPLC	—	Жоғары эффективті сұйық хроматография
DNPH	—	Динитрифенилгидразин
CAR-WR-PDMS	—	Карбон-Кең ауқымды-Полидиметилсилоксан
УК	—	Ультракүлгін
n	—	Реакция реттілігі
КТ	—	Канцерогендік тәуекел

КІРІСПЕ

Жұмыстың жалпы сипаттамасы.

Диссертациялық жұмыс үй-жайлардағы ауаны тазарту үдерістерін модельдейтін шарттарда БТЭК тобына жататын ароматты көмірсутектердің газ қоспасының (бұдан әрі мәтін бойынша бензол, толуол, этилбензол және о-ксилол) фотокаталитикалық тотығу (ФКТ) ерекшеліктерін зерттеуге арналған. Жұмыстың өзектілігі БТЭК тобы қосылыстарының атмосфералық ауада кең таралуымен, олардың адам денсаулығына айқын уытты және канцерогендік әсерімен, сондай-ақ тотығудың жанама өнімдері түзілуі мүмкін екенін ескере отырып, ауаны фотокаталитикалық тазарту технологияларының тиімділігін бағалау қажеттілігімен айқындалады.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі. Антропогендік әрекеттер нәтижесінде түзілетін ұшқыш органикалық қосылыстармен (ҰОҚ) атмосфералық ауаның ластануы өзекті экологиялық мәселе болып табылады. Ауадағы ҰОҚ-тың болуы адам денсаулығына теріс әсер етіп, тыныс алу мүшелері мен жүрек-қантамыр жүйесі ауруларының дамуына ықпал етеді, сондай-ақ онкологиялық аурулардың пайда болу қаупін арттырады. Осыған байланысты ауаны органикалық ластағыштардан тазартудың тиімді әдістерін әзірлеу маңызды міндет болып қала береді.

Қазіргі уақытта ҰОҚ-ты ауа ортасынан жою үшін адсорбцияға, термиялық және каталитикалық тотығуға негізделген әртүрлі физика-химиялық әдістер, сондай-ақ плазмалық және фотохимиялық технологиялар қолданылады. Алайда қолданыстағы әдістердің көпшілігі жоғары энергия сыйымдылығымен, қондырғыларды рәсімдеудің күрделілігімен және жинақталған ластағыштарды кейіннен кәдеге жарату қажеттілігімен сипатталады. Ауаны тазартудың перспективалы бағыты — сәулелену әсерінен тотығу реакциялары жүретін фотокаталитикалық тотығу. Фотокатализаторларды пайдалану органикалық қосылыстарды жаңартылатын энергия көздерін, атап айтқанда күн сәулесін қолдану арқылы ыдыратуға мүмкіндік береді.

Сонымен қатар фотокаталитикалық үдерістер әрдайым бастапқы ластағыштардың толық минералдануымен қатар жүрмейді. Тотығу барысында айқын уыттылыққа ие аралық қосылыстар түзілуі мүмкін, және олардың кейбірі Дүниежүзілік денсаулық сақтау ұйымы тарапынан канцерогенді заттар ретінде жіктеледі.

Тақырыптың зерттелу деңгейі.

БТЭК тобы қосылыстары мен басқа да кең таралған ҰОҚ фотокаталитикалық тотығуына арналған заманауи зерттеулердің негізгі назары моноластағыштар жағдайында және жоғары концентрацияларда ластағыштардың ыдырау жылдамдығын анықтауға, сондай-ақ әртүрлі модификацияланған фотокатализаторлардың белсенділігі мен тұрақтылығын салыстырмалы бағалауға аударылады. Ал төмен концентрациялар мен көпкомпонентті жүйелерде жүргізілетін зерттеулер шектеулі болып қалып отыр, соның салдарынан түзілетін аралық өнімдердің құрамы мен олардың сандық таралуы туралы мәліметтер жеткіліксіз.

Applied Catalysis B: Environmental журналында жарияланған жұмыста (2009, 89-т., № 3–4, 570–576-б.) протон алмасу масс-спектрометриясын (PTR-MS) қолдану арқылы толуолдың фотокаталитикалық тотығуының аралық өнімдері анықталып, олардың түзілуінің ықтимал механизмі ұсынылған, сондай-ақ бензой қышқылынан бензолдың түзілу жолы көрсетілген. Басқа бір зерттеуде (Chemical Engineering Journal, 2022, 427-т., 131536-б.) бензолдың ықтимал түзілуі толуолдың фотокаталитикалық тотығуы өнімдерінің түрленуінің ұсынылған механизміне енгізілген. Әдебиетте толуолдың фотокаталитикалық тотығуы кезінде негізгі оттекті ароматты аралық өнімдердің — бензил спирті, бензальдегид және бензой қышқылының — бірізді түрленуі арқылы бензолдың түзілуіне қатысты ұсынылған механизмдер негізінен механистикалық болжамдарға негізделген. Бұл болжамдар аталған қосылыстардың толуолдың ФКТ процесі кезінде бір мезгілде анықталуына сүйенеді. Сонымен қатар, аталған қосылыстардың әрқайсысы бензолдың ФКО процесінде түзілу мүмкіндігін бағалау мақсатында жеке бастапқы қосылыс ретінде пайдаланылған жекелеген газ фазасындағы зерттеулер нәтижесінде алынған эксперименттік деректер әдебиетте әлі де шектеулі. Жекелеген жарияланымдарда толуол, этанол, метилэтилкетон, ацетон, октан және гександы қоса алғанда, түрлі органикалық заттардың фотокаталитикалық тотығуы кезінде басым канцерогендік қосылыстардың бірі — формальдегидтің түзілуі туралы мәліметтер келтірілген. Кейбір зерттеулерде ауа сапасының әртүрлі индекстерін пайдалана отырып, аралық өнімдердің түзілуімен байланысты тәуекелді бағалау әрекеттері жасалған. Алайда қолданылатын нормативтік критерийлер мен жекелеген қосылыстардың жиынтық тәуекелге қосатын үлесі көбіне талданбайды, бұл алынған нәтижелерді интерпретациялауды едәуір шектейді.

Зерттеудің мақсаты:

Төмен бастапқы концентрациялардағы ұшқыш ароматты көмірсутектердің ауа рециркуляциясы жағдайында коммерциялық TiO_2 катализаторында БТЭК қоспасының фотокаталитикалық тотығуын зерттеу.

Зерттеу міндеттері:

1) Бастапқы концентрациялары шамамен 1 ppmv болатын жағдайда ауа рециркуляциясы бар сынақ камерасында вулкандық шыны тасымалдағышына отырғызылған коммерциялық TiO_2 катализаторында (бұдан әрі мәтінде TiO_2/volcanic glass) БТЭК газ қоспасы компоненттерінің фотокаталитикалық тотығуының кинетикалық параметрлерін анықтау.

2) Бастапқы концентрациялары шамамен 1 ppmv болатын жағдайда ауа рециркуляциясы бар сынақ камерасында TiO_2/volcanic glass катализаторында БТЭК газ қоспасы компоненттерінің фотокаталитикалық тотығуы кезінде ауа сапасы индекстерін есептеу.

3) Газ фазасында толуолдың және оның негізгі оттекқұрамдас ароматты аралық өнімдерінің фотокаталитикалық тотығуы кезінде бензолдың түзілу мүмкіндігін анықтау.

Зерттеу нысандары: БТЭК тобының қосылыстары.

Зерттеу пәні: БТЭК газ қоспасының фотокаталитикалық тотығу үдерісі және оның кинетикалық параметрлері.

Зерттеу әдістері: рентгендік фазалық анализ (РФА), Фурье ИҚ-спектроскопиясы, термиялық талдау (ТГ/ДСК), масс-спектрометриялық детекторы бар газ хроматографиясы (ГХ–МС).

Жұмыстың ғылыми жаңалығы

Алғаш рет төмен концентрациялардағы ауаны рециркуляциялау жағдайында БТЭК қоспасы компоненттерінің фотокаталитикалық тотығу ерекшеліктері анықталды. Атап айтқанда, жекелеген қосылыстардың кинетикалық мінез-құлқындағы айырмашылықтар айқындалып, сондай-ақ ауа сапасы индексінің шекті мәннен асып кетуіне бензолдың қосатын үлесі анықталды.

Жұмыстың теориялық маңыздылығы газ фазасындағы төмен концентрациялар жағдайында ароматты қосылыстардың фотокаталитикалық тотығуы кезіндегі реакциялық қабілеті туралы түсініктерді дамытуда жатыр. Тотығу жылдамдығы мен молекулалардың физика-химиялық сипаттамалары арасындағы анықталған өзара байланыстар фотокаталитикалық үдерістердің жүруін айқындайтын факторларды түсінуге үлес қосады. Алынған нәтижелер ароматты қосылыстардың түрлену механизмдері мен жанама өнімдердің, оның ішінде токсикологиялық тұрғыдан маңызды қосылыстардың түзілуі туралы қолданыстағы түсініктерді нақтылайды және ауаны фотокаталитикалық тазартудың теориялық базасын кеңейтеді. Алынған мәліметтер титан диоксиді қатысатын газ фазалық фотокатализдің, сондай-ақ ҰОҚ фотохимиясының дамуына үлес қосады.

Практикалық маңыздылығы: алынған нәтижелер ароматты ұшқыш органикалық қосылыстардан (БТЭК) ауаны, соның ішінде қалалық атмосфера мен үй-жайлар ауасын тазарту кезінде фотокаталитикалық технологияларды қолданудың ғылыми негізделген бағалауы үшін пайдаланылуы мүмкін. Анықталған кинетикалық шектеулер, уытты екіншілік аралық өнімдердің түзілу рөлі және жиынтық қауіптілікті (ҚИ) бағалау фотокаталитикалық жүйелердің жұмыс режимдері мен тиімділік критерийлерін таңдауға негіз болады; бұл критерийлер бастапқы ластағыштарды жою дәрежесіне ғана емес, сонымен қатар екіншілік уытты өнімдердің түзілуімен байланысты тәуекелді азайтуға да бағытталған.

Қорғауға ұсынылатын негізгі қағидалар:

1) Ауа рециркуляциясы бар сынақ камерасындағы БТЭК газ қоспасында о-ксилол мен этилбензолдың фотокаталитикалық тотығуы (әр компоненттің бастапқы концентрациясы $C_0 \approx 1$ ppmv, камера көлемі V = 300 л, ауаның салыстырмалы ылғалдылығы $\varphi \approx 40$ %, катализатор — TiO_2/volcanic glass, УК-А-сәулелену қарқындылығы I = 15 мВт/см^2) көрінерлік бірінші ретті кинетикамен сипатталады, сол жағдайларда толуол мен бензолдың тотығу реакциялары бірінші ретті модельден ауытқиды.

2) Ауа рециркуляциясы бар сынақ камерасында БТЭК газ қоспасының фотокаталитикалық тотығуы кезінде (әр компонент үшін $C_0 \approx 1$ ppmv, V = 300 л, $\varphi \approx 40$ %, катализатор — TiO_2/volcanic glass, I (УК-А) = 15 мВт/см^2) БТЭК компоненттері бойынша есептелген ауа сапасы индексінің 19 сағат бойы бірден жоғары болуы (ҚИ > 1) негізінен бензолдың болуымен байланысты.

3) Газ фазасында бензальдегид және бензой қышқылының фотокаталитикалық тотығуы (φ ≈ 50%, сәулелену уақыты = 30 мин, I (УК-А) = 15 мВт/см^2) бензолдың түзілуімен қоса жүреді.

Диссертациялық зерттеудің негізгі нәтижелері 2 ғылыми жұмыста жарияланған:

Smaiyl, M., Tulebekov, Y., Nurpeisov, N., Satybaldiyev, B., Snow, D. D., & Uralbekov, B. (2023). Human Health Risk Assessment of the Photocatalytic Oxidation of BTEX over TiO_2/Volcanic Glass. Molecules, 28(24), 8119. (WoS – Q2, Impact Factor 4.2; Scopus - 2024 жылғы дерек бойынша процентиль 87%, CiteScore 8.6). Докторанттың жеке үлесі: қосылыстардың фотокаталитикалық тотығуы бойынша эксперименттік жұмыстарды жүргізу, концептуализация, әдіснама, зерттеу және формальды талдау.

Smaiyl, M., Satybaldiyev, B., Haghighat, F., Mamaghani, A. H., & Uralbekov, B. (2026). Photocatalytic Oxidation of VOCs: Assessing Health Risks and Mitigation Strategies for Safer Indoor Air Environment. Journal of Hazardous Materials Advances, 101024. (WoS - Q1, Impact Factor 7.7; Scopus – 2024 жылғы дерек бойынша процентиль 87%, CiteScore 10.6). Докторанттың жеке үлесі: әдіснама, зерттеу, формальды талдау, деректерді дайындау, концептуализация.

Диссертациялық зерттеу нәтижелері бойынша мынадай қорытындылар жасалды:

Дифференциалдық әдіс арқылы көрінерлік кинетикалық реттіліктер анықталды: ксилол және этилбензол үшін сәйкесінше n_{app} = 1,01 ± 0,11 және n_{app} = 1,01 ± 0,09 мәндері алынды. Ал толуол мен бензол үшін n_{app} = 0,72 ± 0,08 және n_{app} = 0,68 ± 0,11 мәндері анықталды.

Толуолдың және оның таңдалған негізгі оттекті ароматты аралық өнімдерінің фотокаталитикалық тотығуы бензолдың түзілуімен қатар жүретіні анықталды. Бұл БТЭК газ қоспасы құрамындағы аталған қосылыстардың тотығу кинетикасының псевдо-бірінші ретті заңдылықтан ауытқуының себептерінің бірі болуы мүмкін.

БТЭК газ қоспасының фотокаталитикалық тотығуы кезінде бензол тәуекелді айқындайтын негізгі компонент болып қалады: оның болуы бүкіл үдеріс бойы қауіптілік индексінің (ҚИ) 1-ден жоғары және канцерогендік тәуекелдің 1×10^{-4}-тен жоғары сақталуына себеп болады.

Қойылған міндеттер шешімдерінің толықтығын бағалау.

Осы диссертациялық жұмыстың мақсатына қол жеткізу үшін тұжырымдалған барлық міндеттер толық шешілді. Ауа рециркуляциясы бар сынақ камерасында БТЭК газ қоспасының фотокаталитикалық тотығу үдерісінің кинетикалық параметрлері анықталды. О-ксилол мен этилбензолдың тотығу реакциясының реті бірге тең екені, ал сол жағдайларда бензол мен толуолдың тотығу реакциясының концентрациялық тәуелділіктері бірінші реттілікпен сипатталмайтындығы анықталды. Үй-жайлар ауасы үшін рұқсат етілген шекті концентрациялар негізінде TiO_2 катализаторында БТЭК газ қоспасының фотокаталитикалық тотығуы кезінде ауа сапасының индекстері есептелді. Бензол осы қоспадағы негізгі зиянды қосылыс екені және БТЭК тобының басқа қосылыстары іс жүзінде жойылғанына қарамастан, қауіптілік индексі тотығу

үдерісі бойы жеткілікті жоғары деңгейде сақталатыны көрсетілді. БТЭК тобының жеке қосылыстары, сондай-ақ толуол тотығуының негізгі оттекті аралық өнімдері (бензил спирті, бензальдегид, бензой қышқылы) үшін бензолдың түзілу мүмкіндігі зерттелді.

Ғылымды дамыту бағыттарына немесе мемлекеттік бағдарламаларға сәйкестігі. Диссертациялық жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігі Ғылым комитетінің гранттық қаржыландыру жобасы аясында орындалды: AP09057924-ОТ-23 «Ұшқыш органикалық қосылыстарды жоюға арналған ауаны фотокаталитикалық тазарту технологиясын дамыту».

Жұмыстың құрылымы мен көлемі

Диссертациялық жұмыс кіріспеден, үш тараудан, қорытындыдан, пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады. Жұмыстың жалпы көлемі – 101 бет, 43 сурет және 12 кестеден тұрады, пайдаланылған әдебиеттер саны – 197.

1 ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1 Ауаны ластаушы органикалық қосылыстар және олардың көздері

1.1.1Ауаның органикалық қосылыстармен ластануы

Ауаның ластануы 21 ғасырдың негізгі мәселелерінің бірі болып, адам денсаулығына теріс әсер етуде. Ауа ластаушылардың негізін қатты бөлшектер (PM — 10, 2,5) мен газды қосылыстар (NO_x, CO_x, SO_x, ҰОҚ т.б) құрайды [1]. Соның ішінде ҰОҚ-тармен ауаның ластануы, индустриялық даму мен органикалық отынның бүкіл әлемдік қолданылуына байланысты еселеп жоғарылау үстінде. ҰОҚ қосылыстармен ластанған ауа тыныс алу жолдарының ауруларына, аллергиялық реакцияларға және де кейбір жағдайларда қатерлі ісік ауруларына алып келуде [2–4].

ҰОҚ — оңай буланып, қалыпты жағдайда қоршаған ортаға таралатын органикалық қосылыстар. ҰОҚ қайнау температурасына байланысты:

- өте ұшқыш (газды) органикалық қосылыстар — < 50–100 °C
- ұшқыш органикалық қосылыстар — 50–100 ден 240–260 °C дейін
- жартылай ұшқыш органикалық қосылыстар 240–260 °C-тан 380–400 °C дейін — деп бөлінеді [5].

ҰОҚ қазіргі таңда тек қана адам денсаулығына ғана емес жаһандық жылынудың негізгі себептерінің бірі болып табылады. Метан сияқты газдар жылулық эффектке, ал кең қолданыстағы әртүрлі хладагенттер озон қабығының бұзылуына алып келуде. Ол өз кезегінде УК сәулелердің жер бетіне жету мөлшерін ұлғайтуда [6].

Дүниежүзілік денсаулық сақтау ұйымының (ДДСҰ) Онкологиялық зерттеулер жөніндегі халықаралық агенттігі (ОЗЖХА) әртүрлі агенттердің (вирус, бактерия, химиялық қосылыстар, радиация және т.б.) қатерлі ісік туғызу қауіпін есептеп, оларды 3 топқа бөледі (1.1-кесте) [7].

1.1-кесте. ДДСҰ ОЗЖХА бойынша агенттердің қатерлі ісік туғызу қауіпіне байланысты жіктелуі

Топ	Анықтамасы	Тіркелген қосылыс саны
1-топ	Адамдар үшін канцерогенді	133
2А-тобы	Адамдар үшін канцерогенді болуы мүмкін	96
2Б-тобы	Адамдар үшін канцерогенді болуы мүмкін	322
3-топ	Адамдар үшін канцерогенділігі бойынша жіктелмейді	501

Көптеген ҰОҚ да ОЗЖХА бойынша жіктелген, соның ішінде бензол және формальдегид сияқты кең таралған қосылыстар да адамдар үшін канцерогенді (1-топ) деп танылған. Кейбір қосылыстар, айта кеткенде ацетальдегид, этилбензол және хлороформ сияқты органикалық қосылыстар және де бензин, битум сияқты қоспалар толық зерттелмегендіктен адамдар үшін канцерогенді болуы мүмкін (2-топ) деп танылған. Ал кейбір органикалық қосылыстар зерттеу

нәтижелерінің жеткіліксіздігінен адамдар үшін канцерогенділігі бойынша жіктелмейді, және 3 топқа енгізілген. ДДСҰ кең ауқымды зерттеулері болғанымен кейбір қосылыстар мүлдем зерттелмеген және ешқандай топқа енгізілмеген.

1.1.2 Қоршаған ортадағы ҰОҚ негізгі көздері

Қоршаған ортаға ҰОҚ қосылыстардың таралуының негізгі екі факторы бар (1.2-кесте). Бірі ол табиғи жолмен: ағаштармен өсімдіктерден (терпендер, терпеноидтар, ароматты ҰОҚ), анаэробты ыдыраудан шығатын ҰОҚ [8,9]. Мысалы метан газының негізгі көзі ретінде органикалық қалдықтардың анаэробты ыдырауын айтсақ болады, себебі батпақты жерлерден метанның бөлінуі метанның шығарындыларының ауқымды бөлігін құрайды. Сонымен қатар терміттер, дүниежүзілік мұхиттар да метанның ауадағы мөлшеріне өз үлесін қосады [8].

1.2-кесте Табиғи және антропогендік ҰОҚ көздері

Табиғаты	Көзі	Шығарылатын ҰОҚ түрі	Әдебиет
Табиғи	Батпақты топырақтар	Метан	[8]
	Терміттер	Метан	
	Дүниежүзілік мұхиттар	Метан	
	Метан гидраты	Метан	
	Ағаштар мен өсімдіктер	Терпендер, терпеноидтар, метанол, ацетон, уксус және құмырсқа қышқылы	[10,11]
	Микробтық жұтылу	Метанол, этанол, формальдегид, ацетальдегид, ацетон, терпендер, бензеноидтар	[12]
	Дүниежүзілік мұхиттар, фитопланктон	ДМС, ДМСО, терпеноидтар, метанол, ацетон, ацетальдегид, Галоген көмірсутектер.	[13]
Антропогендік	Қоқыс полигондарының өртенуі	Метан, ароматты көмірсутектер, спирттер, эфирлер, фурандар, галоген көмірсутектер, күкіртті көмірсутектер	[14]
	Шикі мұнай	БТЭК, гексан, гептан, циклогексан, пентан, этан, додэкан, триметилбензол, октан, изопентан, декан, этен, пропан	[15]
	Үй жиһаздары	Формальдегид, бензол, толуол, ксилол, стирол, гексаналь, гексан, бутилацетат, бутилэтанол, бутил эфир, бензальдегид, бензил спирті, ацетофенон және т.б	[16]
	Бензин дизель булары, жану өнімдері, еріткіш, бояулар	Ароматты қосылыстар, С6-С17, Кумол, БТЭК, Тетрахлорэтан, нафталин, 1,4-дихлорбензол,	[17]
	Тазартқыш агенттер, су	Хлороформ, д-лимонен, стирол, этил-ацетат, пинен, цимол.	
	Ауа салқындату жүйелері	Хладагенттер - HFC-134a, HCFC-22, CFC-12	[18]

Екіншісі антропогендік факторлардан шығатын ҰОҚ. Жаһандық органикалық отын тұтыну мен химиялық өндірістердің дамуымен адам әсерінен бөлінетін ҰОҚ ауадағы ҰОҚ-тардың негізгі құрамдасы. Ауадағы ҰОҚ табиғи және антропогендік көздері 1.2-кестеде көрсетілген.

Табиғи көздерден шығатын ҰОҚ ішінде кейбір терпендер адам денсаулығына зияны болғанымен [19], негізгі зиянды ҰОҚ антропогендік факторлардан пайда болады. Антропогендік ҰОҚ негізгі бөлігін БТЭК тобының қосылыстары құрайды [20,21]. БТЭК-тің қала ауасында көп кездесу себебі — нарықта кездесетін бензин отындарының құрамында БТЭК немесе ароматты қосылыстардың көлемі отынның 35% дейін құрайды [22,23]. Бензол әртүрлі тіндермен сіңіріліп эндокриндік, жүйке жүйесінің, қан ауруларына алып келуі мүмкін (лимфоциттер санының азаюы), және де генотоксикалық әсер етеді [2,24,25], ал толуол мен этилбензол бүйрекке оңай сіңіріле алады. Толуол бауыр, бүйрек, ми, орталық жүйке жүйесіне, көру қабілетіне әсер етеді. Ал этилбензол көбінесе ісік сияқты дамымалы уыттылық туғызады. Ксилол өкпеге кіріп терілік зиян және қозғалыс координациясын бұзады. Көздің тітіркенуі, бас ауруы, айналуы, көру қабілетінің бұзылуы және есте сақтаудың бұзылуы БТЭК-тің қысқа мерзімді әсерімен байланысты болуы мүмкін. Ал БТЭК-тің ұзақ мерзімді әсер етуі лейкемия және өт жолдарының қатерлі ісігіне, туа біткен ақаулармен, бауыр, бүйрек және орталық жүйке жүйесі сияқты дене мүшелерінің зақымдалуына, аллергия және астманың күшеюіне алып келуі мүмкін [26].

1.1.3 ҰОҚ концентрациясына шектеулер мен реттеулер

Жоғарыда айтылып кеткендей кейбір ҰОҚ-тар ОЗЖХА бойынша адам үшін канцерогенді деп танылған, және де ДДСҰ-нан бөлек әр мемлекеттің өзінің ҰОҚ немесе басқа да зиянды агенттерге байланысты шектеулер мен реттеулер белгілейтін ұйымдары бар. Мысалы Қазақстан Республикасында Денсаулық сақтау министрлігі *“Қалалық және ауылдық елді мекендердегі, өнеркәсіптік ұйымдардың аумақтарындағы атмосфералық ауаға арналған гигиеналық нормативтер”* атты бұйрығында әртүрлі агенттерге қатысты Шеттік рұқсат етілген концентрацияларын (ШРК) қарастырған. Ал Ресей Федерациясында СанПиН ұйымы агенттердің ШРК байланысты "*Адам үшін тіршілік ету ортасы факторларының қауіпсіздігін және (немесе) зиянсыздығын қамтамасыз етуге қойылатын гигиеналық нормативтер мен талаптар*" атты қаулы шығарған.

Қазіргі таңда ДДСҰ ОЗЖХА органикалық қосылыстардың қатерлі ісік туғызу қауіпі бойынша бағалауы болғанымен, олардың ШРК қойылатын талаптары жоқ. Оның орнына ғылыми шығарылымдарда кең ескерілетін американдық денсаулық сақтауға бағытталған ұйымдардың шектеулері мен реттеулерін қолдануға болады.

Әртүрлі агенттіктер өнеркәсіптік емес орталар мен жұмыс орындарындағы белгілі бір ластаушы заттар үшін ұсынылатын максималды мәндерді қамтамасыз ететін ауа сапасы бойынша нұсқаулықтарды белгіледі. Нормативтік шектеулер географиялық орналасуына және жауапты мекемеге байланысты өзгеруі мүмкін және әдетте ауа сапасына қатысты мәселелерді шешуге арналған. Мысалы, Америка құрама штаттарында бірнеше шектеулерді қарастырып бекіткен

ұйымдар бар. Олар: Американдық Мемлекеттік Өнеркәсіптік Гигиенистер Конференциясы (ACGIH) шығарған - Шекті Мәнді (TLV), Еңбек Қауіпсіздігі Және еңбекті қорғау Басқармасы (OSHA) белгілеген - Рұқсат етілген Әсер Ету Шектері (PEL немесе OSHA PEL), Еңбек қауіпсіздігі және еңбекті қорғау Ұлттық Институты (NIOSH) ұсынған - Ұсынылған Әсер Ету Шектері (REL). Әртүрлі реттеуші органдар белгілеген шектеулер осы шектеулерді бағалау үшін қолданылатын әдістемелердің өзгеруіне байланысты өзгеруі мүмкін екенін ескеру маңызды. Бұл мекемелердің шектеулері өнеркәсіптік жұмыс орындарындағы ауа сапасын реттеуге бағытталған. Сол себептен осы шектеулердің мәні қалалар мен үй іші ауаларында кездеспейтін жоғары мәнге ие. Және де олардың қарастыратын зиянды заттардың адам ағзасына әсер ету уақыты – қысқа мерзімді әсер ету (STEL), уақыт бойынша орташа (TWA) деген мәндері бар.

Ал тұрғын үй жайлардағы ҰОҚ концентрациясы өнеркәсіптік орындардағыдан төмен болғанымен адамға зиянды заттардың әсер ету уақыты ұзақ болғандықтан созылмалы әсер ету уақытын ескеретін мекемелер саны аз. Мұндай әсер ету уақытын қарастыратын мекемелер: АҚШ Қоршаған Ортаны Қорғау Агенттігі (EPA), Улы Заттар және Ауруларды Тіркеу агенттігі (ATSDR) және Қоршаған Ортаның Денсаулыққа Қауіптілігін Бағалау басқармасы (OEHHA). Бұл мекемелерде көбінесе қысқа (Acute), орташа (8 сағаттық, intermediate) және созылмалы (chronic) әсер ету уақыттарын қарастырады.

Үй ішіндегі ауаның сапасын бағалау үшін EPA әзірлеген ингаляциялық әсерге арналған анықтамалық концентрациялар (RfC), сезімтал популяцияларды қоса алғанда, өмір бойы зиянды әсерлердің айтарлықтай қаупінсіз болуы мүмкін заттың ингаляцияға үздіксіз әсерін бағалайды. ATSDR — әзірлеген тәуекелдің минималды деңгейі (MRL) адамның белгілі бір уақыт ішінде денсаулыққа айтарлықтай жағымсыз әсерлерін (қатерлі ісік ауруын қоспағанда) тудыруы екіталай заттың күнделікті әсерін бағалайды. Қоршаған Ортаның Денсаулыққа Қауіптілігін Бағалау басқармасы (OEHHA) анықтамалық әсер деңгейлерін (REL) енгізген. RfC тек созылмалы әсер ету уақытына есептелінеді. ал MRL мен REL 3 түрлі әсер ету уақытына да есептелінеді. RfC пайдаланылған деректердің шектеулерін көрсету үшін белгісіздік факторларын қолдана отырып, эталондық концентрация (BMCL), жағымсыз әсерлердің байқалмайтын деңгейі (NOAEL) немесе жағымсыз әсерлердің ең төменгі байқалатын деңгейін (LOAEL) өрнектейді.

$$\mathrm{TV} = \frac{POD}{UF} \tag{1.1}$$

Мұндағы, TV (Toxicity Value) — мекемелер бойынша шектеулер көрсеткіші, POD (Point of Departure) — анықтамалық нүкте (мысалы, NOAEL, LOAEL немесе BMCL), UF — белгісіздік факторы.

MRL-де RfC-ке ұқсас NOAEL мен LOAEL-ді созылмалы әсер ету уақытына реттеліп, белгісіздік факторына (UF) бөлініп есептелінеді. NOAEL мен LOAEL-дің мәндері адамдарда немесе жануарларда әртүрлі әсер уақытында

тіркелген зиянды әсерлер бойынша алынатын мән. Белгісіздік факторының жалпы мәні келесі жеке құрамдас коэффициенттердің көбейтіндісі ретінде анықталады (1.3-кесте):

$$UF_{жалпы}=UF_h\times UF_a\times UF_s\times UF_l\times UF_d \quad (1.2)$$

Мұндағы, UF_a — түрлер арасындағы экстраполяция факторы, ол эксперименттік деректер жануарларда алынған жағдайда адамға көшіру кезіндегі белгісіздікті ескеру үшін қолданылады (әдетте 10, 3 — фармакокинетикалық түзетулер ішінара ескерілгенде, ал адам деректері үшін 1). UF_h — адам популяциясы ішіндегі өзгергіштік факторы, яғни сезімтал топтар (балалар, қарттар, созылмалы аурулары бар адамдар) арасындағы айырмашылықтарды ескереді және көп жағдайда 10-ға тең; (3–5 — сенімді деректер бар жағдайда, 1 — сезімтал топтар толық ескерілген кезде). UF_l — әсер байқалған ең төменгі деңгей (LOAEL) орнына әсер байқалмаған деңгей (NOAEL) қолданылған жағдайда енгізілетін фактор, жеңіл жағымсыз әсерлер үшін әдетте 3, айқын жағымсыз әсерлер үшін 10 қабылданады, NOAEL пайдаланылған кезде 1. UF_s — әсер ету ұзақтығын экстраполяциялау факторы, ол қысқа мерзімді немесе субхроникалық зерттеулер нәтижелерін созылмалы әсер жағдайына көшіру үшін пайдаланылады (1 — созылмалы зерттеулер үшін, 3 — субхроникалықтан созылмалыға көшу кезінде, 10 — қысқа мерзімді әсерлерді созылмалы әсерге экстраполяциялау кезінде). UF_d — токсикологиялық деректер қорының толық еместігін ескеретін фактор, репродуктивтік, нейроуыттылық немесе даму әсерлері жөніндегі деректер жеткіліксіз болғанда 3–10 мәнін, ал деректер толық болған жағдайда 1 мәнін қабылдайды; кейбір жағдайларда сараптамалық түзету ретінде қосымша модификациялаушы фактор (MF) қолданылуы мүмкін, оның мәні әдетте 1–10 аралығында болады.

Яғни, деректердің аздығы немесе төмен қолжетімділігі үлкен белгісіздік факторларын қолдануға әкеледі, бұл MRL немесе RfC мәндерінің консервативті (төмен) мәндеріне әкеледі.

1.3-кесте. ҰОҚ үшін мекемелер есептеген белгісіздік факторлары

Белгісіздік факторы, ш.б.				
ҰОҚ →	Бензол	Толуол	Формальдегид	Ацетальдегид
созылмалы RfC	300	10	3-10	1000
созылмалы MRL	300	10	30	-
созылмалы REL	200	300	3.3333	300

Мысалы бензолдың жағдайында MRL мәнін есептеу кезінде созылмалы белгісіздік факторы — 300-ге тең болған, ал толуол үшін созылмалы белгісіздік факторы — 10. Яғни бұл өз кезегінде бензол үшін MRL мәнінің едәуір төмен болуын растайды (бензол —2 ppbv, толуол 1000 ppbv).

Толуолдың фотокаталитикалық тотығу механизмінде пайда болатын жартылай өнімдер (толығырақ 1.3-бөлімде) мен кейбір қосымша ҰОҚ-дың

жоғарыда ескерілген мекемелер бойынша қойылған шектеулері 1.4-кестеде көрсетілген.

1.4-кесте Кейбір ҰОҚ өнеркәсіптік және үй-жайлардағы шектеулері

	Өнеркәсіптік шектеулер			Үй-жайлардағы шектеулер						
Ластаушы, CAS No	REL NIOSH TWA	PEL OSHA TWA	TLV ACGIH TWA	REL ОЕННА созылмалы		RfC EPA		MRL ATSDR. ppbv		
	ppmv	ppmv	ppmv	μг/м^3	ppbv	мг/м^3	ppbv	қысқа	орташа	созылмалы
Бензол 71-43-2	0.1	1	0.02	3	0.91	0.03	9.14	9	7	2
Формальдегид 50-00-0	0.016	0.75	0.1	9	7.14	0.007	5.55	40	30	8
Ацетальдегид 75-07-0	-	200	-	140	70	0.009	4.5	-	-	-
Толуол 108-88-3	100	200	20	420	108.53	5	1292.02	2000	-	1000
Фенол 108-95-2	5	5	5	200	50.6	-		-	-	-
Ксилолдар 1330-20-7 106-42-3 108-38-3 95-47-6	100	100	20	700	158.93	0.1	22.7	2000	600	50
Этилбензол	100	100	100	2000	460.83	1	230.41	5000	2000	60
Ацетон 67-64-1	250	1000	250	-	-	-	-	8000	-	-
2-бутанон, МЭК 78-93-3	200	200	75	13000	-	5	-	1000	-	-
Этанол 64-17-5	1000	1000	-	-	-	-	-	-	-	-
Бутанол 71-36-3	50	100	20	-	-	-	-	-	-	-
Метанол 67-56-1	200	200	-	4000	2972.43	20	14862.15	-	-	-
Н-гексан 110-54-3	50	500	50	7000	1933.92	0.7	520.18	6000	400	-
Октан 111-65-9	75	500	300	-		-		-	-	
Әдебиет	[27]	[28]	[29]	[30]		[31]		[32]		
мг/м^3-тен ppmv,ppbv-ге ауыстыру Р=104 кПа, Т=25° жағдайына есептелген										

Жалпылама органикалық қосылыстардың табиғатына қарай ең уытты қосылыстар ретінде альдегид тобының қосылыстарын атасақ болады.

Формальдегид (0,007 мг/м^3) және ацетальдегидтің (0,009 мг/м^3) анықтамалық концентрациялары қарастырылған ҰОҚ-дың ішіндегі ең төменгі шектік мәнге ие. Және ароматты қосылыстардың да уыттылығы жоғары, оның ішінде бензол қосылысының канцерогендігіне байланысты қойылатын шектеулердің мәні де өте төмен. Ал спирттер кетондар және алкандарға қойылатын талаптар қатаң емес.

Сонымен қатар 1.4-кестеден өнеркәсіптік жерлерге қойылатын шектеулердің үй-жайларға қойылатын шектеулерден едәуір жоғары екенін байқауға болады, себебі екі жағдайда ҰОҚ-дың ағзаға әсер ету уақытында өте үлкен айырмашылық болады.

1.2 Ауаны органикалық қосылыстардан тазалау

1.2.1 ҰОҚ тазалау әдістері

ҰОҚ-мен ауаның ластануы адам ағзасын улап, жүйке жүйесі, қан тамыр аурулары және де әртүрлі қатерлі ісік ауруларына алып келетіндіктен, олардың ауадағы мөлшерін азайту өте маңызды мәселелердің бірі болып келеді. Жоғарыда ескерілгендей кейбір органикалық қосылыстардың үй-жайлардың ауасындағы концентрациясына қойылатын шектеулерінің мөлшері төмен, ал олардың қала ауаларындағы мөлшері жоғары болуы мүмкін. Мысалы БТЭК тобының қосылыстары қаладағы автокөлік жанармайларын сататын орталықтардан булануынан, көліктен толық жанбаған жанармайдан шығатындықтан, қала ауасында жоғары ppbv немесе төмен ppmv концентрацияларда кездеседі [20,33,34]. Бұл концентрациялар RfC, MRL шектеулерінен едәуір жоғары, сондықтан қалалардағы ауаларды үй- жайлар ауа желдету жүйелері үшін тазалау маңызды мәселелердің бірі. Қазіргі таңда ауаны ҰОҚ-дан тазалаудың бірнеше кең таралған әдістері бар. Олар: *Сорбция, ионизация, катализ, биологиялық өңдеу әдістері*.

Сорбциялық процестер

Сорбциялық процестер ең кең қолданылатын әдіс екенін Чжоу Пан және әріптестері [35], 1961-2020 жылдар аралығындағы Қытай және АҚШ тағы Derwent Innovation Index базасындағы 6636 патенттерді зерттеп, патенттердің 51% яғни жартысынан көбі адсорбция және абсорбцияға негізделгенін көрсетті. Және де соңғы жылдары биоыдырату мен мембраналық бөлу бойынша патенттер санының көбейгенін ескерді. Сорбциялық процестерге негізделген ҰОҚ тазалау әдістері кеуекті материалдарға ҰОҚ-дың ұсталынуына негізделген. Кең тараған адсорбенттер – *көміртек, цеолит, силикагель және металл органикалық қаңқа негізіндегі сорбенттер.*

Көміртек негізді адсорбенттер ҰОҚ-ты ұстауда кең қолданылады және басқа тазалау әдістерімен біріктіріледі. Белсендірілген көмір үлкен беттік ауданы мен микрокеуекті құрылымы арқасында тиімділігі жоғары: ол газ және сұйық фазада БТЭК [36], формальдегид [37] және ҰОҚ қоспаларын [38] сіңіруде қолданылады. Негізгі кемшілігі — ылғалдылық артқанда сыйымдылықтың төмендеуі, мұны гидрофобтандыру арқылы азайтуға болады [39]. Баламалы көміртек сорбенттері ретінде белсендірілген көмір талшықтары (сыйымдылығы жоғары) [40,41], қышқыл/сілтілермен модификацияланған биокөмір [42] және

сыйымдылығы жоғары, бірақ уыттылық тәуекелі бар көміртек нанотүтіктері (әртүрлі ҰОҚ-ды сіңіреді) [43–49] қарастырылады.

Цеолиттер — ретті микрокеуекті алюмосиликаттар, модификацияланған цеолиттер көптеген ҰОҚ-ды тиімді сіңіреді [50–52]. Олар жоғары ылғалдылықта жұмыс істей алады, химиялық және температуралық тұрғыдан тұрақты, әрі модификация арқылы селективті сорбцияға бейімделеді. Силикагель арзан әрі қауіпсіз балама: кейбір жағдайларда сыйымдылығы белсендірілген көмірден жоғары болуы мүмкін, бірақ зерттеулер шектеулі (көбіне толуол/ксилол) [53,54], сондай-ақ жоғары ылғалдылықта қасиеттері төмендейді, сондықтан гидрофобтандыру зерттелуде [55]. Металл-органикалық қаңқалы құрылымдар (МОҚ) — үлкен ішкі беті бар перспективті синтетикалық кеуекті материал; олар түрлі ҰОҚ-ды (бензол, толуол, ксилол, т.б.) сіңіруде қолданылған [56–59].

ҰОҚ-ты ұстауда сұйық абсорбенттер (органикалық еріткіштер, БАЗ, микроэмульсиялар, иондық сұйықтықтар) да пайдаланылады: полиэтиленгликоль мен иондық сұйықтықтар жоғары сіңіргіштік көрсеткен [60], ал 1-этил-3-метилимидазолий ацетаты этанол мен дихлорметанды 97%-ға дейін сіңірген [61]. Алайда адсорбция/абсорбция әдістерінің ортақ кемшілігі — сіңірілген ҰОҚ-ты кейін десорбциялап, бөлек утилизациялау қажеттілігі, бұл процесті күрделендіріп, шығынды арттырады.

Деструктивті әдістерге келетін болсақ, ішінде ионизация (плазмалық өңдеу) ҰОҚ-ты CO_2 мен H_2O-ға дейін ыдырата алады, басқа қолданылатын тәсілдер: термиялық/термиялық емес плазма, плазма-катализ, диэлектрлік кедергі разряды, импульстік тәжді разряд және электрондық әдістер [62–64]. Термиялық плазма энергия шығыны жоғары, ал термиялық емес плазма төмен концентрацияда тиімсіз болуы мүмкін, плазма-катализ перспективті болғанымен, зиянды аралық өнімдердің түзілу қаупі бар [64]. Биологиялық өңдеу “жасыл” әрі энергия тиімді бағыт (биофильтр, биотриклинг, биоскруббер, биоагментация, MFC) [65], бірақ оның тиімділігі ҰОҚ-тың суда ерігіштігі/биожетімділігіне тәуелді және өнімділігі шектеулі [65].

Каталитикалық тотықтыру — ҰОҚ-ды тотықтырып CO_2 мен H_2O ға дейінгі ыдыратын кең таралған процесс. Жалпылама каталитикалық тотықтыру сұйық және газ фазасында да жұмыс жасай алады, және де БТЭК, алкандар, альдегидтер, спирттер тәрізді әртекті ҰОҚ-ды тотықтыруға қолданылады. Бұл процеске катализатор ретінде екі түрлі қосылыстар қолданылады, бірі асыл металдардың негізіндегі катализаторлар, екіншісі металл оксидтеріне негізделген катализаторлар. Асыл металдардан Pd-паладий [66–68], Pt-платина [69–71], металлдары катализатор ретінде көп қолданылған, сонымен қатар алтын [72] және күміс [73] негізіндегі каталитикалық жүйелер де кездеседі. Металл оксидтеріне негізделген катализаторлар көбінесе Ce-церий және Co-кобальт оксидтерін қолданылады [74–78]. Каталитикалық тотықтыру процесі әртекті ҰОҚ-ды жоғары дәрежеде конверсиялай алғанымен процестің негізгі кемшілігі оның тек салыстырмалы түрде жоғары температурада жұмыс жасауы, бөлме температурасында активтілігі өте төмен, кейде мүлдем болмайды. Бұл кемшілікті тек қана фотокаталитикалық процестермен ғана шешуге болады.

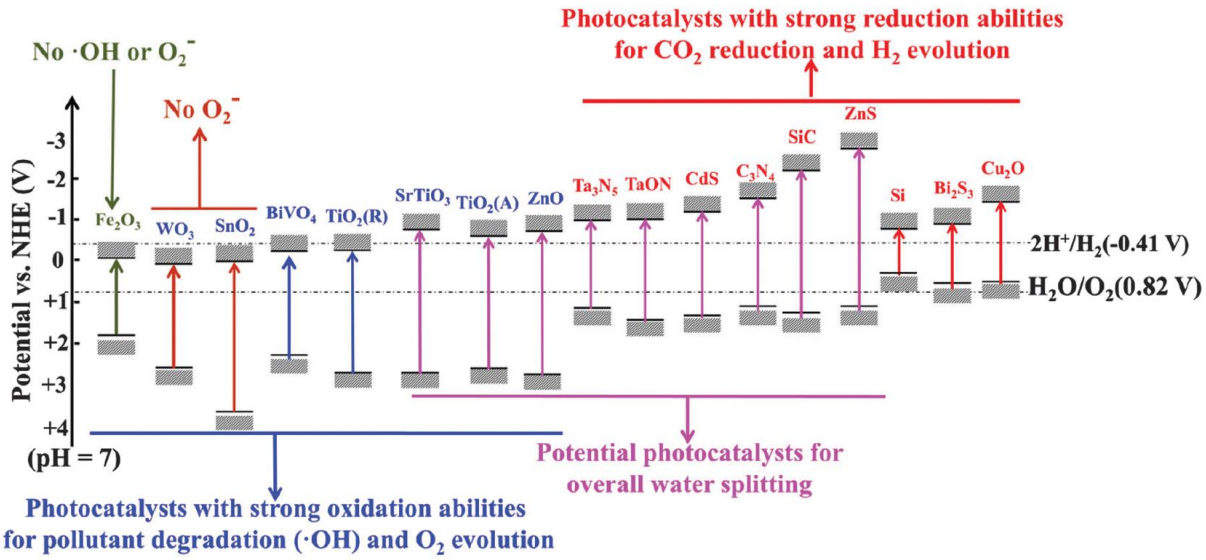
1.2.2 Фотокатализ жайлы жалпы түсінік

Фотокатализ – катализатор мен УК сәулелердің қатысында үдетілетін химиялық процесс. Фотокатализ бөлме температурасында жұмыс жасай алатын, артық энергияны талап етпейтін, қалпына келтірілетін энергия көзі күн сәулесін қолдану арқылы ҰОҚ-дан ауаны тазалауға арналған ең перспективті әдістердің бірі. Фотокатализ ұғымы ең бірінші рет 1911 жылы жарияланымдарда ескеріліп [79], бірінші ZnO, TiO_2, Nb_2O_5 фотокаталитикалық тотықсыздандырғыштардың қабілеттері тексерілген [80,81]. Кейіннен 1970 жылдары TiO_2 суды фотокаталитикалық ыдырату арқылы сутек және оттек газдарын алу үшін қолданылған. Ал фотокатализдің тотықтырғыштық қасиеті кешірек зерттелген. Алайда соңғы 10 жылдықтарда ҰОҚ-ды су және газ фазасында тазалау үшін фотокатализдің қолданылуы бойынша жарияланым сандары өте көп. Мысалы Синьцзе Чжу және әріптестері жариялаған әдеби шолуда Web of Science Core Collection базасының Scence citation Index Expanded индексациясына 1998-2023 жылдардың арасында кірген “ҰОҚ-ды фотокатализдік тотықтыру” тақырыбы бойынша 2493 шолу және ғылыми мақалаларды анализ жасаған [82]. Және де өте жоғары дәйексөзделген мақалалар ФКТ процесінің өте өзекті ғылыми бағыт екендігін дәлелдейді.

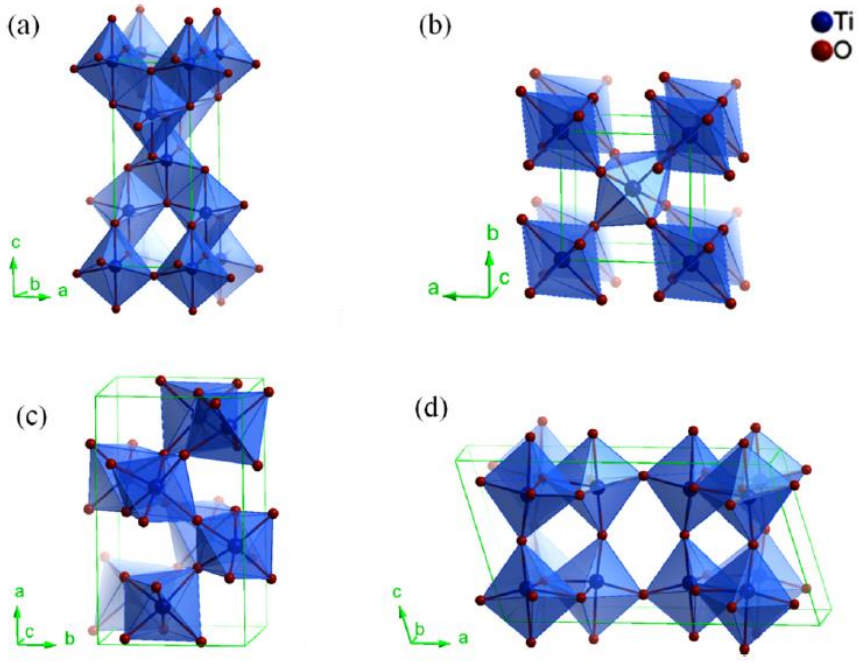
Теориялық тұрғыда ҰОҚ – ды тотықтырғаннан CO_2 және H_2O өнімдері шығуы керек. Күн сәулелеріндегі УК сәулелердің фотондары жартылай-өткізгіштерге келіп түсуі оның бетінде электронды-тесіктік жұп туғызады. Егер фотонның энергиясы фотокатализатордың тиым салынған аймағынан жоғары немесе тең болатын болса фотокаталитикалық реакция басталып электронды-тесікті жұптың көмегімен [OH*], [O_2*$^{-}$] сияқты жоғары активті радикалдар пайда болады. Осы радикалдар ҰОҚ-ды тікелей тотықтыруға қатысады.

Қазіргі таңда қолданылатын фотокатализаторлардың түрлері көп. Кейбір кең таралған фотокатализаторлардың сулы ерітіндідегі тиым салынған аймағының орналасуы мен олардың мүмкін қолданылу аясы 1.1-суретте көрсетілген. Фотокатализаторлар тотықтыру және тотықсыздандыру процестерінде қолданыла алады. Тиым салынған аймақтың орналасуы тікелей фотокатализатордың қолданылу аясына әсер етеді. Мысалы ҰОҚ-ды тотықтыруға, суды сутек пен оттекке бөлуде және де CO_2-не тотықсыздандыруда қолданыла алады.

1.1-суретте көрсетілген катализаторлардың ішінде ең әмбебап және кең таралған катализатор — титан диоксиді. Титан диоксиді — уытсыз, тағам өндірісі және бояу өндірістерінде де қолданылатын ақ пигмент. Титан диоксидінің 4 кристалдық құрылымы бар, олар: анатаз, рутил, брукит және моноклинді (TiO_2 B) (1.2-сурет). Соның ішінде анатаз құрылымды кристалдары УК сәуледе жоғары каталитикалық активтілік көрсетеді.



1.1-сурет. Кейбір фотокатализаторлардың тиым салынған зонасының орындары және потенциалды қолданылуы аясы (Сурет [83]-тен Royal Society of Chemistry рұқсатымен көшірілген).



1.2-сурет. Титан диоксидінің белгілі кристалдық құрылымдары, а- анатаз, б-рутил, с-брукит, д- TiO_2 В (Сурет [84]-тен ACS Publications рұқсатымен көшірілген).

Титан диоксидінің мысалында фотокаталитикалық реакцияның жүру механизмі келесі теңдеулермен көрсетілген.

Бірінші саты электрон e^- пен тесіктің h^+ пайда болуы сатысы:

$$TiO_2 + hv \rightarrow h^+ + e^- \quad (1.3)$$

Келесі титан диоксидінің бетінде пайда болған электрон-тесіктік жұп су немесе оттек молекулаларымен әрекеттесіп үлгерсе келесі реакциялар жүріп гидроксил радикалдары түзілуі мүмкін [85]:

$$TiO_2(h^+) + H_2O \rightarrow TiO_2 + H^+ + OH^* \quad (1.4)$$

$$H_2O \rightarrow H^+ + OH^- \quad (1.5)$$

$$TiO_2(h^+) + OH^- \rightarrow TiO_2 + OH^* \quad (1.6)$$

$$TiO_2(h^+) + O_2 \rightarrow TiO_2 + O_2^* \quad (1.7)$$

$$O_2^{*-} + H^+ \rightarrow HO_2^* \quad (1.8)$$

$$HO_2^* + HO_2^* \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (1.9)$$

$$TiO_2(h^+) + H_2O_2 \rightarrow OH^- + OH^* \quad (1.10)$$

Бұл реакциялар тек активті тотықтырғыш гидроксил радикалдарының түзілу механизмдерін көрсеткен, сонымен қатар 3-механизмде түзілетін активті оттек тек қана гидроксил тобының түзілуіне емес тікелей ҰОҚ-ды тотықтыруға қатыса алады [86].

1.2.3 Фотокатализге әсер ететін факторлар

Фотокаталитикалық процестерге әсер ететін бірнеше факторлар бар, олар: сәуле түрі, ылғалдылық, ұсталу уақыты, катализатордың беттік ауданы, ҰОҚ-тың бетке адсорбциялық қабілеті.

Сәуле түрінің фотокаталитикалық процеске әсері

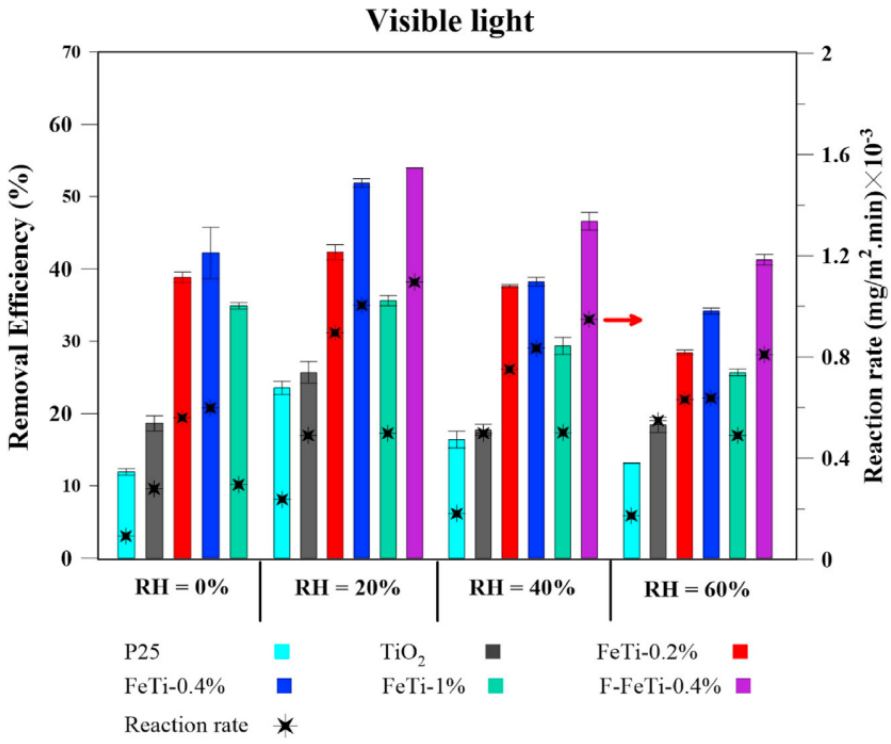
Фотокатализдің негізгі жұмыс істеу факторы тікелей сәуле түріне байланысты, себебі сәуленің фотондарының энергиясы катализатордағы тиым салынған зонаның энергиясына тең немесе жоғары болуы қажет. Фотокатализатор ретінде ең бастапқы кезеңдерден бері қолданылып келе жатқан TiO_2 нің тиым салынған аймағының ені 3,2 эВ, яғни теориялық тұрғыда ($E=hc/\lambda$) толқын ұзындығы 388 нм тең немесе одан төмен сәулелер катализатордағы электрон-тесіктік жұпты активтей алады. УК сәулелер (A,B,C) жер бетіне жететін сәулелердің шамамен 8-9% құрайды [87]. Ал УК-А дің интенсивтілігі 1-10 мВт/см^2-ке дейін жетеді [88]. Бұл интенсивтілік тұрақсыз және аз болғандықтан, қазіргі таңда көрінетін жарықтың астында да жұмыс жасай алатын фотокатализаторларды синтездеу перспективті ғылыми бағытқа айналды.

Ал УК-С – ның энергиясы тек фотокатализаторды активтендіруге ғана емес, сонымен қатар оттек молекуласын бөліп озон молекуласын түзілу реакциясын жүргізе алады. УК-С -дің озон түзу қабілеті оны дезинфекция жасауда қолдануға мүмкіндік береді [89]. Дәл осы реакция стратосферадағы озон

қабатының түзілуін жүргізіп, күннен келетін УК-С -дің басым бөлігін жұтып, жердің бетіне жету мөлшерін азайтады. Теориялық тұрғыда фотокатализаторды қалпына келтірілетін энергия көзі күн сәулелерінің астында қолдану үшін, УК-А дің және де көрінетін сәулелерде активтілік көрсететін катализатор қолданған дұрыс. Алайда УК-С-дің астында жүргізілетін зерттеулер өте көп. Толқын ұзындығы қысқарған сайын фотонның энергиясы артқанымен, катализатор бетінде пайда болатын электрон-тесіктік жұп тікелей сәуленің интенсивтілігіне тәуелді, яғни әрбір шаршы сантиметрге барынша көбірек УК- сәуле фотондары келіп тиген сайын электронды-тесіктік жұптың пайда болу мүмкіндігі артады. Ал бұл жұптың санының көп болуы шартты аудандағы катализатордың активтілігін арттырады [90]. Теориялық тұрғыда энергия деңгейі әртүрлі фотондардың бірдей мөлшерінде электрон-тесіктік жұп саны бірдей болуы керек, яғни фотокатализатордың ҰОҚ-ды жою деңгейі де тең болуы қажет. Алайда УК-С немесе вакуумды УК сәуле астында озон сияқты қосымша активті қосылыстар түзілуі, және энергиясы жоғары фотондардың ҰОҚ-ды тікелей жоюы процестің эффективтілігін арттырады. Вакуум УК (ВУК) сәулесінің тікелей ҰОҚ-ды ыдырата алатынын Фариборз Хагигат және оның әріптестері өз зерттеулерінде көрсеткен [91–93]. Алайда қолданылған УК шамдардың интенсивтіліктері әртүрлі болғандықтан шынайы салыстыруда қателік болуы мүмкін. Бұл айырмашылыққа қарамастан озон сияқты активті бөлшектердің болуы және ВУК сәуле кезіндегі ҰОҚ-дың тікелей тотығуы, ФКТ кезіндегі ВУК сәулелердің УК-С-дан артықшылығы бар екенін көрсетеді.

УК-А ға келетін болсақ тікелей салыстырулар жүргізілген зерттеулердің болмауы, оның кемшілігін не артықшылығын көрсетуге мүмкіндік бермейді. Ал көрінетін сәуле мен УК-С салыстыру бойынша жүргізілген зерттеулер жеткілікті. Мысалы, Фариборз Хагигат және оның командасы жүргізген зерттеулерде қарапайым P25 пен әртүрлі модификацияланған TiO_2 катализаторлардың УК және көрінетін сәуле астындағы ыдырату эффективтіліктерін салыстырған. Fe, C, Ce мен модификацияланған катализаторлар УК-сәуле астында қарапайым P25 пен салыстырғанда ҰОҚ-ды ыдырату эффективтілігі шамамен 10-15% ға жоғары екендігін тіркеген. Бұл модификацияланған катализаторлардың УК - сәуле астында жоғарырақ активтілік көрсететінін дәлелдейді. Ал көрінетін жарық қатысында қарапайым P25 пен модификацияланған катализаторлар айырмашылығы шамамен 20-30 %-ды құрайды [94–96]. Кейбір жағдайларда модификацияланған катализатордың (FeTi-04%) көрінетін жарық қатысында қарапайым P25-ке қарағанда 3 еседен аса жоғары активтілік көрсететінін байқауға болады (1.3-сурет).

Мұндай көрінетін жарық қатысында көрсететін активтіліктер фотокатализ процесінің ең перспективті бағыттарының бірі және болашағы деп айтуға болады.

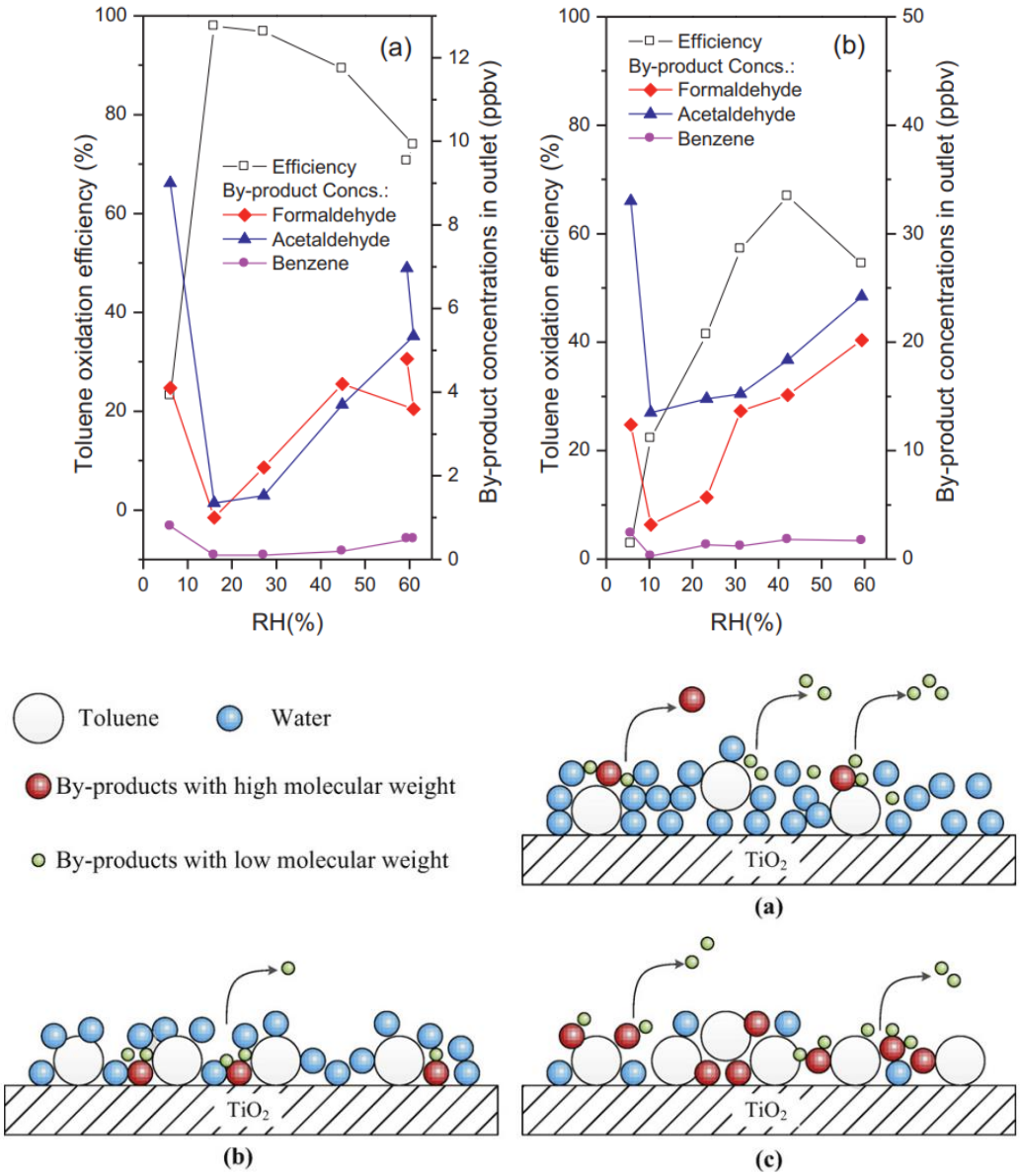


1.3-сурет. Fe-мен модификацияланған TiO_2 катализаторының көрінетін жарық қатысындағы МЭК-ты ыдырату эффективтілі (Сурет [94]-тен Elsevier рұқсатымен көшірілген)

Салыстырмалы ылғалдылықтың әсері

Ауаның салыстырмалы ылғалдылығы фотокаталитикалық процеске әсер ететін факторлардың бірі, себебі фотокаталитикалық процестің жүру механизміндегі негізгі активті тотықтырғыш бөлшектің бірі гидроксил радикалы су молекулаларының ыдырауынан түзіледі. Яғни су молекулаларынсыз процесс жүрмейді не белсенділігі төмен болуы қажет. Себебі су молекулалары болмаса да активті оттектің болуы және де электрон тесіктік жұптың тікелей ҰОҚ-тың молекулаларымен әрекеттесуі процестің жүруін жалғастырады. Ал әрбір ыдыраған ҰОҚ бір немесе бірнеше су молекулаларын шығара алады, бұл өз кезегінде процестің гидроксил радикалмен жүруін қамтамасыз етеді.

1.4-суретте толуолдың 400 және 800 ppbv концентрациясы кезіндегі әртүрлі салыстырмалы ылғалдылықтағы ыдырату эффективтілігі көрсетілген. Толуолдың 400 ppbv концентрациясы кезіндегі тәуелділікке қарайтын болсақ, салыстырмалы ылғалдылық шамамен 20 % кезінде ыдырату эффективтілігі максималды болғанын, және ары қарай ылғалдылықтың артуы эффективтілікті түсіргенін көруге болады. Бұл су молекулаларының толуолға қатысты бәсекелестік сорбциясы артып, толуолдың тотығуына жеткілікті катализатор бетіндегі орынның болмауына байланысты. Ал 800 ppbv кезінде ең жоғары ыдырату эффективтілігі шамамен 40% ылғалдылық кезінде тіркелген.



1.4-сурет. Салыстырмалы ылғалдылықтың ыдырау эффективтілігіне әсері және де су, толуол және оның тотығу өнімдерінің катализатор бетіндегі бәсекелестік сорбциясы (Сурет [97]-тен Elsevier рұқсатымен көшірілген).

Бұл толуолдың молекулаларының көбеюінен су молекулаларының беттегі фотокаталитикалық процесті қамтамасыз ететіндей көлемінің жоқтығынан болуы мүмкін. Яғни, бұл әр түрлі концентрациядағы ластағыштары бар ауаға әртүрлі оптималды ылғалдылық қажет екендігін көрсетеді. Осыған ұқсас жағдайлар Фариборз Хагигат және оның командасы жүргізген зерттеулерде, толуолдың және МЭК-тің ФКТ кезінде байқалған [90,94,98–100]. Алайда көптеген жарияланымдарда сілтемеленетін ISO және ASHRAE стандарттары ұсынатын салыстырмалы ауа ылғалдылығы 50±5 %, ал ҰОҚ-дың концентрациясы 100±10 ppmv [101–103]. Мұндай жоғары концентрациялар қоршаған ортада кездеспейді, және де ылғалдылық пен ҰОҚ концентрациясының әртүрлі қатынасының ыдырау эффективтілігіне әсері, бұл

стандарттардың шын өмірге сәйкестілігі және қолданымдылығына үлкен сұрақ тудырады.

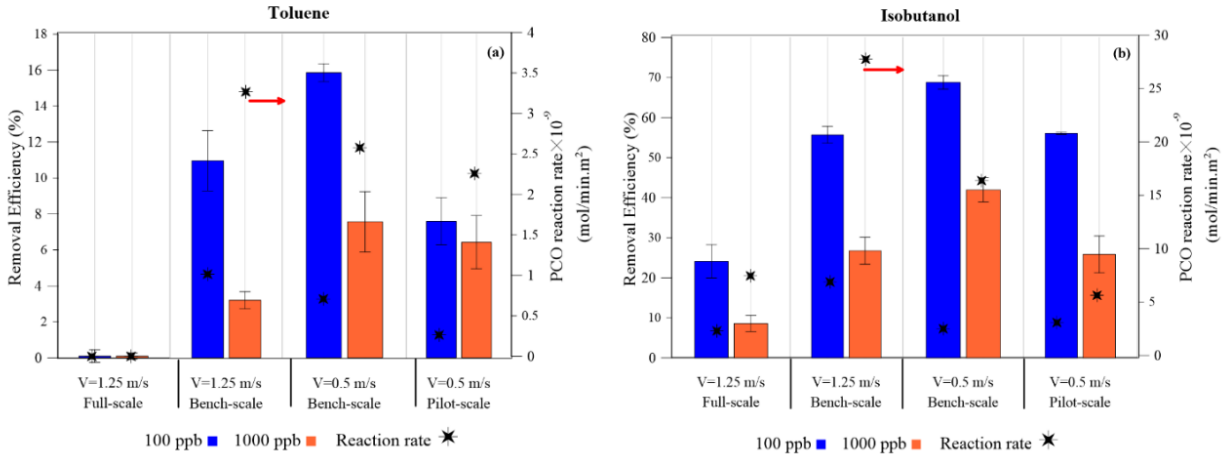
Катализатор беті мен ҰОҚ молекулаларының әрекеттесуі. Ұсталу уақытының әсері (residence time) және ауа ағыны жылдамдығының әсері

Ұсталу уақыты — фотокаталитикалық процеске әсер ететін негізгі факторлардың бірі. Ұсталу уақыты тікелей ауа ағынының жылдамдығына тәуелді, яғни ауа ағынының жылдамдығы жоғарылаған сайын ұсталу уақытының мәні азаяды. Және ауа ағынының жылдамдығы азайған сайын керісінше ұсталу уақытының мәні үлкейеді. Ұсталу уақытының мәні артқан сайын, ҰОҚ-тың молекулаларының катализатор бетінде өткізетін уақыты ұзарып оның ыдырау ықтималдығы мен толық минерализациялану мүмкіндігі артады, яғни процестің жалпы эффективтілігі артады.

1.5-суретте ауа ағының жылдамдының азаюы 2 түрлі ФКТ-ға арналған жүйеде де бірдей эффект көрсететінін байқауға болады. Ауа ағынының жылдамдығы азайған сайын ыдырату эффективтілігі артады. Суреттегі ауа жылдамдығы тікелей ауа ағынының мөлшерінен формула бойынша есептелінетін мән.

$$v=Q/A \qquad (1.11)$$

мұндағы, v- ауа жылдамдығы (м/с), Q-ауа ағынының жылдамдығы ($м^3$/сағ, мл/мин және т.б.), A - құбырдың көлденең қимасының ауданы ($м^2$).

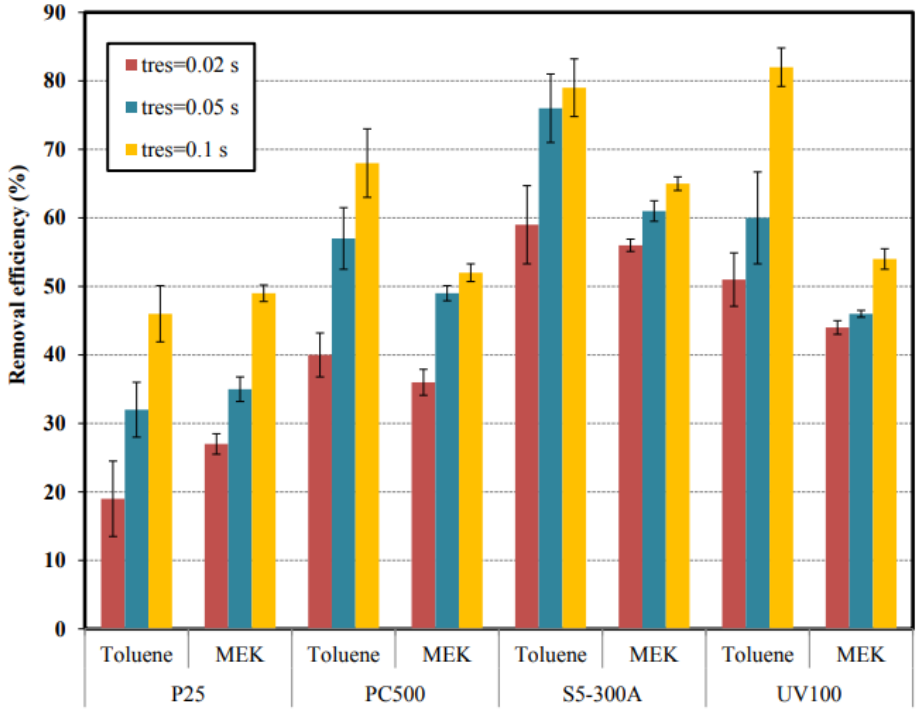


1.5-сурет. Ауа ағыны жылдамдығының ыдырату эффективтілігіне әсері (Сурет [104]-тен Elsevier рұқсатымен көшірілген).

Ұсталу уақыты да мақалаларда кездесетін көрсеткіштердің бірі жән ол тікелей ауа ағынының жылдамдығынан есептелінеді. Жоғарыда айтылып өткендей, ұсталу уақытының мәні жоғарылаған сайын ыдырату эффективтілігі артады (1.6-сурет).

$$t=V/Q \qquad (1.12)$$

мұндағы, V – реактордың көлемі, t – ұсталу уақыты [105].

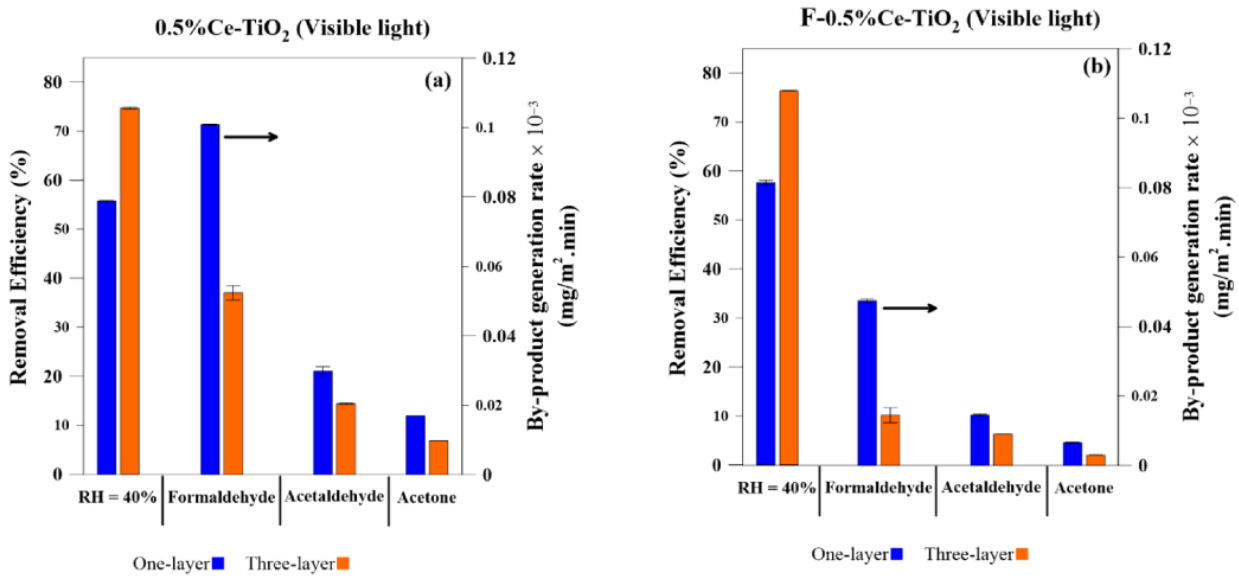


1.6-сурет. Толуол мен МЭК-тің әртүрлі катализаторлармен ұсталу уақытындағы ыдырату эффективтілігі (Сурет [90]-тен Elsevier рұқсатымен көшірілген).

Процестің эффективтілігін арттыру үшін ұсталу уақытын арттыру негізгі шешім бола алмайды, себебі үй-жайлардағы ауаның ауысуына қойылатын талаптар бар. Мысалы ASHRAE 62.2-2016 «Residential Ventilation for Acceptable Indoor Air Quality» стандарты бойынша бөлмедегі ауаны ауысуы сағатына кем дегенде 35%-ын құрауы қажет [106]. Осындай ауа ағынын қамтамасыз ету үшін ауа айналу жүйелеріндегі ауа ағыны жылдамдығы жоғары болуы қажет. Бұл мәселені шешудің бір шешімі бар, ол катализатордың беттік ауданын үлкейту.

Катализатордың беттік ауданы

Жоғарыда айтып өткендей катализатордың беттік ауданын үлкейту ауа ағынының мөлшерін қамтамасыз етіп, процестің эффективтілігін жоғарылатуға көмектесе алады. Мысалы құбырлы реактордың көлденең қимасының ауданын үлкейту, ауа ағынының жылдамдығын азайтып, бөлмедегі ауа ауысуды 35 % сақтауға мүмкіндік береді. Екінші бір жолы катализатор мен лампаларды каскадты түрде орналастыру. Бірінші бағыт бойынша ғимараттардың ауа айналымына арналған жүйелерде шектеу бар. Ал екінші әдіс құбырлардың өлшемін үлкейтпей, ауа ағынының жылдамдығын азайтпай процестің эффективтілігін көтеруге мүмкіндік береді. Фариборз Хагигат және оның әріптестері жүргізген зерттеулерінде бірдей жағдайдағы 1 және 3 каскадты катализатордың қабаттарын қолдану арқылы катализатордың беттік ауданының ыдырату эффективтілігіне әсерін зерттеген (1.7-сурет) [95,96].



1.7-сурет. Катализатор қабаттар санының ыдырату эффективтілігі мен жанама өнімдер мөлшеріне әсері (Сурет [95]-тен Elsevier рұқсатымен көшірілген).

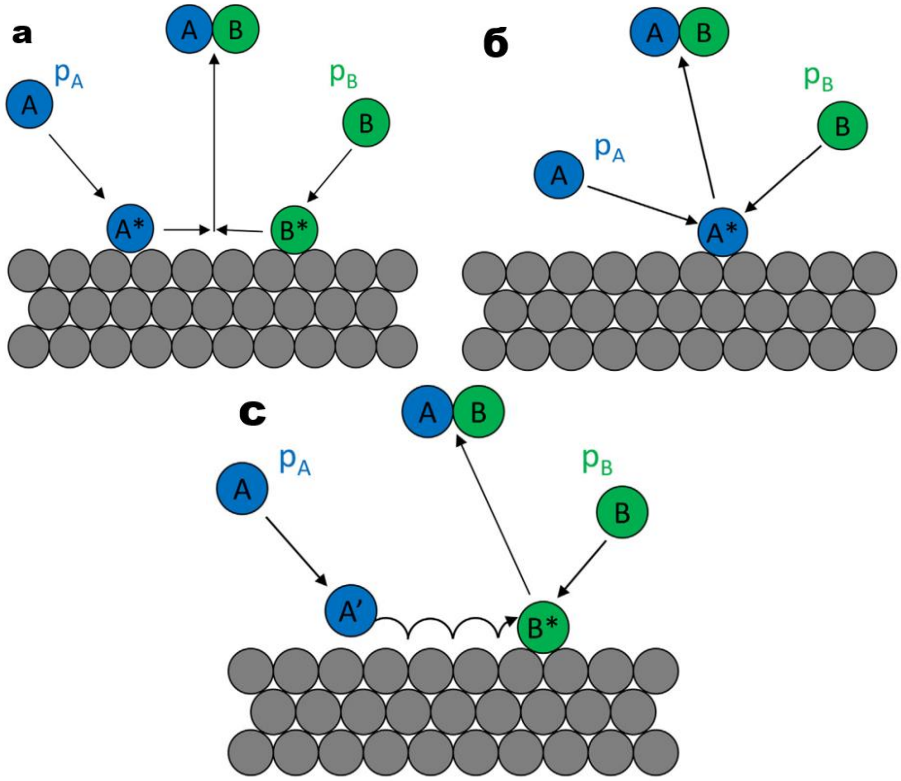
1.7-суретте көрсетілген нәтижелер бойынша катализатордың қабатының саны тікелей ҰОҚ-ды ыдырату эффективтілігін жоғарылатады. Және де жартылай өнімдерінің шығынын азайтады. Кейбір зерттеушілер ҰОҚ-ды тазалауға 10 қабат каскадты катализаторды қолданып, 14,6 ppmv концентрациядағы изопропанолды ыдырату эффективтілігі 88% дейін жеткен [107].

ҰОҚ-тың катализатор бетіне адсорбциясы

Беттік әрекеттесулер кез келген реакцияның жүруі үшін маңызды процесс. Молекулалардың катализатордың бетімен әрекеттесуіне әсер ететін бірнеше күш бар, олар: сутектік байланыстар, диполь-дипольдік момент, Лондонның дисперсиялық күші.

Катализатор мен ҰОҚ-тың молекулаларының әрекеттесу кинетикасы бойынша бірнеше теориялық модельдер бар. Ленгмюра-Хиншельвуд моделі бойынша екі әрекеттесуші молекула катализатор бетіне адсорцияланып жүретін бимолекулалық реакция жүреді, және де реакциядан шығатын өнім қайта десорбцияланады [108,109]. Ленгмюр-Хиншельвуд моделі көбінесе оттек бөлшектері мен ҰОҚ-дың әрекеттесу механизмін сипаттағанда қолданылады. Келесі кинетикалық модель Эли-Ридаль моделі, мұнда әрекеттесуші молекулалардың біреуі ғана катализатор бетіне адсорцияланып газ фазасындағы екінші молекуламен әрекеттеседі [110,111]. Эли-Ридаль моделі басында этиленнің гидрогенизациясын сипаттау үшін қолданылған. Бұл модельдің артықшылығы катализатор бетінің әрекеттесуші молекулалармен толтырылғаны сайын реакцияның жылдамдығы артады. Марс-вен Кревелен моделі көбінесе көмірсутектердің металл-оксидті катализатор бетінде тотығу процесін сипаттауда қолданылады. Модель бойынша катализатордың оттегімен байытылған бөлігі адсорбцияланған ҰОҚ-дың молекуласымен әрекеттеседі, оттегіден айырылған катализатор бөлігі ауадағы оттекпен қайта қанығып

реакция жалғасады [112]. Келесі Харрис-Касемо моделі бойынша әрекеттесуші молекулалардың бірі бетке хемосорбцияланады, ал екінші молекула активті күйде бетке жақын ұсталынып реакция жүреді [113]. Бекер С. жариялаған мақаласында Ленгмюр-Хиншельвуд, Эли-Ридаль және Харрис-Касемо модельдерін иллюстрациялаған (1.8-сурет) [114].



1.8-сурет. Катализатор бетінде жүретін реакция механизмдерінің белгілі модельдері (а – Ленгмюр-Хиншельвуд, б– Эли-Ридаль, с – Харрис-Касемо) (Сурет [114]-тен Elsevier рұқсатымен көшірілген)

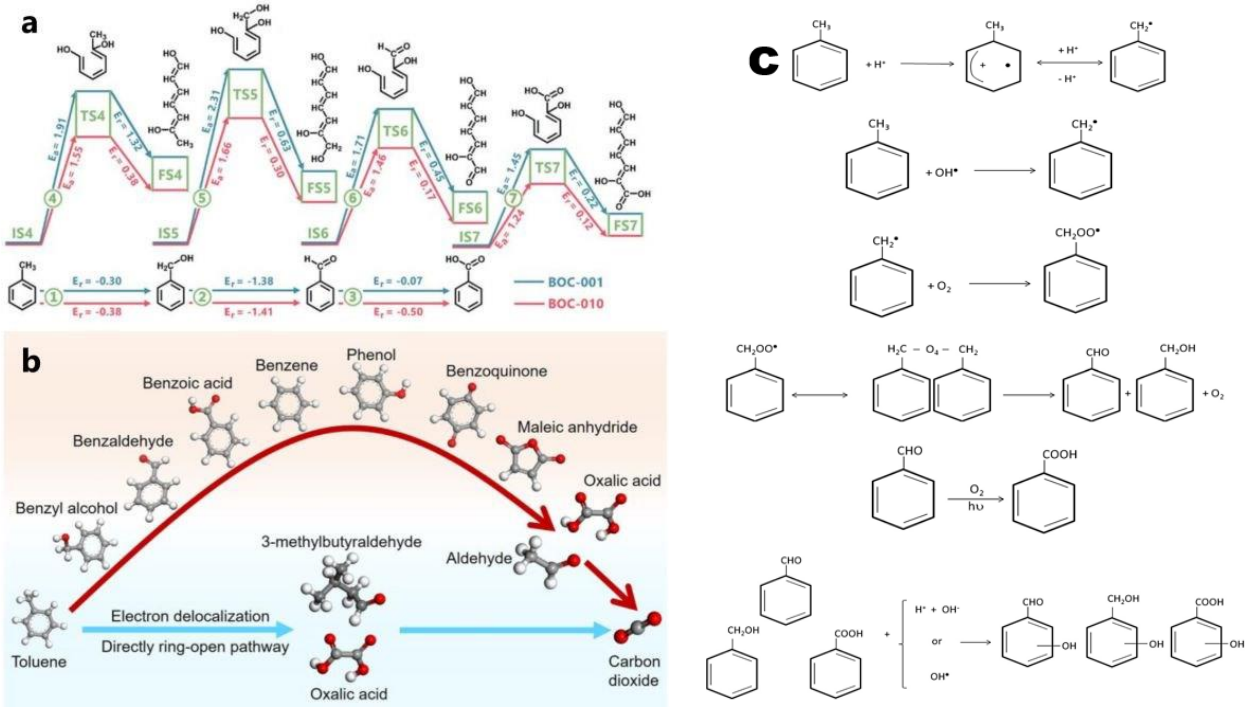
1.3 БТЭК-тің фотокатализдік тотығуы механизмінің ерекшеліктері

БТЭК тобының қосылыстары жанармайларда 35% дейін мөлшерін құрайтын болғандықтан қалалардың ауасындағы негізгі ластаушы қосылыстардың бірі болып табылады [22,23]. Сондықтан БТЭК тобының қосылыстарының ФКТ механизмін ауа тазарту жүйелерінде ФКТ жүйесін қолдану тұрғысынан зерттеулер жүргізу өте маңызды. БТЭК қоспасының ФКТ механизмін сипаттайтын, яғни түзілетін өнімдерді және кинетикалық заңдылықтарды қарастыратын зерттеулер саны өте аз. Алайда БТЭК қоспасындағы қосылыстардың тотығу жылдамдығы және жекелей тотығуы мен аралық өнімдері жақсы зерттелген.

1.3.1 Толуолдың ФКТ механизмдері мен ыдырау өнімдері

Толуолдың ФКТ механизмдерін қарастыру барысында, түзілетін өнімдерді сақиналы және сақинаның ашылуынан кейінгі өнімдер деп бөлуге болады. Сақиналы аралық өнімдердің ішінде ең көп тіркелетін өнімдер: бензил спирті,

бензальдегид, бензол, бензой қышқылы және кейбір жағдайларда фенол (1.9-сурет). Сақинаның ашылуынан кейін түзілетін өнімдердің ішінде пропаналь, бутаналь, ацетон, сірке қышқылы, ацетальдегид және формальдегид бар.



1.9-сурет. Толуолдың ФКТ механизмі (а,б-[115], с-[116], суреттер Royal Society of Chemistry және Elsevier рұқсатымен көшірілген).

Көптеген зерттеулерде бензальдегид, бензил спирті мен бензой қышқылын негізгі аралық өнімдер ретінде көрсетіледі [116–119], алайда бензолдың түзілуін көрсететін зерттеулер аз [98,115,120,121].

Механизмдер бойынша активті [OH*], [O*] және де электрон-тесікті жұп толуол молекуласының метил тобына әсер етіп бірінші толуол радикалы пайды болады. Тікелей [OH*] тобымен әрекеттесу арқылы бензил спирті және бензальдегид түзіле алады:

$$C_6H_5CH_2* + OH* = C_6H_5CH_2OH \quad (1.13)$$

Бензил спирті ары қарай OH тобымен әрекеттесіп бензальдегидке ауысады, сонымен қатар бензальдегид тікелей толуол радикалынан да түзілуі мүмкін.

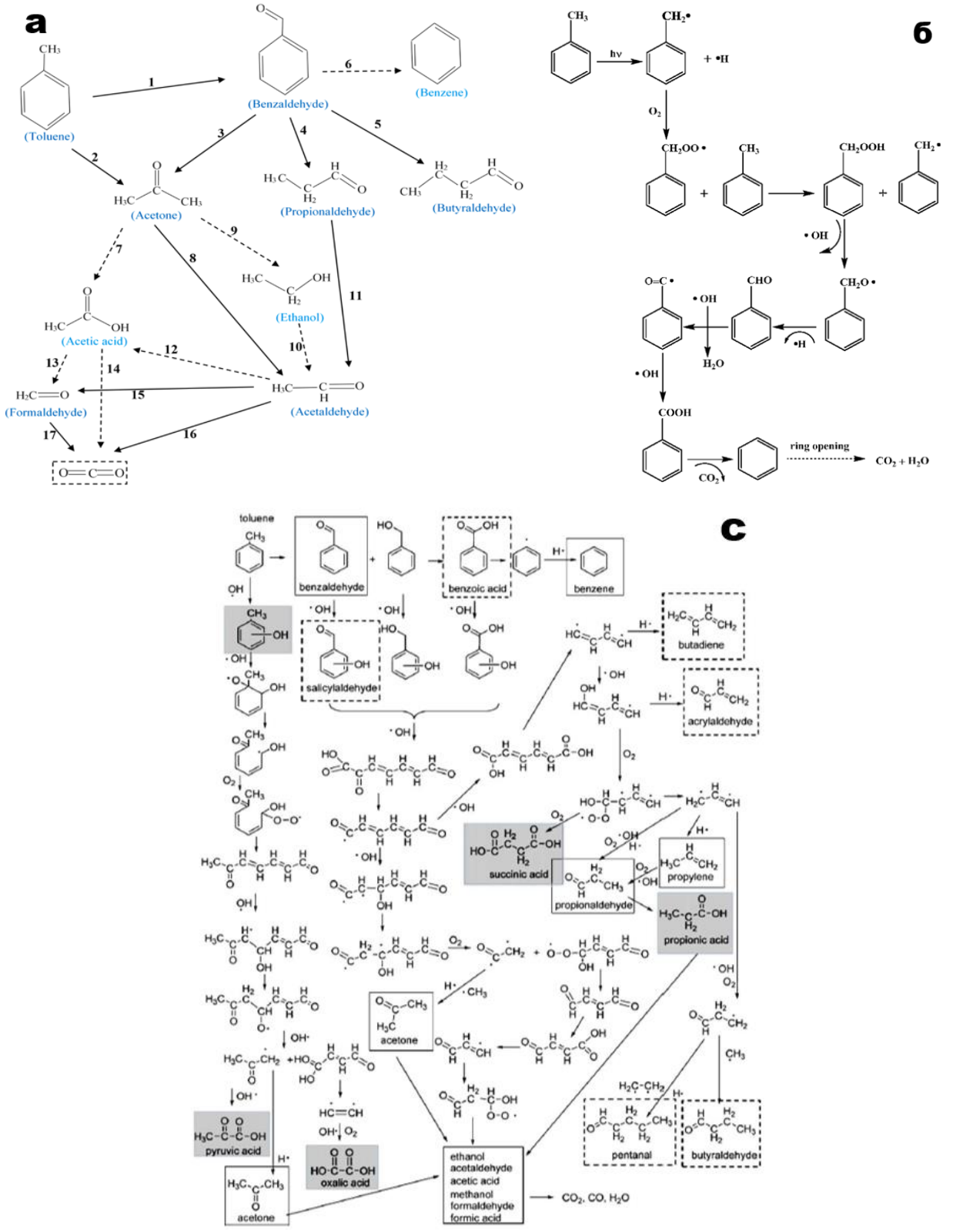
$$C_6H_5CH_2OH + OH* = C_6H_5CH_2O* + H_2O \quad (1.14)$$

$$C_6H_5CH_2O* + OH* = C_6H_5CHO + H_2O \quad (1.15)$$

Келесі реакция сатысы ол бензальдегидтің бензой қышқылына айналуы:

$$C_6H_5CHO + OH* = C_6H_5COOH + H_2O \quad (1.16)$$

Кейбір зерттеулерде бензой қышқылы декорбоксализациялану арқылы бензолға айналады деп көрсетеді (1.10-сурет, б), енді біреуі бензолды тікелей бензальдегидтен түзіледі деп көрсетеді (1.10-сурет,а).



1.10-сурет. Толуолдан бензолдың түзілу механизмдері (а-[98], б-[121], с-[120], суреттер Elsevier рұқсатымен көшірілген).

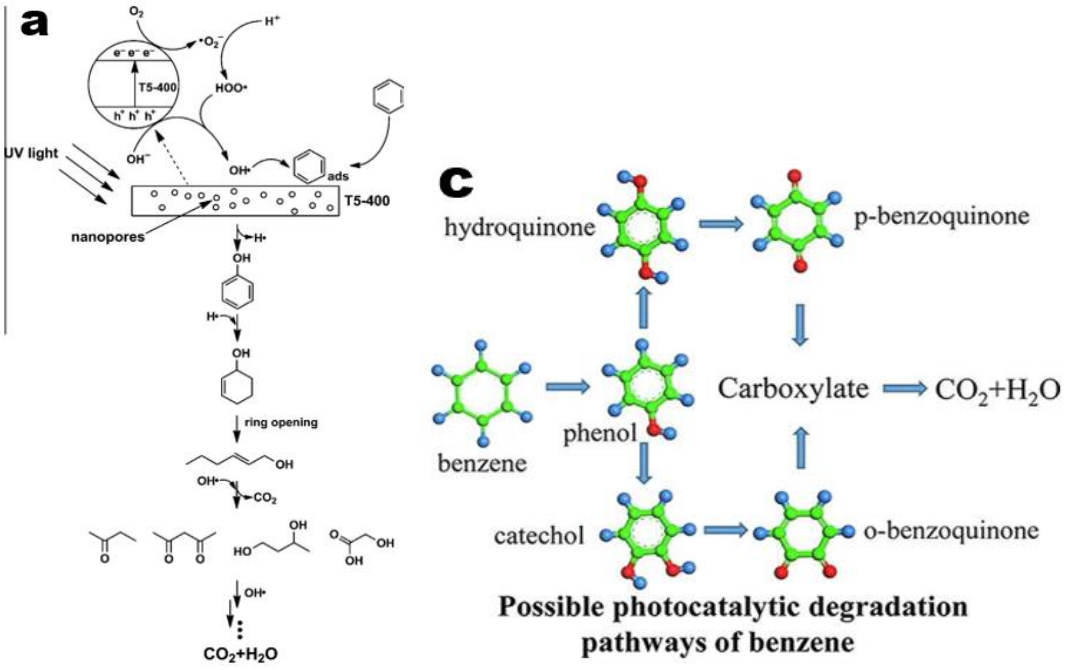
Ал енді сақинаның ашылуымен түзілетін өнімдерге келетін болсақ, мақалалардың арасында сәйкес тіркелген бірнеше альдегидтер бар, ал басқа қосылыстар бойынша айырмашылықтар көп. Формальдегид пен ацетальдегид төмен молекулалы оттек құрамдас қосылыс болғандықтан барлық жоғары молекулалы ҰОҚ-дың тотығуы кезінде түзіледі. Осы қосылыстардың түзілуін 1.10 (a) және (c) суреттерінен көруге болады. Бұл толуолдың фотокаталитикалық тотығу механизміндегі қайшылықтар ары қарай зерттеудің қажеттілігін дәлелдейді.

Сонымен қатар толуолдың ФКТ аралық өнімдерін жекеше тотықтыру кезінде де формальдегид пен ацетальдегидтің түзілуін тіркеген мақалалар бар. Мысалы бензолдың ФКТ кезінде де белгілі механизмдер бойынша формальдегид пен ацетальдегидтің түзілуі көрсетілген.

1.3.2 Бензолдың ФКТ механизмдері және негізгі ыдырау өнімдері

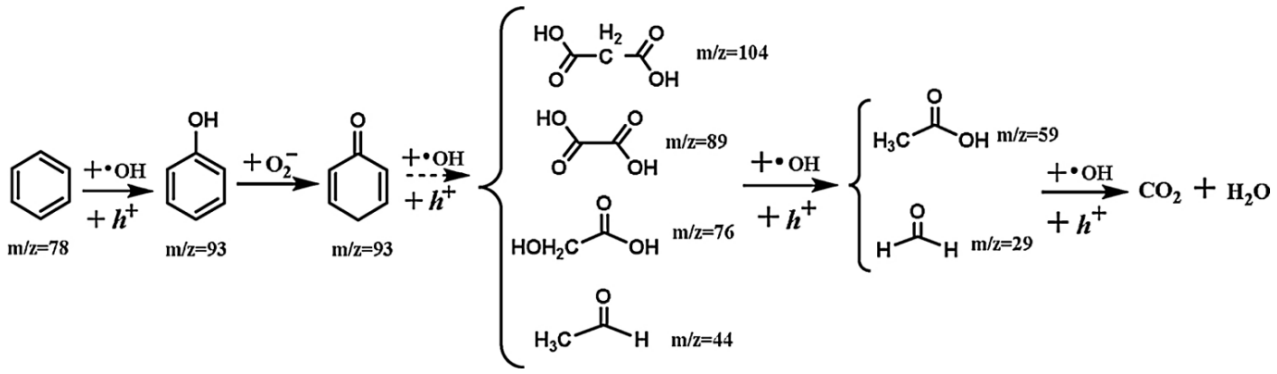
Бензолдың ФКТ жүруінің негізгі екі мүмкін жолы бар: 1) сақинаға активті гидроксил, оттек және метил бөлшектерінің бірігуі, 2) сақинаның тікелей ашылуы.

Гидроксил топтарының бензол сақинасына қосылуы көптеген мақалаларда көрсетілетін фотокаталитикалық реакцияның негізгі жүру жолы. Бензолды кейіннен фенолға айналдыру үшін оның радикалға айналуы көптеген ФКТ механизмдерінде сипатталмаған. Өйткені сақинадағы зарядтың пайда болуы немесе оның орналасуы маңызды емес. Кейбір механизмдер бойынша фенол тікелей сақинаның ашылуына қарай ығысады деп көрсетілген [122]. Алайда кейбір механизмдер бойынша фенол ары қарай гидрохинон, бензохинонға айналады деп көрсетілген [123–125] (1.11-сурет).



1.11-сурет. Бензолдың ФКТ механизмдері (а-[122], б-[125], суреттер Elsevier рұқсатымен көшірілген)

Сақинаның ашылуынан кейін түзілетін жартылай өнімдерге қатысты сәйкес біртекті нәтижелер жоқ, алайда сірке қышқылы тәрізді оттек құрамдас қосылыстар тіркеледі. Сонымен қатар көптеген қосылыстардың ФКТ кезінде түзілетін формальдегид те бензолдың механизмінде де көрсетілген. Мысалы Цзяньхао Хуа және әріптестері жасаған зерттеулерінде малон қышқылы (m/z = 104), қымыздық қышқылы (m/z = 89), гликоль қышқылы (m/z = 76), ацетальдегид (m/z = 44), сірке қышқылы (m/z = 59) және формальдегид (m/z = 44) секілді бензолдың жартылай өнімдерін сұйық хроматографиялы – масс спектрометр көмегімен тіркеген (1.12-сурет) [126].



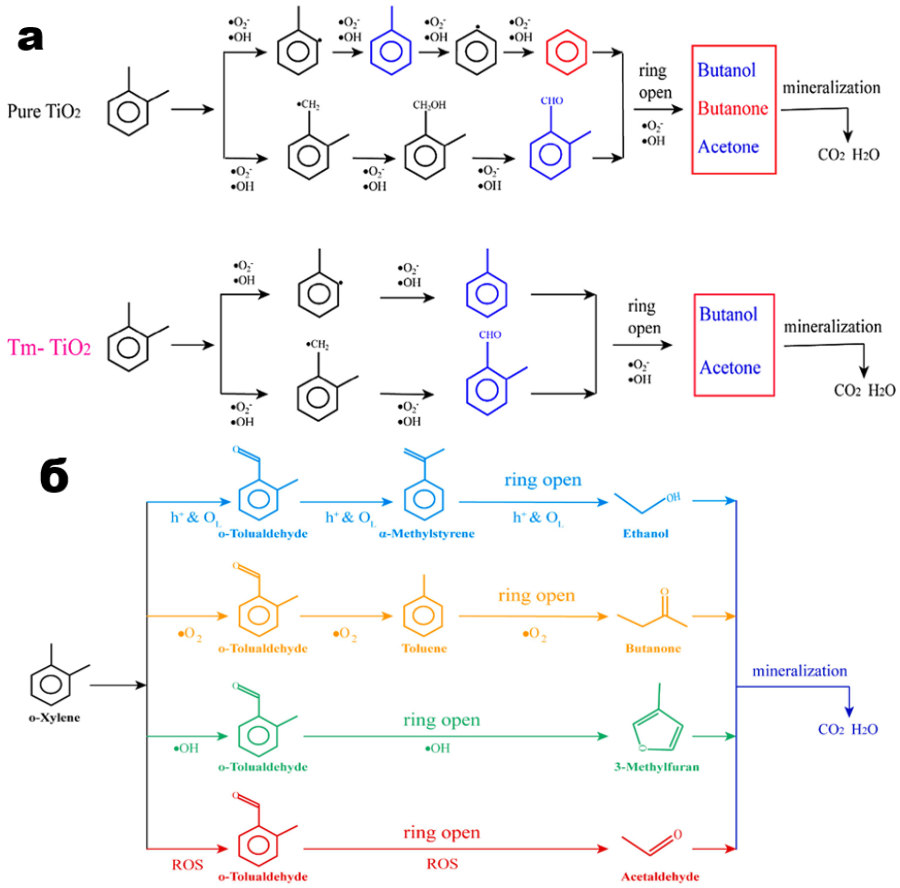
1.12-сурет. Бензол сақинасының ФКТ кезінде ашылу механизмі (Сурет [126]-тен Elsevier рұқсатымен көшірілген).

1.12-суретте көрсетілген механизмде тіркелген жартылай өнімдердің ішінде формальдегид пен ацетальдегид қосылыстары ДДСҰ ОЗЖХА бойынша адам үшін канцерогенді және канцерогенді болуы мүмкін деп танылған қосылыстар. Сонымен қатар бұл қосылыстардың бензолдың ФКТ кезінде түзілуін басқа да мақалаларда тіркеген [127,128].

Бензол толуолдың ФКТ кезіндегі аралық өнім ретінде де және жеке ауа ластаушы қосылыс ретінде өте маңызды қосылыс, сонымен қатар оның ФКТ кезінде де формальдегидтің түзілуі ауа сапасының өзгерісіне маңызды үлесін қосады.

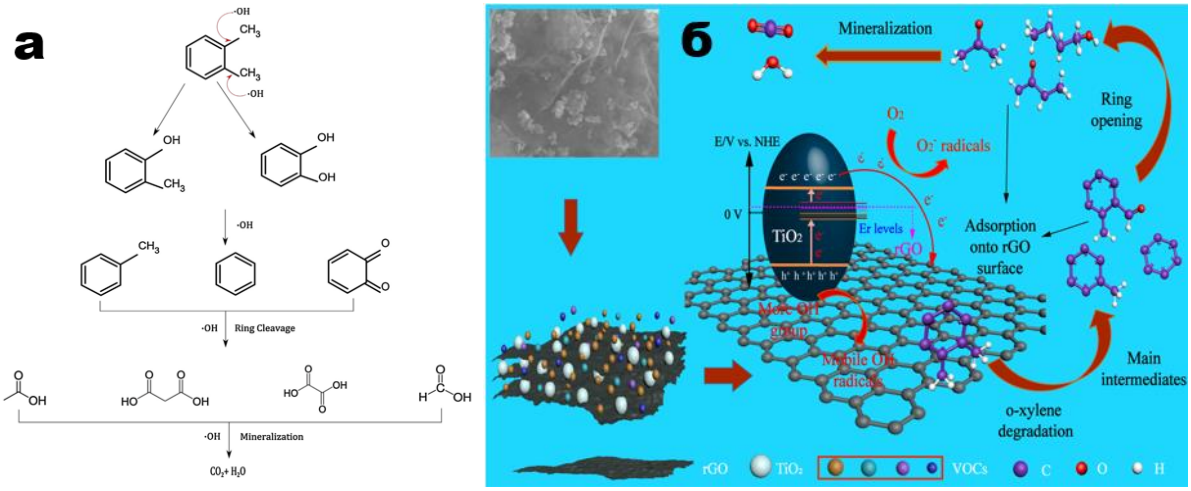
1.3.3 Ксилолдың фотокаталитикалық тотығу механизмінің ерекшеліктері

Ксилол — БТЭК тобының негізгі мүшесі және ауада кеңінен таралған мета-, пара- және орто- изомерлері бар ҰОҚ. Оның жағармайлардағы үлесі едәуір үлкен. Жарияланымдардың негізгі бөлігінде ксилолдың маңызды аралық өнімдердің бірі ретінде толуальдегид және толуол мен бензол көрсетіледі (1.13-сурет) [129,130].



1.13-сурет. Толуальдегид пен толуолдың түзілу механизмдері (а-[129],б-[130], суреттер Elsevier рұқсатымен көшірілген).

Сонымен қатар кейбір жарияланымдарда толуол мен бензол ксилолдың ФКТ кезіндегі негізгі өнімдерінің бірі ретінде көрсетіледі (1.14-сурет).



1.14-сурет. Ксилолдан толуол мен бензолдың түзілу механизмі (а-[131], б-[132], суреттер Elsevier рұқсатымен көшірілген)

Ксилолдың ФКТ кезінде негізгі бірнеше негізгі реакция бағыттары бар. Олар тотығу арқылы толуальдегидтің түзілуі (1.13-сурет а,б), ОН тобының

қосылуы арқылы спирттердің түзілуі (1.14-сурет,а) және де ыдырау арқылы толуол мен бензолдың түзілуі (1.13-1.14-суреттер, а және б). Ксилолдан толуолдың және бензолдың түзілуі, ацетальдегид мен формальдегидтің түзілуіне алып келеді. Бұл олардың токсикологиялық аралық өнімдерсіз ыдырауы мүмкін еместігін көрсетеді.

1.3.4. Канцерогендік және токсикологиялық аралық өнімдердің ФКТ механизміндегі орны мен рөлі

Сонымен қатар 1.10а-суретінде қарастырылған сақинаның ашылуынан кейін түзілетін аралық өнімдерді қарастыратын болсақ: ацетон, бутиральдегид, пропиональдегид, сірке қышқылы және де этанол. Бұл қарастырылған қосылыстардың әр бірінің ФКТ кезінде ацетальдегид немесе формальдегидтің түзілуін тіркеген жарияланымдар бар. Мысалы Йейтс С.Ф. және әріптестері [133] пропиональдегидтің ФКТ кезінде PTR-MS көмегімен формальдегид және ацетальдегидтің түзілуін тіркеген. Ал Хуан, С. және әріптестері бутиральдегидтің ФКТ кезінде формальдегид пен ацетальдегидті тіркеген [134]. Сірке қышқылынан формальдегид түзілуін бірнеше мақалада тіркеген [135–137]. Ал этанол мен ацетоннан формальдегид пен ацетальдегидтің түзілуі бойынша жарияланымдар өте көп (1.5-кесте).

Мысалы этанолдың ФКТ процесіне келетін болсақ көптеген жарияланымдарда формальдегидке қарағанда ацетальдегидтің көбірек түзілетінін байқауға болады (1.5-кесте), және де кейбір жарияланымдар этанолды тікелей ацетальдегидке конверсиялауға болатынын көрсеткен [138].

1.5-кесте. Толуолдың ФКТ аралық өнімдерінен альдегидтердің түзілуі

Каталитикалық жүйе	ҰОҚ концентрациясы, ppmv	φ,%	Формальдегид концентрациясы, ppbv	Ацетальдегид концентрациясы, ppbv	Әдебиет
TiO_2 SFF filter, HPLC-DNPH, ағынды реактор 7-104 Вт/м^2, УК-С 254 нм	Ацетон-0.968	33	61.2	70	[139]
Карбон-талшық-TiO_2-К1, шыны-талшық-TiO_2- К2, HPLC-DNPH, 10 мг/см^2, 28-32 Вт/м^2, ағынды реактор, УК-С 254	Ацетон - 0,1	20	К1~14 К2~27	К1~6 К2~10	[140]
TiO_2/FGFs, HPLC-DNPH, ағынды реактор, 25-36 Вт/м^2, УК-С 254 нм	Ацетон - 0,5	43,5±1,4	16.9-17.6	8.0-8.5	[92]
TiO_2/FG, HPLC-DNPH, ағынды реактор 28,5 Вт/м^2, УК-С 254	Ацетон - 0,623	43,7±0,8	~9	-	[91]
TiO_2/FG, HPLC-DNPH, ағынды реактор, УК-С	Ацетон - 0,1	17±1	~4.2 мг/с	~45 мг/с	[93]
TiO_2-, шыны-талшық фильтр, HPLC-DNPH, ағынды реактор, УК-С 254 нм	Ацетон - 0,1102±0.0017	17.3±0.4	~27	~12	[141]
TiO_2, FTIR, УК	Ацетон	-	тіркелген	тіркелген	[142 – 145]

1.5-кестенің жалғасы

TiO_2, HPLC-DNPH, BET-106 $м^2/г$, ағынды реактор ,254нм (УК-С), 185нм (УК-Вакуум)	Этанол 0,6118±0, 3873	29,2±14,8	25,5±11,2	103.9±71.3	[146]
TiO_2-MnO_2, HPLC-DNPH, BET- А-105.7±1.5 $м^2/г$ В-887.7±10.7 $м^2/г$, ағынды реактор, 254нм (УК-С), 185нм (УК-Вакуум)	Этанол 0.5±0.02	9 15 20	~30 ~22 ~15	~160 ~140 ~50	[147]
FG-SG, HPLC-DNPH, 25.5 $Вт/м^2$, ағынды реактор , УК-С-254нм	Этанол 0.5	-	~25	~120	[148]
0.5% Pt-TiO_2, GS-FID-TCD, BET-347 $м^2/г$, айналмалы ағынды реактор, 1000 W Xe lamp	Этанол-1230	5100-6500 ppmv	-	макс-810 ppmv	[149]
TiO_2, PTR-MS, жабық ауа кабинасы УК-С-254нм	Этанол-2.6	21	~70-120	~1600	[150]
~ графиктермен суреттерден жуықталып алынған шама. *мәндерді стандарттау үшін қайта есептелген мәндер					

Канцерогенді болуы мүмкін деп саналатын ацетальдегидтің өзі ФКТ кейін формальдегидке айналатындығы бірнеше жарияланымда көрсетілген [151–154]. Бұл кез келген ҰОҚ-тың ФКТ кезінде ацетальдегид және формальдегидтің түзілу мүмкіндігін көрсетеді. Яғни кез келген ФКТ процесті токсикологиялық бағалау үшін *ацетальдегид пен формальдегидтің* концентрацияларын және де түзілу жылдамдығын анықтау маңызды екендігін көрсетеді.

Ацетальдегид, формальдегид және бензол БТЭК-тің тотығу кезіндегі негізгі зиянды аралық өнім болғандықтан, олардың концентрацияларын ескерген жарияланымдарды қарастыра отырып салыстырмалы токсикологиялық жағдайды бағалау өте маңызды. Сондықтан 2000-2024 жылдар аралығында толуолдың ФКТ процесі бойынша жарияланған мақалалар қарастырылып, 1.6-кестеде олардың эксперименталдық параметрлері мен жүйелері және аралық өнімдерінің концентрациялары келтірілді.

1.6-кесте. Толуолдың ФКТ параметрлері мен түзілетін аралық өнімдері

Ластаушы	Процесс параметрлері	ФКТ жүйе	Аралық өнім	Концентрация мин-макс (ppbv)	Әдебиет
Толуол	C_{in} = 1010 ppbv Ылдырату тиімділігі: ~26-30% T= 23.3±0.8°C φ = 0-50% Ауа ағыны = 6,12,30 л/мин $t_{ұсталу}$ = 0.02,0.05,0.1 с	Реактор: бір өтімді арналы реактор катализатор: P25 (1+-0.03 $мг/см^2$) тасымалдауыш: Ni filter көлденең қимасының ауданы:100 $см^2$ қабат саны: 1 жарық көзі: УК-С 254 нм (1.25, 5 $Вт/м^2$)	Формальдегид Ацетальдегид	6,4-18,4 1,5-8,5	[90]
	C_{in} = 10 ppmv Ылдырату тиімділігі: 20-90% T= 24°C φ = 1-50% Ауа ағыны = 100 Нмл/мин	Реактор: үздіксіз араластырылатын жабық ыдыс; катализатор: анатаз TiO_2 (4 $мг/см^2$); тасымалдауыш: кварц талшық; көлденең қимасының ауданы: 38.5 $см^2$; қабат саны:1; жарық көзі: УК-А 365 нм (0.04, 0.3, 1.2, 2.8, 7, 11 $Вт/м^2$)	Формальдегид Бензол	1-25 1-35	[155]

1.6-кестенің жалғасы

Толуол	C_{in} = 22.5 ppmv Ыдырату тиімділігі: 45.5% T= 21°C φ = 33±5% Ауа ағыны = 3.9 л/мин $t_{ұсталу}$ = 0.067 - 0.172 sec	Реактор: бір өтімді арналы кварц реактор катализатор: P25 тасымалдауыш: Целлюлоза ацетаты көлденең қимасының ауданы: 400 $см^2$ қабат саны:1 жарық көзі: УК-А 365	Формальдегид	0-360	[156]
Толуол	C_{in} = 1 ppmv T= 20°C φ = 15-70% Ауа ағыны = 30 л/мин	Реактор: үздіксіз ағынды фотореактор катализатор: TiO_2 (13 мг/$см^2$) тасымалдауыш: SFF көлденең қимасының ауданы:100 $см^2$ қабат саны:1 жарық көзі: УК-С 254 нм (7-23.5 Вт/$м^2$)	Формальдегид Ацетальдегид	83.45 33.2	[98]
Толуол	C_{in} = 0.1-1 ppmv T= 23.5±1°C φ = 48±2% Ауа ағыны = 1700 $м^3$/сағ $t_{ұсталу}$ = 0.01 с	Реактор: бір өтімді арналы толық масштабты реактор катализатор: Анатаз нанобөлшектері тасымалдауыш: кремний талшықты шыны көлденең қимасының ауданы:7442 $см^2$ қабат саны:2 жарық көзі: УК-С 254 нм (34 Вт/$м^2$)	Формальдегид Ацетальдегид	~25 мг/мин m^2 ~30 мг/мин m^2	[104]
Толуол	C_{in} = 3.2 ppmv T= 24-26°C φ = 84% Ауа ағыны = 0.55 л/мин	Реактор: пластиналы типті ағынды реактор катализатор: P25 (1.15 мг/$см^2$) тасымалдауыш: шыны пластинка көлденең қимасының ауданы: 19$см^2$ қабат саны:1 жарық көзі: УК-С 254 нм (0.43+0.95 мВт/$см^2$)	Формальдегид Ацетальдегид Бензол	5-13 10-80 3-30	[120]
Толуол	C_{in} = 1 ppmv Ыдырату тиімділігі: 58% T= 21.5°C φ = 26-65% Ауа ағыны = 0.2-2 л/мин	Реактор: пластиналы типті ағынды реактор катализатор: P25N (1.2±0.5 мг/$см^2$) тасымалдауыш: алюминий пластинка көлденең қимасының ауданы: 89.25$см^2$ қабат саны:1 жарық көзі: УК-А 365 (7.5±0.4 Вт/$м^2$)	Формальдегид	9-22 нг/мин/$м^2$	[157]
Толуол	C_{in} = 800 ppbv Ыдырату тиімділігі:2.9-66.9% T= 25±1°C φ = 3-70% Ауа ағыны = 0.55 л/мин $t_{ұсталу}$ = 0.2с	Реактор: пластиналы типті ағынды реактор катализатор: P25 (1.15 мг/$см^2$) тасымалдауыш: шыны пластина көлденең қимасының ауданы:19 $см^2$ қабат саны:1 жарық көзі: УК-С 254 (0.43 мВт/$см^2$)	Формальдегид Ацетальдегид Бензол	3.2±2.5 - 20.2±3.3 13.5±2.3 - 33.0±5.4 0,3±0,4 - 1,8±0,6	[97]

1.6-кестенің жалғасы

Толуол	C_{in} = 793 ppbv Ыдырату тиімділігі: ≤90% T= 24°C φ = 50% Ауа ағыны = 28.8 Нм^3/сағ	Реактор: тұйық контурлы реактор катализатор: 50/50 P25 (17 м^2/г) TiO_2/SiO_2 тасымалдауыш: 250 μ қалыңдықтағы целлюлоза, полиэфир, полиамидті талшықтар көлденең қимасының ауданы: 400 см^2 қабат саны:1 жарық көзі: УК-А 365 (0.5±0.1 мВт/см^2)	Формальдегид Ацетальдегид Бензол	1-24 0-5 0.01-0,09	[158]
	C_{in} = 200ppmv Ыдырату тиімділігі: 30% T= 25±1°C φ = 40% Ауа ағыны = 0.25 л/мин	Реактор: шашыратқыш ағынды қабатты реактор катализатор: P25 жарық көзі: УК-С 254	Формальдегид Ацетальдегид	1000 1470	[159]
	C_{in} = 120ppbv T= 298±2K Ф= 0-40% Ауа ағыны = 200 мл/мин	Реактор: сақиналы ағынды реактор катализатор: PC500 (5 г/м^2) тасымалдауыш: тоқымасыз талшық көлденең қимасының ауданы: 16 см^2 қабат саны:1 жарық көзі: УК-А 365 (4.3 мВт/см^2)	Формальдегид Бензол	0.6-1.4 0.9-1.3	[160]
	C_{in} = 485 ppbv Ыдырату тиімділігі: 8% T= 20-25 °C φ = 44.8±2.4% Ауа ағыны = 170 м^3/сағ	Реактор: бір өтімді арналы реактор катализатор: TiO_2 тасымалдауыш: Fiber glass көлденең қимасының ауданы: 900 см^2 қабат саны: 3 жарық көзі: УК-С 254 нм (27-30 Вт/м^2)	Формальдегид Ацетальдегид	10.3-12.2 4.6-5.8	[92]
Ксилол	C_{in} = 484 ppbv Ыдырату тиімділігі: 15% T= 20-25°C φ = 34.5±2.3% Ауа ағыны = 170 м^3/сағ		Формальдегид Ацетальдегид	16.36-17.2 5.9-6.4	
Толуол	C_{in} = 0.38±0.03 ppmv T= 25±0.1°C φ = 45%	Реактор: үздіксіз ағынды реактор катализатор: N-doped TiO_2 тасымалдауыш: шыны ыдыс көлденең қимасының ауданы: 452 см^2 қабат саны: 1 жарық көзі: УК-С 254 нм	Формальдегид Ацетальдегид Бензол	~10-20 ~75-310 ~1-2	[161]
Толуол	C_{in} = 475±20 ppbv Ыдырату тиімділігі: ~10% T= 24.2±0.4°C φ = 44.6±1.9% Ауа ағыны = 175±6 м^3/сағ	Реактор: бір өтімді арналы реактор катализатор: TiO_2 тасымалдауыш: Fiber glass көлденең қимасының ауданы: 900 см^2 қабат саны: 3 жарық көзі: УК-С 254 нм (2.85 мВт/см^2)	Формальдегид Ацетальдегид	~12 ~5	[91]
Ксилол	C_{in} = 500±20 ppbv Ыдырату тиімділігі: ~8% T= 24.0±0.6°C φ= 34.7±1.6% Ауа ағыны = 175±6 м^3/сағ		Формальдегид Ацетальдегид	~16 ~5	
Толуол	C_{in} = 0.8 ppmv Ыдырату тиімділігі: 90% φ= 50%	Реактор: жабық сериялы Pyrex реакторы катализатор: P25 қабат саны: 1 жарық көзі: УК-А 365 нм (10±1 мВт/см^2)	Формальдегид Ацетальдегид	~5-22 ~1-4	[162]

1.6-кестенің жалғасы

Толуол	C_{in} = 84 ppbv Ыдырату тиімділігі: ~35 % φ = 0,10,33,66% Ауа ағыны = 1 l/мин $t_{ұсталу}$ = 240 мс	Реактор: Tubular-flow реактор катализатор: P25 (20-119 мг/см^2) тасымалдауыш: шыны Raschig сақиналары жарық көзі: УК-С 254 нм (3.0 мВт/см^2)	Формальдегид	шығымы ~5-20	[163]
	C_{in} =0.6 ppmv Ыдырату тиімділігі: 83% T= 298 ± 1 K φ = 40% $t_{ұсталу}$ = 33с	Реактор: цилиндрлік ағынды фотореактор катализатор: P25 (0.15 мг/см^2) тасымалдауыш: glass cylinder көлденең қимасының ауданы: 518.1 см^2 қабат саны:1 жарық көзі: УК-А 365 нм	Формальдегидке таңдаулы түрлендіру	0.57%	[164]
	C_{in} =10ppmv Ыдырату тиімділігі: 45-95% T= 25±2°C φ = 60% Ауа ағыны = 11.5-67.2 l/мин $t_{ұсталу}$ = 5-10 с	Реактор: үздіксіз ағынды фотореактор катализатор: мәлімет жоқ жарық көзі: УК-С 254 нм (54W)	Формальдегид	тіркелген	[165]
	C_{in} =160-200 ppmv	катализатор: P25 жарық көзі: УК-С 254 нм (4W)	Формальдегид Ацетальдегид	тіркелген тіркелген	[166]
	C_{in} = 50-250 ppmv Ыдырату тиімділігі: 73-93% Ауа ағыны = 50 мл/мин	Реактор: атомдалған бүріккіш фотокатализ реакторы катализатор: P25 (4г реакторға) жарық көзі: УК-А 365 нм (18W)	Формальдегид Бензол	~1000-3000 тіркелген	[167]
	C_{in} = 4-130 ppmv T= 413K φ = 250 ppmv Ауа ағыны = 0.17-10 см^3/s	Реакторруғех бекітілген қабаты бар цилиндрлік реактор катализатор: TiO_2 жарық көзі: 400W Hg лампасы (5 мВт/см^2)	Бензол	тіркелген	[168]
	C_{in} = *82.69 ppbv T=22.4±2.3°C φ =57±3% Ауа ағыны = 7 л/мин	катализатор: TiO_2 көлденең қимасының ауданы: 524 см^2 жарық көзі: УК-С 254 (16W)	Бензол	тіркелген	[169]
Ксилол	C_{in} = *59.03 ppbv T= 22.4±2.3°C φ = 57±3% Ауа ағыны = 7 л/мин		Бензол	тіркелген	
Толуол	C_{in} = 0.8 ppmv Ыдырату тиімділігі: ~29% T= 23±2°C φ = 50±5%	Реактор: коммерциялық ауа тазартқышы бар жабық жүйе	Формальдегид Ацетальдегид	5-55 Макс. 6.6	[170]
	C_{in} = ~ 10 ppmv Ыдырату тиімділігі: 0.2-17.8% T= ~23°C φ = ~50% Ауа ағыны = 40-80 м^3/сағ	Реактор: ұшақ кабинасы катализатор: TiO_2 тасымалдауыш: панельдік фильтр қабат саны: 2 жарық көзі: УК-С 254	Формальдегид Ацетальдегид	~45-75 ~20-50	[171]
	C_{in} = 1 ppmv Ыдырату тиімділігі: 84% φ = 20-90% Ауа ағыны = 1 l/мин $t_{ұсталу}$ = 5с	Реактор: құбырлы реактор катализатор: P25 (1.5 мг/см^2) жарық көзі: УК-А (2.2-5.8 мВт/см^2)	Формальдегид Ацетальдегид	тіркелген тіркелген	[172]

1.6-кестенің жалғасы

Толуол	C_{in} = 56.6-138.9 мг/м^3 T= 45.2-44.3C φ = 38.6-40.7%	Реактор: цилиндрлік жабық реактор катализатор: TiO_2 тасымалдауыш: алюмин пластинка көлденең қимасының ауданы: 45 см^2 жарық көзі: УК-А-365 нм (1.223 мВт/см^2)	Бензол	Тіркелген	[173]
п-ксилол	C_{in} = 44.1-72.8 мг/м^3 T= 42.3-42.4 °C φ = 39.4-41.1%		Бензол	тіркелген	
о-ксилол	C_{in} = 25 ppmv Ыдырату тиімділігі: 40.3-91.2% Ауа ағыны = 40 мл/мин $t_{ұсталу}$ = 2.4 с	Реактор: ағынды куб тәрізді реактор катализатор: модификацияланған TiO_2 көлденең қимасының ауданы: 60 см^2 жарық көзі: 300 W Xe лампа (80 мВт/см^2)	Ацетальдегид	10%	[174]
Ксилол	C_{in} = 50 ppbv T= 288-320K φ = 70±1.5% $t_{ұсталу}$ = 5.4,10.9,20.4,29.9 с	Реактор: құбырлы ағын реакторы катализатор: PC-500 TiO_2 көлденең қимасының ауданы: 55.1 см^2 жарық көзі: УК-А 365 нм (4.9,8.8,13.5,18.6 Вт/м^2)	Формальдегид Ацетальдегид	mixing ratio ~60-70 ppbv mixing ratio ~110-140 ppbv	[175]
Бензол	C_{in} = 9400 ppmv T= 20°C φ = 100%	катализатор: TiO_2 жарық көзі: УК-А 365 нм (10 Вт/м^2)	Ацетальдегид	тіркелген	[127]
	C_{in} = 300 ppmv Ыдырату тиімділігі: ~25% T= 29 ±1°C Ауа ағыны = 20 мл/мин	катализатор: Zn_2GeO_4 жарық көзі: УК-С 254 нм	Формальдегид Ацетальдегид	тіркелген тіркелген	[128]

Кестеде қарастырылған мақалалардың мәліметтері бойынша біртекті нәтиже алу мүмкін емес, себебі ФКТ ұшыраған толуолдың бастапқы концентрациялары, фотокаталитикалық реактордың көрсеткіштері, эксперимент параметрлері сәйкес жағдайларға келтірілмеген (стандартталмаған). Және де бұл мәліметтер үй жайлар үшін шектеулер тіркеген мекемелердің көрсеткіштерін салыстырмалы бағалауда және де фотокаталитикалық тотықтыру процесінің ауа сапасына әсерін бағалау үшін қолданылады.

Көптеген зерттеулер жекелеген қосылыстар үшін эксперименттерді жүргізіп аралық өнімдерін мен олардың түзілу механизмдерін зерттейді. Алайда қала ауаларындағы кездесетін қосылыстардың қоспасының ФКТ-сы және де ауа сапасының өзгерісін бағалауға бағытталған зерттеулер өте аз. Сондықтан қоспа жағдайында және төмен концентрациялардағы ФКТ практикалық тұрғыда маңызды бағыт.

2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

Реактивтер:

— Метанол (HPLC grade, 99,7%, Sigma-Aldrich);

— Толуол (HPLC grade, 99,9%, Sigma-Aldrich);

— Бензол (HPLC grade, 99,9%, Sigma-Aldrich);

— Этилбензол (HPLC grade, 99,8%, Sigma-Aldrich);

— о-Ксилол (HPLC grade, 98%, Sigma-Aldrich);

— Бензальдегид (HPLC grade, 99%, Sigma-Aldrich);

— Бензил спирті (Merck, 98%, ГСО);

— Бензой қышқылы (99%, Sigma-Aldrich);

— TiO_2 (99,5%, Sigma-Aldrich);

— Синтетикалық ауа — оттек пен азоттың көлемдік қатынасы 1:4 (O_2:N_2 = 1:4) болатын қоспа (Қазақстан, «Ихсан Техногаз» ЖШС);

— Сығылған ауа («Ихсан Техногаз» ЖШС);

— O-(2,3,4,5,6-Pentafluorobenzyl)hydroxylamine hydrochloride (Meryer, 98%).

Жабдықтар мен аппараттар:

Газды хроматограф-масс-спектрометр (ГХ–МС) — Thermo Trace GC және Polaris Q Ion Trap (Thermo Finnigan, Милан, Италия).

Қатты фазалы микроэкстракцияға (ҚФМЭ) арналған талшық — Car/WR/PDMS, 95 мкм × 10 мм (Agilent Technologies, АҚШ).

Капиллярлық хроматографиялық колонка — DB-HeavyWAX (P/N 122-7132, Agilent Technologies, АҚШ).

Ультракүлгін шам — Philips PL-L 36W/10/4P SECURA (Philips, Польша).

Хроматографиялық микрошприц — P/N 365B0511, сыйымдылығы 1 мкл, 23 Gauge инесімен және бөлік құны 0,02 мкл (Thermo Finnigan, Милан, Италия).

2.1 Модельді бөлме жағдайында аз концентрациялы БТЭК газ қоспасының фотокаталитикалық тотығуы

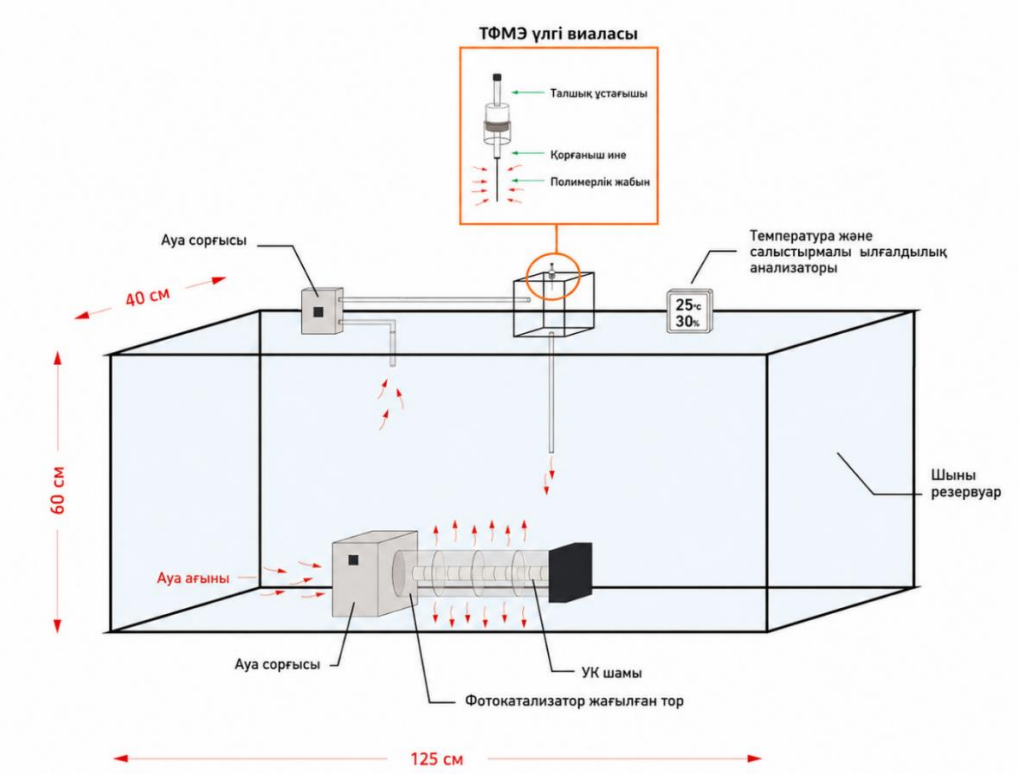
2.1.1 Модельді бөлме фотокаталитикалық жүйесі

Бензол, толуол, этилбензол және о-ксилолдан (БТЭК) тұратын газ қоспасының фотокаталитикалық тотығуы бойынша тәжірибелер жүргізу үшін өлшемдері 40 × 125 × 60 см болатын тікбұрышты пішінді сынақ камерасы пайдаланылды (2.1-сурет). Камера температура мен ауаның салыстырмалы ылғалдылығын бақылауға арналған датчиктермен, сондай-ақ қатты фазалы микроэкстракция (ҚФМЭ) әдісімен сынама алуға арналған кіріктірілген құрылғымен жабдықталды.

Тәжірибе басталар алдында сынақ камерасына микрошприц көмегімен БТЭК қосылыстарының есептелген көлемі енгізілді. Ластаушы заттардың біркелкі таралуын және адсорбциялық тепе-теңдікке қол жеткізуді қамтамасыз ету мақсатында газ қоспасы желдеткіштің көмегімен араластырылды. Зерттелетін қосылыстардың концентрациясы тұрақтанғаннан кейін ультракүлгін сәуле көзі бар фотокаталитикалық модуль іске қосылды (осы сәт фотокаталитикалық процестің басталу уақыты ретінде қабылданды). Ауа сынамалары белгіленген

уақыт аралықтарында кіріктірілген сынама алғыш арқылы бірізді түрде алынды. Осылайша, әрбір компоненттің концентрация-уақыт тәуелділігі сынақ камерасының бір іске қосылуы барысында оның концентрациясын уақыт бойынша дәйекті анықтау арқылы қалыптастырылды. БТЭК бойынша негізгі концентрация-уақыттық қатар компоненттердің газ фазасындағы концентрациясына қатысты көрінерлік жылдамдық коэффициенттері мен көрінерлік реттіліктерді сандық анықтау үшін пайдаланылды. Бастапқы БТЭК қоспасымен жүргізілген қосымша эксперимент кинетикалық тәуелділіктердің жалпы сипатының және жекелеген компоненттер концентрацияларының төмендеу реттілігінің қайталанғыштығын тексеру мақсатында жүргізілді. Бензолды қамтымаған бастапқы ТЭК қоспасымен жүргізілген жеке эксперимент алкилбензолдардың фотокаталитикалық түрленуі кезінде бензолдың екінші реттік түзілу мүмкіндігін бағалау үшін жүргізілді.

Ультракүлгін сәулелену көзі ретінде қуаты 36 Вт болатын флуоресцентті шам (Philips PL-L 36W/10/4P SECURA, Польша) пайдаланылды, оның сәулелену қарқындылығы 15 мВт/см^2 болды. Спектрлік сәулеленудің максимумы УК-А диапазонына сәйкес келетін 370 нм толқын ұзындығында байқалды. Шам сақиналы реактордың орталық бөлігінде, цилиндрлік катализаторлық жабынның ішінде орналастырылды, бұл фотокатализатордың бүкіл белсенді бетінің біркелкі сәулеленуін қамтамасыз етті.



2.1-сурет. Модельді бөлме жағдайында аз концентрациялы ҰОҚ тотықтыруға арналған жүйе

БТЭК қосылыстарының фотокаталитикалық тотығуы ішкі диаметрі 8 см, ұзындығы 30 см және ішкі бетінің ауданы шамамен 900 см^2 болатын үздіксіз

жұмыс істейтін сақиналы реакторда жүргізілді. Газ қоспасы реактор арқылы шамамен 55 $м^3$/сағ жалпы көлемдік шығынмен өткізілді, бұл шамамен 0,01 с болатын фотокатализдік қабаттағы газдың болу уақытына (residence time) сәйкес келді.

Фотокатализатор ретінде тазалығы 99,5%, меншікті бетінің ауданы 78,9 $м^2$/г (BET әдісі бойынша) болатын коммерциялық титан диоксиді (TiO_2) пайдаланылды. Оның құрамына бөлшектерінің өлшемі 100 нм-ден аз анатаз және рутил наноқұрылымды ұнтақтарының қоспасы кірді (Sigma-Aldrich). Тасымалдаушы ретінде жуылған вулкандық шыны ұнтағы қолданылды. Катализатор тасымалдаушының бетіне [176] әдебиет көзінде сипатталған әдістеме бойынша, кейбір модификациялар енгізу арқылы жағылды. Суспензия дайындау үшін титан диоксиді (5 мас.%) дистилденген суда диспергирленіп, содан кейін тасымалдаушының бетіне біркелкі жағылды. Бұл ретте жабынның шамамен 0,5 мг/$см^2$ тығыздығы қамтамасыз етілді.

Сынама алу көлемі 20 мл болатын кіріктірілген сынама алғыш арқылы арнайы сорғының көмегімен 5 минут ішінде жүргізілді. Одан кейін ұшқыш органикалық қосылыстар қатты фазалы микроэкстракция (ҚФМЭ) әдісімен Car/WR/PDMS талшығын пайдалана отырып экстракцияланды. Экстракция 5 минут бойы жүргізілді, содан кейін талшық газ хроматографының инжекторына енгізіліп, термиялық десорбция және кейіннен газ хроматографиялық талдау жүргізілді.

БТЭК қосылыстарын газ фазасында ҚФМЭ–ГХ–МС әдісімен анықтау: калибрлеу және метанол көлемінің әсерін бағалау

Бензол, толуол, этилбензол және о-ксилолды газ фазасында сандық анықтау үшін газ фазасындағы қатты фазалы микроэкстракцияны (ҚФМЭ) кейіннен газ хроматографиялық-масс-спектрометриялық талдаумен (ГХ–МС) үйлестіретін ҚФМЭ–ГХ–МС әдісіне калибрлеу жүргізілді.

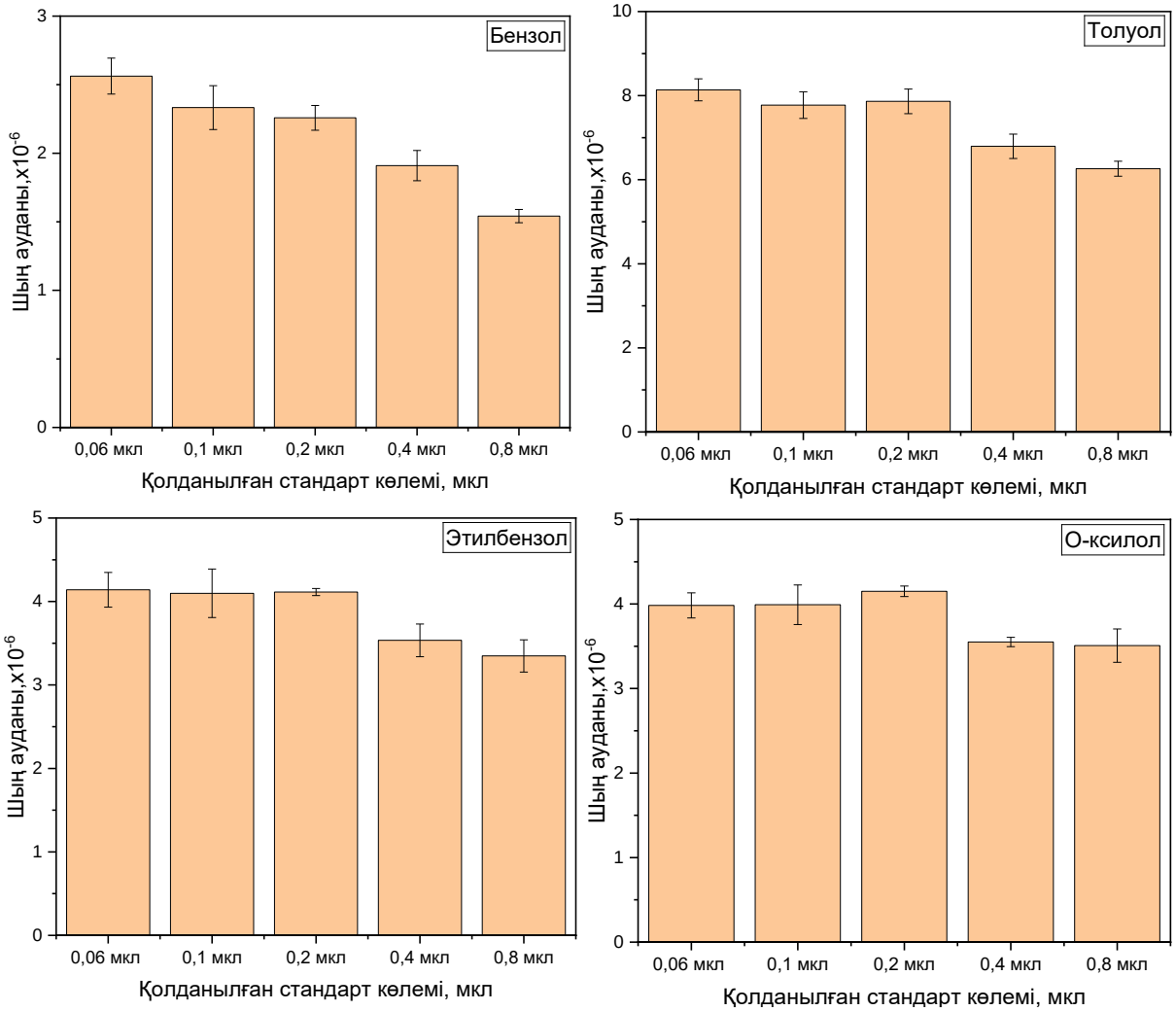
Калибрлеу үшін газ қоспалары номиналды көлемі 20 мл болатын герметикалық хроматографиялық виалаларда статикалық әдіспен дайындалды. Қоспаларды дайындамас бұрын виалалар синтетикалық ауамен үрленіп, содан кейін септалары бар қақпақтармен герметикалық жабылды. БТЭК қосылыстарының берілген концентрациялары виаланың септасы арқылы олардың метанолдағы ерітінділерінің есептелген көлемін енгізу жолымен қалыптастырылды. Стандартты ерітінділердің концентрациялары еріткіш толық буланғаннан кейін виаланың газ фазасында БТЭК қосылыстарының қажетті көлемдік концентрациялары қалыптасатындай етіп есептелді. Газ фазасындағы БТЭК концентрациялары 25 °C температура және 1 атм атмосфералық қысым жағдайларына келтірілді.

Калибрлеу газ қоспаларын дайындау кезінде стандартты ерітіндінің 0,10 мкл көлемі қолданылды. Бұл жұмыс көлемі алдын ала жүргізілген сынақтарда енгізілетін ерітінді көлемін азайтқан кезде хроматографиялық шыңдар аудандарының іс жүзінде тұрақтануы негізінде қабылданған болатын.

Метанол көлемінің БТЭК қосылыстарының аналитикалық сигналдарына әсерін қосымша бағалау және бұрын қолданылған жұмыс көлемінің негізділігін тексеру мақсатында кейіннен арнайы эксперименттер сериясы жүргізілді (2.2-

сурет). Ол үшін әртүрлі концентрациядағы БТЭК ерітінділері дайындалды. Ерітінділердің концентрациялары 20 мл көлемді виалаға 0,06; 0,10; 0,20; 0,40 және 0,80 мкл ерітінді енгізілген кезде газ фазасындағы әрбір БТЭК қосылысының номиналды концентрациясы 1000 ppbv болатындай етіп таңдалды. Осылайша, барлық тәжірибелерде енгізілетін БТЭК қосылыстарының мөлшері тұрақты сақталды, ал метанолдың көлемі өзгертілді.

Газ қоспасы қалыптастырылғаннан кейін БТЭК қосылыстарын виаланың газ фазасынан CAR/WR/PDMS талшығына экстракциялау 5 минут бойы жүргізілді. Метанол көлемінің әсері БТЭК қосылыстарына сәйкес келетін хроматографиялық шыңдар аудандарын салыстыру арқылы бағаланды. Әрбір тәжірибе екі қайталанымда (n = 2) жүргізілді.



2.2-сурет. Метанол ерітіндісі көлемінің БТЭК қосылыстарын газ фазасында экстракциялау тиімділігіне әсері

Метанолдағы ерітіндінің 0,06 және 0,10 мкл көлемдерін енгізген кезде барлық БТЭК қосылыстарының шың аудандары өзара салыстырмалы деңгейде болды. Ерітінді көлемін 0,20 мкл-ге дейін арттырғанда толуол, этилбензол және о-ксилол үшін шың аудандары салыстырмалы деңгейде сақталғанымен, бензол үшін шың ауданының төмендеуі байқалды. Қосымша эксперименттердің нәтижелері калибрлеу газ қоспаларын дайындауда бұрын қолданылған 0,10 мкл

жұмыс көлемінің аналитикалық сигналдар іс жүзінде тұрақты болатын шағын көлемдер аймағына сәйкес келетінін көрсетті және осы көлемді қолданудың негізділігін қосымша растады.

Калибрлеу тәуелділіктерін құру үшін БТЭК қоспасының метанолдағы ерітінділері дайындалды. Олардың концентрациялары виалаға 0,10 мкл ерітінді енгізілгеннен кейін газ фазасындағы әрбір қосылыстың номиналды концентрациясы 5, 50, 250, 500 және 1000 ppbv болатындай етіп есептелді. Газ қоспасы қалыптастырылғаннан кейін БТЭК қосылыстарын виаланың газ фазасынан CAR/WR/PDMS талшығына экстракциялау 5 минут бойы жүргізілді. Экстракция аяқталғаннан кейін талшық Polaris Q иондық ұстағышы бар масс-спектрометрмен жалғанған Trace GC газ хроматографының инжекторына орналастырылды (Thermo Finnigan, Милан, Италия). Аналиттерді термиялық десорбциялау 260 °C температурада 2 минут бойы жүргізілді. Хроматографиялық бөлу ұзындығы 30 м, ішкі диаметрі 0,25 мм және стационарлық фаза қабықшасының қалыңдығы 0,25 мкм болатын DB-HeavyWAX капиллярлық колонкасында жүргізілді (Agilent Technologies, кат. № 122-7132).

Өлшеулерді бастамас бұрын CAR/WR/PDMS талшығы өндірушінің нұсқаулығына сәйкес газ хроматографының инжекторында кондицияланды. Өлшеулер арасындағы аралықта талшық зертханалық ауаның компоненттерімен ластануын болдырмау үшін таза жабық виалға орналастырылды.

Әрбір қосылыс үшін калибрлеу тәуелділіктері сәйкес хроматографиялық шыңның ауданы мен қосылыстың газ фазасындағы номиналды концентрациясы арасындағы тәуелділік ретінде құрылды. Әрбір концентрациялық деңгей кемінде екі қайталанымда талданды. Анықталатын барлық қосылыстар үшін сызықтық калибрлеу тәуелділіктерінің детерминация коэффициенттері $R^2 \geq 0,99$ болды.

Аналитикалық жүйенің тұрақтылығын және алынған нәтижелердің дұрыстығын бақылау мақсатында әрбір бесінші өлшеуден кейін зертханалық бақылау үлгісі талданды. Бақылау үлгісі бензол, толуол, этилбензол және о-ксилолдан тұратын, әрбір компоненттің номиналды концентрациясы 50 ppbv болатын газ қоспасынан тұрды. Өлшенген концентрациялардың берілген мәндерден салыстырмалы ауытқуы 15%-дан аспады.

Әдістің анықтау шегі бос үлгілерді және БТЭК қосылыстарының концентрациясы 5 ppbv болатын модельдік газ қоспаларын талдау нәтижелері бойынша бағаланды. Бензол, толуол, этилбензол және о-ксилол үшін анықтау шектері 3 ppbv-ден төмен болды.

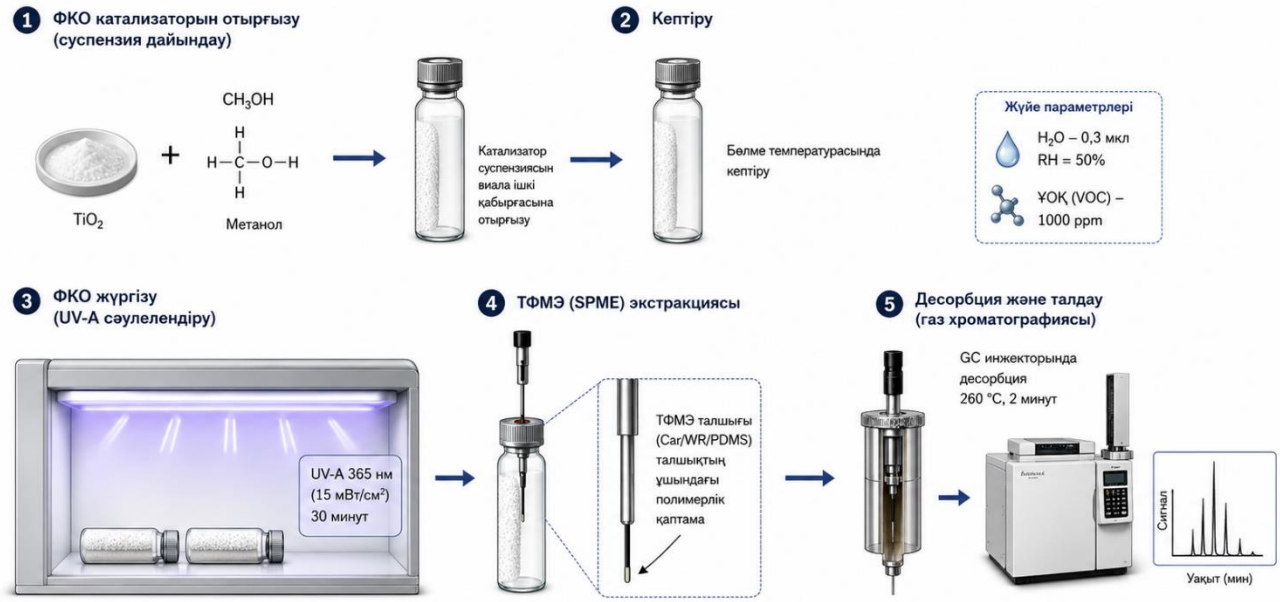
2.2 БТЭК тобының жекелеген қосылыстары үшін фотокаталитикалық тотығу механизмін анықтау

2.2.1 Механизмді анықтауға арналған фотокаталитикалық жүйе

Фотокатализ процесінде негізгі рөл атқаратын титан диоксиді катализаторының метанолдағы суспензия түрінде жағу әдісі қолданылады. Әр хроматографиялық шыны құтыға шамамен 0,2-0,3 г мөлшерінде TiO_2 салынады. Оған шамамен 0,5 мл метанол қосылып, гомогенді суспензия алынады (2.3-сурет). Суспензия хроматографиялық шыны құтының ішкі қабырғасына біркелкі

орта есеппен 12 $см^2$ құрайтын ауданға жағылды. Бұл суспензия қысылған ауа арқылы үрленіп кептіріледі. Хроматографиялық шыны құтының іші толық стандартты қысылған ауамен толатындай қысылған ауамен үрленеді. Үрленгеннен кейін бірден хроматографиялық шыны құтының аузын арнайы септамен тығындағыш құрылғымен герметикалық қалыпта жабылады.

Фотокатализатор жабыны дайындалғаннан кейін, модельдік органикалық қосылыстар ретінде о-ксилол, этилбензол, толуол, бензальдегид, бензил спирті және бензой қышқылы пайдаланылды. Бұл қосылыстардың фотокаталитикалық тотығу барысында түзілетін аралық өнімдерін зерттеу мақсатында арнайы реакциялық қоспалар дайындалады. 25 °C температурада 50 % салыстырмалы ылғалдылықты қамтамасыз ету үшін әрбір шыны құтыға 0,3 мкл дистилденген су енгізіледі. Одан кейін микролитрлік хроматографиялық шприцтің көмегімен 1000 ppmv шамасына сәйкес келетін мөлшерде органикалық қосылыс енгізіледі. Тек бензой қышқылы метанолда ерітіліп, дайын ерітіндісі микролитрлік шприц арқылы 3 мкл көлемінде катализатор бетіне тікелей шашу әдісімен енгізіледі. Одан кейін еріткішті буландырып жою мақсатында катализатор беті сығылған ауамен үрленді. Фотокаталитикалық тотығу процесінде ультракүлгін сәулелену көзі ретінде Philips PL-L 36W/10/4P SECURA шамы қолданылады (2.1-бөлімде ескерілген).



2.3-сурет. БТЭК тобының жекелеген қосылыстары үшін фотокаталитикалық тотығу механизмін анықтауға арналған жүйе

Дайындалған хроматографиялық шыны құтылар осы ультракүлгін сәуле көзінің екі люминесценттік түтікшелерінің дәл ортасына сәуле көзінен 1,5 см арақашықтықта 30 минут бойы ұсталынады. Осы уақыт аралығында катализдік бетте органикалық молекулалардың бірқатар аралық өнімдерге дейін тотығуы орын алады.

2.2.2 Реакция өнімдерін экстракциялау және анықтау

Фотокаталитикалық реакция аяқталғаннан кейін, түзілген ұшқыш аралық өнімдерді экстракция жасау мақсатында ҚФМЭ әдісі қолданылады (CAR/WR/PDMS). ҚФМЭ талшығы септадан 4 см тереңдікте шыны құтының қақ ортасында орналастырылады. Экстракция уақыты барлық тәжірибелерде 3 минут бойы ұсталады. 3 минут өткен соң, талшық алынып, дереу газдық хроматография–масс-спектрометрия (ГХ–МС) құрылғысының инжекторына орналастырылады.

ҚФМЭ әдісі арқылы экстракцияланған өнімдерді талдау екі аппаратурада жүргізілді: 1) 6890/5973N (Agilent Technologies, АҚШ) (GC-MS. 30 м ұзындықтағы, ішкі диаметрі 0,25 мм және жабынның қалыңдығы 0,25 мкм болатын DB-5MS Ultra Inert (Agilent Technologies, АҚШ) капиллярлық колонкасында) 2) Thermo Trace GC және Polaris Q Ion ұстағыш масс-спектрометрі (GC-MS, Thermo Finnigan, Милан, Италия) инжекторларында 260 °C температурада десорбцияланып талдау жүргізілді. Хроматографиялық бөлу ұзындығы 30 м, диаметрі 0,25 мм және жабын қалыңдығы 0,25 мкм болатын колонкада (DB-HeavyWAX, Agilent Technologies, p/n: 122-7132).

Инжекциялау үшін ішкі диаметрі 0,75 мм аспайтын ҚФМЭ-мен үйлесімді арнайы лайнері пайдаланылды. Барлық талдаулар жоғары сезімталдылық пен аналиттерді дәл сәйкестендіруді қамтамасыз ететін осы аспаптық жүйеде жүргізіледі. Экстракцияланған органикалық қосылыстар 260 °C-та 2 минут бойы десборцияланады. Қосылыстарды сәйкестендіру үлгілердің масс-спектрограммалары мен ұсталу уақыттарын сәйкес стандарттармен салыстыру арқылы жүзеге асырылды.

2.3 Формальдегидті дериватизация әдісімен анықтау

Формальдегидті анықтау үшін дериваттаушы агент ретінде O-(2,3,4,5,6-пентафторбензил) гидроксиламин гидрохлориді (PFBHA) қолданылды, ал экстракциялау ҚФМЭ талшығы CAR-WR-PDMS көмегімен headspace режимінде жүргізілді. Ол үшін 18 мг/мл концентрациядағы PFBHA-ның дистилденген суда дайындалған ерітіндісі алынып, оның 1 мл-і көлемі 5 мл виалаға құйылды, мұнда дериваттың экстракциясы виаланың газдық фазасында 30 секунд бойы жүзеге асырылды. Формальдегидтің талшыққа дериватталу уақыты виала ішінде 5 минутты бойы жүргізілді. ҚФМЭ талшығы ары қарай хроматографтың инжекторында 2 минут бойы 260°C температурада десорбцияланады. Калибрлеу үшін формальдегидтің стандарты (ГСО 8639-2004) пайдаланылды, ал калибрлеу графиктері бастапқы 1 г/л (1 мг/мл) стандартты ерітіндіні дистилденген сумен сатылы сұйылту арқылы дайындалды.

Түзілген PFB-формальдоксим масс-спектрометриялық талдау кезінде бастапқы дериваттан массасы бойынша айтарлықтай айырмашылық көрсетпей, негізгі интенсивті шыңды m/z = 180 мәнінде берді, ал молекулалық ион массасы 225 болғанына қарамастан, бұл құбылыс гидроксиламин тобының төмен тұрақсыздығымен түсіндіріледі. PFBHA дериваттың хроматографиялық ұсталу уақыты 9,4 минутта, ал формальдегидпен түзілген PFB-өнімнің ұсталу уақыты 8,0 минутта екендігі қосылыстардың стандарттары арқылы анықталды.

2.4 Рентгенфазалық талдау

Рентгенфазалық талдау *Rigaku MiniFlex 600 мобильді дифрактометрінде* (геометриясы θ–2θ, шағылу режимі) жүргізілді; сәуле шығаратын герметикаланған түтік Cu Kα (λ = 1,5406 Å), қуат көзі 600 Вт (40 кВ, 15 мА) және жылдам әрекетті позициялық-сезімтал D/teX Ultra (1D) детекторы қолданылды. Сканерлеудің типтік жұмыс диапазоны 2θ = 3–145°, ең кіші қадам 0,005°, жылдамдығы 0,01–100 °/мин, 2θ бұрышын анықтаудағы рұқсат етілген абсолютті қателіктің шегі ±0,02°. Дифрактограммада фазаларды идентификациялау ICDD PDF дерекқорын пайдаланатын Match! v4 (Crystal Impact) бағдарламасында жүргізілді. Фазалық құрамның тазалығын анықтау Le Bail әдісімен нақтылау арқылы орындалып, оның дәлдігі дубликат үлгілерін талдау негізінде бағаланды; салыстырмалы стандартты ауытқу (%RSD) <5% деңгейінде болды.

2.5 Термогравиметриялық анализ

Термогравиметриялық талдау субстраттың температуралық тұрақтылығын анықтау мақсатында (TGA) TGA/DSC1 STAR жабдығы (Mettler-Toledo) қолданылды және құрғақ азот атмосферасында термоанализаторда 20–1000 °C температура аралығында 10 К·мин$^{-1}$-та қыздыру жылдамдығымен Al_2O_3-тан жасалған ДСК/ТГ тигелінде жүргізілді.

2.6 ИҚ спектрометрия

Катализатордың субстратының құрылымы ИҚ спектрлері көмегімен зерттелді. ИҚ спектрлері *FT-IR Bruker Alpha II спектрометрінде* Platinum-ATR модулімен түсірілді. Бұл құрылғы қатты және сұйық үлгілерді үлгі дайындаусыз өлшеуге мүмкіндік береді. Құрылғының жұмыс диапазоны 4000–400 см$^{-1}$, спектралдық айыру қабілеті ≤ 2 см$^{-1}$, шың позициясының абсолютті қателігі < 0,05 см$^{-1}$, қайталанымдылығы < 0,0005 см$^{-1}$. ИҚ спектрлерінен алынған сипаттамалық тербелістері CRC Handbook of Chemistry and Physics деректеріне сүйене отырып талданды.

2.7 Сәулелену спектрлері

Фотокаталитикалық белсенділікті бағалауда эксперименттік жағдайларды біріздендіру және сериялар арасындағы салыстырмалылықты қамтамасыз ету мақсатында жарық көзі (Philips PL-L 36W/10/4P SECURA, Польша) қарқындылығын бақылау Thorlabs PM100D оптикалық қуат өлшегіші көмегімен іске асады, оның өлшеу дәлдігі фотодиодты сенсорлар үшін ±0,2%.

2.8 Қауіптілік индексін және канцерогенді тәуекелді есептеу

Бірнеше ластаушы заттардың қатерлі ісікке жатпайтын денсаулыққа қауіп төндіретін жиынтық әлеуетін бағалау, EPA және ATSDR-дің нұсқаулықтарына негізделіп жүргізіледі [177,178]:

$$\mathrm{HQ} = \frac{\mathrm{EC}}{\text{Toxicity Value}} \qquad (2.1)$$

$$HI = \frac{EC_1}{TV_1} + \frac{EC_2}{TV_2} + \cdots + \frac{EC_i}{TV_i} \quad (2.2)$$

Мұндағы, HQ — қауіптілік коэффициенті (ҚК), HI — қауіптілік индексі (ҚИ), EC —ауадағы ҰОҚ концентрациясы, TV — мекемелер бойынша шектеулер көрсеткіші.

ҚИ мәнінің 1-ден жоғары болуы міндетті түрде денсаулыққа қолайсыз әсерлердің пайда болу ықтималдығы жоғары екенін білдірмейді және оны мұндай әсерлердің орын алу ықтималдығының статистикалық көрсеткіші ретінде түсіндіруге болмайды [179]. Бұл тәсілде қоспаның әртүрлі компоненттерінің әсер ету концентрациялары бағалауды жүргізетін агенттік жалпы қолайлы немесе қауіпсіз деп танитын әсер ету деңгейімен (қоғамдық денсаулық сақтау жөніндегі нұсқаулық мәнімен) салыстырылады. Жоғарыда атап өтілгендей, бұл тәсіл жанама өнімдердің адам денсаулығына ықтимал қолайсыз әсерлерін скринингтік бағалау үшін ҚИ бірқатар зерттеулерде пайдаланылған [98,120,180,181] , әдетте консервативті болжамдар негізінде.

Канцерогендік тәуекел (CR, КТ) — органикалық қосылыстардан болуы мүмкін канцерогендік әсерлердің тәуекелдік деңгейін бағалайтын көрсеткіш. EPA мекемесінің нұсқамасы [182] бойынша келесі формула арқылы есептелінеді:

$$CR=IUR\times EC \quad (2.3)$$

Мұндағы, CR — канцерогендік тәуекел, IUR – ингаляциялық тәуекел бірлігі, әрбір мкг/м^3 үшін.

$$EC = (CA\times ET\times EF\times ED)/AT \quad (2.4)$$

Мұндағы, EC — әсер етуші концентрация, CA — ластаушының ауадағы концентрациясы мкг/м^3, ET — әсер ету уақыты, EF — әсер ету жиілігі, ED — әсер ету ұзақтығы, AT — орташаландыру уақыты (өмір сүру жылы×365 күн/жыл×24 сағат/күн). Алайда қысқа мерзімді әсер үшін EC=CA тең деп есептелінеді.

2.9 Статистикалық өңдеу

Эксперименттік деректердің статистикалық өңдеуі OriginPro 2024 бағдарламасында жүргізілді. Көрінерлік жылдамдық константалары мен компоненттердің газ фазасындағы концентрациясына қатысты көрінерлік реттіліктер әрбір концентрация-уақыттық қатар үшін жеке анықталды. Кинетикалық есептеудің басталу нүктесі ретінде УК-А көзінің қосылған сәті (t = 0) қабылданды. Бастапқы концентрация C_0 ретінде шам қосылғаннан кейін тіркелген тиісті компоненттің алғашқы концентрациясы пайдаланылды.

Концентрацияның төмендеуінің бірінші ретті кинетикалық модельге сәйкестігі келесі тәуелділіктің сызықтылығы бойынша бағаланды:

$$ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{(app)t} \quad (2.5)$$

Мұндағы, C_0 — сәулелендірудің басындағы компоненттің концентрациясы; C_t — t уақыт мезетіндегі компоненттің концентрациясы; $k_{(app)t}$ — көрінерлік жылдамдық коэффициенті. $k_{(app)t}$ мәні — $\ln(C_0/C_t)$ шамасының уақытқа тәуелділігі сызықтық графигінің бұрыштық коэффициенті бойынша анықталды.

Компоненттің газ фазасындағы концентрациясы бойынша көрінерлік реттілік $n_{(app)}$ байқалатын жылдамдықтың дәрежелік теңдеуіне негізделген дифференциалдық әдіс арқылы анықталды:

$$-dC/dt = k_{app}C^{n_{app}} \quad (2.6)$$

Логарифмдеу жүргізілгеннен кейін теңдеу сызықтық түрде өрнектелді:

$$ln\left(-\frac{dC}{dt}\right) = ln\, k_{app} + n_{app} ln\, C \quad (2.7)$$

$n_{(app)}$ мәні $\ln(-dC/dt)$ шамасының $\ln C$ шамасына тәуелділігінің сызықтық теңдеуінің бұрыштық коэффициенті бойынша анықталды. Есептеу үшін пайдаланылатын уақыт аралығы әрбір компонент үшін аналитикалық әдістің жұмыс диапазонында оның анықталу ұзақтығына байланысты жеке таңдалды. Әрбір сызықтық тәуелділік үшін детерминация коэффициенті R^2 және бұрыштық коэффициенттің стандартты қателігі $SE_{(slope)}$ есептелді.

Кемінде үш эксперименттік қайталау жүргізілген басқа өлшеу сериялары үшін нәтижелер орташа мән ± стандартты ауытқу түрінде ұсынылды.

Орташа мәнді ($\bar{x}$) анықтау теңдеуі:

$$\bar{x} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i \quad (2.8)$$

Стандартты ауытқуды (SD) анықтау теңдеуі:

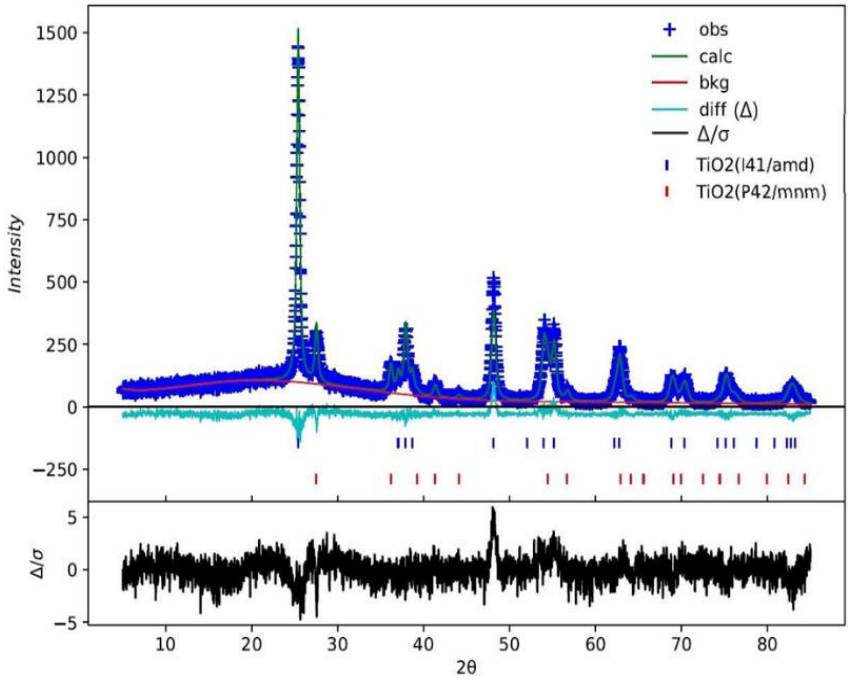
$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2.9)$$

3 НӘТИЖЕЛЕР МЕН ТАЛҚЫЛАУЛАР

Диссертациялық жұмыстың негізгі нәтижелері Смайыл М.Б. [180,183] мақалаларында жарияланған, оның материалдары диссертацияның «НӘТИЖЕЛЕР МЕН ТАЛҚЫЛАУЛАР» бөлімін дайындау барысында пайдаланылды.

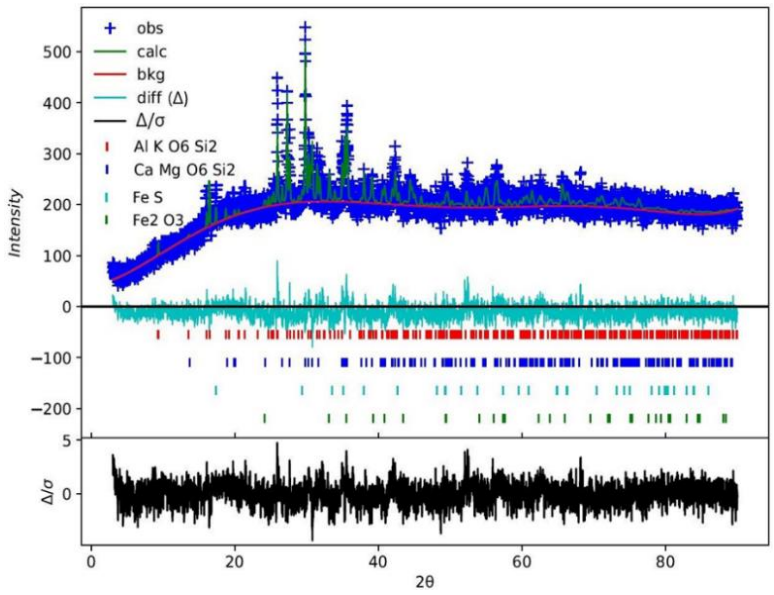
3.1 Қолданылған катализатор мен каталитикалық жүйенің сипаттамасы

Бірінші БТЭК қоспасының фотокаталитикалық тотығу процесінің ерекшеліктерін зерттеу үшін модельді бөлме жағдайында эксперименттер 300 литр көлемді жүйеде жүргізілді (2-бөлім, 2.1-сурет). Титан диоксиді мен жанартаулық шынының Рентгенттік дифракция анализі жүргізіліп нәтижелері сәйкесінші 3.1-3.2 суреттерде көрсетілген



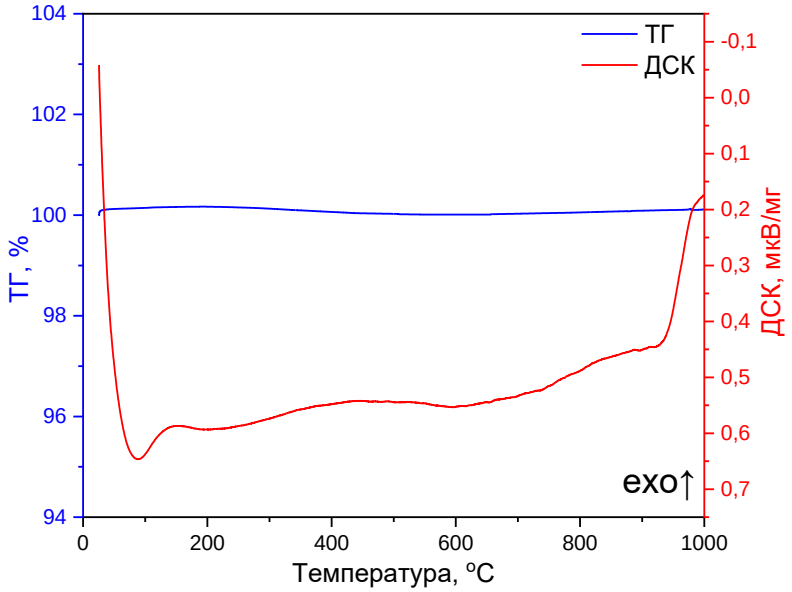
3.1-сурет. Титан диоксидінің рентгендік дифрактограммасы

TiO_2 үшін рентгендік дифракцияның бақыланған (көк сызық) және есептелген (жасыл сызық) үлгілері, сондай-ақ олардың айырма профилі (көгілдір сызық: Io–Ic) GSAS-II бағдарламасында Le Bail әдісін қолдану арқылы алынған. Ең төменгі қисық (қара сызық) бақыланған және есептелген ұнтақ дифракция үлгілерінің айырмасын бақыланған үлгінің стандартты ауытқуына σ(Io) бөліп, 2θ бұрышы бойынша салынғанын көрсетеді. Дифрактограммада рутил және анатаз фазаларындағы титан диоксидінің жолақтары айқын байқалады. Негізгі ең қарқынды шың шамамен 25° (2θ) аймағында орналасқан, бұл анатазға тән (101) рефлексия. Рутилдің басты шыңы (~27.4°, (110)) салыстырмалы түрде әлсіз көрінеді. Осыған сүйене отырып, анатаз фазасы басым, ал рутил қосалқы фаза ретінде аз мөлшерде қатысқаны көрінеді.



3.2-сурет. Жанартаулық шынының Рентгендік дифракция нәтижелері

Жанартаулық шынының дифрактограмма нәтижелері бойынша шынының негізгі матрицасы лейцит және дипосид минералдарына сәйкес келеді. Жанартаулық шыны үлгісінің ТГ/ДСК қисықтары құрғақ азот атмосферасында термоанализаторда 20–1000 °C температура аралығында өлшенді (3.3-сурет). ТГ қисығы (көк сызық) бойынша үлгі массасы бүкіл температуралық диапазонда іс жүзінде тұрақты болып қалады (өзгерісі шамамен ~0–1 %), бұл жанартаулық шыны 1000 °C-қа дейін жоғары термиялық тұрақтылығын, айтарлықтай ыдырау процестерінің және ұшпа компоненттердің өте аз екенін көрсетеді.

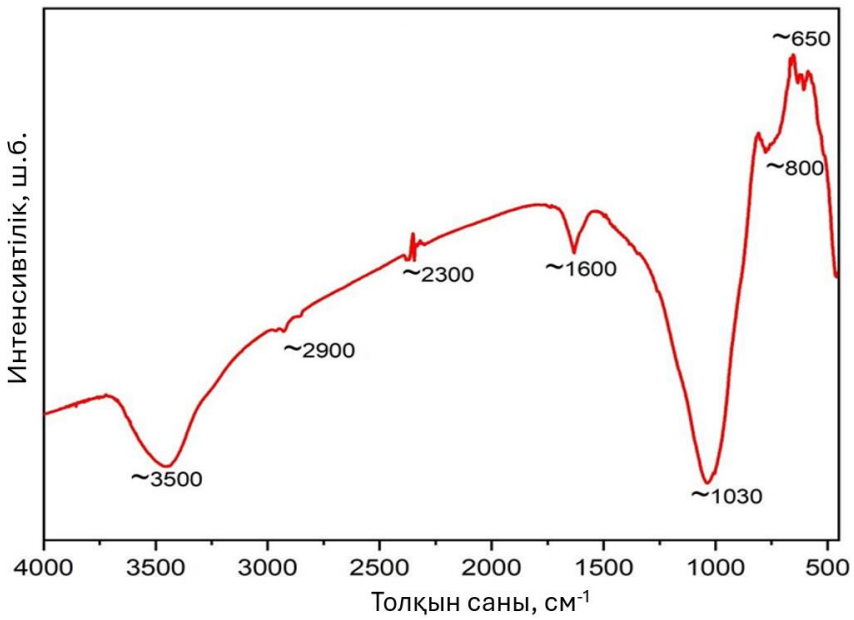


3.3-сурет. Жанартаулық шыны үлгісі үшін ТГ/ДСК қисықтары

ТГ-дегі болмашы ауытқулар адсорбцияланған судың бөлінуімен немесе аспаптық қателіктермен байланысты болуы мүмкін. ДСК қисығы (қызыл сызық)

бойынша ~150 °C-қа дейін айқын эндотермиялық эффект байқалады, ол әдетте физикалық адсорбцияланған немесе әлсіз байланысқан судың бөлінуімен түсіндіріледі. ~200–600 °C аралығында ДСК қисығы салыстырмалы түрде бірқалыпты, айқын шыңдардың болмауы материалдың аморфты табиғатын және фазалық түрленулер мен кристалдану процестерінің жоқтығын көрсетеді. ~700–900 °C-тан жоғары температураларда «exo↑» бағытын ескере отырып, жылулық сигналдың артуы байқалады, бұл шынының матрицасының құрылымдық релаксациясының басталуына, мүмкін болатын девитрификацияға немесе Si–O–Si және Al–O–Si торларының қайта құрылуына сәйкес келуі мүмкін. Жалпы алғанда, бұл график жанартулық шыныға тән сипаттамаларды көрсетеді: материал термиялық тұрғыдан тұрақты, ұшпа немесе органикалық қоспалар аз және жоғары температураларда ыдыраудан гөрі құрылымдық қайта түзілу процестері басым екендігін көрсетеді.

Шыны үлгісіндегі Si–O–Si және Al–O–Si байланыстарына тән тербелістерге жүргізілген факторлық топтық талдау нәтижесінде ИҚ-спектрде бірнеше маңызды ерекшеліктер анықталды (3.4-сурет). Негізгі жұтылу жолағы 1030 $см^{-1}$ аймағында, шамамен 1600 $см^{-1}$ маңында салыстырмалы түрде қарқынды шың және 800 $см^{-1}$ төңірегінде әлсіз шың байқалады.

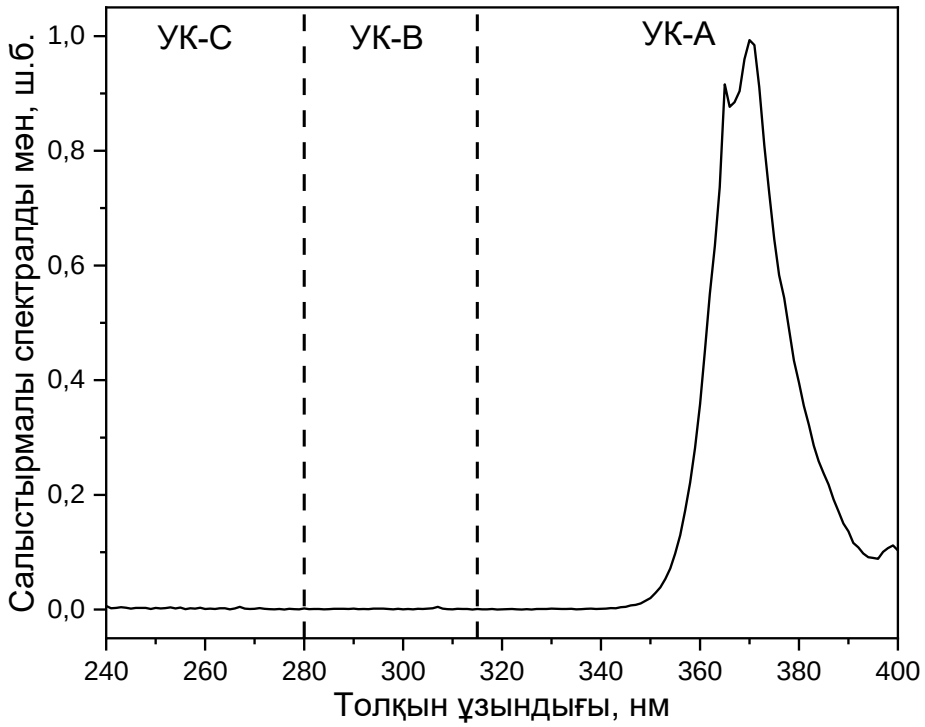


3.4-сурет. Жанартаулық шыны субстрат үлгісінің ИҚ спектрі.

Бұған қоса, шамамен 650 $см^{-1}$, 2300 $см^{-1}$ және 2900 $см^{-1}$ аймақтарында әлсіз қосымша шыңдар тіркелген. Спектрдің негізгі аймағы (1200–500 $см^{-1}$) жанартаулық шынының алюмосиликатты (Si–O–T, T=Si/Al) торлы құрылымын көрсетеді, ал ~3500 және ~1600 $см^{-1}$ жолақтары үлгіде су/гидроксил топтарының бар екенін дәлелдейді. ~2900 және ~2300 $см^{-1}$ аймақтары көбіне іздік адсорбаттар немесе атмосфералық әсер болуы мүмкін.

Эксперименттерде қолданылған УК шамның сәулелену спектрі (3.5-сурет) бойынша негізгі шың 370 нм аймағында орналасқанын көруге болады. Шамның

негізгі сәулеленуі УК-А-ға сәйкес келеді және қарқындылығы 15 мВт/см^2 құрады. Ал УК-Б және УК-С бойынша сәулелену қарқындылығы сәйкесінше 0,033 және 0,0636 мВт/см^2 тең болды. УК-А сәулелері күн сәулелеріндегі негізгі УК-сәуле түрі және де салыстырмалы түрде жұмсақ әсер етеді.



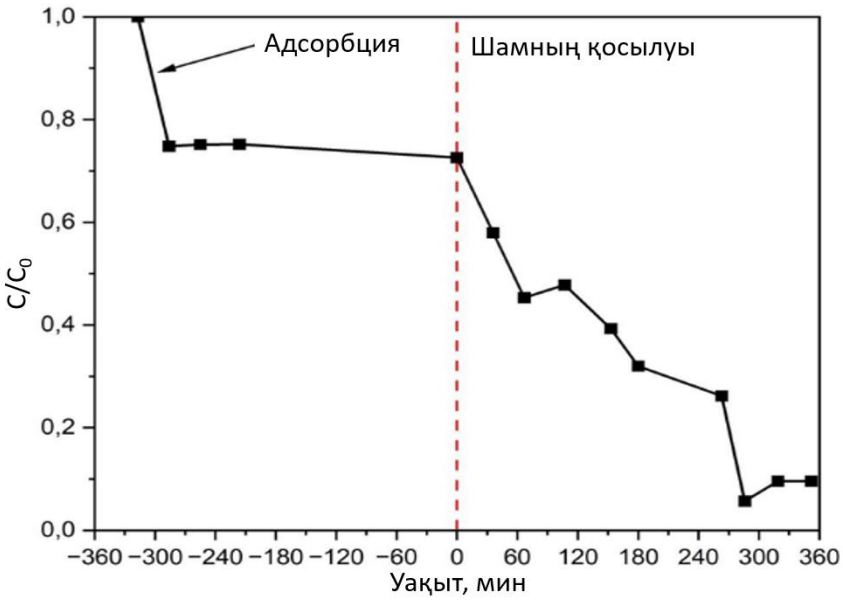
3.5-сурет. Philips-PL-L-36w/10/4 флуоресцентті шамының сәулелену спектрі

3.2 БТЭК-тің фотокаталитикалық тотығу механизмі мен кинетикасы

3.2.1 Модельді бөлме жүйесіндегі БТЭК-тің фотокаталитикалық тотығу процесі

Фотокатализ процесінің эффективтілігі мен аралық өнімдердің шығымын есептеу үшін, модельді бөлме жүйесінің жоғары бөлігінен сынама алу жүйесі орналастырылды (2-бөлім, 2.1-сурет). Сынама алу жүйесі көлемі 20 мл шыны виаладан және де ауа сорғыш насостан тұрады. Сандық мәліметтерге қол жеткізу үшін формасы мен көлемі бірдей тығындалған шыны виалаларда стандартты ауа толтырылып, ішіне сәйкес концентрациялардағы ластаушылар қоспасының мөлшері есептелініп силикон тығыннан инжекцияланады. Әрбір концентрациялық нүктеге стандартты ерітінді дайындалып, 3 параллель анализ жүргізіліп калибрлеу қисықтары тұрғызылды. Калибрлеу қисықтарының анықтау коэффициенті 0,99 ды құрады. Бұл анализдің дәлдігіне кепілдік береді.

Жүйенің герметикалығын және де органикалық қосылыстардың жүйе қабырғалары мен катализатор бетіне адсорбциясын тексеру үшін, толуолдың белгілі бір мөлшері жүйенің ішіне инжекцияланып, тепе теңдіктің орнауын күтпей ауа айналдырғыш қосылып оның концентрациясын есептеу басталды (3.6-сурет).



3.6-сурет. Толуолдың рециркуляциялы жанартаулық шыны/ TiO_2 модельді бөлме жүйесіндегі адсорбциясы

Жүйедегі адсорбция құбылысын 3.6-суретінен анық көруге болады. Жүйенің герметикалығы 5 және 24 сағат бойы ішкі ауа айналымы қосылған жағдайда тексерілді (Қосымша В,1(а)-суреті). Тәжірибе нәтижесінде жүйедегі масса жоғалуы өлшеу әдісінің анықтау қателігінен аспағаны анықталды. Бұл жүйеде БТЭК концентрациясының төмендеуі жүйенің герметикалығының бұзылуымен байланысты емес екенін көрсетеді.

Келесі кезеңде УК шамы қосылып, катализаторсыз жағдайда органикалық қосылыстар концентрациясының өзгеруі зерттелді. Бұл тәжірибе БТЭК қосылыстарының концентрациясының төмендеуіне фотокаталитикалық тотығу процесінің үлесін бағалау және тікелей фотолиздің ықтимал әсерін анықтау мақсатында жүргізілді. 24 сағат бойы жүргізілген тәжірибе нәтижесінде БТЭК қосылыстарының мөлшері бастапқы концентрациясымен салыстырғанда шамамен 25%-ға төмендегені байқалды.

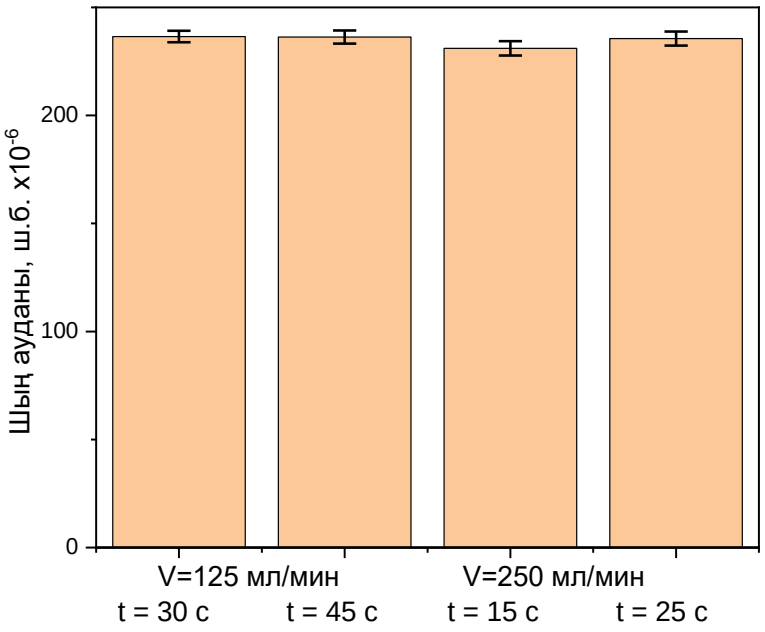
Алайда алынған нәтижелер атмосфералық ауа жағдайында БТЭК қосылыстары үшін сипатталған жартылай ыдырау уақыттарымен салыстырғанда айтарлықтай айырмашылық көрсетеді. Мысалы, о-ксилолдың атмосферадағы жартылай ыдырау уақыты шамамен 1,2 тәулік болса, тәжірибе барысында оның концентрациясының 24 сағат ішінде төмендеуі шамамен 25%-ды ғана құрады. Бензол үшін атмосфералық ауадағы жартылай ыдырау уақыты шамамен 13 тәулікті құрайды [184]. Теориялық тұрғыдан БТЭК компоненттерінің фотохимиялық тұрақтылығы мен реакцияға түсу жылдамдықтары әртүрлі болғандықтан, УК сәулеленуі әсерінен олардың концентрацияларының төмендеу қарқындылығы да бір-бірінен ерекшеленуі тиіс.

Алайда Қосымша В 1(а)-суретінде келтірілген нәтижелер БТЭК компоненттерінің концентрацияларының өзгеруі өзара шамалас екенін көрсетеді. Бақылау кезеңіндегі ауытқулар шамамен ±15% аралығында болды. Бұл УК-А сәулеленуі жағдайында БТЭК компоненттерінің тікелей фотолизінің

үлесі өте төмен екенін көрсетеді. Демек, тәжірибе барысында байқалған шамамен 25%-ға дейінгі концентрацияның төмендеуін тек фотолиз процесімен байланыстыруға болмайды.

Бақыланған концентрацияның төмендеуі УК шамы жұмыс істеген кезде жүйе температурасының жоғарылауымен байланысты болуы мүмкін. Температураның өзгеруі БТЭК қосылыстарының газ фазасындағы таралуына, олардың қабырға немесе жүйе беттерімен өзара әрекеттесуіне және адсорбциялық-десорбциялық тепе-теңдікке әсер етуі ықтимал. Сондықтан катализаторсыз жүргізілген бұл тәжірибеде байқалған концентрация өзгерісін фотолиздің нақты үлесі ретінде емес, жүйеде УК сәулелену кезінде орын алуы мүмкін қосымша физикалық факторлардың жиынтық әсері ретінде қарастырған жөн.

Сонымен қатар жүйе ішіндегі ауа айналдырғыш тұрақты жақсы араласқан ауа қоспасын дайындайтындығы қосымша сынама алғыш жүйесі арқылы тексерілді. Ол үшін сорғының әртүрлі жылдамдығы мен жұмыс істеу уақыттарында кемінде 3 қайталама сынама алынып, жалпы барлық жағдайларды төмен салыстырмалы стандартты ауытқу тіркелді (3.7-сурет).

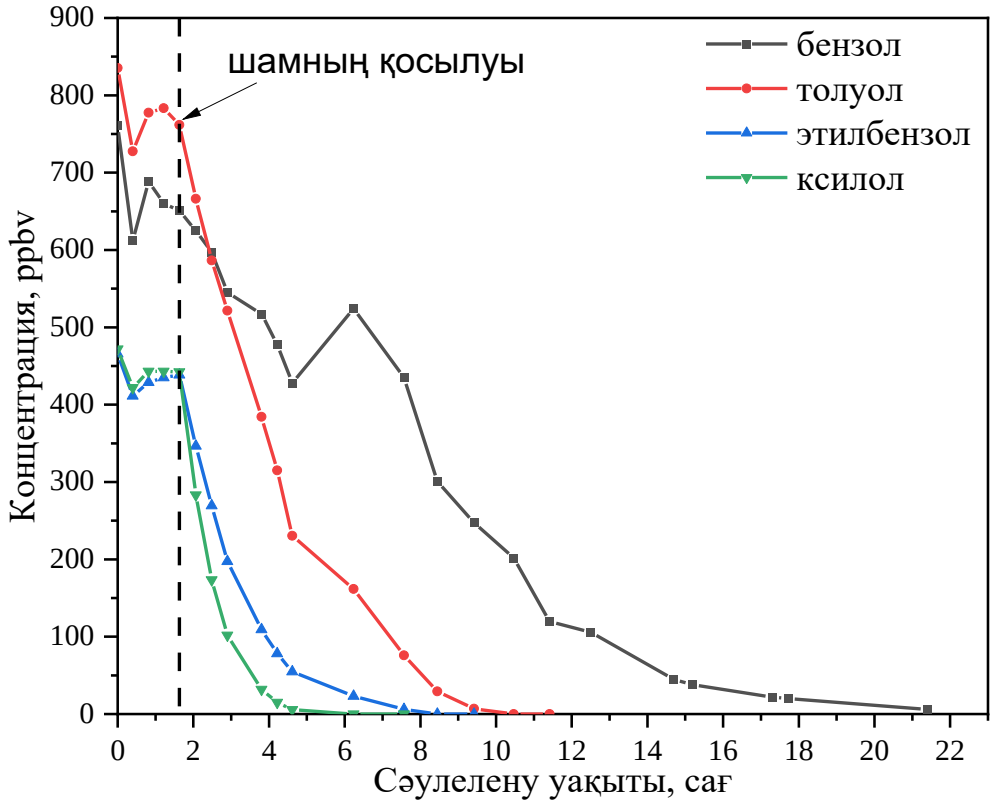


3.7-сурет. Сынама алғыш жүйесінің қайталанымдылық көрсеткіші

Модельді бөлме жағдайында БТЭК-тің қоспасын дайындау үшін әр ҰОҚ-тан шамамен 1ppmv-ге сәйкес көлемде сынама алынып жүйеге енгізілді. Және де ауа айналдырғыш қосылып, адсорбция мен тепе теңдік орнағаны күтіліп, қосылыстардың концентрациялары тұрақтанғанда УК шам іске қосылды. Және де барлық қосылыстардың мөлшерлері 5 ppbv шамасынан түскенде тотықтыру процесі аяқталды (3.8-сурет).

Алкил орынбасарлары (CH_3, C_2H_5) бар ароматты қосылыстар (толуол, этилбензол, ксилол) әдетте [OH*] сияқты белсенді бөлшектердің шабуылына және бетке адсорбцияға бейімдеу болады. Сондықтан олар бензолға қарағанда

тезірек тотығады. Бензолдың ароматты тұрақтылығы жоғары және кей жағдайларда бетке адсорбциясы салыстырмалы баяу жүретіндіктен, ең баяу жойылатын компонент ретінде көрінеді. Эксперименттің типтік хроматограммасында (Қосымша В, 2-сурет) анықталған басқа аралық өнімдер өте аз мөлшерде түзілген. Бұл олардың жалпы ФКО процесіне қосатын үлесінің шектеулі екенін көрсетеді. Бақыланған кинетикалық тәуелділіктерді Ленгмюр–Хиншельвуд моделінің негізінде қарастырғанда, олардың аз мөлшерде түзілуі осы қосылыстардың жалпы процестің кинетикасына елеулі әсер етпейтінін көрсетеді.



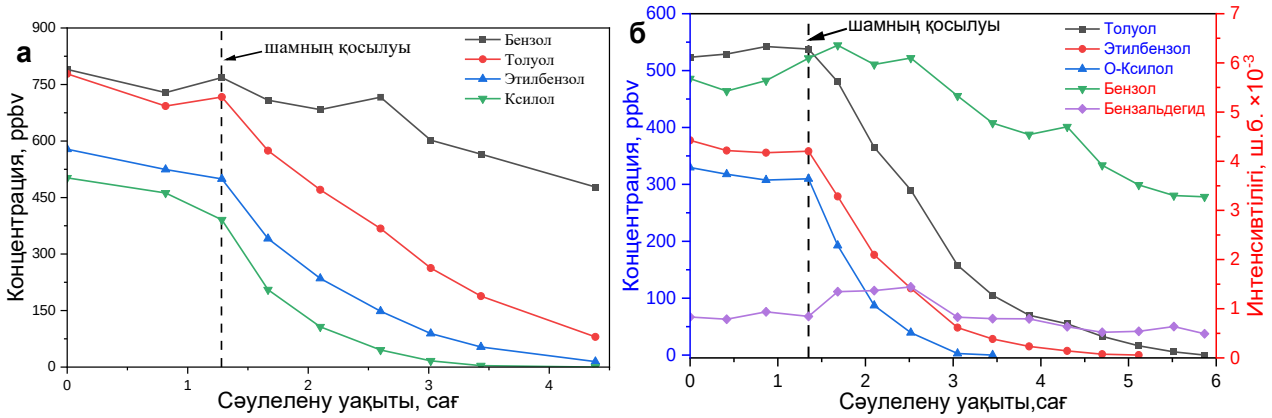
3.8-сурет. Модельді бөлме жағдайындағы БТЭК қоспасының фотокаталитикалық тотығу

Бензол қисығында уақыттың белгілі бір аралығында уақытша көтерілу байқалады. Мұны 3 ықтимал себеппен түсіндіруге болады: 1) адсорбцияланған бензолдың немесе аралық өнімдердің десорбциясы (катализатор, реактор қабырғасынан қайта бөліну); 2) өлшеу немесе сынама алу тұрақсыздығы; 3) алкилбензолдардың ішінара трансформациясынан бензолдың түзілуі.

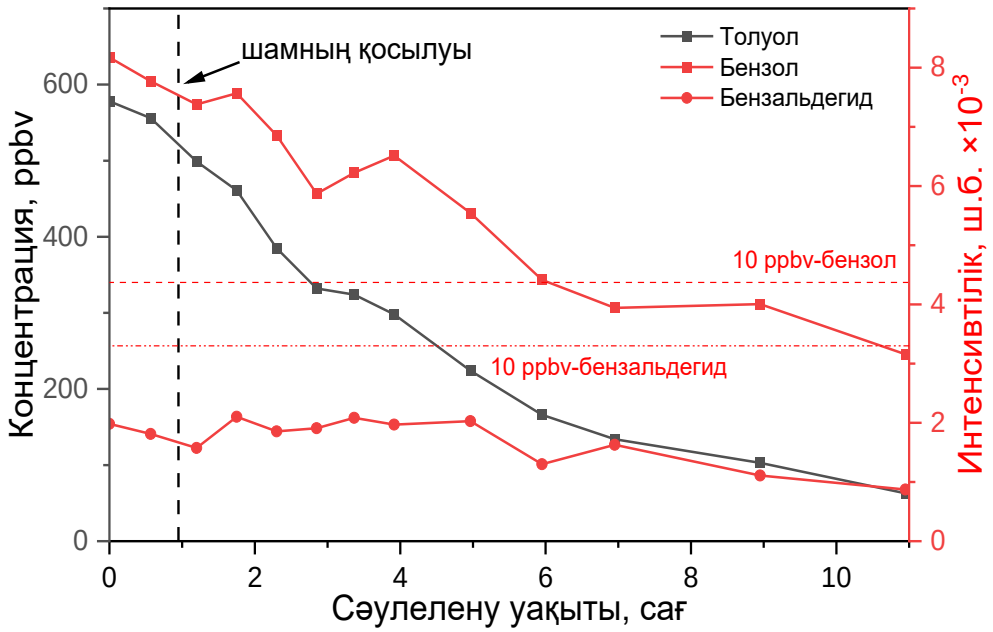
3.9-суретте көрсетілген графиктерден, ТЭК және БТЭК қоспасының ФКТ кезінде бензолдың концентрациясы басқа қосылыстардың концентрациясы төмендегенде уақытша жоғарылауын көруге болады. Бұл жоғарыда айтылып өткендей толуол, этилбензол және ксилолдың ішінара бензолға фотокаталитикалық ыдырауынан болуы мүмкін. Сонымен қатар жеке толуолдың фотокаталитикалық тотығуы кезінде де бензолдың концентрациясы уақытша жоғарылауы байқалады (3.10-сурет).

БТЭК қоспасының тотығу жылдамдықтары мен кинетикасын бағалау үшін 3.8 – 3.9-суреттердегі мәліметтердің негізінде 3.11-суретте көрсетілген $\ln(C_0/C)$-ның уақытқа және $\ln(-dC/dt)$-ның $\ln C$-ке тәуелділіктері бойынша графиктер тұрғызылды.

Кинетикалық көрсеткіштер әрбір эксперимент үшін шамды қосқаннан кейін тіркелген алғашқы концентрация мәнінен бастап, концентрацияның ең төменгі мәніне дейінгі уақыт аралығы бойынша есептелінді.



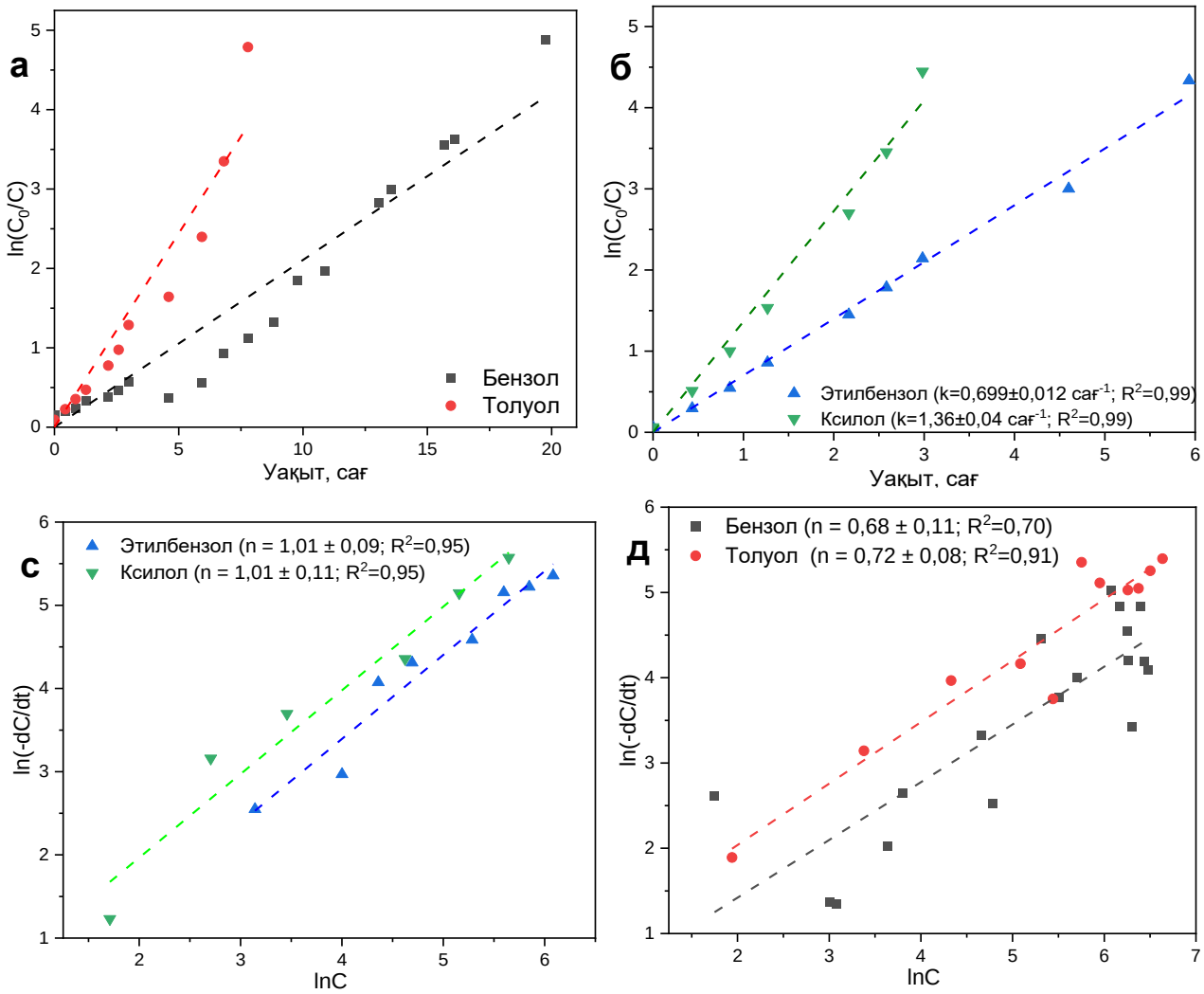
3.9-сурет. БТЭК (а) пен ТЭК-тің (б) модельді бөлме жүйесіндегі фотокаталитикалық тотығуы.



3.10-сурет. Толуолдың ФКТ кезіндегі бензол мен бензальдегид концентрацияларының өзгерісі

Ыдырау жылдамдығы бойынша ксилол ең жылдам ($k=1{,}36 \pm 0{,}04$ сағ$^{-1}$), яғни бірдей $\ln(C_0/C)$ мәніне ең қысқа уақытта жетеді. Этилбензол жылдамдық константаласы $k=0{,}699 \pm 0{,}012$ және, ал бензол ең баяу ыдырау жылдамдығына ие екенін көруге болады. Алайда бензол мен толуол үшін сызықтық тәуелділік өте нашар екенін айқын көруге болады. Бұндай жылдамдықтың төмен болуы

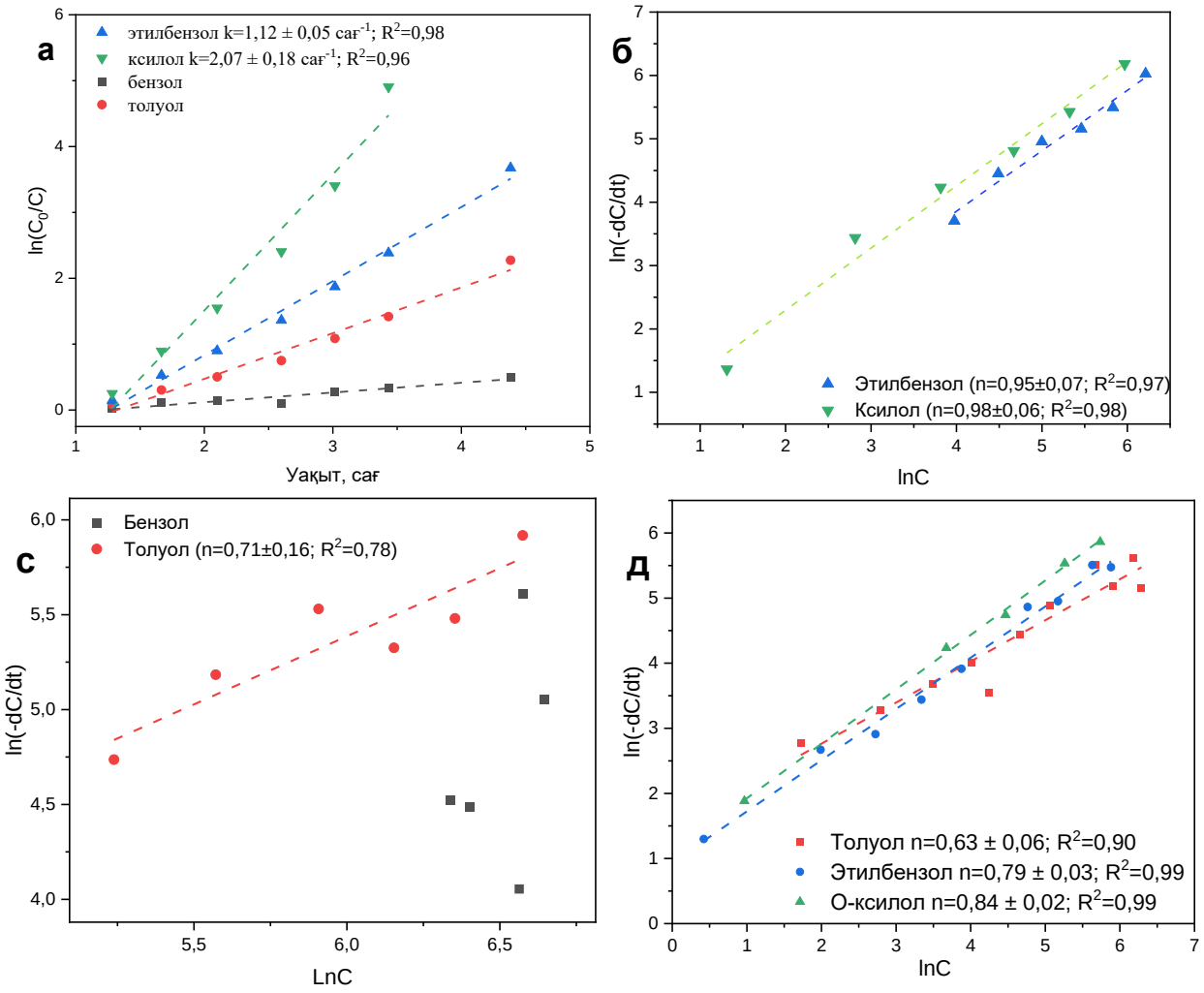
бензолдың сақиналық тұрақтылығы жоғары және де БТЭК қоспасындағы ең төмен дипольдік моментке ие екендігіне байланысты болуы мүмкін. Ал қайталама эксперименттерде де осы кезектіліктегі ыдырау жылдамдығы сақталғанын көруге болады (3.12-сурет).



3.11-сурет. Негізгі БТЭК сериясындағы компоненттердің газ фазасындағы концентрациясы бойынша көрінерлік жылдамдық константасын (а, б) және реакцияның көрінерлік реттілігін (с, д) анықтау.

О-ксилол үшін әдебиетте псевдо-бірінші ретті ыдырау жылдамдығының константалары 0,35–32,1 сағ$^{-1}$ аралығында кең диапазонда өзгерген [185–188].Осы жұмыста о-ксилолдың ыдырау жылдамдығының константасы 1.36–2,1 сағ$^{-1}$ аралығында болды.

Жалпы алғанда, әдебиет деректерімен салыстыру нәтижесінде осы жұмыста алынған о-ксилол үшін жылдамдық константаларының мәндері бұрын жарияланған нәтижелермен салыстырмалы деңгейде екені байқалады. Сонымен қатар, о-ксилол үшін әдебиетте келтірілген мәндердің айтарлықтай кең диапазонда өзгеруі фотокатализ жағдайлары: Au отырғызылған қос қабатты гидроксидтер негізіндегі катализатор, салыстырмалы жоғары концентрация (~40 ppm) мен температураның (35°C) болуымен түсіндіріледі [187].



3.12-сурет. Қайталама эксперимент (а,б,с) және бензолсыз қоспа жағдайындағы эксперимент (д) бойынша есептелген реакцияның кинетикалық көрсеткіштері (а—реакция жылдамдығы, б–д—реакция реті).

о-Ксилол үшін көрінерлік реттілік негізгі серияда, УК-А көзін қосқаннан кейінгі 0–6 сағат уақыт аралығы үшін есептегенде, 1,01 ± 0,11, ал қосымша серияда 0–2 сағат аралығы үшін 0,98 ± 0,06 мәндерін құрады. Этилбензол үшін сәйкес 0–8 және 0–3 сағат уақыт аралықтарында 1,01 ± 0,09 және 0,95 ± 0,07 мәндері алынды. Толуол үшін 0–10 сағат аралығында 0,72 ± 0,08, ал 0–3 сағат аралығында 0,71 ± 0,16 мәндері анықталды. о-Ксилол мен этилбензол үшін алынған көрінерлік реттілік мәндері бірге сәйкес келеді. Демек, зерттелген концентрациялар диапазонында олардың газ фазасындағы концентрацияларының төмендеуін бірінші ретті көрінерлік кинетикамен сипаттауға болады. Толуол үшін екі серияда да көрінерлік реттіліктің бөлшек мәндері алынды, бұл оның концентрациясының төмендеуінің бірінші ретті кинетикадан ауытқитынын көрсетеді.

Бензол үшін негізгі сериядағы концентрацияның төмендеу уақыт аймақтары бойынша УК-А көзін қосқаннан кейінгі 0–19 сағат уақыт аралығында n_{app} = 0,68 ± 0,11 мәні алынды, ал детерминация коэффициенті R^2 = 0,70 болды, оның зерттелген концентрациялар диапазонының барлық аралығында бірдей

кинетикалық заңдылықпен сипатталмауы мүмкін екенін немесе бензол концентрациясының өзгеруіне қосымша факторлардың әсер ететінін көрсетеді. Бензол мен толуол үшін байқалған бөлшек реттіліктің себептерін және оған әсер ететін факторларды анықтау мақсатында 3.2.2-бөлімде сипатталған қосымша зерттеулер жүргізілді.

3.2.2 БТЭК тобының қосылыстарының жекелеген фотокаталитикалық тотығу механизмінің ерекшеліктері

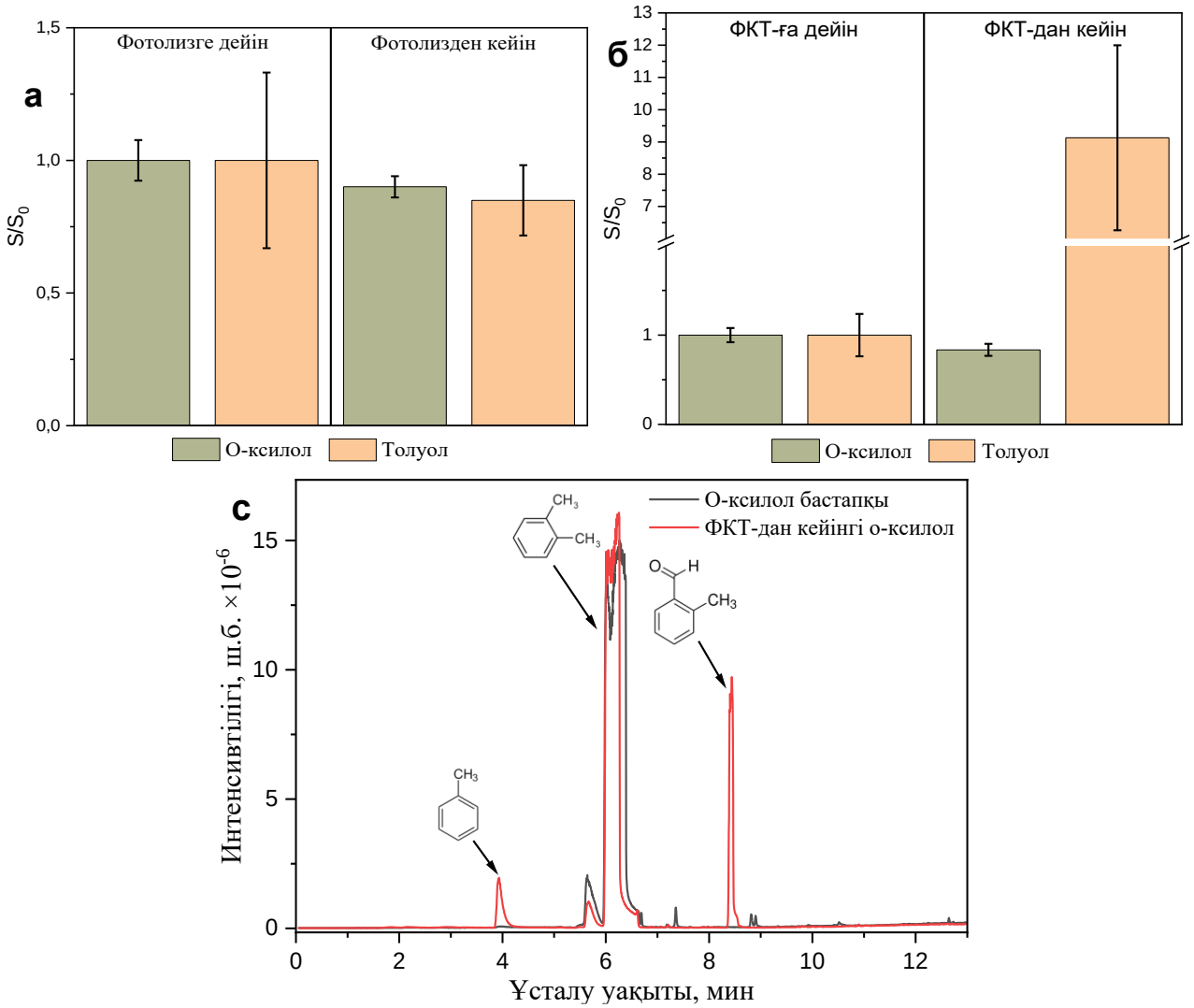
БТЭК-тың фотокаталитикалық тотығу механизмдерінің ерекшеліктерін түсіну үшін көлемі 20 мл-лік хроматографиялық шыны виалада жабық каталитикалық жүйе жасалынды. Ол үшін виаланың қабырғасына ауданы 12 $см^2$ болатын аймағына титан диоксидінің метанолдағы суспензиясы жағылып артынша, сығылған стандартты ауаның көмегімен кептірілді. Әрбір жүйеде салыстырмалы ылғалдылықты 25°C та 50% болатындай дистилденген су (0,3 мкл) енгізілді. Және де БТЭК-тың ФКТ механизмінің негізгі қосылыстарының әрбірі үшін 1000 pptv болатындай мөлшерде сұйық ҰОҚ енгізіліп, 30 минут булану мен беттерге адсорбцияның тепе-теңдігі орнағаны күтілді. Дайындалған жүйе УК шамның астына қойылып 30 минут ФКТ жүргізілді. Процестен кейін жүйенің ішіндегі өзгерістерді және аралық өнімдерді тіркеу үшін CAR/WR/PDMS талшығына 3 минут бойы экстракциялау жүргізіліп, 260 °C инжекторда 2 минут бойы десорбцияланды.

Жалпы осы жүйеде этилбензол, о-ксилол, толуол, бензол, бензальдегид, бензил спирті және бензой қышқылы үшін ФКТ процесі жүргізіліп, олардың мүмкін аралық өнімдері тіркелді. Соның ішінде ацетон, сірке қышқылы, бензил спирті, бензальдегид, бензол, бензой қышқылы, толуол, толуальдегид тәрізді қосылыстар бар. Олардың әрбір қосылыстардағы түзілген мөлшерін (ауданы бойынша) нормаға келтіріп, процеске дейінгі яғни бастапқы қосылыстың құрамы мен негізгі түзілген аралық өнімдердің салыстырмалы мөлшерлері 3.13–3.16-суреттерде бейнеленді. Және де катализатордың өнімдерге фондық әсері бағаланып Қосымша В 1(б)-суретінде көрсетілді, оның нәтижелері катализатордың фондық әсерлері елеусіз деңгейде екенін көрсетті. Ал формальдегидтің концентрациясы осы жүйелер үшін дериватизация әдісімен анықталды.

Барлық аралық өнімдердің газ хроматографтағы ұсталу уақыты мен масс спектрограммалары, және де формальдегид дериватизациясына арналған дериватизациялық агент пен формальдегид-дериватизатының масс спектрограммалары Қосымша А да көрсетілген. Толуолдың БТЭК қоспасының ФТК кезінде түзілу мүмкіндігін тексеру үшін Этилбензол мен о-Ксилолдың ФКТ процестері жүргізілді.

Этилбензолдың ФКТ кезінде толуол тіркелмеді. Толуолдың тек фотокатализ кезінде түзілуін дәлелдеу үшін, ксилол газы толтырылған катализаторсыз шыны құты (Фотолиз) УК шамның астына қойылып тексерілді (3.13(а)-суреті). Яғни тікелей УК сәулеленудің толуолдың ксилолдан түзілуіне алып келмейтіндігі дәлелденді. Ал катализатор қатысында толуолдың түзілуі хроматограммалардан анық көрінеді. Мысалы 3.13(с)-суретіндегі о-ксилолдың

фотокатализге дейінгі және кейінгі хроматограммаларынан толуолдың және де толуальдегидтің түзілетіні көрініп тұр. Толуолдың бастапқы қоспадағы ауданы мен ФКТ-дан кейінгі ауданының салыстырмалы өсуі 9 еседей болғанын айтуға болады.

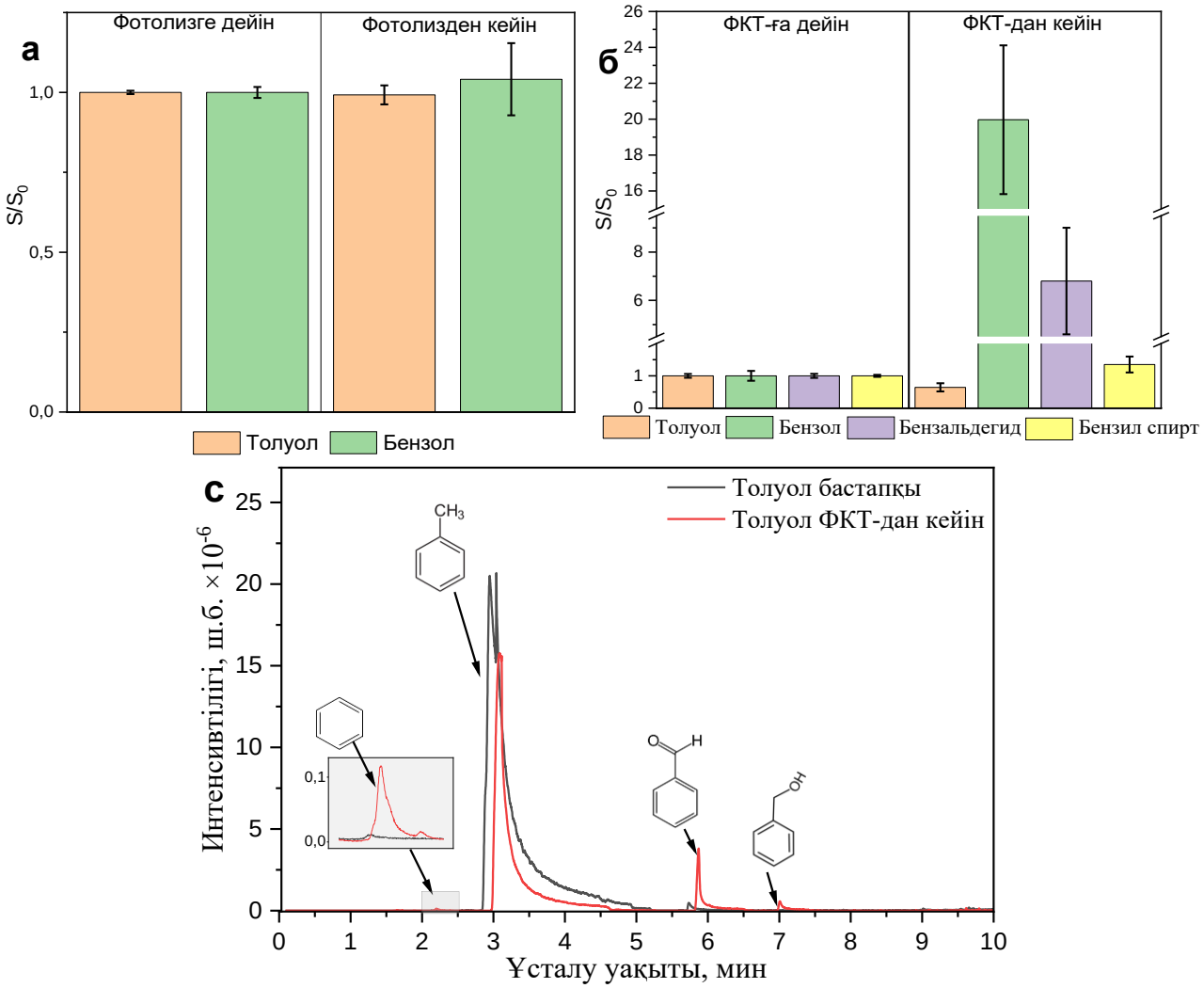


3.13-сурет. Ксилолдың фотолиз (а) бен ФКТ (б,с) кезіндегі толуолдың түзілуі

Кемінде 3 қайталанымнан есептелген стандартты ауытқу мәні шамамен 20% құрап, толуолдың ксилолдан түзілуі айқындалды. Бұл толуолдың бірінші реттік реакцияға сәйкес келмеуінің себебі оның ксилолдан түзілуінен болуы екендігін көрсетеді.

Толуолдың ФКТ кезінде түзілетін өнімдерді анықтап, оның ішінде бензолдың да түзілетіндігі көрсетілді. Қосымша фотолиздің бензол концентрациясына әсер етпейтіндігі 3.14(а)-суретте көрсетілген. Бензолдың ФКТ процестен кейінгі шың ауданы бастапқы ауданымен салыстырғанда шамамен 20 еседей өскенін көруге болады. Бензолдың ауданының өсу шамасы жоғары болғанымен, бензальдегидтің негізгі аралық өнім екенін хроматография нәтижесінен айтуға болады. Сонымен бензил спиртінің де концентрациясы өскенін байқауға болады. Бензолдың толуолдың тотығу механизмін анықтау

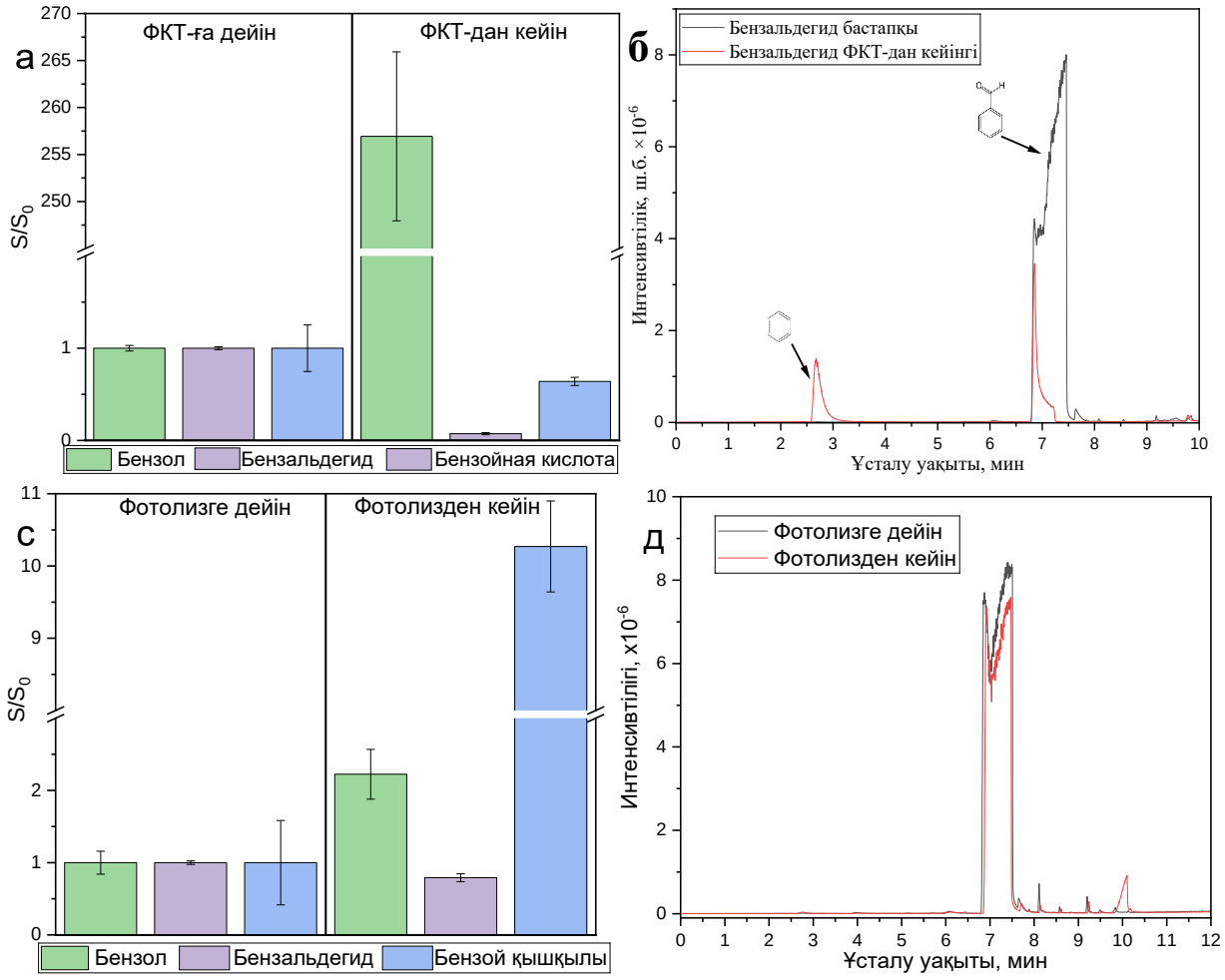
үшін бензальдегид, бензил спирті және бензой қышқылының ФКТ процесі жүргізіліп негізгі аралық өнімдері тіркелді. Әдебиеттерде келтірілген толуолдың фотокаталитикалық тотығу механизмдерінде (1.9–1.10-суреттер) бензолдың түзілуі бензой қышқылының аралық өнім ретінде түзіліп, одан әрі декарбоксилденуімен түсіндіріледі. Бұл процесс көбінесе бензой қышқылының карбоксил тобының фото-Кольбе реакциясы арқылы бөлінуімен байланыстырылады. Алайда әдебиеттерде бұл жолдың бензол түзілуіне әкелетінін тікелей дәлелдейтін эксперименттік деректер келтірілмеген. Атап айтқанда, бензой қышқылының фотокаталитикалық түрленуін тікелей зерттеген жұмыстарда реакция өнімдерінің арасында бензолдың түзілгені тіркелмеген [189].



3.14-сурет. Толуолдың Фотолизі (а) мен ФКТ (б,с) кезіндегі аралық өнімдерінің өзгерісі.

3.15(а,б)-суреттерінде көрсетілген эксперименттер нәтижелерінен бензальдегидтің ФКТ кезінде негізгі аралық өнім бензол екенін анық көруге болады. Бензолдың шың ауданының ФКТ дейінгі және кейінгі өзгеруі шамамен 250 есе екендігі, оның өте көп мөлшерде түзіліп жатқанын көрсетеді. Жүйедегі

фотолиз, десорбция және реакциялық жүйенің фондық ластануы әсерін зерттеу нәтижелері бойынша: бензальдегидтің фотолизі (3.15(с.д)-суреттерінде) нәтижесінде бензол шығының ауданы шамамен екі еседей артқаны, ал бензой қышқылының мөлшері елеулі жоғарылағаны анықталды. Бұл фотолиз процесінің бензолдың түзілуіне әсері салыстырмалы түрде төмен екенін көрсетеді. Фотолиз барысында бензой қышқылы шығының артуы бензальдегидтің жеңіл тотығуы нәтижесінде бензой қышқылының түзілуімен байланысты болуы мүмкін. Сонымен қатар, катализатор қатысында жүйені қараңғы жағдайда 1 сағат ұстау нәтижелері (Қосымша В, 1(в)-суреті) катализатор бетіне және шыны құтының қабырғаларына зерттелетін қосылыстардың адсорбцияланатынын көрсетті. Бұл жағдайда бензол шығы ауданының өзгеруі төмен деңгейде болған. Осы нәтижелер бензолдың түзілуіне әкелетін каталитикалық процестердің негізгі бөлігі УК сәулелену әсерінен жүретінін көрсетеді.

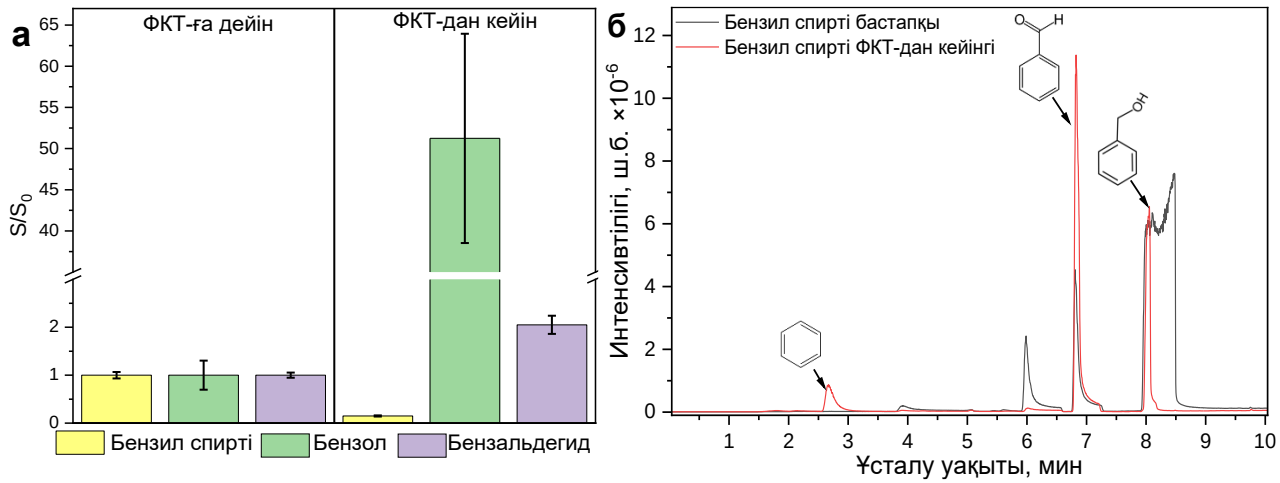


3.15-сурет. Бензальдегидтің ФКТ (а,б) және фотолиз (с,д) кезіндегі негізгі аралық өнімдерінің өзгерістері

Ал көптеген мақалаларда бензальдегидтің негізгі аралық өнімі бензой қышқылы екендігі айтылады. Алайда бұл эксперимент нәтижесінен бензой қышқылының ауадағы концентрациясы азайғаны жайлы айта аламыз. Бұл

жағдайда бензолдың бензальдегидтен тікелей түзілуі мүмкіндігін көрсетеді. Және де кейбір зерттеулердің нәтижелері бойынша бензолдың бензальдегидтен тікелей деоксигенация (декарбонилдену) арқылы түзілуі мүмкін екендігі көрсетілген [190–192]. Алайда, бұл түрленудің механизмі әдебиеттерде сипатталған термокаталитикалық декарбонилдену механизмдерінен өзгеше болуы мүмкін. Сонымен қатар, бір зерттеуде [193] бензальдегидтің фотокаталитикалық түрленуі зерттеліп, бензолдың түзілуі туралы мәліметтер келтірілген. Алайда бұл жұмыста бастапқы реагенттің құрамындағы ықтимал қоспалардың әсері, катализатордың адсорбциялық және фондық әсерлері, сондай-ақ фотолиз процесінің ықпалы жеке бақылау эксперименттері арқылы бағаланбаған.

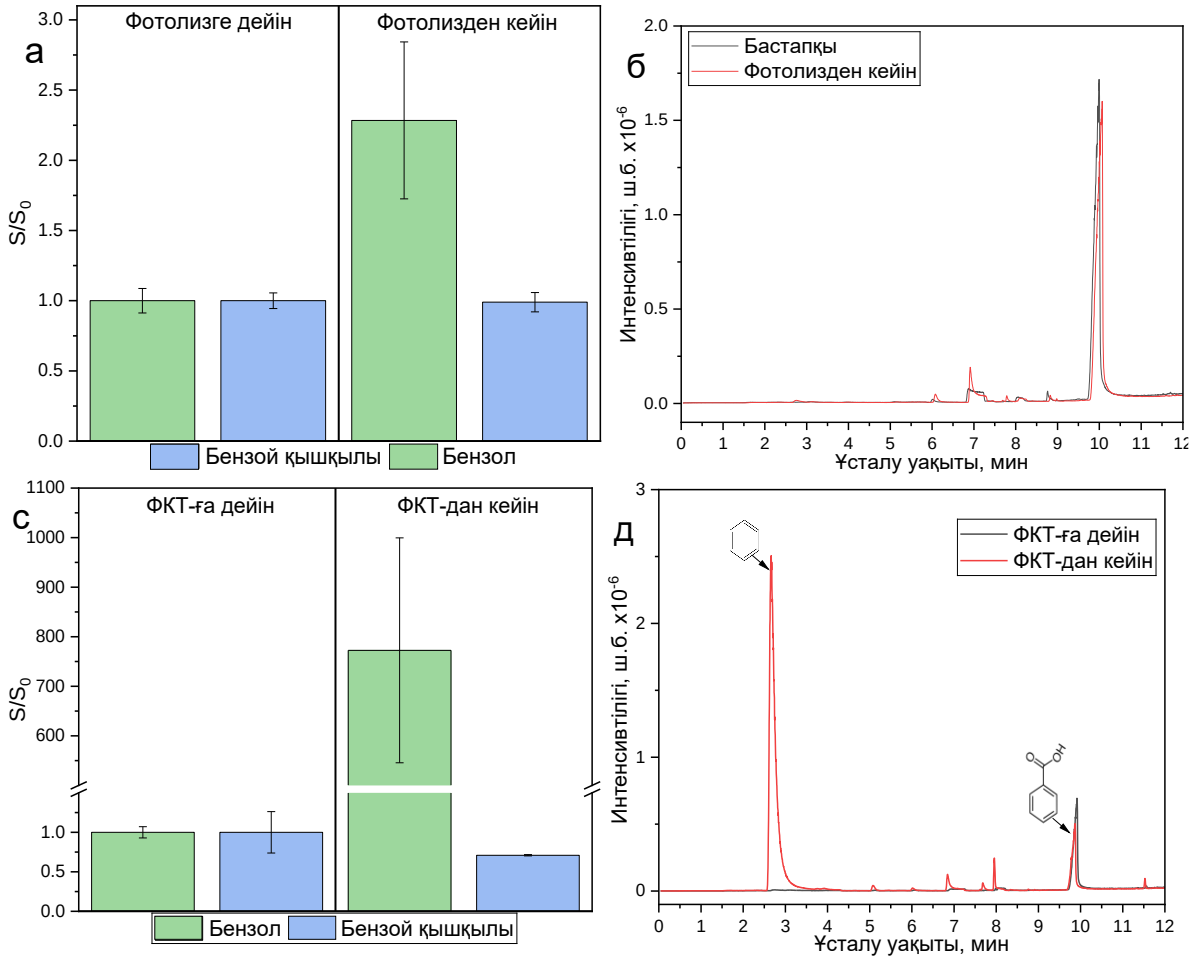
3.16(а,б)-суреттерінде бензил спиртінің, ал 3.17(с,д)-суреттерінде бензой қышқылының ФКТ кезіндегі аралық өнімдерінің өзгерістері көрсетілген. Стандартты бензил спиртінің фотокатализге дейінгі хроматограммасында бензальдегидтің болатыны байқалады. Бұл бензил спиртінің сақтау және дайындау барысында ауа оттегінің әсерінен бензальдегидке дейін тотығуы мүмкін екендігімен түсіндіріледі. Бензил спиртінің ФКТ-дан кейінгі хроматограммасында бензальдегид шыңының бастапқы мәнімен салыстырғанда шамамен 2 есеге артқаны байқалады, бұл оның бензил спиртінің фотокаталитикалық түрленуі кезіндегі аралық өнімдердің бірі болуы мүмкін екенін көрсетеді.



3.16-сурет. Бензил спирті (а,б) ФКТ кезіндегі негізгі аралық өнімдерінің өзгерісі

Сонымен қатар, ФКТ-дан кейін бензол шыңының ауданы шамамен 50 есеге артқан. Алайда алынған нәтижелер бензил спиртінің фотокаталитикалық тотығуы бензолдың тікелей түзілуіне әкеледі деген қорытынды жасауға мүмкіндік бермейді. Себебі бастапқы бензил спирті стандартында бензальдегидтің болуы бензолдың түзілуіне бастапқы қоспа құрамындағы бензальдегидтің фотокаталитикалық түрленуі де үлес қосуы мүмкін екенін көрсетеді. Сонымен бірге, бензальдегидтің бензил спиртінің ФКТ кезінде мөлшерінің артуы оның бензил спиртінен түзілуі мүмкін екенін және бензолдың түзілуіне әкелетін бірізді түрленулерге қатысу ықтималдығын көрсетеді.

Бензой қышқылының хроматограммасынан, оның ауадағы концентрациясы салыстырмалы тұрақты екендігі ФКТ-ға дейінгі және кейінгі эксперименттердің хроматограммаларынан көруге болады (3.17(с,д)-суреттері). Бастапқы қосылыстың құрамында аз мөлшерде қоспалар бар екендігін көруге болады, алайда олардың түзілетін бензолмен салыстырғандағы шың аудандарының мәнінің елеусіздігін ескеруге болады. Және де ФКТ-дан кейінгі хроматограмма нәтижелерінен бензол шыңының ауданы шамамен 750 есеге артқаны байқалады. Қайталама өлшеулер нәтижелері бойынша бензол шыңы ауданының салыстырмалы стандартты ауытқуы шамамен 10% құрады. Және де бензой қышқылының фотолизі нәтижесінен бензол шыңы ауданының өзгеруі төмен деңгейде болғанын көруге болады (3.17(а,б)-суреттері). Катализатор қатысында жүйені қараңғы жағдайда 1 сағат ұстау нәтижелері (Қосымша В, 1(г)-суреті) оның ауадағы концентрациясы салыстырмалы тұрақты екенін және де, бензол шыңы ауданының өзгеруі төмен деңгейде болғанын көрсетті. Осы нәтижелер бензолдың түзілуіне әкелетін каталитикалық процестердің негізгі бөлігі УК сәулелену әсерінен жүретінін көрсетеді.

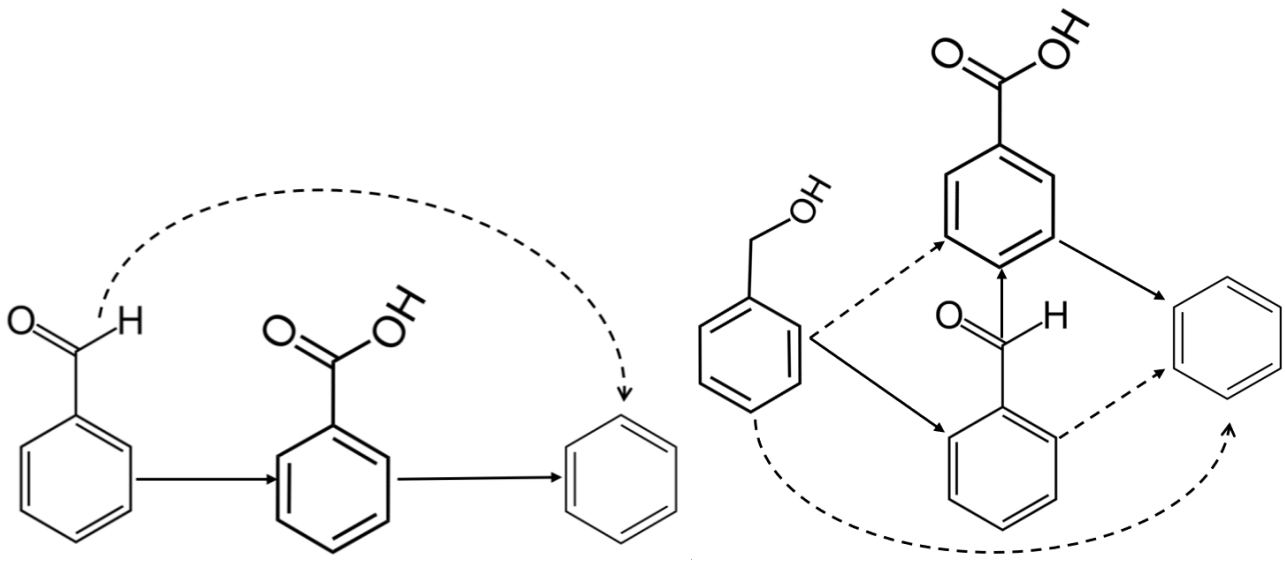


3.17-сурет. Бензой қышқылының фотолизі (а, б) және ФКТ (с, д) кезіндегі негізгі аралық өнімдерінің өзгерісі

Бұл нәтижелер бензол — толуолдың негізгі оттек құрамдас аралық өнімдерінің (бензальдегид және бензой қышқылы) ФКТ кезінде түзілетіндігін көрсетеді.

Көптеген жарияланымдарда бензой қышқылы негізгі аралық өнімдердің бірі ретінде көрсетіледі. Бензой қышқылының елеулі мөлшері толуол, бензальдегид пен бензил спиртінің ФКТ кезінде тіркелмеуі бірнеше себептерден болуы мүмкін. Оның қаныққан бу қысымы өте төмен және де оның түзілу мөлшері де аз болуы мүмкін. Сонымен қатар түзілген бензой қышқылының ұшқыштығы төмен болғандықтан ол катализатор бетінде тез тотығуы мүмкін. Жоғарыда атап өтілгендей, бензой қышқылынан бензолдың фото-Кольбе реакциясы арқылы түзілуі әдебиеттерде тікелей эксперименттік түрде дәлелденбеген. Осы жұмыста бензой қышқылының фотокаталитикалық түрленуі кезінде бензолдың түзілуі эксперименттік түрде анықталғанымен, оның түзілу механизмін нақты фото-Кольбе реакциясымен байланыстыруға болмайды.

Алынған мәліметтер бойынша салыстырмалы мөлшері арқылы қайсы өнім – негізгі аралық өнім екенін көрсетіп, фотокаталитикалық тотығу механизмін бейнелеуде бағыттар қанық бүтін сызық арқылы көрсетілді. Ал қосымша аралық өнімдерге бағыт үзік сызықтармен бейнеленіп 3.18-суретте көрсетілген.



3.18-сурет. Толуолдың сақиналы аралық өнімдерінің ФКТ механизмдері

Әрбір аралық өнімдердің жеке ФКТ тотығуы кезінде түзілген өнімдердің салыстырмалы мөлшерінің негізінде әрбір қосылыс үшін жеке болжамды механизм көрсетілді. Мысалы бензил спиртінің фотокаталитикалық тотығуы кезінде түзілген негізгі сақиналы өнімдердің ең көбі бензальдегид > бензол > және аз мөлшерде (іздік мөлшерде) бензой қышқылы. Ал бензальдегидтің және бензой қышқылының ФКТ кезінде ең көп мөлшердегі сақиналы өнім бензол болды. Тіркелген кіші молекулалы, яғни сақинаның ашылуынан кейін түзілетін өнімдерден ацетон мен сірке қышқылының мөлшері едәуір, мысалы бензой қышқылының ФКТ кезінде көп мөлшерде сірке қышқылы тіркелді. Осыдан бензальдегид және бензил спирті толуолдың ФКТ кезіндегі бірінші түзілетін

өнімдер екенін ескерсек, келесі кезекте түзілетін өнімдер ретінде бензой қышқылы, ары қарай бензолға айналатынын негіздеуге болады.

Бензил спиртінің ФКТ кезінде бензой қышқылының іздік мөлшерлері тіркелгені мен, 3.18-суретте оны негізгі аралық өнім ретінде бейнелеу бензальдегидтің тікелей тотығу кезінде бензой қышқылының түзілуі мүмкіндігі арқылы негізделген. Бензол бензой қышқылының негізгі өнімі деп қабылдасақ, бензил спиртінің тотығуы кезінде елеулі мөлшерді бензой қышқылы тіркелуі қажет еді. Бұндай қайшылықтар тікелей бензальдегидтің және бензил спиртінің бензолға айналу мүмкіндігін көрсетеді. Себебі активті орталықтардағы электрон тесік жұбының (2,7 В) және де [OH*] радикалының энергетикалық потенциалы (~5 эВ = + 2,7–2,8 В) С—Н байланыстарын (байланыс энергиясы 3,7–4,9 эВ) үзуге жеткілікті.

Сондықтан механизмдерде бензолдың бастапқы қосылыстан түзілу жолы да мүмкін бағыт ретінде көрсетілген. Яғни бензолдың тікелей аралық өнімдердің әрбірінен түзілу мүмкіндігі катализатор бетіндегі активті орталыққа бензол сақинасы мен қосымша орынбасар арасындағы байланыстың тікелей бетке жату ықтималдығына тәуелді. Бензой қышқылы үшін жеке механизм тұрғызылмағанымен, оның негізгі аралық өнімі ретінде тек қана бензол тіркелді.

Сонымен қатар 3.13–3.16-суретте көрсетілген эксперименттер бірдей жағдайда жүргізілгендіктен, бастапқы қосылыстың мөлшерінің азаюын, яғни оның салыстырмалы ыдырау жылдамдығын салыстыруға болады. БТЭК қоспасының ФКТ кезіндегі олардың ыдырау жылдамдықтарына олардың молекулалық құрылысының әсері болуы мүмкін екендігі ескерілген болатын. Олардың құрылымының өзгерістерін дипольдік моменттерімен бейнелеуге болады, яғни неғұрлым молекула күрделі болған сайын оның дипольдік моменті жоғарылайды, бұл бензолдың гомологтық қатарында жақсы бейнеленеді (3.1-кесте). Сонымен қатар оттек құрамдас қосылыстардың да дипольдік моменті жоғары. БТЭК-тің қоспасының тотығу кезінде олардың ыдырау жылдамдықтары мен дипольдік моменттерінің арасында тікелей корреляция байқалады.

3.1-кесте. Кейбір ҰОҚ-дың дипольдік моменті [194]

Қосылыс	Дипольдік моменті (D)
Бензол	0.00
Толуол	0.375 ± 0.010
Этилбензол	0.59 ± 0.05
о-Ксилол	0.640 ± 0.005
Бензил спирті	1.71 ± 0.09
Бензой қышқылы [195]	1.78
Формальдегид	2.332 ± 0.002
Ацетальдегид	2.750 ± 0.006
Бензальдегид	3.0

Дипольдік моменті ең жоғары ксилолдың ыдырау жылдамды ең жылдам, ал дипольдік моменті 0-ге тең бензолдың жылдамдығы ең төмен болғанын айтуға

болады. Яғни бұл гипотезаны алға тартатын болсақ, кестедегі альдегидтер үшін олардың ыдырау жылдамдықтары да сондай сәйкестікпен айырмашылық көрсетуі қажет. Бұл тұжырымдаманы Оби және оның әріптесі Хай өздерінің жұмыстарында [196] дипольдік моменттері әр түрлі бутан, бутен, бутанон және бутанолдың ФКТ жылдамдықтарын салыстыру арқылы көрсеткен болатын.

Алайда 3.13–3.17-суреттегі мәліметтер бойынша дипольдік моментінде үлкен айырмашылық бар бензил спирті (~1,70) мен бензальдегидтің (3) бірдей жағдайдағы ыдырау жылдамдығы шамалас екенін байқауға болады. Мұндай жағдай дипольдік моменттің негізгі реакцияға әсер етуші факторлардың бірі, бірақ ең негізгісі емес екендігін көрсетеді. Тағы да бір әсер етуші факторлардың бірі олардың қаныққан бу қысымы, яғни ұшқыштық қабілеті болуы мүмкін. Мысалы бензальдегидтің және бензил спиртінің қаныққан бу қысымы сәйкесінше 0,169 кПа және 0,0125 кПа-ға тең. Яғни бірдей жағдайда бензил спиртінің бетке конденсациялану қабылеті жоғарырақ болатынын, және бұл оның ыдырау жылдамдығына әсер ететіндігін тұжырымдауға болады. Сонымен қатар бензой қышқылының көп мөлшерде тіркелмеуі де оның қаныққан бу қысымына тәуелді. Ал канцерогенді аралық өнім формальдегид үшін дәл осы эксперименттер қайталанып, түзілген формальдегид дериватизация әдісімен анықталып 3.3-бөлімде көрсетілді.

3.3 Толуолдың фотокаталитикалық тотығуының аралық өнімі – формальдегидтің дериватизациясы

Толуолдың және де басқа ҰОҚ-тардың ФКТ процесінің негізгі канцерогенді және зиянды аралық өнімдерінің бірі – формальдегид, аналитикалық анықтау үшін қиын қосылыстардың бірі. Себебі формальдегид массасы кіші және де көптеген детекторлар үшін анықтау шегі өте жоғары. Сол себептен қазіргі таңда формальдегидті дериватизация әдісі арқылы анықтау кең таралған. Бұл жұмыста дериватизациялаушы агент ретінде (O-(2,3,4,5,6-пентафторбензил)гидроксиламин гидрохлорид) (PFBHA) қолданылды. PFBHA ҚФМЭ талшықтарына отырғызу арқылы қолданылды. Үш талшықтың PFBHA-ға қатысты селективтілігін анықтау бойынша, 30 секундтық экстракциялау кезінде CAR-WR-PDMS талшығында ең жоғары экстракция тіркелді (3.2-кесте).

3.2-кесте. PFBHA-ның талшықтарға сорбциялық қасиеті

Талшық атауы	Экстракция уақыты	Тіркелген шың ауданы, ш.б. $\times 10^{-6}$
CAR-WR-PDMS	30 секунд	19,1
Acrylate	30 секунд	12,7
PDMS	30 секунд	8,9

Ал 0,1 мл дериватизат PFBHA ерітіндісін тікелей анализдеу кезінде $14{,}6\times10^{6}$ шың ауданы тіркелді. Яғни 30 секундтық head space экстракция – 0,1 мкл ерітіндінің құрамында болатын мөлшерден көбірек PFBHA молекулаларын сіңіре алады.

Формальдегидтің стандартты ерітіндісі ГСО 8639-2004 калибрлеу қисықтарын тұрғызу үшін қолданылды. Ол үшін көлемі 20 мл болатын шыны виаланың ішіне керекті концентрацияларға сәйкес мөлшерде стандартты ерітінді енгізіліп, ерітінді толық ұшып тепе теңдік орнағанша 30 минут бойы күтіліп ҚФМЭ талшығы көмегімен дериватизацияланды. Алынған мәліметтер бойынша калибрлеу қисықтары тұрғызылды.

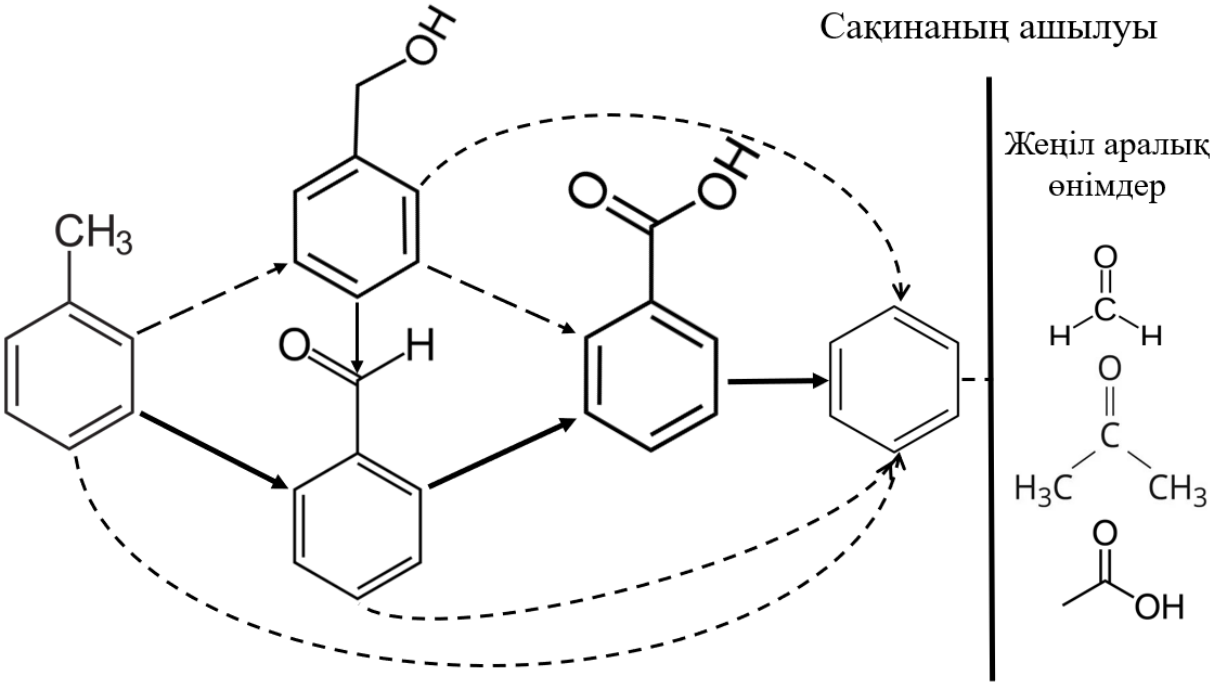
Толуолдың ФКТ кезіндегі формальдегидтің түзілу мөлшері мен оның механизмдегі орнын анықтау үшін, жоғарыда айтылған жабық шыны құты ФКТ жүйесінде толуол, бензол, бензальдегид, бензил спирті және де бензой қышқылы үшін тотықтыру процестері жүргізіліп дериватизация арқылы мақсатты формальдегид концентрациялары анықталды.

3.3-кесте. ҰОҚ-дан формальдегидтің түзілу мөлшерлері (толығырақ мәліметтер Б-қосымшасында)

ҰОҚ→	Толуол (n=6)	Бензол (n=7)	Бензил спирті (n=2)	Бензальдегид (n=6)
Формальдегидтің концентрациясы, ppmv	0,55-1,9	0,3-2,23	1,51; 3,68	2,01-3,58

Жоғарыдағы кестеден, бензальдегид пен бензил спиртінің фотокаталитикалық тотығуы кезінде басқа қосылыстарға қарағанда едәуір көп формальдегид түзілетінін байқауға болады (2,01-3,58 және 1,51;3,68 ppmv, сәйкесінше). Бұл ол қосылыстардың ыдырау жылдамдықтарының жоғары болуына байланысты болуы мүмкін. Ең аз формальдегид тіркелген процес, толуолдың ыдырауы кезінде екенін көруге болады (0,55-1,9 ppmv). Кейбір эксперименттерде бензолдан түзілген формальдегидтің концентрациясының жоғары болуы, толуолдың өзі азайғанымен оның сақиналы аралық өнімдерінің көп болуымен байланыстыруға болады. Өйткені бензол көбінесе сақинаның ашылуы бағытына қарай ғана ығыса алады. Ал бензой қышқылының жағдайында көрсетілген мәліметтер әдістің сандық анықтау шегіне жақын болғандықтан (180 ppbv), тек сапалық мәліметтер ретінде қолдануға жарамды. Яғни бензой қышқылының тотығуы кезінде формальдегидтің түзілетіндігі жайлы ғана айтуға болады. Басқа қосылыстарға қарағанда аз мөлшерде формальдегидтің тіркелу себебі бензой қышқылының оның ауадағы концентрациясы аз болуымен формальдегидтің жоғары ыдырау жылдамдығының салдарынан болуы мүмкін.

Формальдегидтің түзілу жолдары және де сақиналы аралық өнімдердің тотығу механизмдері бойынша толуол үшін болжамды тотығу механизмі 3.19-суретте бейнеленген.



3.19-сурет.Толуолдың болжамды ФКТ механизмі

Әдеби шолу барысында формальдегидтің барлық дерлік органикалық қосылыстардың түрлерінен және де толуолдың фотокаталитикалық тотығуының аралық өнімдерінің кейбірінен түзілу мүмкіндігі көрсетілгені мен, бензил спирті, бензальдегид және бензой қышқылы тәрізді қосылыстардан формальдегид түзілу мүмкіндігі және сандық мәліметтер жоқ. Бұл мәліметтердің және 3.19-суреттен көрініп тұрғандай бензол процестің лимиттеуші сатысы деп санауға болады. Бензол және формальдегид канцерогенділігі жоғары қосылыстар ретінде көптеген мекемелер бойынша шектеулері бар. Және одан болуы мүмкін жағымсыз әсерлерді зерттеу маңызды. Әдеби шолуда айтылып өткен үй жайлар үшін шектеулер және, эксперименталды бөлімнің 2.5-бөлімшесіндегі формулалар қауіптілік индекстерін және канцерогенді тәуекелді есептеуде қолданылып 3.4-бөлімде көрсетіледі.

3.4 Фотокаталитикалық тотығу процесінен кейінгі түзілген аралық өнімдердің ауа сапасына әсері

Енді толуолдың мысалында әдеби шолудағы мәліметтер бойынша, ФКТ дейінгі және кейінгі токсикологиялық жағдайды салыстыратын болсақ, HQ есептеу үшін қолдануға болатын үш негізгі көрсеткіш бар (3.4-кесте). Олар EPA RfC, REL OEHHA және ATSDR MRL шектеулері. MRL мен REL, RfC-ке қарағанда бір артықшылығы 3 түрлі әсер ету уақытына да шектеулерді қарастырған, ал RfC тек созылмалы әсер (365 күн және көбірек) кезеңіне ғана есептелінген. Бұл кең ауқымды әсер ету кезеңдері үшін токсикологиялық жағдайды ескеруге шектеулер қояды. Сондықтан созылмалы әсер үшін үш мекеменің де көрсеткіштері еске алынады ал қысқа әсер мен орташа әсер ету уақыттарына MRL мен REL қолданылатын болады. Бірінші каталитикалық

системаларды салыстыра алу үшін процестің ылғалдылығы стандартты 50% тең немесе шамалас жағдайларда тіркелген аралық өнімдер бойынша жүргізіледі. Артынан мәліметтер максималды сәйкестендіру үшін олардың бастапқы концентрациялары мен шыққан концентрациялары бастапқы толуолдың 1 ppmv тең концентрациясы үшін нормаға келтірілді (3.5-кесте).

3.4-кесте. Кейбір ҰОҚ үшін үй-жайлардағы шектеулері

Мекеме мен шектеу атауы →	REL OEHHA, ppbv			RfC EPA		MRL ATSDR, ppbv			IUR, әрбір мкг/м^3 үшін
Әсер ету уақыты →	Қысқа	8 сағат	созылмалы	Хроникалық		Қысқа	Орташа	созылмалы	
Ластаушы, CAS №				мг/м^3	ppbv				
Бензол, 71-43-2	8,23	0,91	0,91	0,03	9,14	9	7	2	7.8×10^{-6}
Формальдегид, 50-00-0	43,61	7,14	7,14	0,007	5,55	40	30	8	1.1×10^{-5}
Ацетальдегид, 75-07-0	235	150	70	0,009	4,5	-	-	-	2.2×10^{-6}
Толуол, 108-88-3	1292,02	214,48	108,53	5	1292,02	2000	-	1000	-
Этилбензол, 100-41-4	-	-	460.83	1	230.14	5000	2000	60	-
Ксилолдар, 1330-20-7	4995	-	158.93	0.1	22.7	2000	600	50	-

OEHHA, EPA және ATSDR нормативтерін (3.5-кесте) сандық салыстыруды ескере отырып жүргізілген талдау қысқа мерзімді (acute) мәндердің бір-біріне жақын диапазонда орналасқанын көрсетеді: бензол үшін 8,23 ppbv (OEHHA) және 9 ppbv (ATSDR), формальдегид үшін тиісінше 43,61 және 40 ppbv, толуол үшін 1292,02 және 2000 ppbv, бұл қысқа мерзімді тәуекелді бағалаудың өзара салыстырмалы екенін білдіреді; алайда 8 сағаттық және созылмалы әсер жағдайында айырмашылықтар түбегейлі сипат алады, өйткені альдегидтер үшін EPA OEHHA-ға қарағанда қатаңырақ созылмалы нормативтер белгілейді: формальдегид үшін EPA-ның RfC мәні 0,007 мг/м³ (≈5,55 ppbv), ал OEHHA-ның REL мәні 7,14 ppbv, ацетальдегид үшін тиісінше 0,009 мг/м³ (≈4,5 ppbv) және 70 ppbv; ал ароматты көмірсутектер бойынша ең қатаң талаптарды OEHHA қояды: бензол үшін созылмалы REL 0,91 ppbv, ал EPA бойынша ≈9,14 ppbv, толуол үшін 108,53 ppbv және 1292,02 ppbv; сонымен қатар ATSDR-дің MRL мәндері асыра бағаланған емес, өйткені бензол үшін созылмалы MRL 2 ppbv болып, бұл EPA мәнінен (≈9,14 ppbv) шамамен 4–5 есе төмен және OEHHA-ның ең қатаң нормативінен (0,91 ppbv) небәрі екі есе жоғары, ал толуол үшін созылмалы MRL 1000 ppbv болып, жедел MRL 2000 ppbv-ден қатаңырақ. Қорытындысында, барлық заттар мен экспозиция уақыты бойынша әмбебап ең қатаң ұйым жоқ, себебі созылмалы әсер кезінде альдегидтер үшін EPA ең консервативті, бензол мен толуол үшін OEHHA қатаң, ал ATSDR аралық, бірақ бірқатар жағдайларда созылмалы тәуекел бойынша одан да қатаң ұстаным

көрсетеді. Яғни белгілі бір өрескел айырмашылық жоқ екендігін айтуға болады. Алайда бұл олардың салыстырмалы қауіптілік индекстерінің мөлшеріне өз үлесін қосады.

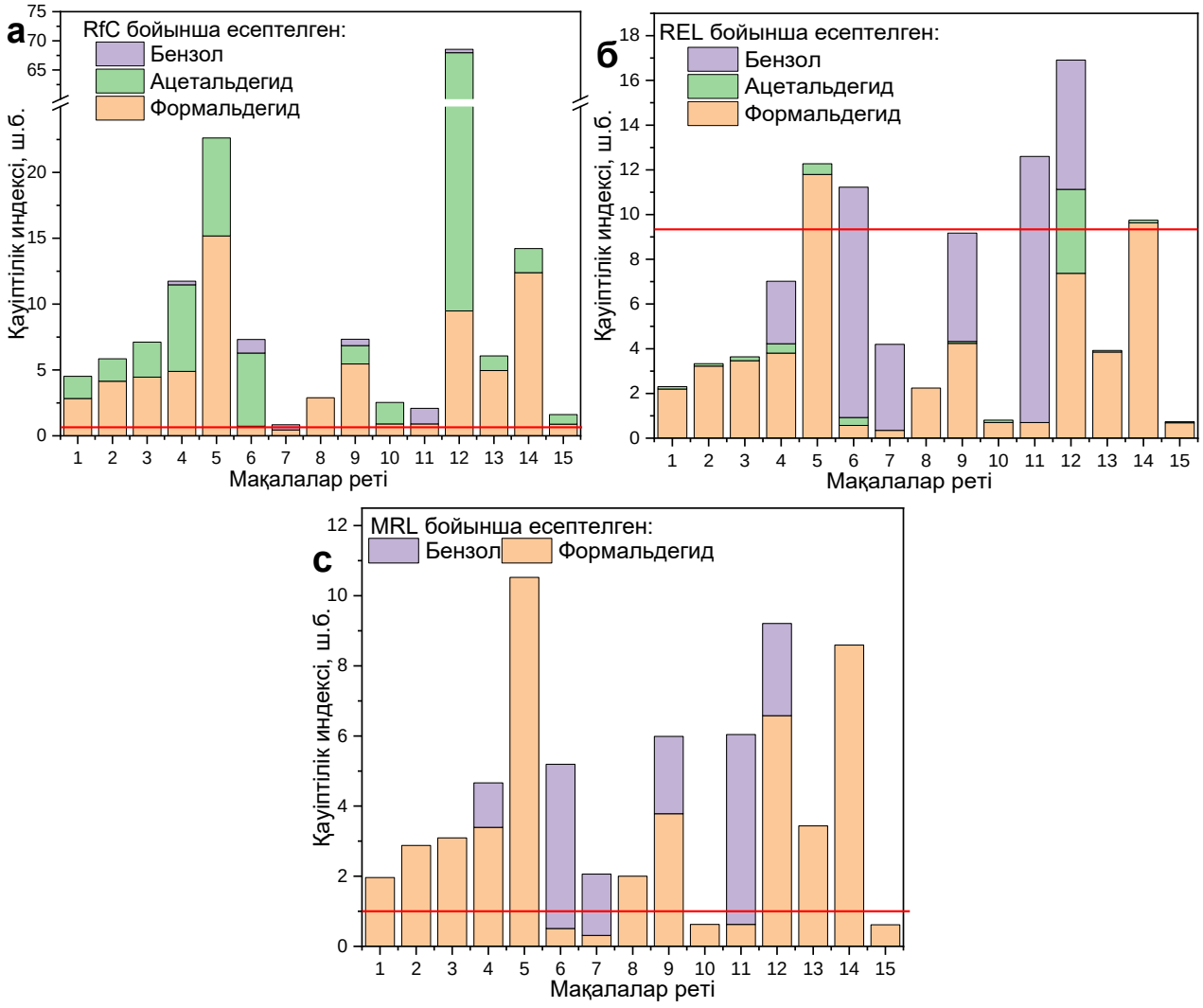
3.5-кесте. Толуолдың ФКТ процесін 1ppmv-ге нормаға келтіру.

Мақала реті мен сілтемесі	φ, %	Толуол, ppbv	Формальдегид	Ppbv/ ppmv	Бензол	Ppbv/ ppmv	Ацетальдегид	Ppbv/ppmv
1 -[90]	50	1000	15,7	15,7	-		7,6	7,6
2- [91]	44,6±1,9	977,59	22,5	23,01			7,5	7,67
3-[92]	44,8±2,4	485	12,2	24,74			5,8	11,95
4-[97]	60	865,3	23,5	27,15	2,2	2,54	25,6	29,58
5-[98]	33	991	83,45	84,2			33,2	33,5
6-[120]	84	3200	13	4,06	30	9,37	80	25
7-[155]	50	10000	25	2,5	35	3,5		
8-[156]	33±5	22500	360	16				
9-[158]	50	793	24	30,26	3,5	4,41	5	6,3
10-[159]	40	200000	1000	5			1470	7,35
11-[160]	40	120	0,6	5	1,3	10,83		
12-[161]	45	380±30	20	52,63	2	5,26	100	263,15
13-[162]	50	800	22	27,5			4	5
14-[170]	50±5	800	55	68,75			6,6	8,25
15-[171]	49,5	10000	49,6	4,91			33,2	3,28
Орташа мәні				26,09	-	5,99	-	13,23

Кестедегі ppbv/ppmv мәні 1 ppmv ластаушы мөлшерінен қанша ppbv формальдегид түзілгенін көрсетеді. Бұл мәліметтердің орташа мәнінен толуолдың ФКТ кезінде ең көп түзілетін канцерогенді өнім формальдегид екенін айтуға болады. Әртүрлі әсер ету мерзімі үшін есептелген көрсеткіштер 3.20–3.22-суреттерде көрсетілген.

3.20–3.22-суреттерде қызыл сызықпен бастапқы толуолдың зерттелген мекеме көрсеткіші бойынша есептелген қауіптілік индексі. Яғни бұл индекстерді 1-ден ғана жоғары болғаны үшін емес, бастапқы қауіптілік индекстерімен салыстыратын болымыз. Енді салыстыруларға келетін болсақ, ASTDR мекемесі ацетальдегид бойынша MRL-ді есептемеген. Бұл үш мекемені тікелей салыстыруды шектейді. Алайда ҚИ көрсеткіші 1-ден төмен жағдайларды қарастыратын болсақ, EPA бойынша есептелген жағдайда тек 1 ғана мақаланың мәліметтері бойынша ғана токсикологиялық жағдай елеусіз деңгейде деп есептеуге болады.

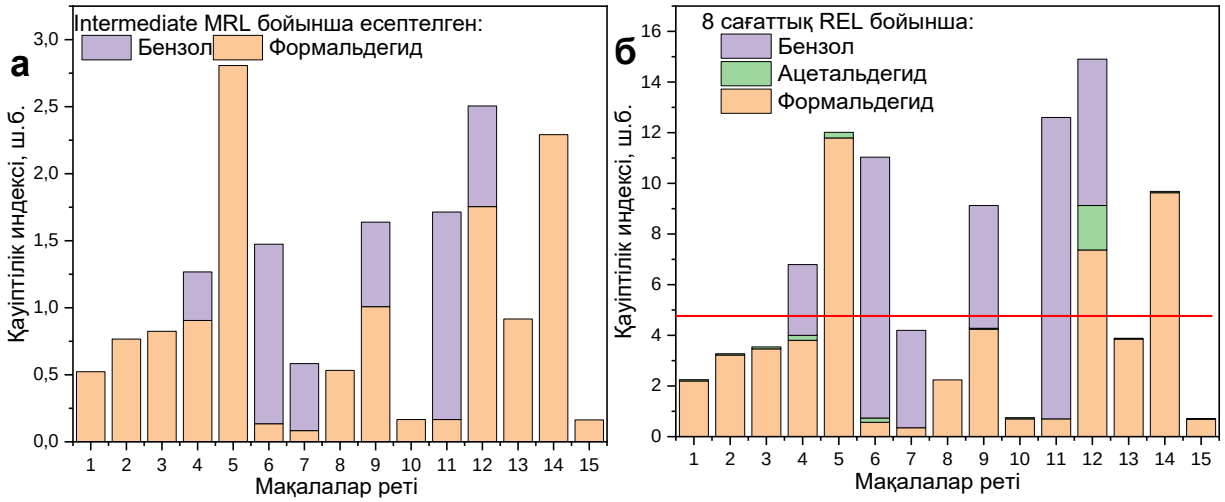
Ал MRL және REL бойынша 2 мақаланың жағдайында 1-ден төмен ҚИ тіркелген. Ал енді фотокаталитикалық тотықтыруға дейінгі жағдайды, процестен кейінгі жағдаймен салыстырғанда, RfC бойынша барлық жағдай бастапқы толуолдың қауіптілік жағдайынан жоғары көрсеткіш көрсетеді.



3.20-сурет. Созылмалы әсер ету уақыты бойынша қауіптілік индексін EPA (а), OEHHA (б) және ASTDR (с) мекемелерінің көрсеткіштерімен есептеу.

Ал REL үшін жағдай кішкене өзгеше, себебі созылмалы әсер үшін толуолдың REL көрсеткіші салыстырылып жатқан мекемелердің көрсеткіштерінен 10 еседей төмен. Сондықтан 15 мақаланың 5-еуінде ғана қауіптілік индексі бастапқы толуолдың қауіптілік индексінен жоғары болды. Бұл есептеулерде тотықпаған толуолдың қалдық әсері ескерілмеген, ол ескерілсе қауіптілік индексі өзгереді. Созылмалы MRL үшін бастапқы толуолдың қауіптілік индексі 1-ге тең болғандықтан, тек 2 жағдайда ғана процестен кейінгі қауіптілік индексі 1-ден төмен болды. Сонымен қатар 3 мекеменің көрсеткіштерінде бензол мен ацетальдегидтің алатын орнында ерекшеліктер бар. Жоғарыда айтылып өткендей бензолдың (күлгін) MRL және REL-дегі үлесі өте жоғары, ал RfC-тің жағдайында ацетальдегидтің (жасыл) үлесі жоғары екенін көруге болады. Кейбір жағдайларда аса жоғары қауіптілік индексіне алып келуі мүмкін (3.20(а)-суреті 12-мақала). 3.20-суретте көрсетілген мәліметтер бойынша MRL орташа әсер мерзімі бойынша 15 мақаланың 7-еуінде ҚИ 1-ден жоғары, яғни қауіптілік әсері болуы мүмкін деп танылады. Ал орташа мерзімді (8-hour) REL үшін ҚИ 1-ден жоғары 13 жағдай болғанымен. Бастапқы толуолдың

қауіптілік индексімен салыстырғанда 7 жағдайға қауіптіліктің артуы тіркелді. Мұндай айырмашылық MRL жағдайында бензол мен формальдегидтің шектеулері қысқа мерзімді көрсеткішке жақын, ал REL көрсеткіші керісінше созылмалы әсерге жақын болғандықтан. Енді ОЕННА REL-ді қарастыратын болсақ бензол мен формальдегид үшін орташа әсер уақыты мен созылмалы әсер ету уақыты үшін көрсеткіштер мәні бірдей, тек қана ацетальдегид үшін көрсеткіш өзгерген, бұл өз кезегінде ҚИ-ті көтермелеп көрсетуі мүмкін. Толуол үшін орташа әсер үшін шектеу есептелінмегендіктен, бастапқы қауіптілік индексімен салыстыру мүмкін емес.



3.21-сурет. Орташа мерзімді әсер ету уақыттары бойынша қауіптілік индекстері (а - MRL, б - REL).

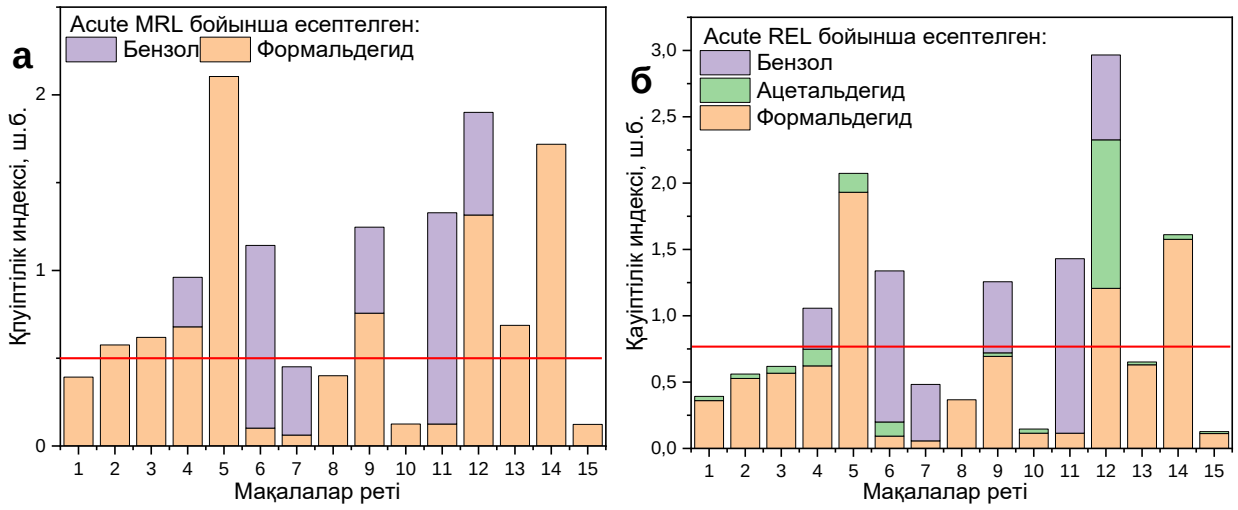
Қысқа мерзімді әсер үшін қауіптілік индексін есептеу ең маңызды деп санауға болады. Себебі минималды әсер кезінде адамға болуы мүмкін қауіпті әсердің болу мүмкіндігін бағалайды (3.20-сурет). Енді MRL және REL үшін қысқа мерзімді әсер бойынша есептелген қауіптілік индексін қарастыратын болсақ. Қысқа мерзімді MRL бойынша есептелген жағдайда 15 мақаланың 6-ауы үшін көрсеткіш 1-ден жоғары, алайда бастапқы толуолдың қауіптілік индексімен салыстырғанда 10 жағдайда ауа сапасының мүмкін нашарлауы тіркелді.

Қысқа мерзімді REL үшін 7 жағдайдан 1-ден жоғары индекс болғанымен, бастапқы толуолдың қауіптілік индексімен салыстырғанда өзгеріс байқалмады.

Бұл мәліметтер адам ағзасына мысалдардағы ауаның қысқа мерзімді әсері кезінде де денсаулыққа қауіп келуі мүмкіндігінің артатынын көрсетеді. Үй жайлардағы шектеулерді тіркейтін мекемелердің көрсеткіштерін қолдану қауіптілік индексін манипуляция жасауға мүмкіндік береді. Мысалы кейбір консервативті төмен шектеулер қауіптілік индексінің өсуіне алып келеді.

Толуолдың фотокаталитикалық тотығуы кезіндегі жағдайлар үшін, созылмалы RfC ең жоғары ҚИ беретінін көруге болады. Бұл бірнеше фактордың әсерінен жинақталған мән. Мысалы формальдегид пен ацетальдегид үшін ең төмен шектеулер RfC-те, және де толуолдың фотокаталитикалық тотығуы

кезінде формальдегид пен ацетальдегид салыстырмалы жоғары мөлшерде түзілетіндіктен ҚИ ең жоғары мәні RfC-те болды.



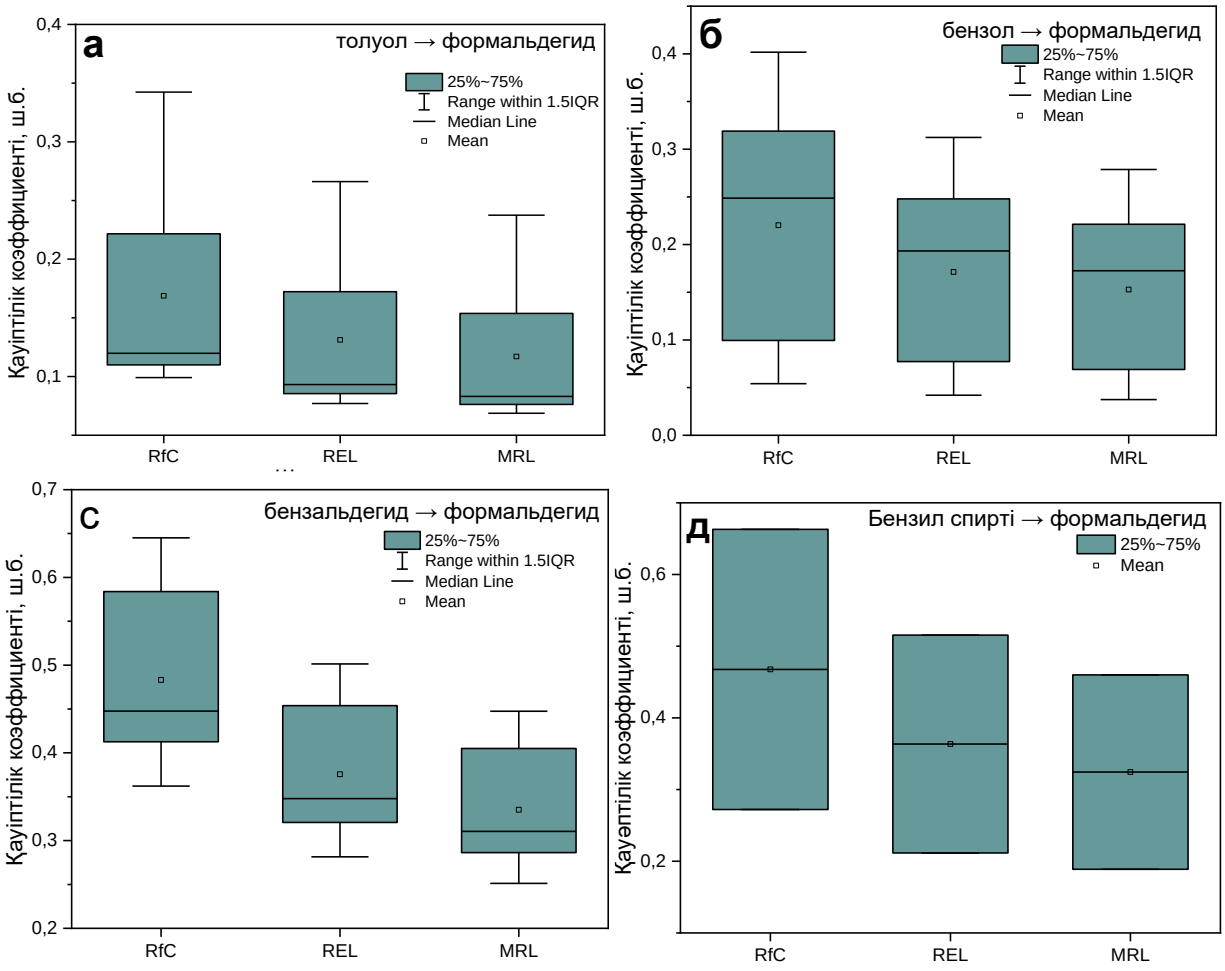
3.22-сурет. Қысқа мерзімді әсер ету уақыттары бойынша қауіптілік индекстері (а - MRL, б - REL).

Алайда жоғары концентрацияда (осы жұмыс, 3.5-кесте мәліметтері бойынша, 3.23-сурет) жүргізілген эксперименттер үшін, 1 ppmv-ге нормаға келтірілгенде формальдегид концентрацияларынан болу мүмкін қауіптілік индекстерін қарастырғанда, жағдай басқаша сипатқа ие болды.

Созылмалы қауіптілік коэффициенттері бойынша нормаға келтірілген жағдайда қауіптілік индексі барлық қосылыстар үшін 1-ден төмен, яғни денсаулыққа қауіп тудыру мүмкіндігі екіталай аймақта екенін көруге болады. Алайда көптеген модельді лабораториялық масштабтағы эксперименттердің нәтижелері бойынша (3.20-сурет), барлық дерлік эксперименттерде формальдегидтің қауіптілік коэффициенттері 1-ден жоғары кей жағдайларда 15-ке дейінгі мәнге ие болды. Яғни бұл өте жоғары концентрациядағы фотокаталитикалық тотығу процесі мен 1 ppmv немесе ppbv деңгейлердегі эксперименттердегі формальдегидтің фотокаталитикалық тотығу жылдамдығында үлкен айырмашылық бар екенін көрсетеді.

Бұл формальдегидтің ыдырауы экспоненталық тәуелділікпен жүруі немесе жоғары концентрацияда бетке сорбцияның жылдамдығы да жоғары болуына байланысты болуы мүмкін. Яғни жоғары концентрациялардың екі есе азайуы мен төмен концентрацияның екі есе азаюы бірдей уақыт алатындығында, одан бөлек төмен концентрациялы жағдайда бетке сорбция қабілеті тек қана физикалық соқтығысумен ғана емес формальдегидтің жоғары ұшқыштығымен де шектелуі мүмкін.

Нормаландырылған концентрацияларынан канцерогендік тәуекелді есептеген жағдайда минималды қауіпсіз идеалды деңгейінен жоғары мәндер тіркелді (3.6-кесте). Алайда бұл мәндер EPA нұсқаулары бойынша қолайлы аймақта деп есептелінеді [197].



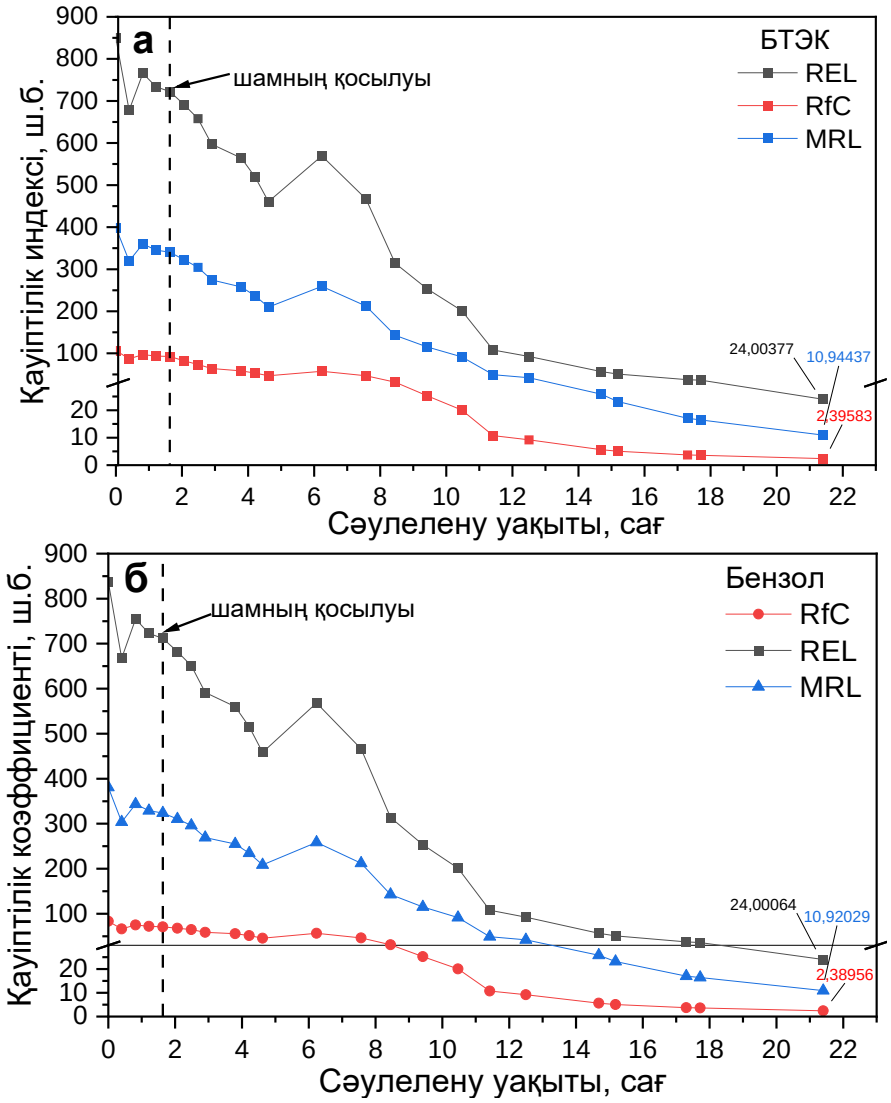
3.23-сурет. Формальдегидтің стандартты 1 ppmv ҰОҚ -ты тотықтыру кезіндегі түзілу мөлшері бойынша есептелген қауіптілік коэффициенті. а-толуол, б-бензол, с-бензальдегид, д-бензил спирті.

3.6-кесте. Нормаға келтірілген формальдегидтің концентрацияларынан есептелген канцерогендік тәуекел (КТ) мөлшерлері.

УОҚ	Толуол (n=6)	Бензол (n=7)	Бензил спирті (n=2)	Бензальдегид (n=6)
Формальдегидтің канцерогендік тәуекел мөлшерлері, $\times 10^{-5}$	0,7 – 2,6	0,4 – 3,1	2,8 – 5,0	2,1 – 5,1

Енді БТЭК тобының қоспасының модельді бөлме жағдайында фотокаталитикалық тотығуы кезіндегі ҚИ өзгерісін бағалайтын болсақ. 3.24-суреттен БТЭК қоспасының модельді бөлме жүйесінде фотокаталитикалық тотығуы кезіндегі созылмалы қауіптілік индексі бензолдың концентрациясына тікелей тәуелді екенін көруге болады, себебі, тек бензолдың ҚК-нің өзі (3.24(б)-суреті), ҚИ-тің негізін құрайтынын көруге болады. MRL және REL жағдайында толуол, этилбензол және ксилолдың ҚИ-дегі үлесі төмен екенін көруге болады, тек RfC кезінде ғана ксилолдың үлесі 20%-дай болады. Толуолдың

фотокаталитикалық тотығуы кезіндегі мысалдарда формальдегид пен ацетальдегид концентрациялары ҚИ-нің негізін құрады (3.20 – 3.22-суреттер).

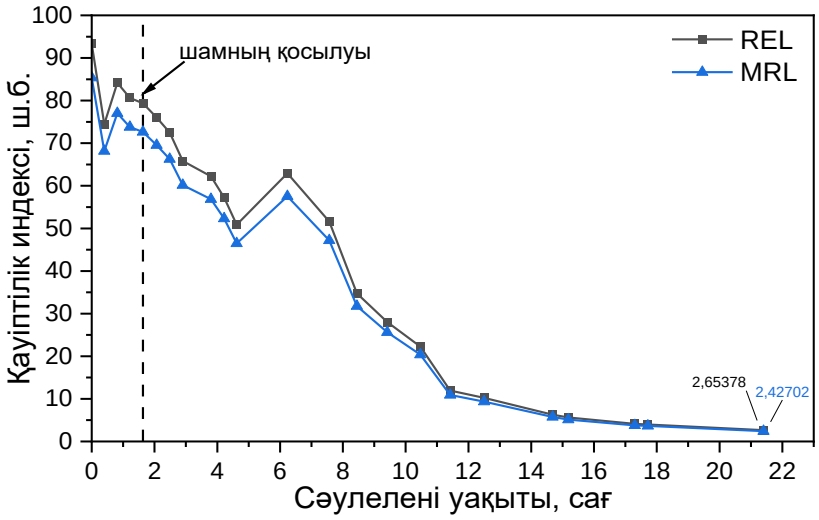


3.24-сурет. БТЭК қоспасының модельді бөлмедегі фотокаталитикалық тотығуының кезіндегі қауіптілік индексінің созылмалы әсер ерту мерзімі үшін есептелген көрсеткіштердің өзгерісі (а-БТЭК бойынша жалпы ҚИ, б- жеке бензол үшін ҚК)

Толуолдың жағдайында RfC бойынша ең жоғары ҚИ мәндері тіркелгенімен, БТЭК тобының қоспасының фотокаталитикалық тотығуы кезінде бензол концентрациясы салыстырмалы жоғары болғандықтан, бензол бойынша шектеу мәні төмен мекеме көрсеткішімен есептелген ҚИ ең жоғары мәнге ие болады. Яғни бензол үшін шектеу мәні ең төмен REL бойынша есептелген ҚИ ең жоғары, MRL бойынша есептелген ҚИ екінші орында, ал RfC бойынша есептелген ҚИ ең төмен болды (бастапқы нүктеде сәйкесінше 848 > 398 > 106 ш.б.).

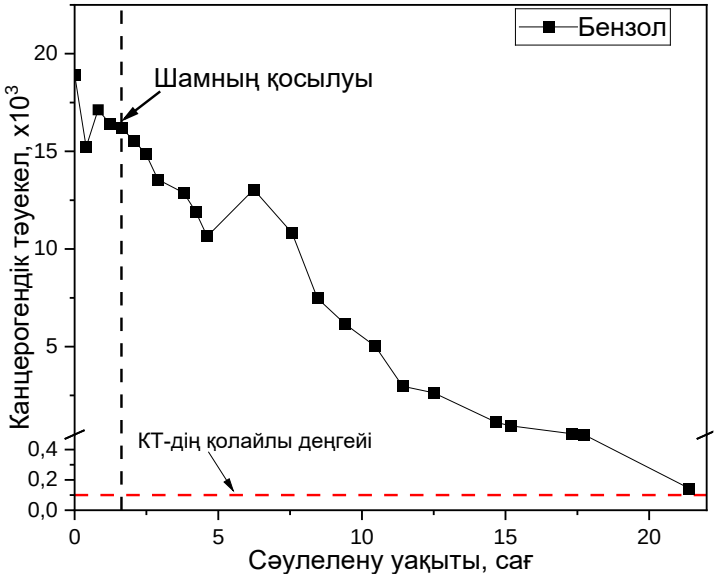
Созылмалы әсер үшін есептелген қауіптілік индекстерінде мекемелер бойынша айырмашылық үлкен болғанымен, қысқа мерзімді әсер REL мен MRL

үшін есептелген қауіптілік индекстерінің айырмашылығы айтарлықтай үлкен емес, шамамен 10% құрайды (3.25-сурет, сәйкесінше 93 > 85 ш.б.).



3.25-сурет. БТЭК қоспасының модельді бөлмедегі фотокаталитикалық тотығуының кезіндегі қауіптілік индексінің қысқа әсер ету мерзімі үшін есептелген көрсеткіштерінің өзгерісі

Бұл жағдайларда бензолдың ыдырау жылдамдығының төмендігі және де оған қойылатын шектеулердің қатаңдығы, ТЭК-тің концентрациясы толық төмендегеніне қарамастан қауіптілік индексі бензол концентрациясы азаймайынша 1-ден жоғары болды. Бұл бензолдың токсикологиялық бағалауды БТЭК тобының құрамдасы ретінде ең маңызды қосылыстың бірі екендігін көрсетеді. Сонымен қатар бензол үшін БТЭК қоспасының модельді бөлмедегі фотокаталитикалық тотығуының кезінде канцерогендік тәуекел есептеліп 3.26-суретте бейнеленді



3.26-сурет. БТЭК қоспасының модельді бөлмедегі фотокаталитикалық тотығуының кезіндегі бензол үшін есептелген КТ өзгерісі

3.26-суретте көрсетілген қызыл пунктирлі сызық EPA мекемесі бойынша шекті деп есептеуге болатын КТ деңгейін көрсетеді. Бұл шама 10000 адамнан 1 адамда қатерлі ісік пайда болуы мүмкіндігін көрсетеді. Ал 1 ppmv-ге шамалас бензолдың канцерогендік тәуекел көрсеткіші шектеуден шамамен 100 еседей жоғары деңгейде тұр және де оның концентрациясы 5ppbv шамасына азайғанда да жоғары қауіпті деңгейде тұрғанын көруге болады.

ҚОРЫТЫНДЫ

Диссертациялық жұмыстың нәтижелері бойынша келесі негізгі қорытындылар жасалынды:

- Бастапқы концентрациялары 1 ppm БТЭК газ қоспасының фотокаталитикалық тотығуы кезінде ыдырау жылдамдығы бойынша ксилол ең жылдам, этилбензол мен толуол – орташа, ал бензол – ең баяу компонент екені көрсетілді, қоспа тотығуы кезінде бензол концентрациясының уақытша жоғарылауы байқалды және концентрациялық аймақтарында тұрақсыздық байқалды
- Дифференциалдық әдіспен анықталған кинетикалық реттің мәні ксилол мен этилбензол үшін жалған бірінші ретті заңдылыққа сәйкес келетіні көрсетілді: тиісінше n_{app} = 1,01 ± 0,11 және n_{app} = 1,01 ± 0,09. Ал толуол мен бензол үшін тиісінше n_{app} = 0,72 ± 0,08 және n_{app} = 0,68 ± 0,11 мәндері көрсетіліп, олардың тотығуының реакциясы бірінші реттілікпен сипатталмайтындығы анықталды.
- О-ксилолдың фотокаталитикалық тотығуы толуолдың түзілуімен, ал толуолдың және оның таңдалған негізгі оттекқұрамдас ароматты аралық өнімдерінің фотокаталитикалық тотығуы бензолдың түзілуімен қатар жүретіні анықталды.
- Жоғары бастапқы концентрациялы қосылыстардың кіші каталитикалық жүйеде фотокаталитикалық тотығуы кезіндегі формальдегидтің түзілу мүмкіндігі анықталды: толуолдан — 0,55–1,9, бензолдан — 0,3-2,23, бензил спиртінен — 1,51; 3,68, бензальдегидтен — 2,01-3,58 ppmv формальдегид түзілді.

Жүргізілген процестер үшін ауа сапасының өзгеріс индекстері есептелінді:

- БТЭК газ қоспасының фотокаталитикалық тотығуы кезінде бензол ҚИ айқындайтын негізгі компонент болып табылды: оның болуы бүкіл үдеріс бойы қауіптілік индексінің 1-ден жоғары сақталуына және тікелей бензол концентрациясымен сипатталатындығына алып келді.
- Канцерогендік тәуекелдің мәндері төмен концентрациялы БТЭК газ қоспасының фотокаталитикалық тотығуы кезінде бензол бойынша есептелініп 1×10^{-4}-тен жоғары көрсеткіште сақталды.

Әдеби деректерде толуолдың фотокаталитикалық тотығуы барысында түзілетін аралық өнімдердің концентрациялары негізінде есептелген қауіптілік индекстерін нормативтік шектеулермен салыстыру кезінде, әртүрлі ұйымдар мен дереккөздерде қабылданған шекті мәндердің біркелкі болмауына байланысты индекстер арасында елеулі айырмашылықтар байқалады. Бір қосылыстар үшін ұсынылатын шектеулердің айтарлықтай ауытқитыны анықталды, және кейбір жағдайларда бұл мәндер белгісіздік факторларын (uncertainty factors) ескеру нәтижесінде шамадан тыс қатаңдатылған болуы мүмкін. Мұндай сәйкессіздік қауіптілік индекстерін есептеу мен интерпретациялау кезінде жүйелік бұрмалаулардың туындауына және алынған нәтижелердің өзара салыстырмалылығын төмендетуге алып келеді.

Қоршаған ортадағы деңгейлерге жақын концентрацияларда эксперименттік зерттеулер жүргізу, әдетте ANSI/ASHRAE 145.2–2025 хаттамаларымен регламенттелетін стандартты сынақ жағдайларынан едәуір ерекшеленеді, онда, әдетте, жоғары концентрациялар (көбінесе 50 ppm-нен жоғары) қолданылады. Мұндай жағдайларда концентрацияға тәуелді процестердің, соның ішінде бәсекелес адсорбцияның, беткі реакциялар кинетикасының және массаалмасудың үлесі өзгереді, бұл өз кезегінде жоғары концентрациялық режимдермен салыстырғанда жүйелердің байқалатын тиімділігінің айырмашылығына әкеледі. Осыған байланысты жоғары концентрацияларда алынған нәтижелерді нақты атмосфералық жағдайларға тән деректермен тікелей салыстыру, сондай-ақ оларды қарапайым экстраполяциялау механизмдік өзгерістер ескерілмеген жағдайда шектеулі түрде ғана қолданылуы мүмкін. Бұл экологиялық тұрғыдан релевантты төмен концентрацияларға бағытталған, нақты жағдайлардағы жүйелердің тиімділігін неғұрлым дұрыс бағалауға мүмкіндік беретін стандартталған сынақ әдістемелерін әзірлеу және қолдану қажеттілігін айқындайды.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

1. Drew A. Glencross, Tzer-Ren Ho, Nuria Camiña, Catherine M. Hawrylowicz, Paul E. Pfeffer. Air pollution and its effects on the immune system // Free Radical Biology and Medicine. 2020. Vol. 151. P. 56–68.

2. Paxton M. B. Leukemia risk associated with benzene exposure in the Pliofilm cohort. // Environmental Health Perspectives. 1996. Vol. 104, № suppl 6. P. 1431–1436.

3. Paul J. Villeneuve, Michael Jerrett, Darren Brenner, Jason Su, Hong Chen, John R. McLaughlin. A Case-Control Study of Long-Term Exposure to Ambient Volatile Organic Compounds and Lung Cancer in Toronto, Ontario, Canada // American Journal of Epidemiology. 2014. Vol. 179, № 4. P. 443–451.

4. Montero-Montoya R., López-Vargas R., Arellano-Aguilar O. Volatile Organic Compounds in Air: Sources, Distribution, Exposure and Associated Illnesses in Children // Annals of Global Health. 2018. Vol. 84, № 2. P. 225–238.

5. World Health Organization, 1989. «Indoor air quality: organic pollutants» Report on a WHO Meeting, Berlin, 23-27 August 1987. EURO Reports and Studies 111. Copenhagen, World Health Organization Regional Office for Europe.

6. Langematz U. Stratospheric ozone: down and up through the anthropocene // ChemTexts. 2019. Vol. 5, № 2. P. 8.

7. World Health Organization. International Agency for Research on Cancer. Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1–138. Available online: https://monographs.iarc.who.int/agents-classified-by-the-iarc

8. Heilig G. K. The greenhouse gas methane (CH4): Sources and sinks, the impact of population growth, possible interventions // Population and Environment. 1994. Vol. 16, № 2. P. 109–137.

9. Chensong Duan, Hu Liao, Kaide Wang, Yin Ren. The research hotspots and trends of volatile organic compound emissions from anthropogenic and natural sources: A systematic quantitative review // Environmental Research. 2023. Vol. 216. P. 114386.

10. Tani A., Mochizuki T. Review: Exchanges of volatile organic compounds between terrestrial ecosystems and the atmosphere // Journal of Agricultural Meteorology. 2021. Vol. 77, № 1. P. 66–80.

11. Chen J., Tang J., Yu X. Environmental and physiological controls on diurnal and seasonal patterns of biogenic volatile organic compound emissions from five dominant woody species under field conditions // Environmental Pollution. 2020. Vol. 259. P. 113955.

12. Tang J., Schurgers G., Rinnan R. Process Understanding of Soil BVOC Fluxes in Natural Ecosystems: A Review // Reviews of Geophysics. 2019. Vol. 57, № 3. P. 966–986.

13. Yu Z., Li Y. Marine volatile organic compounds and their impacts on marine aerosol—A review // Science of The Total Environment. 2021. Vol. 768. P. 145054.

14. Nair A. T., Senthilnathan J., Nagendra S. M. S. Emerging perspectives on VOC emissions from landfill sites: Impact on tropospheric chemistry and local air quality // Process Safety and Environmental Protection. 2019. Vol. 121. P. 143–154.

15. Hamid Rajabi, Mojgan Hadi Mosleh, Parthasarathi Mandal, Amanda Lea-Langton, Majid Sedighi. Emissions of volatile organic compounds from crude oil processing – Global emission inventory and environmental release // Science of The Total Environment. 2020. Vol. 727. P. 138654.

16. Ulker O. C., Ulker O., Hiziroglu S. Volatile Organic Compounds (VOCs) Emitted from Coated Furniture Units // Coatings. 2021. Vol. 11, № 7. P. 806.

17. Jia C., Batterman S., Godwin C. VOCs in industrial, urban and suburban neighborhoods—Part 2: Factors affecting indoor and outdoor concentrations // Atmospheric Environment. 2008. Vol. 42, № 9. P. 2101–2116.

18. Yanli Zhang, Weiqiang Yang, Zhonghui Huang, Di Li, Isobel Simpson, Donald R. Blake, Christian George, Xinming Wang. Leakage Rates of Refrigerants CFC-12, HCFC-22, and HFC-134a from Operating Mobile Air Conditioning Systems in Guangzhou, China: Tests inside a Busy Urban Tunnel under Hot and Humid Weather Conditions // Environmental Science & Technology Letters. 2017. Vol. 4, № 11. P. 481–486.

19. Xiaoxiu Lun, Ying Lin, Fahe Chai, Chong Fan, Hong Li, Junfeng Liu. Reviews of emission of biogenic volatile organic compounds (BVOCs) in Asia // Journal of Environmental Sciences. 2020. Vol. 95. P. 266–277.

20. Tolga Elbir, Banu Cetin, Eylem Cetin, Abdurrahman Bayram, Mustafa Odabasi. Characterization of Volatile Organic Compounds (VOCs) and Their Sources in the Air of Izmir, Turkey // Environmental Monitoring and Assessment. 2007. Vol. 133, № 1–3. P. 149–160.

21. S.C. Lee , M.Y. Chiu, K.F. Ho , S.C. Zou , Xinming Wang. Volatile organic compounds (VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong // Chemosphere. 2002. Vol. 48, № 3. P. 375–382.

22. Valéria C. Macedo, Luiz C. Daemme, Renato Penteado, Heloísa N. da Motta, Sergio M. Corrêa. BTEX emissions from flex fuel motorcycles // Atmospheric Pollution Research. 2017. Vol. 8, № 6. P. 1160–1169.

23. Suryanarayana V. Vulimiri, M. Margaret Pratt, Shaila Kulkarni, Sudheer Beedanagari, Brinda Mahadevan. Reproductive and Developmental Toxicity of Solvents and Gases // Reproductive and Developmental Toxicology. Elsevier, 2017. P. 379–396.

24. Bernice Scholten, Jelle Vlaanderen, Rob Stierum, Lützen Portengen, Nat Rothman, Qing Lan, Anjoeka Pronk, Roel Vermeulen. A Quantitative Meta-Analysis of the Relation between Occupational Benzene Exposure and Biomarkers of Cytogenetic Damage// Environmental Health Perspectives. 2020. Vol. 128, № 8. P. 087004.

25. Mirjam Luijten, Nicholas S. Ball, Kerry L. Dearfield, B. Bhaskar Gollapudi, George E. Johnson, Federica Madia, Lauren Peel, Stefan Pfuhler, Raja S. Settivari, Wouter ter Burg, Paul A. White, Jan van Benthem. Utility of a next generation framework for assessment of genomic damage: A case study using the

industrial chemical benzene // Environmental and Molecular Mutagenesis. 2020. Vol. 61, № 1. P. 94–113.

26. Ata Rafiee, Juana Maria Delgado-Saborit, Peter D. Sly, Hoda Amiri, Mohammad Hoseini. Lifestyle and occupational factors affecting exposure to BTEX in municipal solid waste composting facility workers // Science of The Total Environment. 2019. Vol. 656. P. 540–546.

27. U.S. National Institute for Occupational Safety and Health. NIOSH Web Site. Available online: https://www.cdc.gov/niosh/npg/npgdcas.html

28. U.S. Occupational Safety and Health Administration. OSHA Web Site. Available online: https://www.osha.gov/annotated-pels

29. American Conference of Governmental Industrial Hygienists. ACGIH Website. Available online: https://www.acgih.org/data-hub/

30. OEHHA. Reference exposure level summary. Availabe online: https://oehha.ca.gov/air/general-info/oehha-acute-8-hour-and-chronic-reference-exposure-level-rel-summary.

31. EPA Website. Available online: https://iris.epa.gov/AdvancedSearch/

32. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. ATSDR Website. Available online: https://www.atsdr.cdc.gov/minimal-risk-levels/about/index.html

33. Asadi M., Mirmohammadi M. Experimental study of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene (BTEX) contributions in the air pollution of Tehran, Iran // Environmental Quality Management. 2017. Vol. 27, № 1. P. 83–93.

34. Aiymgul Kerimray, Nassiba Baimatova, Olga P. Ibragimova, Bauyrzhan Bukenov, Bulat Kenessov, Pavel Plotitsyn, Ferhat Karaca. Assessing air quality changes in large cities during COVID-19 lockdowns: The impacts of traffic-free urban conditions in Almaty, Kazakhstan // Science of The Total Environment. 2020. Vol. 730. P. 139179.

35. Zhou Pan, Yuan Wang, Jingzheng Ren, Hong Chen, Yaling Lu, Yanwei Wang, Liying Ping, Chenbo Yang. Volatile organic compounds pollution control technologies: Past, current and future analysis based on patent text mining and technology life cycle analysis // Journal of Cleaner Production. 2022. Vol. 379. P. 134760.

36. Lillo-Ródenas M. A., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A. Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations // Carbon. 2005. Vol. 43, № 8. P. 1758–1767.

37. Kyung Jin Lee, Nanako Shiratori, Gang Ho Lee, Jin Miyawaki, Isao Mochida, Seong-Ho Yoon, Jyongsik Jang. Activated carbon nanofiber produced from electrospun polyacrylonitrile nanofiber as a highly efficient formaldehyde adsorbent // Carbon. 2010. Vol. 48, № 15. P. 4248–4255.

38. Haiyan Wang, Masoud Jahandar Lashaki, Mohammadreza Fayaz, Zaher Hashisho, John H. Philips, James E. Anderson, Mark Nichols. Adsorption and Desorption of Mixtures of Organic Vapors on Beaded Activated Carbon // Environmental Science & Technology. 2012. Vol. 46, № 15. P. 8341–8350.

39. Zhirui Li, Yuqi Jin, Tong Chen, Feng Tang, Jie Cai, Jiayu Ma. Trimethylchlorosilane modified activated carbon for the adsorption of VOCs at high humidity // Separation and Purification Technology. 2021. Vol. 272. P. 118659.

40. Yue Z., Economy J. Carbonization and activation for production of activated carbon fibers // Activated Carbon Fiber and Textiles. Elsevier, 2017. P. 61–139.

41. Baur G. B., Yuranov I., Kiwi-Minsker L. Activated carbon fibers modified by metal oxide as effective structured adsorbents for acetaldehyde // Catalysis Today. 2015. Vol. 249. P. 252–258.

42. Wen Wang, Xiulan Ma, Jing Sun, Jianyu Chen, Jing Zhang, Yujun Wang, Jihong Wang, Hao Zhang. Adsorption of enrofloxacin on acid/alkali-modified corn stalk biochar // Spectroscopy Letters. 2019. Vol. 52, № 7. P. 367–375.

43. Nariman Yousefi, Xinglin Lu, Menachem Elimelech & Nathalie Tufenkji. Environmental performance of graphene-based 3D macrostructures // Nature Nanotech. 2019. Vol. 14, № 2. P. 107–119.

44. Shen Y., Fang Q., Chen B. Environmental Applications of Three-Dimensional Graphene-Based Macrostructures: Adsorption, Transformation, and Detection // Environmental Science & Technology. 2015. Vol. 49, № 1. P. 67–84.

45. Long R. Q., Yang R. T. Carbon Nanotubes as Superior Sorbent for Dioxin Removal // Journal of the American Chemical Society. 2001. Vol. 123, № 9. P. 2058–2059.

46. Crespo D., Yang R. T. Adsorption of Organic Vapors on Single-Walled Carbon Nanotubes // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2006. Vol. 45, № 16. P. 5524–5530.

47. Xianjia Peng, Yanhui Li, Zhaokun Luan, Zechao Di, Hongyu Wang, Binghui Tian, Zhiping Jia. Adsorption of 1,2-dichlorobenzene from water to carbon nanotubes // Chemical Physics Letters. 2003. Vol. 376, № 1–2. P. 154–158.

48. Kondratyuk P., Yates J. T. Desorption kinetic detection of different adsorption sites on opened carbon single walled nanotubes: The adsorption of n-nonane and CCl4 // Chemical Physics Letters. 2005. Vol. 410, № 4–6. P. 324–329.

49. Sun Taek Lim, Ji Hoon Kim, Chang Yeon Lee, Sangmo Koo, Dong-Wook Jerng, Somchai Wongwises, Ho Seon Ahn. Mesoporous graphene adsorbents for the removal of toluene and xylene at various concentrations and its reusability // Scientific Reports. 2019. Vol. 9, № 1. P. 10922.

50. Niu, C.; Zhao, Y.; Qian, C. Effect of Pore Structure of Alkali Modified ZSM-5 Zeoliteon Its VOCs Adsorption Performance, China. Acta Pet. Sin. Pet. Process. 2024, 40, 37.

51. Kim K.-J., Ahn H.-G. The effect of pore structure of zeolite on the adsorption of VOCs and their desorption properties by microwave heating // Microporous and Mesoporous Materials. 2012. Vol. 152. P. 78–83.

52. Nicolas Brodu, Sabine Sochard, Caroline Andriantsiferana, Jean-Stéphane Pic, Marie-Hélène Manero. Fixed-bed adsorption of toluene on high silica zeolites: experiments and mathematical modelling using LDF approximation and a multisite model // Environmental Technology. 2015. Vol. 36, № 14. P. 1807–1818.

53. Sui Hong, Liu Hangxi, An Ping, He Lin, Li Xingang, Cong Shan. Application of silica gel in removing high concentrations toluene vapor by adsorption and desorption process // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2017. Vol. 74. P. 218–224.

54. Hong Sui, Ping An, Xingang Li, Shan Cong, Lin He. Removal and recovery of o-xylene by silica gel using vacuum swing adsorption // Chemical Engineering Journal. 2017. Vol. 316. P. 232–242.

55. Juan Li, Junxin CaiXiang Liu, Yurou Guo, Hong Sui, Lin He. Design and Synthesis of a Water-Resistant Mesoporous Silica Gel for the VOC Adsorption–Desorption Treatment // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2023. Vol. 62, № 48. P. 20833–20843.

56. Kowsalya Vellingiri, Pawan Kumar, Akash Deep, Ki-Hyun Kim. Metal-organic frameworks for the adsorption of gaseous toluene under ambient temperature and pressure // Chemical Engineering Journal. 2017. Vol. 307. P. 1116–1126.

57. Shikai Xian, Ying Yu, Jing Xiao, Zhijuan Zhang, Qibin Xia, Haihui Wanga, Zhong Li. Competitive adsorption of water vapor with VOCs dichloroethane, ethyl acetate and benzene on MIL-101(Cr) in humid atmosphere // RSC Advances. 2015. Vol. 5, № 3. P. 1827–1834.

58. Meiping Zhu, Peng Hu, Zhangfa Tong, Zhongxing Zhao, Zhenxia Zhao. Enhanced hydrophobic MIL(Cr) metal-organic framework with high capacity and selectivity for benzene VOCs capture from high humid air // Chemical Engineering Journal. 2017. Vol. 313. P. 1122–1131.

59. Bomi Kim, Yu-Ri Lee, Hee-Young Kim, Wha-Seung Ah. Adsorption of volatile organic compounds over MIL-125-NH2 // Polyhedron. 2018. Vol. 154. P. 343–349.

60. Wenlin Zhang, Jinping Luo, Tengfei Sun, Fengshou Yu, Chunli Li. The Absorption Performance of Ionic Liquids–PEG200 Complex Absorbent for VOCs // Energies. 2021. Vol. 14, № 12. P. 3592.

61. Chengmin Gui, Guoxuan Li, Ruisong Zhu, Zhigang Lei, Yichun Dong. Capturing VOCs in the pharmaceutical industry with ionic liquids // Chemical Engineering Science. 2022. Vol. 252. P. 117504.

62. Yicheng Zeng, Prashik Manwatkar, Aurélie Laguerre, Marina Beke, Insung Kang, Akram S. Ali, Delphine K. Farmer c, Elliott T. Gall b, Mohammad Heidarinejad a, Brent Stephens. Evaluating a commercially available in-duct bipolar ionization device for pollutant removal and potential byproduct formation // Building and Environment. 2021. Vol. 195. P. 107750.

63. Ki-Hyun Kim, Jan E. Szulejko, Pawan Kumar, Eilhann E. Kwon, Adedeji A. Adelodun, Police Anil Kumar Reddy. Air ionization as a control technology for off-gas emissions of volatile organic compounds // Environmental Pollution. 2017. Vol. 225. P. 729–743.

64. Bahri M., Haghighat F. Plasma- B ased Indoor Air Cleaning Technologies: The State of the Art- R eview // CLEAN Soil Air Water. 2014. Vol. 42, № 12. P. 1667–1680.

65. Silva J. R., Quinta-Ferreira R. M., Castro L. M. Biological Treatments for VOC-Contaminated Off-Gas: Advances, Challenges, and Energetic Valorization Opportunities // Sustainability. 2025. Vol. 17, № 11. P. 4802.

66. Magdalena Jabłońska, Anna Król, Ewa Kukulska-Zając, Karolina Tarach, Vladimir Girman, Lucjan Chmielarz, Kinga Góra-Marek. Zeolites Y modified with palladium as effective catalysts for low-temperature methanol incineration // Applied Catalysis B: Environmental. 2015. Vol. 166–167. P. 353–365.

67. Haibao Huang, Xinguo Ye, Huiling Huang, Lu Zhang, Dennis Y.C. Leung. Mechanistic study on formaldehyde removal over Pd/TiO2 catalysts: Oxygen transfer and role of water vapor // Chemical Engineering Journal. 2013. Vol. 230. P. 73–79.

68. J. Bedia, J.M. Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero. Pd supported on mesoporous activated carbons with high oxidation resistance as catalysts for toluene oxidation // Applied Catalysis B: Environmental. 2010. Vol. 94, № 1–2. P. 8–18.

69. Laura Usón, María Gracia Colmenares, José L. Hueso, Víctor Sebastián, Francisco Balas, Manuel Arruebo, Jesús Santamaría. VOCs abatement using thick eggshell Pt/SBA-15 pellets with hierarchical porosity // Catalysis Today. 2014. Vol. 227. P. 179–186.

70. Z. Abdelouahab-Reddam, R. El Mail, F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano. Platinum supported on highly-dispersed ceria on activated carbon for the total oxidation of VOCs // Applied Catalysis A: General. 2015. Vol. 494. P. 87–94.

71. Zhang Z., Chen M., Shangguan W. Low-temperature SCR of NO with propylene in excess oxygen over the Pt/TiO2 catalyst // Catalysis Communications. 2009. Vol. 10, № 9. P. 1330–1333.

72. Laurent Delannoy, Katia Fajerwerg, Pandian Lakshmanan, Claude Potvin, Christophe Méthivier, Catherine Louis. Supported gold catalysts for the decomposition of VOC: Total oxidation of propene in low concentration as model reaction // Applied Catalysis B: Environmental. Elsevier BV, 2010. Vol. 94, № 1–2. P. 117–124.

73. Hyun-Ha Kim, Masami Sugasawa, Hiroshi Hirata, Yoshiyuki Teramoto, Katsunori Kosuge, Nobuaki Negishi, Atsushi Ogata. Ozone-Assisted Catalysis of Toluene with Layered ZSM-5 and Ag/ZSM-5 Zeolites // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2013. Vol. 33, № 6. P. 1083–1098.

74. Chaoquan Hu, Qingshan Zhu, Zheng Jiang, Yayuan Zhang, Yong Wang. Preparation and formation mechanism of mesoporous CuO–CeO2 mixed oxides with excellent catalytic performance for removal of VOCs // Microporous and Mesoporous Materials. 2008. Vol. 113, № 1–3. P. 427–434.

75. Peng Yang, Zhinan Shi, Shanshan Yang, Renxian Zhou. High catalytic performances of CeO2 –CrOx catalysts for chlorinated VOCs elimination // Chemical Engineering Science. 2015. Vol. 126. P. 361–369.

76. Yang Bai, Xu Yang, Jiateng Chen, Boxiong Shen. The removal of toluene by thermoscatalytic oxidation using CeO2-based catalysts:a review // Chemosphere. 2024. Vol. 351. P. 141253.

77. Pavel Topka, Michaela Dvořáková, Petra Kšírová, Roman Perekrestov, Martin Čada, Jana Balabánová, Martin Koštejn, Květuše Jirátová, František Kovanda.

Structured cobalt oxide catalysts for VOC abatement: the effect of preparation method // Environmental Science and Pollution Research. 2020. Vol. 27, № 7. P. 7608–7617.

78. Xi Chen, Shinong Yu, Wei Liu, Shuning Zhang, Shuchen Liu, Yang Feng, Xuejun Zhang. Recent advance on cobalt-based oxide catalyst for the catalytic removal of volatile organic compounds: A review // Resources Chemicals and Materials. 2022. Vol. 1, № 1. P. 27–46.

79. Bruner L., Kozak J. Zur Kenntnis der Photokatalyse. I. Die Lichtreaktion in Gemischen: Uransalz + Oxalsäure // Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie. 1911. Vol. 17, № 9. P. 354–360.

80. Baur E., Perret A. Über die Einwirkung von Licht auf gelöste Silbersalze in Gegenwart von Zinkoxyd // Helvetica Chimica Acta. 1924. Vol. 7, № 1. P. 910–915.

81. Renz C. Über die Einwirkung von Oxyden auf Silbernitrat und Goldchlorid im Licht // Helvetica Chimica Acta. 1932. Vol. 15, № 1. P. 1077–1084.

82. Xinjie Zhu, Yifan Sui, Xiuli Li, Jie Guan, Xiaojiao Zhang, Gangfeng Zhang, Yaoguang Guo. Bibliometric analysis of photocatalytic oxidation of volatile organic compounds from 1998 to 2023 // Frontiers in Environmental Science. 2024. Vol. 12. P. 1482766.

83. Li X., Yu J., Jaroniec M. Hierarchical photocatalysts // Chemical Society Reviews. 2016. Vol. 45, № 9. P. 2603–2636.

84. Yi Ma, Xiuli Wang, Yushuai Jia, Xiaobo Chen, Hongxian Han, Can Li. Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations // Chemical Reviews. 2014. Vol. 114, № 19. P. 9987–10043.

85. Yerzhigit Tulebekov, Zhandos Orazov, Bagdat Satybaldiyev, Daniel D. Snow, Raphaël Schneider, Bolat Uralbekov. Reaction Steps in Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Toluene in Gas Phase—A Review // Molecules. 2023. Vol. 28, № 18. P. 6451.

86. Li Q., Li F. Recent advances in molecular oxygen activation via photocatalysis and its application in oxidation reactions // Chemical Engineering Journal. 2021. Vol. 421. P. 129915.

87. Satish Chandra Pandey, Veni Pande, Diksha Sati, Amir Khan, Ajay Veer Singh, Arjita Punetha, Yogita Martoliya, Mukesh Samant. Microbe-mediated abiotic stress management for sustainable agriculture // Unravelling Plant-Microbe Synergy. Elsevier, 2023. P. 245–262.

88. https://www.waveformlighting.com/tech/understanding-uv-irradiance-and-requirements-for-various-applications.

89. Claus H. Ozone Generation by Ultraviolet Lamps // Photochem & Photobiology. 2021. Vol. 97, № 3. P. 471–476.

90. Mamaghani A. H., Haghighat F., Lee C.-S. Photocatalytic degradation of VOCs on various commercial titanium dioxides: Impact of operating parameters on removal efficiency and by-products generation // Building and Environment. 2018. Vol. 138. P. 275–282.

91. Farhanian D., Haghighat F. Photocatalytic oxidation air cleaner: Identification and quantification of by-products // Building and Environment. 2014. Vol. 72. P. 34–43.

92. Lexuan Zhong, Fariborz Haghighat, Chang-Seo Lee, Ness Lakdawala. Performance of ultraviolet photocatalytic oxidation for indoor air applications: Systematic experimental evaluation // Journal of Hazardous Materials. 2013. Vol. 261. P. 130–138.

93. Chang-Seo Lee, Zahra Shayegan, Fariborz Haghighat, Lexuan Zhong b, Ali Bahloul, Melanie Huard. Experimental evaluation of in-duct electronic air cleaning technologies for the removal of ketones // Building and Environment. 2021. Vol. 196. P. 107782.

94. Shayegan Z., Haghighat F., Lee C.-S. Anatase/brookite biphasic surface fluorinated Fe–TiO2 photocatalysts to enhance photocatalytic removal of VOCs under visible and UV light // Journal of Cleaner Production. 2021. Vol. 287. P. 125462.

95. Shayegan Z., Haghighat F., Lee C.-S. Surface fluorinated Ce-doped TiO2 nanostructure photocatalyst: A trap and remove strategy to enhance the VOC removal from indoor air environment // Chemical Engineering Journal. 2020. Vol. 401. P. 125932.

96. Shayegan Z., Haghighat F., Lee C.-S. Carbon-doped TiO2 film to enhance visible and UV light photocatalytic degradation of indoor environment volatile organic compounds // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2020. Vol. 8, № 5. P. 104162.

97. Mo J., Zhang Y., Xu Q. Effect of water vapor on the by-products and decomposition rate of ppb-level toluene by photocatalytic oxidation // Applied Catalysis B: Environmental. 2013. Vol. 132–133. P. 212–218.

98. Mojtaba Malayeri, Chang-Seo Lee, Jianjun Niu, Jiping Zhu, Fariborz Haghighat. Kinetic modeling and reaction mechanism of toluene and by-products in photocatalytic oxidation reactor // Chemical Engineering Journal. 2022. Vol. 427. P. 131536.

99. Mamaghani A. H., Haghighat F., Lee C.-S. Photocatalytic oxidation of MEK over hierarchical TiO2 catalysts: Effect of photocatalyst features and operating conditions // Applied Catalysis B: Environmental. 2019. Vol. 251. P. 1–16.

100. Shayegan Z., Lee C.-S., Haghighat F. Effect of surface fluorination of P25-TiO2 coated on nickel substrate for photocatalytic oxidation of methyl ethyl ketone in indoor environments // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2019. Vol. 7, № 5. P. 103390.

101. ANSI/ASHRAE 145.1-2024. Laboratory Test Method for Assessing the Performance of Gas-Phase Air-Cleaning Systems: Loose Granular Media. https://webstore.ansi.org/standards/ashrae/ansiashrae1452024?srsltid=AfmBOooTbXbjE0F6MxCFF0qDE2M5p10j_3SNh5rWYarHyzbZD5W-nBUN

102. ANSI/ASHRAE 145.2-2025. Laboratory Test Method for Assessing the Performance of Gas-Phase Air-Cleaning Systems: Air-Cleaning Devices. Available online: https://webstore.ansi.org/standards/ashrae/ansiashrae1452025

103. ISO 10121-1:2014. Test method for assessing the performance of gas-phase air cleaning media and devices for general ventilation. Part 1: Gas-phase air cleaning media. Available online: https://www.iso.org/standard/51372.html

104. Shayegan Z., Haghighat F., Lee C.-S. Photocatalytic oxidation of volatile organic compounds for indoor environment applications: Three different scaled setups // Chemical Engineering Journal. 2019. Vol. 357. P. 533–546.

105. Nauman E. B. Residence Time Theory // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. Vol. 47, № 10. P. 3752–3766.

106. ANSI/ASHRAE Standard 62.2-2016, Ventilation for Acceptable Indoor Air Quality in Low-Rise Residential Buildings Available online: https://www.ashrae.org/technical-resources/standards-and-guidelines/standards-addenda/addenda-to-standard-62-2-2016.

107. O. Debono, V. Gaudion, N. Redon, N. Locoge, F. Thevenet. Photocatalytic treatment of VOC industrial emissions: IPA removal using a sensor-instrumented reactor // Chemical Engineering Journal. 2018. Vol. 353. P. 394–409.

108. Langmuir I. Part II.—"Heterogeneous reactions". Chemical reactions on surfaces // Transactions of the Faraday Society. 1922. Vol. 17, № 0. P. 607–620.

109. Cyril Norman Hinshelwood. On the theory of unimolecular reactions // Proc. R. Soc. Lond. A. 1926. Vol. 113, № 763. P. 230–233.

110. Rideal E. K. A note on a simple molecular mechanism for heterogeneous catalytic reactions // Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. 1939. Vol. 35, № 1. P. 130–132.

111. Eley D. D., Rideal E. K. Parahydrogen Conversion on Tungsten // Nature. 1940. Vol. 146, № 3699. P. 401–402.

112. Mars P., Van Krevelen D. W. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts // Chemical Engineering Science. 1954. Vol. 3. P. 41–59.

113. Harris J., Kasemo B. On precursor mechanisms for surface reactions // Surface Science. 1981. Vol. 105, № 2–3. P. L281–L287.

114. Becker C. From Langmuir to Ertl: The "Nobel" History of the Surface Science Approach to Heterogeneous Catalysis // Encyclopedia of Interfacial Chemistry. Elsevier, 2018. P. 99–106.

115. Ruimin Chen, Jieyuan Li, Hong Wang, Peng Chen, Xing'an Dong, Yanjuan Sun, Ying Zhou, Fan Dong. Photocatalytic reaction mechanisms at a gas–solid interface for typical air pollutant decomposition // Journal of Materials Chemistry A, Royal Society of Chemistry (RSC), 2021. Vol. 9, № 36. P. 20184–20210.

116. Shinde S. S., Bhosale C. H., Rajpure K. Y. Photocatalytic degradation of toluene using sprayed N-doped ZnO thin films in aqueous suspension // Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. Elsevier BV, 2012. Vol. 113. P. 70–77.

117. Huang H., Li W. Destruction of toluene by ozone-enhanced photocatalysis: Performance and mechanism // Applied Catalysis B: Environmental. Elsevier BV, 2011. Vol. 102, № 3–4. P. 449–453.

118. S. Ardizzone, C. L. Bianchi, G. Cappelletti, A. Naldoni, C. Pirola. Photocatalytic Degradation of Toluene in the Gas Phase: Relationship between Surface Species and Catalyst Features // Environmental Science & Technology. American Chemical Society (ACS), 2008. Vol. 42, № 17. P. 6671–6676.

119. Fan Zhang, Xiaodi Zhu, Jianjun Ding, Zeming Qi, Mengjiao Wang, Song Sun, Jun Bao & Chen Gao. Mechanism Study of Photocatalytic Degradation of Gaseous Toluene on TiO2 with Weak-Bond Adsorption Analysis Using In Situ Far

Infrared Spectroscopy // Catalysis Letters. Springer Science and Business Media LLC, 2014. Vol. 144, № 6. P. 995–1000.

120. Jinhan Mo, Yinping Zhang, Qiujian Xu, Yongfa Zhu, Jennifer Joaquin Lamson, Rongyi Zhao. Determination and risk assessment of by-products resulting from photocatalytic oxidation of toluene // Applied Catalysis B: Environmental. Elsevier BV, 2009. Vol. 89, № 3–4. P. 570–576.

121. Lei Sun , Guiying Li, Shungang Wan, Taicheng An. Mechanistic study and mutagenicity assessment of intermediates in photocatalytic degradation of gaseous toluene // Chemosphere. Elsevier BV, 2010. Vol. 78, № 3. P. 313–318.

122. Fei He, Jinlin Li, Tao Li, Guangxing Li. Solvothermal synthesis of mesoporous TiO2: The effect of morphology, size and calcination progress on photocatalytic activity in the degradation of gaseous benzene // Chemical Engineering Journal. Elsevier BV, 2014. Vol. 237. P. 312–321.

123. Junbo Zhong, Jianli Wang, Lin Tao, Maochu Gong, Liu Zhimin, Yaoqiang Chen. Photocatalytic degradation of gaseous benzene over TiO2/Sr2CeO4: Kinetic model and degradation mechanisms // Journal of Hazardous Materials. Elsevier BV, 2007. Vol. 139, № 2. P. 323–331.

124. Shajari, S.; Kowsari, E.; Seifvand, N.; Boorboor Ajdari, F.; Chinnappan, A.; Ramakrishna, S.; Saianand, G.; Dashti Najafi, M.; Haddadi-Asl, V.; Abdpour, S. Efficient Photocatalytic Degradation of Gaseous Benzene and Toluene over Novel Hybrid PIL@TiO2/m-GO Composites // Catalysts. MDPI AG, 2021. Vol. 11, № 1. P. 126.

125. Zhifeng Lin, Wenhao Shen, Xiaoquan Chen, Jean-Pierre Corriou, Hongxia Xi. Impact of intermediate products on benzene photocatalytic oxidation in pulp mills: Experimental and adsorption simulation study // Applied Surface Science. Elsevier BV, 2020. Vol. 529. P. 147130.

126. Jianhao Hua, Meng Wang, Yang Jiao, Hong Li, Yaling Yang. Strongly coupled CdX (X S, Se and Te) quantum dots/TiO2 nanocomposites for photocatalytic degradation of benzene under visible light irradiation // Optik. Elsevier BV, 2018. Vol. 171. P. 95–106.

127. Sang-Wook Han, Jin-Hong Lee, Jin Seog Kim, Sang-Hyub Oh, Young-Kwon Park, Hyunook Kim. Gaseous by-products from the TiO2 Photocatalytic Oxidation of Benzene // Environmental Engineering Research. Korean Society of Environmental Engineering, 2008. Vol. 13, № 1. P. 14–18.

128. Jianhui Huang, Xinchen Wang, Yidong Hou, Xiufang Chen, Ling Wu, Xianzhi Fu. Degradation of Benzene over a Zinc Germanate Photocatalyst under Ambient Conditions // Environmental Science & Technology. American Chemical Society (ACS), 2008. Vol. 42, № 19. P. 7387–7391.

129. Zepeng Rao, Gansheng Shi, Zhuang Wang, Asad Mahmood, Xiaofeng Xie, Jing Sun. Photocatalytic degradation of gaseous VOCs over Tm3+ -TiO2: Revealing the activity enhancement mechanism and different reaction paths // Chemical Engineering Journal. Elsevier BV, 2020. Vol. 395. P. 125078.

130. Zepeng Rao, Guanhong Lu, Lu Chen, Asad Mahmood, Gansheng Shi, Zixia Tang, Xiaofeng Xie, Jing Sun. Photocatalytic oxidation mechanism of Gas-Phase

VOCs: Unveiling the role of holes, •OH and •O2− // Chemical Engineering Journal. Elsevier BV, 2022. Vol. 430. P. 132766.

131. Pei C. C., Leung W. W.-F. Photocatalytic oxidation of nitrogen monoxide and o-xylene by TiO2/ZnO/Bi2O3 nanofibers: Optimization, kinetic modeling and mechanisms // Applied Catalysis B: Environment and Energy. Elsevier BV, 2015. Vol. 174–175. P. 515–525.

132. Zepeng Rao, Guanhong Lu, Asad Mahmood, Gansheng Shi, Xiaofeng Xie, Jing Sun. Deactivation and activation mechanism of TiO2 and rGO/Er3+-TiO2 during flowing gaseous VOCs photodegradation // Applied Catalysis B: Environmental. Elsevier BV, 2021. Vol. 284. P. 119813.

133. Yates S. F., Tonev T., Lupton F. S. Trace Contaminant Removal from Air via Photocatalytic Oxidation. 2006. P. 2006-01–2127.

134. Huang C., Chen D. H., Li K. Photocatalytic oxidation of butyraldehyde over titania in air: By-product identification and reaction pathways // Chemical Engineering Communications. 2003. Vol. 190, № 3. P. 373–392.

135. Muggli D. S., Keyser S. A., Falconer J. L. Photocatalytic decomposition of acetic acid on TiO2 // Catalysis Letters. 1998. Vol. 55, № 3–4. P. 129–135.

136. Backes M. J., Lukaski A. C., Muggli D. S. Active sites and effects of H2O and temperature on the photocatalytic oxidation of 13C-acetic acid on TiO2 // Applied Catalysis B: Environmental. 2005. Vol. 61, № 1–2. P. 21–35.

137. Son Ngo, Lynn M. Betts, Frederic Dappozze, Milena Ponczek, Christian George, Chantal Guillard. Kinetics and mechanism of the photocatalytic degradation of acetic acid in absence or presence of O2 // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2017. Vol. 339. P. 80–88.

138. Laura Clarizia, Roberto Andreozzi, Jessica Apuzzo, Ilaria Di Somma, Raffaele Marotta. Efficient acetaldehyde production and recovery upon selective Cu/TiO2-photocatalytic oxidation of ethanol in aqueous solution // Chemical Engineering Journal. 2020. Vol. 393. P. 123425.

139. Mojtaba Malayeri, Chang-Seo Lee, Jianjun Niu, Jiping Zhu, Fariborz Haghighat. Kinetic and reaction mechanism of generated by-products in a photocatalytic oxidation reactor: Model development and validation // Journal of Hazardous Materials. 2021. Vol. 419. P. 126411.

140. Zhong, L., Lee, C. S., Haghighat, F., Batterman, S., & Little, J. C. (2015). Photocatalytic Cleaning Performance of Air Filters for a Binary Mixture. International Journal of Environmental and Ecological Engineering, 9(10), 1222-1226.

141. Lexuan Zhong, Chang-Seo Lee, Fariborz Haghighat, Ali Bahloul. Deactivation and ultraviolet C-induced regeneration of photocatalytic oxidation air filters // Science and Technology for the Built Environment. 2016. Vol. 22, № 5. P. 576–585.

142. Ş. Neaţu, E. Sacaliuc-Pârvulescu, F. Lévy, V.I. Pârvulescu. Photocatalytic decomposition of acetone over dc-magnetron sputtering supported vanadia/TiO2 catalysts // Catalysis Today. 2009. Vol. 142, № 3–4. P. 165–169.

143. María D. Hernández-Alonso, Isabel Tejedor-Tejedor, Juan M. Coronado, Marc A. Anderson, Javier Soria. Operando FTIR study of the photocatalytic oxidation

of acetone in air over TiO2–ZrO2 thin films // Catalysis Today. 2009. Vol. 143, № 3–4. P. 364–373.

144. Szanyi J., Kwak J. H. Photo-catalytic oxidation of acetone on a TiO2 powder: An in situ FTIR investigation // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2015. Vol. 406. P. 213–223.

145. Alalwan H., Alminshid A. An in-situ DRIFTS study of acetone adsorption mechanism on TiO2 nanoparticles // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2020. Vol. 229. P. 117990.

146. Zhong L., Haghighat F. Modeling of by-products from photocatalytic oxidation (PCO) indoor air purifiers: A case study of ethanol // Building and Environment. 2018. Vol. 144. P. 427–436.

147. Donya Farhanian, Fariborz Haghighat, Chang-Seo Lee, Ness Lakdawala. Impact of design parameters on the performance of ultraviolet photocatalytic oxidation air cleaner // Building and Environment. 2013. Vol. 66. P. 148–157.

148. Alireza Aghighi, Fariborz Haghighat, Lexuan Zhong, Chang-Seo Lee. Evaluation of ultraviolet–photocatalytic oxidation of light alcohols at sub-parts per million concentrations // Science and Technology for the Built Environment. 2015. Vol. 21, № 2. P. 160–171.

149. Vorontsov A. Selectivity of photocatalytic oxidation of gaseous ethanol over pure and modified TiO2 // Journal of Catalysis. 2004. Vol. 221, № 1. P. 102–109.

150. Armin Wisthaler, Peter Strøm-Tejsen, Lei Fang, Timothy J. Arnaud, Armin Hansel, Tilmann D. MÄrk, David P. Wyon. PTR-MS Assessment of Photocatalytic and Sorption-Based Purification of Recirculated Cabin Air during Simulated 7-h Flights with High Passenger Density // Environ. Sci. Technol. 2007. Vol. 41, № 1. P. 229–234.

151. B. Tryba, P. Rychtowski, J. Srenscek-Nazzal, J. Przepiorski. The inflence of TiO2 structure on the complete decomposition of acetaldehyde gas // Materials Research Bulletin. 2020. Vol. 126. P. 110816.

152. Federico Salvadores, Romina I. Minen, Joaquin Carballada, Orlando M. Alfano, Maria M. Ballari. Kinetic Study of Acetaldehyde Degradation Applying Visible Light Photocatalysis // Chem Eng & Technol. 2016. Vol. 39, № 1. P. 166–174.

153. Birger Hauchecorne, Dieter Terrens, Sammy Verbruggen, Johan A. Martens, Herman Van Langenhove, Kristof Demeestere, Silvia Lenaerts. Elucidating the photocatalytic degradation pathway of acetaldehyde: An FTIR in situ study under atmospheric conditions // Applied Catalysis B: Environmental. 2011. Vol. 106, № 3–4. P. 630–638.

154. D. Meroni, S. Ardizzone, G. Cappelletti, C. Oliva, M. Ceotto, D. Poelman, H. Poelman. Photocatalytic removal of ethanol and acetaldehyde by N-promoted TiO2 films: The role of the different nitrogen sources // Catalysis Today. 2011. Vol. 161, № 1. P. 169–174.

155. Gérardin F., Simard J., Favre É. Experimental Proof of a Transformation Product Trap Effect with a Membrane Photocatalytic Process for VOC Removal // Membranes. 2022. Vol. 12, № 9. P. 900.

156. Orlando R., Afshari A., Fojan P. Cellulose acetate-TiO2 and activated carbon electrospun composite fibre membranes for toluene removal // Journal of Industrial Textiles. 2023. Vol. 53. P. 15280837221150200.

157. Lexuan Zhong, James J. Brancho, Stuart Batterman, Bart M. Bartlett, Christopher Godwin. Experimental and modeling study of visible light responsive photocatalytic oxidation (PCO) materials for toluene degradation // Applied Catalysis B: Environmental. 2017. Vol. 216. P. 122–132.

158. V. Héquet, C. Raillard, O. Debono, F. Thévenet, N. Locoge, L. Le Coq. Photocatalytic oxidation of VOCs at ppb level using a closed-loop reactor: The mixture effect // Applied Catalysis B: Environmental. 2018. Vol. 226. P. 473–486.

159. Ghasem Hesam, Rezvan Zendehdel, Somayeh Farhang Dehghan, Hamed Moqtaderi, Mohammad Javad Jafari. Health and Carcinogenic Risk Assessment of Exposure to by-Products of Photocatalytic Degradation of Toluene in a Spouted Bed Reactor with Porous and Non-Porous Draft Tube // Asian Pac J Cancer Prev. 2023. Vol. 24, № 7. P. 2245–2252.

160. Mohamad Sleiman, Pierre Conchon, Corinne Ferronato, Jean-Marc Chovelon. Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): Towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization // Applied Catalysis B: Environmental. 2009. Vol. 86, № 3–4. P. 159–165.

161. Weirong Zhao, Jiusong Dai, Feifei Liu, Jiaze Bao, Yan Wang, Yong Yang, Yanan Yang, Dongye Zhao. Photocatalytic oxidation of indoor toluene: Process risk analysis and influence of relative humidity, photocatalysts, and VUV irradiation // Science of The Total Environment. 2012. Vol. 438. P. 201–209.

162. O. Debono, F. Thevenet, P. Gravejat, V. Hequet, C. Raillard, L. Lecoq, N. Locoge. Toluene photocatalytic oxidation at ppbv levels: Kinetic investigation and carbon balance determination // Applied Catalysis B: Environmental. 2011. Vol. 106, № 3–4. P. 600–608.

163. Natalia Quici, María L. Vera, Hyeok Choi, Gianluca Li Puma, Dionysios D. Dionysiou, Marta I. Litter, Hugo Destaillats. Effect of key parameters on the photocatalytic oxidation of toluene at low concentrations in air under 254+185nm UV irradiation // Applied Catalysis B: Environmental. 2010. Vol. 95, № 3–4. P. 312–319.

164. Jeong J., Sekiguchi K., Sakamoto K. Photochemical and photocatalytic degradation of gaseous toluene using short-wavelength UV irradiation with TiO2 catalyst: comparison of three UV sources // Chemosphere. 2004. Vol. 57, № 7. P. 663–671.

165. Hao Yuan, He Peng, Jie Guan, Yong Liu, Jue Dai, Ruijing Su, Zhanhu Guo, Yun Chen, Qian Hu, Bingnan Yuan, Hongcheng Wu, Dan Kilula and Ilwoo Seok. Photodegradation of Gaseous Toluene by Vacuum Ultraviolet Light: Performance and Mechanism // Eng. Sci. 2020.

166. Weirong Zhao, Yong Yang, Rui Hao, Feifei Liu, Yan Wang, Min Tan, Jing Tang, Daqing Ren, Dongye Zhao. Synthesis of mesoporous β-Ga2O3 nanorods using PEG as template: Preparation, characterization and photocatalytic properties // Journal of Hazardous Materials. 2011. Vol. 192, № 3. P. 1548–1554.

167. Zhenmin Xu, Wei Chai, Jiazhen Cao, Fengjiao Huang, Tong Tong, Suyuan Dong, Qianyu Qiao, Liyi Shi, Hexing Li, Xufang Qian, Zhenfeng Bian.

Controlling the Gas–Water Interface to Enhance Photocatalytic Degradation of Volatile Organic Compounds // ACS EST Eng. 2021. Vol. 1, № 7. P. 1140–1148.

168. Vincenzo Augugliaro, Salvatore Coluccia, Vittorio Loddo, Leonardo Marchese, Gianmario Martra, Leonardo Palmisano, Mario Schiavello. Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on anatase TiO2 catalyst: mechanistic aspects and FT-IR investigation // Applied Catalysis B: Environmental. 1999. Vol. 20, № 1. P. 15–27.

169. Dhada I., Sharma M., Nagar P. K. Quantification and human health risk assessment of by-products of photo catalytic oxidation of ethylbenzene, xylene and toluene in indoor air of analytical laboratories // Journal of Hazardous Materials. 2016. Vol. 316. P. 1–10.

170. Jan Gunschera, Doreen Markewitz, Birger Bansen, Tunga Salthammer, Hui Ding. Portable photocatalytic air cleaners: efficiencies and by-product generation // Environ Sci Pollut Res. 2016. Vol. 23, № 8. P. 7482–7493.

171. Ginestet A., Pugnet D., Rowley J., Bull K., Yeomans H. Development of a new photocatalytic oxidation air filter for aircraft cabin // Indoor Air. 2005. Vol. 15, № 5. P. 326–334.

172. Jo W.-K., Yang C.-H. Feasibility of a tandem photocatalytic oxidation–adsorption system for removal of monoaromatic compounds at concentrations in the sub-ppm-range // Chemosphere. 2009. Vol. 77, № 2. P. 236–241.

173. Dhada I., Nagar P. K., Sharma M. Photo-catalytic oxidation of individual and mixture of benzene, toluene and p-xylene // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2016. Vol. 13, № 1. P. 39–46.

174. Zhuang Wang, Asad Mahmood, Xiaofeng Xie, Xiao Wang, Hanxun Qiu, Jing Sun. Surface adsorption configurations of H3PO4 modified TiO2 and its influence on the photodegradation intermediates of gaseous o-xylene // Chemical Engineering Journal. 2020. Vol. 393. P. 124723.

175. Julien Morin, Adrien Gandolfo, Brice Temime-Roussel, Gregory Brochard, Virginie Bergé, Sasho Gligorovski, Henri Wortham. Key parameters influencing the uptake of m-xylene on photocatalytic paints // Building and Environment. 2020. Vol. 179. P. 106979.

176. Hay, S. O., Obee, T., Luo, Z., Jiang, T., Meng, Y., He, J., Murphy, S. C., & Suib, S. The Viability of Photocatalysis for Air Purification // Molecules. 2015. Vol. 20, № 1. P. 1319–1356.

177. U.S. Environmental Protection Agency. Guidelines for the Health Risk Assessment of Chemical Mixtures Published on September 24, 1986, Federal Register 51(185):34014-34025. Washington, DC. Available online: https://www.epa.gov/sites/default/files/2014-11/documents/chem_mix_1986.pdf

178. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Division of Toxicology, Framework for Assessing Health Impacts of Multiple Chemicals and Other Stressors (Update) February 2018 Available online: https://www.atsdr.cdc.gov/interaction-profiles/media/pdfs/ipga.pdf

179. U.S. EPA. Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part F, Supplemental Guidance for Inhalation Risk Assessment); Office of Superfund Remediation and Technology Innovation Environmental Protection Agency: Washington, DC, USA, 2009; Volume I, pp. 1–68.

Available online: https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/partf_200901_final.pdf

180. Smaiyl M., Tulebekov Y., Nurpeisov N., Satybaldiyev B., Snow D. D., Uralbekov B. Human Health Risk Assessment of the Photocatalytic Oxidation of BTEX over TiO2/Volcanic Glass // Molecules. 2023. Vol. 28, № 24. P. 8119.

181. Jinhan Mo; Yinping Zhang; Qiujian Xu; Jennifer Joaquin Lamson; Rongyi Zhao. Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review // Atmospheric Environment. 2009. Vol. 43, № 14. P. 2229–2246.

182. U.S. EPA. Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part F, Supplemental Guidance for Inhalation Risk Assessment); Office of Superfund Remediation and Technology Innovation Environmental Protection Agency: Washington, DC, USA, 2009; Volume I, pp. 1–68. Available online: https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/partf_200901_final.pdf (accessed on 23 May 2025). 2025.

183. Madi Smaiyl, Bagdat Satybaldiyev, Fariborz Haghighat, Alireza Haghighat Mamaghani, Bolat Uralbekov. Photocatalytic oxidation of VOCs: Assessing health risks and mitigation strategies for safer indoor air environment // Journal of Hazardous Materials Advances. 2026. Vol. 21. P. 101024.

184. Quickly find chemical information. Available online: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov.

185. Sun, S., Bao, J., Gao, C., & Ding, J. Photocatalytic degradation of gaseous o-xylene over M-TiO2 (M= Ag, Fe, Cu, Co) in different humidity levels under visible-light irradiation: activity and kinetic study //Rare Metals. – 2011. – Vol. 30. – №. Suppl 1. – P. 147-152.

186. Yang, S., Yu, J., Lu, G., Song, G., Shi, G., Wang, Y., ... & Sun, J. Effect of NH2-functionalization of MIL-125 on photocatalytic degradation of o-xylene and acetaldehyde // Chemical Engineering Journal. 2024. Vol. 498. P. 155251.

187. Fu, S., Zheng, Y., Zhou, X., Ni, Z., & Xia, S. Visible light promoted degradation of gaseous volatile organic compounds catalyzed by Au supported layered double hydroxides: Influencing factors, kinetics and mechanism // Journal of Hazardous Materials. Elsevier BV, 2019. Vol. 363. P. 41–54.

188. Ahmed, G., Hanif, M., Khan, A. J., Zhao, L., Zhang, J., & Liu, Z. ZnO flowers and graphene oxide hybridization for efficient photocatalytic degradation of o-xylene in water // Materials Chemistry and Physics. 2018. Vol. 212. P. 479–489.

189. Izumi I., Fan F.-R. F., Bard A. J. Heterogeneous photocatalytic decomposition of benzoic acid and adipic acid on platinized titanium dioxide powder. The photo-Kolbe decarboxylative route to the breakdown of the benzene ring and to the production of butane // J. Phys. Chem. 1981. Vol. 85, № 3. P. 218–223.

190. Peralta, M. A., Sooknoi, T., Danuthai, T., & Resasco, D. E. Deoxygenation of benzaldehyde over CsNaX zeolites // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2009. Vol. 312, № 1–2. P. 78–86.

191. Ausavasukhi A., Sooknoi T., Resasco D. E. Catalytic deoxygenation of benzaldehyde over gallium-modified ZSM-5 zeolite // Journal of Catalysis. 2009. Vol. 268, № 1. P. 68–78.

192. Sampath A., Chang S. A., Flaherty D. W. Catalytic Hydrogen Transfer and Decarbonylation of Aromatic Aldehydes on Ru and Ru Phosphide Model Catalysts // J. Phys. Chem. C. 2018. Vol. 122, № 41. P. 23600–23609.

193. Sataeva, S., Yermukhanova, Urazova, Mendygaliyeva, & Sabitov B. OBTAINING BENZENE BY PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF TOLUENE // Journal of Physical and Chemical Sciences,. 2026. № 2. P.302–314.

194. CRC Handbook of Chemistry and Physics. David R. Lide https://webdelprofesor.ula.ve/ciencias/isolda/libros/handbook.pdf.

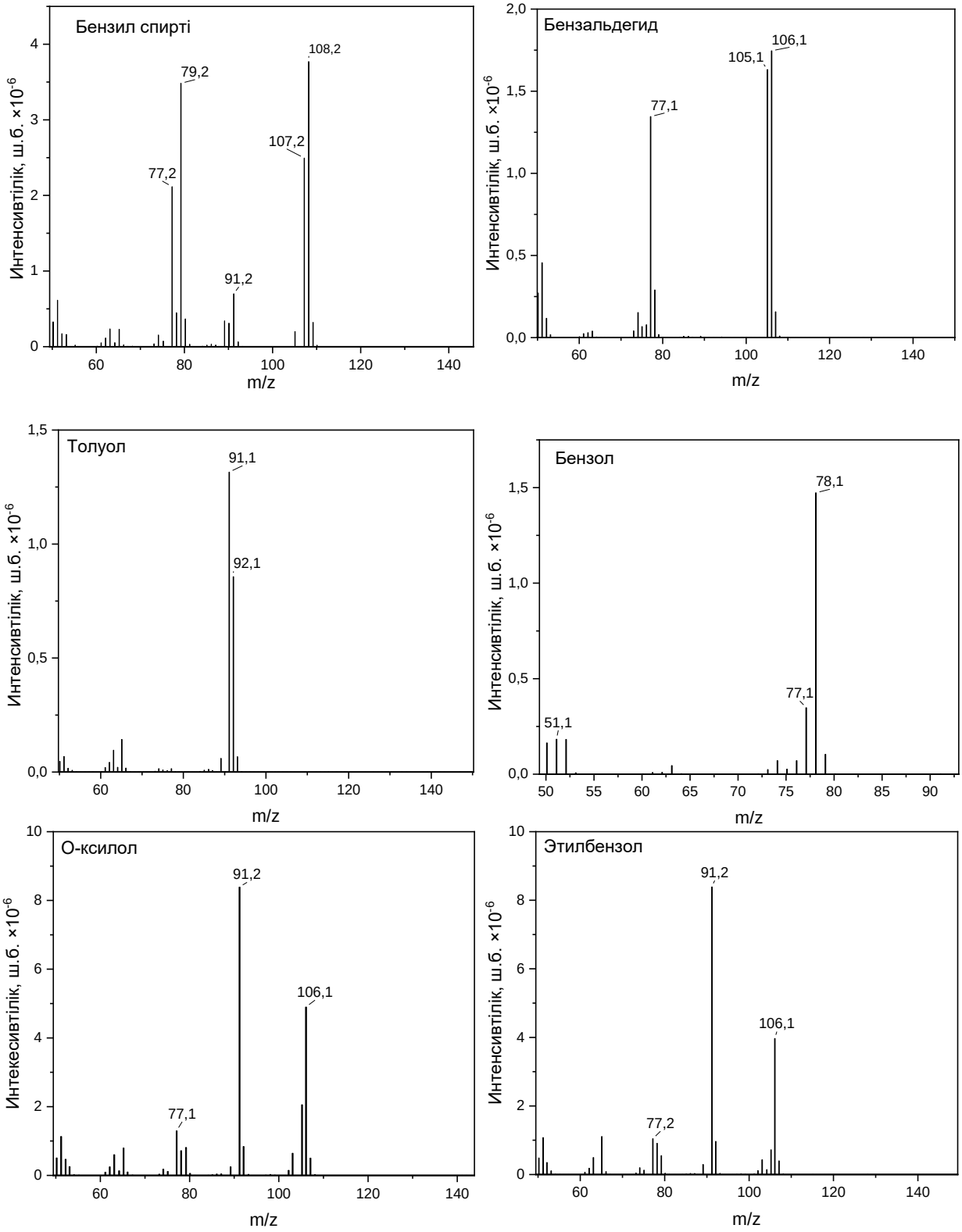
195. Parungo F. P., Lodge J. P. Molecular Structure and Ice Nucleation of Some Organics // J. Atmos. Sci. 1965. Vol. 22, № 3. P. 309–313.

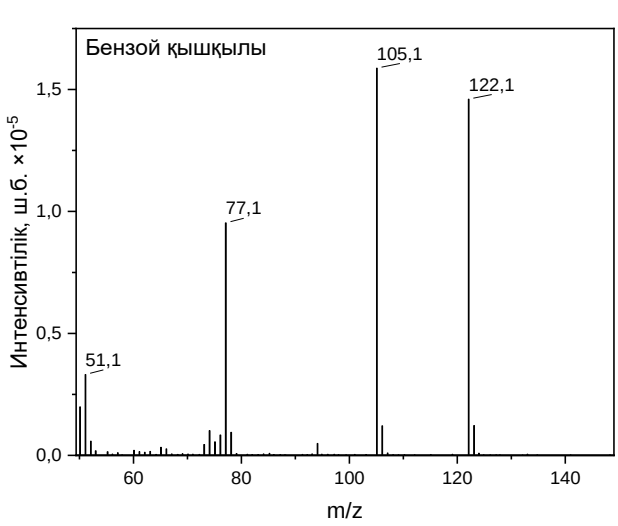
196. Obee, T.N.; Hay, S.O. The estimation of photocatalytic rate constraints based on molecular structure: Extending to multi-component systems. J. Adv. Oxid. Technol. 1999. P. 4, 147–152.

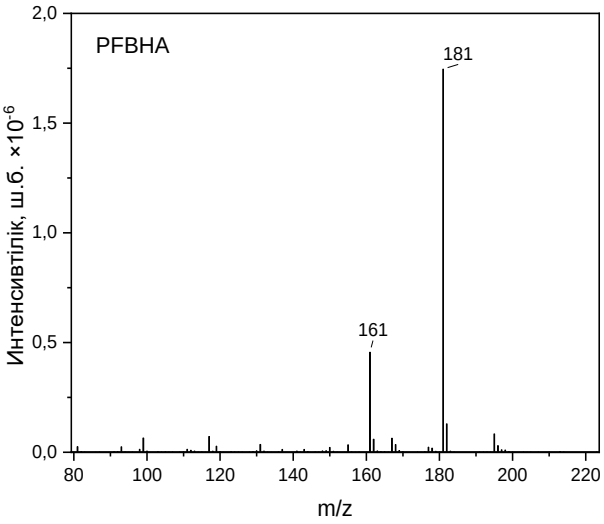
197. Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I Human Health Evaluation Manual (Part A), available online: https://semspub.epa.gov/work/HQ/191.pdf.

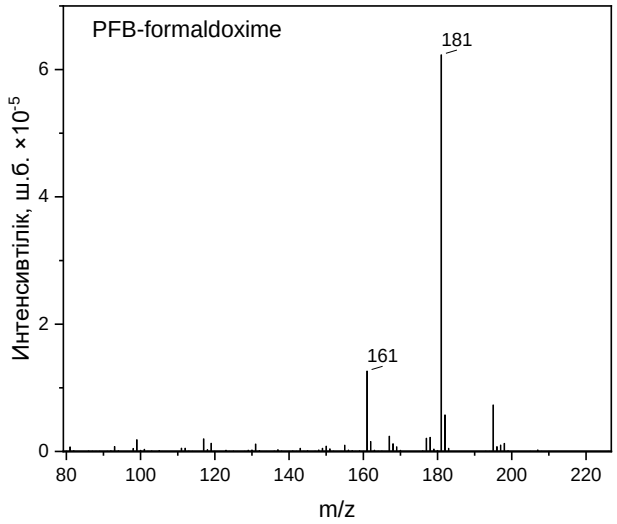
ҚОСЫМША А

Қосылыстардың масс спектрограммалары




Бензой қышқылы
105,1
122,1
77,1
51,1
Интенсивтілік, ш.б. ×10-5
m/z


PFBHA
181
161
Интенсивтілік, ш.б. ×10-6
m/z

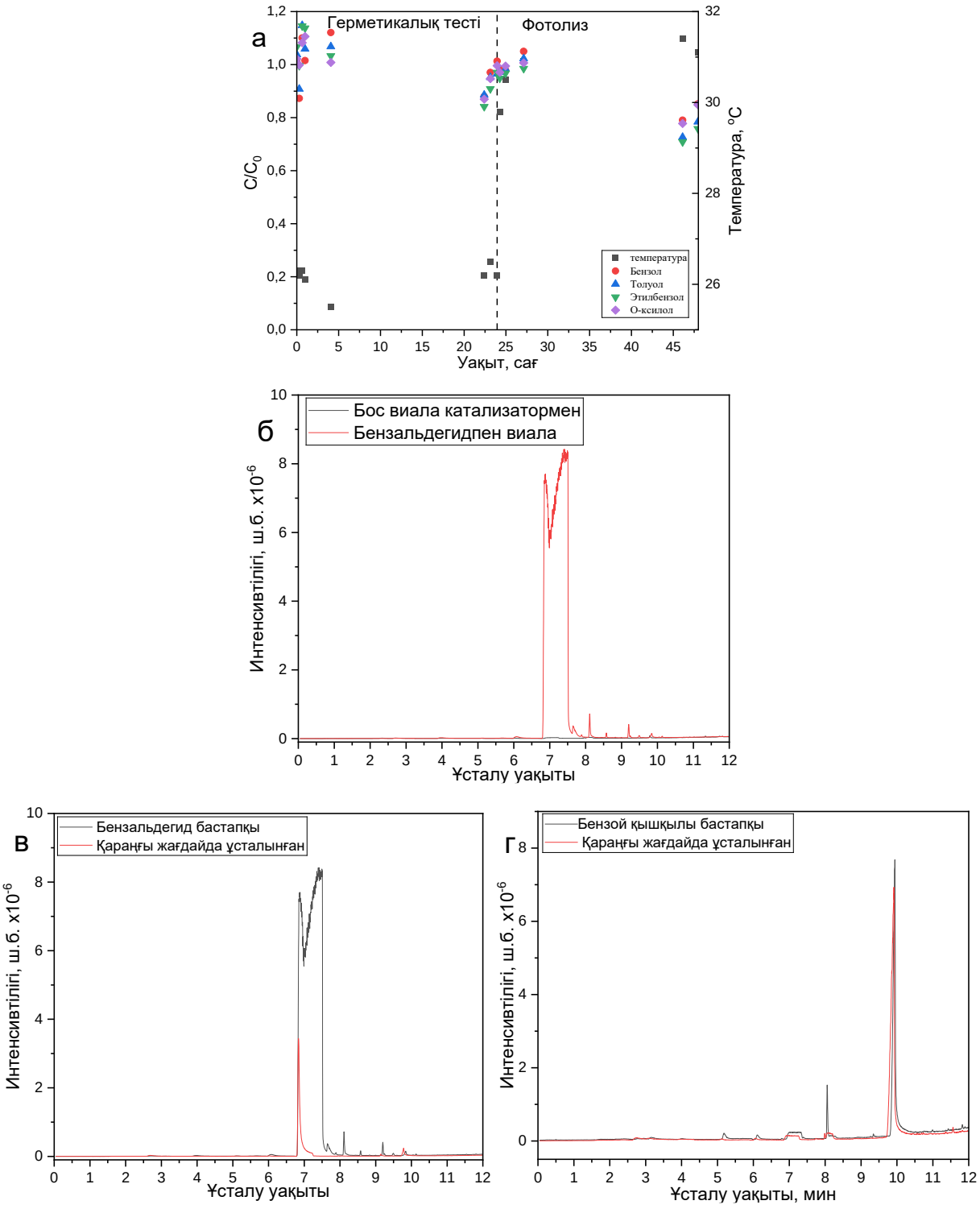

PFB-formaldoxime
181
161
Интенсивтілік, ш.б. ×10-5
m/z

ҚОСЫМША Б

1-кесте. Формальдегидтің ҰОҚ тотықтыру кезінде түзілуі

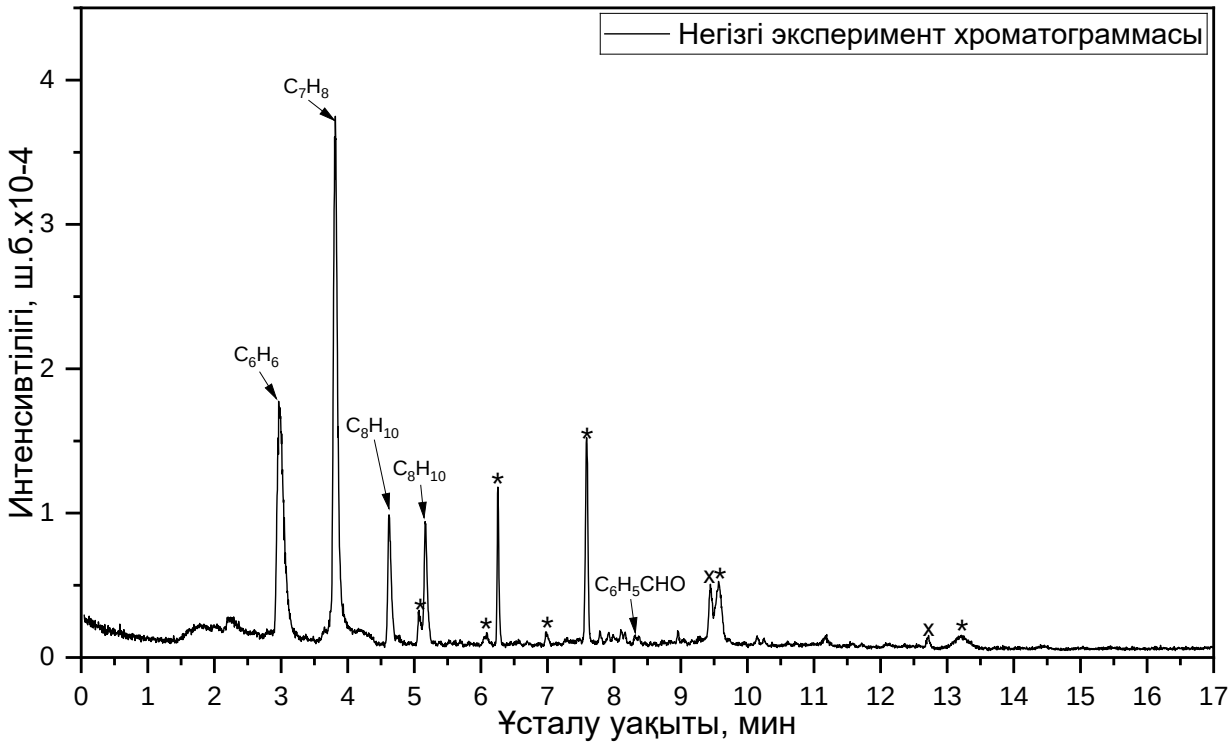
ҰОҚ бастапқы концентрациясы, ppmv	Тотықтыру уақыты	PFB-Folmaldoxime концентрациясы, ppmv
Толуол 1000	2 сағат	0,61
Толуол 1000	0,5 сағат	0,72
Бензол, 1000	2 сағат	0,66
Бензол, 1000	1 сағат	0,56
Бензол, 1000	2 сағат	0,3
Бензальдегид, 1000	2 сағат	2,558
Бензальдегид, 1000	2 сағат	2,01
Бензой қышқылы	6 сағат	0,127
Бензой қышқылы	20 сағат	0,095
ҰОҚ, 1000 ppmv	Тотықтыру уақыты	PFB-Folmaldoxime ppmv
Бензол	0,5 сағат	1,77
Бензол	0,5 сағат	2,23
Бензол	1 сағат	1,38
Бензол	1 сағат	1,67
Бензалдегид	0,5 сағат	2,41
Бензалдегид	0,5 сағат	2,29
Бензалдегид	1 сағат	3,24
Бензалдегид	1 сағат	3,58
Толуол	0,5 сағат	0,61
Толуол	0,5 сағат	0,55
Толуол	1 сағат	1,23
Толуол	1 сағат	1,9
Бензил спирті	1 сағат	1,51
Бензил спирті	1 сағат	3,68

ҚОСЫМША В



1-сурет. а — БТЭК газ қоспасының фотокаталитикалық тотығуы экспериментін жүргізуге арналған жүйенің герметикалығын және фотолиздің әсерін тексеру; б — катализатор отырғызылған виаланың фондық хроматограммасы және бензальдегид енгізілген виаланың хроматограммасы; в — бензальдегидтің бастапқы және қараңғы жағдайда ұсталғаннан кейінгі

хроматограммалары; г — бензой қышқылының бастапқы және қараңғы жағдайда ұсталғаннан кейінгі хроматограммалары.



2-сурет. БТЭК газ қоспасының фотокаталитикалық тотығуы экспериментіне тән типтік хроматограмма. * — негізгі масс-фрагменті 73 m/z-ке сәйкес келетін фондық қосылыс (силикон негізіндегі қосылыс болуы мүмкін); х — идентификацияланбаған шыңдар.