

БЕЗОПАСНОСТЬ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ЧЕЛОВЕКА SAFETY OF HUMAN ACTIVITY



УДК 620.179.17-715.6

DOI 10.12737/19698

Метод мониторинга процесса каталитической очистки сточных вод по параметрам акустической эмиссии*

В. Л. Гапонов¹, Д. М. Кузнецов^{2**}^{1,2}Донской государственной технической университет, г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация

Monitoring technique for catalytic waste treatment by acoustic emission parameters***

V. L. Gaponov¹, D. M. Kuznetsov^{2**}^{1,2}Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russian Federation

Целью данной работы является исследование вопросов определения концентрации пероксида водорода. Задача — оценка метрологических аспектов реакции разложения пероксида водорода. Наряду с традиционным перманганатометрическим (аналитическим) способом определения концентрации пероксида водорода рассмотрен достаточно новый метод — акустической эмиссии. Представлена новая методология решения поставленной задачи, разработанная авторами. В ходе исследования установлено, что реакция каталитического разложения пероксида водорода характеризуется ярко выраженным переходным процессом на начальном этапе. Далее суммарное число импульсов равномерно увеличивается, а затем концентрация пероксида водорода постепенно снижается. Предложенный метод мониторинга по параметрам акустической эмиссии демонстрирует высокую информативность и чувствительность. Установлено, что разброс экспериментальных значений, полученных двумя методами, идентичен — 5–6 % от измеренной величины.

Ключевые слова: каталитическая очистка, пероксид водорода, катализатор, разложение пероксида водорода, перманганатометрический способ, метод акустической эмиссии

The work objective is to study issues of determining the hydrogen peroxide concentration. The task is to evaluate metrological aspects of the hydrogen peroxide decomposition. Alongside with a standard permanganatometric (analytical) method of determining the hydrogen peroxide concentration, a fairly new technique of the acoustic emission is considered. A new methodology of the problem solution developed by the authors is presented. The study has found that the hydrogen peroxide catalytic decomposition reaction is characterized by a strongly marked transient process at the initial stage. Further, the total number of pulses uniformly increases, and then the hydrogen peroxide concentration gradually decreases. The proposed method of monitoring the acoustic emission parameters shows high informativity and sensitivity. It is found that the spread in the experimental values obtained by the two methods is identical – 5 - 6% of the measured value.

Keywords: catalytic treatment, hydrogen peroxide, catalyst, decomposition of hydrogen peroxide, permanganatometric method, method of acoustic emission.

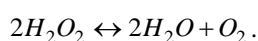
Введение. В настоящее время чрезвычайно актуальной задачей является снижение концентрации вредных веществ в сточных водах [1, 2]. Одним из наиболее эффективных методов признана каталитическая очистка. Реакции каталитического окисления органических соединений практически необратимы и при наличии подходящих катализаторов позволяют преобразовать токсичные вещества в безвредные продукты: углекислый газ и воду. В качестве окислителя используют кислород, озон, пероксид водорода. Растворимость озона и кислорода в воде ограничена. Для ее увеличения применяют повышенное давление, и процесс проводят в автоклавах. Озон является более сильным окислителем, чем кислород. Однако широкому применению озона препятствует его химическая нестойкость. Необходимость получения озона непосредственно перед использованием требует применения специального оборудования —

*Работа выполнена в рамках инициативной НИР.

**E-mail: v.gaponov6591@yandex.ru, kuznetsovdm@mail.ru

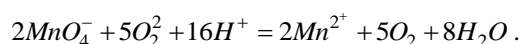
***The research is done within the frame of the independent R&D.

озонаторов, что в целом способствует удорожанию процесса очистки сточных вод. Кроме того, продуктами реакций могут быть озониды, относящиеся к веществам, опасным для здоровья человека. Существенно более высокий окислительный потенциал имеет гидроксид-радикал $\text{OH}\cdot$. Константа скорости реакции с радикалом $\text{OH}\cdot$ по крайней мере в миллион раз больше, чем с озоном, поэтому он оказывается фактически универсальным окислителем для многих веществ. Радикалы $\text{OH}\cdot$ могут образовываться в процессе взаимодействия ионов переходных металлов с пероксидом водорода (процесс Фентона) [2]. Как отмечают авторы работы [1], указанные преимущества технологии очистки сточных вод с помощью пероксида водорода H_2O_2 обусловили постоянное увеличение масштабов его применения, что важно с точки зрения сохранения экологии. По различным оценкам, для охраны окружающей среды используется до 25 % производимого в мире пероксида водорода, и очевидно, что этот показатель будет расти. Окислительный эффект достигается за счет реакции разложения пероксида водорода:



Однако в обычных условиях скорость разложения пероксида водорода невелика, поэтому процесс проводится в присутствии катализатора [3]. Существуют многочисленные катализаторы разложения пероксида водорода, которые используются как в растворах, так и в твердом состоянии. В соответствии с этим катализ разложения пероксида водорода подразделяется на гомогенный и гетерогенный [1].

В работах, описывающих применение гетерогенных катализаторов, представлен механизм процесса, подобный гомогенному катализу [1]. Хотя на самом деле, по-видимому, имеет место гетерогенно-гомогенный радикальный механизм окисления, то есть инициирование процесса — образование гидроксид- и гидропероксид-радикалов происходит на поверхности твердого катализатора, а затем органические вещества окисляются в растворе. Отмеченные таким образом разногласия исследователей позволяют утверждать, что на данный момент отсутствуют достоверные сведения о строении промежуточных соединений рассматриваемой реакции. И несмотря на множество теоретических и экспериментальных исследований, в настоящее время невозможно сделать общие выводы, позволяющие заранее определить механизм реакций пероксида водорода. С целью дальнейшего изучения этого процесса авторы использовали наряду с традиционным перманганатометрическим (аналитическим) способом определения концентрации пероксида водорода [1–3] достаточно новый метод — акустической эмиссии [4–8]. Перманганатометрический метод определения пероксида водорода состоит в окислении его до свободного кислорода, т. е. здесь используются свойства пероксида водорода как восстановителя. Реакция протекает по уравнению



Как показано в работах [1–3], соединения железа, меди и марганца, церия, кобальта, серебра проявляют высокую активность. В данном случае в качестве катализатора использовалось порошкообразное серебро. В качестве носителей для катализаторов обычно используют оксид алюминия, оксид кремния, мезопористые угли и цеолиты, глины.

Методика проведения экспериментов

Перманганатометрический метод. Навеску пероксида водорода берут с таким расчетом, чтобы получить 100 мл приблизительно 0,1 Н раствора. Из уравнения реакции разложения пероксида водорода следует, что грамм-эквивалент пероксида водорода равен половине молекулярного веса — т. е. 17,01. Соответственно, 100 мл 0,1 Н раствора содержат 0,17 г H_2O_2 . Пергидроль содержит около 30 % H_2O_2 , поэтому для анализа нужно отвесить $\approx 0,6$ г препарата. Для навески используют аналитические весы с обычной точностью. Сначала взвешивают пустой бюкс, затем в него наливают около 0,5–0,6 мл пергидроля и снова взвешивают. После этого в бюкс наливают 15–20 мл воды, раствор количественно переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят дистиллированной водой до метки и содержимое колбы тщательно перемешивают.

Для определения концентрации пероксида водорода из мерной колбы отбирают пипеткой 20 или 25 мл раствора, переносят раствор в коническую колбу, добавляют к нему 10–15 мл разбавленной (1:4) серной кислоты и со-

держимое колбы титруют (без нагревания) рабочим раствором марганцевокислого калия до появления не исчезающего розового окрашивания. Титрование повторяют еще 1–2 раза. Как обычно, при вычислении принимают во внимание соответствующую часть навески, которая была взята для титрования.

Процентное содержание пероксида водорода вычисляют по формуле

$$\%H_2O_2 = \frac{N_{KMnO_4} \times V_{KMnO_4} \times \mathcal{E}_{H_2O_2}}{g \times 10},$$

где N_{KMnO_4} — нормальность раствора марганцевокислого калия; V_{KMnO_4} — объем раствора марганцевокислого калия, затраченного на титрование, мл; $\mathcal{E}_{H_2O_2}$ — грамм-эквивалент пероксида водорода; g — навеска, г.

Метод акустической эмиссии (АЭ). Из [4–8] известно, что в процессе образования в жидкости газовой фазы схлопывание газовых пузырьков вызывает волны акустической эмиссии. При образовании микроскопического пузырька газа в жидкости происходят процессы разрежения и уплотнения среды, а следовательно, образуются волны напряжения. В случае образования единичного микроскопического пузырька возбуждаемая единичная акустическая волна имеет настолько слабую энергию, что вследствие процессов затухания в жидкой среде ее энергия практически не доходит до поверхности. Но в случае развития процесса и образования достаточно большого количества пузырьков акустический сигнал усиливается, что следует из известных формул акустических расчетов [4–6].

Методика регистрации акустических сигналов подробно описана в ряде работ [5–11]. Индуцируемые сигналы АЭ в процессе разложения пероксида водорода твердотельным катализатором изучались с помощью акустико-эмиссионного комплекса *A-Line 32*. Этот комплекс представляет собой многоканальную систему регистрации АЭ-событий и позволяет проводить параллельно до 8 экспериментов. Частотный диапазон используемых пьезодатчиков составляет 100–500 кГц.

Для усиления индуцируемого АЭ-сигнала выбирают емкость конической формы. В нее заливают 100 мл 10-процентного раствора пероксида водорода. Катализатор (компактный образец серебра) располагают на дне емкости. Для обеспечения сходимости метода эксперимент повторяют несколько раз (1–8), используя один и тот же компактный образец катализатора. Продолжительность каждого эксперимента — 60 мин.

Изучаются следующие параметры АЭ [6].

Активность АЭ N_{Σ} [имп./с] — производная по времени суммарного счета АЭ. Диапазон изменения $0 \dots 10^{15}$ имп./с. Отчетливо коррелирует с количеством генерируемых в единицу времени газовых пузырьков.

Суммарный счет АЭ N [имп.] — число зарегистрированных превышений импульсами АЭ установленного уровня дискриминации (ограничения). Отчетливо коррелирует с суммарным количеством генерируемых в единицу времени газовых пузырьков.

В качестве дополнительных параметров АЭ (также дающих информацию о размерах газовых пузырьков) использовали следующие.

Энергия электрического сигнала АЭ E_c [Дж] — измеренная площадь под огибающей электрического сигнала АЭ. Диапазон изменения $10^{-9} \dots 10^{-5}$ Дж. Отчетливо коррелирует с размером газовых пузырьков.

Выбросы АЭ [имп.] — количество осцилляций, превышающих установленный уровень дискриминации в период нахождения огибающей электрического импульса АЭ над порогом ограничения. Отчетливо коррелирует с количеством генерируемых в единицу времени газовых пузырьков.

Анализ полученных результатов. Рассмотрим некоторые полученные данные типичных акустограмм каталитического процесса разложения пероксида водорода (рис. 1).

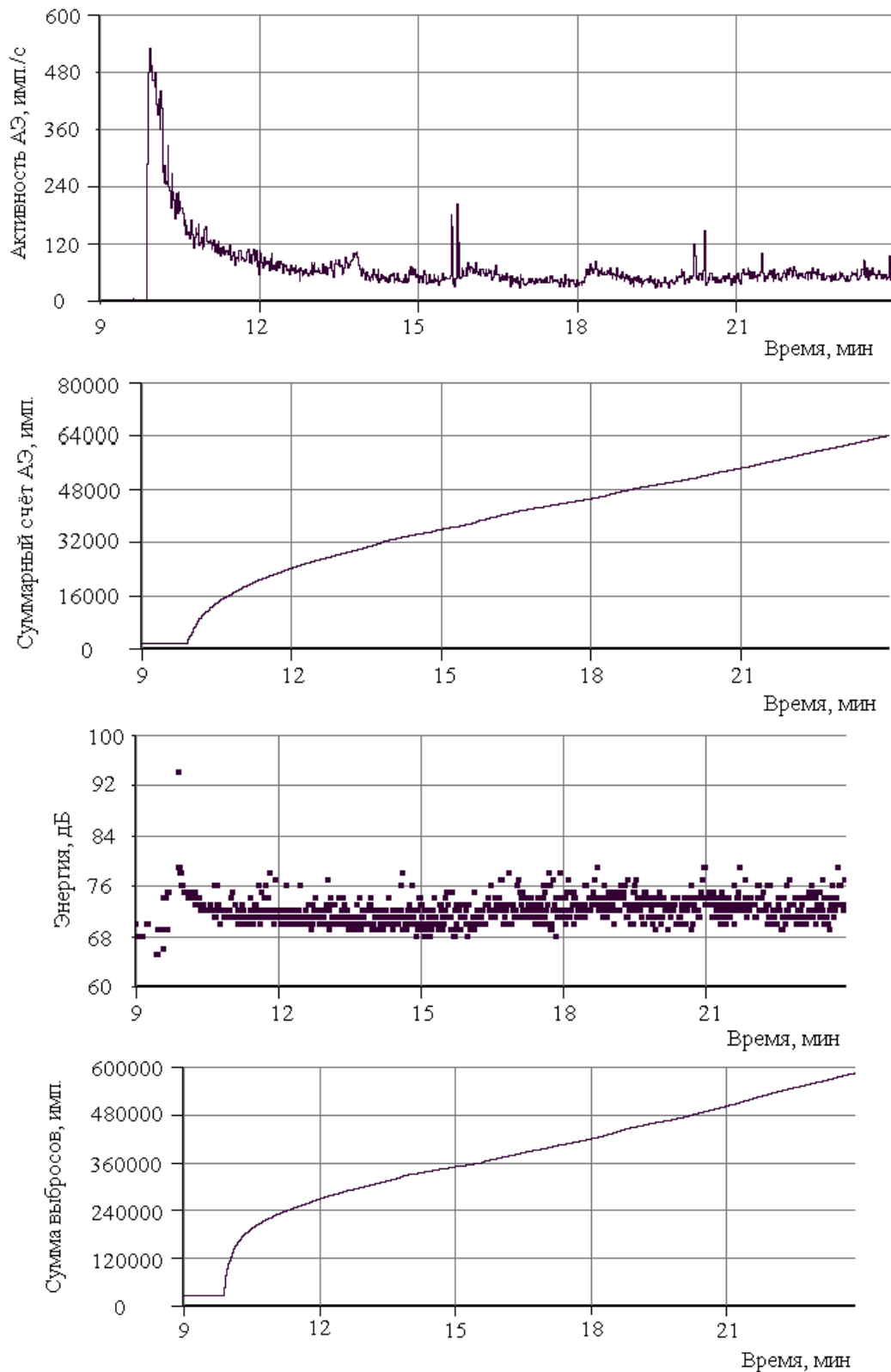


Рис. 1. Экспериментальные данные по изменению некоторых параметров АЭ при разложении пероксида водорода (катализатор — серебро)

Из представленных данных видно, что после некоторого переходного периода (в среднем 5–15 минут) процесс образования газовых пузырьков стабилизируется и суммарное число импульсов равномерно увеличивается. Причем это явление наблюдается в каждом проведенном эксперименте. В то же время от эксперимента к эксперименту увеличивается скорость повышения суммарного счета (рис. 2).

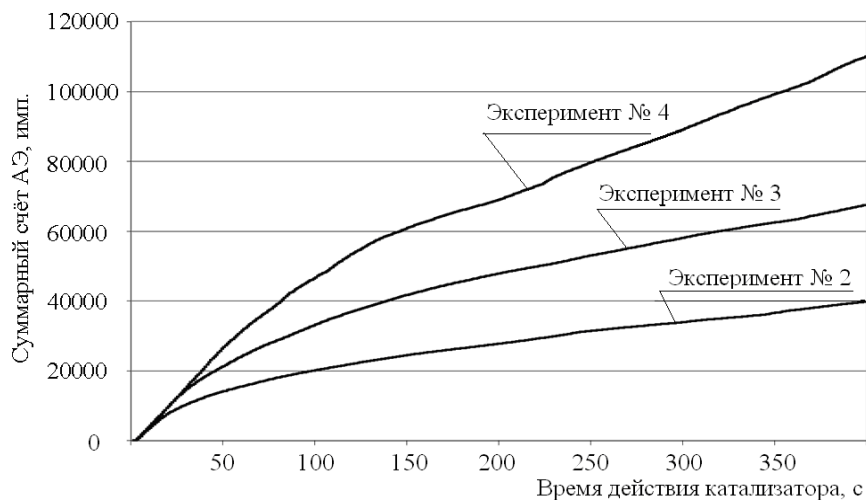


Рис. 2. Динамика изменения суммарного счета импульсов АЭ ряда проведенных экспериментов

Это, в свою очередь, свидетельствует об увеличении активности катализатора, объясняемом следующим образом. Известно, что скорость гетерогенного катализа лимитируется реакцией между адсорбированными молекулами. В то же время преимущественная адсорбция на поверхности катализаторов происходит на тех атомах, которые расположены на пиках, трещинах и в других местах нарушения кристаллической однородности поверхности. Поскольку используется один и тот же образец катализатора, рост активности может быть обусловлен только изменением структуры катализатора (что наблюдается визуально) и постепенным увеличением его поверхности в результате образования промежуточных соединений. В итоге компактный образец катализатора постепенно превращается в порошок (табл. 1).

Таблица 1

Изменение суммы импульсов АЭ по экспериментам

№ эксперимента	Сумма импульсов АЭ N_{Σ} , имп.	
	0–4 мин	4–8 мин
1	7960	3490
2	31132	12028
3	52476	23585
4	78420	50708

Увеличение активности катализатора приводит к увеличению активности импульсов АЭ. Причем это наблюдается как в отношении среднего значения $N_{\text{сред}}$, так и $N_{\text{макс}}$ и $N_{\text{мин}}$ (табл. 2).

Таблица 2

Изменение активности импульсов АЭ по экспериментам

№ эксперимента	Активность АЭ N , имп./с (4–8 мин.), значение		
	Максимальное ($N_{\text{макс.}}$)	Минимальное ($N_{\text{мин.}}$)	Среднее ($N_{\text{сред.}}$)
1	43	5	14,54
2	205	30	50,11
3	137	63	98,27
4	250	144	201,45

Следует указать, что активность АЭ может расти и в случае образования более крупных по размеру газовых пузырьков. При этом должно наблюдаться и увеличение энергии АЭ, поскольку энергия единичного схлопывания также возрастает. Однако мы не наблюдали существенного изменения энергии АЭ (на рис. 3 видно, что энергия АЭ меняется в узком диапазоне 70–76 дБ), следовательно, размеры образующихся газовых пузырьков остаются постоянными в ходе всего каталитического процесса разложения пероксида водорода.

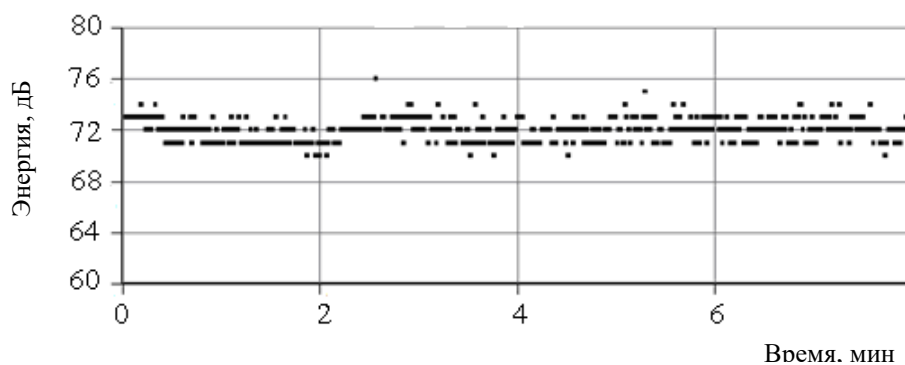


Рис. 3. Экспериментальные данные по наблюдению за изменением энергии сигналов АЭ

Визуальное наблюдение также подтверждает факт: в ходе процесса размеры образующихся газовых пузырьков остаются примерно постоянными.

Таким образом, параметры АЭ свидетельствуют об увеличении количества газовых пузырьков, а не их размера, следовательно, можно говорить об интенсификации образования кислорода за счет увеличения поверхности контакта катализатора и пероксида водорода. Этот процесс не может продолжаться бесконечно, поскольку количество используемого катализатора (10 мг Ag) неизменно. Рост поверхности катализатора имеет какое-то насыщение. И при проведении 4–5-го эксперимента разложения пероксида водорода с использованием одного и того же образца катализатора мы достигаем этого насыщения. При дальнейшем использовании этого катализатора не наблюдается изменения кривой наклона суммарного числа импульсов. Постоянство кривой наклона суммы импульсов свидетельствует помимо прочего о сходимости и воспроизводимости метода АЭ для изучения гетерогенных химических процессов в жидкости.

Поскольку реакция каталитического разложения пероксида водорода характеризуется ярко выраженным переходным процессом на начальном этапе, основной акцент при изучении метрологических аспектов данной реакции сделан на том временном отрезке, когда наблюдался установившийся процесс. Продолжительность переходного процесса, оцениваемого по параметрам «количество осцилляций», «время нарастания акустического сигнала» и «длительность акустического сигнала», составляет, как было указано выше, 5–15 мин.

С течением времени концентрация пероксида водорода будет постепенно снижаться, однако, если рассматривать относительно небольшой интервал времени (порядка 40–100 мин), концентрацию условно можно принять постоянной. Рассмотрим в этом случае, как варьируются параметры титрования при использовании перманганометрического способа определения концентрации пероксида водорода. В этот же период активность сигналов АЭ менялась следующим образом (табл. 3). В качестве меры рассеяния экспериментальных результатов обычно используется среднее квадратическое (стандартное отклонение или квадрат этого значения — величина дисперсии [12].

Таблица 3

Сравнение данных перманганометрического метода и метода акустической эмиссии

Параметры	Концентрация H_2O_2 согласно перманганометрическому методу, %	Активность АЭ, имп./с
Диапазон регистрируемых значений	4,672–5,885	398–516
Минимальное значение	4,672	398
Максимальное значение	5,885	516
Стандартное отклонение	0,3219	26,44012
% величины стандартного отклонения к среднему значению	6,1	5,89

При рассмотрении разброса полученных экспериментальных значений мы видим, что дисперсия показателей объема раствора марганцевокислого калия, затраченного на титрование, составляет до 5–6 % от измеренной величины. Такие же данные наблюдаются и по активности сигналов АЭ. Активность АЭ обусловлена выделением газообразного кислорода с поверхности катализатора, схлопыванием и образованием газовых пузырьков и, как следствие, индукированием волн напряжения в жидкости. В описанном выше случае, а также в случаях выделения растворенных газов из жидкости образование акустических сигналов обусловлено не только разрушением газовых пузырьков на поверхности жидкости. Источником акустических колебаний в жидкости является любое колеблющееся тело (пузырек), выведенное из устойчивого состояния какой-либо внешней силой. Движение пузырьков газа к поверхности вовлекает в колебательный процесс частицы жидкости, которые смещаются относительно своего положения равновесия, пере-

ходя в состояние периодического уплотнения и разряжения. В силу упругости среды этот процесс в виде волны последовательно распространяется на смежные частицы. Малый размер пузырьков, а также наличие жесткой физической связи между длиной волны и размером источника колебаний обуславливают следующий факт. Движение пузырьков также приводит к генерации ультразвуковых волн, регистрируемых пьезодатчиком. Высокая активность АЭ (до 50–100 имп./с) связана с массовым образованием газовых пузырьков при установившемся режиме (после 40 мин. от начала эксперимента). Это наблюдается визуально, причем ничтожное изменение концентрации пероксида водорода за интервал времени, равный 1 секунде. В то же время количество регистрируемых за этот же интервал импульсов АЭ (до 50–100 имп./с) свидетельствует о высокой потенциальной чувствительности метода АЭ.

Выводы. Предлагаемый метод мониторинга процесса каталитической очистки сточных вод по параметрам акустической эмиссии демонстрирует высокую информативность и чувствительность. При этом выявляется сравнительно незначительная случайная погрешность в рамках одного эксперимента. Установлено, что дисперсия значений активности АЭ составляет один порядок величин с используемым традиционным перманганатометрическим методом и достигает 5–6 % от измеренной величины. В дальнейшем необходимо выявить систематические методические погрешности при акустическом мониторинге гетерогенных химических реакций, проводимых даже в рамках одной лаборатории с применением одних и тех же инструментальных средств, а также обеспечить воспроизводимость предлагаемого метода для его использования в количественном химическом анализе.

Библиографический список

1. Каталитический распад пероксида водорода в присутствии оксо-пероксо соединений молибдена / Р. А. Смолин [и др.] // Вестник Казан. технологич. ун-та. — 2011. — № 15. — С. 57–61.
 2. Centi, G. Catalytic wet oxidation with H₂O₂ of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts / G. Centi, S. Perathoner, T. Torre // *Catalysis Today*. — 2000. — Vol. 55, iss. 1/2. — P. 61–69.
 3. Шамб, У. Перекись водорода / У. Шамб, Ч. Сеттерфилд, Р. Вентворс ; под ред. А. И. Горбанева. — Москва : Изд-во иностранной литературы, 1958. — 580 с.
 4. Builo, S. I. Acoustic Emission Testing and Diagnostics of the Kinetics of Physicochemical Processes in Liquid Media / S. I. Builo, D. M. Kuznetsov // *Russian Journal of Nondestructive Testing*. — 2010. — Vol. 46, № 9. — P. 686–691.
 5. Гапонов, В. Л. Исследование физико-химических процессов в жидкости акустико-эмиссионным методом / В. Л. Гапонов, Д. М. Кузнецов ; Дон. гос. техн. ун-т. — Ростов-на-Дону, 2011. — 88 с. — Деп. в ВИНТИ 24.03.11, № 139-B2011.
 6. Kuznetsov, D. M. Correlation Evaluation of the Acoustic Emission's Method the Tool of Exo Solvation Kinetik's Research / D. M. Kuznetsov, S. I. Builo, J. A. Ibragimova // *Chemical Technology*. — 2011. — Vol. 6, iss. 2. — P. 112–113.
 7. Acoustic-Emission Testing and Diagnostics of the Dissolution Kinetics of Crystalline Component / S. I. Builo [et al.] // *Russian Journal of Nondestructive Testing* // 2012. — Vol. 48, № 10. — P. 53–56.
 8. Builo, S. I. Acoustic Emission Testing of Capillary Liquid Flows in Porous Media / S. I. Builo, D. M. Kuznetsov, V. L. Gaponov // *Russian Journal of Nondestructive Testing*. — 2014. — Vol. 50, № 7. — P. 19–23.
 9. Гапонов, В. Л. Теоретические и экспериментальные исследования процесса импрегнирования гибких пористых материалов в жидкофазной среде / В. Л. Гапонов, Д. М. Кузнецов, В. В. Трепачев ; Дон. гос. техн. ун-т. — Ростов-на-Дону, 2012. — 55 с. — Деп в ВИНТИ 23.3.12, № 134-B2012.
 10. Гапонов, В. Л. Акустическая эмиссия как инструмент изучения кинетики химических реакций в жидкой среде / В. Л. Гапонов, Д. М. Кузнецов ; Дон. гос. техн. ун-т. — Ростов-на-Дону, 2013. — 74 с. — Деп. в ВИНТИ 27.09.13, № 278-B2013.
 11. Builo, S. I. Acoustic Emission Diagnostics of the Kinetics of Physicochemical Processes in Liquid and Solid Media / S. I. Builo, D. M. Kuznetsov, V. L. Gaponov // *Advanced Materials. Studies and Applications* / Ed. I. A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, S. Theerakulpisut. — New York : Nova Science Publishers, 2015. — Chapter 13. — P. 193–208.
 12. Дворкин, В. И. Метрология обеспечения качества количественного химического анализа / В. И. Дворкин. — Москва : Химия, 2001. — 263 с.
- Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by okso-perokso molybdenum compounds.

References

1. Smolin, R.A., et al. Kataliticheskiy raspad peroksida vodoroda v prisutstvii okso-perokso soedineniy molibdena. [Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by okso-perokso molybdenum compounds.] *Herald of Kazan Technological University*, 2011, no. 15, pp. 57–61 (in Russian).

2. Centi, G., Perathoner, S., Torre, T. Catalytic wet oxidation with H₂O₂ of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts. *Catalysis Today*, 2000, vol. 55, iss. 1/2, pp. 61–69.
3. Shamb, U., Setterfield, Ch., Wentvors, R. Perekis' vodoroda. [Hydrogen peroxide.], Gorbanev, A.I., ed. Moscow: Izd-vo inostrannoy literatury, 1958, 580 p. (in Russian).
4. Builo, S.I., Kuznetsov, D.M. Acoustic Emission Testing and Diagnostics of the Kinetics of Physicochemical Processes in Liquid Media. *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 2010, vol. 46, no. 9, pp. 686–691.
5. Gaponov, V.L., Kuznetsov, D.M. Issledovanie fiziko-khimicheskikh protsessov v zhidkosti akustiko-emissionnym metodom. [Study of physical and chemical processes in liquid by acoustic emission method.] DSTU, Rostov-on-Don, 2011, 88 p. Dep. in VINITI, 24.03.11, no. 139-B2011 (in Russian).
6. Kuznetsov, D.M., Builo, S.I., Ibragimova, J.A. Correlation Evaluation of the Acoustic Emission's Method the Tool of Exo Solvation Kinetik's Research. *Chemical Technology*, 2011, vol. 6, iss. 2, pp. 112–113.
7. Builo, S.I., et al. Acoustic-Emission Testing and Diagnostics of the Dissolution Kinetics of Crystalline Component. *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 2012, vol. 48, no. 10, pp. 53–56.
8. Builo, S.I., Kuznetsov, D.M., Gaponov, V.L. Acoustic Emission Testing of Capillary Liquid Flows in Porous Media. *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 2014, vol. 50, no. 7, pp. 19–23.
9. Gaponov, V.L., Kuznetsov, D.M., Trepachev, V.V. Teoreticheskie i eksperimental'nye issledovaniya protsessa impregnirovaniya gibkikh poristyx materialov v zhidkofaznoy srede. [Theoretical and experimental studies of the process of impregnating porous flexible materials in liquid-phase medium.] DSTU, Rostov-on-Don, 2012, 55 p. Dep. in VINITI, 23.3.12, no. 134-B2012 (in Russian).
10. Gaponov, V.L., Kuznetsov, D.M. Akusticheskaya emissiya kak instrument izucheniya kinetiki khimicheskikh reaktsiy v zhidkoy srede. [Acoustic emission as a tool for studying the kinetics of chemical reactions in liquid medium.] DSTU, Rostov-on-Don, 2013, 74 p. Dep. in VINITI 27.09.13, no. 278-B2013 (in Russian).
11. Builo, S.I., Kuznetsov, D.M., Gaponov, V.L. Acoustic Emission Diagnostics of the Kinetics of Physicochemical Processes in Liquid and Solid Media. *Advanced Materials. Studies and Applications*. Parinov, I.A., Shun-Hsyung Chang, Theerakulpisut, S., eds. New York: Nova Science Publishers, 2015, Chapter 13, pp. 193–208.
12. Dvorkin, V.I. Metrologiya obespecheniya kachestva kolichestvennogo khimicheskogo analiza. [Metrology of quality assurance of quantitative chemical analysis.] Moscow: Khimiya, 2001, 263 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 13.10.2015

Сдана в редакцию 13.10.2015

Запланирована в номер 23.03.2016