



УДК620.179.17-715.6

## МЕТРОЛОГИЯ АКУСТИКО-ЭМИССИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ СОЛЬВАТАЦИИ

Кузнецов Д.М., Козаченко П.Н., Дубовсков В.В.

ФГБОУ ВПО «Южно-Российский государственный университет экономики и сервиса», Шахты,  
e-mail: mail@sssu.ru

Рассмотрена метрологическая оценка метода акустической эмиссии процессов сольватации твердых веществ в жидкости. Показано, что применительно к определению химических величин (концентрация и количество вещества) метрологическая оценка метода акустической эмиссии в первую очередь обусловлена систематическими и случайными погрешностями измерений сигналов акустической эмиссии, сопровождающих процесс сольватации твердых веществ. Рассмотрены основные причины возникновения систематических и случайных погрешностей при проведении акустико-эмиссионных измерений. Определена динамика изменения абсолютной и относительной случайной погрешности при измерении активности и суммарного счета акустической эмиссии.

**Ключевые слова:** акустическая эмиссия, суммарный счет акустических сигналов, систематическая погрешность

## ACOUSTIC EMISSION PARAMETERS OF SOLVATION METROLOGY

Kuznetsov D.M., Kozachenko P.N., Dubovskov V.V.

The South Russia State University of Economics and Service, Shakhty, e-mail: mail@sssu.ru

The metrological evaluation of the acoustic emission method of solvation processes of solids in liquids has been surveyed. It is shown that, with respect to the determination of chemical variables (concentration and amount of substance) metrological evaluation of acoustic emission method is primarily caused by systematic and random errors in measurements of acoustic emission signals, accompanying the process of solvation of solids. The main causes of systematic and random errors during the acoustic-emission measurements have been surveyed. The dynamics of change in absolute and relative random error in measuring the acoustic emission count rate and the total emission has been determined.

**Keywords:** acoustic emission, the total account of acoustic signals, systematic error

Теоретическая проработка возможности регистрации явления акустической эмиссии (АЭ) в жидкости показала возможность и перспективность использования данного явления для исследования разнообразных физико-химических процессов. В настоящее время зарегистрировано и описано явление АЭ для следующих физико-химических и химических процессов в жидкости:

- при сольватации (растворении) жидких и твердых веществ в жидкости [1, 8];
- при кристаллообразовании [3];
- при протекании гомогенных химических реакций в жидкости [4, 5, 7, 8];
- при расплавлении твердых веществ [3];
- при затворении вязущих веществ [8].

При измерении параметров АЭ в жидких средах приходится сталкиваться с целым рядом систематических и случайных погрешностей. В рамках одной работы невозможно дать количественную оценку всем погрешностям, которые возникают при использовании метода АЭ для изучения и контроля химических и физико-химических процессов, проходящих в жидких средах (пропитка, сольватация, плавление, кристаллизация и т.д.), поэтому рассмотрена метрологическая оценка метода АЭ только применительно к процессам сольватации твердых веществ в жидкости.

Отражение процесса сольватации кристаллов в сигналах АЭ является свидетельством экзотермического или эндотермического характера процесса растворения [1, 8]. Действительно, выделение (поглощение) латентной энергии кристаллизации при фазовых переходах первого рода в жидкости может быть достаточно существенным. Изменение температуры приповерхностного слоя жидкости вызывает возмущения плотности и, как следствие, генерацию акустических волн. Регистрация этих акустических колебаний, имеющих частоту выше 50 кГц, позволяет осуществлять контроль за ходом растворения твердых веществ в жидкости вплоть до величин в доли миллиграмм. Безусловно, данное обстоятельство представляет интерес с точки зрения использования метода АЭ для количественного химического анализа. Решающим фактором о возможности применения физического метода для количественного химического анализа, наряду с чувствительностью и воспроизводимостью, служит его метрологическая оценка.

Количественный химический анализ, целью которого является измерение концентрации различных веществ в объектах, представляет собой отдельную область метрологии [2]. Прежде всего, следует отметить, что конечной стадией количественно-



го химического анализа практически всегда является прямое измерение какой-либо не химической, а физической величины: массы в гравиметрическом методе, оптических величин в спектральных методах или электромагнитных величин. Однако это измерение обычно не является определяющим с точки зрения общей погрешности результата анализа. В наибольшей степени общая погрешность определяется стадией перевода полученных значений физических величин в требуемую химическую величину (концентрацию, количество молей). С учетом этого обстоятельства результат количественного химического анализа рассчитывают с использованием эмпирически определяемой градуировочной зависимости, связывающей аналитический сигнал (результат измерения той или иной физической величины) с концентрацией или количеством вещества. Следовательно, количественный химический анализ на самом деле представляет собой косвенное измерение. Аналогичная процедура является неизбежной и для перспективного метода АЭ, в случае его использования для количественного химического анализа.

Таким образом, метрологическая оценка метода АЭ применительно к определению химических величин (концентрации и количества вещества) состоит из двух независимых направлений работ:

1. Определение с последующим (где это возможно) устранением основных причин возникновения систематических и случайных погрешностей измерений сигналов акустической эмиссии, сопровождающих процесс сольватации твердых веществ.

2. Получение градуировочной зависимости, связывающей аналитический сигнал (параметр АЭ) с концентрацией, изменением концентрации или количеством вещества, а также метрологическая оценка такой зависимости.

Целью настоящей работы является первое направление, т.е. рассмотрение основных причин возникновения систематических и случайных погрешностей измерений сигналов акустической эмиссии, сопровождающих процесс сольватации твердых веществ.

Выбор измеряемого параметра АЭ определяет метрологические свойства метода в целом. В свою очередь информативный параметр АЭ-контроля определяется целью контроля. В первую очередь учитывается связь параметра АЭ и параметров процесса сольватации. При этом необходимо выбирать измеряемую величину, дающую максимум информации, удобную для выделения и обработки, устойчивую по отношению к возмущающим факторам. Под устойчиво-

стью параметра сигнала АЭ следует понимать его способность сохранять моменты статистического распределения измеряемой величины неизменными или изменяющимися в допустимых пределах при определенных изменениях условий, влияющих на измерения. Наиболее применимыми параметрами можно считать статистические закономерности распределения параметров АЭ во временной области. Методика регистрации сигналов АЭ, сопровождающих сольватацию твердых веществ в жидкости, рассмотрена в ряде работ [1,4,8], причем основное внимание в данных работах уделяется феноменологии процесса и динамике изменения при сольватации различных параметров АЭ: энергия АЭ, амплитуда сигналов, активность АЭ, суммарный счёт импульсов и т.д. Факторы, обуславливающие погрешности измерения сигналов АЭ, в перечисленных работах никак не затрагивались, что ограничивало применение метода АЭ для контроля химических процессов. Рассмотрим основные причины возникновения погрешностей при проведении акустико-эмиссионных измерений:

1. **Условия проведения измерений** (весь перечень внешних и внутренних факторов, которые могут оказать прямое или косвенное влияние на качество процесса поведения измерений). Для метода АЭ – это: шум в помещении, вибрация здания и т.д. Измерения показывают, что в обычных лабораторных учреждениях не удается добиться снижения шума менее 30 дБ даже в контролируемом звуковом диапазоне частот. Для ультразвукового диапазона, используемого в методе АЭ, принимаемая величина ослабления обычно составляет 33 дБ.

2. **Несовершенство технических средств, применяемых при измерениях** (инструментальная систематическая погрешность). Сюда можно отнести непостоянные характеристики пьезодатчика, непостоянные характеристики как растворяемых веществ (чистота и количество газовых включений), так и растворителя. Кроме того, в случае использования акустико-эмиссионного комплекса А-Line 32D – это проблемы с программной обработкой акустического сигнала. Кроме того, важнейшим фактором образования инструментальной систематической погрешности является акустическая характеристика материала емкости.

3. **Несовершенство методики измерений** (методическая систематическая погрешность) Сюда можно отнести проблему обеспечения стабильного акустического контакта «емкость-пьезодатчик», качество приготовления раствора, неаккуратность



соединения реагентов, сложность обеспечения неизменных температурных условий и т.д. Существенный вклад в методическую систематическую погрешность вносит форма емкости и месторасположение зоны сольватации в емкости.

Например, наиболее явной систематической методической погрешностью при измерении сигналов АЭ, сопровождающих процесс растворения кристаллов ионных соединений, является тот факт, что активность АЭ проходит через максимум в первые 30–60 с от начала момента растворения. Причина увеличения активности сигналов в начальном периоде растворения связана с неравновесным состоянием раствора на границе жидкость-кристалл, что подтверждается независимыми экспериментальными данными по изменению интенсивности рентгеновского излучения, регистрируемого сцинтилляционным детектором от времени растворения монокристаллов [6].

Эту погрешность можно отнести к систематической методической погрешности, поскольку при изучении растворения не монокристаллов, а мелкодисперсного порошка этого же материала, такого явления не наблюдается.

Исключив систематическую погрешность при измерении процесса растворения монокристаллов, т.е. начав отсчет измерения активности АЭ от достижения максимума, следует иметь ввиду наличие возможных грубых погрешностей измерений (промахов). Их наличие сильно искажает как  $x_i$  (значение активности АЭ в момент времени  $t_i$ ),  $\sigma$  (разброс значений активности АЭ), так и доверительный интервал, поэтому исключение грубых промахов из серии измерений обязательно. Для исключения грубых промахов проведем расчет по критериям Романовского и  $3\sigma$ . Доверительная вероятность – 0,95. Очищенные от грубых промахов экспериментальные данные по активности АЭ представлены на рис. 1.

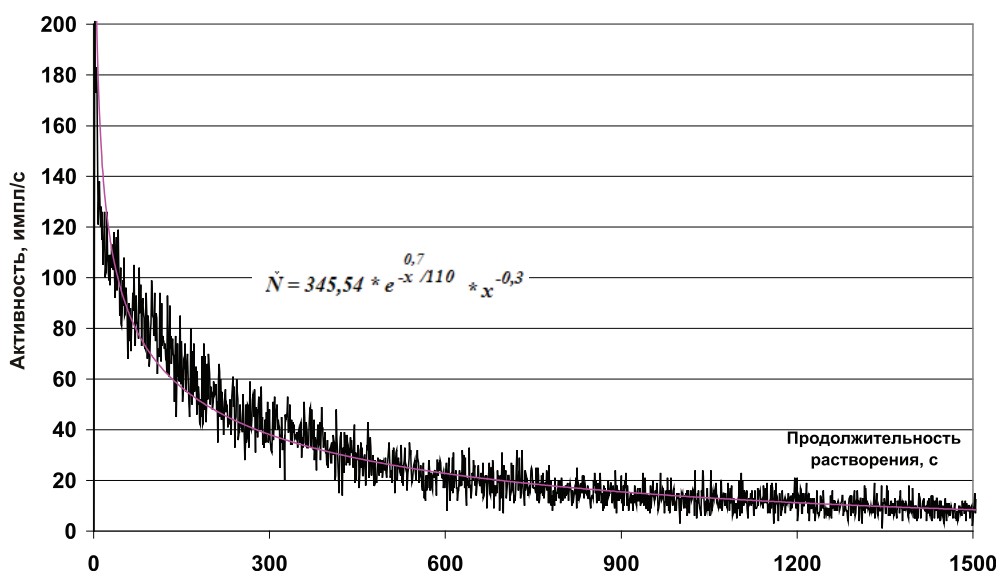


Рис. 1. Изменение активности АЭ при растворении монокристалла NaCl (экспериментальные данные и расчетная кривая)

Следует заметить, что исключение случайных погрешностей при измерении сигналов АЭ невозможно в принципе. Для снижения их влияния и получения более достоверных результатов необходимо проводить измерения многократно и затем проводить обработку результатов этих наблюдений. Но даже после этого определить истинное значение физической величины по результатам измерений также в принципе невозможно. На основании результатов может быть получена только оценка истинного значения (его средняя величина). В ка-

честве оценки истинного значения обычно принимают среднее арифметическое значение результатов полученных наблюдений, однако, в данном случае в качестве истинного значения для каждого момента времени использовалась расчетная величина. Для расчета истинной величины необходимо наличие уравнения изменения значений активности АЭ от времени. Получение этого уравнения представляет собой самостоятельную задачу, состоящую из нескольких этапов. На первом этапе очищенные от грубых промахов параметры активности АЭ



формируют кривую суммарного счета импульсов АЭ. В работе [1] указывается, что процесс сольватации сопровождается импульсами АЭ и кривая изменения суммарного счета импульсов АЭ может быть описана уравнением общего вида  $N = K(1 - e^{-x/\tau})$ . После аппроксимации экспериментальных данных по методу наименьших квадратов выражение имеет вид:

$$N = 54300(1 - e^{-x^{0,7}/110}). \quad (1)$$

Путем дифференцирования (1) получаем уравнение активности АЭ:

$$\tilde{N} = 345,54 \cdot e^{-x^{0,7}/110} \cdot x^{-0,3}. \quad (2)$$

На рис. 2 представлены: 1 – расчетная кривая, максимально близко описывающая результаты экспериментов; 2 – кривая изменения суммарного счета импульсов АЭ, полученная путем сложения экспериментальных данных активности АЭ, очищенных от грубых промахов.

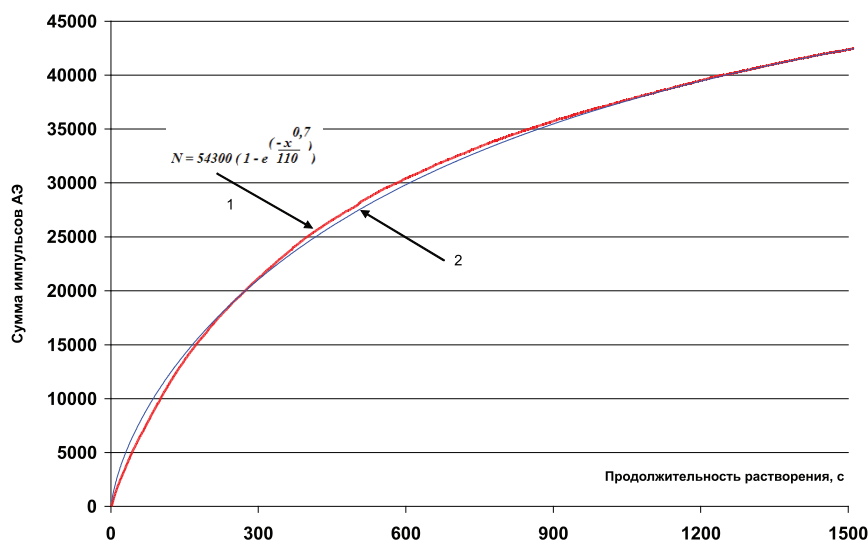


Рис. 2. Экспериментальная и расчетная кривые изменения суммарного количества импульсов АЭ при растворении монокристалла NaCl массой 1 г

Наличие уравнений (1) и (2) позволяет определить динамику изменения абсолютной и относительной случайной погрешности как при измерении активности АЭ, так и суммарного счета. По мере продолжения

процесса сольватации очевидно уменьшение относительной случайной погрешности при измерении суммарного счета и абсолютной случайной погрешности при измерении активности АЭ (рис. 3 и 4).

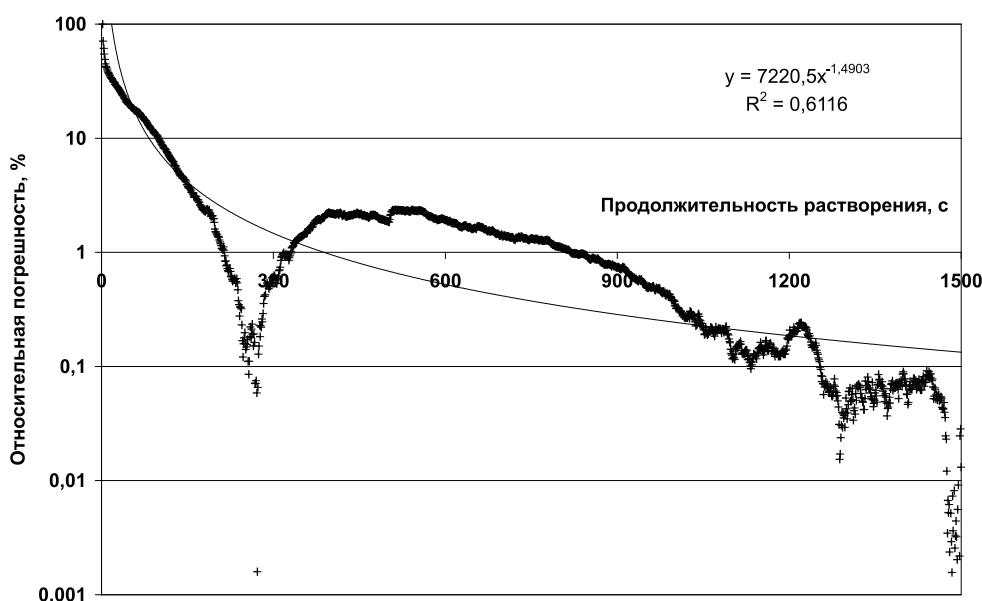


Рис. 3. Изменение относительной погрешности при измерении суммарного счета сигналов АЭ

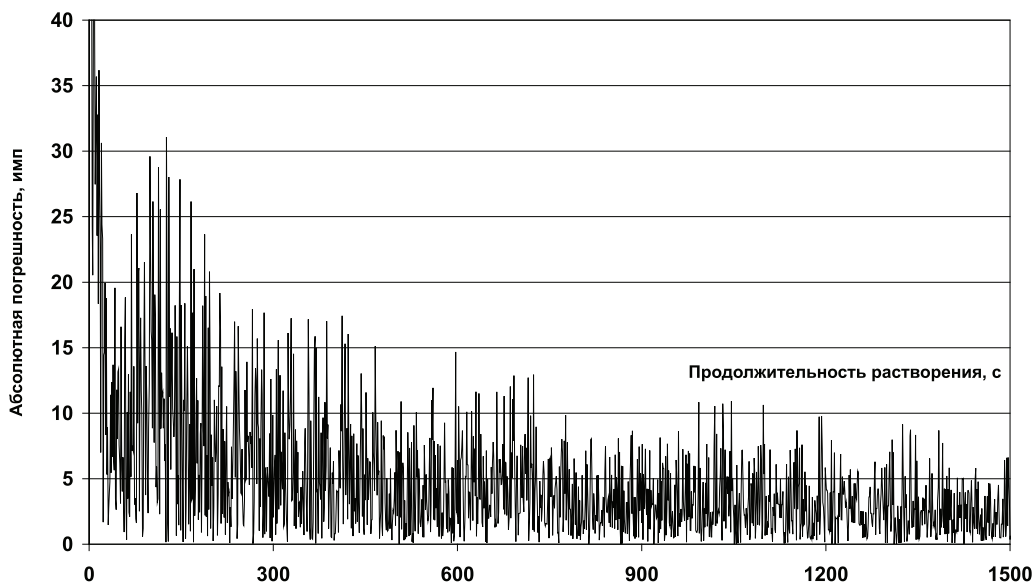
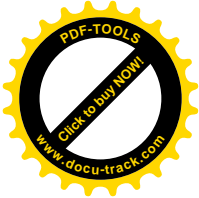


Рис. 4. Изменение абсолютной погрешности активности АЭ в процессе растворения монокристалла NaCl массой 1 г

На завершающей стадии процесса сольватации величина относительной случайной погрешности составляет менее 0,1%, что вполне приемлемо для количественного химического анализа.

Помимо чувствительности и выявленной статистической погрешности метрологически важным фактором является воспроиз-

водимость метода. С целью проверки воспроизводимости метода АЭ, было осуществлено последовательное растворение образцов массой  $1 \pm 0,01$  г химически чистого NaCl. Образцы в виде поликристаллов были изготовлены по неизменной единой технологии. На рис. 5 представлены кривые изменения суммарного счета импульсов АЭ.

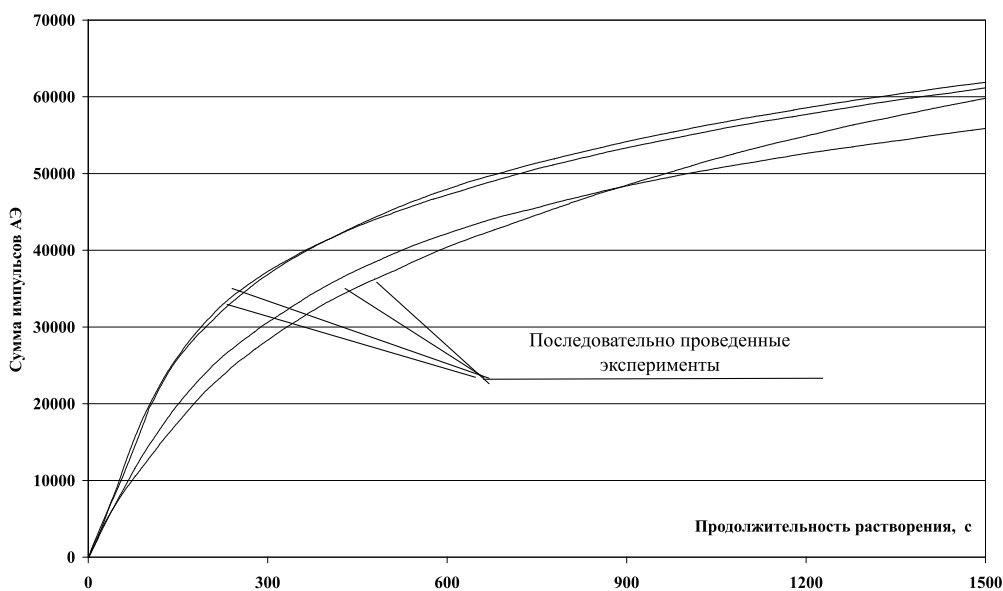


Рис. 5. Динамика изменения суммарного счета сигналов АЭ в процессе растворения кристаллов NaCl при проведении различных экспериментов

Акустико-эмиссионные данные свидетельствуют, в частности, что на завершающей стадии растворения приблизительно одного и того же количества вещества

(разница в массе составляла не более 2%) суммарное количество импульсов отличается на 1000–6000 сигналов, что составляет до 10% измеряемой величины. Эти данные





также свидетельствуют, что, несмотря на информативность, чувствительность метода АЭ и сравнительно незначительную случайную погрешность внутри одного эксперимента, инструментальные и методические погрешности метода АЭ в целом очень существенны.

Все вышеперечисленные сложности обуславливают необходимость определения систематических методических погрешностей акустических характеристик процесса сольватации, проводимых даже в рамках одной лаборатории с применением одних и тех же инструментальных средств. Как указывалось выше, метрологически важным фактором является воспроизводимость метода, что может быть ориентиром дальнейших исследований применения метода АЭ в количественном химическом анализе.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 09-08-00283-а.*

#### Список литературы

1. Гапонов В.Л., Буйло С.И., Кузнецов Д.М. О достоверности метода акустической эмиссии для оценки кинетики сольватации // Вестник развития науки и образования. – 2010. – №5. – С. 42–51.
2. Дворкин В.И. Метрология обеспечения качества количественного химического анализа – М.: Химия, 2001. – 263 с.
3. Задумкин С.Н., Хоконов Х.Б., Шокаров Х.Б. Акустический эффект кристаллизации и плавления вещества // ЖЭТФ. – 1975. – №68, 4. – С. 1315–1320.
4. Кузнецов Д.М., Гапонов В.Л., Смирнов А.Н. К вопросу о возможности исследования кинетики химических реакций в жидкой среде с помощью метода акустической эмиссии // Инженерная физика. – 2008. – №1. – С. 16–21.
5. Кузнецов Д.М., Смирнов А.Н., Сыроешкин А.В. Акустическая эмиссия при фазовых превращениях в водной среде // Российский химический журнал. – 2008. – Т. III, №1. – С. 14–121.
6. Петраков А.П., Кряжев А.А. Рентгеновские фазо-контрастные исследования растворения кристаллов NaCl // Журнал технической физики. – 2004. – Т. 74, Вып. 10. – С. 134–136.
7. Смирнов А.Н. Генерация акустических колебаний в химических реакциях и физико-химических процессах // Российский химический журнал. – 2001. – Т. 45. – С. 29–34.
8. Builo S.I. and 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, № 9. – P. 686–691.

#### Рецензенты:

Гапонов В.Л., д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Производственная безопасность» ГОУ ВПО «Донской государственный технический университет», г. Ростов-на-Дону;

Евстифеев Е.Н., д.т.н., профессор кафедры «Химия» ГОУ ВПО «Донской государственный технический университет», г. Ростов-на-Дону.

Работа поступила в редакцию 28.04.2011.