

УДК 551:502

В.О. Старцев¹, А.В. Славин¹, Е.В. Николаев¹

ИЗУЧЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АГРЕССИВНЫХ ИОНОВ В АТМОСФЕРЕ И МОРСКОЙ ВОДЕ ГЕЛЕНДЖИКСКОЙ БУХТЫ

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-10-106-115

Методом капиллярного электрофореза измерено содержание агрессивных ионов в семи географических точках Геленджикской бухты в воздушной атмосфере и морской воде в период с 1 сентября 2019 г. по 31 января 2020 г. Результаты измерений содержания ионов K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , F^- сопоставлены с метеорологическими показателями в момент измерений. Показано, что суммарная концентрация катионов и анионов в морской воде соответствует ее солёности, измеренной стандартным методом. Выявлена высокая корреляция между химическим составом проб в воздухе и морской воде.

Ключевые слова: капиллярный электрофорез, коррозионная агрессивность, концентрация, катионы, анионы, солёность, метеорологические показатели, моделирование, достоверность.

V.O. Startsev¹, A.V. Slavin¹, E.V. Nikolaev¹

STUDY OF THE CONTENT OF AGGRESSIVE IONS IN THE ATMOSPHERE AND SEA WATER OF THE GELENDZHİK BAY

The method of capillary electrophoresis was used to measure the content of aggressive ions in 7 geographical points of the Gelendzhik bay in the air atmosphere and sea water during the period from September 1, 2019 to January 31, 2020. The results of measurements of the contents of K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , F^- are compared with meteorological indicators at the time of measurement. It is shown that the total concentration of cations and anions in sea water corresponds to its salinity measured by the standard method. A high correlation between the chemical composition of samples in air and sea water was revealed.

Keywords: capillary electrophoresis, corrosiveness, concentration, cations, anions, salinity, meteorological indicators, modeling, validity.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Современный уровень развития экспериментальной техники открывает новые возможности для исследований коррозионной стойкости металлов и сплавов в условиях приморской атмосферы. В обзорах [1–4] показано, что механизмы и кинетика коррозионных процессов и коррозионного разрушения материалов определяются агрессивностью атмосферы, которая по межгосударственному стандарту ГОСТ ISO 9223–2017 [5] имеет шесть категорий: С1–С5 и СХ. Основным критерием для оценки коррозионной агрессивности атмосферы является скорость коррозии типовых материалов: стали, меди, алюминия и цинка при экспозиции в течение одного года [4]. Если экспозиция материалов невозможна, то для расчета коррозионных потерь за первый год $r_{\text{корр}}$ в стандарте [5] используется функция «доза–ответ», в которой учтены основные среднегодовые

параметры коррозионной агрессивности атмосферы (скорость выпадения агрессивных примесей, температура и относительная влажность воздуха):

$$r_{\text{корр}} = \beta_1 P_d^{\beta_2} e^{(\beta_3 RH + f_{\text{ст}})} + \beta_4 S_d^{\beta_5} e^{(\beta_6 RH + \beta_7 T)}; \quad (1)$$

$$f_{\text{ст}} = \begin{cases} \beta_8 (T - 10), & T \leq 10 \\ -\beta_9 (T - 10), & T > 10, \end{cases}$$

где $P_d^{\beta_2}$ – скорость выпадения SO_2 ; RH – относительная влажность воздуха; $S_d^{\beta_5}$ – скорость выпадения хлоридов; T – температура воздуха; β_1 – β_9 – коэффициенты аппроксимации.

В работах [6, 7] для прогнозирования коррозионных потерь K использована модифицированная функция «доза–отклик» в виде

$$K = at^b [\text{Cl}]^c \left(\frac{W}{D}\right)^d, \quad (2)$$

где a, b, c, d – коэффициенты аппроксимации; t – продолжительность экспозиции; Cl – скорость выпадения хлоридов; W – количество осадков, мм; D – количество дней с осадками.

На основе многолетних экспериментальных данных в работе [8] предложен индекс коррозионной агрессивности атмосферы N :

$$N = \frac{\text{TOW}}{T_{\text{cp}} S_{\text{ч}}} + \sqrt{2\text{SO}_2 + 2\text{Cl}^- + \text{NO}_2} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{10} \ln \left(\frac{W}{D} \right) \right)^{\frac{|7-\text{pH}|}{23}}, \quad (3)$$

где TOW – время экспозиции с относительной влажностью $>80\%$; T_{cp} – средняя температура воздуха; $S_{\text{ч}}$ – продолжительность солнечного сияния; SO_2, Cl^- – скорости выпадения SO_2 и хлоридов соответственно; NO_2 – концентрация диоксида азота; W – количество осадков; D – количество дней с осадками; pH – кислотность осадков.

Как видно из соотношений (1)–(3) определяющими факторами коррозии в приморских регионах являются скорости выпадения коррозионно-агрессивных примесей, таких как Cl^- и SO_2 . Следовательно, агрессивность приморской атмосферы зависит от содержания хлоридов и сульфатов как главных причин коррозионной активности металлов и сплавов.

Поэтому при исследованиях коррозии сплавов в приморских регионах обязательной и важной задачей является измерение концентрации хлоридов и сульфатов в атмосфере. Следуя рекомендациям ГОСТ 9.039–74 [9], многие авторы используют методы «сухого полотна» и «влажной свечи» для отбора проб и определения содержания хлоридов в атмосфере. Однако скорость выпадения хлоридов, измеряемая методом «сухого полотна», существенно меньше скорости, измеряемой по методу «влажной свечи», что соответствует научно-техническим литературным данным [1, 10] и является причиной большого разброса значений при сопоставлении результатов. Отсутствуют также надежные экспериментальные данные для обоснования соответствия количества выпадающих на поверхности хлоридов их содержанию в воздушной атмосфере. Поэтому для характеристики содержания агрессивных ионов в атмосфере предпочтительны пробы, полученные аспирационным методом – прокачиванием заданного объема воздуха через фильтры, с последующим химическим анализом их состава. Эти сведения существенно расширяют возможность моделирования климатической стойкости материалов в натуральных условиях [11, 12].

Цель данной работы – исследование содержания агрессивных ионов в атмосфере Геленджикской бухты с использованием метода капиллярного электрофореза.

Материалы и методы

Для измерения содержания коррозионно-активных агентов в приморской атмосфере и морской воде использован метод капиллярного электрофореза (КЭФ) на основе серийного анализатора «Капель 105М» фирмы «Люмекс» [13], разработанный во ФГУП «ВИАМ» [14]. Выбраны шесть географических точек Геленджикской бухты и одна точка на открытом берегу Черного моря на расстоянии 10 км (с. Дивноморское) от бухты (рис. 1). Координаты точек мониторинга приведены в табл. 1. Для отбора проб использован аспирационный метод [9], согласно которому через поглотитель Рихтера с объемом 5 мл дистиллированной воды прокачивается 2 м^3 воздуха. Одновременно с пробами воздуха в точках 1–7 брали пробы морской воды.



Рис. 1. Географические точки мониторинга содержания коррозионно-активных агентов в приморской атмосфере и морской воде в Геленджикской бухте и с. Дивноморское

Таблица 1

Описание и координаты географических точек мониторинга содержания коррозионно-активных агентов в приморской атмосфере и морской воде

Номер точки	Местонахождение точек мониторинга	Широта N	Долгота E
1	База отдыха «Взлет»	44,563392	38,009370
2	Геленджикский центр климатических испытаний ВИАМ им. Г.В. Акимова (ГЦКИ ВИАМ)	44,569217	38,028626
3	ТАНТК им. Г.М. Бериева	44,579382	38,023265
4	База отдыха «Черноморская»	44,585081	38,034156
5	Центральный городской причал №2	44,561192	38,075951
6	Причал «93»	44,555441	38,066461
7	Причал в с. Дивноморское	44,492451	38,132545

Общее устройство систем КЭФ, применяемые капилляры, подготовка проб, детекторы, процедуры измерений, количественная обработка результатов анализа, оценка чувствительности метода подробно рассмотрены в работе [13] и конкретизированы в СТО 1-595-591-520–2017 [14].

Метод КЭФ основан на разделении компонентов сложной смеси в кварцевом капилляре под действием приложенного электрического поля [13]. Микрообъем анализируемого раствора вводят в капилляр, предварительно заполненный электролитом. После подачи к концам капилляра высокого напряжения, компоненты смеси начинают двигаться по капилляру с разной скоростью, зависящей от их заряда и массы, и достигают зоны детектирования в разное время.

Результатом детектирования является последовательность пиков (электрофореграмма), при этом количественной характеристикой – высота/площадь пика, пропорциональная концентрации вещества. Точность измерений достигается построением серии градуировочных зависимостей. В системе «Капель-105» применена жидкостная система

охлаждения капилляра, автоматы подачи пробы, возможность работы в программируемом автоматическом режиме. В дополнение к этому в приборе установлена в качестве источника света дейтериевая лампа и монохроматор с дифракционной решеткой, благодаря чему прибор может работать в широком диапазоне длин волн – от 190 до 380 нм [13].

С помощью метода КЭФ измерены уровни содержания ионов, определена достоверность выполненных измерений и исследована взаимосвязь между содержанием активных ионов в воздухе и морской воде в период с 1 сентября 2019 г. по 31 января 2020 г. Забор проб воды и воздуха в точках 1, 3–7 производили еженедельно, накоплено по 17 наборов данных в каждой точке. В базовой точке 2 измерения выполняли 5 раз в неделю, получено по 68 значений каждого показателя. Определенные методом КЭФ концентрации анионов в воздухе y_a (SO_4^{2-} , Cl^- , F^-), катионов и анионов в морской воде y_w (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^-) сопоставляли с метеорологическими показателями (температурой и относительной влажностью воздуха, количеством осадков, скоростью и направлением ветра, суммарной солнечной радиацией, температурой и соленостью морской воды), измеренными в ГЦКИ ВИАМ с помощью автоматизированного метеорологического комплекса СКМП-2 [15].

Результаты и обсуждение

На рис. 2 показан пример электрофореграммы от 18 декабря 2019 г. для определения концентрации анионов Cl^- и SO_4^{2-} в воздухе в точке 2. Анализировали пробу дистиллированной воды с растворенными анионами после прокачивания 4 л воздуха через поглотитель Рихтера объемом 5 мл. Концентрации хлоридов, сульфатов и фторидов пропорциональны площадям пиков в координатах «поглощающая способность–продолжительность анализа» и определяются по градуировочным соотношениям [13].

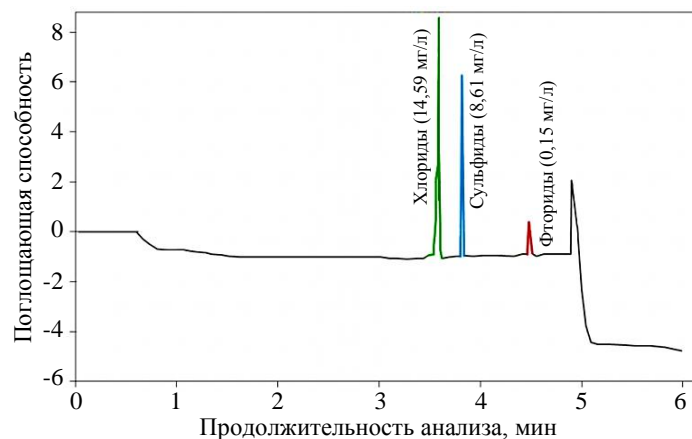


Рис. 2. Электрофореграмма анионов воздуха, растворенных в дистиллированной воде

Обобщенные результаты проведенных измерений представлены в табл. 2. Осенние и зимние месяцы характеризовались значительными изменениями метеорологических показателей и большими различиями в минимальных и максимальных концентрациях агрессивных ионов в воздухе и морской воде. Достоверность полученных значений y_w подтверждается величиной солености S , которая при суммировании средних значений y_w в табл. 2 составляет 16‰.

Это значение соответствует данным о солености воды в Геленджикской бухте (14–16‰ [16]), результатам прямых измерений – $S=18,8‰$ (табл. 2) и научно-

техническим литературным данным [17, 18] по солености Черного моря – $S=17-22\%$ без учета содержания ионов HCO_3^- , Br^- , F^- и других неконтролируемых остатков [16].

Таблица 2

Обобщенные результаты измерений метеорологических показателей и концентрации ионов в атмосфере и морской воде Геленджикской бухты

Показатели	Значение показателя за период с сентября 2019 г. по январь 2020 г.			
	среднее	минимальное*	максимальное*	
Температура воздуха T_a , °C	13,4	-1,3	23,5	
Относительная влажность воздуха ϕ , %	67,6	12	93	
Скорость ветра V , м/с	2,4	0	15,2	
Направление ветра W , градус	153	0	360	
Суммарная солнечная радиация R , МДж/м ²	264	0	709	
Температура морской воды T_w , °C	15,3	7,3	25,2	
Соленость морской воды S , ‰	18,8	16,9	20,1	
Водородный показатель морской воды pH	8,2	8,1	8,3	
Концентрация катионов и анионов в морской воде y_w , мг/л	K^+	134	128 (3)	138 (1)
	Na^+	3924	3872 (3)	3983 (7)
	Mg^{2+}	524	519 (5)	539 (7)
	Ca^{2+}	146	140 (5)	153 (7)
	Cl^-	9857	9734 (5)	10127 (7)
	SO_4^{2-}	1203	1175 (4)	1241(7)
	Всего	15788	15568	16181
Концентрация анионов в воздухе y_a , мг/м ³	Cl^-	5,2	1,1 (4)	17,7 (1)
	SO_4^{2-}	0,96	0,34 (4)	2,9 (1)
	F^-	0,084	0,04 (4)	0,55 (7)

* В скобках указаны номера точек измерений.

Еще одной проверкой корректности результатов, приведенных в табл. 2, является хорошее совпадение процентного содержания ионов в морской воде Геленджикской бухты, измеренного методом КЭФ, с научно-техническими литературными данными для океанской воды [18–20]. Известно [16, 21], что соленость воды в Геленджикской бухте определяется водообменом с морем через пролив, опреснением из-за поступления сточных вод, поверхностными и придонными течениями, зависящими от ветровых нагрузок. Однако флуктуации этих факторов в осенне-зимний период не влияют на процентное содержание ионов в морской воде, которое остается стабильным при флуктуациях солености (табл. 3).

Таблица 3

Сравнение процентного содержания ионов в морской воде Геленджикской бухты, измеренного методом КЭФ, с научно-техническими литературными данными для океанской воды

Ионы в морской воде	Содержание ионов, %					
	по таблице 1			в океанской воде при солености $S=35\%$ по данным работы		
	среднее	максимальное	минимальное	[18]	[19]	[20]
K^+	0,85	0,82	0,85	1,1	1,1	1,1
Na^+	24,9	24,9	24,6	30,7	30,6	30,6
Mg^{2+}	3,3	3,3	3,3	3,7	3,7	3,8
Ca^{2+}	0,92	0,9	0,95	1,16	1,17	1,2
Cl^-	62,4	62,5	62,6	55,1	55,0	55,3
SO_4^{2-}	7,6	7,5	7,7	7,7	7,7	7,7

Выполненные методом КЭФ измерения значений y_w дают возможность оценить различия в коррозионной активности морской воды и атмосферы в различных точках Геленджикской бухты за пятимесячный осенне-зимний период (табл. 4). Различия средних значений концентраций катионов и анионов в различных точках измерений не превышают 2–5% (табл. 2 и 4). Однако даже при таких незначительных отклонениях наблюдается более высокий уровень содержания y_w в точках 1 (база отдыха «Взлет») и 7 (причал в с. Дивноморское), т. е. за пределами Геленджикской бухты, где вдоль берега из-за Кавказского течения северо-западного направления [16] соленость морской воды более высокая.

Более отчетливо эта закономерность наблюдается и для концентрации анионов в воздухе (табл. 4, рис. 3). За пределами бухты из-за открытого пространства и более интенсивного воздухообмена средние значения концентраций анионов Cl^- и SO_4^{2-} значительно выше, чем в точках отбора проб 2–7.

Таблица 4

Средняя концентрация ионов в морской воде и атмосфере по данным КЭФ в различных точках мониторинга

Ионы		Средняя концентрация ионов в точках мониторинга							Среднее значение
		1	2	3	4	5	6	7	
В морской воде y_w , мг/л	K^+	138	132	128	134	137	135	135	134
	Na^+	3930	3904	3872	3958	3922	3873	3983	3924
	Mg^{2+}	521	523	524	525	519	520	539	524
	Ca^{2+}	146	145	149	146	140	145	153	146
	Cl^-	9843	9935	9782	9737	9734	9842	10127	9857
	SO_4^{2-}	1205	1206	1203	1175	1186	1205	1241	1203
	Всего	14783	15845	15657	15675	16157	15719	16178	15788
В воздухе y_a , мг/м ³	Cl^-	17,7	2,62	2,79	1,06	2,61	1,61	7,41	5,2
	SO_4^{2-}	2,87	0,79	0,59	0,34	0,48	0,35	1,28	0,96
	F^-	0,064	0,11	0,048	0,04	0,047	0,11	0,17	0,084
	Всего	20,6	3,5	3,4	1,4	3,1	2,1	8,9	6,2

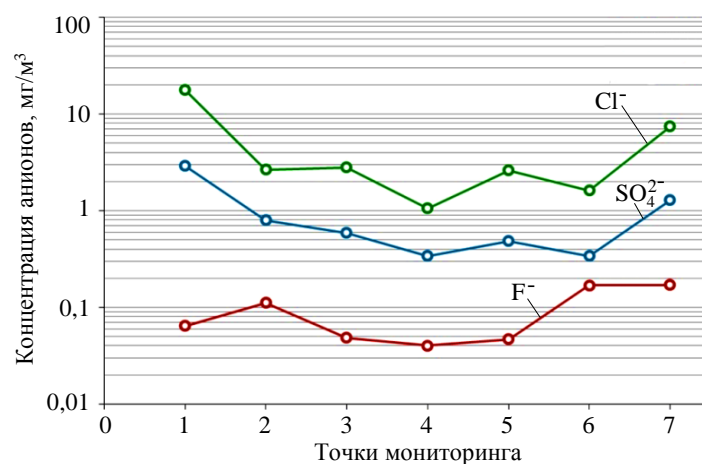


Рис. 3. Средние значения концентрации анионов в воздухе в различных точках мониторинга

Таким образом, метод КЭФ эффективен для характеристики коррозионной агрессивности среды в различных точках морского побережья. Для дальнейшего развития этого метода целесообразно провести дополнительные исследования по методикам подготовки проб.

Рассмотрена возможность установления взаимосвязи между концентрациями ионов в морской воде и атмосфере и показателями внешней среды (табл. 2). Для этого была использована хорошо себя зарекомендовавшая в работах [22, 23] мультилинейная регрессия

$$y_{ki} = B_{ki0} + \sum_{n=1}^{N_k} B_{kin} x_{kn}, \quad i=1 \dots I_k, \quad (4)$$

где

$$x_{kn} = \begin{cases} T_a, \varphi, V, W, R, T_w, S & (k=w, N_w=7 - \text{в воде}) \\ T_a, \varphi, V, W, R & (k=h, N_h=5 - \text{в воздухе}) \end{cases} - \text{факторы};$$

$$y_{ki} = \begin{cases} K^+, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cl^-, SO_4^{2-} & (k=w, I_w=6 - \text{в воде}) \\ Cl^-, SO_4^{2-}, F^- & (k=h, I_h=3 - \text{в воздухе}) \end{cases} - \text{отклики};$$

B_{ki} – параметры аппроксимации.

Расчеты показали, что корреляция между факторами и откликами недостаточно высокая ($<0,5$) и при ограниченном числе выполненных измерений не удается достичь адекватности модели (4). С учетом высокой корреляции откликов (табл. 3) во множество факторов модели (4) включен один из откликов и проверена сходимость решения регрессии

$$y_{ki} = B_{mki0} + \sum_{n=1}^{N_{k+1}} B_{mkin} x_{mkn}, \quad \text{где } i, m=1 \dots I_k, \quad m \neq i. \quad (5)$$

Например, для вычисления содержания катиона K^+ в пробе морской воды с помощью модели (5) в перечень факторов $T_a, \varphi, V, W, R, T_w, S$ добавлялся один из откликов ионов $Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cl^-, SO_4^{2-}$. В этом случае коэффициент детерминированности R^2 модели (5) для всех точек проб 1–7 в воде и воздухе существенно улучшается, а ошибка расчетов уменьшается в 2 раза. Для иллюстрации в табл. 5 представлены средние значения коэффициента R^2 модели (5) для определения значений y_w в воде.

Таблица 5

Коэффициенты детерминированности модели (5) при расчетах содержания y_w в воде

Средний по полю ион	Коэффициенты детерминированности R^2 модели (5) при расчетах содержания y_w в воде ионов					
	K^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}
K^+	–	0,997	0,993	0,992	0,989	0,990
Na^+	0,998	–	0,993	0,993	0,991	0,992
Mg^{2+}	0,997	0,993	–	0,996	0,995	0,994
Ca^{2+}	0,991	0,989	0,992	–	0,987	0,990
Cl^-	0,997	0,996	0,998	0,997	–	0,998
SO_4^{2-}	0,997	0,996	0,997	0,997	0,998	–

На рис. 4 представлен пример сравнения измеренной методом КЭФ и вычисленной по модели (5) зависимости концентрации катиона Mg^{2+} в воде в точке 2 (ГЦКИ ВИАМ) от продолжительности наблюдений – с 1 сентября 2019 г. по 31 января 2020 г. В этом примере при расчетах по модели (5) к факторам $T_a, \varphi, V, W, R, T_w, S$ добавлен

отклик иона K^+ . Это позволило снизить ошибку модели (5) до 28,0 мг/л (5,7% от среднего значения 523 мг/л) при коэффициенте детерминированности $R^2=0,997$.

На рис. 5 показан пример использования модели (5) для концентрации аниона Cl^- в воздухе в точке 4 (база отдыха «Черноморская») в период наблюдения с 17 сентября 2019 г. по 28 января 2020 г.

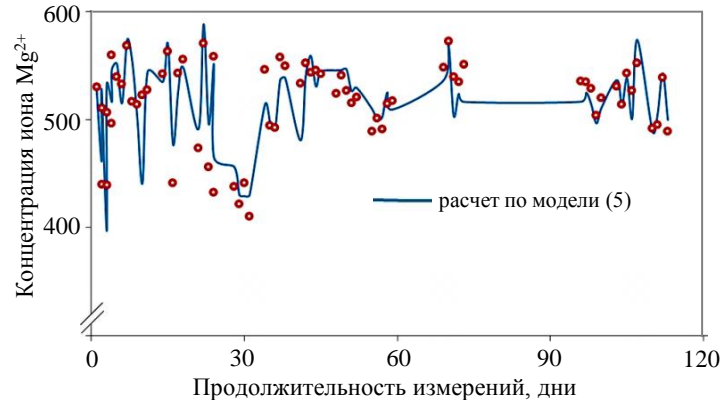


Рис. 4. Сравнение измеренных методом КЭФ (○) и вычисленных по модели (5) зависимостей концентрации иона Mg^{2+} в воде в точке мониторинга 2 (ГЦКИ ВИАМ) от продолжительности измерений

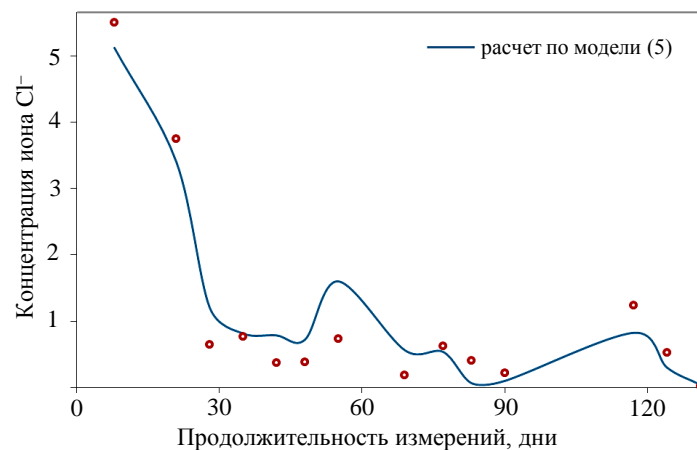


Рис. 5. Сравнение измеренных методом КЭФ (○) и вычисленных по модели (5) зависимостей концентрации иона Cl^- в воздухе в точке мониторинга 4 (база отдыха «Черноморская») от продолжительности измерений

В этом примере к аргументам модели (5) добавлен отклик иона SO_4^{2-} . Ошибка модели составила 0,16 мг/л (14,5% от среднего значения 1,1 мг/л).

Таким образом, моделирование зависимостей y_a и y_w на основе мультилинейной регрессии (5) с включением в число факторов внешней среды одного из показателей, измеренных методом КЭФ, позволяет с достаточно хорошей точностью вычислить концентрации других катионов и анионов в пробах воздуха и морской воды.

Заключения

1. Использование метода КЭФ для оценки коррозионной агрессивности в приморских регионах обеспечивает быстрое и надежное определение концентраций катионов и анионов в воздушной атмосфере y_a и морской воды y_w .

2. Достоверность полученных значений u_w подтверждается величиной солености S , которая при суммировании средних концентраций катионов и анионов составляет 16‰, что соответствует научно-техническим литературным данным о солености воды в Геленджикской бухте.

3. Даже ограниченное число выполненных измерений методом КЭФ в семи точках побережья позволило выявить различия в коррозионной агрессивности, связанные с местом измерений. За пределами Геленджикской бухты наблюдаются устойчивые превышения значений u_a и u_w из-за меньшего содержания сточных вод и более интенсивного воздухообмена.

4. Доказана возможность установления взаимосвязи между концентрациями ионов в морской воде и атмосфере и показателями внешней среды с помощью мультилинейной регрессии с включением в число факторов внешней среды одного из показателей, измеренных методом КЭФ.

5. Для дальнейшего развития метода КЭФ применительно к задачам количественной оценки агрессивности атмосферы в приморских регионах следует провести дополнительные исследования по методикам подготовки проб. Планируется увеличить объем и продолжительность измерений для расширения базы данных о содержании агрессивных ионов в воздухе и морской воде.

Благодарность

Авторы благодарят сотрудников ГЦКИ ВИАМ им. Г.В. Акимова за проведение измерений методом КЭФ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-18029.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М., Панин С.В. Коррозионная агрессивность приморской атмосферы. Ч. 1. Факторы влияния (обзор) // Коррозия: материалы, защита. 2013. №12. С. 6–18.
2. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // Авиационные материалы и технологии. 2015. №2 (35). С. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.
3. Каблов Е.Н., Старцев О.В. Фундаментальные и прикладные исследования коррозии и старения материалов в климатических условиях (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2015. №4 (37). С. 38–52. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-38-52.
4. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Коррозионная агрессивность приморской атмосферы. Ч. 2. Новые подходы к оценке коррозионности приморских атмосфер // Коррозия: материалы, защита. 2016. №1. С. 1–15.
5. ГОСТ ISO 9223–2017. Коррозия металлов и сплавов. Коррозионная активность атмосферы. Классификация, определение и оценка. М.: Стандартинформ, 2018. 18 с.
6. Corvo F., Minotas J., Delgado J., Arroyave C. Changes in atmospheric corrosion rate caused by chloride ions depending on rain regime // Corrosion Science. 2005. Vol. 47. No 4. P. 883–892.
7. Corvo F., Pérez T., Martín Y. et al. Time of wetness in tropical climate: Considerations on the estimation of TOW according to ISO 9223 standard // Corrosion Science. 2008. Vol. 50. No 1. P. 206–219.
8. Xuanyi W., Guangyong W., Zuyu Q., Changrong L. The effect of environmental factors on atmospheric corrosion of carbon and low alloy steels // Chinese Society of Corrosion & Protection. 1995. Vol. 15. No 2. P. 124–128.
9. ГОСТ 9.039–74. Единая система защиты от коррозии и старения. Коррозионная агрессивность атмосферы. М.: Изд-во стандартов, 1991. 50 с.

10. Панченко Ю.М., Игонин Т.Н., Березина Л.Г. Взаимосвязь седиментации хлоридов на пробоотборники с их количеством на поверхности металлов // Коррозия: материалы, защита. 2012. №10. С. 4–9.
11. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2018. №2 (51). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
12. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Иноземцев А.А. Влагоднасыщение конструктивно-подобных элементов из полимерных композиционных материалов в открытых климатических условиях с наложением термоциклов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №2 (47). С. 56–68. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-56-68.
13. Комарова Н.В., Каменцев Я.С. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «Капель». СПб.: Веда, 2006. 212 с.
14. Газетдинов Р.Р., Мустафина Ю.Ф., Хасбиуллина А.А. Применение метода капиллярного электрофореза при анализе проб воды // Журнал научных и прикладных исследований. 2016. №5. Ч. 1. С. 151–153.
15. Панин С.В., Старцев В.О., Курс М.Г., Варченко Е.А. Развитие методов климатических испытаний материалов для машиностроения и строительства в ГЦКИ ВИАМ им. Г.В. Акимова // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. №10. С. 50–61.
16. Селифонова Ж.П. Структурно-функциональная организация экосистем заливов и бухт Черного и Азовского морей (российский сектор): дис. ... д-ра биол. наук. Мурманск: ММБИ, 2015. 270 с.
17. Кемхадзе В.С. Коррозия и защита металлов во влажных субтропиках. М.: Наука, 1983. 108 с.
18. Максимов Е.М. Морская геология. Тюмень: ТюмГНГУ, 2011. 136 с.
19. Millero F.J. The physical chemistry of seawater // Annual Review of Earth and Planetary Sciences. 2003. Vol. 2. P. 101–150.
20. Алекин О.А., Ляхин Ю.И. Химия океана. Л.: Гидрометеиздат, 1984. 342 с.
21. Кривошея В.Г., Савин М.Т. Особенности циркуляции вод и осадконакопления в Геленджикской бухте // Геоэкологические исследования и охрана недр. 2003. №4. С. 7–12.
22. Старцев О.В., Медведев И.М., Кротов А.С., Панин С.В. Зависимость температуры поверхности образцов от характеристик климата при экспозиции в натуральных условиях // Коррозия: материалы, защита. 2013. №7. С. 43–47.
23. Старцев В.О., Медведев И.М., Старцев О.В. Прогнозирование температуры образцов алюминиевого сплава с эпоксидным покрытием при длительном экспонировании в натуральных климатических условиях // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2016. №10 (46). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.03.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-10-12-12.