Problems
Задачи

ТЕОРЕТИЧНО ИЗСЛЕДВАНЕ НА ИЗБОРА НА НЕЗАВИСИМИ ПАРАМЕТРИ ПРИ ОКИСЛИТЕЛНО-РЕДУКЦИОННИ РЕАКЦИИ С ПОВЕЧЕ ОТ ЕДНА СТЕПЕН НА СВОБОДА

[1]Сашка Петкова, [1]Мария Атанасова, [2]Румяна Чуклева
[1]Химикотехнологичен и металургичен университет – София
[2]Технически университет – София, филиал Пловдив

Резюме. Предложен е алгоритъм и програмен продукт, позволяващ изравняване на редокс реакции с произволен брой степени на свобода за определяне на положителни стойности на коефициентите на линейната комбинация на независимите параметри, която позволява чрез тях да се намерят останалите стехиометрични коефициенти. Това позволява намиране на неограничен брой набори от взаимно прости положителни стехиометрични коефициенти. Алгоритъмът е използван успешно при изравняване на две редокс реакции, притежаващи две степени на свобода.
Keywords: material balance method, redox reactions, degrees of freedom, independent parameters, domain of positive independent parameters

В последния век са публикувани голям брой статии, разглеждащи изравняването на химични, най-често окислително-редукционни (редокс), реакции. Независимо от това остават неизяснени въпроси, свързани най-вече с редокс реакции, притежаващи две или повече степени на свобода, т.е. реакции, чието изравняване зависи от два или повече независими параметъра. При подобни реакции разликата между броя на химичните елементи и участващите в реакцията химични съединения (изходни вещества и продукти) е две или повече и те могат да бъдат изравнени с неограничен брой набори от взаимно прости стехиометрични коефициенти. Известните публикации по този въпрос (Missen & Smith, 1990; Campanario, 1995; Filgueras, 1992; Subramanian et al., 1995; Olson, 1997; Jensen, 1987; 2009) констатират този факт и приемат, че при изравняване на такива реакции е най-удобно да бъде използван методът на материалния баланс (алгебричен метод, базиращ се на системи от линейни алгебрични уравнения, представящи баланса на атомите на всеки елемент в лявата и дясна част на реакцията), тъй като той е най-общ и универсален. Задълбочено изследване на приложението на метода на материалния баланс при реакции с две и повече степени на свобода, подкрепено с подходящи примери, е направено в публикации на Петкова (Petkova et al., 2010; 2011; Dukov & Atanassova, 2011). Важен е въпросът за критериите при избора на независими параметри. Тъй като стехиометричните коефициенти са винаги положителни числа, не всяка двойка от променливи коефициенти може да бъде използвана като независими параметри, но всяка възможна двойка определя една геометрична област (Petkova et al., 2013). В тази област могат да бъдат намерени неограничен брой набори от стойности на независимите параметри, които определят взаимно прости стехиометрични коефициенти, при използването на които се спазва материалният баланс на системата. Пространствените области, различни за всяка двойка независими параметри, се определят от линейни комбинации на независимите параметри. Изборът на стойности на двойката (при две степени на свобода) независими параметри от съответната област невинаги позволява лесното намиране на набор от положителни стехиометрични коефициенти. Това е така, защото при избор на стойност на единия параметър за стойност на другия трябва да се определи такова естествено число, че точката с абсциса първи параметър и ордината втори параметър да принадлежи на областта. Ако тази точка не е от областта, не може да се намери набор от положителни стехиометрични коефициенти. Установено беше, че ако независими параметри са подходящо избрани стехиометрични коефициенти, областта на изменение на тези параметри е първи квадрант (при две степени на свобода), т.е. всяка двойка числа от него дава положителни координати на решението на системата. Това улеснява намирането на неограничен брой набори от положителни стехиометрични коефициенти, защото изборът на стойност на единия параметър не зависи от вече избраната стойност на другия параметър.

В настоящата работа е предложен алгоритъм, приложим за изравняване на редокс реакции с произволен брой степени на свобода, и програмен продукт за неговото реализиране. За улеснение се разглежда реакция с две степени на свобода.

Ако в реакцията участват n химични елемента, матрицата на реакцията е $A = \left(a_{ij}\right)$, $i = 1,2,\ldots,n$, $j = 1,2,\ldots,n+2$, а системата $A\vec{x} = \vec{0}$ е

$$\begin{aligned}
&a_{11} x_1 + a_{12} x_2 + \ldots + a_{1\,n+2} x_{n+2} = 0 \\
&a_{21} x_1 + a_{22} x_2 + \ldots + a_{2\,n+2} x_{n+2} = 0 \\
&\ldots \qquad \ldots \qquad \ldots \\
&a_{n1} x_1 + a_{n2} x_2 + \ldots + a_{n\,n+2} x_{n+2} = 0 ,
\end{aligned} \tag{1}$$

където векторът $\vec{x} = (x_1, x_2, \ldots, x_{n+2})^T$ (^{T} означава транспониране) е векторът от стехиометричните коефициенти на реакцията.

Решението на система (1) зависи от два параметъра. Това означава, че останалите неизвестни са линейна комбинация на тези параметри.

Предполага се, че неизвестните $x_i = p > 0$ и $x_j = q > 0$, $i < j$, $i, j = 1,2,\ldots,n+2$ са независимите параметри. Матрицата от коефициентите пред останалите неизвестни се означава с A_{ij}, чиято детерминанта D_{ij} трябва да е различна от нула (Petkova et al., 2013), за да могат тези неизвестни да бъдат независими параметри. Тогава системата за определяне на останалите неизвестни е

$$\begin{aligned}
&a_{11}x_1 + \ldots + a_{1i-1}x_{i-1} + a_{1i+1}x_{i+1} + \ldots + a_{1j-1}x_{j-1} + a_{1j+1}x_{j+1} + \ldots + a_{1n+2}x_{n+2} = -a_{1i}p - a_{1j}q \\
&a_{21}x_1 + \ldots + a_{2i-1}x_{i-1} + a_{2i+1}x_{i+1} + \ldots + a_{2j-1}x_{j-1} + a_{2j+1}x_{j+1} + \ldots + a_{2n+2}x_{n+2} = -a_{2i}p - a_{2j}q \qquad (2) \\
&\qquad \ldots \qquad\qquad\qquad \ldots \qquad\qquad\qquad \ldots \\
&a_{n1}x_1 + \ldots + a_{ni-1}x_{i-1} + a_{ni+1}x_{i+1} + \ldots + a_{nj-1}x_{j-1} + a_{nj+1}x_{j+1} + \ldots + a_{nn+2}x_{n+2} = -a_{ni}p - a_{nj}q\,.
\end{aligned}$$

Понеже детерминантата $D_{ij} \neq 0$, решението на система (2) се намира при използване на формулите на Крамер, т.е.,

$$x_k = \frac{D_{ij}^k}{D_{ij}}, \quad k = 1,2,\ldots,n+2, \quad k \neq i, \; k \neq j\,. \qquad (3)$$

Детерминантата D_{ij}^k е получена от детерминантата D_{ij} като k-тият стълб в нея е заместен със стълба $(-a_{1i}p - a_{1j}q, \; -a_{2i}p - a_{2j}q, \; \ldots, \; -a_{ni}p - a_{nj}q)^T$.

Детерминантата D_{ij}^k е сума от две детерминанти D_{ij}^{ki} и D_{ij}^{kj}, които са образувани от D_{ij}^k, като в детерминантата D_{ij}^{ki} е заместен k-тият стълб със стълба $(-a_{1i}p, -a_{2i}p, \ldots, -a_{ni}p)^T$, а в детерминантата D_{ij}^{kj}, това е стълбът $(-a_{1j}q, -a_{2j}q, \ldots, -a_{nj}q)^T$. Формули (3) дават и решението на система (1), ако $x_i = p$ и $x_j = q$ са независимите параметри, което има и следното представяне

$$x_k = \frac{D_{ij}^{ki}}{D_{ij}}p + \frac{D_{ij}^{kj}}{D_{ij}}q, \quad k = 1,2,\ldots,n+2, \quad k \neq i, \; k \neq j\,. \qquad (4)$$

Стехиометричните коефициенти трябва да са положителни, т.е., $x_k > 0$,

$k = 1,2,\ldots,n+2$, $k \neq i$, $k \neq j$, $p > 0$ и $q > 0$. Така, ако коефициентите $\dfrac{D_{ij}^{ki}}{D_{ij}}$ и $\dfrac{D_{ij}^{kj}}{D_{ij}}$, $k = 1,2,\ldots,n+2$, $k \neq i$, $k \neq j$ пред параметрите p и q в линейната комбинация (4) са положителни или нула, то и координатите на решението на системата $A\vec{x} = \vec{0}$, намерени по формули (4), ще са положителни или нула за всеки набор от положителни стойности на независимите параметри. Това означава трите детерминанти D_{ij}, D_{ij}^{ki} и D_{ij}^{kj} да имат еднакви знаци или някоя от последните две да е нула.

Въз основа на горните разглеждания е предложен следният алгоритъм за определяне на независимите параметри: (а) определят се степените на свобода на реакцията – нека те да са s, $s = 2$; (б) избират се два произволни стехиометрични коефициента за независими параметри; (в) пресмята се детерминантата на матрицата, образувана от матрицата на реакцията без двата стълба, съответстващи на тези два стехиометрични коефициента; (г) ако тази детерминанта е равна на нула, то тези коефициенти не могат да бъдат независими параметри; (д) избират се други два стехиометрични коефициента за независими параметри; (е) ако тази (начална) детерминанта е различна от нула, се пресмятат детерминантите, образувани от нея, като всеки стълб се замества последователно с премахнатите два стълба, на които елементите получават обратен знак; (ж) ако поне една от тези детерминанти има обратен знак на началната детерминанта, то тази двойка параметри не изпълнява изискването в линейната комбинация за пресмятане на останалите координати на решението на система (1) да има само положителни коефициенти – ако някоя от тях е равна на нула, от това не следва, че двойката параметри не е търсената двойка; (з) избират се други два стехиометрични коефициента за независими параметри.

***Пример* 1**

Описаният подход ще бъде илюстриран със следната реакция, която е с две степени на свобода

$$a\mathrm{Cu} + b\mathrm{HNO_3} \rightarrow c\mathrm{Cu}\left(\mathrm{NO_3}\right)_2 + d\mathrm{NO_2} + e\mathrm{NO} + f\mathrm{H_2O} \qquad (5)$$

Системата за определяне на стехиометричните коефициенти ($A\vec{x} = \vec{0}$) е

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -2 \\ 0 & 1 & -2 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 3 & -6 & -2 & -1 & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \\ e \\ f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \text{ където}$$

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -2 \\ 0 & 1 & -2 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 3 & -6 & -2 & -1 & -1 \end{pmatrix}, \ \vec{x} = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \\ e \\ f \end{pmatrix}.$$

За независими параметри се избират d и e. Тогава детерминантата $D_{d\,e}$ е

$$D_{d\,e} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -2 \\ 0 & 1 & -2 & 0 \\ 0 & 3 & -6 & -1 \end{vmatrix} = 2 > 0 .$$

Детерминантите $D_{d\,e}^{a\,d} = 1 > 0$, $D_{d\,e}^{a\,e} = 3 > 0$, $D_{d\,e}^{b\,d} = 4 > 0$, $D_{d\,e}^{b\,e} = 8 > 0$, $D_{d\,e}^{c\,d} = 1 > 0$, $D_{d\,e}^{c\,e} = 2 > 0$, $D_{d\,e}^{f\,d} = 2 > 0$, $D_{d\,e}^{f\,e} = 4 > 0$. Пресмятанията показват, че тези детерминанти и началната детерминанта $D_{d\,e}$ имат един и същи знак (положителен). Това означава, че при всеки набор от положителни стойности на d и e останалите стехиометрични коефициенти ще са положителни. Формули (4) дават следните стехиометрични коефициенти, изразени чрез d и e, т.е.,

$$a = \frac{1}{2}d + \frac{3}{2}e, \ b = \frac{4}{2}d + \frac{8}{2}e, \ c = \frac{1}{2}d + \frac{2}{2}e, \ f = \frac{2}{2}d + \frac{4}{2}e .$$

Ако a и b са независимите параметри, то началната детерминанта D_{ab} е

$$D_{ab} = \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -2 \\ -2 & -1 & -1 & 0 \\ -6 & -2 & -1 & -1 \end{vmatrix} = -2 < 0 .$$

Тогава детерминантите $D_{ab}^{ca} = -2 < 0$, $D_{ab}^{cb} = 0$, от което съгласно формули (4) следва, че $c = \frac{-2}{-2}a + \frac{0}{-2}b$, и за всеки набор от положителни стойности на a и b стехиометричният коефициент c е положителен. Детерминантата $D_{ab}^{da} = 8 > 0$ и според формули (4) в изразяването на d чрез a и b ще има отрицателен коефициент пред a. Тогава двойката a и b не удовлетворява условието.

***Пример* 2**

Алгоритъмът на приложения програмен продукт се илюстрира и със следната редокс реакция, която е също с две степени на свобода:

$$\mathrm{x_1\left(NH_4\right)_2S_5 + x_2HNO_3 \rightarrow x_3\left(NH_4\right)_2SO_4 + x_4H_2SO_4 + x_5NO + x_6H_2O} \qquad (6)$$

Матрицата A, чиито редове съответстват на химичните елементи N, H, S и O, е следната матрица с четири реда и шест стълба (две степени на свобода)

$$A = \begin{pmatrix} 2 & 1 & -2 & 0 & -1 & 0 \\ 8 & 1 & -8 & -2 & 0 & -2 \\ 5 & 0 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & -4 & -4 & -1 & -1 \end{pmatrix}.$$

Избират се стехиометричните коефициенти x_1 и x_2 за независими параметри, т.е., $i = 1$ и $j = 2$. Матрицата A_{12} се състои от трети, четвърти, пети и шести стълб на матрицата A (без първи $i = 1$ и втори $j = 2$ стълб), чиято детерминанта D_{12} е

$$D_{12} = \begin{vmatrix} -2 & 0 & -1 & 0 \\ -8 & -2 & 0 & -2 \\ -1 & -1 & 0 & 0 \\ -4 & -4 & -1 & -1 \end{vmatrix} = 10 > 0 .$$

Детерминантата D_{12}^{31} ($k = 3$, за определяне на стехиометричния коефициент x_3) е образувана от детерминантата D_{12}, като първият стълб е заместен с първия стълб на матрицата A ($i = 1$), но елементите му получават обратен знак. Така детерминантата D_{12}^{31} е следната детерминанта

$$D_{12}^{31} = \begin{vmatrix} -2 & 0 & -1 & 0 \\ -8 & -2 & 0 & -2 \\ -5 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & -4 & -1 & -1 \end{vmatrix} = 42 > 0 .$$

Тъй като детерминантите D_{12} и D_{12}^{31} имат еднакви знаци, то се пресмята детерминантата D_{12}^{32}, която е образувана от детерминантата D_{12}, като първият стълб е заместен с втория стълб на матрицата A ($j = 2$), но елементите му получават обратен знак. Така детерминантата D_{12}^{32} е следната детерминанта

$$D_{12}^{32} = \begin{vmatrix} -1 & 0 & -1 & 0 \\ -1 & -2 & 0 & -2 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ -3 & -4 & -1 & -1 \end{vmatrix} = -3 < 0 \cdot$$

Детерминантата D_{12}^{32} има обратен знак на детерминантата D_{12}, което означава, че x_1 и x_2 не са независимите параметри, които удовлетворяват исканото условие (положителни коефициенти на линейната комбинация).

Ако x_1 и x_2 са независимите параметри, то стехиометричният коефициент x_3 е равен на $x_3 = \frac{42}{10}x_1 + \frac{-3}{10}x_2$, което налага условието $14x_1 - x_2 > 0$.

Затова се избират следващите два стехиометрични коефициента x_1 и x_3 за независими параметри, т.е., $i = 1$ и $j = 3$. Матрицата A_{13} се състои от втори, четвърти, пети и шести стълб на матрицата A (без първи $i = 1$ и трети $j = 3$ стълб), чиято детерминанта $D_{13} = 3 > 0$. Пресмята се детерминантата $D_{13}^{21} = -42 < 0$, което показва, че x_1 и x_3 не са търсените независими параметри.

Избират следващите два стехиометрични коефициента x_1 и x_4 за независими параметри, т.е., $i = 1$ и $j = 4$. Детерминантите $D_{14} = -3$ и $D_{14}^{21} = -18$ имат еднакви знаци, но детерминантите D_{14} и $D_{14}^{24} = 10$ имат различни знаци, от което следва, че x_1 и x_4 не са търсените независими параметри.

Детерминантите $D_{15} = -16$ и $D_{15}^{21} = 64$ имат различни знаци, от което следва, че x_1 и x_5 не са търсените независими параметри.

Същият извод се прави за независимите параметри:

x_1 и x_6 ($D_{16} = 14$ и $D_{16}^{21} = -136$ имат различни знаци);

x_2 и x_3 ($D_{23} = 42$ и $D_{23}^{12} = -3$ имат различни знаци);

x_2 и x_4 ($D_{24} = 8$ и $D_{24}^{12} = -1$ имат различни знаци);

x_2 и x_5 ($D_{25} = 64$, $D_{25}^{12} = 16$ и $D_{25}^{15} = 10$ имат еднакви знаци, но $D_{25} = 64$ и $D_{25}^{32} = -48$ имат различни знаци);

x_2 и x_6 ($D_{26} = -136$ и $D_{26}^{12} = -14$ имат еднакви знаци, но $D_{26} = -136$ и $D_{26}^{16} = 10$ имат различни знаци);

x_3 и x_4 ($D_{34} = 15$ и $D_{34}^{13} = -10$ имат различни знаци);

x_3 и x_5 ($D_{35} = 48$ и $D_{35}^{13} = -16$ имат различни знаци).

За следващите два независими параметъра x_3 и x_6 се получава следният резултат.

Детерминантите $D_{36} = 18, D_{36}^{13} = 14$ и $D_{36}^{16} = 3$, от което следва $x_1 = \frac{14}{18}x_3 + \frac{3}{18}x_6$.

Детерминантите $D_{36}^{23} = 136$ и $D_{36}^{26} = 42$ и $x_2 = \frac{136}{18}x_3 + \frac{42}{18}x_6$.

Детерминантите $D_{36}^{43} = 52$ и $D_{36}^{46} = 15$. Така $x_4 = \frac{52}{18}x_3 + \frac{15}{18}x_6$.

Детерминантите $D_{36}^{53} = 128$ и $D_{36}^{56} = 48$, от което следва $x_5 = \frac{128}{18}x_3 + \frac{48}{18}x_6$.

Един набор от взаимно прости стехиометрични коефициенти е решението на системата $A\vec{x} = \vec{0}$ с положителни координати $x_1 = 17$, $x_2 = 178$, $x_3 = 18$, $x_4 = 67$, $x_5 = 176$, $x_6 = 18$, с което алгоритъмът завършва, т.е. изравнената реакция има вида

$$17(NH_4)_2S_5 + 178\,HNO_3 \rightarrow 18(NH_4)_2SO_4 + 67\,H_2SO_4 + 176\,NO + 18\,H_2O$$

Тъй като областта на изменение на независимите параметри е първи квадрант (Petkova et al., 2013), стехиометричните коефициенти от всички набори ще бъдат положителни и взаимно прости. Ако има и друга двойка стехиометрични коефициенти с това свойство, може да продължи търсенето до изчерпване на всички възможни двойки.

Програмният продукт SMR (алгоритмичен език C++) е предназначен за редокс реакция с $m-n$ степени на свобода.

```
// Program SMR
#include<iostream.h>
#include<iomanip.h>
#include<math.h>
int main()
{int a[n][m];
// въвеждане на елементите на матрицата на реакцията A
int n,m,i,j;/* n-брой редове, m-брой стълбове*/
for(i=1;i<n+1;i++)
  for (j=1;j<m+1;j++)
    {cout << " a[" << i << " ][" << j <<"]="; cin >> a[i][j];}

// конструиране и пресмятане на детерминантата D_ij на матрицата A_ij
int d[n][m],detd;
for(i=1;i<n+1;i++)
 if (x[i] !=0 || x[i+1] !=0)/* x от стехиометричните коефициенти на реакцията.*/

  for(i=1;i<n+1;i++)
    for (j=1;j<m+1;j++)
      if (j==i || j==(i+1)) continue;
        d[i][j] = a[i][j];
     detd[i][j] = f(i,j);
// определяне на коректните независими параметри и конструиране и пресмятане
```

на детерминантите D_{ij}^{ki} и D_{ij}^{kj}

```
int d2[i][j], detd2 ;
for(i=1;i<n+1;i++)
  for (j=1;j<m+1;j++)
   if ((det d[i][j]!=0)||(j==i && j==(i+1)) d2[i][j] = - a[i][j];
detd2[i][j] = f(i,j);

 // определяне еднаквост на знаците на детерминантите D_ij , D_ij^ki и D_ij^kj
if ((detd2[i][j]/detd)<0)
```

```
 {cout << " Incorrect  x[i] and x[i+1] \n=";
   return 1;}
else cout << " Correct  x[i] and x[i+1] \n=";
return 0;}
```

// пресмятане на решението на системата $A\vec{x} = \vec{0}$.

}

Заключение

Предложените алгоритъм и програма би трябвало да се прилагат само при случаи на изравняване на редокс реакции с голям брой степени на свобода поради използвания по-сложен математичен апарат. При всички останали случаи е подходящо да бъдат използвани традиционните методи на електронния баланс или метода на полуреакциите.

ЛИТЕРАТУРА

Campanario, J.N. (1995). Automatic balancing of chemical equations. *Comput. Chem., 19*, 85 – 90.

Dukov**,** I. & Atanassova M. (2011). A comparative study of the material balance method and oxydation number method in balancing complex redox reactions. *Chem. Educator, 16*, 267 – 271.

Filgueiras, C.A.L. (1992). Balancing a chemical equation: what does it mean? *J. Chem. Educ., 69*, 276 – 277.

Jensen, W.J. (1987). Unbalanced chemical equation. *J. Chem. Educ., 64*, 646.

Jensen, W.J. (2009). Balancing redox equations. *J. Chem. Educ., 86*, 681 – 682.

Missen, R.W. & Smith, W.R. (1990). The permanganate-peroxide reaction: illustration of a stoichiometric restriction. *J. Chem. Educ., 67*, 876 – 877.

Olson, J.A. (1997). An analysis of the algebraic method for balancing chemical reactions. *J. Chem. Educ., 74,* 538 – 542.

Petkova, S., Atanassova, M. & Dukov. I. (2010). Balancing of a complex redox equation using the technique of material balance. *Chemistry, 19,* 141 – 144.

Petkova, S., Atanassova, M. & Dukov. I. (2011). A modified form of the material balance method applied to redox equations depending on two degrees of freedom. *Chemistry, 20,* 67 – 75.

Petkova, S., Atanassova, M. & Zahariev, A. (2013). Balancing redox equations depending on two degrees of freedom: Investigation of the domains for selection of the independent parameters. *Chemistry,22*, 254 – 262 [In Bulgarian].

Subramanian, R.N., Goh, K. & Chia, L.S. (1995). The relationship between the number of elements and the number of independent equations of elemental balance. *J. Chem. Educ., 72,* 894.

THEORETICAL INVESTIGATION ON THE CHOICE OF INDEPENDENT PARAMETERS FOR REDOX REACTIONS BALANCING WITH MORE THAN ONE DEGREE OF FREEDOM

Abstract. An algorithm and program permitting to balance redox reactions with arbitrary number of degrees of freedom and determination of positive values of the coefficients of linear combination of independent parameters are proposed. This approach gives possibility to determine unlimited sets stoichiometric coefficients for each positive value of the independent parameters without limited conditions. The algorithm is applied for balancing of two redox reactions with two degrees of freedom.

✉ **Dr. Sashka Petkova** (corresponding author)
Department of Mathematics
University of Chemical Technology and Metallurgy
8 Kl. Okhriski blvd., 1756 Sofia, Bulgaria
E-mail: petkova@uctm.edu

✉ **Dr. Maria Atanassova**
Department of General and Inorganic Chemistry
University of Chemical Technology and Metallurgy
8 Kl. Okhriski blvd., 1756 Sofia, Bulgaria
E-mail: ma@uctm.edu

✉ **Dr. Rumyana Chukleva**
Department of Systems and Technologies
Technical University of Sofia, Branch Plovdiv
8 Kl. Okhriski blvd., 1000 Sofia, Bulgaria
E-mail: r_chukleva@abv.bg