

## ANALITIČKE TEHNIKE ZA ODREĐIVANJE I PRAĆENJE HEMIJSKIH SUPSTANCI OD UTICAJA NA KOROZIJU

### ANALYTICAL TECHNIQUES FOR DETERMINATION AND MONITORING OF CHEMICAL SUBSTANCES AFFECTING THE CORROSION

Pregledni rad / Review paper  
UDK /UDC: 543.061; 620.196  
Rad primljen/ Paper received: 25.04.2007.

Adresa autora / Author's address:  
Vinča Institute of Nuclear Sciences, P.O.Box 522, 11001  
Belgrade, Serbia, and/or Anahem Laboratory, Mocartova 6,  
11160 Belgrade, Serbia, [onjia@vin.bg.ac.yu](mailto:onjia@vin.bg.ac.yu)

#### Ključne reči

- spektrometrija
- hromatografija
- ISE
- osetljivost
- joni
- tragovi

#### Izvod

*Hemijske supstance u korozijskim naslagama i vodi i pari u kontaktu sa naslagama već godinama izazivaju veliku pažnju svih onih koji su na bilo koji način povezani sa zaštitom materijala od korozije.*

#### UVOD

Hemijske supstance u korozijskim naslagama, kao i u vodi i pari u kontaktu sa naslagama, već godinama izazivaju pažnju svih koji su na bilo koji način povezani sa zaštitom materijala od korozije. Veliki je broj prisutnih hemijskih supstanci, a većina od njih utiče na pojavu i razvoj korozije. Da bi njihov uticaj mogao da se kontroliše važno je odrediti i pratiti nivo prisustva ovih supstanci u radnom medijumu, tj. vodi i pari i u korozijskim naslagama. Aktivne supstance se uglavnom nalaze na nivou traga, što nameće upotrebu sofisticiranih tehnika u kvalitativnoj i kvantitativnoj hemijskoj analizi, /1/. Za određivanje sadržaja tragova metala koriste se atomske apsorpcione i emisione spektrometrijske tehnike ili plazma masena spektrometrija. Za alkalne i zemnoalkalne metale u vodi, kao i za amonijak, neorganske anjone i organske kiseline pogodna tehnika je jonska hromatografija, /2/. Kolorimetrijska analiza hidrazina i silicijuma je standardni pristup, a elektroprovodljivost, pH i sadržaj rastvorenog kiseonika u vodi se ispituju jon selektivnim elektrodama (ISE). Ukupne organske supstance se određuju TOC analizatorom, a pojedinačne isparljive organske supstance gasnom hromatografijom. Iste tehnike se koriste kod analize čvrstih naslaga, posle rastvaranja. Za nedestruktivnu hemijsku analizu naslaga koriste se skenirajuća elektronska mikroskopija, rendgenska difrakciona analiza i rendgensko fluorescentna spektrometrija.

#### Keywords

- spectrometry
- chromatography
- ISE
- sensitivity
- ions
- traces

#### Abstract

*Chemical substances in corrosion deposits and the water and steam in contact with deposits has been for several years of great interest to all of those that are somehow connected to the corrosion control of materials.*

#### SPEKTROMETRIJSKE ANALITIČKE TEHNIKE

##### Atomska apsorpciona spektrometrija (AAS)

Atomska apsorpciona spektrometrija (AAS) je destruktivna tehnika gde uzorak mora biti u tečnom stanju, tj. čvrst uzorak korozijskih naslaga mora se pripremiti pre nego što se pristupi AAS merenju.

Kod atomske apsorpcione spektrometrije uzorak se postavlja na putu snopa svetlosti određene talasne dužine i meri se količina apsorbovanog zračenja. Svaki element ima svoju karakterističnu talasnu dužinu, što zahteva da se za svaki element koristi različit izvor zračenja. Zbog toga nije moguće meriti više elemenata istovremeno. U zavisnosti od načina atomizacije uzorka, metoda AAS može biti:

- plamena AAS (FL-AAS), gde se uzorak uvodi aspiracijom u plamen, najčešće od vazduh/acetilen smeše (nešto ređe se koristi azot suboksid/acetilen);
- AAS sa hidridnom ili tehnikom hladne pare (HG-, CV-AAS), što se najčešće koristi za analizu elemenata koji lako formiraju metalne hidride (As, Se) i živu koja se prevodi u gasno stanje. Pre uvođenja ovih elemenata u snop svetlosti razvija se hemijska reakcija da bi se dobio željeni oblik elementa;
- elektrotermalna AAS (GF-AAS), gde se mala količina uzorka direktno injektira u grafitnu tubu koja se električno greje i zatim se izvede atomizacija.

### Optička emisiona spektrometrija sa indukovano spregnutom plazmom (ICP-OES)

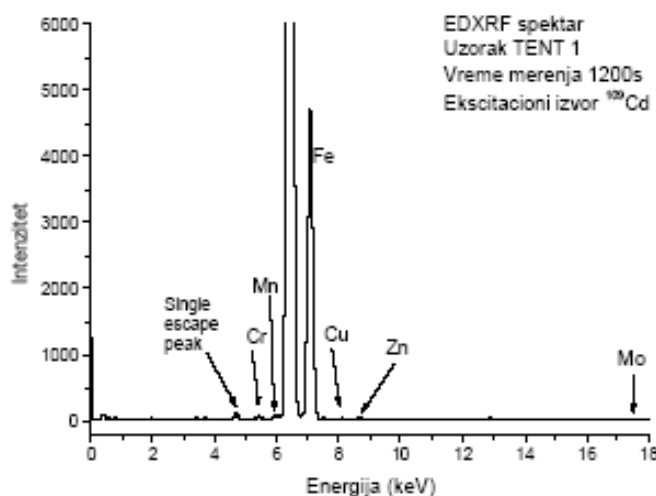
Pobuđivanje uzoraka kod optičke emisiona spektrometrije sa indukovano spregnutom plazmom (ICP-OES) ostvaruje se u plazmi argona, pri čemu se emituje zračenje karakterističnih talasnih dužina. Kvalitativni i kvantitativni podaci se dobijaju na osnovu veoma izražene specifičnosti emitovanog zračenja i njegovog intenziteta. Uzorak se unosi u ICP-OES instrument aspiracijom i mora biti u tečnom stanju, a elementi se mogu određivati simultano. Osetljivost ICP-OES je za većinu elemenata istog reda veličine kao i FL-AAS, a za elemente koji grade refraktorne okside (Si, W, V, Mo) i neke nemetale (P, S) ICP-OES je znatno osetljivija od AAS.

### Masena spektrometrija sa indukovano spregnutom plazmom (ICP-MS)

Uvođenje uzorka i pobuđivanje kod masene spektrometrije sa indukovano spregnutom plazmom ICP-MS je identično kao i kod ICP-OES, međutim, detekcijski sistem je potpuno drugačiji. Joni koji se dobijaju u plazmi razdvajaju se i identifikuju u masenom spektrometru. Pored simultane analize, ICP-MS omogućava i analizu izotopskog sastava. Ova tehnika se odlikuje izuzetnom osetljivošću za veliki broj elemenata, reda veličine kao za GF-AAS, a za dosta elemenata osetljivost je čak i bolja.

### Rendgensko fluorescentna spektrometrija (XRF)

Kod rendgensko fluorescentne spektrometrije (XRF) uzorak se smešta na putu snopa x-zraka određene talasne dužine, pri čemu dolazi do pobuđivanja uzorka i emisije x-zraka karakterističnih talasnih dužina. Kao izvori zračenja koriste se ili rendgenske cevi ili radioaktivni izvori. Na osnovu emitovanog zračenja dobija se kvalitativna i kvantitativna informacija o prisutnim elementima. Ova nedestruktivna tehnika se može koristiti za analizu svih elemenata sa atomskim masama od 11 (Na) do 92 (U). Elementi se mogu određivati simultano, a mogu se direktno meriti i čvrsti uzorci naslage. Karakterističan spektar jednog uzorka naslage prikazan je na sl. 1.



Slika 1. Rendgensko fluorescentni (XRF) spektar uzorka korozivne naslage

### Neutronska aktivaciona analiza (NAA)

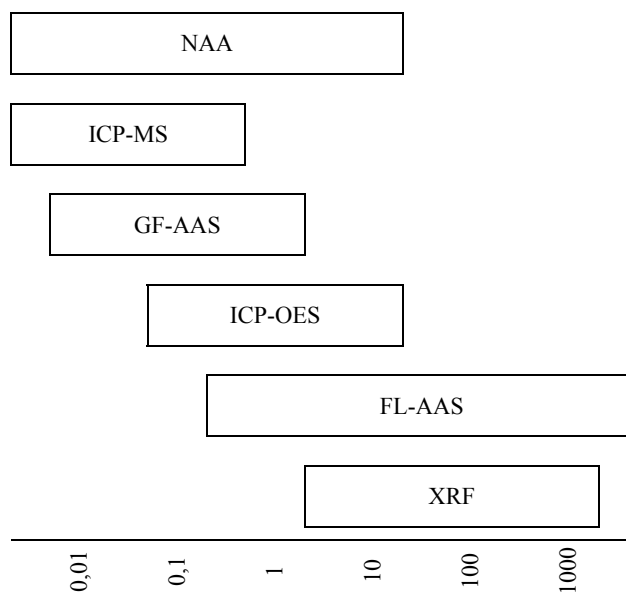
Sistem neutronske aktivacione analize (NAA) se sastoji od nuklearnog reaktora i gama spektrometra. Uzorak se najpre ozrači u reaktoru, a zatim se koncentracije dobijenih radioaktivnih izotopa mere na gama spektrometru visoke rezolucije. Intenzitet emitovanog gama zračenja direktno je proporcionalan količini prisutnog radionuklida u uzorku. Ova veoma osetljiva tehnika je simultana i najčešće ne zahteva nikakvu pripremu uzorka. Međutim, za neke elemente kao Si, Ni, Co i Fe, NAA, je problematična.

### Kolorimetrija

Spektrofotometrijska analiza pri čemu hemijskom reakcijom dolazi do formiranja obojenog jedinjenja naziva se kolorimetrija. Princip je sledeći: deo svetlosti, tj. elektromagnetnog zračenja u vidljivoj oblasti, koja prolazi kroz obojeni rastvor se apsorbira, a intenzitet apsorpcije je proporcionalan koncentraciji supstance koja se određuje. Ova tehnika se dominantno koristi za analizu hidrazina i silicijuma u ultračistoj procesnoj vodi. Kod malih laboratorija se koristi i za druge analize, /3/.

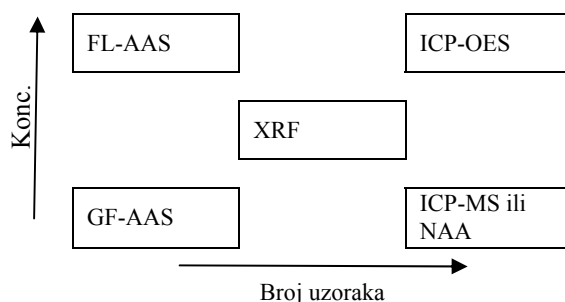
### Komparativna analiza spektrometarskih analitičkih tehnika

Veliki broj parametara od uticaja na koroziju može se analizirati na više načina, tj. upotrebom različitih analitičkih tehnika. Osetljivost i tačnost analitičke metode, a u skladu sa tim i analitičke tehnike, od izuzetnog su značaja za izbor tehnike. Slika 2 prikazuje koncentracioni opseg (ppm) za različite kvantitativne spektrometrijske tehnike.



Slika 2. Koncentracioni opseg (ppm) za različite spektrometrijske tehnike

Međutim, često na izbor najpogodnije tehnike utiču i drugi parametri, kao što su: ekonomičnost i produktivnost. Jedan primer izbora optimalne tehnike za određivanje metala u zavisnosti od nivoa koncentracije i broja uzoraka grafički je prikazan na sl. 3. Uporedni pregled najčešće korišćenih spektrometarskih analitičkih tehnika za kvantifikaciju prikazan je u tab. 1.



Slika 3. Princip izbora analitičke tehnike za određivanje metala u zavisnosti od koncentracije elementa i broja uzoraka

Tabela 1. Uporedna analiza prednosti i nedostataka različitih spektrometrijskih tehnika

| Tehnika | Prednosti                                                                                                                                                                                                                                                   | Nedostaci                                                                                                                                                                     |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| FL-AAS  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• jednostavna za korišćenje</li> <li>• postoji puno aplikacija</li> <li>• dobar detekcioni limit</li> </ul>                                                                                                          | <ul style="list-style-type: none"> <li>• problem visoke koncentracije</li> <li>• zahteva se priprema uzoraka</li> <li>• nije simultana</li> </ul>                             |
| GF-AAS  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• dosta dokumentovanih aplikacija</li> <li>• niži detekcioni limit od FL-AAS</li> </ul>                                                                                                                              | <ul style="list-style-type: none"> <li>• ograničen opseg koncentracija</li> <li>• zahteva se priprema uzoraka</li> <li>• nije simultana</li> <li>• relativno spora</li> </ul> |
| ICP-OES | <ul style="list-style-type: none"> <li>• dosta dokumentovanih aplikacija</li> <li>• multi-elementarna tehnika</li> <li>• mogućnost velikog broja analiza</li> <li>• operator sa osrednjom veštinom</li> <li>• linearnost preko 5 redova veličine</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• skup instrument</li> <li>• (~ 120 000 EUR)</li> <li>• zahteva se priprema uzoraka</li> <li>• smetnje od drugih elemenata</li> </ul>  |
| ICP-MS  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• multi-elementarna tehnika</li> <li>• niske koncentracije</li> <li>• mogućnost izotopske analize</li> <li>• operator sa osrednjom veštinom</li> </ul>                                                               | <ul style="list-style-type: none"> <li>• skup instrument</li> <li>• (~ 250000 EUR)</li> <li>• zahteva se priprema uzoraka</li> <li>• ne postoji puno literature</li> </ul>    |
| XRF     | <ul style="list-style-type: none"> <li>• multi-elementarna tehnika</li> <li>• nedestruktivna tehnika</li> <li>• minimalna priprema uzorka</li> </ul>                                                                                                        | <ul style="list-style-type: none"> <li>• standard mora biti sličan uzorku</li> <li>• matriks i <i>background</i> problemi</li> </ul>                                          |
| NAA     | <ul style="list-style-type: none"> <li>• multi-elementarna tehnika</li> <li>• nedestruktivna tehnika</li> <li>• minimalna priprema uzorka</li> <li>• niske koncentracije</li> <li>• mogućnost velikog broja analiza</li> </ul>                              | <ul style="list-style-type: none"> <li>• smetnje od drugih elemenata</li> <li>• matriks i <i>background</i> problemi</li> <li>• zahteva nuklearni reaktor</li> </ul>          |
| VIS     | <ul style="list-style-type: none"> <li>• dosta dokumentovanih aplikacija</li> <li>• jednostavna tehnika/instrumentacija</li> <li>• ekonomična za mali broj uzoraka</li> <li>• niske koncentracije</li> <li>• mogućnost velikog broja analiza</li> </ul>     | <ul style="list-style-type: none"> <li>• smetnje od drugih elemenata</li> <li>• matriks i <i>background</i> problemi</li> <li>• zahteva nuklearni reaktor</li> </ul>          |

## HRMATOGRAFSKE ANALITIČKE TEHNIKE

### Jonska hromatografija (IC)

Jonska hromatografija (IC) je tehnika za određivanje neorganskih anjona i niskomolekulskih organskih kiselina. Pored ovih analita, IC se koristi i za analizu amonijum jona, alkalnih i zemnoalkalnih metala u vodi. Tehnika se zasniva na razdvajanju jona u jonoizmenjivačkoj hromatografskoj koloni i detekciji istih na konduktometru. Pumpa za mobilnu fazu (eluent), sistem za ubacivanje uzoraka, analitička kolona i detektor su povezani u seriji u protočnom sistemu.

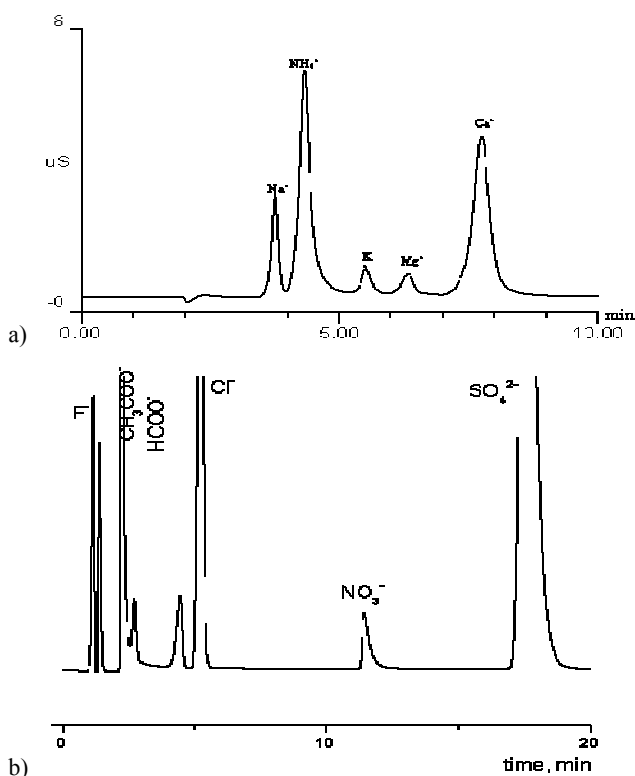
Jonska hromatografija se koristi kod analiza svih vrsta vode, a njena primena kod analiza kotlovske vode je od izuzetnog značaja. Fluoridi, hloridi, nitriti, bromidi, nitrati, fosfati i sulfati se analiziraju istovremeno, a analiza traje manje od 15 minuta. Iako je sadržaj katjona moguće odredi-

vati metodom AAS i ICP, za alkalne i zemnoalkalne metale u vodama se preporučuje IC. Pored ovih katjona se istom IC analizom obuhvata i amonijum jon, a ukupno vreme analize je manje od 10 minuta. Niskomolekulske organske kiseline, prisutne u tragovima se najpogodnije određuju može IC u anjonskoj konfiguraciji.

Tipičan IC hromatogram uzorka vode prikazan je na sl. 4 u IC konfiguraciji za anjone (a) i katjone (b).

### Gasna hromatografija (GC)

GC se koristi za analizu isparljivih i poluisparljivih organskih supstanci. Osnovna razlika između gasne i jonske hromatografije je što je hromatografski nosač inertni gas kod GC, a tečni rastvor kod IC. Postoje i druge razlike, na primer detektorski i injektorski sistemi.



Slika 4. IC hromatogram uzorka vode: (a) katjoni i (b) anjoni

## ELEKTROANALITIČKE TEHNIKE

### Jon-selektivna elektroda (ISE)

Jon selektivne elektrode (ISE) se sastoje od jon-selektivne membrane, interne referentne elektrode, eksterne referentne elektrode i voltmetra. Ove elektrode proizvode potencijal koji je proporcionalan koncentraciji analita, a podložne su interferencama. Najupečatljiviji primer ISE je pH-metrija. Jedan pH-metar se sastoji od dve tanke staklene membrane koje reaguju na koncentraciju  $H^+$  jona. Pored pH-metra, ovoj grupi metoda pripadaju aparati za merenje sadržaja rastvorenog kiseonika i elektroprovodljivosti. Navedeni aparati su komercijalno dostupni po pristupačnoj ceni, a pored laboratorijske postoje i *on-line* i portabl izvedbe.

## OSTALE TEHNIKE

### Analiza ukupnog organskog ugljenika (TOC)

Neke od tehnika se koriste za kvantitativne analize vode i korozijskih naslaga, a ne svrstavaju se u neku od prethodne tri velike grupe. Jedan primer je analiza ukupnog organskog ugljenika (TOC), gde se uzorak najpre spali na visokoj temperaturi, a zatim se nastali ugljen dioksid analizira na *on-line* infracrvenom ili na plameno-jonizacionom detektoru posle katalitičkog prevođenja u metan.

## ZAKLJUČAK

Nisu razmatrane strukturne analitičke tehnike. Neke od ovih tehnika, na pr. metalografija, rendgenska difrakciona analiza, skanirajuća elektronska mikroskopija se izuzetno puno koriste u analizi korozije.

Izbor tehnike koja će se primeniti u određenom slučaju zavisi od mnogo faktora. Najčešće se tehnika bira prema elementu koji se ispituje i zahtevanom detekcionom limitu.

Za alkalne i zemnoalkalne metale u vodi, kao i za amonijak, neorganske anjone i organske kiseline preporučena tehnika je jonska hromatografija. Kolorimetrijska analiza hidrazina i silicijuma je standardni pristup, a elektroprovodljivost, pH i sadržaj rastvorenog kiseonika u vodi se ispituju jon selektivnim elektrodama. Metali se mogu analizirati sa više spektroskopskih tehnika, a optimalna se najčešće utvrđuje na osnovu zahtevane osetljivosti i broja uzoraka. Isparljive i poluisparljive organske supstance se određuju gasnom hromatografijom.

Nažalost, nijedna od navedenih tehnika ne može sama da pokrije na zadovoljavajući način kompletnu analizu vode ili korozijskih naslaga. U rutinskim analizama se koriste kombinacije navedenih tehnika, pri čemu se neke supstance mogu podjednako dobro analizirati sa više od jedne tehnike.

## LITERATURA

1. Vandecasteele, C., Block, C.B., Modern Methods for Trace Element Determination, Wiley, New York, USA, 2001.
2. Fritz, J.S., Gjerde, D.T., Ion Chromatography, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2000.
3. Nollet, L.M.L., Handbook of Water Analysis, 2<sup>nd</sup> Ed., Marcel Dekker, New York, USA, 2000.