



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 83221

(13) C2

(51) МПК (2006)

G01N 21/76

G01N 17/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

## (54) СПОСІБ ВІЯВЛЕННЯ НАЯВНОСТІ КОРОЗІЇ

1

(21) а200511537

(22) 05.12.2005

(46) 25.06.2008, Бюл. № 12, 2008 р.

(72) ГРИГОР'ЄВ ІГОР ВОЛОДИМИРОВИЧ, UA,  
БЛАЖЕЄВСЬКИЙ МИКОЛА ЄВСТАХІЙОВИЧ, UA(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ФАРМАЦЕВТИЧНИЙ УНІ-  
ВЕРСИТЕТ, UA

(56) SU 1775648 A1, 15.11.1992

SU 1567939 A1, 30.05.1990

SU 1318058 A1, 15.03.1988

RU 2235309 C1, 27.08.2004

EP 0469773 B1, 05.02.1992

US 4800165, 24.01.1989

US 4056445, 01.11.1977

DE 4011785 C1, 08.08.1991

(57) Спосіб виявлення наявності корозії шляхом  
визначення заліза у корозійному середовищі, який  
включає використання ортофенантроліну, хемі-  
люмінесцентного індикатора та окисника для од-

2

ержання двох розчинів реагентів, один з яких міс-  
тить пробу досліджуваного середовища, з  
наступною реєстрацією хемілюмінесцентного сві-  
тіння суміші зазначених розчинів, який **відрізня-**  
**ється** тим, що до проби корозійного середовища  
додають щонайменше десятикратний молярний  
надлишок ортофенантроліну та витримують одер-  
жаний розчин реагентів впродовж 25-30 хвилин  
при pH 2,8-3,5, а інший розчин реагентів одержу-  
ють шляхом змішування розчинів люміналу, що є  
хемілюмінесцентним індикатором, та диперокси-  
себацинової кислоти як окисника у кількостях, що  
відповідають кінцевим концентраціям  $5 \times 10^{-5}$ - $1 \times 10^{-4}$   
моль/л та  $1 \times 10^{-3}$ - $5 \times 10^{-3}$  моль/л відповідно, у прису-  
тності насиченого розчину бури у кількості, доста-  
тній для підтримки pH 9,3, а наявність корозії ви-  
значають за максимальною інтенсивністю  
хемілюмінесцентного світіння протягом перших 5  
секунд після змішування обох розчинів реагентів.

Винахід стосується фізико-хімічних дослі-  
джень, а саме способів виявлення наявності коро-  
зії на початкових стадіях процесу у важкодоступ-  
них місцях, наприклад, тріщинах, і може бути  
використаний при виявленні корозійного процесу у  
хімічних реакторах фармацевтичного виробницт-  
ва.

Сучасні способи виявлення наявності корозії  
полягають у визначенні у корозійному середовищі  
продуктів корозії, насамперед йонів Феруму (III).  
Відомий спосіб дослідження корозійних середовищ  
на вміст йонів Феруму (III) методом хемілюмінес-  
ценції за сумарним світінням, що спостерігається у  
каталітичній хемілюмінесцентній композиції люмі-  
нолу ( $H_2L$ ) з гідроген пероксидом ( $H_2O_2$ ) у присут-  
ності йонів Феруму (III) з діетилентриаміном (ДЕ-  
ТА) в середовищі амоніакового буферного розчину  
з pH 9,7: до суміші люміналу, Феруму (III) і ДЕТА  
додають суміш  $H_2O_2$  і амоніакового буферного  
розчину [А.с. 1775648 РФ, МКИ<sup>5</sup> G 0 IN 21/64. Спо-  
соб исследования коррозионных свойств дефор-  
мированных образцов сталей с трещиной / А.М.  
Гута, В.А. Яртысь, П.Ю. Завалий, В.О. Василечко,

С.В. Мидяный., Р.Д. Мыцук, В.В. Панасик. -  
№4797889/25; Заявлено 05.03.90; Опубл. 15.11.92,  
Бюл. №42]. Проте даний спосіб вимагає застосу-  
вання водяного грівника, здатного підтримувати  
+30°C впродовж часу здійснення аналізу, що ство-  
рює певні труднощі. Крім того, спосіб не дозволяє  
виявляти наявність корозії у присутності йонів Фе-  
руму (II), які знаходяться на досліджуваній поверх-  
ні.

Найближчим до заявленого способу за техніч-  
ним рішенням та одержуваним результатом є спо-  
сіб визначення Феруму [А.с. 1567939 СССР, МКИ<sup>5</sup>  
G 0 IN 21/76. Способ определения железа / А.М.  
Гута, С.В. Мидяный, В.А. Яртысь, Р.Д. Мыцук,  
П.Ю.Завалий.- №4467276/31-25; Заявлено  
26.07.88; Опубл. 30.05.90, Бюл. №20.], згідно якого  
пробу корозійного середовища, яка містить йони  
Феруму (III), змішують з хемілюмінесцентним інди-  
катором 9-ціано-Ю-метилакридинію нітратом (роз-  
чин 1), і додають суміш гідроген пероксиду, орто-  
фенантроліну і ацетатного буферу з pH 5,0-5,3  
(розчин 2), взятих в оптимальних співвідношеннях,  
і при одержанні хемілюмінесцентної суміші після

(13) C2

(11) 83221

(19) UA

змішування розчинів вимірюють суму хемілюмінесцентного світіння за 60 секунд.

Недоліком відомого способу за прототипом є низька вибірковість, а саме відсутність можливості визначення у пробі корозійного середовища вмісту Феруму (III), утвореного в результаті корозії, а відтак виявлення наявності корозії у присутності йонів Феруму (II).

Завдання винаходу полягає у створенні нового способу виявлення наявності корозії, в якому при використанні нових композицій розчинів реагентів, їх концентрацій та порядків змішування, застосування як окисника дипероксицебацінової кислоти, досягається ефект активування каталітичної активності йонів Феруму (III) та, водночас, дезактивування йонів Феруму (II) шляхом комплексоутворення з ортофенантроліном в хемілюмінесцентній реакції окиснення люмінолу дипероксицебаціновою кислотою, в результаті чого підвищується вибірковість визначення йонів Феруму (III) у присутності йонів Феруму (II), а також підвищується чутливість визначення, яка становить 0,3нг/мл кінцевого об'єму проти 2,5нг/мл за прототипом при збереженні решти переваг хемілюмінесцентного аналізу.

Поставлене завдання вирішується таким чином, що у способі виявлення наявності корозії шляхом визначення Феруму в корозійному середовищі, який включає використання ортофенантроліну, хемілюмінесцентного індикатора та окисника для одержання двох розчинів реагентів, один з яких містить пробу досліджуваного корозійного середовища з наступною реєстрацією хемілюмінесцентного світіння суміші зазначених розчинів, винаходом передбачено, що до проби корозійного середовища додають не менше, ніж десятикратний молярний надлишок ортофенантроліну та витримують одержаний розчин реагентів впродовж 25-30 хвилин при рН 2,8-3,5, а інший розчин реагентів одержують шляхом змішування розчинів люмінолу та дипероксицебацінової кислоти у кількостях, що відповідають кінцевим концентраціям  $5 \times 10^{-5}$ - $1 \times 10^{-4}$  моль/л та  $1 \times 10^{-3}$ - $5 \times 10^{-3}$  моль/л відповідно, у присутності насиченого розчину бури у кількості, достатній для підтримки рН 9,3, а наявність корозії визначають за максимальною інтенсивністю хемілюмінесцентного світіння протягом перших 5 секунд після змішування обох розчинів реагентів.

Концентрації хемілюмінесцентного індикатора люмінолу, дипероксицебацінової кислоти, ортофенантроліну, рН боратного буферу та послідовність змішування вибрані оптимальними для одержання найбільшої різниці між виходом хемілюмінесценції в системі, яка містить Ферум і без нього, що обумовлює вибірковість та чутливість виявлення наявності корозії. Вибір оптимальних концентрацій реагентів ( $5 \times 10^{-5}$ - $1 \times 10^{-4}$  моль/л - для люмінолу;  $5 \times 10^{-3}$ - $1 \times 10^{-3}$  моль/л - для дипероксицебацінової кислоти;  $1,5 \times 10^{-7}$ - $2,5 \times 10^{-4}$  моль/л - для ортофенантроліну та оптимального значення величини рН розчину 9,2-9,35,) зроблено на підставі результатів експерименту. Встановлено, що незалежно від співвідношення вмістів інших компонентів оптимальні концентрації люмінолу, дипероксицебацінової кислоти, ортофенантроліну та

оптимального рН 2,8-3,5 і часу витримки проби з ортофенантроліном 25-30 хвилин, а також боратного буферу відповідали вказаним. Найінтенсивніше світіння спостерігали, коли досліджуваний розчин проби корозійного середовища, який містив йони Феруму (III) або йони Феруму (III) в суміші з йонами Феруму (II), як домішкою, змішували з ортофенантроліном при рН 2,8-3,5, а відтак витримували впродовж 25-30 хв і лише тоді додавали до суміші боратного буферу з рН 9,25-9,35 та дипероксицебацінової кислоти, взятих в оптимальних співвідношеннях. Кількості реагентів, а також значення рН проби та боратного буферу, які відрізнялися від оптимальних давали значно нижчі значення максимальної інтенсивності, а також сумарного світіння, що негативно позначалося на вибірковості та чутливості визначення Феруму (III), а відтак виявлення наявності корозії. Вибір оптимальної концентрації боратного буферу (насичений розчин) зроблений на підставі того, що концентрація насиченого розчину бури дозволяє забезпечити необхідну буферну ємність. При концентраціях боратного буферу менших, ніж 0,1 моль/л (насичений розчин бури при +25°C), рН кінцевої суміші не завжди відповідала рН буферу. Заміна боратного буферу на універсальний фосфатний призводила до зменшення різниці максимальних інтенсивностей світіння в присутності йонів Феруму (III) та без нього.

Значення різниці величин максимальних інтенсивностей світіння сигналів у робочому та холостому (без Феруму (III), який утворився в результаті процесу корозії) дослідів, яке перевищувало більше як у 2 рази коливання фоновому сигналу в холостому досліді свідчила про наявність корозії.

Приклад. 1. До 0,1мл проби корозійного середовища, яке містило  $4 \times 10^{-7}$  моль/л Феруму (III) в присутності  $4 \times 10^{-7}$  моль/л Феруму (II), додавали 0,4мл  $1 \times 10^{-2}$  моль/л розчину ортофенантроліну при рН 3,0 і витримували впродовж 30хв (розчин 1). У кварцову кювету хемілюмінесцентного фотометра послідовно при перемішуванні вносили 7,0мл насиченого при +25°C розчину натрію тетрабората, 1,0 мл  $1 \times 10^{-3}$  моль/л розчину люмінолу, 1,0мл  $1 \times 10^{-2}$  моль/л розчину дипероксицебацінової кислоти та двічі дистильовану воду до загального об'єму 9,50 мл (розчин 2). Кювету встановлювали у світлонепроникну камеру фотометра напроти фотоелектронного детектора, відкривали шторку і за допомогою дозувача на 0,5 мл вливали розчин 1, реєструючи максимальну інтенсивність світіння. Після цього проводили холостий дослід за аналогічних умов без розчину Феруму (III), додаючи до суміші 7,0мл насиченого при +25°C розчину натрію тетраборату, 1,0мл  $1 \times 10^{-3}$  моль/л розчину люмінолу, 1,0мл  $1 \times 10^{-2}$  моль/л розчину дипероксицебацінової кислоти та двічі дистильовану воду до загального об'єму 9,50мл, 0,5мл розчину 1, який одержували як перше лише замість 0,1мл розчину проби використовували двічі дистильовану воду. Різниця максимальних інтенсивностей світіння становила 0,3ум. од. Коливання фону, оцінене за S-критерієм, 0,1ум. од. Висновок: корозія наявна. Дані дослідів апробації заявленого способу виявлення корозії наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Результати виявлення наявності корозії у модельних сумішах корозійного середовища

№ п/п	Уведено, $\text{с} \cdot 10^{-8}$ моль/л		Визначено методом	
	Fe(III)	Fe(II)	Запропонованим	За прототипом
1	2,00	-	+	-
2	2,00	1,00	+	-
3	2,00	2,00	+	±
4	-	2,00	-	-
5	5,00	-	+	+
6	5,00	1,00	+	+
7	5,00	2,00	+	+
8	5,00	5,00	+	+
9	-	5,00	-	+
10	-	5,00*	-	+
11	-	-	-**	+**
12	-	-	+***	+***

Примітки: 1. \* - Ферум знаходиться у вигляді препарату "Ферамід" ; 2.\*\* - Виявлено у змивах реактора багаторазового використання після здійснення синтезу "Фераміду"; 3. \*\*\* - Виявлено у змивах реактора із пошкодженою поверхнею покриття після здійснення синтезу препарату "Ферамід".

"+" корозія має місце; "-" корозія не спостерігається

Відомий лікарський препарат „Ферамід” являє собою комплексну сполуку хлориду Феруму (II) з нікотинамідом у співвідношенні 1 до 2.

Отже, як видно з представлених результатів, заявлено новий спосіб виявлення наявності корозії, який дозволяє виявляти наявність корозії поверхні металів у випадках, коли відомим способом здійснити це неможливо (табл. 1, рядок 1, 2 та частково 3). Більше того, присутність Феруму (II) у корозійному середовищі при виконанні аналізу запропонованим способом дозволяє одержувати

достовірні дані про наявність корозії, оскільки не впливає на результати досліджень (табл. 1, рядок 9 - 12). За чутливістю виявлення наявності корозії заявлений спосіб принаймні у 2,5 перевищує спосіб за прототипом.

Заявлений спосіб може бути рекомендований для виявлення початку корозійного процесу у хімічних реакторах фармацевтичного виробництва з метою запобігання хімічного забруднення реакційної маси.