



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

232913

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 21 12 82
(21) (PV 9486-82)

(40) Zveřejněno 17 07 84

(45) Vydáno 15 08 86

(51) Int. Cl.³

G 01 N 31/22

(75)

Autor vynálezu

KOHOUTEK ZDENĚK ing., MASAŘÍK VLADIMÍR ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob indikace přítomnosti chloridů a bromidů na povrchu materiálů
a výrobků, zejména kovových

Vynález se týká způsobu indikace přítomnosti chloridů a bromidů na povrchu materiálů a výrobků, zejména kovových, podle kterého se na hodnocený povrch přiloží nasáková látka, například kvantitativní filtrační papír, nasycená roztoky thiokyanatanu rtuťnatého a železitě soli, například dusičnanu železitého, a po proběhnutí chemických reakcí se hodnotí množství, velikost, intenzita zbarvení a rozložení červených skvrn vzniklých chloridů a/nebo bromidů.

Vynález řeší problém indikace přítomnosti a zjištění lokálního množství chloridů a bromidů na povrchu materiálů a výrobků, zejména kovových konstrukcí, vystavených působení agresivních atmosfér nebo přicházejících do styku s látkami, které tyto ionty obsahují.

Halogenidy, zejména chloridy, patří k nejvýznamnějším stimulátorům koroze kovových materiálů. Pro posouzení korozní odolnosti kovových materiálů je nezbytná znalost obsahu chloridů a dalších stimulátorů koroze v daném prostředí. U konkrétních výrobků má bezprostřední význam i znalost množství těchto látek, které na povrchu kovového materiálu, jehož korozní napadení iniciují nebo stimulují, skutečně ulpí, ať spadem nebo odpařením kapaliny, například dešťové vody. Nejčastěji se provádí stanovení chloridů ve vodném výluhu, jehož získání však nečiní potíže pouze u malých vzorků. V případě rozměrnějších zařízení je nutno provést stanovení na modelovém vzorku nebo odebrat vzorek materiálu zkorodovaného, případně havarovaného zařízení. Pouze ve výjimečných případech lze u rozměrnějších zařízení provést natolik kvalitní oplach povrchu o známé velikosti plochy, aby mohlo následovat stanovení vyloučených látek v roztoku získaném oplachem. Nevýhodou tohoto způsobu je však nutnost používat k oplachu velké množství vysoce čisté - deionizované - vody.

Obecně je pro stanovení obsahu chloridů, případně bromidů, v oplachové vodě nebo ve výluhu k dispozici celá řada analytických metod, lišících se nároky na použité přístrojové vybavení, chemikálie, i stupněm citlivosti. Společnou nevýhodou těchto metod je, že poskytují informace pouze o koncentraci na celkové ploše povrchu použité k oplachu nebo pro získání výluhu, nikoliv o lokální koncentraci jednotlivých látek, která má důležitý význam zejména u nerovnoměrných druhů korozního napadení. Informace o lokální přítomnosti chloridů, případně dalších látek, na povrchu pevných vzorků lze získat některou z fyzikálně chemických metod, například rentgenovou fluorescenční analýzou. Možnosti stanovení jsou vedle nároků na přístrojové vybavení do značné míry omezeny tvarem a velikostí vzorků. Žádná z uvedených metod není vhodná ke stanovení nebo indikaci přítomnosti chloridů například na povrchu kovových konstrukcí, nádrží, potrubí, stavebních dílů aj., bez jejich porušení. Přitom se tento požadavek stává stále aktuálnější a naléhavější zejména u konstrukcí zhotovených z materiálů, u nichž přítomnost chloridů vyvolává náchylnost k bodové korozi.

Zkouška přítomnosti chloridů na povrchu provozních zařízení případně staveništích se někdy provádí i tak, že se zkoušená část potře vlhkým filtračním papírem a po přenesení do laboratoře se provede vyloučení a stanovení ve vzniklém roztoku. Tato metoda je vedle zdlouhavosti spojena se značným množstvím zdrojů chyb jak při odběru, tak přechovávání vzorku. Podstatně dokonalejší je v literatuře popsáná metoda, umožňující stanovení chloridů na povrchu kovů, založená na jejich reakci s činidlem, kterým je napuštěn filtrační papírek, po přitisknutí navlhčeného papírku na povrch kovového materiálu. V popsaném případě se filtrační papírek nasytí 0,005 M roztokem dusičnanu rtuťnatého a 0,1%ním roztokem difenylkarbazonu v etanolu. Chloridy se semikvantitativně stanoví na základě vyhodnocení odbarvení původně fialového zbarvení papírku. Citlivost této metody činí řádově $1 \mu\text{g Cl}^- / \text{cm}^2$ povrchu. Nevýhodou je nutnost přechovávat papírky v temnu, neboť působením světla ztrácí účinnost v důsledku rozkladu difenylkarbazonu. Tato skutečnost nepříznivě ovlivňuje zejména možnosti využití této metody pro stanovení obsahu chloridů na povrchu materiálů nebo zařízení v provozních podmínkách.

Jsou známy i další způsoby využívající ke stanovení chloridů reakcí s činidly, kterými jsou napuštěny filtrační papíry. Jsou vesměs určeny ke stanovení chloridů ve výluzech a jejich citlivost je podstatně nižší než u postupu využívajícího difenylkarbazonového komplexu rtuti. Dle francouzského patentu č. 1,489.893 se provádí stanovení obsahu Cl^- v tabáku tak, že vodní výluh z tabákového popela se kápne na filtrační papír impregnovaný chromanem stříbrným. Původně hnědočerveně zbarvený papír se v přítomnosti chloridů odbarví v důsledku vzniku AgCl . Dle US patentu č. 3,329.486 se provádí stanovení chloridů a dalších halogenidů v roztocích na základě reakce pufrovaného roztoku měďnaté soli s diaminodifenyl-

ové sloučeniny, například o-tolidinu, kterým je napuštěn filtrační papír s těmito anionty, která je provázána vznikem zbarvení. Žlutohnědé zbarvení přechází přes světle zelenou do tmavě modré. Nejmenší detekované množství chloridů je 0,1 % NaCl.

Dle sovětského autorského osvědčení č. 859 923 se provádí stanovení rozpustných látek v půdě v polních podmínkách. Pro stanovení Cl^- se použije filtrační papír napuštěný chromanem stříbrným a složený do harmonikového tvaru. Vzorek půdy se navlhčí a detekční papír se přitiskne tlakem 55 atm. Podle počtu zbarvených vrstev složeného papíru a intenzity se soudí na obsah chloridů. Rozsah použití - citlivosti - je 0,03 až 1 % Cl^- .

Dále je známo použití roztoku thiokyanatanu rtuťnatého a železité soli pro účely stanovení chloridů obsažených v roztoku kalorimetricky - fotometricky, tj. měřením absorpce při určité vlnové délce. Červené zbarvení je důsledkem vzniku thiokyanatoželezitého komplexu, ke kterému dochází reakcí železitých iontů s ionty SCN^- ulovnými ze slabě disociujícího kyanidu rtuťnatého $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ ionty Cl^- za vzniku stabilnějšího chloridu rtuťnatého HgCl_2 . Tento způsob se vyznačuje vysokou citlivostí, má však i všechny nevýhody, resp. omezení metod využívajících pro analýzu výluhy nebo roztoky získané oplachem. Analogicky jako za přítomnosti Cl^- iontů dochází ke vzniku červeného zbarvení i účinkem iontů Br^- za současné tvorby stabilního bromidu rtuťnatého HgBr_2 .

Nevýhody metod uvedených v předchozí části do značné míry odstraňuje způsob indikace přítomnosti chloridů a bromidů na povrchu materiálů a výrobků, zejména kovových, podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se na hodnocený povrch přiloží nasáková látka, například kvantitativní filtrační papír, nasycený roztoky thiokyanatanu rtuťnatého a železité soli, například dusičnanu železitého, a po proběhnutí chemických reakcí se hodnotí množství, velikost, intenzita zbarvení a rozložení červených skvrn vzniklých na kontaktní ploše přiložené látky v místech přítomnosti chloridů a/nebo bromidů. Nasáková látka sama nesmí obsahovat chloridy ani bromidy. Je výhodné, jestliže se pro indikaci chloridů, případně bromidů, na povrchu korozně odolných a pasivovatelných kovů použije koncentrovaného roztoku železité soli. Jeho koncentrace může být blízká nasycení: u kovů a materiálů s nízkou korozní odolností a nepasivovatelných se koncentrace železité soli sníží, a to až o 1 až 2 řády, aby bylo zamezeno eventuálnímu naleptání povrchu. Citlivost způsobu podle vynálezu je tak vysoká, že ve vysoce agresivní atmosféře by stanovení mohlo být rušeno již chloridy obsaženými v ovzduší. Proto se koncentrace roztoku thiokyanatanu volí podle typu a agresivnosti atmosféry. Pro neagresivní atmosféry se použije koncentrace úměrné koncentraci železitých iontů a blíží se nasycenosti roztoku, pro použití v agresivních atmosférách se koncentrace sníží až o 2 řády. Je rovněž možno nasýtit indikační nasákovou látku roztokem thiokyanatanu o vyšší koncentraci v neagresivní atmosféře a až do použití v agresivní atmosféře zabránit jejímu styku s chloridy, případně bromidy. Závislost intenzity zbarvení vzniklých červených skvrn na množství chloridů je využita pro stanovení jejich lokální koncentrace.

Způsob podle vynálezu se vyznačuje také tím, že srovnáním s etalony se na základě zjištěné intenzity zbarvení červených skvrn při konstantní době přiložení látky nasycené indikačním roztokem nebo na základě minimální doby potřebné k dosažení zvolené intenzity zbarvení semikvantitativně určí plošná koncentrace chloridových, případně bromidových iontů.

Způsob dle vynálezu zachovává výhody metody používající papírků nasycených roztoky dusičnanu rtuťnatého a difenylkarbazonu ve srovnání s ostatními výše uvedenými metodami, přičemž použití činidel necitlivých na působení světla odstraňuje nutnost přechovávání indikačních papírků v tmnu.

Použití postupu dle vynálezu umožňuje určení lokální koncentrace chloridů, případně bromidů v různých místech hodnoceného povrchu ve velmi krátkém čase, a to bez porušení materiálu a potřeby velkého množství vysoce čisté vody. Provedené zkoušky ukázaly, že citlivost stanovení je nejméně stejná jako u postupu využívajícího k impregnaci dusičnanu rtuťnatého a difenylkarbazonu, tj. cca $1/\mu\text{g Cl}^-/\text{cm}^2$ a minimálně o jeden řád lepší než za využití dvojchromanu stříbrného. Z hlediska použitelnosti je možno považovat za výhodu i snadnější rozlišitelnost červených skvrn na světle žlutém pozadí v případě vynálezu oproti hodnocení odbarvování již zbarveného papírku, jako je tomu u obou srovnávacích případů. Množství vzniklého kyanatoželezitého komplexu je úměrné množství - plošné koncentraci - chloridů, případně bromidů. Při konstantním množství chloridů závisí intenzita zbarvení na koncentraci železitých iontů a kyanatoželezitého komplexu, které lze měnit v poměrně širokém rozmezí. Těchto skutečností využívá postup dle vynálezu v upřesnění způsobu provedení v závislosti na povaze kovu i agresivnosti atmosféry, ve které je stanovení prováděno.

Vynález je dále blíže objasněn na příkladech jeho provedení.

Hodnocení dle vynálezu lze provádět pouze na suchém povrchu, vlhký povrch je třeba předem vysušit např. horkým vzduchem. Kvantitativní filtrační papír se nasatí roztokem kyanidu rtuťnatého $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ v metanolu nebo v etanolu a vysuší. Před vlastním použitím se papírky namáčejí ve vodném roztoku dusičnanu železitého $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ a vlhké se přitisknou na zkoumaný povrch. Je rovněž možné papírky po nasycení dusičnanem železitým $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ vysušit a před použitím navlhčit v destilované vodě. Veškerou manipulaci s papírky je nutno provádět pomocí pinzety - po jejím řádném očištění, popřípadě v rukavicích bez stop chloridů. Přítomnost chloridů, popřípadě bromidů se projeví červenou skvrnou na světležlutém podkladě. Po skončení stanovení je vhodné hodnocené místo několikrát očistit tamponem smočeným v destilované vodě, aby se odstranily případné stopy reakčního činidla a reakčních produktů, zvláště chloridu rtuťnatého.

Příklad koncentrace indikačních roztoků pro korozivzdornou ocel ve slabě agresivní atmosféře:

0,03 M $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ v metanolu nebo 0,015 M v etanolu 0,2 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$;

pro nelegovanou ocel v silně agresivní atmosféře:

0,01 M $\text{Hg}(\text{SCN})_2$.

0,05 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

Vzhledem k vysoké citlivosti je postup dle vynálezu vhodný především pro zjišťování velmi nízkých množství chloridů na povrchu pasivovatelných kovových materiálů, zejména korozivzdorné oceli. Je známo, že přítomnost chloridů již ve stopových množstvích způsobuje porušení pasivní vrstvy na povrchu oceli. V tomto smyslu má značný význam použití způsobu dle vynálezu ke zjišťování nebezpečí vzniku bodové koroze. Využití je možné jak v laboratorních, tak provozních podmínkách při kontrole stavu zařízení, konstrukcí, sestavených objektů apod. Zvláštní význam má jeho využití ke zjišťování lokální koncentrace chloridů, například u rozměrných svařovaných zařízení, kde umožňuje posoudit rozdíly v lokální koncentraci chloridů v místech svarů a mimo ně. Z dalších pasivovatelných materiálů je vhodné využití zejména u hliníku - ve stavebnictví, a titanu.

U ostatních materiálů se jeví vhodnost využití zejména při kontrole kvality odmaštění z hlediska přítomnosti chloridů, po různých způsobech čištění a oplachu po operacích, při nichž materiály přicházejí do styku s chloridy. V úvahu přichází například ověření použitelnosti papírků nasycených činidlem o snížené koncentraci ke kontrole kvality omytí automobilů po zimním provozu.

S ohledem na sníženou koncentraci indikačního roztoku v případě materiálů s nízkou korozní odolností se dosáhne při stanovení chloridů na jejich povrchu úměrně nižší citlivosti, a to cca $100/\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob indikace přítomnosti chloridů a bromidů na povrchu materiálů a výrobků, zejména kovových, na základě jejich reakce s thiokyanatanem rtuťnatým a železitou solí, vyznačující se tím, že se na hodnocený povrch přiloží nasákavá látka, například kvantitativní filtrační papír, nasycená roztoky thiokyanatanu rtuťnatého a železité soli, například dusičnanu železitého, a po proběhnutí chemických reakcí se hodnotí množství, velikost, intenzita zbarvení a rozložení červených skvrn vzniklých na kontaktní ploše přiložené látky v místech přítomnosti chloridů a/nebo bromidů.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že pro indikaci chloridů a bromidů na povrchu korozně odolných a pasivovatelných materiálů se použije koncentrovaného roztoku železité soli.