

Analitičke tehnike za određivanje i praćenje silicijuma u vodi u termoenergetskim postrojenjima

Nataša R. Ignjatović¹, Maja D. Ilić², Ljubinka V. Rajaković³

¹Ministarstvo unutrašnjih poslova Republike Srbije, Beograd, Srbija

²Privredno društvo „Termoelektrane i kopovi Kostolac“, Kostolac, Srbija

³Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Srbija

Izvod

U ovom radu obuhvaćena su relevantna istraživanja u oblasti specijacione analize silicijuma. Održavanje nepromenljivog sastava silicijumovih vrsta u toku pojedinačnih analitičkih faza ispitivanja (prikupljanje uzoraka, čuvanje, konzervisanje) posebno su razmatrane. Izdvojene su tehnike koje se koriste za određivanje kako ukupnog tako i pojedinih oblika silicijuma (reaktivnog i nereaktivnog). Određivanje sadržaja silicijuma u ultračistoj vodi u termoenergetskim postrojenjima je od izuzetnog značaja zbog različitog uticaja pojedinih silicijumovih vrsta (korozivnost i toksičnost) i zbog izbora postupka za efikasno uklanjanje silicijuma iz vode. Specijaciona analiza silicijuma je neophodna i u analizi procesa koji utiču na životnu sredinu.

Ključne reči: silicijum, termoenergetska postrojenja, ultračista voda, specijaciona analiza, analitičke tehnike.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

U termoelektranama voda ima značajnu ulogu. Voda je medijum koji preuzima toplotnu energiju sagorelog uglja (mazuta ili gasa) i kao para predaje energiju lopaticama turbine (sistem voda-para). Za generisanje pare u termoelektranama, koristi se demineralizovana, ultračista voda. Ultračista voda je najčistija u kategoriji procesnih industrijskih voda sa minimalnim sadržajem prirodnih jedinjenja [1]. Kvalitet procesne vode je od velikog značaja jer od njega zavisi rad termoenergetskih postrojenja. Primele u vodi štetno utiču na rad postrojenja, jer stvaraju naslage i izazivaju koroziju [2–4]. Taloženje primesa u sistemu voda-para pospešuju visoka temperatura i visok pritisak. Formirane naslage otežavaju prenos toplotne energije od produkata sagorevanja na zidove sistema, čime se smanjuje efikasnost izmenjivača toplote i protok vode [3]. Ispod sloja taloga (kamenca i mulja), dolazi do ubrzanog razvoja korozije. Korozija skraćuje životni vek komponenti postrojenja, prouzrokuje curenje i ispuštanje vode, smanjuje pogonsku bezbednost i povećava troškove održavanja [5,6]. Korozioni procesi u termoenergetskim postrojenjima usled neadekvatnog kvaliteta vode relativno su dobro proučeni i opisani u literaturi [7–10].

Na osnovu podataka Instituta za elektroenergetska istraživanja u SAD (EPRI), godišnja šteta od korozije termoenergetskih postrojenja iznosi 3,5 milijarde dolara, od toga oko 600 miliona dolara samo od korozije turbinskih postrojenja. Prema podacima iz 1991.

godine iznetim na Međunarodnoj konferenciji o vodenohemijskim režimima termoelektrana, u 40% termoelektrana u SAD je potrebno unaprediti hemijsku kontrolu u vodenoparnom režimu i poboljšati kvalitet pare [11].

Mnoge vode sadrže silicijum, što nije iznenađujuće iz razloga što je silicijum drugi po rasprostranjenosti hemijski element, odmah nakon kiseonika. U većini prirodnih voda zastupljen je u obliku silikata i njegova koncentracija se kreće od 0,6–40 $\mu\text{g dm}^{-3}$. Iako silicijum-dioksid ne učestvuje u mehanizmu korozije, od velikog je značaja jer formira izuzetno tvrde, guste i termički slabo provodljive naslage u kotlovskom sistemu i turbini, što dovodi do gubitka u termodinamičkoj i mehaničkoj efikasnosti postrojenja. Prisustvo silicijuma u vodi dovodi do čestih havarija u termoenergetskim postrojenjima, pa se silicijum-dioksid smatra najnepoželjnijom komponentom vode [2–4].

Količina silicijuma predstavlja kontrolni parametar u procesnim vodama. Za kontrolu sadržaja silicijuma koriste se različite analitičke metode. U termoenergetskim postrojenjima gde se voda koristi za napajanje parnih kotlova sadržaj silicijuma mora biti manji od 20 $\mu\text{g dm}^{-3}$.

Na slici 1 prikazan je korozioni potencijal silicijuma u sistemu voda-para [2].

Hemija silicijuma

Silicijum je posle kiseonika, najzastupljeniji element u prirodi. Glavni deo mase litosfere sastavljen je od silikatnih stena i silicijum(IV)-oksida. Silicijum(IV)-oksid je najznačajnije jedinjenje silicijuma. Osnovne kristalne alotropske modifikacije ovog oksida su: kvarc, tridimit i

PREGLEDNI RAD

UDK 546.28:621.1:544

Hem. Ind. 69 (6) 605–616 (2015)

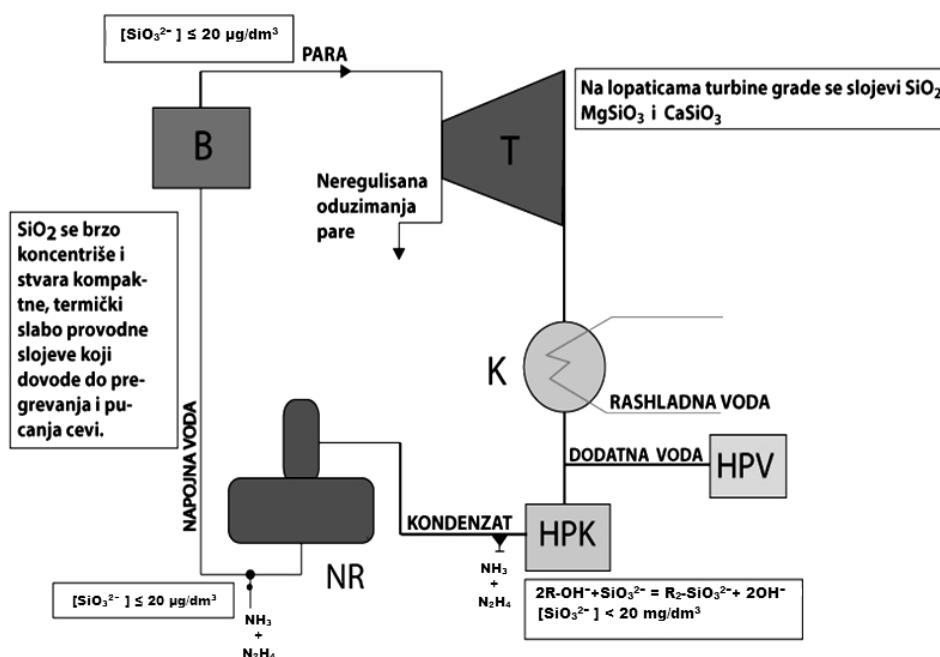
doi: 10.2298/HEMIND140914084I

Prepiska: N.R. Ignjatović, Ministarstvo unutrašnjih poslova Republike Srbije, Bulevar Mihajla Pupina 2, 11000 Beograd, Srbija.

E-pošta: natassa.ignjatovic@gmail.com

Rad primljen: 14. septembar, 2014

Rad prihvaćen: 17. novembar, 2014



Slika 1. Korozioni potencijal silicijumovih jedinjenja u sistemu voda–para [2]; T – turbina, K – kondenzator, HPV – hemijska priprema vode, HPK – hemijska priprema kondenzata, NR – napojni rezervoar, B – kotao, bojler.

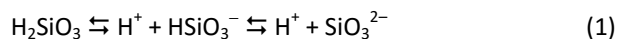
Figure 1. Corrosion potential of silicon compounds in the water steam cycle; T – turbine, K – condenser, HPV – chemical water treatment plant, HPK – chemical treatment of condensate, NR – feed water tank, B – boiler.

kristobalit. U manjoj količini u prirodi je prisutan u modifikacijama amorfne strukture-opalu i ahatu. Kristalni silicijum ima nisku rastvorljivost u vodi (ispod $6 \text{ mg dm}^{-3} \text{ SiO}_2$), dok se rastvorljivost amornog silicijuma kreće u opsegu od $100\text{--}140 \text{ mg dm}^{-3} \text{ SiO}_2$. Na slici 2 prikazana je rastvorljivost različitih modifikacija silicijum(IV)-oksida u zavisnosti od pH vrednosti [12].

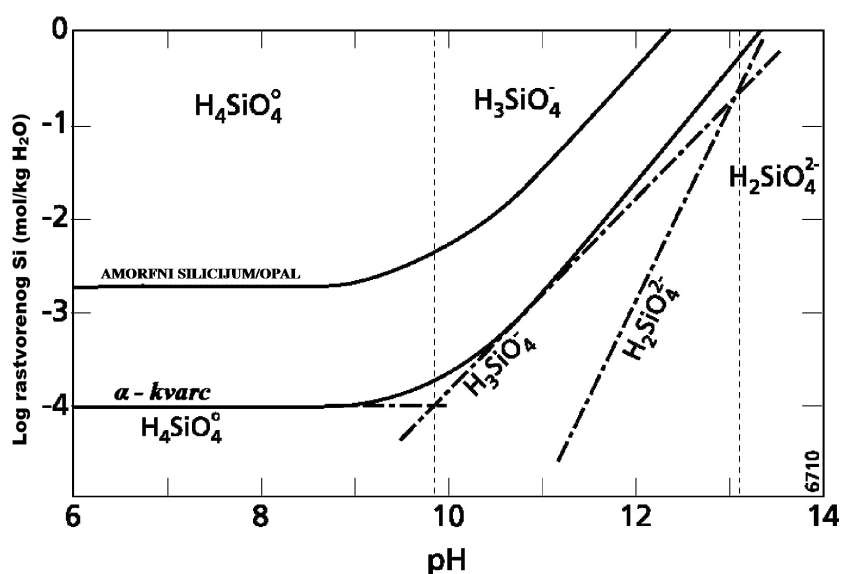
Sve prirodne vode sadrže silicijum. Silicijum se u vodi javlja u jonskom i molekulskom obliku (reaktivan

oblik), kao suspendovan, koloidni i polimerni (nereaktivni oblik).

Rastvorni oblici silicijuma u vodi se mogu prikazati jednačinom (1) kao ravnotežni sistem:



Monosilicijumova kiselina koja se stvara, je veoma slaba kiselina. Karakteristične vrednosti konstanti rav-



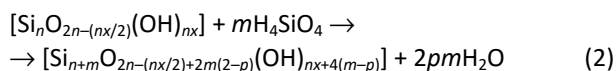
Slika 2. Rastvorljivost kvarca i amornog silicijuma u zavisnosti od pH vrednosti [12].

Figure 2. Solubility of quartz and amorphous silica as a function of pH value [12].

noteže, $K_1 = 1,4 \times 10^{-10}$ i $K_2 = 6,3 \times 10^{-14}$, ukazuju na nizak stepen jonizacije.

Rastvorljivost silicijuma u vodi zavisi od mnogo-brojnih faktora, kao što su: temperatura, pritisak, pH vrednost i jonska jačina. Na slici 3 prikazana je rastvorljivost silicijuma u zavisnosti od pH vrednosti [13], a na slici 4 rastvorljivost silicijuma u zavisnosti od temperature [13].

Pri višim koncentracijama silicijum se nalazi u koloidnom stanju u obliku polimernih čestica veće mase [14]. Koloidno stanje nastaje i vezivanjem silicijuma sa organskim i neorganskim jedinjenjima pri čemu se formiraju kompleksna jedinjenja [13]. Polimerizacija se može predstaviti jednačinom (2):



gde su: n – broj silicijumovih atoma u polisilicijumovoj kiselini, x – broj OH grupa po atomu silicijuma u polimeru, koji ne prelazi broj 4, m – broj molekula mono-

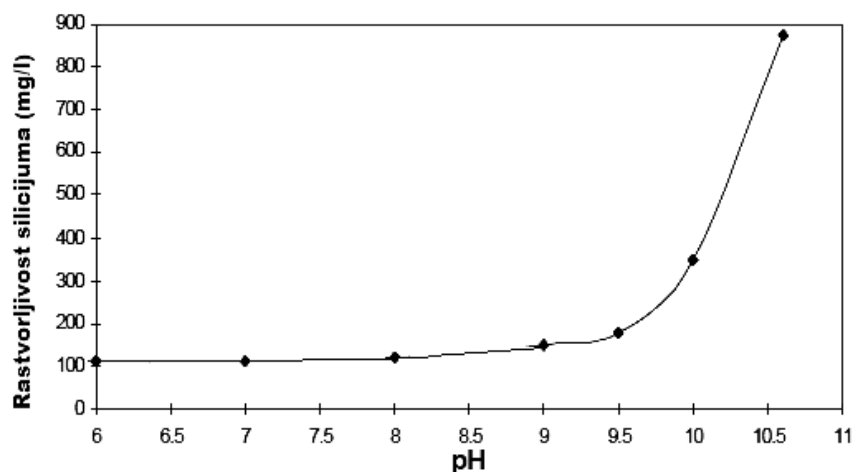
silicijumove kiseline, p – frakcije OH grupa po molekulu monosilicijumove kiseline koje se pojavljuju u vodi u toku reakcije polimerizacije.

U tabeli 1 prikazani su različiti oblici kiselina silicijuma u zavisnosti od broja silicijumovih atoma.

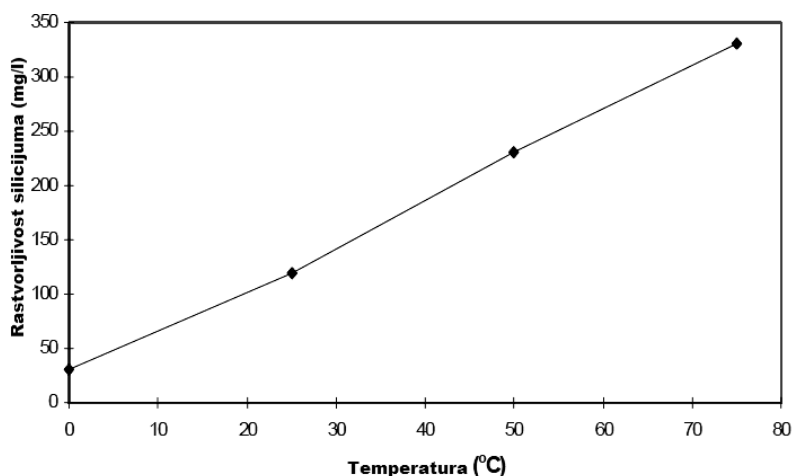
Tabela 1. Različiti oblici kiselina silicijuma
Table 1. Different forms of silicic acid

Opšta formula	Vrednost koeficijenata	Formula kiseline	Naziv kiseline
$m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$n=1$	H_2SiO_3	Metasilicijumova
	$n=2$	H_4SiO_4	Ortosilicijumova
	$n=1, m=2$	$\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	Dimetasilicijumova
	$n=3, m=2$	$\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_7$	Diortosilicijumova

Do polimerizacije dolazi kada je koncentracija rastvornog silicijuma veća od 2×10^{-3} M. Polimerizacija sledi posle oligomerizacije. Prilikom oligomerizacije $[\text{SiO}_2]_{n \leq 3}$ formira se kritično jezgro sa četiri monomera.



Slika 3. Rastvorljivost silicijuma u zavisnosti od pH vrednosti [13].
Figure 3. Solubility of silica silica as a function of pH value [13].



Slika 4. Rastvorljivost silicijuma u zavisnosti od temperature [13].
Figure 4. Solubility of silica silica as a function of temperature [13].

Na slici 5 predstavljen je mehanizam polimerizacije čestica silicijumove kiseline pri čemu nastaju linearne i ciklične strukture [15].

Specijaciona analiza silicijuma

Specijaciona analiza predstavlja analitičku aktivnost identifikacije i kvantifikacije jedne ili više hemijskih vrsta elemenata u uzorku. Analiza obuhvata dva koraka. U prvom koraku se određuje ukupna koncentracija elementa u uzorku, u drugom koraku se vrši separacija, identifikacija i kvantifikacija pojedinih vrsta tog elementa u ispitivanom uzorku. Specijacijom se vrši diferencijacija elementa na osnovu oksidacionog stanja, jonskih ili molekulskih oblika, protonovanih ili neprotovanih oblika, jednostavnih ili kompleksiranih jona, monomernih ili polimernih formi.

Određivanje koncentracije pojedinih vrsta silicijuma u uzorku ultračiste vode obezbeđuje adekvatnu informaciju za razumevanje i proučavanje uticaja silicijuma na termoenergetske sisteme i zbog izbora postupka za efikasno uklanjanje silicijuma iz vode. Za analizu pojedinih oblika silicijuma razvijen je veliki broj metoda i postupaka koji uključuju hromatografske, spektrometrijske i elektrohemijske tehnike i njihove kombinacije. Preporučuju se sledeće metode:

- spektrofotometrija [16],
- AAS, atomska apsorpciona spektrometrija [17,18],
- FIA, protočno-injektirajuća analiza [19],
- MS, masena spektrometrija [20],
- GF-AAS, atomska aporpciona spektrometrija sa grafitnom kivetom [21],
- X-ray difrakcija, difrakcija rendgenskim zracima [22],

• FTIR, Furijeova transformacija infracrvene spektroskopije [23],

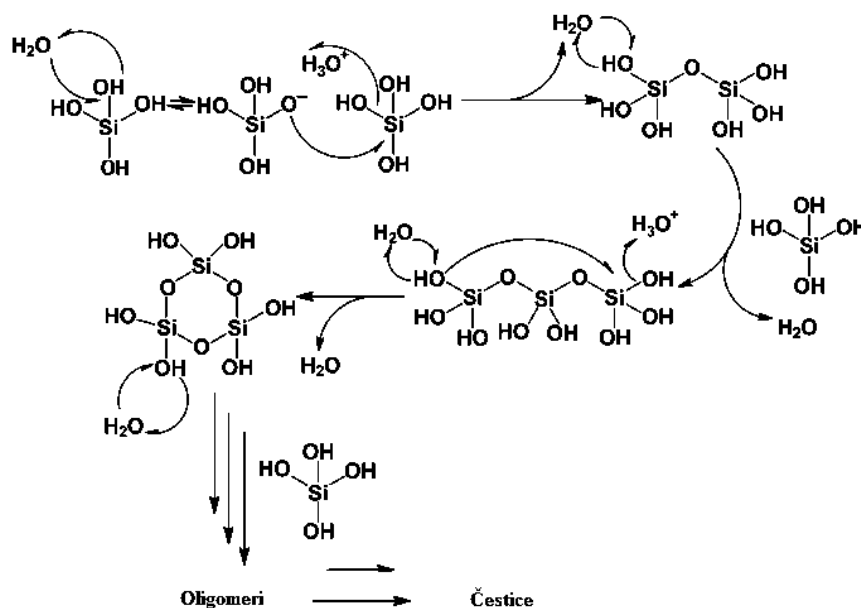
- IC, jonska hromatografija [24],
- IR (infra-crvena) spektrofotometrija [25],
- ICP-OES, emisiona spektrometrija [26],
- ICP-MS, ICP sa masenim detektorom [27] i
- NAA, neutron aktivaciona analiza [28].

Različite tehnike separacije koje bi mogle da se uspešno kombinuju sa osetljivim tehnikama detekcije su prikazane na slici 6.

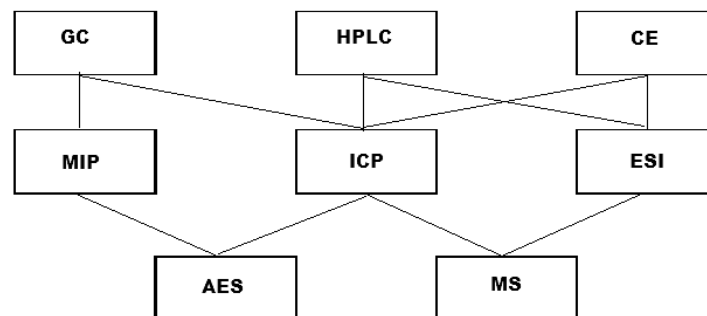
U prirodnim vodama silicijum se nalazi u obliku različitih hemijskih jedinjenja (H_2SiO_3 i $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) i u različitim fizičkim stanjima (u obliku suspenzija, koloidnih čestica, rastvora, u obliku molekula i jona). U brojnim radovima se navodi da je silicijum u vodama prisutan kao rastvorni silicijum i nerastvorni silicijum. Pod pojmom rastvorni silicijum se podrazumevaju anjoni silicijumove kiseline i niži polimeri-oligomeri, dok se pod pojmom nerastvorni silicijum podrazumevaju viši polimeri ili čestice čiji je prečnik veći od 5 nm.

U tabeli 2 dat je pregled naučnih radova u kojima je predmet istraživanja silicijum (i vrste silicijuma) u različitim uzorcima. Navedene su analitičke metode za određivanje ukupne koncentracije silicijuma u vodi kao i metode za određivanje specija silicijuma (rastvornog i nerastvornog silicijuma). Sadržaj nerastvornog ili koloidnog silicijuma se određuje indirektno, oduzimanjem koncentracije rastvorenog silicijuma od koncentracije ukupnog silicijuma.

U poslednje dve decenije objavljen je veliki broj naučnih radova za određivanje silicijuma u različitim uzorcima. Cilj svih istraživanja je bio razvoj i poboljšanje metoda za razdvajanje i određivanje različitih oblika



Slika 5. Mehanizam polimerizacije čestica silicijumove kiseline kojim se dobijaju linearne i ciklične strukture [15].
Figure 5. Mechanism of polymerization of silicic acid species to generate linear and cyclic structures [15].



Slika 6. Tehnike koje se primenjuju za specijacionu analizu [29]; GC – gasna hromatografija; HPLC – tečna hromatografija visoke performanse; MIP – mikrotalasno-indukovana plazma; ICP – indukovano spregnuta plazma; CE – kapilarna elektroforeza; ESI – elektrosprej jonizacija; AES – atomska emisija spektrometrija; MS – masena spektrometrija.

Figure 6. Actual techniques for speciation analysis; GC – Gas Chromatography; HPLC – High Performance Liquid Chromatography; MIP – Microwave-induced Plasma; ICP – Inductively coupled plasma; CE – Capillary Electrophoresis; ESI – Electrospray Ionization; AES – Atomic Emission Spectrometry; MS – Mass Spectrometry.

Tabela 2. Pregled instrumentalnih analitičkih metoda za određivanje silicijuma u različitim uzorcima
Table 2. Review of instrumental analytical methods for the determination of silica in various matrices

Uzorak	Priprema uzorka	Analitička metoda	Granica detekcije ^a	Ref.
Urin, rastvorni Si	Razblaživanje uzorka sa H ₂ O, dodavanje CH ₃ COOH, CaCl ₂ i NH ₄ OH i filtracija u cilju uklanjanja fosfata. 2N HCl, amonijum-molibdat, ekstrakcija etilacetatom. U vodenu fazu se doda limunska kiselina i 1-amon-2naftol-4sulfonska kiselina	Spektrofotometrija, 690 mμ	<60 μg dm ⁻³ SiO ₂	[16]
Silikatne stene, ukupni Si	Razaranje sa NaOH u retortama od nikla ili razaranje sa Na ₂ CO ₃ u platini	AAS, 2516 Å	200 μg dm ⁻³	[17]
Geotermalne vode, ukupni Si	Filtriranje uzorka kroz vakuum filter, acidifikacija sa 3 ml 1:1 rastvorom HNO ₃ (pH vrednost 1-2)	AAS	200 μg dm ⁻³ SiO ₂	[18]
Voda, rastvorni Si	10% HCl, razblaživanje ultra čistom dejonzovanom vodom, rastvor amonijum-molibdata i luminola	Hemiluminescencija sa protočnom analizom injektiranjem (FI-CL)	0,35 μg dm ⁻³	[19]
Uzorci sintetičkih amorfnih silikata (SAS), amorfni Si	Razaranje sa HNO ₃ i HF. Rastvaranje u vodi	GF-AAS	< 0,1 mg dm ⁻³	[21]
Voda, nanočestice Si	Stöber process za dobijanje nanočestica i sušenje u cilju uklanjanja vode	WDXRF	Sadržaj približno 10%	[22]
Zemljište, sedimenti i mulj, kristalni α-Si	Mlevenje i prosejavanje, ispiranje sa etil alkoholom	IR spektrofotometrija 798 cm ⁻¹	<1%	[23]
Voda, rastvorni Si	Puferovanje rastvora do pH 4, dodatak molibdatnog reagensa, zagrevanje, hlađenje, dodatak acetonnitrila, filtracija	HPLC/UV-VIS detector	0,007 mg dm ⁻³ SiO ₂	[24]
Pirinač, sadržaj Si	Mokro razaranje uzorka u mikrotalasnom zagrevaču, rastvaranje sa amonijum-molibdatom u kiseloj sredini	UV/Vis spektrofotometrija	30 μM	[25]
Pirinač, sadržaj Si	Bez prethodne pripreme uzorka	Difrakcija X-zraka	Približno 2%	[25]
Pirinač, sadržaj Si	Bez prethodne pripreme uzorka	IR spektroskopija	0,1%	[25]
Biogeni Si u morskim stenama	Ekstrakcija, nakon tretiranja uzorka sa toplim rastvorom NaOH ili Na ₂ CO ₃	ICP-OES	5 μg dm ⁻³ SiO ₂	[26]
Voda, ukupni Si	Kapilarna zonalna elektroforeza CZE (Na-hromat, elektoroosmoza sa trimetil-tetradecil-amonijum bromurom (TTAB))	ICP-MS	>1,000 ng dm ⁻³	[27]
Voda, reaktivan Si	Voda se tretira 10% rastvorom amonijum-molibdata na pH vrednosti od 1,2/1,4. Doda se 20 ml 1:1 H ₂ SO ₄ . Molibdo-silicijumova kiselina se ekstrahuje sa MIBK	NAA	0,2 μg dm ⁻³	[28]
Voda, rastvorni Si	Natrijum molibdat-askorbinska kiselina	IEC/VIS detektor 700 nm	250 μg dm ⁻³	[30]

Tabela 2. Nastavak
Table 2. Continued

Uzorak	Priprema uzorka	Analička metoda	Granica detekcije ^a	Ref.
Čestice prašine, slobodan Si	Prosejavanje, ispiranje kiselinama i bazama u cilju uklanjanja nečistoća, uzorak se rastvara u vodi da se dobije suspenzija, a potom filtrira i filtrat rastvara u zagrejanoj fosfornoj kiselini	Difrakcija X-zraka, CuK α zračenje na 40 kV i 20mA u difrakcionoj oblasti od 5–600 (2θ)	20–25 μg	[31]
Vazduh, kristalni Si	Skupljanje uzorka u ciklonima i direktno određivanje sa filtera	FTIR-spektroskopija 620–800 cm^{-1}	0,006 $\mu\text{g dm}^{-3}$	[32]
Voda, reaktivni Si	Reakcija sa molibdatom u kiseloj sredini, redukcija sa SnCl $_2$ uz dodatak oksalne kiseline	FIA 820 nm	0,78 $\mu\text{g dm}^{-3}$ SiO $_2$	[33]
Voda, ukupan Si	Rastvaranje u NaOH i KOH pri čemu se čestice određuju FAB-MS u alkanlnom rastvoru, dok se momomerni, dimerni i tetramerni kompleksi Si određuju kolorimetrijski preko amonijum-molibdata	FAB/MS kolorimetrija	<0,4 mmol dm^{-3}	[34]
Voda, ukupan i rastvorni Si	Taloženje sa amonijum-hloridom, rastvaranje sa amonijum-molibdatom u kiseloj sredini	FI-ET-AAS	$\geq 280 \mu\text{g dm}^{-3}$	[35]
Ultračista voda, rastvorni Si	Hlađenje Rodaminom B u toku procesa obrazovanja molibdo-silikata	Spektrofotometrija	34 ng dm^{-3}	[36]
Ljudska tkiva-krvni uzorci, Si	ultrasonična mešalica i dodatak 1000 μl rastvora koji sadrži 20 mg dm^{-3} Ca, 186 mg dm^{-3} EDTA and 10 ml dm^{-3} Triton TX-100 (alkilatil polietarskog alkohola)	GF-AAS	0,2 mg dm^{-3}	[37]
Procesne industrijske vode, ukupni Si	Bez prethodne pripreme uzorka. Uzorku se dodaje kalcijum sa ciljem sprečavanja obrazovanja silicijum-karbida i povećanja osetljivosti metode	F-AAS	2,5 $\mu\text{g dm}^{-3}$	[38]
Voda, ukupan silicijum	Nakon filtriranja, uzorak vode se uparava do suvog ostatka	GAA, 29Si (γ, p)	0,1 mg dm^{-3}	[39]

^aRačunato na Si. Kad je računato na SiO $_2$ to je posebno naznačeno

(specija) silicijuma. Poseban naučni interes predstavlja razvoj neinvazivnih metoda za razlikovanje rastvornog i nerastvornog oblika silicijuma kao i metoda za direktno određivanje koloidnog silicijuma.

Chu i saradnici [40] su razvili i istražili tri analitičke metode za određivanje silikata u ultračistim vodama. Ove metode su zasnovane na primeni ICP-AES, ICP-MS i spektrometrije sa hladnom kiselinskom digestacijom. Granica detekcije ovih tehnika su od 0,25–3 ng dm^{-3} Si. Međutim, pre analize potrebno je da se izvrši koncentrovanje rastvora uzorka upravljanjem. Yoshimura i sar. [20] su razvili metodu za spektrofotometrijsko određivanje silikata u ultračistim vodama koja se zasniva na apsorpciji kompleksnog jona molibdosilikata na sorbentu, sephadex LH-20 gel. Kombinovanim postupkom kompleksiranja i sorpcije ostvarena je granica detekcije od 0,01 ng dm^{-3} .

Formiranje obojenih kompleksa molibdosilikata sa katjonskim bojama primenjuje se za povećanje osetljivosti metode pri određivanju silicijuma u uzorcima silikata [41–43]. Motomizu i sar. [41–43] su razvili spektrofotometrijsku metodu za određivanje tragova silikata (oko 1 $\mu\text{g dm}^{-3}$), u malim zapreminama uzorka. Za rastvaranje silikata koristili su organski rastvarač. Međutim, nedostatak ove kao i svih navedenih metoda [40–43] je zanemarivanje uticaja matriksa na određivanje silikata. Sabarudin i saradnici [44] su primenili kalibra-

cione tehnike kojima je taj nedostatak izbegnut. Li i sar. [45] su predložili novu metodu za određivanje sadržaja rastvornog silicijuma u vodi, gde se za separaciju čestica koristi tečna jonska ekskluziona hromatografija, a sadržaj eluiranih silikata određuje merenjem električne provodljivosti. Kolone su pakovane slabo kiselim katjonskim smolama, a kao eluent se koristi ultračista voda. Linearnost metode je u opsegu koncentracija silikata od 0,10–1000,0 $\mu\text{mol dm}^{-3}$, sa korelacionim koeficijentom od 0,997 ($n = 6$). Granica detekcije ove metode je 0,02 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ i niža je od granice detekcije metode koju su predložili Hioki i saradnici [46], koji su koristili kao detektor maseni spektrometar sa indukovano spregnutom plazmom. Ova metoda je jednostavna, omogućava direktno određivanje silikata nakon prolaska kroz kolonu i podesna je za rutinske analize.

Za određivanje silicijuma u obliku silikat-jona primenjuju se tehnike jonske hromatografije, jonske ekskluzione hromatografije i tečne hromatografije visokih performansi kod kojih se kao detektori koriste: UV-detektor, maseni spektrometar i fluorescencioni detektori. Za određivanje sadržaja silicijuma u obliku koloidnih čestica Aspanut i saradnici [47] primenili su nespektroskopske metode: foton-korelativnu spektroskopiju i turbidimetriju. Koloidne čestice se iz rastvora izdvajaju primenom ekskluzione tečne hromatografije na osnovu veličine čestica. Kao mobilna faza koristi se rastvor nat-

rijum-fosfata pri pH 9. Kod foton-korelativne spektroskopije, intenzitet rasutog zračenja je direktno proporcionalan veličini koloidnih čestica silicijuma. Maksimalna vrednost intenziteta se nalazi na talasnim dužinama od 270–290 nm. Kod turbidimetrije koriste se UV detektori. Intenzitet signala raste sa porastom veličine koloidnih čestica silicijuma. Granica detekcije za foton-korelativnu spektroskopiju za koloidne čestice prečnika 78 nm je $0,06 \text{ mg dm}^{-3}$, dok je kod trubidimetrije granica detekcije 2 mg dm^{-3} . U radu su istraženi uticaj uslova mobilne faze i protoka na rezoluciju i pik hromatograma. Korišćenjem fosfatnog pufera u ekskluzionoj hromatografiji omogućava se izdvajanje koloidnih čestica silicijuma od ostalih čestica. Nedostatak ovih metoda je niska osetljivost ukoliko rastvor sadrži koloidne čestice silicijuma čiji je prečnik manji od 1 nm.

Burguera i sar. [35] su predložili ET-AAS za određivanje sadržaja ukupnog silicijuma u vodi, kao i za određivanje sadržaja rastvornog silicijuma. Mala zapremina uzorka se injektira u grafitnu kivetu koja zagreva na visokoj temperaturi u cilju atomizacije uzorka. U kiveti može da dođe do taloženja uzorka silicijuma sa amonijum-hloridom, talog se rastvara sa amonijum-molibdatom u kiseloj sredini (HNO_3). Kao hemijski modifikator koristi se 20 ng europijuma. Granica detekcije ove metode za ukupan silicijum je $300 \mu\text{g dm}^{-3}$, a za rastvorni $280 \mu\text{g dm}^{-3}$. Preciznost metode je 2–6% ($n = 10$) za ukupni silicijum, a za rastvorni 4–6% ($n = 2$).

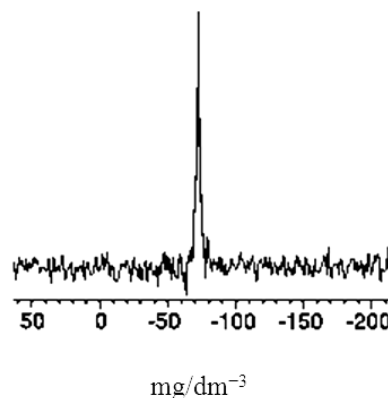
Takaku i sar. [48] su za određivanje tragova silicijuma u ultračistim vodama primenili ICP-MS visoke rezolucije. Kod ove metode je problem signal koji potiče od plazme. Autori su u cilju prevazilaženja ovog problema vršili koncentrovanje rastvora uzorka uparavanjem. Ovom metodom se određuje sadržaj ukupnog silicijuma sa granicom detekcije ispod 1 ng dm^{-3} .

Opfergelt [49], Pramann [50] i Georg [51] primenili su ICP-MS za određivanje stabilnih izotopa silicijuma u vodi ^{28}Si , ^{29}Si i ^{30}Si . Nedostatak ove spektrometrijske tehnike je skupa oprema.

Za određivanje sadržaja silicijuma u rekama Mann i sar. [52] primenili su ^1H - i ^{29}Si -NMR spektroskopiju, sa ili bez kros polarizacije. Merenja se izvode na 59,6 MHz. Na slici 7 je prikazan NMR spektar silicijuma, ^{29}Si [52]. Ovo je neinvazivna metoda. Imajući u vidu da NMR spektar silicijuma sadrži multiplitete, Kim [53], Xue [54] i Yamashita [55] su primenili NMR spektroskopiju za određivanje strukture silikata što je od značaja za proučavanje procesa polimerizacije silicijuma i stvaranje koloidnih čestica.

Za indirektno određivanje rastvornog silicijuma u vodi Oltmann i sar. [28] primenili su neutron aktivacionu analizu, nakon ekstrakcije molibdensilicijumove kiseline sa metilizobutil ketonom. Uzorak se aktivira u reaktoru, a zatim se koncentracije dobijenih radioaktivnih izotopa meri na gama spektrometru visoke rezolucije.

Intenzitet emitovanog gama zračenja direktno je proporcionalan količini prisutnog radionuklida u uzorku. Ovo je veoma osetljiva tehnika [56] granice detekcije od $2 \times 10^{-4} \mu\text{g dm}^{-3}$.



Slika 7. ^{29}Si -NMR $800 \mu\text{M}$ silicijumove kiseline u ultračistoj vodi na sobnoj temperaturi [52]. Preuzeto uz dozvolu iz (M.D. MANN, B.F. CHMELKA, MEASUREMENT OF DILUTE ^{29}Si SPECIES IN SOLUTION USING A LARGE VOLUME COIL AND DEFT NMR, ANAL.CHEM. 72 (2000) 5131–5135). Autorsko pravo (2014) American Chemical Society. Figure 7. DEFT ^{29}Si -NMR of $800 \mu\text{M}$ silicic acid in nanopure water at room temperature [52]. (Reprinted (adapted) with permission from (M.D. MANN, B.F. CHMELKA, MEASUREMENT OF DILUTE ^{29}Si SPECIES IN SOLUTION USING A LARGE VOLUME COIL AND DEFT NMR, ANAL.CHEM. 72 (2000) 5131–5135). Copyright (2014) American Chemical Society.

Stabilnost silicijumovih specija: prikupljanje uzoraka, čuvanje i prezervacija

Problemi prikupljanja uzoraka kao što su gubitak analita ili kontaminacija se često javljaju kod analize elemenata koji su prisutni u tragovima, ali su oni danas dobro proučeni i kontrolisani. Prikupljanje i čuvanje uzoraka mogu se smatrati jednim od bitnih uslova za očuvanje informacije o pojedinim vrstama silicijuma tokom celog analitičkog procesa. Za postizanje ovog cilja koriste se dve strategije. Prvo, silicijumove vrste koje nas interesuju potrebno je očuvati u nepromenjenom stanju u toku svih koraka analize, bez promene u oksidacionom stanju, bez promena usled aktivnosti mikroba i bez gubitaka usled isparavanja ili adsorpcije. Drugo, silicijumove vrste mogu biti kvantitativno prevedene u derivate koji su podesni za dalju separaciju, akumulaciju i kvantifikaciju.

Najpouzdaniji metod za očuvanje prirodnih uzoraka vode je zakišeljavanje do vrednosti pH 2, hlađenje do temperature od $4 \text{ }^\circ\text{C}$ i deoksigenizacija. Prema Tallberg [57], zamrzavanje uzoraka površinskih voda se ne preporučuje kod spektrofotometrijskog određivanja rastvornog oblika silicijuma, jer uslovljava pad koncentracije rastvornog silicijuma za 20–40%. Ovo se objašnjava time što zamrzavanje uzoraka inicira proces kom-

pleksiranja i polimerizacije silicijuma. Ukoliko se uzorci vode nakon prikupljanja filtriraju kroz mebranski filter veličine pora od 0,2 μm , znatno se smanjuje gubitak rastvornog oblika silicijuma u vodi u toku zamrzavanja. Silicijumove vrste su stabilne u vodi pod neutralnim uslovima nedelju dana, ukoliko se čuvaju u polipropilenskim bocama na temperaturi od 4 °C. Dodatkom hlorovodonične kiseline uzorku vode, pri čemu se pH vrednost rastvora podesi na vrednost između 2 i 3, uzorci ostaju stabilni za 3 meseca.

Filtracija uzoraka vode treba da se izvrši najkasnije do 12 h nakon prikupljanja uzoraka jer se filtriranjem uzorka uklanja najveći deo koloidnog materijala i mikroorganizama koji mogu uticati na rastvorni silicijum. Acidifikacija sprečava oksidaciju gvožđe i mangan hidroksida koji se kao talog mogu adsorbovati na silicijumu. Silicijum nije fotohemijski reaktivan.

Specijaciona analiza silicijuma u ultračistoj vodi

Određivanje sadržaja silicijuma u vodi je od izuzetnog značaja za kvalitet vode koja se koristi u termoenergetskim postrojenjima. Specijaciona analiza sadržaja silicijuma, kao najnepoželjnije primese u ultra čistoj vodi, je značajna da bi se prikazala složenost fizičkih i hemijskih oblika jednog te istog elementa u vodi. Silicijum se iz vode može ukloniti primenom jednog ili više postupaka, od klasičnih gde se mogu uvrstiti taloženje, koagulacija, flokulacija, i filtracija, preko jonske izmene, sve do najsavremenijih metoda membranske separacije, ultrafiltracije, reverzne osmoze, elektrodijalize. U termoenergetskim postrojenjima u Srbiji, za uklanjanje silicijuma koristi se jonska izmena.

Metode za on-line praćenje sadržaja rastvornog silicijuma u ultračistoj vodi (procesni analizatori)

Sadržaj silicijuma u ciklusu voda-para predstavlja kontrolni parametar, koji se mora permanentno pratiti i održavati u granicama nižim od 20 $\mu\text{g dm}^{-3}$. Silicijum se u termoenergetskim postrojenjima kontinuirano meri na *on-line* meraču-silikometru koji je postavljen na liniji za demineralizaciju vode. Ovi merači se zasnivaju na primeni kolorimetrijske metode merenja intenziteta plave boje jedinjenja silicijuma i molibdena. Merač ima peristatičku pumpu za doziranje i dotok uzorka, standarda i reagensa do optičkog detektora. Referentni sistem postavljen paralelno sa mernim sistemom, omogućava otklanjanje eventualnih grešaka usled slučajnog bojenja uzorka ili usled neodgovarajućeg prelamanja izvora svetlosti. Alarmni sistem omogućava uvid u sve nepravilnosti u radu instrumenta kao što je gubitak uzorka, gubitak reagensa, prekoračenje kompenzacionog opsega, gubitak napajanja, temperatura kućišta i alarm visoke nedozvoljene koncentracije. Odlikuje se kratkim vremenom odziva i visokom tačnošću.

Metode za laboratorijsko određivanje silicijumovih vrsta u ultračistoj vodi

Metode za određivanje ukupnog sadržaja silicijuma u uzorku ultračiste vode, bez obzira da li se silicijum nalazi u jonskom, molekulskom ili polimernom obliku koristi se ICP-MS ili GF-AAS. Kod ICP-MS, visokofrekventna indukovanospregnuta plazma se koristi za jonizaciju uzorka. Putem nebulizera direktno se raspršuje uzorak vode u argonsku plazmu na 5700 °C. U plazmi se raspršene čestice uparavaju, atomizuju i jonizuju. Generisani joni prolaze kroz maseni spektrometar gde se identifikuju i mere, na osnovu odnosa masa/naboj. Kod GF-AAS uzorak vode se uparava i redukuje do atoma putem termičkog razlaganja u cevi grafitne peći. Većina atoma je u osnovnom stanju i kao takvi apsorbuju karakterističnu talasnu dužinu svetlosti. Količina svetlosti koja je apsorbovana od atoma silicijuma je direktno proporcionalna količini ukupnog silicijuma u uzorku vode.

Metode za određivanje molekulskog i anjonskih oblika silicijuma u vodi

Na osnovu pH vrednosti rastvora može se izvršiti procena o preovlađujućim vrstama silicijuma u rastvoru. U tabeli 3 dati su oblici silicijumove kiseline u zavisnosti od pH vrednosti vode.

Tabela 3. Oblici silicijumove kiseline u zavisnosti od pH vrednosti vode

Table 3. Forms of silica acid depending on the pH value of water

Oblik silicijumove kiseline	pH							
	4	5	6	7	8	9	10	11
H_2SiO_3 ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	100,0	99,9	99,0	90,9	2,0	50,0	8,9	0,8
HSiO_3^-	–	0,1	1,0	9,1	98,0	50,0	91,0	98,2
SiO_3^{2-}	–	–	–	–	–	–	0,1	1,0

Molekulski oblici silicijuma su prisutni u jako kiseljoj sredini (<7,0). Za određivanje različitih oblika silicijuma u vodi primenjen je postupak i ideja za razdvajanje molekulskih i anjonskih vrsta arsena koji takođe u vodi postoje u različitim oblicima zavisno od pH sredine [58,59]. Razdvajanje molekulskih i anjonskih vrsta silicijuma, kao i različitih vrsta arsena moguće je korišćenjem jonoizmenjivačkih smola. Anjonska jonoizmenjivačka smola zadržava anjone, a propušta molekulske oblike. Na taj način se može izvršiti jednostavno razdvajanje silicijumovih oblika u vodi koji se dalje mogu odrediti primenom ICP-MS tehnike. Ova ideja je potvrđena u radu Hou [60]. Provera postupka razdvajanja silicijumovih oblika izvršena je eluiranjem anjonskih oblika silicijuma koji su zadržani na jonoizmenjivačkoj smoli primenom mobilne faze koja se sastoji od ace-

tatnog pufera-acetonitrila i tetrabutylamonijum-bromida [60].

Za određivanje anjonskih oblika silicijuma u referentnim laboratorijama koristi se spektrofotometrijska metoda, koja se zasniva na formiranju kompleksa anjonskih oblika silicijuma sa amonijum-hepta-molibdatom $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24})$, koji nakon redukcije sa oksalnom kiselinom uz dodatak 4-metil-amino-fenol-sulfata razvija heteropolarnu plavu boju. Merenja se izvode na talasnoj dužini od 815 nm. Step en obojenja indirektno je proporcionalan količini anjonskih oblika silicijuma u uzorku. Ovom metodom se određuje sadržaj rastvornog silicijuma u vodi. Detekcioni limit ove metode je $20 \mu\text{g dm}^{-3}$.

Za određivanje nižih koncentracija rastvornog silicijuma u vodi koristi se modifikovana spektrofotometrijska metoda u kojoj se plavo obojen kompleks silicijuma sa molibdatom ekstrahuje sa 1-butanolom. Pored ekstrakcije, za separaciju rastvornog silicijuma koriste se i tečne separacione tehnike, kao što je HPLC i kapilarna elektroforeza. Ovim tehnikama se može povećati koncentracija silicijuma i nekoliko stotina puta. Prednost HPLC je u tome što omogućuje širok spektar separacionih mehanizama za različite mobilne i stacionarne faze. Separacione tehnike se mogu koristiti i za određivanje sadržaja različitih hemijskih stanja silicijuma u vodi.

Metode za određivanje polimernog silicijuma u ultračistoj vodi

Za određivanje koncentracije pojedinih jonskih vrsta polimernog silicijuma u vodenim rastvorima silicijuma koje su prisutne u obliku monomera $[\text{H}_3\text{SiO}_2^-]$, dimera $[\text{H}_5\text{Si}_2\text{O}_7^-]$ i cikličnih tetramera $[\text{H}_7\text{Si}_4\text{O}_{12}^-]$, koristi se nuklearna magnetna rezonanca gde se meri integrisani intenzitet difrakcijske linije izotopa silicijuma ^{29}Si . Međutim, ova metoda je pogodna za određivanje jonskih vrsta u uzorcima koji sadrže visoke koncentracije silicijuma (iznad $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) [61,62]. U novije vreme za određivanje koncentracije pojedinih jonskih vrsta polimernog silicijuma u prirodnim vodama (monomera, dimera, trimera, linearnih i cikličnih pentamera i heksamera silicijuma) koristi se masena spektrometrija, gde se jonizacija analita vrši brzim atomima ksenona (FAB-MS). Kao matrica se koristi glicerol. Ova metoda je podesna za određivanje koncentracije pojedinih jonskih vrsta silicijuma u vodenim rastvorima u kojima je silicijum prisutan u niskim koncentracijama [63].

Metode za određivanje suspendovanog i koloidnog silicijuma u vodi

Ukoliko je u vodi (površinskoj, a ne ultračistoj) prisutan suspendovani silicijum on se može odrediti najjednostavnije iz razlike sadržaja silicijuma pre i posle propuštanja kroz peščani filter [63]. Ukoliko je neophodno odrediti suspendovane oblike i razlikovati ih od

pravog rastvora silicijuma u literaturi se preporučuje da se separacija suspendovanih čestica izvrši filtracijom kroz membranski filter sa porama veličine $0,45 \mu\text{m}$, razaranje sa litijum-metaboratom ili litijum-tetraboratom, i primenom ICP-AES na $\lambda = 251,61 \text{ nm}$ [64]. Suspendovani oblici silicijuma se ne očekuju pri izrazito niskoj koncentraciji silicijuma u ultračistoj vodi.

Za određivanje sadržaja koloidnog oblika silicijuma ne postoje direktne metode. U ovu svrhu koriste se kombinovane tehnike, najčešće ICP-MS sa kolorimetrom. Ovom kombinacijom uređaja: kolorimetra – za određivanje rastvorenog silicijuma preko molibdata, i ICP-MS može se odrediti ukupna količina silicijuma u ultra čistoj vodi. Kombinacija ove dve tehnike obezbeđuje detaljne informacije o rastvorenom, koloidnom i ukupnom silicijumu. Koloidno stanje silicijuma se ne očekuju pri izrazito niskoj koncentraciji silicijuma u ultračistoj vodi.

Koloidno stanje silicijuma se očekuje pri relativno visokim koncentracijama, u uslovima pH 13, u prisustvu organskog rastvarača (etanol) [65]. Polimerni oblici, međutim mogu uspostaviti koloidno stanje na visokim temperaturama i pritiscima [65,67].

ZAKLJUČAK

U okviru različitih termoenergetskih industrijskih postrojenja, posebna pažnja posvećuje se prečišćavanju vode do nivoa ultra čistih procesnih voda. Kvalitet vode mora da bude usklađen s propisima i standardima proizvođača opreme i u skladu sa neophodnošću unapređenja tehnoloških, ekonomskih i ekoloških efekata. Primenama odgovarajućih separacionih postupaka, osavremenjavanjem i automatizacijom pojedinih tehnoloških procesa, primenom novih tehnoloških rešenja i metoda negativni aspekti korozionih procesa mogu se minimizirati. Da bi se imao uvid u efikasnost procesa pripreme i prečišćavanja vode moraju da se primene osetljive analitičke tehnike od *on-line*, procesnih analizatora, do visoko sofisticiranih uređaja za laboratorijska određivanja. Za pouzdanu i permanentnu kontrolu sadržaja korozionih agenasa u vodi preporučuju se procesni analizatori. Za analizu i određivanje tragova korozionih agenasa u vodi primenjuju su pojedinačne ili spregnute optičke i hromatografske metode osetljivosti reda $\mu\text{g dm}^{-3}$. Za praćenje sadržaja silicijuma u vodi preporučuju se procesni analizatori, silikometri, osetljivosti veće od $1 \mu\text{g dm}^{-3}$. Za laboratorijsko određivanje sadržaja ukupnog silicijuma se primenjuju optičke metode, preporučuje se ICP-MS metoda osetljivosti veće od $0,01 \mu\text{g dm}^{-3}$. Pored ukupnog silicijuma izuzetno je korisno imati uvid i u sadržaj pojedinih silicijumovih vrsta od suspendovanog i koloidnog silicijuma u rečnim vodama do molekularnih, anjonskih i polimernih oblika u ultračistim vodama.

Za određivanje sadržaja suspendovanog silicijuma u sirovoj vodi preporučuje se ICP-AES. Za određivanje sadržaja koloidnog silicijuma u vodi ne postoji direktna metoda, već se koriste kombinovane tehnike (GFAAS, spektrofotometrija i ICP-spektrofotometrija) kojima se diferencijacijom dolazi do zadovoljavajućih rezultata. Sadržaj molekulskih oblika silicijuma u jako kiselim rastvorima može se odrediti ICP-MS metodom uz prethodnu pripremu uzorka vode propuštanjem vode kroz anjonsku jonoizmenjivačku kolonu koja vezuje sve jonske oblike i propušta samo molekulske oblike silicijuma. Za određivanje anjonskih oblika silicijuma koristi se spektrofotometrijska metoda (molibdensko plavi kompleks) određivanjem pomoću ICP-MS metode posle eluiranja sa jonoizmenjivačkih smola koje omogućuju razdvajanje anjonskih vrsta uz strogu kontrolu pH vodenih rastvora. Za određivanje polimernih vrsta silicijuma u vodi preporučuje se masena spektrometrija, gde se jonizacija analita vrši brzim atomima ksenona (FAB-MS).

LITERATURA

- [1] V.N. Rajaković, Lj.V. Rajaković, Sprega konvencionalnih i savremenih metoda za obradu vode od ultra čistih do otpadnih, *Hem.Ind.* **57** (2003) 307–317.
- [2] Lj.V. Rajaković, Korozijski procesi u termoenergetskim postrojenjima usled neadekvatnog kvaliteta vode, *Integritet i vek konstrukcija* **7** (2007) 83–88.
- [3] Lj.V. Rajaković, J. Kerečki, Razvoj analitičke kontrole u sistemu voda-para u termoenergetskim postrojenjima, *Hem.Ind.* **7–8** (2003) 318–325.
- [4] V.N. Rajaković-Ognjanović, D.Z. Živojinović, B.N. Grgur, Lj.V. Rajaković, Improvement of chemical control in the water-steam cycle of thermal power plants, *Appl. Therm. Eng.* **31** (2011) 119–128.
- [5] D.Z. Živojinović, Lj.V. Rajaković, Application and validation of ion chromatography for the analysis of power plants water: analysis of corrosive anions in conditioned water-steam cycles, *Desalination* **275** (2011) 17–25.
- [6] Lj.V. Rajaković, Lj. Gradišar, Lj. Nešić, J.Jović, Potreba za formiranjem referentne laboratorije za analizu i kontrolu vode u termoenergetskim objektima, *Elektroprivreda* **2** (2001) 32–35.
- [7] D. Čičkarić, J. Marković, Lj. Rajaković, Određivanje tragova jona gvožđa u ultra čistim vodama metodom GF-AAS, *Kvalitet voda* **2** (2004) 14–16.
- [8] D. Čičkarić, J. Čučković, Lj. Rajaković, Analiza tragova anjona u sistemu voda-para u termoenergetskim postrojenjima, *Hem. Ind.* **59** (1–2) (2005) 19–27.
- [9] Lj.V. Rajaković, V. Šijački-Žeravčić, D. Čičkarić, V. Rajaković, M. Đukić, G. Bakić, Korozija u ciklusu voda-para u termoenergetskim postrojenjima, *Energetika* **1** (2006) 72–83.
- [10] Lj.V. Rajaković, V. Šijački-Žeravčić, D. Čičkarić, V. Rajaković, K. Trivunac, S. Stevanović, A.Sadibašić, S. Stančević, Mere za praćenje korozione aktivnosti metala u ciklusu voda-para u termoenergetskim postrojenjima, *Energetika* **3–4** (2006) 23–27.
- [11] S. Vidojković, *Integritet i vek konstrukcija*, Vol. 7, br. 2, 2007, str.105–108
- [12] C.H. van der Weijden, *Silica I: Silicon-Analytical, Physical and Terrestrial Geoschemistry*, Department of Geosciences-Geochemistry, 2007.
- [13] P. Mayers, *Behavior of Silica, Water Conditioning and Purification*, 2004.
- [14] R.K. Iler, *The chemistry of silica*. John Wiley & Sons, New York, 1979.
- [15] D.J. Belton, O. Deschaume, C.C. Perry, An overview of fundamentals of chemistry of silica with relevance to biosilicification and technological advances, *FEBS J.* **279** (2012) 1710–1720.
- [16] J. Paul, Micro-Determination of Soluble Silica in Urine, *Anal. Chim. Acta* **23** (1960) 178.
- [17] A.Katz, The direct and rapid determination of alumina and silica in silicate rocks and minerals by Atomic Absorption Spectroscopy, *Am. Miner.* **53** (1968) 283–289.
- [18] P.G. Lim, in *Proceedings of World Geothermal Congress 2005*, Antalya, Turkey, 24–29 April 2005.
- [19] M. Yaqoob, A. Nabi, P.J. Worsfold, Determination of silicate in freshwaters using flow injection with luminol chemiluminescence detection, *Anal. Chim. Acta* **519** (2004) 137–142.
- [20] K. Yoshimura, U. Hase, Flow analysis method for the determination of silicic acid in highly purified water by gel-phase absorptiometry with molybdate and Malachite Green, *Analyst* **116** (1991) 835.
- [21] M. Resano, E. Mozas, C. Crespo, J. Perez, E. Garcia-Ruiz, M.A. Belarra, Direct analysis of silica by means of solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim Acta B* **71–72** (2012) 24–30.
- [22] Y.S. Choi, J. Kim, S.B. Yoon, K. Song, Y.J. Kim, Determination of water content in silica nanopowder using wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometer, *Microchem. J.* **99** (2011) 332–338.
- [23] D.K. Verma, A Method for Determining Crystalline Silica in Bulk Samples by Fourier Transform Infrared Spectrophotometry, *Ann. Occup. Hyg., British Occupational Hygiene Society*, Oxford University Press, Oxford, 2002, pp. 609–615.
- [24] Y. Yokoyama, T. Danno, M. Haginoya, Y. Yaso, H. Sato, Simultaneous determination of silicate and phosphate in environmental waters using pre-column derivatization ion-pair liquid chromatography, *Talanta* **79** (2009) 308–313.
- [25] A. Samadi-Maybodi, E. Atashbozorg, Quantitative and qualitative studies of silica in different rice samples grown in north of Iran using UV-vis, XRD and IR spectroscopy techniques, *Talanta* **70** (2006) 756–760.
- [26] C. Ohlendorf, M. Sturm, A modified method for biogenic silica determination, *J Paleolimnol.* **39** (2008) 137–142.
- [27] A.M.C. Barciela, R. Prego, Determination of silicate simultaneously with other nutrients (nitrite, nitrate and phosphate), in river waters by capillary electrophoresis, *Anal. Chim. Acta* **416** (2000) 21–27.

- [28] Ph. Oltmann, D.E. Ryan, The indirect determination of trace reactive silicon in waters by neutron activation analysis, *J. Chem.* **63** (1985) 2585.
- [29] Lj.V. Rajaković, Ž.N. Todorović, V.N. Rajaković-Ognjanović, A.E. Onjia, Review, Analytical methods for arsenic speciation analysis, *J. Serb.Chem.Soc.* **78** (2013) 1461–1479.
- [30] N. Nakatani, D.Kazaki, W.Masuda, N.Nakagoshi, K. Hasebe, M. Mori, K. Tanaka, Simultaneous spectrophotometric determination of phosphate and silicate ions in river water by using ion-exclusion chromatographic separation and post-column derivatization, *Anal. Chim. Acta* **619** (2008) 110–114.
- [31] J. Yabuta, H. Ohta, Determination of Free Silica in Dust Particles: Effect of Particle Size for the X-Ray Diffraction and Phosphoric Acid Methods, *Ind. Health* **41** (2003) 249–259.
- [32] Crystalline silica in respirable airborne dusts, *Methods Health and Safety laboratory*, 2005.
- [33] US Environmental protection agency, Definition and Procedure for the Determination of Method Detection Limits, Appendix B to 40 CFR 136 rev.1.11. (1986).
- [34] M. Tanaka, K. Takahashi, Silicate species in high pH solution molybdate, whose silica concentration is determined by colorimetry, *Anal. Chim. Acta* **429** (2001) 117–123.
- [35] M. Burguera, J.L. Burguera, P. Carrero, C. Rondon, A flow injection-ETAAS system for the on-line determination of total and dissolved silica in waters, *Talanta* **58** (2002) 1157–1166.
- [36] J. Isoe, K. Morita, E. Kaneko, Determination of trace silica in highly purified water based on delayed quenching of Rhodamine B through nanoparticle formation with molybdosilicate, *Analyst* **130** (2005) 872–877.
- [37] S.J. Lugowski, D.C. Smith, H. Bonek, J. Lugowski, W. Peters, J. Semple, Analysis of silicon in human tissues with special reference to silicone breast implants, *J. Trace Elements Med. Biol.* **14** (2000) 31–42.
- [38] J.A. Rawa, E.L. Henn, Determination of Trace Silica in Industrial Process Waters by Flameless Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Chem.* **51** (1979) 452–455.
- [39] O.D. Malov, M.V. Gustova, A.G. Belov, T.P. Drobina, Determination of Magnesium, Aluminium and Silicon content in water samples by gamma-activation and neutron-activation analyzes using MT-25 microtron, Joint Institute for Nuclear Research, Dubina, Russia.
- [40] T. Chu, M.K. Balazs, Determination of total silica at ppb levels in high-purity water by three different analytical techniques, *Ultrapure Water* **11** (1994) 56.
- [41] S. Motomizu, M. Oshima, T. Ikegami, Flotation/Extraction and Spectrophotometric Determination of Silicate with Molybdate and Cationic Dyes, *Anal. Sci.* **5** (1989) 767–769.
- [42] S. Motomizu, M. Oshima, K. Araki, Sensitivity Enhancement in Spectrophotometric Determination of Silicate by Flotation-Exchange-Extraction Method Using an Ion Associate, *Analyst* **115** (1990) 1627–1630.
- [43] J.P. Susanto, M. Oshima, S. Motomizu, Adsorption-Concentration of Ion Associate Formed Between Molybdosilicate and Malachite Green on a Miniature Filter: Its Application to Trace and Ultratrace Determination of Silicon, *Analyst* **120** (1995) 2605–2611.
- [44] A.Sabarudin, M. Oshima, S. Motomizu, Slope comparison method (SCM) for determination of trace amounts of silicate in ultrapurified water, *Anal. Chim. Acta* **532** (2005) 27–35.
- [45] H.B. Li, F. Chen, Determination of silicate in water by ion exclusion chromatography with conductivity detection, *J. Chromatogr. A*, **874** (2000) 143–147.
- [46] A.Hioki, J.W.H. Lam, J.W. McLaren, On-Line Determination of Dissolved Silica in Seawater by Ion Exclusion Chromatography in Combination with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* **69** (1997) 21–24.
- [47] Z. Aspanut, T. Yamada, L.W. Lim, Light-Scattering and turbidimetric detection of silica colloids in size-exclusion chromatography, *Anal. Bional. Chem* **391** (2008) 353–359.
- [48] Y. Takaku, K. Masuda, T. Takahashi, Determination of Trace Silicon in Ultra-high-purity Water by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **9** (1994) 1385–1387.
- [49] S. Opfergelt, P. Delmelle, Silicon isotopes and continental weathering processes: Assessing controls on Si transfer to the ocean, *C.R.Geosci.* **344** (2012) 723–738.
- [50] A.Pramann, O. Rienitz, D. Schiel, B. Guttler, S. Valkiers, Novel concept for the mass spectrometric determination of absolute isotopic abundances with improved measurement uncertainty: Part 3-Molar mass of silicon highly enriched in ^{28}Si , *Int. J. Mass Spectrom.* **305** (2011) 56–68.
- [51] R.B. Georg, B.C. Reynolds, M. Frank, A.N. Halliday, Mechanisms controlling the silicon isotopic compositions of river waters, *Earth Planet. Sci. Lett.* **249** (2006) 290–306.
- [52] M.D. Mann, B.F. Chmelka, Measurement of Dilute ^{29}Si Species in Solution Using a Large Volume Coil and DEPT NMR, *Anal.Chem.* **72** (2000) 5131–5135.
- [53] H.N. Kim, S.K. Lee, Atomic structure and dehydration mechanism of amorphous silica: Insights from ^{29}Si ^1H solid-state MAS NMR study of SiO_2 nanoparticles, *Geochim. Cosmochim. Acta* **120** (2013) 39–64.
- [54] X.Y. Xue, Water speciation in hydrous silicate and aluminosilicate glasses: direct evidence ^{29}Si - ^1H and ^{27}Al - ^1H double-resonance NMR, *Am. Mineral.* **94** (2009) 395–398.
- [55] S. Yamashita, H. Behrens, B.C. Schmidt, R. Dupree, Water speciation in sodium silicate glasses based on NIR and NMR spectroscopy, *Chem. Geol.* **256** (2008) 231–241.
- [56] A.Onjia, Analitičke tehnike za određivanje i praćenje hemijskih supstanci od uticaja na koroziju, Integritet i vek konstrukcija **7**(2) (2007) 79–82.
- [57] P. Tallberg, H. Hartikainen, T. Kairesalo, Why is soluble silicon in interstitial and lake water samples immobilized by freezing?, *Wat. Res.* **31** (1997) 130–134.
- [58] N. Ben Issa, V.N. Rajaković-Ognjanović, B.M. Jovanović, Lj.V. Rajaković, Determination of inorganic arsenic

- species in natural waters-Benefits of separation and preconcentration of on ion exchange and hybrid resins, *Anal. Chim. Acta* **673** (2010) 185–193.
- [59] N. Ben Issa, V.N. Rajaković-Ognjanović, A.D. Marinković, Lj.V. Rajaković, Separation and determination of arsenic species in water by selective exchange and hybrid resins, *Anal. Chim. Acta* **706** (2011) 191–198.
- [60] S. Hou, M. Ding, J. Zhu, Simultaneous determination of silicon and phosphorus in soil and plants by reversed-phase ion-pair chromatography, *Talanta* **75** (2008) 178–182.
- [61] R.K. Harris, C.T.G. Knight, Silicon-29 nuclear magnetic resonance studies of aqueous silicate solutions. Part 5. First-order patterns in potassium silicate solutions enriched with silicon-29, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **79** (1983) 1525–1538.
- [62] R.K. Harris, C.T.G. Knight, Silicon-29 nuclear magnetic resonance studies of aqueous silicate solutions. Part 6. Second-order patterns in potassium silicate solutions enriched with silicon- 29. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **79** (1983) 1539–1561.
- [63] M. Tanaka, K. Takahasi, Ionised silica in estuary of river as supply to seawater: Identifikacion and ionization efficiency of silica species by FAB MS, *Estuarine Coastal Shelf Sci.* **1–7** (2013) 121–122.
- [64] F. Ödman, Th. Ruth, Ch. Pontèr, Validation of a field filtration technique for characterization of suspended particulate matter from freshwater. Part I. Major elements, *Appl. Geochem.* **14** (1999) 301–307.
- [65] S.J. Park, Y.J. Kim, S.J. Park, Size-Dependent Shape Evolution of Silica Nanoparticles into Hollow Structures, *Langmuir* **24** (2008) 12134–12137.
- [66] M.G. Browman, R.B. Robinson, G.D. Reed, Silica polymerizations and other factors in iron control by sodium silicate and sodium hypochlorite addition, *Environ. Sci. Technol.* **25** (1989) 566–572.
- [67] J.C. Rushing, L.S. McNeill, M. Edwards, Some effects of aqueous silica on the corrosion of iron, *Wat. Res.* **37** (2003) 1080–1090.

SUMMARY

ANALYTICAL TECHNIQUES FOR DETERMINATION AND CONTROL OF SILICA CONTENT IN THE WATER IN THERMAL POWER PLANTS

Nataša R. Ignjatović¹, Maja D. Ilić², Ljubinka V. Rajaković³

¹*Ministry of Internal Affairs of the Republic of Serbia, Belgrade*

²*Serbia Business Company Thermal Power Plants and Mines Kostolac, Kostolac, Serbia*

³*University of Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, Serbia*

(Review paper)

Ultrapure water with minimum contents of impurities is used for the preparation of steam in thermal power plants. More recently, it has been found that the corrosion process is also influenced by sodium ions, chloride ions and all forms of silicon in water. At higher temperatures and under high pressure the less soluble compounds of silicon are extracted, which form deposits on the walls of the boiler, the piping system and the turbine blades. Silicon is found in water in the form of different types (species) which are characterized by specific physical and chemical properties. Distinctions can be made between highly reactive species of ionic (silicate anions) and molecular forms (silicic acid) and relatively inert types (suspended, colloidal and polymerized silicon). The determination of various forms of silicon in water is a complex analytical task. This paper covers relevant research in the field of silicon specification analysis. Maintaining the unchanged, original composition of silicon species during various stages of analysis (sample collection, storage and conservation) has been given special attention. A large number of methods and procedures have been developed for the analysis of species of silicon, including chromatographic, spectroscopic and electrochemical techniques and combinations thereof. The techniques used for determining both the total amount and individual forms of silicon have been singled out. There is also an overview of the coupled techniques used most frequently in practice by using the methodology which involves preliminary separation of species and then individual specification. The paper offers an overview of analytical properties, advantages and disadvantages of the most representative analytical methods developed specifically for the analysis of silicon species in ultrapure water. The most important studies focusing on the silicon species in water have been highlighted and presented in detail. The determination of silicon content in water is of great importance due to various effects of silicon species (corrodibility and toxicity) and the selection of methods for the efficient removal of silicon from water.

Keywords: Silica • Thermal power plants
• Ultrapure water • Speciation analysis • Analytical techniques