

УДК 620.197

Методы исследования адсорбции органических соединений при коррозионных исследованиях. Краткий обзор

Н.П. Андреева* и Ю.И. Кузнецов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

*E-mail: andrnin@mail.ru

Аннотация

В статье приведен анализ литературы по методам получения изотерм адсорбции органических соединений на поверхности металлов из коррозионной среды. Рассмотрены подходы, которые предполагают прямую зависимость между эффективностью ингибирования и степенью покрытия поверхности. В некоторых работах из гравиметрических измерений получают степень покрытия поверхности адсорбтом. Эффективность ингибирования определялась также из сравнения анодных плотностей тока без и в присутствии ингибиторов при их постоянной концентрации. Приведены также примеры использования методов спектроскопии электрохимического импеданса, эллипсометрии, пьезокварцевого микробаланса, теоретических расчетов при анализе адсорбции органических соединений.

Ключевые слова: *изотерма адсорбции, ингибитор коррозии, свободная энергия адсорбции, методы исследования.*

Поступила в редакцию 29.04.2026 г.; После доработки 29.04.2026 г.; Принята к публикации 30.04.2026 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2026-4-2-1-16](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2026-4-2-1-16)

Введение

Использование органических молекул в качестве ингибиторов коррозии (ИК) является одним из наиболее применяемых на практике методов защиты металлов. Имеющиеся в научной литературе результаты показывают, что органические ИК адсорбируются на поверхности металла и защищают его за счет образования тонкой часто адсорбционной защитной пленки. Органические соединения, содержащие гетероатомы с высокой электронной плотностью, такие как фосфор, сера, азот, кислород или соединения, содержащие кратные связи, которые считаются центрами

адсорбции, эффективны в качестве ИК [1]. Среди эффективных ИК в кислых и нейтральных водных растворах можно выделить азотсодержащие соединения: производные аминов пиридазина, хинолина и пиридина, пиразола, пиразина, акридина, бензимидазола и триазола и меркаптофункциональные соединения [2–11].

Полезную информацию о механизме ингибирования органическими соединениями можно получить из изотерм адсорбции. Наиболее часто используется подход, который предполагает прямую зависимость между эффективностью ингибирования и степенью покрытия поверхности, потенциально игнорируя сложный процесс адсорбции. В таких работах из гравиметрических измерений получают степень покрытия поверхности – Θ . Она определяется из соотношения, связывающего скорости коррозии в присутствии и отсутствии ингибитора. Зная его концентрацию $C_{ин}$ и Θ , можно построить изотерму адсорбции и определить адсорбционные постоянные.

В [12] из экспериментальных данных таким образом получили изотерму адсорбции Лангмюра:

$$V \cdot C_{ин} = \Theta / 1 - \Theta \quad (1)$$

с энергиями адсорбции Гиббса для производных триазол-2-формальдегида равными 9,01 и 9,28 кДж/моль.

Рассчитанные термодинамические значения и квантово-химические расчеты по методу теории функционала плотности (DFT) предполагают, что адсорбция происходит в основном по механизму физической адсорбции с некоторыми признаками химической адсорбции.

В [13] исследованы 2,7-нафталиндисульфоновая и 2-нафиол-3,6-дисульфоновая кислоты, как ИК железа в серной кислоте. Исследования показали, что эти органические молекулы действуют как катодные ИК. Эффективность ингибирования определялась из сравнения плотностей тока без и в присутствии ИК при постоянной $C_{ин}$. Предполагается, что она пропорциональна степени заполнения поверхности. Были экспериментально получены и построены изотермы адсорбции этих соединений, соответствующие уравнению Фрумкина:

$$V \cdot C_{ин} = \Theta \cdot \exp(-2a \cdot \Theta) / 1 - \Theta \quad (2)$$

Расчетные значения энергии Гиббса составляли (17 ÷ 21) кДж/моль.

Авторы [14] определяли эффективность ингибирования коррозии меди в 1 М растворе HCl с помощью (NE)-N-(фуран-2-илметилиден)-4-({4-[E)-(фуран-2-илметилиден)амино]фенил}этил)анилина, проводя анализ анодных и катодных поляризационных кривых и методом спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ). Морфологические характеристики поверхности металла были изучены и оценены с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и

инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье. Наконец, механизм ингибирования был интерпретирован с помощью квантово-химических расчетов (DFT). В случае адсорбции основания Шиффа наиболее подходящей изотермой оказалась модель Лангмюра, построенная с использованием экспериментальных параметров и вычисленной как по данным СЭИ, так и по наклонам Тафеля. Определенные двумя методами величины составили: 32,61 кДж/моль при использовании наклонов Тафеля и 33,33 кДж/моль согласно измерениям СЭИ. Эти значения свидетельствуют о том, что в процессе адсорбции основания Шиффа на поверхности меди происходят как физические, так и хемосорбционные процессы. В работе [15] защитное действие фурфуролового спирта как ИК стали N80 в HCl объясняют адсорбцией его молекул на активных участках поверхности металла. Степень заполнения поверхности была определена по потере массы металла при коррозионных испытаниях. Ингибирующий эффект растет линейно с увеличением $C_{ин}$, что, по мнению авторов, указывает на логарифмическую изотерму Темкина с величиной свободной энергии адсорбции 20,1 кДж/моль:

$$\Theta = \ln[B_{max} \cdot C] \quad (3)$$

где B_{max} – константа адсорбционного равновесия, соответствующая самым высоким и самым низким значениям энергии адсорбции (в л/моль); C – концентрация вещества в растворе (в моль/л); f – фактор энергетической неоднородности поверхности, характеризующий изменение энтальпии адсорбции с заполнением.

Логарифмическая изотерма Тёмкина справедлива в области средних заполнений ($0,2 \leq \Theta \leq 0,8$) при больших значениях $f > 4$. Эта логарифмическая изотерма получена из полной изотермы Темкина:

$$\Theta = \frac{1}{f} \ln \frac{1 + B_{max} C}{1 - B_{min} C} \quad (4)$$

где B_{max} и B_{min} – константы адсорбционного равновесия, соответствующие самым высоким и самым низким значениям энергии адсорбции (в л/моль).

В [16] с помощью электрохимических методов, рентгеновской дифракции и СЭМ был исследован синергизм воздействия бромидов N-гексадецилпиперидиния ($PuC_{16}Br$) и различных галогенидов натрия ($NaCl$, $NaBr$ и NaI) на коррозию низкоуглеродистой стали в растворе 0,5 М в растворе H_2SO_4 . Θ оценивалась по плотности тока коррозии в присутствии ИК и без него. Установлено, что экспериментальные результаты в этом исследовании для систем $PuC_{16}Br$ и $PuC_{16}Br$ /галоидные ионы согласуются с изотермой Тёмкина. Величина $-\Delta G_a^0$ меняется от 43 кДж/моль в отсутствие до 50 кДж/моль в присутствии галогенидов. Эффективность защиты, достигаемая в присутствии $PuC_{16}Br$ в присутствии галогенидов, возрастает в порядке: $I^- > Br^- > Cl^-$. Это указывает на то, что радиусы и

электроотрицательность галогенид-ионов играют значительную роль в процессе адсорбции. Таким образом, происходила как физическая, так и химическая адсорбция. Более корректным методом определения параметров изотерм адсорбции является анализ результатов измерений СЭИ [17–19].

Ping Song, Xiao-Yu Guo, Ying-Cheng Pan с соавторами [20] изучали адсорбцию макроциклического компартментального лиганда: (2E)-3,6,10,13-тетраметил-2,7,9,14-30 тетрааза-1,8(1,4)дибензена циклотетрадека-фан-2,6,9,13-тетраен и его комплексов Ni(II), Cu (II) на поверхности сплава Cr10Ni в растворе 3,5% NaCl. Они показали, что её можно описать изотермой Фрейндлиха:

$$V \cdot C_{\text{ин}}^n = \Theta \quad (5)$$

Соответствующие величины $-\Delta G_a^0$ лежат в пределах от 17,09 до 20,19 кДж/моль, что соответствует процессу физической адсорбции.

В работах [21, 22] методом СЭИ исследована адсорбция ИК ИФХАН-92 на низкоуглеродистой стали из растворов минеральных кислот: 2,0 М H_2SO_4 и 2,0 М HCl . Для описания адсорбции применима логарифмическая изотерма Темкина с $-\Delta G_a^0 = 42$ кДж/моль, что позволяет предположить хемосорбцию ИК на поверхности стали. Эта гипотеза подтверждается удовлетворительным приближением кинетики адсорбции уравнением Рогинского – Зельдовича и сильным защитным последствием адсорбированного ИК.

В работах А. Кокalj [23–26] была разработана модель, связывающая эффективность торможения с однослойным или многослойным покрытием поверхности. Хотя разработанная модель может не полностью отражать сложность взаимосвязи между адсорбцией и ингибированием коррозии, она всё же даёт полезное качественное понимание механизма действия ИК. Актуальной является модель адсорбции Лангмюра, которая несмотря на свою простоту и идеализацию – оказалась удивительно полезной в исследованиях адсорбции. Методы определения изотермы адсорбции из коррозионных данных уже давно обсуждаются в литературе. Авторы статьи [27] считают, что полученные величины Θ , основанные на коррозионных измерениях, следует рассматривать только как индикаторы, указывающие на эффективность ингибирования, следовательно, они не могут считаться строго количественными. Авторами работы [28] показано, что типичное предположение о том, что эффективность ингибирования является хорошим показателем Θ поверхности металла, необязательно верно. Следовательно, точность величины $-\Delta G_a^0$, полученной из таких данных, вызывает сомнения. Проведя методом DFT теоретический анализ образования растворимых координационных комплексов между гидратированными ионами Cu(I)/Cu(II) и 19 N-гетероциклическими молекулами, авторы [29] пришли к выводу, что прямой корреляции между

энергиями Гиббса образования координационных комплексов и экспериментально определённой эффективностью ингибирования коррозии не наблюдалось.

Физические методы анализа поверхности являются методами *ex situ*. Морфологические характеристики поверхности металла были изучены и оценены с помощью СЭМ и инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье. Наконец, механизм ингибирования был интерпретирован с помощью квантово-химических расчетов DFT.

Понимание механизмов адсорбции ИК на границе металла и воды крайне важно для разработки ИК. С этой целью в [30] исследована адсорбция имидазола на поверхности меди и воды методом молекулярной динамики *ab initio*. Было показано, что идеальная молекула ИК должна проявлять более сильное взаимодействие с поверхностью металла, чем молекулы воды, что позволяет ей вытеснять воду и преимущественно адсорбироваться на поверхности Cu.

Л.П. Казанский с соавторами [31], анализируя электрохимические данные и результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показали, что адсорбция 2-меркаптобензотиазола (МБТ) на медных электродах в нейтральных фосфатных растворах происходит за счет образования химических связей между катионами меди (I) и экзо-атомами серы и азота. Защитный слой из комплекса меди, предположительно полимерной природы [Cu(I)-МБТ], за 12 час погружения электрода в раствор достигает толщины 8–9 нм. В [32] для изучения ингибирования коррозии меди в 3 %-ном водном растворе NaCl с МБТ были использованы измерения СЭИ, потенциодинамической поляризации и 3D-профилометрии. Кроме того, с помощью РФЭС были изучены молекулярные связи и модели адсорбции МБТ на поверхности меди. Показано, что после 100 час выдержки в ингибированном растворе уменьшается шероховатость поверхности металла и замедляются обе электродные реакции, т.е. МБТ действует как ИК смешанного типа. Толщина защитного слоя, сформированного на меди МБТ, оценивалась авторами в $1,5 \pm 0,5$ нм.

Метод пьезокварцевого микробаланса применяют для мониторинга адсорбции ИК в реальном времени на границе раздела твердое тело – жидкость. В [33] изучали адсорбционное поведение ИК бензилдиметил-додециламмония хлорида BDC₁₂AX из водных растворов на поверхности нержавеющей стали. Для адсорбции BDC₁₂AX на кристаллах, покрытых нержавеющей сталью, *in situ* использовался кварцевый микробаланс. Авторы [34] исследовали адсорбцию фенилантранилата натрия NaCOOC₆H₄NHC₆H₅ на золотом электроде из боратного буферного раствора (ббр) методами эллипсометрии и пьезокварцевого микробаланса.

Методом эллипсометрии получили $-\Delta G_a^0 = 24,17$ кДж/моль, а методом пьезокварцевого микробаланса $-\Delta G_a^0 = 26,7$ кДж/моль. Статистическая оценка адекватности между полученными экспериментальными изотермами и

теоретическими моделями проводилась с использованием F-критерия Фишера. Показано, что обе изотермы адекватно описываются уравнением Фрумкина.

Часто адсорбция органических соединений на твердых металлах адекватно описывается логарифмическим уравнением изотермы Тёмкина (3). С.Ф. Тимашев предложил ввести в выражение для полной изотермы Темкина (4) разностные значения $C - C_0$ безразмерных мольных концентраций, так что $\Theta = 0$ при $C = C_0$:

$$\Theta = \frac{1}{f} \ln \frac{1 + n^{-1} B_{\max} (C - C_0)}{1 + n^{-1} B_{\min} (C - C_0)} \quad (6)$$

В этом уравнении концентрация C является независимой переменной, C_0 – известное значение минимальной концентрации, $n = 55,5$. Величины f , B_{\max} , B_{\min} – являются неизвестными параметрами. Алгоритм определения этих величин приведен в [35]. Эта изотерма, в отличие от логарифмической изотермы Темкина, справедлива для всего диапазона $0 < \Theta < 1$ и для $f > 0$.

Методами эллипсометрии и СЭИ была исследована адсорбция 3-амино-1,2,4-триазола (3-АТ) из нейтрального ббр [36, 37]. Были получены изотермы адсорбции 3-АТ на меди из ббр с рН 7,36 методом импедансометрии при $E = -0,6$ В, $-0,5$ В, $0,0$ В, $0,2$ В, $0,5$ В и методом эллипсометрии при $E = 0,0$ В. Изотермы адсорбции описываются полным уравнением Темкина при всех исследованных потенциалах. При $E = 0,0$ В величина $-\Delta G_a^0$, полученная методами СЭИ и эллипсометрии, соответственно, равны 56,5 и 60,1 кДж/моль. На Рисунке 1 приведены эти изотермы адсорбции.

В подавляющем большинстве статей, в которых ИК на поверхности металла исследуется методом эллипсометрии, определяется толщина слоя и возможная ориентация его молекул или ионов на ней. В [38] для исследования природы поверхности меди при адсорбции 1,2,3-бензотриазола (БТА), так и для определения стехиометрии, толщины и химического состава пленок верхнего слоя Cu-БТА применены *in situ* эллипсометрия и РФЭС.

Пленки, образованные оксидами Cu_2O и CuO в окислительных условиях, обычно имеют толщину 5–40 Å и чаще всего описываются как Cu^+BTA . Толщина верхнего слоя ИК рассчитана на основе данных РФЭС на уровне ядра $\text{N}1s/\text{Cu}3p$ и хорошо согласуется с определением толщины эллипсометрическими измерениями на аналогичных образцах.

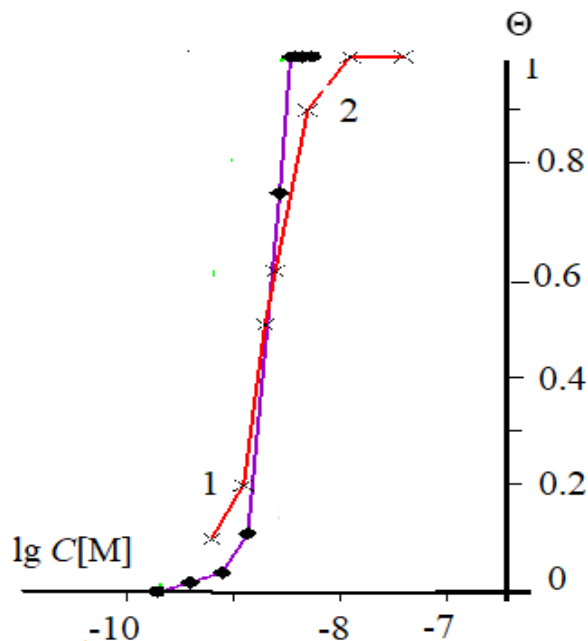


Рисунок 1. Изотермы адсорбции 3-АТ на меди при $E = 0,0$ В из ббр с рН 7,36, полученные методами эллипсометрии (1) и импедансометрии (2).

В [39] описано исследование поведения цинка с растворами БТА в спиртовой среде. Авторы отмечают хорошее соответствие толщины верхнего слоя между результатами эллипсометрии и интенсивностями пиков РФЭС, рассчитанными с помощью их моделирования.

Обычно, исследуя поверхность эллипсометрическим методом, под адсорбцией принимается «прилипание к поверхности». Определение толщин пленок ИК и кинетики адсорбции подробно описаны в [40]. В этой статье исследована кинетика адсорбции и десорбции фосфорорганических ИК на поверхности стали OL-37. В раствор этих фосфорорганических ИК аминотриметиленфосфоновой или 1-гидроксиэтилиден-1,1-дифосфоновой кислот на 40 мин погружалась стальная пластина. Параметры пластины были измерены до погружения и после. Из этих данных была рассчитана толщина пленки ИК. Во время десорбции ИК угол Δ увеличивается, в то время как угол Ψ уменьшается при снижении толщины его пленки. Измеренный показатель преломления пленки ИК составляет $N_{пл} = 1,63$. Десорбцию ИК с пластин определяли на воздухе. В [41] определена толщина и кинетика роста пленок ИК – аденина и пурина на меди. Полученные толщины соответствуют, по меньшей мере, монослоям (0,5 нм), образованным из растворов пассиваторов и установлена горизонтальная ориентация аденина на поверхности меди.

Адсорбция БТА, толилтриазола (ТТА) и двух различных *N*-метиламинозамещенных триазолов на медных поверхностях в углеводородной среде была исследована с помощью эллипсометрии *in situ* и времяпролетной масс-

спектроскопии вторичных ионов (ToF-SIMS) [42]. В качестве углеводородной среды использовался полиальфаолефин (ПАО-2). Он был выбран из-за сходства с высокоочищенными минеральными маслами, которые обычно используются в смазочных материалах и в качестве изоляционных масел в силовых трансформаторах. Ячейку тщательно очищали и заполняли свежей углеводородной средой. Затем образец меди снова выравнивали в ячейке, и регистрировали десорбцию, которую можно увидеть в виде излома на эллипсометрической кривой. Показатель преломления (измеренный обычным рефрактометром Schmidt and Naensch), используемый для ПАО-2, составлял 1,445, а для сформированных пленок пассиватора использовался показатель преломления 1,7. Эксперименты повторяли, используя додецилбензол (показатель преломления 1,483) в качестве углеводородной среды.

Было обнаружено, что все четыре триазола образуют пленки, и по результатам эллипсометрического исследования толщина их оценивалась в диапазоне 0,5–2,0 нм после 1000 мин времени экспозиции. Слои, образованные из БТА и ТТА, были толще (до 2,0 нм), чем слои из *N*-аминометилзамещенных триазолов ($\approx 0,5$ нм). Десорбция ИК была изучена качественно, при этом обнаружено, что она не превышала 20% адсорбированного материала. Исследование ToF-SIMS показало, что, в то время как БТА и ТТА адсорбировались в неизменном виде, *N*-аминометилзамещенные триазолы теряют свои аминотетильные хвосты при связывании, поскольку были обнаружены только сигналы, соответствующие триазольным фрагментам соединений.

Авторы [43] эллипсометрическим методом установили адсорбцию полимерных пленок на полированных кристаллах кальцита в водных электролитах при pH 9. Эллипсометрические углы были преобразованы в адсорбированную массу с помощью модели оптического слоя. Эта модель учитывает шероховатость поверхности путем введения дополнительного поверхностного слоя. Обнаруживается, что адсорбированная масса насыщается около 4 мг/м².

Для того чтобы более уверенно трактовать экспериментальные данные по величине изменения экспериментально определяемого угла Δ , необходимо всегда оценивать толщину адсорбционного слоя и сравнивать эти изменения с размером молекулы ИК, определенной через длины связей ее составляющих. Это даёт возможность предполагать монослойное заполнение (при выходе изотермы на плато), образование комплексов либо формирование второго слоя. Зная толщину адсорбционного слоя и размеры молекулы, можно судить о положении адсорбированных молекул на поверхности адсорбента. Изотермы адсорбции органических соединений из растворов можно описать уравнением Фрумкина, Лангмюра или Темкина. Эти изотермы в области средних заполнений в логарифмических координатах спрямляются. Однако, если воспользоваться критерием Фишера для статистической оценки адекватности экспериментальных

результатов уравнениям Фрумкина и Тёмкина, можно показать, что в терминах статистических гипотез эти изотермы достоверны в области средних заполнений. Мы показали это в работе [34]. В связи с этим выбор изотермы часто зависит от воли исследователя. Основное условие – нужно выбрать такую изотерму адсорбции, которая наиболее полно описывала бы экспериментальные данные.

В обзоре [44] особое внимание уделяется трем принципиальным аспектам: адсорбции ИК на поверхности металла, ее связи с пассивностью защищаемого металла (сплава) и зависимости эффективности ИК от его химического строения. В обзорах [45–47] приведены примеры исследования эллипсометрическим методом адсорбции на поверхности металлов известных ИК: солей карбоновых и фосфоновых кислот, кислых диалкилфосфатов, а также азолов.

В работе [48] исследован ИК – ИФХАН-92, представляющий собой смесь производных триазола. Показано, что он обладает высокой адсорбционной способностью на меди, что доказано измерением его адсорбции эллипсометрическим методом *in situ* на окисленном электроде при $E = 0,0$ В в чистом ббр. Адсорбция этого ИК, как и других исследованных замещенных триазолов, адекватно описывается изотермой Тёмкина. Высокая величина его $-\Delta G_a^0 = 76,3$ кДж/моль позволяет предположить формирование хемосорбционного слоя ингибитора на меди. В пользу этого свидетельствует и результат измерения кинетической изотермы адсорбции ингибитора при $\lg C = -10,4$ моль/л, адекватно описываемая уравнением медленной хемосорбции Рогинского – Зельдовича (Рисунок 2) [49].

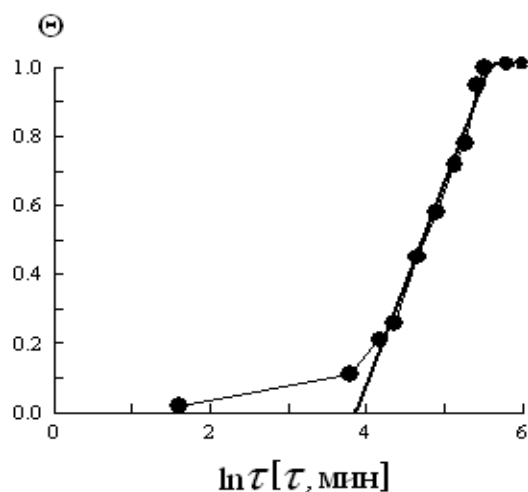


Рисунок 2. Кинетика изменения Θ при адсорбции ИФХАН-92 на меди из его раствора с $\lg C = -10,4$ моль/л.

Нами в [50] исследована возможность усиления адсорбционных, пассивирующих и защитных свойств производного пиридина доступными и

нетоксичными соединениями: полиэтиленгликолем (ПЭГ-115), 3-АТ и его 5-фторметил-производным на меди в нейтральных ббр и хлоридных растворах. Получена изотерма адсорбции ПЭГ-115 на окисленной поверхности меди. Ещё одним доводом в пользу предположения о формировании хемосорбционного слоя на меди в растворе ПЭГ-115 могут являться результаты измерения кинетики его адсорбции. При концентрациях, превышающих концентрацию, соответствующую монослою, происходит полислойное заполнение поверхности, на что указывают изменения эллипсометрического угла.

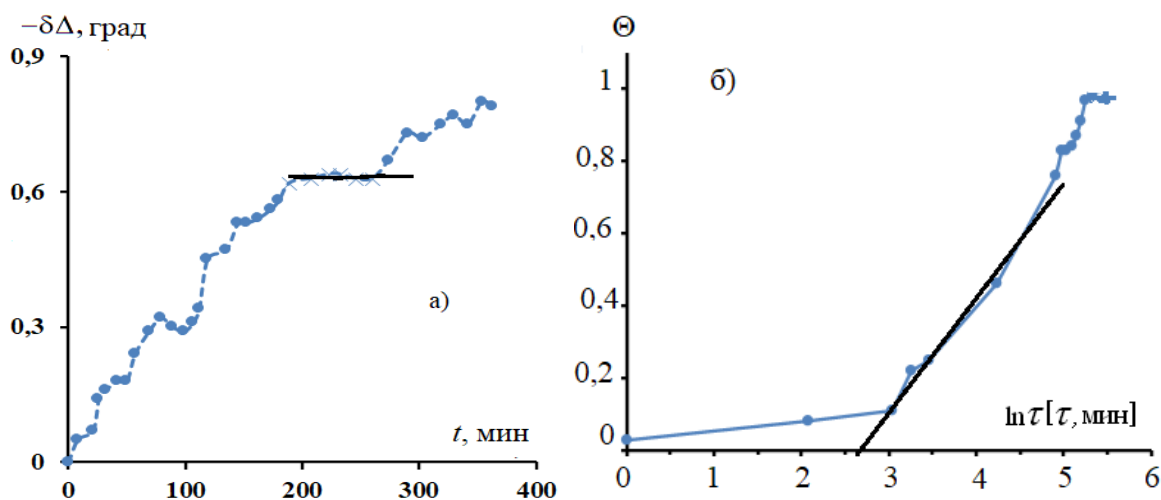


Рисунок 3. Кинетика изменения угла Δ и Θ при адсорбции ПЭГ-115 на меди из его раствора с $\lg C = -5,53$.

На Рисунке 3а приведена кинетика изменения угла при постоянной концентрации ПЭГ-115 в растворе $\lg C = -5,53$. Протяженный участок (от 190 от 260 мин) соответствует заполнению монослоя, после которого продолжается рост пленки.

На Рисунке 3б приведена зависимость квазиравновесной величины степени заполнения поверхности меди от логарифма времени адсорбции ПЭГ-115 при $\lg C = -5,53$. Здесь Θ для ПЭГ-115 определили из изотермы адсорбции. На кинетических зависимостях можно выделить 3 участка: очень слабая зависимость Θ от времени (накопление адсорбата), затем в области средних Θ экспериментальная зависимость его от времени спрямляется в полулогарифмических координатах и, наконец, выход её на плато при Θ , близких к 1,0.

Благодарности

Работа выполнена в рамках Госзадания при финансовой поддержке Минобрнауки России «Развитие физико-химических основ процессов коррозии металлов и сплавов и методов их защиты» (регистрационный номер 125012200581-1)

Список литературы

1. A. Döner, R. Solmaz, M. Özcan and G. Kardas, Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution, *Corros. Sci.*, 2011, **53**, no. 9, 2902–2913. doi: [10.1016/j.corsci.2011.05.027](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.027)
2. Ю.И. Кузнецов и Л.П. Подгорнова, Ингибирование коррозии металлов гетероциклическими хелатореагентами, В сб. Итоги науки и техники, серия Коррозия и защита от коррозии, Изд. ВИНТИ, 1989, **15**, 132–177.
3. M.A. Quraishi, M.A. Wajid Khan, A. Ajmal and S. Muralidharan, Influence of substituted benzothiazoles on corrosion in acid solution, *J. Appl. Electrochem.*, 1996, **26**, no. 12, 1253–1258.
4. Yu.I. Kuznetsov, *Organic Inhibitors of Corrosion of Metals*. 1996, Plenum Press, New York, 283 p.
5. M. Finšgar and I. Milošev, Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review, *Corros. Sci.*, 2010, **52**, 2737–2749. doi: [10.1016/j.corsci.2010.05.002](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.002)
6. M. Mahdavian and S. Ashhari, Corrosion inhibition performance of 2-mercaptobenzimidazole and 2-mercaptobenzoxazole compounds for protection of mild steel in hydrochloric acid solution, *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, no. 5, 1720–1724. doi: [10.1016/j.electacta.2009.10.055](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.055)
7. G. Quartarone, L. Ronchin, A. Vavasori, C. Tortato and L. Bonaldo, Inhibitive action of gramine towards corrosion of mild steel in deaerated 1.0 M hydrochloric acid solutions, *Corros. Sci.*, 2012, **64**, 82–89. doi: [10.1016/j.corsci.2012.07.008](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.07.008)
8. Ya.G. Avdeev, Nitrogen-containing five-membered heterocyclic compounds as corrosion inhibitors for metals in solutions of mineral acids – A review, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **7**, no. 4, 460–497. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-4-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-4-1)
9. I.A. Arkhipushkin, M.O. Agafonkina, L.P. Kazansky, Yu.I. Kuznetsov and Kh.S. Shikhaliev, Characterization of Adsorption of 5-carboxy-3-amino-1,2,4-Triazole towards Copper Corrosion Prevention in Neutral Media, *Electrochim. Acta*, 2019, **308**, 392–399. doi: [10.1016/j.electacta.2019.04.014](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.014)
10. Ya.G. Avdeev, Inhibitory protection of metals in acid solutions by pharmaceuticals. A critical review, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2024, **13**, no. 4, 2543–2569. doi: [10.17675/2305-6894-2024-13-4-35](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2024-13-4-35)
11. Ya.G. Avdeev, Inhibitory protection of metals in acid solutions by hexamethylenetetramine. A review, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2025, **14**, no. 3, 1241–1267. doi: [10.17675/2305-6894-2025-14-3-13](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2025-14-3-13)
12. D.M. Jamil, N. Betti, E.M. Ali, A.H. Kadhum and A. Alamiery, Halogen-substituted thiazole-2-formaldehyde derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in acidic media: a comparative study of adsorption behavior and inhibition efficiency, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2025, **14**, no. 4, 2312–2333. doi: [10.17675/2305-6894-2025-14-4-32](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2025-14-4-32)

13. Lj. M. Vracar and D.M. Drazic, Adsorption and corrosion inhibitive properties of some organic molecules on iron electrode in sulfuric acid, *Corros. Sci.*, 2002, **44**, 1669–1680. doi: [10.1016/S0010-938X\(01\)00166-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00166-4)
14. S. Issaadi, T. Douadi and S. Chafaa, Adsorption and inhibitive properties of a new heterocyclic furan Schiff base on corrosion of copper in 1 M HCl: Experimental and theoretical investigation, *Appl. Surf. Sci.*, 2014, **316**, 582–589. doi: [10.1016/j.apsusc.2014.08.050](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.050)
15. S. Vishwanatham and N. Haldar, Furfuryl alcohol as corrosion inhibitor for N80 steel in hydrochloric acid, *Corros. Sci.*, 2008, **50**, 2999–3004. doi: [10.1016/j.corsci.2008.08.005](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.08.005)
16. A. Khamis, M.M. Saleh, M.I. Awad and B.E. El-Anadouli, Enhancing the inhibition action of cationic surfactant with sodium halides for mild steel in 0.5 M H₂SO₄, *Corros. Sci.*, 2013, **74**, 83–91. doi: [10.1016/j.corsci.2013.04.026](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.04.026)
17. H. Huang, Z. Wang, Y. Gong, F. Gao, Z. Luo, S. Zhang and H. Li, Water soluble corrosion inhibitors for copper in 3.5 wt% sodium chloride solution, *Corros. Sci.*, 2017, **123**, 339–350. doi: [10.1016/j.corsci.2017.05.009](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.05.009)
18. R. Bostan, S. Varvara, L. Gařina and L.M. Muresan, Evaluation of some phenothiazine derivatives as corrosion inhibitors for bronze in weakly acidic solution, *Corros. Sci.*, 2012, **63**, 275–286. doi: [10.1016/j.corsci.2012.06.010](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.06.010)
19. P. Song, X.-Y. Guo, Y.-Ch. Pan, S. Shen, Y. Sun, Y. Wen and H.-F. Yang, Insight in cysteamine adsorption behaviors on the copper surface by electrochemistry and Raman spectroscopy, *Electrochim. Acta*, 2013, **89**, 503–509. doi: [10.1016/j.electacta.2012.11.096](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.11.096)
20. K. Shalabi, O.A. El-Gammal and Y.M. Abdallah, Adsorption and inhibition effect of tetraaza-tetradentate macrocycle ligand and its Ni (II), Cu (II) complexes on the corrosion of Cu10Ni alloy in 3.5% NaCl solution, *Colloids Surf., A*, 2020, **5**, 125653. doi: [10.1016/j.colsurfa.2020.125653](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125653)
21. Ya.G. Avdeev, A.Yu. Luchkin, and Yu.I. Kuznetsov, Adsorption of IFKhAN-92 Corrosion Inhibitor on Low Carbon Steel from Hydrochloric Acid Solution, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2013, **49**, no. 7, 865–868. doi: [10.1134/S2070205113070046](https://doi.org/10.1134/S2070205113070046)
22. Ya.G. Avdeev, A.Yu. Luchkin, and Yu.I. Kuznetsov, Adsorption of IFKhAN-92 Inhibitor on Low Carbon Steel from Sulfuric Acid Solution, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2020, **56**, no. 7, 1244–1248. doi: [10.1134/S2070205120070035](https://doi.org/10.1134/S2070205120070035)
23. A. Kokalj, A generalized model of corrosion inhibition efficiency for multilayer adsorption, *Corros. Sci.*, 2026, **261**, 113626. doi: [10.1016/j.corsci.2026.113626](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2026.113626)
24. A. Kokalj, Estimating standard adsorption Gibbs energy from corrosion inhibition efficiencies: A case of multilayer adsorption, *Corros. Sci.*, 2026, **258**, 113323. doi: [10.1016/j.corsci.2025.113323](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2025.113323)
25. A. Kokalj, On the use of the Langmuir and other adsorption isotherms in corrosion inhibition, *Corros. Sci.*, 2023, **217**, 111112. doi: [10.1016/j.corsci.2023.111112](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111112)

-
26. I. Milosev, P. Taheri, B. Kapun, D.K. Kozlica, A. Mol and A. Kokalj, The effect of molecular structure of imidazole-based compounds on corrosion inhibition of Cu, Zn, and Cu-Zn alloys, *Corros. Sci.*, 2024, **240**, 112338. doi: [10.1016/j.corsci.2024.112328](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2024.112328)
 27. Yu.I. Kuznetsov, N.N. Andreev and S.S. Vesely, Why we reject papers with calculations of inhibitor adsorption based on data on protective effects, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2015, **4**, no. 2, 108–109.
 28. M.S. Walczak, P. Morales-Gil and R. Lindsay, Determining Gibbs energies of adsorption from corrosion inhibition efficiencies: Is it a reliable approach?, *Corros. Sci.*, 2019, **258**, 182–185. doi: [10.1016/j.corsci.2019.04.040](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.04.040)
 29. M. Dlouhy and A. Kokalj, Coordination of azole-type corrosion inhibitors with copper ions: A DFT study, *Corros. Sci.*, 2025, **257**, 113241. doi: [10.1016/j.corsci.2025.113241](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2025.113241)
 30. X. Guo, X. Zhang, L. Ma, Y. Li, J. Le, Z. Fu, L. Lu and D. Zhang, Understanding the adsorption of imidazole corrosion inhibitor at the copper/water interface by *ab initio* molecular dynamics, *Corros. Sci.*, 2024, **236**, 112237. doi: [10.1016/j.corsci.2024.112237](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2024.112237)
 31. L.P. Kazansky, I.A. Selyaninov and Yu.I. Kuznetsov, Adsorption of 2-mercaptobenzothiazole on copper surface from phosphate solutions, *Appl. Surf. Sci.*, 2012, **258**, 6807–6813. doi: [10.1016/j.apsusc.2012.03.097](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.097)
 32. M. Finšgar and D. Kek Merl, An electrochemical long-term immersion and XPS study of 2-mercaptobenzothiazole as a copper corrosion inhibitor in chloride solution, *Corros. Sci.*, 2014, **83**, 164–175. doi: [10.1016/j.corsci.2014.02.016](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.02.016)
 33. I.E. Salama, B.P. Binks, P.I. Fletcher and D.I. Horsup, Adsorption of benzyldimethyldodecylammonium chloride onto stainless steel using the quartz crystal microbalance and the depletion methods: an optimisation study, *Colloids Surf., A*, 2014, **447**, 155–165. doi: [10.1016/j.colsurfa.2014.01.034](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.01.034)
 34. Yu.I. Kuznetsov, L.B. Maksaeva, M.A. Petrunin and N.P. Andreeva, Adsorption of sodium phenylanthranilate on gold electrode from aqueous solution, *Russ. J. Electrochem.*, 2009, **45**, no. 11, 1240–1244. doi: [10.1134/S1023193509110044](https://doi.org/10.1134/S1023193509110044)
 35. M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, Yu.I. Kuznetsov and S.F. Timashev, Substituted Benzotriazoles as Inhibitors of Copper Corrosion in Buffer Borate Solutions, *Russ. J. of Phys. Chem. A*, 2017, **91**, no. 8, 1410–1417. doi: [10.1134/S0036024417080027](https://doi.org/10.1134/S0036024417080027)
 36. Ю.И. Кузнецов, Д.Б. Вершок и Н.П. Андреева, Влияние электродного потенциала меди на адсорбцию некоторых триазолов в боратном буфере, *Коррозия: материалы, защита*, 2018, № 12, 20–25.
 37. Yu.I. Kuznetsov, M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva and D.B. Vershok, Adsorption of 2-mercaptobenzthiazol on copper and MNZh-5-1 alloy and their protection from corrosion in aqueous solutions, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **9**, no. 1, 344–361. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-1-23](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-1-23)

-
38. S.L. Cohen, V.A. Brusica, F.B. Kaufman, G.S. Frankel, S. Motakef and B. Rush, X-ray photoelectron spectroscopy and ellipsometry studies of the electrochemically controlled adsorption of benzotriazole on copper surfaces, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1990, **A 8**, 2417–2424. doi: [10.1116/1.576708](https://doi.org/10.1116/1.576708)
39. V. Sirtori, F. Zambon and L. Lombardi, XPS and ellipsometric characterization of zinc-BTA complex, *J. Electron. Mater.*, 2000, **29**, 463–467.
40. S. Jitian, The ellipsometrical study of adsorption-desorption of the corrosion inhibitors on metallic surfaces, *Rom. Rep. Phys.*, 2013, **65**, no. 1, 204–212.
41. M. Levin, P. Wiklund and C. Leygraf, Bioorganic compounds as copper corrosion inhibitors in hydrocarbon media, *Corros. Sci.*, 2012, **58**, 104–114. doi: [10.1016/j.corsci.2012.01.009](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.01.009)
42. M. Levin, P. Wiklund and H. Arwin, Adsorption and film growth of N-methylaminosubstituted triazoles on copper surfaces in hydrocarbon media, *Appl. Surf. Sci.*, 2007, **254**, 1528–1533. doi: [10.1016/j.apsusc.2007.07.023](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.07.023)
43. R. Longtin, L. Muresan, M. Porus, P. Maroni, S. Rentsch, M. Buri, P. Gane and M. Borkovec, Probing adsorption of sodium poly(acrylate) at the calcite–water interface by ellipsometry, *Colloids Surf., A*, 2011, **384**, 17–22. doi: [10.1016/j.colsurfa.2011.02.041](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.02.041)
44. Yu.I. Kuznetsov, Organic corrosion inhibitors: where are we now? A review. Part I. Adsorption, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2015, **4**, no. 4, 284–310. doi: [10.17675/2305-6894-2015-4-4-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2015-4-4-1)
45. N.P. Andreeva, Yu.I. Kuznetsov and Kh.S. Shikhaliev, The use of ellipsometry for studying adsorption of organic corrosion inhibitors from aqueous solutions on metals. Review. Part 1. Methods for obtaining adsorption isotherms, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, no. 4, 1716–1733. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-4-20](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-4-20)
46. N.P. Andreeva, Yu.I. Kuznetsov and Kh.S. Shikhaliev, The use of ellipsometry for studying adsorption of organic corrosion inhibitors from aqueous solutions on metals. Review. Part 2. Adsorption of salts of organic acids and azoles, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, **12**, no. 2, 560–565. doi: [10.17675/2305-6894-2023-12-2-10](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-2-10)
47. Н.П. Андреева и М.О. Агафонкина, Мониторинг эллипсометрических параметров для исследования адсорбции органических соединений на поверхности металлов из водных растворов, *Коррозия: защита материалов и методы исследования*, 2025, **3**, № 4, 1–16. doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-4-1-16](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-4-1-16)
48. Ю.И. Кузнецов, Х.С. Шихалиев, М.О. Агафонкина, Н.П. Андреева, А.М. Семилетов, А.А. Чиркунов, А.Ю. Потапов и В.Е. Соловьёв, Формирование пассивующих слоев замещёнными 1,2,4-триазола на меди в водных растворах и защита ими её от атмосферной коррозии, *Журнал физической химии*, 2017, **91**, № 12, 136–144. doi: [10.7868/S0044453717120147](https://doi.org/10.7868/S0044453717120147)

-
49. М.И. Темкин, Адсорбционное равновесие и кинетика процессов на неоднородных поверхностях и при взаимодействии между адсорбированными молекулами, *Журнал физической химии*, 1941, **XY**, no. 3, 296–297.
50. M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, Yu.I. Kuznetsov and Kh.S. Shikhaliev. Inhibition of the corrosion of metals by additions of bicyclic triazolopyrimidine in neutral chloride solutions. Part 3. Enhancement of the protective capacity of a bicyclic triazolopyrimidine by adding polyethylene glycol and triazoles, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2026, **15**, no. 2, 35–51. doi: [10.17675/2305-6894-2026-15-2-3](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2026-15-2-3)

Methods for Studying the Adsorption of Organic Compounds in Corrosion Studies. A Brief Review

N.P. Andreeva* and Yu.I. Kuznetsov

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences, 31-4, Leninsky prospect, 119071 Moscow, Russia

*E-mail: andrnin@mail.ru

Abstract

This article presents a literature review on methods for obtaining adsorption isotherms for organic compounds on metal surfaces from corrosive environments. Approaches that assume a direct relationship between inhibition efficiency and surface coverage are considered. In some studies, the adsorbate surface coverage is determined from gravimetric measurements. Inhibition efficiency was also determined by comparing anodic current densities with and without inhibitors at a constant concentration. Examples of the use of electrochemical impedance spectroscopy, ellipsometry, piezoelectric quartz microbalance, and theoretical calculations in the analysis of organic compound adsorption are also provided.

Keywords: *adsorption isotherm, corrosion inhibitor, free energy of adsorption, research methods.*