

УДК 543.544.5 + 620.193

П.А.ЗАДОРЖНЫЙ, С.В.СУХОВЕРХОВ, Т.Л.СЕМЕНОВА, А.Н.МАРКИН

## Применение высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-селективным детектированием для анализа имидазолинсодержащего ингибитора коррозии

*Методами ВЭЖХ и ВЭЖХ-МС исследован состав имидазолинсодержащего ингибитора коррозии. Установлено, что основными действующими компонентами являются C18:1 имидазолин и C18:1 имидазолин-амид. Разработана методика разделения основных компонентов ингибитора, позволяющая проводить их количественное определение.*

*Ключевые слова:* ингибитор коррозии, имидазолин, ВЭЖХ, ВЭЖХ-МС.

**Application of high performance liquid chromatography with mass-selective detection for analysis of imidazoline-containing inhibitor of corrosion.** P.A.ZADOROZHNY, S.V.SUKHOVERHOV, T.L.SEMENOVA (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok), A.N.MARKIN (Sakhalin Energy Investment Company Ltd., Yuzhno-Sakhalinsk).

*Composition of imidazoline containing corrosion inhibitor was studied using HPLC and HPLC-MS methods. It was found that C18:1 imidazoline and C18:1 imidazoline-amide were the major active components. A technique of separation of the basic components of the inhibitor, enabling to conduct their quantification, was elaborated.*

*Key words:* corrosion inhibitor, imidazoline, HPLC, HPLC-MS.

С началом разработки глубокозалегающих газоконденсатных месторождений, когда стали применяться напорные герметизированные системы сбора нефти и газа, исключавшие попадание в них значительного количества кислорода воздуха, главным коррозионным компонентом газовой фазы продукции скважин стал углекислый газ. Накопление водного конденсата в муфтовых зазорах насосно-компрессорных труб приводило к их быстрому разрушению [1]. Вследствие этого в системы стали вводить различные ингибиторы коррозии. Широко распространенными веществами, используемыми для этой цели, являются имидазолины. Они относятся к категории катионных поверхностно-активных веществ, несут положительный заряд на имидазолиновом ядре, их свойства пленкообразователей позволяют использовать их в качестве ингибиторов коррозии.

Обычно молекулы имидазолинов состоят из так называемой головной имидазолиновой группы, «подвески» и углеводородного «хвоста». Молекулярное моделирование свидетельствует, что головная группа и «подвеска» ответственны за связывание молекулы с поверхностью, а «хвост» образует защитный монослой [3, 11].

Использование имидазолинов как ингибиторов коррозии заставляет следить за их содержанием в системе. Для анализа органических ионогенных соединений с успехом

ЗАДОРЖНЫЙ Павел Анатольевич – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, СУХОВЕРХОВ Святослав Валерьевич – кандидат химических наук, заведующий лабораторией, СЕМЕНОВА Татьяна Леонидовна – кандидат химических наук, научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), МАРКИН Андрей Николаевич – кандидат технических наук, начальник отдела (филиал компании «Сахалин Энерджи Инвестмент Компани Лтд.», Южно-Сахалинск). E-mail: zadorozhny@mail.ru

применяется высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). Для разделения имидазолинов обычно применяются обращенно-фазовые  $C_{18}$ -колонки, в качестве элюента – водно-ацетонитрильные [6, 9] или метанольно-ацетонитрильные смеси [4]. В качестве противоиона при анализе имидазолинов предложено использовать 0,001–0,1 М перхлорат натрия в кислой или нейтральной среде [4, 6] или уксусную кислоту [9]. Концентрация имидазолинов, которую можно детектировать на длине волны 230 нм, составляет примерно 100 мг/л [6].

В последнее время для анализа имидазолинов используют ВЭЖХ с масс-спектрометрическими детекторами с ионизацией распылением в электрическом поле (ESI) в режиме регистрации положительных ионов [7, 8, 10]. Показана возможность определения имидазолинов в нефти с концентрацией около 1 мг/л сырой нефти. Однако для этого применялось детектирование не по общему ионному току, а по выбранным ионам.

Целью нашей работы является определение качественного состава ингибитора коррозии, действующими компонентами которого являются имидазолины и подбор условий для хроматографического определения действующих компонентов.

## Материалы и методы

Исследуемое вещество – ингибитор коррозии производства фирмы Baker Petrolite. В его состав входит 30–60% моноэтиленгликоля, 10–30% солей имидазолинов и 1–5% меркаптоэтанола.

УФ-спектры записывали на сканирующем спектрофотометре «Shimadzu UV-1800» в диапазоне 190–350 нм, толщина светопоглощающего слоя 10 мм. Для измерения pH растворов ингибитора использовали pH-метр «Orion 5-star» производства Thermo Scientific.

Ингибитор коррозии анализировали методом ВЭЖХ на жидкостном хроматографе «Shimadzu LC-20A» с детектором на фотодиодной матрице SPD-M20A и масс-селективным детектором «Shimadzu LCMS-2010EV» с мультимодальным источником ионизации DUIS-2010 ESI/APCI (одновременная ионизация распылением в электрическом поле и химическая ионизация при атмосферном давлении) в режиме регистрации положительных ионов. Разделение проводили на обращенно-фазной колонке «Dionex Acclaim Surfactant» (4,6 x 150 мм, сорбент 5 мкм). При работе с детектором на фотодиодной матрице SPD-M20A использовали градиент ацетонитрил (Криохром, сорт 0) – вода с добавкой 0,1 М  $NaClO_4$  (квалификации ч.), pH 3,6, скорость потока элюента 1 мл/мин. При использовании масс-селективного детектора в качестве элюента применяли градиент ацетонитрил (Криохром, сорт 0) – вода с добавкой ацетата аммония (Вектон, квалификации ч.), оттитрованного уксусной кислотой до pH 4,0. Концентрация ацетата в подвижной фазе не изменялась в течение анализа и составила 0,01 М.

## Результаты и обсуждение

Ингибитор коррозии представляет собой вязкую жидкость желтого цвета, хорошо растворимую в воде, изопропиловом спирте и смесях изопропанол–вода. Ингибитор не растворяется в 100%-м ацетонитриле, но хорошо растворяется в смесях ацетонитрил–вода.

Известно, что имидазолины поглощают ультрафиолетовый свет в диапазоне 228–230 нм, их четвертичные соли имеют небольшой батохромный сдвиг – 234–236 нм [5]. В УФ-спектре 0,02%-го раствора максимум наблюдается в пределах 230–235 нм, что хорошо согласуется с литературными данными по спектрам поглощения имидазолинов [5]. В то же время присутствует небольшое «плечо» в диапазоне 270–280 нм, что может указывать на наличие небольшого количества ароматических соединений, которые могут быть обнаружены в ингибиторах коррозии [3, 8].

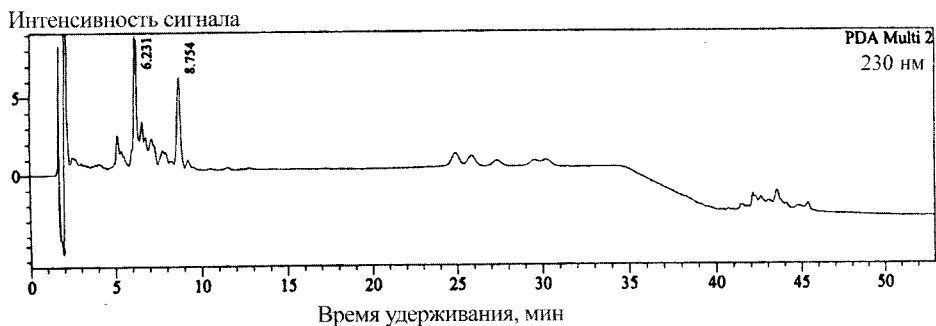


Рис. 1. Хромотограмма 0,01%-го раствора ингибитора коррозии, детектор – фотодиодная матрица, поглощение при 230 нм

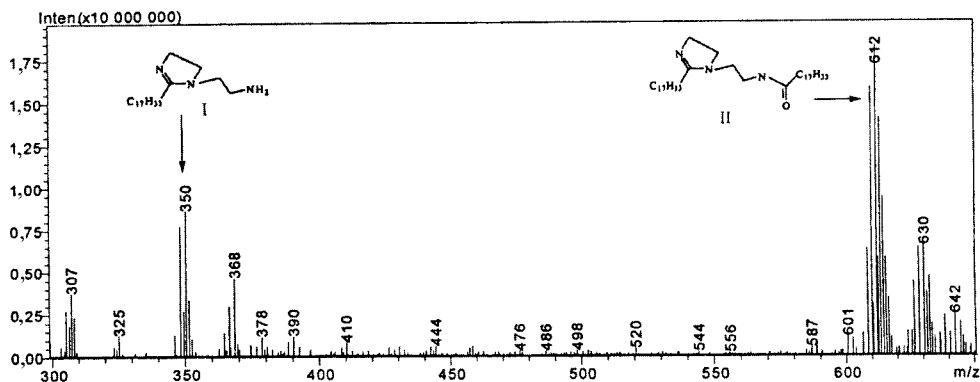


Рис. 2. Масс-спектр ингибитора коррозии без разделения (ESI, режим регистрации положительных ионов)

Данные УФ-спектроскопии обусловили выбор длины волны детектирования для ВЭЖХ – 230 нм. Использование для детектирования более коротких волн нецелесообразно ввиду неспецифического поглощения в пределах 200 нм многими органическими соединениями и повышенными требованиями к чистоте органических растворителей, предъявляемыми при градиентном элюировании [2].

Ингибитор коррозии был исследован методом ВЭЖХ с диодноматричным детектором (рис. 1). Интенсивные пики на первых двух минутах представляют собой моноэтиленгликоль и  $\beta$ -меркаптоэтанол, присутствующие в ингибиторе коррозии согласно паспортным данным. Это было подтверждено сравнением со временами удерживания стандартов этих веществ. Основные компоненты, поглощающие УФ-излучение при 230 нм, выражены относительно полярной фракцией, выходящей в пределах 5–10 мин, а также группой пиков на 42–45 мин, что указывает на неполярную природу этих соединений. Обнаружено, что чувствительности детектора явно недостаточно для анализа растворов с концентрацией ингибитора ниже 100 мг/л.

Для идентификации основных компонентов ингибитора был снят его масс-спектр (МС) без разделения (рис. 2). Он аналогичен МС, описанному в литературе [7]. Два основных компонента идентифицированы как С18:1 имидазолин(I) и С18:1 имидазолин-амид(II) (рис. 2).

Наличие этих компонентов, вероятно, связано с условиями синтеза имидазолинов, при которых основными исходными компонентами служат олеиновая кислота и диэтилентриамин. При молярном соотношении олеиновая кислота–диэтилентриамин 1 : 1 образуется С18:1 имидазолин, при 2 : 1 – С18:1 имидазолин-амид [7].

Следующим этапом работы был подбор условий для разделения имидазолинов. Основная сложность связана с наличием в пробе как алкилимидазолинов, так и

амидоэтилимидазолинов, значительно различающихся по физико-химическим свойствам и, следовательно, хроматографической подвижности. Для разделения методом ВЭЖХ-МС был опробован ряд фаз и колонок при различных рН подвижной фазы. В качестве модификатора подвижной фазы нами использован ацетат аммония. Разделение амидоэтилимидазолинов можно достичь на ряде фаз (например, C-18,  $-\text{NH}_2$ ) при рН ацетатного буфера 4,75 и выше, однако форма пиков алкилимидазолинов оставляет желать лучшего: появляются «хвосты», пики не разделены и не поддаются количественному определению. При уменьшении рН подвижной фазы до 4,0 форма пиков значительно улучшается, что позволяет провести количественный анализ.

Для количественного анализа нами выбрана колонка Dionex Acclaim Surfactant (см. таблицу). Для уравнивания колонки промежутки между вводами вещества составлял не менее 10 мин.

Детектирование проводили в режиме регистрации SIM-ионов, после предварительного анализа были выбраны наиболее интенсивные ионы алкилимидазолинов с  $m/z$  348 и 350, а также ион амидоэтилимидазолина с  $m/z$  612 и 614. Регистрацию первых двух ионов вели в течение первых 20 мин анализа, ионы с  $m/z$  612 и 614 детектировали во второй половине эксперимента.

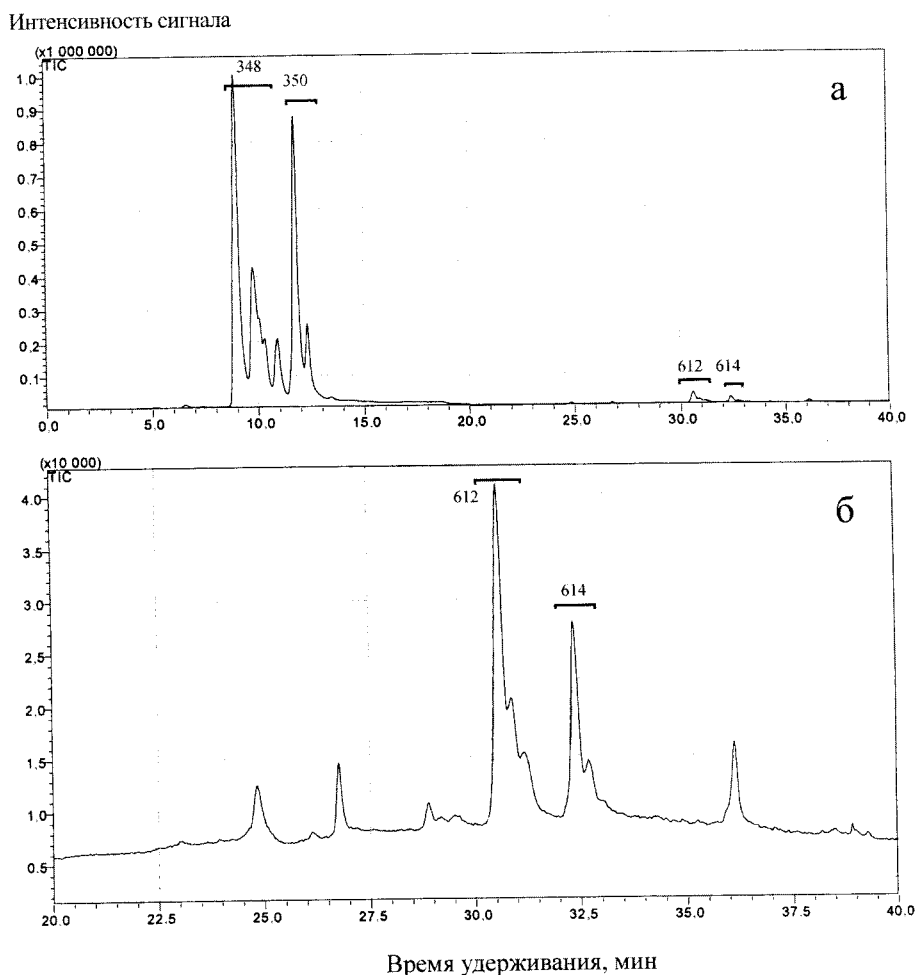


Рис. 3. Хроматограмма раствора ингибитора коррозии (10,6 мг/л): общий ионный ток (только ионы с  $m/z$  348, 350, 612, 614) (а), сегмент хроматограммы 20–40 мин (ионы с  $m/z$  612 и 614) (б)

**Соотношение компонентов подвижной фазы при градиентном элюировании**

|                 |    |    |    |    |    |    |                   |
|-----------------|----|----|----|----|----|----|-------------------|
| Время, мин      | 0  | 10 | 25 | 30 | 35 | 36 | 40                |
| Элюент          | A  | A  | A  | A  | A  | A  | Окончание анализа |
|                 | B  | B  | B  | B  | B  | B  |                   |
|                 | C  | C  | C  | C  | C  | C  |                   |
| Концентрация, % | 65 | 50 | 50 | 0  | 0  | 65 |                   |
|                 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |                   |
|                 | 25 | 40 | 40 | 90 | 90 | 25 |                   |
|                 |    |    |    |    |    |    |                   |

Примечание. А – вода, В – 0,1 М раствор ацетата аммония с рН 4,0, С – ацетонитрил.

На рис. 3 приведена хроматограмма 0,001%-го раствора (10,6 мг/л) ингибитора коррозии. Наличие соседних пиков с близкими временами удерживания можно, вероятно, объяснить наличием изомеров жирных кислот, присутствующих в исходном сырье и/или образующихся при синтезе имидазолинов. Достигнутое разделение компонентов вполне можно считать достаточным для количественной оценки содержания имидазолинов в образцах.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Маркин А.Н., Низамов Р.Э. CO<sub>2</sub>-коррозия нефтепромыслового оборудования. М.: ВНИИОЭНГ, 2003. 188 с.
2. Садек П. Растворители для ВЭЖХ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 704 с.
3. Bajpai D., Tyagi V.K. Fatty Imidazolines: Chemistry, Synthesis, Properties and Their Industrial Application // J. Oleo Sci. 2006. Vol. 55, N 7. P. 319-329.
4. Bak H.-S., Choi K.-Y., Lee J.-D. et al. Analysis of imidazoline type cationic surfactants // J. Korean Ind. Eng. Chem. 1998. Vol. 9, N 3. P. 404-406.
5. Ferm R.J., Riebsomer J.L., Martin E.L., Daub G.H. Ultraviolet absorption spectra studies of 2-imidazolines and imidazolines. A. 2-imidazolines // J. Org. Chem. 1953. Vol. 18, N 6. P. 613-648.
6. Gagliardi L., de Orsi D., Chimenti P. et al. HPLC determination of imidazole antimycotics in antidandruff cosmetic products // Anal. Sci. 2003. Vol. 19. P. 1195-1197.
7. Gough M.A., Langley G.J. Analysis of oilfield chemicals by electrospray-mass spectrometry // Rapid Commun. Mass Spectrom. 1999. Vol. 13. P. 227-236.
8. Grigson S.J.W., Wilkinson A., Johnson P. et al. Mesurement of oilfield chemicals residues in produced water discharges and marine sediments // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2000. Vol. 14. P. 2210-2219.
9. Hampson J.W., Bistline R.G., Linfield W.M. High performance liquid chromatographic separation of fatty imidazolines from their diamide hydrolysis derivatives // J. Am. Oil Chem. Soc. 1983. Vol. 60. P. 1676-1677.
10. McCormack P., Jones P., Rowland S.J. Liquid chromatography / electrospray ionization mass spectrometric investigation of imidazoline corrosion inhibitors in crude oils // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2002. Vol. 16. P. 705-712.
11. Tyagi R., Tyagi V.K., Pandey S.K. Imidazoline and its derivatives: an overview // J. Oleo Sci. 2007. Vol. 56, N 5. P. 211-222.