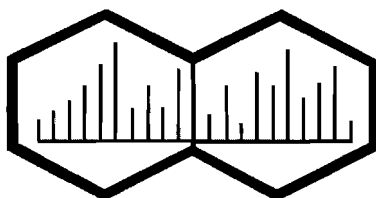


**УСПЕХИ
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ В НЕФТЕХИМИИ, ОХРАНЕ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПИЩЕВОЙ ХИМИИ**

**Материалы IX Международной масс-спектрометрической конференции по
нефтехимии, экологии и пищевой химии ПЕТРОМАСС-2011**



**ADVANCES
IN MASS SPECTROMETRY FOR PETROCHEMISTRY,
ENVIRONMENTAL AND FOOD CHEMISTRY**

**Proceedings of the IX International Mass Spectrometry Conference on
Petrochemistry, Environmental and Food Chemistry PETROMASS 2011**

**Москва ИИХС РАН 2011
Moscow TIPS RAS 2011**

УДК 543.51
ББК Г461.6 + В383.57
У78

Организаторы конференции:

**ОБЩЕРОССИЙСКАЯ ОБЩЕСТВЕННАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ
«ВСЕРОССИЙСКОЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ
ОБЩЕСТВО»**

**УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА
им. А.В. ТОПЧИЕВА РАН**

НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ РАН

Благодарим за материальную поддержку при подготовке и проведении IX Международной масс-спектрометрической конференции по нефтехимии, экологии и пищевой химии ПЕТРОМАСС-2011 наших партнеров:

**ЗАО «МС–АНАЛИТИКА»
ЗАО «Донау ЛАБ Москва»**

У78 Успехи масс-спектрометрии в нефтехимии, охране окружающей среды и пищевой химии/ М.: ИНХС РАН, 2011.-162 с., ил.

ISBN 978-5-4253-0285-4

В сборнике представлены материалы IX Международной масс-спектрометрической конференции по нефтехимии, экологии и пищевой химии ПЕТРОМАСС-2011 (г.Москва, 14-15 ноября 2011 г.)

**УДК 543.51
ББК Г461.6 + В383.57**

ISBN 978-5-4253-0285-4

© ИНХС РАН

Идентификация и анализ действующих компонентов ингибиторов коррозии

Задорожный Павел Анатольевич¹, Суховерхов Святослав Валерьевич¹, Семенова Татьяна Леонидовна¹, Маркин Андрей Николаевич²

¹Институт химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, д. 159, г. Владивосток, 690022 Россия, E-mail: zadorozhny@mail.ru

² Филиал компании «Сахалин Энерджи Инвестмент Компани Лтд.», ул. Хабаровская, д. 56, г. Южно-Сахалинск, 693022 Россия

В настоящее время ни одно нефтяное и газовое месторождение не эксплуатируют без применения ингибиторов коррозии. Широко распространенными веществами, используемыми в качестве активных основ ингибиторов коррозии, являются имидазолины и четвертичные аммониевые соли. Они относятся к катионным поверхностно-активным веществам, несут положительный заряд на атоме азота и являются пленкообразователями[1, 2].

Целью настоящей работы было исследование качественного состава ингибиторов коррозии: KI-3847 (производитель MI-SWACO); SXT-1002, (Nalco); CGW-85567 (Baker Petrolite), а также разработка методики количественного определения последнего ингибитора в растворах моноэтиленгликоль (МЭГ) - вода, которая позволила бы эффективно контролировать концентрацию этого ингибитора коррозии в защищаемом трубопроводе.

Масс-спектры ингибиторов коррозии записывали с помощью масс-селективного детектора Shimadzu LCMS-2010EV, режим регистрации положительных ионов, источник ESI. Высокоэффективную жидкостную хроматографию ингибитора CGW-85567 проводили на жидкостном хроматографе Shimadzu LC-20A, с обращенно-фазной колонкой DionexAcclaimSurfactant (4,6 x150 мм, сорбент 5 мкм) при скорости потока элюента 0,8 мл/мин., после колонки был установлен сплиттер, одна треть от общего потока поступала в масс-селективный детектор. Разделение вели в градиенте ацетонитрил - вода, с добавкой ацетата аммония, оттитрованного

уксусной кислотой до pH 4,0. Концентрация ацетата в подвижной фазе не изменялась в течение анализа и составила 0,01 М. Для количественного анализа образцы, содержащие углеводороды, разбавляли равным объемом изопропанола.

Масс-спектры ингибиторов коррозии KI-3847, SXT-1002 и CGW-85567 представлены на рис. 1. Ингибитор KI-3847, в котором, согласно документации, активной основой являются имидазолины (содержание 5-10 %), имеет самый простой масс-спектр (рис. 1, А), основной сигнал с m/z 326 можно отнести к C16:0-имидазолину. Ингибитор SXT-1002 представляет собой смесь четвертичных аммониевых соединений (1-3%) и солей имидазолинов (15-20%). В его масс-спектре самый интенсивный сигнал с m/z 304 принадлежит C12-Quat (рис. 1, Б). В состав ингибитора CGW-85567 входят 10–30% солей имидазолинов. В его масс-спектре (рис. 1, В) можно обнаружить несколько интенсивных сигналов с m/z 348 и 350, которые относятся к C18:2 и C18:1 имидазолинам, и с m/z в районе 610-614 – к соответствующим имидазолин-амидам. Наличие этих компонентов, вероятно, связано с условиями синтеза имидазолинов. Так, если основными исходными компонентами служат олеиновая кислота и диэтилентриамин, то при молярном соотношении олеиновая кислота – диэтилентриамин 1 : 1 образуется C18:1 имидазолин. При молярном соотношении олеиновая кислота – диэтилентриамин 2 : 1 образуется C18:1 имидазолин-амид [1]. Сигналы с m/z большими на 18 единиц (368 и 630) принадлежат, вероятно, амидо-аминам – предшественникам имидазолинов при синтезе.

Для эффективного использования ингибиторов коррозии, необходимо контролировать их концентрацию в защищаемой системе, для чего с успехом может применяться высокоэффективная жидкостная хроматография. Основная сложность при разделении компонентов ингибитора CGW-85567 связана с наличием в пробе как алкилимидазолинов, так и амидоэтилимидазолинов, значительно различающихся по физико-химическим свойствам, и, следовательно, хроматографической подвижности. Для разделения был

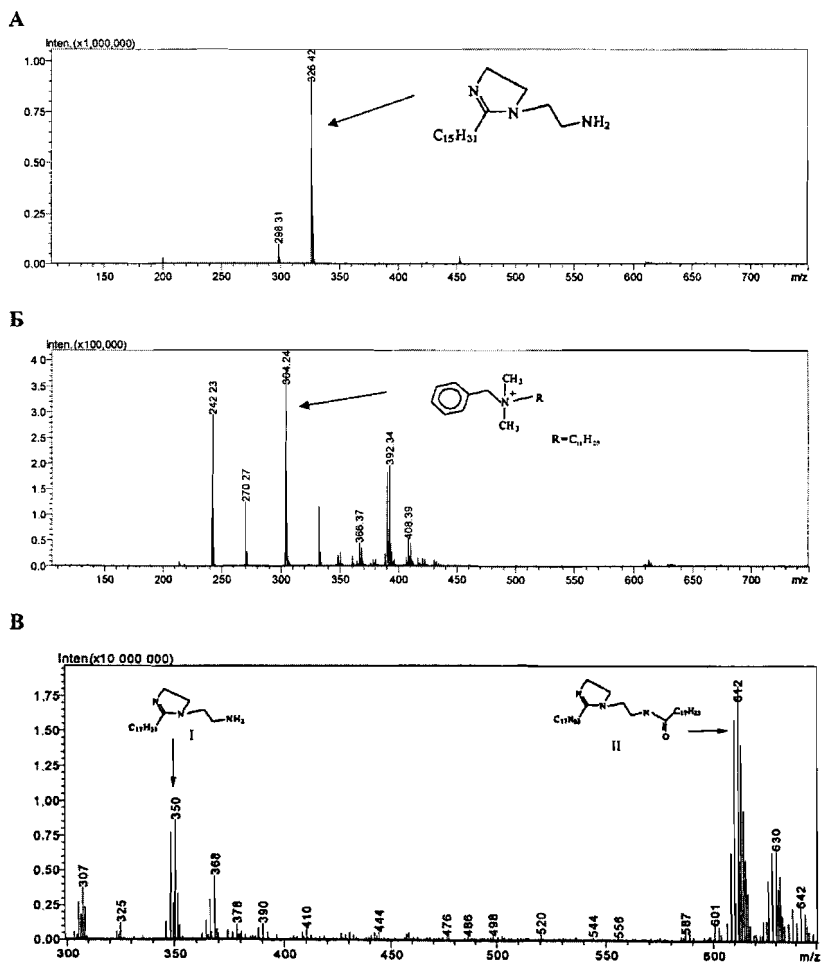


Рисунок 1. Масс спектры ингибиторов коррозии: А – KI-3847, Б – SXT-1002, В – CGW-85567

опробован ряд фаз и колонок, при различных рН подвижной фазы. Разделение амидоэтилимидазолинов можно достичь на ряде фаз (например, C-18, -NH₂) при рН ацетатного буфера, равного 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. Детектирование проводили в режиме

регистрации SIM-ионов с молекулярной массой 348 и 350, а также иона амидоэтилимидазолина с молекулярной массой 612 и 614. На рисунке 2 приведена хроматограмма ингибитора коррозии CGW-85567. Существование 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.

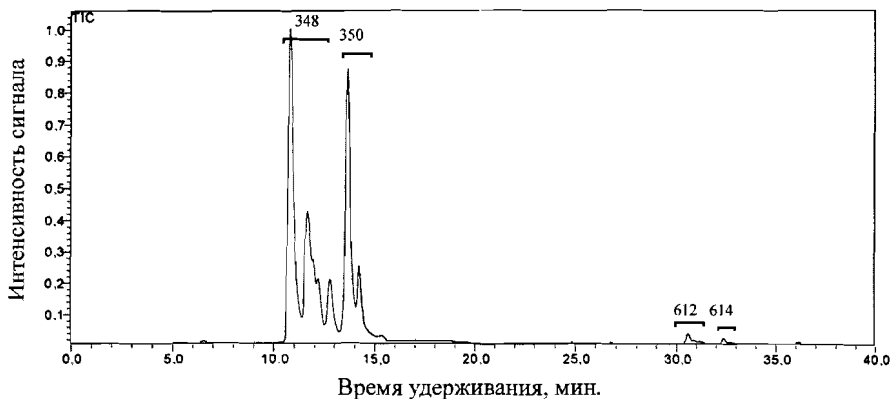


Рисунок 2. Хроматограмма раствора ингибитора коррозии CGW-85567 (10,6 мг/л). SIM 348, 350 (20 мин.), 612, 614 (20-40мин.)

Хроматограмма образца раствора МЭГ/вода, отобранного из мультифазного трубопровода, в котором используется ингибитор CGW-85567, представлена на рис. 3. Для количественного анализа нами был опробован

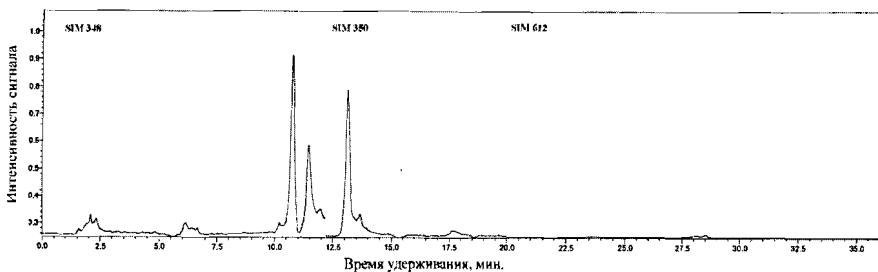


Рис. 3. Хроматограмма раствора МЭГ/вода, отобранного из мультифазного трубопровода

метод градуировочного графика и метод добавок. Последний метод дал наилучшие результаты, что, вероятно, связано со сложной матрицей образцов, включающей неорганические соли, МЭГ, углеводороды.

Отметим также, что относительное содержание имидазолин-амидов в образцах значительно ниже, чем в исходном ингибиторе. Учитывая строение этих соединений, можно предположить, что более липофильные имидазолин-амиды более интенсивно переходят в газовый конденсат и уносятся из системы. Эксперименты на модельных растворах подтвердили это предположение; коэффициент распределения между конденсатом и раствором МЭГ у имидазолин-амидов существенно выше, чем у имидазолинов.

Литература

1. Gough M.A., Langley G.J. Analysis of oilfield chemicals by electrospray-mass spectrometry // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 1999. Vol. 13. P. 227-236.
2. Bajpai D., Tyagi V.K. Fatty Imidazolines: Chemistry, Synthesis, Properties and Their Industrial Application // *J. Oleo Sci.* 2006. Vol. 55. № 7, P.319-329.