

УДК 543.51+665.7.03+547.781

DOI: 10.31040/2222-8349-2020-0-1-55-60

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА НЕКОТОРЫХ
ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ
С ИОНИЗАЦИЕЙ ЭЛЕКТРОРАСПЫЛЕНИЕМ**

© М.Ф. Абдуллин, И.С. Назаров, А.С. Ерастов

Нефтепромысловая химия направлена на выявление, предотвращение и устранение проблем, возникающих при добыче, транспортировке и подготовке нефти и газа. В этих условиях использование высокоэффективных химических реагентов, например, ингибиторов коррозии, особенно актуально. Анализ нефтепромысловых реагентов, в том числе и анализ компонентного состава, и мониторинг остаточных ингибиторов коррозии в нефтепромысловых жидкостях, также играет большую роль. Масс-спектрометрия имеет особые преимущества перед другими методами анализа, так как она дает возможность с высокой точностью и чувствительностью получить информацию о молекулярной структуре и составе анализируемого образца. Отличительной особенностью метода масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (ИЭР) является чувствительность по отношению к полярным и заряженным молекулам, например, к поверхностно-активным веществам (ПАВ), к которым относятся многие нефтепромысловые реагенты. В данной работе с использованием метода ИЭР был осуществлен подробный масс-спектрометрический анализ трех образцов имидазолиновых ингибиторов коррозии, в результате которого проведена оценка относительного содержания компонентов образцов и их строения. Все компоненты исследуемых образцов, исходя из величин m/z массовых чисел их пиков в масс-спектрах, были разбиты на восемь одинаковых групп. Каждая группа состоит из соединений с различным числом двойных связей в структуре. По разнице m/z между пиками соседних групп, равной 18 а.е.м., одни соединения были отнесены к имидазолинам, другие – к амидам, а по величине m/z этих пиков – к 1:1- или 1:2-соединениям. В образце ИК1 главным образом присутствуют 1:1-имидазолины и амиды в количестве 82%, в ИК2 – 1:1 имидазолины и амиды в количестве 51%, а также 2:1-соединения (39%). В случае ИК3 представлены 1:1-имидазолины (18%) и 1:1-амиды (22%) и 2:1-соединения в количестве 51%. Первые две группы компонентов исследуемых образцов представляют собой соединения, полученные из C_{18} жирных кислот. Особенность соединений 3-й и 4-й групп в том, что они образованы из C_{21} жирных кислот. Пятая и шестая группы компонентов состоят из соединений, полученных из C_{23} жирных кислот. Особенностью соединений 7-й и 8-й групп является то, что они содержат пару остатков жирных кислот, и сочетание этих остатков для каждого соединения может быть различным. Масс-спектры ИЭР позволили наглядно представить полученные результаты, из которых видно, что состав изученных образцов ингибиторов коррозии, даже в пределах одинаковых групп соединений, различается, что должно обуславливать специфику свойств каждого из образцов.

Ключевые слова: нефтепромысловая химия, ингибиторы коррозии, имидазолины, амиды, масс-спектрометрия, ионизация электрораспылением, поверхностно-активные вещества.

Введение. Применение ингибиторов коррозии – один из самых эффективных способов защиты нефтепромыслового оборудования в различных агрессивных средах [1–3]. Благодаря свойству пленкообразования, наиболее распространенными классами таких соединений являются имидазолины, катионные ПАВ, несущие положительный заряд на имидазолиновом

ядре [4]. Использование для анализа ПАВ методов газовой хроматографии с масс-спектрометрией (ГХ-МС), несмотря на их высокую информативность и чувствительность, часто недоступно из-за низкого значения давления паров компонентов реагентов либо требует специальных методов пробоподготовки. Наиболее подходящим масс-спектрометрическим

АБДУЛЛИН Марат Фаритович, Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
e-mail: elmolek@anrb.ru

НАЗАРОВ Иван Сергеевич, Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
e-mail: elmolek@anrb.ru

ЕРАСТОВ Алексей Сергеевич – к.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
e-mail: elmolek@anrb.ru

методом является метод ИЭР [5], преимуществами которого являются чувствительность, особенно по отношению к полярным и заряженным молекулам, к которым относятся ПАВ. Тем не менее работ, связанных с анализом промышленных ПАВ в условиях ИЭР, сравнительно немного. Ранее [4] описан анализ имидазолинов с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), сопряженной с ИЭР, аналогично работам [6–8], в которых показана возможность определения имидазолинов в нефти.

В данной работе был осуществлен подробный масс-спектрометрический анализ методом ИЭР трех образцов имидазолиновых ингибиторов коррозии, в результате которого проведена оценка относительного содержания компонентов образцов и их строения.

Экспериментальная часть. Объектами исследования в данной работе являлись три образца ингибиторов коррозии разных марок ИК1, ИК2, ИК3. Анализ образцов проводили с использованием квадрупольного жидкостного хроматомасс-спектрометра LCMS-2010EV (Shimadzu, Япония) в условиях ИЭР в режиме регистрации положительных ионов при потенциале капилляра 4.5 кВ. Температура нагревателя 200°C, температура испарителя 250°C. Скорость потока распыляющего газа (азота) 1.5 л/мин. Условия при хроматографировании включали в себя использование колонки с фа-

зой Bondapak NH2 300×3.9 мм, 10 мкм (Waters, США). В качестве подвижной фазы применяли элюент следующего состава: ацетатный буфер (0.0125% уксусная кислота и 0.0125% ацетат аммония) и ацетонитрил в соотношении 50:50. Скорость потока составляла 1 мл/мин. Анализируемые образцы вводились в аналитическую петлю хроматографа объемом 5 мкл.

Результаты и обсуждение. На рис. 1 показано образование 1:1-имидазолинов и амидов при взаимодействии одной молекулы амина (аминоэтилэтанолламин (АЭЭА) либо диэтилентриамин (ДЭТА)) и одной молекулы олеиновой кислоты (обозначается C₁₈). Цифра 1 в обозначении на рис. 1 указывает на число двойных связей в молекуле жирной кислоты. Значения масс имидазолинов и амидов отличаются на 18 а.е.м., соответствующих одной молекуле воды.

2:1-Имидазолины и амиды, также представленные на рис. 1, образуются при взаимодействии двух молекул жирных кислот и одной молекулы амина. При этом во взаимодействие также вступает NH₂ или OH группа, являющаяся дополнительной группой 1:1-имидазолинов и амидов. В итоге при образовании одной молекулы 2:1-имидазолина отщепляются три молекулы воды, а в случае 2:1-амида – две молекулы воды. Образовавшиеся соединения имеют более высокую молекулярную массу, чем 1:1-соединения.

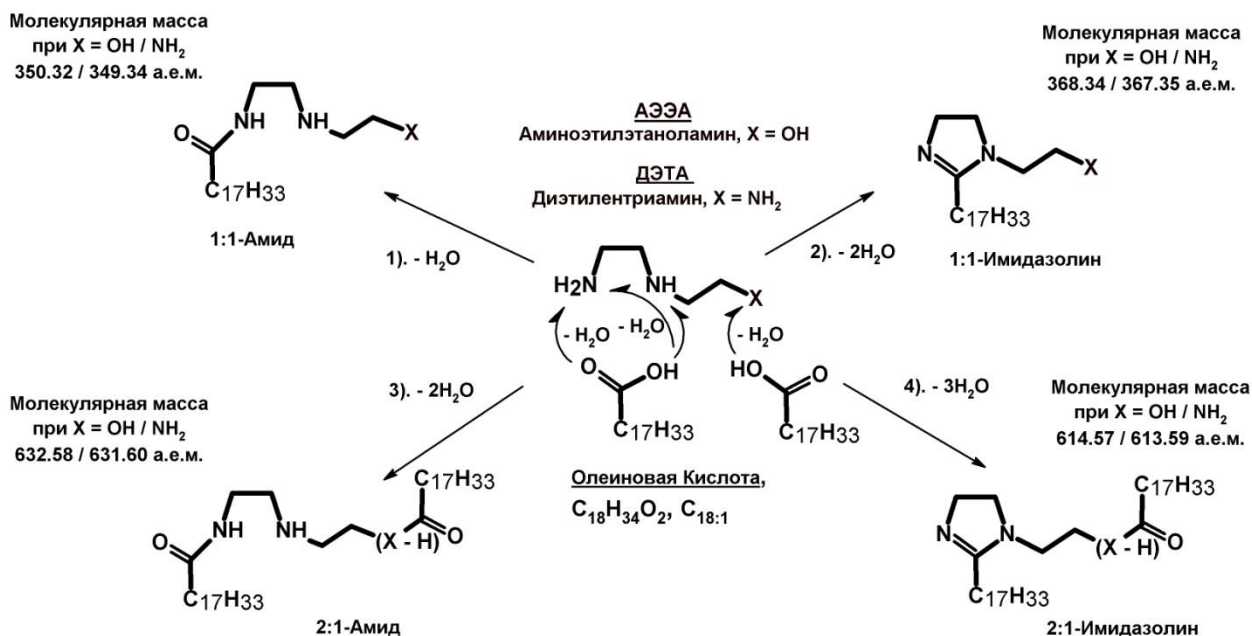


Рис. 1. Схема образования 1:1- (а) и 2:1-имидазолинов и амидов (б)

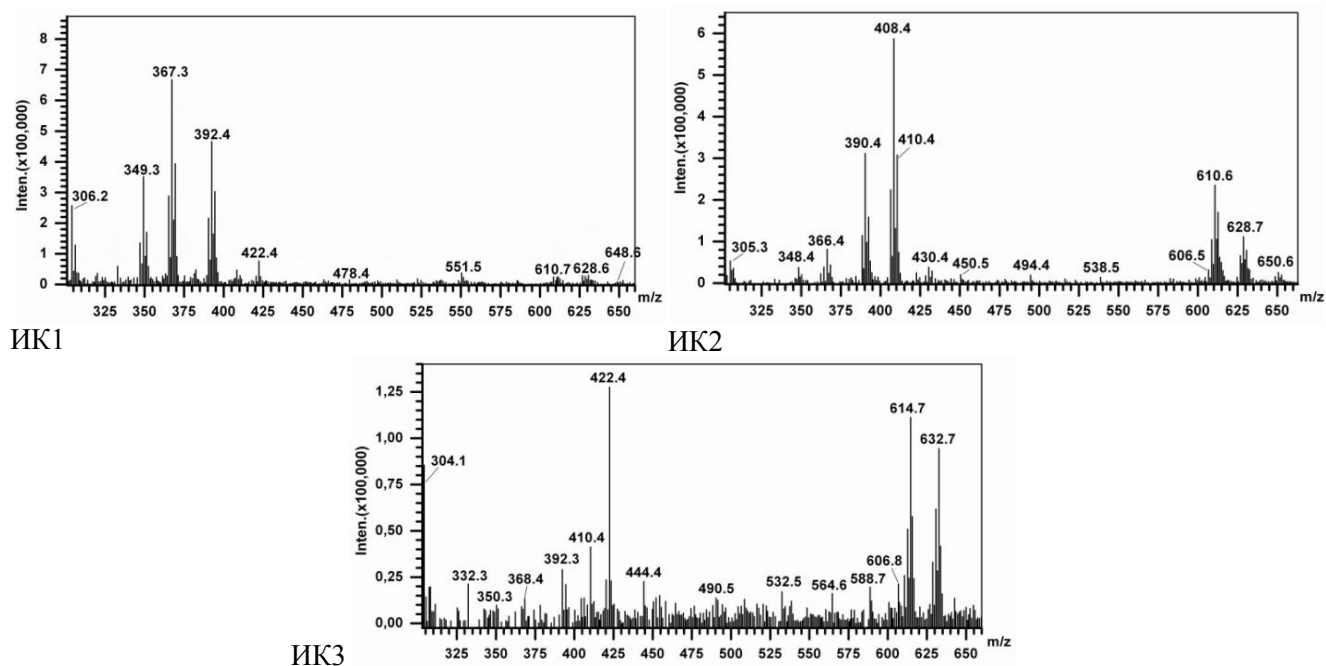


Рис. 2. Масс-спектры положительных ионов ИЭР образцов ингибиторов коррозии ИК1, ИК2, ИК3

На рис. 2 представлены масс-спектры ИЭР исследуемых образцов. Они образованы группами пиков, наиболее интенсивные из которых имеют массовые числа m/z 349, 367, 392 (в случае ИК1). В случае образца ИК2 – это пики ионов с m/z 390, 408, 610, 628, а в случае образца ИК3 это пики с m/z 422, 614, 632. Таким образом, все пики трех образцов можно разбить на 8 одинаковых групп, так как эти группы имеют близкие значения массовых чисел m/z , и при сравнении спектров всех трех образцов визуально выглядят очень похожими. Пики с m/z 438, 440 образуют шестую группу. Каждая группа пиков образована двумя-тремя пиками, отстоящими друг от друга

на величину 2 а.е.м., что соответствует массе двух Н-атомов и связано, видимо, с различным числом двойных связей в структуре каждого иона (например, m/z 347, 349, 351).

Кроме того, пики с m/z 349 и 367, 390 и 408, 610 и 628, 614 и 632 отстоят друг от друга на величину 18 а.е.м., т.е. одни из них соответствуют имидазолинам, другие – амидам. Величина молекулярной массы соединения в нашем случае позволяет отнести его к 1:1 или к 2:1-соединениям, поэтому пики ионов, лежащие в интервале от 300 до 500 m/z , соответствуют 1:1 имидазолинам и амидам, а пики с m/z выше 600 относятся к 2:1-соединениям.

Т а б л и ц а 1

Содержание компонентов в составе образцов ИК1, ИК2, ИК3

№	Образец					
	ИК1		ИК2		ИК3	
	Ион, m/z	Содержание, %	Ион, m/z	Содержание, %	Ион, m/z	Содержание, %
1	347, 349, 351	<u>19.8</u>	346, 348, 350	2.5		
2	365, 367, 369	<u>36.5</u>	364, 366, 368	6.0	368	1.9
3	390, 392, 394	<u>27.6</u>	388, 390, 392	<u>21.5</u>	392	2.5
4	406, 408, 410	3.2	406, 408, 410	<u>30.1</u>	410	3.3
5	420, 422	3.5			418, 420, 422	<u>18.5</u>
6	438, 440	4.5			438, 440	<u>22.8</u>
7	608, 610, 612	2.6	608, 610, 612, 614	<u>32.3</u>	610, 612, 614	<u>31.8</u>
8	628, 630, 632	2.4	626, 628, 630	7.6	628, 630, 632	<u>19.1</u>
	ИТОГО	100		100		100

Компонентный состав образцов ингибиторов коррозии ИК1, ИК2, ИК3

№ п/п	Образец											
	ИК1				ИК2				ИК3			
	Ион, m/z	Соединения	Структура	Ион, m/z	Соединения	Структура	Ион, m/z	Соединения	Структура	Ион, m/z	Соединения	Структура
1	347		C _{18:3}	346		C _{18:3}						
	349	1:1 Имидазолин	АЭА	348	1:1 Имидазолин	ДЭТА						
	351		C _{18:1}	350		C _{18:1}						
2	365	1:1 Амид	АЭА	364	1:1 Амид	ДЭТА					1:1 Амид	ДЭТА
	367		C _{18:3}	366		C _{18:2}						
	369		C _{18:2}	368		C _{18:1}				368		C _{18:1}
3	390		C _{21:2}	388		C _{21:3}						
	392	1:1 Имидазолин	ДЭТА	390	1:1 Имидазолин	ДЭТА					1:1 Имидазолин	ДЭТА
	394		C _{21:1}	392		C _{21:1}				392		C _{21:1}
4	406	1:1 Амид	ДЭТА	406	1:1 Амид	ДЭТА						
	408		C _{21:3}	408		C _{21:3}						
	410		C _{21:2}	410		C _{21:2}				410		C _{21:1}
5	420	1:1 Имидазолин	ДЭТА							418		C _{23:2}
	422		C _{23:1}			C _{23:1}				420		C _{23:1}
			C _{23:0}			C _{23:0}				422		C _{23:0}
6	438	1:1 Амид	ДЭТА							438		C _{23:1}
	440		C _{23:1}			C _{23:1}				440		C _{23:0}
	608	2:1 Имидазолин	ДЭТА	608	2:1 Имидазолин	ДЭТА					2:1 Имидазолин	ДЭТА
7	610		C _{18:2} +C _{18:3}	610		C _{18:2} +C _{18:3}						C _{18:2} +C _{18:2} , либо C _{18:1} +C _{18:3}
	612		C _{18:2} +C _{18:2} , либо C _{18:1} +C _{18:3}	612		C _{18:2} +C _{18:2} , либо C _{18:1} +C _{18:3}				610		C _{18:2} +C _{18:2} , либо C _{18:1} +C _{18:3}
			C _{18:1} +C _{18:2}	614		C _{18:1} +C _{18:2}				612		C _{18:1} +C _{18:2}
8		2:1 Амид	ДЭТА	626	2:1 Амид	ДЭТА				614		C _{18:1} +C _{18:1}
	628		C _{18:2} +C _{18:2} , либо C _{18:1} +C _{18:3}	628		C _{18:2} +C _{18:2} , либо C _{18:1} +C _{18:3}						C _{18:2} +C _{18:2} , либо C _{18:1} +C _{18:3}
	630		C _{18:1} +C _{18:2}	630		C _{18:1} +C _{18:2}				628		C _{18:2} +C _{18:2} , либо C _{18:1} +C _{18:3}
		C _{18:1} +C _{18:1}	632		C _{18:1} +C _{18:1}				630		C _{18:1} +C _{18:2}	
									632		C _{18:1} +C _{18:1}	

В грубом приближении, если рассматривать соединения, близкие по структуре, можно считать, что величины интенсивности пиков ионов соответствуют количеству вещества. Отсюда следует, что в образце ИК1 главным образом представлены 1:1-имидазолины и амиды, которым соответствуют пики ионов с m/z 349, 367, 392. В случае образца ИК2, это 1:1 имидазолины и амиды, образующие ионы с m/z 390 и 408, а также 2:1-соединения с m/z 610 и 628. В случае ИК3 это 1:1-имидазолины, дающие в масс-спектре пик иона с m/z 422, 1:1-амиды с m/z 440 и 2:1-соединения (m/z 614 и 632). В количественном выражении эти данные представлены в табл. 1. Видно, что содержание соединений указанных групп составляет в составе первого образца 19, 36 и 27%. В случае второго образца они составляют 21, 30 и 32%, а в случае образца ИК3- 18, 22, 32 и 19%.

Для установления структуры компонентов в случае каждого образца и отличий образцов по составу рассмотрим компоненты по группам (табл. 2). Первые две группы соединений представляют собой 1:1 имидазолины и амиды, полученные на основе C_{18} жирных кислот. Однако в случае образца ИК1 эти соединения получены исходя из АЭЭА, в остальных случаях из ДЭТА. Кроме того, в составе образца ИК3 отсутствуют соединения первой группы (имидазолины), а присутствует только одно соединение второй группы (1:1-амид), дающее в спектре пик с m/z 368. Этот амид получен из олеиновой кислоты ($C_{18:1}$), тогда как в первых двух образцах эти соединения образованы из жирных кислот с разным числом двойных связей, включая и олеиновую. Особенность соединений 3-й и 4-й групп в том, что они образованы из C_{21} жирных кислот. И также, как описано выше, в составе образца ИК3 содержится по одному представителю обеих групп. Пятая группа соединений, отсутствующая в образце ИК2 и содержащаяся в незначительном количестве в ИК1, преобладает в ИК3 и состоит из соединений, полученных из C_{23} жирных кислот. Данной группе сопутствует 6-я группа, представляющая собой амиды и поэтому содержащаяся в образцах ИК1 и ИК3 примерно в таком же количестве и соотношении. Соединения в 7-й и 8-й группах во всех трех образцах – одного типа, отличающиеся количеством и соотношением компонентов этих групп. Так, в составе 7-й группы в случае ИК1 содержатся 2:1-имидазолины, дающие пики с m/z 608-612. В случае ИК2 к этим пикам добавляется пик с m/z 614, а в случае ИК3 – имеют место пики с m/z 610-614. Восьмая группа в составе образцов

ИК1 и ИК3 представлена одинаковыми соединениями (это пики ионов с m/z 628-632), в случае ИК2 – это соединения, дающие в масс-спектре пики с m/z 626-630. Особенностью соединений 7-й и 8-й групп является то, что в отличие 1:1-соединений, они содержат пару остатков жирных кислот и сочетание этих остатков для каждого соединения может быть различным. Например, в случае амида в составе ИК1, дающего пик с m/z 628, такое соотношение может быть $C_{18:2} + C_{18:2}$ либо $C_{18:1} + C_{18:3}$. Такая же картина наблюдается в случае всех соединений 7-й и 8-й групп. И отличие между ними определяется в первую очередь сочетанием компонентов.

Заключение. Таким образом, с применением метода масс-спектрометрии ИЭР был установлен состав трех образцов ингибиторов коррозии. Определено количество и строение компонентов образцов. Метод ИЭР с достаточной точностью помог решить данную задачу, позволив наглядно представить полученные результаты. Из результатов работы видно, что различный состав изученных образцов ингибиторов коррозии, даже в пределах одинаковых групп соединений, очевидно, обуславливает различные специфические свойства каждого из образцов, и, вероятно, определяет область и направление их использования в нефтяной отрасли.

Работа выполнена по теме № АААА-А17-117011910027-0 госзадания с использованием оборудования приборного парка центра коллективного пользования «Химия» Уфимского Института химии УФИЦ РАН.

Литература

1. Ключин И.Г. Химизация технологических процессов // Инженерная практика. 2011. № 1 (спецвыпуск). С. 7–12.
2. Хайдарова Г.Р. Ингибиторы коррозии для защиты нефтепромыслового оборудования // Современные проблемы науки и образования. 2014. № 6. URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=16733> (дата обращения: 09.08.2019).
3. Габитов А.И. Итоги и перспективы в теории и практике борьбы с коррозией. Уфа, 1998. 124 с.
4. Задорожный П.А., Суховерхов С.В., Семёнова Т.Л., Маркин А.Н. Применение высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-селективным детектированием для анализа имидазолсодержащего ингибитора коррозии // Вестник ДВО РАН. 2010. № 5. С. 80–84.

5. Gough M.A., Mothershaw R.A., Byrne N.E. Molecular monitoring of residual corrosion inhibitor actives in oilfield fluids: implications for inhibitor performance // *Corrosion*/98. 1998. Paper № 33. P. 1–12.

6. Gough M.A., Langley G.J. Analysis of oilfield chemicals by electrospray-mass spectrometry // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 1999. Vol. 13. P. 227–236.

7. Grigson S.J.W., Wilkinson A., Johnson P. et al. Measurement of oilfield chemicals residues in produced water discharges and marine sediments // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2000. Vol. 14. P. 2210–2219.

8. 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.

References

1. Klyushin I.G. Chemization of technological processes. *Inzhenernaya praktika*, 2011, no. 1 (special issue), pp. 7–12.

2. Khaydarova G.R. Corrosion inhibitors for protecting oilfield equipment. *Sovremennye problem nauki i obrazovaniya*, 2014, no. 6. Available at:

<http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=16733> (accessed July 9, 2019).

3. Gabitov A.I. Results and prospects in theory and practice of corrosion control. Ufa, Reaktiv, 1998. 124 p.

4. Zadorozhny P.A., Sukhoverkhov S.V., Semenova T.L., Markin A.N. Using highly effective liquid chromatography with mass-selective detection to analyze imidazoline corrosion inhibitor. *Vestnik DVO RAN*, 2010, no. 5, pp. 80–84.

5. Gough M.A., Mothershaw R.A., Byrne N.E. Molecular monitoring of residual corrosion inhibitor actives in oilfield fluids: Implications for inhibitor performance. *Corrosion*, 1998, Paper No. 33, pp. 1–12.

6. Gough M.A., Langley G.J. Analysis of oilfield chemicals by electrospray-mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 1999, vol. 13, pp. 227–236.

7. Grigson S.J.W., Wilkinson A., Johnson P., Moffat C.F., McIntosh A.D. Measurement of oilfield chemicals residues in produced water discharges and marine sediments. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2000, vol. 14, pp. 2210–2219.

8. 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, pp. 705–712.

COMPONENT COMPOSITION DETERMINATION OF SOME OF THE CORROSION INHIBITORS BY ELECTROSPRAY IONIZATION MASS SPECTROMETRY

© M.F. Abdullin, I.S. Nazarov, A.S. Erastov

Ufa Institute of Chemistry – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences,
69, prospect Oktyabrya, 450054, Ufa, Russian Federation

Oilfield chemistry is aimed at identifying, preventing and solving problems arising in the production, transportation and treatment of oil and gas. Under these conditions, the use of highly effective chemicals such as corrosion inhibitors is especially important. Analysis of oil-field reagents including analysis of component composition and monitoring of residual corrosion inhibitors in oil-field fluids also plays an important role. Mass spectrometry has special advantages over other methods of analysis as it makes it possible to obtain information about the molecular structure and composition of the analyzed sample with high accuracy and sensitivity. A distinctive feature of electrospray ionization (ESI) mass spectrometry is the sensitivity to polar and charged molecules, for example, to surfactants, which include many oil-field reagents. In this paper, a detailed mass spectrometric analysis of three samples of imidazoline corrosion inhibitors was carried out using ESI, as a result of which the relative content of the samples' components and their structure was evaluated. All components of the studied samples, based on the values of m/z mass numbers of their peaks in the mass spectra, were divided into eight groups. Each group consists of compounds possessing a different number of double links in the structure. According to the m/z difference of 18 a.m.u. between the of neighboring peaks, some compounds were assigned to imidazolines, others – to amides, and by the m/z value of these peaks – to 1:1 – or 1:2-compounds. The sample CI1 mainly contains 1:1-imidazolines and amides in the amount of 82%, in CI2 – 1:1 imidazolines and amides in the amount of 51%, and 2:1-compounds (39%). In the case of CI3, 1:1-imidazolines (18%) and 1:1-amides (22%) and 2:1-compounds in the amount of 51% are presented. The first two groups of components of the samples are compounds derived from C_{18} fatty acids. The peculiarity of the compounds of the 3rd and 4th groups is that they are formed from C_{21} fatty acids. The fifth and sixth groups of components consist of compounds derived from C_{23} fatty acids. A feature of the compounds of the 7th and 8th groups is that they contain a couple of fatty acid residues and the combination of these residues for each compound may be different. ESI mass spectra made it possible to visualize the results obtained, from which it can be seen that the composition of the studied samples of corrosion inhibitors, even within the same groups of compounds, differs, which should determine the specificity of the properties of each of the samples.

Key words: oilfield chemistry, corrosion inhibitors, imidazolines, amides, mass spectrometry, electrospray ionization, surfactants.