

紫外分光光度法咪唑啉残余质量浓度分析

刘建国¹, 李言涛², 郑凤³

(1. 中国石油大学 储运与建筑工程学院, 山东 青岛 266555; 2. 中国科学院海洋研究所, 山东 青岛 266071;
3. 中石化西南油气分公司川西采气厂, 四川 德阳 618000)

摘要: 利用紫外分光光度法建立了咪唑啉缓蚀剂残余浓度曲线。通过分析蒸馏水以及某气田的两种水溶液得知, 缓蚀剂质量浓度在 0~100 mg/L 范围内, 吸光度与质量浓度成正比且线性关系较好, 可以使用紫外分光光度法对油气田咪唑啉缓蚀剂残余质量浓度进行日常快速检测。

关键词: 咪唑啉; 残余质量浓度; 紫外分光光度法

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2012)02-0115-03

Residual Mass Concentration Analysis of Imidazoline by Ultraviolet Spectrophotometry

LIU Jian-guo¹, LI Yan-tao², ZHENG Feng³

(1. College of Pipeline and Civil Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266555, China;

2. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China;

3. Western Sichuan Gas Extraction Plant, Southwest Oil-Gas Branch of Sinopec, Deyang 618000, China)

Abstract: Residual concentration curve of imidazoline was established by ultraviolet spectrophotometry. Through analysis of distilled water sample and two samples from a gas field, it was found that the absorbance is proportional to the concentration and with good linear relationship when the corrosion inhibitors are in the range of 0 ~ 100 mg/L. Ultraviolet spectrophotometry can be used for daily rapid detection of residual concentration of imidazoline in oil-gas field.

Key words: imidazoline; residual mass concentration; ultraviolet spectrophotometry

油气开采、输送过程中常常伴随着 CO₂, H₂S 等气体的腐蚀, 造成管道的腐蚀泄漏^[1-7]。为保证油气田安全生产运营, 咪唑啉类化合物由于具备优异的防止该类气体腐蚀的性能, 而被广泛应用于油气的开采输送过程中^[8-11]。但是, 随着时间的增加, 投加

的缓蚀剂的有效质量浓度却无法得知, 为确定合理的加药周期和加药量, 建立一种快速有效的缓蚀剂残余质量浓度检测手段是非常必要的。

油田用有机胺咪唑啉测定方法主要有两相滴定法、质量法、光度法、交流阻抗法^[12-14]。由于需要添

收稿日期: 2011-12-13

项目基金: 国家科技支撑计划(2007BAB27B01); 中央高校基本科研业务费专项资金(11CX04047A)

作者简介: 刘建国(1983—), 男, 山东人, 博士, 讲师, 从事海洋腐蚀机理与防护、储运设施腐蚀与防护研究。

加特殊显色剂、水溶液预处理要求高以及仪器设备等原因,这些方法都无法实现油气田缓蚀剂的日常快速检测。

咪唑啉结构中含有 C=N 双键,在 200 ~ 300 nm 波段有吸收峰值,而且紫外分光光度法具有谱图简单、灵敏度高、检出限低、操作简便快速等优点,能满足油气田现场快速检测的要求。因此,考虑使用紫外分光光度法来分析缓蚀剂残余质量浓度。

1 试验

1.1 最佳测量波长的确定

分别配制缓蚀剂质量浓度为 50, 100 mg/L 的 DY 水溶液和 CG 水溶液,以各自空白液为参比液,使用紫外-可见分光光度计在 190 ~ 400 nm 范围内改变波长,测量吸光度,确定测量的最佳波长。

1.2 标准曲线的绘制

以各自空白液作为参比液,在选定的最佳波长下,测定 10.0, 20.0 mg/L 等一系列浓度溶液的吸光度,得到 DY 水溶液、CG 水溶液的标准吸收曲线。

1.3 缓蚀剂残余浓度确定

精确配制含有缓蚀剂 45.0, 80.0 mg/L 的 DY 溶液和 CG 溶液样品,以各自空白液作为参比液,在各自的最佳波长下,测定配制样品溶液以及现场样品溶液的吸光度,根据标准曲线计算缓蚀剂残余质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 最佳测量波长的选择

DY, CG 溶液吸光度随波长变化如图 1 所示。

由图 1a 可知,缓蚀剂质量浓度为 50 mg/L 的 DY 水溶液在 240 nm 处出现吸收峰,在波长小于 230 nm 时吸光度不稳定,这可能是水溶液中含有其它有机物等杂质;缓蚀剂质量浓度为 100 mg/L 的 DY 水溶液在 240 nm 处吸光度急剧上升,但当波长小于 236 nm 时,吸光度超过量程而无法测定。因此选择 $\lambda = 240$ nm 作为测定 DY 水溶液缓蚀剂含量的最佳测定波

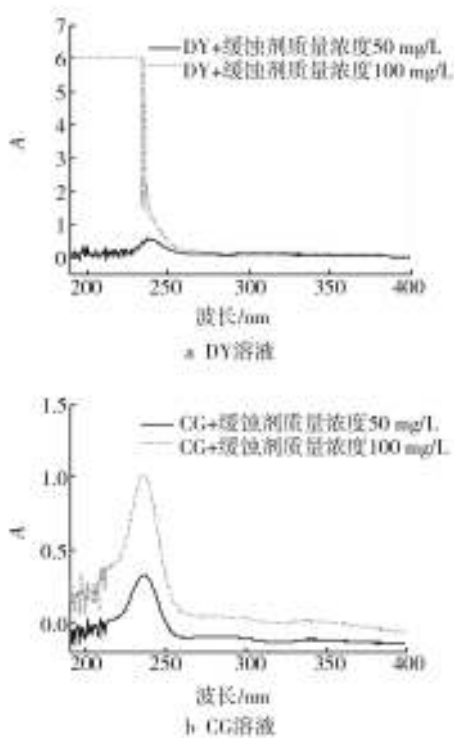


图1 吸光度随波长的变化

Fig. 1 Changes of absorbance with wavelength

长。

由图 1b 可知,缓蚀剂质量浓度为 50, 100 mg/L 的 CG 水溶液在 235 nm 处出现吸收峰。因此选择 $\lambda = 235$ nm 作为测定 CG 水溶液缓蚀剂含量的最佳测定波长。

在不同的水溶液中,吸收峰发生偏移,可能是受到水溶液中其他物质的影响。因此,测定不同水溶液时,要首先对水溶液进行扫描,以便能够确定最佳测定波长。

2.2 标准曲线的测定

配制一系列标准缓蚀剂溶液,分别以 DY 水溶液 ($\lambda_{\max} = 240$ nm)、CG 水溶液 ($\lambda_{\max} = 235$ nm) 为空白溶液测量其吸光度,并绘制标准吸收曲线,结果如图 2 所示。

通过图 2 可以看出,缓蚀剂质量浓度在 0 ~ 100 mg/L 范围内时,其吸光度与质量浓度成正比且线性关系较好。对标准曲线进行线性拟合,可以分别得到 DY 水溶液、CG 水溶液吸光度与缓蚀剂质量浓度的线性方程:

$$A = 0.00831 + 0.01134\rho, r = 0.99343 \quad (1)$$

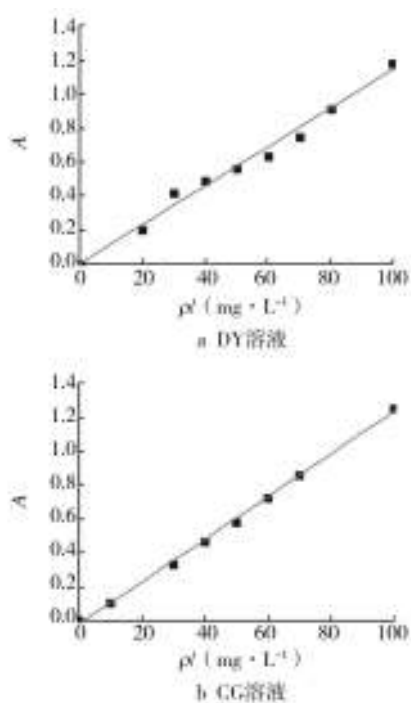


图2 缓蚀剂标准曲线

Fig. 2 Standard curves of the corrosion inhibitor

$$A = -0.021\,93 + 0.012\,55 \rho, r = 0.999\,21 \quad (2)$$

式中: A 为吸光度; ρ 为质量浓度; r 为线性相关系数。

2.3 缓蚀剂残余质量浓度的确定

测试精确配制的 DY 溶液和 CG 溶液样品以及现场水溶液的吸光度,根据式(1)—(2),计算缓蚀剂残余质量浓度,结果见表 1。

表1 水溶液中缓蚀剂质量浓度测定

Table 1 Concentration analysis of the corrosion inhibitors in water solution

名称	理论质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	吸光度	测定质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	误差/%
DY-1	45.0	0.565 1	49.1	9.1
DY-2	80.0	0.904 1	79.0	1.3
DY-5	—	0.425 9	36.8	—
DY-7	—	0.229 8	19.5	—
DY-8	—	0.090 2	7.2	—
CG-1	45.0	0.587 4	48.6	8.0
CG-2	80.0	1.072 0	87.2	9.0

从表 1 可以看出, DY 和 CG 水溶液缓蚀剂质量

浓度测定结果误差在 10% 之内,这可能是由于现场水溶液成分复杂,测定结果受到水溶液中其他物质的影响。样品 DY-5, DY-7, DY-8 分别代表 5 日、7 日、8 日现场水溶液,从其质量浓度测定结果来看,缓蚀剂质量浓度依次递减,变化趋势符合缓蚀剂消耗理论,具有可信性。

从测试结果可以看出,在两种水溶液中,其吸光度与缓蚀剂质量浓度成正比且线性关系较好,误差均在 10% 之内。测试过程中无需额外添加显色剂等其他物质,测试简单、方便易行,能够满足现场快速检测的要求。

3 结论

1) 咪唑啉缓蚀剂质量浓度在 0 ~ 100 mg/L 范围内,其吸光度与质量浓度成正比且线性关系较好,可以使用紫外分光光度法对咪唑啉缓蚀剂残余质量浓度进行检测。该方法不需要添加其它试剂,操作简单,便于油气田缓蚀剂的日常快速检测。

2) 在不同的水溶液中测试时,受到水溶液中其他物质的影响,吸收峰发生偏移。因此,测定不同水溶液时,要首先对水溶液进行扫描,以确定最佳测定波长。

参考文献:

- [1] SONG F M. A Comprehensive Model for Predicting CO_2 Corrosion Rate in Oil and Gas Production and Transportation Systems[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(3): 689—700.
- [2] HU X, NEVILLE A. CO_2 Erosion-corrosion of Pipeline Steel (API X65) in Oil and Gas Conditions—A Systematic Approach[J]. *Wear*, 2009, 267(11): 2027—2032.
- [3] MART Nez D, GONZALEZ R, MONTEMAYOR K, et al. Amine Type Inhibitor Effect on Corrosion-erosion Wear in Oil Gas Pipes[J]. *Wear*, 2009, 267(1/2/3/4): 255—258.
- [4] SADEGHI Meresht E, SHAHRABI F T, NESHATI J. Failure Analysis of Stress Corrosion Cracking Occurred in a Gas Transmission Steel Pipeline[J]. *Engineering Failure Analysis*, 2011, 18(3): 963—970.
- [5] ZHANG G, LU M, CHAI C, et al. Effect of HCO_3^- Concentration on CO_2 Corrosion in Oil and Gas Fields[J]. *Journal of Science and Technology Beijing*, 2006, 13(1): 44—49.

(下转第 124 页)

参考文献:

- [1] 吴仁荣. 船用离心泵的运行振动和减消措施[J]. 机电设备, 2004(6): 37—39.
- [2] 王新海, 杜喆华, 穆岩, 等. 船用离心泵减振改进数值模拟分析研究[J]. 船舶工程, 2011(2): 125—129.
- [3] 唐辉, 何枫. 离心泵内流场的数值模拟[J]. 水泵技术,

2002(3): 3—9.

- [4] MIGUEL Asuaje, FARID Bakir, SMAINE Kouidri. Numerical Modelization of the Flow in Centrifugal Pump: Volute Influence in Velocity and Pressure Fields [J]. International Journal of Rotating Machinery, 2005(3): 244—255.
- [5] 朱保林. 离心泵内流三维数值模拟[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2005.

(上接第 110 页)

- [2] 舒德学, 杨晓然, 罗勇. 纯锌在热带海洋环境下的大气腐蚀行为及规律[J]. 装备环境工程, 2007, 4(3): 45—48.
- [3] 王光雍, 王海江, 李兴濂, 等. 自然环境的腐蚀与防护[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996: 29—31.
- [4] 翁诗甫. 傅里叶红外变换光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 291—342.
- [5] 屈庆, 严川伟, 张蕾, 等. Zn 初期大气腐蚀中 NaCl 和 SO₂ 的协同效应[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(6): 1273—1276.
- [6] 严川伟, 高天柱, 史志明, 等. NaCl 对含 SO₂ 环境中 Zn 大气腐蚀的影响[J]. 金属学报, 2000, 36(3): 272—274.

- [7] 屈庆, 严川伟, 白玮, 等. SO₂ 存在下 NaCl 沉积量对 Zn 大气腐蚀的影响[J]. 金属学报, 2001, 37(1): 72—76.
- [8] 屈庆, 严川伟, 曹楚南. 用石英晶体微天平研究 NaCl 对 Zn 大气腐蚀的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(3): 139—141.
- [9] 屈庆, 严川伟, 万晔, 等. NaCl 沉积对 Zn 的大气腐蚀产物影响的 FTIR 光谱研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(1): 16—18.
- [10] 严川伟, 史志明, 林海潮, 等. Zn 在 SO₂ 环境中大气腐蚀初期表面特性研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2000, 12(3): 151—153.

(上接第 114 页)

而提高了试验效率, 缩短了产品研制周期, 在工程领域具有一定的借鉴价值。

参考文献:

- [1] GB/T 14211—2010, 机械密封试验方法[S].
- [2] ASME QME-1—2002, 核电厂用能动机械设备的资格鉴定[S].
- [3] 周漪. 某弹用硅橡胶密封材料贮存寿命预测[J]. 装备环

境工程, 2010, 7(5): 65—68.

- [4] ISO 11346:2004(E), Rubber, Vulcanized or Thermoplastic—Estimation of Life-time and Maximum Temperature of Use [S].
- [5] 徐世君. 温度对机械密封的影响及分析方法[J]. 机械制造与研究, 2007, 36(5): 82—83, 88.
- [6] ISO 2578—1993, Plastics—determination of Time-temperature Limits after Prolonged Exposure to Heat[S].

(上接第 117 页)

- [6] 陈旭, 梁平, 李晓刚, 等. 管线钢应力腐蚀开裂的影响因素[J]. 装备环境工程, 2007, 4(3): 21—26.
- [7] 林冠发, 相建民, 常泽亮, 等. 3 种 13Cr110 钢高温高压 CO₂ 腐蚀行为对比研究[J]. 装备环境工程, 2008, 5(5): 1—4.
- [8] 王彬, 张静, 杜敏. 咪唑啉类缓蚀剂对含饱和 CO₂ 的模拟油田采出液中 Q235A 钢的缓蚀作用[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30(1): 16—20.
- [9] 王任芳, 陈云, 许林, 等. 咪唑啉类缓蚀剂的合成及其缓蚀性能评价[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2006, 23(1): 39—40.

- [10] 徐宝军, 滕洪丽, 王金波, 等. 咪唑啉衍生物缓蚀剂的研究[J]. 腐蚀与防护, 2003, 24(8): 340—344.
- [11] 黄红兵, 李辉, 谷坛, 等. 四川含硫气田缓蚀剂及应用技术研究[J]. 石油与天然气化工, 2002, 31(1): 54—58.
- [12] 刘元清, 贾丽, 李志远, 等. 油田污水中咪唑啉缓蚀剂浓度检测技术研究[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2002, 19(4): 57—59.
- [13] 于剑祥, 王林海, 魏强. 显色反应法的改进——海上油田高硬污水缓蚀剂浓度检测[J]. 中国海上油气, 2009, 21(4): 264—266.
- [14] 焦其正, 付朝阳, 王丽荣, 等. 油气田用咪唑啉类缓蚀剂浓度的检测方法[J]. 天然气工业, 2006, 26(6): 131—133.