

酸性溶液中 β -苯胺基苯丙酮 在铁上的吸脱附行为

卜宪章* 汪的华 邹津耘 甘复兴

(武汉大学环境科学系 武汉 430072)

摘要 用极化曲线法研究了 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中 β -苯胺基苯丙酮(PAP)在铁-溶液界面的吸脱附行为及 Cl^- , I^- 的影响。结果表明, PAP 的吸附遵循 Flory-Huggins 等温式; 在较正的极化电位区出现阳极脱附现象。讨论了两种粒子联合吸附方式与浓度的关系, 提出可根据吸附粒子的脱附电位与其浓度关系来推断联合吸附的理论模型。

关键词 铁, β -苯胺基苯丙酮, 吸附, 阳极脱附

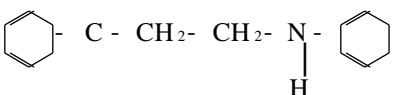
β -苯胺基苯丙酮(PAP)是多种油田酸化缓蚀剂的主剂^[1,2], 因其能减缓铁在高温浓盐酸中的腐蚀而倍受重视。然而, 对纯 PAP 化合物的缓蚀行为研究还少有报道。研究 PAP 在铁上, 尤其是 Cl^- 存在条件下的吸脱附行为, 对探明相关过程的缓蚀机理, 具有重要意义。

本工作研究 PAP 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中铁/溶液界面的吸附规律与其阳极脱附行为, 考察了 Cr^- 和 I^- 的影响。

1 实验

试验材料为工业纯铁, 棒状试样嵌入聚四氟乙烯管中, 其圆形端面 (0.419 cm^2) 为工作电极。实验前用 0~6# 金相砂纸逐级打磨至镜面, 无水乙醇去油, 二次水清洗, 冷风吹干。参比电极为饱和甘汞电极, 对电极为铂片。

β -苯胺基苯丙酮由本实验室合成纯化, 经熔点测定, 红外光谱和核磁共振谱鉴定, 确定其

结构为 。所用化学试剂均为优级纯, 试液用二次水配制, 为

防 KI 氧化, 含 KI 的试液均临时配制。

试液通高纯氮去氧, 工作电极浸入试液中 2 h 后, 用 PARCM 352 腐蚀测量系统测量极化曲线, 电位扫描速度为 $0.2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 实验温度为 30 ± 1 。

由于缓蚀剂的阳极脱附干扰动力学参数测定^[3], 故本文中铁的腐蚀电流密度 i_c 均由阴极极化 Tafel 直线段外推求得。如果缓蚀剂的存在不影响阴极 Tafel 斜率, 可用下式求覆盖度^[4]

$$Q = 1 - \frac{i_c}{i_c} \quad (1)$$

式中 i_c 和 i_c 分别为不含和含有缓蚀剂的溶液中测得的腐蚀电流密度

2 实验结果

2.1 PA P 对极化曲线的影响

图 1 和图 2 分别为在不含与含有 Cl^- 的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中, 添加不同浓度的 PA P 时铁的极化曲线 表 1, 表 2 分别列出由图中曲线求得的动力学参数 从图表中可以看出, PA P 和 PA P + Cl^- 对铁的阴极 Tafel 斜率 (b_c) 无明显影响 而对阳极 Tafel 斜率 (b_a) 的影响则较复杂 当 PA P 浓度较低时, b_a 变化不大, 而当 PA P 浓度较高时, b_a 随 PA P 浓度升高明显降低 表 1、表 2 同

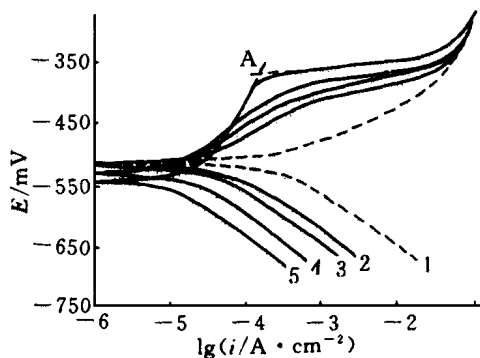
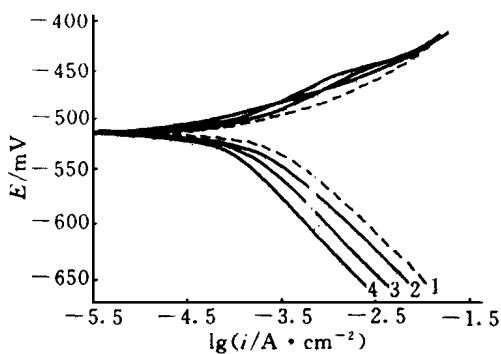


图 1 铁在含有 PA P $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸中的极化曲线

- 1) without PA P
- 2) $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PA P
- 3) $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PA P
- 4) $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PA P

Fig 1 Polarization curves of iron in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 with PA P

图 2 铁在含有 PA P + Cl^- 的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸中极化曲线

- 1) without PA P and Cl^-
- 2) $3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PA P + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Cl^-
- 3) $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PA P + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Cl^-
- 4) $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PA P + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Cl^-
- 5) $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PA P + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Cl^-

Fig 2 Polarization curves of iron in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 with PA P + Cl^-

表 1 PA P 浓度对铁动力学参数的影响

Tab 1 Effects of PA P concentration on kinetic parameters of iron ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 , 30)

$C/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	E_c/mV	b_a/mV	b_c/mV	$i_c/\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	θ
0	- 525	54 ± 5	105 ± 5	323	
1×10^{-5}	- 522	56 ± 5	107 ± 6	274	0.151
2×10^{-5}	- 519	58 ± 7	104 ± 5	261	0.191
5×10^{-5}	- 514	49 ± 5	105 ± 7	179	0.444
1×10^{-4}	- 512	46 ± 6	106 ± 5	122	0.623
2×10^{-4}	- 507	~ 30	107 ± 8	106	0.673
5×10^{-4}	- 506	~ 27	102 ± 7	75	0.766
1×10^{-3}	- 506	~ 15	108 ± 7	32	0.904

表 2 PAP 浓度对铁动力学参数的影响

Tab 2 Effects of PAP concentration on kinetic parameters of iron
($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cl}^-$, 30 °C)

$C/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	E_c/mV	b_a/mV	b_c/mV	$i_c/\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	θ
0	- 516	90 ± 5	92 ± 5	59.2	
1×10^{-6}	- 505	72 ± 5	92 ± 5	44.1	0.255
3×10^{-6}	- 509	80 ± 5	93 ± 5	40.7	0.313
1×10^{-5}	- 509	91 ± 5	92 ± 5	37.2	0.372
2×10^{-5}	- 509	90 ± 6	94 ± 7	33.9	0.428
5×10^{-5}	- 513	93 ± 5	95 ± 5	31.9	0.462
1×10^{-4}	- 527	186 ± 8	94 ± 6	23.9	0.596
2×10^{-4}	- 521	190 ± 8	93 ± 7	18.6	0.693
5×10^{-4}	- 549	290 ± 8	95 ± 8	11.2	0.775
1×10^{-3}	- 538	290 ± 8	95 ± 7	11.1	0.812

时表明, 随 PAP 浓度的增加, i_c 逐渐降低, θ 不断增加。由于 Cl^- 与 PAP 的联合作用使铁的溶解速率大幅度降低, 所以 Cl^- 与 PAP 的同时存在对铁有明显的缓蚀协同效应。本工作还发现 I 对 PAP 还有更强的缓蚀协同效应, 其产生同样协同效应所需的 I 浓度要比 Cl^- 浓度低得多。

2.2 PAP 的阳极脱附现象

许多研究者发现, 在含有缓蚀剂的体系中, 铁的阳极极化曲线于足够正的电位区, 往往出现电流随电位正移而迅速增大, 并达到接近底液电流值的现象, 被称为阳极脱附^[5]。对此文献[5]还提出“阳极脱附电位”参数 (E_{des}) (图 2 曲线 5 A 点所对应的电位), 并发现, 在酸性溶液中, 许多吸附型缓蚀剂在铁电极上的脱附电位与其浓度有如下半对数关系^[6,7]

$$E_{des} = a + b \lg C \quad (2)$$

式中 a, b 均为常数

本文作者发现, PAP 出现阳极脱附现象 (见图 1, 2), 图 3 示出实验测得的脱附电位 E_{des} 与 PAP 或 I 或 Cl^- 浓度的半对数关系。如图, 当 PAP 浓度恒定时, E_{des} 与 $\lg C_{X^-}$ 有良好的线性关系; 而卤素离子 (X^-) 浓度恒定时, E_{des} 与 $\lg C_{\text{PAP}}$ 的关系则出现两种情况: 当 PAP 浓度较低时 ($2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), E_{des} 与 C_{PAP} 基本无关;

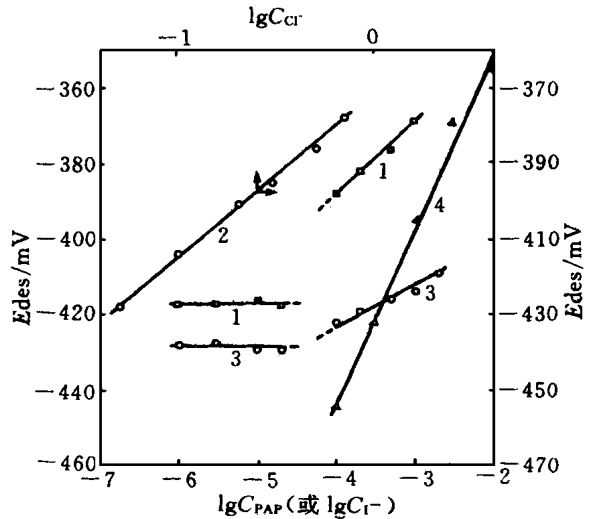


图 3 脱附电位与吸附粒子浓度的关系

- 1) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cl}^- + \text{C}_{\text{PAP}}$;
- 2) $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ PAP} + \text{C}_{\text{Cl}^-}$;
- 3) $3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ I} + \text{C}_{\text{PAP}}$;
- 4) $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ PAP} + \text{C}_{\text{I}^-}$

Fig 3 Relation of desorption potential to concentration of adsorbate

PA P 浓度增大 ($> 5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), E_{des} 与 $\lg C_{PA P}$ 仍呈良好的线性关系 图 3 中各直线经线性回归求得的 a, b 值及其相关系数 r 见表 3 由表中 b 值推断, $C_{X^{-}}$ 对 E_{des} 的影响比 $C_{PA P}$ 对 E_{des} 的大

表 3 $E_{des} \sim \lg C$ 线性关系中的 a, b, r 值

Tab. 3 Values of a, b and r for $E_{des} \sim \lg C$ linear relation

溶液介质	a	b	r
$5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ PA P} + \text{Ccr}$	- 372	42.4	0.998
$5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ PA P} + \text{Cr}$	- 258	46.2	0.995
$+ 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cl}^{-} + C_{PA P}$	- 318	17.4	0.992
$3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ I}^{-} + C_{PA P}$	- 385	9.3	0.986

3 讨 论

3.1 PA P 的吸附规律

一般而言, 有机分子在金属- 溶液界面的吸附是一个取代吸附过程, 可由 Flory-Huggins 吸附等温式描述

$$\frac{\theta}{e^{n-1} \cdot (1-\theta)^n} \cdot \exp(-f\theta) = BC \quad (3)$$

式中 n 为一个有机分子取代的吸附水分子数 将表 1 中数据代入式 (3), 取不同的 n 值, 以 \lg

$\frac{\theta}{e^{n-1} \cdot (1-\theta)^n} \cdot \lg C$ 对 θ 作图, 发现只当 $n=5$ 时, 才有较好的线性关系(图 4 曲线 1). 如按表 2 数据作同样处理, 则出现两种情况: 当 $C_{PA P} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 直线为负斜率($n=1$, 图 4 曲线 2); $C_{PA P} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时($n=5$), 直线为正斜率(图 4 曲线 3).

将图 4 直线作线性回归, 由斜率、截距可分别求得 f, B 值(见表 4). 结果表明, 在硫酸溶液中, 1 个 PA P 分子可取代 5 个吸附水分子并吸附在铁-溶液界面, 由于吸附分子间存在引力($f=7.6$), 且 $n=5$, 说明 PA P 分子可能仅以某一端吸附, 另一端指向溶液. 现知 PA P 分子中酮基端的 $\pi-\pi$ 共轭键的电子离域能大于苯胺基端的 $p-\pi$ 共轭键的电子离域能, 后者的 $p-\pi$ 电子更容易与铁原子的空 d 轨道形成配键而发生吸附. 而羰基上的氧原子则可能与另一分子胺基上的氢形成氢键. D. M. Drazic 等人曾报道吸附分子间通过羟基形成氢键可使它们之间表现出吸引力^[8].

当硫酸中引入 Cl^{-} 后, 由于特性吸附, Cl^{-} 首先吸附在铁表面, 形成内 Helmholtz 层. 当 PA P 浓度较低时, 质子化的 PA P 因静电作用吸附在已吸附的 Cl^{-} 上, 形成外 Helmholtz 层. 两

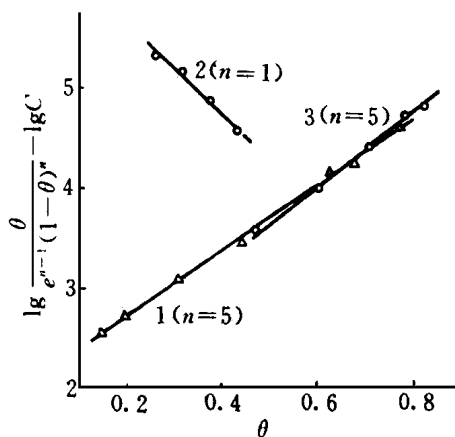


图 4 $\lg \frac{\theta}{e^{n-1} \cdot (1-\theta)^n} \cdot \lg C$ 与 θ 关系

- 1) $C_{PA P}$
- 2) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cl}^{-} + C_{PA P} (2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$
- 3) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cl}^{-} + C_{PA P} (5 \times 10^{-5})$

Fig. 4 The $\lg \frac{\theta}{e^{n-1} \cdot (1-\theta)^n} \cdot \lg C$ vs θ

表 4 PA P 在铁上的吸附参数

Tab. 4 Adsorption parameter of PA P on iron
($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4, 30^\circ\text{C}$)

$C_{\text{PAP}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$C_{\text{Cl}^-}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	n	f	B
$1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$	—	5	7.6	1.15×10^2
$1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-5}$	0.1	1	-12.7	8.51×10^6
$5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$	0.1	5	8.2	0.85×10^2

种粒子按此方式进行联合吸附,称为重叠吸附(模型)。因外层的吸附粒子间存在斥力,故 $f < 0$ 。事实上,内 Helmholtz 层中,Cl⁻ 间同样存在斥力。文献[4]指出,Cl⁻ 的吸附遵循 Temkin 吸附等温式, $f = -18$ 。本实验条件下,PA P 吸附在吸附的 Cl⁻ 的外侧,其吸附位应是均匀的, f 值主要反映 PA P 之间的斥力。

如前所述,PA P 可直接吸附于铁表面上,当其浓度足够大时,PA P 会直接进入内 Helmholtz 层,并与吸附的 Cl⁻ 交错地排列在界面上,按此方式进行的联合吸附即称为交错吸附(模型),因交错吸附层中存在引力,故 $f > 0$ 。

3.2 PA P 与 X⁻ 的联合吸附

本文作者曾研究了酸性溶液中季胺阳离子与无机阴离子对铁的缓蚀协同效应^[7],发现混和缓蚀剂的阳极脱附行为可以为联合吸附模型提供有用的判断信息。前面已经提到,在恒定 C_{X^-} 的条件下, $C_{\text{PAP}} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, E_{des} 与 C_{PAP} 基本无关;当 $C_{\text{PAP}} > 5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, E_{des} 随 C_{PAP} 的增大明显正移,二者具有良好的半对数关系。这是由于前一种情况下,两种粒子按重叠吸附模型吸附,内层为阴离子,外层为质子化的 PA P,对吸附层的脱附行为,内层起支配作用^[7],故改变 PA P 浓度对 E_{des} 无明显影响;对后一种情况,两种粒子按交错吸附模型吸附,因此,增加任一种粒子的浓度都会引起 E_{des} 的正移(图 3)。由于酸性介质中铁的零电荷电位约为 -0.61 V vs. SCE ^[9],在本实验选定的电位范围内,铁表面荷正电,有利于阴离子吸附,故其浓度对 E_{des} 的影响大于 PA P 浓度对其的影响。实际应用中,PA P 和 Cl⁻ 的浓度均大于本工作选用的浓度范围,可以预料,二者是交错地吸附在铁-溶液界面,这种吸附层较为致密,难以脱附,因而具有良好的吸附稳定性和缓蚀性能。

4 结 论

1) 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中, β 苯胺基苯丙酮在铁-溶液界面上的吸附遵循 Flory-Huggins 等温式;当溶液中存在特性吸附阴离子 X⁻ 时,PA P 与 X⁻ 因发生联合吸附而产生缓蚀协同效应。

2) 在含 X⁻ 的硫酸溶液中, $C_{\text{PAP}} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, E_{des} 与 C_{PAP} 无关;当 $C_{\text{PAP}} > 5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, E_{des} 与 $\lg C_{\text{PAP}}$ 有线性关系。

3) 由 E_{des} 与 C_{PAP} 的关系可以判断 PA P 与 X⁻ 的联合吸附模型,这和根据吸附自由能参数 f 值所得的结果一致。

The Adsorption-desorption Behaviors of β -phenylamino propiophenone on iron in sulphuric acid solution

Bu Xianzhang Wang Dihua Zou Jinyun Gan Fuxing

(Department of Environmental science, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract The adsorption-desorption behaviors of β -phenylamino propiophenone (PAP) on iron in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution with or without halide ions (Cl^- , I^-) were investigated by potentiostatic polarization measurement. The results show that the adsorption of PAP on iron surface follows Flory-Huggins isotherm, the adsorption free energy parameter (f) is positive in H_2SO_4 solution; In the presence of $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cl}^-$, when $C_{\text{PAP}} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $f < 0$ and when $C_{\text{PAP}} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $f > 0$. A desorption phenomenon was observed at more positive potential region in anodic polarization curves. Furthermore, the anodic desorption potential (E_{des}) of $\text{PAP} + \text{X}^-$ is independent of PAP concentration at lower concentration region, and E_{des} vs $\lg C_{\text{PAP}}$ is a straight line at higher concentration region. The joint adsorption modes under different conditions were determined according to the above stated relation of E_{des} to PAP concentrations as well as the adsorption free energy parameter f values.

Key words Iron, β -phenylamino propiophenone, Adsorption, Anodic desorption

References

- 1 郑家燊, 丁诗健, 叶康民. 高温浓盐酸缓蚀剂-7801 的研究. 中国腐蚀与防护学报, 1982, 2(4): 53
- 2 U. S. P. 3668137(1972); U. S. P. 3932296(1976)
- 3 Drazic D M, Drazic V J, Jevtic V J. The slow adsorption of halide ions and some organics and their influence on corrosion rate determination from polarization data. *Electrochim. Acta*, 1989, 34: 1 251
- 4 Vracar L j, Drazic D M. Influence of chloride ion adsorption on hydrogen evolution reaction on iron. *J. Electroanal. Chem.*, 1992, 339: 269
- 5 王佳, 曹楚南, 陈家坚等. 缓蚀剂阳极脱附现象的研究 I -缓蚀剂的阳极脱附现象. 中国腐蚀与防护学报, 1995, 15(4): 241
- 6 王佳, 曹楚南. 缓蚀剂阳极脱附现象的研究 III-缓蚀剂的阳极脱附机制. 中国腐蚀与防护学报, 1996, 16(1): 9
- 7 Zou Jinyun, Zhang Xu, Wang Dihua. The synergistic effect of quatern ammonium cations on the corrosion inhibition of Fe by inorganic anions. *Journal of Wuhan University (Natural science edition)*, 1996, 1(2): 239
- 8 Drazic D M, Vracar L j, Drazic V J. The kinetics of inhibitor adsorption on iron. *Electrochim. Acta*, 1994, 39: 1 165
- 9 L. L. 安特罗波夫著, 吴仲达等译. 理论电化学. 北京: 高等教育出版社, 1982: 274