色氨酸复配缓蚀剂对碳钢在硫酸中的缓蚀性能

黄开宏[1]，周坤[2]，芮玉兰[1]，曹毅[1]
(1.河北联合大学 化学工程学院，唐山 063009；2.河北化工医药职业技术学院 化工系，石家庄 050026)

[摘 要] 利用失重法、电化学法研究色氨酸及其复配缓蚀剂对 Q235 碳钢片在 0.5 mol/L 硫酸介质中的缓蚀性能，并用吸附等温模型和腐蚀动力学对缓蚀机理进行初步探讨。结果表明：单独使用色氨酸的缓蚀率不高，L-色氨酸与碘化钾有一定的协同效应，而与抗坏血酸的协同效应不显著，将三者以最佳用量复配后，缓蚀率可达 92.43%；色氨酸与抗坏血酸均为混合型缓蚀剂，而碘化钾和复配缓蚀剂均为阳极型缓蚀剂；色氨酸通过化学吸附的方式吸附于碳钢表面，符合 Langmuir 吸附等温式。

[关键词] 色氨酸；协同效应；缓蚀剂；吸附等温模型
[中图分类号]TG174.42 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2012)05-0025-05

The Corrosion Inhibition of Tryptophan and Its Compound for Carbon Steel in H_2SO_4 Solution

HUANG Kai-hong[1], *ZHOU Kun*[2], *RUI Yu-lan*[1], *CAO Yi*[1]
(1. College of Chemical Engineering, Hebei United University, Tangshan 063009, China;
2. Department of Chemistry, Hebei Chemical & Pharmaceutical College, Shijiazhuang 050026, China)

[**Abstract**] The tryptophan and its compound were tested as corrosion inhibitors for carbon steel Q235 in an aqueous solution of 0.5 mol/L sulphuric acid by weight-loss and electrochemistry methods. The inhibitory mechanism was discussed by isothermal adsorption model and corrosion kinetics. The results show that single tryptophan has low corrosion inhibitor effect, while L-tryptophan and potassium iodide have certain synergistic effect, but synergistic effect with ascorbic acid is not significant. The three optimum amount of compound, the inhibition efficiency reaches 92.43%; The L-tryptophan and ascorbic acid are mixed type inhibitors, whereas the potassium iodide and complex inhibitors are the anodic type; Tryptophan is absvrbed on the surface of carbon steel by chemisorption adsorbed, in line with the Langmuir adsorption isotherm.

[**Key words**] tryptophan; synergistic effect; corrosion inhibitor; isothermal adsorption model

金属表面避免不了与大气、溶液，乃至腐蚀介质接触，在这些环境介质的作用下，由于化学反应、物理溶解或电化学反应等，金属易发生腐蚀[1]。在各种腐蚀防护方法中，添加缓蚀剂由于简便、适应性强且成本低廉，已广泛应用于化工、能源等行业，且效果良好，经济效益高[1-2]。

传统缓蚀剂具有毒性较强、难降解等弊端[1,3]。随着人们对环境的重视，迫切需要开发对环境无害的可降解缓蚀剂。氨基酸是动物及人类所需蛋白质的基本组成，对环境不构成影响，是一种绿色、安全、可生物降解的物质。因此，氨基酸作为缓蚀剂的应用成为了研究热点。文中主要研究色氨酸及其复配缓蚀剂在硫酸中对 Q235 碳钢的缓蚀性能。

1 实验

1.1 实验材料

实验材质为 Q235 碳钢片，两种规格的碳钢片表面积分别为 28 cm^2 和 20 cm^2，碳钢片成分(以质量分数计)为：0.017%C，0.078%Si，0.85%Mn，0.0047%P，0.017%S，剩余是 Fe。

[收稿日期]2012-06-18；[修回日期]2012-08-10
[基金项目]河北省教育厅项目(2009330)
[作者简介]黄开宏(1985－)，男，湖北人，硕士生，主攻金属腐蚀与防护技术。
[通信作者]芮玉兰(1965－)，女，沈阳人，博士，教授，主要研究方向为环境化工、金属腐蚀与防护。

1.2　失重法

首先配制 0.5 mol/L 的硫酸溶液，加入不同缓蚀剂（按不同浓度、不同配比，以色氨酸、抗坏血酸、碘化钾作为单一缓蚀剂或进行复配），待用。无油封装的 Q235 碳钢片用无水乙醇擦拭，并放于干燥箱中干燥，之后称取腐蚀前的质量，精确到 0.0001 g。将待用硫酸溶液放于提前半小时预热的 ZJ 型-浸渍腐蚀实验仪恒温水浴中，将碳钢片依次悬挂入硫酸溶液中，8 h 后取出，记录外观，再用无水乙醇清洗试片，用刷子除去腐蚀产物，经蒸馏水、无水乙醇清洗干净后，用滤纸吸干，放于干燥箱中干燥，称取腐蚀后的质量。根据腐蚀前后的质量，计算腐蚀速度和缓蚀率。

1.3　电化学实验

所用设备为德国 ZAHNER IM6e 电化学工作站。电化学测量采用三电极体系：辅助电极为 211 铂片；参比电极体系由饱和甘汞电极（SCE）和 Luggin 管组成；研究电极为暴露面积 1 cm^2 的 Q235 碳钢片，非工作表面用环氧树脂封装，暴露面经 360—1000 号水磨砂纸逐级打磨，再用丙酮和蒸馏水清洗。测试介质为加入不同缓蚀剂（按不同浓度、不同配比，以色氨酸、抗坏血酸、碘化钾作为单一缓蚀剂或进行复配）的 0.5 mol/L 硫酸溶液，实验温度为常温。30 min 后，待电极电位稳定，进行电化学阻抗谱（EIS）和极化曲线测量。极化曲线的电位扫描速度为 0.5 mV/s；EIS 的测定频率范围为 100 mHz～1 kHz，交流激励信号幅值为±5 mV。

2　结果与讨论

2.1　各单一缓蚀剂及复配缓蚀剂的缓蚀效果

图 1 为不同浓度色氨酸在硫酸介质中对 Q235 碳钢的缓蚀情况。由图 1 可知，随着色氨酸浓度的增加，碳钢腐蚀速率逐渐减小，缓蚀率增大。但即使色氨酸质量浓度达到 2000 mg/L，缓蚀率也仅为 53.08%，用量再增加，缓蚀率略有下降。可见，单组分色氨酸作为硫酸中的酸洗缓蚀剂并不理想，有必要寻找合适的添加剂来提高缓蚀效果。

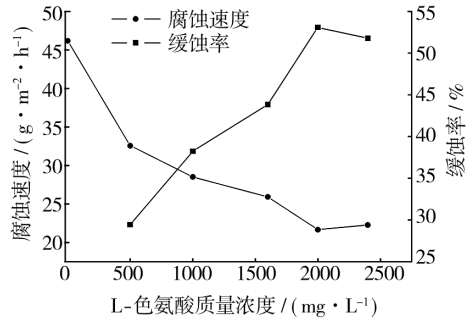


图 1　色氨酸的缓蚀效果

Fig. 1 Corrosion inhibition effect of tryptophan

图 2 是不同浓度抗坏血酸在硫酸介质中对碳钢的缓蚀情况。由图 2 可知，抗坏血酸有一定的缓蚀效果，随着其用量的逐渐增加，缓蚀率增大，当用量增加到一定值时，缓蚀率基本维持不变，这个临界用量约为 176 mg/L。抗坏血酸具有较强的还原性，是一种除氧剂，金属能够与其发生钝化反应，在表面形成薄而致密的保护性氧化物层，抑制内部金属进一步腐蚀，从而达到缓蚀的目的[6-7]。

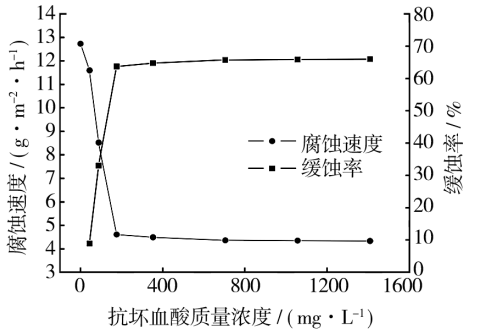


图 2　抗坏血酸的缓蚀效果

Fig. 2 Corrosion inhibition effect of ascorbic acid

图 3 是不同浓度碘化钾在硫酸介质中对碳钢的缓蚀情况。由图 3 可知，随着碘化钾用量的逐渐增加，缓蚀率明显增大，单组分碘化钾作为缓蚀剂有较好的缓蚀效果。这是由于活性卤素阴离子 I^- 容易吸附在金属碳钢表面，形成吸附保护膜，从而达到保护金属、抑制腐蚀的目的。

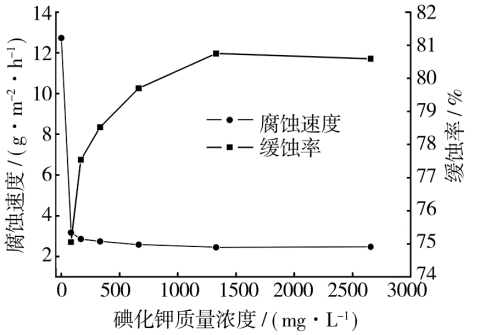


图 3　碘化钾的缓蚀效果

Fig. 3 Corrosion inhibition effect of potassium iodide

表 1 给出了色氨酸与碘化钾复配在 0.5 mol/L 硫酸介质中对碳钢的缓蚀情况。由表 1 可知，两者对碳钢的缓蚀有很好的协同效应，缓蚀率达到 90%左右，大大提高了缓蚀效果，是很好的复配缓蚀剂。通常认为，在酸性溶液中，碳钢表面带部分正电荷[8-9]，以质子化形式存在的氨基酸不易吸附于金属碳钢表面，而活性卤素阴离子 I^- 能优先以共价键与铁结合，吸附于

金属表面，然后质子化的氨基酸吸附在碘负离子覆盖的铁表面，I^- 起到了中间桥梁的作用，使得去极化剂与水分子更不易接近金属表面，达到很好的缓蚀目的。

上述二元复配的研究发现，缓蚀剂的用量较高，为了降低成本，有必要进行三元复配实验。通过研究在酸性介质中，几种物质与色氨酸的三元复配情况，得知在硫酸介质中，碘化钾、抗坏血酸与色氨酸有较好的协同缓蚀效果。以用量为水平、缓蚀剂种类为因素进行正交实验，得到正交实验分析表(表 2)，其中各水平用量值由各单一缓蚀剂使用量及缓蚀效果决定。

由表 2 数据可知，C 为主要影响因素，即抗坏血酸的用量为主要控制因素；观察因素 A 的数据，其水平 1 的平均缓蚀率更大，故选择 40 mg/L；因素 B 是水平 2 的平均缓蚀率较大，应该选择 255 mg/L。

表 1 碘化钾与色氨酸复配的缓蚀效果

Tab.1 Corrosion inhibition effect of compound of potassium iodide and tryptophan

色氨酸质量浓度 /(mg·L^{-1})	碘化钾质量浓度 /(mg·L^{-1})	腐蚀速度 /(g·m^{-2}·h^{-1})	缓蚀率 /%
500	0	8.98	29.458
	83	3.02	76.277
	166	2.55	79.969
	332	1.54	87.903
1500	0	6.92	45.640
	83	1.74	86.332
	166	1.32	89.631
	332	0.84	93.401

表 2 正交实验极差分析

Tab.2 Range analysis of orthogonal test

编号	A /(mg·L^{-1})	B /(mg·L^{-1})	C /(mg·L^{-1})	D	腐蚀速度 /(g·m^{-2}·h^{-1})	缓蚀率 /%
1	40(1)	350(1)	50(1)	1	0.866	93.20
2	40(1)	255(2)	100(2)	2	0.962	92.45
3	40(1)	170(3)	200(3)	3	0.906	92.88
4	60(2)	350(1)	100(2)	3	0.795	93.76
5	60(2)	255(2)	200(3)	1	0.933	92.67
6	60(2)	170(3)	50(1)	2	1.123	91.18
7	80(3)	350(1)	200(3)	2	0.714	94.39
8	80(3)	255(2)	50(1)	3	0.975	92.34
9	80(3)	170(3)	100(2)	1	1.109	91.29
K_1/%	278.53	275.35	276.72	277.16		
K_2/%	277.61	277.46	277.50	278.02		
K_3/%	278.02	275.35	279.94	278.98		
k_1/%	92.84	91.78	92.24	92.39		
k_2/%	92.54	92.49	92.50	92.67		
k_3/%	92.67	91.78	93.31	92.99		
R/%	0.30	0.71	1.07	0.60		

注：A，B，C 分别代表碘化钾、抗坏血酸、色氨酸，D 为空列。

表 3 为固定因素 A 与 B，即碘化钾 40 mg/L，抗坏血酸 255 mg/L，对 C 进行实验研究的结果。根据缓蚀率以及腐蚀后的表面光洁度，得到三元复配缓蚀剂的最佳配比为：碘化钾 40 mg/L，抗坏血酸 255 mg/L，L-色氨酸 200 mg/L。

表 3 三元复配缓蚀剂中 KI 用量对缓蚀效果的影响

Tab.3 Effect of KI concentration on the corrosion inhibition of ernary compound corrosion inhibitor

色氨酸质量浓度 /(mg·L^{-1})	腐蚀速度 /(g·m^{-2}·h^{-1})	缓蚀率 /%	腐蚀后金属表面状况
50	0.9658	92.42	暗淡
100	0.9705	92.38	暗淡
150	0.9882	92.24	光亮
200	0.9641	92.43	光亮

2.2 吸附热力学计算

拟合失重法所得的数据，对照几种基本吸附等温模型对缓蚀机理进行初步阐述。通过各种吸附等温公式模拟，所拟合的直线基本符合 Langmuir 吸附等温式。文中的 Langmuir 吸附等温式是以 ρ/θ 作为纵坐标[10-11]，以色氨酸质量浓度 ρ 为横坐标进行直线拟合，拟合结果见图 4。

由图 4 得知，ρ/θ 与色氨酸质量浓度 ρ 的相关系数为 0.999 81，说明基本符合 Langmuir 吸附等温式。拟合直线的截距为 0.022 63，可以算得热力学吸附平衡常数 $K=9.01\times10^6$ L/mol，根据吸附平衡常数与标准吸附自由能的关系式，可算得吸附自由能 $\Delta G^0_{ads}=-49.65$ kJ/mol。查阅表面吸附自由能数据表知道，

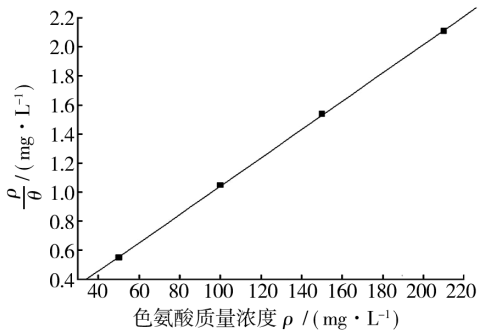


图 4　添加复合缓蚀剂的碳钢表面 Langmuir 吸附等温模型

Fig. 4 Langmuir isotherm adsorption model with compound inhibitors

当$|\Delta G^0_{ads}|\geqslant 40$ kJ/mol 时为化学吸附，吸附自由能为负值则表明缓蚀剂的吸附是自发、有效地进行的[12]。所以，复配缓蚀剂在硫酸介质中为化学吸附，并且这种吸附为自发、有效的吸附，能够很好地保护碳钢，抑制腐蚀。

2.3　腐蚀动力学计算

腐蚀与缓蚀的本质都是电化学性质，根据电化学理论可知，腐蚀过程也满足 Arrhenius 公式。这个公式是瑞典化学家 Arrhenius 根据实验结果，提出的化学反应速率(文中指腐蚀速度 v)与温度间的关系式，即 $\ln v=-E_a/(RT)+\ln A$[11]。根据公式，通过软件对 $\ln v$ 和 $1/T$ 进行线性回归分析(见图 5)，并计算得到碳钢在空白溶液和添加复合缓蚀剂的溶液中，腐蚀反应的活化能和反应指前因子，数据列于表 4。

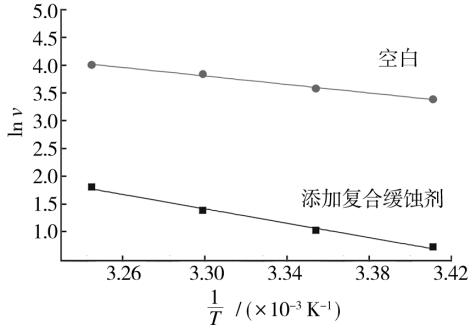


图 5　碳钢在空白和添加复合缓蚀剂的硫酸溶液中的 Arrhenius 图

Fig. 5 Arrhenius plots of carbon steel in H_2SO_4 without and with compound inhibitors

表 4　腐蚀动力学分析结果

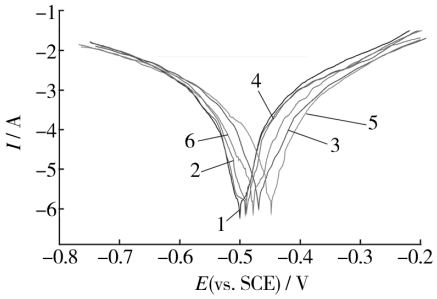
Tab. 4 Analysis result of corrosion kinetics

硫酸溶液	E_a /(kJ·mol⁻¹)	A /(g·m⁻²·h⁻¹)	相关系数 r
未加缓蚀剂	31.80	1.3619×10^7	0.9910
加入复合缓蚀剂	54.00	8.3537×10^9	0.9878

从图 5 可以看出，$\ln v$ 和 $1000/T$ 的线性相关性较好。表 4 显示相关系数分别为 0.9910 和 0.9878，都接近于 1。空白硫酸溶液中的反应表观活化能 $E_{a1}=31.80$ kJ/mol，添加复合缓蚀剂后的表观活化能 $E_{a2}=54.00$ kJ/mol。根据经验知，某反应活化能减小 10 kJ/mol，则其反应速率可增大 50 倍，而添加缓蚀剂后的腐蚀反应表观活化能增幅较大，说明腐蚀反应速度极大减小，腐蚀反应将更难进行，表明复合缓蚀剂抑制金属腐蚀反应的能力较强。

2.4　电化学实验数据分析

电化学测试在室温、敞开体系的条件下进行。测量极化曲线时，先测开路电位，再取开路电位的±500 mV 作为测试范围。图 6 给出了碳钢在不同硫酸溶液中的极化曲线。由图 6 可知，加入色氨酸或抗坏血酸时，腐蚀电位没有明显移动，所以色氨酸和抗坏血酸为同时抑制阴、阳极反应的混合型缓蚀剂；而加入碘化钾或复配缓蚀剂时，腐蚀电位向着阳极方向移动，说明复配缓蚀剂为阳极型缓蚀剂。



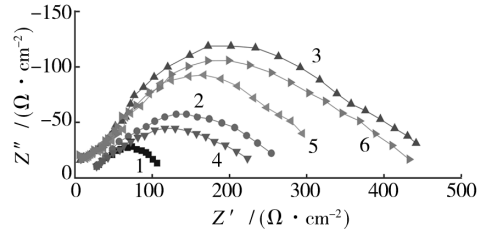
1—空白溶液；2—2×10^3 mg/L 色氨酸；3—1×10^2 mg/L 碘化钾；4—2×10^2 mg/L 抗坏血酸；5—40 mg/L 碘化钾+255 mg/L 抗坏血酸+200 mg/L 色氨酸；6—10^3 mg/L 色氨酸+80 mg/L 碘化钾

图 6　碳钢在硫酸溶液中的极化曲线

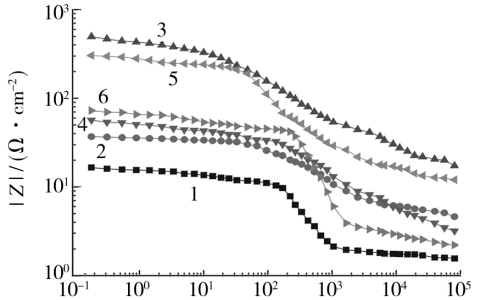
Fig. 6 Polarization curves of carbon steel in H_2SO_4 solution

图 7 给出了碳钢在不同硫酸溶液中的电化学阻抗谱图，对照几种等效电路以及阻抗图谱，认为其恰好符合吸附型缓蚀剂体系。Nyquist 图(图 7a)为一半圆弧，按照阻抗模值公式 $|Z|^2=(Z'^2+Z''^2)$，可计算出 Q235 碳钢电极的阻抗模值 Z，Z 越大，耐蚀效果越好。未添加缓蚀剂时，Nyquist 图中相应的弦长最短，阻抗膜值 $|Z|$ 最小，抗腐蚀效果最差。将阻抗膜值对频率作图，得到 bode 图(图 7b)。由阻抗图知，三元复配缓蚀剂具有更好的缓蚀效果，与失重法得到结论具有很好的一致性[12]。

对于三元复配缓蚀剂，色氨酸侧链含有 β-吲哚基，其上的 N 原子以及氨基—NH_2 上的 N 原子皆含有孤对电子，孤对电子与金属铁上的空轨道进行配位结合，使得金属铁原子形成较稳定的电子层排布结构，从而吸附在金属铁上面形成保护膜，使得腐蚀介质与金属隔开，保护了金属；同时，KI 中的活性阴离子 I^- 起到了色氨酸与金属铁之间的过渡桥梁作用；此外，抗坏血



a Nyquist



b bode

1－空白；2－单剂色氨酸；3－三元复配缓蚀剂；4－单剂抗坏血酸；5－单剂碘化钾；6－二元复配缓蚀剂

图 7　碳钢在硫酸溶液中的电化学阻抗谱

Fig. 7 Electrochemical impedance plots of carbon steel in H_2SO_4 solution

酸作为强还原剂，可以使得部分金属钝化。这三种物质共同作用，协同缓蚀碳钢，因此缓蚀效果好于三者单独使用或二元复配使用。

3　结论

1）碘化钾或抗坏血酸单独使用时，在 0.5 mol/L 硫酸溶液中对 Q235 碳钢有一定的缓蚀作用，而色氨酸的缓蚀效果不理想。缓蚀效果由好至差依次为碘化钾、抗坏血酸、色氨酸，缓蚀率则均随着用量的增加而增大，增大到一定程度后基本不变。

2）色氨酸与碘化钾复配具有协同效应，复配后的缓蚀率高于单独使用色氨酸或碘化钾；色氨酸、抗坏血酸和碘化钾复配的用量分别为 200 mg/L，255 mg/L，40 mg/L 时，缓蚀效果最佳，缓蚀率达到 90%以上。

3）色氨酸与抗坏血酸都属于混合型缓蚀剂，碘化钾与复配缓蚀剂则都属于阳极抑制型缓蚀剂。热力学和动力学数据表明，色氨酸吸附符合 Langmuir 等温式，并通过化学吸附的方式有效、自发地吸附于 Q235 碳钢表面。

[参　考　文　献]

[1] 张天胜. 缓蚀剂[M]. 北京：化学工业出版社，2002.

[2] 刘福国，杜敏. 新型复配缓蚀剂对 G105 钢在 NaCl 溶液中缓蚀行为的影响[J]. 金属学报，2007，43(9)：989－993.

[3] 柳鑫华，于静敏. 海水介质中绿色缓蚀剂的研究进展[J]. 材料保护，2007，40(4)：42－46.

[4] 曹毅，芮玉兰，黄开宏. HCl 溶液中氨基酸复合缓蚀剂对碳钢的缓蚀作用[J]. 表面技术，2011，40(5)：13－17.

[5] GHASEMI Z，TIZPAR A. The Inhibition Effect of Some Amino Acids Towards Pb-Sb-Se-As Alloy Corrosion in Sulfuric Acid Solution[J]. Applied Surface Science，2006，252(8)：3667－3672.

[6] 郑红艾，张大全，沈莉莉. 盐酸介质中精氨酸与抗坏血酸复配对铜的缓蚀作用[J]. 腐蚀与防护，2010，31(5)：342－348.

[7] 郑红艾，沈莉莉. 盐酸介质中组氨酸与抗坏血酸复配对铜的缓蚀作用[J]. 上海电力学院学报，2010，26(2)：148－150.

[8] POPOVA A，SOKOLOVA E，RAICHEVA S，et al. AC and DC Study of the Temperature Effect on Mild Steel Corrosion in Acid Media in the Presence of Benzimidazole Derivatives[J]. Corrosion Science，2003，45：33－58.

[9] MU G N，ZHAO T P，LIU M，et al. Effect of Metallic Cations on Corrosion Inhibition of an Anionic Surfactant for Mild Steel[J]. Corrosion，1996，52：853－856.

[10] 龚敏，张豫，郑兴文，等. 硫酸介质中含硫氨基缓蚀剂性能研究[J]. 中国腐蚀与防护学报，2011，31(5)：341－347.

[11] 王倩. 松香基咪唑啉季铵盐的合成及其缓蚀性能研究[D]. 武汉：华中科技大学，2009：32－45.

[12] 曹楚南，张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京：科学出版社，2002.

（上接第 13 页）

[9] TAKASHI T J，MITSUJI H H. Influence of Oxygen Partial Pressure on Transparency and Conductivity of RF Sputtered Al-doped ZnO Thin Film[J]. Applied Surface Science，2000，157：47－51.

[10] FANG G J，LI D J，YAO B L. Fabrication and Vacuum Annealing of Transparent Conductive AZO Thin Films Prepared by DC Magnetron Sputtering[J]. Vacuum，2006，68：363－372.

[11] 王晶，张希清，梅增霞，等. ZnO 薄膜制备及其发光特性研究[J]. 光电子・激光，2002，13(11)：1116－1119.