

天然植物萝芙木提取物缓蚀性能的研究

杨昌林, 樊成武, 李英, 喻婷, 钟鑫, 唐美玲, 蒋林均, 张巧玲*

四川文理学院, 国家城市污水处理及资源化工程技术研究中心川东分中心, 四川 达州
Email: *739931717@qq.com

收稿日期: 2020年10月23日; 录用日期: 2020年11月5日; 发布日期: 2020年11月12日

摘要

本文利用富含生物碱的中草药天然植物萝芙木作为原料, 通过传统酸提法对生物碱进行提取, 并通过失重法和电化学方法对提取物在1.0 mol/L H₂SO₄腐蚀介质中对碳钢的缓蚀性能进行评价。实验结果表明: 萝芙木提取物是一种混合型的缓蚀剂, 能够在酸性介质中对Q235碳钢表现出良好的缓蚀性能, 当添加量为37.5 mg/L时, 缓蚀效率可达到64.89%。

关键词

萝芙木, 缓蚀剂, 生物碱, 电化学

Study on the Corrosion Inhibition Performance of Natural Plant Rauvolfia Extract

Changlin Yang, Chengwu Fan, Ying Li, Ting Yu, Xin Zhong, Meiling Tang, Linjun Jiang, Qiaoling Zhang*

Eastern Sichuan Sub-Center of National Engineering Research Center for Municipal Wastewater Treatment and Reuse, Sichuan University of Arts and Science, Dazhou Sichuan
Email: *739931717@qq.com

Received: Oct. 23rd, 2020; accepted: Nov. 5th, 2020; published: Nov. 12th, 2020

Abstract

In this paper, a natural Chinese herbal medicine rich in alkaloids, Rauvolfia, was used as raw material to extract the alkaloids by traditional acid extraction method. The corrosion inhibition performance

*通讯作者。

of the extract on carbon steel in 1.0 mol/L H₂SO₄ corrosion medium was evaluated by weight loss method and electrochemical method. The results show that Rauwolfia extract is a mixed corrosion inhibitor; it shows good corrosion inhibition performance to Q235 carbon steel in acid medium; when the addition amount is 37.5 mg/L, the corrosion inhibition efficiency can reach 64.89%.

Keywords

Rauwolfia, Corrosion Inhibitor, Alkaloids, Electrochemical

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

腐蚀是当代工业中一种极为严重的破坏因素,在我国,每年有 30%的钢铁因腐蚀而报废,为腐蚀付出的成本约占 GDP 的 5%;全世界每年由钢铁腐蚀造成的损失约 1 万亿美元[1] [2]。生产过程中的腐蚀会造成设备穿孔,原料泄露,不仅污染环境,还有可能引起火灾,爆炸等,特别是在高温高压的生产环境下,腐蚀带来的事故危害极大,严重损害经济效益和社会效益[3]。为了减缓腐蚀,多种具有良好缓蚀性能的缓蚀剂应运而生,但多数药剂毒性较大,难于降解,严重污染环境[4] [5] [6]。随着人们环保意识的提升,开发绿色缓蚀剂已迫在眉睫。

目前国内外对从天然物质中提取缓蚀剂作了大量的研究。Torres 等人研究了碳钢在含有咖啡提取物的 1 mol/L 盐酸中的抑制性能[7]。结果显示增大提取物浓度和增加温度都会使咖啡提取物的缓蚀率提高,通过电化学测试发现该提取物是混合型缓蚀剂,但主要抑制阴极反应。唐军通过酸浸泡法获得落葵果实的提取物[8],并研究其在 1 mol⁻¹ 盐酸中对碳钢的缓蚀性能,发现最大缓释率可达到 94.8%;郑兴文对竹叶提取物进行了研究[9],用 15%的硫酸浸泡竹叶 5 h,配制成竹叶质量与 15%的硫酸体积之比为 1 g:10 mL 的溶液,其缓蚀效率达 96%以上。

综合各位学者的研究进展,项目小组推测,萝芙木提取物在酸性介质中对碳钢材质具有缓蚀效果。由于萝芙木提取物中都含有 C=O、N-H、O-H、C-O、C-N、苯环等具有缓蚀作用的极性基团[10] [11],有机物分子能够在碳钢表面吸附形成一层具有保护作用的膜,从而阻碍腐蚀离子扩散,改变双电层结构,进而减轻腐蚀介质对碳钢的腐蚀[12] [13]。因此,本课题组通过传统酸水提取法提法将萝芙木中的生物碱提取出来,研究其在 H₂SO₄ 酸性介质中对碳钢的缓蚀性能,然后利用电化学方法对其缓蚀性能进行评价。

2. 实验部分

2.1. 试剂和仪器

试剂: 硫酸、盐酸、浓氨水、氢氧化钠、丙酮、无水乙醇试剂均为分析纯。金相砂纸 Q235 钢。

本文所用的钢片是尺寸 50 mm × 25 mm × 2 mm 的 Q235,化学成分如下表 1:

Table 1. Chemical composition (wt%) of Q235

表 1. Q235 的化学成分(wt%)

C	Si	P	Mn	S
0.18	0.30	0.015	0.52	0.003

仪器：三颈烧瓶、球形冷凝管、温度计、单口圆底烧瓶、恒压滴液漏斗、烧杯、玻璃棒、布氏漏斗、表面皿、量筒、滴定管、抽滤瓶、药材粉碎机、干燥箱、减压蒸馏装置，电化学工作站，电子天平，恒温水浴加热锅。

2.2. 提取过程

酸水提取法是提取生物碱的传统方法之一，中草药中的生物碱大多与有机酸结合成盐，由于生物碱易溶于水和极性有机溶剂而难溶于非极性有机溶剂，故可直接用酸水溶液将生物碱以盐的形式从中草药中提出。具体的提取步骤如下：

首先将大块的罗芙木生根破碎成粉状，称取 100 g 试样，用 300 ml 质量分数为 0.1% 的盐酸溶液浸泡 30 分钟后用滤纸将其过滤，然后向滤液中加入浓氨水，将 pH 调至中性；然后将中性的过滤液倒入减压蒸馏烧瓶内置于 70℃ 下减压蒸馏至原来体积的 5%，得到约 15 ml 浓缩液；继续向其中加入 25 ml 蒸馏水，用浓度为 0.1 mol/L 的 HCl 溶液调至 pH 为 3~4，静置 5 min 后对浓缩液进行抽滤，然后用浓氨水将滤液 pH 值调至 10 左右，滤液中出现褐色无定形沉淀，过滤后将沉淀物放入干燥箱中 40℃ 下烘干，即得到生物碱。

2.3. 缓蚀性能评定

2.3.1. 缓蚀剂溶液配制

生物碱类物质易溶于有机酸物质，因此本实验选择乙酸作为溶剂，准确称取质量为 0.9310 g 的生物碱粉末，充分溶解于 25 ml 乙酸中(乙酸的浓度为 0.175 mol/L)，定容至 25 ml 容量瓶中，密封保存，放置阴凉干燥处待用。

2.3.2. 缓蚀性能测定方法

1) 失重法

实验采用失重法进行缓蚀性能测试。材料为 Q235 碳钢片，腐蚀介质为 1 mol/L 硫酸溶液，总体积 150 ml，实验在 30℃ ± 0.5℃ 的恒温水浴中进行。将一端开孔的 50 mm × 25 mm × 2 mm Q235 钢片分别用 300#、600#、800#、1000# 和 1200# 的砂纸打磨六个面，使每个面的光洁度一致，并计算出试样面积。将打磨后的碳钢片用蒸馏水冲洗，然后用丙酮清洗脱脂除油，再用无水乙醇洗，冷风吹干。用电子天平准确称量 Q235 钢片的初始重量 m_0 并放入干燥箱待用。将配置好的硫酸溶液放置于恒温槽中，控制温度为 30 ± 0.5℃，然后将 Q235 钢片置于硫酸溶液中，12 h 后取出，清除钢片表面的腐蚀物，干燥恒重后再次准确称量钢片重量 m_i 。

腐蚀速率 v ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) 和缓蚀效率 (IE_{WLM} , %) 分别由式(1)和式(2)计算。

$$v = \frac{m_0 - m_i}{St} \quad \text{式(1)}$$

$$IE_{\text{WLM}} (\%) = \frac{v_0 - v_i}{v_0} \times 100 \quad \text{式(2)}$$

其中， v 为腐蚀速率； m_0 为腐蚀前钢片质量； m_i 为腐蚀后钢片质量； S 为钢片面积； t 为腐蚀时间； v_0 为 Q235 钢片在未加缓蚀剂的硫酸介质中的腐蚀速率； v_i 为 Q235 钢片在加有不同浓度缓蚀剂的硫酸介质中的腐蚀速率。

2) 动电位极化法

动电位极化法采用三电极体系，工作电极为 Q235 钢电极，参比电极为饱和甘汞电极，辅助电极为铂电极。动电位极化测量，电位扫描速率为 0.5 mV/s，缓蚀效率 (IE_{PPM} , %) 由式(3)计算可得。

$$IE_{PPM}(\%) = \frac{iccd_{(0)} - iccd_{(i)}}{iccd_{(0)}} \times 100 \quad \text{式(3)}$$

其中, $iccd_{(0)}$ 为 Q235 钢在未加入缓蚀剂的硫酸介质中的腐蚀电流密度值;

$iccd_{(i)}$ 为 Q235 钢在加入不同浓度缓蚀剂的硫酸介质中的腐蚀电流密度值。

3. 结果与讨论

3.1. 不同添加量对缓蚀性能的影响

3.1.1. 失重法测量结果

图 1 为 30℃ 时 1.0 mol/L 的硫酸溶液中, 加入萝芙木提取物浓度分别为 37.5 mg/L、70 mg/L、150 mg/L、300 mg/L 时对 Q235 钢的缓蚀效率 (IE_{WLM} , %)。由图 1 可知, 随着提取物浓度的增加, 缓蚀效率增加, 缓蚀效率增加是由于萝芙木提取物在 Q235 钢的表面吸附形成了紧密的保护膜, 从而阻碍酸性介质对碳钢的腐蚀[14] [15]。当浓度达到 150 mg/L 时, 缓蚀效率趋于平缓, 缓蚀效率的升高是由于吸附在 Q235 钢上的萝芙木提取物的覆盖率逐渐增加。当缓蚀剂浓度增加到 300 mg/L 时, 缓蚀效率下降, 实验组推测是由于提取物浓度达到一定值后, 在碳钢表面的吸附达到了平衡[16] [17], 而溶液中提取物浓度过高会与其它离子形成聚集体从而形成沉淀, 反而导致缓蚀效率下降。说明萝芙木提取物在低剂量时效率较好, 不宜在高浓度时使用。

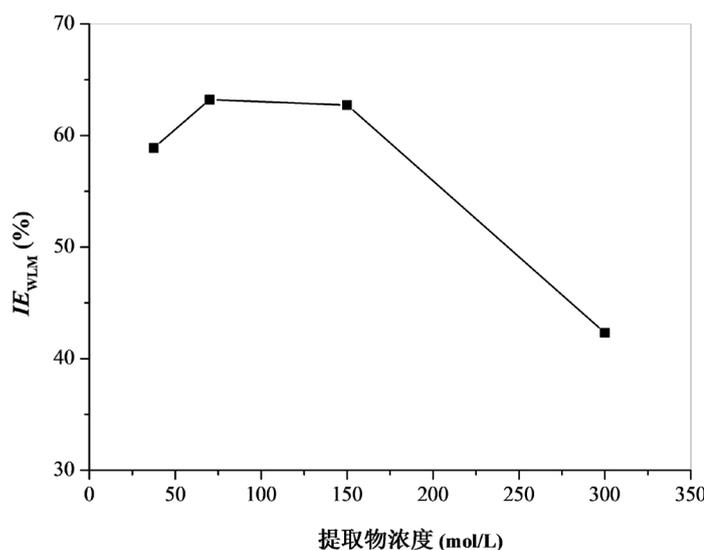


Figure 1. Inhibition efficiency of different concentrations of Rauvolfia extract on Q235 carbon steel in 1.0 mol/L H_2SO_4 corrosive medium

图 1. 1.0 mol/L H_2SO_4 腐蚀介质中不同浓度的萝芙木提取物对 Q235 碳钢的缓蚀效率

3.1.2. 动电位极化测量结果

图 2 为 30℃ 的 1.0 mol/L 硫酸溶液中萝芙木提取物浓度分别为 37.5 mg/L、70 mg/L、150 mg/L、300 mg/L 时所得的 Q235 钢电极的动电位极化曲线(Tafel 曲线), 以及依据极化曲线所得电化学参数包括 IE_{PPM} (缓蚀效率)、 $iccd_{(i)}$ (腐蚀电流密度)、 E (vs SCE, V) (腐蚀电位)、 β_c 和 β_a (阴极和阳极 Tafel 斜率)列于表 2:

由图 2 和表 2 可知, 在硫酸溶液中加入萝芙木提取物, 阳极和阴极曲线均向较低的电流密度方向移动, 这表明萝芙木提取物作为缓蚀剂时能有效的延缓 H^+ 对 Q235 钢腐蚀, 从而阻碍 Q235 钢在这酸性条件下的腐蚀及溶解。由表 2 可以看出, 加入萝芙木提取物后所得的腐蚀电流密度要比未加入提取物时的

腐蚀电流密度小, 且提取物浓度为 37.5 mg/L 时, 腐蚀电流密度最小, 说明此时萝芙木提取的对 Q235 碳钢的缓蚀效率最佳, 达到了 64.89%。萝芙木提取物的缓蚀性能是由于其在 Q235 钢的表面吸附形成了紧密的保护膜所致, 表明萝芙木提取物可以作为一种有效的缓蚀剂。当浓度高于 150 mg/L 时, 随着萝芙木提取物浓度的增加, 缓蚀效率显著下降, 可见萝芙木提取物在低浓度时对 Q235 碳钢的缓蚀效果更佳。另外由表 2 可以看出, 添加提取物后腐蚀电位变化 ΔE 均小于 0.085 V, 这说明萝芙木提取物是一种混合型的缓蚀剂。

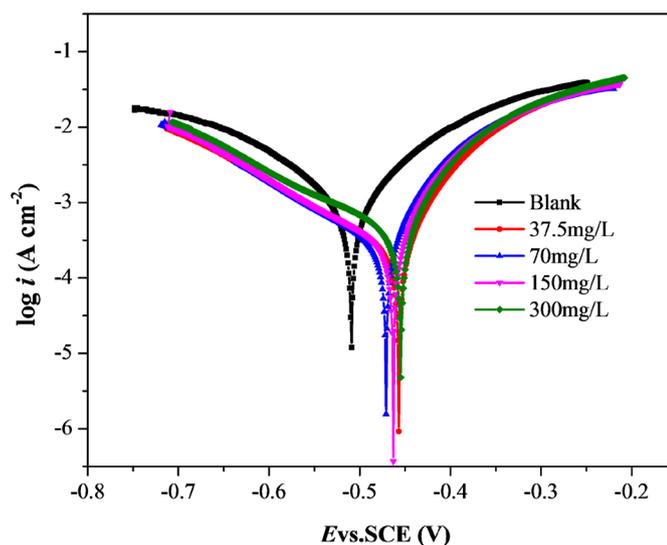


Figure 2. Polarization curves of different concentrations of Rauvolfia extract on Q235 carbon steel in 1.0 mol/L H_2SO_4 corrosive medium

图 2. 1.0 mol/L H_2SO_4 腐蚀介质中不同浓度的萝芙木提取物对 Q235 碳钢的极化曲线

Table 2. Polarization parameters and corrosion inhibition efficiency of different concentrations of Rauvolfia extract

表 2. 不同浓度的萝芙木提取物的极化参数和缓蚀效率

c (mgL ⁻¹)	E (V)	ΔE (V)	i_{cd} (μAcm^{-2})	β_a (mVdec ⁻¹)	β_c (mVdec ⁻¹)	IE_{PPM} (%)
0	-0.509	-	2487	132.57	152.86	-
37.5	-0.457	0.052	873	97.65	156.35	64.89
75	-0.471	0.038	1069	109.24	143.97	57.02
150	-0.463	0.046	1059	105.03	149.66	57.42
300	-0.455	0.054	1528	107.74	192.34	38.56

4. 结论

本研究通过酸提法对萝芙木生根中有效成分进行了提取, 并通过失重法和电化学方法研究了萝芙木提取物在 1.0 mol/L 的 H_2SO_4 腐蚀介质中对 Q235 碳钢的缓蚀效率, 得出以下结论:

- 1) 萝芙木提取物对 Q235 碳钢在硫酸腐蚀介质中表现出良好的缓蚀性能。
- 2) 低浓度时缓蚀性能随萝芙木提取物浓度的增加而增加, 浓度超过 150 mg/L, 随着提取物浓度增加, 缓蚀效率反而下降。
- 3) 萝芙木提取物是一种混合型的缓蚀剂。
- 4) 失重法与电化学方法测得的缓蚀结果基本一致。

基金项目

由 2017 级大学生创新创业训练计划项目(项目编号: 201910644004); 达州市科技局项目(项目编号: 19ZDYF0021); 四川文理学院项目(项目编号: 2019PT007Y)提供资助。

参考文献

- [1] 韩立荣. 金属的腐蚀与防护[J]. 中国金属通报, 2019(1): 230-231.
- [2] 燕林. 腐蚀的危害[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2005(2): 62.
- [3] 陈玉龙. 供水管道腐蚀的危害及防治技术探讨[J]. 全面腐蚀控制, 2020, 34(9): 101-103.
- [4] 王霞, 任帅飞, 蒋欢, 等. 植物缓蚀剂的制备方法与研究方向[J]. 表面技术, 2018, 47(3): 196-202.
- [5] 陈松松. 防己和延胡索提取物对 J55 钢的缓蚀作用研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 西南石油大学, 2017.
- [6] 仓辉, 费正皓. 滩涂植物制取金属缓蚀剂及其缓蚀性能[J]. 江苏农业科学, 2013, 41(10): 359-360.
- [7] Torres, V.V., Amado, R.S., de Sa, C.F., *et al.* (2011) Inhibitory Action of Aqueous Coffee Ground Extracts on the Corrosion of Carbon Steel in HCl Solution. *Corrosion Science*, **53**, 2385-2392.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.03.021>
- [8] 唐军. 落葵果实提取物缓蚀剂的制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 西南石油大学, 2018.
- [9] 郑兴文. 从竹叶中提取硫酸酸洗缓蚀剂的研究[D]: [硕士学位论文]. 自贡: 四川理工学院, 2009.
- [10] 李雅娟, 曹福祥, 李萌. 萝芙木生物碱的药理作用与分离提取方法的研究进展[J]. 生命的化学, 2015, 35(2): 258-263.
- [11] 刘宇, 冯蕾, 赵凤生. 从催吐萝芙木中提取利血平和育亨宾的工艺研究[J]. 药物生物技术, 2008, 15(5): 393-397.
- [12] 魏国升. 樟树叶和籽作为酸洗植物缓蚀剂的研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京理工大学, 2013.
- [13] 李向红, 付惠, 邓书端, 等. 几种植物叶提取物在 HCl 中对锌的缓蚀作用[J]. 全面腐蚀控制, 2010, 24(12): 14-18.
- [14] 郭占京. 育亨宾、利血平在离子交换纤维上的吸附特性及应用于萝芙木提取分离[D]: [博士学位论文]. 南宁: 广西大学, 2016.
- [15] 张漫路, 赵景茂. 缓蚀剂协同效应与协同机理的研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2016, 36(1): 1-10.
- [16] 王芳芳. 苦参碱类缓蚀剂对低碳钢在 1M 盐酸中的缓蚀作用及定量构效关系分析[D]: [硕士学位论文]. 东营: 中国石油大学(华东), 2016.
- [17] 刘红. 基于盐酸酸洗的含氮有机缓蚀剂制备、缓蚀性能及机理研究[D]: [博士学位论文]. 成都: 西南石油大学, 2015.