

药物莫西沙星对 Q235 钢在盐酸溶液中的缓蚀作用

郑兴文^{a,b,*} 龚敏^b 陈仕林^a

(四川理工学院^a化学与环境工程学院;^b材料腐蚀与防护四川省重点实验室 四川 自贡 643000)

摘要 为了探寻新的环境友好型缓蚀剂,采用电化学方法、失重法和量子化学计算研究了莫西沙星在 1 mol/L HCl 溶液中对 Q235 钢的缓蚀性能和缓蚀机理。结果表明,莫西沙星对 Q235 钢在盐酸溶液中是一种良好的以抑制阴极为主的混合抑制型缓蚀剂,缓蚀效率随其浓度的增加而增大,但随温度增加而减小,35 °C 下,在其浓度为 200 mg/L 时,缓蚀效率达 90%;莫西沙星在 Q235 钢表面的吸附为自发过程,且符合 Langmuir 和 El-Awady 等温方程,同时,计算和讨论了相关的热力学和动力学参数。此外,采用量子化学计算对莫西沙星的缓蚀机理进行了进一步的分析,结果发现,莫西沙星的缓蚀作用由物理吸附和化学吸附共同产生。

关键词 莫西沙星;Q235 钢;缓蚀剂;吸附

中图分类号:O646.6

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2017)08-0955-10

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2017.08.170039

缓蚀剂作为一种能有效抑制金属材料在环境介质中腐蚀行为的添加剂,在工业生产中有广泛的应用。近年来,由于人类环境保护意识的增强和严格的法律要求,环境友好型缓蚀剂的研究与开发受到研究者的关注。药物,多为有机化合物,结构中常含有多元杂环和氮、氧、硫、磷等杂原子,与有机缓蚀剂的分子结构有许多相似之处,特别是由于其低的毒性和良好的降解性能,引起了研究人员的兴趣,一些药物对金属材料的缓蚀性能和缓蚀机理已被报道^[1]。2011年,Gece^[1]对之前的研究进行了综述性评论,认为药物是一类新的有前景的缓蚀剂。莫西沙星,全称 1-环丙基-7-(S,S-2,8-二氮杂双环[4.3.0]壬烷-8-基)-6-氟-8-甲氧-4-氧代-1,4-二氢-3-喹啉羧酸,属第四代喹诺酮类抗菌药,被广泛用于泌尿生殖系统、皮肤系统和呼吸系统等感染性疾病的治疗^[2-3]。莫西沙星分子结构中含有喹啉环、羧基以及氮、氧杂原子,因此具有潜在的缓蚀性能。本文采用电化学方法、失重法和量子化学计算等方法研究了莫西沙星在盐酸中对 Q235 钢的缓蚀性能和缓蚀机理。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

莫西沙星(≥98%,上海德默医药科技有限公司);Q235 钢(钢攀枝花钢铁有限公司),组成元素的质量分数如下:C(0.16%)、Si(0.18%)、Mn(0.29%)、P(0.014%)、S(0.013%)和 Fe(99.343%);盐酸、乙醇和丙酮购自成都科龙化工试剂厂,均为分析纯试剂。CHI660D 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司),NIKON EPIHOT 200 型金相显微镜(日本尼康公司),Gaussian 09 软件(美国高斯公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 失重实验和表面形貌测试 经精确称重后的 Q235 钢试样(5 cm × 2.5 cm × 0.5 cm),悬挂于恒温的广口瓶中(装有 500 mL 溶液),浸泡腐蚀 4 h。实验结束后,试样先用水洗,后用橡皮清除表面腐蚀产物,再用无水乙醇和丙酮清洗,自然干燥后,再次精确称重。根据文献[4]方法计算试样的腐蚀速率和药品的缓蚀效率。试样表面形貌用金相显微镜测试。

1.2.2 电化学测试 利用电化学工作站进行电化学测试,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂片电极,工作电极为切割成直径为 1 cm 的 Q235 钢圆柱,焊接导线后,用环氧树脂固化密封,工作面

2017-02-20 收稿,2017-04-05 修回,2017-05-24 接受

四川理工学院人才培养项目(2016RCL11)和材料腐蚀与防护四川省重点实验室项目(2016CL03)资助

通讯联系人:郑兴文,副教授;Tel:0813-5505605;E-mail:zxwasd@126.com;研究方向:金属腐蚀与防护

积为 0.785 cm^2 。首先测试电极在系统中的开路电势 (OCP), 时间为 30 min , 然后测试开路电势下的电化学阻抗谱, 测试所用的交流信号幅值为 5 mV , 频率范围为 $10^{-2} \sim 10^5 \text{ Hz}$, 最后以 0.5 mV/s 的扫描速度测试动电势极化曲线。

1.2.3 量子化学计算 量化计算通过本校高性能计算中心的 Gaussian 09 软件进行, 采用密度泛函理论中的 B3LYP 方法在 $6-311 + G(d,p)$ 基组水平上对莫西沙星分子进行优化和量化参数计算。

2 结果与讨论

2.1 电化学测试结果

2.1.1 开路电势时间曲线 图 1 给出了 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 下 Q235 钢电极在含不同质量浓度莫西沙星的盐酸溶液中的开路电势 (OCP) 随时间的变化曲线。从图 1 可以看出, 在空白溶液和含低浓度缓蚀剂的溶液中, OCP 随时间先增加后趋于稳定, 而在缓蚀剂浓度较高的溶液中, OCP 在短时间达到极大值后逐渐减小, 后趋于稳定, 这与不同质量浓度下莫西沙星缓蚀能力的强弱有关。在开始阶段, Q235 钢电极在添加莫西沙星的盐酸溶液中的 OCP 均高于空白盐酸溶液中的, 这是由于莫西沙星的吸附, 使 Q235 钢电极在盐酸中的腐蚀受到了抑制; 但在 OCP 稳定后, 在添加低浓度莫西沙星溶液中的 OCP 较空白溶液中的更负, 说明莫西沙星主要抑制了 Q235 钢电极在溶液中的阴极反应; 而在莫西沙星质量浓度为 100 mg/L 及以上时, 略正的 OCP, 说明在高浓度时, 莫西沙星对 Q235 钢电极在溶液中的阳极反应也有一定的抑制作用。但是, 在含不同质量浓度缓蚀剂的溶液中, OCP 最终变化并不明显, 说明莫西沙星的添加没有对 Q235 钢在盐酸中的腐蚀机制产生显著影响。

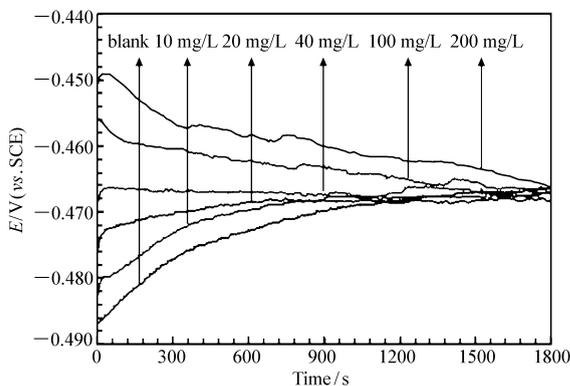


图 1 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 下 Q235 钢电极在含不同质量浓度莫西沙星的盐酸溶液中的开路电势时间曲线

Fig. 1 OCP-time curves of Q235 steel electrode in 1 mol/L HCl solution without and with different mass concentrations of moxifloxacin at $35 \text{ }^\circ\text{C}$

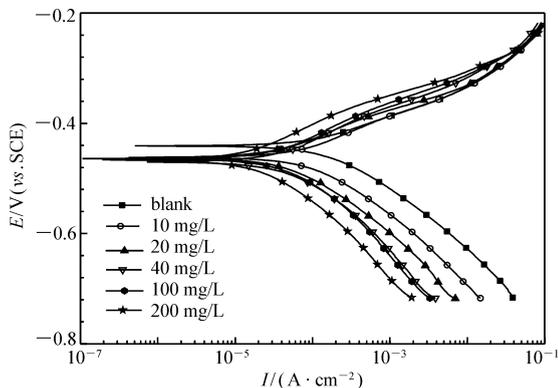


图 2 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 下 Q235 钢电极在含不同质量浓度莫西沙星的 1 mol/L 盐酸溶液中的极化曲线

Fig. 2 Polarization curves of Q235 steel electrode in 1 mol/L HCl solution without and with different mass concentrations of moxifloxacin at $35 \text{ }^\circ\text{C}$

2.1.2 极化曲线 由图 2 中的极化曲线可见, 莫西沙星的添加使阳极极化曲线和阴极极化曲线均向低电流密度方向移动, 说明由于莫西沙星的吸附, 使 Q235 钢在盐酸溶液中阴极氢的还原反应和阳极铁的溶解反应均受到了抑制。而且随缓蚀剂浓度增大, 由于莫西沙星吸附量的增加, 使电流密度进一步减小。但显然, 莫西沙星对阴极反应的抑制作用明显强于对阳极的, 特别是在莫西沙星浓度较低时, 对阳极反应没有明显的抑制作用, 只有在高浓度时, 才对阳极产生了一定的抑制, 这与图 1 中开路电势随莫西沙星浓度的变化具有一致性。这是由于, 在盐酸溶液中, 莫西沙星分子会结合氢离子而被质子化, 结果使分子带正电荷, 因此更容易在阴极活性位点吸附, 从而对阴极产生显著的抑制作用。表 1 中利用 Tafel 外推法获得的腐蚀电化学参数显示, 随莫西沙星浓度的增大, 腐蚀电流密度 (I_{corr}) 减小, 相应的缓蚀效率^[5] (η) 增大, 而自腐蚀电势 (E_{corr}) 有一定程度的负移, 但减小的幅值小于 30 mV , 同时, 阳极和阴极 Tafel 斜率 (β_a 和 β_c) 均没有发生显著变化。综上分析, 可以认为莫西沙星对 Q235 钢在盐酸溶液中是一种以抑制阴极为主的混合抑制型缓蚀剂^[5]。

表 1 35 °C 下 Q235 钢电极在含不同质量浓度莫西沙星的 1 mol/L 盐酸溶液中的腐蚀电化学参数

Table 1 Corrosion electrochemical parameters for Q235 steel electrode in 1 mol/L HCl solution without and with different mass concentrations of moxifloxacin at 35 °C

$\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$E_{\text{corr}} / \text{V} (\text{vs SCE})$	$10^3 I_{\text{corr}} / (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\beta_a / (\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$-\beta_c / (\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$\eta / \%$
blank	-0.441	0.168 3	59.3	112.2	-
10	-0.462	0.088 7	49.4	101.2	47.3
20	-0.462	0.045 4	55.9	100.3	73.0
40	-0.470	0.043 4	52.3	115.5	74.2
100	-0.464	0.039 8	49.3	112.3	76.4
200	-0.466	0.016 7	47.6	111.1	90.1

2.1.3 电化学阻抗谱 图 3A 中的 Nyquist 图呈一个被压缩的容抗弧, 这是由电极界面的粗糙度和不均匀性等引起的弥散效应造成的^[6], 而图 3B 中的 Bode 图, 除在莫西沙星质量浓度为 200 mg/L 外, 也呈现一个时间常数的特征。在莫西沙星质量浓度为 200 mg/L 时, 由于缓蚀剂浓度较大, 吸附分子形成的膜较致密, Bode 图开始呈现出一定的两个时间常数的特征。对图 3 中的电化学阻抗谱采用图 4 所示的等效电路进行拟合^[5-6]。图 4 中 R_s 是溶液电阻, R_{ct} 为电荷传递电阻, CPE 为常相位角原件, 通常用来替代纯电容, 以获得更好的拟合结果^[7]。根据文献^[5, 8]方法, 拟合的参数见表 2。图 3 显示, 添加缓蚀剂前后, Nyquist 图和 Bode 图的形状并没有发生显著变化, 说明莫西沙星的添加对碳钢在盐酸溶液中的腐蚀机制影响很小^[7-8]。而表 2 中的数据表明, 随莫西沙星浓度的增加, 电荷传递电阻 R_{ct} 的值增大, 这与 Nyquist 图中容抗弧的直径增大相对应, 由 R_{ct} 计算的缓蚀效率也相应的升高, 但双电层电容 C_{dl} 的值却减小。这说明莫西沙星分子替代了吸附在 Q235 钢表面的水分, 在其表面形成了一层吸附膜^[9], 从而使得 Q235 钢在溶液中的腐蚀变得困难。同时, 弥散指数 n 的值接近于 1, 且莫西沙星的加入, 并没有使 n 的值发生显著变化, 说明测试溶液中的电极反应过程为电化学控制过程^[10]。表 2 中的数据也显示, 当莫西沙星的质量浓度为 200 mg/L 时, 缓蚀效率达 90% 以上, 说明莫西沙星对碳钢在盐酸溶液中是一种良好的缓蚀剂, 而且阻抗结果与极化曲线的结果相一致。

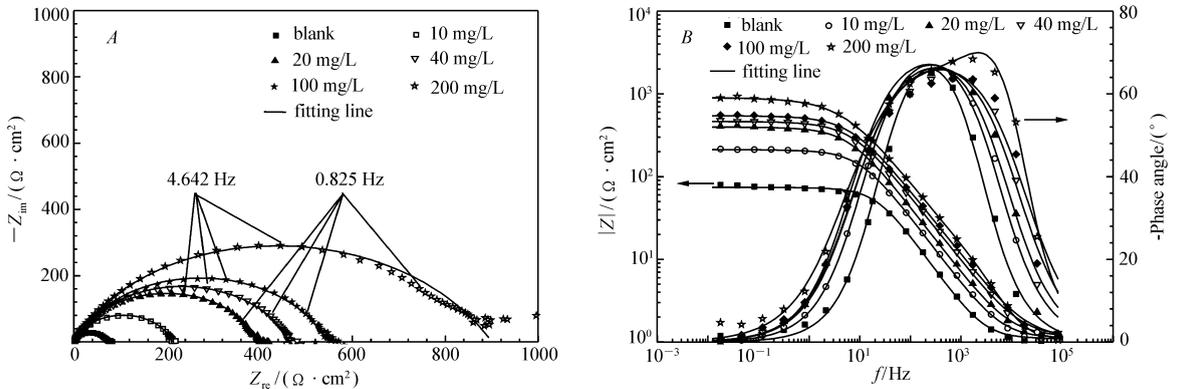


图 3 35 °C 下 Q235 钢电极在含不同质量浓度莫西沙星的 1 mol/L 盐酸溶液中的 Nyquist 图(A) 和 Bode 图(B)
Fig.3 Nyquist plots(A) and Bode plots(B) for Q235 steel electrode in 1 mol/L HCl solution without and with different mass concentrations of moxifloxacin at 35 °C

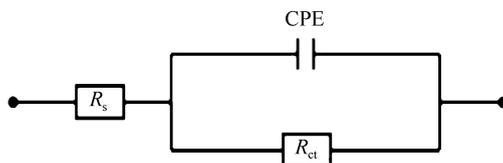


图 4 等效电路图

Fig.4 Equivalent circuits used to fit the electrochemical impedance spectroscopy

表 2 35℃下 Q235 钢电极在含不同质量浓度莫西沙星的盐酸溶液中的电化学阻抗参数

Table 2 The parameters of EIS for Q235 steel in 1 mol/L HCl solution without and with different mass concentrations of moxifloxacin at 35 °C

$\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$10^{-6} Y_0 / (\text{S} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	n	$R_{ct} / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{dl} / (\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\eta / \%$
blank	1.1	173.1	0.881	73	94.5	/
10	1.1	142.4	0.832	211	70.9	65.4
20	1.2	124.7	0.811	396	61.2	81.6
40	1.2	100.8	0.796	463	46.8	84.2
100	1.1	92.9	0.785	544	43.2	86.6
200	0.9	66.3	0.804	857	34.2	91.5

2.2 失重实验结果

通过失重实验获得的 Q235 钢的腐蚀速率(v)随温度及缓蚀剂质量浓度的变化曲线见图 5A,相应地莫西沙星的缓蚀效率随温度及其质量浓度的变化曲线见图 5B。由图 5 可知,在莫西沙星质量浓度相同的情况下,随温度升高,腐蚀速率增大,缓蚀效率总体减小。但也可以发现,随缓蚀剂浓度的增加,腐蚀速率增加的速率和缓蚀效率减小的速率均在降低,特别是当莫西沙星的质量浓度达到 200 mg/L 时,随温度的增加,其缓蚀效率只发生了轻微变化,说明高浓度下莫西沙星的缓蚀性能具有良好的抗温度性能,具有在高温条件使用的潜在性。从图 5 也可以看出,在相同温度下,随缓蚀剂浓度增大,腐蚀速率减小,缓蚀效率增大,当质量浓度达 200 mg/L 时,在实验的温度下,莫西沙星的缓蚀效率均在 80% 以上,表现出良好的缓蚀性能,这也被实验后试样表面的形貌检测所证实。图 6 显示,由于盐酸的侵蚀, Q235

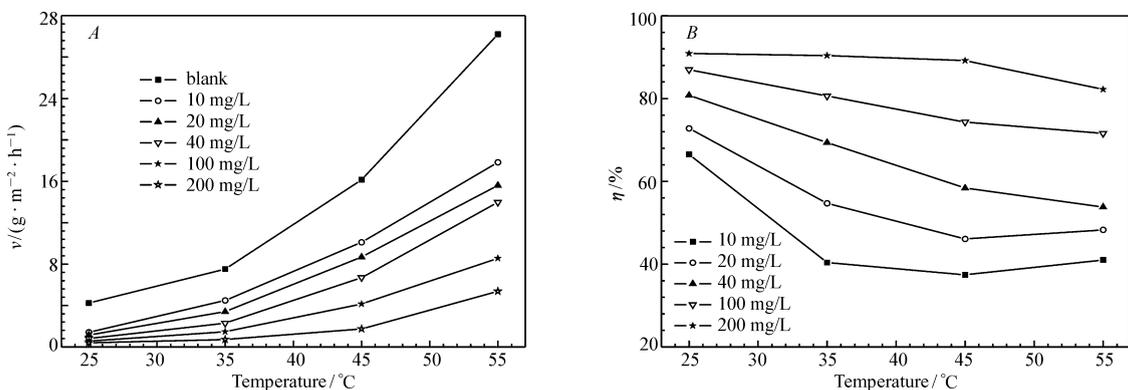


图 5 不同温度下 Q235 钢在含不同质量浓度莫西沙星的 1 mol/L 盐酸溶液中的腐蚀速率(A)和缓蚀效率(B)

Fig.5 Corrosion rate of Q235 steel immersed in 1 mol/L HCl solution containing different mass concentrations of moxifloxacin for 4 h at different temperatures(A) and the corresponding inhibition efficiencies(B)

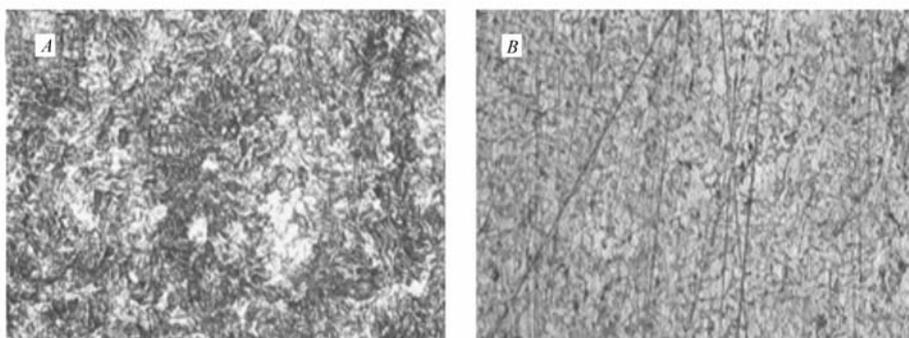


图 6 Q235 钢试样在盐酸和添加 200 mg/L 的莫西沙星的 1.0 mol/L 盐酸中的表面形貌图(200 ×)

Fig.6 Surface morphology of Q235 steel specimens immersed in 1.0 mol/L HCl solution without (A) and with 200 mg/L moxifloxacin (B) for 4 h at 25 °C

钢试样表面均发生了一定程度的破毁,但添加缓蚀剂后,试样表面的破坏程度显著轻微,打磨痕迹清晰可见,说明莫西沙星的添加,有效抑制了 Q235 钢在盐酸中的腐蚀。

2.3 吸附等温方程

为了进一步了解莫西沙星对 Q235 钢的缓蚀作用机理,利用失重数据对莫西沙星在 Q235 钢表面的吸附行为进行了分析,结果发现,实验数据能用 Langmuir^[4,9] 和 El-Awady^[8] 等温方程进行描述,结果分别见图 7 和图 8。

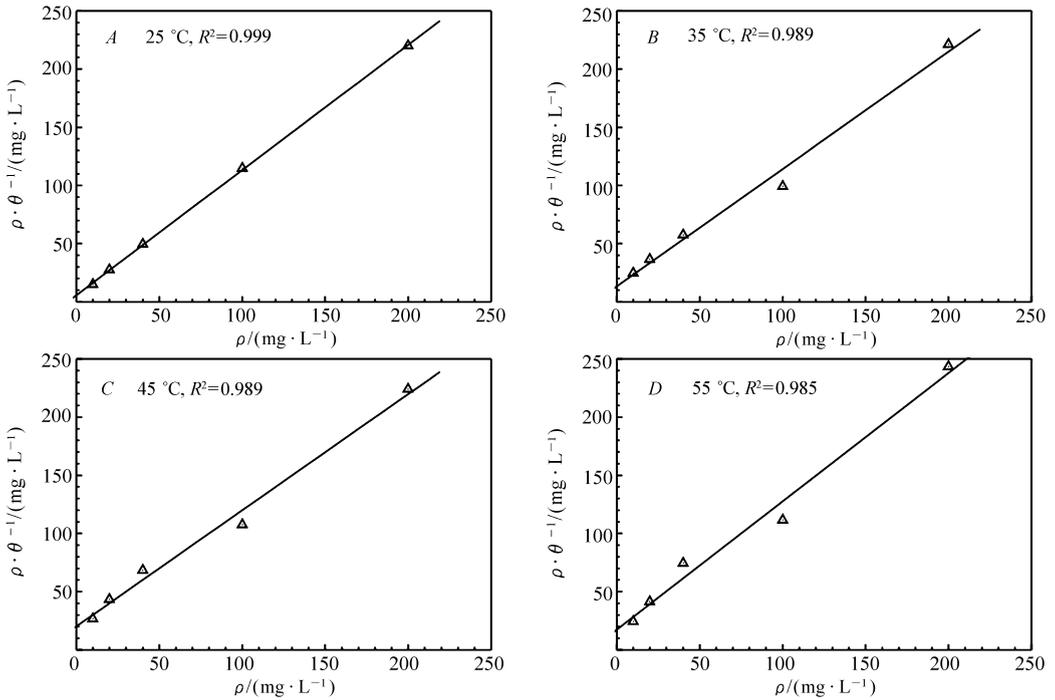


图 7 1.0 mol/L 盐酸中莫西沙星在 Q235 钢表面吸附的 Langmuir 等温线

Fig. 7 Langmuir isotherm plots for Q235 steel in 1.0 mol/L HCl solution containing different mass concentrations of moxifloxacin at different temperatures

Langmuir isotherm:

$$\frac{\rho}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + \rho \quad (1)$$

El-Awady thermodynamic-kinetic model:

$$\ln \frac{\theta}{1-\theta} = y \ln \rho + \ln K' \quad (2)$$

式中, θ 为表面覆盖度(1 或无量纲),由失重实验获得的缓蚀效率计算, $\theta = \eta/100$; ρ 为莫西沙星的质量浓度(mg/L); $1/y$ 表示一个缓蚀剂分子取代水分子的数目; K_{ads} 为吸附平衡常数(L/mol), K' 与 K_{ads} 的换算关系为: $K_{ads} = K'^{(1/y)}$ ^[8]。需要说明的是,表 3 中的数据是将莫西沙星的质量浓度换算为摩尔浓度后获得的。然后,吸附自由能(ΔG_{ads} , kJ/mol)由 K_{ads} 计算获得^[4,9]。

图 7 显示, ρ/θ 与 ρ 之间存在良好的线性关系,说明莫西沙星在 Q235 钢表面的吸附规律符合

Langmuir 等温方程,通过拟合直线的截距,计算的吸附平衡常数 K_{ads} 和吸附自由能 ΔG_{ads} 的值见表 3。

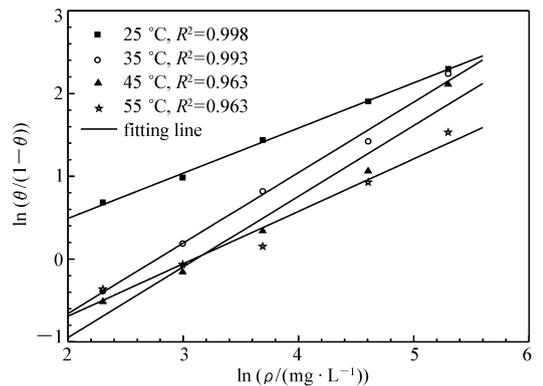


图 8 1.0 mol/L 盐酸中莫西沙星在 Q235 钢表面吸附的 El-Awady 等温线

Fig. 8 El-Awady isotherm plots for Q235 steel in 1.0 mol/L HCl solution containing different mass concentrations of moxifloxacin at different temperatures

表 3 中, 大的 K_{ads} 值, 说明莫西沙星分子与 Q235 钢表面存在强的相互作用, 或莫西沙星分子在 Q235 钢表面的吸附能力较强。由 K_{ads} 计算的吸附自由能 ΔG_{ads} 的值为负, 说明莫西沙星分子在 Q235 钢表面的吸附为自发过程, 而其值介于 $-20 \sim -40 \text{ kJ/mol}$ 之间, 说明莫西沙星在 Q235 钢表面的吸附同时存在物理吸附和化学吸附, 其缓蚀作用是两种吸附共同作用的结果^[9,11]。随温度的增加, K_{ads} 的值总体减小, 这是由于, 温度升高, Q235 钢的溶解速度增加, 使得莫西沙星分子的吸附变得困难, 这与缓蚀效率随温度升高而降低相对应。但温度升高, 有利于缓蚀剂分子在金属表面的化学吸附, 而化学吸附比物理吸附的结合力更强, 这可能使得 K_{ads} 的值和 ΔG_{ads} 的绝对值在高温时又有一定程度的增加, 这也许反映了莫西沙星吸附行为的变化。但是, 这也可能是由实验误差或拟合误差所造成的, 因为随温度升高, 拟合相关系数 R^2 的值减小。

表 3 莫西沙星在 Q235 钢表面吸附的热力学参数

Table 3 Adsorption thermodynamic parameters for Q235 steel in 1.0 mol/L HCl solution containing different concentrations of moxifloxacin at different temperatures

Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Langmuir isotherm		El-Awady thermodynamic-kinetic model		
	$K_{\text{ads}}/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta G_{\text{ads}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$1/y$	K_{ads}	$\Delta G_{\text{ads}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
25	6.91×10^4	-37.58	1.83	1.34×10^5	-39.21
35	3.03×10^4	-36.73	1.17	2.51×10^4	-36.24
45	1.98×10^4	-36.80	1.17	1.79×10^4	-36.52
55	2.29×10^4	-38.35	1.58	1.83×10^4	-37.73

图 8 显示, $\ln(\theta/(1-\theta))$ 与 $\ln \rho$ 之间存在良好的线性关系, 说明莫西沙星在 Q235 钢表面的吸附也符合 El-Awady 热动力学模型, 通过拟合直线获得的 $1/y$ 的值大于 1, 说明, 一个缓蚀剂分子取代了多个水分子, 即在 Q235 钢表面占据了多个活性吸附位点。不同温度下 $1/y$ 的值不同, 可能反映了缓蚀剂分子吸附模式的变化^[12]。由 El-Awady 热动力学模型获得的 K_{ads} 和 ΔG_{ads} 的值与由 Langmuir 等温方程得到的值存在较好的一致性。

2.4 动力学分析

图 5 显示, 温度是影响莫西沙星缓蚀性能的重要因素, 利用不同温度下的腐蚀速率数据, 分析了莫西沙星对 Q235 钢腐蚀反应动力学的影响。根据 Arrhenius 方程和过渡态方程^[7-8], 腐蚀速率与温度之间存在如下关系:

Arrhenius equation:

$$\ln v = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (3)$$

Transition state equation:

$$\ln \frac{v}{T} = \ln \frac{R}{Nh} + \frac{\Delta S_a}{R} - \frac{\Delta H_a}{RT} \quad (4)$$

式中, E_a 为活化能, A 为指前因子, N 和 h 分别为 Avogadro 常数和 Plank 常数, ΔH_a 和 ΔS_a 分别为活化焓和活化熵。

图 9 显示, 实验数据对 Arrhenius 方程和过渡态方程的拟合结果良好, 通过拟合直线的斜率和截距计算的活化动力学参数见表 4。表 4 的数据显示, 莫西沙星的添加, 使 Q235 钢在盐酸溶液中反应的活化能 E_a 的值增大, 说明反应需要克服的能垒增大, 结果使反应变得困难, 即莫西沙星抑制了 Q235 钢在盐酸溶液中的腐蚀反应^[13]。同时可以发现, E_a 与活化焓 ΔH_a 具有相同的变化规律, 它们之间的关系如图 10 所示, 这可以由热力学方程 $\Delta H_a = E_a - RT$ 得到解释^[8]。 ΔH_a 的值大于零, 说明 Q235 钢在盐酸溶液中的溶解为吸热过程^[8], 添加缓蚀剂后, ΔH_a 的值增大, 说明由于缓蚀剂的吸附, 使得 Q235 钢溶解需要吸收更多的能量, 从而导致溶解变得困难, 即抑制了 Q235 钢的腐蚀。通常认为, 添加缓蚀剂后, 活化能增大, 与缓蚀剂的物理吸附相对应, 而活化能减小, 则意味着发生化学吸附^[14-15]。 E_a 和 ΔH_a 的值随缓蚀剂浓度的增加先增大后减小, 相同的情况也有文献报道^[14-15], 这说明在低浓度时, 莫西沙星在 Q235 钢

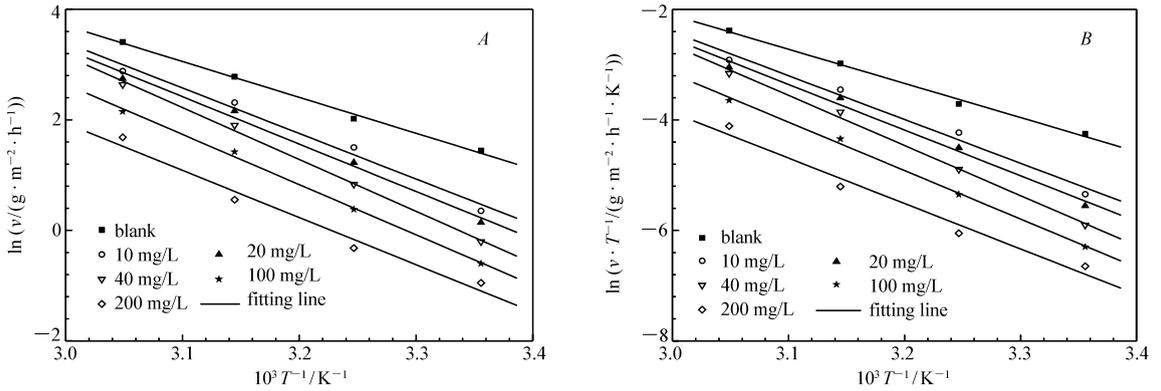


图 9 Q235 钢在含不同浓度莫西沙星的 1.0 mol/L 盐酸溶液中的 Arrhenius 方程和过渡态方程拟合图
Fig.9 Arrhenius plots(A) and transition state plots(B) for Q235 steel in 1.0 mol/L HCl solution containing different mass concentrations of moxifloxacin

表 4 Q235 钢在含不同浓度莫西沙星的 1.0 mol/L 盐酸溶液中的活化动力学参数
Table 4 Activation kinetic parameters for Q235 steel in 1.0 mol/L HCl solution containing different mass concentrations of moxifloxacin.

$\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	A	$\Delta H_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S_a / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
blank	53.97	1.17×10^{10}	51.37	-60.91
10	68.47	1.61×10^{12}	65.87	-19.94
20	71.28	3.92×10^{12}	68.69	-12.53
40	78.05	4.01×10^{13}	75.45	6.79
100	75.50	9.54×10^{12}	72.90	-5.14
200	70.94	9.11×10^{11}	68.34	-24.67

表面的吸附主要为物理吸附,而在浓度较高时,莫西沙星在 Q235 钢表面的吸附由物理吸附向化学吸附转变,即莫西沙星在 Q235 钢表面的吸附同时存在物理吸附和化学吸附。这与由吸附自由能获得的结果相吻合,而这也可能导致了开路电势随缓蚀剂浓度不同呈不同的变化趋势。值得注意的是,添加缓蚀剂后,指前因子 A 和活化熵 ΔS_a 的值同样增大,说明反应除了受 E_a 和 ΔH_a 影响外,也与 A 和 ΔS_a 有关。添加缓蚀剂后, ΔS_a 值的增大,意味着体系的混乱度增大,这是由于莫西沙星在 Q235 钢表面的吸附主要为物理吸附,吸附力较弱,且与水分子存在竞争,使得吸附与脱附现象频繁。而在高缓蚀剂浓度下, ΔS_a 的值又减小,是由于化学吸附的发生,使得莫西沙星在 Q235 钢表面形成了稳定的吸附膜^[8]。

2.5 量子化学计算

根据前线分子轨道理论,电子的跃迁主要发生在反应物分子的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)之间。图 11 给出了优化的莫西沙星分子结构及其静电势和前线分子轨道分布图,相应的量化参数见表 5。图 11 显示,莫西沙星 HOMO 和 LUMO 的电子云主要集中在喹啉环及其与之相连的 N19 原子上,说明喹啉环,特别是与之相连的 N19 原子有较强的给电子能力,可与 Fe 原子空的 3d 轨道形成配位键,而同时喹啉环也可以接受 Fe 原子的成键电子,形成反馈键^[9],即喹啉环是莫西沙星与 Q235 钢表面发生化学吸附的活性位点。根据莫西沙星分子 HOMO 和 LUMO 的能量,计算的电子转移系数 ΔN 的值大于零,说明莫西沙星与 Q235 钢作用时,更可能给出电子,而不是接受电子^[16]。

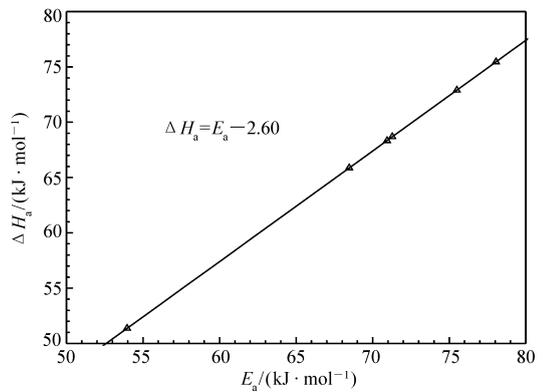


图 10 活化焓与活化能的关系图
Fig.10 Plots of ΔH_a as function of E_a

而图 11A 中,莫西沙星分子扭曲的结构表明,其不可能以平面吸附的方式作用于 Q235 钢表面,因此,其在 Q235 钢表面吸附时,取代水分子的数目应小于喹啉环的骨架原子数,这与 El-Awady 热动力学模型的拟合结果相匹配。但是,吸附自由能的计算结果显示,莫西沙星在 Q235 钢表面的吸附同时存在物理吸附和化学吸附。缓蚀剂分子的物理吸附是由分子与金属表面的范德华力及在酸性溶液中质子化后的分子与金属表面的静电引力所引起的^[17]。表 5 中的数据也显示,莫西沙星分子具有较大的偶极矩,其值比水的更大^[18],由于分子和金属表面的偶极-偶极相互作用,莫西沙星分子可以取代水分子吸附在 Q235 钢表面。在酸性溶液中,碳钢表面荷正电^[7]。而图 11B 中莫西沙星分子的静电势分布图显示,负电荷主要集中在喹啉环连接的羧基氧原子(O15 和 O16)及羰基氧原子(O17)上。因此,莫西沙星的缓蚀作用机理可以认为是,莫西沙星分子首先通过 O 原子以物理吸附的方式,吸附在 Q235 钢表面,然后进而由喹啉环以一定的角度与 Q235 钢表面发生化学吸附。

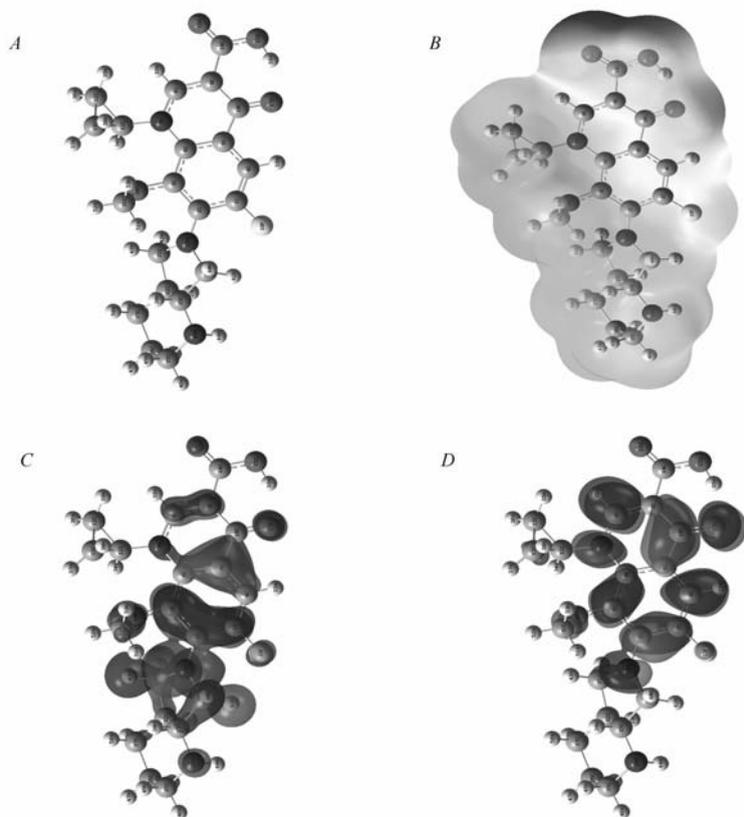


图 11 优化的莫西沙星分子结构及其静电势和前线分子轨道分布图

Fig. 11 Optimized structure of moxifloxacin(A) and its distributions of electrostatic potential(B), HOMO(C) and LUMO(D)

表 5 莫西沙星分子的量化参数

Table 5 Quantum chemistry parameters of moxifloxacin

$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	μ/D	ΔN
-6.18	-1.95	12.75	0.69

3 结 论

莫西沙星可以同时抑制 Q235 钢在盐酸溶液中的阴极反应和阳极反应,是一种以抑制阴极为主的混合型缓蚀剂;莫西沙星的缓蚀效率随其浓度的增加而增大,但随温度的升高而将降低,当莫西沙星的质量浓度达 200 mg/L 时,在所研究的温度范围内,其缓蚀效率均超过了 80%,在 35 °C 及以下时,高达 90%。莫西沙星通过在碳钢表面的吸附,有效地抑制了 Q235 钢在盐酸溶液中的腐蚀,吸附过程为自发

过程,且吸附规律符合 Langmuir 等温方程和 El-Awady 热动力学模型。

参 考 文 献

- [1] Gece G. Drugs; A Review of Promising Novel Corrosion Inhibitors[J]. *Corros Sci*, 2011, **53**(12): 3873-3898.
- [2] ZHENG Qingsi. Overview of the Clinical Application of Moxifloxacin Hydrochloride[J]. *Acta Med Sin*, 2014, **27**(1): 195-197 (in Chinese).
郑清四. 盐酸莫西沙星的临床应用进展[J]. *华夏医学*, 2014, **27**(1): 195-197.
- [3] LU Dingqiang, WANG Weibao, LING Youquan, et al. Progress in Synthesis and Applications of Moxifloxacin Hydrochloride [J]. *Mod Chem Ind*, 2014, **34**(2): 33-37 (in Chinese).
卢定强, 王维胞, 凌岫泉, 等. 新一代喹诺酮类盐酸莫西沙星的合成及应用研究进展[J]. *现代化工*, 2014, **34**(2): 33-37.
- [4] YAN Yin, LIU Ruiquan. Synthesis of Aryloxymethyl Imidazolinium Quaternary Ammonium Salt and Its Evaluation as a Corrosion Inhibitor[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2014, **31**(7): 852-859 (in Chinese).
燕音, 刘瑞泉. 芳氧亚甲基咪唑啉季铵盐的合成及缓蚀性能评价[J]. *应用化学*, 2014, **31**(7): 852-859.
- [5] WEI Jian, XIE Bin, LAI Chuan, et al. Synthesis, Characterization and Corrosion Inhibition of *N,N*-Diethylammonium *O,O'*-(2-Methyl-2,4-pentylene) Dithiophosphate[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2016, **33**(2): 190-199 (in Chinese).
魏健, 谢斌, 赖川, 等. *O,O'*-(2-甲基-2,4-亚戊基)二硫代磷酸-*N,N*-二乙铵的合成、表征及缓蚀性能评价[J]. *应用化学*, 2016, **33**(2): 190-199.
- [6] LI Xianghong, DENG Shuduan, FU Hui. Corrosion Inhibition of 2-Aminopyrimidine for Steel in Hydrochloric Acid Media [J]. *Chinese J Appl Chem*, 2012, **29**(2): 209-215 (in Chinese).
李向红, 邓书端, 付惠. 2-氨基嘧啶在盐酸介质中对钢的缓蚀性能[J]. *应用化学*, 2012, **29**(2): 209-215.
- [7] Zheng X, Zhang S, Li W, et al. Investigation of 1-Butyl-3-Methyl-1*H*-menzimidazolium Iodide as Inhibitor for Mild Steel in Sulfuric Acid Solution[J]. *Corros Sci*, 2014, **80**(3): 383-392.
- [8] Zheng X, Zhang S, Gong M, et al. Experimental and Theoretical Study on the Corrosion Inhibition of Mild Steel by 1-Octyl-3-methylimidazolium *L*-Proinate in Sulfuric Acid Solution[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2014, **53**(42): 16349-16358.
- [9] SU Tiejun, LI Kehua, LUO Yunbai. Inhibition Behavior of 1-Phenylaminomethylbenzimidazole for Mild Steel in Hydrochloric Acid[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2015, **32**(4): 464-471 (in Chinese).
苏铁军, 李克华, 罗运柏. 盐酸中 1-苯胺甲基苯咪唑对碳钢的缓蚀行为[J]. *应用化学*, 2015, **32**(4): 464-471.
- [10] LI Mingli, LIU Dan, CAO Shuyun, et al. Corrosion Inhibition of Q235 Steel in HCl Solution by Brønsted Acid Ionic Liquid [J]. *J Chinese Soc Corros Prot*, 2015, **35**(5): 400-406 (in Chinese).
李明丽, 刘丹, 曹淑云, 等. 盐酸介质中 Brønsted 酸离子液体对 Q235 钢的缓蚀行为[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2015, **35**(5): 400-406.
- [11] ZHANG Honghong, XIE Yan, LIU Yuanwei, et al. Inhibition of Mild Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Solution by Salicylaldehyde Thiosemicarbazone[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2015, **32**(6): 720-725 (in Chinese).
张红红, 谢彦, 刘元伟, 等. 盐酸介质中水杨醛缩氨基硫脲对碳钢的缓蚀作用[J]. *应用化学*, 2015, **32**(6): 720-725.
- [12] CHEN Wen, GUAN Chumping, YANG Shenming, et al. Corrosion Inhibition of Equisetum Ramosissimum Extractive for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution[J]. *J Chinese Soc Corros Prot*, 2016, **36**(2): 177-184 (in Chinese).
陈文, 管春平, 杨申明, 等. 节节草提取物在盐酸介质中对碳钢的缓蚀行为研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2016, **36**(2): 177-184.
- [13] WANG Chunxia, CHEN Jingping, ZHANG Xiaohong, et al. Corrosion Inhibition of Octyl Isoquinolinium Bromide on Q235 Carbon Steel in HCl Solution[J]. *J Chinese Soc Corros Prot*, 2016, **36**(3): 245-252 (in Chinese).
王春霞, 陈敬平, 张晓红, 等. 溴化 *N*-辛烷异喹啉在盐酸溶液中对 Q235 碳钢的缓蚀行为[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2016, **36**(3): 245-252.
- [14] Oguzie E E, Enenebeaku C K, Akalezi C O, et al. Adsorption and Corrosion-Inhibiting Effect of Dacryodis Edulis Extract on Low-Carbon-Steel Corrosion in Acidic Media[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2010, **349**: 283-292.
- [15] Hegazy M A, Badawi A M, Rehim S S A E, et al. Corrosion Inhibition of Carbon Steel Using Novel *N*-(2-(2-Mercaptoacetoxy)ethyl)-*N,N*-dimethyl Dodecan-1-aminium Bromide During Acid Pickling[J]. *Corros Sci*, 2013, **69**(2): 110-122.
- [16] Cao Z, Tang Y, Cang H, et al. Novel Benzimidazole Derivatives as Corrosion Inhibitors of Mild Steel in the Acidic Media. Part II: Theoretical Studies[J]. *Corros Sci*, 2014, **83**(6): 292-298.
- [17] LIAN Bingjie, SHI Zemin, XU Hui, et al. Adsorption Mechanism of Azole Corrosion Inhibitors on Cu Surface[J]. *Surf Technol*, 2015, **44**(12): 19-26 (in Chinese).

廉兵杰,石泽民,徐慧,等. 唑类缓蚀剂在铜表面的吸附机理[J]. 表面技术,2015,44(12):19-26.

- [18] Obi-Egbedi N O, Obot I B. Inhibitive Properties, Thermodynamic and Quantum Chemical Studies of Alloxazine on Mild Steel Corrosion in H_2SO_4 [J]. *Corros Sci*, 2011, 53(1):263-275.

Corrosion Inhibition of Q235 Steel by Moxifloxacin in Hydrochloric Acid Solution

ZHENG Xingwen^{a,b*}, GONG Min^b, CHEN Shilin^a

(^aSchool of Chemical and Pharmaceutical Engineering;

^bKey Laboratory of Material Corrosion and Protection of Sichuan Province, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong, Sichuan 643000, China)

Abstract In order to develop new environment-friendly corrosion inhibitors, the corrosion inhibition of Q235 steel by moxifloxacin in 1 mol/L HCl solution and its mechanism were investigated using electrochemical measurements, mass loss method and quantum chemistry calculation. The results reveal that moxifloxacin is an effective mixed-type inhibitor with a predominantly cathodic action for the corrosion of Q235 steel in HCl solution. The inhibition efficiency increases with increased concentration of the inhibitor, but decreases with incremental temperature. The adsorption of moxifloxacin on steel surface is a spontaneous process, and obeys the Langmuir isotherm as well as the El-Awady thermodynamic-kinetic model. Accordingly, the thermodynamic and kinetic parameters were calculated and discussed. Moreover, quantum chemistry calculation was employed to give further insight into the inhibition mechanism of moxifloxacin, and the results showed that the corrosion inhibition of moxifloxacin was caused by physical adsorption and chemical adsorption.

Keywords moxifloxacin; Q235 steel; corrosion inhibitor; adsorption

Received 2017-02-20; Revised 2017-04-05; Accepted 2017-05-24

Supported by Talent Project of Sichuan University of Science & Engineering(No. 2016RCL11), the Open Funds of Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province(No. 2016CL03)

Corresponding author: ZHENG Xingwen, associate professor; Tel: 0813-5505605; E-mail: zxwasd@126.com; Research interests: corrosion and protection of metals