

文章编号:1000-4092(2022)01-150-05

# 油田用烯烃磺酸盐液相色谱-质谱检测法\*

张晓斌<sup>1,2</sup>,李文宏<sup>1,2</sup>,张英<sup>1,2</sup>,郎庆利<sup>3</sup>,史永兵<sup>3</sup>,冯春艳<sup>1,2</sup>

(1. 中国石油长庆油田分公司勘探开发研究院,陕西 西安 710000;2. 低渗透油气田勘探开发国家工程实验室,陕西 西安 710000;  
3. 中国石油长庆油田分公司提高采收率试验项目组,陕西 西安 710000)

**摘要:**针对传统滴定检测法的灵敏度低、抗干扰能力差、检测周期长等不足,利用液相色谱串联四级杆质谱联用仪建立了油田用烯烃磺酸盐的检测方法。优化了检测条件,定量检测了烯烃磺酸盐产品、注入液和产出液中的烯烃磺酸盐。结果表明,检测烯烃磺酸盐的最佳条件为:阴离子型色谱柱;流动相为体积比55:45的甲醇和8 mmol/L 乙酸铵水溶液,等度洗脱;质谱检测器,条件为电喷雾离子源,负模式,雾化气压力30 psi、干燥气流速8 L/min、干燥气温度350 °C、全扫描。该方法对烯烃磺酸盐产品、注入液和产出液的加标回收率分别为82.63%~96.37%、78.60%~95.41%、82.68%~95.72%,8 min即完成一次样品检测,且聚合物、微量原油等对检测结果影响较小。该方法可快速、灵敏的检测烯烃磺酸盐产品、注入液及产出液中目标物质的含量,抗干扰能力强。

**关键词:**液相色谱;质谱;烯烃磺酸盐;定量

文献标识码:A DOI:10.19346/j.cnki.1000-4092.2022.01.026

中图分类号:O657

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



油田用烯烃磺酸盐多为 $\alpha$ -烯烃磺酸盐,通常为C<sub>14</sub>、C<sub>16</sub>烯烃磺酸盐,主要包括烯烃磺酸盐、羟基烷基磺酸盐<sup>[1]</sup>,是一类常见的阴离子型油田化学助剂,在长庆、辽河等油田的空气泡沫驱、化学驱等现场试验区应用广泛。目前,常用滴定法检测其含量,但传统滴定检测法存在灵敏度低、抗干扰能力差、检测周期长等不足。本文利用液相色谱串联四级杆质谱联用仪,将目标检测物在流动相的推动下进入色谱柱,在色谱柱上与干扰物分离后进入检测器检测<sup>[2-5]</sup>,通过选择、优化色谱柱、流动相、检测器等色谱3要素<sup>[6-10]</sup>,建立了油田用烯烃磺酸盐的检测方法。优化了检测条件,定量检测了烯烃磺酸盐产

品、注入液和产出液中的烯烃磺酸盐。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

烯烃磺酸盐,优级纯,天津中和盛泰化工有限公司;甲醇,色谱纯,德国默克公司;乙酸铵,色谱纯,赛默飞世尔科技公司;蒸馏水,一级;聚丙烯酰胺,相对分子质量 $600 \times 10^4 \sim 800 \times 10^4$ ;微量原油为区块原油,20 °C下的密度为0.830 g/cm<sup>3</sup>,50 °C下的黏度为3.88 mPa·s;区块模拟盐水,矿化度为22920.1 mg/L,离子组成(单位mg/L):Na<sup>+</sup> 8483、Ca<sup>2+</sup> 70.1、Mg<sup>2+</sup> 43.0、Cl<sup>-</sup> 11 674.0、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 256.0、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 2106.0、

\* 收稿日期:2020-11-03;修回日期:2021-01-15。

**基金项目:**中国石油天然气股份有限公司重大科技专项“长庆油田5000万吨持续高效稳产关键技术研究与应用”(项目编号2016E-05),国家科技重大专项“大型油气田及煤层气开发鄂尔多斯盆地大型低渗透岩性地层油气藏开发示范工程”(项目编号2016ZX05050)。

**作者简介:**张晓斌(1987—),女,工程师,中国石油大学(华东)油气田开发工程专业硕士(2013),从事油田提高采收率方面的科研工作,通讯地址:710000 陕西省西安市未央区明光路凤城三路十字长庆油田低渗透油气田勘探开发国家工程实验室,E-mail: zhangxb2\_cq@petrochina.com.cn。

$\text{CO}_3^{2-}$  288.0。

Agilent 1100 Series LC/MSD Trap 型液相色谱串联四级杆质谱联用仪,安捷伦科技有限公司; LICP501-2 型阴离子色谱柱,中国科学院兰州化学物理研究所;高速离心机,德国西格玛公司。

## 1.2 实验部分

配制质量浓度为 2.0~1000.0 mg/L 的烯烴磺酸盐标准品溶液。若检测对象为烯烴磺酸盐产品,则用蒸馏水配制;若检测对象为注入液或采出液中的烯烴磺酸盐,则用模拟盐水配制。在最佳检测条件下,用液相色谱串联四级杆质谱联用仪对烯烴磺酸盐标准品溶液进行测定,得到标准工作曲线。在最佳检测条件下,取经前处理后待测液的上清液进行色谱-质谱测定,根据总离子流(TIC)图峰面积带入标准曲线,得到对应待测样品的浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 检测条件优化

#### 2.1.1 色谱柱的选择及优化

烯烴磺酸盐为阴离子型表面活性剂,优先考查不同长度阴离子色谱柱分离烯烴磺酸盐的能力。由图 1 可知,在相同洗脱条件下,5 cm 色谱柱在 3~4 min 出峰,且可实现与干扰物有效分离;10 cm 色

谱柱在 6~7 min 出峰,较相同条件下 5 cm 色谱柱检测时出峰时间晚,且后期实验中重现性不佳;15 cm 色谱柱在 18 min 内难以出峰。因此,选择长度为 5 cm 的阴离子色谱柱,以实现快速检测。

#### 2.1.2 流动相的选择及优化

阴离子色谱柱依靠单一的流动相难以洗脱被分析物,需添加适量无机盐进行离子交换,另针对质谱检测,需选择挥发性无机盐。因此,采用等度洗脱法,选择甲醇、水、乙酸铵无机盐作为流动相组成元素进行优化实验。由图 2 可知,相同色谱柱条件下,流动相为 55%(体积分数,后同)甲醇+45%蒸馏水时,流动相不能把目标物质从色谱柱上洗脱;流动相为 55%甲醇+45% 16 mmol/L 乙酸铵水溶液时,可挥发无机盐浓度过大,目标物质洗脱过快;流动相为 70%甲醇+30% 8 mmol/L 乙酸铵水溶液时,甲醇过多,目标物质洗脱过快;流动相为 60%甲醇+40% 8 mmol/L 乙酸铵水溶液时,基本实现有效洗脱及分离;流动相为 55%甲醇+45% 8 mmol/L 乙酸铵水溶液时,可实现有效洗脱及分离,且较 60%甲醇+40% 8 mmol/L 乙酸铵水溶液为流动相时的分离度高;流动相为 50%甲醇+50% 8 mmol/L 乙酸铵水溶液时,由于甲醇比例少,峰展较宽。因此,流动相选择 55%甲醇+45% 8 mmol/L 乙酸铵水溶液。

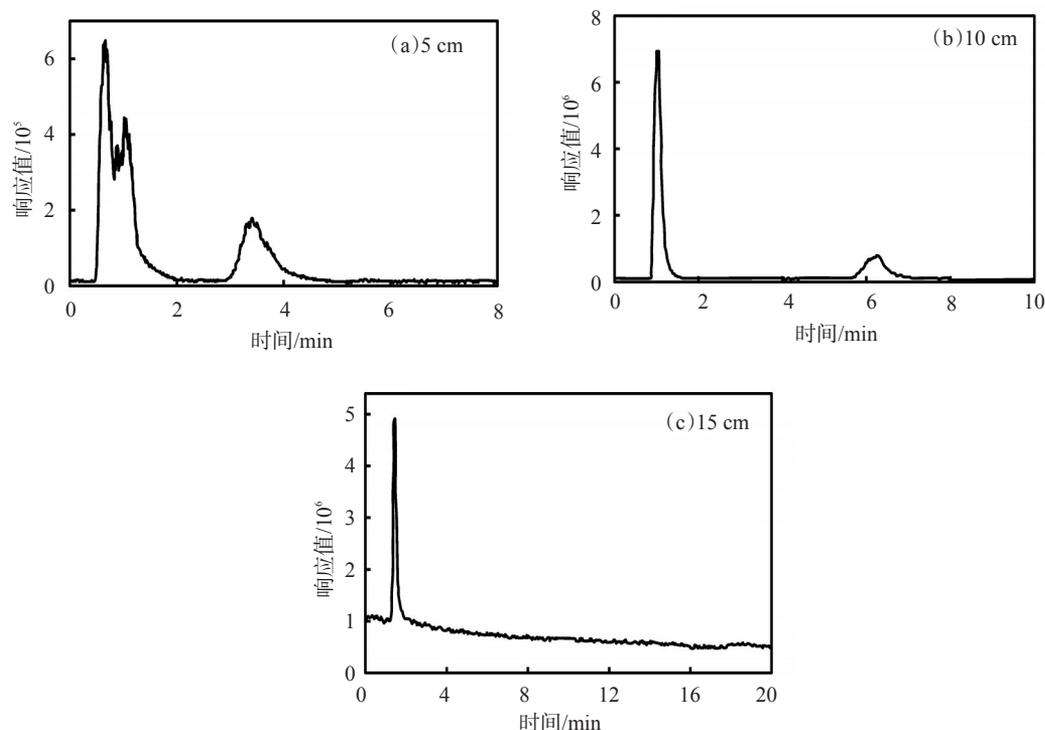


图 1 不同长度阴离子色谱柱的 TIC 图

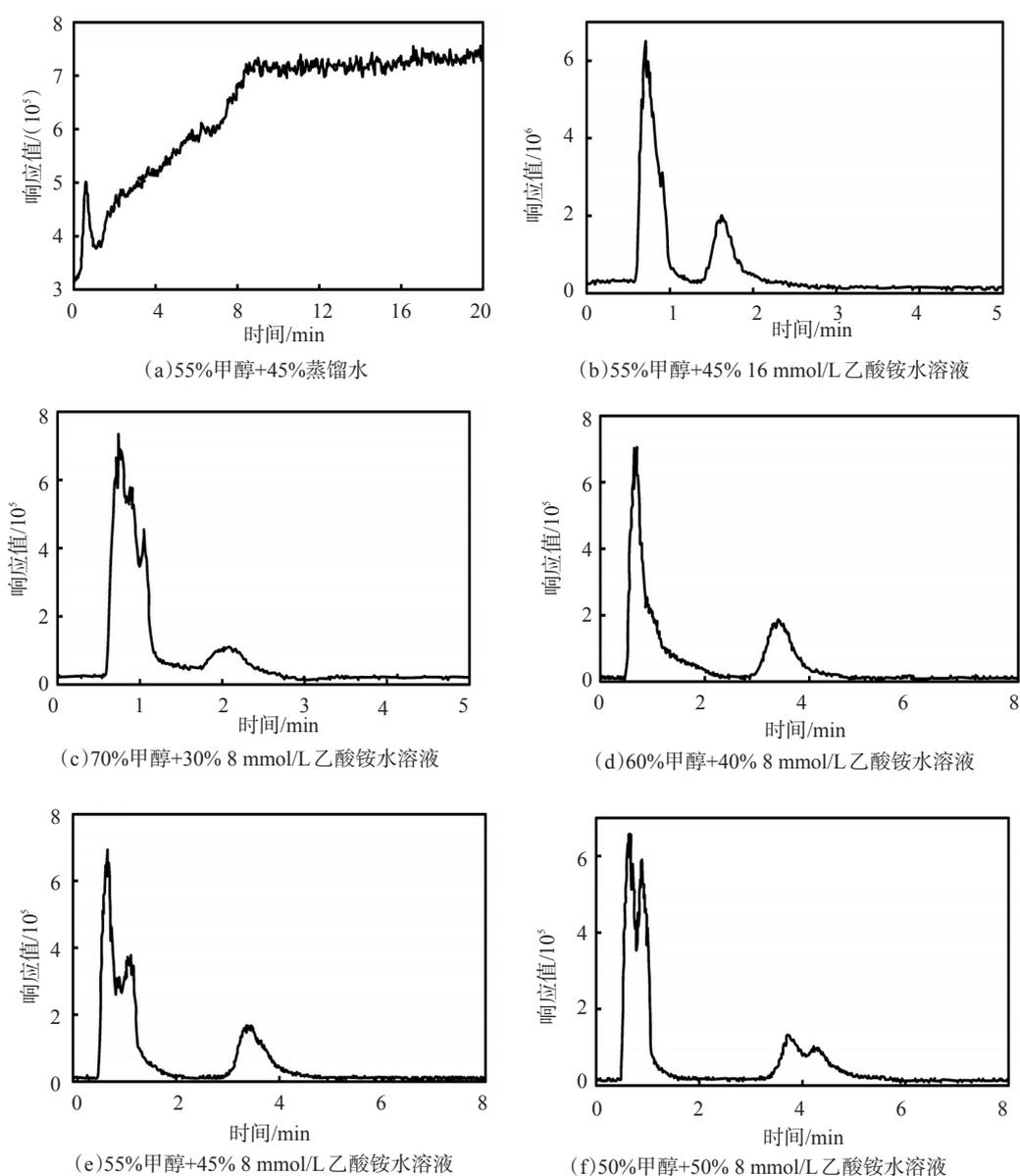


图2 不同流动相时烯烴磺酸盐的TIC图

### 2.1.3 检测器的选择及优化

对比分析紫外检测器、质谱检测器等常规检测器检测烯烴磺酸盐时的灵敏度。由于烯烴磺酸盐对紫外检测的反应小,故紫外检测器难以有效检测目标物。因此,选择质谱检测器进行检测,并对雾化气压力、干燥气流速、干燥气温度进行了选择及优化。因烯烴磺酸盐为阴离子表面活性剂,故用负模式检测、全扫描。实验结果表明,用质谱检测烯烴磺酸盐时的最佳检测条件为:雾化气压力 30 psi、干燥气流速为 8 L/min、干燥气温度为 350 °C。

综上所述,用液相色谱串联四级杆质谱联用仪

检测油气田用烯烴磺酸盐时的最佳检测条件为:(1)色谱柱:LICP501-2型阴离子色谱柱,50 mm × 4.6 mm(内径);(2)流动相:甲醇+8 mmol/L 乙酸铵水溶液,体积比 55:45;(3)检测器:质谱,电喷雾离子(ESI)源,负模式,雾化气压力 30 psi、干燥气流速 8 L/min、干燥气温度 350 °C。

### 2.2 定量检测

在质谱表征中,烯烴磺酸盐标准品的质荷比为 275、293、303、321 等,与其相对分子质量相等,即质谱可以直接反映烯烴磺酸盐的相对分子质量。275、293、303、321 等可以作为烯烴磺酸盐的特征质谱峰,用于烯烴磺酸盐的定性、定量分析。

### 2.2.1 烯烃磺酸盐产品的定量检测

用蒸馏水配制系列标准溶液建立标准曲线,如图3所示。回归曲线的线性方程为 $y=38\ 389.64x+6\ 464\ 030.00$ ,线性范围10~1000 mg/L,相关系数0.9994。所建立的检测方法对烯烃磺酸盐产品的检测线性范围宽,且线性相关系数高。对所建立的方法通过加标实验测试准确性,结果如表1所示。由表1可知,加标回收率为82.63%~96.37%、相对标准偏差为4.52%~10.24%,表明烯烃磺酸盐产品的检测数据重现性和准确性良好。

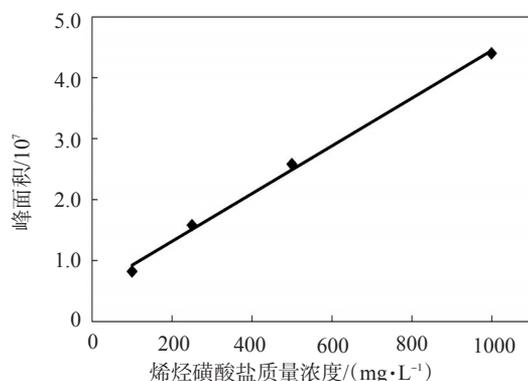


图3 烯烃磺酸盐产品标准溶液的定量标准曲线

表1 烯烃磺酸盐产品加标实验测试结果

加标质量浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	平均测定 质量浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	平均回收率/ %	相对标准偏差/ %
100	82.63	82.63	10.24
200	176.04	88.02	9.74
500	481.85	96.37	4.52

### 2.2.2 注入液及采出液中烯烃磺酸盐的定量检测

在定量检测注入液及采出液中的烯烃磺酸盐时,影响因素包括无机盐、聚合物、未处理完全的少量原油等。为排除无机盐对定量检测结果的影响,使用对应区块模拟盐水配制系列标准溶液建立标准曲线,如图4所示。回归曲线的线性方程为 $y=71\ 846.42x+184\ 777.55$ ,线性范围10~500 mg/L,相关系数0.9994。所建立的检测方法对烯烃磺酸盐注入液、产出液的检测线性范围宽,且线性相关系数高。对所建立的方法通过加标实验测试准确性,结果如表2所示。由表2可知,加标回收率为76.76%~95.72%、相对标准偏差为4.16%~12.32%,表明注入液及采出液中烯烃磺酸盐的检测数据具有良好的重现性与准确性。

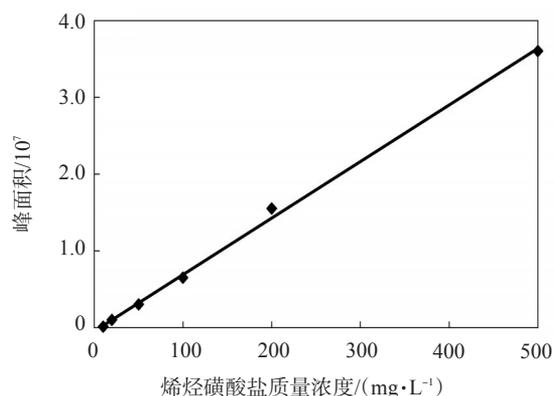


图4 烯烃磺酸盐模拟盐水标准溶液的定量标准曲线

表2 烯烃磺酸盐注入液加标实验测试结果

加标质 量浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	样品1		样品2		样品3	
	平均 回收率/ %	相对 标准偏差/ %	平均 回收率/ %	相对 标准偏差/ %	平均 回收率/ %	相对 标准偏差/ %
20	76.67	12.32	82.68	7.68	85.69	6.57
50	80.42	8.95	91.83	5.86	82.47	5.99
100	82.37	7.18	95.72	4.16	93.47	4.39

### 2.2.3 抗干扰性

向模拟盐水中添加20 mg/L聚丙烯酰胺、微量原油后离心处理,再加标100 mg/L烯烃磺酸盐,考察二者对烯烃磺酸盐峰面积的干扰,测试结果如图5

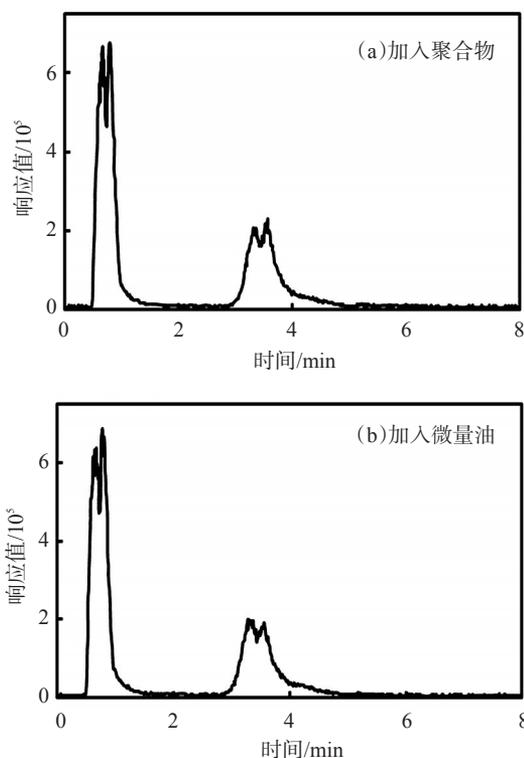


图5 测试样品抗干扰实验结果

所示。加入干扰物聚合物和原油后测得烯烃磺酸盐的质量浓度分别为 95.72、91.83 mg/L。聚合物和微量原油对测试结果的影响较小。

### 3 结论

利用液相色谱串联四级杆质谱联用仪,通过优化色谱柱、流动相、检测器等色谱检测 3 要素,得到了检测烯烃磺酸盐的最佳条件。检测所用色谱柱为阴离子色谱柱,流动相为体积比为 55:45 的甲醇和 8 mmol/L 乙酸铵水溶液,以质谱为检测器,电喷雾离子源。该方法 8 min 即完成一次样品检测,具有快速、灵敏、抗干扰能力强等特点,适用于烯烃磺酸盐产品、油田注入液及油井产出液中烯烃磺酸盐的检测。

#### 参考文献:

[1] 郑延成,韩冬,杨普华. 磺酸盐表面活性剂研究进展[J]. 精细化工, 2005, 22(8): 578-582.

- [2] 任天瑞,张丽萍,李文刚,等. 一种非离子表面活性剂的色谱检测方法: CN201911267080.6[P]. 2020-06-19.
- [3] 江泽军. 一种苯乙烯基苯酚聚氧乙烯醚类表面活性剂的分析方法: CN201911291163.9[P]. 2020-04-03.
- [4] 王帅,郭勇,梁晓静,等. 一种分析检测油样中石油磺酸盐含量的方法: CN201910201458.8[P]. 2019-05-24.
- [5] 韦玉娜,陈玉玉,竺伟. 一种沙格列汀中间体及其异构体的高效液相色谱检测方法: CN201911331996.3[P]. 2020-03-31.
- [6] 段建军,祝愿,滕伟林. 超高效液相色谱-四极杆飞行时间串联质谱法对 $\alpha$ -烯烃磺酸盐的分析[J]. 日用化学工业, 2005, 45(8): 474-476.
- [7] 张丽萍,李文刚,王利,等. 一种阴离子类表面活性剂的色谱检测方法: CN201911167694.7[P]. 2020-05-05.
- [8] GUILLARME D, SCHAPPLER J, RUDAZ S, et al. Coupling ultra-high-pressure liquid chromatography with mass spectrometry [J]. Trends Anal Chem, 2010, 29(1): 15-27.
- [9] PARK J M, KIM H J, LEE J H. Determination of anionic surfactants in dishwashing detergents by high-performance liquid chromatography [J]. Food Eng Prog, 2016, 20(3): 211-217.
- [10] 马杰薇,顾季寅. 液相色谱法分析阴离子表面活性剂中的未反应物[J]. 日用化学科学, 1993(3): 42-46.

### Detection Method of Olefin Sulfonate Used in Oilfield by Liquid Chromatography-Mass Spectrometry

ZHANG Xiaobin<sup>1,2</sup>, LI Wenhong<sup>1,2</sup>, ZHANG Ying<sup>1,2</sup>, LANG Qingli<sup>3</sup>, SHI Yongbing<sup>3</sup>, FENG Chunyan<sup>1,2</sup>

(1. Exploration and Development Research Institute of Changqing Oilfield Company, PetroChina, Xi'an, Shaanxi 710000, P R of China; 2. National Engineering Laboratory for Low Permeability Exploration and Development, Xi'an, Shaanxi 710000, P R of China; 3. Enhanced Oil Recovery Test Project Team of Changqing Oilfield Company, PetroChina, Xi'an, Shaanxi 710000, P R of China)

**Abstract:** Aiming at the disadvantages of traditional titration detection method such as low sensitivity, poor anti-interference ability and long detection period, a detection method for  $\alpha$ -olefin sulfonates used in oilfield was established by liquid chromatography tandem quadrupole mass spectrometer. By optimizing the detection condition, the quantitative detection of olefin sulfonate in olefin sulfonate product, injection fluid and output fluid was realized. The results showed that the optimum detection condition was obtained as follows: anionic chromatographic column, mobile phase contained methanol and 8 mmol/L ammonium acetate aqueous solution in volume ratio 55:45, isocratic elution. The mass spectrometry detection condition was obtained as follows: electrospray ion source, negative mode, 30 psi atomizing pressure, 8 L/min dry air velocity, 350 °C dry gas temperature, full scan. The recovery rate of this method for olefin sulfonate product, injection fluid and produced fluid was 82.63%—96.37%, 78.60%—95.41% and 82.68%—95.72%, respectively. One sample detection was completed in 8 minutes. Meanwhile, polymer and trace oil had little effect on the detection result. This method was fast, sensitive and had strong anti-interference ability.

**Keywords:** liquid chromatography; mass spectrography; olefin sulfonate; quantification