

分析测试

润滑油清净剂烷基苯磺酸碳数分布的LC-MS分析

程伟, 李进, 张大华, 束建华

(中国石油兰州润滑油研究开发中心, 甘肃 兰州 730060)

摘要:目前国内外有关润滑油清净剂烷基结构分析主要集中在烷基碳数在 C_{16} 以下的苯磺酸盐产品, 对于 C_{20} 左右的碳数分布的研究较少。由于润滑油清净剂在色谱分析中的溶解度较低, 笔者采用酸化萃取等方法对烷基苯磺酸钙进行前处理, 优化了酸化的温度、时间和萃取试剂的用量。利用高效液相色谱-质谱联用技术建立了烷基苯磺酸同系物的检测方法。采用 C_{18} 反相柱为分析柱, 对分离后的各组分用液相色谱-质谱联用 (LC-MS) 仪进行了确认。得到最佳的色谱分离条件为: 流动相为甲醇-水与甲醇-35 mmol/L 磷酸二氢钠水溶液, 采用梯度洗脱, 检测波长为 254 nm。结果表明, 该法对烷基链为 $C_{17} \sim C_{20}$ 的烷基苯磺酸钠的同系物能完全分离。

关键词: 润滑油清净剂; 烷基苯磺酸; 液相色谱-质谱; 同系物**中图分类号:** TE624.8+2**文献标志码:** A**文章编号:** 0253-4320(2014)05-0165-03

LC-MS analysis on carbon number distribution of alkyl benzene sulfonic acid detergent for lubricating oil

CHENG Wei, LI Jin, ZHANG Da-hua, SHU Jian-hua

(Petro China Lanzhou Lubricating Oil, R&D institute, Lanzhou 730060, China)

Abstract: At present, the structural analysis of the detergents for lubricating oil mainly focuses on alkyl benzene sulfonic acid with carbon number distribution less than 16. Few studies involve the alkyl benzene sulfonic acid with carbon number distribution around 20. Due to the low solubility of detergents for lubricating oil, alkyl benzene sulfonic acid is pretreated by acidification-extraction process in this study. The effects of acidification temperature and time, and the amount of extraction agent are studied. A determination method for analysis of alkyl benzene sulfonic acids are established by combination of HPLC and LC-MS. The results show that, the isomers of alkyl benzene sulfonic acid with carbon number distribution around $C_{17} \sim C_{20}$ can be completely separated under the optimal conditions: C_{18} reversed-phase column, mixture of methanol-water and methanol-35 mmol/L sodium dihydrogen phosphate solution as mobile phase, gradient elution procedure and detection at 254 nm.

Key words: detergents for lubricating oil; alkyl benzene sulfonic acid; LC-MS; isomers

磺酸盐添加剂是目前使用最广、产量最高的金属清净剂之一, 其中的中碱值合成磺酸钙具有较好的酸中和能力和高温清净性, 并具有防锈性, 主要用于调制中高档内燃机润滑油, 其主要作用是防止油的氧化或燃烧不完全生成的杂质混入而沉积于发动机内。高碱值磺酸盐是由呈胶体分散在油中的碱性无机颗粒 (如碳酸钙、碳酸镁等和磺酸金属盐) 组成, 固体颗粒能够悬浮在油中是因为磺酸盐吸附在固体颗粒的周围形成胶体壳, 从而阻止了细小颗粒的聚集, 因此, 作为主要添加剂组分的高碱度清净剂扮演了十分重要的角色。目前, 润滑油中多使用高碱值磺酸钙, 高碱值磺酸钙是一种包容磺酸钙粒子的载荷胶团、中性磺酸盐分子形成的胶束、游离的中性盐分子及中性油的混合物。

烷基苯磺酸盐是由烷基苯磺酸与石灰、二氧化碳进行中和和钙化反应合成的, 其中原料烷基苯中

贡献最大的是碳数在 16 ~ 24 的直链烷基苯, 是影响合成工艺的主要因素。磺酸盐是由亲油的烷基芳基、极性的磺酸基 ($-\text{SO}_3-$) 和亲水基团 (Ca 、 Mg 、 Ba 等) 组成。因此磺酸盐的平均相对分子质量、烷基链分布、芳环上烷基取代方式和钙的形态分布均会影响其在润滑油中的清净性、溶解性和稳定性等使用性能^[1]。高碱值苯磺酸钙胶团结构见图 1。

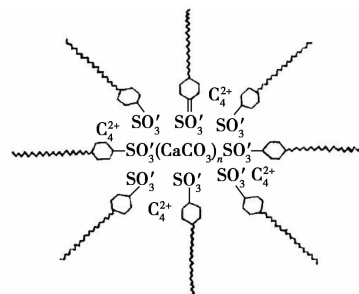


图1 高碱值苯磺酸钙胶团结构

目前已报道的直链烷基苯磺酸的检测方法有气相色谱法^[2]、高效液相色谱法(HPLC)^[3-8]、毛细管电泳法(CE)^[9-12]等。液相色谱法可实现对线性烷基苯磺酸盐同系物的分离,但是由于标准品的限制,不能定性分析。目前,质谱(MS)技术由于可根据分析物的相对分子质量和质量碎片对化合物进行准确的定性鉴别而被广泛应用。有文献报道,利用电喷雾离子化质谱可对 LAS 结构进行定性分析^[13-15]。笔者采用酸化萃取等方法对润滑油清净剂进行纯化提取,并利用液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)仪同时进行定性测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

色谱系统:WATERS 公司 Allianc 2690 分离单元,PDA996 二极管阵列检测器,Masslynx 工作站。质谱系统:Micromass ZMD4000 型质谱仪,离子源为大气压化学电离源(ESI)。离子源温度为 100℃,ESI 加热器温度为 150℃,锥孔电压为 30 V。

甲醇(HPLC 级)、磷酸二氢钠(质量分数为 99%)。

1.2 色谱条件

色谱柱:WATERS Nova-Pak C₁₈, 3.9 mm × 150 mm,粒度为 5 μm,高压匀浆法装填;流动相:甲醇-水与甲醇-35 mmol/L 磷酸二氢钠水溶液,其中 V(甲醇):V(水)=75:25,V(甲醇):V(磷酸二氢钠水溶液)=75:25;检测波长为 UV 254 nm;流速为 0.3 mL/min;灵敏度为 0.05 A. U. F. S。

1.3 实验步骤

1.3.1 烷基苯磺酸盐样品前处理

由于清净剂是有机金属盐,首先将润滑油清净剂进行纯化,分离出其中的稀释油和其他杂质,而后进行酸化,将清净剂从盐转化成相应的酸。

纯化过程:利用静态渗析方式,将润滑油清净剂溶于少量石油醚中并放置于渗析膜中进行静态渗析,除去其中的稀释油后待酸化处理。

酸化反应:称取 2.006 1 g 渗析完润滑油清净剂样品,溶于 25 mL 石油醚溶剂中,缓慢向溶液中加入 15 mL 1:1 的 H₂SO₄ 溶液,将其酸化至 pH ≈ 5,于 91℃ 水浴中加热搅拌 30 min 后静置,待溶液冷至室温,加入 20 mL 乙醚萃取出其中的酸组分。将酸化反应得到的酸组分蒸除溶剂,进行液相色谱-质谱直接进样分析。

1.3.2 烷基苯磺酸的液相色谱-质谱分析

将烷基苯磺酸用流动相配制成一定质量分数的样品后注入到色谱柱中进行分析,并进行二极管阵列检测器及质谱检测器串联检测,根据色谱及质谱数据确定烷基苯磺酸的碳数分布。

2 结果与讨论

2.1 烷基苯磺酸盐样品前处理的条件优化

2.1.1 纯化过程条件优化

渗析过程是一种以浓度差为推动力的膜分离操作,利用膜对溶质的选择透过性实现不同性质溶质的分离。即利用半透膜能透过小分子和离子但不能透过胶体粒子的性质从溶胶中除掉作为杂质的小分子或离子的过程。

渗析时间的长短决定了润滑油清净剂与其中的稀释油分离程度,为了确保二者达到完全分离,利用静态膜渗析方式将润滑油清净剂溶于少量石油醚中,并放置于渗析膜中进行静态渗析,每隔 30 min 换 1 次溶剂,渗析 5 次除去其中的稀释油后进行酸化处理。

2.1.2 无机酸的选择对酸化结果的影响

考察了盐酸溶液和硫酸溶液对金属清净剂酸化结果的影响,结果表明:选取盐酸溶液时,由于盐酸溶液与烷基苯磺酸钙反应生成了 CaCl₂ 和烷基苯磺酸,而烷基苯磺酸是一种两亲物质,他的烷基碳链是强疏水基团,而磺酸基则是强亲水基团,所以 CaCl₂ 在烷基苯磺酸中有一定的溶解度,在萃取过程中乙醚有机相出现浑浊,很难将生成的 CaCl₂ 与烷基苯磺酸完全分离。选取硫酸溶液时由于硫酸溶液与烷基苯磺酸钙反应生成了 CaSO₄,CaSO₄ 溶解度较低使其与烷基苯磺酸能够达到完全分离。

2.2 烷基苯磺酸中各组分分离

由于烷基苯磺酸在极性溶剂中有较好的溶解性,并且在紫外光区有非常强的吸收特性,所以选择反相色谱分离、紫外检测的模式对烷基苯磺酸进行分离和测定。在分离试验中,采用甲醇-磷酸二氢钾溶液进行分离,结果发现,各组分间的分离效果较好,但是分析时间较长,并且后流出组分的峰型变差,不利于定量分析。文献[8-10]中报道了利用反相高效液相色谱法分离直链烷基苯磺酸钠同系物和异构体,采用甲醇-磷酸二氢钾溶剂组成的二元混合溶剂,通过采用适当的洗脱梯度(见表 1),在 WATERS Nova-Pak C₁₈ 反相色谱柱上对烷基苯磺酸样品进行分离,结果见图 2,其中检测器检测波长为

254 nm, 进样体积为 10 μL。从图 2 可以看出, WATERS Nova-Pak C₁₈ 色谱柱对烷基苯磺酸样品中各组分的分离效果比较理想。

表 1 梯度洗脱顺序表

时间/min	0	5	20	25	26	50	60	70
V(甲醇): V(水)	100	95	70	55	10	0	100	100
V(甲醇): V(磷酸 二氢钠水溶液)	0	5	30	45	90	100	0	0

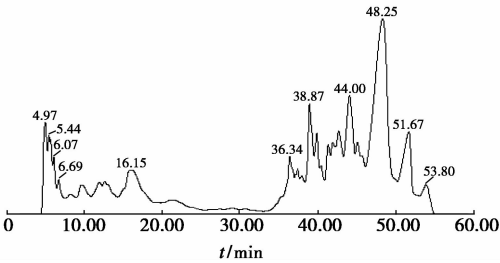


图 2 烷基苯磺酸在 Nov-Pak C₁₈ 色谱柱上的色谱分离结果

2.3 烷基苯磺酸的电喷雾质谱分析

烷基苯磺酸中各组分在质谱检测器上的负离子总离子流图如图 3 所示。从图 3 可以看出, 烷基苯磺酸样品中各组分在质谱检测器上同样有较好的响应信号, 说明在选定的质谱条件下样品中各组分能够被很好地离子化, 从而能够被质谱检测器所检测。

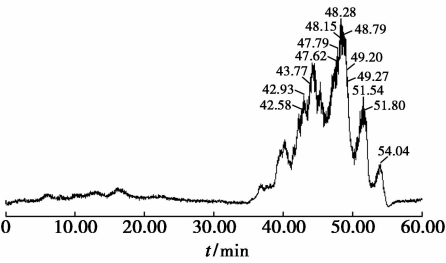


图 3 烷基苯磺酸在 Nov-Pak C₁₈ 色谱柱上的负离子总离子流图

烷基苯磺酸中各组分的负离子质谱如图 4 所

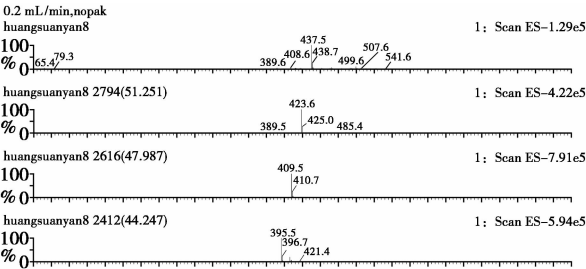


图 4 烷基苯磺酸在 Nov-Pak C₁₈ 色谱柱上的负离子质谱图

示。从图 4 可以看出, 样品中各组分在质谱上得到的负离子 [M -] 分别为 395, 409, 423, 437 等, 且各组分之间质荷比相差 14, 所以各组分之间应该是同系物的关系, 根据不同碳数的烷基苯磺酸的相对分子质量可以推断出上述负离子的取代基链长。

分析图 4, 该剂中烷基磺酸根的质量分布主要在 m/z 437、423、409 范围内, 相应的烷基碳数以 C₂₀、C₁₉、C₁₈、C₁₇ 为主。通过分子离子峰质量计算烷基磺酸烷基碳数为:

$$\begin{aligned} \text{分子离子峰}(m/z) = \\ 157(\text{磺酸分子离子峰}) + 14 * n(\text{烷基碳数}) \end{aligned}$$

3 结论

目前国内外有关清净剂结构分析主要集中在烷基碳数为 C₁₆ 以下的磺酸盐产品, 对于 C₂₀ 左右的润滑油清净剂的碳分布研究较少。利用酸化萃取等方法对烷基苯磺酸钙进行前处理, 提高了其在色谱分析中溶解度。采用 C₁₈ 反相柱为分析柱, 建立烷基苯磺酸的反相高效液相色谱分析方法, 该法对烷基链为 C₁₇ ~ C₂₀ 的烷基苯磺酸钠的同系物能完全分离。

参考文献

[1] 姚文钊, 李建民, 等. 内燃机油添加剂的研究现状及发展趋势 [J]. 润滑油, 2007, 22(3): 1-4.

[2] Lin W C, Chen H C, Ding W H. Determination of pharmaceutical residues in waters by solid-phase extraction and large-volume on-line derivatization with gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Chromatography A, 2005, 1065(2): 279-285.

[3] Santos J L, Aparicio I, Alonso E. A new method for the routine analysis of LAS and PAH in sewage sludge by simultaneous sonication-assisted extraction prior to liquid chromatographic determination [J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 605(1): 102-109.

[4] 肖小华, 刘霞, 蒋生祥. 反相高效液相色谱法分离直链烷基苯磺酸钠同系物和异构体 [J]. 色谱, 2004, 22: 61-64.

[5] 姚元香, 刘霞. 反相液相色谱法分离烷基苯磺酸钠同系物及其异构体 [J]. 分析化学, 2002, 30(3): 380.

[6] 王小淳. 高效液相色谱法直接测定烷基苯磺酸钠的平均相对分子质量 [J]. 化学世界, 2002, 10: 535-536.

[7] Villar M, Callejón M, Jimenez J C, et al. Optimization and validation of a new method for analysis of linear alkylbenzene sulfonates in sewage sludge by liquid chromatography after microwave-assisted extraction [J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 599(1): 92-97.

[8] Guan Z, Huang Y, Wang W. Carboxyl modified multi-walled carbon nanotubes as solid-phase extraction adsorbents combined with high-performance liquid chromatography for analysis of linear alkylbenzene sulfonates [J]. Analytica Chimica Acta, 2008, 627(2): 225-231.

于 500℃ 时,主要的水解产物为 MgOHCl ;当温度高于 550℃ 时,发生水解的主要产物为 MgO ,此时较低温度下生成的 MgOHCl 也将进一步分解为 MgO 。基于此原理,笔者制定了 2 种氯化镁脱水的温度程序,分别如图 1 和图 2 所示,脱水产物分别为氧化镁和碱式氯化镁。进一步考察了真空条件(表压为 -0.1 MPa)和流动氩气保护(约 1 L/min ,微正压)对氯化镁脱水的影响。

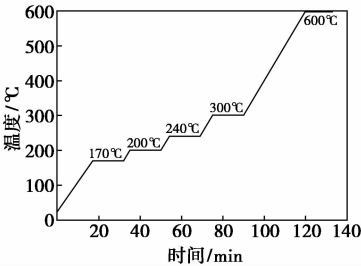


图 1 水解产物为 MgO 时的温度程序 1

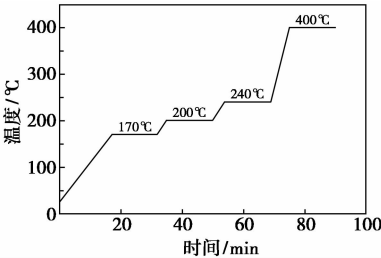


图 2 水解产物为 MgOHCl 时的温度程序 2

精确称取一定量市售无水氯化镁于预先经高温处理的石英坩埚内,放入真空管式电阻炉,控制实验气氛,按一定的温度程序进行脱水,待实验完毕后自然冷却,取样分析。

1. 2. 2 水解产物分析方法

(1)理论计算

理论上,在氯化镁脱水过程中,无论是单纯脱除结晶水和吸附水,还是发生水解生成 HCl ,都会造成质量减少。故该方法需要对氯化镁样品脱水前后的

质量进行精确称量,计算失重量,并假设失重均为水解反应所致,忽略直接脱去的水分影响,由此计算出水解产物的上限值。

(2)沉淀溶解法

利用一定浓度的硝酸对定量脱水样品的醇溶渣进行溶解,用 ICP-MS 测定酸溶液中的镁含量,计算出氧化镁或碱式氯化镁的含量。

(3)酸碱滴定法

利用已知浓度的过量盐酸对定量脱水氯化镁样品进行溶解,对盐酸浓度的变化值进行测定,通过盐酸浓度差值计算氧化镁或碱式氯化镁的含量。

2 结果与讨论

2. 1 理论计算获得的水解产物含量

称取约 10 g 无水氯化镁,按照既定工艺进行脱水处理,对脱水后的样品进行称量和计算,具体结果见表 1。

表 1 氯化镁脱水样品失重数据和计算结果

实验序号	气氛	温度程序	样品量/g	$\Delta m/\text{g}$	失重率/%	水解产物质量/g	水解产物质量分数/%
1	真空	1	10.06	0.32	3.18	m_1 :0.18	<1.79
2	氩气	1	10.17	0.20	1.97	m_1 :0.11	<1.08
3	真空	2	10.45	0.13	1.24	m_2 :0.27	<2.58
4	氩气	2	10.03	0.12	1.20	m_2 :0.25	<2.49

注: Δm 为失重量, m_1 为氧化镁质量, m_2 为碱式氯化镁质量。

实验前,以去离子水和无水乙醇作溶剂,对无水氯化镁进行溶解,均未发现明显沉淀,可以判定原料中没有氧化镁和碱式氯化镁。对实验后的样品采用同样方式溶解,明显发现有沉淀,说明脱水过程中发生了水解。已知工艺 1 和工艺 2 的脱水样品中水解产物分别为氧化镁和碱式氯化镁,所以实验 1 和实验 2 的样品采用去离子水作溶剂进行溶解,出现的

(上接第 167 页)

[9] Eichorn P,Flavier M E,Paje M L,*et al.* Occurrence and fate of linear and branched alkylbenzenesulfonates and their metabolites in surface waters in the Philippines[J]. *Science of the Total Environment*,2001,269:75 – 85.

[10] Ding W,Liu C. Analysis of linearalkylbenzenesulfonates by capillary zone electrophoresiswith large-volume sample stacking[J]. *J Chromatogr A*,2001,929(1/2):143 – 150.

[11] 韦寿莲,郑妍鹏,谢天尧. 高效毛细管电泳电导检测对阴离子表面活性剂分离测定的研究[J]. *分析测试学报*,2004,23(2):31 – 34.

[12] Ding W H,Liu C H. Analysis of linear alkylbenzenesulfonates by capillary zone electrophoresis with large-volume sample stacking [J]. *J Chromatogr A*,2001,929:143 – 150.

[13] 刘兰珍,王瑛,吕强,等. 烷基苯磺酸盐的电喷雾离子化质谱和碰撞活化解离质谱-质谱分析[J]. *分析测试学报*,2001,20(3):65 – 67.

[14] 宗丽平,耿杰,徐艳姝,等. 高效液相色谱与电喷雾质谱联用分析烷基苯磺酸钠[J]. *精细石油化工*,2007,24(3):72 – 74.

[15] 吴丽娜,曹锡忠,丁友超,等. 高效液相色谱-质谱联用法对线性烷基苯磺酸钠同系物的检测[J]. *分析测试学报*,2009,28(10):1198 – 1201. ■