

复合驱用重烷基苯磺酸钠的鉴定 及高分辨质谱分析

刘刚^{1,2,3}, 侯吉瑞¹, 李明远^{1,2,3}, 曾璐明⁴, 郝宏达¹, 吴晨宇¹, 郭福广¹

(1. 中国石油大学提高采收率研究院, 教育部油田开发重点实验室, 北京 102249;
2. 中国石油大学理学院, 北京 102249; 3. 中国石油大学化学工程学院, 重质油国家重点实验室,
北京 102249; 4. 中海油能源发展采油技术服务公司, 天津 300452)

摘要:采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析和高效液相色谱(HPLC)分析相互佐证的方法快速准确地鉴定常用表面活性剂的类型。采用负离子电喷雾-傅里叶变换离子回旋共振高分辨质谱(ESI-FTMS)及傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)分析了驱油用重烷基苯磺酸钠(HABS)的相对分子质量分布及分子结构。结果表明,高分辨质谱分析得到HABS的相对分子质量分布为320~500;其分子通式为 $C_nH_{2n-7}SO_3Na$,碳数分布主要为 $C_{18} \sim C_{24}$,其中 C_{19} 含量最高,其次为 C_{23} 、 C_{18} 和 C_{22} 。HABS红外光谱图在 $1\ 183.54$ 、 $1\ 039.34\ cm^{-1}$ 处有典型特征吸收峰,并且在 $1\ 183.54\ cm^{-1}$ 和 $831.69\ cm^{-1}$ 有较强的吸收,可知HABS主要为1,4-二取代苯环结构。

关键词:重烷基苯磺酸钠;高分辨质谱;红外光谱;高效液相色谱;表面活性剂

中图分类号:TE357

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)07-0167-04

Identification and high resolution mass spectrometry analysis of heavy alkyl benzene sulfonate for alkali/polymer/surfactant (ASP) flooding

LIU Gang^{1,2,3}, HOU Ji-rui¹, LI Ming-yuan^{1,2,3}, ZENG Lu-ming⁴, HAO Hong-da¹,
WU Chen-yu¹, GUO Fu-guang¹

(1. Enhanced Oil Recovery Research Institution, China University of Petroleum, Oilfield Development Key Laboratory of Ministry of Education, Beijing 102249, China; 2. College of Science, China University of Petroleum, Beijing 102249, China; 3. College of Chemical Engineering, State Key Lab Heavy Oil Processing, Beijing 102249, China; 4. CNOOC Energy Development Oil Production Technology Services Company, Tianjin 300452, China)

Abstract: Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and high performance liquid chromatography (HPLC) are applied to quickly identify and analyze the type of the surfactants. The molecular weight distribution and molecular structure of heavy alkyl benzene sulfonate (HABS) are determined by negative ion electro spray-Fourier transform ion cyclotron resonance high resolution mass spectrometry (FT-ICR-MS) and FT-IR. Mass spectrometry analysis shows that the molecular weight distribution of HABS is 320–500 and its general molecular formula is $C_nH_{2n-7}SO_3Na$. The carbon number distribution is $C_{18} - C_{24}$. Among $C_{18} - C_{24}$, C_{19} has the highest abundance, which is followed by C_{23} , C_{18} and C_{22} . In the infrared spectra, characteristic absorption peaks in $1\ 183.54\ cm^{-1}$ and $1\ 039.34\ cm^{-1}$ are typical absorption peaks for the alkyl benzene sulfonate. And absorption peaks in $1\ 183.54\ cm^{-1}$ and $831.69\ cm^{-1}$ show that HABS mainly consists of 1,4-substituted alkyl benzene sulfonate.

Key words: heavy alkyl benzene sulfonate (HABS); high resolution mass spectrometry; infrared spectroscopy (IR); high performance liquid chromatography (HPLC); surfactant

三元复合驱是国内三次采油提高石油采收率的重要方法^[1]。三元复合体系主要由聚合物、碱、表面活性剂组成。其中,表面活性剂能降低油水界面张力,大幅度提高驱油效率^[2-3],在复合驱中起着至关重要的作用。目前常用的表面活性剂主要为阴离子型、非离子型、两性表面活性剂以及复配表面活性剂^[4]。在复合驱的研究中,有时需要对复合体系中复配表面活性剂的类型进行判断,常用的鉴别方法主要有酸性亚甲基蓝试验、Burger反应、溴酚蓝试

验^[5]等。但是这些化学鉴定方法操作繁琐,而且容易受到其他组分的干扰,而红外光谱法(IR)鉴定表面活性剂具有快速方便,辨认准确,需要样品量少等优点^[6]。笔者采用红外光谱(FT-IR)分析和高效液相色谱(HPLC)分析相互佐证的方法对表面活性剂的种类进行了鉴定分析,利于表面活性剂的鉴定和分子结构快速准确认定。

大庆油田复合驱所用表面活性剂主要为重烷基苯磺酸钠(HABS)^[7]。生产重烷基苯磺酸钠(HABS)

收稿日期:2014-04-09

基金项目:国家自然科学基金项目“ASP复合驱油藏油水界面张力变化规律及残余油启动机制研究”(51174216);国家示范工程“大庆长垣特高含水油田提高采收率示范工程”(2011ZX05052)

作者简介:刘刚(1986-),男,博士生,研究方向为提高石油采收率与采油化学,liugang03031816@163.com。

所用原料重烷基苯(HAB)是生产洗涤剂原料十二烷基苯得到的副产物,组成较为复杂,而不同厂家原料及生产工艺的差异又加剧了这种复杂性^[8-11]。

由于HABS的热解温度较高,不能采用气相色谱-质谱联用直接分析,需要对其进行转化方可分析^[12],但是转化过程复杂,且容易引入新的误差。而传统的质谱法研究采用电子轰击质谱分析^[13-16],产生太多的碎片正离子^[17],不能进行精确地分析。负离子电喷雾-傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR-MS)无需将离子分离,可在同一时刻内同时检测不同离子的质荷比及相对丰度^[18],因而可以获得更高的检测灵敏度。由于FT-ICR-MS具有超高分辨能力,因此常被用来分析石油中复杂的酸性化合物^[19-21],显示出其高分辨能力的优越性能,笔者采用FT-ICR-MS分析了HABS的分子组成,结合红外光谱结果,分析得到精确的分子组成及结构信息。

1 实验部分

1.1 实验材料

十二烷基苯磺酸钠(LAS),分析纯,北京化学试剂公司生产;重烷基苯磺酸钠(HABS),大庆东昊化工厂生产;市售复配表面活性剂GK03、GK-969;甲醇,高效液相色谱淋洗剂,国药集团化学试剂公司生产;蒸馏水。

1.2 实验仪器及方法

1.2.1 紫外吸收波长分析(UV)

采用Unico UV-2100紫外分光光度计,波长扫描范围为200~1 000 nm。

1.2.2 高效液相色谱分析(HPLC)

Dionex GP50 Gradient Pump; Dionex LC30 Oven; Rainin Dynamax UV Detector; 色谱柱: Waters ODS C18 46 mm × 150 mm, 5 μm; 流动相: V(甲醇)/V(水) = 90/10; 流量为0.5 mL/min; 吸收波长为226 nm。

1.2.3 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析

红外光谱分析采用美国MAGNA-IR 560 E. S. P., 扫描范围: 4 000 ~ 400 cm⁻¹; 分辨率: 0.35 cm⁻¹; 信噪比: 30 000:1。KBr样品台。

1.2.4 FT-ICR-MS高分辨质谱分析

高分辨质谱分析采用Bruker公司生产的Apex IV型FTMS, 磁场强度为7.0 T; 负离子模式, 极化电压为-4 500 V, 进样速度为150 μL/h, 采样频率为1 s, 质量范围200~1 000 u, 谱图叠加128次以提高信噪比^[19-21]。

2 实验结果及讨论

2.1 重烷基苯磺酸钠的快速鉴定

为了建立重烷基苯磺酸钠表面活性剂的快速鉴定分析方法, 实验选取了2种复配表面活性剂, 对其进行了红外谱图分析和高效液相色谱分析, 对其所含表面活性剂的类型进行了分析鉴定。

根据常见表面活性剂的红外特征谱带(如表1所示)可知, 重烷基苯磺酸钠的红外光谱图在1 183.54 cm⁻¹和1 039.34 cm⁻¹处有很强的吸收, 为典型的磺酸盐R-SO₃M的特征吸收频率; 谱图在1 010.29 cm⁻¹及831.69 cm⁻¹处有较强的吸收, 此为苯环的C-H键弯曲振动特征吸收频率。这些特征谱带可以作为判断重烷基苯磺酸钠存在与否的重要依据。

表1 常见表面活性剂的红外特征吸收谱带

表面活性剂类型	特征基团	特征谱带/ cm ⁻¹	最强谱带/ cm ⁻¹	
烷基硫酸盐 (R-O·SO ₃ M)	νS=O ^①	1270~1220		
		1100~1070	1230【强】	
		840~830		
烷基苯磺酸盐 (R-Ar-SO ₃ M)	苯核中	νS-O	1250~1150	
		δS-O	690; 673	
		νC-H	3100~3000	1200, 宽【极强】
		νC=C	1600; 1500	1050【强】
脂肪醇聚氧乙烯醚	νC-H	δC-H	1010; 833	
		νC-O-C	1110	
		νC-H	3333	1110, 宽【强】
烷基酚聚氧乙烯醚	νC-H	νC-H	2899; 2857	
		νC-O-C	1110	
		νC=C(苯环)	1600; 1500	1110, 宽【强】
脂肪酸聚氧乙烯酯	POE中醚键	νC-O	1177	
		νC=O	1740	1740【强】
			1110	1110, 宽【强】

注: ①ν指伸缩振动, δ指弯曲振动。

为了确定高效液相色谱分析(HPLC)所用的紫外检测吸收波长, 对质量浓度为3 g/L的十二烷基苯磺酸钠(LAS)和重烷基苯磺酸钠(HABS)进行了紫外吸收波长扫描(200~400 nm)。实验结果发现, LAS在226 nm附近有1个最大的吸收波峰, HABS在226 nm附近也有很大的紫外吸收值, 实验选用226 nm作为HPLC的紫外检测波长, 得到了质

量浓度为 3 g/L 的 LAS、HABS 和样品 GK-03 的液相色谱图,如图 1 所示。

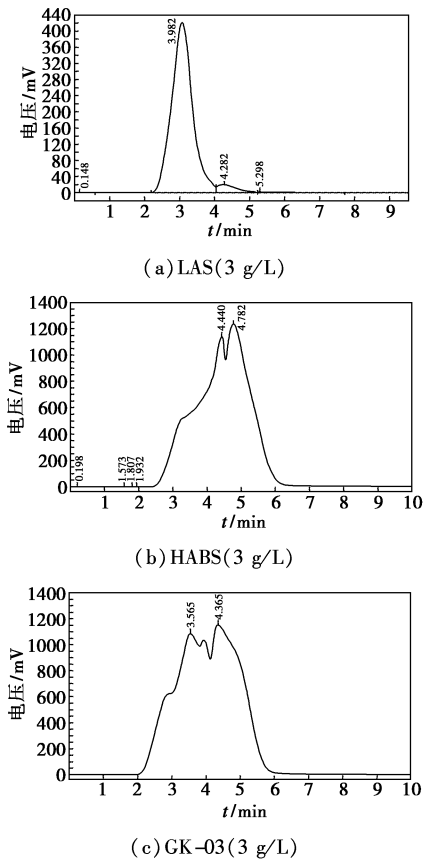


图 1 表面活性剂的液相色谱图

对表面活性剂 GK-03 和 GK-969 的红外谱图和液相色谱图综合分析可得:GK-03 在 $1\ 184.82\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 046.60\ \text{cm}^{-1}$ 处有强的特征吸收,含有烷基苯磺酸盐;GK-03 在 $1\ 230\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 110\ \text{cm}^{-1}$ 处无特征吸收,不含有烷基硫酸盐和聚环氧乙烷加成物类表面活性剂。表面活性剂 GK-03 的液相色谱图(图 1(c))显示,其在 225 nm 下的紫外吸收响应值及保留时间与重烷基苯磺酸钠(图 1(b))的基本一致,进一步证实了其为重烷基苯磺酸钠。

GK-969 在 $1\ 109.22\ \text{cm}^{-1}$ 处有极强的特征吸收,其为聚环氧乙烷加成物类表面活性剂,GK-969 在 $1\ 740\ \text{cm}^{-1}$ 处无吸收,不是脂肪酸聚氧乙烯酯。液相色谱实验中 GK-969 在 226 nm 下无紫外吸收峰,表明其不含有烷基苯磺酸盐和烷基酚聚氧乙烯醚,GK-969 在 $3\ 345.71$ 、 $2\ 926.96$ 、 $2\ 871.04\ \text{cm}^{-1}$ 处有较强吸收,推测其为脂肪醇聚氧乙烯醚。

综合以上分析,根据表活剂的红外谱图和高效液相色谱谱图相互佐证,可以快速判断表活剂的成分组成及其类型。

2.2 重烷基苯磺酸钠的组成结构分析

由于重烷基苯磺酸钠生产原料的复杂组成导致了其组成成分的复杂性。在分析重烷基苯磺酸钠的组成及结构时,首先通过高分辨质谱分析,得到其相对分子质量分布,进而依据其精确相对分子质量得到其分子式。再根据质谱分析给出的等价双键数和杂原子类型以及红外谱图给出的特征吸收峰等分子结构信息,综合得出重烷基苯磺酸钠的分子组成及结构。

重烷基苯磺酸钠的 ESI-FTMS 质谱图如图 2 所示;重烷基苯磺酸钠的杂原子分布图如图 3 所示;同时质谱图进行数据分析处理,得到了质谱点状分布图,如图 4 所示。

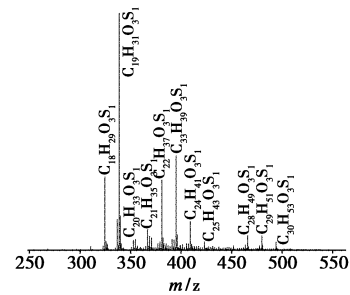


图 2 重烷基苯磺酸钠质谱图

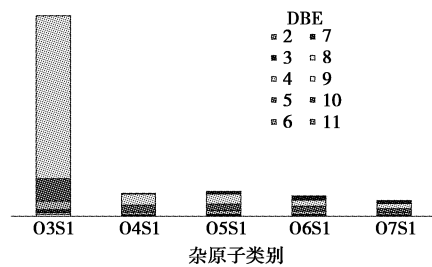


图 3 重烷基苯磺酸钠的杂原子分布图 (DBE 为等效双键)

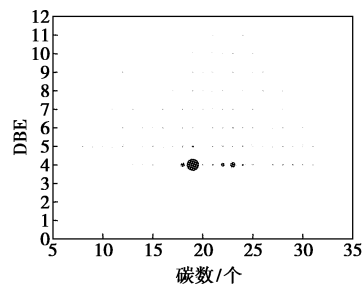


图 4 重烷基苯磺酸钠质谱点状分布图

由图 2 可以看出,质谱图峰型独立并较完整,可以判断出所得到的峰都是特征的重烷基苯磺酸钠分子离子峰。分子离子峰所对应的质荷比(m/z)就是物质的相对分子质量^[17],由此可知,HABS 的相对分子质量分布在 320 ~ 500 质量范围内,主要集中在

320~430,根据质谱图精确质量可以确定每个质谱峰对应的化合物的分子式。由此可知,重烷基苯磺酸钠的主要组成的分子式通式为 $C_nH_{2n-7}SO_3Na$ 。

由图3可以看出,以分子中包含杂原子的种类和数量表示化合物类型,重烷基苯磺酸钠中已鉴定出 O3S1、O4S1、O5S1、O6S1、O7S1 多种分子类型,其中 O3S1 类化合物比例大大高于其他类型化合物,而 O3S1 类化合物中又以等效双键(DBE)为4的比例占绝对优势。这说明其分子结构中以饱和烷基碳链为其主要组成构成。

由图4可以看出,图中点状图形面积的大小代表该物质的相对丰度^[17],等效双键(DBE)分布中心为4,DBE为4的点面积较大且排列密集,DBE>4的点状面积随DBE的增大而急剧减小。DBE为4时,碳数从12到32连续分布,即烷基碳链R从 C_6 到 C_{26} 均有分布;碳数分布中心为 $C_{18} \sim C_{24}$,且以碳数 C_{19} 的点状面积为最大,其次依次为 C_{23} 、 C_{18} 、 C_{22} 、 C_{24} 。因此,重烷基苯磺酸钠的主要组成分子式按质量分数从大到小依次为 $C_{19}H_{31}SO_3Na$ 、 $C_{23}H_{39}SO_3Na$ 、 $C_{18}H_{29}SO_3Na$ 、 $C_{22}H_{37}SO_3Na$ 、 $C_{24}H_{41}SO_3Na$,其中以 $C_{19}H_{31}SO_3Na$ 为其最主要的组成成分。

重烷基苯磺酸钠的红外光谱图在 $1\ 183.54\ cm^{-1}$ 和 $831.69\ cm^{-1}$ 处有较强的吸收,为苯环的1,4-二取代特征吸收频率,综合质谱和红外谱图的分析可知,重烷基苯磺酸钠主要为1,4-二取代分子结构,其分子结构式为 $R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$,其中R碳链长度主要为 $C_{12} \sim C_{18}$;并且所分析的重烷基苯磺酸钠的主要组成的分子结构式为 $C_{13}H_{27}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$ 。

3 结论

(1)建立了红外谱图和高效液相色谱相结合的分析方法,能快速准确地鉴定出复配表面活性剂中重烷基苯磺酸钠的存在,并能对所含其他表面活性剂的类型进行判定。

(2)综合傅里叶变换离子回旋共振质谱和红外光谱的分析结果可知,所分析的重烷基苯磺酸钠的相对分子质量分布为320~500,其主要组成分子式依次为 $C_{19}H_{31}SO_3Na$ 、 $C_{23}H_{39}SO_3Na$ 、 $C_{18}H_{29}SO_3Na$ 、 $C_{22}H_{37}SO_3Na$ 、 $C_{24}H_{41}SO_3Na$;重烷基苯磺酸钠的分子结构主要为1,4-二取代。重烷基苯磺酸钠的同系物组成分布及分子结构分析对其产品质量监控和其在复合驱中的性能分析提供了参考依据。

致谢:感谢重质油国家重点实验室的王丽涛女士在高分辨质谱分析实验中的帮助。

参考文献

- [1] Chang H L, Zhang Z Q, Wang Q M, *et al.* Advances in polymer flooding and alkaline/surfactant/polymer processes as developed and applied in the People's Republic of China[J]. Journal of Petroleum Technology, 2006, 58(2): 84-89.
- [2] Arihara N, Yoneyama T, Akita Y, *et al.* Oil recovery mechanisms of alkali-surfactant-polymer flooding[C]. SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition, Jakarta; SPE, 1999.
- [3] Shen P, Wang J, Yuan S, *et al.* Study of enhanced-oil-recovery mechanism of alkali/surfactant/polymer flooding in porous media from experiments[J]. SPE Journal, 2009, 14(02): 237-244.
- [4] 仇莉,吴芳,张弛,等.驱油用表面活性剂的发展及界面张力研究[J].西安石油大学学报:自然科学版,2010,25(06):59-65.
- [5] 北原文雄.表面活性剂分析和试验法[M].毛培坤译.北京:轻工业出版社,1988:139-168.
- [6] 何文绚,卢先勇,施晶晶. SPE与红外光谱相结合鉴定复配表面活性剂[J].精细化工,2008,25(11):1058-1060.
- [7] 韩冬,沈平平.表面活性剂驱油原理及应用[M].北京:石油工业出版社,2001:26.
- [8] 张天林,崔正刚,邹文华,等.重烷基苯磺酸盐的合成[J].日用化学工业,2000,(03):56-58.
- [9] 叶志刚,崔正刚,占昌朝,等.重烷基苯磺酸盐组分分析[J].广东化工,2008,35(11):17-22.
- [10] 宗丽平,杨勇,伍晓林.利用质谱分析驱油用重烷基苯磺酸盐原料结构[J].分析测试学报,2005,24(s):406-408.
- [11] 朱友益,沈平平,曲景奎,等.三次采油用烷基苯磺酸盐结构与性能的关系研究[J].石油勘探与开发,2004,31(s):9-12.
- [12] 何沁桂,姚晨之,严方.微波脱磺-气相色谱法测定直链烷基苯磺酸钠的平均相对分子质量[J].理化检验(化学分册),2009,45(02):199-200.
- [13] 王惠敬,王佩维,关景才.高效液相色谱法和质谱法分析重烷基苯磺酸钠的族组成[J].日用化学工业,2008,38(5):336-340.
- [14] 李凌波,郭宏山,周艳红,等.炼油厂含盐废水中环烷酸的鉴定与分析[J].石油化工,2012,41(11):1322-1326.
- [15] 王旭生,祝仰文,刘霞,等.电喷雾质谱法分析三次采油用石油磺酸盐[J].分析测试技术与仪器,2010,16(02):83-88.
- [16] 宗丽平,刘庆梅,李凌云.直接进样电喷雾质谱分析烷基苯磺酸盐[J].分析测试技术与仪器,2004,10(03):183-186.
- [17] 胡科,彭勃,林梅钦,等.苏丹高酸值原油环烷酸分离及结构分析[J].石油化工高等学校学报,2011,24(4):1-5.
- [18] 史权,赵锁奇,徐春明,等.傅里叶变换离子回旋共振质谱仪在石油组成分析中的应用[J].质谱学报,2008,29(6):367-378.
- [19] 史权,侯读杰,陆小泉,等.负离子电喷雾-傅里叶变换离子回旋共振质谱分析辽河原油中的环烷酸[J].分析测试学报,2007,26(s):317-320.
- [20] 陆小泉,史权,赵锁奇,等.碱液萃取前后原油中酸性化合物组成的高分辨质谱分析[J].分析化学,2008,36(5):614-618.
- [21] 史权,董智勇,张亚和,等.石油组分高分辨质谱的数据处理[J].分析测试学报,2008,27(s):246-248. ■