

气相色谱-质谱法测定石油中 十二种卤代烃示踪剂

闫峻,冯硕,李博文,徐静,王志龙,崔建勇

(核工业北京地质研究院,北京 100029)

摘要:采用气相色谱-质谱法(GC/MS)在选择离子监测(SIM)模式下,以对氟溴苯、溴苯、溴代环己烷、对二氯苯、间二氯苯、邻二氯苯、对溴氯苯、1,3,5-三氯苯、1,2,4-三氯苯、对二溴苯、1,2,3-三氯苯和溴代十二烷为研究对象,建立了12种卤代烃石油示踪剂的快速分析方法。采用HP-5色谱柱(phenyl methyl siloxane, 60 m×320 μm×0.25 μm)分离,载气(N₂)流速1.0 mL/min。升温程序:初始温度90℃,保持2 min,以5℃/min升温至100℃,保持2 min,以10℃/min升温至200℃,保持5 min。进样口温度300℃,进样量2 μL,离子源温度260℃,辅助加热温度280℃,选择离子监测(SIM)模式定量分析。结果表明,12种卤代烃示踪剂在10~10 000 μg/L浓度范围内的线性关系良好,最低检出限可达10~4 μg/L,准确度和加标回收率均符合要求。该方法样品前处理简单、快速、灵敏,可为石油开发过程中有机物示踪剂检测提供技术参考。

关键词:石油示踪剂;卤代烃;气相色谱-质谱法(GC/MS);选择离子监测

中图分类号:O657.63

文献标志码:A

文章编号:1004-2997(2020)04-0379-07

doi:10.7538/zpxb.2019.0083

Determination of Twelve Halogenated Hydrocarbon Organic Tracers in Petroleum by GC/MS

YAN Jun, FENG Shuo, LI Bo-wen, XU Jing, WANG Zhi-long, CUI Jian-yong

(Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China)

Abstract: Halogenated hydrocarbon organic tracer is a kind of chemical tracer, which has the characteristics of less adsorption on the bottom surface and easy to be detected. In this research, gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) was applied to analyse *p*-fluorobromobenzene, bromobenzene, bromocyclohexane, *p*-dichlorobenzene, *m*-dichlorobenzene, *o*-dichlorobenzene, *p*-bromochlorobenzene, 1,3,5-trichlorobenzene, 1,2,4-trichlorobenzene, *p*-dibromobenzene, 1,2,3-trichlorobenzene and bromododecane as twelve halogenated hydrocarbon organic petroleum tracer. The separation was performed on a Kromasil HP-5 column (phenyl methyl siloxane, 60 m×320 μm×

收稿日期:2019-07-02;修回日期:2019-10-26

作者简介:闫峻(1982—),男(汉族),吉林通化人,高级工程师,从事有机化合物定性定量分析研究。

E-mail: cnncyanjun@163.com

0.25 μm). The carrier gas (N_2) was at a flow rate of 1.0 mL/min. Quantitative analysis of halogenated hydrocarbon organic petroleum tracer was carried out by electron ionization (EI) source and selective ion monitoring (SIM) mode, the sample inject volume was 2 μL , the ion source temperature was 260 $^{\circ}\text{C}$ and the auxiliary heating temperature was 280 $^{\circ}\text{C}$. The results showed that twelve halogenated hydrocarbon organic petroleum tracer had good linear relationship in the range of 10-10 000 $\mu\text{g/L}$, the limit detection was 10-4 $\mu\text{g/L}$, and the standard addition recovery rate was less than 3%. This method has good precision, sensitive, simple and rapid pretreatment, which is suitable for determine the content of petroleum tracer, also can provide a technical way for petroleum tracer detection in the process of petroleum development.

Key words: petroleum tracer; halogenated hydrocarbons; gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS); selective ion monitoring (SIM)

示踪剂是指能随流体流动并指示流体的存在及运动方向和运动速度的化学药剂^[1]。示踪剂应满足以下要求:极易溶于基体流体、在基体中含量极低、物理及化学性质稳定、不与基体和基体中的其他物质发生物理和化学反应、容易被分析仪器检测且成本较低^[2]。目前,示踪技术在水文地质行业已经得到广泛应用,并且逐渐应用于海洋监测、油田开发等地矿延伸领域^[3-5]。

石油示踪技术可获取油藏和油井信息,可以指示油田储层非均质的特点,还可以分析判定地层参数的分布规律^[6-7]。石油示踪剂对油田的开发、检测剩余油的分布具有极其重要的作用。目前,常用的石油示踪剂包括化学示踪剂、放射性同位素示踪剂、稳定同位素示踪剂和微量物质示踪剂等^[8]。卤代烃系列有机物示踪剂属于一种化学示踪剂,具有在底层表面吸附量少、易被检出等特点^[9]。

目前,对卤代烃的检测多局限于气相色谱法。本课题组经过近两年的实践研究,已经初步建立了石油中 10 种卤代烃(1,2,3-三氯苯、邻二氯苯、间二氯苯、对二氯苯、对氟溴苯、对溴氯苯、对二溴苯、溴苯、溴代环己烷、溴代十二烷)的测定方法。将含有示踪剂的石油样品经中性氧化铝柱过滤后,采用气相色谱法进行定量分析,但该方法具有一定的局限性,如用中性氧化铝柱过滤的过程中容易造成部分低含量示踪剂的损失,从而影响检测结果,且气相色谱法无法对各卤代烃示踪剂进行定性,对于多成分分析需要逐一采

用单个标准物质对各个色谱峰的归属进行判定。气相色谱-质谱联用技术可同时实现成分分离和结构鉴定,具有定性、定量分析功能^[10],采用选择离子监测模式还可以对目标物的特征离子峰进行监控,有效降低方法的检出限^[11]。

基于此,本研究拟采用气相色谱-质谱法,建立 1,2,3-三氯苯、1,2,4-三氯苯、1,3,5-三氯苯、邻二氯苯、间二氯苯、对二氯苯、对氟溴苯、对溴氯苯、对二溴苯、溴苯、溴代环己烷、溴代十二烷共 12 种卤代烃石油示踪剂的快速检测方法,以期为油田开发示踪提供快捷、准确的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器与装置

CLARUS-600T 型气相色谱-质谱联用仪:美国 Perkin Elmer 公司产品。

1.2 材料与试剂

1,2,3-三氯苯标准物质(编号 GBW(E) 083353,标准值为(103 $\pm$ 4) mg/L)、1,2,4-三氯苯标准物质(编号 GBW(E) 083354,标准值为(101 $\pm$ 4) mg/L)、邻二氯苯标准物质(编号 GBW(E) 083350,标准值为(100 $\pm$ 3) mg/L)、间二氯苯标准物质(编号 GBW(E) 083351,标准值为(96.4 $\pm$ 3) mg/L)、对二氯苯标准物质(编号 GBW(E) 083352,标准值为(101 $\pm$ 3) mg/L):由中国计量科学研究院提供;溴苯、对溴氯苯、对氟溴苯:上海安谱实验室科技股份有限公司产品;1,3,5-三氯苯、对二溴苯、溴代环

己烷、溴代十二烷、正己烷:阿拉丁试剂(上海)有限公司产品;实验用水:去离子水,实验室自制,符合 GB/T 6682—2008 的要求;石油样品:东北地区某地原油样品。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液的配制 精密称取 0.010 g 1,3,5-三氯苯、对二溴苯、溴苯、溴代环己烷、溴代十二烷,置于 100 mL 容量瓶中,加入正己烷定容至刻度,配制成 100 mg/L 1,3,5-三氯苯、对二溴苯、溴苯、溴代环己烷、溴代十二烷混合标准中间溶液。取 1 mL 1,3,5-三氯苯、对二溴苯、溴苯、溴代环己烷、溴代十二烷混合标准中间溶液,1 mL 1,2,3-三氯苯、1,2,4-三氯苯、邻二氯苯、间二氯苯、对二氯苯标准溶液,50 μL 对氟溴苯、对溴氯苯标准溶液(标准值均为 2 000 mg/L),置于 10 mL 容量瓶中,加入正己烷定容至刻度,配制成 10 mg/L 的 12 种卤代烃示踪剂混合标准溶液。将卤代烃示踪剂混合标准溶液逐级稀释,配制成 10、20、50、100、200、500、1 000、2 000、5 000 和 10 000 μg/L 的 12 种卤代烃示踪剂标准系列溶液。

1.3.2 样品溶液的配制 取 0.100 g 石油样品,置于 10 mL 容量瓶中,加入正己烷定容至刻度,得到石油样品中间溶液。取 1 mL 石油样品中间溶液,置于 10 mL 容量瓶中,加入正己烷定容至刻度,过 0.22 μm 滤膜,滤液即为石油样品溶液。

1.3.3 实验条件 色谱柱:Agilent HP-5 柱(phenyl methyl siloxane, 60 m×320 μm×0.25 μm);载气(N₂)流速 1.0 mL/min;分流比 20:1;升温程序:初始温度 90 ℃,保持 2 min,以 5 ℃/min 升温至 100 ℃,保持 2 min,以 10 ℃/min 升温至 200 ℃,保持 5 min;进样口温度 300 ℃;进样量 2 μL;电子轰击离子源(EI);离子源温度 260 ℃;辅助加热温度 280 ℃;选择离子监测(SIM)模式定量分析。

2 结果与讨论

2.1 12 种石油示踪剂的定性鉴别

标准样品溶液经 GC/MS 分析后,结合 NIST 数据库,对 12 种示踪剂的保留时间和结构归属进行了确认。同时,通过查阅文献^[12]并结合经验分析,对 12 种示踪剂的特征定量离子

和辅助离子进行选择。其信息列于表 1。

表 1 12 种卤代烃示踪剂的定量离子和辅助离子
Table 1 Quantitative and auxiliary ions of twelve halogenated hydrocarbon tracers

序号 No.	示踪剂名称 Tracer	定量离子 Quantitative ion (<i>m/z</i>)	辅助离子 Auxiliary ion (<i>m/z</i>)
1	对氟溴苯	95	174,176
2	溴苯	156	77,158
3	溴代环己烷	83	55
4	间二氯苯	146	111,148
5	对二氯苯	146	111,148
6	邻二氯苯	146	111,148
7	对溴氯苯	192	190,111
8	1,3,5-三氯苯	180	182,145
9	1,2,4-三氯苯	180	—
10	对二溴苯	234	182,145
11	1,2,3-三氯苯	180	236,155
12	溴代十二烷	57	182,145

取 1 000 μg/L 的 12 种卤代烃示踪剂标准溶液和石油样品溶液,按照 1.3.3 节方法进行 GC/MS 分析,得到卤代烃混合标准溶液和石油样品溶液的总离子流图,示于图 1。可见,12 种示踪剂可被较好分离。

2.2 石油示踪剂的线性关系考察

将 1.3.1 节配制的混合标准系列溶液分别按照 1.3.3 节方法分析,得到不同浓度下各示踪剂的峰面积。以标准溶液的浓度为横坐标,对应的峰面积为纵坐标,进行线性回归,得到 12 种示踪剂的标准工作曲线,列于表 2。

2.3 检出限测定

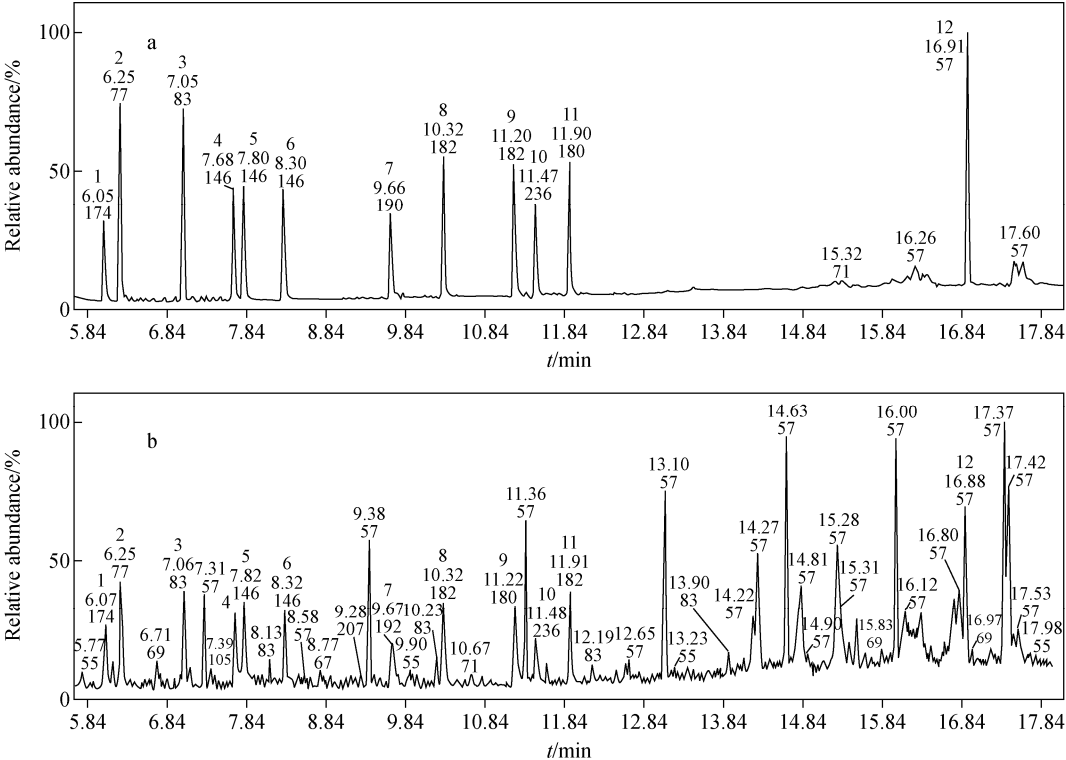
将 10 μg/L 石油示踪剂标准溶液进行稀释,分别得到 8、5、2、1 μg/L 石油示踪剂标准溶液,通过 GC/MS 进行分析,以信噪比小于 3 确定检出限^[22],其结果列于表 3。可知,溴苯、对二溴苯和 1,2,3-三氯苯的检出限最低,为 4 μg/L;对氟溴苯的检出限最高,为 10 μg/L。

2.4 准确度考察

精密称取 0.010 g 5 份未加入示踪剂的石油样品,分别置于 5 mL 容量瓶中,用 5 000、1 000、500、100、50 μg/L 的 12 种示踪剂混合

标准溶液定容至刻度,得到浓度为 5 000、1 000、500、100 $\mu\text{g/L}$ 的石油样品溶液。将不同浓度的石油样品溶液按照 1.3.3 节方法分

析,采用标准工作曲线进行计算,得到不同浓度石油样品溶液的浓度,列于表 4。可知,该方法对 12 种石油示踪剂测量结果的准确度较好。



注:1. 对氟溴苯;2. 溴苯;3. 溴代环己烷;4. 对二氯苯;5. 间二氯苯;6. 邻二氯苯;7. 对溴氯苯;
8. 1,3,5-三氯苯;9. 1,2,4-三氯苯;10. 对二溴苯;11. 1,2,3-三氯苯;12. 溴代十二烷

图 1 卤代烃标准样品(a)和石油样品(b)的 GC/MS 总离子流图

Fig. 1 GC/MS chromatograms of reference materials (a) and petroleum samples (b)

表 2 12 种石油示踪剂的线性方程,线性范围和相关系数

Table 2 Linear equations, linear ranges and correlation coefficients of twelve Petroleum tracers

序号 No.	示踪剂 Tracer	线性方程 Linear equations	线性范围 Linear ranges/($\mu\text{g/L}$)	相关系数 Correlation coefficients (r)
1	对氟溴苯	$y=506.19x-18310$	10~10 000	0.9999
2	溴苯	$y=1241.5x-63046$	10~10 000	0.9999
3	溴代环己烷	$y=983.11x+25431$	10~10 000	0.9998
4	间二氯苯	$y=679.01x-55088$	10~10 000	0.9996
5	对二氯苯	$y=691.83x-35939$	10~10 000	0.9998
6	邻二氯苯	$y=691.98x-57329$	10~10 000	0.9993
7	对溴氯苯	$y=505.74x-30435$	10~10 000	0.9991
8	1,3,5-三氯苯	$y=831.32x-5268.8$	10~10 000	0.9995
9	1,2,4-三氯苯	$y=910.65x+21018$	10~10 000	0.9999
10	对二溴苯	$y=609.61x+17248$	10~10 000	0.9999
11	1,2,3-三氯苯	$y=746.96x+3389$	10~10 000	0.9997
12	溴代十二烷	$y=1235.5x+21161$	10~10 000	0.9996

表 3 石油示踪剂的检出限

Table 3 Detection limits of petroleum tracers

示踪剂 Tracer	检出限 Detection limit/($\mu\text{g/L}$)	示踪剂 Tracer	检出限 Detection limit/($\mu\text{g/L}$)
对氟溴苯	10.0	对溴氯苯	6.0
溴苯	4.0	1,3,5-三氯苯	6.0
溴代环己烷	8.0	1,2,4-三氯苯	6.0
间二氯苯	8.0	对二溴苯	4.0
对二氯苯	8.0	1,2,3-三氯苯	4.0

表 4 石油样品准确度测量结果

Table 4 Accuracy measurement of petroleum samples

示踪剂 Tracer	峰面积 Peak area				含量测量值 Content measurement/($\mu\text{g/L}$)			
	5000 $\mu\text{g/L}$	1000 $\mu\text{g/L}$	500 $\mu\text{g/L}$	100 $\mu\text{g/L}$	5000 $\mu\text{g/L}$	1000 $\mu\text{g/L}$	500 $\mu\text{g/L}$	100 $\mu\text{g/L}$
对氟溴苯	2477837	494145	248573	29842	4931	1012.38	527.24	95.13
溴苯	5947583	1283422	582347	57388	4841	1084.55	519.85	97.01
溴代环己烷	4856758	1101578	529485	124777	4914	1094.64	512.71	101.05
间二氯苯	3289076	679056	278796	16743	4925	1081.20	491.72	105.79
对二氯苯	3476798	674560	318790	44561	5079	1028.43	514.19	117.80
邻二氯苯	3386549	599047	308218	14858	4977	948.55	528.26	104.32
对溴氯苯	2576854	501511	217832	22951	5155	1051.82	490.90	105.56
1,3,5-三氯苯	4179453	876954	431986	89456	5034	1061.23	525.98	113.95
1,2,4-三氯苯	4557675	919865	424761	80485	5028	1033.20	489.52	111.46
对二溴苯	3100981	382291	319547	84412	5059	598.81	495.89	110.18
1,2,3-三氯苯	3797435	734567	371692	77345	5079	978.87	493.07	99.01
溴代十二烷	6287954	1289576	629824	154820	5072	1026.64	492.65	108.18

2.5 加标回收率的测定

精密称取 0.010 g 未加入示踪剂的石油样品,置于 10 mL 容量瓶中,加入 1 000 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液定容至刻度,取 5 mL 该石油样品标准溶液,置于 10 mL 容量瓶中,则该样品中含有各 5 μg 12 种石油示踪剂,再加入 5 000 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液定容至刻度(加标质量为 25 μg),计算加标回收率,结果列于表 5。可知,12 种石油示踪剂的回收率在 95.6%~107.6%之间,表明该方法的加标回收率良好。

3 结论

本研究建立了气相色谱-质谱法用于卤代

烃石油示踪剂的定量分析。与常用的气相色谱法相比,气相色谱-质谱联用技术既可以实现混合物成分的分离,又可以完成化合物的结构鉴定,选择离子监测模式可以根据目标化合物的质谱碎片离子信息进行“精准捕捉”,从而大大降低了最低检出浓度,使该方法的检出限较气相色谱法更理想。由于石油样品大多数为半流体状态,需要用有机溶剂稀释 1 000 倍以上才能进行上机测试,因此较低的检出限可以在加入较少量示踪剂的情况下进行测试,对于油田的环境保护、油田工作人员的劳动保护以及节约经济成本均具有重要意义。

表 5 石油示踪剂的加标回收率
Table 5 Recoveries of petroleum tracers

示踪剂 Tracer	加标质量 Standard addition quality/ μg	加标样品中示踪剂质量 Tracer in spiked sample/ μg	样品中示踪剂质量 Tracer in sample/ μg	回收率 Recovery/ $\%$
对氟溴苯	25	29.68	5.05	98.5
溴苯	25	31.99	5.46	106.1
溴代环己烷	25	32.30	5.41	107.6
间二氯苯	25	31.97	5.43	106.2
对二氯苯	25	30.67	5.16	102.0
邻二氯苯	25	28.90	4.78	96.5
对溴氯苯	25	30.96	5.21	103.0
1,3,5-三氯苯	25	31.21	5.25	103.8
1,2,4-三氯苯	25	30.39	5.11	101.1
对二溴苯	25	32.10	5.34	107.0
1,2,3-三氯苯	25	28.79	4.88	95.6
溴代十二烷	25	30.20	5.13	100.3

参考文献：

[1] 崔力工,王自明,杨赤宸. 井组示踪剂检测技术在伊拉克 M 油田的应用[J]. 重庆科技学院学报,2019,21(2):51-54.
CUI Ligong, WANG Ziming, YANG Chichen. Application of trancer test technology in Moilfield Iraq[J]. Journal of Chongqing University and Technology (Natural Sciences Edition), 2019, 21(2): 51-54(in Chinese).

[2] 杨平恒,罗鉴银,彭稳,夏凯生,林玉石. 在线技术在岩溶地下水示踪试验中的应用——以青木关地下河系统岩口落水洞至姜家泉段为例[J]. 中国岩溶,2008,27(3):215-220.
YANG Pingheng, LUO Jianyin, PENG Wen, XIA Kaisheng, LIN Yushi. Application of online technique in tracer test-A case in Qingmuguan subterranean river system, Chongqing, China [J]. Carsologica Sinica, 2008, 27(3): 215-220 (in Chinese).

[3] 李伯平,郭冬发. 分光光度法测定钻井液中示踪剂荧光素钠[J]. 中国无机分析化学,2013,3(1): 38-40.
LI Boping, GUO Dongfa. Determination of fluo-rescein sodium tracer in drilling fluids by spectro-photometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analysis Chemistry, 2013, 3(1): 38-40(in Chi-nese).

[4] 黄奕普,陈敏. 海洋同位素示踪剂研究进展[J]. 厦门大学学报:自然科学版,2001,40(2):512-523.
HUANG Yipu, CHEN Min. Process in isotope tracer technique for marine science[J]. Journal of Xiamen University (Natural Sciences), 2001, 40 (2): 512-523(in Chinese).

[5] 温守国,谢诗章,王跃宽,黄成,孟科全. 示踪剂技术在油田调剖设计中的应用[J]. 石油化工应用,2017,36(12):24-27.
WEN Shouguo, XIE Shizhang, WANG Yuekuan, HUANG Cheng, MENG Kequan. Application of tracer technique in profile control design in oilfield[J]. Petrochemical Industry Application, 2017, 36(12): 24-27(in Chinese).

[6] 于瑞香,张泰山,周伟生. 油田示踪剂技术[J]. 工业水处理,2007,27(8):12-15.
YU Ruixiang, ZHANG Taishan, ZHOU Weish-eng. Technique in oil field tracer[J]. Industrial Water Treatment, 2007, 27(8): 12-15(in Chi-nese).

[7] 陈月明,江汉桥,李淑霞. 井间示踪剂监测技术在油藏非均质性描述中的应用[J]. 石油大学学报(自然科学版),1994,18(增刊):1-7.
CHEN Yueming, JIANG Hanqiao, LI Shuxia. Application of well-to-well Tracer Test on reser-voir heterogeneity description[J]. Journal of the

- University of Petroleum, 1994, 18(Suppl.): 1-7 (in Chinese).
- [8] 武波. 示踪剂技术在油田开发中的应用研究[J]. 化学工程师, 2018, 32(11): 62-64.
WU Bo. Application research of Tracer Technology in oilfield development[J]. Chemical Engineer, 2018, 32(11): 62-64(in Chinese).
- [9] 朱锦艳, 王伟龙. 示踪剂在油田开发中的应用[J]. 石化技术, 2016, 23(12): 131.
ZHU Jinyan, WANG Weilong. The application of tracer in oil field development[J]. Petrochemical Industry Technology, 2016, 23(12): 131 (in Chinese).
- [10] 刘明仁, 杨学雨, 王力, 张昭良. 气相色谱质谱-内标法检测油漆中的苯系物[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(11): 135-138.
LIU Mingren, YANG Xueyu, WANG Li, ZHANG Zhaoliang. Determination of benzene series compounds in oil paints by internal standards method using GC/MS[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 34(11): 135-138 (in Chinese).
- [11] 黄玉娟, 陈永山, 骆永明, 章海波, 宋静. 气相色谱-质谱联用内标法测定土壤中 11 种酞酸酯[J]. 环境化学, 2013, 32(4): 658-665.
HUANG Yujuan, CHEN Yongshan, LUO Yongming, ZHANG Haibo, SONG Jing. Determination of phthalic acid esters in soil samples by gas chromatography-mass spectrometry with internal standard method[J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(4): 658-665(in Chinese).
- [12] HJ 639—2012, 水质挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.