

分光光度法测定三次采油中常用阴离子表面活性剂

王 锐¹, 孟 静², 吴裕健²

(1. 泰山医学院 化学与化工学院, 山东 泰安 271016;

2. 山东省产品质量监督检验研究院, 山东 济南 250100)

摘要: 确定了一种测定阴离子表面活性剂的方法——分光光度法。通过实验确定了此方法的最佳条件, 最大吸收波长为 630 nm, 阴离子标准溶液 (1.0×10^{-4} mol/L) 加量为 20 mL, 缓冲指示剂的用量为 10 mL, 静置 2 h, 温度恒温控制在 25 °C。同时确定了阴离子表面活性剂的测量范围, 应当控制其加量在阳离子表面活性剂加量的一半, 工作曲线线性相关系数为 0.999 72。并测定了其他常用阴离子表面活性剂的工作曲线, 线性相关系数均超过了 0.990 00, 证明了这种方法应用的普遍性。

关键词: 阴离子表面活性剂; 三次采油; 分光光度法; 定量分析

中图分类号: TQ423.11 文献标识码: A 文章编号: 1006-7264(2010)09-0047-04

随着世界能源需求的增加, 对石油的开采量及开采效率的要求越来越高, 一般常规的采油方法 (一次和二次法) 仅采出原油地质储量的 1/3。当常规方法生产的原油产量不断下降时, 提高原油采收率将在资源利用方面发挥重要作用。化学驱是三次采油的主要方法, 而表面活性剂驱在化学驱中占有重要地位, 表面活性剂无论是作为主剂还是作为助剂驱油, 对大幅度提高采收率均起到不可估量的作用^[1-3]。对驱油用表面活性剂, 经常要考察其在岩石上的吸附损失和检测其在流出液中的浓度, 因此, 建立一种方法检测驱油中表面活性剂的浓度具有重要的意义。

分光光度法如紫外、可见光、红外和远红外吸收等具有灵敏度高、操作简便且快速等优点, 特别适合于表面活性剂微量和痕量分析。在氯仿-异丙醇-碱性缓冲剂体系中, 溴甲酚绿与阳离子表面活性剂形成缔合物, 溶于氯仿层并显蓝绿色。颜色深度随阳离子浓度的增加而增加, 可直接用于微量阳离子的定量分析。如果固定体系中阳离子的浓度, 则氯仿层颜色深度将随阴离子浓度的增加 (不超过阳离子浓度) 而下降。下面就是利用这个原理确定了一种测量阴离子表面活性剂的方法, 并确定了其最佳分析条件。

1 实验部分

1.1 实验仪器和原料

海明 1622 (Sigma-Aldrich)、油酸钠、溴甲酚绿、磷酸钠、磷酸氢钠、氯仿、异丙醇和氢氧化钠

(均为分析纯试剂), α - 烯烴磺酸盐和天然羧酸盐 (SDC-1); HP-8453 紫外-可见分光光谱仪。

1.2 实验步骤

分别在含有 20 mL, 1.0×10^{-4} mol/L 的海明标准溶液的 100 mL 容量瓶中加入 0, 2 mL, 4 mL, 6 mL, 8 mL 和 10 mL 1.0×10^{-4} mol/L 的阴离子标准溶液, 配制成 100 mL 溶液。然后分别加入到含有 20 mL 氯仿、10 mL 异丙醇和 10 mL 碱性缓冲指示剂^[4]的 250 mL 分液漏斗中充分混合, 恒温 ($25 \text{ °C} \pm 1 \text{ °C}$) 静置分层, 2 h 后, 取下层氯仿溶液, 用分光光度计扫描, 测出最大吸收波长。固定吸收波长, 分别测定它们的吸光度值 A_0 、 A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 和 A_5 。利用 A_0 与它们的差值对阴离子标准溶液的浓度作图, 得到标准曲线。

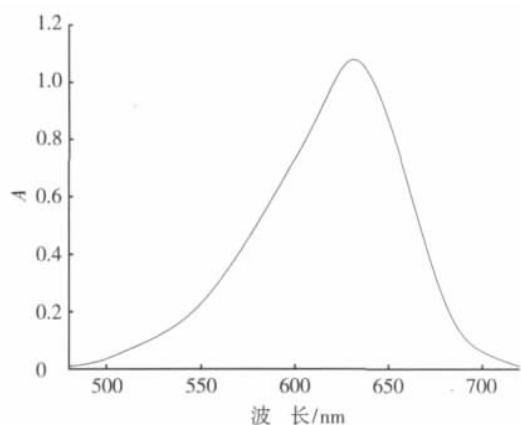
2 结果与讨论

2.1 最大吸收波长的确定

对所有样品在波长 480 nm~750 nm 进行吸光度扫描发现, 所有的样品都在 630 nm 处出现最大吸收峰。固定阳离子浓度和品种, 换用不同的阴离子进行测试发现, 最大吸收波长不变。说明, 最大吸收波长只与阳离子的种类有关, 与阴离子的种类无关。这表明, 只要固定阳离子表面活性剂, 测定各类阴离子表面活性剂都是可行的。图 1 是利用加入 20 mL 阳离子标准溶液和 2 mL 阴离子标准溶液的样品扫描所得的图。

2.2 实验条件的选择

对吸光度有影响的因素分别是: 阳离子表面活性

图 1 吸收光谱 ($V_a = 4 \text{ mL}$, $V_c = 20 \text{ mL}$)Fig.1 Adsorbed spectrum ($V_a = 4 \text{ mL}$, $V_c = 20 \text{ mL}$)

剂的用量、缓冲指示剂的用量、静置时间和温度等^[5]。

2.2.1 阳离子标准溶液用量的影响

阳离子标准溶液的用量直接影响吸光度的大小，而吸光度的大小对于工作曲线的灵敏度具有重要的影响。不同的仪器对吸光度都有最适合的测定范围，图 2 所示为不同阳离子溶液加量情况下吸光度的大小。根据仪器测试，吸光度在 0.5~1.5 是最佳测量范围，因此，确定了阳离子表面活性剂的用量为 20 mL ($1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)。

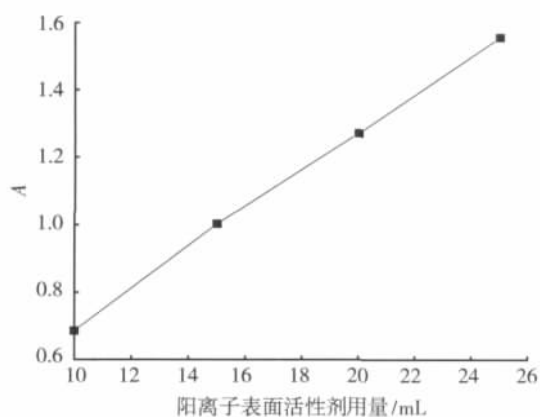


图 2 吸光度随阳离子表面活性剂加量的变化

Fig.2 Variation in the absorbance with the addition of cationic surfactant

2.2.2 缓冲指示剂用量的影响

缓冲指示剂中含有缓冲溶液和指示剂，加入缓冲溶液主要是为了使体系维持较高的 pH 值，防止羧酸盐类表面活性剂析出羧酸。另外，由于离子强度对有色物质在两相中的分配有着重要的影响^[6]，因此，缓冲液的加入同时也保持了体系离子强度的相对稳定。指示剂的用量应当保证足够与阳离子表面活性剂反

应，也就是说，在没有加阴离子表面活性剂的情况下，应该让水相显示出淡蓝色，同时，指示剂的加量还会影响吸光度的大小。因此，缓冲指示剂的用量对实验结果有着重要的影响。加的太少，不能保证缓冲溶液的缓冲性能和足够的指示剂与阳离子表面活性剂反应；加的太多，又会使吸光度增大，线性变差。图 3 所示为不同量的缓冲指示剂对吸光度的影响。综合以上几个因素考虑，指示剂的加量控制在 10 mL，既保证了缓冲液的缓冲效果，又能保证足够与阳离子表面活性剂反应，吸光度的值也控制在了一个良好的线性范围内 (0.5~1.5)。

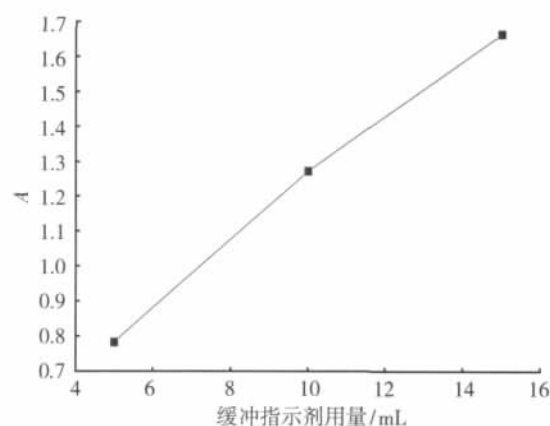


图 3 吸光度随缓冲指示剂的加量的变化

Fig.3 Variation in the absorbance with the addition of the buffer indicator

2.2.3 静置时间的影响

两相混合后，需要静置一段时间，等两相充分分层。为了测试氯仿层的稳定性，测试了样品的不同时间吸光度，如图 4 所示。在开始阶段，吸光度略有下降，1.5 h 后趋于平稳，因此，选静置时间 2 h。

2.2.4 温度的影响

一般温度对反应都有着明显的影响。为了测试温度对反应影响的大小，分别在不同温度下进行静置，然后测定吸光度，结果如图 5。从图 5 中可以看出，温度在 20 °C~30 °C 变化较为平缓，因此，选用 25 °C 进行恒温静置。

2.3 标准曲线范围的测定

利用常用的阴离子表面活性剂油酸钠依照上面所得最佳条件进行了测定。图 6 是浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的油酸钠在加量为 0 mL~20 mL 范围内的曲线图。从中可以看到，当加量超过 10 mL 的时候线性关系变差，这可能是由于阴离子表面活性剂与阳离子表面活性剂形成的复合物对阳离子表面活性剂与指示剂形成的有色络合物有影响。

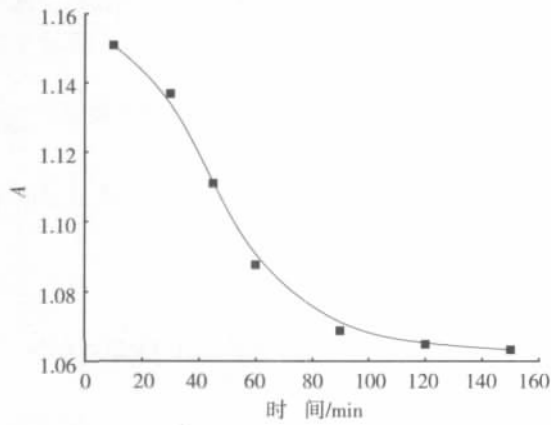


图4 吸光度随静置时间的变化

Fig.4 Variation in the absorbance with time

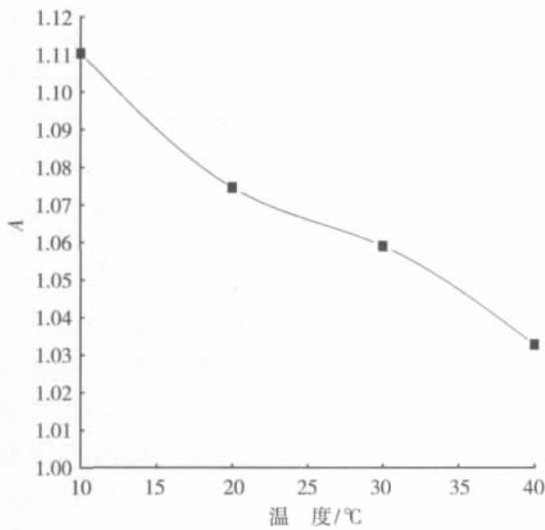


图5 吸光度随温度的变化

Fig.5 Variation in the absorbance with the temperature

因此,在油酸钠($1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)加量小于 10 mL 的范围内进行了测量,结果如图 7。相关系数为 0.999 72,线性关系良好。

2.4 常用阴离子表面活性剂工作曲线的测定

为了验证方法的普遍性,又对其他的常用阴离子表面活性剂 α - 烯基磺酸盐(简称 AOS)和天然羧酸盐 SDC-1 用上面的的方法测定了其工作曲线。线性系数分别为 0.998 32 和 0.996 28,均超过了 0.990 00,线性关系良好。证明此方法可适用于常用单一阴离子表面活性剂的检测。

3 结论

1) 通过实验确定了分光光度法测定阴离子表面活性剂的最佳条件,最大吸收波长为 630 nm,阳离

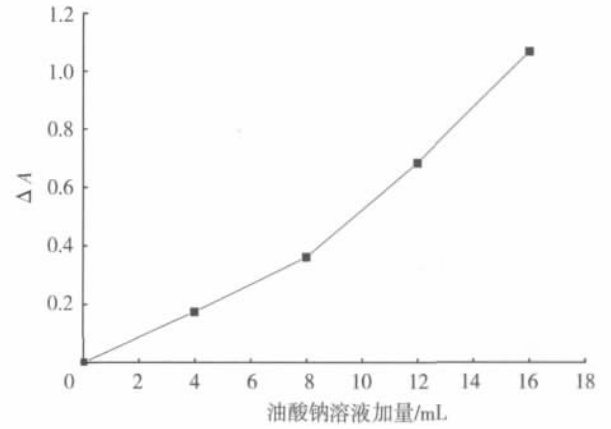


图6 阴离子表面活性剂加量在 0 mL~20mL 范围内的工作曲线

Fig.6 Work line in the range of 0 mL~20 mL addition of anionic surfactant

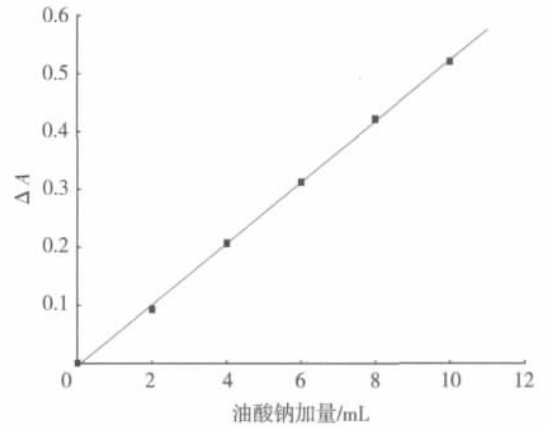


图7 阴离子表面活性剂加量在 0 mL~10mL 范围内的工作曲线

Fig.7 Work line in the range of 0 mL ~ 10mL addition of anionic surfactant

子标准溶液 ($1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) 加量为 20 mL,缓冲指示剂的用量为 10 mL,静置 2 h,温度恒温控制在 25 °C。

2) 确定了阴离子表面活性剂的测量范围,应该确定阴离子表面活性剂的加量在阳离子表面活性剂加量的一半以下,此时,线性相关系数达到了 0.999 72,线性关系良好。当阴离子表面活性剂加量过大时,阴阳离子表面活性剂形成的复合物会对显色形成影响,使线性变差。

3) 测定了其他常用阴离子表面活性剂的工作曲线,线性相关系数均超过了 0.990 00,说明此方法的应用范围具有普遍性。

参考文献:

- [1] 丁颖, 袁英同, 吕少军, 等. 表面活性剂在三次采油中的应用及展望 [J]. 内蒙古石油化工, 2004, 30(6): 121-123.
- [2] 隋智慧. 驱油用表面活性剂的研究 [J]. 精细石油化工进展, 2005, 6(1): 7-11.
- [3] 赵有刚, 梁成浩, 张志军. 三次采油用抗盐性表面活性剂的

制备及应用 [J]. 化工技术与开发, 2005, 34(2): 18-21.

- [4] 毛培坤. 合成洗涤剂工业分析 [M]. 北京: 轻工业出版社, 1988: 30-35.
- [5] 王峰, 王新, 崔正刚. 分光光度法测定微量阴离子表面活性剂 [J]. 日用化学工业, 2002, 32(1): 65-67.
- [6] 刘克本. 溶剂萃取在分析化学当中的应用 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1990: 85-87.

Quantitative determination of anionic surfactant in enhanced oil recovery

WANG Rui¹, MENG Jing², Wu Yu-jian²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Taishan Medical University, Taian, Shandong 271016, China;

2. Shandong Institute of Supervision and Inspection on Product Quality, Jinan, Shandong 250100, China)

Abstract: In this article, a new method was confirmed to analyze quantitatively the anionic surfactant concentration in EOR by visible spectrophotometry. The best conditions of the method are the followings: maximum wavelength 630 nm; cationic surfactant standard solution (1.0×10^{-4} mol/L) 20mL; buffer indicator 10mL; waiting time 2 hours; temperature 25 °C. The best concentration range for the anionic surfactant is half of that for the cationic surfactant. The liner correlation coefficient of the working curve is 0.999 72. Many common used anionic surfactants in EOR were measured, the liner correlation coefficients are all (bigger than) over 0.990 00. So, this method can be applied widely.

Key words: anionic surfactant; quantitative analysis; spectrophotometry; EOR

(上接第 32 页)

表 3 数据显示, 聚丙烯酸甲酯乙氧基化物随着 EO 加合数的增加, 乳化力呈现先上升后下降的趋势, 对大豆油和液体石蜡的乳化能力较强。这主要是因为聚丙烯酸甲酯乙氧基化物的分散能力和形成界面膜能力较强, 可以形成较厚且定向排列的水化层, 而阻止液滴的合并, 而且, 聚丙烯酸甲酯乙氧基化物是水溶性高分子, 可以提高体系的黏度, 黏度的增加进一步阻止了粒子间的相互凝聚。

3 结语

通过自制催化剂 MCT-09 作用下成功地合成了 PMA 乙氧基化物, 形成了甲氧基封端的聚氧乙烯长侧链。通过红外光谱验证了产物的结构, 并对产品进行了物化性能测试。随着 EO 加合数的增加浊点升

高, 与其他高分子表面活性剂类似, 聚丙烯酸甲酯乙氧基化物的发泡力较差, 但稳泡力较强, 对大豆油和液体石蜡有较强乳化能力。与其他高分子表面活性剂不同的是, 接枝型聚丙烯酸甲酯乙氧基化物降低表面张力的能力较强, 最大可以降到 32 mN/m, 并随着侧链 EO 加合数的增加, 降低表面张力的能力减弱。

参考文献:

- [1] 严瑞. 水溶性高分子 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998. 42.
- [2] 杜巧云, 葛虹. 表面活性剂基础及应用 [M]. 北京: 中国石化出版社, 1996, 238.
- [3] 赖小娟. 高分子表面活性剂的合成及其应用 [J]. 日用化学品科学, 2007, 30(1): 41-44.
- [4] 罗毅, 孙永强, 田春花, 等. 肪酸甲酯乙氧基化物的物化性能研究 [J]. 日用化学工业, 2001, 31(5): 5-7.
- [5] 李得志, 孙永强, 杨秀全, 等. 蓖麻油酸甲酯乙氧基化物的合成及物化性能 [J]. 精细石油化工, 2006, 23(4): 54-57.

Study on the synthesis and property of graft PMA ethoxylate

SHI Xiu-qi, SUN Yong-qiang, DU Peng-fei, ZHANG Yong, LIU Guang-yu

(China Research Institute of Daily Chemical Industry, Taiyuan, Shanxi 030001, China)

Abstract: With the help of self-made ester ethoxylation catalyst MCT-09, PMA of different molecular weights were carried out the direct ethoxylation and graft PMA ethoxylates with polyoxyethylene side chain terminated with methoxy was obtained. Finally, the structure of PMA ethoxylate was characterized by IR. The properties such as cloud point, foaming ability, surface tension etc were studied.

Key words: ester ethoxylation; poly methyl acrylate; synthesis