

X500R QTOF 系统在钻井液样本中表面活性剂分析的应用

Application of X500R QTOF System in Surfactant Analysis of Drilling Fluid Samples

陈金梅, 赵刘清, 杨总, 刘冰洁, 郭立海

Chen Jinmei, Zhao Liuqing, Yang Zong, Liu Bingjie, Guo Lihai

SCIEX应用支持中心, 中国

SCIEX, China

Key Words: X500R QTOF system, IDA, Surfactant, High Resolution

前言

表面活性剂是一大类有机化合物, 依靠自身独特的既亲水又亲油结构, 已作为乳化剂、洗涤剂、润湿剂、水泥减水剂、织物柔软剂、润滑剂、驱油剂等数十种功能试剂而应用于日常生活和许多工农业生产领域。根据使用领域的不同, 可以分为工业用表面活性剂以及日用表面活性剂。随着世界经济的发展以及科学技术领域的开拓, 表面活性剂的发展更加迅猛, 其应用领域从日用化学工业发展到石油、食品、农业、卫生、环境、新型材料等技术部门。表面活性剂是提高石油采收率幅度较大、适用面较广、具有发展潜力的一种化学驱油剂。本文使用X500R QTOF系统对钻井液样本中表面活性剂进行快速准确鉴定, 为表面活性剂分析提供了全面的解决方案。

仪器设备



SCIEX ExionLC™系统+X500R QTOF 系统

液相方法

色谱柱: Phenomenex F5 (2.6 μm , 100 \times 3.0 mm)

流速: 0.35 mL/min

柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$

流动相:

正离子模式: A相: 水 (含0.1%甲酸, 2 mM甲酸铵)

B相: 乙腈

负离子模式: A相: 水 (5 mM乙酸铵)

B相: 乙腈

表1. 液相梯度

Time(min)	A.Conc(%)	B.Conc(%)
1.00	95	5
3.50	10	35
14.00	1	99
17.00	1	99
17.10	60	5
20.00	60	5

质谱方法

CDS自动校正

离子源: ESI+/-

扫描模式: IDA数据采集模式, DBS开启

扫描范围：一级m/z 100-1500 二级m/z 50-1500

离子源参数

ISVF电压: 5500V/-4500 V 气帘气 CUR: 35 psi
 雾化气 GS1: 50 psi 雾化气 GS2: 55 psi
 碰撞气 CAD: 7 源温度: 550 °C
 DP电压: ± 80 V 碰撞能量: ± 40 ± 20 V

表2. 钻井液样本鉴定结果

	非离子表面活性剂	磷酸酯类表面活性剂	月桂醇醚磷酸类表面活性剂
钻井液样本1	63个	26个	5个
钻井液样本2	70个	18个	5个
钻井液样本3	29个	9个	5个
钻井液样本4	51个	2个	5个

实验思路

本实验采用TOF MS-IDA-MS/MS采集模式，结合智能化的动态背景扣除技术（DBS）一针进样同时获得高质量有效的一级和二级质谱信息，数据处理应用SCIEX OS软件结合高分辨的二级谱库，采用靶向流程完成成分分析可快速准确得到鉴定结果。对于同一类别化合物，可以采用半靶向流程，使用软件Fragment and Neutral Loss Filter功能快速从大量信息中找到该类化合物，软件Formula Finder功能自动拟合的分子式链接到SCIEX本地数据库或者在线数据库进行检索，也可以导入结构式，结构式与采集的化合物二级质谱图相匹配，鉴定一类化合物。对于完全未知化合物，可以使用非靶向流程，自动扣除空白中的离子，软件自动拟合分子式，链接到SCIEX本地数据库或者在线数据库进行检索，完成未知物鉴定和结构解析。数据处理流程图如图1所示。

实验结果

对来自于不同地点的钻井液样本进行提取分析，和空白试剂比较，鉴定出三大类表面活性剂，其中非离子表面活性剂和磷酸酯类表面活性剂数量差别较大，详见表2。

靶向流程

使用SCIEX OS软件导入高分辨二级谱库化合物列表进行峰提取和数据库匹配，软件可以自动选择空白样品，通过一级质量准确度，同位素丰度，二级谱库匹配得分三个维度给出可靠的鉴定结果，结果如图2所示，可根据不同需求对结果进行筛选，从而大大节省对分析结果的验证时间，提高数据处理效率。图3为部分非离子表面活性剂提取离子流色谱图。

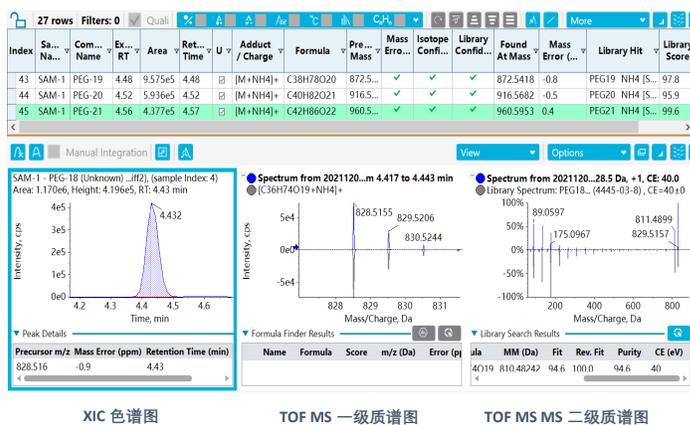


图2. 数据库匹配谱图

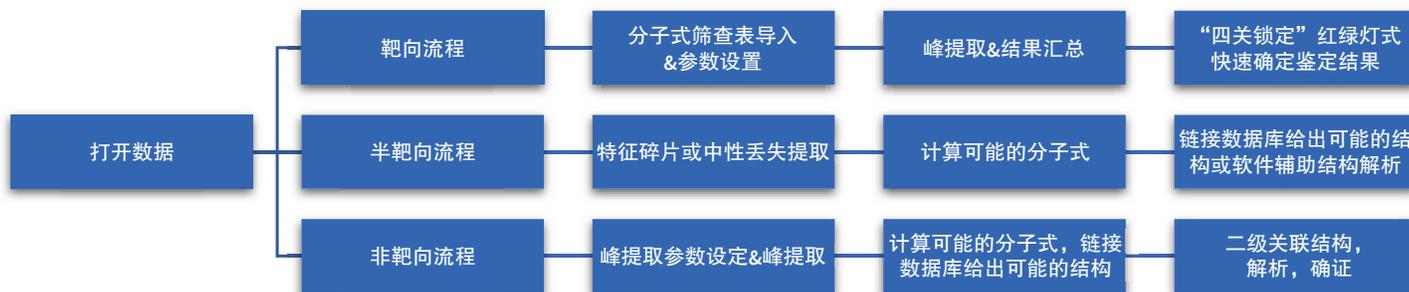


图1. 数据处理流程图

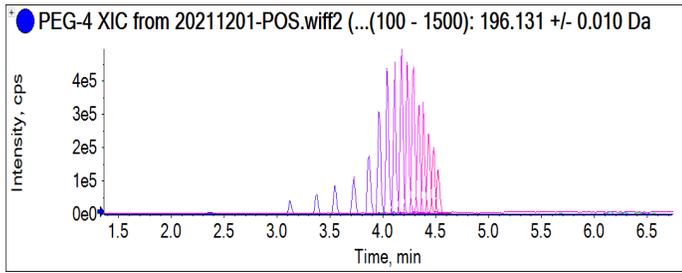


图3. 非离子表面活性剂提取离子流色谱图

半靶向流程

对于磷酸酯类表面活性剂鉴定，由于该类化合物都有特征结构碎片 m/z 98.9842，如图4所示可以使用软件Fragment and Neutral Loss Filter功能快速过滤化合物，得到该类化合物色谱图后，点击即可看到一级和二级质谱图信息，软件Formula Finder功能可以关联一级和二级质谱图，自动拟合的分子式，链接到SCIEX本地数据库或者在线数据库进行检索，给出鉴定结果，使用该流程可从大量数据中快速识别和鉴定出磷酸酯类表面活性剂。

Process | Bio Tool Kit | Window | Help

- ↑ Gaussian Smooth Ctrl+G
- Threshold Data
- Subset Data (using graph selection)
- ↑ Baseline Subtract Chromatogram
- ↑ Offset Chromatogram
- Centroid Spectrum
- Recalibrate Spectrum Ctrl+R
- Recalibrate Samples
- ↑ Isotope Pattern Filter
- ↑ Mass Defect Filter
- ↑ Fragment and Neutral Loss Filter
- ↑ 'Enhance' LC/MS Peak-Finding Filter

Spectrum from 20211...00) from 9.163 min

Spectrum from 20211...4 Da, +1, CE: 40.0

Hit	Formula	m/z	RDB	ppm	MS Rank	MSMS ppm	MSMS Rank	Found
1	C26H55O9P	543.3644	0.0	-2.3	1	1.5 (19)	1	NA/1

一级质谱图拟合分子式

MS Details: MSMS Details | Compound Details

Parent mass: 543.3644 | Charge: +1 | Mass tolerance (mDa): 10 | #C/#heteroatoms > 0

19 MS/MS peaks | Display type: All

Fragment details for C26H55O9P

二级质谱图拟合分子式

Details for C26H55O9P, ChemSpider Matches

1 Hexadecyl 14-hydroxy-3,6,9,12-tetraoxatetradec-1-yl hydrogen phosphate

Composition: C26H55O9P, Mass: 542.3578

链接chemspider给出结构式

Hexadecyl 14-hydroxy-3,6,9,12-tetraoxatetradec-1-yl hydrogen phosphate

图4. 半靶向流程中部分界面展示

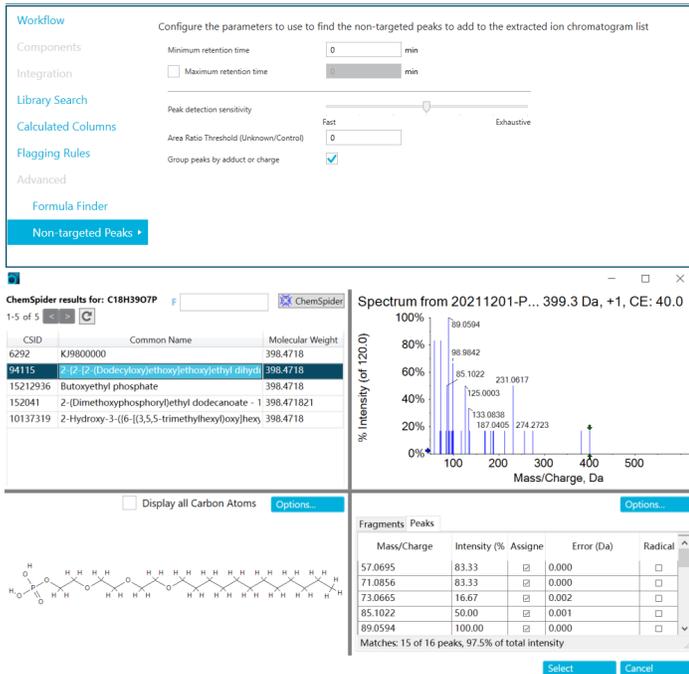


图5. 非靶向流程中部分界面展示

非靶向流程

非靶向流程可以设置空白样本，根据设定的峰面积比扣除空白样本中的离子，软件可以自动将离子的不同加和离子形式和不同电荷数进行分组，增加鉴定准确度并减少我们重复鉴定的工作量。提取出来的离子会自动给出分子式，链接SCIEX本地数据库或者在线数据库进行检索，给出鉴定结果，根据和二级质谱图匹配的情况，给出得分，二级碎片可以和结构一一对应，有助于我们进行结构解析，分析合理性。

结论

本实验采用X500R QTOF系统的IDA+DBS采集技术对钻井液表面活性剂进行分析，IDA+DBS采集技术能够保证在有限的时间内采集到的有效信息，一针进样同时获得高分辨一级和二级质谱图，应用SCIEX OS软件并结合SCIEX高分辨二级谱库的靶向流程简便且准确，根据化合物结构特点可以从大量数据中快速过滤出关注的一类化合物的半靶向流程高效且便利，自动扣除空白，自动识别离子的不同加和离子形式，电荷形式，结合SCIEX本地数据库或者在线数据库的非靶向流程，是结构鉴定和解析的有力工具，为表面活性剂分析提供了全面的解决方案。

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息，请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标，也包括相关的标识、标志的所有权，归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在英国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2023 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-15479-ZH-A



SCIEX中国

北京分公司
北京市朝阳区酒仙桥中路24号院
1号楼5层
电话: 010-5808-1388
传真: 010-5808-1390

全国咨询电话: 800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心
上海市长宁区福泉北路518号
1座502室
电话: 021-2419-7201
传真: 021-2419-7333

官网: sciex.com.cn

广州办公室
广州国际生物岛星岛环北路1号
B2栋501、502单元
电话: 020-8842-4017

官方微信: [SCIEX-China](https://www.sciex.com.cn)