

# 页岩油气储层压裂返排液中 卤代烃的吹扫捕集—气相色谱/质谱法检测

郭威<sup>1,2</sup>, 黄春华<sup>1</sup>, 赵雄虎<sup>2</sup>, 张小涛<sup>1</sup>, 沈斌<sup>1</sup>, 汪双清<sup>1</sup>, 孙玮琳<sup>1</sup>

(1. 国家地质实验测试中心 油气能源地球化学研究室, 北京 100037; 2. 中国石油大学(北京) 钻井液实验室, 北京 102249)

**摘要:**在页岩油气开采中, 化学示踪技术可以有效应用于评价储层压裂改造效果。化学示踪剂技术推广应用的先决条件在于其相应的分析检测方法。通过研究筛选出了 21 种化学性质稳定、地层背景值低的卤代烃作为示踪剂, 建立了基于吹扫捕集气相色谱—质谱联用(GC-MS)的高灵敏度检测方法。对吹扫捕集、气相色谱—质谱条件进行了优化并获得了最佳条件。结果表明: 方法的检出限为 0.027~0.162  $\mu\text{g/L}$ , 基体加标回收率在 74.16%~121.9% 之间, 精密度(相对标准偏差  $RSD, n=7$ ) 小于 12.79%。该方法简单、快捷, 适用于页岩油气储层压裂液中所述卤代烃示踪剂的检测。

**关键词:** 卤代烃; 化学示踪剂; 吹扫捕集—气相色谱/质谱; 页岩油气

中图分类号: TE357.1+2

文献标识码: A

## Determination of halogenated hydrocarbons in outlet fluid for shale oil and gas reservoir fracturing by purge-and-trap and GC-MS

Guo Wei<sup>1,2</sup>, Huang Chunhua<sup>1</sup>, Zhao Xionghu<sup>2</sup>, Zhang Xiaotao<sup>1</sup>, Shen Bin<sup>1</sup>, Wang Shuangqing<sup>1</sup>, Sun Weilin<sup>1</sup>

(1. Oil & Gas Geochemistry Department, National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;  
2. Drilling Fluid Laboratory, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China)

**Abstract:** In shale oil and gas exploration, chemical tracer technology is effectively applied to the evaluation of fracturing technology. The precondition for the application of this technology is the establishment of corresponding analysis method. The authors selected 21 kinds of halogenated hydrocarbons as tracer, with stable chemistry character and low stratigraphic background values. And a high sensitivity detection method for the tracer by purge-and-trap and gas chromatography mass spectrometry (GC-MS) was developed. The conditions of purge-and-trap and GC-MS were optimized and the optimum conditions were obtained. The results showed that the detection limits were 0.027–0.162  $\mu\text{g/L}$ . The average recoveries were 74.16%–121.9% with a precision lower than 12.79% ( $RSD, n=7$ ). The established method is simple and fast, hence is applicable for the determination of tracer in fracturing outlet fluid samples after reservoir reconstruction.

**Key words:** halogenated hydrocarbons; chemical tracer; purge-and-trap and GC-MS; shale oil and gas

化学示踪技术是油气田开发过程监测与效果评价的有效技术手段,也是评价页岩油气储层压裂改造效果的有效手段之一,可用于评价储层改造效果<sup>[1-5]</sup>。

目前在油气田开发监测中用到的化学示踪剂包括无机盐类、低分子醇类<sup>[6]</sup>、放射性物质类<sup>[7]</sup>、稳定性同位素类<sup>[8]</sup>、稀土元素类<sup>[9-10]</sup>等。随着水平井分段多级压裂技术的发展,在页岩油气开发中,现有示踪剂由于用量大、成本高、种类少、地层

背景值影响等技术、经济方面的制约因素,已不能满足现阶段页岩油气储层压裂改造效果评价的需要<sup>[11]</sup>。早期使用的无机盐类化学示踪剂以氯盐、溴盐、碘盐、硫氰酸盐、硝酸盐为主,这些物质来源广、易于检测、分析方法简便,但此类示踪剂用量大、成本高,逐渐被 1990 年代提出的微量物质示踪剂所替代。近年来,烃类示踪剂用于页岩油气储层改造分段压裂中,其种类多、生命周期长、在评价不同层段产油气贡献率和地层水相对产量方面极具

收稿日期: 2017-08-07; 修订日期: 2017-09-14。

作者简介: 郭威(1991—),男,硕士研究生,从事油田示踪剂研究。E-mail: ym125668@163.com。

通信作者: 孙玮琳(1967—),女,高级工程师,从事油气地球化学分析及研究。E-mail: sunweilin2003@163.com。

基金项目: 国家重大科技专项(2016ZX05034-003)和中国地质调查项目(DD20160184)资助。

优势<sup>[1-2]</sup>。结合含卤素的无机盐类和烃类示踪剂特点,将卤代烃类化合物用作示踪剂,且在评价压裂施工后储层中油气流动踪迹方面得到了试验性应用<sup>[12]</sup>。基于成本考虑和技术因素,作为示踪剂,卤代烃类化合物在压裂返排液中的浓度极低,目前没有公认的定量分析方法。本文选取 25 种半挥发性卤代烃类化合物,通过实验研究筛选出 21 种化学性质稳定、检测灵敏度相对较高的化合物,参考 EPA METHOD 8260B 和 5030C,以及土壤和地下水中挥发性有机物中卤代烃类化合物的分析方法<sup>[13-16]</sup>,建立了一套基于吹扫捕集—气相色谱/质谱技术进行分析的方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与设备

(1) 美国 EST analytical Encon Evolution 吹扫捕集仪,配有 5 mL 吹扫管,K 型捕集阱;(2) 日本岛津 QP2010 Plus 气相色谱质谱联用仪,安装 hp5ms 毛细管柱;(3) 美国 SGE 气密注射器(规格有 100  $\mu$ L、250  $\mu$ L、500  $\mu$ L 和 1 mL)。

### 1.2 试剂与材料

(1) 甲醇,农残级,美国 Fisher 公司产品;(2) 卤代烃有机物混标,美国 A ChemTek, Inc. 公司产品;(3) 氯苯-D5,1,4 二氯苯-D4(内标化合物),美国 Supelco 公司产品;(4) 高纯水,蒸馏水通高纯氮气流煮沸 30 min,冷却后使用。

### 1.3 实验条件

(1) 吹扫捕集条件:样品加热温度 55  $^{\circ}$ C,吹脱气流量 40 mL/min,阀温 150  $^{\circ}$ C,传输线温度 150  $^{\circ}$ C,吹扫时间 11 min,K 型捕集阱。(2) 解吸条件:解吸预热温度 210  $^{\circ}$ C,解吸温度 215  $^{\circ}$ C,解吸时间 2 min,烘焙温度 250  $^{\circ}$ C,烘焙时间 10 min。(3) GC 条件:hp5ms 毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu$ m);进样口温度 190  $^{\circ}$ C;升温程序:60  $^{\circ}$ C 保持 2 min,6  $^{\circ}$ C/min 升至 150  $^{\circ}$ C,再以 12  $^{\circ}$ C/min 升至 220  $^{\circ}$ C,保持 3 min;载气:He,流速 0.99 mL/min,压力 56.2 kPa;分流比 20:1。(4) 质谱条件:电子轰击(EI)离子源,电子能量 70 eV,接口温度 230  $^{\circ}$ C,离子源温度 200  $^{\circ}$ C,质量扫描范围  $m/z$  45~350,溶剂切除时间 3 min。(5) 仪器校准:参考 EPA 524 方法<sup>[17]</sup>,样品分析前用全氟三丁胺(FC-43)对仪器进行质谱调谐,调谐通过后,再分析 4-溴氟苯(BFB)的各质荷比的离子丰度,当满足表 1 限值后,才能进行下一步分析。

### 1.4 备选示踪剂

筛选了 25 种化合物(表 2)作为备选示踪剂,

表 1 4-溴氟苯(BFB)关键离子丰度指标

质荷比( $m/z$ )	相对离子丰度指标
50	为质量数 95 离子丰度的 15%~40%
75	为质量数 95 离子丰度的 30%~80%
95	基峰,相对丰度为 100%
96	为质量数 95 离子丰度的 5%~9%
173	小于质量数 174 离子丰度的 2%
174	大于质量数 95 离子丰度的 50%
175	为质量数 174 离子丰度的 5%~9%
176	为质量 174 离子丰度的 95%~101%
177	为质量数 176 离子丰度的 5%~9%

表 2 备选示踪剂名单

序号	化合物名称	分子量	沸点/ $^{\circ}$ C
1	4-碘甲苯	218.03	211.5
2	1,4-二溴苯	235.90	219
3	1-氯-4-碘苯	238.45	226~227
4	5-碘-间二甲苯	232.06	92~94
5	4-碘-邻二甲苯	232.06	106~108
6	3,5-二溴甲苯	249.93	246
7	1,4-二碘苯	329.90	285
8	1,2-二碘苯	329.90	152
9	2,4-二溴三甲基苯	277.98	278~279
10	2,4,6-三溴甲苯	328.83	290
11	1-碘萘	254.07	163~165
12	2-碘联苯	280.10	300
13	9-溴菲	257.13	180~190
14	2-溴萘	207.07	281~282
15	溴代环己烷	163.06	166~167
16	1,2-二氯苯	147.00	179
17	1,3-二氯苯	147.00	172~173
18	1,4-二氯苯	147.00	174
19	1-溴代十二烷	249.23	134~135
20	溴代辛烷	193.12	201
21	1-溴-4-氯苯	191.45	196
22	三溴代苯	314.80	271
23	1,2,3-三氯苯	181.45	218~219
24	对溴基苯氯	205.48	136~139
25	4-溴氟苯	175.00	150

采用美国 A ChemTek, Inc. 公司的标准物质进行实验研究。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分析条件与方法

根据备选化合物的化学性质,参考 EPA METHOD 8260B 和 5030C,以及土壤和地下水中挥发性有机物中卤代烃类化合物的分析方法,使用浓

度为 100 mg/L 的卤代烃有机物混合标准溶液, 配制为浓度 10  $\mu\text{g/L}$  的标准溶液, 使用 EST 吹扫捕集仪自动吸取 5 mL 标准溶液, 自动添加 5  $\mu\text{L}$  浓度为 20 mg/L 的内标物 (氯苯-D5 和 1,4 二氯苯-D4) 溶液, 通过控制分析条件单一影响因子, 测试、对比各化合物的响应情况, 获得对于备选示踪剂化合物水溶液的最优实验测试条件。

### 2.1.1 吹扫捕集条件

EST K 型捕集阱由 Carpack B/Carboxen<sup>TM</sup> 1000&1001 几种吸附剂混合而成, 这是一种碳基吸附剂且具有厌水性, 对卤代烃类物质具有很好的吸附效果, 且能够尽可能地降低水分子进入色谱柱, 并允许在更高的温度下进行脱附和烘焙, 相较其他类型捕集阱, K 型捕集阱质谱信号响应强度占优。

(1) 吹扫温度。适当提高样品吹扫过程中温度, 能够加快试样中的目标物挥发速率, 提高吹扫效率, 但温度过高, 水分挥发过多, 会降低除水阱使用寿命。由室温和加热吹扫所得总离子流图 (图 1) 可知, 所有化合物提高吹扫温度, 其峰强度响应值随之增大, 其中化合物 2-溴萘影响最大, 其峰面积由 22 634 提升到 121 113, 提高 435.09%。因此适当提高吹扫温度, 能够有效提高高沸点、不易挥发组分的吹扫效率。

(2) 吹扫时间。延长样品的吹扫时间, 可以富集样品中更多的目标化合物, 提高样品分析精度。分别实验了 5, 9, 11, 15 min 吹扫时间下的响应情况 (图 2)。结果表明: 目标组分的峰面积会随吹扫时间增加而增大, 且增大幅度逐渐降低。以 2-溴萘为例, 延长吹扫时间, 峰面积依次为 22 546, 65 379, 103 526, 128 933, 较前一个吹扫时间依次

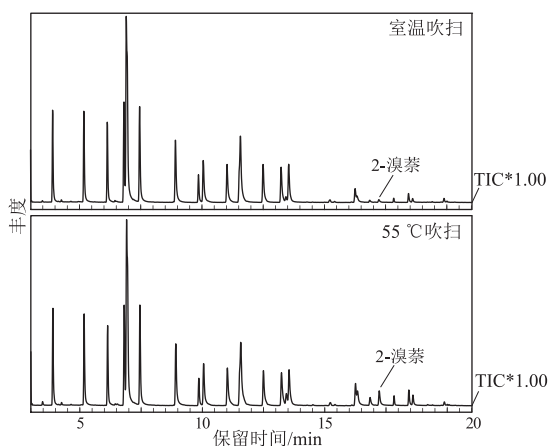


图 1 卤代烃混合物在不同吹扫温度下的 GC-MS 总离子流图

Fig.1 Total ion current chromatograms of semi-volatile halogenated hydrocarbons at various purge temperatures

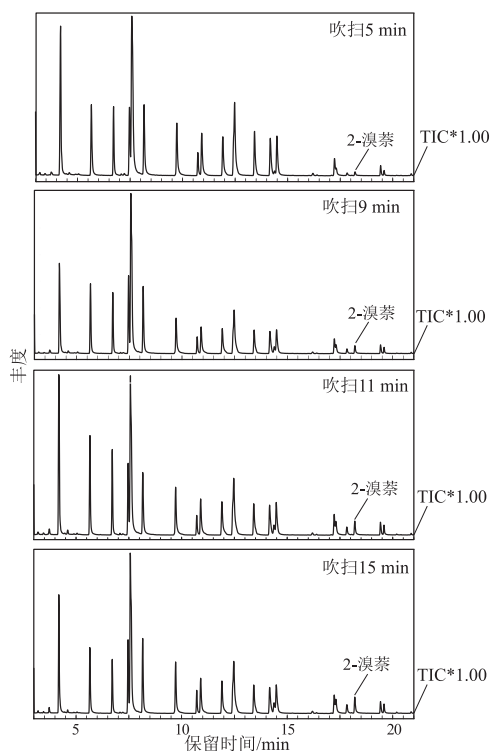


图 2 卤代烃混合物在不同吹扫时间下的 GC-MS 总离子流图

Fig.2 Total ion current chromatograms of semi-volatile halogenated hydrocarbons at various purge times

提高 189.9%, 58.3%, 24.5%。但吹扫时间过长, 捕集阱中少量样品可能会被吹走, 并会加重除水阱的负担, 降低其寿命, 导致过多水分进入分析系统。综合考虑设备、样品分析效率及峰面积变化, 将吹扫时间确定为 11 min。

(3) 解吸温度。在一定温度范围内, 解吸温度越高目标化合物越容易从捕集阱中脱附, 通过载气将其带入色谱柱中, 产生尖锐的峰, 峰面积就越大<sup>[18-19]</sup>; 但如果解吸温度过高, 会导致吸附剂分解, 缩短捕集阱使用寿命。结合捕集阱耐温极限 (270  $^{\circ}\text{C}$ ) 和目标化合物沸点, 研究了解吸温度分别为 200, 215, 230, 245, 250  $^{\circ}\text{C}$  情况下色谱峰响应情况 (图 3)。结果表明, 解吸温度变化对峰值响应影响不大。以 2-溴萘为例, 升高解吸温度, 其峰面积依次为 96 764, 112 731, 104 317, 118 308, 110 833, 较前一个温度, 其变化率分别为 16%, -7.5%, 13.4%, -6.3%。综合考虑解吸效率和保护捕集阱, 选择解吸温度为 215  $^{\circ}\text{C}$ 。

(4) 解吸时间。在解吸温度一定时, 解吸的完全程度会随解吸时间增加而增加, 并逐渐趋于稳定<sup>[18]</sup>。解吸时间若太短, 解吸不完全, 质谱响应值会偏低<sup>[20-21]</sup>。实验研究了解吸时间分别为 0.5, 1, 2, 4 min 的总离子流图 (图 4)。结果表明, 延长解吸

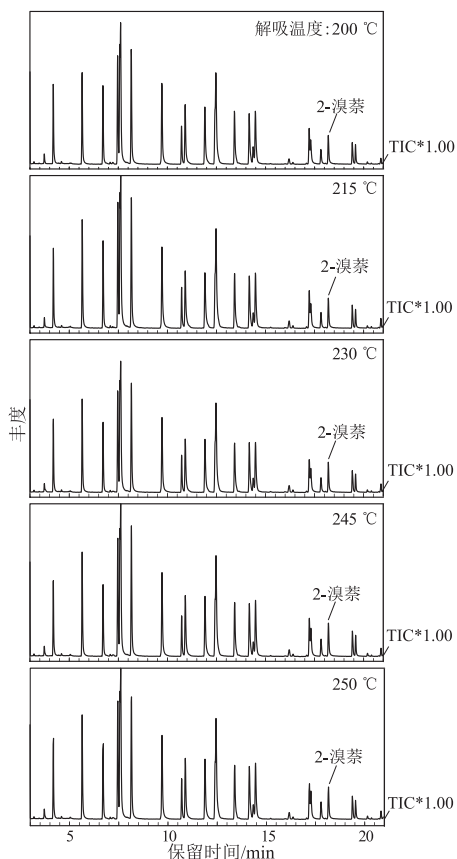


图 3 卤代烃混合物在不同解吸温度下的 GC-MS 总离子流图

Fig.3 Total ion current chromatograms of semi-volatile halogenated hydrocarbons at various desorption temperatures

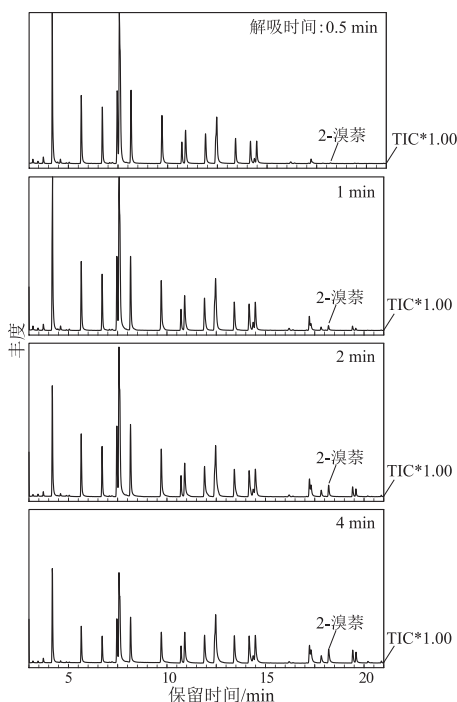


图 4 卤代烃混合物在不同解吸时间下的 GC-MS 总离子流图

Fig.4 Total ion current chromatograms of semi-volatile halogenated hydrocarbons at various desorption times

时间对易脱附组分响应值影响不大,但可有效提高一些不易脱附组分的响应值。以 2-溴萘为例,延长解吸时间,其峰面积依次为 4 899, 39 288, 106 212, 119 410, 较前一解吸温度依次提高 701.9%, 144.9%, 12.4%, 但捕集阱在吸附的过程中也会有少量水分随组分进入分析系统,解吸时间过长,带入水分多,会影响质谱分析结果。考虑提高分析效率和水分影响,选择解吸时间为 2 min,且此时目标化合物已基本脱附完全。

### 2.1.2 气相色谱—质谱分析条件

毛细管色谱柱是色谱分析关键条件之一。色谱柱的填料及其配比直接关系到是否能够分离待测组分和检测灵敏度高。本实验结合目标化合物特点与卤代烃类化合物的检测,选用安捷伦 hp5ms 色谱柱。hp5ms 非极性色谱柱填充材料为 (5%) - 二苯基 (95%) - 二甲基亚芳基硅氧烷共聚物,热稳定性好、柱流失量低。实验表明,对目标化合物具有较好的分离效果与信号响应强度。

结合目标化合物沸点、挥发性等特点,实验研究了初始柱温 45, 60, 70 °C 情况下的出峰情况。结果表明,45 °C 时出峰时间晚(目标化合物最早出峰时间 6.16 min),检测用时较长;60 °C 条件下出峰时间适宜(目标化合物最早出峰时间 4.18 min),且分离效果较好。研究了进样口汽化室温度 170 ~ 220 °C 条件下各化合物的峰面积值响应情况(图 5),结果表明,沸点较低化合物的响应值没有产生显著波动,其中溴代环己烷、1,2-二氯苯等沸点较低化合物波动最小,沸点较高化合物升高温度响应值会略有升高,所有化合物在 190 °C 时都能汽化。综合考虑所有化合物和进样垫及玻璃衬管使用寿命,确定汽化室温度为 190 °C。

气相色谱分析中进样分流比影响着色谱峰形和响应值,是建立分析方法中的一个重要参数。实验研究了不分流进样和分流比分别为 5 : 1, 15 : 1, 20 : 1, 30 : 1 情况下的响应情况(图 6)。不分流时,由于捕集阱目标物脱附引起色谱柱前压瞬时变化,样品同时被带入进样口和分流阀,当分流阀开启或流量减小时,会发生二次进样,出现双峰。分流比 5 : 1 时目标化合物响应值最大,但峰形较宽;分流比 30 : 1 时,化合物的响应值降低;分流比 20 : 1 相比 15 : 1 峰形更锐,响应更灵敏。综合考虑峰形、响应值、检测不同浓度样品的需求,选择分流比为 20 : 1。

综合以上实验分析,得到前文 1.3 节所示的实验分析条件。



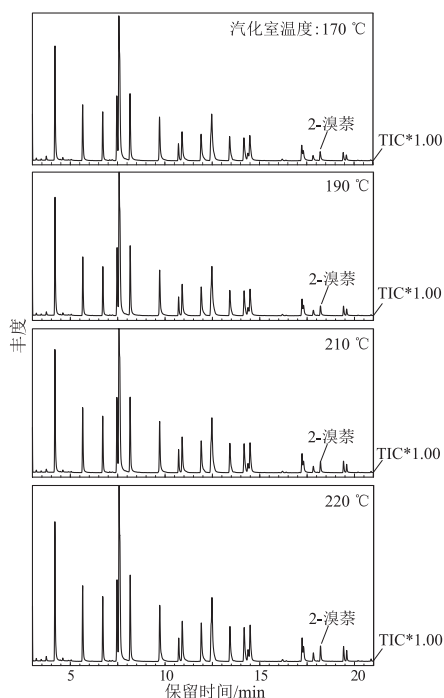


图5 卤代烃混合物在不同汽化室温度下的GC-MS总离子流图

Fig.5 Total ion current chromatograms of semi-volatile halogenated hydrocarbons at various vaporization chamber temperatures

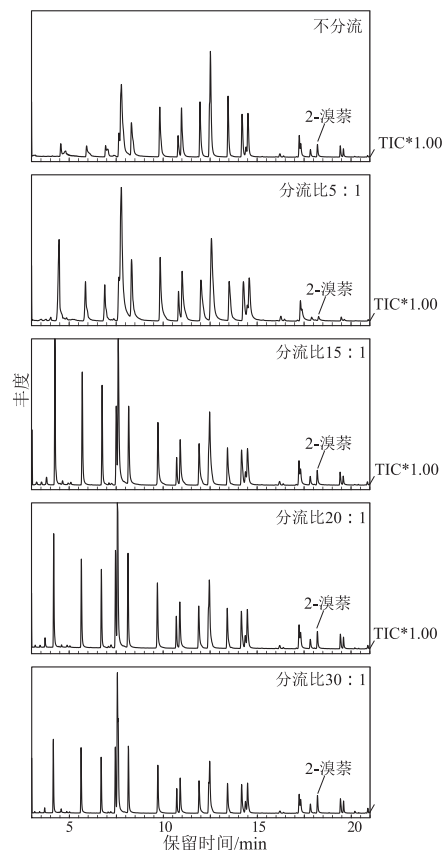


图6 卤代烃混合物在不同分流比下的GC-MS总离子流图

Fig.6 Total ion current chromatograms of semi-volatile halogenated hydrocarbons at various split ratios

### 2.1.3 定量分析方法

根据各化合物的色谱分离效果和质谱离子分布情况,结合定量分析数据的处理情况,确定了各化合物(包括内标物)用于质谱定量分析的特征离子(表3)。其中,1,4-二氯苯-D4与1,4-二氯苯,1-氯-4-碘苯与1,2,3-三氯苯色谱共馏出,但它们的质谱碎片离子不同,可通过不同特征离子进行定量。

采用内标法定量,通过实验测试绘制各化合物与内标化合物的定量离子峰面积之比与对应的浓度比之间的关系曲线,并回归分析得到了各化合物与内标化合物之间含量关系的线性方程,通过线性方程,可以从内标化合物的加入量及相关测试数据计算样品中各化合物的量。

## 2.2 分析效果

### 2.2.1 备选示踪剂的检出情况

按照经实验研究确定的分析方法,得到了备选示踪剂化合物(表2)混标样品(含内标)的气相色谱—质谱(GC-MS)总离子流图(图7)。经对各色谱峰按照化合物保留时间和碎片离子进行定性,并经与标准谱库进行比对、确认;其中1-碘奈,2-碘联苯,9-溴菲,1-溴代十二烷未出峰,不能作为基

表3 化合物相对保留时间及定量分析特征离子  
Table 3 Relative retention time of compounds and quantitative analyses of characteristic ions

序号	化合物名称	保留时间/ min	定量离子 (m/z)	参考离子 (m/z)
1	氯苯-D5(内标)	4.189	117.00	82.00~119.00
2	1-溴-4-氟苯	5.659	95.00	174.00~176.00
3	溴代环己烷	6.717	83.00	55.00~67.00
4	1,3-二氯苯	7.467	146.00	148.00~111.00
5	1,4-二氯苯-D4(内标)	7.573	150.00	152.00~115.00
6	1,4-二氯苯	7.619	146.00	148.00~111.00
7	1,2-二氯苯	8.159	146.00	148.00~111.00
8	1-溴-4-氯苯	9.716	111.00	75.00~192.00
9	溴代辛烷	10.717	55.00	57.00~135.00
10	4-碘甲苯	10.904	91.00	218.00~65.00
11	1,4-二溴苯	11.908	236.00	75.00~50.00
12	1-氯-4-碘苯	12.427	111.00	238.00~75.00
13	1,2,3-三氯苯	12.474	180.00	182.00~74.00
14	5-碘-间二甲苯	13.420	232.00	105.00~79.00
15	4-碘-邻二甲苯	14.174	232.00	105.00~79.00
16	对溴基苯氯	14.378	169.00	171.00~89.00
17	3,5-二溴甲苯	14.489	90.00	250.00~89.00
18	三溴代苯	17.227	74.00	314.00~316.00
19	1,4-二碘苯	17.310	330.00	76.00~50.00
20	1,2-二碘苯	17.825	330.00	76.00~203.00
21	2-溴萘	18.205	127.00	206.00~208.00
22	2,4-二溴三甲基苯	19.422	278.00	197.00~117.00
23	2,4,6-三溴甲苯	19.591	249.00	170.00~89.00

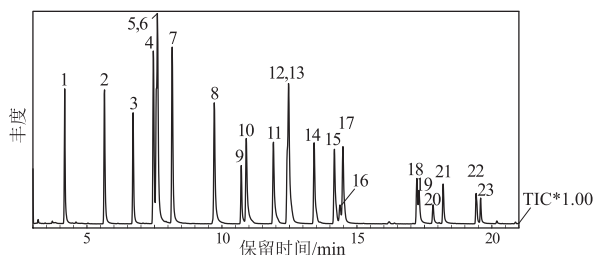


图 7 卤代烃混合物 GC-MS 总离子流图及色谱峰定性

1. 氯苯-D5 (内标); 2. 1-溴-4-氟苯; 3. 溴代环己烷;
4. 1,3-二氯苯; 5. 1,4 二氯苯-D4 (内标); 6. 1,4-二氯苯;
7. 1,2-二氯苯; 8. 1-溴-4-氯苯; 9. 溴代辛烷;
10. 4-碘甲苯; 11. 1,4-二溴苯; 12. 1-氯-4-碘苯; 13. 1,2,3-三氯苯;
14. 5-碘-间二甲苯; 15. 4-碘-邻二甲苯; 16. 对溴基苯氯;
17. 3,5-二溴甲苯; 18. 三溴代苯;
19. 1,4-二碘苯; 20. 1,2-二碘苯; 21. 2-溴萘; 22. 2,4-二溴三甲基苯;
23. 2,4,6-三溴甲苯

Fig.7 Total ion current chromatograms and peaks of semi-volatile halogenated hydrocarbons

于本方法的示踪剂使用。

### 2.2.2 方法的线性范围及检测限

针对各化合物, 配制浓度分别为 0.5, 1, 5, 10, 30, 50, 80, 100  $\mu\text{g/L}$  的标准溶液, 采用所确立的分析方法, 使用 EST 吹扫捕集仪自动吸取 5 mL 标准溶液, 自动添加 5  $\mu\text{L}$  浓度为 20 mg/L 的内标物(氯苯-D5 和 1,4 二氯苯-D4) 溶液, 测试、绘制各化合物与内标化合物的峰面积之比与对应的浓度比之

间的标准曲线, 通过回归分析, 得到了相关关系非常好(相关系数  $R^2 > 0.98$ ) 的线性方程, 线性浓度范围为 0.5~80  $\mu\text{g/L}$ 。

按照 EPA 方法, 配制浓度为 0.5  $\mu\text{g/L}$  的目标化合物标准溶液, 重复测试 7 次, 获得重复分析的标准偏差  $S$ 。根据检测限计算公式  $MDL = t_{(n-1)} \times S$  (其中:  $MDL$  为方法检测限  $t_{(n-1)}$  为满足一定置信度下的值,  $n$  为重复测定次数,) 查询  $t$  值表查得  $n=7$  时  $t=3.143$ , 由各化合物的分析标准偏差  $S$  计算得到方法的检测限为 0.027~0.162  $\mu\text{g/L}$ 。方法对于各化合物的线性范围、相关系数、检出限列于表 4。

### 2.2.3 方法的精密度和回收率

采用加标回收法, 向某页岩气井地层水样品中加入目标化合物标准物质, 配制目标化合物浓度分别为 5  $\mu\text{g/L}$  和 40  $\mu\text{g/L}$  的模拟样品进行分析, 考察了方法对于表 4 所列 21 种卤代烃的回收率和精密度。其重复分析 7 次的分析结果列于表 5。由表 5 可知, 浓度 5.0  $\mu\text{g/L}$  时, 各化合物的平均回收率介于 74.16%~119.7%, 精密度  $RSD < 11.56\%$ ; 浓度 40  $\mu\text{g/L}$  时, 各化合物的平均回收率在 85.81%~121.9% 之间,  $RSD < 12.79\%$ 。

### 2.3 方法的适用性

为了验证本文方法对于卤代烃作为示踪剂在

表 4 方法中各目标化合物的线性范围、相关系数及检出限

Table 4 Linear ranges, correlation coefficients and detection limits of target compounds in the method

序号	化合物名称	保留时间/ min	线性范围/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	线性方程	相关系数 $R^2$	检出限/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )
1	1-溴-4-氟苯	5.659	0.5~80	$Y = 0.525\ 928X + 3.909\ 9 \times 10^{-2}$	0.999 5	0.053
2	溴代环己烷	6.717	0.5~80	$Y = 0.775\ 652X + 4.729\ 4 \times 10^{-2}$	0.999 6	0.052
3	1,3-二氯苯	7.467	0.5~80	$Y = 0.672\ 904X + 4.231\ 6 \times 10^{-2}$	0.998 8	0.044
4	1,4-二氯苯	7.619	0.5~80	$Y = 0.672\ 904X + 4.231\ 6 \times 10^{-2}$	0.998 6	0.042
5	1,2-二氯苯	8.159	0.5~80	$Y = 0.718\ 279X + 3.525\ 2 \times 10^{-2}$	0.999 6	0.041
6	1-溴-4-氯苯	9.716	0.5~80	$Y = 0.387\ 711X + 1.983\ 7 \times 10^{-2}$	0.999 5	0.027
7	溴代辛烷	10.717	0.5~80	$Y = 0.163\ 883X + 0.237 \times 10^{-2}$	0.998 7	0.162
8	4-碘甲苯	10.904	0.5~80	$Y = 0.464\ 153X + 1.582\ 6 \times 10^{-2}$	0.999 8	0.088
9	1,4-二溴苯	11.908	0.5~80	$Y = 0.282\ 67X + 0.106 \times 10^{-2}$	0.999 3	0.086
10	1-氯-4-碘苯	12.427	0.5~80	$Y = 0.479\ 241X - 5.801 \times 10^{-2}$	0.999 8	0.069
11	1,2,3-三氯苯	12.474	0.5~80	$Y = 0.372\ 476X + 1.746\ 8 \times 10^{-2}$	0.999 6	0.039
12	5-碘-间二甲苯	13.420	0.5~80	$Y = 0.357\ 279X - 2.218 \times 10^{-2}$	0.995 9	0.052
13	4-碘-邻二甲苯	14.174	0.5~80	$Y = 0.324\ 799X - 2.116 \times 10^{-2}$	0.995 3	0.092
14	对溴基苯氯	14.378	0.5~80	$Y = 0.077\ 385X - 2.322 \times 10^{-3}$	0.994 5	0.142
15	3,5-二溴甲苯	14.489	0.5~80	$Y = 0.169\ 58X + 6.376 \times 10^{-3}$	0.999 7	0.080
16	三溴代苯	17.227	0.5~80	$Y = 0.133\ 794X - 0.898 \times 10^{-2}$	0.991 2	0.047
17	1,4-二碘苯	17.310	0.5~80	$Y = 0.211\ 36X - 3.066\ 9 \times 10^{-2}$	0.987 1	0.092
18	1,2-二碘苯	17.825	0.5~80	$Y = 0.105\ 71X - 0.917\ 9 \times 10^{-2}$	0.991 1	0.098
19	2-溴萘	18.198	0.5~80	$Y = 0.202\ 937X + 0.766\ 8 \times 10^{-2}$	0.997 7	0.124
20	2,4-二溴三甲基苯	19.417	0.5~80	$Y = 0.046\ 348X + 0.473\ 2 \times 10^{-2}$	0.992 6	0.137
21	2,4,6-三溴甲苯	19.585	0.5~80	$Y = 0.036\ 589X - 0.744 \times 10^{-2}$	0.984 9	0.154

注: 表中  $Y$  表示目标化合物与内标物信号响应强度比值,  $X$  表示目标化合物标准溶液与内标物浓度之比。

表5 加标回收率和精密度实验结果  
Table 5 Results of spiked recoveries and precision

序号	化合物	保留时间/ min	添加浓度 5.0 $\mu\text{g/L}$			添加浓度 40 $\mu\text{g/L}$		
			测定值/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	RSD( $n=7$ )/ %	回收率/ %	测定值/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	RSD( $n=7$ )/ %	回收率/ %
1	1-溴-4-氟苯	5.659	5.599	3.93	111.90	43.856	5.07	109.60
2	溴代环己烷	6.717	5.169	4.88	103.30	40.752	5.72	101.80
3	1,3-二氯苯	7.467	5.368	4.92	107.30	42.325	5.46	105.80
4	1,4-二氯苯	7.619	5.369	1.22	107.30	41.933	5.17	104.80
5	1,2-二氯苯	8.159	5.632	3.55	112.60	43.821	4.76	109.50
6	1-溴-4-氯苯	9.716	6.024	3.71	119.40	46.902	4.60	117.20
7	溴代辛烷	10.717	4.437	8.31	88.70	35.598	11.27	88.90
8	4-碘甲苯	10.904	5.247	3.40	104.90	40.748	5.40	101.80
9	1,4-二溴苯	11.908	5.956	4.50	119.10	45.577	3.25	113.90
10	1-氯-4-碘苯	12.427	5.837	4.39	116.70	44.935	4.61	112.30
11	1,2,3-三氯苯	12.474	6.297	3.72	119.70	48.501	4.93	118.20
12	5-碘间二甲苯	13.420	5.218	7.53	104.30	40.572	8.06	101.40
13	4-碘邻二甲苯	14.174	5.348	4.99	106.90	41.242	5.88	103.10
14	对溴基苯氯	14.378	4.825	9.33	96.50	36.533	9.41	91.30
15	3,5-二溴甲苯	14.489	5.699	4.58	113.90	43.974	7.30	109.90
16	三溴代苯	17.227	4.467	9.31	89.35	36.450	8.83	91.12
17	1,4-二碘苯	17.310	3.882	11.12	77.65	34.325	10.77	85.81
18	1,2-二碘苯	17.825	4.686	9.35	93.72	44.806	11.52	112.10
19	2-溴萘	18.198	3.778	10.13	75.57	34.439	12.69	86.08
20	2,4-二溴三甲基苯	19.417	5.485	11.56	109.70	49.981	12.79	121.90
21	2,4,6-三溴甲苯	19.585	3.708	10.35	74.16	34.591	9.956	86.47

页岩油气压裂返排液中检测的适用性,对表5所列的21种卤代烃化合物进行了以压裂返排液为基体

表6 卤代烃在压裂返排液中的加标分析实验结果  
Table 6 Analysis results of semi-volatile halogenated hydrocarbons in fracturing outlet fluid samples

序号	化合物名称	保留时间/ min	测试结果(浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ )		
			测定值/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	回收率/ %	相对误差/ %
1	1-溴-4-氟苯	5.659	8.991	89.91	10.08
2	溴代环己烷	6.717	8.725	87.25	12.74
3	1,3-二氯苯	7.467	9.743	97.43	2.56
4	1,4-二氯苯	7.619	9.838	98.38	1.61
5	1,2-二氯苯	8.159	9.274	92.74	7.25
6	1-溴-4-氯苯	9.716	8.621	86.21	13.78
7	溴代辛烷	10.717	8.640	86.40	13.59
8	4-碘甲苯	10.904	8.811	88.11	11.88
9	1,4-二溴苯	11.908	8.704	87.04	12.95
10	1-氯-4-碘苯	12.427	8.110	81.10	18.89
11	1,2,3-三氯苯	12.474	8.782	87.82	12.17
12	5-碘间二甲苯	13.420	8.831	88.31	11.68
13	4-碘邻二甲苯	14.174	8.931	89.31	10.68
14	对溴基苯氯	14.378	8.293	82.93	17.06
15	3,5-二溴甲苯	14.489	9.029	90.29	9.70
16	三溴代苯	17.227	9.853	98.53	1.46
17	1,4-二碘苯	17.310	9.876	98.76	1.23
18	1,2-二碘苯	17.825	10.161	101.60	1.61
19	2-溴萘	18.198	9.142	91.42	8.57
20	2,4-二溴三甲基苯	19.417	10.130	101.30	1.30
21	2,4,6-三溴甲苯	19.585	9.687	96.87	3.12

的分析实验研究。向某页岩气井压裂返排液中加入目标化合物配制成浓度为 500  $\mu\text{g/L}$  的模拟样品,稀释至浓度为 10  $\mu\text{g/L}$  进行测量。分析结果列于表6,各化合物的回收率在 81.10%~101.6%,相对误差小于 18.89%。参考 US EPA Method 525.2 中 GC-MS 分析,加标回收率应介于 70%~130%,RSD 应小于 30%的分析质量控制标准<sup>[22]</sup>,本方法适用于页岩油气压裂返排液中卤代烃示踪剂检测。

### 3 结论

吹扫捕集—气相色谱/质谱联用技术可以对页岩油气压裂返排液中 21 种微量半挥发性卤代烃类化合物有效地进行定量检测,满足页岩油气储层压裂返排液中卤代烃示踪剂的定量检测需求,且具有快速、经济、灵敏、可靠的优点。这 21 种半挥发性卤代烃类具有作为页岩油气储层改造效果评价化学示踪剂的良好潜力。

#### 参考文献:

- [1] Catlett R D, Spencer J D, Lolon E, et al. Evaluation of two horizontal wells in the eagle ford using oil-based chemical tracer technology to optimize stimulation design [C]//SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference. Texas, USA; Society of Petroleum Engineers, 2013.

- [2] Zhang K S, Tang M R, Yong S S, et al. Evaluation of stage contribution and interwell connectivity during initial flowback and oil production in a tight oil horizontal stimulation using tracer technology [C] // SPE Asia Pacific Hydraulic Fracturing Conference. Beijing, China; Society of Petroleum Engineers, 2016.
- [3] 刘同敬, 姜宝益, 刘睿, 等. 多孔介质中示踪剂微观可视化实验研究 [J]. 断块油气田, 2013, 20(4): 530-534.  
Liu Tongjing, Jiang Baoyi, Liu Rui, et al. Experimental study on microcosmic visualization of tracer in porous medium [J]. Fault-Block Oil and Gas Field, 2013, 20(4): 530-534.
- [4] 翟亮. 基于流线的示踪剂技术研究薄层底水油藏开发规律 [J]. 特种油气藏, 2011, 18(1): 79-82.  
Zhai Liang. Study on the development rule of thin reservoirs with bottom water by stream line-based tracer technology [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2011, 18(1): 79-82.
- [5] 巫波, 刘遥, 荣元帅, 等. 碳酸盐岩油藏缝洞差异连通及水淹特征研究 [J]. 特种油气藏, 2015, 22(1): 131-133.  
Wu Bo, Liu Yao, Rong Yuanshuai, et al. Fracture-cavern different connections and water-out in carbonate reservoir [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2015, 22(1): 131-133.
- [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 Weisheng. Technique in oil field tracer [J]. Industrial Water Treatment, 2007, 27(8): 12-15.
- [7] Williams R L, McCarthy J T. Using multiple radioactive tracers to optimize stimulation designs [C] // SPE California Regional Meeting. Ventura; Society of Petroleum Engineers, 1987.
- [8] 刘佳文, 陈学元, 李武胜. 同位素示踪剂井间监测技术在狮子沟油田 N1 油藏的应用 [J]. 同位素, 2008, 21(1): 54-57.  
Liu Jiawen, Chen Xueyuan, Li Wusheng. Application of isotope tracer interwell monitoring technique in N1 of Shizigou oilfield [J]. Journal of Isotopes, 2008, 21(1): 54-57.
- [9] 马云, 池晓明, 黄东安. 用于多段压裂的微量物质示踪剂与压裂液的配伍性研究 [J]. 精细石油化工, 2016, 33(2): 50-53.  
Ma Yun, Chi Xiaoming, Huang Dong'an. Compatibility for trace substances of multi-stage fracturing and fracturing fluid [J]. Speciality Petrochemicals, 2016, 33(2): 50-53.
- [10] 易飞, 江涛, 陈维余, 等. 一种油田用速溶型微量元素示踪剂及制备方法: CN102296947A [P]. 2011-05-30.  
Yi Fei, Jiang Tao, Chen Weiyu, et al. A instant rare earth element tracer in oilfield and its preparation method: CN102296947A [P]. 2011-05-30.
- [11] Kuchuk F J, Lenn C, Hook P, et al. Performance evaluation of horizontal wells [C] // SPE Asia Pacific Conference on Integrated Modelling for Asset Management. Kuala Lumpur, Malaysia; Society of Petroleum Engineers, 1998.
- [12] Hewitt P, Spencer J D, Croud V B. Method of tracing flow of hydrocarbon from a subterranean reservoir; US Patent 8640773 [P]. 2016-03-15.
- [13] 黄毅, 李国傲, 饶竹, 等. 城市环境地下水调查样品中挥发性有机物测定 [J]. 质谱学报, 2012, 33(5): 301-307.  
Huang Yi, Li Guoao, Rao Zhu, et al. Determination of volatile organic compounds in city groundwater by GC/MS with purge and trap sampling [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2012, 33(5): 301-307.
- [14] 贾静, 刘艳. 吹扫捕集气相色谱-质谱法测定土壤中 54 种挥发性有机物 [J]. 分析试验室, 2011, 30(10): 92-97.  
Jia Jing, Liu Yan. Analysis of 54 volatile organic compounds in soil by using purge and trap-gas chromatography/mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2011, 30(10): 92-97.
- [15] No C C A S. Method 5030C Purge and trap for aqueous samples [R]. Cincinnati, Ohio; U.S. Environmental Protection Agency, 2003.
- [16] Technique A P. Method 8260B Volatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) [R]. Cincinnati, Ohio; U.S. Environmental Protection Agency, 1996.
- [17] Eichelberger J W, Budde-Revision W L, Munch J W, et al. Method 524.2 measurement of purgeable organic compounds in water by capillary column gas chromatography/mass spectrometry [R]. Cincinnati, Ohio; Environmental monitoring systems laboratory office of research and development, US EPA, 1989.
- [18] 苟德国, 束华勇. 吹扫捕集-气相色谱同步测定苯系物和卤代烃 [J]. 广州化工, 2016, 44(7): 134-136.  
Gou Deguo, Shu Huayong. Simultaneous determination of BTEX and VHH by purge-and-trap gas chromatography [J]. Guangzhou Chemical Industry and Technology, 2016, 44(7): 134-136.
- [19] 卢明伟. 吹扫捕集气相色谱法测定水中苯系物 [J]. 化学分析计量, 2008, 17(2): 25-27.  
Lu Mingwei. Determination of benzene series in water by purge and trap with gas chromatography [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2008, 17(2): 25-27.
- [20] 张艳萍, 肖兵, 丁国清, 等. 吹扫捕集气相色谱法测定饮用水中 15 种挥发性卤代烃的方法研究 [J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(9): 2187-2188.  
Zhang Yanping, Xiao Bing, Ding Guoqing, et al. Determination of 15 volatile halogenated hydrocarbons in drinking water by purge-and-trap gas chromatography [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2010, 20(9): 2187-2188.
- [21] 刘盛田. 吹扫捕集气相色谱法测定饮用水中多种卤代烃 [J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(10): 2450-2452.  
Liu Shengtian. Determination of variety of halogenated hydrocarbons in drinking water by purge and trap gas chromatography [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2010, 20(10): 2450-2452.
- [22] Eichelberger J W, Behymer T D, Budde W L. Determination of organic compounds in Drinking water by liquid-solid extraction and capillary column gas chromatography/mass spectrometry [R]. Cincinnati, Ohio; Environmental Monitoring Systems Laboratory, US EPA, 1988.