

XÁC NHẬN GIÁ TRỊ SỬ DỤNG CỦA PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH CÁC HỢP CHẤT BENZYL ALCOHOL TRONG MẪU NƯỚC KHAI THÁC DẦU BẰNG SẮC KÝ KHÍ KHỐI PHỔ

Đến tòa soạn 12-04-2024

Nguyễn Thị Kim Anh^{1*}, Dương Thị Bích Chi¹, Lê Thị Thanh Trân²

¹Trung tâm Ứng Dụng kỹ thuật hạt nhân trong công nghiệp

²Trường Đại học Đà Lạt

* Email: anhntk@canti.vn

SUMMARY

VALIDATION OF ANALYTICAL METHOD FOR BENZYL ALCOHOL COMPOUNDS IN OIL PRODUCTION WATER SAMPLES USING GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY

In this study, a procedure to simultaneously analyze three benzyl alcohol compounds including 2-fluorobenzyl alcohol (2-FBOH), 2,6-dichlorobenzyl alcohol (2,6-DCI BOH) and 3,4-difluorobenzyl alcohol (3,4-DFBOH) in produced water samples was developed for the application in a partitioning inter-well tracer test to determine residual oil saturation (S_{or}) in oilfield production. The sample was passed through a solid phase extraction column, then the column was dried under vacuum and flushed with 5 mL of acetonitrile. The obtained acetonitrile extract was measured on a gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS). The analytical method met AOAC requirements for detectability, recovery and repeatability. Depending on each benzyl alcohol compound, the limit of detection (LOD) of the method was in the range of 7 – 10 $\mu\text{g/L}$, the limit of quantification (LOQ) ranges from 24 to 32 $\mu\text{g/L}$, recovery was achieved from 90 to 110% and the relative deviation values of (RSD) was below 9%.

Keywords: benzyl alcohol compound, 2-Fluorobenzyl alcohol, 2,6-Dichlorobenzyl alcohol và 3,4-Difluorobenzyl, produced water sample

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong công nghệ khai thác dầu mỏ, có nhiều phương pháp khác nhau để đánh giá lại phân bố trữ lượng khai thác dầu. Điển hình là phương pháp đánh dấu sử dụng chất phóng xạ hoặc hóa học từ lâu được ứng dụng rộng rãi trong khảo sát mỏ dầu khí, giúp cung cấp nhiều thông tin quan trọng như sự liên thông giữa các giếng bơm và giếng khai thác. Ngoài ra, có hai kỹ thuật đánh dấu được áp dụng trong đánh giá dầu dư bão hòa gồm Đánh dấu đơn giếng (Single Well Tracer Test – SWTT) là phương pháp đo dầu dư trong vùng cận đáy giếng và Đánh dấu liên giếng (partitioning interwell tracer test - PITT) sử dụng chất đánh dấu

phân bố là một phương pháp được đánh giá có thể cho ước lượng về bão hòa dầu dư trong vùng quét của nước bơm ép từ giếng bơm đến các giếng khai thác [1-4]. Các hợp chất benzyl alcohol được xem là chất đánh dấu phân bố có tiềm năng cho kỹ thuật đánh dấu liên giếng.

Các hợp chất 2-fluorobenzyl alcohol, 2,6-dichlorobenzyl alcohol và 3,4-difluorobenzyl alcohol có các nhóm thế halogen gắn với nhân thơm làm tăng độ ổn định và độ bền nhiệt của phân tử benzyl alcohol. Do tính bền nhiệt nên có thể hạn chế được sự mất mát của chúng trong mỏ do sự biến đổi thông qua các phản ứng hóa học.

Dugstad và cộng sự (2011) đã tiến hành thử nghiệm 6 chất phân bố fluorobenzyl alcohol và chất không phân bố 2-fluorinated benzoic acid trong khảo sát bão hòa dầu dư liên giếng ở mỏ Lagrave (Pháp). Nhóm tác giả đã sử dụng quy trình xử lý mẫu qua cột chiết pha rắn SPE để tăng độ nhạy [5]. Kết quả cho thấy các chất này hoạt động rất tốt, cho kết quả bão hòa dầu dư khá tương đồng từ 19% đến 25% ở khu vực khảo sát.

Năm 2016, Jessheim và cộng sự đăng ký bằng sáng chế giới thiệu khả năng ứng dụng các chất đánh dấu fluorobenzyl alcohols trong mẫu nước khai thác dầu trên thiết bị GC-MS/MS. Kết quả nghiên cứu có độ nhạy cao, khoảng dưới $\mu\text{g/L}$ [6].

Đến năm 2020, Silva và Tor Bjørnstad đã phát triển phương pháp phân tích để đồng thời xác định các hợp chất 4-chlorobenzyl alcohol, 2,6-dichlorobenzyl alcohol, 4-methoxybenzyl alcohol, 3,4-dimethoxybenzyl alcohol, pyridine và 2,3-dimethylpyrazine trong nước khai thác bằng sắc ký khí kết hợp khối phổ hai lần (GC-MS/MS). Kết quả nghiên cứu cho thấy, các chất đánh dấu mới khi phân tích trên thiết bị GC-MS/MS cho độ nhạy cao (khoảng từ 0,080 đến 0,35 $\mu\text{g/L}$), hiệu suất thu hồi cao (trên 85%) và độ lặp lại tốt ($\text{RSD} < 13\%$) [7].

Tại Việt Nam, chưa có công trình nghiên cứu nào được công bố chính thức về việc sử dụng các chất đánh dấu benzyl alcohol trong khảo sát mỏ dầu. Mục tiêu của báo cáo này là xây dựng phương pháp phân tích đồng thời 3 hợp chất 2-fluorobenzyl alcohol (2-FBOH), 2,6-dichlorobenzyl alcohol (2,6-DCIBOH) và 3,4-difluorobenzyl alcohol (3,4-DFBOH) có trong nước khai thác dầu bằng kỹ thuật chiết pha rắn và phân tích trên sắc ký khí khối phổ GC-MS với độ nhạy khoảng $\mu\text{g/L}$. Quy trình phân tích được khảo sát nhằm phục vụ cho kỹ thuật đánh dấu liên giếng xác định bão hòa dầu dư tại Trung tâm Ứng dụng kỹ thuật hạt nhân trong công nghiệp.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị, dụng cụ

Thiết bị sắc ký khí khối phổ (7890A GC/ 5975B MS) của hãng Agilent và phần mềm xử lý Qualitative analysis 10.0; Cột phân tích sắc ký HP-5 (30 m, 0,32 mm, 0,25 mm); Các thiết bị khác: Cân phân tích Mettler Toledo có độ nhạy 10^{-4}

g; Cột chiết pha rắn Phenomenex Strata X; Bơm nhu động (dùng trong quy trình chuẩn bị mẫu); Các dụng cụ cơ bản của phòng thí nghiệm.

2.2. Hóa chất

Các chất chuẩn của Sigma-Aldrich gồm: 2-fluorobenzyl alcohol; 2,6-dichlorobenzyl alcohol, 3,4-difluorobenzyl alcohol; nội chuẩn (IS): 3,4-dimethoxybenzyl alcohol; dung môi acetonitril, methanol (tinh khiết phân tích). Dung dịch chuẩn gốc 2000 mg/L là hỗn hợp của 3 chất chuẩn 2-FBOH; 2,6-DCIBOH; 3,4-DFBOH được pha trong dung môi acetonitril. Dung dịch chuẩn nội được pha ở nồng độ 100 mg/L từ chuẩn gốc 3,4-dimethoxybenzyl alcohol trong dung môi acetonitril. Các dung dịch chuẩn làm việc là hỗn hợp được pha từ dung dịch chuẩn gốc của 3 hợp chất 2-FBOH; 2,6-DCIBOH; 3,4-DFBOH có nồng độ từ 0,5 mg/L đến 50 mg/L và IS nồng độ 1 mg/L trong dung môi acetonitril.

2.3. Lấy mẫu, chuẩn bị mẫu và bảo quản mẫu

Mẫu nước khai thác dầu là nền nước có độ muối cao tương đương với nước biển, ngoài ra nó còn có các thành phần hydrocarbon cao tồn tại trong mỏ dầu, vì vậy nền mẫu thường khá phức tạp. Mẫu được thu thập từ vỉa Mioxen mỏ Bạch Hổ theo thời gian 2 tuần một lần từ tháng 1/2024 đến tháng 4/2024. Các mẫu nước khai thác sau khi lấy được đưa về phòng thí nghiệm, bảo quản ở nhiệt độ $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Quy trình chuẩn bị mẫu sử dụng cột chiết pha rắn SPE Strata X có chất hấp thụ polyme với khả năng làm giàu mẫu cao, giúp loại bỏ ảnh hưởng của các chất gây nhiễu trên nền nước khai thác dầu khí. Quy trình thực hiện dễ dàng tự động hoá, phù hợp với phân tích sắc ký và giảm lượng dung môi sử dụng so với phương pháp chiết lỏng- lỏng.

Quy trình chuẩn bị mẫu như sau:

Lấy 200,00 mL mẫu nước khai thác sau khi lọc qua giấy lọc băng xanh thì thêm 0,05 mL chuẩn nội 3,4-dimethoxybenzyl alcohol nồng độ 100 mg/L rồi cho mẫu qua cột SPE Strata X đã được hoạt hóa bằng methanol và nước cất. Sau đó, rửa cột bằng 3,00 mL nước cất, đẩy phần nước còn lại trong cột và thổi khô cột bằng bơm chân không có gắn với ống CaSO_4 khan trong 30 phút. Tiếp đến, tiến hành giải hấp cột bằng acetonitril, định mức dung dịch sau giải hấp về 5,00 mL. Mẫu được lọc

qua màng lọc 0,45µm và phân tích bằng sắc kí khí khối phổ.

2.4. Xác lập các thông số kỹ thuật của thiết bị GC/MS

Các thông số thiết bị GC/MS phân tích 3 hợp chất benzyl alcohol và chuẩn nội cụ thể như sau:

Khí mang:	Heli
Tốc độ khí mang:	1,5 mL/ phút
Thể tích bơm mẫu:	1 µL
Chương trình nhiệt:	60 °C (1 phút) tăng 25 °C/ phút lên 280 °C (15 phút)
Nhiệt độ detector:	280 °C
Chế độ chia dòng:	1:5
Chế độ quét phổ:	SIM (126, 97; 77, 113; 144, 123; 168, 139; m/z)

2.5. Các thông số xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp

Để thẩm định độ chính xác của phương pháp phân tích 3 hợp chất benzyl alcohol trong mẫu nước khai thác dầu, các thông số như độ đặc hiệu, độ chọn lọc, khoảng tuyến tính, giới hạn phát hiện, độ thu hồi và độ chụm được xác định theo hướng dẫn trong các tài liệu ISO 17025: 2017 và AOAC 2016 [9, 10].

Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng phương pháp (LOQ) được xác định bằng cách thêm chuẩn ở nồng độ thấp của 3 hợp chất benzyl alcohol trên nền nước khai thác dầu. Nồng độ chất phân tích tương ứng với tỉ lệ tín hiệu trên nhiễu nền S/N=3 là giới hạn phát hiện của phương pháp phân tích. Thực hiện phân tích song song 10 lần để xác định LOD và LOQ của phương pháp. Thông thường LOD = 3SD; LOQ = 10SD. Tính $R = X_{TB}/LOD$. Nếu $4 < R < 10$ thì nồng độ mẫu thử là phù hợp, giá trị LOD, LOQ tính được là tin cậy.

Độ thu hồi, độ chụm của phương pháp được xác định bằng cách thêm chuẩn ở các mức nồng độ khác nhau vào nền mẫu nước khai thác dầu không chứa 3 hợp chất benzyl alcohol và tiến hành như quy trình.

Kết quả độ thu hồi được tính theo công thức sau:

$$R = \frac{\overline{C_{obs}}}{C_{spike}} \cdot 100 \quad (1)$$

Với R là độ thu hồi (%); $\overline{C_{obs}}$ là nồng độ trung bình của các giá trị quan sát (µg/L); C_{spike} là nồng độ cho thêm vào mẫu (µg/L).

Độ chụm của phương pháp là mức độ phân tán của các kết quả thử nghiệm riêng rẽ của cùng một mẫu đồng nhất được phân tích lặp lại nhiều lần trên cùng một phương pháp thử ở các khoảng thời gian khác nhau gồm có độ lặp lại và độ tái lập trung gian. Độ chụm được đánh giá thông qua độ lệch chuẩn tương đối (RSD%).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Độ đặc hiệu và độ chọn lọc

Áp dụng các điều kiện phân tích nêu ở mục 2 để phân tích hỗn hợp chuẩn benzyl alcohol nồng độ 50 µg/L trong nền nước khai thác dầu, tín hiệu thu được khi phân tích trên GC/MS cho thấy năng lượng phân mảnh các ion lần lượt là 2-FBOH (126, 97 m/z); 3,4-DFBOH (144, 123 m/z); 2,6-DCIBOH (77, 113 m/z). Các mảnh này trùng khớp với phổ chuẩn có sẵn trong thư viện phổ của phần mềm xử lý Qualitative analysis 10.0. Đồng thời nhóm nghiên cứu đã khảo sát ảnh hưởng của nền mẫu trong quá trình phân tích bằng cách so sánh mẫu chuẩn và mẫu thêm chuẩn trên nền nước khai thác ở cùng một nồng độ. Kết quả cho thấy các diện tích pic của mỗi ion lần lượt trong dung dịch chuẩn và dung dịch thêm chuẩn vào nền mẫu sau khi xử lý phổ tương tự nhau được thể hiện ở Hình 1. Điều này chứng tỏ quy trình khảo sát có độ đặc hiệu và độ chọn lọc cao, phù hợp với quyết định 657/2002/EC của Châu Âu [8].

3.2. Đường chuẩn

Khoảng tuyến tính giữa nồng độ và diện tích pic của 2-FBOH; 2,6-DCIBOH; 3,4-DFBOH được xác định nằm trong khoảng: 0,5 ÷ 1000 mg/L.

Đường chuẩn biểu diễn mối tương quan giữa diện tích đỉnh (y) và nồng độ (x) của các chất 2-FBOH; 2,6-DCIBOH; 3,4-DFBOH theo phương trình ($y = ax + b$) ở các nồng độ 0,5; 2,0; 5,0; 10; 20; 50 mg/L.

Phương trình hồi qui của từng chất phân tích được thể hiện trong Hình 2. Kết quả cho thấy đường

chuẩn của 3 hợp chất 2-FBOH; 2,6-DCIBOH; 3,4-DFBOH ở nồng độ 0,5 ÷ 50 mg/L đều có giá trị hệ số tương quan $R^2 > 0,995$, hoàn toàn phù hợp so với yêu cầu theo tiêu chuẩn của AOAC ($R^2 > 0,990$) [9, 10].

3.3. Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) của phương pháp

Thêm hỗn hợp 3 chất chuẩn benzyl alcohol ở nồng độ 40 µg/L trên nền mẫu nước khai thác dầu không chứa chất cần phân tích. Thực hiện phân tích song song 10 lần để xác định LOD và LOQ của phương pháp. Kết quả thực nghiệm được trình bày ở Bảng 1 cho thấy tùy từng hợp chất benzyl alcohol, LOD của phương pháp đạt 7 – 10 µg/L, giá trị LOQ nằm trong khoảng từ 24 – 32 µg/L. Giới hạn phát hiện của phương pháp đề xuất phù hợp cho việc xác định các hợp chất benzyl alcohol trong mẫu nước khai thác dầu bằng phương pháp SPE-GC/MS. Kết quả tương đồng với giới hạn phát hiện được công bố của các tác giả Jessheim và cộng sự [6], Silva và cộng sự [7].

3.4. Độ chụm

Kết quả xác định độ chụm của phương pháp được thể hiện ở Bảng 2. Số liệu thực nghiệm thu được cho thấy quy trình phân tích có độ chụm khá tốt ở 3 nồng độ khác nhau, sai số tương đối của các chất nhỏ hơn 9 %, gần với độ chụm được công bố của Dasgupta, A. và cộng sự [11], của Silva và cộng sự [7].

3.5. Độ thu hồi

Kết quả phân tích xác định độ thu hồi của phương pháp được trình bày trong Bảng 3. Kết quả cho thấy độ thu hồi của quy trình phân tích tương đối ổn định ở các nồng độ khác nhau, dao động trong khoảng từ 90 đến 110%, gần với độ thu hồi được công bố của Silva và cộng sự [7].

Bảng 1. Kết quả xác định giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp

STT	Nồng độ, µg/L		
	2,6-DCIBOH	2-FBOH	3,4-DFBOH
1	39,3	42,5	39,4
2	35,0	38,0	42,7
3	37,8	38,3	36,8
4	40,9	43,1	39,5

5	40,2	41,9	41,8
6	38,1	39,2	39,2
7	43,5	39,4	44,3
8	34,4	43,8	36,3
9	41,7	39,4	41,5
10	40,3	44,1	46,5
TB	39,1	41,0	40,8
SD	2,9	2,3	3,2
LOD	9	7	10
LOQ	29	24	32
R	4	6	4

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã xây dựng quy trình phân tích 3 hợp chất 2-Fluorobenzyl alcohol, 2,6-Dichlorobenzyl alcohol và 3,4-Difluorobenzyl alcohol có sử dụng chuẩn nội 3,4-dimethoxybenzyl alcohol trong mẫu nước khai thác dầu bằng phương pháp chiết pha rắn và sắc ký khí khối phổ (SPE-GC/MS). Kết quả đánh giá phương pháp thu được giá trị giới hạn phát hiện trong khoảng 7 – 10 µg/L với độ chụm RSD < 9% và hiệu suất thu hồi đạt được 90 – 110%, độ ổn định và độ tin cậy cao. Kết quả nghiên cứu phù hợp với công bố của các nhóm tác giả Dasgupta, A. và cộng sự [11], Silva và cộng sự [7]. Đây là tiền đề cho việc nghiên cứu và ứng dụng các chất đánh dấu phân bố thuộc nhóm benzyl trong đánh dấu liên giếng xác định bão hòa dầu dư trong giai đoạn khai thác thu hồi dầu tăng cường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Zemel, Bernard, (1995). *Tracers in the oil field*. Elsevier.
- [2] Josendal, V. A., Sandiford, B. B., & Wilson, J. W., (1952). Improved multiphase flow studies employing radioactive tracers. *Journal of Petroleum Technology*, **4(03)**, 65-76.
- [3] Deans, H. A., & Majoros, S., (1980). *Single-well chemical tracer method for measuring residual oil saturation*. Final report (No. DOE/BC/20006-18). Rice Univ., Houston, TX (USA).
- [4] Cuong, T. B., Phan, N. H., & Quang, N. H., (2016). Interwell tracer method using partitioning compounds naturally existing in crude oil for determination of residual oil saturation. *Petrovietnam Journal*, **10**, 38-43.
- [5] Viig, S. O., Juilla, H., Renouf, P., Kleven, R., Krognes, B., Dugstad, Ø., & Huseby, O. K.,

(2013). Application of a new class of chemical tracers to measure oil saturation in partitioning interwell tracer tests. *In SPE International Conference on Oilfield Chemistry*, pp. SPE-164059.

[6] Jessheim B. K. et al., (2016). *Patent US 2016/0003040 A1*.

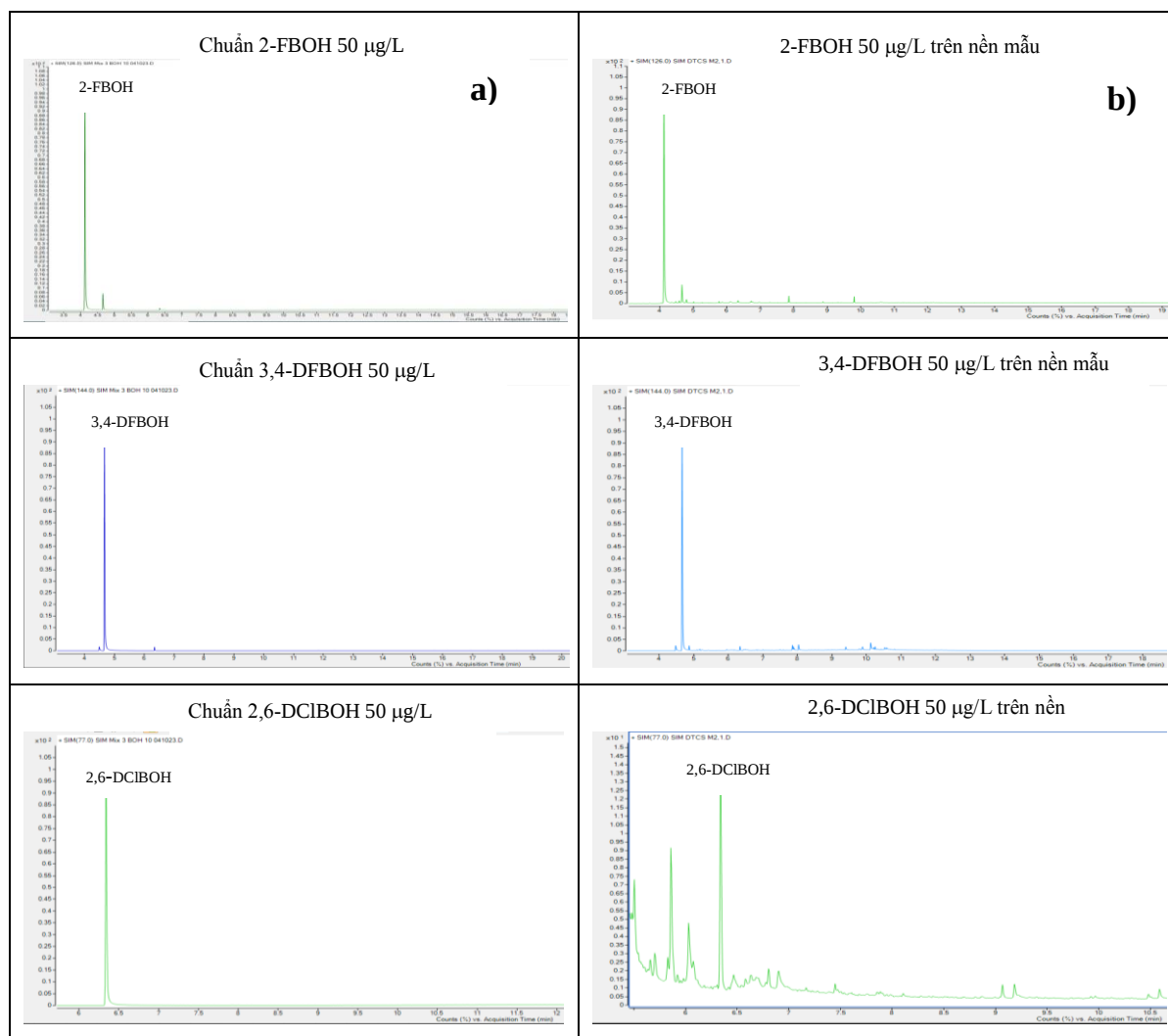
[7] Silva, M., Stray, H., Metidji, M. O., & Bjørnstad, T., (2021). Variation of the partition coefficient of phase-partitioning compounds between hydrocarbon and aqueous phases: an experimental study. *Fuel*, **300**, 120915.

[8] Commission Decision 2002/657/EC implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results.

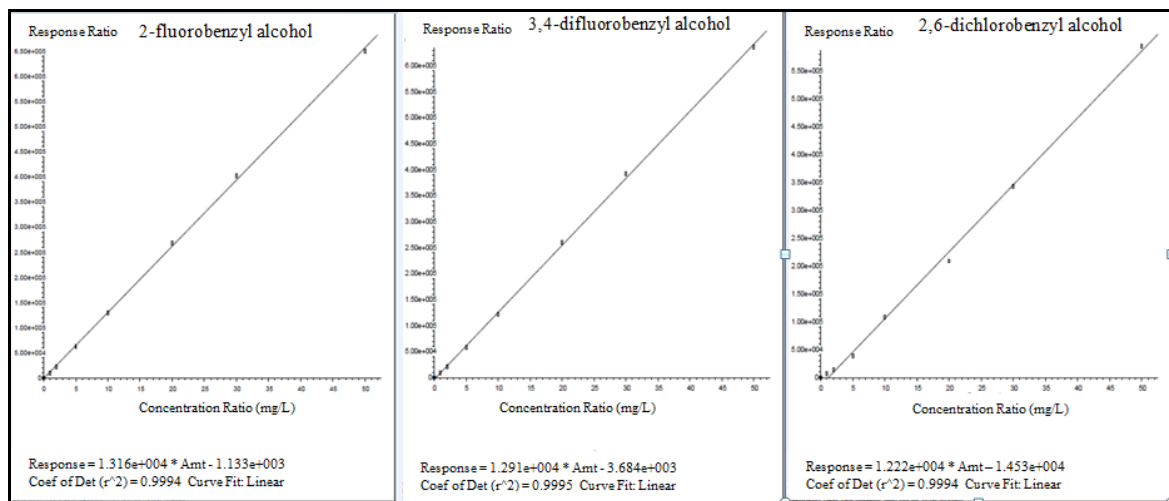
[9] International Standard, (2017). *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*. ISO/IEC 17025. <https://www.iso.org/standard/66912.html>

[10] AOAC International, (2016). *Guidelines for standard method performance requirements*. AOAC Official Methods of Analysis, Appendix F., http://www.eoma.aoac.org/app_f.pdf.

[11] Dasgupta, A., & Humphrey, P. E., (1998). Gas chromatographic–mass spectrometric identification and quantitation of benzyl alcohol in serum after derivatization with perfluorooctanoyl chloride: a new derivative. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, **708(1-2)**, 299-303.



Hình 1. Sắc kí đồ của 3 chất chuẩn benzyl alcohol ở nồng độ 50 µg/L trên GC/MS. a) trong nền nước cất; b) trong nền nước khai thác dầu



Hình 2. Đường chuẩn 03 hợp chất 2-FBOH; 3,4 DFBOH; 2,6 -DCIBOH ở khoảng nồng độ 0,5-50 mg/L.

Bảng 2: Kết quả xác định độ chụm của phương pháp

STT	Tên chất	Độ lặp lại, n=7				Độ tái lập, n=6			
		Nồng độ, µg/L	C _{TB} , µg/L	SD	RSD, %	Nồng độ, µg/L	C _{TB} , µg/L	SD	RSD, %
1	2-FBOH	30	30,8	2,3	7,5	50	50,1	4,5	9,0
		125	123	4,8	3,9	125	124	5,8	4,7
		500	473	14,5	3,1	500	475	15,5	3,3
2	3,4-DFBOH	30	28,1	1,4	5,0	50	48,8	3,4	7,0
		125	123	3,3	2,7	125	122	3,8	3,1
		500	509	14,4	2,8	500	509	16,8	3,3
3	2,6-DCIBOH	30	29,1	1,5	5,2	50	49,6	2,3	4,6
		125	125	4,6	3,7	125	124	5,3	4,3
		500	501	7,2	1,4	500	501	10,2	2,0

Bảng 3. Kết quả xác định độ thu hồi của phương pháp

Tên mẫu	C _m µg/L	C _{Spike} µg/L	C _{obs} , µg/L				SD	RSD, %	H, %
			1	2	3	TB			
2,6-DCIBOH	KPH	30	31,6	33,8	30,5	32,0	1,7	5,3	107
		125	115	121	118	118	2,8	2,3	94
		500	490	499	508	499	9,4	1,9	100
2-FBOH	KPH	30	32,4	33,1	33,9	33,1	0,8	2,3	110
		125	125	127	118	124	4,7	3,8	99
		500	452	459	446	452	6,5	1,4	90
3,4-DFBOH	KPH	30	28,6	26,3	27,4	27,4	1,2	4,3	91
		125	125	127	118	124	4,7	3,8	99
		500	520	499	508	509	10,1	2,0	102