

XÁC ĐỊNH ĐỒNG THỜI 16 HỢP CHẤT FLUOROBENZOIC ACIDS (FBA) TRONG NƯỚC KHAI THÁC BẰNG KỸ THUẬT CHIẾT PHA RẮN VÀ SẮC KÝ KHÍ-KHỐI PHỔ

Đến tòa soạn 10-03-2021

Lê Thị Thanh Tâm

Trung tâm Ứng dụng kỹ thuật hạt nhân trong công nghiệp

SUMMARY

SIMULTANEOUS DETERMINATION OF 16 FLUOROBENZOIC ACIDS (FBA) IN PRODUCED WATER SAMPLES BY SOLID-PHASE EXTRACTION AND GAS CHROMATOGRAPHY- MASS SPECTROMETRY

A method for the simultaneous analysis of 16 fluorobenzoic acids (FBA) via GC-MS based on solid-phase extraction (SPE) and derivatization with pentafluorobenzyl bromide is described. The method may be applicable to tap water, sea water and produced water samples with high salinity (300g/L). It uses low amounts of chemicals and is adaptable from 100 to 500mL of sample volumes. Solid-phase extraction on polymeric Strata X cartridges allowed the enrichment of the acids with extraction recovery between 70% and 110%. The method detection limit was 0.2-1.0 $\mu\text{g/L}$ and the relative standard deviations were less than 15% in the concentration range 1.6–10 $\mu\text{g/L}$.

Keywords: FBA, fluorobenzoic acid, SPE, GC-MS, water sample.

1. MỞ ĐẦU

Trong khảo sát liên giếng sự vận động của nước bơm ép trong khai thác dầu, chất đánh dấu đồng vị phóng xạ dưới dạng các hợp chất bền trong điều kiện mỏ như HTO, alcohol, benzoic acid được xem như thích hợp nhất vì độ nhạy rất tốt, cho phép phát hiện trong tỷ lệ pha loãng đến 10^{-12} , 10^{-13} , do đó lượng chất đánh dấu bơm vào mỏ rất nhỏ (khoảng vài chục ml), thuận tiện cho thao tác bơm vào giếng và giá thành phân tích không cao. Tuy nhiên, sau thập niên 90 của thế kỷ trước, dưới sức ép của các Tổ chức quản lý, bảo vệ môi trường và một phần do tâm lý e ngại phóng xạ, nhiều Công ty dầu khí của nhiều nước, trong đó có cả các Công ty đang khai thác dầu ở Việt Nam yêu cầu sử dụng các hóa chất không phóng xạ hoặc gắn dấu đồng vị bền như một lựa chọn bổ sung hoặc thay thế cho chất gắn dấu đồng vị phóng xạ vào mục đích khảo sát mỏ dầu. Cùng với sự xuất hiện của các thiết bị

phân tích hiện đại như GC/MS, HPLC, LC/MS/MS cho phép phân tích đồng thời nhiều hợp chất với độ nhạy khá tốt, kỹ thuật đánh dấu dùng hợp chất không phóng xạ được phát triển ở nhiều phòng thí nghiệm, trong đó các hợp chất fluorobenzoic acids (FBA) được sử dụng rất phổ biến. Hợp chất FBA khá bền trong điều kiện mỏ do cấu trúc của nhân benzene, được gắn Flo thay cho Hydro vào các liên kết C-H cho phép tổ hợp gần 20 dẫn xuất khác nhau được phân biệt bằng sắc ký khối phổ GC/MS. Độ nhạy phát hiện FBAs của các quy trình phân tích công bố trên thế giới đạt khoảng ppb (một phần tỷ) [1-5].

Với mục tiêu phát triển kỹ thuật sử dụng FBA làm chất đánh dấu hóa học (không phóng xạ) trong khảo sát liên giếng sự di chuyển của nước bơm trong mỏ dầu đáp ứng nhu cầu thực tiễn của sản xuất và không bị tụt hậu so với thế giới, Trung tâm cần thiết phải nghiên cứu phát triển phương pháp phân tích đồng thời các hợp

chất đánh dấu FBA trong nước khai thác dầu có độ muối cao với độ nhạy và độ chụm tốt bên cạnh các nghiên cứu thử nghiệm về độ bền, đặc trưng vận chuyển, khuếch tán, hấp phụ của các FBA trong điều kiện vỉa. Kết quả nghiên cứu sẽ góp phần tăng cường năng lực triển khai các kỹ thuật đánh dấu trong công nghiệp khai thác, chế biến dầu khí và khả năng cạnh tranh với các phòng thí nghiệm đánh dấu khác trên thế giới trong các thí nghiệm khảo sát liên giếng.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị và hóa chất

Thiết bị

Máy sắc ký khí khối phổ (GC/MS) của hãng Agilent; Cột phân tích mao quản ZB 1701,

kích thước 30m x 0,25 mm x 0,25 μ m (hoặc các cột tương đương); Cân phân tích AB204-S của Mettler Toledo, độ chính xác 0,0001g; Bể siêu âm Elma; Bơm nhu động 8 kênh Masterflex; Bơm chân không; Máy khuấy từ; Máy đo pH và các dụng cụ thủy tinh khác

Hóa chất

Các chất chuẩn FBA riêng lẻ (Bảng 1) của Sigma aldrich; dung dịch chuẩn pH 4, 7 của Merck;

Các hóa chất khác: HCl, NaOH, Methanol, Aceton, Acetonitrile, Pentafluorobenzyl bromide (PFBBBr); Na_2CO_3 khan đạt tiêu chuẩn tinh khiết phân tích.

Bảng 1. Danh mục các hợp chất FBA

STT	Tên hợp chất		CAS number	M (g)
1	3,5Bis TFMBA	3,5-Bis(trifluoromethyl)benzoic acid	725-89-3	258
2	3,5 DFBA	3,5-Difluorobenzoic acid	455-40-3	158
3	2,4,6 TFBA	2,4,6-Trifluorobenzoic acid	28314-80-9	176
4	3,4,5 TFBA	3,4,5-Trifluorobenzoic acid	121602-93-5	176
5	2,3,4,5 TFBA	2,3,4,5-Tetrafluorobenzoic acid	1201-31-6	194
6	4F-2TFMBA	4-Fluoro-2-(trifluoromethyl)benzoic acid	141179-72-8	208
7	2,4,5 TFBA	2,4,5-Trifluorobenzoic acid	446-17-3	176
8	3 TFMBA	3-(Trifluoromethyl)benzoic acid	454-92-2	190
9	4 TFMBA	4-(Trifluoromethyl)benzoic acid	455-24-3	190
10	2F-6TFMBA	2-fluoro-6-(trifluoromethyl)benzoic acid	32890-94-1	208
11	2,4 DFBA	2,4-Difluorobenzoic acid	1583-58-0	158
12	4 FBA	4-Fluorobenzoic acid	456-22-4	140
13	2,3,4 TFBA	2,3,4-Trifluorobenzoic acid	61079-72-9	176
14	2,5 DFBA	2,5-Difluorobenzoic acid	2991-28-8	158
15	2 TFMBA	2-(Trifluoromethyl)benzoic acid	433-97-6	190
16	2 FBA	2-Fluorobenzoic acid	445-29-4	140

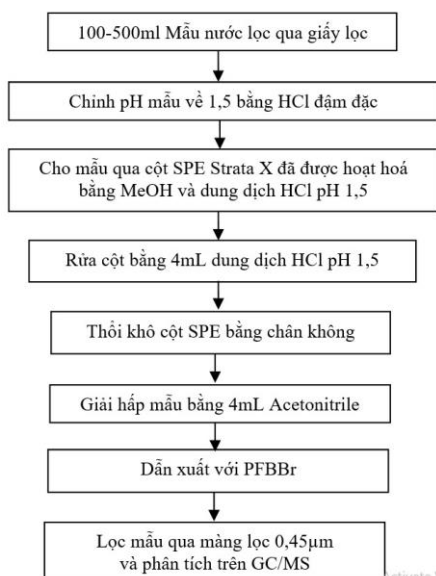
2.2. Quy trình phân tích

FBA có trong mẫu nước khai thác được làm giàu qua cột chiết pha rắn Phenomenex Strata X (chất hấp thụ polymer) sau đó được giải hấp bằng Acetonitrile. Mẫu được cho bay hơi hết Acetonitrile và được dẫn xuất trước khi phân tích bằng sắc ký khí khối phổ theo hình 1.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đường chuẩn

Chuẩn các FBA riêng lẻ được pha trong dung môi Acetonitrile có nồng độ 2000 mg/L. Chuẩn làm việc là hỗn hợp 16 FBA có nồng độ từ 0,1 đến 30 mg/L. Các thông số phân tích trên máy GC/MS được tiến hành như trong bảng 2, kết quả thu được đường tương quan giữa diện tích và nồng độ của mỗi chất FBA có dạng $y = ax + b$ với hệ số tương quan $R^2 \geq 0,997$ (Bảng 3).

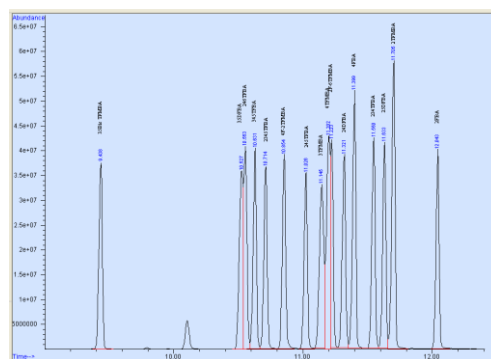


Hình 1. Sơ đồ quy trình phân tích FBA bằng SPE-GC/MS

Bảng 2. Các thông số phân tích trên GC/MS

Nhiệt độ cột	90°C (1 phút), tăng 10°C/phút lên 220°C (0.5 phút), tăng 25°C/phút lên 285°C (10 phút)
Tổng thời gian chạy mẫu	27,1 phút
Nhiệt độ detector	280°C
Lưu lượng khí mang	1,5 ml/phút
Chế độ bơm mẫu	không chia

Nhiệt độ buồng bơm mẫu	250°C
Nhiệt độ buồng ion hóa	230°C
Nhiệt độ thanh tứ cực	150°C
Chế độ quét phổ	SIM



Hình 2. Phổ chuẩn 16 chất FBA nồng độ 30mg/L

3.2. Giới hạn phát hiện của phương pháp (MDL)

Thí nghiệm xác định MDL của phương pháp phân tích được tiến hành trên đối tượng mẫu nước khai thác có cho thêm chuẩn hỗn hợp của 16 hợp chất FBA ở nồng độ 1,6 µg/L. MDL được tính theo công thức sau:

$$MDL = t_{(n-1, 1-\alpha=0.99)} \cdot s$$

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}$$

Kết quả thu được như trong bảng 4.

Bảng 4. Giới hạn phát hiện của 16 FBA trên 250mL nước khai thác

STT	Tên chất	Nồng độ (µg/L)							s	MDL µg/L
		Mẫu 1	Mẫu 2	Mẫu 3	Mẫu 4	Mẫu 5	Mẫu 6	Mẫu 7		
1	35 Bis TFMBA	1,8	1,9	1,8	1,8	1,6	1,8	1,7	0,1	0,3
2	35 DFBA	1,4	1,6	1,5	1,4	1,1	1,2	1,2	0,2	0,6
3	246 TFBA	1,3	1,4	1,4	1,5	1,4	1,4	1,3	0,1	0,2
4	345TFBA	1,2	1,4	1,3	1,1	1,2	1,0	1,2	0,2	0,5
5	2345TFBA	1,9	2,0	1,9	1,7	2,0	1,6	1,9	0,2	0,5
6	4F-2TFMBA	2,0	2,1	2,0	2,1	1,7	2,2	1,7	0,2	0,6
7	245TFBA	1,5	1,8	1,7	1,5	1,3	1,3	1,3	0,2	0,6
8	3TFMBA	2,0	2,1	2,3	2,1	1,8	2,1	1,6	0,2	0,7
9	4TFMBA	1,9	2,0	2,0	1,8	1,6	1,7	1,5	0,2	0,6
10	2F-6TFMBA	1,8	1,8	1,7	1,8	1,9	1,8	1,6	0,1	0,2
11	24DFBA	1,4	1,4	1,5	1,3	1,2	1,1	1,3	0,1	0,4
12	4FBA	2,0	1,6	1,4	1,2	1,1	1,1	1,3	0,3	1,0

13	234TFBA	1,6	1,8	1,7	1,5	1,4	1,4	1,4	0,2	0,5
14	25DFBA	1,6	1,9	1,9	1,6	1,5	1,6	1,1	0,3	0,8
15	2TFMBA	1,3	1,4	1,2	1,3	1,0	1,2	1,0	0,2	0,5
16	2FBA	1,6	1,1	1,4	1,6	1,6	1,5	1,6	0,2	0,6

Từ kết quả thí nghiệm cho thấy giới hạn phát hiện của phương pháp đạt 0,2-1 µg/L tùy từng chất FBA. So sánh với giới hạn phát hiện của quy trình phân tích do Galdiga và Greibrokk (1998) là 0,1µg/L với thể tích mẫu 1L nước khai thác, làm giàu qua cột SPE ENV+ và dẫn xuất bằng diazomethane [1] hoặc quy trình của Muller (2012) có giới hạn phát hiện là 0,02µg/L trên 100ml mẫu nước máy, làm giàu 250 lần qua cột Oasis HLB và dẫn xuất với BF₃·MeOH [3], giới hạn phát hiện của quy trình đề nghị là phù hợp với việc xác định FBA trong mẫu nước khai thác sử dụng EI-GC/MS.

3.3. Độ thu hồi

Thêm một lượng đã biết các FBA vào mẫu nước và tiến hành như quy trình phân tích ở mục 2.2. Độ thu hồi R (%) được tính theo công thức sau:

$$R = \frac{\bar{C}_{obs}}{C_{spike}} \times 100$$

Trong đó: R : Độ thu hồi (%)

$\bar{C}_{obs}$: Nồng độ trung

bình của các giá trị quan sát, µg/L

C_{spike} : Nồng độ cho thêm vào mẫu, µg/L

Kết quả phân tích được trình bày trong bảng 5.

Bảng 5. Độ thu hồi của 16 FBA trong các mẫu nước khác nhau

STT	Tên chất	Độ thu hồi R (%)					
		Nước cất	Nước biển	Nước khai thác đầu độ muối 3-3,5%			
		2,5µg/L (n=3)	2,5µg/L (n=6)	1.6µg/L (n=10)	2µg/L (n=3)	4µg/L (n=10)	10µg/L (n=3)
1	35 Bis TFMBA	77	70	100	85	94	79
2	35 DFBA	72	76	82	81	94	84
3	246 TFBA	82	74	84	82	104	99
4	345TFBA	70	72	76	70	97	79
5	2345TFBA	82	83	104	95	103	87
6	4F-2TFMBA	100	89	110	101	118	104
7	245TFBA	72	85	89	85	96	92
8	3TFMBA	88	83	109	100	110	86
9	4TFMBA	71	72	105	91	80	77
10	2F-6TFMBA	104	82	105	95	107	105
11	24DFBA	70	84	74	83	85	86
12	4FBA	70	82	99	80	76	71
13	234TFBA	75	86	90	89	96	89
14	25DFBA	77	89	95	93	77	91
15	2TFMBA	87	81	80	78	87	109
16	2FBA	78	86	89	88	92	86

Quy trình phân tích của Muller (2012) chỉ thu hồi tốt trên nền nước máy (70-95%) còn trên nền nước khai thác dầu có độ muối 3% và hàm lượng các chất hữu cơ cao như aliphatic acid, các hợp chất chứa lưu huỳnh, hydrocarbon thì độ thu hồi chỉ đạt 18-90% [3]. Kết quả từ bảng 5 cho thấy trên các nền mẫu khác nhau có độ muối <3,5%, độ thu hồi của quy trình phân tích tương đối ổn định dao động trong khoảng từ

70-110% với khoảng nồng độ trong mẫu là 1,6-10 µg/L.

3.4. Độ chụm

Độ chụm 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%).

Bảng 6. Độ chụm của quy trình phân tích

STT	Tên chất	C _{spiked}	Độ lặp lại (n=7)			Độ tái lập trung gian (n=5)		
			C _{TB}	SD	RSD	C _{TB}	SD	RSD
		µg/L	µg/L		%	µg/L		%
1	35 Bis TFMBA	2	1,90	0,11	6	1,7	0,22	13
2	35 DFBA		1,90	0,11	6	1,7	0,21	13
3	246 TFBA		2,10	0,07	3	1,8	0,28	16
4	345TFBA		2,00	0,16	8	1,6	0,29	18
5	2345TFBA		2,00	0,07	3	1,9	0,20	11
6	4F-2TFMBA		2,40	0,03	1	2,2	0,20	9
7	245TFBA		1,90	0,18	10	1,7	0,19	11
8	3TFMBA		2,30	0,16	7	2,0	0,28	14
9	4TFMBA		1,60	0,16	10	1,6	0,16	10
10	2F-6TFMBA		2,00	0,17	9	1,9	0,19	10
11	24DFBA		1,70	0,14	8	1,6	0,13	8
12	4FBA		1,50	0,09	6	1,5	0,09	6
13	234TFBA		1,90	0,17	9	1,8	0,17	10
14	25DFBA		1,70	0,13	8	1,7	0,14	8
15	2TFMBA		1,60	0,11	7	1,6	0,09	6
16	2FBA		1,90	0,10	5	1,7	0,12	7

Từ các dữ liệu thu được cho thấy quy trình phân tích có độ chụm khá tốt ở nồng độ 2µg/L, sai số tương đối của kết quả giữa các chất nhỏ hơn 20% hoàn toàn phù hợp với yêu cầu theo tiêu chuẩn AOAC.

4. KẾT LUẬN

Quy trình xác định đồng thời 16 hợp chất FBA trong mẫu nước bằng kỹ thuật chiết pha rắn và sắc ký khí khối phổ thực hiện đơn giản, dễ dàng, tiết kiệm sức lao động và thời gian, có thể thao tác số lượng mẫu lớn, tạo thuận lợi

trong các nghiên cứu đòi hỏi nhiều chất đánh dấu có tính chất tương tự nhau như đánh dấu liên giếng khảo sát sự liên thông giữa các giếng bơm ép, xác định giá trị bão hòa dầu dư trong mỏ. Quy trình đề nghị có độ thu hồi của các hợp chất FBA trong 250ml mẫu nước khai thác đạt khoảng 70-110%, độ lặp lại <10%, giới hạn phát hiện nhỏ hơn 1µg/L. Quy trình đã cho thấy khả năng tách chiết và làm giàu 16 hợp chất FBA trên nền nước khai thác dầu có độ muối và hàm lượng các chất hữu cơ cao, đạt

được độ thu hồi và độ lặp lại tốt. Sự thành công của quy trình phân tích là tiền đề cho các nghiên cứu ứng dụng các hợp chất đánh dấu hóa học FBA bên cạnh các chất đánh dấu phóng xạ truyền thống, qua đó tăng cường năng lực ứng dụng và khả năng cạnh tranh của Trung tâm cũng như Việt Nam với các phòng thí nghiệm đánh dấu khác trong khu vực và trên thế giới trong các dự án thầu đánh dấu liên giếng trong mỏ dầu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Galdigaa, C. U. and Greibrokk, T. (1998), “Ultra-trace determination of fluorinated aromatic carboxylic acids in aqueous reservoir fluids using solid-phase extraction in combination with gas chromatography–mass spectrometry”, *Journal of Chromatography A*, 793 (1998) 297–306.
2. Kubica, P., Garraud, H., Szpunar, J., and Lobinski, R. (2015), “Sensitive simultaneous determination of 19 fluorobenzoic acids in saline waters by solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry”, *Journal of Chromatography A*, 1417, 30–40
3. Müller, K., and Seubert, A. (2012), “Ultra trace determination of fluorobenzoic acids in tap and reservoir water using solid-phase extraction and gas chromatography–mass spectrometry”, *Journal of Chromatography A*, 1260, 9–15
4. Juhler, R. K. and Mortensen, A. P. (2002), “Analysing fluorobenzoate tracers in groundwater samples using liquid chromatography–tandem mass spectrometry. A tool for leaching studies and hydrology”, *Journal of Chromatography A*, 957 (2002) 11–16.
5. Serres-Piole, C., Moradi-Tehrani, N., Lobinski, R., and Preud’homme, H. (2011), “Direct sensitive simultaneous determination of fluorinated benzoic acids in oil reservoir waters by ultra high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry”, *Journal of Chromatography A*, 1218(34), 5872–5877.