

NGHIÊN CỨU THIẾT LẬP QUY TRÌNH PHÂN TÍCH MỘT SỐ HỢP CHẤT ĐÁNH DẤU PERFLUOROCARBON (PFC) TRONG MẪU KHÍ MỎ DẦU BẰNG PHƯƠNG PHÁP GIẢI HẤP NHIỆT KẾT HỢP SẮC KÝ KHÍ KHỐI PHỔ

Đến tòa soạn 01-03-2023

Lê Thị Thanh Tâm*, Nguyễn Thị Kim Anh, Phan Văn Phúc

Trung tâm Ứng dụng kỹ thuật hạt nhân trong công nghiệp

01 DT723, Phường 12, Đà Lạt, Lâm Đồng

*Email: tamltt@canti.vn

SUMMARY

STUDY ON ESTABLISHING THE PROCEDURE FOR DETERMINATION OF SOME PERFLUOROCARBON (PFC) TRACERS IN GAS SAMPLES FROM THE OIL RESERVOIR WITH THERMAL DESORPTION METHOD COMBINED WITH GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY

Tracer technique is one of the most effective tracking and monitoring techniques, which has been applied in oil and gas production in the world such as interwell study and residual oil saturation determination. Chemical tracers were used instead of radioactive tracers due to their safety for the environment and health. Among them, perfluorocarbon compounds (PFCs) are potential ones for the gas-tracer technique in the tertiary recovery stage of oil production. In this report, we studied to establish the analytical procedure for 6 PFC compounds in gas samples from the oil reservoir using thermal desorption combined with gas chromatography-mass spectrometry and chemical ionization source (TD-NICI-GC/MS). Gas samples were taken into the Capillary Adsorption Tube (CAT) containing carboxen 569 for thermal desorption and analyzed on gas chromatography-mass spectrometry. The detection limit of this procedure was at fL/L (10^{-15} L/L) level. The method will be applied to determine the PFC content of gas samples from some of Vietnam's oil reservoirs.

Keywords: perfluorocarbon compounds, PFCs, TD, NICI-GC/MS, gas-tracer technique

1. MỞ ĐẦU

Phương pháp đánh dấu được sử dụng như một công cụ thực nghiệm để khảo sát dòng chảy và môi trường dòng chảy đi qua. Ngoài lĩnh vực môi trường, khảo sát mỏ dầu khí là lĩnh vực ứng dụng rất phổ biến và đa dạng của các kỹ thuật đánh dấu. Các kỹ thuật đánh dấu được ứng dụng nhiều trên mỏ trong các giai đoạn khai thác thứ cấp (bơm ép nước, khí) và trong giai đoạn khai thác tăng cường (Enhance Oil Recovery – EOR), trong đó đánh dấu liên giếng khảo sát bơm ép nước và bơm ép khí là

những ứng dụng phổ biến nhất [1,2,3].

Khí heli (He) được thử nghiệm làm chất đánh dấu đầu tiên trong khí mỏ dầu từ năm 1946 [2]. Tuy nhiên He đã không được tiếp tục sử dụng phổ biến sau đó vì nồng độ He tự nhiên trong mỏ khá cao (trung bình khoảng 160 ppm) do nó là sản phẩm của chuỗi phân rã phóng xạ ^{235}U , ^{238}U và ^{232}Th có trong các tầng trầm tích. Các chất đánh dấu hóa học tiêu biểu đã được sử dụng là SF_6 , các freon và đặc biệt là các hợp chất perfluorocarbon (PFC) [4, 5, 6, 7, 8]. Các chất đánh dấu khí dạng methane, butane gắn

nhân đồng vị bền Deuterium H-2 hay O-18 cũng đã được sử dụng trong đánh dấu trong mô, tuy nhiên giá thành chất đánh dấu khá cao [9]. PFC là các cycloalkane có gắn các nguyên tử fluor trong phân tử, được sử dụng phổ biến trong đánh dấu khí do có nhiều ưu điểm như tính chất động học tương tự như metan, etan, có độ bền hóa và nhiệt cao, đa dạng, nồng độ trong môi trường cực thấp, không độc, không cháy, không ăn mòn. Bên cạnh tính trơ, các PFC được xem là chất đánh dấu tiềm năng vì chúng có ái lực lớn đối với electron, dẫn đến việc có thể phân tích các hợp chất này bằng đầu dò bắt điện tử (ECD) hoặc đầu dò khối phổ (MS). Các PFC không độc và ít cần phải xử lý môi trường như các chất đánh dấu phóng xạ. So với các freon và các hydrocarbon khác khi đốt cháy có xúc tác, các PFC bền, ổn định và không bị thay đổi nếu nhiệt độ không quá cao. Do tính bền nhiệt nên có thể hạn chế được sự mất mát của chúng trong mô do sự biến đổi thông qua các phản ứng hóa học. Các thông số vật lý của một số PFC tiêu biểu được trình bày trong Bảng 1.

Năm 1983, phòng thí nghiệm Quốc gia Brookhaven (Mỹ) đã có những nghiên cứu khả năng sử dụng các hợp chất PFC làm chất đánh dấu trong khí quyển, ô nhiễm không khí, địa chất và mô dầu với độ nhạy cực thấp đến femtogram trong mẫu không khí [10, 11]. Ngày nay, PFC trở thành chất đánh dấu hóa học rất phổ biến để khảo sát các quá trình bơm ép khí trong mô dầu nhờ tính bền nhiệt, độ nhạy cực thấp (10^{-12} L/L) bằng quy trình làm giàu và phân tích trên hệ sắc ký khối phổ GC/MS. Vào năm 1991, Senum và cộng sự đã tiến hành bơm ép khí sử dụng chất đánh dấu PFC vào mô Shallow Oil Zone để khảo sát sự vận chuyển của khí bơm ép. Mẫu khí được hấp thụ qua ống thủy tinh chứa 60mg carbon hoạt tính, loại bỏ ảnh hưởng của các hydrocarbon khối lượng phân tử lớn và phân tích trên GC/ECD. Tuy nhiên quy trình phân tích này cần nhiều giai đoạn, hệ xử lý mẫu phức tạp và thủ công [11].

Thiết bị giải hấp nhiệt (TD) có chức năng giải hấp chất phân tích đã được bắt giữ trong ống

lấy mẫu có chứa chất hấp phụ phù hợp và chuyển chất phân tích ở dạng hơi vào máy sắc ký khí. Thiết bị sắc ký khí khối phổ sử dụng nguồn ion hóa hóa học (NICI-GC/MS) thường được sử dụng để xác định và định lượng các hợp chất có ái lực điện tử cao như nhóm halogen. Việc phân tích các hợp chất PFC sử dụng thiết bị tổ hợp TD với NICI-GC/MS đã được nhiều tác giả nghiên cứu áp dụng trong khảo sát mô dầu. Năm 1999, Galdiga và cộng sự đã phát triển quy trình phân tích chất đánh dấu PFC trong mô dầu bằng phương pháp TD kết hợp phân tích bằng NICI-GC/MS, giới hạn phát hiện đạt 42 fL/L. Quy trình này thực hiện đơn giản hơn các quy trình trước đây phân tích trên GC/ECD do không cần đốt cháy hydrocarbon, phương pháp có độ lặp lại tốt trong khoảng nồng độ 10^{-9} đến 10^{-12} L/L [12]. Năm 2016, White và cộng sự đã ứng dụng chất đánh dấu PFC cùng với CO₂ trong bơm nước/khí luân phiên (WAG) ở mô dầu Farnsworth, Texas. Mẫu khí được lấy vào ống hấp thụ (Capillary Adsorption Tube –CAT) chứa carbon hoạt tính và được phân tích bằng hệ TD-NICI-GC/MS, giới hạn phát hiện đạt 2 fL/L [13].

Tại Việt Nam, chưa có công bố về việc sử dụng các chất đánh dấu PFC trong khảo sát mô dầu. Với mục tiêu phát triển kỹ thuật đánh dấu liên giếng sử dụng các hợp chất PFC tại Trung tâm Ứng dụng kỹ thuật hạt nhân trong công nghiệp, việc thiết lập quy trình phân tích đồng thời 6 hợp chất PFC với giới hạn phát hiện thấp, độ đúng và độ lặp lại cao là cần thiết. Các kết quả nghiên cứu là cơ sở để triển khai kỹ thuật đánh dấu khí phục vụ việc khai thác và chế biến dầu khí ở Việt Nam.

2. NỘI DUNG THỰC NGHIỆM

2.1. Đối tượng nghiên cứu

06 hợp chất PFC được sử dụng phổ biến trong lĩnh vực khai thác dầu khí bao gồm perfluoromethylcyclopentane (PMCP), perfluoromethylcyclohexane (PMCH), perfluoro-1,2-dimethylcyclohexane (1,2-PDMCH), perfluoro-perhydroindane (PFIND), perfluorotrimethylcyclohexan (PTCH), perfluoro-2,4-dimethyl-3-ethylpentane (PDMEP). Nền khí mô sử dụng trong

nghiên cứu là khí mở Sur Từ Trắng trong lô 15-1, thuộc bồn trũng Cửu Long. Mẫu khí via dầu Cửu Long được lấy vào cylinder 500mL tại đầu giếng khai thác sau khi qua thiết bị tách dầu và được vận chuyển về phòng thí nghiệm.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Thiết bị - dụng cụ

Thiết bị sắc ký khí khối phổ - GC/MS (7890AGC/5975BMS) với nguồn ion hóa hóa học (CI) của hãng Agilent; Cột phân tích sắc ký HP AL/S 30m x 0,25mm x 5µm; Thiết bị giải hấp nhiệt UNITY-xr của hãng Markes; Máy sinh khí N₂; Ống hấp thụ bằng thép không gỉ 89mm x 6,4mm chứa 200mg Carboxen 569 (Markes); Pipet hiện số: 10-100 µL, 100-1000µL; Bình định mức 2, 5, 10mL đạt cấp chính xác A; Cylinder thép không gỉ 50mL; Xylanh thủy tinh 50 mL; Xylanh lấy mẫu lỏng 10 µL, lấy mẫu khí 1mL.

Carboxen 569 là vật liệu hấp phụ rây phân tử carbon có kích thước mesh lớn (20/45 mesh) giúp giảm thiểu áp suất ngược trong các ống giải hấp và có ái lực thấp với nước. Đây là vật liệu chịu được nhiệt độ cao (400°C), cần được hoạt hóa và tái sinh theo khuyến cáo của nhà sản xuất.

2.2.2. Hóa chất

Các dung dịch PFC có độ tinh khiết ≥ 98% của Sigma-Aldrich gồm: PMCP, PMCH, 1,2-PDMCH, PFIND, PTCH, PDMEP; Dung môi hexane, isooctane (tinh khiết phân tích).

2.3. Phương pháp phân tích

2.3.1. Các thông số của phương pháp

Các thông số cài đặt trên thiết bị TD và GC/MS được trình bày ở Bảng 2.

Bảng 2. Các thông số cài đặt trên TD-GC/MS

TD	Chế độ chờ	Dòng chia 10mL/phút
	Prepurge time	1 phút
	Trap in line, trap flow	50mL/phút
	Tube desorb	
	Trap desorb	350°C trong 5 phút
GC/MS		Purge time: 1 phút, flow: 50mL/phút, heating rate: max, nhiệt độ 350°C trong 10 phút.
	Nhiệt độ lò cột (Oven)	50°C, giữ 0,75 phút, tăng 20°C/phút lên 200°C, giữ 20 phút
	thời gian phân tích	28,25 phút
	Lưu lượng khí mang	1 mL/phút
	Chế độ phân tích	Phân tích đẳng dòng

Bảng 1. Các thông số vật lý của một số PFC tiêu biểu trong kỹ thuật đánh dấu khí

Tên hóa học	Viết tắt	Nhiệt độ sôi T _b	Nhiệt độ tới hạn T _c	Áp suất tới hạn P _c (MPa)
		(°C)	(°C)	
Perfluoromethylcyclopentane	PMCP	48	177,9	2,28
Perfluoro-1,2-dimethylcyclobutane	1,2-PDMCB	44,5	170,1	2,13
Perfluoromethylcyclohexane	PMCH	76,3	210,7	2,02
Perfluoro 1,2-dimethylcyclohexane	1,2-PDMCH	102,6	235,2	1,89
Perfluoro 1,4-dimethylcyclohexane	1,4-PDMCH	100,9	235,5	1,89
Perfluoro 1,3-dimethylcyclohexane	1,3-PDMCH	102,1	235,5	1,89
Perfluorotrimethylcyclohexan	PTCH	125,2	257,5	1,74

2.3.2. Xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp phân tích PFC trong mẫu khí mỏ dầu bằng TD-NICI-GC/MS

Để xác định độ chính xác của phương pháp phân tích PFC trong mẫu khí mỏ dầu bằng TD-NICI-GC/MS, các thông số như giới hạn phát hiện, độ đúng và độ lặp lại được xác định theo hướng dẫn thẩm định phương pháp phân tích hóa học và sinh học và các bài báo trong nước đã được xuất bản trên các tạp chí trong nước [15,16, 17].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đường chuẩn

Pha dung dịch chuẩn gốc 10^{-2} L/L từ dung dịch chuẩn tinh khiết trong dung môi isooctane. Các dung dịch chuẩn làm việc có nồng độ từ 10^{-12} đến 10^{-9} L/L pha trong isooctane từ dung dịch chuẩn 10^{-2} L/L.

Mẫu khí chuẩn: lấy 1 μ L các dung dịch chuẩn làm việc cho vào cylinder 50mL thép không gỉ, nén tới áp suất 50 psi bằng khí N₂. Nồng độ các chất PFC trong pha khí được tính như công thức sau:

$$C_{\text{khí}} \left(\frac{pL}{L} \right) = \frac{nRT}{PV_c} \quad (1)$$

Trong đó n là số mol; R= 0,082; T là nhiệt độ môi trường (298K); P là áp suất của cylinder (50psi = 3,4 atm); V_c là thể tích cylinder (0,05L); Với

$$\text{số mol } n = \frac{V_{\text{hút}} \times d \times C_{\text{lỏng}}}{M} \quad (2)$$

Trong đó V_{hút} là thể tích chuẩn lỏng cho vào cylinder 50mL (mL); d là tỷ trọng của chất PFC (g/mL); M là khối lượng phân tử PFC (g/mol); C_{lỏng} là nồng độ PFC trong dung môi (L/L).

Lấy 20mL khí chuẩn hấp thụ qua ống hấp thụ Carboxen 569 và tiến hành phân tích theo các điều kiện ở bảng 2. Dựng đường biểu diễn mối tương quan giữa diện tích đỉnh PFC và nồng độ khí PFC theo phương trình $y = ax + b$.

Đường chuẩn của 6 hợp chất PFC đều có giá trị hệ số tương quan $R^2 \geq 0,995$.

3.2. Giới hạn phát hiện

3.2.1. Giới hạn phát hiện của thiết bị

Giới hạn phát hiện của thiết bị được xác định bằng cách dựa vào chiều cao tín hiệu chất phân tích trên nhiễu nền ($S/N \geq 3$). Giới hạn phát hiện của thiết bị đối với các hợp chất PFC khảo sát được trình bày ở Bảng 3 đều ở khoảng nồng độ fL/L.

Bảng 3. Giới hạn phát hiện của thiết bị đối với 6 hợp chất PFC đã khảo sát

STT	Hợp chất	LOD thiết bị, fL/L	S/N
1	PMCP	5	6,5
2	PMCH	5	9,2
3	1,2-PDMCH	5	7,9
4	PFIND	2	5,5
5	PTCH	5	4,4
6	PDMEP	10	4,0

Giới hạn phát hiện của thiết bị đối với PMCP; PMCH; 1,2-PDMCH; PTCH là 5 fL/L, đối với PFIND là 2fL/L và PDMEP là 10 fL/L.

3.2.2. Giới hạn phát hiện (MDL) và giới hạn định lượng của phương pháp (MQL)

MDL và MQL của phương pháp được xác định từ 10 lần thí nghiệm song song trên mẫu khí mỏ Cửu Long có thêm chuẩn ở nồng độ khoảng 5-7 lần LOD thiết bị [15]. Thông thường MDL = 3SD; MQL = 10SD. Tính $R = X_{TB}/MDL$. Nếu $4 < R < 10$ thì nồng độ mẫu thử là phù hợp, giá trị MDL tính được là tin cậy [15]; Kết quả thực nghiệm được trình bày ở Bảng 4 cho thấy giá trị MDL của các PFC khảo sát nằm trong khoảng từ 2-7 fL/L, giá trị MQL nằm trong khoảng từ 7-25 fL/L, gần với giới hạn phát hiện được công bố của Galdiga và cộng sự [12], của White và cộng sự [13].

3.3. Độ lặp lại

Độ lặp lại của phương pháp được đánh giá thông qua độ lệch chuẩn tương đối (RSD%). Kết quả xác định độ lặp lại trong nền khí mỏ Cửu Long của 6 lần phân tích tương ứng được thể hiện ở Bảng 5.

Bảng 4. Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp

Hợp chất n	PMCP, fL/L	PMCH, fL/L	1,2-PDMCH, fL/L	PFIND, fL/L	PTCH, fL/L	PDMEP, fL/L
Trung bình	35	40	38	17	18	38
SD	0,0025	0,0018	0,0018	0,0007	0,0008	0,0019
MDL	7	5	5	2	3	6
MQL	25	18	18	7	8	19
R	4,7	7,3	6,9	8,2	7,3	6,8

Số liệu thực nghiệm thu được cho thấy quy trình phân tích có độ lặp lại khá tốt, giá trị độ lệch chuẩn tương đối của các chất đều nhỏ hơn 12% ở các khoảng nồng độ đã khảo sát. So với yêu cầu theo tiêu chuẩn của AOAC ở mức nồng độ ppm và ppb, quy trình đáp ứng tốt về độ lặp lại [15].

3.4. Độ đúng

Độ đúng của phương pháp được xác định thông qua độ thu hồi và được tính theo công thức

$$H, \% = \frac{C_{m+c} - C_m}{C_m} \quad (3)$$

Trong đó: H là Hiệu suất thu hồi (%); C_{m+c} là nồng độ chất phân tích trong mẫu thêm chuẩn, (fL/L); C_m là nồng độ chất phân tích trong mẫu thử(fL/L); C_c : nồng độ chuẩn thêm vào, (fL/L). Kết quả phân tích xác định độ đúng bằng phương pháp tính hiệu suất thu hồi trên nền khí mô Cừu Long được thể hiện ở Bảng 6.

Bảng 5. Độ lặp lại và hiệu suất thu hồi của 6 hợp chất PFC đã khảo sát

STTHợp chất	Nồng độ fL/L	Độ lặp lại RSD%	Độ đúng H%
1 PMCP	40-5000	7-11	73-116
2 PMCH	40-5000	2-7	81-114
3 1,2-PDMCH	20-5000	4-7	90-113
4 PFIND	5-5000	3-6	81-104
5 PTCH	20-5000	4-5	76-111
6 PDMEP	40-5000	2-5	94-110

Kết quả thu được cho thấy hiệu suất thu hồi của 6 chất PFC dao động từ khoảng 73-116% ở khoảng nồng độ khảo sát từ 5-5000 fL/L.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã xây dựng quy trình phân tích 6 hợp chất perfluorocarbon bằng phương pháp giải hấp nhiệt kết hợp sắc ký khí khối phổ sử dụng nguồn ion hóa hóa học (TD-NICI-GC/MS) có giới hạn phát hiện 2-7 fL/L (10^{-15} L/L) với độ lặp lại RSD <12% và hiệu suất thu hồi tốt (73-116%), độ ổn định và độ tin cậy cao. Kết quả nghiên cứu là tiền đề cho các nghiên cứu khảo sát hệ số phân bố, khảo sát sự vận động các chất PFC trong môi trường rỗng xốp bão hòa dầu nhằm đánh giá khả năng sử dụng các chất PFC trong kỹ thuật đánh dấu khí trong giai đoạn thu hồi dầu tăng cường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Tayyib D, Al-Qasim A, Kokal S, Huseby O, (2019). Overview of tracer applications in oil and gas industry, SPE Kuwait Oil & Gas Show and Conference, OnePetro.
- [2] Zemel B., (1995). Tracer in the oilfield, Book, Petroleum Science and Technology, Elsevier.
- [3] Tạp chí Dầu Khí, Tập đoàn dầu khí quốc gia Việt Nam-Petrovietnam, Số 8, (2018).
- [4] Langston, E.P., and Shirer, J.A., Oct. 5-8, (1983). Performance of Jay/LEC Fields Unit Under Mature Waterflood and Early Tertiary Operations, presented at the 58th Ann. SPE of AIME Tech. Conf., San Francisco, CA.
- [5] Craig, F.F. III, Sept. 22-25, (1985). Field Use of Halogen Compounds to Trace Injected CO₂, pre- print SPE 14309 presented at the 60th Ann. SPE of AIME Tech. Conf., Las Vegas, NV.
- [6] Dugstad Ø, (1992). An experimental study

of tracers for labelling of injection gas in oil reservoirs, Bergen Univ.(Norway).

[7] Bjørnstad T, (1991). Selection of tracers for oil and gas evaluation, Institutt for energiteknikk.

[8] Vlachogiannis D, Sfetsos A, (2005). Stubos AK, Sotiropoulou R-EP, Tagaris E, Pilinis C, et al. Assessment of the impact of SF6 and PFC reservoir tracers on global warming, the AEOLUS study. *Environmental Sciences*, **2(2-3)**, 263-72.

[9] Devold D., (2006). Oil and gas production handbook, An introduction to oil and gas production, ABB ATPA Oil and Gas.

[10] Dietz R, Dabberdt WF, (1983). Gaseous-tracer technology and applications, Brookhaven National Lab, Upton, NY (USA), SRI International, Menlo Park, CA.;l

[11] Senum G, Fajer R, Harris Jr B, DeRose W, Ottaviani W, (1992). Petroleum characterization by perfluorocarbon tracers, Brookhaven National Lab., Upton, NY (United States),

[12] Galdiga CU, Greibrokk T, (2000). Ultra trace detection of perfluorocarbon tracers in reservoir gases by adsorption/thermal desorption in combination with NICI-GC/MS. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, **367(1)**, 43-50.

[13] White MD, Esser R, McPherson B, Balch R, Liu N, Rose P, et al, (2017). Interpretation

of tracer experiments on inverted five-spot well-patterns within the western half of the farnsworth unit oil field, *Energy Procedia*, **114**, 7070-95.

[14] Heiser J, Sullivan T, Kalb P, Milian L, Wilke R, Newson C, et al., (2001). Characterization of leak pathways in the below grade ducts of the Brookhaven Graphite Research Reactor using perfluorocarbon tracers, Brookhaven National Lab.(BNL), Upton, NY (United States).

[15] Viện kiểm nghiệm an toàn vệ sinh thực phẩm quốc gia, (2010). Thảm định phương pháp trong phân tích hóa học và vi sinh vật, Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật Hà Nội.

[16] Lê Đình Vũ, Võ Thị Mộng Trinh, (2021). Thảm định phương pháp và ứng dụng phân tích đồng thời các độc tố aflatoxin trong mẫu đậu phộng bằng phương pháp sắc ký lỏng ghép khối phổ. *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, **tập 26**, số 3B/2021, trang 11-17.

[17] Nguyen Quang Trung, Le Van Nhan, (2021). Phân tích đồng thời các hợp chất auxin và gibberellin trong rau xanh. *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, **tập 26**, số 3B/2021, trang 18-23.