

PHÂN TÍCH THÀNH PHẦN KHÍ ARGON KHI CÓ LỖN KHÍ OXYGEN SỬ DỤNG ĐẦU DÒ TCD VỚI KHÍ MANG NITROGEN

ThS. Đặng Tuấn Nhật, KS. Đặng Ngọc Thụy
ThS. Nguyễn Mạnh Hùng
Viện Dầu khí Việt Nam
Email: nhatdt@vpi.pvn.vn

Tóm tắt

Máy sắc ký khí là thiết bị quan trọng trong lĩnh vực phân tích hóa học nói chung và phân tích thành phần dầu khí nói riêng. Đã có rất nhiều phương pháp đưa ra cách tính thành phần các chất khí vô cơ (non-hydrocarbon) như: CO₂, CO, N₂, He, H₂, O₂, Ar... bằng cách sử dụng sắc ký khí với đầu dò TCD. Tuy nhiên, sự hiện diện đồng thời của các cấu tử khí O₂ và Ar trong mẫu có thể khiến việc phân tích thành phần hai loại khí này không chính xác. Qua các nghiên cứu, phân tích và đánh giá, nhóm tác giả đã bước đầu thành công trong việc phân tích định tính cũng như định lượng một cách chính xác đồng thời thành phần khí Ar và O₂ trong hỗn hợp khí tự nhiên bằng cách sử dụng máy sắc ký khí đầu dò TCD với khí mang N₂. Đây được xem là một giải pháp mang tính đột phá trong điều kiện Việt Nam chưa có một đơn vị nào có khả năng phân tích thành phần Ar bằng phương pháp sắc ký khí.

Từ khóa: Phân tích argon, đầu dò, thành phần khí tự nhiên, phân tích PVT, sắc ký khí, phân tích hợp chất non-hydrocarbon.

1. Giới thiệu

Sắc ký là một trong những phương pháp phân tích thành phần hóa học phổ biến nhất và hiệu quả nhất hiện nay [1, 2]. Máy sắc ký khí là công cụ rất hữu ích và hiệu quả trong việc phân tích thành phần các mẫu dầu và khí. Hai đầu dò phổ biến được dùng hiện nay trong phân tích dầu khí là đầu dò ion hóa ngọn lửa (FID) - phân tích các chất khí hữu cơ và đầu dò đo độ dẫn nhiệt (TCD) - chủ yếu phân tích methane, ethane và các chất khí vô cơ. Tuy nhiên, do tính chất của O₂ và Ar có khá nhiều điểm tương đồng nên việc phân tích đồng thời thành phần hai khí trên khá thú vị. Về nguyên tắc, O₂ rất dễ được phân tích định lượng với điều kiện là mẫu không có khí Ar hay nói cách khác khí Ar và khí O₂ do hai chất này có các giá trị về độ dẫn nhiệt và độ nhớt tương đương nhau nên trên sắc ký đồ hai chất này thể hiện ở 1 peak [3].

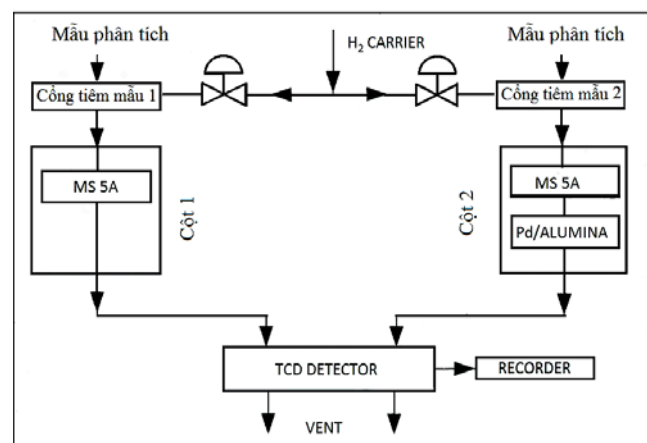
Từ những năm 60 của thế kỷ XX, các nhà khoa học đã quan tâm đến việc phân tích định lượng thành phần Ar. Năm 1996, S.S.Raj và các cộng sự đã phát triển một phương pháp phân tích đồng thời Ar và O₂ bằng phương pháp sắc ký khí sử dụng máy GC Shimadzu và 2 hệ thống phân tích đồng thời cột gồm cột rây phân tử MS 5A (cột 1) và cột rây phân tử MS 5A được nối với cột chứa hệ xúc tác Pd/Al (cột 2), tín hiệu sẽ được phát hiện và ghi lại bằng đầu dò TCD, sử dụng H₂ làm khí mang (Hình 1) [4].

Khi mẫu đi qua hệ thống cột 1, cột MS 5A sẽ tách không khí thành 2 peak chính là hỗn hợp Ar/O₂ và N₂. Hệ thống cột 2 được sử dụng để tách Ar và O₂. O₂ sẽ được loại bỏ hoàn toàn nhờ phản ứng với H₂ (khí mang) khi có chất xúc tác là Pd/Al. Do đó, sau khi ra khỏi hệ thống cột 2, sẽ

chỉ xuất hiện 1 peak của Ar. Thành phần của O₂ và Ar có thể được tính toán dựa trên việc so sánh kết quả đầu ra của hai hệ thống cột.

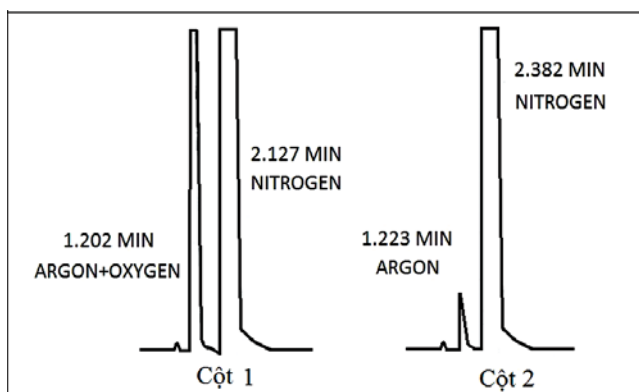
Năm 2007, Restek phát triển giải pháp phân tích Ar và O₂ bằng phương pháp sắc ký khí sử dụng cột Rt-Msieve™ 5A PLOT, với khí mang He và đầu dò ion hóa He (HID) [5]. Kết quả phân tích đồng thời Ar và O₂ là 2 peak kế cận nhau (Hình 3).

Một giải pháp khác được Agilent Technologies (nhà sản xuất máy sắc ký hàng đầu thế giới) phát triển để phân tích thành phần khí Ar và O₂ vào năm 2011 sử dụng máy

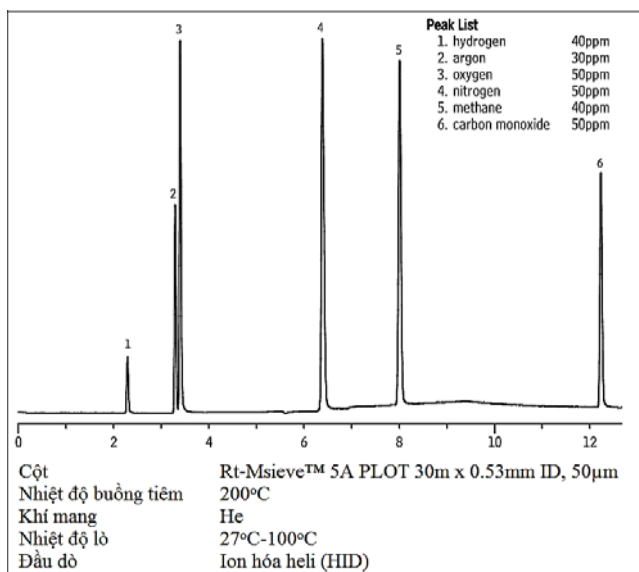


CẤU HÌNH VÀ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH	
Thiết bị	Shimadzu GC 9A
Nhiệt độ lò	30°C - 80°C
Nhiệt độ buồng tiêm	30°C - 50°C
Nhiệt độ đầu dò	70°C - 100°C
Áp suất buồng tiêm khí mang	5kg/cm ²
Áp suất buồng tiêm cột 1	3,25kg/cm ²
Áp suất buồng tiêm cột 2	2kg/cm ²
Vận tốc khí mang	60cc/phút

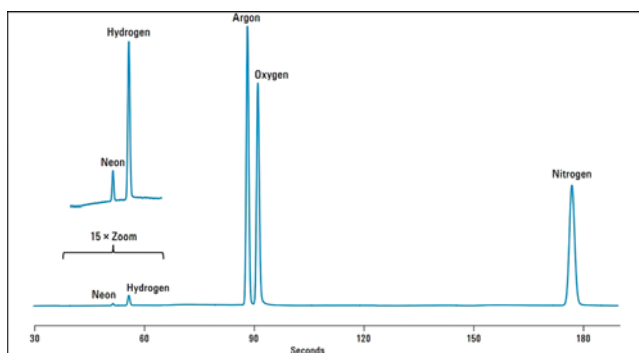
Hình 1. Sơ đồ và điều kiện phân tích Ar và O₂ [4]



Hình 2. Sắc ký đồ phân tích Ar và O₂ [4]



Hình 3. Sắc ký đồ và điều kiện phân tích mẫu của Restek



Hình 4. Sắc ký đồ và điều kiện phân tích mẫu của Agilent Technologies

Bảng 1. Điều kiện thực hiện thí nghiệm tại phòng Mẫu lõi - PVT, Trung tâm Phân tích Thí nghiệm - Viện Dầu khí Việt Nam

Thiết bị	GC Agilent 7890A
Nhiệt độ lò	35°C
Cột	10 foot molecular sieve 13 x 45/60
Khí mang	He/N ₂ (sử dụng máy điều chế N ₂)
Áp suất buồng tiêm	25,3psi
Đầu dò	TCD
Nhiệt độ đầu dò	200°C
Tốc độ dòng khí so sánh	45ml/phút
Nhiệt độ buồng tiêm	200°C
Áp suất đầu cột	30psi

MicroGC và cột rây phân tử MS 5A 20m, khí mang He [6]. Kết quả phân tích cho thấy 2 peak của Ar và O₂ kế cận nhau trên sắc ký đồ với tổng thời gian phân tích trong khoảng 3 phút (Hình 4).

Tuy nhiên, nhóm tác giả cho rằng các phương pháp trên còn có nhược điểm và khó khăn nhất định. Cụ thể, việc sử dụng H₂ làm khí mang như phương pháp của S.S.Raj [4] cần có thiết bị phát hiện và kiểm soát sự rò rỉ của H₂ trong môi trường làm việc, do loại khí này rất dễ phản ứng với O₂ gây nổ và nguy hiểm cho con người, tài sản. Hai phương pháp còn lại cho kết quả 2 peak Ar và O₂ có thời gian lưu khá gần nhau nên không tránh khỏi hiện tượng chồng peak khi chất lượng cột giảm theo thời gian phân tích. Điều này ảnh hưởng trực tiếp đến kết quả phân tích. Ngoài ra, các thiết bị cần thiết cho quá trình phân tích như đầu dò HID (phương pháp của Restek) và MicroGC (của Agilent Technologies) có giá thành cao, trong khi nhu cầu phân tích Ar ở Việt Nam chưa nhiều để các cơ quan, công ty, trung tâm phân tích đầu tư.

Với hệ thống máy móc, thiết bị hiện có tại phòng Mẫu lõi - PVT, Trung tâm Phân tích Thí nghiệm - Viện Dầu khí Việt Nam, nhóm tác giả đã tìm ra giải pháp phân tích chỉ tiêu Ar và O₂ trong mẫu khí bằng máy sắc ký khí sử dụng đầu dò TCD.

Theo nguyên tắc hoạt động của đầu dò TCD, sự sai biệt giữa độ dẫn nhiệt của các cấu tử cần phân tích với khí so sánh (khí mang) sẽ tạo ra tín hiệu. Sự sai biệt này càng lớn, tín hiệu đầu ra càng rõ nét [2].

Bảng 2 thể hiện thông số vật lý của các khí thông dụng [7]. Tỷ số quan hệ R-X được tính bằng tỷ số của độ dẫn nhiệt của từng chất so với độ dẫn điện của khí X được chọn làm khí mang. Trong kỹ thuật sắc ký khí, các khí như He, N₂, H₂ thường được lựa chọn làm khí mang.

Khi độ dẫn nhiệt của một cấu tử chất cao hơn độ dẫn nhiệt của khí mang (R-X>1) thì tín hiệu sẽ thể hiện ở peak âm, và ngược lại, khi độ dẫn nhiệt của cấu tử đó thấp hơn của khí mang (R-X<1), tín hiệu sẽ thể hiện là peak dương [2].

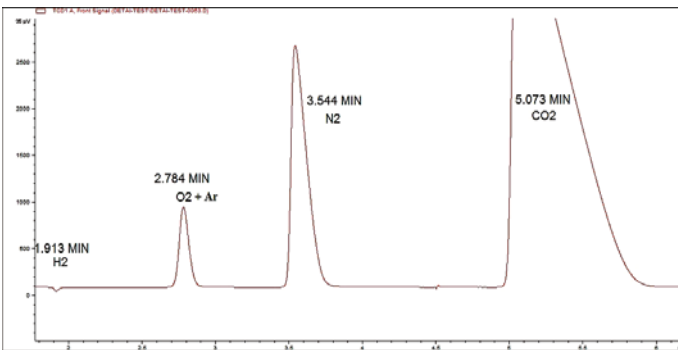
Dựa trên tính chất này, nhóm tác giả nhận thấy, khi sử dụng khí mang He thì Ar và O₂ cùng có R-He<1 và có độ nhớt gần bằng nhau nên khi ra khỏi cột phân tích, 2 tín hiệu này sẽ thể hiện ở cùng 1 peak (Hình 5). Khi thay khí mang bằng N₂, O₂ cho tín hiệu sẽ thể hiện peak âm và Ar sẽ thể hiện peak dương (Hình 6).

2. Tính toán tỷ lệ Ar và O₂

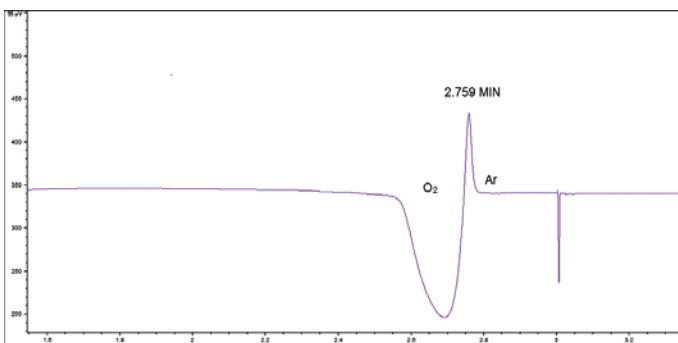
Tỷ lệ thành phần (%) của Ar được tính toán dựa vào diện tích thu được khi chạy phân tích bằng khí mang N₂.

Bảng 2. Độ dẫn nhiệt và độ nhớt của một số chất tại 250°C

Cấu tử	Phân tử lượng	Độ nhớt (μPa.s)	Độ dẫn nhiệt (mWm.°C)	Tỷ số R - X	
				R - He	R - N ₂
H ₂	2	13,1	280	1,22	7,07
He	4	29,5	230	1,00	5,81
Ar	40	35,3	27,7	0,12	0,70
N ₂	28	26,8	39,6	0,17	1,00
O ₂	32	31,8	42,6	0,19	1,08
CO	28	26,5	40,7	0,18	1,03
CO ₂	44	24,9	35,5	0,15	0,90
CH ₄	16	17,6	75	0,33	1,89
C ₂ H ₆	30	15,5	57,7	0,25	1,46



Hình 5. Sắc ký đồ khí chạy bằng khí mang He



Hình 6. Sắc ký đồ khí chạy bằng khí mang N₂

Bảng 3. Thành phần % (theo mole) của Ar trong các mẫu khí

Ký hiệu mẫu	Ar (% mole)
Mẫu 1	4,8836
Mẫu 2	9,8224
Mẫu 3	0,5781
Mẫu 4	1,0470
Mẫu 5	2,1936

Bảng 4. Tỷ lệ O₂ trong các mẫu khí

Ký hiệu mẫu	A _{O2+Ar}	A _{Ar}	A _{O2}	Tỷ lệ O ₂ (%)
Mẫu 3	8391,605	1238,588	7154,032	3,9516
Mẫu 4	8887,665	2243,022	6590,868	3,6406
Mẫu 5	9200,58	4699,489	4501,091	2,4862

Ghi chú: Mẫu 1 và Mẫu 2 không có Ar

Thành phần của O₂ sẽ được tính khi chạy bằng khí mang He sau khi loại trừ phần đóng góp của Ar trong tổng diện tích của hai cấu tử.

Tỷ lệ (theo mole) của Ar và O₂ được xác định theo phương pháp ngoại chuẩn [8] và được tính theo công thức sau:

$$j, \text{mole\%} = \frac{A_j \times x_j}{A_j - STD}$$

Trong đó:

j, mole%: Tỷ lệ (%) theo mole của cấu tử j trong hỗn hợp;

A_j: Diện tích peak của cấu tử j trong hỗn hợp;

x_j: Tỷ lệ (%) theo mole của cấu tử j trong mẫu chuẩn;

A_{j - STD}: Diện tích peak của cấu tử j trong mẫu chuẩn.

2.1. Tỷ lệ thành phần Ar trong các mẫu khí

Tỷ lệ thành phần (%) Ar trong các mẫu khí được tính toán như Bảng 3.

2.2. Tỷ lệ O₂ trong các mẫu khí

Tiến hành chạy mẫu khí chuẩn có chứa 1% O₂ và mẫu khí chuẩn chứa đồng thời 1% O₂ và 1% Ar sử dụng khí mang He.

Diện tích peak của mẫu khí chứa 1% O₂:

$$A_{O_2-STD} = 1810,4$$

Diện tích peak của mẫu khí chứa 1% O₂ và 1% Ar:

$$A_{(O_2+Ar)-STD} = 3952,746$$

Do đó, diện tích peak của mẫu khí chứa 1% Ar:

$$A_{Ar-STD} = A_{(O_2+Ar)-STD} - A_{O_2-STD} = 3952,746 - 1810,4 = 2142,346$$

Dựa trên các số liệu %Ar, A_{O₂-STD}, A_{Ar-STD}, A_{(O₂+Ar)-STD} và tổng diện tích peak của Ar và O₂, A_(O₂+Ar) sẽ tính được tỷ lệ O₂ trong các mẫu khí (Bảng 4).

3. Xác định độ chính xác, độ tin cậy, độ tái lập

3.1. Độ chính xác và độ tin cậy

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả tiến hành phân tích thành phần dựa trên hỗn hợp mẫu khí chuẩn có nồng độ Ar 1% (theo mole) bằng phương pháp ngoại chuẩn. Trong thực tế, hàm lượng của Ar trong mẫu khí tự nhiên thường ở nồng độ rất thấp (từ ppm đến dưới 1%) nên độ chính xác và độ tin cậy của phép đo trong trường hợp này có thể chấp nhận được. Mặt khác, độ chính xác của phương pháp càng cao khi nồng độ của O₂ trong mẫu phân tích càng nhỏ do sự tách biệt 2 peak Ar và O₂ càng rõ ràng.

3.2. Độ tái lập

Dựa vào các kết quả phân tích thu được, các kết quả tính toán cho thấy phương pháp phân tích trên đều cho giá trị RSD thấp hơn giá trị TRSD ứng với mẫu khí chứa 1% Ar và các mẫu từ Mẫu 1 đến Mẫu 5.

4. Kết luận

Với trang thiết bị hiện có tại phòng Mẫu lõi - PVT, nhóm tác giả đã thành công trong việc phân tích định lượng Ar (từ ppm đến 1%) trong mẫu khí tự nhiên bằng việc sử dụng máy GC Agilent 7890A, kết hợp với đầu dò TCD và khí mang N₂. Kết quả sắc ký đồ của Ar và O₂ được tách thành 2 peak riêng biệt, rõ ràng và có độ lặp lại cao ở các nồng độ khác nhau.

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả chỉ tiến hành phân tích các mẫu khí có nồng độ Ar 1% (theo mole), tương đương hàm lượng của Ar trong mẫu khí tự nhiên. Trong trường hợp phân tích thành phần Ar ở các nồng độ cao hơn cần có thêm các mẫu khí chuẩn Ar ở nồng độ muốn khảo sát và tiến hành thêm các thí nghiệm đánh giá độ chính xác, độ tin cậy, độ tuyến tính của các phép đo mới đưa ra được kết luận chính xác.

Thành công trong việc phân tích định lượng Ar khi có mặt đồng thời khí O₂ trong hỗn hợp khí tự nhiên giúp VPI-Labs chủ động thời gian phân tích mẫu cho các nhà thầu, kiểm soát được kết quả phân tích; kiểm tra, đánh giá lại kết quả phân tích khi cần thiết... trong bối cảnh tại Việt Nam chưa có các đơn vị thực hiện chỉ tiêu phân tích này.

Tuy nhiên, đây chỉ là giải pháp tình thế do chất lượng phân tích phụ thuộc rất lớn vào chất lượng cột. Theo thời gian sử dụng, chất lượng pha tinh của cột giảm, thời gian

lưu của các chất sẽ tiến đến gần nhau hơn và dẫn đến hiện tượng chồng lấn peak (overlap), làm giảm độ chính xác. Do đó, trước khi tiến hành phân tích cần thực hiện việc đánh giá chất lượng cột cũng như chuẩn hóa thiết bị phân tích. Trong tương lai, khi nhu cầu phân tích hàm lượng Ar trong nước tăng, việc đầu tư thiết bị phân tích hiện đại như đã đề cập là cần thiết.

Tài liệu tham khảo

1. Robert L.Grob, Eugene F.Barry. *Modern practice of gas chromatography (4th edition)*. Wiley-Interscience Publishers. 2004: p. 294 - 295.
2. A.Braithwaite, F.J.Smith. *Chromatographic methods (5th edition)*. Kluwer Academic Publishers. 1995; p. 236 - 239.
3. Trung tâm Phân tích Thí nghiệm (VPI-Labs). *Quy trình phân tích thành phần mẫu khí, áp dụng tại phòng Mẫu lõi - PVT*. 2011
4. S.S.Raj, R.K.Sumangala, K.B.Lal, P.K.Panicker. *Gas chromatographic analysis of oxygen and argon at room temperature*. Journal of Chromatographic Science. 1996; 34(10): p. 465 - 467.
5. Gary Stidsen, Barry L.Burger. *Separate argon from oxygen above ambient temperatures*. www.restek.com.
6. Agilent Technologies, Inc. *Permanent gas analysis - separation of argon and oxygen on a MolSieve 5A column using the agilent 490 micro GC*. www.chem.agilent.com.
7. David R.Lide. *CRC Handbook of chemistry and physics (85th edition)*. 2004.
8. ASTM International. *Standard test method for analysis of natural gas by gas chromatography*. ASTM D 1945.

Argon analysis in oxygen mixture using TCD detector with nitrogen carrier

Dang Tuan Nhat, Dang Ngoc Thuy, Nguyen Manh Hung
Vietnam Petroleum Institute

Summary

Gas chromatography (GC) plays the most important role in chemical analysis, especially in oil and gas composition analysis. There were some methods to analyse the composition of non-hydrocarbon such as CO₂, CO, N₂, He, H₂, O₂, Ar... using GC with a Thermal Conductivity Detector (TCD). With the samples containing both argon and oxygen, the detection of them can be inaccurate. In the studies, an acceptable method for the analysis of argon and oxygen is successfully developed based on a GC with TCD detector and nitrogen (N₂) as carrier gas. This is the first time the method of analysing Ar content in GC using TCD detector with N₂ as carrier is discussed in a study in Vietnam.

Key words: Argon analysis, TCD detector, gas composition, PVT analysis, gas chromatography, non-hydrocarbon analysis.