



Application Note AN-RS-050

Phát hiện dấu vết mercaptan trong nhiên liệu

Safe, rapid detection of mercaptans with Raman spectroscopy

Mercaptan là các hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh với công thức tổng quát $R-SH$. Chúng tồn tại tự nhiên trong dầu thô và không thể được loại bỏ hiệu quả thông qua quá trình chưng cất [1,2]. Nồng độ mercaptan cao có tính ăn mòn và có thể làm giảm độ ổn định nhiệt của nhiên liệu, dẫn đến các vấn đề về sức khỏe động cơ, hiệu suất và làm tăng ô nhiễm. Do đó, tiêu chuẩn ASTM D1655 quy định nồng độ mercaptan tối đa cho phép trong nhiên liệu máy bay là 30 mg/L (ppm) [3].

Mercaptan có hoạt tính Raman và ở nồng độ cao có thể được nhận biết và định lượng thông qua phổ Raman của chúng. Tuy nhiên, lượng mercaptan có trong nhiên liệu thường ở mức vết, dưới giới hạn phát hiện (LOD) của phổ Raman tiêu chuẩn. Để khắc phục hạn chế này, có thể sử dụng kỹ thuật tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS), giúp khuếch đại đáng kể tín hiệu Raman và cho phép phát hiện, định lượng mercaptan ở nồng độ rất thấp.

CÁC PHƯƠNG PHÁP HIỆN TẠI ĐỂ PHÂN TÍCH MERCAPTAN

Các phương pháp tiêu chuẩn như chuẩn độ thể (ASTM D3227), huỳnh quang tử ngoại (ASTM D5453), sắc ký khí (GC) và sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) được sử dụng để định lượng nồng độ thấp của mercaptan. Tuy nhiên, các phương pháp này tốn

nhều thời gian và chi phí, đòi hỏi nhân sự có chuyên môn để thực hiện các quy trình phức tạp và tạo ra chất thải hóa học. Ngược lại, phổ Raman là một kỹ thuật phân tích dễ sử dụng, tiết kiệm chi phí và cho kết quả nhanh chóng.

PHÂN TÍCH MERCAPTAN BẰNG SERS

SERS (Tán xạ Raman tăng cường bề mặt) là phương pháp lý tưởng để phát hiện các chất ở mức vết nằm dưới giới hạn phát hiện (LOD) của phổ Raman truyền thống, chẳng hạn như mercaptan trong nhiên liệu. SERS khuếch đại tín hiệu Raman của các phân tử liên kết với hạt nano thông qua hiệu ứng tăng cường điện từ được tạo ra từ sự tương tác giữa tia laser kích thích và hạt nano. Tín hiệu được khuếch đại này vượt quá

độ nhạy của các kỹ thuật Raman tiêu chuẩn và cho phép nhận biết cũng như định lượng nhanh các hóa chất ở nồng độ vết.

Ngoài ra, SERS yêu cầu rất ít đào tạo, chỉ cần sử dụng một lượng mẫu rất nhỏ (thường dưới 20 μ L) và nâng cao độ an toàn nhờ giảm thiểu nguy cơ tiếp xúc và mối lo ngại về xử lý chất thải.

CHUẨN BỊ MẪU

Methyl mercaptan (MM; 2.000 mg/L trong toluen) được pha loãng tuần tự bằng dầu paraffin. Các mẫu pha loãng (5 μ L) được nhỏ lên đế SERS giấy bạc của Metrohm (Ag P-SERS) và để yên trong năm phút. Sau thời gian nghỉ, dữ liệu SERS được thu thập bằng thiết bị MIRA XTR (Hình 1). Các mẫu thử nghiệm và điều kiện thí nghiệm được tóm tắt trong Bảng 1.



Hình 1. SERS có thể được triển khai dễ dàng trên bất kỳ thiết bị Raman 785 nm nào khi sử dụng đúng loại đế chuyên dụng. Thiết bị MIRA XTR và đế P-SERS của Metrohm là giải pháp tiện lợi, di động và có độ nhạy cao.

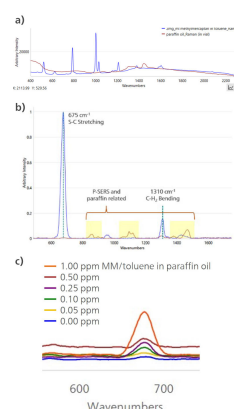
Bảng 1. Các mẫu và điều kiện thí nghiệm cho phép xác định MM ở mức vết trong nhiên liệu bằng SERS.

Thiết Bị	MIRA XTR		
Phần Mềm	Vision		
Mẫu Chuẩn Hiệu Chuẩn	Conc.	0.00, 0.05, 0.10, 0.25, 0.50, 1.00 mg/L (ppm)	
	Method	Laser: Time: Averages:	100% (~50 mW) 1 sec 10
Mẫu Kiểm Tra Xác Nhận	Conc.	0.00, 0.05, 0.10, 0.25, 0.50, 1.00 mg/L (ppm)	
	Method	Laser: Time: Averages:	100% (~50 mW) 1 sec 3

KẾT QUẢ

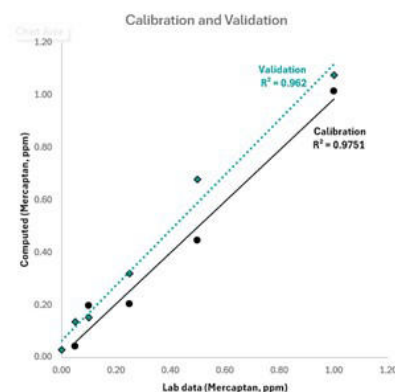
Phổ Raman của dung dịch chuẩn MM chỉ hiển thị các peak đặc trưng của toluen, là dung môi nền. Không quan sát được peak đặc trưng cho mercaptan, cho thấy nồng độ 2.000 mg/L (ppm) là quá thấp để có thể phát hiện bằng phổ Raman tiêu chuẩn (**Hình 2a**). Tuy nhiên, sau khi phân tích bằng đế Ag P-SERS, dải Raman tại 675 cm^{-1} liên quan đến dao động kéo giãn liên kết S–C đã trở nên khả kiến ngay cả ở mức 100 ppm (**Hình 2b**), và vẫn có thể quan sát được xuống đến 0,05 ppm (50 ppb; **Hình 2c**). Kết quả này cho thấy SERS cho phép phát hiện mercaptan ở nồng độ vết, thấp hơn đáng kể so với giới hạn 30 ppm được quy định trong tiêu chuẩn ASTM [3].

Một đường chuẩn cho MM ở nồng độ thấp đã được xây dựng và kiểm định dựa trên các mẫu được đo bằng các phương pháp thu thập dữ liệu khác nhau (**Hình 3**). Với hệ số tương quan $R^2 = 0,975$, mô hình phản ánh tốt mối quan hệ giữa cường độ peak và nồng độ. Giá trị PRESS (tổng sai số dự đoán bình phương) của mô hình là 0,0632 – tương đối cao để phân biệt những thay đổi nồng độ nhỏ trong khoảng từ 0,00 đến 0,05 ppm (50 ppb) – nhưng vẫn đủ để phân biệt các mẫu có mức chênh lệch từ >0,05 ~ 0,10 ppm. Mô hình hiệu chuẩn dự đoán nồng độ của các mẫu xác nhận với độ chính xác tốt, đạt $R^2 = 0,962$ và $\text{PRESS} = 0,053$. Đường cong xác nhận đã được điều chỉnh sai số và độ dốc bằng phần mềm Vision, nhằm tối ưu hóa việc xác nhận mẫu. Những kết quả này xác nhận rằng thiết bị MIRA XTR kết hợp với đế Ag P-SERS là giải pháp hiệu quả để phân tích định lượng MM ở nồng độ thấp.



Hình 2. a) dung dịch chuẩn MM và dầu paraffin, b) đế Ag P-SERS với nồng độ MM là 0,00 và 100,00 mg/L (ppm), c) đế Ag P-SERS với các nồng độ mercaptan lần lượt là 0,00; 0,05; 0,10; 0,25; 0,50 và 1,00 mg/L (ppm).

Đường cong hiệu chuẩn không còn tăng rõ rệt ở nồng độ trên 1 ppm (không có dữ liệu hiển thị), cho thấy hiệu quả hấp phụ của MM lên bề Ag giảm khi nồng độ cao hơn. Điều này, cùng với giới hạn phát hiện thấp, cho thấy mercaptan có ái lực cao với bề Ag P-SERS. Do đó, có thể cần pha loãng mẫu để định lượng chính xác các nồng độ mercaptan cao hơn, chẳng hạn như trong nhiên liệu chứa 30 ppm mercaptan.



Hình 3. Các đường cong hiệu chuẩn và xác nhận của Methyl Mercaptan (MM) trong dải nồng độ từ 0,00 đến 1,00 mg/L (ppm).

KẾT LUẬN

Việc kết hợp MIRA XTR với bề Ag P-SERS cho phép phát hiện nồng độ mercaptan ở mức vết, thấp đến 0,05 ppm (50 ppb). Giới hạn phát hiện rất thấp này vượt trội so với các phương pháp truyền thống và cho phép phát hiện nồng độ mercaptan thấp hơn nhiều

so với tiêu chuẩn ASTM [3]. Phân tích đơn giản và nhanh chóng bằng SERS mang đến một giải pháp an toàn, hiệu quả và có độ nhạy cao để phân tích mercaptan trong các nền mẫu nhiên liệu phức tạp.

REFERENCES

1. Carroll, J. J. *Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers*; Gulf Professional Pub., 2003.
2. *Shale Oil and Gas Handbook*; 2016.
3. D1655 Standard Specification for Aviation Turbine Fuels. <https://www.astm.org/d1655-22.html> (accessed 2025-02-03).

CONTACT

CÔNG TY TNHH METROHM
VIỆT NAM
Tòa nhà Park IX, số 08
Đường Phan Đình Giót,
Phường Tân Sơn Hòa
null Thành phố Hồ Chí Minh

info@metrohm.vn

CẤU HÌNH



MIRA XTR Advanced

MIRA XTR is an alternative for high power 1064 nm systems. Powered by advanced computational processing, MIRA XTR uses a more sensitive 785 nm laser along with XTR algorithms to eXTRACT the Raman data from the sample fluorescence. MIRA XTR also features Orbital Raster Scanning (ORS) to provide better coverage of the sample increasing the accuracy of the results.

MIRA XTR Advanced package includes a Calibration Standard, Intelligent Universal Attachment, Right-angle Attachment, Vial Attachment, and MIRA SERS Attachment. A complete package for any type of analysis. Class 3B operation. MIRA XTR supports Metrohm handheld Raman libraries.



SERS Discovery Kit

Introductory kit for SERS analysis containing gold and silver P-SERS strips and gold and silver colloids.