การตรวจวิเคราะห์หาธาตุในสารประกอบอินทรีย์ด้วยเทคนิค ICP-OES

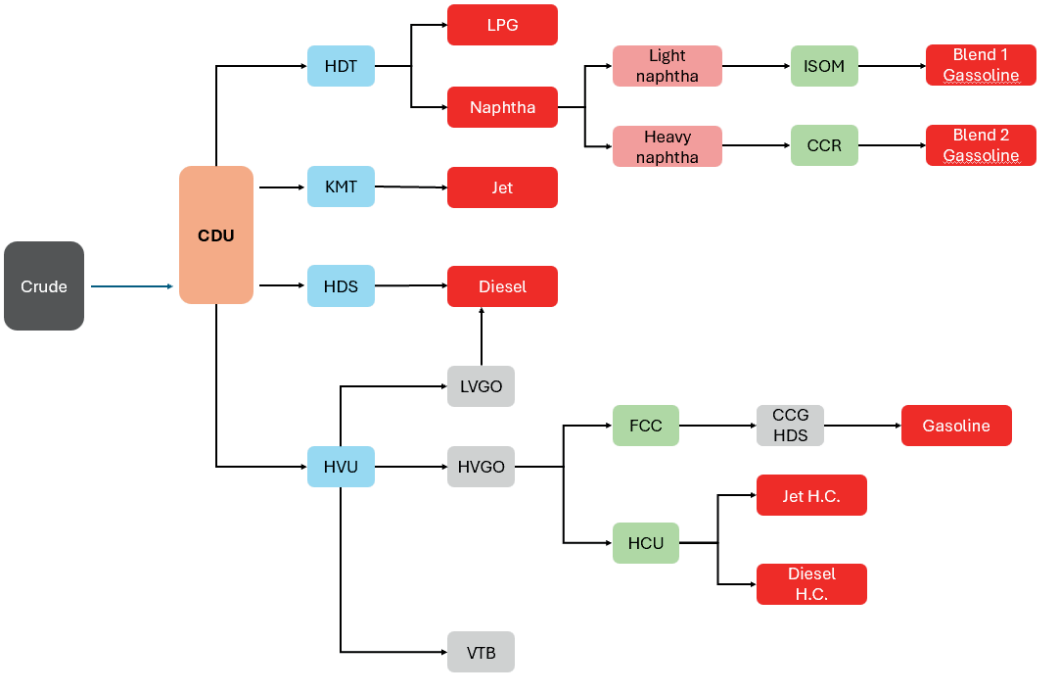
เบญญาภา แสนสุขทวี

คำสำคัญ

Crude distillation unit
Vacuum Residue
Short Residue
Waxy

กระบวนการกลั่นน้ำมัน เป็นกระบวนการที่แยกสารโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนที่อยู่ในน้ำมันดิบ (Crude Oil) และแปรสภาพให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมที่มีมูลค่าสูงขึ้น ซึ่งแบ่งออกเป็น 5 กระบวนการใหญ่ ได้แก่ กระบวนการกลั่นแยกส่วน (Fractionation) กระบวนการปรับปรุงคุณภาพ (Treating) กระบวนการปรับเพื่อเพิ่มค่าออกเทน (Octane Number Enhancement) กระบวนการเปลี่ยนแปลง Long residue (Conversion of Long Residue) และกระบวนการผสมผลิตภัณฑ์ (Product Blending)

สำหรับกระบวนการผลิต ผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมนั้น จำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องมีการควบคุมคุณภาพการผลิตตั้งแต่วัตถุดิบที่นำมาใช้ในการกลั่นตลอดจนจบกระบวนการ เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมที่มีมูลค่า มีลักษณะเป็นไปตามเกณฑ์ รวมถึงเพื่อช่วยประหยัดเวลา และลดต้นทุนในอีกด้วย



รูปที่ 1 แสดงกระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม

การตรวจวัดหาธาตุในน้ำมันดิบเป็นสิ่งสำคัญมาก ซึ่งส่งผลกระทบต่อเครื่องปฏิกรณ์และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ และเนื่องด้วยการกลั่นน้ำมันดิบเป็นปฏิกิริยาการคายความร้อนที่อุณหภูมิสูง (Exothermic) หากมีพวกธาตุ เช่น Ca Na ในเครื่องปฏิกรณ์ปริมาณมาก จะทำให้เกิดตะกรัน ส่งผลให้การถ่ายเทความร้อนไม่ดี ต้องมีการเพิ่มระบบหล่อน้ำเย็นมากขึ้น ส่งผลให้ต้องเพิ่มค่าใช้จ่ายมากขึ้น Fe As Pb ส่งผลกระทบต่อตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นพิษ (Catalyst poison) V ทำให้เตาเผาเสียหาย หรืออื่นๆ ทำให้เกิดการปนเปื้อนในระบบการกลั่น และลดเสถียรภาพของระบบ ทำให้ผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมที่ได้คุณภาพไม่ดี

ในการตรวจวัดหาธาตุ สามารถทำได้โดยอ้างอิงตามมาตรฐาน UOP Method 389-10 ซึ่งกล่าวถึงการวิเคราะห์หาธาตุต่างๆตัวอย่างอินทรีย์ ได้แก่ Crude petroleum, Asphalts, Vacuum tower bottoms, Vacuum gas oils, Atmospheric gas oils, Diesel, Jet fuels, Blending components, Pyrolysis oils และ Fatty acid derivatives ด้วยเครื่อง Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)

การเตรียมตัวอย่าง

- ชั่งตัวอย่างลงใน Vessel จากนั้นเติม Nitric acid และนำไปย่อยด้วยเครื่องไมโครเวฟ จากนั้นปรับปริมาตรด้วย Ultrapure water ตามรายละเอียดดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 แสดงปริมาณการเตรียมตัวอย่าง

Sample	Weight (g)	HNO3 (mL)	Volume (mL)
VRs	0.25	10	50
SHs	0.25	10	50
Ws	0.5	10	25

ตารางที่ 2 แสดงสภาวะของเครื่องย่อยไมโครเวฟ

Step	Temp (°C)	Time (min)
1	90	5
2	220	25
3	220	10
4	240	5
5	240	30

การทดสอบ

สำหรับตัวอย่างที่นำทดสอบได้แก่

- Vacuum Residue (VRs)
- Short residue (SRs)
- Vacuum gas oil (VGOs)

เตรียมด้วยวิธีการย่อยด้วยเครื่องไมโครเวฟ และนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ICPOES รุ่น iCAP™ PRO XP ผลิตภัณฑ์ Thermo Scientific ประเทศสหรัฐอเมริกา

สารเคมี

- Nitric acid 65% (Suprapure grade)
- Multi-Element Standard 1000 ug/mL
- Sc Single element standard 1000 ug/mL
- Ultrapure water

การเตรียมสารมาตรฐาน

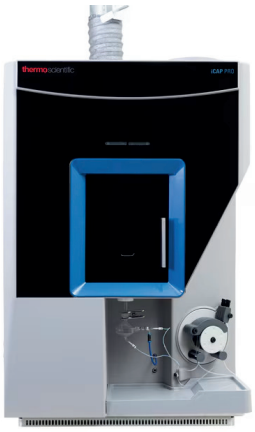
- เตรียมกราฟมาตรฐานของธาตุ Na, Ca, Fe, V, Ni ความเข้มข้น 0.05 ug/mL - 50 ug/mL และเติม Sc เพื่อใช้เป็นสารมาตรฐานภายใน จากนั้นปรับด้วยสารละลาย 2%HNO3 โดยให้ความเข้มข้นสุดท้ายของ Sc เท่ากับ 1 ug/mL

ตารางที่ 3 แสดงการตั้งค่าเครื่องมือ ICP-OES

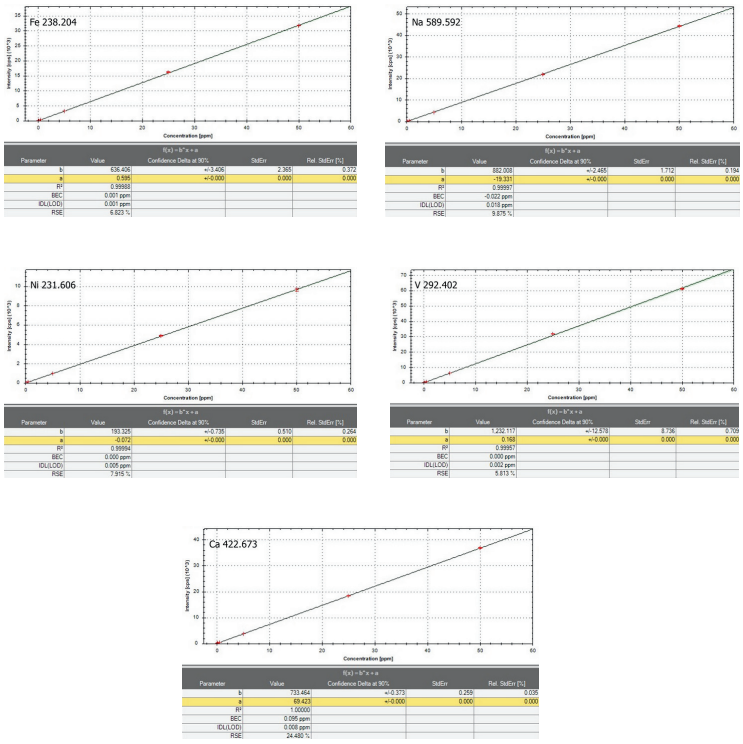
Parameter	Value
RF Power (Watt)	1250
Coolant gas flow (L/min)	13.5
Auxiliary gas flow (L/min)	0.50
Nebulizer gas flow (L/min)	0.65
Nebulizer	Glass concentric
Spray chamber	Cyclonic
Centre tube (mm)	2
Plasma view	Radial-iFR, Height 10 mm.
Mode	Aqueous
Exposure (s)	5
Pump speed (rpm)	45
Pump tubing	Sample : Orange/White Internal : Green/Orange Drain : White/White

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES

เทคนิค ICP-OES เป็นเทคนิคที่สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งเชิงคุณภาพและปริมาณ สามารถวิเคราะห์ได้หลายธาตุในเวลาเดียวกันมากกว่า 70 ธาตุ ซึ่งช่วยประหยัดเวลาและต้นทุนในการวิเคราะห์ รวมทั้งให้ผลการทดสอบที่ถูกต้องแม่นยำ และสามารถทวนสอบกลับได้อย่างมีประสิทธิภาพ อีกทั้งรองรับตัวอย่างได้หลากหลาย ด้วยเหตุนี้จึงเลือกใช้เครื่อง ICP-OES ในการตรวจวิเคราะห์หาปริมาณธาตุในตัวอย่าง โดยใช้การตั้งค่าตามตารางที่ 3



ผลการทดสอบ



รูปที่ 2 แสดงเส้นกราฟมาตรฐานสำหรับวิเคราะห์ปริมาณ

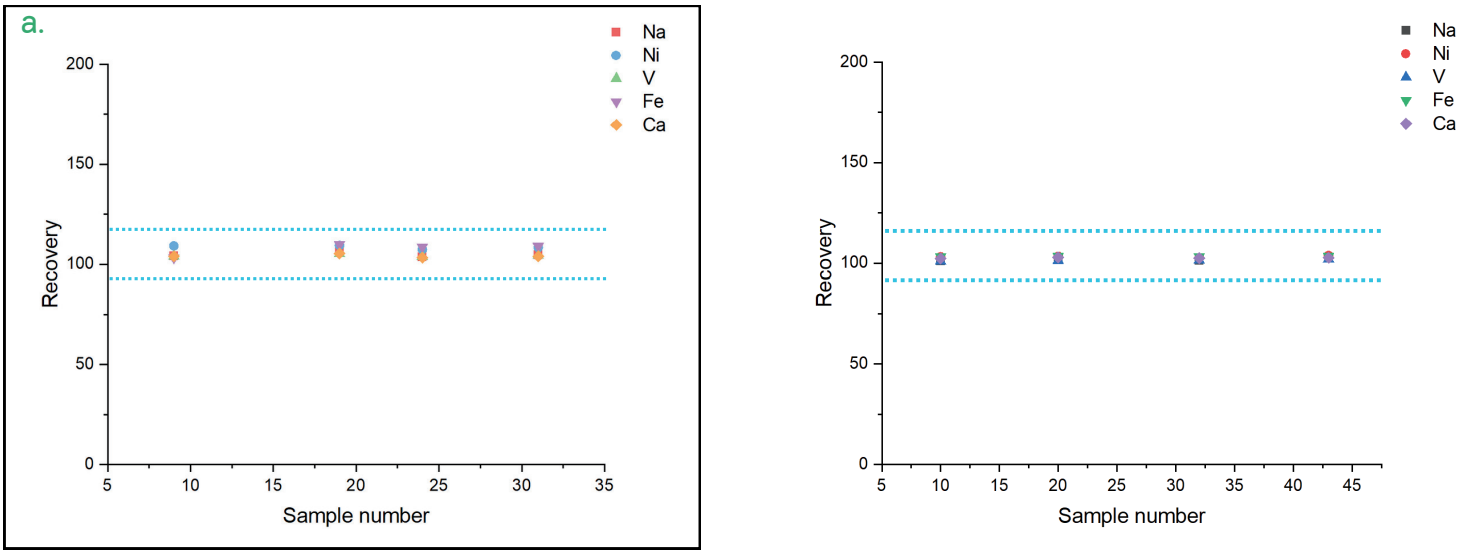
ผลการทดสอบตัวอย่าง

จากการทดสอบการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุ Ca, Fe, Na, Ni และ V ในตัวอย่าง Vacuum Residue, Short Residue และ Vacuum gas oil ได้ผลดังตารางที่ 4 พบว่า VRs และ SRs มีปริมาณธาตุ Fe, V, และ Ni ค่อนข้างสูง เนื่องจากตัวอย่างเหล่านี้ได้มาจากก้นของหอกลั่นน้ำมันดิบที่ผ่านการกลั่นโดยใช้หอกลั่นสุญญากาศ ซึ่งยังไม่ผ่านการบำบัด (Treatment) ทำให้เกิดการปนเปื้อนของธาตุเหล่านี้อยู่ ส่วน VGOs เป็นตัวอย่างสะอาด ซึ่งจะเห็นได้ว่ามีปริมาณธาตุดังกล่าวน้อย เนื่องจากตัวอย่างนี้ได้มาจากการแยกออกจากผลิตภัณฑ์พาราฟินออก ซึ่งมีการบำบัดด้วยแก๊สไฮโดรเจน ทำให้ธาตุเหล่านี้หลุดออกไป และเมื่อเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์จำนวน 10 ซ้ำ พบว่าค่าการทำซ้ำอยู่เกณฑ์ที่กำหนด

Sample	ความเข้มข้น (mg/kg)				
	Ca (422.673)	Fe (238.204)	Na (589.592)	Ni (231.604)	V (292.402)
Repeatability allowable difference	0.09	0.17	0.08	0.05	0.09
VRs (n = 10)	3.85	23.09	0.00	40.14	88.53
SRs (n = 10)	3.85	26.94	9.62	19.25	28.87
VGOs (n = 10)	7.57	0.95	1.89	0.95	0.00
Status	Passed	Passed	Passed	Passed	Passed

ตารางที่ 4 แสดงผลการทดสอบ

ในการทดสอบนี้ได้มีการควบคุมคุณภาพการวิเคราะห์ โดยการทำ QC ความเข้มข้น 2 ug/mL และ 30 ug/mL พบว่า ให้ค่า %Recovery อยู่ในช่วง 80-120% แสดงให้เห็นว่า เครื่อง iCAP™ PRO XP ผลิตภัณฑ์ Thermo Scientific มีความสามารถในการวิเคราะห์ และให้ความคงทนต่อการวิเคราะห์ (Robustness)



รูปที่ 3 แสดง Control chart โดย a. คือ QC ความเข้มข้น 2 ug/mL และ b. คือ QC ความเข้มข้น 30 ug/mL

สรุปผลการทดสอบ

จากการทดสอบตัวอย่าง Vacuum Residue, Short Residue และ Vacuum gas oil ด้วยเครื่อง ICP-OES รุ่น iCAP™ PRO XP ผลิตภัณฑ์ Thermo Scientific พบว่า สามารถวิเคราะห์หาปริมาณธาตุได้อย่างถูกต้อง (Accuracy) และแม่นยำ (Precision) ซึ่งเป็นประโยชน์อย่างมากในการนำไปใช้ควบคุมคุณภาพของการผลิตในผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมเพื่อให้เป็นไปตามคุณลักษณะที่กำหนด นำไปสู่การผลิตที่ยั่งยืน และมั่นคง

SciSpec

บริษัท ซายน์ สเปค จำกัด
10 ซอยกาญจนาภิเษก 0010 แยกสอง
เขตบางแค กทม. 10160
โทร 02 454 8533

thermo scientific
Authorized Distributor

scispec @scispec www.scispec.co.th