

氣相層析質譜儀-選擇性離子模式測定溶劑產品之微量酸含量

劉晉豪(Ching-Hao Liu)*、陳怡惠(Yi-Hui Chen)、廖權能(Chyuan-Neng Liao)

台灣中油股份有限公司煉製研究所 079278@cpc.com.tw

一、前言

甲酸和乙酸是兩種普遍會存在於油品裡的有機酸物質且均具有腐蝕性，含有甲酸和乙酸的油品在管線、熱交換器內流動或是儲槽中靜置下，長時間的接觸都會對管壁產生腐蝕情況，若是忽略不處理，則可能導致危害的發生，如管線破損而管內物質外洩、儲槽槽壁腐蝕...等情形。

二、研究目的

以GCMS-SIM分析溶劑產品中微量有機酸，先將微量有機酸進行N-Methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide衍生化，因有機酸在GC進樣口的高溫情況下會發生熱裂解反應產生CO₂，故直接進樣分析方式會有失真以及感度差等問題，透過衍生化反應以穩定有機酸成分，進而提高分析精確度，再進行氣相層析質譜儀-選擇性離子模式(GCMS-SIM)的外標準法分析，建立甲酸、乙酸衍生化特徵訊號之校正曲線，測定出溶劑產品之微量酸的含量。

三、分析條件與方法

Agilent GC 7890A

Column HP 5ms (30 m* 0.25 mm ID * 0.25 μm)
Carrier Gas: Heium
Flow rate: 1 ml/min (constant flow)
Inlet temperature: 300°C
Injection volume : 0.2 uL
Split ratio: 5 : 1
Oven Temperature program 40°C(5min)@20°C/min→300°C/10min)

5975C EI Mass Spectrum Detector

Ion source Temperature: 230°C
Quadrupole Temperature: 150°C
Acq. Mode : SIM

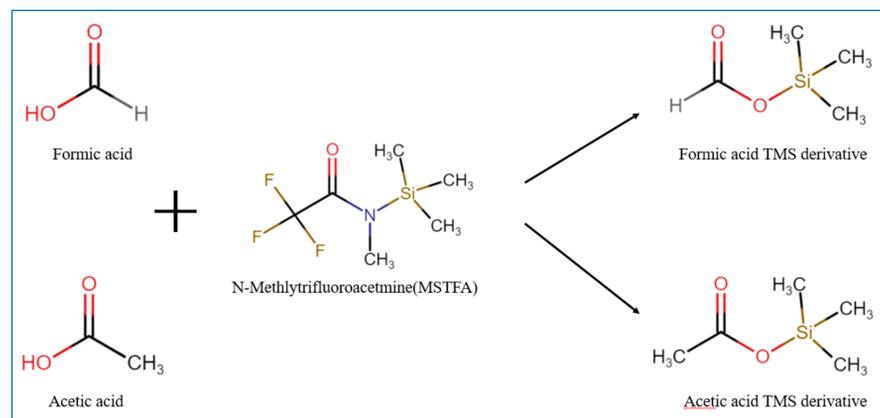
表一 以 SIC 選擇離子分析樣品 3 個指標成分：

檢測成分	分子量	衍生化分子量	SIM (衍生化)
甲酸	46	118	103
乙酸	60	132	117
MSTFA	199	-	184

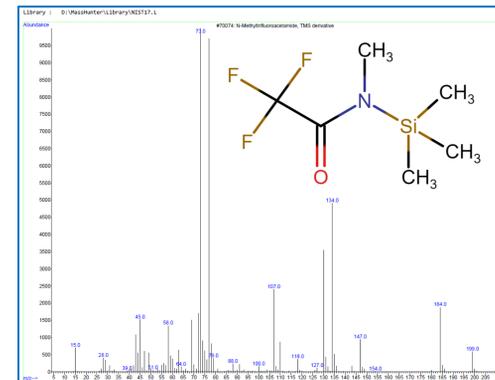
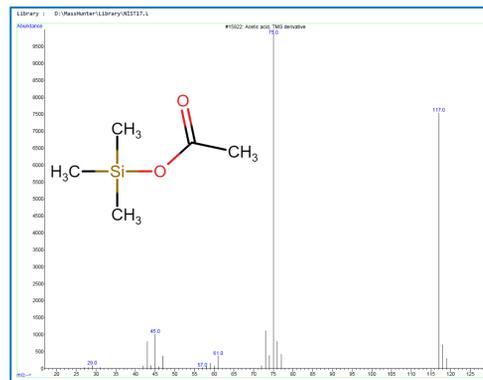
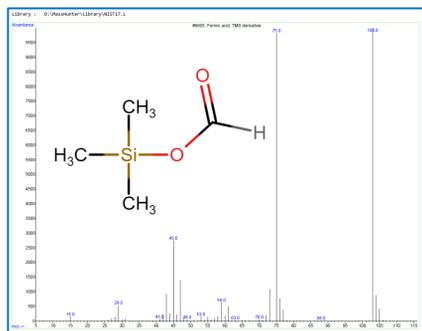
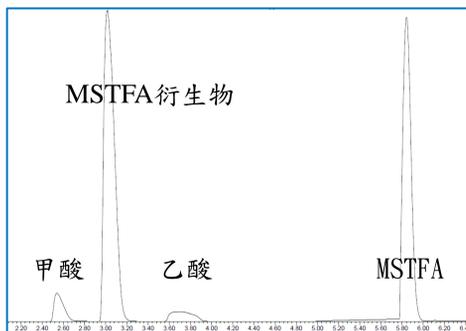
四、分析原理與流程

將微量有機酸進行N-Methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide衍生化(有機酸衍生化機制參考圖一)，根據有機酸衍生化產物以及MSTFA之特徵訊號103、117、184(參考圖三、圖四、圖五)來建立氣相層析質譜儀-選擇性離子模式(GCMS-SIM)分析(參考表一)。

將製備好的標準品與待分析溶劑樣品分別使用移液管取1000ul至小玻璃瓶(vial瓶)中，在加入20ul的MSTFA後密封並搖晃使其混合均。標準品依序從1、5、10、50、100ppm以及待測樣品的順序進行分析。(能事先瞭解待測溶劑產品中的含水量數據是最佳)



圖一 甲酸與MSTFA衍生化產物的質譜

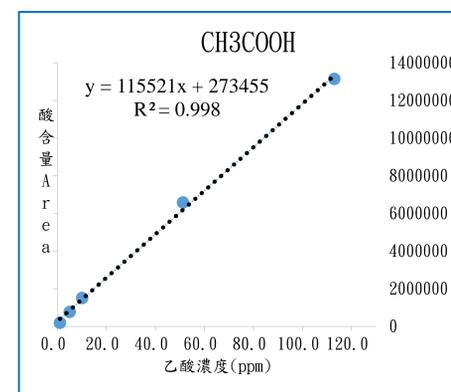
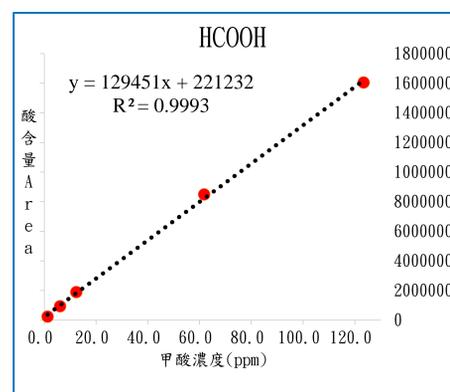


圖四 Acetic acid, TMS derivative

圖五 MSTFA

五、校正曲線與線性範圍

分別製備1、5、10、50、100ppm的甲酸、乙酸系列的標準品(參考表一備註)，並依照分析結果製作甲酸、乙酸與MSTFA衍生物特徵訊號之校正曲線，酸衍生化產物在濃度範圍0-130ppm內有良好的線性關係，參考表二和圖六。



圖六 甲酸、乙酸與MSTFA衍生物特徵訊號之校正曲線

表二 校正曲線

Acid	Liner ragne	Calibration curve	Correlation
Formic Acid	0-130	y=129451x+221232	R²=0.9993
Acetic Acid	0-130	y=115521x+273455	R²=0.9980

備註：

本文中標準品1、5、10、50、100ppm是為方便說明，實際製備濃度經計算後，甲酸是1.3、6.1、12.4、61.8、123.4 ppm，乙酸是1.1、5.0、10.1、51.2、123.0 ppm。

六、精密度測試

依實驗方法分別對1、5、10、50、100ppm的甲和乙酸標準品進行6次重覆分析，根據分析結果計算出相對標準差(RSD)，甲酸標準品RSD範圍1.6%~3.8%，乙酸標準品RSD範圍3.1%~5.6%。

七、分析結果與討論

表三 橡膠溶劑中甲酸、乙酸定量結果

Sample (重量/體積)	甲酸(ppm)	乙酸(ppm)	甲乙酸總含量(ppm)
溶劑產品A	10.3	10.35	20.65
溶劑產品B	0.48	0.16	0.64
溶劑產品C	0.50	0.28	0.78
溶劑產品D	0.43	0.37	0.80
溶劑產品F	1.62	3.48	5.10

彙整分析結果的同時須優先觀察MSTFA波峰是否存在(參考圖二層析圖)，由於MSTFA也會與水產生反應，若MSTFA波峰未出現，則代表說溶劑產品中含水量或有機酸含量大於加入的MSTFA總量，會出現有機酸未完全衍生化的情況，使得整體分析數據失真。

由於GCMS-SIM在不同時間下測定的酸Area會因離子源Emvolt強度變化而有所不同，為獲得較精確的酸含量分析結果，須於每次測定前建立新的檢量線。

由公司內製造事業部提供的溶劑產品A-F進行分析，同時也標註受到酸腐蝕程度較為嚴重的溶劑產品A，綜合以上的分析結果(如表三)，溶劑產品A的甲乙酸總含量為20.65ppm (> 20ppm)，溶劑產品B-D的甲乙酸總含量皆 < 2.5ppm(造成酸腐蝕的劑量低)，溶劑產品中酸腐蝕因子含量 > 10ppm時有較顯著腐蝕，需要嚴格管控腐蝕酸含量，降低酸腐蝕情形發生。