

## Application News

No. 122K

### GC-MS

Gas Chromatograph Mass Spectrometer

Quick-Cl와 MassWorks를 이용한 폴리머 첨가제의 성분 확인

(Estimation of Elemental Composition of Additives in Polymers Using Quick-Cl and MassWorks™)

Gas Chromatograph Mass Spectrometer (GCMS)는 많은 조각이온(Fragment ion) 정보들과 유용한 질량스펙트럼 라이브러리(Mass spectral library)를 제공함으로써 미지의 화합물을 정성 분석하는데 사용된다. 미지의 화합물들을 확인하기 위해 질량스펙트럼 라이브러리를 사용하는 것이 일반적이지만 검출된 화합물이 질량스펙트럼 라이브러리에 등록되어 있지 않을 경우, 화합물 식별에 상당한 어려움이 발생할 수 있다.

Cerno BIOSCIENCE사의 MassWorks 소프트웨어는 mass profile로부터 정확한 질량을 수학적으로 계산한 후, 정확한 질량 및 동위 원소 비율을 사용하여 후보 물질들을 선별하여 보여준다.

이 뉴스레터에서는 폴리머 내 첨가제를 분석할 때 Quick-Cl를 사용하여 EI (Electron Ionization, 이하 EI) 및 CI(Positive Chemical Ionization, 이하 CI) 방법으로 얻어진 데이터를 MassWorks를 이용하여 정성 분석한 결과를 소개한다.

#### ■ Quick-Cl

성분을 추정함에 있어서 분자 이온을 이용할 필요가 있으나, 일부 화합물의 경우, EI 방법으로는 분자 이온을 검출할 수가 없다. 이 때문에 CI 방법을 통해 양성화된 분자로부터 분자 이온에 대한 정보를 얻어야 하며, EI와 CI 결과를 모두 얻기 위해 이온화 방식의 전환이 용이해야 한다. GCMS-QP2020에서는 Quick-Cl를 장착하여 Ion Source의 교체 없이도 EI와 CI 방식의 전환이 가능하며, 연속 분석 시에도 EI와 CI 방법을 전환하면서 데이터를 얻을 수 있다.

#### ■ Sample Preparation

고분자 시료의 전처리에는 초음파 용매 추출 방법을 사용하였다. 샘플을 곱게 분쇄한 후 약 300 mg을 40 mL 바이알에 옮겨 THF 10 mL를 넣고 마개를 닫은 후 60 분 동안 초음파를 가해 샘플을 모두 용해시켰다. 용해된 시료는 실온에서 acetonitrile 20 mL을 넣어 중합체가 침전되도록 30분 동안 방치한 뒤, 상층액 1 mL을 GC용 바이알로 옮겨 GCMS로 분석하였다.

#### ■ Output of Mass Profile Data

MassWorks 소프트웨어를 사용하기 위해서 mass profile 데이터가 필요하며, GCMS solution (Ver4.42)에서는 분석법을 셋팅할 때 <그림 1>과 같이 mass profile export on/off 기능을 선택할 수 있다. 한번의 측정으로 GCMS 데이터와 mass profile 데이터를 동시에 얻을 수 있으며, GCMS 데이터를 이용하여 library search를 하고 정성 확인이 어려운 성분에 대해서는 mass profile을 사용함으로써 MassWorks를 통해 성분 예측을 수행할 수 있다.

GCMS-QP Series

Ion Source Temp.: 230 ° C

Interface Temp.: 320 ° C

Solvent Cut Time: 4.5 min

Micro Scan Width: 0 u

Use MS Program: Set...

GC Program Time: 26.60 min

Profile Export:  ON  OFF

Detector Voltage:  Relative to the Tuning Result  Absolute

0.1 kV

Threshold: 0

Group#1 - Event#1	Start Time (min)	End Time (min)	Acq. Mode	Event Time(sec)	Scan Speed	Start m/z	End m/z	Ch1 m/z	Ch2 m/z	Ch3 m/z	Ch4 m/z
1	5.00	26.50	Scan	0.30	2000	50.00	600.00				
2	0.00	0.00	Scan	0.00	0	0.00	0.00				

그림 1. Profile Export 설정 예시

### ■ 분석 조건 및 Mass Calibration을 위한 설정

MassWorks를 사용하기 위해서는 이론적으로 정확한 질량을 계산하기 위해 mass calibration 데이터를 사용해야 한다. Mass calibration 데이터는 샘플 분석 후 튜닝에 사용되는 PFTBA(Perfluorotributylamine)의 평균값에서 얻을 수 있으며, 분석 조건은 <표 1> 과 같다. 컬럼 오븐 프로그램은 <그림 2>와 같이 시료 분석을 위해 컬럼 오븐 온도를 상승시킨 후, 컬럼 bleeding을 줄이기 위해 온도를 60 °C로 낮추도록 설정하였다. 또, 질량 보정 데이터 획득에 필요한 MS 시간 프로그램은 <그림 3>과 같이 설정하였다.

표 1. GC-MS 분석조건

GC-MS	: GCMS-QP2020
Workstation	: GCMSsolution Ver4.42
Glass insert	: Deactivated splitless glass insert with wool (PN: 221-48876-03)
[GC]	
Column	: SH-Rxi™-5Sil MS (length 30 m, 0.25 mm., df=0.25 µm)
Injection temp.	: 300 °C
Column oven temp.	: 110°C (0.5min) → 20°C/min → 110°C (1 min) → 20°C/min → 320°C (5min) → -100°C/min → 60°C (7 min)
Injection mode	: Splitless
Flow control mode	: Linear velocity (45.8 cm/sec)
Initial column flow	: 1.5 mL/min
[MS]	
Interface temp.	: 300 °C
Ion source temp.	: 230 °C
Acquisition mode	: Scan
Scan event time	: 0.3 sec
MS program	: 그림 3 참조
EI Scan range	: m/z 50 to 600
CI Scan range	: m/z 120 to 600
Reagent gas	: Isobutane (80 kPa)

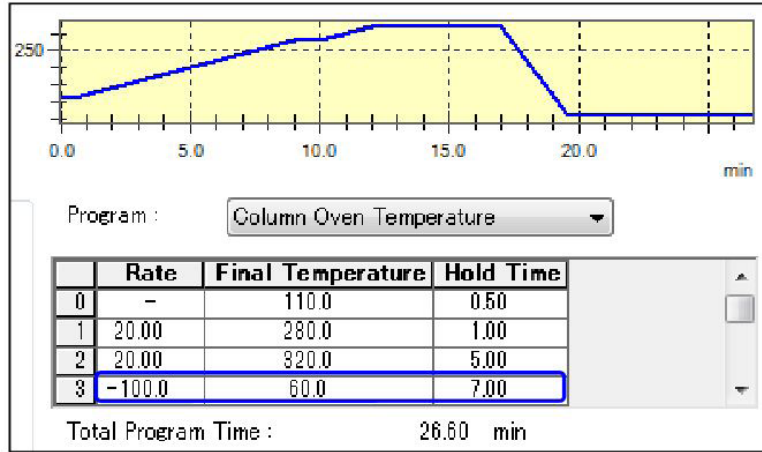


그림 2. 컬럼 오븐 프로그램 설정 예시

	Time (min)	Command	Value
1	20.10	FilamentOFF	
2	20.60	PFTBAOpen	
3	20.60	DetectorGain=	1.2
4	21.10	FilamentON	
5	26.10	FilamentOFF	

그림 3. Mass Calibration 데이터를 얻기 위한 MS 프로그램 설정 화면

### ■ 분석 결과

Quick-Cl의 EI 및 CI 방법을 사용하여 얻은 폴리머 샘플 A의 크로마토그램(TIC)을 <그림 4>에 나타내었다. 피크 A를 질량스펙트럼 라이브러리를 이용하여 검색했음에도 정성 확인은 어려웠으며, EI 및 CI 방법을 이용하여 얻은 <그림 5>의 질량스펙트럼을 통해 분자량이 410임을 알 수 있었다. MassWorks를 이용한 EI 방법의 Mass profile 분석 결과는 <그림 6>과 같으며, 첫 번째 화합물 후보의 조성은 C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>P (질량 오차 6.8527 mDa)로 근처에서 유사한 조각 이온(fragment ion)을 가지는 phosphoric acid triisopropyl phenyl ester이 검출된 것을 감안할 때, 피크 A는 phosphoric acid diisopropyl (phenyl) ester 라고 추측할 수 있다.

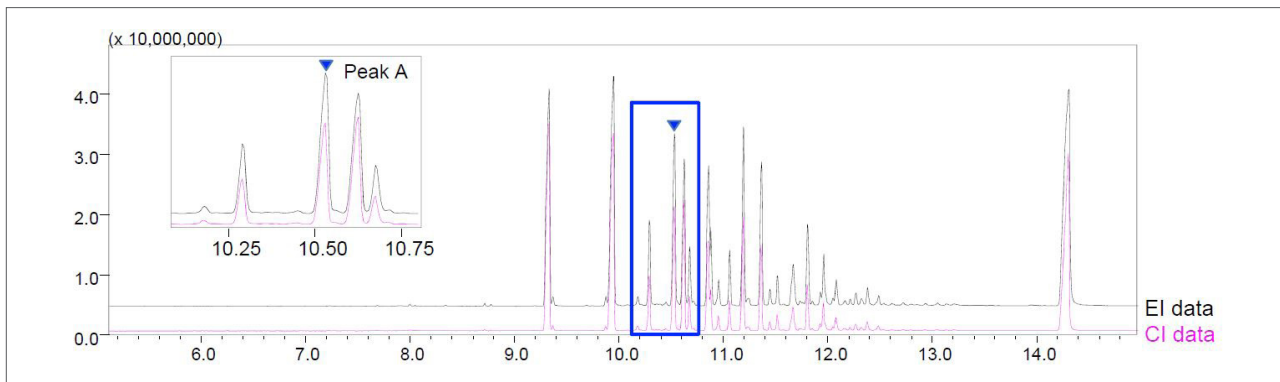


그림 4. EI와 CI 방법을 이용해 얻은 폴리머 샘플 A의 TIC

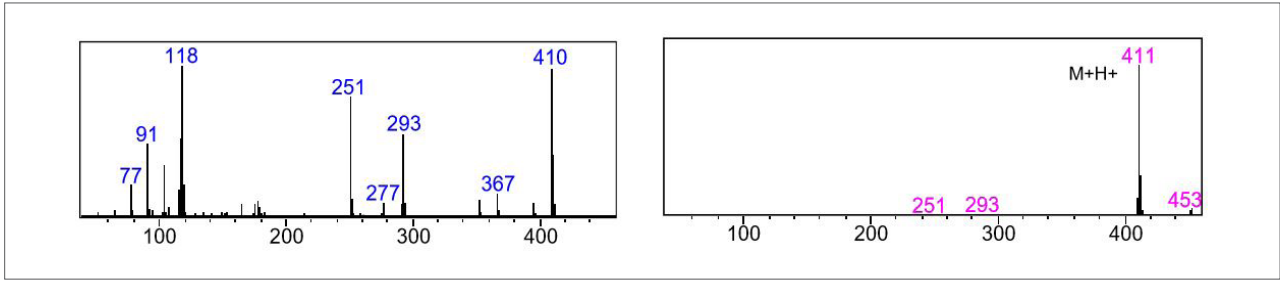


그림 5. 피크 A의 Mass spectrum  
(왼쪽: EI Mass spectrum, 오른쪽: CI Mass spectrum)

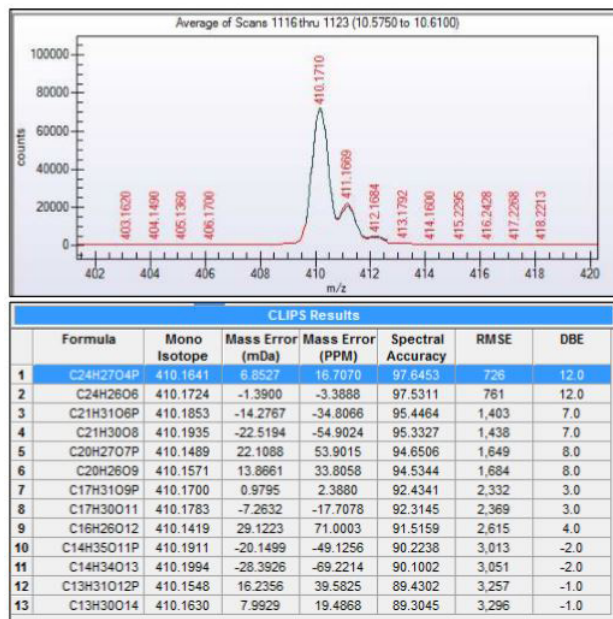


그림 6. 피크 A에 대한 MassWorks 결과  
(위: 피크 A의 m/z 410 Mass profile, 아래: 화합물의 후보 리스트)

Quick-CI의 EI 및 CI 방법을 사용하여 얻은 폴리머 샘플 B의 크로마토그램(TIC)을 <그림 7>에 나타내었다. 피크 B를 질량스펙트럼 라이브러리를 이용하여 검색한 결과, 유사 화합물에 대한 후보 개수가 많아 식별이 매우 어려웠다. <그림 8>은 EI 및 CI 방법을 이용하여 얻은 질량 스펙트럼을 나타낸 것으로 EI 방법을 사용한 스펙트럼에서는 분자 이온이 검출되지 않았으며, CI 질량스펙트럼의 양성 분자를 확인했을 때 화합물의 분자량은 370인 것을 확인할 수 있었다. 이와 같이 EI 방법을 사용하여 분자 이온을 확인할 수 없을 경우에 화합물을 추정하기 위해서는 CI 방법으로 얻어진 데이터를 확인하는 것이 반드시 필요하다. MassWorks를 이용한 EI 방법의 Mass profile 분석 결과는 <그림 9>와 같으며, 첫 번째 화합물 후보의 조성은 C<sub>22</sub>H<sub>43</sub>O<sub>4</sub> (질량 오차 -0.7863 mDa)로 EI 데이터를 이용한 라이브러리의 검색 결과를 고려하면 diethylhexyl adipate (C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub>, protonation)라고 추측할 수 있다.

이와 같이 검출된 피크가 질량스펙트럼 라이브러리로 식별할 수 없다 하더라도, CI 분자량 데이터와 MassWorks 분석을 통한 이론적으로 정확한 질량 데이터를 조합하면 정성 분석이 용이할 것으로 판단된다.

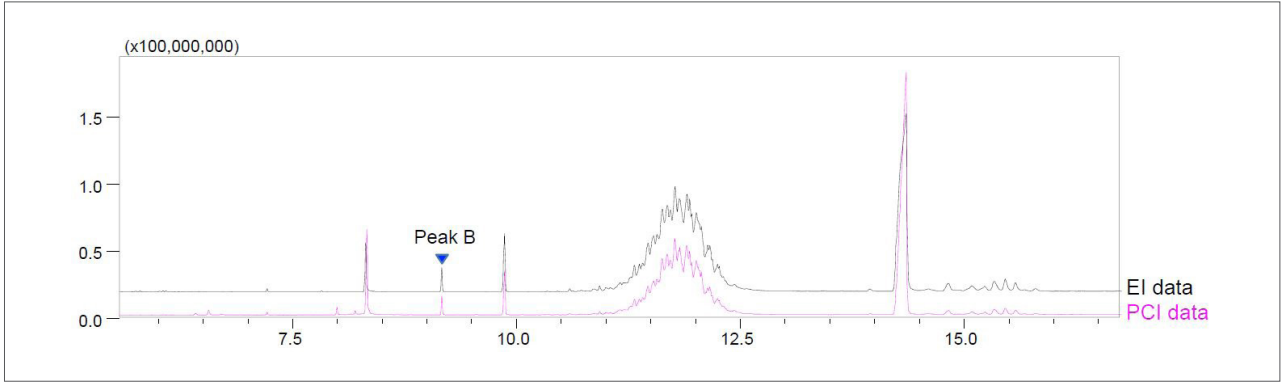


그림 7. EI와 CI 방법을 이용해 얻은 폴리머 샘플 B의 TIC

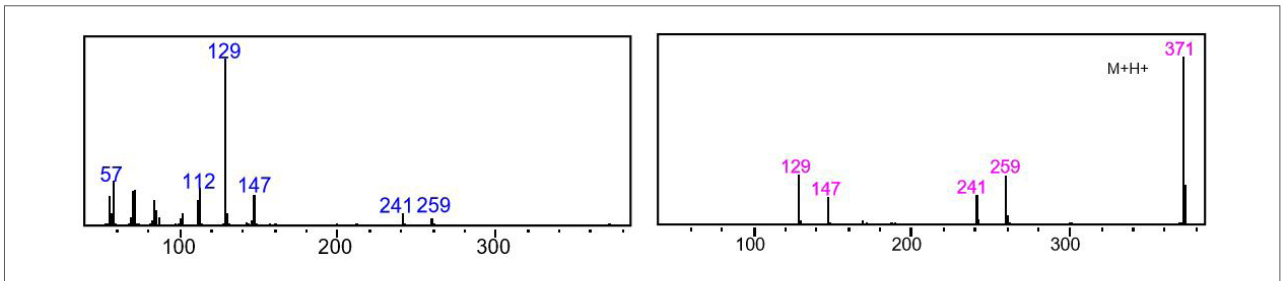
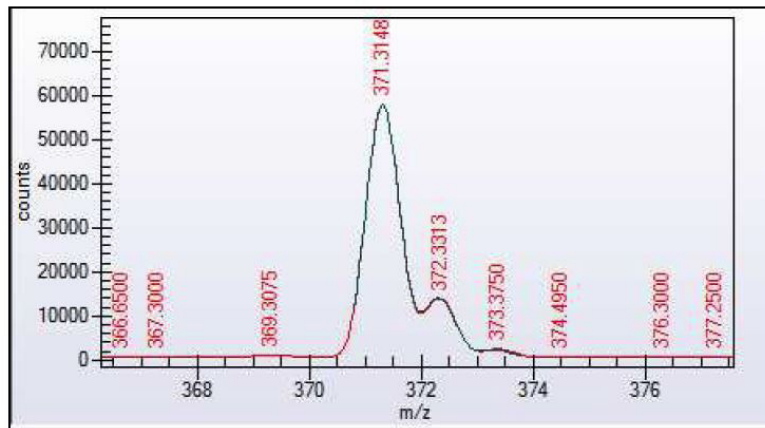


그림 8. 피크 B의 Mass spectrum  
(왼쪽: EI Mass spectrum, 오른쪽: CI Mass spectrum)



CLIPS Results						
	Formula	Mono Isotope	Mass Error (mDa)	Mass Error (PPM)	Spectral Accuracy	DBE
1	C22H43O4	371.3156	-0.7863	-2.1176	98.9772	256
2	C19H50P3	371.3120	2.8124	7.5743	98.7149	321
3	C19H48O2PS	371.3107	4.0856	11.0030	97.8758	531
4	C19H47O4S	371.3190	-4.1571	-11.1956	97.6479	588
5	C19H49O2P2	371.3202	-5.4303	-14.6244	98.8709	282
6	C22H44O2P	371.3073	7.4564	20.0811	98.8498	287
7	C19H49P2S	371.3025	12.3283	33.2017	98.0966	476
8	C19H47O2S2	371.3012	13.6014	36.6305	95.1422	1,214

그림 9. 피크 B에 대한 MassWorks 결과  
(위: 피크 B의 m/z 371 Mass profile, 아래: 화합물의 후보 리스트)