

3C4) 양성자전이 질량분석법 고찰

Overview of Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry

윤 관 훈

(주)에이피엠엔지니어링

1. 서 론

대기 중 VOCs는 광화학 반응에 의한 지표층 오존 생성의 전구물질로써 뿐만 아니라 그 자체의 위해성과 지구 온난화 기여물질로써 대기오염의 주요 관심항목으로 부각되고 있다. 또한, 실내에서의 VOCs 농도는 대기보다 두배 내지 다섯배의 농도로 주요 실내오염물질로 인식되고 있다. (EPA 1997)

이러한 VOCs는 대기중에서의 거동이 불규칙할 뿐만 아니라 광화학반응에 의한 성상의 변화가 심하여 이를 실시간 측정하는 것이 필요하나 전통적인 측정방법으로는 실시간 측정이 어려운 것으로 알려져 있다.

따라서, 연성 이온화(soft ionization) 방법의 하나인 양성자 전이 반응을 이용하여 분자구조의 파괴없이 질량분석이 가능한 PTR-MS에 대하여 살펴보고자 한다.

2. 본 론

2.1 전통적 VOCs 분석방법

VOCs를 분석하는 전통적인 방법은 시료로부터 대상물질들을 분리하는 가스크로마토그래프(Gas Chromatograph) 원리와 분리된 물질을 검출하는 검출기(Detector)를 결합하여 GC-FID, GC-ECD 및 GC-FPD등이 사용되고 있으며, 근래에는 질량스펙트럼(Mass Spectrum)원리를 검출기에 도입한 GC-MS(GC-Mass Selective Detector)가 VOCs의 정량 및 정성분석에 유용한 방법으로 적용되고 있다.

그러나, GC-MS 분석시 시료를 이온화(Ionization)시킬 때 70eV의 고전하를 가하여 경성 이온화(hard ionization)를 시킴으로 시료가 조각화(fragmentation)되어 크로마토그램이 나타나며 실제의 분자구조를 재구성하는데 어려움이 있다(그림 1).

또한, 전통적인 GC의 구조는 오븐내의 칼럼(column)에 시료를 충전하여 검출기로 이송하는 구조적 한계로 인하여 실시간 연속·자동측정이 어려운 것으로 알려져 있다. 근래에 On-Line GC가 보급되고 있으나 최소 15분 내지 30분 단위의 평균값만을 측정하는 것으로 판단된다.

2.2 양성자전이법

이에 비해 양성자전이법(Proton Transfer Reaction Method)은 연성의 화학적 이온화 방법(soft chemical ionization)으로서 hollow cathode를 이온 source로 물을 이온화하여 발생된 H_3O^+ 이온이 거의 모든 VOCs와 친화력(Proton affinity)이 높은 점을 이용하여 물과의 친화력(H_2O Proton affinity : 166.5)보다 높은 VOCs에 수소이온을 전이시키는 방법이다. 즉, $H_2O-H^+ + C_6H_6 \rightarrow C_6H_6H^+ + H_2O$ (C_6H_6 의 proton affinity : 179.3)의 반응식으로 벤젠을 이온화시키는 방법이다. 이러한 이온화 방법은 알데하이드(Aldehyde)나 할로겐화합물, 시안화합물 및 황화합물등도 수소이온과의 친화력이 높기 때문에 이온화가 가능하다(그림 2).

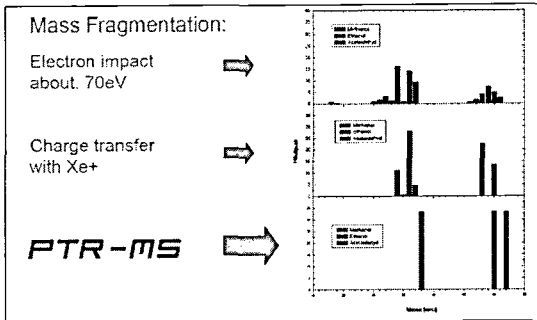


Fig. 1. Methanol, Ethanol 및 Acetaldehyde의 조각화된 크로마토그램과 PTR의 크로마토그램.

The reaction chamber:

| | Proton affinity |
|--|-----------------|
| + N ₂ → | 118 |
| + O ₂ → | 100.6 |
| + Ar → | no reaction |
| + CO ₂ → | 129.2 |
| + CH ₄ → | 129.9 |
| + C ₃ H ₆ → C ₃ H ₆ H ⁺ | 179.6 |
| + C ₆ H ₆ → C ₆ H ₆ H ⁺ | 179.3 |
| + CH ₃ OH → CH ₃ OH H ⁺ + H ₂ O | 180.3 |
| + CH ₃ CN → CH ₃ CN H ⁺ | 186.2 |
| + CH ₃ SH → CH ₃ SH H ⁺ | 184.8 |

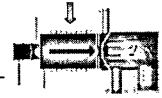


Fig. 2. VOCs에의 수소이온의 전이반응식 및 친화력.

2.3 양성자전이 질량분석법

따라서 위에서와 같이 이온화된 시료를 이중 초진공 펌프로 사중극질량분석기(Quadrupole Mass Spectrometer)에 도입하여 이송속도에 따라 질량별로 분리가 가능하며 부착된 SEM 또는 Channeltron 검출기로 정량분석이 가능하다(그림 3).

따라서 이러한 PTR-MS는 연속실시간자동측정(On line-Real time Measurement)이 가능하여 그동안 측정이 불가능하였던 실시간 광화학반응실험과 Real time Nose space 또는 Head space분석을 가능케 하였다(그림 4).

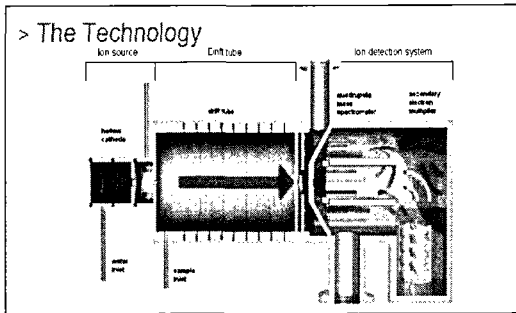


Fig. 3. PTR-MS의 모식도.

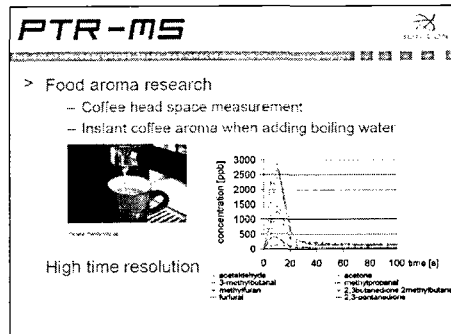


Fig. 4. 커피향의 실시간 측정 데이터.

또한, 단위 mass당 100msec 이하의 빠른 응답속도와 시료의 전처리가 필요없는 점과 1-512amu (up to 2048amu)의 질량분석범위와 5pptv의 검출한계를 실현함으로써 VOCs의 Flux 모니터링(그림 5), Aldehyde Mixing Ratio(그림 6), VOCs 배출원의 실시간 추적조사(그림 7) 및 클린룸에서의 trace level의 고분자 VOCs(그림 8) 등의 연구가 가능케되었다.

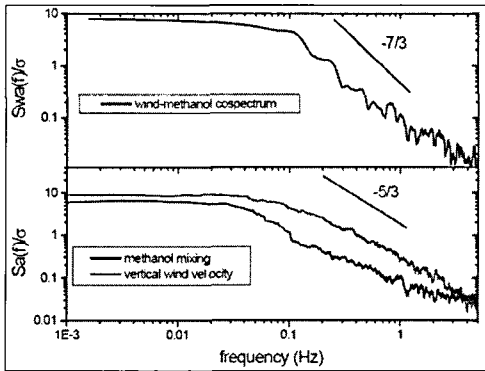


Fig. 5. Cospectrum of methanol-wind demonstrating that high frequency noise is mainly random and independent of mixing ratios. Spectra for Methanol mixing ratio and vertical wind speed; the $-5/3$ slope indicates the theoretical slope of the inertial subrange.

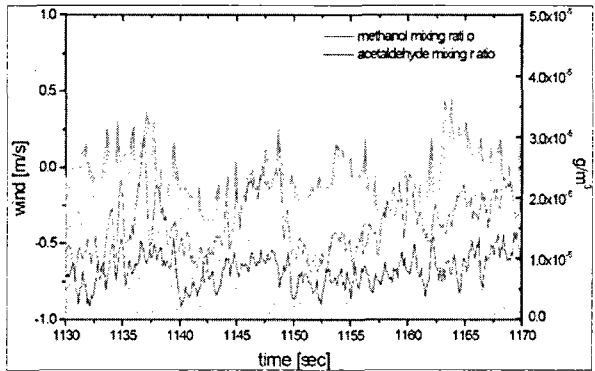


Fig. 6. 40 sec trace of Methanol and Acetaldehyde mixing ratios plotted together with vertical Windspeed (gray area).

> Waste incinerator dioxin emissions monitoring

- Dioxin surrogates and VOC detection
- Process control

- Harmful dioxin
- Burning process
- High time resolution
- No sample preparation

Fig. 7. 소각로에서의 M42, M79 및 M129의 연속측정 데이터.

> Cleanroom environment AMC testing

- Airborne molecular contamination
- Microelectronics industry

- Hazing of wafers, optics
- Production downtime
- Real time
- online
- Process analysis

Fig. 8. 크린룸에서의 M95, M105 및 M129의 연속측정 데이터.

2.4 GC와의 비교측정

이러한 PTR-MS는 여러사람에 의해 전통적인 방법과 비교측정되었으며, 특히 도쿄도립대의 KATO 교수에 의해 GC-FID와 대기중의 isoprene (M69), benzene (M79), toluene (M93), C-8-benzene (M107:xylenes, ethylbenzene, styrene), 9-benzene (M121:trimethylbenzenes, propylbenzenes), terpenes (M137) 등을 비교실험한 결과 두분석방법사이에 상당한 일치를 나타내었다(그림 9)(표 1).

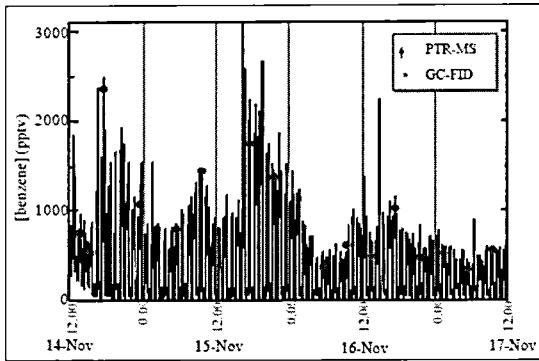


Fig. 9. PTR-MS와 GC-FID의 benzene 측정농도 비교.

Table 1. PTR-MS와 GC-FID의 측정값 상호보정계수.

$$[\text{PTR-MS}] = a \cdot [\text{GC-FID}] + b$$

| | a | b | R ² |
|------------|------|-----|----------------|
| isoprene | 1.40 | 138 | 0.72 |
| benzene | 0.82 | 26 | 0.90 |
| toluene | 0.61 | 183 | 0.95 |
| C8-benzene | 0.71 | 1 | 0.86 |
| C9-benzene | 0.98 | -93 | 0.92 |
| terpenes | 0.96 | 33 | 0.84 |

또한, NOAA의 Gouw등은 오존전구물질규명과 이차 유기 에어로졸의 생성 규명 연구시에 대기 중의 VOCs를 GC-MS와 비교측정한 결과 isoprene의 경우 상당히 잘 일치하는 것으로 판단하였다(그림 10).

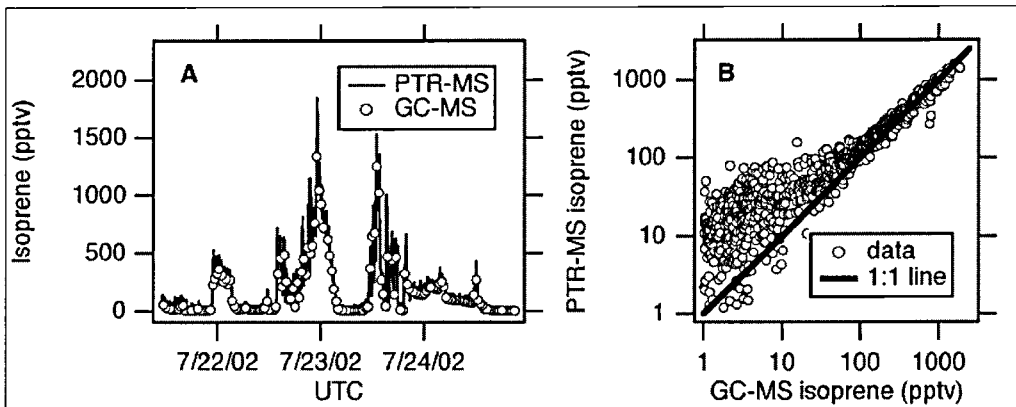


Fig. 10. PTR-MS와 GC-MS에 의한 isoprene 측정값 비교.

3. 향후과제

이러한 PTR-MS의 다양한 장점에 비해 동일분자량내에서의 이성체의 분리가 불가능한 점은 향후 극복해야할 과제이며 이를 위하여 GC와 연결한 GC-PTR-MS, TOF 기능을 부가한 PTR-TOF-MS 등의 복합적인 분석방법이 실험되고 있으며, 향후 이의 현장적용이 가능할 것으로 사료된다(그림 11).

