

質量 分析法 (Mass Spectrometry)

鄭 廣 淚

(太平洋化學(株))

1. 質量分析 (mass spectroscopy, mass spectrometry: MS) 은 質量分析計 (mass spectrometer) 를 이용하여 分析을 行하고 分析結果는 質量스펙트럼 (mass spectrum, 複數: mass spectra) 로서 나타낸다. MS 는 最初에 主로 同位元素의 分析 또는 衝突에 의한 氣體分子의 電離解離過程의 研究에 이용되었지만 1940 年代 炭化水素를 主로 한 有機化合物의 分析法, 1950 年代에 複雜한 有機化合物의 構造解析法에 널리 이용되었다. 質量分析法은 陽이 온들을 그各의 質量의 差異에 따라서 分離하는 것을 特徵으로 한다. 即 試料의 蒸氣에 充分히 큰 에너지를 가진 電子의 흐름을 衝突시키면 $M + e^- \rightarrow M^+ + 2e^-$ 와 같은 메카니즘에 따라 이 陽이 온의 흐름을 分析裝置에 通過시켜서 特定한 質量과 荷電의 比 m/e 的 値을 가진 陽이 온들만을 集合시켜 檢出한다. 이 렇듯 質量分析機는 電子의 衝突에 의하여 생기는 陽이 온들의 相對的인 存在比率도 가리켜 준다. GC-MS 는 gas chromatography (GC) 와 mass spectrometer (MS) 的 複合시스템으로 混合試料를 먼저 GC로 單一成分마다 分離시켜 그대로 質量分析器를 通過하여 各 成分의 構造에 관한 情報가 얻어지므로 대단히 利用價值가 높은 極微量 物質의 成分 分離와 各 成分物質을 確認할 수 있는 複合裝置이다.

2. 質量分析裝置

現在 이용되고 있는 質量分析裝置는 여러가지 種類가 있지만 그 어느 것이나 그 主要한 部分은 다음 3개의 部分으로 成立되고 여기에 試料導入系, 排氣系가 付屬되어 있다.

1) 이온源: 氣相이온을 만드는 部分.

2) 分析管: 이온을 真空中에서 그 質量對電荷比 (m/e)에 따라 分離하는 部分.

3) 分離된 아온을 檢出 記錄하는 部分.

2-1. 이온源

現在 實用되는 氣相이온의 生成法에는 電子衝擊, 化學이온화, 불꽃放電, 表面電離등의 方法이 있으며 이들 중 電子衝擊이 널리 使用되는 方法이다.

1) 電子衝擊

텅스텐등의 フィラ멘트를 電流加熱하여 얻어지는 電子를 加速시켜 氣相分子에 衝突한다.

2) 化學이온화

電子衝擊에서 生成된 試藥까스의 1차 이온이 이온分子反應에 2차 이온을 生成하여 이것이 氣相의 試料分子와 反應하여 이온을 만든다.

3) 불꽃放電

두개의 電極사이의 高周波 불꽃放電 (예로서 30 - 40 KV, 800 Hz)에 의하여 이온을 生成한다.

4) 表面電離

試料가 金屬表面에서 加熱될 때 그 物質의 一部가 이온화하여 蒸發한다.

2-2. 電子分離 (分析管)

이온화한 이온은 그 m/e 에 依하여 分離되고 그 方式은 여러 가지가 있으나 主된 것은 다음과 같다.

1) 單收束磁場偏向型 (Single - Focusing Magnetic Deflection)

2) 四重極型 (Quadrupole)

3) 二重收束型 (Double - Focusing)

2-2-1. 單收束磁場偏向型의 基本原理

제일 많이 이용되는 型式으로서 이온은 靜電界에 의하여 加速되어 다음 磁界에 의해 60°

90° 120° 180° 까지 偏向된다. 이온 發生裝置에서 만들어진 質量 m , 電荷 e 의 이온이 加速電壓 V (erg/esu)의 加速裝置에 들어가면 速度 v 는 運動에너지자를 얻는데 이것은 陽이온에 加하여진 일과 같으므로 다음 관계식이 成立된다.

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

모든 粒子는 모두 같은 eV를 가지지만 運動에너지의 式 $\frac{1}{2}mv^2$ 을 使用하면 각 粒子마다 그 質量이 다르므로 m 는 個個의 粒子에 따라 다른 값이다. 따라서 m 이 變化하여도 $\frac{1}{2}mv^2$ 이 一定하려면 速度 v 가 粒子마다 달라야 한다. 이 關係는 서로 두種類의 粒子에 대하여 다음과 같이 表示된다.

$$\frac{1}{2}m_1v_1^2 = eV \text{ (粒子 1)} \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

$$\frac{1}{2}m_2v_2^2 = eV \text{ (粒子 2)} \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

$$\text{따라서 } \frac{1}{2}m_1v_1^2 = \frac{1}{2}m_2v_2^2 \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

그리므로 다른 粒子의 速度는 粒子의 質量에 따라 다른 것을 알 수 있다. 荷電粒子는 加速된 다음에 높은 Gauss의 磁場 H 에 進入한다. 이 磁場은 粒子에 求心力を 미치므로 (磁界中을 移動하는 荷電粒子는 磁界方向에 대하여 直角 方向의 힘을 받아 圓運動을 한다.) 粒子는 磁場에 따라서 휘어진다. 磁石이 미치는 求心力의 크기는 Hev 와 같고 또 粒子의 遠心力의 크기는 mv^2/r 와 같다. 여기서 r 는 粒子의 圓運動 半徑이다. 粒子가 圓軌道 周圍를 均一하게 運動할 때는 반대되는 두 힘은 같게 된다.

$$\frac{mv^2}{r} = Hev \quad \dots \dots \dots \quad (5)$$

$$\text{또 } \frac{1}{r} = \frac{Hev}{mv^2} \quad \dots \dots \dots \quad (6)$$

$$\text{그리므로 } r = \frac{mv}{eH} \quad \dots \dots \dots \quad (7)$$

(7)의 式에다 $v = (\frac{2eV}{m})^{\frac{1}{2}}$ 을 代入하면

$$r = \frac{m}{eH} (\frac{2eV}{m})^{\frac{1}{2}} \quad \dots \dots \dots \quad (8)$$

따라서 이온의 圓軌道의 半徑은

$$r = (\frac{m^2}{em^2} \cdot \frac{2eV}{m})^{\frac{1}{2}} \text{ 이므로}$$

$$r = (\frac{2V}{H^2} \cdot \frac{m}{e})^{\frac{1}{2}} \quad \dots \dots \dots \quad (9)$$

또 m/e 로 나타내면

$$r^2 = \frac{2V}{H^2} \cdot \frac{m}{e} \text{ 이므로}$$

$$\frac{m}{e} = \frac{H^2 r^2}{2V} \quad \dots \dots \dots \quad (10) \text{ 이다.}$$

이 關係式은 다음 사실을 가리켜 준다. 반지름을 一定하게 하면, 얻어지는 陽이온들의 m/e 는 磁場 (H)와 加速電壓의 크기 (V)에 따라서 달라진다. 磁場 및 加速電壓이 정하여지면 같은 m/e 를 갖는 이온만이 半徑(r)의 軌道에 따라 運動하며 Collector Slit에 도달한다. 磁場의 세기 (H)를 점차로 增加시키면 점점 무거운 陽이온, 即 m/e 값이 큰 陽이온들이 한 焦點에 모이게 되고 또 반대로 加速電壓을 增加시키면 가벼운 陽이온들이 한 焦點에 모이게 된다. 따라서 각종 m/e 의 強度를 구하려면 H 를 固定시키고 V 를 變化시키는 電氣走査(Electric Scanning), 또는 V 를 固定하고 H 를 變化시키는 磁氣走査(Magnetic Scanning)方法을 택한다. 即 粒子가 運動하는 圓運動의 半徑은 加速電壓, 磁場 및 m/e 의 比에 따라서 정하여 진다. V 와 H 를 固定하면 이온분자가 運動하는 圓軌道 半徑은 分子의 質量에 따라서 정하여 진다. 다시 말하면 m , r , V 및 H 사이의 關係가 質量의 差에 의한 粒子의 分離原理가 된다. (圖 1)

예제)

磁界의 強度가 2400 gauss인 경우 질량 18 - 200을 Scanning하기 위한 전압범위는 얼마인가? (분석관 : 180° 形, 曲率반경 20 cm)

$$\frac{m}{e} = \frac{H^2 r^2}{2V} \text{ 에서 } V = \frac{H^2 r^2}{2} \cdot \frac{e}{m}$$

$$V = \frac{(2400 \text{ gauss})^2 (20 \text{ cm})^2 \cdot (1.602 \times 10^{-20} \text{ emu})}{(2) (18 \text{ amu}) / 16.023 \times 10^{23}}$$

$$= 2478 \text{ V}$$

그런데 질량/전하비는 가속전압에 역비례 하므로

$$\frac{(m/e)_1}{(m/e)_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

$$\frac{18}{200} = \frac{V_2}{2478}$$

$V_2 = 233$ (질량 200을 收束하기 위한 전압)

2-2-2. 四重極型 (Quadrupole)

이 方式에서는 무거운 磁石를 必要로 하지 않고 小型으로 하는 것이 可能하다. 分析管은 4개의 平行한 棒狀電極으로 成立되고 相對하는 電極은 같은 電位로서 이 2組의 電極에는 直流電壓 V_0 가 同時에 걸려있다. 이 온源의 圓形의 구멍으로부터 加速되어 나오는 이온은 電極의 사이를 振動하면서 移動하여 條件이 맞는 m/e 의 이온만이 이것을 通하여 콜렉터에 들어간다. 이 경우의 走査는 周波數와 V_{dc}/V_0 一定한 값이 되도록 V_{dc} 와 V_0 를 變化 시킨다. (圖 2)

2-2-3. 二重收束型 (Double Focusing)

불꽃 放電에 의한 이온화와 같이 生成이온이 넓은 初速度 分布를 가진 경우나 m/e 의 精密한 값(소수점 이하 2~3)을 알고 싶을 때에는 利用이 不可能하다.

이 경우에는 2段階의 分離를 行한다. 即, 電場에 의한 一定한 에너지의 이온을 取한 후 磁場을 이용하여 m/e 에 따라 分離한다. 이것은 Nier - Johnson型과 Mattauch Herzog型의 두 種이 있다. 前者는 單收束型이나 四重極型의 경우와 같고 走査에 의하여 스펙트럼을 얻지만 後者에서는 각 m/e 의 이온이 同時に 平面上에 焦點을 맞추어 通常 이 위치에 寫

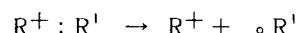
眞乾板을 장치하여 스펙트럼을 얻는다. (圖 3, 4)

3. 化合物과 質量스펙트럼

質量스펙트럼은 이온화 方法에 의하여 各各 特有의 意味를 갖는다. 電子衝擊에 의한 境遇를 보면 電子衝擊에 의하여 分子로 부터 1個의 電子가 除去되어 양이온 라디칼 (+ion)을 生成한다.



$R^+ \cdot R^+$ 를 化合物 $R : R^+$ 의 分子이온이라고 한다. 有機分子의 境遇 最初의 反應에 必要한 電子 beam의 에너지는 9~15 eV領域이다. 어떤 特定 分子를 이온화 하기 위하여 必要한 電子 beam의 에너지를 그 分子의 이온화電位 (ionization potential)이라고 부르고, 다음에 分子이온은 分解를 일으키어 fragment 이온을 만든다.



特定의 fragment를 出現시키기 위하여 必要한 電子 beam의 에너지를 出現電位 (appearance potential)이라고 한다. 分子이온 fragment이온의 生成 確率은 電子의 加速電壓으로決定된다. 質量스펙트럼은 通常 電子 beam 에너지를 70 eV에서 얻는다. 이 條件下에서는 꽤 過剩의 에너지가 最初에 生成한 이온에 傳達된다. 이 過剩의 에너지 태반은 開裂反應과 轉位反應사이에 消費된다.

스펙트럼에 있어서 peak의 나타나는 位置 (質量數)와 peak 強度가 스펙트럼 解析에 이용된다. peak의 名稱으로서는 다음의 것�이 있다.

1) 分子 peak (M^+) 또는 親 peak (P^+) : 分子이온에 의한 peak, 質量數가 分子量에相當한다.

2) base peak : 強度가 제일 큰 peak

3) fragment peak (F^+) : 分子이온의 分解에 의하여 생기는 peak.

3-1. 開裂(Fragmentation)

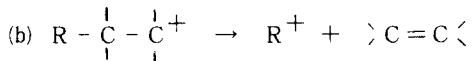
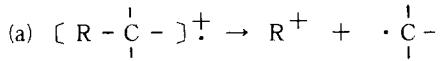
開裂(Fragmentation)은 結合의 切斷이 생기는 一種의 화학과정으로서 通常의 有機反應의 에너지的 考察이 適用되지만 그외에 分子의

온의 여기(勵起)狀態 에너지의 關與에 의한複雜한 變化를 일으킨다. 開裂의 主된 型을 例로서 표시하면 다음과 같다.

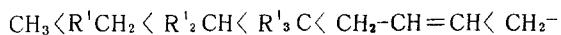
(1) 開裂 方式

1) 單純 C-C 開裂

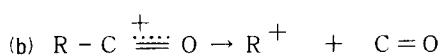
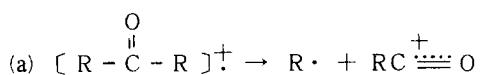
A) 알킬基



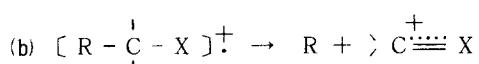
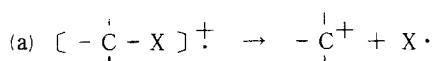
R^+ 의 相對的 強度는 다음 順으로 增加한다.



B) 카르보닐



2) 헤테로 原子함유 開裂



X = 할로겐, OR¹, SR¹, NR¹₂ (R¹ = H, 알킬, 아릴) 무거운 置換基일수록 떨어지기 쉽다. CH₃ CH₂ · > CH₃ · 등 (圖 3, 4)

3) 轉位

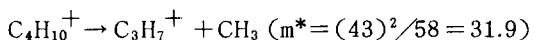
에너지의, 立体의으로 有利한 境遇에는 轉位를 수반하는 開裂이 일어난다. 水素原子의 移動을 수반하는 分子內 轉位는 일어나기 쉽다.

(2) 準安定 이온

質量數 m₁의 親이온 또는 fragment 이온이 開裂에 의하여 質量數 m₂의 이온과 電荷를 갖지 않은 質量數 n의 fragment로 될 때 m₁, m₂의 peak 외에 幅이 넓은 弱한 peak가 나타나는 일이 있다. 이것을 準安定이온의 peak라고 하고 다음 式에서 나타내는 位置에 peak가 나타난다.

$$m_1 \xrightarrow{m^*} m_2 + n \text{ 일때 } m^* = \frac{(m_2)^2}{m_1}$$

例)



(3) 分子이온

分子이온 (molecular ion)은 원 化合物의 分子量에 該當하는 質量을 가지므로 分자이온을 구하여 分子量을 알 수 있다. 分子이온이 이온 콜렉터에서 檢出되는 데에는 10⁻⁶ 秒 程度의壽命을 갖고 있지 않으면 안되며 分子이온의 安定性은 다음의 順으로 減少한다.

芳香族 化合物 → 共役 Olefin → 脂環式 化合物 → Sulifide → 直鎖炭化水素 → Mercaptane → Ketone → Amine → Ester → Ether → 카르본산 → 分枝된 炭化水素 → Alcohol

4. 分子量과 分子式의 決定

天然에 存在하는 自然 同位元素로 인하여 分子이온 피크가 한 質量單位 다른 位置에 나타나며 (M+1), 때로는 M+2에 該當하는 피크도 나타난다. 염소나 브롬을 포함한 化合物은 비교적 큰 M+2의 피크를 확실히 갖는다. 有機化合物의 質量스펙트럼은 同位體의 組合이 다른 數種類의 分子種으로 構成되어 있다.

CH₃Br의 예를 들면 이 CH₃Br의 質量스펙트럼에는 ¹²CH₃⁷⁹Br, ¹³CH₃⁷⁹Br, ¹²CH₃⁸¹Br, ¹³CH₃⁸¹Br의 質量이 틀림 分子種이 포함되어 있다. 分子中에 存在하는 元素의 가벼운 同位體에 따라 構成된 分子로부터 生成된 分子이온의 피크가 나타난다. 分子式의 決定은 分자이온 M의 強度를 測定하여 M+1과 M+2 피크의 強度를 分자이온 피크의 強度에 대한 百分率로 나타낸다. 이리하여 얻어진 M+1과 M+2의 強度를 可能한 전체 分子式에 對하여 理論的으로 計算된 M+1과 M+2의 強度와 比較한다. 強度를 計算하는 대신에 Beynon이 개발한 표가 많이 사용되고 있으며 Silverstein과 Bassler의 책에 記載되어 있다. C, H, O, N로 된 모든 理論的인 化合物 중에서 質量數가 83과 84인 것에 대한 값을 표 1에 수록하였다.

同位元素의 存在이외에 이온화 過程에서 이온과 分子衝突이 있는 境遇에는 分자이온 피크보다 질량수가 큰 피크가 나타난다. 普通의 試料 壓力下에서 이런 形態의 중요한 反應이란 水素원자를 어떤 이온에 옮겨 주는 反應뿐

표 1 탄소, 수소, 산소와 질소로 된 여러 가지 화합물의 동위원소 존재비로 생기는 백분율(M 봉우리 높이는 백분율로 나타냄) a)

M = 83			M = 84		
	M + 1	M + 2		M + 1	M + 2
C ₂ HN ₃ O	3.36	0.24	C ₂ H ₂ N ₃ O	3.38	0.24
C ₂ H ₃ N ₄	3.74	0.06	C ₂ H ₄ N ₄	3.75	0.06
C ₃ HNO ₂	3.72	0.45	C ₃ H ₂ NO ₂	3.73	0.45
C ₃ H ₃ N ₂ O	4.09	0.27	C ₃ H ₄ N ₂ O	4.11	0.27
C ₃ H ₅ N ₃	4.47	0.08	C ₃ H ₆ N ₃	4.48	0.81
C ₄ H ₃ O ₂	4.45	0.48	C ₄ H ₄ O ₂	4.47	0.48
C ₄ H ₃ NO	4.82	0.29	C ₄ H ₆ NO	4.84	0.29
C ₄ H ₇ N ₂	5.20	0.11	C ₄ H ₈ N ₂	5.21	0.11
C ₅ H ₇ O	5.55	0.33	C ₅ H ₈ O	5.57	0.33
C ₅ H ₉ N	5.93	0.15	C ₅ H ₁₀ N	5.95	0.15
C ₆ H ₁₁	6.66	0.19	C ₆ H ₁₂	6.68	0.19

a) R. M. Silverstein and G. C. Bassler. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 2d ed. (New York : John Wiley & Sons. Inc., 1967). p.36.

이다. 따라서 그 결과 M+1 파크가 생긴다. 양성자 移動 過程은 이차 반응이고 生成物의量은 反應物 濃度에 크게 영향을 받는다. 이런 形態의 M+1 파크는 다른 파크 보다도 試料의 壓力이 증가함에 따라 더 빠른 속도로 증가한다. 그러므로 이 반응의 檢出은 항상 可能하다.

다음 참고로 Dinitrobenzene (C₆H₄N₂O₄ : 168)과 Olefin (C₁₂H₂₄ : 168) 두 화합물의 M에 대한 M+1 peak 높이의 비를 計算하여 보려고 한다. H, C, N, O의 同位元素 天然 存在比를 표 2에 나타내었으며 이 存在比로 부터 計算한다.

표 2

원 소	존재비가 가장 큰 동위원소	가장 큰 존재비를 100 으로 둘 때의 다른 동위	원소의 상대 존재비
수 소	¹ H	² H	0.016
탄 소	¹² C	¹³ C	1.08
질 소	¹⁴ N	¹⁵ N	0.38
산 소	¹⁶ O	¹⁷ O ¹⁸ O	0.04 , 0.20

計算方法

$C_6H_4N_2O_4$	
^{13}C	$6 \times 1.08 = 6.48\%$
2H	$4 \times 0.016 = 0.064\%$
^{15}N	$2 \times 0.38 = 0.76\%$
^{17}O	$4 \times 0.04 = 0.16\%$
	$(M+1)/M = 7.46\%$

$C_{12}H_{24}$	
^{13}C	$12 \times 1.08 = 12.96\%$
2H	$24 \times 0.016 = 0.38\%$
	$(M+1)/M = 13.34\%$

分子量을 아는 化合物의 分子式을 決定함에 있어서 어떤 피크가 分자이온의 피크인가 fragment 이온의 피크인가를 決定할 때 補助手段으로서 窒素規則(nitrogen rule)이 應用하는 수가 있다. 窒素規則은 炭素, 水素, 酸素, 硫黃, 할로겐, 인, 봉소를 포함한 모든 共有結合化合物에 適用되는 것으로 짹수 분자량을 가진 모든 有機化合物은 영(zero) 또는 짹수(偶數)개의 窒素원자를 包含하고, 홀수(奇數)分子量을 가진 모든 化合物은 홀수(奇數)개의 窒素원자를 가진다는 것이다. 그러나 한 結合이 끊어져 생긴 토막입자의 경우, 영(zero) 또는 짹수 질소원자를 가지고 있으면 홀수 질량수를 가지고, 반대로 이런 토막입자가 홀수 질소원자를 가지고 있으면 짹수 질량수를 가진다. 이 規則은 窒素를 除外하고 有機化合物에 들어있는 대부분의 원소의 同位원소의 원자가 와 質量數는 둘다 짹수거나 또는 둘다 홀수라는 사실에서 나온 결론이다.

5. 質量分析의 應用

1) 定性 分析

各 化合物에는 각각의 特有한 質量스펙트럼을 갖기 때문에 逆으로 未知試料의 스펙트럼으로 부터 그 試料에 含有되어 있는 成分을

推定할 수 있다. 그렇기 때문에 含有되었다고豫想되는 成分의 純粹한 질량스펙트럼(標準스펙트럼)이 必要하다. 따라서 試料의 純度가 높아야 하며 蒸留 再結晶 크로마토그래피등 可能한 한 전처리가 따르게 된다.

2) 定量 分析

질량스펙트럼은 一定한 測定條件에서 固有한 것으로 어떤 化合物의 m/e 피크의 높이는 그 化合物의 이온原內에서의 分壓에 比例한다. 多成分 試料의 스펙트럼에서 어떤 m/e 에 각 成分의 피크가 중복 되었을 때 그 피크의 높이를 각 성분의 含有量에 대응한 크기로 나눌 수 있다. (그림참조)

質量스펙트럼의 上記 性質을 利用하여 定量分析을 行한다.

3) 同位体 分析

天然同位体 濃縮同位体의 分析法이 確立되었다.

4) 固体 分析

主로 固体同位体 分析이다. 岩石中の 미량 카스의 分析에 의하여 地質年代를 決定하는데 질량분석기의 使用이 시작되었다.

5) 分子構造의 決定

6) 化學反應 過程의 研究

References

1. 分析. (1976.7. 일본잡지)
2. 武内次夫와 3명: 質量分析法
3. Douglas A, Skoog & Donald M, West: Principles of Instrumental Analysis
4. 高木徹: 油脂·脂質의 機器分析
5. Daniel J. Pasto & Carl R. Johnson: Organic Structure Determination.

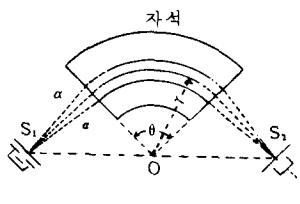


圖 1 單收束磁場偏向型質量分析計의 原理圖

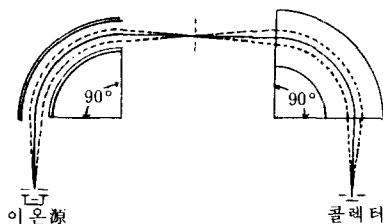


圖 3 Nier - Johnson 型質量分析計의 概念圖

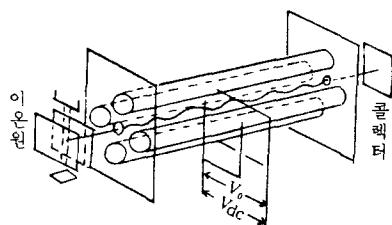


圖 2 四重極型質量分析計의 概念圖

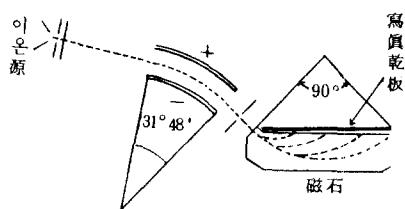
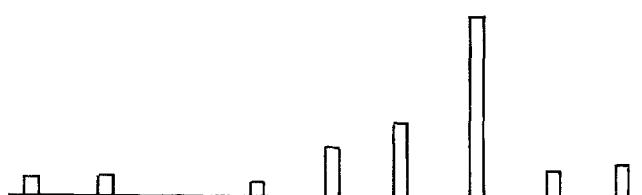


圖 4 Mattauch - Herzog 型質量分析計의 概念圖

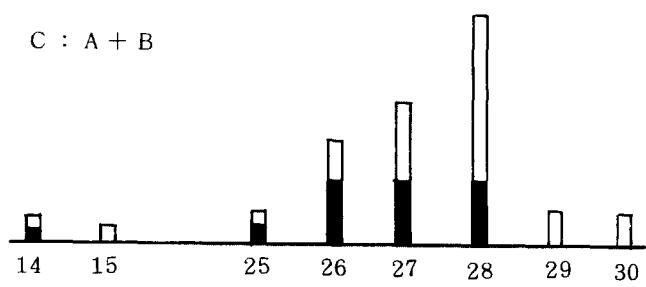
A : Ethane



B : Ethylene



C : A + B



m/e