

기체크로마토그래프-질량분석기의 실리콘 분리막 인터페이스의 유용성 연구

강길선¹ · 이동수¹ · 이화심 · 박창준[★]

한국표준과학연구원 차세대계측기개발센터, ¹연세대학교 화학과
(2008. 10. 8. 접수, 2008. 12. 1. 승인)

Feasibility study of membrane interface for gas chromatograph-mass spectrometry

Gil Seon Kang¹, Dong Soo Lee¹, Hwa Sim Lee and Chang Joon Park[★]

Advanced Instrumentation Center, Korea Research Institute of Standards and Science,
P.O.BOX 102, Yuseong-Gu, Daejeon, 305-340, Korea

¹Department of Chemistry, Yonsei University

(Received October 8, 2008, Accepted December 1, 2008)

요 약: GC-MS 의 기존 인터페이스와 새로운 인터페이스의 차이점과 유용성을 판단하기 위하여 Agilent 5973 GC-MS의 capillary direct interface를 떼어내고 GC와 질량분석기 사이에 실리콘 membrane을 장착하여 membrane interface GC-MS의 분석 유용성을 조사하였다. 최대 4.7 mL/min 까지 헬륨 운반기체유량을 올릴 때 질량분석기의 진공도는 거의 영향을 받지 않으며, 피이크플림 현상이 줄어들고 머무른시간이 줄어드는 빠른 분석을 보였다. Membrane 의 두께를 127 μm 에서 75 μm 으로 줄일 때 분리능이 향상되며, membrane interface의 온도를 올릴 때 분리능과 감도가 향상되었다. 그러나 membrane interface GC-MS는 질량/전하 비 73, 147에서 바탕이온이 발생하는 것과 기존의 capillary direct insertion interface보다 낮은 감도와 peak tailing에 의한 낮은 분리능의 문제점을 갖는다.

Abstract: Agilent 5973 GC-MS instrument was modified so that the capillary direct interface was removed and that a silicone membrane was installed between GC and MS. Feasibility study of the membrane interface GC-MS has been carried out. Vacuum of the mass spectrometer was not affected by the carrier gas flow rate up to 4.7 mL/min. As the carrier flow rate was increased, peak tailing was reduced and chromatogram peaks appeared earlier. Chromatogram peaks showed better separation and higher sensitivity as the membrane thickness was reduced from 127 μm to 75 μm , and also as the interface temperature was increased. However, the membrane interface GC-MS had drawbacks such as background ions at 73 and 147 m/z and poor peak separation due to peak tailing.

Key words: GC-MS, membrane interface, carrier gas flow rate, membrane thickness

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-5362 Fax : +82-(0)42-868-5802

E-mail : cjpark@kriss.re.kr

1. 서 론

기기분석 분야에서 기체 크로마토그래프-질량분석기 (Gas chromatograph Mass spectrometry, GC-MS)는 환경, 임상화학, 식품, 석유화학, 화학 등의 여러 분야에서 다양한 물질들의 정성, 정량분석에 널리 사용되고 있는 분석 방법이다.¹ 일반적으로 실험실에서 사용되는 GC-MS에서는 GC의 칼럼이 이온원 안에 삽입된 상태로 사용된다. 사용되는 운반기체의 양은 일반적인 모세관 컬럼 내부에서 1 mL/min 으로 사용하며 이 양은 매우 제한되어 있다.² 이는 운반기체 양을 2 mL/min 이상으로 올렸을 때 질량분석기 내부의 진공도가 분석을 수행할 수 없을 정도로 나빠지기 때문이다.

Hoch와 Kok³이 membrane을 통과하여 시료를 주입하는 질량분석법(membrane introduction mass spectrometry, MIMS)을 개발한 이후 MIMS는 용액⁴과 공기⁵ 중의 휘발성 유기화합물의 분석에 많이 이용되어 왔다. 본 연구에서는 실리콘 membrane이 질소, 산소, 헬륨 등의 기체에 비하여 휘발성 유기화합물에 대하여 훨씬 더 높은 투과율을 갖는다는 특성에 착안하여 GC와 질량분석기 사이의 interface로 membrane을 사용하였다. 즉, GC-MS 질량분석기의 진공 챔버에 membrane을 장착하고 GC 칼럼이 membrane 앞까지 위치하도록 하고 휘발성 유기화합물 시료는 membrane을 통과하여 이온원 안으로 들어가도록 하였다. 이와 같은 membrane interface GC-MS에서는 헬륨 운반기체를 2 mL/min 이상 올려도 질량분석기의 진공도는

별로 영향을 받지 않으므로 정상적인 조건에서 쉽게 용리가 되지 않는 비휘발성, 열적 불안정성 화합물을 상대적으로 낮은 칼럼온도와 높은 운반기체 유량을 사용하여 용리하는 것과 함께 빠른 GC-MS 분석법에 적용할 수 있다는 가능성을 갖는다. 따라서 본 연구에서는 실제적인 GC-MS의 분석에서 membrane interface의 유용성을 평가하기 위한 기초연구로서 운반기체 유량, membrane의 두께, 그리고 interface 온도가 GC-MS의 분석속도와 감도 및 chromatogram의 분리능에 주는 영향을 조사하였다.

2. 이 론

2.1. Membrane투과 이론

Poly (dimethyl silicone)과 같은 non-porous 고분자 membrane을 통과하는 과정은 Fick's law에 의해 정의할 수 있으며 그 수식은 다음 (1)과 같다.⁵

$$I_m(x, t) = -AD \left\{ \frac{\partial C_m(x, t)}{\partial x} \right\} \quad (1)$$

이 때에 $I_m(x, t)$ 는 분석물의 유량(analysis flow)이며 단위는 mol/sec 이다. C_m 은 분석물의 농도이며 단위는 mol/cm³ 이다. x 는 분리막의 두께이며 단위는 cm 이고 t 는 시간이며 단위는 sec 이다. 그리고 A 와 D 는 각각 표면적의 넓이(cm²)와 확산도(D=cm²/sec)를 나타낸다. 수식 (1)에 Henry's의 법칙($C_m=SP_2$)을 적용하면 다음 수식(2)로 나타낼 수 있다.

Table 1. Typical permeation coefficient, diffusivity, solubility data for different compounds at 25°C.

| | Permeation coefficient (106 cm ³ (STP) cm/ [sec cm ² cmHg]) | Diffusivity (10 ⁶ cm ² /sec) | Solubility (cm ³ (STP)/[cm ³ membrane cmHg]) |
|-----------------------|---|---|--|
| Aromatic Hydrocarbons | | | |
| Toluene | 27 | 3.5 | 7.6 |
| Benzene | 13 | 4.9 | 2.8 |
| Ethylbenzene | 42 | 1.7 | 25 |
| Gases | | | |
| Nitrogen | 0.028 | 21 | 0.0013 |
| Carbon Dioxide | 0.33 | 13 | 0.026 |
| Chloromethanes | | | |
| Methylene chloride | 9.7 | 9.1 | 1.2 |
| Chloroform | 12 | 4.9 | 2.4 |
| Alcohols | | | |
| Methanol | 5.3 | 0.42 | 13 |
| Ethanol | 11 | 0.40 | 28 |

$$I_{ss} = ADS(P_s/L) \quad (2)$$

이는 분석 물질이 분리막 표면을 이동할 때 분석물질의 용해도 S (solubility)와 분석 물질의 부분 압력 P_s 를 나타낸 것으로 각각의 단위는 mol/torr cm^3 , torr 이다.

위 수식을 근거로 분석물질이 막을 통과하는 능력을 극대화 하기 위해서는 membrane 막을 최대한 얇은 것을 사용하고 막의 표면적을 넓혀주어야 한다. 또한, 분석물질이 분리막을 통과하는 속도는 permeation coefficient가 높을 수록 통과 효율이 높아진다. Permeation coefficient는 diffusivity에 solubility를 곱한 값이다. Table 1에는 4 종류의 물질에 대하여 Poly (dimethyl silicone) 분리막 통과효율인 permeation coefficient를 diffusivity, solubility와 함께 나타내었다.⁶

2.2. 운반기체의 Van deemter

크로마토그램의 분리되는 용리 속도에 따라 모양이 달라지는데, 이것을 속도이론이라 한다. 용질이 컬럼을 통해 이동할 때 소용돌이 확산(A, eddy diffusion), 세로확산(B/ μ , longitudinal diffusion), 용질이 이동상과 정지상 사이에 평형을 이루는 소요시간 $C\mu$ 에 따라 HETP(좁은 봉우리의 나비)는 다음과 같은 van Deemter 식으로 표현된다.⁷

$$HETP = A + \frac{B}{\mu} + C \cdot \mu$$

여기서 μ 는 운반 기체의 평균 선형 속도, A는 다중경로 흐름 항, B는 세로축 확산 항, C는 질량 이동 항에 대한 저항을 나타낸다. Van Deemter 곡선이라 불리는 이들 도시는 컬럼의 종류, 용질의 머무름, 분석 조건에 의존한다.

아래 Fig. 1에서 질소, 헬륨, 수소에 대한 van

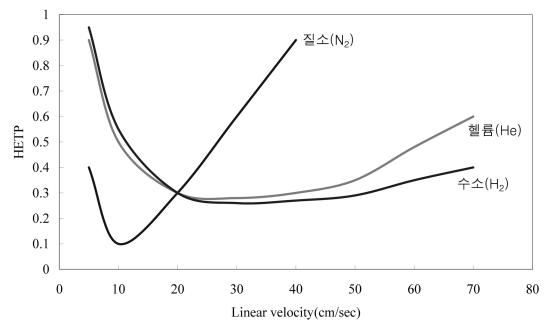


Fig. 1. Van Deemter plot of nitrogen, helium, hydrogen gas.⁸

Deemter 곡선은 각각 다른 기울기(곡선의 모양)와 최소 HETP값을 갖는다. 결과에서 최소 HETP 값은 질소이고 헬륨과 수소의 경우에는 비슷한 값들을 보여 준다. 이 세가지 운반기체 중 헬륨과 수소는 완만한 van Deemter 곡선을 갖기 때문에 운반 기체의 속도가 약간만 변해도 효율이 크게 변하지 않는다. 반면 가파른 van Deemter 곡선(질소)은 운반 기체의 속도가 약간만 바뀌어도 효율이 많이 변하는 단점을 가지고 있다.

3. 실험

3.1. 시약 및 기기

본 연구에서 사용한 분석시료는 휘발성 유기화합물인 BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, xylene), methanol과 linear alkane chain 종류인 undecane, 카바메이트계 살충제인 oxamyl 이다. 우선 분석할 시료를 준비하고 각각 적절한 농도로 고순도의 Methanol HPLC grade solvent (99.8%)를 사용하여 희석하였다. BTEX의 경우는 각각 benzene은 150 mg/L, toluene은 140 mg/L, ethylbenzene은 130 mg/L, xylene은 140

Table 2. GC operating conditions

| Sample | Inlet temperature | Oven programming | Split mode (ratio) |
|----------|-------------------|---|--------------------|
| Undecane | 80°C | 50°C for 2 min. 50-150°C at 35°C/min 150-200°C at 20°C/min | 20:1 |
| BTEX | 80°C | 35°C for 1.5 min 35-80°C at 15°C/min 80-120°C at 2.5°C/min | 20:1 |
| Oxamyl | 120°C | 50°C for 2 min 50-150°C at 20°C/min 150-200°C at 10°C/min | 20:1 |

mg/L, styrene 은 140 mg/L을 함께 섞어 놓은 용액을 사용하였다. undecane은 methanol에 0.05 mL 취해 1% 농도의 stock solution 을 만들어 놓았다. Oxamyl 역시 고순도의 methanol 을 이용하여 각각 1000 mg/L, 1 mg/L, 100 mg/L 농도의 희석 용액을 만들어 놓고 사용하였다. 이 시약들을 분석하기 위해 물리적 성질인 분자량, 끓는점 등을 고려하여 기기 분석 방법을 확립하였고 GC의 분석 조건을 Table 2에 열거하였다.

본 연구에서 사용한 GC-MS 는 Agilent 6890N GC-5973N MSD (Santa Clara, USA) 이며 이 기기에서 사용되는 capillary direct insertion interface 장치를 떼어내고 Fig. 2과 같이 membrane interface를 장착하여 실험하였다. Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이 GC 칼럼은 cartridge heater에 의하여 가열되는 알루미늄 transfer tube 안에 위치하여 칼럼 끝은 membrane 바로 앞 약 1 mm에 두었다. 진공의 힘에 의하여 얇은 membrane이 찢어지는 것을 방지하기 위하여 stainless steel mesh가 membrane을 받쳐준다. Stainless steel mesh의 안쪽은 모아져서 stainless steel tube에 연결되고 이 tube는 이온원 안으로 연결되어 membrane을 통과한 시료가 이온원 안으로 효율적으로 집속되도록 하였다. 기체크로마토그래프의 운반 기체는 99.99%의 고순도 헬륨(He) 기체를 사용하였다. 컬럼은 DB-5MS (60 m × 0.25 mm × 0.25 μm), HP-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 두 가지 이다. Membrane으로 Polydi-

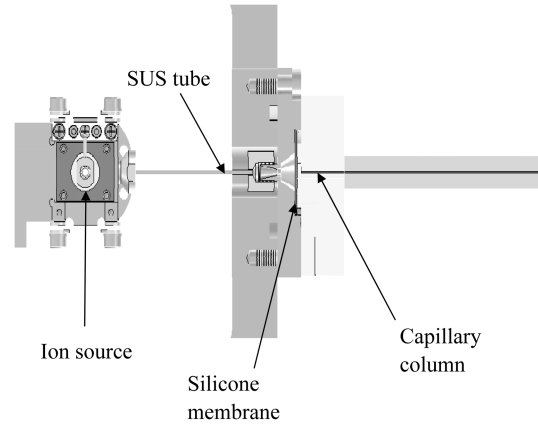


Fig. 2. Schematic of MIMS apparatus.

methyl silicone을 사용한 이유는 소수성이며 액상 매질에 대한 저항성을 갖고 기계적 강도가 좋으며 화학적으로 불활성을 가지는 물질이기 때문이다.⁴ Membrane의 두께는 127 μm와 75 μm로서 최대한 얇은 것을 선택하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. Membrane interface 온도의 영향

Membrane interface의 온도를 50°C에서 200°C로 올리면서 undecane 시료를 GC에 주입하여 selected ion

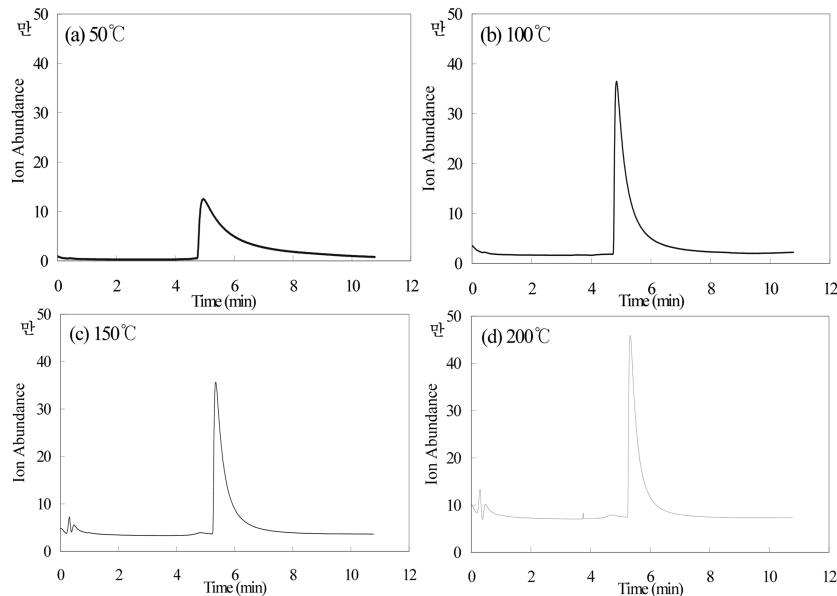


Fig. 3. Effect of membrane interface temperature on GC-MS chromatogram of undecane (a: 50°C, b: 100°C, c: 150°C, d: 200°C).

monitoring (SIM) 모드에서 분석하여 interface의 온도가 undecane chromatogram에 주는 영향을 조사하였다. linear alkane chain 인 undecane 은 carbon의 수가 11개이고 hydrogen의 수는 24개인 분자량이 156인 물질이다. 이 분자 시료의 경우, 이온화가 일어나기 전에 열분해가 일어나거나 이온화 된 후에 토막화가 쉽게 되기 때문에 이성질체 간의 구분이 힘들고 분자이온 $[M]^+$ 을 얻기 힘들다. 따라서 이 경우 NIST (version 1.6) library에 mass spectrum database 를 확인하여 상대적으로 양이 많은 이온을 두 개 선정하여 선택 이온으로 정하여 SIM 모드에서 측정하였다. 선택한 이온은 57, 43 m/z 이다. Fig. 3에 나타낸 결과와 같이 membrane interface의 온도를 높일수록 해당 이온의 감도가 향상되고 peak tailing 현상을 줄일 수 있었다. 각 온도에서의 tailing factor 값은 50°C에서는 11.95, 100°C에서는 8.75, 150°C에서는 8.25, 200°C에서는 5.45 이다.

4.2. Membrane 두께의 영향

Benzene, toluene, ethylbenzene, xylene을 이용하여 membrane의 두께에 따라 감도와 분리능이 어떻게 변하는지 조사하였다. 각각의 분석물질에 대하여 두 개의 선택이온들을 선정하였는데 benzene은 78, 77 m/z, toluene은 91, 92 m/z, ethylbenzene은 91, 106 m/z, xylene은 106, 91 m/z, styrene은 104, 78 m/z 이다. BTEX 모두 휘발성이 강한 유기화합물이기 때문에 GCMS의 분석 조건 중 온도를 비교적 낮게 잡았으며 membrane 두께가 다를 때 기기의 최적 분석조건도 달라지는 것을 확인할 수 있었다.

분석 결과 membrane 두께 127 μm 와 75 μm 에서 모두 peak tailing 현상이 나타났으며 이러한 현상을 감소시키고 감도를 최대한 올릴 수 있는 분석조건에서 실험하였다. Fig. 4에 나타낸 결과와 같이 membrane의 두께가 얇을수록 잘 분리되었으며 127 μm 일 때에는 ethylbenzene과 xylene이 분리되지 않고 함께 용리되었다. 그러나 75 μm 일 때는 각각의 분석 물질

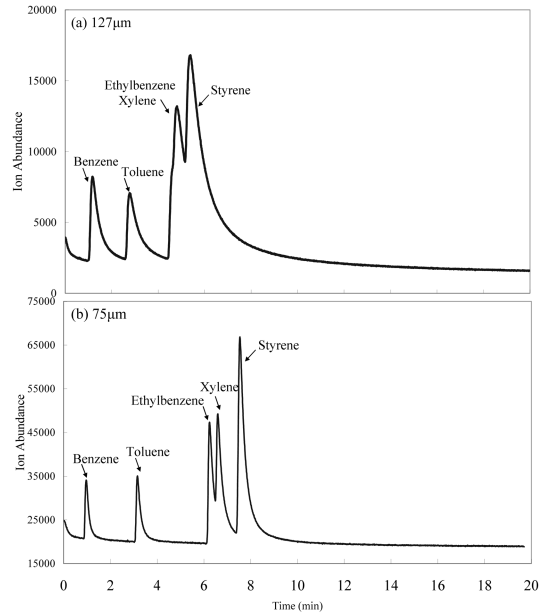


Fig. 4. Effect of membrane thickness on GC-MS chromatogram of BTEX (a: 127 μm , b: 75 μm).

들이 잘 분리되었으며 peak tailing 현상도 많이 감소하였다. 각각 두 크로마토그램의 분리능(resolution, $R=2\Delta t/W_{av}$)⁸과 tailing factor ($T_f=AC/2AB$)를 Table 3에 나타내었다.

4.3. 운반기체 유량의 영향

두께 75 μm 인 membrane을 사용하고 GC/MS 분석조건을 고정 시킨 뒤 운반기체유량의 영향을 조사하였다. 예상한 바와 같이 운반기체유량을 4 mL/min까지 올려도 GC-MS 진공도는 거의 변하지 않았다. 운반기체 유량을 2, 3, 4 mL/min로 올릴 때의 BTEX chromatogram의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 운반기체유량이 증가함에 따라 BTEX의 분리능에는 큰 변화가 없었지만 감도가 약간 더 좋아졌으며 각 peak가 더 빨리 나타나는 빠른 분석이 가능함을 보여주었다. 운반기체 유량이 증가함에 따라 분리능에 큰 차이가

Table 3. Resolution and tailing factor of BTEX chromatogram (A : benzene, B : toluene, C : ethylbenzene, D : xylene, E : styrene)

| | Resolution (127 μm) | Resolution (75 μm) | | Tailing factor (127 μm) | Tailing factor (75 μm) |
|-----|------------------------------------|-----------------------------------|---|--|---------------------------------------|
| A-B | 0.95 | 3.5 | A | 3.64 | 2.43 |
| B-C | 1.61 | 5.42 | B | 4.5 | 2.95 |
| C-D | 0 | 0.6 | E | 7.02 | 3.6 |
| D-E | 0.33 | 0.82 | | | |

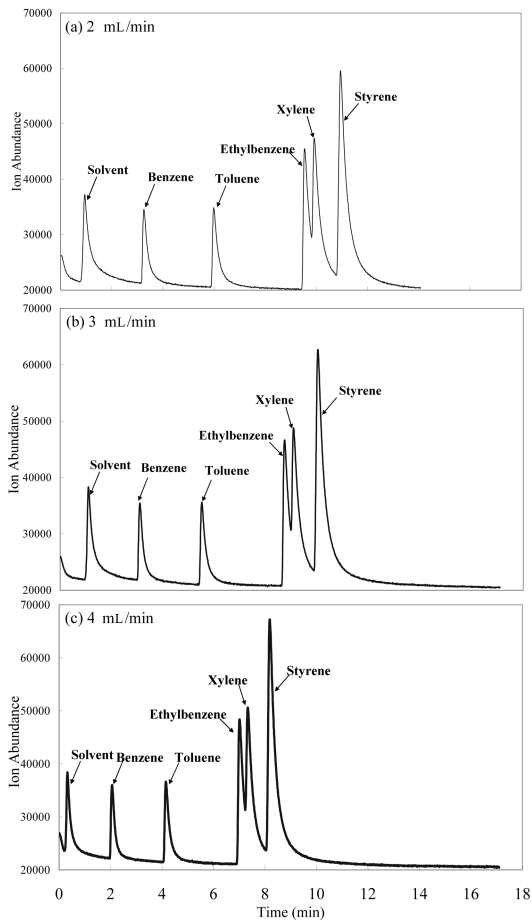


Fig. 5. Effect of carrier gas flow rate on GC-MS chromatogram of BTEX (a: 2 mL/min, b: 3 mL/min, c: 4 mL/min).

Table 4. Resolution of BTEX chromatogram (A : benzene, B: toluene, C : ethylbenzene, D : xylene, E : Styrene)

| | 2 mL/min | 3 mL/min | 4 mL/min |
|-----|----------|----------|----------|
| A-B | 2.88 | 2.5 | 3.44 |
| B-C | 5.2 | 5.33 | 6.1 |
| C-D | 0.6 | 0.47 | 0.4 |
| D-E | 0.77 | 0.77 | 0.66 |

없는 이유는 기체 종류를 완만한 Van Deemter 곡선을 갖는 헬륨으로 사용하여 분리 효율에 크게 영향을 미치지 않았기 때문이라 생각된다. 각각 크로마토그램의 분리능 결과는 Table 4에 나타내었다. BTEX의 분석과 함께 카바메이트계 살충제 종류 중 하나인 oxamyl을 선택하여 SIM 모드에서 운반기체유량의 영향을 조사하였다. NIST library database를 토대로 선정 한

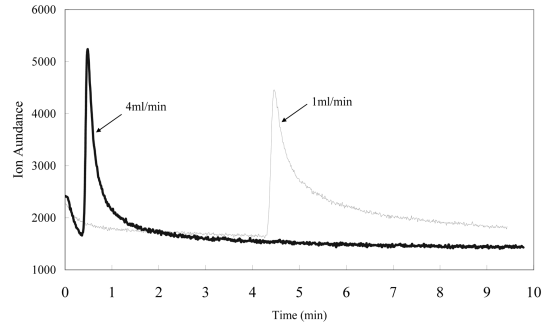


Fig. 6. Oxamyl chromatogram obtained using membrane interface at 1 mL/min and 4 mL/min.

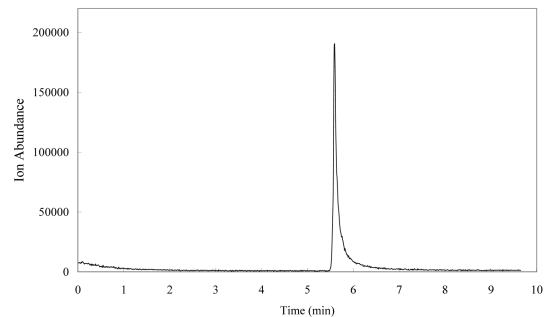


Fig. 7. Oxamyl chromatogram obtained using capillary direct insertion at 1 mL/min.

Table 5. Tailing factor of oxamyl chromatogram

| 1 mL/min | 4 mL/min | Capillary direct insertion (1 mL/min) |
|----------|----------|---------------------------------------|
| 15 | 6.33 | 1.75 |

oxamyl의 이온은 72, 42 m/z이며 분석에 사용한 농도는 1 mg/L이다. Fig. 6에 oxamyl chromatogram을 나타내었는데 BTEX 결과와 같이 운반기체유량이 1 mL/min에서 4 mL/min으로 증가할 때 peak tailing이 줄어들고 감도도 좋아졌다. 그러나 같은 농도의 oxamyl을 capillary direct insertion 방법으로 분석한 결과(Fig. 7)와 비교하였을 때 membrane interface 방법은 상대적으로 감도가 낮고 peak tailing 현상이 나타남을 확인할 수 있었다. Oxamyl 시료의 각 분석 방법에 따라 얻어진 tailing factor를 Table 5에 나타내었다.

4.4. Membrane에서 발생하는 비탕이온의 존재

Fig. 3의 결과와 같이 membrane interface의 온도를 올릴 때 GC-MS 신호의 감도와 분리능이 좋아진다. 그러나 membrane interface의 온도가 50°C로 낮을 때

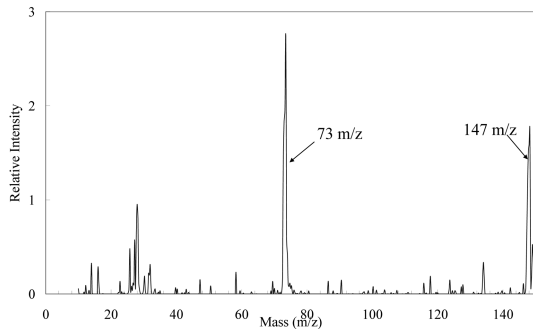


Fig. 8. Background ions with silicone membrane interface heating at 200°C.

는 나타나지 않던 peak이 100°C 이상에서는 질량 73, 147에서 온도의 증가에 따라 세기가 점점 강해지는 peak이 나타났다(Fig. 8). 질량 73, 147 이온은 septum bleed 혹은 methyl silicone 칼럼코팅 물질로부터 발생되는 바탕이온으로 알려져 있다. 본 실험에서는 poly(dimethyl silicone) membrane이 가열됨에 따라 발생된 증기가 이온원 안으로 유입되어 생성된 이온이다.

5. 결 론

Membrane interface GC-MS의 분석 유용성 조사를 위한 기초연구를 수행하였다. 사용한 Agilent GC-MS의 Chemstation software가 허용하는 최대 4.7 mL/min 까지 운반기체유량을 올렸을 때 질량분석기의 진공도는 거의 영향을 받지 않았으며, peak tailing 현상이 줄어들고 retention time이 줄어드는 빠른 분석이 가능하였다. Fick's law로부터 예측할 수 있는 것과 같이 membrane의 두께를 127 μm 에서 75 μm 으로 줄였을 때 분리능이 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 또한

membrane interface의 온도를 올렸을 때 peak tailing이 줄어들고 감도가 향상되었다. 그러나 분리능을 향상시키기 위하여 membrane interface를 가열할 때 질량/전하 비 73, 147에서 바탕이온이 발생하는 것과 본 연구에서 확립한 최적분석조건에서는 기존의 capillary direct insertion interface보다 낮은 감도와 peak tailing에 의한 낮은 분리능을 갖는다는 문제점이 있었다.

앞으로 운반기체유량을 4.7 mL/min이상 올릴 수 있는 질량분석기에 더 얇은 두께의 membrane을 설치하여서 감도와 분리능을 향상시키는 최적화 연구를 수행하고 비휘발성 및 열적 불안정성 화합물에 대한 분석가능성 연구가 요구된다.

참고문헌

1. 박교범, 이석근, 분석과학, **13**(3), 277-281(2000).
2. 장미옥, 김만구, 분석과학, **20**(6), 488-495(2007).
3. G. Hoch and B. Kok, *Arch. Biochem. Biophys.*, **101**, 160(1963).
4. P. Bocchini, R. Pozzi, C. Andalo and G. C. Galletti, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **13**, 2049-2053(1999).
5. R. A. Ketola, M. Ojala, H. Sorsa, T. Kotiaho and R. K. Kostianen, *Anal Chim Acta*, **349**, 359-365(1997).
6. R. C. Johnson, R. G. Cooks, T. M. Allen, M. E. Cisper, P. H. Hemberger, *Mass Spectrometry Reviews* **19**, 1-37(2000).
7. J. J. Van Deemter, F. J. Zuiderweg and A. Klinkenberg, *Chem. Eng. Sci.*, **5**, 271(1956).
8. 김택제, 명승윤, 실용적인 기체·액체 크로마토그래피, 55(2002).