

質量分析法에 의한 고분 배합약품의 分析

許 東 燮

1. 概 論

質量分析 方法이란 진공 상태에서 氣化된 시료가 熱電子의 충격으로 인하여 이온화되고 그것이 磁場의 영역을 통과하면서 質量 對 電荷比 (m/e)에 따라 분리되어 定量되는 방법을 質量分析法(MS, Mass Spectrometer)이라 한다.

장치는 시료의 주입부, 이온화 상자(ionization chamber), 質量分析管(mass analyzer), 檢出器 및 기록장치 등으로 구성되고 시료 주입부에서 이온화 상자로 옮겨진 시료는 진공 중(10^{-3} mmHg)에서 기화되고 加速된 熱電子에 의하여 이온화된다. 이렇게 생성된 陽이온은 高電壓으로 가속되면서 磁極間에 중첩된 分析管으로 유도된다. 지금 陽이온이 가속전압 V(volt)로 가속되면서 분석관에 들어가면 이온의 속도와 磁場方向의 直角方向으로 加速度를 받아 굽혀지게 된다. 그 굽혀진 궤도의 曲率半徑을 r(cm), 磁場의 강도를 H(tesla)라 하면 식(1)이 성립된다.

$$m/e = 4.82 \times 10^{-5} r^2 H^2 / V \dots\dots\dots (1)$$

따라서 r을 일정하게하고 加速電壓과 磁場 중의 하나를 고정시키고 다른 하나를 掃引하면 분

離된 각 m/e의 이온을 연속적으로 檢출기에 넣을 수가 있다. m/e를 가로축으로, 強度를 세로축으로하여 기록된 것이 質量分析 스펙트럼(mass spectrum)이다.

유기화합물에서 분자량이나 분자식을 결정할 때 질량분석법이 유력한 수단의 하나로 이용되고 있지만 시료가 多成分일 때에는 data가 중첩되어 해석이 곤란해 지는 경우도 있다. 이러한 결점을 보완하기 위하여 최근에는 가스크로마토그래피와 直結시킨 장치(GC-MS)가 이용된다. GC의 分離機能과 MS의 同定機能을 합친 장치로서 GC에 연결하여 사용이 가능하다면 거의 모든 시료에 적용된다. 더우기 컴퓨터에 의한 data의 동시처리나 충분한 data파일을 가미한다면 화학자들에게는 질량분석계가 매우 유용한 것이 된다.

최근에는 시료의 表面研究 즉 表面에 있는 原子나 分子 化學種의 확인과 정량에도 이용되고 있다.

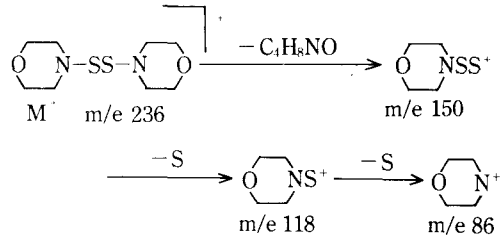
여기에서는 질량분석법을 이해하기 쉽게 유기 화합물의 이온화현상을 아주 간략하게 설명하고 보다 실제적인 사용 방법으로서 고분 배합제 및 각종 가소제의 GC-MS 分析 例를 들기로 한다.

2. 化合物의 이온화와 질량분석 스펙트럼

化合物에 電子를 衝擊시키면 分子 M은 質量의 변화없이 1개의 電子를 방출하여 이온으로 변한다. 즉 반응식으로는 $M + e \rightarrow [M]^+ + 2e$ 와 같이 표현된다. $[M]^+$ 를 분자이온 또는 친이온이라고 하고 분자이온은 홀수개의 電子를 가지는 이온 라디칼이므로 보통 불안정하고 또 제2, 제3의 이온으로도 開裂된다. 분자이온이 開裂되어 생긴 이온을 조각이온(Fragment)이라 한다.

이온의 開裂메커니즘에 대해서는 개개의 化合物을 비롯해서 同族系列의 복잡한 化合物에 이르기 까지 매우 체계화된 것일지라도 스펙트럼에 나타나는 모든 이온에 대해서 명확하게 해석되는 것은 아니다. 未知物質의 구조를 해석하는데는 그대로의 開裂 메커니즘의 검토가 필요하겠지만 질량분석을 同定의 수단으로 사용할 경우에는 분자이온의 존재를 확인하고 같은 계열의 化合物에서 주요한 조각이온의 출현 경향을 파악하여 두면 data集을 이용하여 많은 化合物을 同定할 수가 있다. 간단한 예로 無黃加黃系의 加黃劑로서 많이 사용되는 4,4'-dithio-dimorpholine

(DTDM)은 아래와 같이 開裂되는 것으로 생각되며 이에 對應하는 스펙트럼은 그림 1과 같다.



위 開裂에서는 m/e 236을 가진 分子이온에서 부터 시작하여 일부는 morpholine고리의 脫離에 의한 m/e 150의 조각이온이 생성되고 m/e 118, 86의 각 이온은 黃을 1개 내지 2개를 더 잃으므로서 생성된다. 開裂이 최대로 진행된다면 morpholine고리는 다시 $-\text{CH}_2\text{O}$ 를 脫離시키고 m/e 56의 이온으로 변한다. 각각의 이온에서는 몇몇 同位체가 존재하므로 그들 同位체들이 작은 peak로도 나타난다. 그림 1에서 m/e 149 및 116 등에 대해서는 아직 상세한 해석이 되지 못하고 있다.

질량분석 스펙트럼에서 未知物質을 同定하는데는 최대 질량수를 가진 분자이온의 존재를 먼저

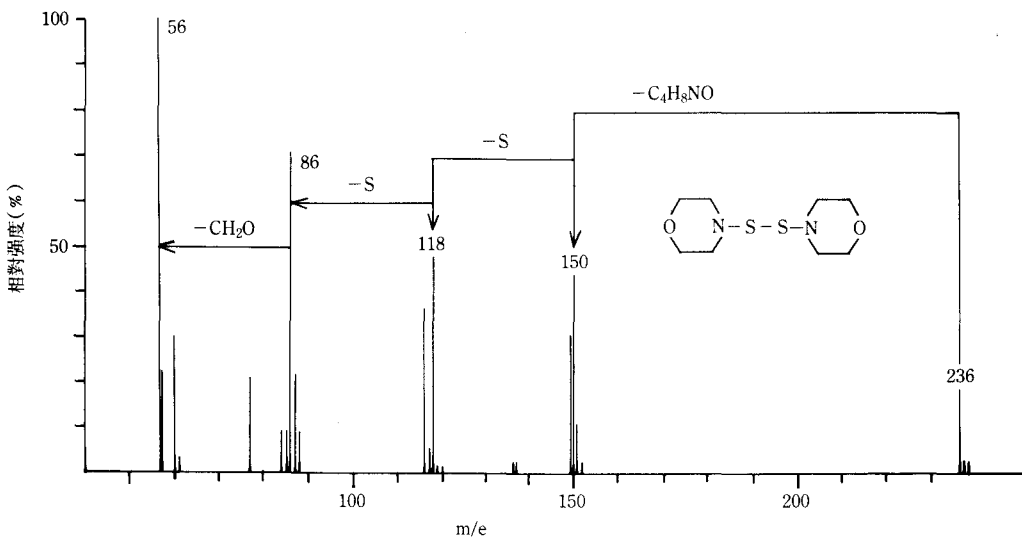


그림 1. 4,4'-dithio dimorpholine의 mass spectrum.

확인할 필요가 있으며 분자이온의 안정도는 분자 구조에 따라 아주 달라진다. 즉 芳香族化合物, 올레핀화합물 등 π 전자를 가진 물질에서는 분자 이온을 얻기가 쉬우나 分枝가 많은 炭化水素化合物類, 極性官能基를 가진 카본酸, 알콜類에서는 분자이온이 잘 관측되지 않는 예도 많다. 그러므로 분자이온에서부터 단순한 開裂에 의한 질량 차를 고려하면, 즉 例를들면 M-15는 $-CH_3$, M-17은 $-OH$ 또는 $-NH_3$, M-45는 $-COOH$ 등이 脫離한다고 예측하면 관측되기 어려운 분자이온도 추정할 수가 있다. 또 의도적으로 이온화 전압을 낮게하여 分子開裂의 기회를 감소시키는 방법이나 최근 실용화되고 있는 화학이온화법등도 분자이온을 同定하는 수단으로서 유효한 방법이다.

질량분석법에서 이용되는 이온화법의 종류와 사용 년대를 요약하면 表 1과 같다.

表 1에서 역사적으로 가장 오래된 電子束이온화법보다 개량된 방법도 많다. 또 이온화하는 방법을 大別하면 시료를 氣化시킨 후 기체 성분을 전자나 양이온의 충돌에 의해 이온화시키는 이온화법과 탈착이온화(DI)법으로 大別된다. DI법은 Bulk시료가 증발 분산되어 있는 기체상태

에서 이온화시키는 것과는 달리 항상 시료 도입 장치를 사용하여야 하며 여러가지 형태의 에너지를 加하여 응축상태에서 직접 이온 또는 분자를 만들어 이온상으로 만드는 방법이다. 탈착이온화법의 주요 이점은 생화학에서 보통 볼 수 있는 비휘발성 및 열적으로 불안정한 분자를 조사할 수 있는 장점이 있다.

3. GC-MS에 의한 배합약품의 分析

고무 배합에 사용되는 수 많은 배합약품을 크로마토그래피(GC)로 分離하고 同定하는 방법은 지금까지 몇몇 보고가 있으나 어느 보고서에서든 표준물질을 사용한 비교분석이다. GC-MS로서는 分離된 성분이 미량일지라도 성분만의 스펙트럼을 직접 측정할 수 있기 때문에 표준물질 없이도 同定이 가능하데다 分離가 충분한지 어떤지도 판정이 가능하므로 分析機器로서의 이용 가치는 대단히 높아지고 있다.

그림 2는 노화방지제(5 종류)와 술펜아미드계 가황촉진제(2 종류)를 용매로 용해시킨 용액을 주입하여 얻어진 크로마토그램이다. 가황촉진제

表 1. 분자연구를 위한 질량분석의 이온화법

이름	약자	형태	이온화제	사용년대
전자 이온화	EI	기체상	가속전자	
장 이온화	FI	기체상	고전압 전극	
화학적 이온화	CI	기체상	양이온 시약	1965
장탈착	FD	탈착 ^a	고전압 전극	1969
빠른 원자충격	FAB	〃	가속원자	1981
이차 이온 질량 분석법	SIMS	〃	가속 이온의 낮은 선속	1977
플라스마 탈착	PD	〃	²⁵² Cf의 고에너지 분열 조각	1974
열적 탈착		〃	열	1979
레이저 탈착	LD	〃	레이저 빛살	1978
전자수력 이온화	EHMS	〃	높은 전기장	1978

^a: 고체, 기체 또는 용액과 같은 시료

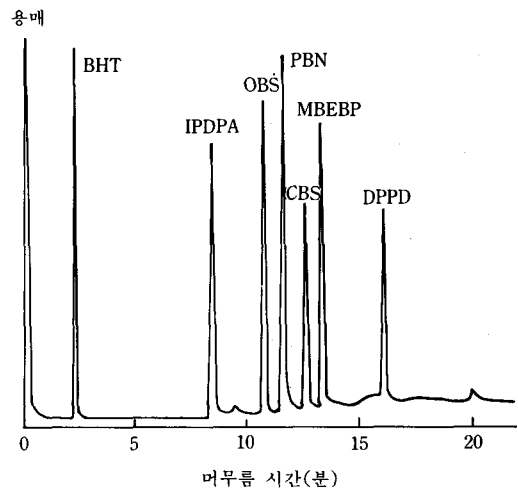


그림 2. 가황촉진제, 노화방지제, 혼합물의 크로마토그램.

는 대부분이 열적으로 불안정하여 GC로 측정 중에 분해되지만 여기에서 열거한 OBS(*N*-cyclohexyl-2-benzothiazol sulfen amide), CBS(cyclohexylamine-2-mercapto benzothiazol)는 GC에 의한 분석이 가능하다.

한편 노화방지제는 안정한 물질이 많고 측정 조건을 잘 선정하면 GC로도 분석이 가능하다.

GC-MS에서 크로마토그램은 이온源에서 발생된 이온의 10% 정도가 이온실과 磁場 사이의 전극을 통해 포집되고 전류의 강도를 검출하므로써 얻어지는 GC-MS의 검출기를 Total ion monitor(TIM)라 한다.

크로마토그램에 대응하는 각 성분의 질량 스펙트럼은 그림 3 및 4와 같다. 어느것이든 순수한 상태로 변화없는 스펙트럼이 얻어지는 것으로 보아도 GC-MS의 유용성은 확실한 것이다.

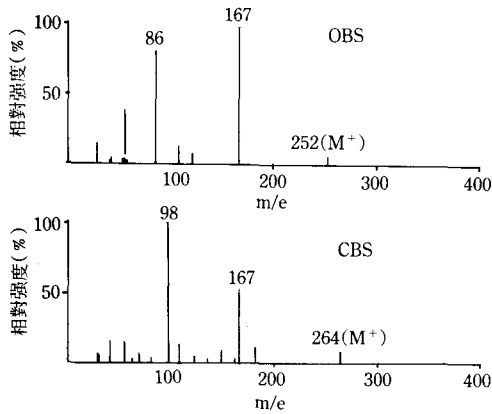
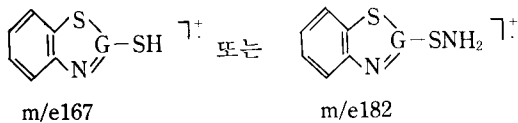
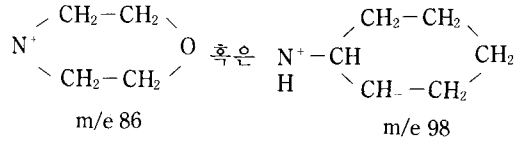


그림 3. Sulfen amide系 가황촉진제의 mass spectrum.

가황촉진제의 분자이온은 비교적 불안정하여 관측하기 어려운 것도 있지만 그림 3의 예에서는 분자량에 상당하는 m/e가 확실히 관측되고 있다. 술펜아미드계가황촉진제의 이온 開裂의 특징은



이 생성되는 것이고 OBS, CBS에서는 OBS로 나타난다. 더욱이 N-S간의 開裂에 의한



의 생성이 나타나므로 개별 메커니즘은 비교적 단순하게 생각된다.

한편 그림 4에 나타난 노화방지제는 芳香族化

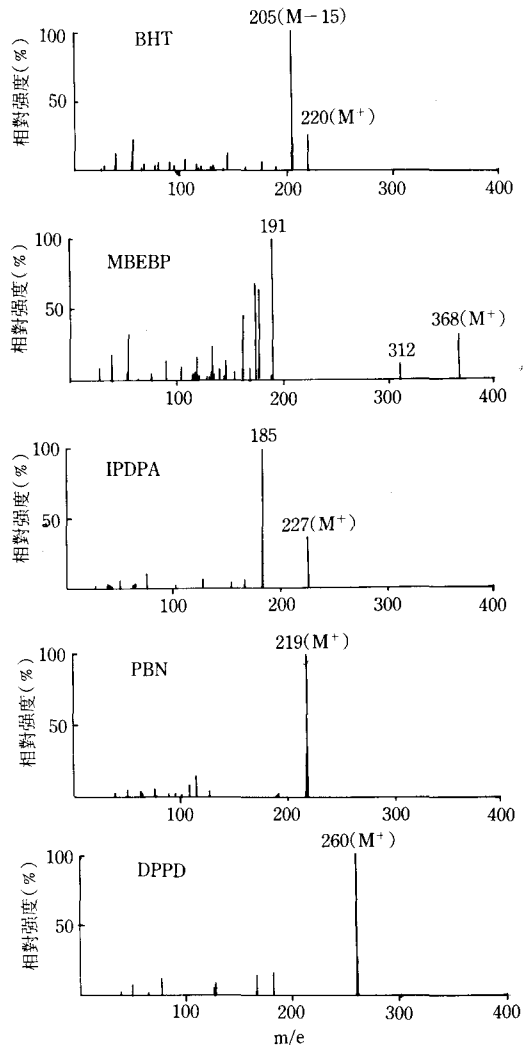


그림 4. 노화방지제의 mass spectrum.

化合物이므로 분자이온이 안정하여 용이하게 분자량을 결정할 수 있다.

그림 2에서 측정된 노화방지제는 BHT(2,6-Di-tert-butyl-*p*-cresol), IPDPA, PBN(phenyl- β -naphthylamine), MBEBP(2,2'-bis-(4-ethyl-6-tert-butyl phenol), DPPD(*N,N'*-Di-phenylene diamine)이다.

아민계 노화방지제의 분자이온에서는 질소 rule이 성립된다. 즉 질소를 함유하지 않거나 짝수를 함유한 물질의 분자량은 항상 짝수이고 질소를 홀수로 함유한 물질은 반드시 홀수로 된다는 일반 규칙으로서 DPPD는 짝수, PBN, IPDPA는 홀수인 분자이온이 관측되고 있다.

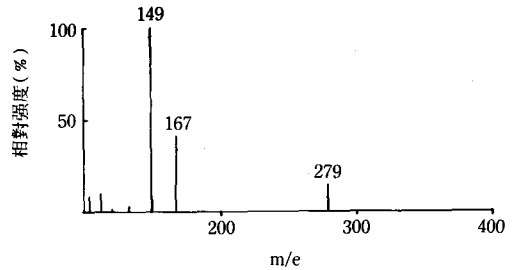
4. 화학이온화법에 의한 분석

분자이온의 관측은 질량분석 스펙트럼에 의하여 물질을 同定하는 때에는 불가결한 것이지만 알콜, 에테르, 아민 등 헤테로원자를 함유한 화합물에서는 α 開裂이나 저분자의 脫離가 쉽게 일어나므로서 분자이온 피크의 강도는 작아서 거의 나타나지 않는 경우도 일반적으로 많다. 이러한 화합물에서도 분자이온에 필적하는 안정한 이온을 얻을 목적으로 화학이온화법(CI)이 실용화되고 있다.

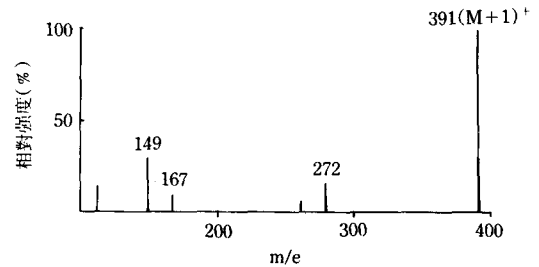
CI법에서는 시료와 시료 가스(메탄, 이소부탄, 암모니아 등)를 함께 주입하고 비교적 압력이 높은 상태에서 이온화하는 방법으로서 먼저 시료 가스가 전자 충격에 의하여 이온화되어 생성된 시약 이온(이소부탄일 때는 $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ 등이 시약 이온이 된다.)이 다시 시료 분자와의 이온-분자 반응으로 fragmentation이 억제된 이온을 생성시키는 현상을 이용한 것이다. 생성된 이온을 擬似分子이온이라고 부른다.

CI법에서는 proton이나 시약이온의 첨가, 수소의 脫離 등 단순한 반응이 아니고 생성된 擬似分子이온은 $(M+1)^+$, $(M-1)^+$ 등의 형태로 될과 동시에 안정화되므로 분자량 측정에서는 매우 유리하다.

전자충격형 이온화법(EI)으로 분자이온을 얻



(a) 전자충격 이온화법에 의한 mass spectrum

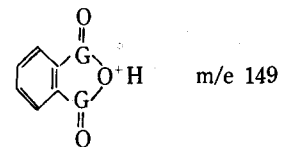


(b) 화학이온화법에 의한 mass spectrum

그림 5. 프탈산디옥틸의 mass spectrum.

기 어려운 한 예로서 프탈산디알킬에스테르의 경우를 보면 그림 5(a)는 EI법으로 측정된 프탈산디옥틸(DOP)의 질량 스펙트럼인데 m/e 390에 나타나야 할 분자이온은 거의 관측되지 않고 오히려 m/e 149에 프탈산에스테르 특유의 이온이 나타난다.

이 이온은



의 형태로 디메틸에스테르 이외의 프탈산에스테르에서는 잘 관측된다.

분자이온 피크를 관측하기 어려운 DOP도 이소부탄을 시약 가스로 사용한 CI법으로는 질량 스펙트럼(그림 5의 (b))에서와 같이 아주 잘 관측된다. 즉 proton이 첨가된 擬似分子이온 $(M+1)^+$ 가 확실하게 관측된다.

CI법은 분자량의 결정 뿐만 아니고 혼합물에 응용하면 분자량의 분포 측정도 가능하므로 앞으로의 응용과 발전이 기대된다.