

# GC/MS와 화장품 분석의 응용

노 경 원

태평양 중앙 연구소

449-900, 경기도 용인군 기흥읍 보라리 산 1번지

## GC/MS and its applications for the analysis of cosmetic products

Ro, Kyung-Weon

Pacific R&D Center

### 요 약

GC/MS는 GC의 분리능과 질량분석기의 화합물의 확인 능력을 결합시킨 기기이다. 질량분석기는 1)시료를 주입하는 시료 주입부 2) 이온을 형성시키는 ion source 3) 이온을 질량대 하전비로 분리하는 질량 분석관 4) 분리된 이온을 감지하고 신호를 증폭하는 검출기 5) 검출된 신호로부터 질량스펙트럼을 만들고 데이터를 처리하는 데이터 시스템으로 구성된다. GC/MS는 혼합물을 GC로 분석하여 MS를 반복적으로 주사함으로써 시간에 따른 크로마토그램을 얻은 후 각 성분의 질량스펙트럼으로부터 물질 구조를 확인하는 scan mode와 특정 성분을 높은 감도로서 정량할 수 있는 SIM mode를 수행한다. GC/MS를 이용한 화장품 분석의 예로서 로션, 크림화운데이션, 염모제중의 휘발성분 분석과 비누중의 지방산 분석, 그리고 head space sampler/GC/MS를 이용한 치약 중의 휘발성분 분석 결과를 소개하였다.

### 1. 서 론

오늘날 수 많은 화합물이 개발되고, 또한 이들이 복잡하게 혼합되어 있는 물질을 성분별로 분리시키는 역할로서의 크로마토그래피법은 화학및 고분자, 의약, 농약, 식품, 환경

등의 분야에 널리 응용되고 있으며, 그 비중도 점차 커지고 있다. 그러나 화학물질의 종류가 다양한 만큼 이 들을 분석하기 위해서는 단일 크로마토그래피법 만으로는 분석이 불가능하여 여러가지의 크로마토그래피 분석기술을 구사하여야만 소기의 목적을 달성할 수 있다.

크로마토그래피에 의해 물질을 확인하는 방법은 물질이 분리되어 나오는 시간차(머무름 시간, retention time)에 의해 시행되고 있다. 그러나 머무름 시간만을 가지고 화합물을 확인하는 것은 많은 화합물이 머무름 시간이 비슷한 것이 많고, 또한 각각 다른 머무름 시간을 가졌다 할지라도 실제로 이를 확인할 수 있는 표준시료를 필요로 한다는 점에서 볼 때, 크로마토그래피만으로 화합물을 확인하는 정성분석에 이용하는 데는 한계가 있다. 이를 위해 크로마토그래피에서 분리된 화합물에 대한 분광학적 정보를 추가하는 방법이 사용되고 있는데 대표적인 것이 질량분석법과 적외선 분광법이다.

모든 유기물은 각각 고유의 분광학적 특성을 가지므로 이러한 분광학적 정보와 크로마토그래피 과정에서 일어나는 각 화합물의 분배특성의 정보를 종합하여 활용하면 매우 정확하게 화합물의 확인이 가능하게 된다. 또한 분광학적 방법은 알려진 분광학적 자료의 비교만으로도 미지물질의 확인이 가능하여 표준 데이터를 데이터베이스화 하여 정리하면, 표준 물질을 없이도 미지물질의 정성이 가능하게 된다.

1960년대 이후 질량분석법(mass spectrometry)은 유기화학 및 생화학에 광범위하게 이용되었는데 이는 질량분석법이 물질의 분자량 결정뿐만 아니라 아주 적은양( $10^{-10} \sim 10^{-12}$  g)의 시료로도 측정이 가능하며 분자구조 결정에 결정적인 도움을 줄수 있기 때문이다.

이러한 이유로 GC의 탁월한 분리능과 MS의 혼합물의 확인 능력을 결합시킨 것이 GC/MS이다. 즉 GC를 MS에 연결하면 혼합물의 각 성분은 GC에 의해 시간에 따라 분리되어 차례로 MS 이온원에 주입되게 된다. 이때 질량분석기를 빠른 속도로 반복하여 주사함으로써 혼합물의 각 성분의 질량 스펙트럼을 얻을 수 있게 되며 이러한 스펙트럼의 모습 및 이온전류의 세기로 부터 각 성분을 확인, 정량할 수 있게 된다.

본 논문에서는 질량분석법과 GC/MS의 원리 및 구조에 대해 간략하게 설명하고, 화장품 분석에서 GC/MS의 응용에 대해 살펴보고자 한다.

## 2. 질량분석법의 원리

질량분석기는 화학분자를 전자속(electron beam)으로 충돌시키면 이온화가 이루어지고, 남은 에너지가 분자의 화학 결합에너지에 가해져 분자가 질량수가 적은 여러 토막이온(fragmented ion)들로 쪼개지게 된다. 질량분석기는 이러한 과정이 일정하게 일어나도록 조건을 만들어 줌으로써 각 분자가 갖고 있는 특징적인 쪼개짐 현상(fragmented pattern)

을 통해 각 화합물의 확인 및 분석에 활용하는 기기이다.

질량분석기의 구성을 간단히 살펴보면 아래와 같다.

- 1) 시료 주입부 : 시료를 이온원(ion source)에 주입하는 부분
- 2) Ion Source : 주입된 시료를 이온화 시키고 이온화된 분자를 mass filter로 보낸다.
- 3) Mass filter : Ion source로 부터 들어온 토막 이온을 질량대 하전비로 분리한다.
- 4) Detector : 분리된 이온을 감지하고 신호를 증폭하여 데이터 처리 시스템에 보낸다.
- 5) 데이터 처리부 : 검출기에서 들어온 신호를 저장하여 이 데이터로 부터 질량 스펙트럼을 만든다.
- 6) 진공장치 : 질량분석기의 진공을 유지하는데 필요한 pump system이다.

## 2.1. 시료 주입부

시료의 주입은 시료 상태에 따라 주입 방법이 달라진다. 많이 사용하는 방법으로는

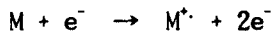
- 1) 기체시료 또는 휘발성이 비교적 큰 액체나 고체시료를 저장실(reservoir)에 도입하여, 저장실 주위를 둘러싸고 있는 가열된 오븐에 의해 기화시키는 저장실 도입계(reservoir inlet) 방법
- 2) 온도를 높일때 열분해를 일으키는 물질이나 이러한 온도에서 증기압이 매우 낮은 물질들은 저장실 도입계를 사용하는 대신 직접도입탐침(Direct Inlet Probe:DIP)으로 시료를 직접 이온원 속에 밀어넣어 기화시키는 방법
- 3) 시료를 크로마토그래피를 통하여 분리한 후 주입하는 GC/MS나 LC/MS 방법등이 많이 사용되고 있다.

## 2.2. 이온화 방법

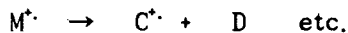
질량분석기에서 이온을 형성시키는데는 현재 주로 다음의 세가지 방법이 이용되고 있다. 즉 1) Electron Ionization(EI) 2) Chemical Ionization(CI) 3) Field Ionization(FI) 등이다.

### 2.2.1. Electron Ionization(EI)

EI에 의한 이온화 방법은 시료를 전자속(electron beam)으로 충돌시켜 분자 이온을 생성시키는 것으로 가장 널리 사용되는 일반적 방법이다.



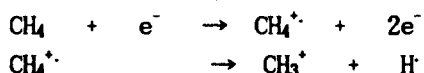
이 분자이온은 여분의 에너지를 갖고있어 매우 불안정하여 분자내의 화학결합이 깨지면서 더 작은 이온, 즉 토막이온들을 생성한다.



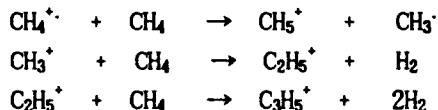
만일 중성분자와 충돌하는 전자의 에너지가 너무 높으면 너무 많은 화학결합이 깨져서 작은 크기의 많은 분자조각이 생기게 되어 그 화합물이 갖는 어미이온을 얻기가 어렵거나 불가능하게 된다. 반면 가속전자의 에너지가 너무 작으면 화학결합의 깨짐이 거의 일어나지 않으므로 분자구조에 대한 특징적인 질량스펙트럼을 얻을수 없으므로 적당한 전자에너지를 사용하여 분자를 이온화 시켜야 한다. 일반적으로 70eV에서 이온화 효율이 가장 크므로 질량스펙트럼을 라이브러리(library)로서 데이터베이스화 하는데는 70eV를 기준으로 삼고있다.

### 2.2.2. Chemical Ionization(CI)

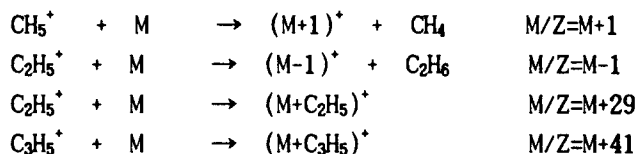
CI는 시료와 반응가스 사이의 화학반응에 의해 시료를 이온화 시키는 방법이다. 이는 soft ionization method의 하나로서 fragmented ion의 수를 줄이고 proton과 결합한 분자이온, 즉 (M+1)<sup>+</sup>의 절대 기여도를 현저히 증가시킨다. CI 방법을 사용할 때는 과량의 반응가스(주로 메탄)를 사용하며, 최초의 이온화 과정은 주로 메탄에서 일어난다.



생성된 CH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 CH<sub>3</sub><sup>+</sup>는 메탄과 충돌하여 아래와 같이 된다.



CH<sub>5</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> 및 C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>는 시료 분자 M과 충돌하여 (M+1)<sup>+</sup>, (M-1)<sup>+</sup>, (M+C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup>, (M+C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup>등을 생성한다.



따라서 CI 방법은 EI 방법에 의해 어미이온을 얻기 힘든 불안정한 분자에 대해서도 분량을 쉽게 알아낼 수 있는 장점이 있다.

그림 1과 2에 Hexadecanoic acid methylester(분자량:270)의 EI 및 CI 질량스펙트럼을 보였다. CI 질량스펙트럼에서 M+1, M+29 및 M+41 피크가 보이고 있다.

### 2.3. 질량분석관(Mass Analyzers)

이온원에서 생성된 양이온 fragment들은 질량분석계에 들어오면 질량대 하전비로 분리가 일어난다. 이 분리는 대개 질량분석기의 종류에 따라 3가지의 방법으로 일어난다. 하전입자의 질량은 3가지 ion 성질 - 운동량(momentum), 속도(velocity), 에너지 - 에 의해 결정되므로 이 세가지 성질중 하나만 변화시키면 하전된 입자는 질량에 따라 분리될 수 있다.

### 2.3.1 사중극자 질량분석관(Quadrupole)

사중극자 질량분석관은 그림 3과 같이 네개의 원통 또는 쌍곡면 전극으로 구성되어 있다. 대각선으로 마주보고 있는 막대끼리 연결하여 한쌍은 직류전원의 양극에, 다른 쌍은 음극에 접속시킨다. 그리고 라디오 주파수(Radio-frequency) 교류전압을 두개의 쌍에 모두 걸어준다. 이때 직류와 교류 전압의 비는 일정하게 유지하며 전압의 크기에 따라 특정한 질량대 하전비를 갖는 이온만 지나가게 된다. 따라서 전압을 주사함으로써 시간에 따라 다른 질량대 하전비를 갖는 이온이 지나가게 되어 질량스펙트럼을 얻게 된다.

사중극자 질량분석관은 이온들이 이온원에서 질량분석 장치로 이동할 때 높은 전위차가 필요치 않아 GC/MS에 적합하다. 또한 주사속도가 빨라서(1000 amu/sec 이상) 전 질량범위를 주사할 수 있으므로 GC/MS의 능력을 높여준다. 그리고 전압을 매우 빠르게 변화시킬 수 있기 때문에 SIM(selected ion monitoring)방식을 사용하여 감도높은 정량분석을 행할 수 있다.

### 2.3.2. 자기장 섹터 질량분석관(Magnetic sector Mass Analyzer)

질량분석기에서 가장 오래된 기술중의 하나로, 원래는 질량분석을 위하여 자기장 (magnetic field)만을 이용하였다. 그러나 현재는 전기장 섹터 질량분석기를 포함하는 고분리능의 질량분석기가 개발되어 있다. 이러한 기기를 이중 집중 질량분석관 (double focusing mass analyzer)라고 하며 개략적인 구조는 그림 4와 같다.

### 2.3.3. 비행시간 분석관(Time-of-Flight Analyzer)

비행시간을 이용하는 기기는 magnetic sector없이 다른 질량의 이온을 potential(V)를 통해 가속시킨 후 속도차가 생기게하여 분리한다. 질량  $m$ 의 속도( $v$ )는 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$v=(2eV/m)^{1/2}$$

한 무리의 이온( $m_1, m_2, m_3, \dots, m_n$ )을 가속화시킨 후 장의 영향을 받지않는(field-free) 영역을 통과하게 하면 이온의 속도는 질량에 따라 차이가 생긴다. 상자중에서 입자들의 속도는 각각 질량에 반비례하고 따라서 가벼운 입자가 무거운 입자보다 먼저 수집관에 도달한다. 이 분석관의 분해능은 낮지만 빠른 response time 때문에 짧은 수명의 화학종 연구에 적합하다. 또한 다른 분석계와는 달리 측정가능한 질량범위에 대한 한계가 없기 때문에 매우 분자량이 큰 이온의 검출이 가능하다.

## 2.4. 검출기

질량분석관에 의해 분리된 이온은 전자증배관(electron multiplier, EM), 파라데이컵(Faraday Cup)등에 의해 검출되며 유기질량분석계에는 전자증배관 검출기가 널리 쓰인다. 전자증배관은 10~20개의 dynode로 구성되며 한개의 이온으로 부터  $10^4 \sim 10^6$ 개의 전자 전류를 발생시킨다. 이 전자 전류는 증폭기를 거쳐 스펙트럼상에서 질량피크로 기록된다.

## 2.5. 데이터 시스템

데이터 시스템은 퍼스날 컴퓨터 또는 그 이상의 성능을 갖는 컴퓨터와 인터페이스 및 부대장치들로 구성되며, 이것의 가장 주된 역할은 검출된 이온 신호로부터 질량스펙트럼을 만드는 일이다.

스펙트럼 작성의 첫 단계는 질량눈금(mass scale)을 정하는 일이며 우선 질량검정물질의 질량 스펙트럼을 얻어 데이터시스템에 내장된 스펙트럼과 비교하게 되는데 이러한 작업을 튜닝(tuning)이라 한다. 질량분석기를 튜닝하기 위해 사용되는 화합물로는 PFTBA(perfluorotributylamine)가 널리 사용되고 있다. 이 화합물은 안정하며, 휘발성이 좋고 넓은 질량 범위에 걸쳐서 fragmentation이 일어나므로 대부분의 유기화합물의 질량범위인 700이하 질량영역의 calibration에 적합하다. 이 이상의 질량범위를 갖는 유기물을 분석하는 경우에는 PFTBA보다 높은 질량수를 갖는 tuning compound를 사용하여야 한다.

그리고 컴퓨터를 이용한 데이터시스템에는 Willey 라이브러리의 경우 14만여종 물질의 스펙트럼 라이브러리가 내장되어 있어 얻어진 스펙트럼에 대한 라이브러리 검색(library search)를 통해 미지의 시료를 쉽게 확인할 수 있다.

## 3. 질량스펙트럼의 해석

질량스펙트럼의 해석법은 McLafferty에 의해 체계화되었으며 체계적 해석법은 다음의 여섯 단계로 이루어져 있다.

### 3.1. 이온의 원소조성 결정

원소의 자연 동위 원소 존재비를 이용하여 이온들의 원소조성, 즉 화학식을 구하고 이로부터 이온 구조에 포함된 고리와 이중결합 수의 합(rings plus double bonds, r+db)을 구한다.

$$r + db = \#(C, Si) - 1/2 \times (H, Halogen) + 1/2 \times \#(N, P) + 1$$

### 3.2. 분자 이온 확인

스펙트럼상의 어떤 이온이 분자이온이기 위해서는 다음 세가지 조건을 만족해야 한다.

첫째, 그 이온은 스펙트럼상 질량이 가장 큰 이온이어야 한다.

둘째, 그 이온은 홀수 전자 이온이어야 한다.

셋째, 그 이온에서 합리적인 중성토막(neutral fragment)이 상실되어 토막이온들이 생성되어야 한다.

이들 조건에 의한 분자이온의 확인은 스펙트럼 해석의 핵심이며 분자이온이 없는 경우

해석은 어려워진다. 이때 CI에 의해 (M+1)<sup>+</sup>를 검출하면 구조 결정에 큰 도움이 된다.

### 3.3. 중요한 홀수 전자 이온의 확인

토막이온중 홀수 전자 이온은 흔하지 않다. 이들은 분자구조에 대해 특징적인 반응에 의해 생성되는 때가 많아 분자구조에 대해 결정적인 단서를 제공할 수 있다.

### 3.4. 스펙트럼의 일반적 모습

분자 이온의 세기에 따라 이성체를 판정할 수 있으며 토막이온의 다양성 여부에 따라 약한 결합의 수를 추정할 수 있다.

### 3.5. 스펙트럼의 상관관계

구조에 특성적인 이온의 존재, 이온 시리즈의 존재등을 상관표로부터 확인한다.

### 3.6. 분자구조의 결정

3.1~3.5의 정보를 종합하여 가능한 구조를 설정한 후 이온 분해 메카니즘, 기준 화합물의 스펙트럼등과 비교 검토하여 최적구조를 결정한다.

## 4. 기체 크로마토그래피 / 질량분석법 (GC/MS)

### 4.1. 기체 크로마토그래피(GC)

기체 크로마토그래피(GC)의 기기 장치는 운반기체 탱크, 유속조절기, 시료주입기, 컬럼 및 오븐, 검출기등으로 구성되는데 여기서는 GC/MS에 관련된 부분을 간단히 설명하고자 한다.

GC/MS에서 EI를 사용하는 경우 운반기체는 대부분 헬륨이 사용된다. 헬륨은 질량이 작아 GC/MS 인터페이스나 이온원 펌프에 의해 쉽게 제거될 수 있는 장점을 갖는다. 또한 헬륨은 이온화 효율이 낮아 상대적으로 적은 양의 헬륨이온을 만들며 이것이 시료와 반응하더라도 EI 질량스펙트럼과 유사하여 EI방법에 유용하다.

범용분석을 위한 GC/MS에서는 용융된 실리카로 만든 모세관 컬럼(fused silica capillary column)이 보편적으로 사용되며 간혹 충전 컬럼(packed column)이 사용되는 경우도 있다.

### 4.2. 기체 크로마토그래피와 질량분석기의 연결

GC의 출구압력은 대기압 정도인데 비해 MS 이온원과 분석계는  $10^{-4} \sim 10^{-6}$  torr의 진공이

유지되어야 한다. 이를 위해서는 GC와 MS를 연결할 수 있는 장치(interface)가 필요하게 된다.

모세관 컬럼의 경우에는 이동상 유속이 1~2ml/min 정도이므로, 이 정도의 가스흐름은 질량분석기가 고진공을 유지하는데 영향을 주지 않으므로 직접 연결(direct interface)할 수 있다.

그러나 충전형 컬럼을 연결할 경우에는 보통 이동상 유속이 20~30ml/min이 되어 이를 분할하여 적당량만을 MS 이온원에 넣어 주어야 하는데, 이때 많이 사용되는 인터페이스로는 젯 분리기(jet separator)를 들 수 있다.

젯 분리는 이동상과 용질의 분자량차로 인한 운동량 차를 이용하여 시료성분만을 농축하여 질량분석기로 보내는 장치이다. 이동상과 시료성분이 가느다란 jet separator interface 구멍을 통하여 확산시 분자량이 작은 이동상가스는 크게 옆으로 확산되고 분자량이 큰 성분은 운동량이 커서 직진 운동을하여 결국은 농축된 성분이 질량분석계로 가게된다.

#### 4.3. 복잡한 혼합물의 정성분석

복잡한 혼합물에 들어있는 성분들의 질량스펙트럼을 얻기 위해서는 시료를 GC에 주입하고 MS를 반복적으로 주사하게 된다. MS의 반복주사에 의해 매순간 검출기에서 검출되는 전체이온의 합(그 순간에 들어와 질량스펙트럼을 나타내는 이온들의 합)은 매 주사번호(시간)에 대해 크로마토그램으로 그려지는데 이를 TIC(total ion chromatogram)라고 한다. TIC에서의 각 피크들은 고유한 질량스펙트럼을 갖게되므로 이들을 해석하거나 라이브러리 검색을 하면 각 피크들의 분자구조를 확인할 수 있어 표준물질이 없이도 각 성분의 정확한 정성이 가능하게된다. 실제로 로션중의 성분을 분석한 TIC와 각 피크에 대한 라이브러리 검색결과를 그림 5에 나타내었다.

#### 4.4. 극미량 성분의 정량분석

GC/MS로서 정량을 하고자 하는 경우, 특히 미량 성분을 정량하고자 하는 경우에는 감도를 높이기 위해 단위시간당 주사수(scan number)를 높여야 한다. 그러나 반복 주사법에서처럼 모든 질량을 다 주사하면 전체 주사시간이 길어지게 되므로 선택된 질량만을 주사하는 방법(selected ion monitoring, SIM)을 사용한다. 그러므로 SIM mode로서 성분을 분석하고자 하는 경우에는 scan mode에 비해 10~100배 이상의 높은 감도를 얻을 수 있다.

SIM mode로서 질량분석기의 데이터를 얻는 경우에는 분석하고자 하는 화합물의 특성을 잘 나타낼수 있는 질량수를 선정함으로써 타성분으로 인한 간섭을 배제할 수 있다. 만약 GC 분리관에서 두성분이 분리되지 않았을 경우 두 성분이 각각 다른 질량스펙트럼을 갖는다면 이를 질량차로서 질량스펙트럼에서 분리시킬 수 있다. 이는 마치 GC의 선택성 검출기가 특정원소에 대해서만 감응하므로 분리시 생기는 간섭을 줄이는 방법과 같다.

그림 6은 그림 5의 크로마토그램중 15.45분에서 나타나는 4-hydroxybenzoic acid polyester의 질량 스펙트럼을 보인 것이다. 이 물질의 base peak인  $m/z=121$  과 분자이온 피크인  $m/z=180$ 에 대해 SIM mode로 분석하면 많은 피크들이 사라지고 파라옥시안식향산에스



텔류 및 octylmethoxy cinnamate 피크만이 나타나게 된다 (그림 7).

정량분석을 위해서는 이온전류의 절대값(abundance) 보다는 다른 기기 분석법과 마찬가지로 내부표준물을 사용하는 것이 좋다. 가장 이상적인 내부 표준물질은 분석대상 물질의 동위원소 치환체이다.

## 5. GC/MS의 화장품 분석에의 응용

화장품, 가정용품등의 분석에 GC/MS를 사용하는 경우에는 위에서 설명한 것처럼 한번의 시료 주입만으로 화장품원료로 사용하는 거의 모든 휘발성분을 확인할 수 있다. 즉 화장품 원료중 다가 알코올류, 지방 알코올류, 일부의 지방산에스테르류 및 휘발성실리콘등은 GC/MS로서 쉽게 그 조성을 알 수 있다.

그림 8은 W/O 타입의 크림 화운데이션을 GC/MS로 분석한 예로서, TIC와 라이브러리 검색 결과 이 제품에는 휘발성 실리콘, 방부제 및 자외선 차단제등이 함유되어 있음을 쉽게 알 수 있다.

그리고 그림 9는 산화형 염모제를 분석한 결과로 염색제로 사용되는 파라페닐렌디아민, 레소르신 및 메타아미노페놀과 기제로 사용되는 지방 알콜류등이 함유되어 있음을 라이브러리 검색 결과로 부터 알 수 있다.

그러나 지방산류, 계면활성제등 비휘발성 물질과 특정성분을 분석하기 위해서는 대상물질이 GC에서 분석될 수 있도록 시료 전처리 및 유도체화 조작등이 필요하게 된다. 그림 10은 비누중의 지방산을 추출하여 메틸에스테르화 시킨 후 GC/MS로 분석한 TIC와 라이브러리 검색 결과를 보이고 있다.

최근에는 특별한 시료 전처리 없이 원하는 성분을 농축하여 GC에 주입하는 방법으로, head space sampler나 purge & trap 같은 기기를 GC/MS와 연결하여 제품중의 향성분, 네일 에나멜등에 존재하는 저비점 휘발성분등을 쉽게 분석하는 기술도 이용되고 있다. 그림 11은 치약중의 향 성분을 Headspace sampler/GC/MS로 분석한 결과를 보이고 있다.

## 6. 결 론

GC/MSD의 화장품 분석에서의 응용은, GC만으로 성분을 분리하여 표준물질로 이를 확인 하는 과거의 분석 방법에 비해 시간과 노력면에서 엄청난 절감효과를 가져온다. 그러나 최

근의 화장품, 가정용품 원료들중에는 스펙트럼 라이브러리에 포함되어있지 않는 동, 식물 추출물이나 합성된 신물질들이 점점 많이 사용되고 있어, 이들을 분리, 정성하기 위해서는 적합한 시료 전처리 기술 및 질량 스펙트럼의 해석을 통한 물질구조의 규명이나 표준시료가 필요하게 된다. 그러므로 GC/MS를 화장품 분석에 유용하게 사용하기 위해서는 시료 전처리 및 유도체화 기술의 개발이 선행되어야 하며, 새로이 규명된 물질의 질량스펙트럼은 분석자 스스로가 라이브러리로 구축하여 차후의 분석에 이용되도록 하여야 할 것이다.

## ABSTRACT

Gas chromatography serves to separate the mixtures into its components, and mass spectrometer is used to analyzing of unknown compounds. But there are many problems for the identification of unknown compounds using by GC only. As this reason GC/MS is a very powerful analyzing technique. Mass spectrometer consists of 1) inlet system 2) ion source 3) mass filter 4) detectors and 5) data system. There are two analyzing modes in the GC/MS, those are scan and SIM(selected ion monitoring) modes. Scan mode is used when analyzing unknown compounds and SIM mode allows the mass spectrometer to detect specific compound with very high sensitivity. As GC/MS applications for the analysis of cosmetic products, volatile compounds in lotion, cream foundation and hair color, and carbon distribution of fatty acids in soap were performed. Also as a new sample pre-treatment technique, head space sampler/GC/MS was introduced in order to analyze the volatile compounds in a toothpaste.

## 참고 문헌

1. F.W.McLafferty, "Interpretation of Mass Spectra", 3rd Ed., Univerty Science Books, Mill Valley, 1980
2. M.F. Linskens and J.F.Jackson, "Gas Chromatography / Mass Spectrometry", Springer-Verlag, Berlin, 1986
3. H.M. MaNair and E.J.Bonelli, "Basic Gas Chromatography", Varian, 1969
4. 김명수, "질량 분석학", 민음사, 1987

5. 대한화학회, "공업분석화학", 1992
6. 한국화학연구소 분석실, "질량분석법", 한국화학연구소
7. 허귀석, "크로마토그래피의 연결장비로서의 질량분석법의 유용성과 이론", 영인과학, 1992
8. 고광희, "GC/MS Spectrometry", 화학과 공업의 진보, 21(6), 350, 1981

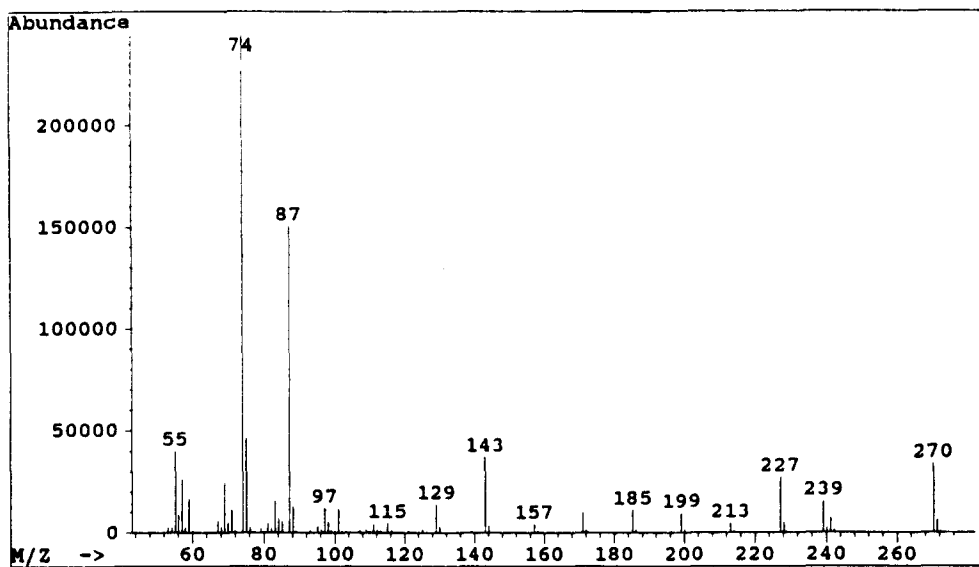


Fig 1. EI mass spectrum of Hexadecanoic acid methyl ester.

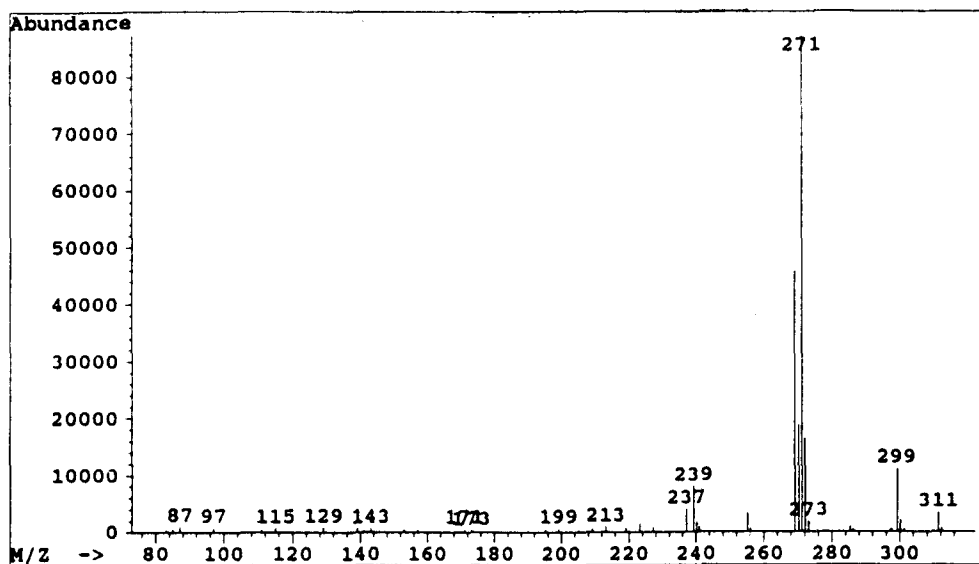


Fig 2. CI mass spectrum of Hexadecanoic acid methyl ester.

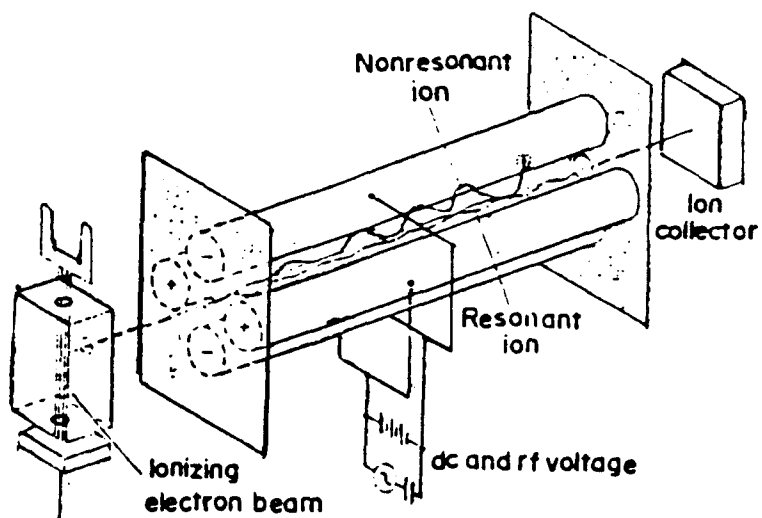


Fig. 3. A quadrupole mass spectrometer.

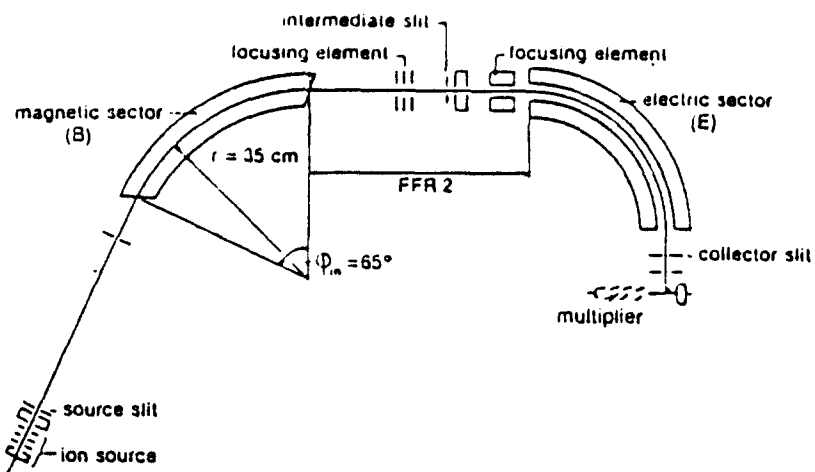
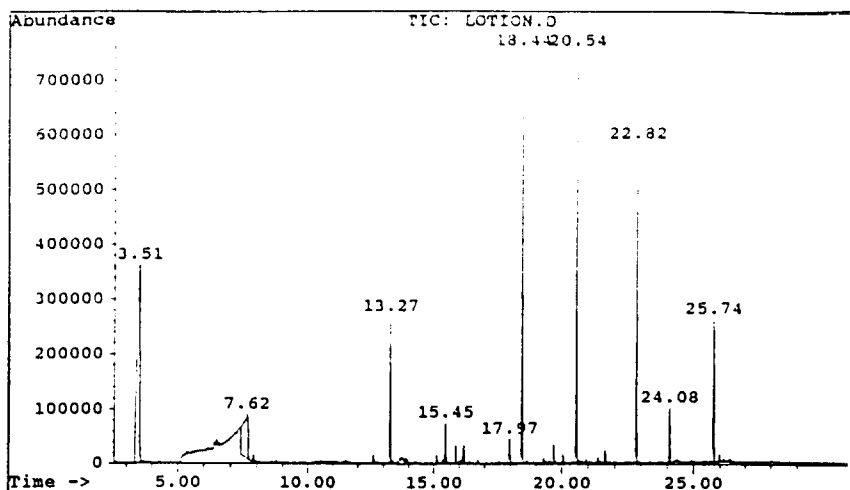


Fig. 4. Schematic of a double-focusing mass spectrometer.



PK#	RT	Area	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	3.51	27.63	C:\DATABASE\anal.1 1,3-Butanediol 1,3-Butanediol	48	000000-00-0	83
2	7.62	11.57	C:\DATABASE\wiley138.1 1,2,3-Propanetriol	117416	000056-81-5	83
3	13.27	6.02	C:\DATABASE\anal.1 Benzoic acid,4-hydroxy-,methylester	97	000000-00-0	97
4	15.45	1.62	C:\DATABASE\anal.1 Benzoic acid,4-hydroxy-,propylester	98	000000-00-0	90
5	17.97	1.41	C:\DATABASE\wiley138.1 Cycloheptanone, 4-methoxy- Butanoic acid, 2-methylpropyl este Propanoic acid, 2-methyl-, 2,2-dim	10078 10681 129455	017429-01-5 000539-90-2 074367-33-2	9 7 7
6	18.44	15.26	C:\DATABASE\anal.1 1-Hexadecene Hexadecanol Hexadecanol	55 2 1	000000-00-0 000000-00-0 000000-00-0	99 95 95
7	20.54	15.55	C:\DATABASE\anal.1 1-Octadecene Hexadecanol 1-Hexadecene	54 2 55	000000-00-0 000000-00-0 000000-00-0	99 94 91
8	22.82	11.42	C:\DATABASE\anal.1 OCTYL METHOXY CINNAMATE	11	000000-00-0	95
9	24.08	1.94	C:\DATABASE\anal.1 Unkown-5 Unkown-6	49 52	000000-00-0 000000-00-0	91 86
10	25.74	7.58	C:\DATABASE\anal.1 Tetracosane 2,6,10,15,19,23-hexamethyl Tetracosane 2,6,10,15,19,23-hexamethyl Unkown-4	8 50 47	000000-00-0 000000-00-0 000000-00-0	95 83 13

Fig. 5. Total ion chromatogram of lotion(scan mode) and result of library search.

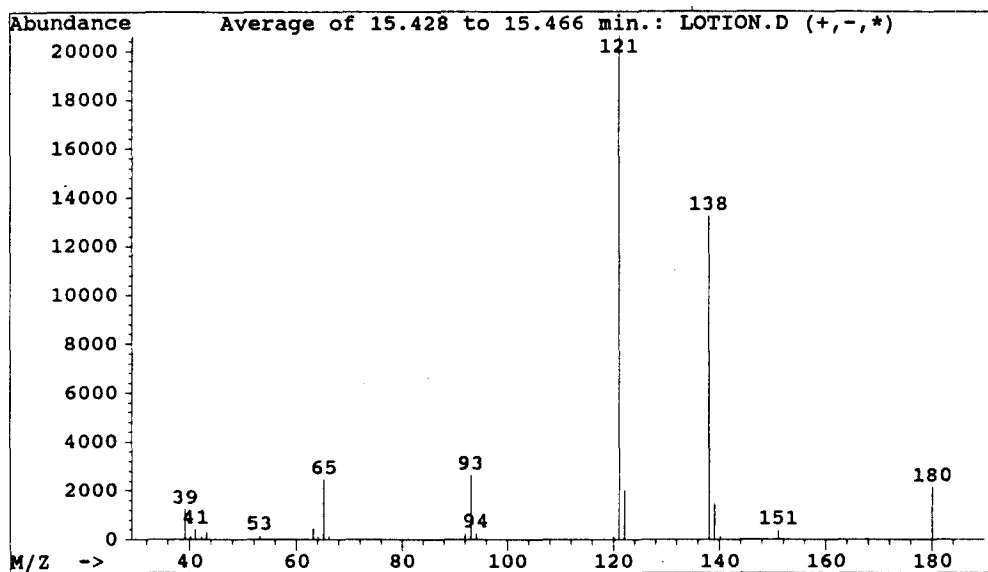


Fig. 6. Mass spectrum of 4-hydroxybenzoic acid propylester.

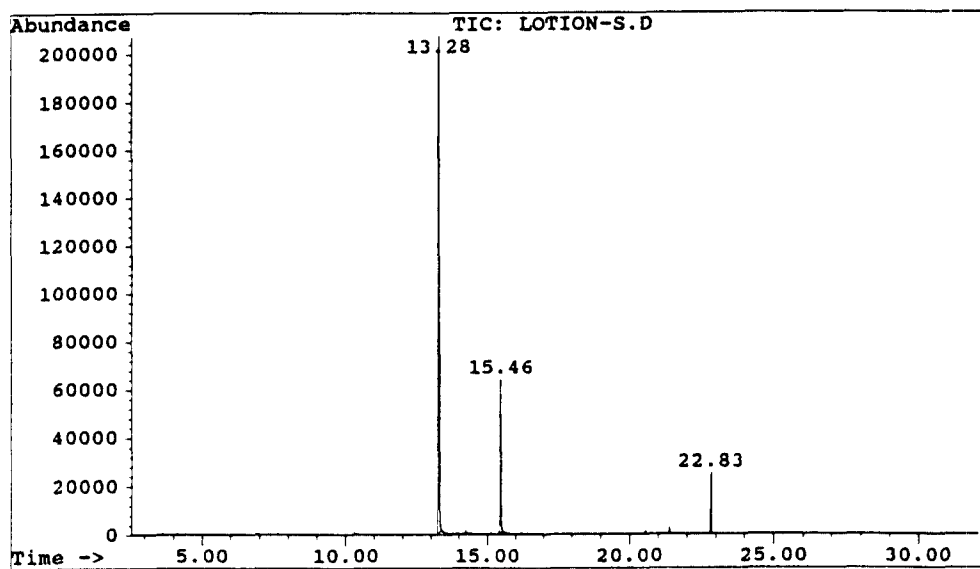
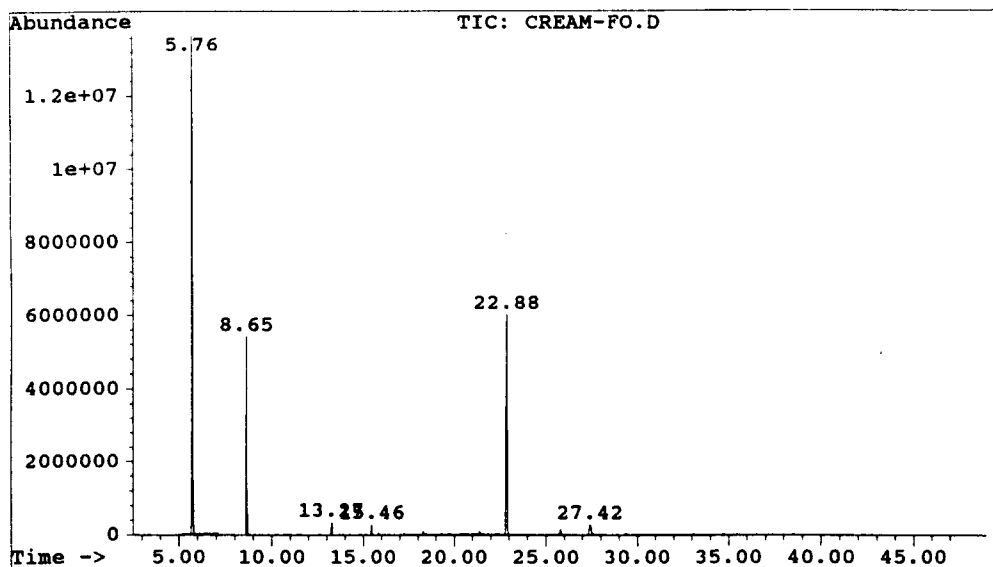


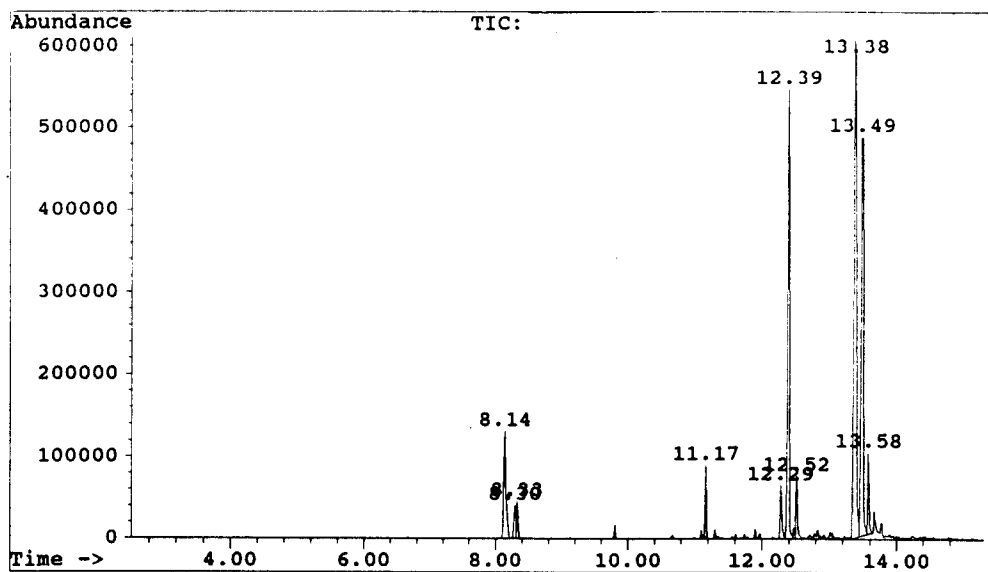
Fig. 7. Selected ion chromatogram of lotion(SIM mode).



Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	Qual
1	5.76	55.57	C:\DATABASE\anal.1 CYCLOTETRAILOXANE OCTAMETHYL-	12	91
2	8.65	10.33	C:\DATABASE\wiley138.1 Cyclopentasiloxane, decamethyl-	135459	90
3	13.27	0.85	C:\DATABASE\anal.1 Benzoic acid,4-hydroxy-,methylester	97	97
4	15.46	0.61	C:\DATABASE\anal.1 Benzoic acid,4-hydroxy-,propylester	98	90
5	22.88	30.58	C:\DATABASE\anal.1 OCTYL METHOXY CINNAMATE	11	97
6	27.42	2.06	C:\DATABASE\anal.1 BUTYL METHOXY DIBENZOYL METHANE	10	97

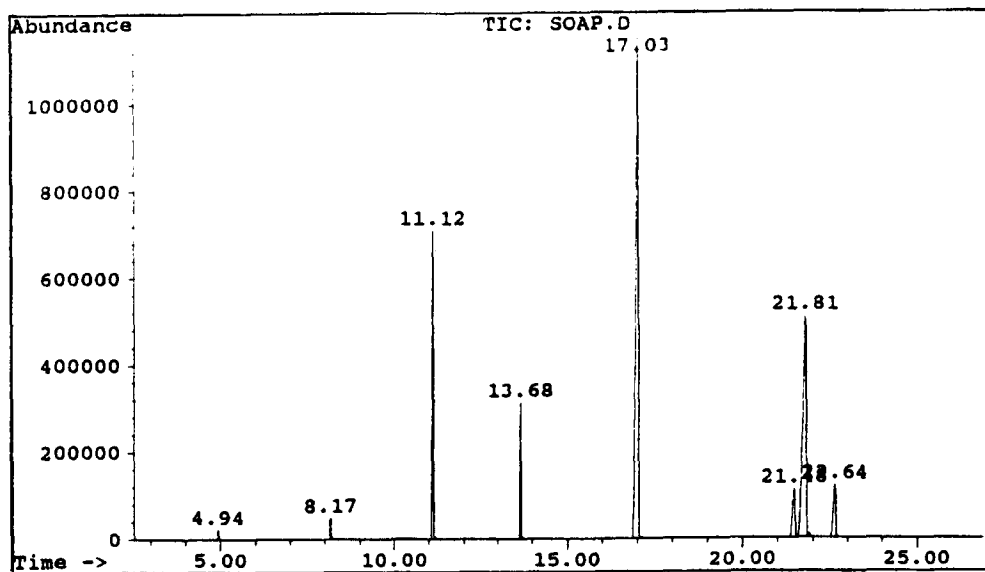
Fig. 8. Total ion chromatogram of cream foundation and result of library search.





PK#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	Qual
1	8.14	7.12	C:\DATABASE\wiley138.1 1,4-Benzenediamine	118713	91
2	8.30	1.51	C:\DATABASE\wiley138.1 1,3-Benzenediol	118835	89
3	8.33	1.85	C:\DATABASE\wiley138.1 Phenol, 3-amino-	2058	91
4	11.17	1.92	C:\DATABASE\wiley138.1 1-Tetradecanol	129369	91
5	12.29	2.39	C:\DATABASE\wiley138.1 1,13-Tetradecadiene	32141	91
6	12.39	20.99	C:\DATABASE\wiley138.1 1-Hexadecanol	130027	96
7	12.52	2.62	C:\DATABASE\wiley138.1 No matches found		
8	13.38	33.82	C:\DATABASE\wiley138.1 Octadecenol (acinetobacter extract)	62971	83
9	13.49	25.01	C:\DATABASE\wiley138.1 1-Octadecanol	132216	91
10	13.58	2.78	C:\DATABASE\wiley138.1 No matches found		

Fig. 9. Total ion chromatogram of hair color and result of library search.



PK#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	Qual
1	4.94	0.32	C:\DATABASE\wiley138.1 Octanoic acid, methyl ester	124689	78
2	8.17	0.67	C:\DATABASE\wiley138.1 Decanoic acid, methyl ester	127369	95
3	11.12	11.24	C:\DATABASE\wiley138.1 Dodecanoic acid, methyl ester	129341	98
4	13.68	4.60	C:\DATABASE\wiley138.1 Tetradecanoic acid, methyl ester	53435	97
5	17.03	46.03	C:\DATABASE\wiley138.1 Hexadecanoic acid, methyl ester	63667	98
6	21.48	4.47	C:\DATABASE\wiley138.1 8,11-Octadecadienoic acid, methyl ester	71938	99
7	21.81	27.82	C:\DATABASE\wiley138.1 9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	72591	99
8	22.64	4.84	C:\DATABASE\wiley138.1 Octadecanoic acid, methyl ester	133377	97

Fig. 10. Total ion chromatogram of fatty acid esters from a soap and result of library search.

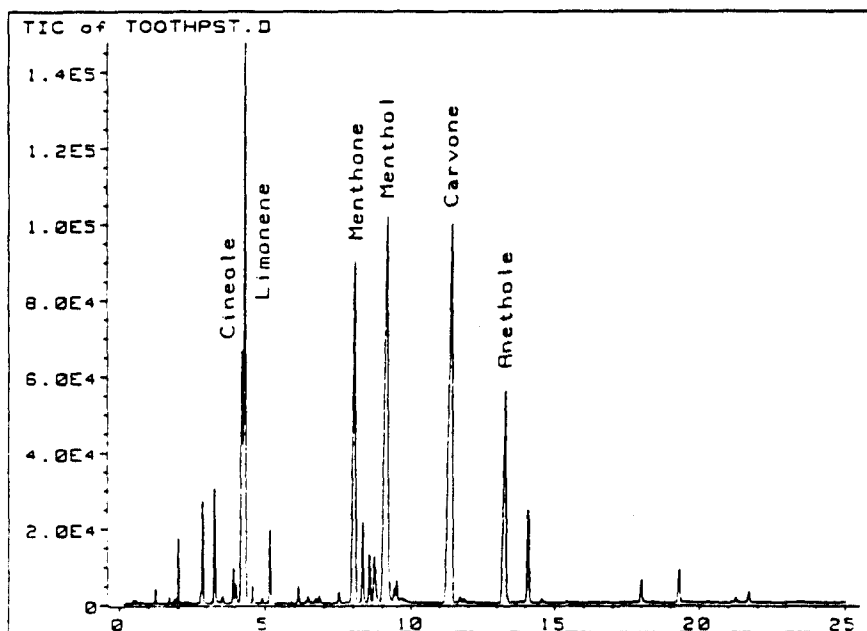


Fig. 11. Total ion chromatogram of volatile compounds from a toothpaste.