

## 폴리머 내 첨가제 분석

Agilent 6120B Single Quadrupole MS 및 MassWorks accurate mass 원소 조성 분석 소프트웨어



### 저자

Hirokazu Sawada, PhD.  
Agilent Technologies, Inc.

### 개요

Agilent 6120B Single Quadrupole LC/MS 시스템을 사용하여 폴리프로필렌(PP) 필름 내 첨가제를 분석하였습니다. MassWorks accurate mass 보정 및 조성/분자식 검색 소프트웨어를 사용하여 얻어진 프로파일 모드 질량 스펙트럼으로부터 첨가제 성분의 분자식을 결정하였습니다. PP 필름 내에 포함된 첨가제의 존재는 얻어진 원소 조성을 이용한 라이브러리 검색에 의해 확인하였습니다.

## 소개

플라스틱과 같은 고분자량(HMW) 물질은 일상 생활의 필수품입니다. 고분자량(HMW) 물질은 산화방지제, 자외선 흡수제와 같은 첨가제를 극미량 포함하고 있습니다. 이러한 첨가제가 폴리머와 그 품질에 미치는 영향을 이해하는 것은 중요합니다. 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC)는 이들 첨가제의 정성 및 정량 분석에 효과적인 분석법입니다. HPLC에서 UV 검출은 가장 흔히 쓰이는 방법이나, 특이성 부족으로 인해 UV로 미지 성분을 확인하는 것은 어렵습니다.

더욱 강력하고 경제적이며 운용이 간단한 대안은 바로 단일사중극자 LC/MS입니다. 화합물 식별에 대한 특이성을 확보하고 신뢰도를 높이기 위해, 질량 분석기에서는 표적 성분의 분자량에 관한 정보를 제공합니다. Agilent 6120B Single Quadrupole LC/MS 시스템 또는 InfinityLab LC/MSD 시리즈와 같은 단일사중극자 질량 검출기는 단위 질량 분해능 데이터를 제공하며, 정확성은 0.x amu 수준입니다.

Cerno Biosciences의 MassWorks 소프트웨어는 단일사중극자 질량 분석기에서 데이터의 질량 정확도를 크게 향상시킬 수 있는 강력하고 보편적인 후처리 도구입니다. MassWorks는 단위 질량 분해능 데이터로부터 0.00x amu 수준의 accurate mass 데이터를 생성하는 보정 기술을 적용하여 작동합니다. 단일 사중극자 질량분석기와 MassWorks 소프트웨어의 조합은 높은 질량 정확도의 데이터를 얻을 수 있는 경제적인 방법입니다.

이 실험에서는 시판 폴리머 제품 내에 포함된 첨가제를 6120B Single Quadrupole LC/MS 시스템과 MassWorks 소프트웨어를 사용하여 분석하였습니다. 단일사중극자 질량 분석기로 얻어진 데이터는 보정하여 accurate mass 스펙트럼을 생성하고, 이를 통해 관찰된 이온의 미지 원소 조성을 밝혀낼 수 있었습니다.

## 실험 조건:

1.5g의 시판 폴리프로필렌(PP) 필름을 30mL의 테트라하이드로퓨란(THF)에 24시간 동안 담가 놓은 다음, 해당 용액을 LC/MS로 분석하였습니다. 표 1에 LC/MS 분석 조건이 기재되어 있습니다.

표 1. LC/MS 분석 조건

LC	
시스템	Agilent 1260 Infinity LC
이동상	A) 10mM 암모늄 아세테이트 수용액 B) MeOH:THF(8:2)
그라디언트	0~15분, 35%~95%B 15~40분, 95%B에서 유지
컬럼	Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18, 2.1mm × 150mm, 3.5μm(p/n 959763-902)
주입 부피	2μL
컬럼 온도	40°C
UV	235nm
MassWorks용 보정 물질	샘플의 크로마토그래피 분리 마지막 이후(분석 시작으로부터 34분 후) 자동 시료 주입기 프로그램을 이용하여 에리스로마이신(100ng/μL 용액) 주입
MS	
시스템	Agilent 6120B Single Quadrupole LC/MS
이온화	ESI
극성	양이온
스캔 범위	200~800m/z
Fragmentor 전압	130 V
스캔 속도(주기 시간)	0.03분(0.48초/주기)
Threshold	Zero
모드	스캔(프로파일)
스캔 데이터 저장	전체

## 결과 및 토의

그림 1A는 PP 필름의 THF 추출액 분석으로부터 얻어진 UV 크로마토그램을 보여주며, 그림 1B는 전기분무이온화(ESI) 양이온 모드에서의 총 이온 크로마토그램(TIC)을 나타냅니다.

그림 2에는 대략 22.5분에 용출된 미지 성분 피크 A의 질량 스펙트럼이 나타나 있습니다.

가공하지 않은 프로파일 질량 스펙트럼 데이터에 대해 단일사중극자 LC/MS 시스템으로 측정된 데이터를 accurate mass 데이터로 보정하여 미지 성분 피크의 원소 조성(분자식)을 결정할 수 있었습니다. 이 보정에는 동일한 MS 조건하에서 측정할 이미 알고 있는 물질이 필요합니다. 1260 Infinity LC 시스템 자동 시료 주입기의 시료 주입기 프로그램 기능으로 보정 물질을 주입하였습니다.

PP 필름의 THF 추출액을 분석하였습니다. 추출액 내 모든 화합물의 용리 시간은 34분이었습니다(그림 1). 미지 성분 피크 A의  $m/z$  값(664amu)과 비슷한 에리스로마이신( $C_{37}H_{68}NO_{13}^+$ )(735amu)을 보정 물질로서 자동 시료 주입기 프로그램으로 주입하였습니다. 이 절차를 통해 보정 물질을 추출액과 동일 조건에서 동일 데이터 파일에 수집할 수 있습니다.

그림 3A는 MassWorks 소프트웨어로 얻어진 PP 필름 추출 용액 데이터의 TIC를, 그림 3B는 미지 성분 피크 A의 accurate mass 보정 후 질량 스펙트럼을 보여줍니다. 미지 성분 피크 A의 accurate  $m/z$  값은 663.4541로 나타났습니다. 이 accurate mass 및 Calibrated Lineshape Isotope Profile Search (CLIPS) 알고리즘을 기반으로 원소 조성 결정 결과,  $C_{42}H_{64}O_4P^+$  (양성자 부가)가 가장 높은 스펙트럼 정확성을 보이며(99.5%) 가장 가능성 있는 이온 분자식으로 추정되었습니다(그림 4).

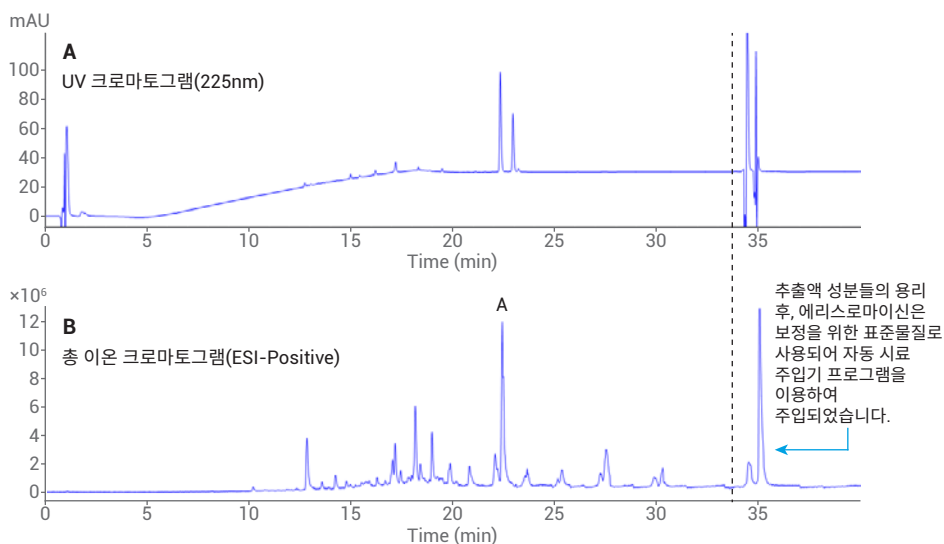


그림 1. A) UV 크로마토그램 및 B) PP 필름의 총 이온 크로마토그램(TIC)

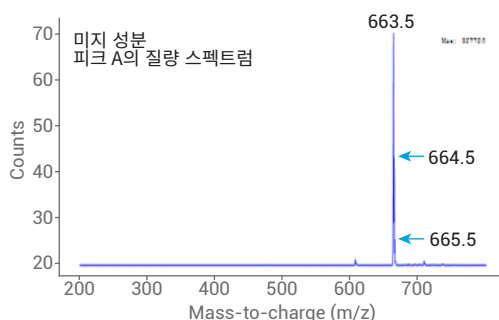


그림 2. 미지 성분 피크 A의 질량 스펙트럼

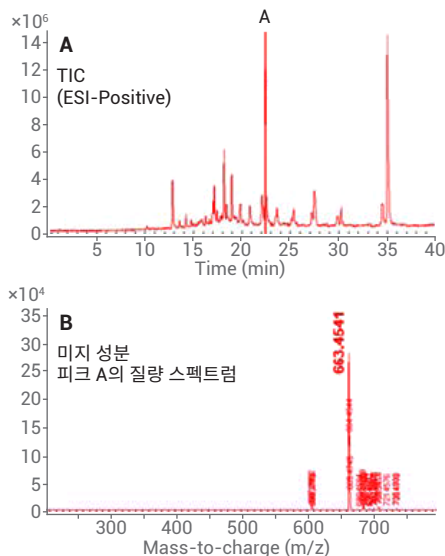


그림 3. MassWorks 보정 후 PP 필름의 TIC와 미지 성분 피크 A의 질량 스펙트럼

단일사중극자 LC/MS와 MassWorks 보정, 분석 소프트웨어의 조합으로 PP 필름 내의 미지 성분 물질에 대한 원소 조성(분자식)을 밝혀냈습니다.

분석을 통해 얻어진 화합물 분자식의 가능한 구조는 다양한 공공 데이터베이스에서 검색이 가능합니다. 그림 5에서는 화학 데이터베이스인 ChemSpider의 검색 결과 사례를 보여줍니다. 데이터베이스 내 분자식 검색 결과, 해당 물질은 폴리머 합성에 사용되는 산화방지제인 Irgafos 168로 나타났습니다.

## 결론

Agilent 6120B Single Quadrupole LC/MS 시스템을 사용하여 폴리머 필름 내에 포함된 첨가제를 분석하였습니다. MassWorks 소프트웨어는 사중극자 질량 분석기로 얻어진 단위 질량 MS 데이터를 accurate mass 스펙트럼으로 만들도록 보정하는 데 사용되었습니다. Accurate mass 스펙트럼은 MassWorks에 의해 미지 성분의 원소 조성(분자식)을 결정하는 데 사용되었습니다. 가능한 구조를 밝히기 위해 폴리머 내 첨가제의 분자식 결과를 화학 데이터베이스에서 검색하였습니다.

이 방법을 사용하면, 경제적이고 사용이 쉬운 단일사중극자 질량분석기를 미지 성분 화합물에 대한 정확한 질량 정보를 제공하는 강력한 도구로서 물질 분석에 활용할 수 있습니다.

MassWorks는 Cerno Bioscience에서 제작한 후처리 MS 보정 및 분석 소프트웨어입니다.

CLIPS Results for average of scans 2605 thru 2621						
	Formula	Mono Isotope	Mass Error (mDa)	Mass Error (PPM)	Spectral Accuracy	RMSE DBE
1	C42H64O4P	663.4537	0.4265	0.6429	99.4984	551 11.5
2	C42H65O2P2	663.4454	8.6692	13.0668	99.4507	603 11.5
3	C42H63O6	663.4619	-7.8162	-11.7810	99.3925	667 11.5
4	C42H66P3	663.4372	16.9119	25.4907	99.2796	791 11.5
5	C43H69O2P	663.4818	-27.7163	-41.7757	99.2645	807 10.5
6	C41H59O7	663.4255	28.5693	43.0615	98.8538	1,258 12.5
7	C45H61P2	663.4243	29.7986	44.9143	97.9009	2,304 16.5
8	C45H60O2P	663.4325	21.5559	32.4904	97.8474	2,363 16.5
9	C45H59O4	663.4408	13.3132	20.0665	97.7582	2,461 16.5
10	C39H67O8	663.4830	-28.9455	-43.6286	97.4434	2,806 6.5
11	C39H68O6P	663.4748	-20.7028	-31.2046	97.4217	2,830 6.5
12	C39H69O4P2	663.4666	-12.4601	-18.7807	97.3676	2,889 6.5
13	C39H70O2P3	663.4583	-4.2174	-6.3568	97.2833	2,982 6.5
14	C42H65P2S	663.4277	26.4278	39.8336	97.2238	3,047 11.5
15	C39H71P4	663.4501	4.0253	6.0671	97.1713	3,105 6.5
16	C46H64O2P	663.4689	-14.8296	-22.3521	97.0606	3,226 15.5
17	C46H63O3	663.4772	-23.0723	-34.7760	96.9808	3,314 15.5
18	C42H64O2PS	663.4359	18.1851	27.4097	96.9356	3,363 11.5
19	C39H70P3S	663.4406	13.5411	20.4100	96.7841	3,530 6.5
20	C43H68O2P	663.4723	-18.2004	-27.4328	96.7611	3,555 10.5

그림 4. MassWorks 소프트웨어의 CLIPS로 밝혀낸  $m/z$  663.4541의 accurate mass 원소 조성 결과

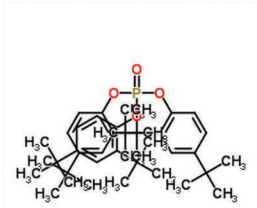
# ChemSpider

Search and share chemistry

Simple Structure Advanced History

< Found 4 results

Search term: **C42H63O4P** (Found by molecular formula)



**Tris[2,4-bis(2-methyl-2-propenyl)phenyl] phosphate**

Molecular Formula C<sub>42</sub>H<sub>63</sub>O<sub>4</sub>P

Average mass 662.921 Da

Monoisotopic mass 662.446411 Da

ChemSpider ID 10612755

그림 5. ChemSpider에서의 C<sub>42</sub>H<sub>63</sub>O<sub>4</sub>P 검색 사례

[www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2018  
2018년 4월 18일, 한국에서 인쇄  
5991-8976KO

서울시 용산구 한남대로 98, 일신빌딩 4층 우)04418  
한국에일린트테크놀로지스(주) 생명과학/화학분석 사업부  
고객지원센터 080-004-5090 [www.agilent.co.kr](http://www.agilent.co.kr)