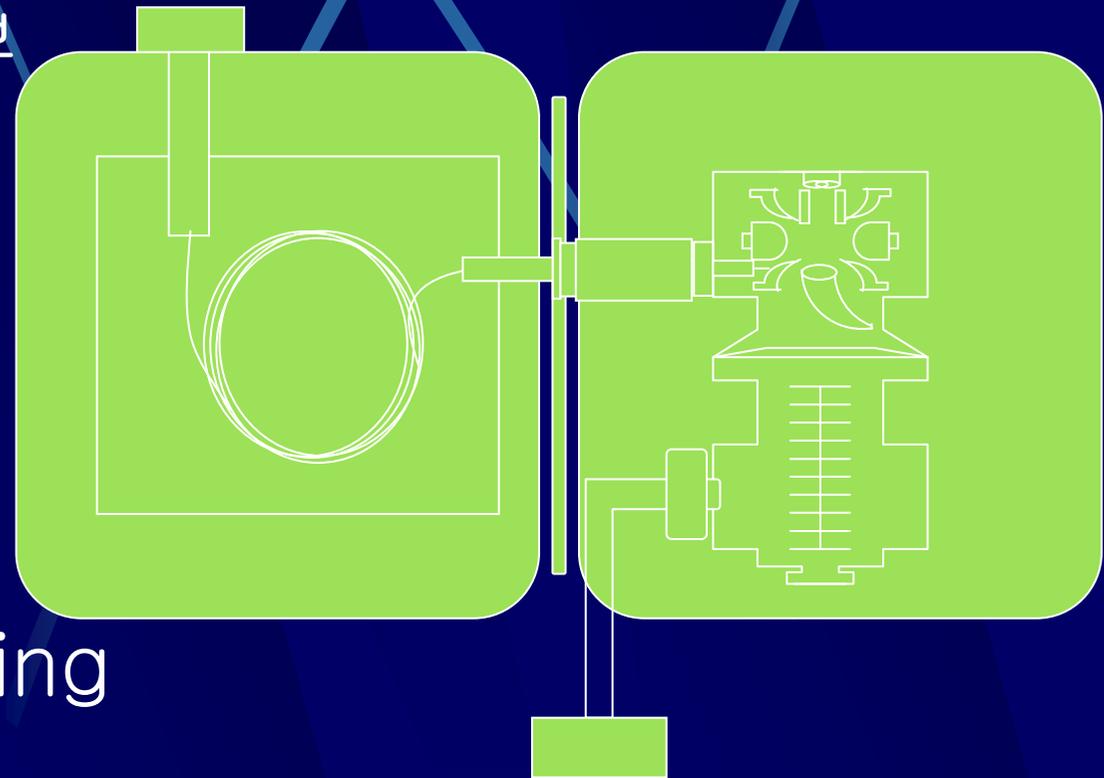


# GC/MSD



# MS 구성

- ION 도입부
- Interface
- Ionizer
- Analyzer
- Detector
- Data handling



# *Ion 도입부*

- Gas Chromatography
- Liquid Chromatography

# *Gas Chromatography*

- High Resolution
- 다양한 시료 도입 방법
- 간단한 기기 관리
- 휘발성 유기화합물 분석

# *Interface*

- Capillary Direct interface
- Open Split Interface
- Zet Separate Interface

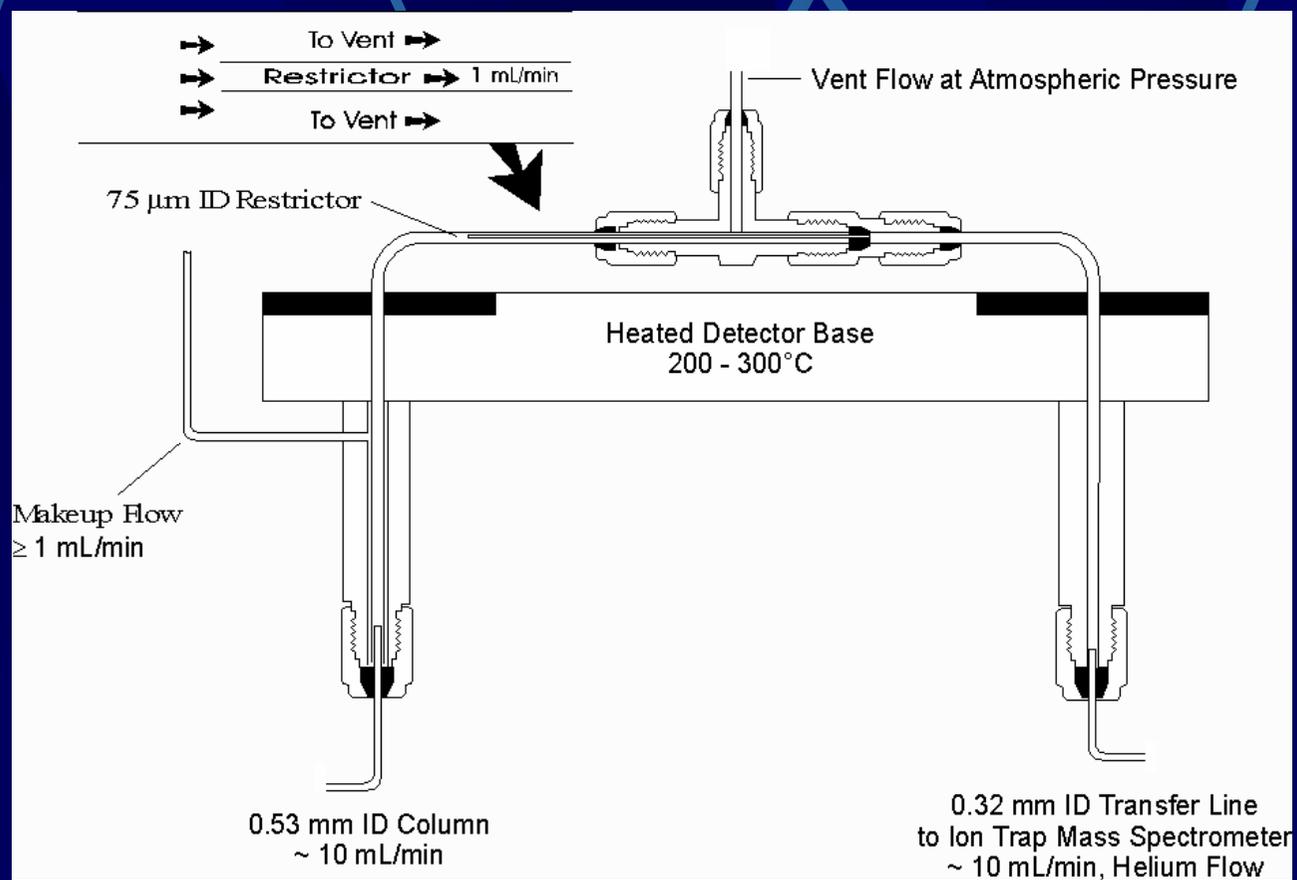
# *Direct Interface*

- 0.25, 0.32 mm Column
- 재현성
- 미량 시료분석
- 가장 보편적인 Interface



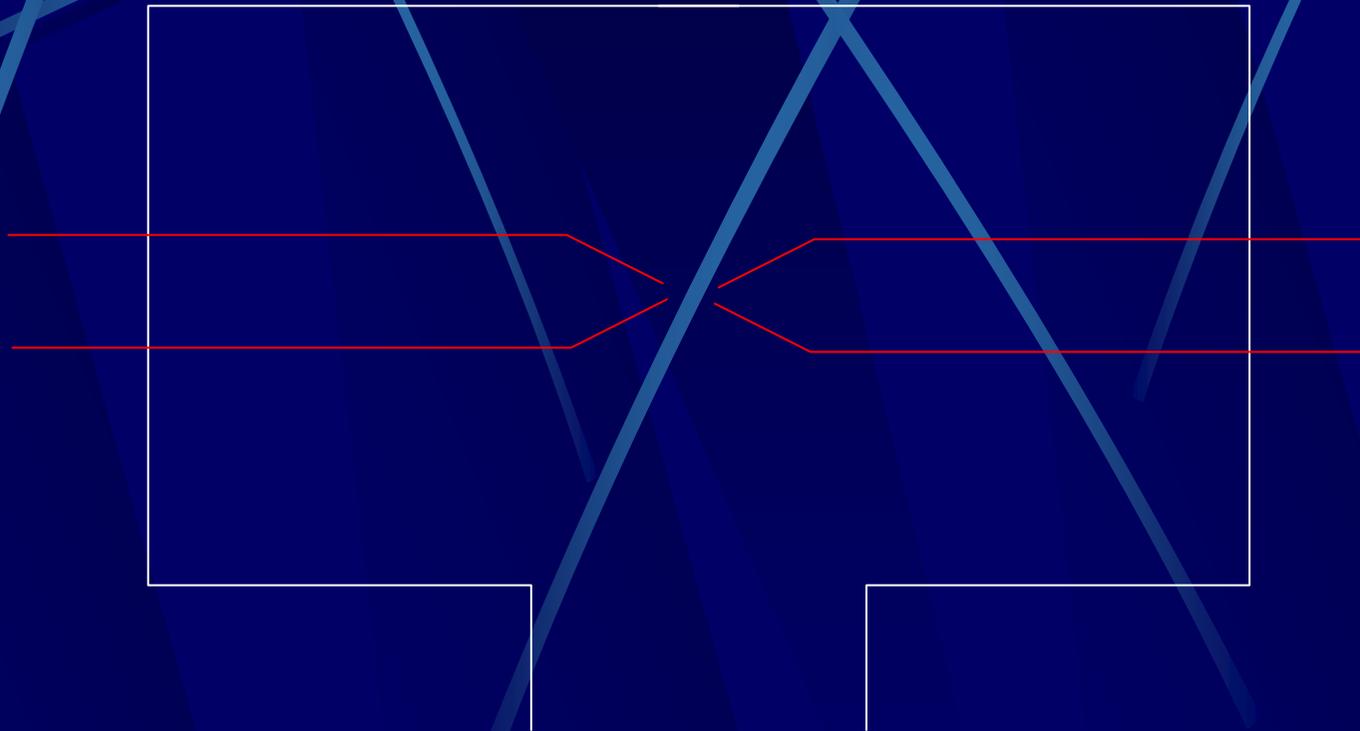
# *Open Split Interface*

- 0.53 mm Column
- Column 교체시 진공 유지
- Split Ratio 조절
- Column Bleed, 수분의 영향을 최소화



Column  
재현성

# *Zet Seperator*

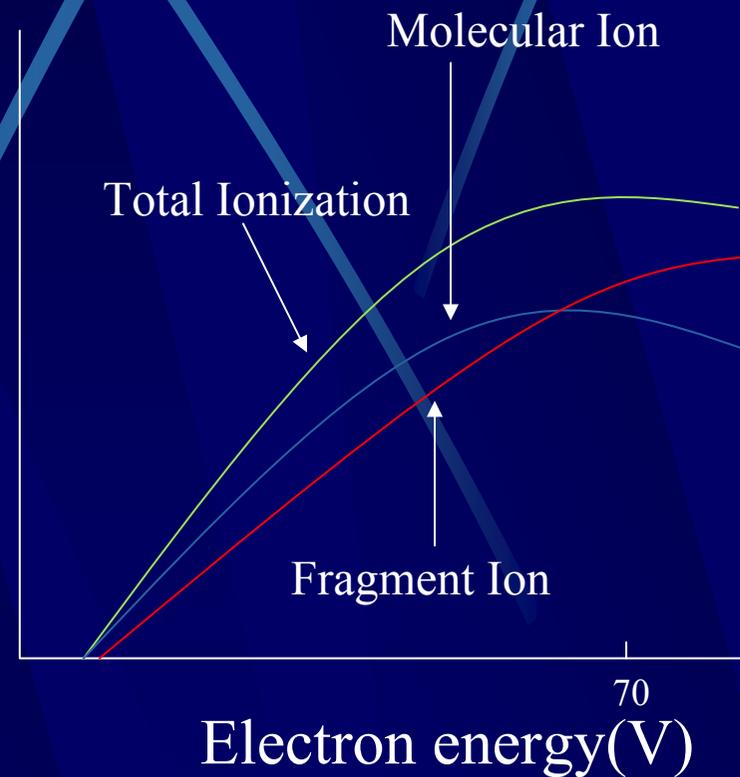
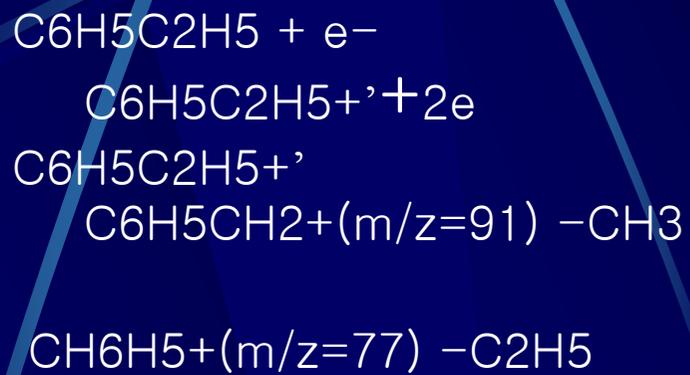


# *Ionization Source*

- Electron Ionization(EI Mode)
- Chemical Ionization(CI Mode)

## *El Mode*

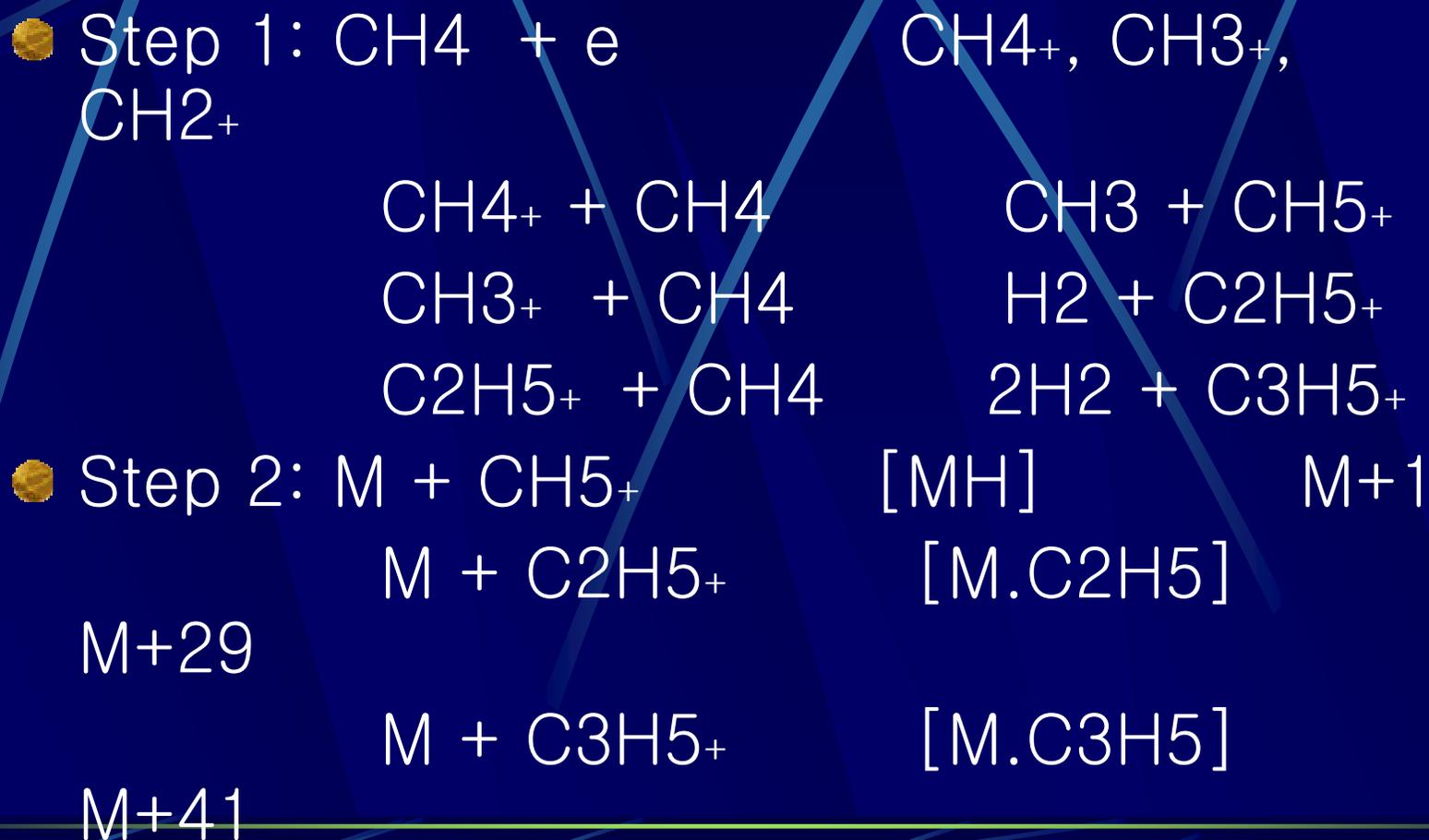
- 70 eV 의 e<sup>-</sup> 발생
- Molecules 분해
- + Ion 검출
- Library Search
- Fragmentation 패턴분석



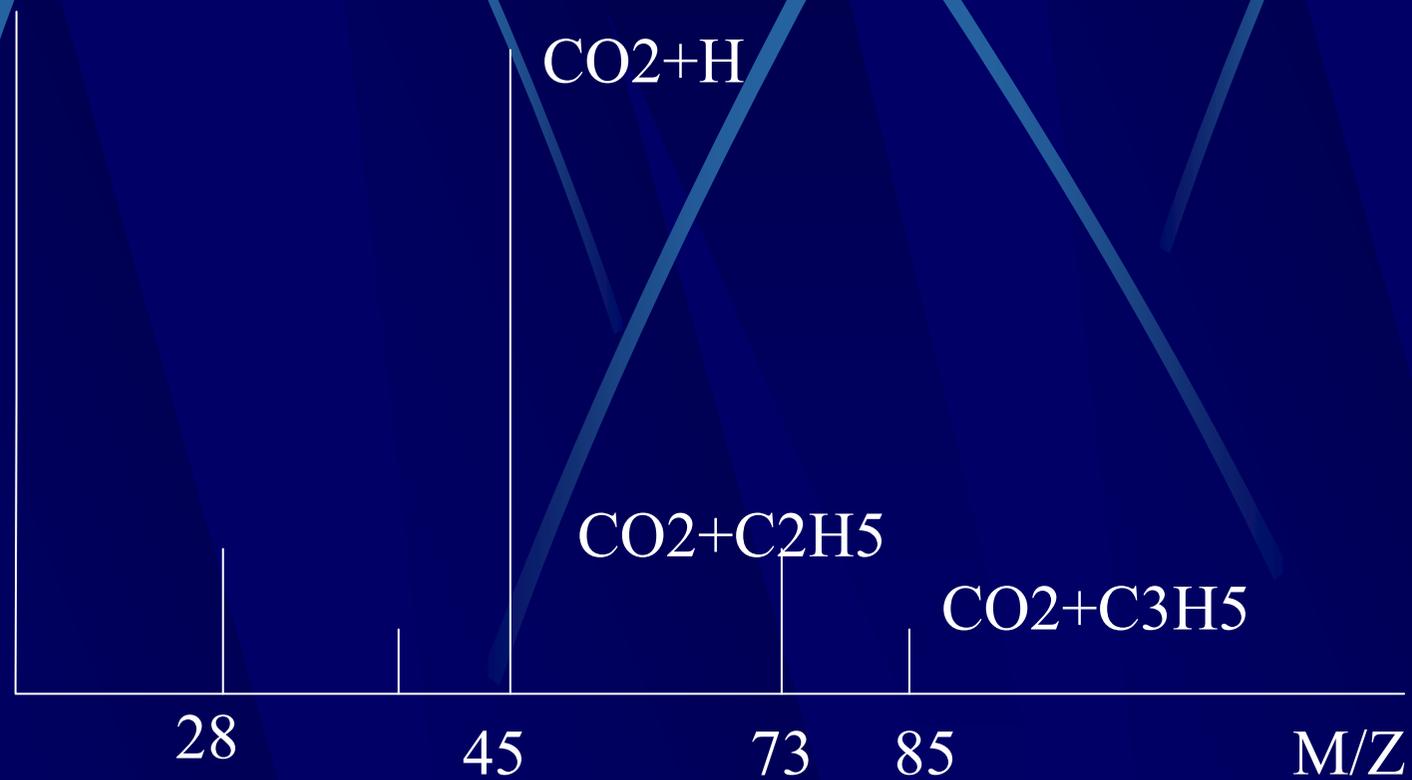
## *CI Mode*

- 70 eV  $e^-$  이 반응 gas와 반응
- 반응 이온의 생성
- 반응 이온과 Molecules 반응
- Library Search 불가
- 다양한 CI 가스 이용
- 분자량 확인

# CI Mechanism



# CO<sub>2</sub>의 CI



# C1 반응 가스

반응 가스

반응 이온

수소 친화도

Kcal/mol

H<sub>2</sub>

N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>

CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>

N<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>

CO/H<sub>2</sub>

CH<sub>4</sub>

CH<sub>3</sub>OH

NH<sub>3</sub>

H<sub>3</sub><sup>+</sup>

N<sub>2</sub>H<sup>+</sup>

CO<sub>2</sub>H<sup>+</sup>

N<sub>2</sub>OH<sup>+</sup>

HCO<sup>+</sup>

CH<sub>5</sub><sup>+</sup>

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>

H<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>n</sub>\*

N<sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>\*

100.7

117.4

128.6

137.0

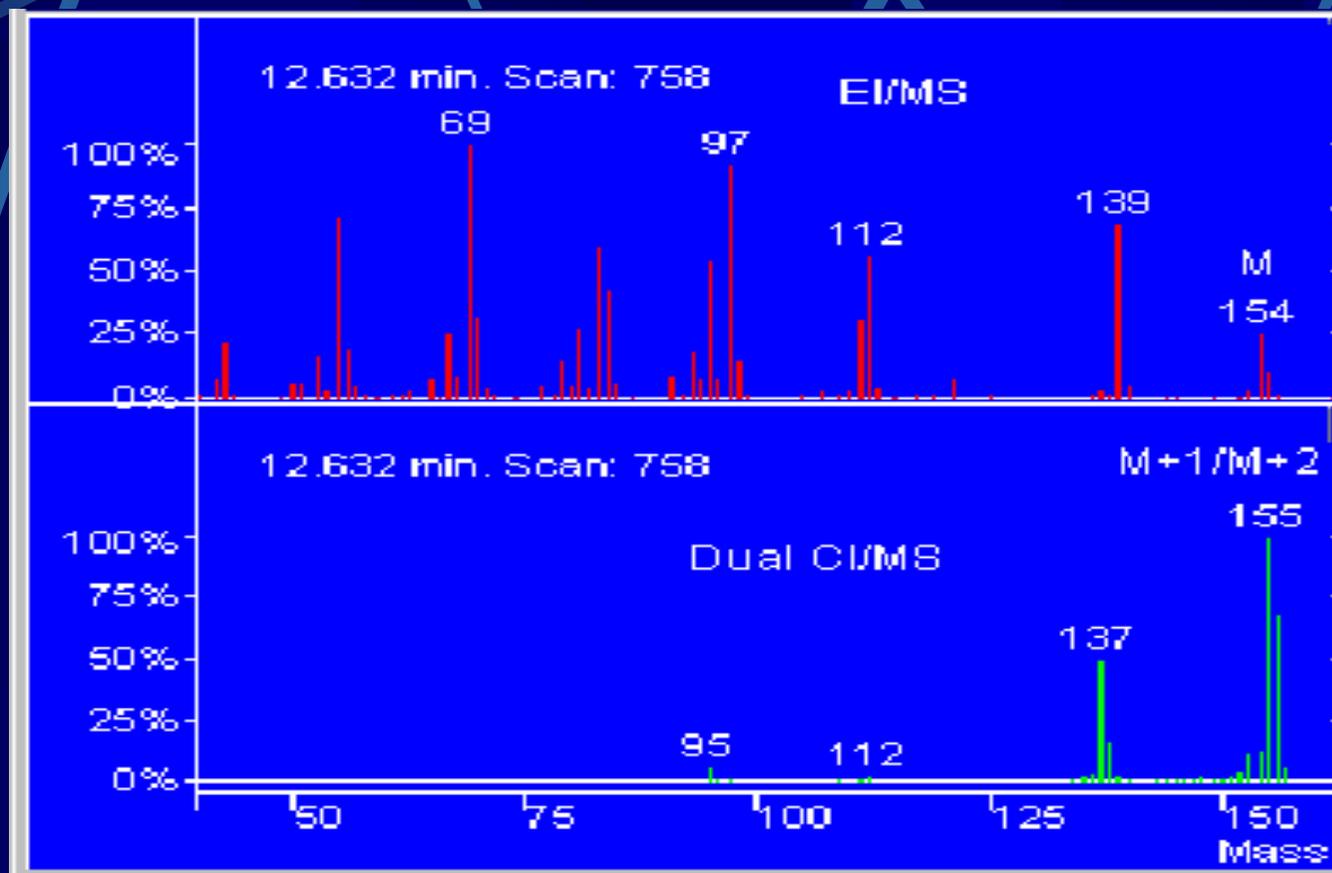
141.4

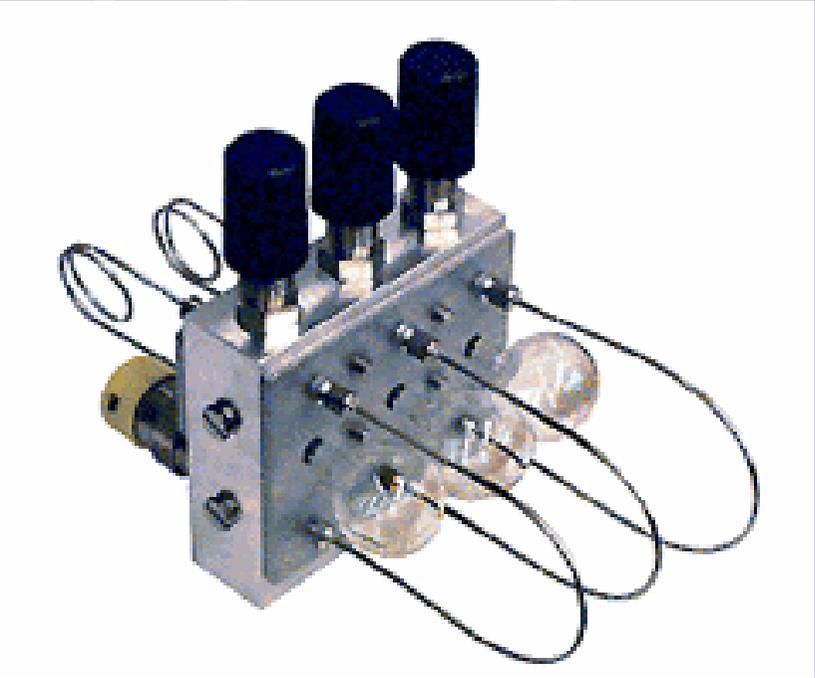
130.5

163.5

184.9

205.0





# *Analyzer*

- Magnetic Sector
- Quadrupole Filter
- Ion Trap

# *Magnetic Sector*

- 고 성능 Mass (소수점 이하 4자리검출)
  - 고 비용
  - 어려운 수리 및 작동
- \* 자장에 적용되어진 전압의 값보다 질량이 크거나 작은 Mass는 전자석의 궤적을 통과하지 못하고 벗어난다

$$m/z = B^2 r^2 / 2V$$

B: Magnetic field strength

r: Magnetic Pass의 반지름

v: 가속 전압

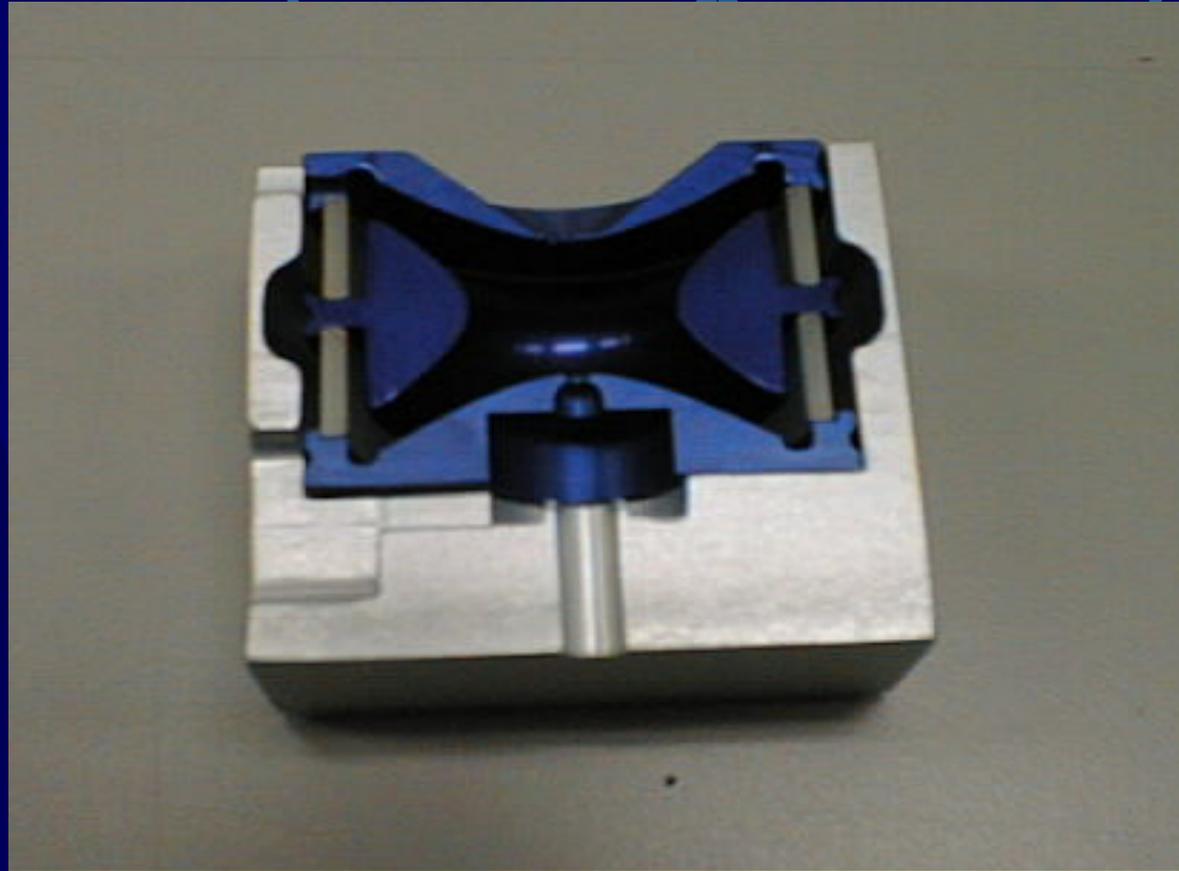
# Quadrupole

- 저 비용, 낮은 분리능
- 다양한 시료 도입 장치
- 2~5% 이온만 검출기에 도달(낮은 감도)
- SIM을 이용 감도를 증가
- CI 사용 시 이원화 원 교체 불편함
- 유기물에 이원화 원이 쉬게 오염

# *Ion Trap*

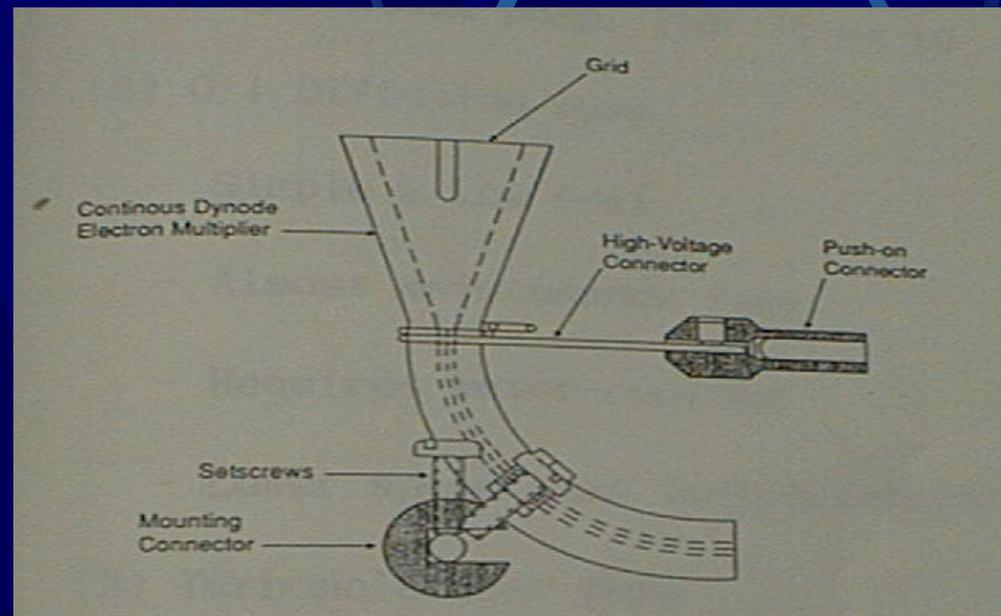
- 저 비용, 낮은 분리능
- 모든 이온을 저장
- 높은 감도
- 간편한 수리 및 조작
- 오염물질에 쉬게 오염되지 않음
- TI에서 CI 전환이 Software로 조작

# *Ion Trap*



# EM Tube

- Electron Multiplier
- 이온 증배관(1개 --  $10^5$ 개)



# *Vacuum Pump*

- Rotary Pump
- Oil diffusion Pump
- Turbo Pump

# *Rotary Pump*

- $10^{-2} \sim 10^{-3}$  torr 진공
- 6 개월 주기로 오일 교환

# *Oil Diffusion Pump*

- 낮은 가격
- 적은 수리 비용
- 냉각 장치 사용
- Turbo 보다 낮은 속도

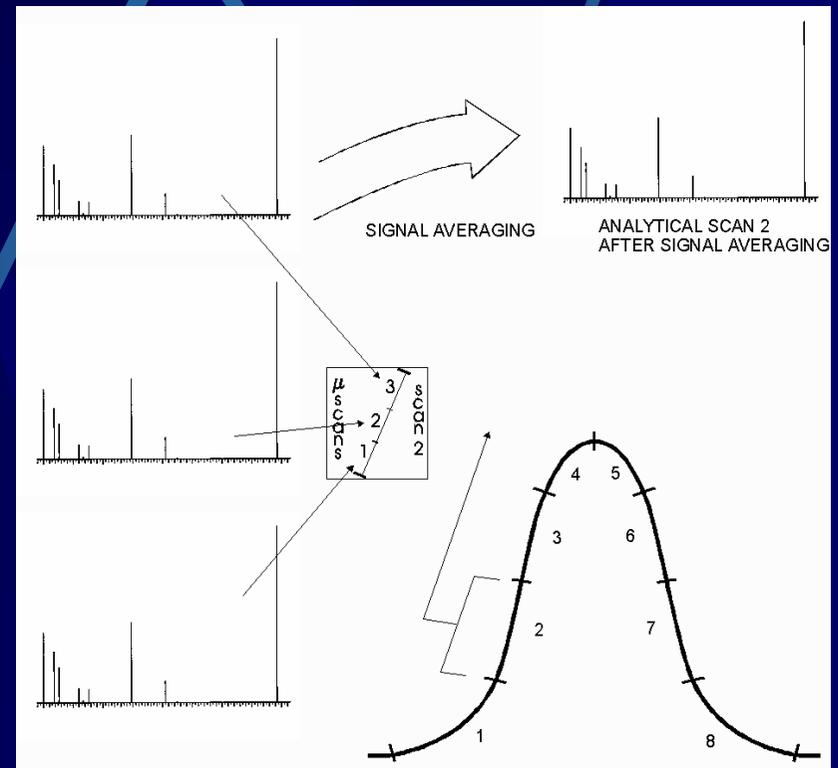
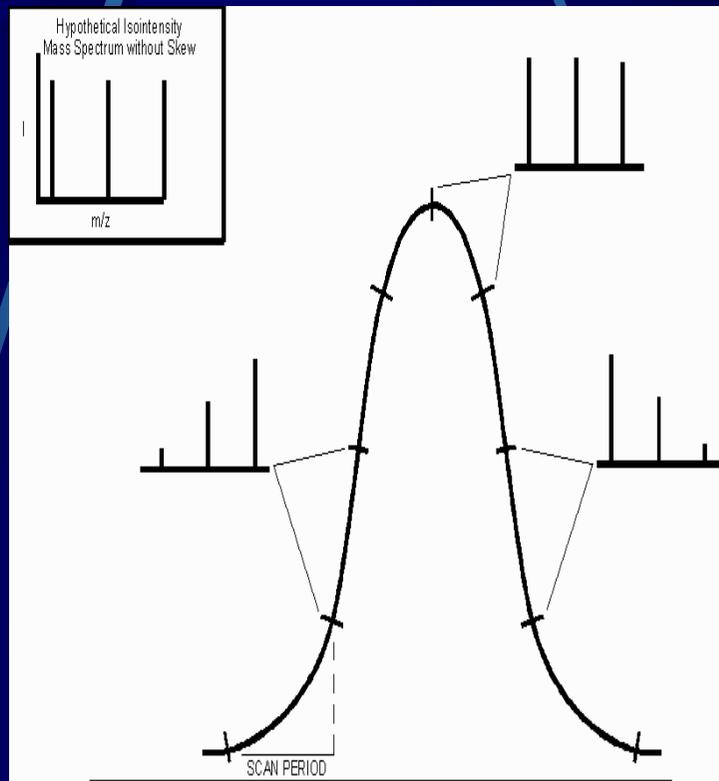
# *Turbo Pump*

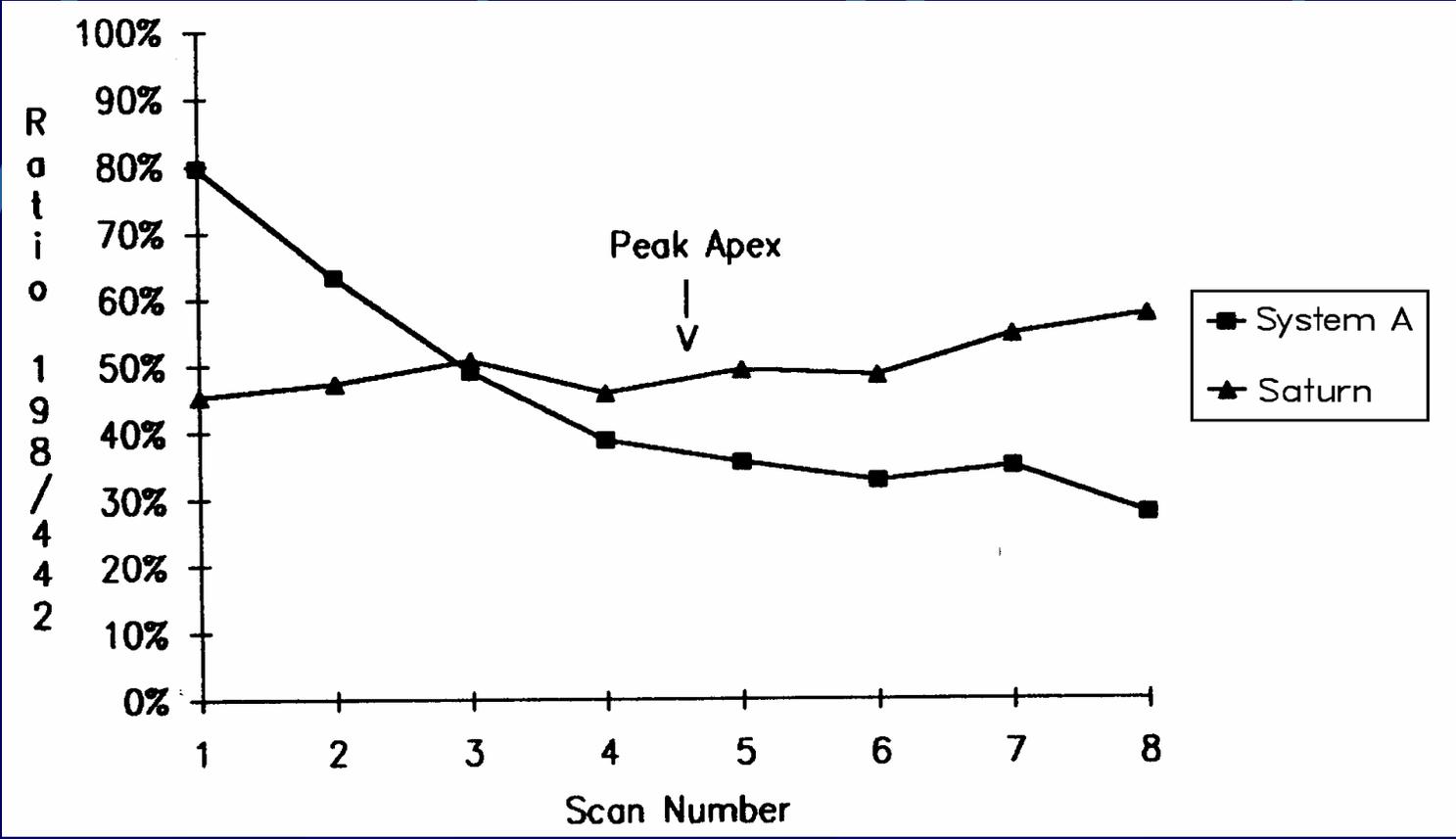
- 빠른 진공
- Oilless Pump 오일에 의한 오염이 없음
- 냉각 장치 사용 않 함
- 비싼 수리 비용

# *Data System*

- DOS
- Windows
- UNIX

# Data Skewing





# Spectrum 해석

- Mass 파편의 패턴
- 동종 화합물 패턴
  - $C_nH_{2n+1}$  : 15, 29, 43, 57, 71
  - $C_nH_{2n-1}$  : 27, 41, 55, 69
  - $C_nH_{2n+1} C=O$  : 43, 57, 71
  - $C_nH_{2n+1}OH$  : 31, 45, 59, 73
  - $C_nH_{2n+1}NH_2$  : 30, 44, 58, 72
- Nitrogen 패턴
- 동위 원소 패턴
- 화합물 결합의 안정도

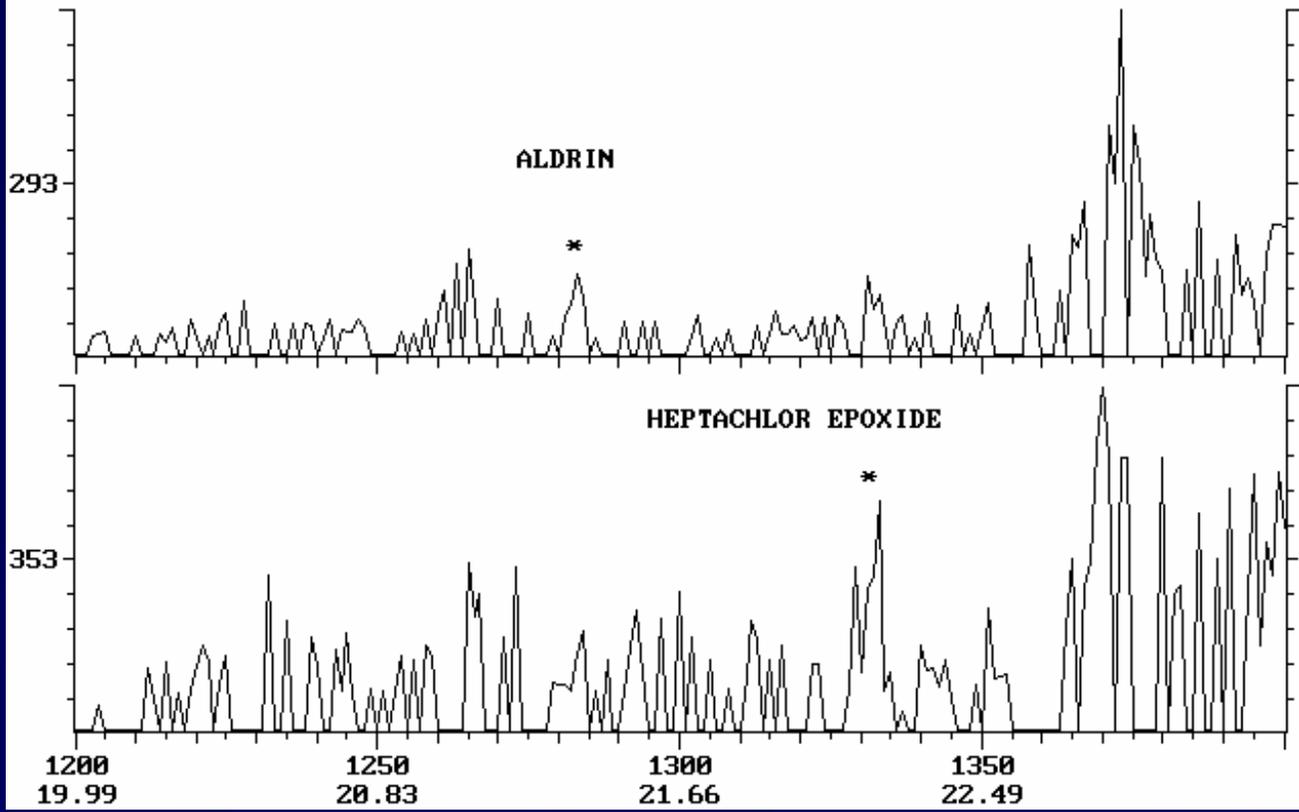
# Mass 오염물

- Air : 18, 28, 32, 40, 44
- Water : 18
- Freon : 85
- Column : 73, 147, 207, 221, 281, 355, 429
- Phthalates : 149

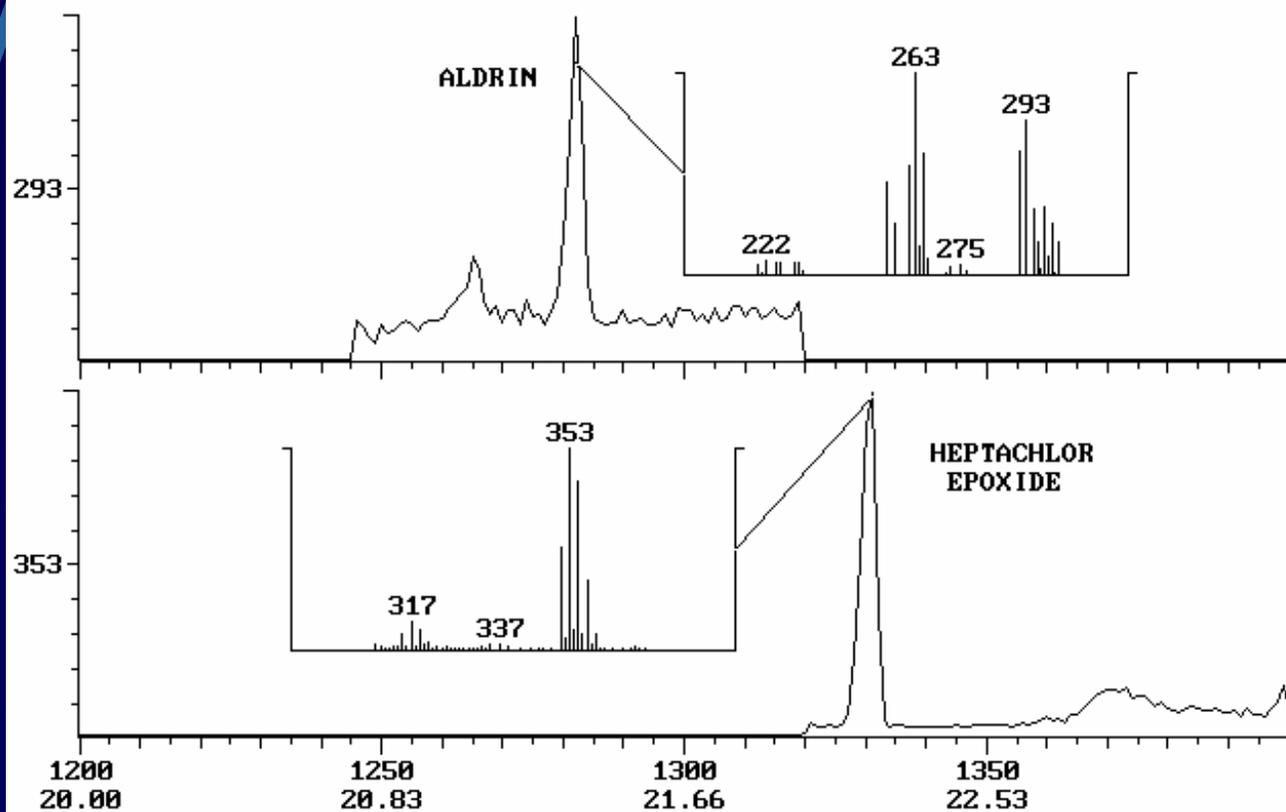
# S/S

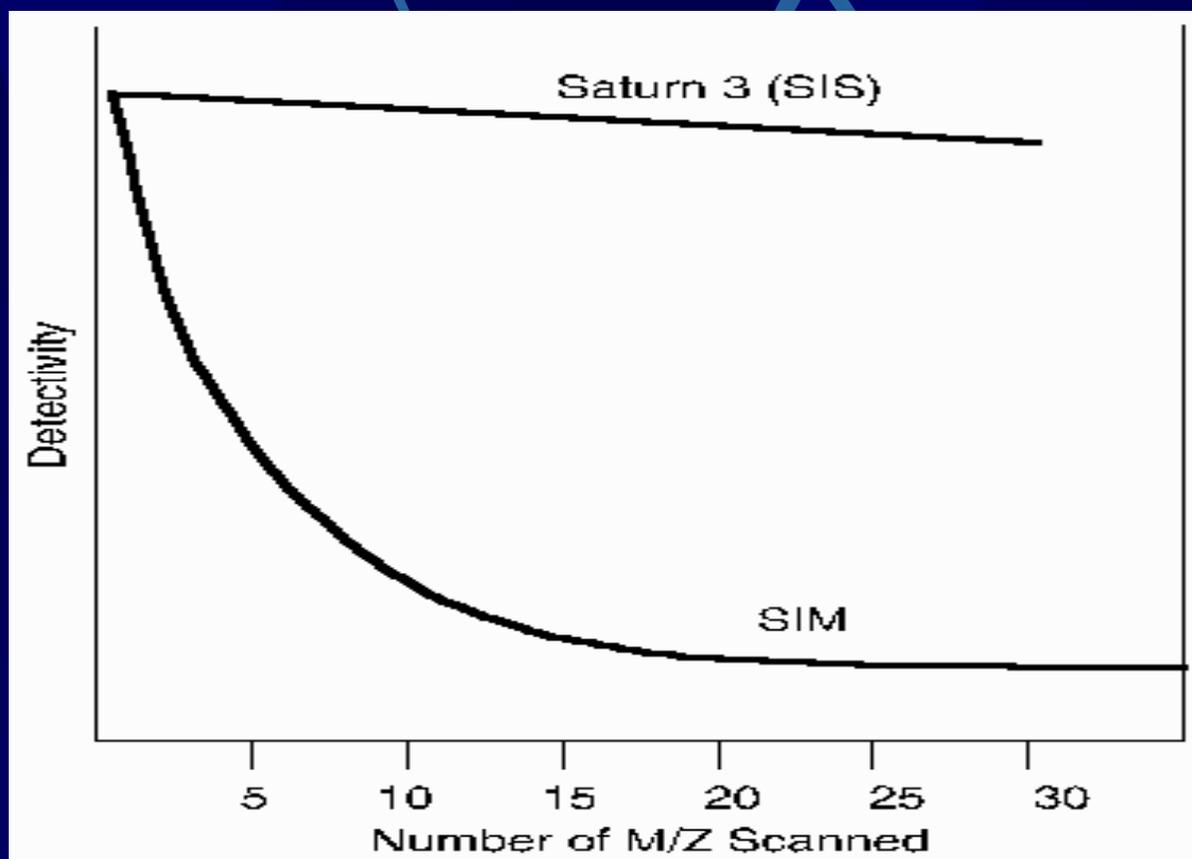
- Select Ion Storage
- 특정 이온만 선택적으로 저장
- MS의 감도 증가
- 시료의 오염원 제거
- 40~50 이온 선택가능(QP : 1~3 가능)

Comment: ORANGE EXTRACT WITH 33 PG SPIKE FULL SCAN



Comment: ORANGE EXTRACT WITH 33 PG SPIKE (SIS)





# MS/MS

- MS Spectrum 중 특정 이온을 MS로 재 분리
- 시료의 오염원 제거되므로 높은 감도
- 이성질체 확인(MS 는 동일한 MS Data)
- Resonance, Non-Resonance(Varian 특허)
- MS/MS/MS n 가능

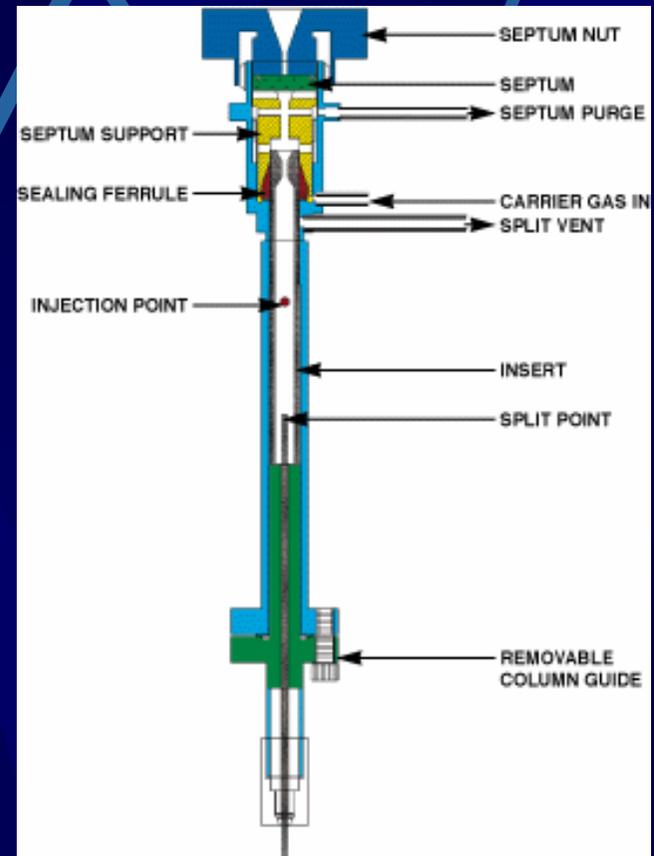
# 주변장치

- 1079 주입기
- Purge & Trap
- SPME
- SPP

# 1079 주입기

- Split/Splitless 주입
- 등온, 온도 프로그램
- Large Volume 주입(50uL~100uL)
- Electron Flow Control(EFC)

# 1079 Injector



# *Purge/Trap*

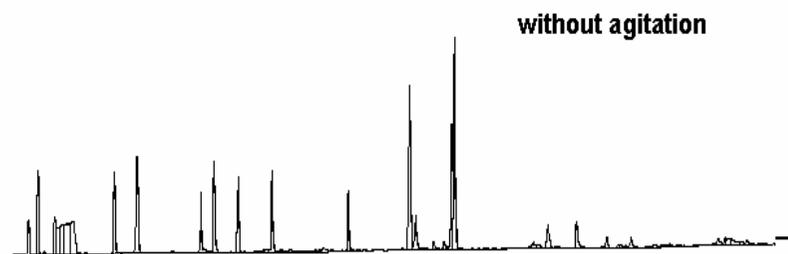
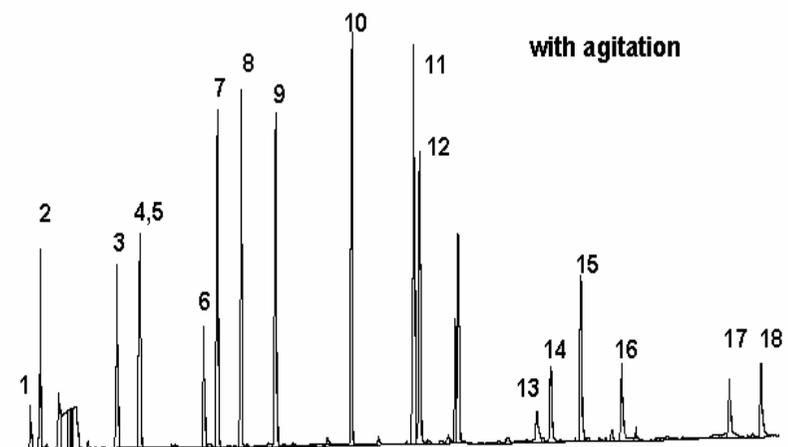
- 수질 및 토양 시료 전처리 장치
- 시료 농축 장치
- Carrier Gas로 휘발성 유기 화합물을 Purge 시켜 Trap에 흡착, 농축 시켜 GC로 전송후 분석

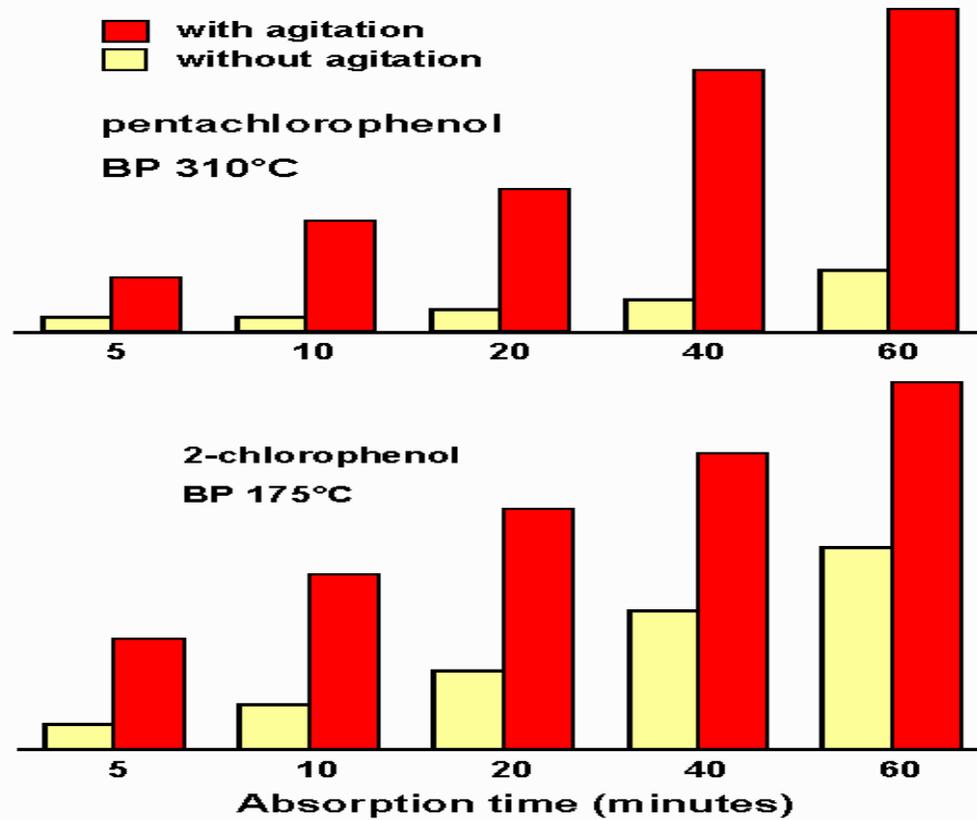


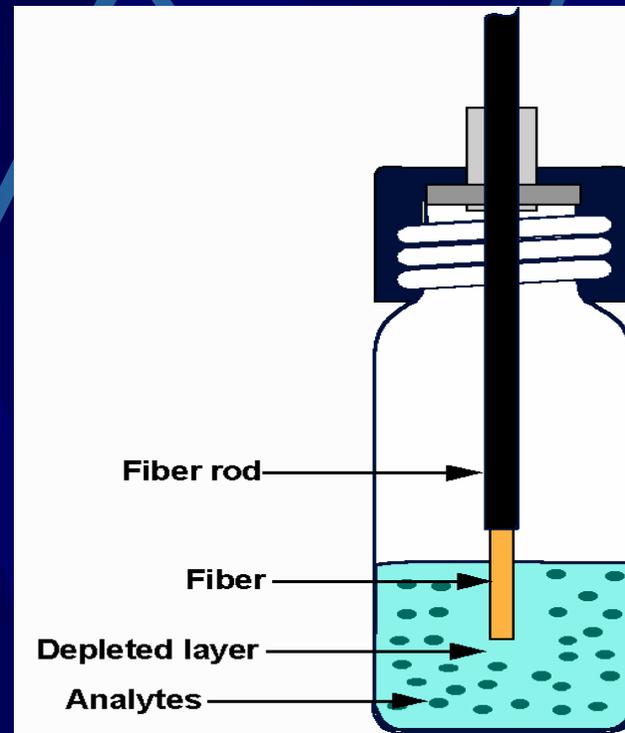
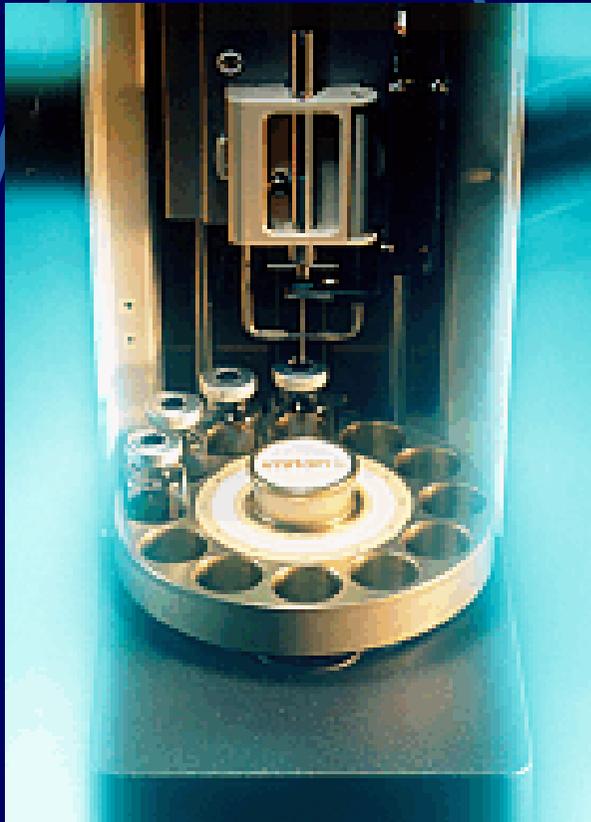
# *SPME*

- Solid Phase Micro Extraction
- VOC's, Pesticide, PAH, PCB ...
- 8200 A/S 이용 연속 분석 가능

Compound	R.T.
1. phenol	9.069
2. 2-chlorophenol	9.194
3. 2-methylphenol	10.300
4. 3-methylphenol	10.626
5. 4-methylphenol	10.626
6. 2-nitrophenol	11.530
7. 2,4-dimethylphenol	11.729
8. 2,4-dichlorophenol	12.074
9. 2,6-dichlorophenol	12.564
10. 4-chloro-3-methylphenol	13.664
11. 2,4,5-trichlorophenol	14.553
12. 2,4,6-trichlorophenol	14.639
13. 2,4-dinitrophenol	16.348
14. 4-nitrophenol	16.480
15. 2,3,4,6-tetrachlorophenol	16.946
16. 2-methyl-4,6-dinitrophenol	17.523
17. pentachlorophenol	19.087
18. dinoseb	19.531







# GC & GC/MS: 유지관리

GC와 MS 성능을 최적화 시키고  
Troubleshooting 문제점을 해결

# Optimize GC Performance



# Gas Filters

필터	설명
Carrier Gas Filter	<ul style="list-style-type: none"><li>• 가스 탱크와 <b>GC Inlet</b> 사이에 설치된다.</li><li>• Molecular sieve/activated charcoal로 구성</li><li>• 미량의 수증기와 유기불순물을 제거한다.</li><li>• 8개의 실린더 사용 후 교체한다.</li></ul>
Oxygen Purifier	<ul style="list-style-type: none"><li>• Carrier gas 필터와GC Inlet 사이에 설치된다.</li><li>• 미량의 수증기와 산소를 제거한다.</li><li>• Capillary Column에 설치 되어야 한다.</li><li>• 특히 ECD and MS에 필히 설치 되어야 한다.</li><li>• 4개의 실린더 사용 후 교체한다.</li></ul>

# Capillary Columns 내경에 따라 적용되는 Ferrule의 종류

Ferrule Size	Column ID (microns)
0.4 mm	180-250 microns
0.5 mm	320 microns
0.8 mm	530 microns

## 발생 문제

- Injector Insert에 활성 시료의 흡착.
- linearity 개선 방안.
- Injector에 의한 Peak Tailing 현상.
- Endrin, DDT와 같은 시료의 열 분해  
현상

# Injector Inserts

- Split and splitless inserts 혼합 시료와 Carrier 가스가 시료의 파괴 되지 않고 균일하게 Column 으로 진행 하도록 한다.
- 1079 의 On-column, Temperature programmable inserts는 분석 하고자 하는 시료를 일정시간 동안 액상으로 유지하여 열적으로 분해 되는 현상을 방지할 수 있다.
- Flash vaporization inserts 과량의 시료 분석에 이용 되며 비 휘발성 시료가 Column으로 유입 되는 양을 최소화 할 수 있다.

## 충진된 **Injector Insert**

- 비활성 처리된 **Glass Wool**
- Insert내에 균일한 가스상 유지
- Autosamplers의 빠른 시료 주입 방법에 권유
- Septum 입자가 충전 물질에 제거되어 **Column** 손상을 예방.
- 비활성 처리된 **Glass Wool**은 Endrin 과 반응 하지 않음.

## Amines 과 염기 화합물

- 염기에 비활성 처리된 Insert
- 염기에 비활성 처리된 Glass Wool
- 적절한 Column 선택(Varian Volatile Amine CP-7448)

# Capillary Columns의 극성에 따라 권유 되는 용매

Column 극성	권유 용매	Boiling Point (°C)
<p><i>비 극성</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 100% Methyl (CP-Sil 5 CB)</li> <li>• 5% Phenyl, 95% Methyl (CP -Sil 8 CB )</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pentane</li> <li>• N-Hexane</li> <li>• Cyclohexane</li> <li>• Isooctane</li> <li>• Benzene</li> <li>• Toluene</li> <li>• Ethyl Ether</li> <li>• Methyl tert-butyl ether</li> <li>• Methylene Chloride</li> <li>• Carbon Tetrachloride</li> <li>• Carbon Disulfide</li> </ul>	<p>36.1</p> <p>69.0</p> <p>80.7</p> <p>99.3</p> <p>80.1</p> <p>110.6</p> <p>34.6</p> <p>55.2</p> <p>39.8</p> <p>76.7</p> <p>46.5</p>

# Capillary Columns의 극성에 따라 권유 되는 용매

Column 극성	권유 용매	Boiling Point (°C)
<p>중간 극성</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>50% Phenyl, 50 Methyl (CP-Sil 24 CB)</li> </ul>	<p>Ethyl Acetate Acetone Methyl iso-butyl ketone Acetonitrile</p>	<p>77.0 56.5 127.0 81.6</p>
<p>극성</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Polyethylene Glycol (CP-Wax 57 CB)</li> </ul>	<p>Methanol Ethanol N-Propanol N-Butanol</p>	<p>64.7 78.5 97.2 117.7</p>

# Capillary Columns 사용 시 최적 조건

- On-column 또는 splitless 주입 시 약 1  $\mu$ L 이내의 시료량 주입.
- ID 가 작은 Columns은 액상의 두께가 작기 때문에 적은 시료 주입량 적용
- ID 가 넓은 Columns은 액상의 두께가 두껍기 때문에 많은 시료 주입량 적용
- Injector inserts와 Septa는 주기적으로 교환
- 비 극성 용매를 이용

# Ion Trap MS의 유지 관리 및 최적화



# 초기 점검

- MS 진단 프로그램(Diagnostics)
- 수동 점검(Manual Checks)
- Auto Tune

# Ion Trap Diagnostics

**System Control - Saturn GC/MS #1 - Not Ready**

File Edit Inject Automation Recalculate Instrument Windows Help

DailyChecks.mth **Not Ready**

**2000.40 - Not Ready**

Manual Control Auto Tune Temperatures **Diagnostics** Shutdown Acquisition

Control and Status  
State: Start  
Monitoring Status: Reset  
Function: Idle Continue

Diagnostic Method  
System Test: Run To Completion  
Heater Test: Trap Manifold Transfer Line

Monitor States  
Trap - On/Off: Multiplier RF Filament  
Ion Gauge - On/Off:  Ion Gauge Filament 1 Filament 2

Hide Keypad Monitor and Event Message

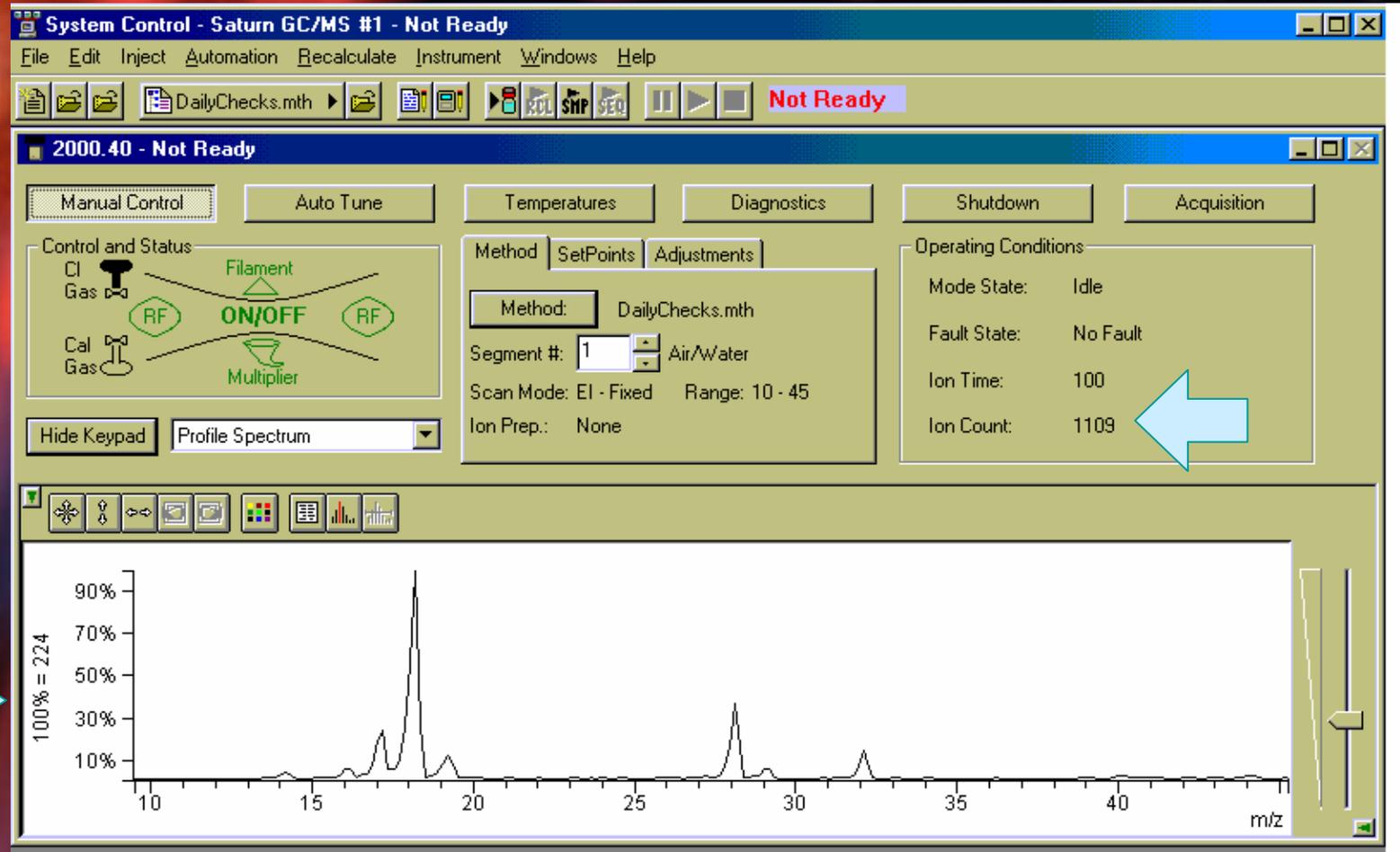
Vacuum System	
Pump Status:	Ready
Turbo Speed:	100 %
Turbo Current:	245 mA

Ionization System	
Filament #1:	OK
Filament #2:	Untested
EI Filament Bias:	-11.6 V
CI Filament Bias:	-10.5 V
Emission Current:	0.0 uA
Gate On Voltage:	150 V
Gate On Voltage:	-145 V

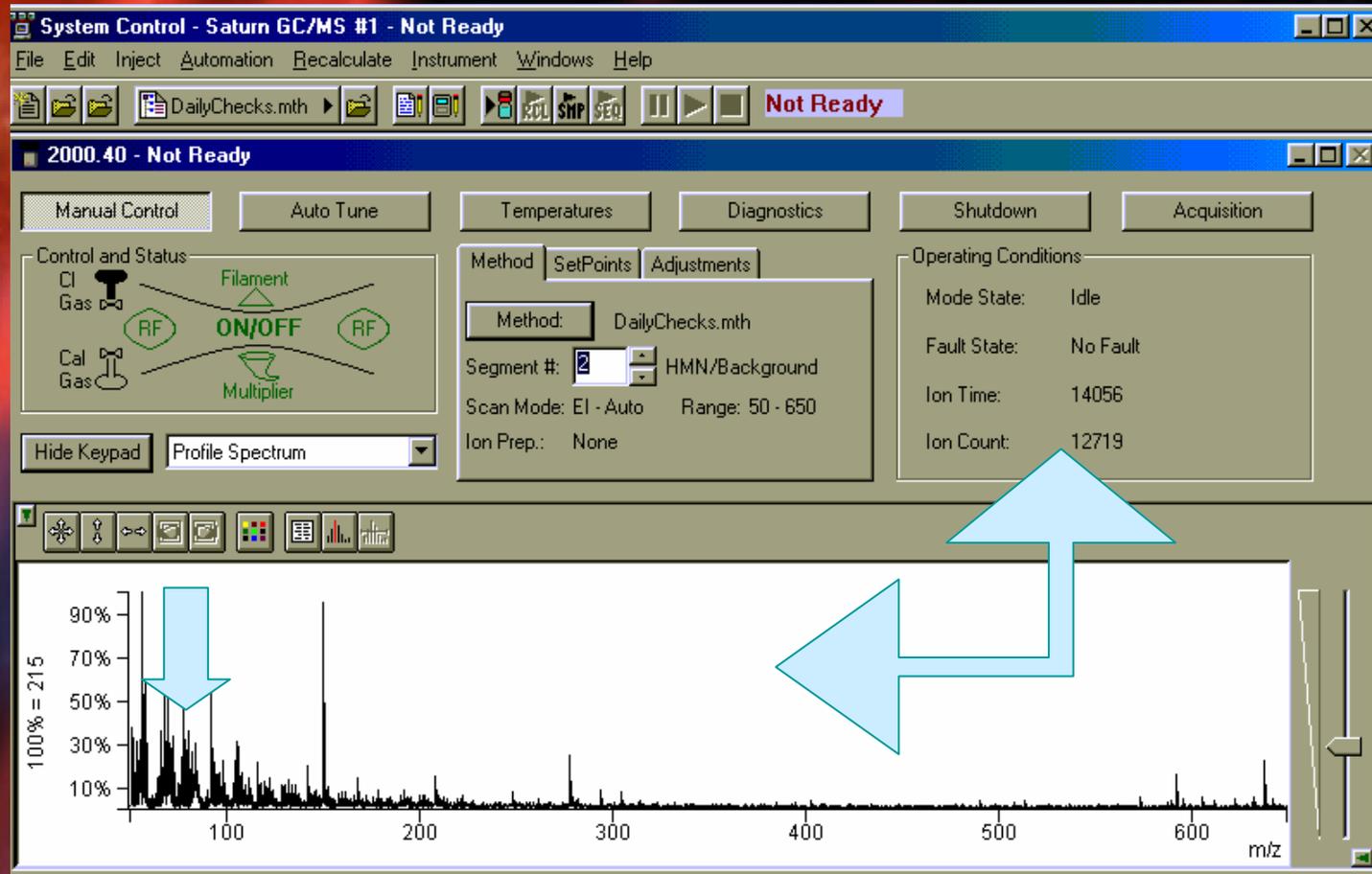
Heating System		
	Temperature	Thermocouple
Trap:	229 °C	OK
Manifold:	80 °C	OK
Transferline:	296 °C	OK

Ion Gauge System		
Vacuum Status:	OK	
Filament #1:	OK	#2: OK
Reading:	14.3 uTorr (Valid)	

# Manual Air/Water 점검

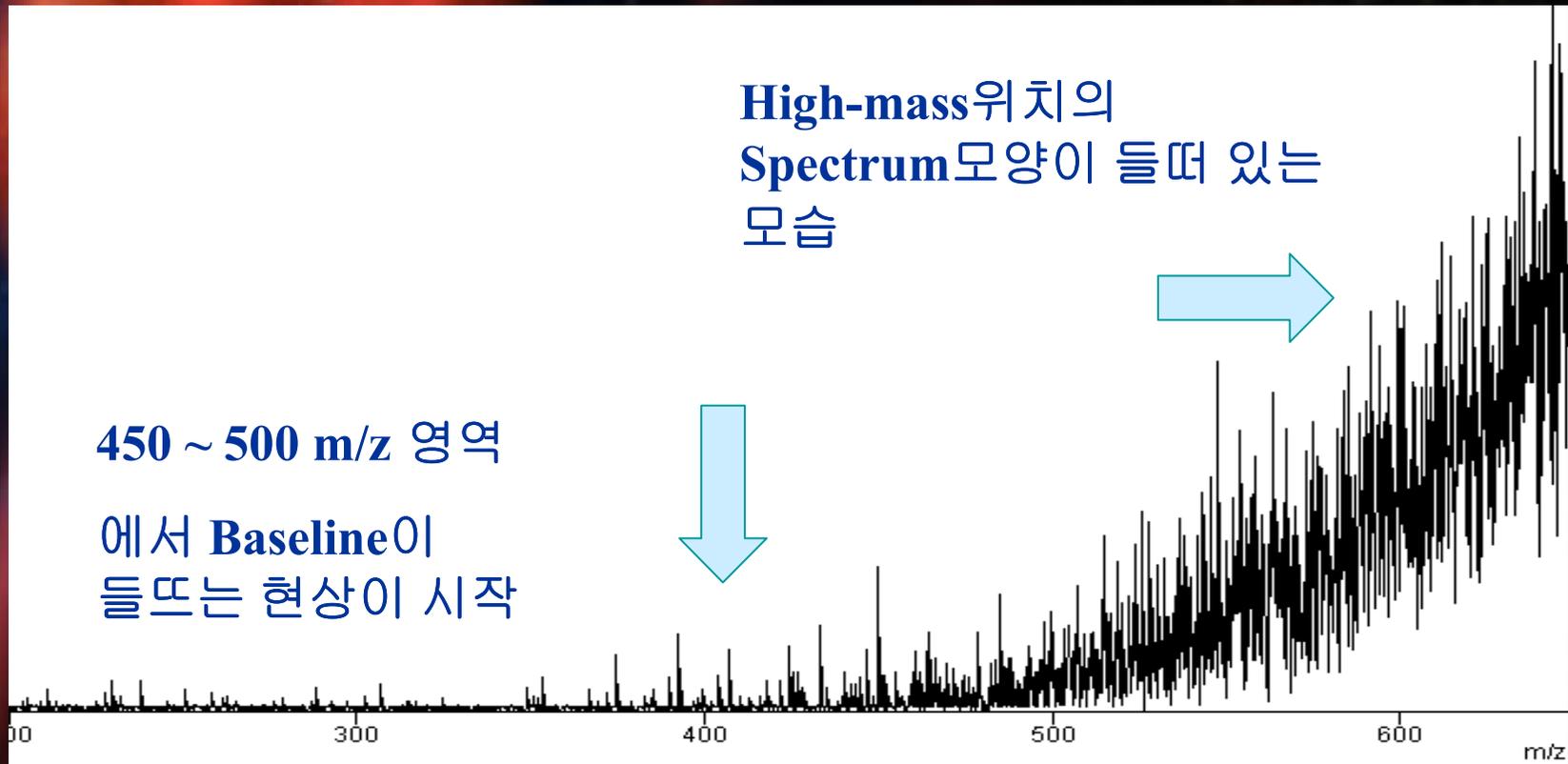


# Hydrocarbon Background 오염의 예



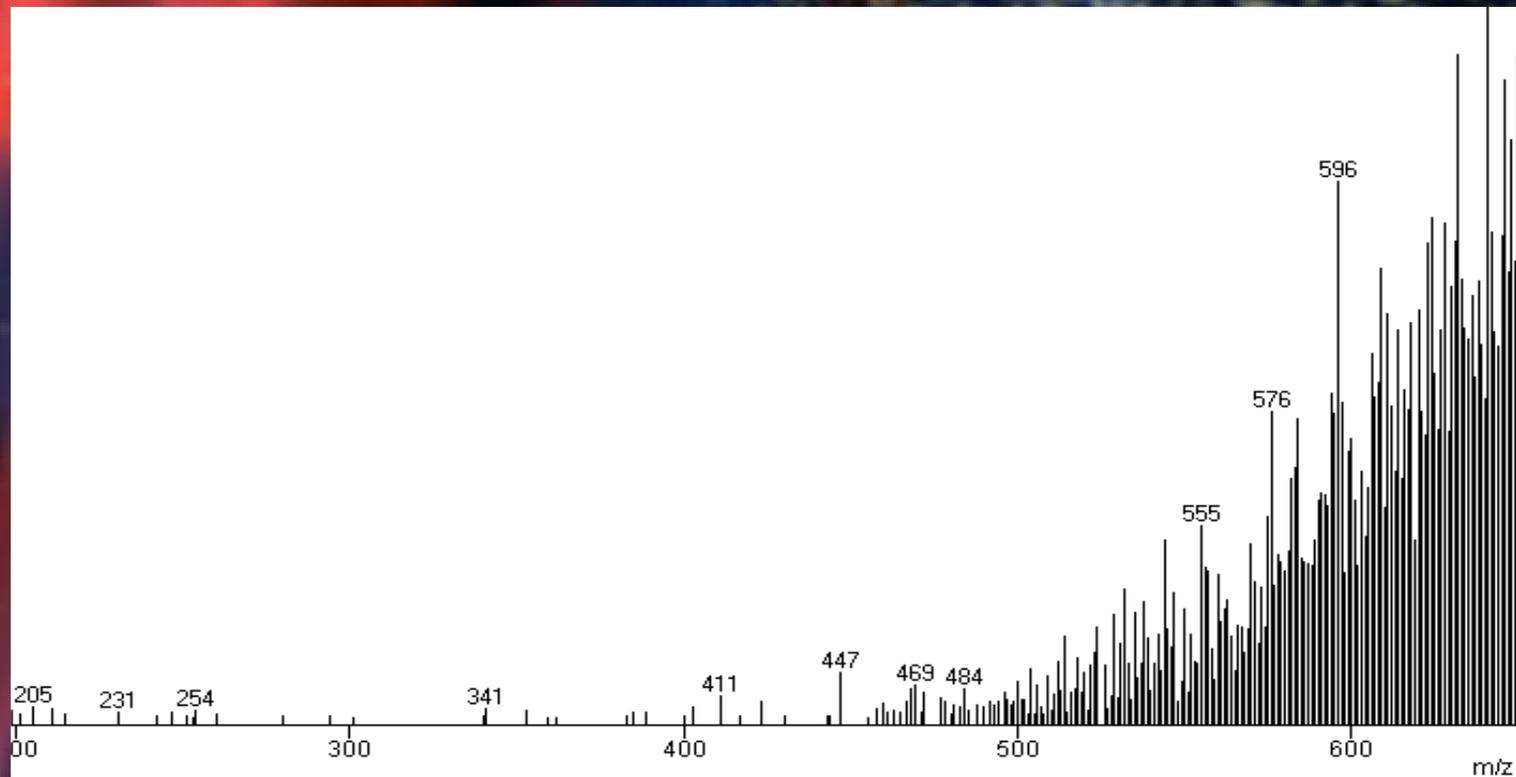
This requires bakeout of the Ion Trap

# High Mass Noise 오염의 예



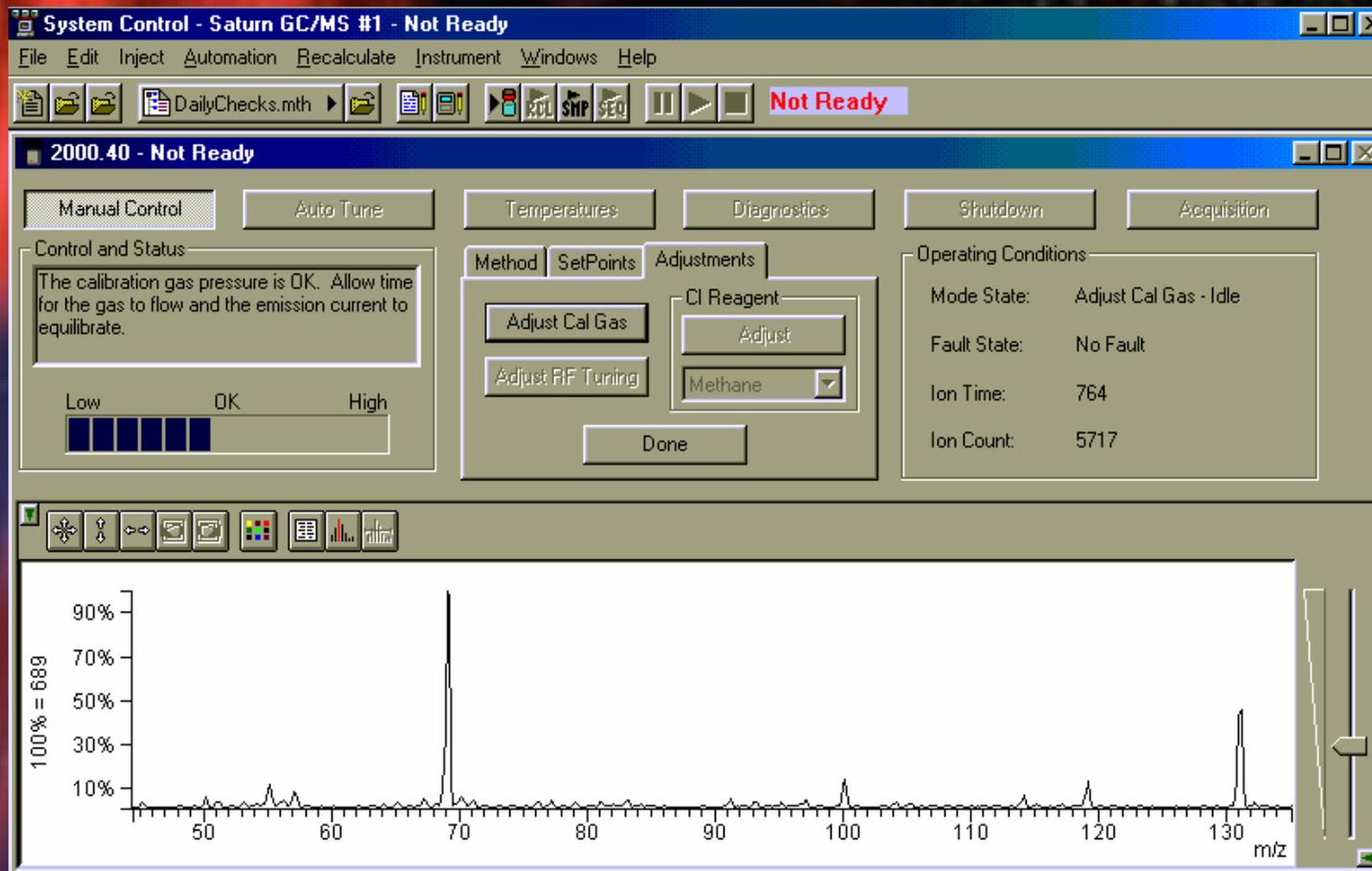
# Ion Trap의 심한 오염 상태의 예

- Ion trap electrodes 나 Quartz spacers의 고농도의 오염 상태.(위의 경우는 주로 컬럼 조각 또는 너트 금속 조각에 의한 오염일 경우가 많다.)



# Cal Gas Adjustment

- Auto Tune 실행하기 전에 Cal Gas Adjustment를 조절



# Auto Tune 실행

System Control - Saturn GC/MS #1 - Not Ready

File Edit Inject Automation Recalculate Instrument Windows Help

DailyChecks.mth

Not Ready

2000.40 - Not Ready

Manual Control Auto Tune Temperatures Diagnostics Shutdown Acquisition

Control and Status

State: Idle

Function:

Start Auto Tune

Reset

Continue

Hide Keypad Spectrum Window Only

Method SetPoints

Air / Water Check

Electron Multiplier Tune

FC-43 Mass Calibration

Trap Function Calibration

Single Step

Operating Conditions

100% = 1

0.0

0 100 200 300 400 500 600 m/z

Mass: 380  
Intensity: 0

# Auto Tune - Air/Water 점검

2000.40 - Not Ready

Manual Control   Auto Tune   Temperatures   Diagnostics   Shutdown   Acquisition

Control and Status

State: Idle   Start Auto Tune

Function:   Reset

Continue

Hide Keypad   Spectrum and Event Messag

Method   SetPoints

Air / Water Check

Electron Multiplier Tune

FC-43 Mass Calibration

Trap Function Calibration

Single Step

Operating Conditions

09:20:07 Auto Tune: Started  
09:20:08 Air/Water Check: Started  
09:20:50 Air Check: Acceptable Level Found (28 Width: 0.6 m/z)  
09:20:51 Water Check: Acceptable Level Found (19/18 Ratio: 12.9 %)  
09:20:52 Air/Water Check: Completed - No Problems Found  
09:20:53 Auto Tune: Completed

# Auto Tune - Electron Multiplier Test

**System Control - Saturn GC/MS #1 - Not Ready**

File Edit Inject Automation Recalculate Instrument Windows Help

DailyChecks.mth Not Ready

**2000.40 - Not Ready**

Manual Control **Auto Tune** Temperatures Diagnostics Shutdown Acquisition

Control and Status

State: Start Auto Tune  
Idle: Reset  
Function: Continue

Method SetPoints

Air / Water Check  
 Electron Multiplier Tune  
 FC-43 Mass Calibration  
 Trap Function Calibration  
 Single Step

Operating Conditions

Hide Keypad Spectrum and Event Message

100% = 617

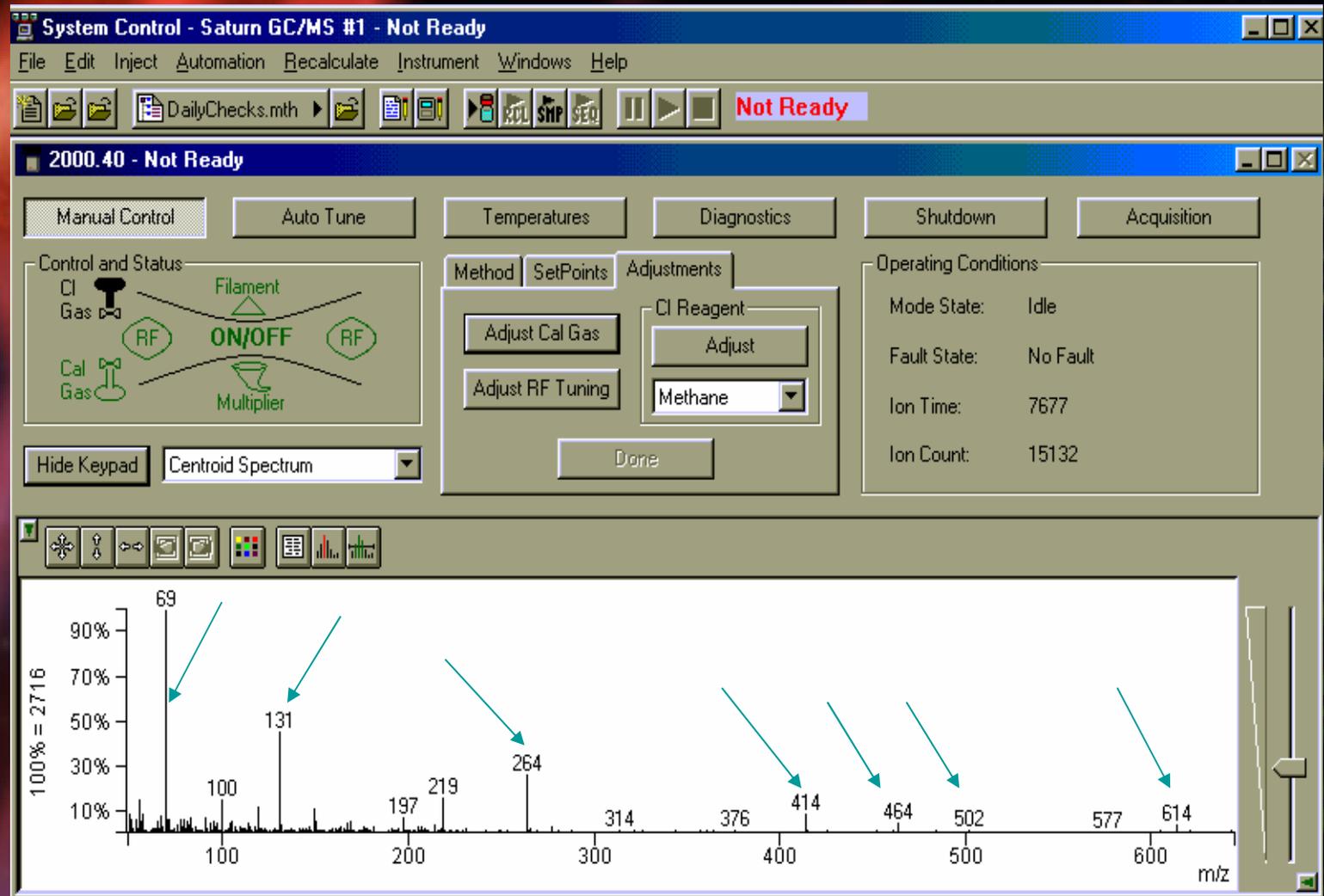
90%  
50%  
10%

Mass: 353  
Intensity: 0

120 125 130 135 m/z

09:24:40 Electron Multiplier: Pre-Adjustment Successful (EM Voltage: 1400)  
09:33:46 Electron Multiplier: Low Voltage End Found (EM Voltage: 1400)  
09:36:40 Electron Multiplier: High Voltage Start Found (EM Voltage: 1600)  
09:36:48 Electron Multiplier: Target Maximized Adjusting Space Charge. Check Cal Gas.  
09:36:49 Electron Multiplier: 10<sup>5</sup> Gain setting is OK (EM Voltage: 1500)  
09:36:50 Electron Multiplier: Final Gain setting is Incomplete (EM Voltage: 1500)  
09:36:51 Electron Multiplier: Completed

# Auto Tune - Mass Calibration



# 결론

- 최적 조건의 GC와 정확한 Tuning 실행된 MS는 좋은 결과의 Chromatography와 Mass Spectrum을 얻을 수 있다.

