

석유제품의 식별제(Unimark 1494DB) 분석을 위한 HPLC 적용가능성 분석 연구

황인하* · 연주민 · 도진우 · 박태성 · 강형규 · 하중환 · 나병기†

한국석유관리원 석유기술연구소, 충북대학교 화학공학과†
(2017년 11월 10일 접수: 2017년 11월 29일 수정: 2017년 12월 7일 채택)

Study on the Applicability Analysis of HPLC for Fuel Marker (Unimark 1494DB) in Petroleum Products

In-ha Hwang · Ju-min Youn · Jin-woo Doe · Tae-seong Park
Hyung-kyu Kang · Jong-han Ha · Byung-gi Na†

*Research Institute of Petroleum Technology, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority
Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University
(Received November 10, 2017; Revised November 29, 2017; Accepted December 7, 2017)*

요약 : 석유제품 내의 식별제를 정성·정량분석하기 위해 HPLC의 적용가능성을 연구하였다. 등유와 자동차용 경유에 함유된 식별제의 정성분석을 위해 HPLC에서 최적의 분석조건(이동상 용매의 비율, 유속 등)을 선정하고, 이를 바탕으로 식별제의 정량분석을 위한 검량곡선을 작성하였다. 특히, 일정 농도 범위에서 등유는 4.75분에서, 그리고 자동차용 경유는 4.17분의 머무름시간(retention time)을 나타내었고, 등유와 자동차용 경유의 검량곡선 상관계수(R^2)가 0.999 이상을 나타내어 정량분석에 적용 가능할 것으로 나타났다. 현행 식별제의 분석방법인 UV/Vis 분광광도계를 이용한 분석결과와 비교분석을 실시하였고, 등유의 경우 약 7%의 낮은 편차를 보였으며, 자동차용 경유의 경우 약 20%의 다소 큰 편차를 확인하였다.

주제어 : 식별제, 발색제, 등유, 자동차용 경유, 고성능액체크로마토그래피

Abstract : For analyzing the qualitative and quantitative analysis of fuel marker in petroleum products, the applicability of HPLC was studied. For the qualitative analysis of fuel marker in kerosene and automotive diesel, optimal analytical conditions(ratio of mobile phase solvent, flow rate, etc) in HPLC were selected and calibration curve for quantitative analysis of fuel marker was prepared based on the result of qualitative analysis. In particular, the correlation coefficient of calibration curve in kerosene and automotive diesel was shown to be 0.999 in a certain concentration range and it could be applied to the quantitative analysis. The results of analysis using the UV/Vis spectrometer, which is the current analysis method of fuel marker, were compared with the analysis results using the

†Corresponding author
(E-mail: nabk@chungbuk.ac.kr)

HPLC. The kerosene showed a low deviation of about 7 % and the automotive diesel showed a somewhat large deviation of about 20 %.

Keywords : HPLC, UV/Vis spectrometer, Unimark 1494DB, Unimark 1494DB developer C-5, Kerosene, Automotive diesel

1. 서론

석유화학산업에서 사용되는 식별제는 가시적 식별제(visible marker), 잠재적 식별제(convert marker) 그리고 화학적 식별제(chemical marker)로 분류된다.[1-2] 가시적 식별제는 색소형태의 식별제로, 가격면에서는 저렴하지만 탈색에 의해 쉽게 제거 가능하다는 단점이 있다. 잠재적 식별제는 특정기기(분광광도계 등)를 이용하여 분석이 가능한 식별제로, 동위원소를 부착해 β 또는 γ -ray를 스크린하는 동위원소 식별제[3], bio-technology를 이용한 식별제 등이 있으나 대부분 고가분석장비의 필요 및 방사선을 취급해야 하는 위해성과 같은 단점을 지니고 있다.[4] 화학적 식별제는 식별제와 화학반응을 통해 형성된 물질이 내는 특정파장의 흡광도를 UV/Vis 분광광도계를 이용하여 분석하는 식별제이다.[5] 일반적으로 산·염기 반응에 의해 식별제와 발색시약간의 반응이 일어나며, 염기성 조건에서 추출할 수 있는 식별제(base extractable petroleum marker)로는 phenyl azophenols, coumarin 등이 알려져 있고, 산성 조건에서 추출할 수 있는 식별제(acid extractable petroleum marker)로는 phenylazo-aminonaphthalene, phenylazo-phenyl ethanolamine과 같은 물질들이 알려져 있다.[6-8] 이러한 식별제는 액체연료제품의 유종과 과세, 비과세제품의 구분 및 불법혼입과 제조를 막기 위해 사용되고 있으며, 연료의 성분에 의해 화학적 반응이 이루어지지 않는 안정한 구조를 가지고 연료의 물성을 변화시키지 않게 하기 위해 보통 낮은 농도(10 ~ 200 mg/L)로 석유제품에 희석하여 사용된다.[9-10]

국내에서는 1998년 Mortace MP와 1999년 Spectrace MD 610 제품이 식별제로 도입된 바가 있으나, 석유제품의 고유색상(착색제) 변화와 같은 문제점이 야기되어 현재는 화학적 식별제인 Unimark 1494DB가 국내 법정식별제로서 사용되어지고 있다.[11] Unimark 1494DB는 국내 4개

정유사로 판매되어 등유 및 부생연료유(1,2호)의 식별제로 사용되고 있으며, 석유 및 석유대체연료 사업법에서는 10 mg/L 이상의 농도로 석유제품에 첨가하도록 규정되어 있다.[11] 실제 소비자에게 유통되고 있는 등유 및 부생연료유 내의 식별제 농도는 일반적으로 12 ~ 14 mg/L의 농도를 나타낸다.[1]

시료의 분석과정은 시료 채취, 시료 전처리, 분리, 정성·정량분석, 통계적 평가 및 검토로 구분될 수 있으며[13], 1991년 Majors의 조사보고서에 따르면, 전체분석과정 중 시료 처리과정이 총 분석시간의 61 % 정도가 소요된다고 알려져 있다.[14] 또한, 시료의 전처리단계에는 추출, 분리에 의한 정제 및 농축과정이 있으며, 추출방법에는 용매추출법(liquid-liquid extraction, LLE)과 고체상 추출법(solid phase extraction, SPE)으로 나뉜다.[15-16]

현재의 Unimark 1494DB의 분석방법은 발색제인 Unimark 1494DB Developer C-5를 일정비율로 시료에 첨가하여 화학반응을 시켜 보라색(580 nm)으로 발색시킨 후, 이를 UV/Vis 분광광도계에서 분석하여 식별제의 정성·정량분석을 하였다.[12] 하지만, Unimark 1494DB Developer C-5는 사용 시 특유의 악취가 발생하며, 식별제를 발색시키기 위해 분석자가 시료를 수동으로 혼합(mixing)시키고 화학반응을 위해 일정시간을 확인해야하는 번거로움 등이 있다.

따라서, 본 연구는 발색제를 이동상 용매에 용해시킨 후 HPLC를 이용하여 등유와 자동차용 경유에 함유된 식별제의 정성 및 정량분석에 적용가능한지를 조사 및 분석하였다.

2. 실험

2.1. 실험대상

본 연구에서 사용된 식별제는 United Color Manufacturing Inc.의 Unimark 1494DB이며, 시

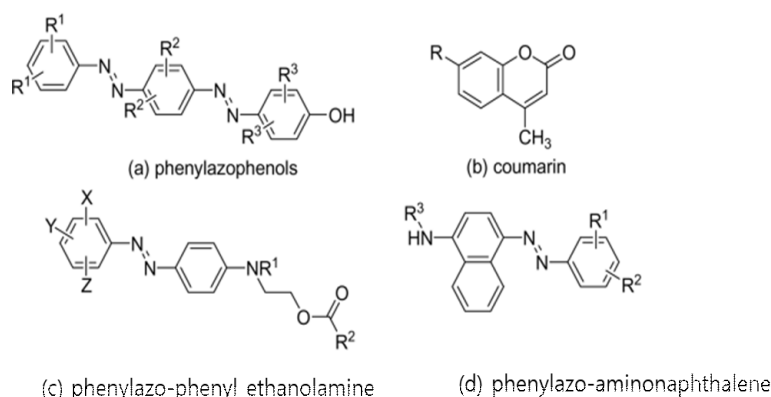


Fig. 1. Examples of chemical marker[1].

Table 1. Analytical conditions of HPLC

Part	Conditions
Column	Waters 3 μ m Silica 4.6 \times 150 mm
Flow rate (ml/min)	0.7 (for Kerosene) / 0.8 (for Diesel)
Solvent ratio (vol%)	Isopropyl alcohol : n-Heptane : Developer = 70 : 10 : 20
Detector	UV/Visible
Injection volume (μ l)	50
Oven temperature ($^{\circ}$ C)	70
Analysis time (min)	7 (for Kerosene) / 6 (for Diesel)

료 내의 식별제와 반응을 위한 발색제로 Unimark 1494DB Developer C-5를 각각 사용하였다. 실험에 사용된 등유(kerosene)는 국내 4개 정유사에서 생산된 식별제가 첨가되지 않은 제품을 이용하였다. 또한 자동차용 경유(automotive diesel) 검정곡선의 표준용액은 국내 5개 정유사의 자동차용 경유를 공급받았으며, 부생연료유 1, 2호(by-product fuel oil 1, 2)는 국내 석유화학회사에서 생산된 제품으로, 실험에 사용된 모든 시료는 실험 시 국내 식별제 품질기준인 10 mg/L의 농도로 첨가하여 조제하였다. 석유제품의 식별제 분석을 위한 HPLC 분석 시 사용된 용매는 대정화금에서 판매하는 HPLC급 2-프로판올(isopropyl alcohol, 99.9%)과 헵탄(n-heptane, 99.0%)을 사용하였다.

2.2. 실험방법

분석을 위해 사용된 HPLC는 영린기기 YL9100을 사용하였으며, 컬럼은 Waters 3 μ m

Silica 4.6 \times 150 mm를 사용하였다. 검출기는 UV/Visible Detector를 사용하였으며, 이동상 비율은 식별제의 최적 감도 확인을 위해 여러 가지 비율로 분석한 후, 이소프로필알콜 70 %, 헵탄 10 %, 발색제 20 %의 비율을 선정하였다. Table 1은 HPLC를 이용한 식별제 분석조건을 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분석과정의 최적화

식별제를 분석하기 위한 발색제를 이동상 용매에 용해시켜 사용할 경우, 발색제 입자에 의한 분석기기의 영향을 방지하기 위하여 발색제가 용해된 이동상 용매를 멤브레인 필터(0.45 μ m)를 이용하여 여과하였고, HPLC기기의 컬럼 전단에 가드 카트리지(Waters 80Å, 5 μ m, 4.6 mm \times 10 mm)를 장착하였다. Fig. 1.은 사용한 여과장치와

가드 카트리지와 필터를 나타내었다.

멤브레인 필터를 여과 후 발색제의 반응성 이상 유무를 확인하기 위하여, 시약급 등유(kerosene)에 식별제 5 mg/L의 농도를 가지는 표준시료를 조제하여 최대흡수파장인 580 nm에서 UV/Vis 분광광도계로 분석하였다. Fig. 1과 Table 2에서 보는 바와 같이 발색제를 함유한 이동상 용매를 멤브레인 필터로 여과시켜도 식별제의 반응에는 영향이 없었다.

HPLC를 이용한 식별제 분석을 위해서 정확한 머무름 시간(retention time) 및 식별제 피크 이외의 다른 특이피크의 존재 유무를 확인할 필요가 있으며, 국내 4개 정유사에서 생산된 등유 및 자동차용 경유에 일정농도(등유 : 10 mg/L, 자동차용 경유 : 3 mg/L)로 시료를 조제하여 분석을 실시하였다. 등유의 경우, 약 4.75분에서, 자동차용 경유는 약 4.17분에서 식별제 피크(peak)가 검출되었다.(Fig. 2.)

주된 분석용매인 IPA(isopropyl alcohol)의 특성상 HPLC 컬럼에 높은 압력이 형성되며, 시료와 발색제의 충분한 반응시간, 펌프압력의 최적화 및 적절한 분석소요시간 설정을 위해 등유와 자동차용 경유 시료에 대해 이동상의 유속변화에 따른 반응성 비교 실험을 실시하였다. Fig. 2와 Fig. 3은 등유와 자동차용 경유에 각각 식별제 10 mg/L를 첨가 후 이동상의 유속변화에 따른 반응성 실험을 실시한 결과로, 첫 번째 피크와 식별제 피크가 확연히 구분이 되고 식별제 피크의 감도가 가장 좋고, 분석소요시간의 효율성을 고려하여 비교적 짧은 분석시간을 가지는 유속을 선정하였으며, 등유는 이동상 유속이 0.7, 자동차용 경유는 0.8 ml/min에서 가장 높은 감도를 나타내었다.

Table 2. Result of marker concentration before/after the use of membrane filter

No. of Sample	Concentration (mg/L)	
	Before	After
sample 1	4.8	4.8
sample 2	4.8	4.8
sample 3	4.8	4.8
Aver.(mg/L)	4.8	4.8

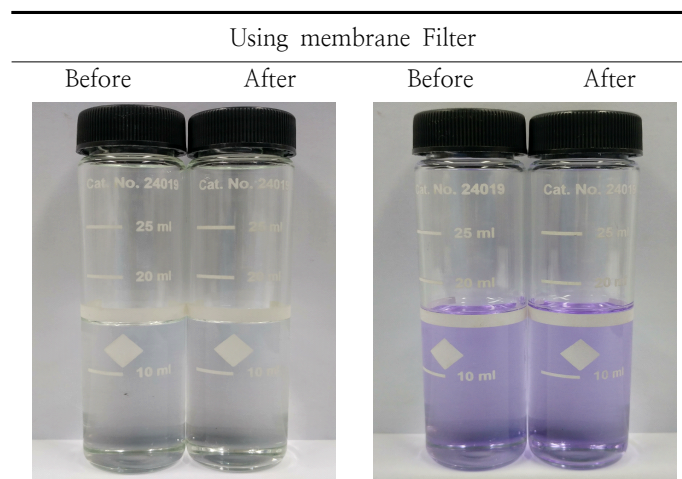


Fig. 2. Comparison with before/after the use of membrane filter in 5 mg/L of marker standard solution.

Table 3. Analysis for Unimark 1494DB in kerosene and automotive diesel

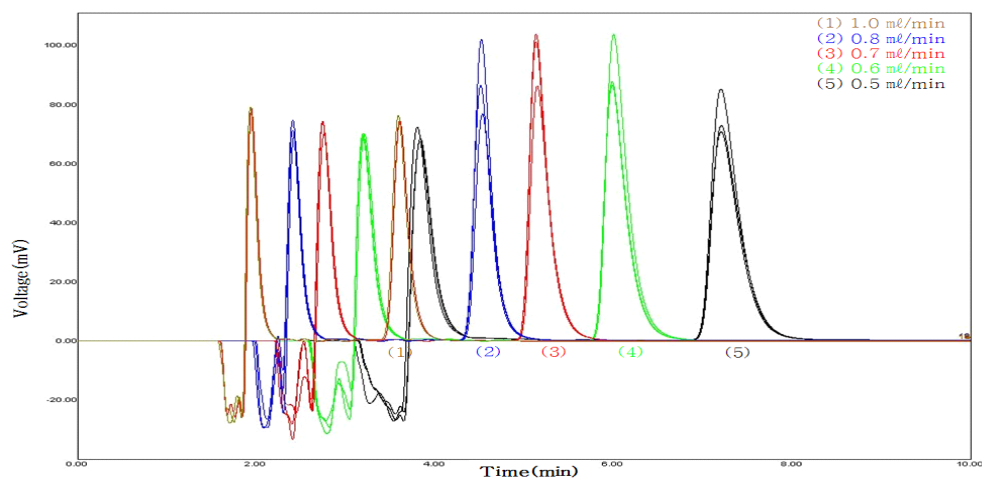
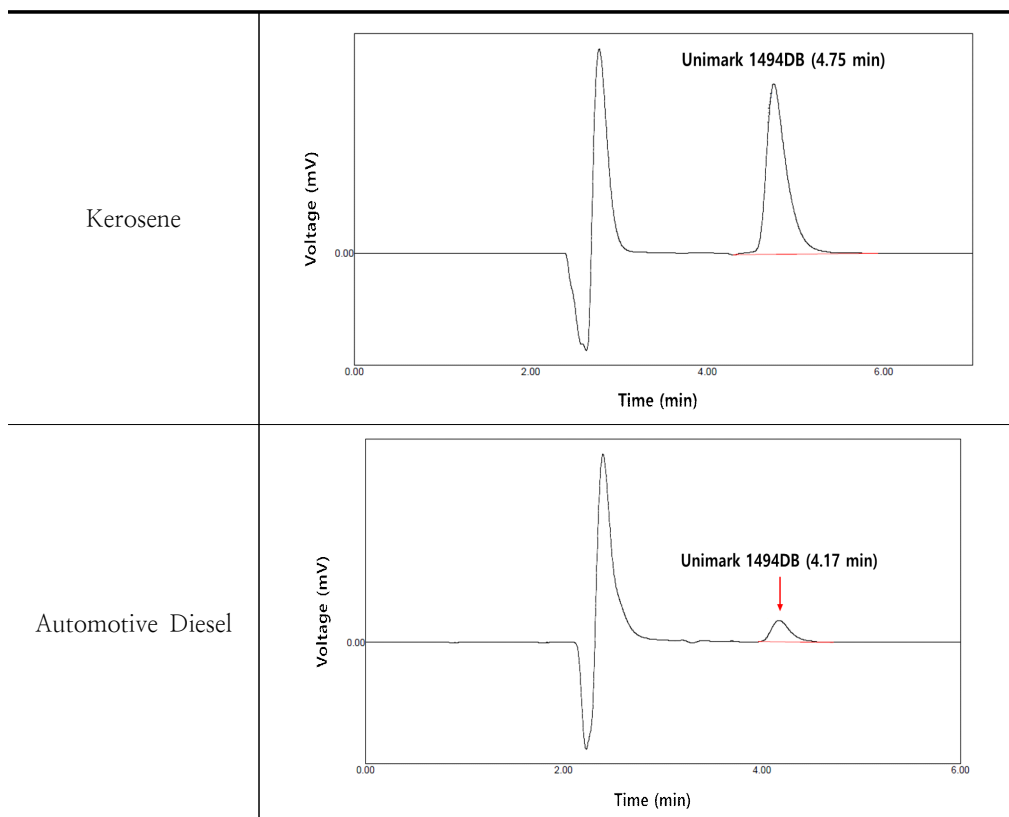


Fig. 3. Comparison with the response of Unimark 1494DB(10 mg/L) in kerosene according to the flow rate.

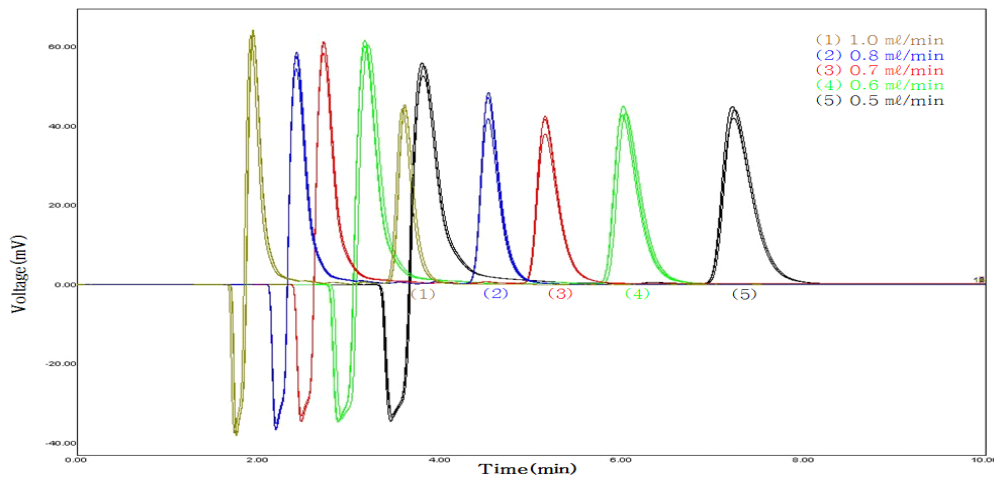


Fig. 4. Comparison with the response of Unimark 1494DB(10 mg/L) in automotive diesel according to the flow rate.

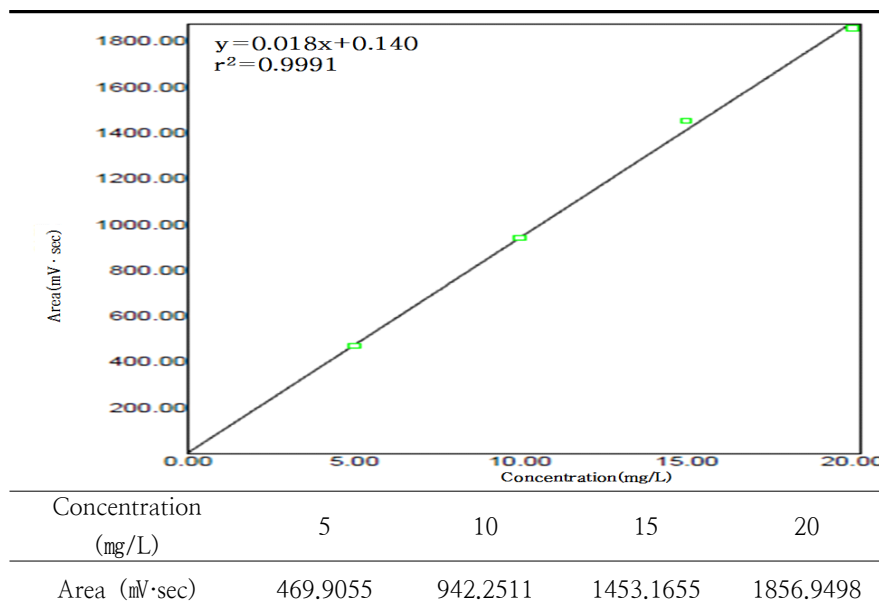


Fig. 5. Calibration of kerosene with Unimark 1494DB.

3.2. 등유 및 자동차용 경유의 검량곡선 작성

식별제 정량분석을 위하여 식별제 무첨가 등유에 5, 10, 15, 20 mg/L의 농도로 식별제를 첨가하여 표준용액을 만들었다. 자동차용 경유는 1, 3, 5, 10 mg/L의 농도로 식별제를 첨가하여 표준용액을 만든 뒤 검량곡선을 작성하였다.

Fig. 5.는 HPLC를 이용하여 등유에 대한 표준

용액의 농도별 분석 결과이며, 이를 바탕으로 작성한 검량곡선이다. Fig. 6.는 자동차용 경유에 대한 농도별 분석 결과이며, 이를 이용해 작성한 검량곡선이다. 검량곡선은 원점을 지나는 최소자승 선형회귀분석법을 사용하였으며, 등유와 자동차용 경유 모두 상관계수(R²)가 0.999이상으로 나타나 실제 시료의 정량분석에도 적용이 가능할

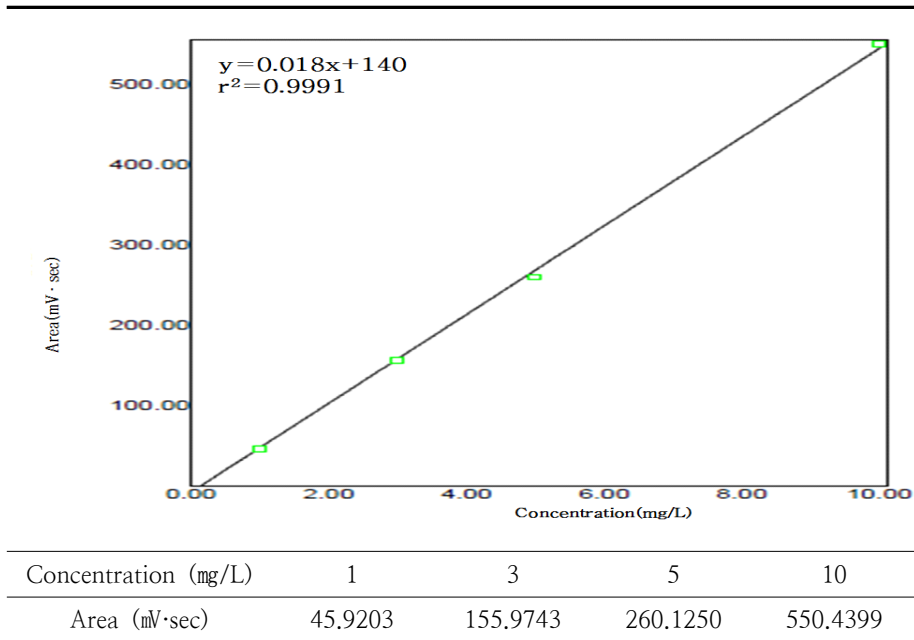


Fig. 6. Calibration of automotive diesel containing Unimark 1494DB.

Table 4. Comparison with the analysis result using HPLC and the analysis result using UV/VIS spectrometer in kerosene

Company	Concentration (mg/L)		Deviation
	HPLC	UV/Vis	
A	14.33	12.01	2.32
B	15.13	16.10	0.97
C	13.33	14.23	0.90
D	11.45	12.10	0.65

것으로 판단된다.

3.3. 등유의 식별제 정량 분석

HPLC를 이용하여 등유의 식별제 검량선을 작성한 후, 실제 정유사에서 생산된 정상등유의 식별제 함량을 분석하고, UV/Vis 분광광도계를 이용한 분석결과와 비교하였다(Table 4). 정유사별로 0.65 ~ 2.32 mg/L의 차이를 나타내었고, UV/Vis 분광광도계의 식별제 함량을 기준으로 A를 제외하고 7 % 이내의 편차를 보였다. 이는 발색제와의 충분한 반응시간 주고, 식별제를 검출하기 위한 검출기(UV/VIS detector)가 동일한 경

우 HPLC를 이용한 식별제의 분석도 적용가능할 것으로 보인다.

3.4. 등유와 자동차용 경유가 혼합된 조제시료의 식별제 함량 분석

등유와 자동차용 경유가 혼합된 시료를 조제하여 HPLC를 이용하여 식별제 함량을 분석하고 UV/Vis 분광광도계를 이용한 분석결과와 비교를 실시하였다. 조제시료는 식별제가 첨가된 정상등유를 정상제품의 자동차용 경유에 3, 5, 10, 20 부피%로 혼합하였다(Table 5). 자동차용 경유의 식별제 함량을 HPLC와 UV/Vis 분광광도계를

Table 5. Comparison with the analysis result using HPLC and the analysis result using UV/VIS spectrometer in automotive diesel

Kerosene volume added in automotive diesel (Vol %)	Concentration (mg/L)		Deviation
	HPLC	UV/Vis	
3	0.27	0.23	0.04
5	0.42	0.32	0.10
10	0.98	1.10	0.12
20	2.39	2.64	0.25

이용하여 비교분석 결과, 0.04 ~ 0.25 mg/L의 차이를 나타내고 UV/Vis 분광광도계의 식별제 함량 기준으로 등유보다 다소 큰, 약 20 %의 편차를 나타내었다.

4. 결론

본 연구는 현행 식별제인 Unimark 1494DB의 분석을 위해 HPLC의 적용가능성을 검토하기 위해, 최적의 분석조건 및 감도 설정, 실제 등유 및 자동차용 경유에 대한 검량선 작성을 통한 정량 분석 가능 여부 확인 등을 통하여 실제 석유제품 내의 식별제를 분석하기 위한 방법으로써의 적용 가능성 여부를 확인하였다.

1. 현행 식별제는 등유에서 최대흡수파장인 580 nm에서, 그리고 4.75분에서 검출되었으며, 자동차용 경유는 4.17분에서 검출되었으며, 등유는 0.7, 자동차용 경유는 0.8 ml/min에서 최대 감도를 나타내었다.
2. 식별제를 일정농도로 등유 및 자동차용 경유에 희석하여 표준용액을 만들고 검량선을 작성하였으며, 두 유종 모두 상관계수가 0.999이상으로 나타나 식별제의 정량분석에 적용가능할 것으로 보인다.
3. 표준용액을 이용한 검량선을 작성 후 실제 정상등유를 분석하고 UV/Vis 분광광도계로 분석한 결과와의 비교에서 대체적으로 비슷한 결과를 보였으며, 한곳을 제외하고 7 % 이하의 낮은 편차를 나타냈다.
4. 등유가 혼합된 자동차용 경유의 식별제 정

량 분석에서도 UV/Vis 분광광도계를 이용한 분석결과와 비슷한 결과를 보였으나, 등유와는 달리 다소 큰 편차(약 20 %)를 나타내었다.

본 연구는 HPLC를 이용한 현행 식별제의 분석가능성을 검토하였으며, 추가적으로 반복성 및 재현성 분석과 HPLC 기기에 미치는 영향 등을 종합분석할 필요성이 있는 것으로 보인다.

References

1. Y. K. Lim, D. K. Kim, E. S. Yim and S. C. Shin, "Determination of Unimark 1494DB in Petroleum using HPLC", Korean Chem. Eng. Res, Vol.47, No.5, pp. 593-598, (2009)
2. R. B. Orelup, "Colored Petroleum Marker", United state patent, patent number 4,735,631.
3. Z. Fingas, M. Wang and D. S. Page, "Oil Spill Identification", J. Chromatogr. A, Vol.843, pp. 369-411, (1999)
4. M. G. Strachan, R. Alexander and R. I. Kagi, "A Comparison of Selected biological Marker Compounds in Some Natural and Synthetic Liquid Fuels", Fuel, Vol.68, No.5, pp 641-647, (1989)
5. M. Soler, J. O. Grimalt, J. Albaiges, J. Mendez and M. Marino, "Distribution of Aliphatic, Aromatic and Chlorinated Hydrocarbons in Mussels from the Spanish Atlantic Coast(Galicia). An Assessment of

- Pollution Parameters”, *Chemosphere*, Vol.19, No.10, pp 1489-1498, (1989)
6. M. R. Friswell, Sr. A. Zimin and P. A. Caputo, “Silent Fluorescent Petroleum Marker”, United State Patent, Patent number 5,980,593.
 7. M. R. Friswell, M. J. Hallisy and M. P. Hinton, “Acid Extractable Petroleum Fuel Marker”, United State Patent, Patent number 5,490,872.
 8. A. Sr. Zimin, “Stabilized Aqueous Diazo Solution”, United State Patent, Patent number 6,080,213.
 9. J. Y. Lee, and C. J. Kim, “Absorbance Elevation of Orimax Blue 2N, Orimax Green 151, Quinizarin, Topasol(P-250) and Lubricant(P-8) on the Spectrophotometric Analysis of Unimark 1494DB”, *Yakhak Hoeji*, Vol.50, No.5, pp. 313-321, (2006)
 10. R. Timkovich, “Analysis Regulatory Dye in Diesel Petroleum”, *Dye and Pigments*, Vol.46, pp. 69-79, (2000)
 11. Petroleum and Alternative Fuel Business Act, Ministry of Trade, Industry and energy. 14774, (2017).
 12. KPETRO internal test method(KPETRO-STM-9), Korea Petroleum Quality & Distribution Authority, (2009).
 13. C. Y. In, T. J. Kim, S. W. Myung, “Analysis of Caffeine in Aqueous Sample by Hollow Fiber-liquid Microextraction (HFLPME)”, *Anal. Sci. & Tech.*, Vol.21, No.2, pp. 84-91, (2008).
 14. R. E., Majors, “An Overview of Sample Preparation,” *LC-GC Int.* Vol.9, No.1, pp. 16-20, (1991).
 15. D. Wang, S. P. Hong, K. H. Row, “Solid Extraction of Caffeine and Theophylline from Green Tea by Molecular Imprinted Polymers,” *Korean J. Chem. Eng.*, Vol.21, No.4, pp. 853-857, (2004).
 16. J. C. Cheong, J. Y. Kim, M. K. In, W. J. Cheong, “Simultaneous Determination of Amphetamine-like Drugs in Human Urine by SPE and GC/MS,” *Anal. Sci. & Tech.*, Vol.21, No.1, pp. 41-47, (2008).