

# HPLC를 이용한 석유제품 내의 가시적 식별제 분석

임영관<sup>†</sup> · 김동길 · 임의순 · 신성철

한국석유관리원 연구센터  
(2010년 1월 29일 접수, 2010년 3월 5일 채택)

## Determination of Visible Marker in Petroleum Using HPLC

Young-Kwan Lim<sup>†</sup>, Dong-Kil Kim, Eui Soon Yim, and Seong-Cheol Shin

Research Center, Korea Institute of Petroleum Management, Chungbuk 363-883, Korea  
(Received January 29, 2010; Accepted March 5, 2010)

석유제품의 분별 및 유종의 불법혼입방지를 위해 현재 석유제품 내에 일정한 색을 띠는 가시적 식별제(착색제)를 혼입, 유통시키고 있다. 하지만 타유종이 미량 혼입되었을 경우, 육안으로 이를 판별하기 힘들다. 본 연구는 국내에서 사용되고 있는 가시적 식별제를 UV/Vis spectrophotometer를 이용하여, 이들을 분석할 수 있는 두 파장(370 nm, 645 nm)을 찾아내었다. 이렇게 분석된 파장에서 HPLC를 이용해 국내 석유제품 내의 가시적 식별제를 분리, 분석하였다. 또한 정상 석유제품에 타유종을 혼합한 뒤, 가시적 식별제를 분석함으로써 석유제품의 불법 혼합판별을 할 수 있는 분석방법을 찾아내었다.

Petroleum visible markers (dye) have been used to distinguish different fuel classes and to prevent illegal mixing. It is difficult to recognize the real color of visible marker when the small amount of petroleum product was mixed in another fuel oil. In this study, we determined the two wavelengths (370 nm, 645 nm) which detect all Korean petroleum visible marker using UV/Vis spectrophotometer. Then we analyzed the visible marker using high performance liquid chromatography (HPLC) in two wavelength detectors. Also, we optimized the analytic method for petroleum visible marker in illegal mixed fuel oil.

**Keywords:** visible marker, petroleum, dye, HPLC, UV/Vis spectrophotometer

### 1. 서 론

전 세계적으로 액상연료제품의 유종, 과세·비과세제품의 구분, 그리고 불법혼입과 제조를 막기 위해 식별제(marker)와 가시적 식별제(착색제, dye)를 연료 내에 혼합하여 사용하고 있다[1,2]. 이러한 식별제는 연료의 물성을 변화시키지 않게 하기 위해 보통 낮은 농도(10~200 mg/L)로 석유제품에 희석되어 사용되어지고 있으며, 연료 자체 성분에 의해 화학적 반응이 이루어지지 않는 안정한 구조를 지니고 있다. 각 국가마다 다양한 연료용 식별제가 사용되어지고 있으며, 이들 식별제는 연료의 보관 및 저장을 고려해 장기저장 안정성이 우수하여야 하며, 간단한 실험실 내의 시험방법으로 분석이 가능하여야 한다[3,4].

석유화학산업에서 사용되어지고 있는 식별제는 크게 가시적 식별제(visible marker), 잠재적 식별제(convert marker), 그리고 화학적 식별제(chemical marker)로 나뉜다[5]. 이중 가시적 식별제는 염료형태로 가격이 저렴하고, 특별한 분석장비 없이 육안식별이 용이하기 위해 가장 널리 사용되어지고 있는 식별제이다[6].

Figure 1은 많은 국가에서 대표적으로 사용되고 있는 석유제품용 가시적 식별제를 보여주고 있으며, 이들 대부분은 합성이 쉽고 가격이

저렴한 아조벤젠(azobenzene) 형태의 발색단(chromophore)을 지니고 있는 물질들이다[7-9].

국내 석유제품에 대한 가시적 식별제의 역사는 석유제품이 처음으로 국내에 도입되면서 다른 액체성분과의 구분을 위해 유종별 다른 색을 띠는 염료를 일정 비율로 혼합하여 유통시켜 왔다. 연료유 소비의 증가로 인해 농어촌 경제부담 완화 차원에서 정부는 농·어업분야의 유류세 지원정책 차원에서 면세유를 신설하였으며, 면세유의 보급으로 인해 수협에서는 1974년 9월부터 어업용 면세유에 가시적 식별제를 혼합하여 보급시켰다[10]. 또한 1998년, 산업자원부는 동절기 수요가 증가하는 실내 등유의 수급대책과 난방유 공급가격 안정화를 위한 방안으로 보일러등유를 신설하였으며, 보일러등유와 실내등유를 구분하기 위해, 보일러 등유에 붉은색을 띠는 가시적 식별제를 혼합하여 유통시켰다[11]. 그리고 다른 나라에서 찾아볼 수 없는 부생연료유의 신설로 인해 연료의 다양화가 발생되었으며, 이런 유종별 연료의 육안식별을 용이하게 하기 위해 현재 국내에서는 Table 1과 같이 각 연료유에 일정한 색을 띠는 가시적 식별제를 혼합하여 유통시키고 있다.

이러한 유종의 구분을 위해 사용되고 있는 가시적 식별제를 분석하기 위해 다양한 방법이 사용되어지고 있다. 인간의 눈은 백만 개 이상의 채도를 감지하고 시료와 표준물질을 비교했을 시 사소한 차이도 찾아낼 수 있는 매우 민감한 감지기관이기 때문에 식별제의 육안 식

<sup>†</sup> 교신저자(e-mail: yklim92001@yahoo.co.kr)

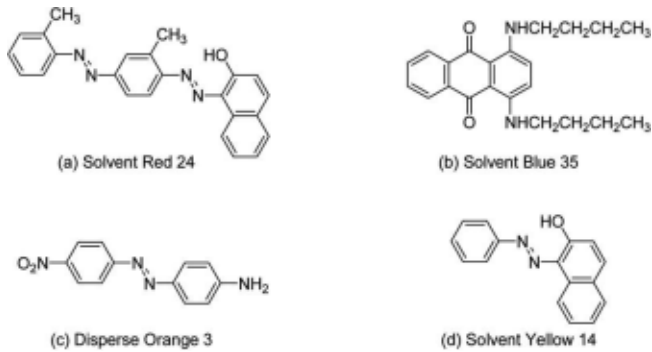


Figure 1. Examples of visible marker.

Table 1. Petroleum Marker and Dye in Korea

Dye	Color	Fuel class	Concentration
MAXOL RED-4L	Red	Tax-free Diesel (for marine), Heating Oil	0.5 kg/1000 bbl (3~5 ppm)
MAXOL RED I-4L	Red	Tax-free Diesel (for marine)	0.003 mL/L
MAXOL RED II-4L	Red	Tax-free Diesel (for marine)	0.003 mL/L
MAXOL YELLOW-4L	Yellow	Common Gasoline	0.5 kg/1000 bbl (3~5 ppm)
MAXOL GREEN 4L	Green	Premium Gasoline	0.5 kg/1000 bbl (3~5 ppm)
MAXOL BLUE-4L	Blue	Byproduct Fuel grade 1	0.01~0.015 mL/L
MAXOL BLACK-4L	Black	Byproduct Fuel grade 2	0.01~0.015 mL/L
GREENER	Black	Tax-free Gasoline (for marine)	0.1 mL/L
Unimark 1494DB	Clear	Kerosene, Byproduct Fuel	over 10 ppm

별이 가능하다. 그러나, 육안 색 비교에 있어 사람의 눈은 대기조건이나 관찰자의 기분에 쉽게 영향을 받으며, 더욱이 남자의 약 8%, 여자의 0.5% 정도가 비정상적인 색 인지구조를 가지고 있어 잘못된 색 측정의 오류를 범할 수 있는 단점이 있다[12]. 이러한 문제점을 해결하기 위해 석유제품 내에 첨가된 식별제를 색도계(colorimeter)를 이용하여 가시광선영역의 파장을 선택적으로 분석할 수 있다. 하지만 이 역시, 유사한 파장을 갖는 물질과 동일한 파장을 지니고 있지만 다른 물질과의 구별에 오류를 범할 수 있다[13].

육안식별과 색도계의 한계를 극복하기 위해 가시적 영역의 색을 수학적으로 구분, 표현하는 삼색 자극값(tristimulus value) 방법이 사용되고 있지만 이 역시 분광법과 마찬가지로 물질의 유무와 다르게 색에 대한 분석방법이 한정되어 있다는 단점을 지니고 있다[14].

국내에서는 석유제품에 사용되고 있는 가시적 식별제의 분석을 위해 색도계와 UV/Vis 분광광도계를 사용하고 있다. 하지만 이들은 가시적 식별제의 발색단(chromophore)에 대한 정보를 얻으므로 흡수파장이 유사한 물질들에 대한 구별성이 떨어질 수 있다.

최근 자동차용 연료에 면세유나 타유종이 불법 혼합되어 유통되어지는 사례가 발표되어지고 있다[15]. 자동차용 경유에 등유나 부생연료유가 혼합되었을 시, 화학적 식별제인 Unimark 1494DB를 분석함으

Table 2. Analytic Conditions of HPLC for Visible Marker

Condition	
Column	ZORBOX RX-SIL (5 $\mu$ m, 250 mm $\times$ 4.6 mm)
Mobile Phase	Hexane : Ethyl Acetate = 9 : 1
Solvent rate	1.5 mL/min.
Column Temp.	35 $^{\circ}$ C
Detector	UV/Vis Detector
Wavelength	370 nm, 645 nm
Injection Volume	50 $\mu$ L

로써 불법혼합 여부를 판별할 수 있다[15,16]. 하지만 화학적 식별제가 첨가되어지지 않은 면세유에 대해서는 기존 색도계와 분광광도계를 이용해 가시적 식별제의 정보를 얻음으로 불법혼입여부를 판단하고 있지만, 위에서 언급한 이들의 문제점 및 미량의 타유종 혼입 시 가시적 식별제의 분석이 어렵기 때문에 좀 더 정확한 분석방법이 요구되어지고 있다.

본 연구에서는 국내에서 사용되고 있는 석유제품의 가시적 식별제를 HPLC를 이용하여 분리한 뒤, 이들의 최대흡수파장에서 분석함으로써 기존의 색도계와 분광광도계의 단점을 보완할 수 있었다. 또한 각각의 가시적 식별제를 분석함으로써 자동차용 휘발유 및 경유에 어업 면세유와 타유종의 혼합여부를 쉽게 구분할 수 있었다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료 및 시약

본 연구에 사용된 가시적 식별제는 오리엔트화학(주)에서 제공받았으며, 어업용 휘발유에 사용되고 있는 Greener는 수협중앙회로부터 제공받았다. 실험에 사용된 휘발유, 경유, 등유 1호는 현대오일뱅크 직영주유소에서 판매되고 있는 정상제품을 사용했으며, 부생연료유 1호는 삼성토달주식회사에서 공급받았다. 또한 어업용 면세휘발유와 면세경유는 수협에서 관리하고 있는 면세주유소로부터 구입하였다. HPLC분석 시 사용된 용매는 삼척화학에서 판매하는 HPLC급 헥산(n-hexane, 99.7%)과 에틸아세테이트(ethyl acetate, 99.9%)를 사용하였다.

### 2.2. 가시적 식별제의 최대흡수파장 분석

국내 석유제품에 사용되고 있는 8가지의 가시적 식별제의 분석을 하기 위해 이들의 최대흡수파장에 대해 분석하였다. 본 실험에서 사용된 UV/Vis spectrophotometer는 Mecays사에서 제조된 OPTIZEN 3220UV를 이용하였다.

1 cm의 path length를 갖는 quartz cell에 3 mL의 시료를 취한 뒤, 텅스텐-할로젠 램프와 증수소램프가 장착된 분광광도계를 이용하여 300 nm에서 700 nm까지 1 nm의 파장간격으로 최대흡수파장을 측정하였다.

### 2.3. HPLC 분석조건

본 실험에 사용한 HPLC는 영린기기 Acme 9000이며, 컬럼은 ZORBOX RX-SIL (5  $\mu$ m, 250 mm  $\times$  4.6 mm)를 사용하였다.

검출기는 UV 검출기를 사용하였으며, 두 파장(370 nm, 645 nm)에서 분석하였다. Table 2는 가시적식별제 분석을 위한 HPLC 분석조건을 나타내었다.

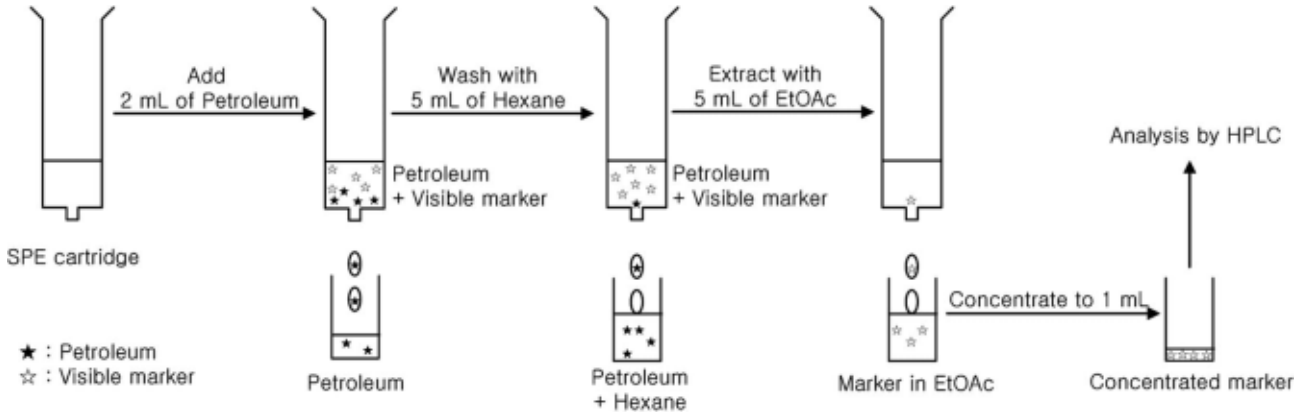


Figure 2. Flow diagram of SPE pretreatment.

2.4. SPE 전처리

석유제품에 농도가 낮은 가시적 식별제가 함유되어 있을 경우 solid phase extraction (SPE) 전처리를 통해 가시적 식별제를 농축시킨 후, HPLC를 이용하여 분석하였다. 전처리에 사용된 SPE 카트리지에는 1 g의 C18 충전제로 채워진 ISOLUTE사의 SPE COLUMNS을 사용하였다. 먼저 가시적 식별제가 포함된 석유제품 2 mL를 SPE 카트리지에 로딩한 뒤, 5 mL의 헥산으로 drain시켰다. 다음으로 5 mL의 ethyl acetate로 SPE에 잔류된 가시적 식별제를 추출한 뒤, 1 mL의 용액이 되도록 80 °C에서 농축시켜, HPLC를 이용해 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. UV/Vis 분광광도계를 이용한 가시적 식별제의 최대흡수파장 측정

UV/Vis 분광광도계를 사용하기 전에 석유제품에 사용되고 있는 가시적 식별제를 얇은 막 크로마토그래피(TLC; thin layer chromatography)를 이용하여 분석하였다. 분석 시, 적색과 황색 식별제(MAXOL RED-4L, MAXOL YELLOW-4L)는 단일 물질임을 알 수 있었으며, 청색 식별제(MAXOL BLUE-4L)는 5가지의 청색을 띠는 물질의 혼합물임을 알 수 있었다. 녹색 식별제(MAXOL GREEN-4L)는 청색 식별제와 황색 식별제 혼합물임을 확인할 수 있었으며, 흑색 식별제(MAXOL BLACK-4L)는 청색 식별제와 적색 식별제의 혼합물임을 알 수 있었다. 하지만 이들 가시적 식별제는 고농도에서는 쉽게 TLC를 활용하여 분석이 가능하였지만 실제적으로 석유제품 내에 10~100 ppm의 낮은 농도로 희석이 되기 때문에 TLC 분석은 어려웠다. 석유제품 내의 가시적 식별제의 농도를 높이기 위해 고온, 고압에서 농축시험을 하였지만, 식별제의 분해가 유발되므로 TLC를 이용한 가시적 식별제의 정보를 얻는 것이 힘들었다. 따라서 이들 식별제를 HPLC를 이용하여 분석하여야 했으며, 분석 전 이들의 최대흡수파장의 분석이 선행되어야 했다. Figure 3은 5종류의 가시적 식별제의 최대흡수파장을 조사하기 위해 300 nm에서 700 nm까지 스캔한 결과이다. MAXOL RED-4L과 MAXOL RED I-4L, MAXOL RED II-4L은 동일한 결과값이 나왔으며, MAXOL BLACK 4L과 GREENER 역시 같은 스펙트럼 결과를 얻으므로 동일한 물질임을 알 수 있었다.

분석결과 MAXOL YELLOW-4L과 MAXOL RED-4L은 370 nm의 최대흡수파장을 지니며 확인되었으며, MAXOL GREEN-4L과 MAXOL BLACK-4L은 370 nm와 645 nm에서 선택적으로 분석됨을 알 수 있었다. MAXOL BLUE-4L은 590 nm와 645 nm에서 흡수가 강하게 일

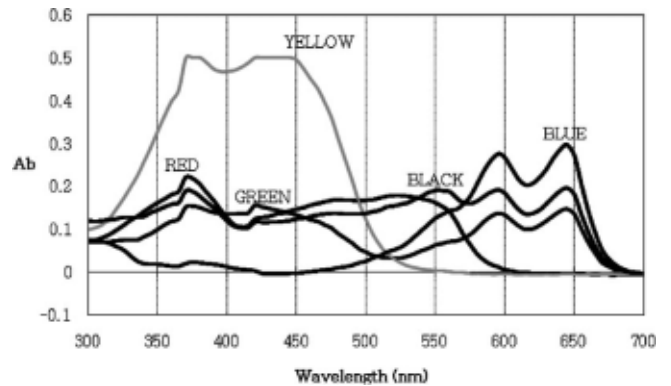


Figure 3. Determination of  $\lambda_{max}$  of petroleum dyes.

어남을 알 수 있었다. UV/Vis 분광광도계의 분석결과 TLC를 이용해 분석한 것처럼 MAXOL GREEN-4L과 MAXOL BLACK-4L은 순수한 가시적 식별제의 혼합으로 만들어진다는 것을 알 수 있었으며, 370 nm와 645 nm 두 파장에서 동시에 측정을 하면 국내에서 사용되고 있는 모든 가시적 식별제가 선택적으로 분석된다는 정보를 얻을 수 있었다.

3.2. 순수한 가시적 식별제 분석

석유제품 내에 함유되어 있는 가시적 식별제의 종류를 알기 위해 먼저 순수한 가시적 식별제를 헥산에 100 mg/L의 농도로 희석시킨 뒤, 이들을 HPLC를 이용하여 분석하였다. Figure 4는 순수한 가시적 식별제의 HPLC 분석스펙트럼을 나타내고 있다.

645 nm에서 황색 식별제는 특별한 식별제의 정보가 없었으며, 타 가시적 식별제는 머무름 시간 12 min과 17 min에서 큰 피크를 확인할 수 있었다.

3.3. 석유제품 내의 가시적 식별제 분석

국내에서 사용되고 있는 석유제품 내의 가시적 식별제를 분석하기 위하여 정상석유제품을 HPLC를 이용하여 분석하였다. Figure 5는 정상 석유제품 내의 가시적 식별제를 분석한 HPLC 결과값이다. 휘발유와 경유에는 방향족화합물이 20~30% 함유되어 있기 때문에 머무름 시간 2.3 min에서 큰 피크가 분석됨을 알 수 있었다. 자동차용 휘발유 내에는 3~5 ppm의 MAXOL YELLOW 4 L이 함유되어 있기 때문에 머무름 시간 14 min에서의 선택적 피크가 작게 나오는 것을 볼 수

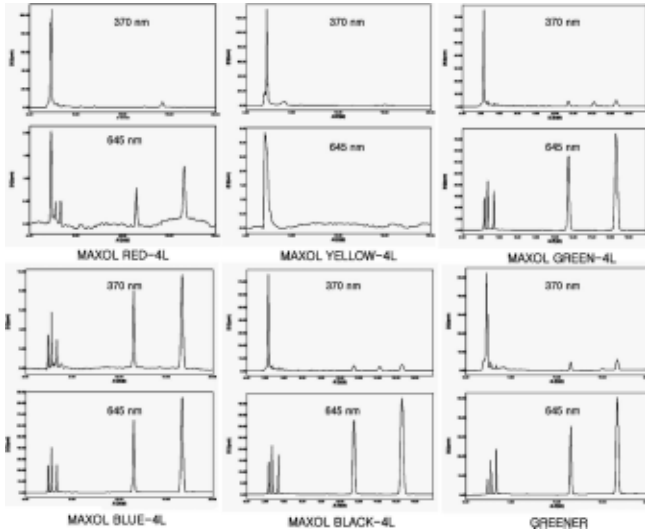


Figure 4. Analysis of pure petroleum dyes.

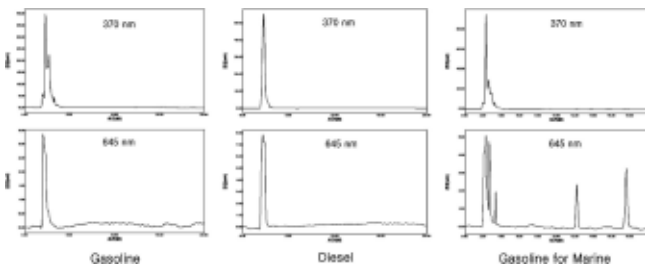


Figure 5. Chromatograms of dye in petroleum product.

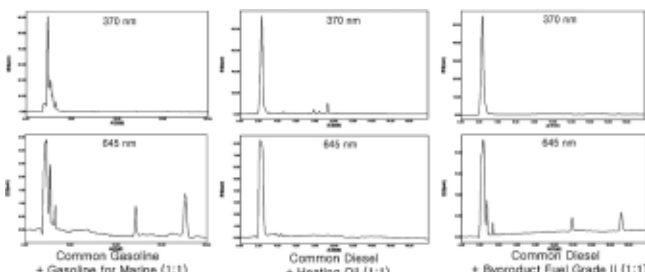


Figure 6. Chromatograms of dye in mixed fuel oil.

있으며, 자동차용 경유는 특별한 가시적 식별제를 사용하지 않기 때문에 방향족화합물에 해당하는 피크 외에는 분석이 되지 않았다. 어업용 면세휘발유는 검정색을 띠는 GREENER 가시적 식별제가 함유되어 있기 때문에 645 nm에서 12 min과 17 min에서 선택적으로 분석됨을 알 수 있었다.

등유 1호와 부생연료유 1, 2호, 어업용 경유 역시 그들의 가시적 식별제 정보와 일치하는 HPLC 분석 스펙트럼을 얻을 수 있었다.

### 3.4. 석유제품간 혼합에 따른 가시적 식별제 분석

두 유종이 혼합되었을 경우, 가시적 식별제의 분석을 통해 어떠한 유종이 혼합되었는지 판단하기 위해 두 종류의 유종을 1 : 1 비율로 인위적으로 혼합하여 HPLC를 이용하여 분석하였다. Figure 6은 자동차용 연료에 타유종을 혼합시킨 후, 가시적 식별제의 분석결과를 보여주고 있다. 일반(과세) 자동차용 휘발유에 면세 어업용 휘발유가 혼

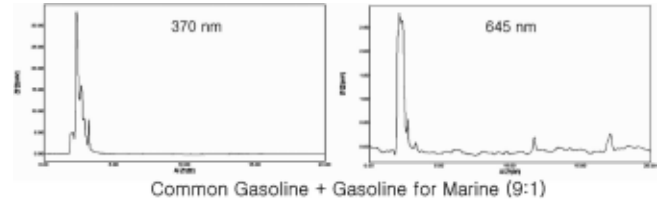


Figure 7. Analysis of dye via SPE treatment.

합되었을 경우, 면세 휘발유에 사용되는 가시적 식별제가 12 min과 17 min에서 분석됨으로 인해 서로 다른 제품의 혼합여부를 알 수 있다. 자동차용 경유는 특별한 가시적 식별제를 사용하고 있지 않으나, 보일러등유를 혼합 시 9 min에서 특정피크가 분석됨으로 인해, 적색 식별제를 함유하고 있는 유종의 혼합을 알 수 있었다. 또한 부생연료유 2호가 혼합되었을 경우, 흑색 식별제의 특정피크가 분석되므로 부생연료유의 혼합을 판단할 수 있었다.

### 3.5. 저농도의 가시적 식별제의 분석

정상석유제품에 저농도의 타유종이 혼합되었을 경우, 앞선 HPLC 분석방법을 이용해 가시적 식별제의 정보를 얻을 수 없었다. 따라서, 낮은 농도의 가시적 식별제의 분석을 위해, SPE (Solid Phase Extraction) 전처리를 통해 가시적 식별제를 추출한 뒤, 농축시킴으로 가시적 식별제의 분석을 시도하였다.

먼저 정상휘발유에 10%의 어업용 면세휘발유를 혼합시킨 후, SPE 전처리를 통해 석유제품내의 방향족화합물과 파라핀화합물을 제거하였다. 다음으로 SPE에 잔류된 가시적 식별제를 극성용매(EtOAc)를 이용해 추출한 뒤, 80 °C에서 농축하여 HPLC를 이용해 분석한 결과 12 min과 17 min에서 검정색(Greener) 식별제의 정보를 얻을 수 있었다. Figure 7은 저농도의 타유종이 혼합되었을 시 SPE 전처리를 거쳐 HPLC를 이용해 가시적 식별제를 분석한 결과를 보여주고 있다.

## 4. 결 론

본 연구는 자동차용 연료에 저가 또는 면세의 타유종이 불법혼입된 석유제품의 효과적인 판별을 위해 HPLC를 이용해 가시적 식별제를 정성분석하였다.

국내 석유제품에 사용 중인 가시적 식별제의 효과적인 분석을 위해 UV/Vis 분광광도계를 이용하여 분석한 결과 370 nm와 645 nm 두 파장에서 동시 측정을 통해 모든 가시적 식별제가 분석됨을 확인할 수 있었다. 이 두 파장에서 HPLC를 이용하여 가시적 식별제의 분석조건을 찾은 뒤, 순수한 가시적 식별제와 현재 유통되고 있는 정상 석유제품 내의 가시적 식별제를 분석함으로써 각각의 분석스펙트럼을 얻을 수 있었다. 또한 정상 자동차용 연료에 타유종을 인위적으로 혼합한 뒤, 가시적 식별제를 분석함으로써 불법혼입 여부를 판단할 수 있었으며, 저농도의 가시적 식별제의 혼합 시 SPE 전처리와 농축과정을 통해 효과적인 분석이 가능하였다.

본 연구는 건전한 석유제품의 유통질서 확립, 탈세방지, 연료에 의한 자동차 안전성 유지 등을 위해 시중에 유통되고 있는 석유제품의 불법혼입 여부를 판단할 수 있는 분석방법으로 사용 가능하리라 판단된다.

## 참 고 문 헌

1. S. Suwanprasop, T. Nhujak, S. Roengsumran, and A. Petsom, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 4973 (2004).
2. J. Y. Lee and C. J. Kim, *Yakhak Hoeji*, **50**, 313 (2006).
3. M. J. Hallisy, United state patent, patent number 5,252,106.
4. S. Suwanprasop, S. Suksorn, T. Nhujak, S. Roengsumran, and A. Petsom, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 5054 (2003).
5. R. B. Orelup, United state patent, patent number 4,735,631.
6. M. A. G. Trindade, M. V. B. Zanoni, and F. M. Matysik, *Fuel*, In Press (2009).
7. R. Timkovich, *Dyes Pigm.*, **46**, 69 (2000).
8. C. E. Rostad, *Fuel*, In Press (2009).
9. Shirado Itsei, *Petrotech.*, **24**, 848 (2001).
10. Notification 2004-345 of Ministry of Maritime Affairs and Fisheries, Supply of free-tax fuel for marine & management guidelines.
11. Korea Petroleum Quality Inspection Institute, *Petroleum and Lubricity*, **57**, 28 (1998).
12. P. J. Wan and D. R. Pakarinen, *J. American Oil Chem. Soc.*, **72**, 455 (1995).
13. S. R. Okubo, A. Kanawati, M. W. Richards, and S. Childress, *J. Prosthet. Dent.*, **80**, 642 (1998).
14. C. C. Chen and I. J. Wang, *Dyes Pigm.*, **15**, 69 (1991).
15. Y. K. Lim, D. K. Kim, E. S. Yim, and S. C. Shin, *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**, 593 (2009).
16. KPETRO, internal test method, KPETRO-STM-9.