

식별제(Unimark 1494DB) 정량시험에서 파란색 색소(Orimax Blue 2N, Orimax Green 151), Quinizarin, 토파졸(P-250) 및 윤활유 원료(P-8)의 흡광도상승 효과

이지윤 · 김창종[#]

중앙대학교 약학대학

(Received August 25, 2006; Revised October 25, 2006)

Absorbance Elevation of Orimax Blue 2N, Orimax Green 151, Quinizarin, Topasol (P-250) and Lubricant (P-8) on the Spectrophotometric Analysis of Unimark 1494 DB

Lee Ji Yun and Kim Chang Jong[#]

Chung-Ang University College of Pharmacy

Abstract — There are three kinds of liquid petroleum marker which is extracted by the basic or acidic, and both developer. Korean marker, Unimark 1494 DB (marker) have been spectrophotometrically analysed by the determination of absorbance at 582 nm after base extraction by Unimark 1494 DB Developer C-5 (developer). Some blue dyes which have same reactive radical of marker and can be changed deep blue color in base developer extraction (BDE), may be increased absorbance at 582 nm, but dyes or markers which can be increased the absorbance, were not unclear. In this experiment, effects of three dyes or marker such as Orimax Green 151 (the mixture of CI Solvent Yellow 16 and CI Solvent Blue 70), quinizarin and Orimax Blue 2N (CI Solvent Blue 35), and two solvent such as topasol (P-250) and lubricant (P-8) on the absorbance were studied by HITACHI Recording Spectrophotometer U-3300. It shows that all of them increased absorbance at 582 nm after BDE. Absorbance at 582 nm can be showed 0.0544 by Orimax Green 151 at the concentration of 3.96 mg/l, quinizarin at the concentration of 1.38 mg/l, and Orimax Blue 2N at the concentration of 2.73 mg/l in the artificial petroleum (normal diesel oil : topasol : lubricant=2 : 4 : 4), respectively. Absorbance, 0.0544 indicates that concentration of marker is 1.64 mg/l in the reference curves, respectively. And also these results can be showed that the artificial petroleum have about 10% cheap fuel such as kerosene which have marker (16.0 mg/l). Absorbance of P-250 was 0.01361~0.22842 depending upon the purchasing date, and that of P-8 was 0.05644. pH of developer was 14.83, and so this result indicates that Unimark 1494 DB is a base extractable petroleum marker, phenylazophenol (US Patent No. 5,252,106). In the BDE, the slight color of Orimax Blue 2N, Orimax Green 151 and quinizarin in artificial petroleum changed to deep bright blue color, respectively. These result indicate that the absorbance at 582 nm by BDE may be increased not only by azo, diazo, amine and ketone (anthraquinone, coumarin) dyes or markers, but also the contaminants of P-250 and P-8 which have same as reactive radical of dyes or markers.

Keywords □ Liquid petroleum, Unimark 1494 DB, Base Extractable Petroleum Marker, Spectrophotometry, Orimax Green 151, Orimax Blue 2N, Quinizarin, Topasol (P-250), Lubricants (P-8)

액체연료제품의 특성과 세금혜택 및 불법제조를 막기 위하여 색소(dye)와 식별제(marker)를 첨가하고 있다. 식별제는 미국의 특허기준(Ser. Number 07/687,255)¹⁾에서 완전한 이물질이고, 고 농도로 공급될 수 있고, 간단한 시험법으로 검출될 수 있고, 불

안정한 천연연료성분에 의해 변화되지 않으며, 저장기간(보통 3~6개월) 내내 안정하며, 실험실방법으로 확인할 수 있어야 한다고 규정하고 있다. 식별제로 제시되었거나 사용 중인 것으로는 furfural, quinizarin, diphenylamine 등이 사용되었으나,¹⁾ 최근에는 염기성에서 추출할 수 있는 식별제(base extractable petroleum marker)로서 phenylazophenols,¹⁾ aminoanthraquinone²⁾ 및 coumarin³⁾ 등이 있고, 산성에서 추출할 수 있는 식별제(acid extractable petroleum marker)로서 phenylazo-aminonaphthaleine,⁴⁾

[#]본 논문에 관한 문의는 저자에게로
(전화) 02-820-5600 (팩스) 02-821-7680
(E-mail) kimcj@cau.ac.kr

phenylazophenylethanolamine^{5,6)} 및 phenylazophenols⁷⁾ 등이 있고, 또 산-염기성에서 추출되는 색소⁸⁾도 있는데, 이들은 대부분 azo, diazo, amine, ketone(anthraquinone, coumarin) radical을 반응기로 하는 천연 또는 합성 방향족유기화합물들이다.

우리나라는 식별제를 유사경유제품 검사에 이용되고 있다.⁹⁾ 석유사업법 제24조의 석유제품 품질기준¹⁰⁾에서 Unimark 1494 DB(이하 "식별제"로 칭함)를 등유 1호(보일러용등유)와 2호(실내등유), 부생연료 1호(등유형)와 2호(중유형)에 10 mg/l 이상을 함유시켜 시판하도록 되어 있어 유사제품을 적발하는 척도로 삼고 있으므로 정확한 시험법이 확립되어야 할 것이다. 고유가 시대에 접어들면서 각종 유사석유 검사에서 불합격율이 0.99%로 높고, 특히 유사경유에서 불합격율이 높다는 한국석유품질검사소 보고¹¹⁾ 및 지상 보도¹²⁾가 많다. 그러나 최근에 식별제가 함유되어 있지 않은 정품경유, 토포졸(P-250), 윤활유원료(P-8) 등을 2:4:4로 배합한 유사경유의 경우, 식별제 정량에서 "무첨가"로 판정되지만, 여기에 정품경유 색깔로 위장하기 위하여 파란색 색소를 첨가할 경우에는 흡광도가 상승되어 식별제가 함유된 유사경유로 판정되는 모순이 발생한 것으로 알려지고 있다.

식별제의 정량¹⁻⁷⁾은 염기성 또는 산성 추출/착색법이 있는데, Unimark 1494 DB의 정량법^{1,13)}은 연료에 염기성 추출/착색제인 Unimark 1494 DB Developer C-5를 10:1 비율로 첨가하여 청색으로 발색시켜 582 nm에서 흡광도를 측정하는 분광광도법을 이용하고 있다. 따라서 염기성 추출/착색제에 의하여 청색으로 발색되는 물질이 부가적으로 첨가될 때는 흡광도가 상승될 수밖에 없는데, 여기에 관한 연구가 거의 이루어지지 않고 있으며, 검사소에서도 고려하지 않고 있다.

본 실험에서는 유사경유를 제조하기 위하여 사용할 수 있는 2가지 파란색 색소로 Orimax Green 151¹⁴⁾(CI Solvent Yellow 16¹⁵⁾과 CI Solvent Blue 70¹⁶⁾의 혼합물, Orimax Blue 2N(CI Solvent Blue 35)¹⁴⁾ 및 Quinizarin,¹⁷⁾ 토포졸(P-250),¹⁸⁾ 윤활유원료(P-8)¹⁹⁾ 등이 혼합되었을 때, 식별제 정량에서 흡광도(582 nm)에 미치는 영향에 관하여 연구하였다.

실험 방법

시약

Quinizarin은 Sigma Co.(U.S.A.), Orimax Blue 2N 및 Orimax Green 151은 오리엔트화학주식회사, 토포졸(P-250)은 Hosung Chemex, 윤활유원료(P-8)는 S-Oil Corporation, 등유2호는 현대오일뱅크정유사, 자동차용경유는 현대오일뱅크정유사에서 구입하여 사용하였으며, Unimark 1494 DB(식별제) 및 Unimark 1494 DB Developer C-5(추출/착색제)는 미국 United Color Manufacturing Inc. 제품을 사용하였다.

시료제조

최근에 유사경유제조¹²⁾에 사용한 원료들을 고려하여 유사경유 [토포졸(P-250): 자동차용경유: 윤활유원료(P-8)=4:2:4 혼합물], Green 151 유사경유(Orimax Green 151이 함유된 유사경유), quinizarin 유사경유(quinizarin이 함유된 유사경유) 및 Blue 2N 유사경유(Orimax Blue 2N이 함유된 유사경유)를 제조하여 시료로 사용하였다. 또한 유사경유 제조원료 뿐만 아니라 정유사의 정품경유와 등유2호를 시료로 사용하여 비교하였다.

식별제 정량시험

식별제(Unimark 1494 DB) 정량법¹³⁾에 따라 시료 또는 검량선용 표준용액(0.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0 mg/l)을 각각 15 ml씩 시험관에 취하고 Unimark 1494 DB Developer C-5(추출/착색제) 1.5 ml(10:1)를 넣어 Vortex mixer로 혼합시키고 5분후 추출/착색제를 첨가하지 않은 해당 시료를 대조로 HITACHI Recording Spectrophotometer U-3300(Hitachi Ltd. Japan)을 사용하여 자외선~가시부에서 흡광도를 측정하였다. 최대흡수파장을 찾아 표준검량선을 작성하여 액체연료에서 식별제를 정량하였다.

실험결과 및 고찰

최대흡수파장과 표준검량선

유사경유[토포졸(P-250): 자동차용경유: 윤활유원료(P-8)=4:2:4 혼합물]에 추출/착색제를 넣어 착색시킨 후 자외선~가시부의 흡광도를 측정한 결과, 최대흡수파장은 582(581~584) nm이었다(Fig. 1).

식별제의 정량법¹³⁾에 따라 최대흡수파장(582 nm)에서 검량선용 표준용액의 흡광도를 각각 3회 측정하여 평균치를 얻어 Microsoft Excel Program에서 단순선형회귀분석법(simple linear regression analysis)에 따라, x 좌표는 식별제 농도, y 좌표는

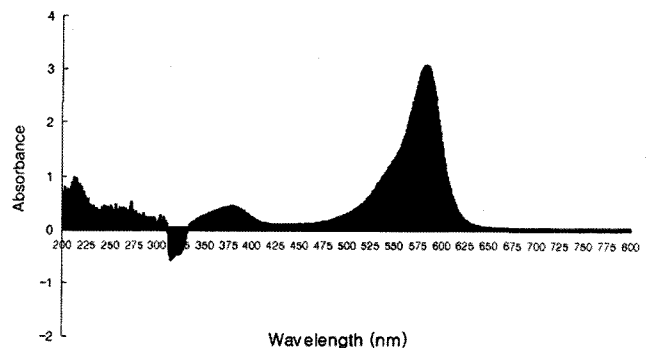


Fig. 1 - Absorbance of the kerosene containing Unimark 1494 DB 5 minutes after extraction by Unimark 1494DB Developer C-5. λ_{\max} is 582 (581~584) nm.

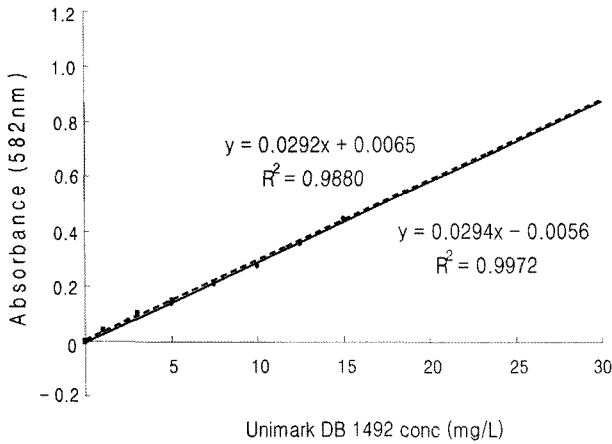


Fig. 2 – Standard curves of Unimark 1494 DB at λ_{max} (582 nm). The standard curve (dotted line: $y=0.0292x+0.0065$) of KIQEQ (Korea Petroleum Quality Institute) at the low-concentration (0~5.05 mg/l) are equal to the standard curve (straight line: $y=0.0294x-0.0056$) of our laboratory at the low~high concentration (0~15 mg/l). These curves are in accord with the Beer-Lambert Law ($R^2>0.99$).

582 nm에서의 흡광도를 나타내는 산점도(scatter diagram)를 차트에 그린 후 일차방정식($y=ax+b$; 여기서 y 는 흡광도, x 는 식별제농도, a 는 기울기, b 는 y -절편)을 구하였고, 이때 기울기(a)와 y -절편(b)은 최소제곱자승법(method of least squares)에 따라 산출하여 표준검량선($y=0.0294 \cdot x-0.0056$)을 작성하였다.

이 표준곡선은 한국석유품질관리원이 저농도의 검량선용 표준용액(0.00, 1.05, 3.02, 5.05)에서 동일한 방법에 의하여 작성한 표준곡선($y=0.0292 \cdot x+0.0065$)과 거의 일치하였으며, 이들 모두의 R^2 가 0.9 이상으로 상관성이 아주 높은 표준검량선이다. 따

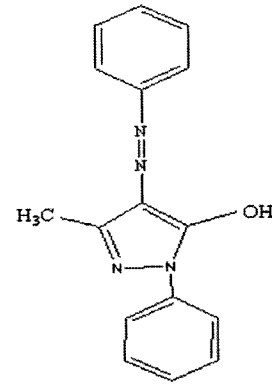


Fig. 3 – Structure of CI Solvent Yellow 16¹⁵⁾ (2,4-dihydro-5-methyl-2-phenyl-4-(phenylazo)-3H-pyrazole-3-one). This structure have azo radicals and his λ_{max} is 394 nm.

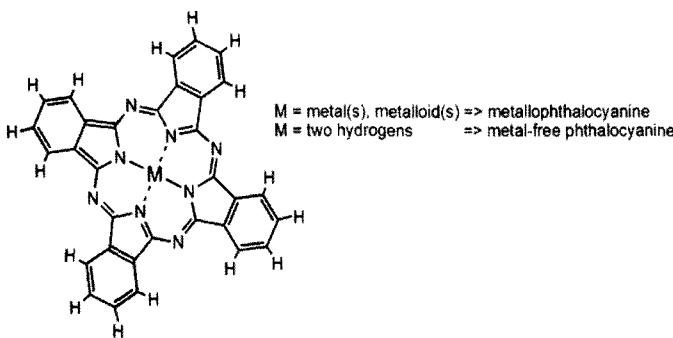
라서 본 논문에서는 한국석유품질관리원에서 사용하고 있는 표준곡선²⁰⁾을 이용하여 식별제농도를 표시하는 것이 객관성이 확보될 것으로 사료되어 채택하기로 한다. 즉, 식별제함량(mg/l)= $34.2466 \cdot$ 흡광도 -0.2226 이다.

Orimax Green 151의 흡광도 상승효과

Orimax Green 151¹⁴⁾은 자동차용 경유에 함유된 파란색 색깔과 유사한 색소로서 CI Solvent Yellow 16¹⁵⁾과 CI Solvent Blue 70¹⁶⁾의 혼합물이다. 전자는 2,4-dihydro-5-methyl-2-phenyl-4-(phenylazo)-3H-pyrazole-3-one이고(Fig. 3), 후자는 phthalocyanine이다(Fig. 4). 이들 성분의 최대흡수파장은 각각 394 및 672 nm이다(Fig. 3 및 4).

Orimax Green 151¹⁴⁾이 4 mg/l 함유된 유사경유는 추출/착색

A



B

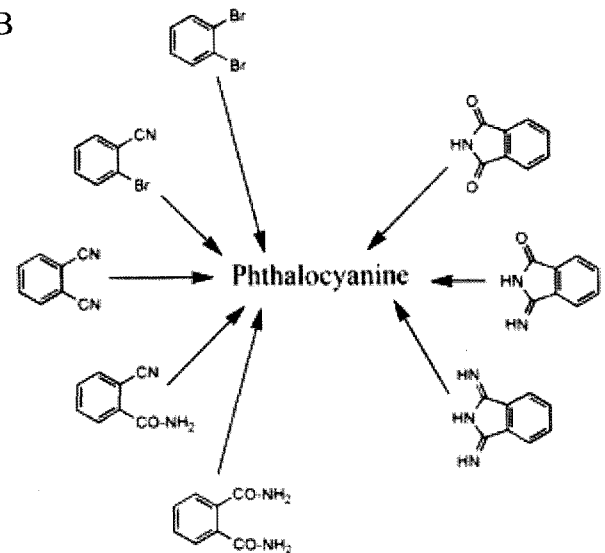


Fig. 4 – Structure of CI Solvent Blue 70.¹⁶⁾ A : phthalocyanine, B : materials for his synthesis. Some materials for synthesis of phthalocyanine have ketone radicals and his λ_{max} is 672 nm.

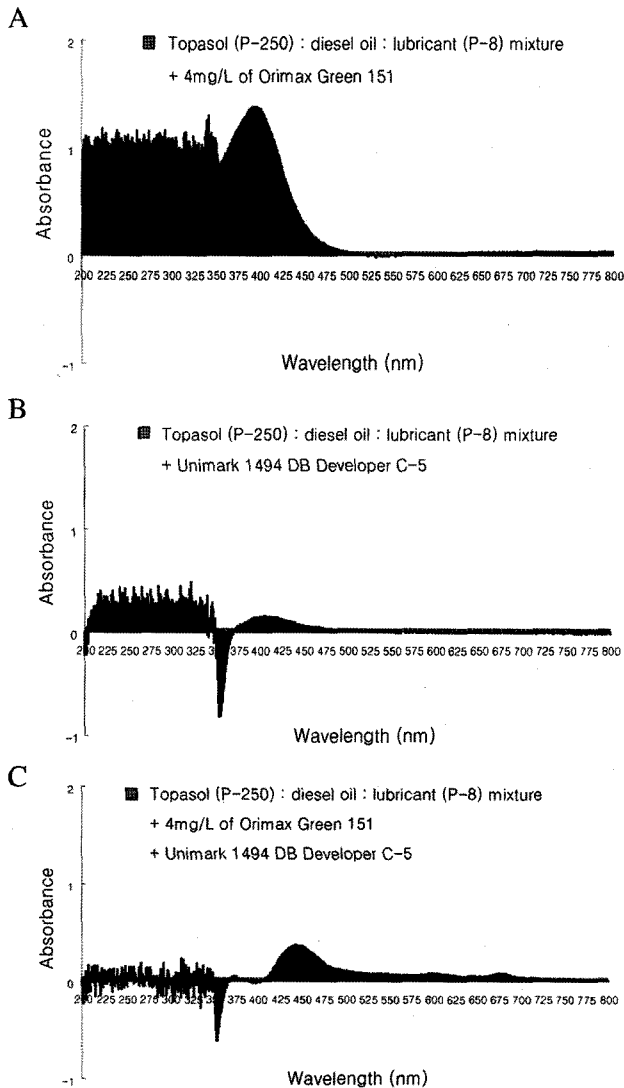


Fig. 5 - Effect of Orimax Green 151 on the spectrophotometrically quantitative analysis of Unimark 1494 DB at 582 nm in the mixture of Topasol (P-250), diesel oil and lubricant (P-8) (4 : 2 : 4). **A** : Absorbance of the Topasol (P-250), diesel oil and lubricant (P-8) mixture adding 4 mg/l of Orimax Green 151. **B** : Absorbance of the Topasol (P-250), diesel oil and lubricant (P-8) mixture 5 minutes after adding Unimark 1494 DB Developer C-5. **C** : Absorbance of the Topasol (P-250), diesel oil and lubricant (P-8) mixture adding 4 mg/l of Orimax Green 151 5 minutes after adding Unimark 1494 DB Developer C-5.

제를 첨가하지 않고, 582 nm에서 흡광도가 0.01333이 나타나 식별제로서 0.2339 mg/l가 함유된 것과 같은 결과가 나타날 수 있음을 보여주고 있다(Fig. 5A). 특히, Orimax Green 151 유사경유(Orimax Green 151 4.0 mg/l 함유)의 자외부~가시부 흡광도를 보면 Solvent Yellow 16에 의하여 394 nm에서 최대흡광도를 나타내나, Solvent Blue 70(phthalocyanine)에 의한 흡광도(672 nm)가 낮게 나타난 것으로 보아 Orimax Green 151은 Solvent

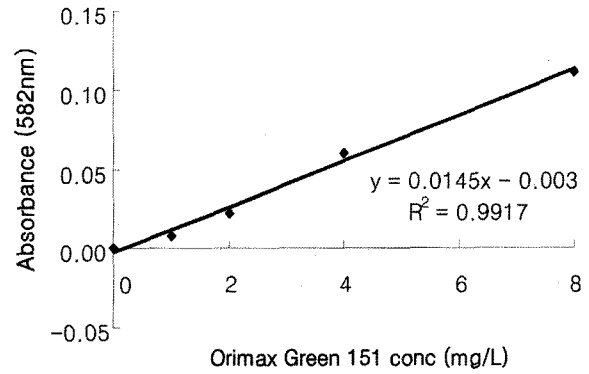


Fig. 6 - Standard curve of Orimax Green 151 on analysis of Unimark 1494 DB at 582 nm. Absorbance of Orimax Green 151 at a concentration of 3.96 mg/l can be showed 0.0544 and it can be indicated 1.64 mg/l of Unimark 1494 DB same as mixture of diesel oil with 10% kerosene.

Blue 70 보다 Solvent Yellow 16이 더 많이 함유된 혼합색소라고 사료된다.

Orimax Green 151이 포함되어 있지 않은 유사경유에 추출/착색제를 첨가한 후 자외부~가시부에서 측정된 흡광도로 보아 582 nm에서 0.00554가 나타나 식별제는 포함되어 있지 않는 것(0.0 mg/l)으로 나타난다(Fig. 5B). 그러나 Orimax Green 151 유사경유(Orimax Green 151 4.0 mg/l 함유)를 식별제 정량법과 동일하게 시험할 때 582 nm에서 흡광도가 0.06007이 나타나 식별제로서 1.83 mg/l이 함유되었다는 결과를 얻게 되어 등유2호가 약 11% 이상 혼입된 유사경유로 오판되게 된다(Fig. 5C).

따라서 유사경유에 포함된 Orimax Green 151의 정량을 위하여 검량선용 표준용액(1, 2, 4, 8 mg/l)에서 흡광도를 측정하여 표준곡선, $y=0.0145x-0.003$ (y는 흡광도, x는 Orimax Green 151 농도)을 작성하여 Orimax Green 151의 함량을 측정할 수 있다(Fig. 6). 만약, Orimax Green 151이 3.96 mg/l 농도로 첨가된 유사경유라면 흡광도가 0.0544로 나타나 식별제로서 1.64 mg/l이 함유되어 식별제함유 제품이 약 10% 혼입된 것과 같은 결과가 나타날 것이다.

위의 결과로 보아 Orimax Green 151 뿐만 아니라 이들을 합성할 때 잔존할 수 있는 azo, diazo, amine, ketone(anthraquinone, coumarin) radical을 갖는 원료들이 582 nm에서 흡광도를 상승시킬 수 있다고 사료된다(Fig. 4B).

Quinizarin의 흡광도 상승효과

Quinizarin¹⁷⁾은 anthraquinone 유도체(1,4-dihydroxyanthraquinone)로서 식별제로 사용하고 있다(Fig. 7). quinizarin이 2.0 mg/l 함유된 유사경유는 추출/착색제를 첨가하지 않고 흡광도를 측정할 때, 582 nm에서 약간의 흡광도가 나타나지만(Fig. 8A), quinizarin이 포함되어 있지 않은 유사경유에 추출/착색제를 첨가

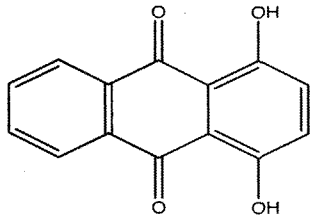


Fig. 7 – Structure of quinizarin.

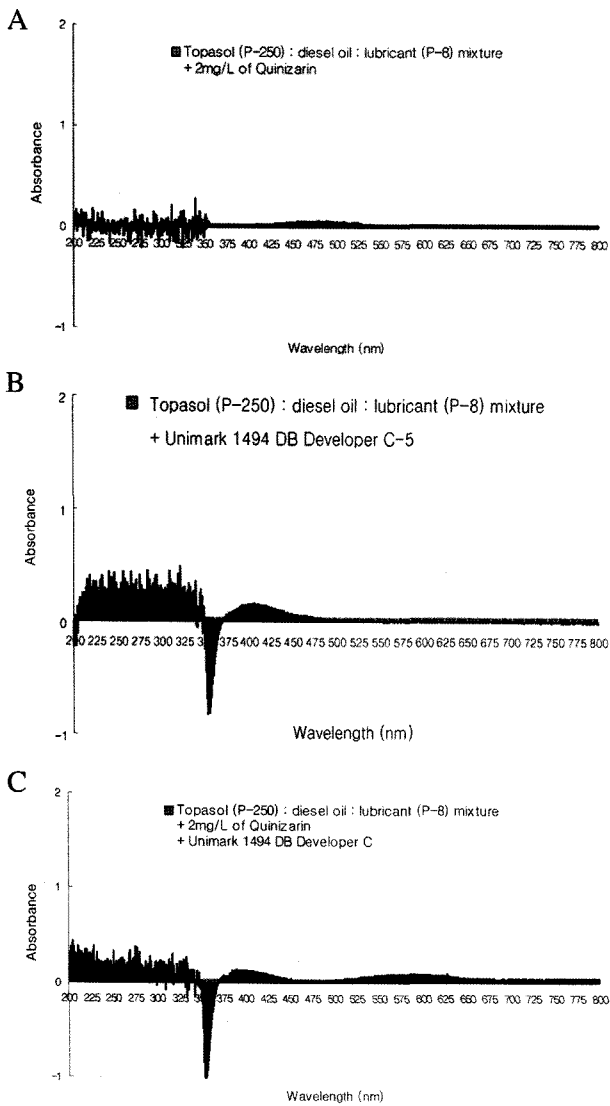


Fig. 8 – Effect of quinizarin on the spectrophotometrically quantitative analysis of Unimark 1494 DB at 582 nm in the mixture of Topasol (P-250), diesel oil and lubricant (P-8) (4 : 2 : 4). **A** : Absorbance of the Topasol (P-250), diesel oil and lubricant (P-8) mixture adding 2.0 mg/l of quinizarin. **B** : Absorbance of the Topasol (P-250), diesel oil and lubricant (P-8) mixture 5 minutes after adding Unimark 1494 DB Developer C-5. **C** : Absorbance of the Topasol (P-250), diesel oil and lubricant (P-8) mixture adding 2.0 mg/l of quinizarin 5 minutes after adding Unimark 1494 DB Developer C-5.

한 후 자외부~가시부(200~800 nm)에서 측정된 흡광도로 보아 582 nm에서 0.00554가 나타나 식별제는 포함되어 있지 않는 것(0.0 mg/l)으로 나타난다(Fig. 8B). 그러나 quinizarin 유사경유(quinizarin 2.0 mg/l 함유)를 식별제 정량법과 동일하게 시험할 때 582 nm에서 흡광도가 0.08820이 나타나(Fig. 8C), 식별제가 1.83 mg/l이 함유되었다는 결과를 얻게 되어 등유2호가 약 11% 이상 혼입된 유사경유로 오판되게 된다.

따라서 유사경유에 포함된 quinizarin의 정량을 위하여 검량선용 표준용액(0.5, 1, 2, 5 mg/l)의 흡광도를 582 nm에서 측정하여 표준곡선, $y=0.0407x-0.0015$ (y는 흡광도, x는 quinizarin 농도)을 작성하여 quinizarin의 함량을 측정할 수 있다(Fig. 9). 만약, quinizarin이 1.38 mg/l이 첨가된 유사경유라면 582 nm에서 흡광도가 0.0544로 나타나 식별제로서 1.64 mg/l이 함유되어 식별제 함유 제품이 약 10% 혼입된 것과 같은 결과가 나타날 것이다.

Quinizarin¹⁷⁾은 자동차용 경유에 함유된 색소일 뿐만 아니라 염기성 추출/착색제에 의하여 파란색 색깔을 띠므로 582 nm에서 흡광도를 상승시킬 수 있다.

Orimax Blue 2N의 흡광도 상승효과

Orimax Blue 2N⁹⁾은 quinizarin과 같은 anthraquinone유도체 [1,4-Bis(butylamino) anthraquinone]로서 일명 Color Index(CI) Solvent Blue 35라고 부르는 청흑색(dark blue-black) 분말로서 프랑스, 스웨덴, 포르투갈 등에서 식별제로 사용하고 있다.

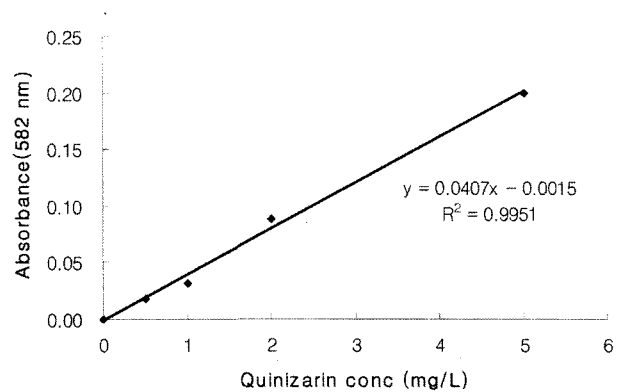


Fig. 9 – Standard curve of quinizarin at 582 nm in the marker analysis.

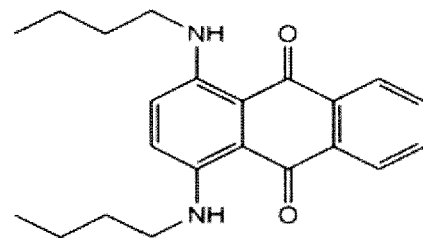


Fig. 10 – Chemical structure of Orimax Blue 2N (CI Solvent Blue 35).

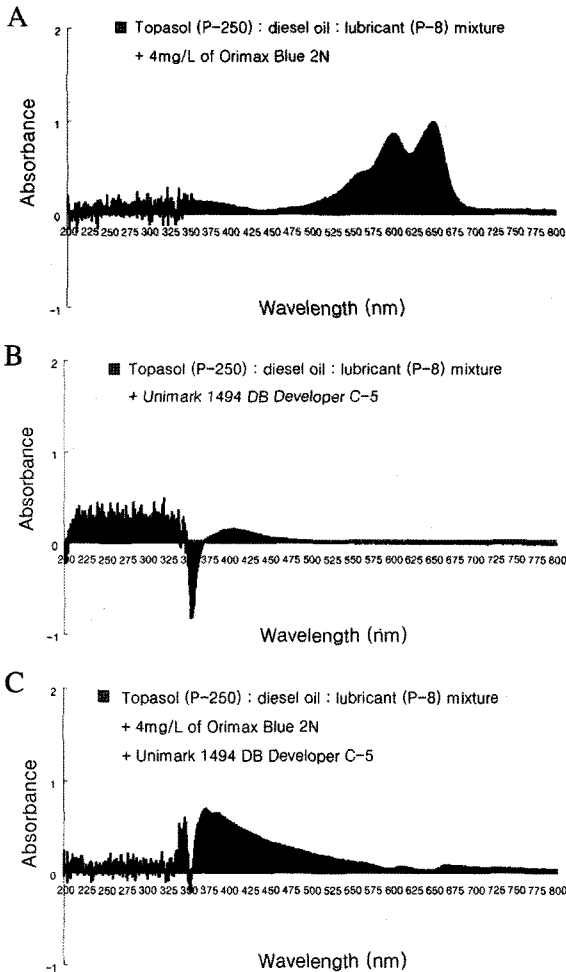


Fig. 11 – Effect of Orimax Blue 2N on the spectrophotometrically quantitative analysis of Unimark 1494 DB at 582 nm in the mixture of Topasol (P-250), diesel oil and lubricant (P-8) (4 : 2 : 4). **A** : Absorbance of the Topasol (P-250), diesel oil and lubricant (P-8) mixture adding 4.0 mg/l of Orimax Blue 2N. **B** : Absorbance of the Topasol (P-250), diesel oil and lubricant (P-8) mixture 5 minutes after adding Unimark 1494 DB Developer C-5. **C** : Absorbance of the Topasol (P-250), diesel oil and lubricant (P-8) mixture adding 4.0 mg/l of Orimax Blue 2N 5 minutes after adding Unimark 1494 DB Developer C-5.

Orimax Blue 2N 유사경유(Orimax Blue 2N 4.0 mg/l 함유)는 추출/착색제를 넣지 않아도 650.5 및 603.5 nm에서 최대흡수과장(λ_{max})을 나타내지만, 500~700 nm에서 흡광도가 크게 증가되고 있음을 보여주고 있어 식별제 정량과장인 582 nm에서 많은 흡광도를 나타내고 있다(Fig. 11A).

Orimax Blue 2N이 함유되어 있지 않은 유사경유에서는 추출/착색제를 넣으면 582nm에서 흡광도가 0.00554가 나타나 식별제는 함유되어 있지 않은 것(0.0 mg/l)으로 나타나지만(Fig. 11B), Orimax Blue 2N 유사경유(Orimax Blue 2N 4.0 mg/l 함유)에 추출/착색제를 첨가한 후 흡광도를 측정하면 가시부(360~800 nm)

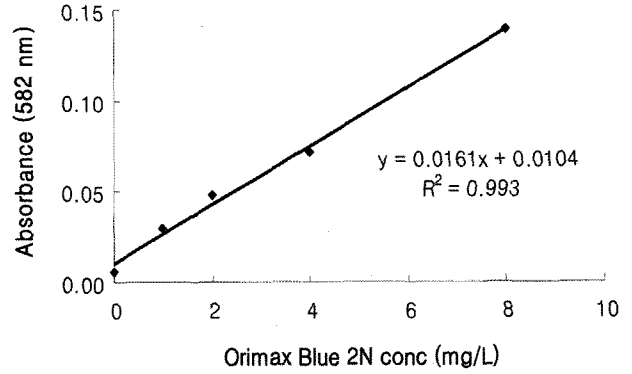


Fig. 12 – Standard curve of Orimax Blue 2N at 582 nm on analysis of Unimark 1494 DB in diesel oil. Absorbance of Orimax Blue 2N at a concentration of 2.73 mg/l can be showed 0.0544 and it can be indicated 1.64 mg/l of Unimark 1494 DB same as mixture of diesel oil with about 10% kerosene.

에서 흡광도를 상승시키고 있음을 알 수 있고(Fig. 11C), 582 nm에서 색소 농도의존적인 흡광도의 상승을 보여주어 Fig. 12와 같은 표준곡선($y=0.0161 \cdot x+0.0104$, 단 y =흡광도, x 는 색소농도)을 작성할 수 있다. 만약, Orimax Blue 2N 2.73 mg/l을 함유한 유사경유에서 흡광도가 0.0544가 나타나고 이는 식별제가 1.64 mg/l 함유된 것과 같은 오류를 발생할 수 있다.

이와 같은 실험결과로 보아 Orimax Blue 2N 유사경유에 추출/착색제를 첨가하면 582 nm에서 흡광도가 더 상승된 것으로 보아 Orimax Blue 2N이 염기성 추출/착색제에 의하여 청색을 띠게 한 것으로 판단된다. 이는 anthraquinone 구조를 갖는 quinizarin¹⁷⁾과 같이 582 nm에서 흡광도가 농도의존적으로 증가되고 있음을 확인할 수 있었다.

토파졸의 흡광도 상승효과

토파졸(P-250)을 2005.8.12.에 구입하여 식별제 정량법에 따라 582 nm에서 흡광도를 측정한 결과, 흡광도가 0.22842로 나타나 식별제로서 7.60 mg/l이 함유된 것과 같은 흡광도가 나타났고(Fig. 13A), 2006.1.15. 구입한 토파졸은 흡광도가 0.01361로 나타나 식별제로서 0.24 mg/l(Fig. 13B), 또 2006.1.19. 구입한 토파졸은 흡광도가 0.04548로 나타나 식별제로서 1.33 mg/l가 함유된 것과 같은 결과가 나타났다(Fig. 13C).

유사경유 제조원료로 사용된 토파졸(P-250)¹⁸⁾은 방향족 화합물이 적게 함유되어 있는 유기용제로 사용되는 물질이지만, 생산과정에서 잔존한 방향족 유기화합물(heavy aromatic solvent naphtha)이 많이 함유되어 있어 방향족 유기화합물인 식별제(Unimark 1494 DB)와 화학구조가 유사한 물질이 함유될 가능성이 많기 때문에 분광광도법에 의하여 식별제를 정량할 때 각각 다르게 나타나게 되어 있어 시험오차를 일으킬 수 있다는 것을 보여주었다.

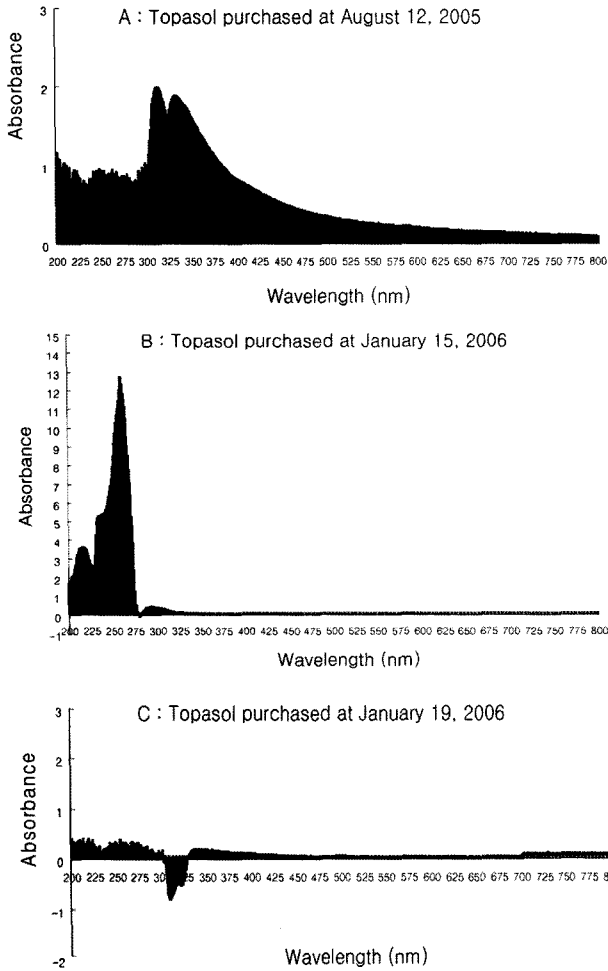


Fig. 13 – Absorbance of Topasol (P-250) at 582 nm were variable depending on purchasing date. Absorbance at 582 nm showed that A (2005.8.12) was 0.22842, B (2006.1.15) was 0.01361, and C (2006.1.19) was 0.04548. Their contents of Unimark 1494 DB were 7.60, 0.24 and 1.33 mg/l, respectively.

윤활유원료(P-8)의 흡광도 상승효과

윤활유원료(P-8)¹⁹⁾에서 식별제 정량법에 따라 흡광도를 측정 한 결과, 582 nm에서 0.05644로 나타나 식별제 1.71 mg/l가 함유된 것과 같은 결과가 나타났다(Fig. 14). 이와 같은 실험결과가 나타나는 것은 윤활유원료(P-8)에 방향족화합물(CA) 8.4%, 나프텐(CN) 42.5%, 파라핀(CP) 49.1%가 함유¹⁹⁾되어 있어 방향족 유기화합물인 식별제(Unimark 1494 DB)와 화학구조가 유사한 물질이 함유될 수 있어 분광광도법에 의하여 정량할 때 흡광도가 중첩되어 측정되므로 흡광도가 상승되어 시험오차를 일으킬 수 있음을 보여주었다.

염기성 추출/착색제에 의한 식별제 정량법의 문제점

우리나라에서는 미국 United Color Manufacturing, Inc.에서 생산된 식별제(Unimark 1494 DB)를 등유1호(보일러용등유)와

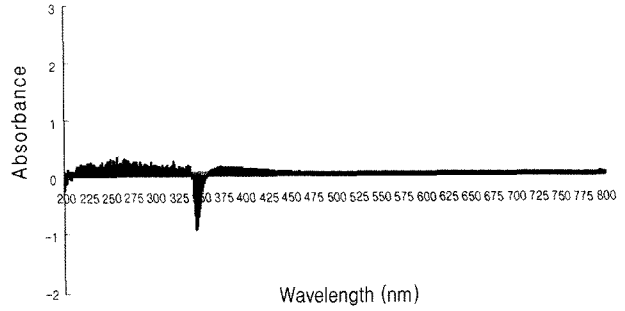


Fig. 14 – Absorbance of lubricant (P-8). Absorbance at 582 nm showed 0.05644 and it indicated 1.71 mg/l of Unimark 1494 DB.

2호(살내등유), 부생연료 1호(등유형)와 2호(중유형)에 10 mg/l 이상 함유시켜 시판하도록 되어 있다.¹⁰⁾ 이 식별제의 화학구조는 미상이나 추출/착색제(Unimark 1494 DB Developer C-5)의 pH가 14.83으로 알카리성이었으며, 시료에 1/10을 첨가하여 추출하고, 밝은 청색(bright blue)으로 착색되는 것으로 보아 "Base Extractable Petroleum Marker(염기성 추출 식별제)"라고 사료되며(미국 특허 5,252,106),¹⁾ Fig. 15에서 보듯이 phenylazophenol 유도체인 염기성 추출 식별제중 2,6-Di-sec-butyl-4-(2',5'-dimethoxy-4'-(5"-chloro-2"-methylphenylazo) phenylazophenol 이라고 추측되나, 정밀분석되어야 확인될 수 있을 것이다.

식별제 정량법에서는 염기성 또는 산성 추출/착색제를 사용하고 있는데, Unimark 1494 DB 정량에서는 염기성 추출/착색제(base extractable developer)를 사용하고 있으므로 Fig. 15에서 보듯이 알카리성에서 파란색을 띠는 phenylazophenol 화합물(미국 특허 5,252,106)¹⁾ 외에 aminoanthraquinone 화합물(미국 특허 4,735,631),²⁾ fluorescent 4-methylcoumarin(미국 특허 5,980,593)³⁾ 등도 함유될 경우에 582 nm에서 흡광도를 상승시킬 수 있기 때문에 연료의 식별제를 검사할 때 이를 고려하여야 할 것으로 사료된다. 더욱이 이 염기성 추출/착색제는 Hallisy's 법(미국 특허 5,252,106)¹⁾에서는 2.5% NaOH 50% 메탄올 수용액(2.5% NaOH in 50% aqueous methanol solution)으로 추출하게 되어 있어 수용성 물질만 추출하여 수층에서 흡광도를 측정하여 식별제를 정량하게 되어 있다. 그러나 Unimark 1494 DB Developer C-5는 시료에 1/10을 첨가하여 혼합하고 5분 후에 액체연료와 추출/착색제가 혼합된 연료와 추출/착색제의 혼합물에서 흡광도를 직접 측정하게 되어 있어 수용성 뿐만 아니라 지용성 식별제 또는 색소들까지 흡광도가 측정되게 되므로 흡광도를 상승시켜 오차를 유발하기 쉬워지게 되었을 것으로 사료된다.

한편, anthraquinone 유도체인 quinizarin(1,4-dihydroxyanthraquinone)과 Orimax Blue 2N[1,4-Bis(butylamino) anthraquinone]도 염기성 추출/착색제에 의해 청색을 띠게 되어 농도의존적으로 흡광도가 상승하는 것으로 보아 식별제의 반응기로 amine 및

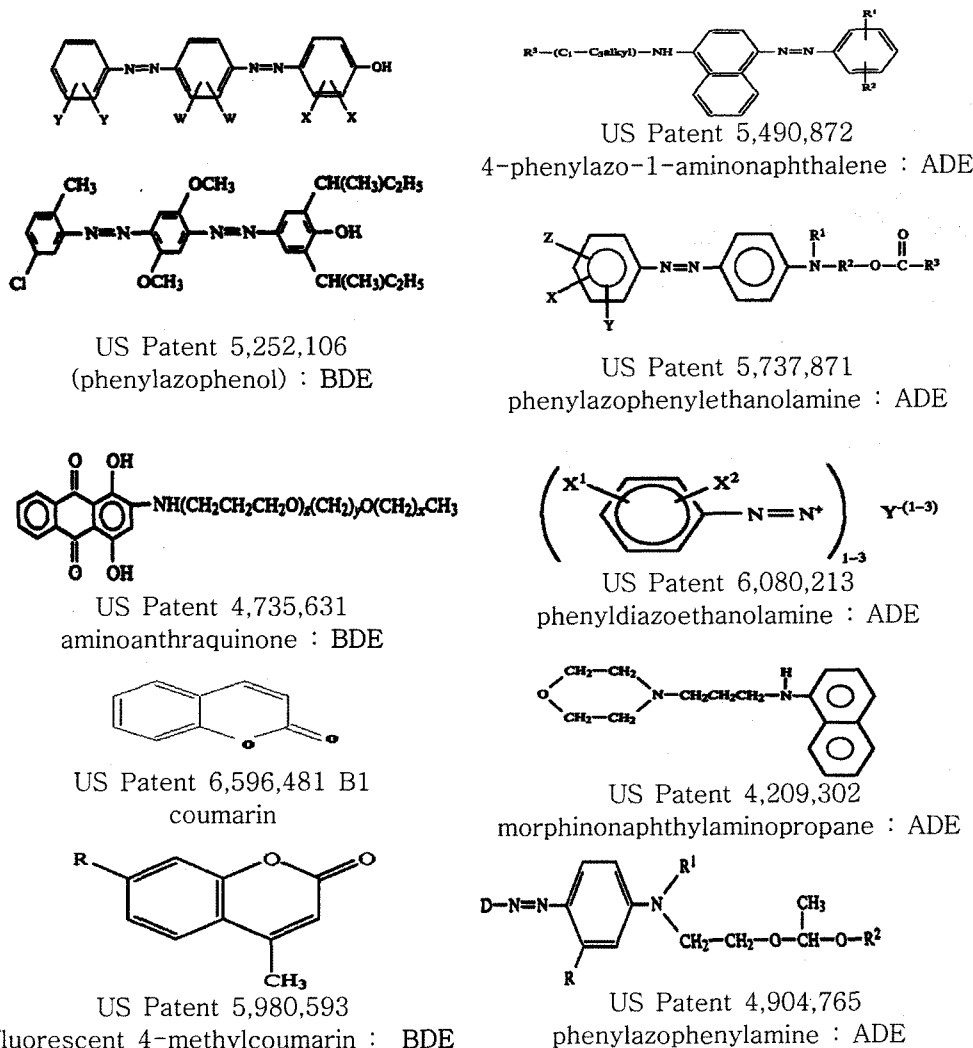


Fig. 15 - Structure of Patented-petroleum Marker. BDE : basic developer extraction, ADE : acidic developer extraction. Generally markers have azo or ketone (anthraquinone or coumarin) radicals.

ketone(anthraquinone, coumarin²¹) radicals을 가지고 있는 것으로 사료된다. 그러나 식별제는 산성에서 추출할 수 있는 식별제(acid extractable petroleum marker)인 phenylazoaminonaphthalene,⁴ phenylazophenylethanol- amine^{5,6} 및 phenylazophenols⁷은 아닌 것으로 사료된다(Fig. 15).

결 론

액체연료에서 식별제(Unimark 1494 DB)를 정량하기 위하여 염기성 추출/착색제(Unimark 1494 DB Developer C-5)를 넣고 582 nm에서 흡광도를 측정할 때 시료에 식별제의 반응기와 동일한 반응기를 갖는 물질이 함유되어 있을 때 알칼리성에서 파란색을 나타낼 수 있는 물질은 582 nm에서 흡광도를 상승시켜 오차를 유발할 수 있다. 본 실험에서는 유사경유를 제조하는데 사용할 수 있는 2가지 파란색 색소로서 Orimax Blue 2N(CI

Solvent Blue 35)과 Orimax Green 151(CI Solvent Yellow 16 과 CI Solvent Blue 70의 혼합물), 및 Quinizarin과 3가지 용제로서 정품 경유, 토파졸(P-250), 윤활유원료(P-8) 등을 제조 원료로 사용한 유사경유(정품 경유 : 토파졸 (P-250) : 윤활유원료(P-8) =2 : 4 : 4 혼합물 4,000에 파란색 색소 티스푼 한 개 첨가)에서 HITACHI Recording Spectrophotometer U-3300을 사용하여 분광광도법(582 nm)으로 식별제를 정량할 때 흡광도에 미치는 영향을 실험하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

식별제가 포함되어 있지 않은 유사경유에서 식별제를 정량할 때 첨가된 색소로서 Orimax Green 151을 3.96 mg/l, quinizarin을 1.38 mg/l, Orimax Blue 2N을 2.73 mg/l을 첨가시킬 경우에 흡광도가 각각 0.0544가 나타나, 식별제로서 각각 1.64 mg/l가 함유된 것과 같으며, 식별제함유 액체연료가 약 10% 혼합되었다고 결론을 내릴 수 있는 모순이 발생하였다. 또한 토파졸(P-250)은 구입일자에 따라 식별제 정량시험에서 582 nm에서 흡광도가

0.01361~0.22842로 나타났고, 윤활유원료(P-8)는 식별제 정량시험에서 흡광도가 0.05644로 나타남으로서 유사경유 제조에 이들이 사용되었을 때 식별제가 첨가된 유사경유로 판정할 수 있는 실험오차를 유발할 수 있다. 추출/착색제의 pH가 14.83이었고, anthraquinone 유도체인 quinizarin 및 Orimax Blue 2N, azo 화합물인 Orimax Green 151(CI Solvent Yellow 19)과 반응하여 파란색으로 농도의존적으로 착색되는 것으로 보아 위의 5가지 유사경유제조 원료 또는 합성원료의 잔존물질 중에 반응기로서 azo, diazo, amine, ketone(anthraquinone 및 coumarin) 기를 갖는 물질이 함유될 때 흡광도를 상승시킬 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구를 수행하는데 고견을 주신 미국 Sun Oil Company의 Michael M, Kang 박사님께 감사드립니다.

참고문헌

- 1) Michael, J. Hallixy, Base Extractable Petroleum Marker. United State Patent, Patent Number 5,252,106, <http://www.freepatentsonline.com/5252106.pdf>
- 2) Richard B, Orelep, Colored Petroleum Marker, United State Patent, Patent Number 4,735,631, www.patentstorm.us/patents/4735631.pdf
- 3) Michael R. Friswell, Alejandro Zimin, Sr., Sielent Fluorescent Petroleum Marker, United State Patent, Patent Number 5,980,593, www.patentstorm.us/patents/5980593.pdf
- 4) Michael R. Friswell, Acid Extractable Petroleum Fuel Marker, United State Patent, Patent Number 5,490,872, <http://www.freepatentsonline.com/5490872.pdf>
- 5) Michael R. Friswell, Method of Preparing and Utilizing Petroleum Fuel Marker, United State Patent, Patent Number 5,737,871, www.patentstorm.us/patents/5737871.pdf
- 6) AL Zimin, Sr., Stabilized Aquous Diazo Solutions, United State Patent, Patent Number 6,080,213, www.freepatentsonline.com/6080213.pdf
- 7) Bernd Derber, Dye mixtures Containing an Oil-soluble Dye and an Acid-Extractable Dye, United State Patent, Patent Number 4,904,765, <http://www.free-patentsonline.com/4904765.pdf>
8. Haresh A. Doshi and Justin J. Frederico : Method for Detecting Acid- and Base-extractable Marker, United State Patent, Patent Number 5,962,330 <http://www.patentstorm.us/patents/5962330-fulltext.html>
- 9) Duncan McCallien, Feature (Winter 2003 issue of The Colourist), P1-3 (2003) : http://www.sdc.myzen.co.uk/general/features/feature_fuel.htm
- 10) 산업자원부, 석유사업법 제24조에 의한 석유제품 품질기준, p1-10 (2001.12.22).
- 11) 산업자원부 한국석유품질검사소, 2003 시·도 석유담당 공무원 연찬회 자료, 2003년도 품질검사현황(9월말) 및 시도별 검사현황, p145-146 (2003.10).
- 12) 박병주 : 유사경유 유통실태와 문제점, 월간주유소 vol. 259, 10월호, P176-181 (2006) : 세계일보, 구명난 석유유통, 2월 20일 4879호 (2004).
- 13) 1) 이양미 : Method for Determinatoin of Marker Unimark 1494 DB In Petroleum products by DR/890 Colorimeter, 인후코프레이션 매뉴얼, p1-3 (2004).
2) Matos, VI EVALUACION DE MARCADORES Se efectuó la evaluación desde el punto de vista técnico, de seguridad, y (PDF)... marcadores N° 4 y N° 5 (UNIMARK 1494 DB y Sudan Marker LB 455... (N° 3) REVELADOR. UNIMARK 1494 DB. UNIMARK DEVELOPER C-5, p1-13 (2006).
- 14) 오리엔트화학주식회사, Orimax Colors (Oil & Fat Soluble Dye), Masol Colors (Liquid Dye), p1-6 (2006).
- 15) 탁병, Food Additives, CI Solvent Yellow 16, p1 (2006) : <http://www.food-additivesworld.com/solvent-yellow-16.html>
- 16) 탁병, Food Additives, CI Solvent Blue 70 (phthalocyanine), p1 (2006) : <http://en.wikipedia.org/wiki/Phthalocyanine>
- 17) Quinizarin, <http://www.chemicaland21.com/specialtychem/finechem/QUINIZARIN.htm>
- 18) 호성케멕스, 토파졸(P-250), P1 (2006): <http://www.hosung.co.kr/>
- 19) S-oil, 윤활유원료(p-8), p1(2006): <http://www.s-oil.com/kor/product/lube.html>
- 20) 한국석유품질관리원 호남지사, 식별제의 표준곡선, p1 (2006).
- 21) Kenneth J. Rothschild, Jerzy Olejnik, Sanjay M. Sonnar., Dual Markers, United State Patent, Patent Number 6,596,481 B1, <http://www.freepatentsonline.com/6596481.pdf>