

=단신=

## XRF 및 NMR 법에 의한 윤활유 중의 인 함량 비교분석 연구

임헌성 · 한기정 · 이석근\*  
한국화학연구원 분석실  
(2005. 2. 14 접수, 2005. 3. 14 승인)

### Determination of phosphorous in lubricating oil by XRF and NMR methods

**Heon-Sung Lim, Gee-Chung Han and Sueg-Geun Lee\***  
*Chemical Analysis Laboratory, Korea Research Institute of Chemical Technology,  
P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-606, Korea  
(Received Feb. 14, 2005, Accepted Mar. 14, 2005)*

**Abstract** : A comparison study of XRF and  $^{31}\text{P}$ -NMR method for the analysis of phosphorous in lubricating oil has been described. Pure oil and water were used for the observation of matrices effect variation by different analytical methods. Quantitative analysis was carried out by XRF and  $^{31}\text{P}$ -NMR using real samples. Significant difference is observed from the slopes on the calibration curves by the XRF due to the matrices (water: 124.0, oil: 276.6). While the result obtained from XRF showed a large matrix effect, the slopes obtained from  $^{31}\text{P}$ -NMR results of two different matrices, however, are in good agreement ranged of  $\pm 9\%$  (water: 4.9, oil: 5.3).

**Key words** : phosphorous in oil, XRF,  $^{31}\text{P}$ -NMR

#### 1. 서 론

유기물질 중에 있는 무기원소들을 AAS 및 ICP-AES 또는 ICP-MS로 분석하기 위해서는 수용액으로 만들어야 하므로 유기 물질을 완전히 분해하여야 한다. 분해시키는 복잡한 전처리 과정은 불순물의 오염이나 관심성분의 손실을 초래하여 분석의 정확도를 떨어뜨리는 요인이 되고 있다. 또한 시료를 분해할 때 분해정도로 인하여 예상하지 못한 간섭이 발생할 수도 있는 등 불확실성은 항시 시료 전처리 및 전처리된 시료의 분석과

정에서 상존하고 있다.<sup>1,4</sup> 그러므로 시료 종류에 따라 단순하고 편리한 그리고 재현성과 정량성을 확보할 수 있는 전처리 방법과 분석 방법을 개발하는 것은 매우 중요한 일이다.<sup>5,6</sup>

X-선 형광 분석법 (XRF)은 빠르고 여러 가지 원소를 동시에 분석할 수 있으며 감도의 향상으로 미량분석 그리고 비파괴분석으로 여러 가지 시료에의 적용으로 활용빈도가 큰 분석방법이지만 매질에 의한 효과가 매우 큰 분석법으로 알려져 있으며 많은 연구들이 진행되어왔다.<sup>7-12</sup> 고체 시료를 XRF를 이용하여 정량 분석을 할 경우에는 고온에서 glass bead를 만들거나 미세하고 균일한 분말을 고압에서 pellet 형태로 제조하는 등 시료와 표준물질의 매질을 일치시키는 과정이

★ Corresponding author  
Phone : +82+(0)42-860-7710 Fax : +82+(0)42-860-7794  
E-mail : leesg@kRICT.re.kr

만드시 필요하며, 액체시료의 경우에도 일치하는 매질을 구하여 관심 원소를 첨가한 후 표준물질을 제조하거나 시료에 표준물을 첨가하는 방법으로 시료의 매질과 일치시키는 작업을 하여야한다. 반면 NMR 방법은 이런 전처리 과정을 거치지 않아도 되므로 경제적으로나 시간적으로 매우 효율적인 분석방법으로 알려져 있다.<sup>13-17</sup> 이러한 분석은 유기물질을 분석할 때 주로 사용되는 <sup>1</sup>H 뿐만 아니라 수용액상태에서 <sup>31</sup>P, <sup>23</sup>Na 등의 분석도 다른 원소에 의한 영향 없이 정량적으로 정확한 결과를 나타내는 것으로 보고되었다.<sup>18,19</sup>

용액시료 및 용액화시킬 수 있는 시료의 경우, 특히 매질이 복잡할 때에는 화학이동이 시료와 다른 내부 표준물을 일정량 가한 후 바로 분석할 수 있다는 점에서 매질의 영향없이 또한 시료를 파괴하는 전처리 과정 없이 원소 및 화합물을 정량적으로 분석할 수 있는 NMR 분석방법이 정량분석법으로 주요한 수단일 수 있다.

본 연구에서는 내연기관에 대한 윤활작용을 증가시키는 기능을 가지고 고온고압에서도 안정한 윤활유 시료 중의 인을, 시료를 파괴시키지 않고 최근 여러 분야에서 사용되는 XRF법과 <sup>31</sup>P-NMR법을 비교 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 기기 및 시약

본 실험에 사용된 X-선 형광분석기 (XRF)는 네덜란드 Philips Analytical 사의 PW2404 모델을, 핵자기 공명 분광 분석기 (NMR)는 5mm-QNP 프로브가 장착되어있는 독일 Bruker사의 DRX300 모델을 사용하였다. <sup>31</sup>P-NMR 스펙트럼은 121.54MHz에서 측정하였다. 검정곡선용 (calibration curve)으로 사용한 물질은 Osaka사 시약 제품으로 물에 대한 용해도가 좋은 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O ( $\delta=7.05$  ppm), <sup>31</sup>P-NMR의 내부표준물질 (internal standard)로 사용한 물질은 Junsei사 시약 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>( $\delta=0.82$  ppm), 매질로는 paraffinic oil을 사용하였다. 여기에서 인의 화학이동 (chemical shift)값은 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>을 외부표준 (external reference)으로 사용한 값이다. 인의 수용액과 매질인 oil을 균일하게 혼합하기 위하여 polyisobutene succinimide를 분산제로 사용하였으며, NMR 용매로 Aldrich사 D<sub>2</sub>O를 사용하였다. 실험에 사용된 물은 Millipore Milli-Q를 2차 통과한 탈 이온수로써 비저항이 18.2 M $\Omega$ /cm 이상인 것을 사용하였다. 윤

활유 시료는 H사 제품을 사용하였다.

### 2.2. 실험 방법

시료인 윤활유와 매질을 일치시키기 위하여 윤활유의 기유로 사용되는 paraffinic oil과 무기염을 녹인 용액과의 균일한 혼합상태를 유지하기 위하여 polyisobutene succinimide를 분산제로 사용하였으며, 기유와 분산제와 수용액과의 혼합 후 형성되는 에멀전의 안정성을 확보하기 위한 무게 비율은 5 : 0.3 : 3이 적정하였다. 모든 실험은 윤활유의 점성으로 인하여 정량적으로 부피를 취할 수 없기 때문에 무게를 칭량하여 하였으며, 수용액 매질일 경우에도 무게를 칭량하여 실험을 하였다.

#### 2.2.1. XRF 분석

분산제가 첨가된 기유에 표준용액중의 P 농도가 0.025 ~ 0.75 wt%가 되도록 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O를 가한 후 vortex mixer를 사용하여 완전히 혼합하였다. 기유 대신에 물을 사용하여 동일한 방법으로 제조한 후 기유를 사용한 에멀전 용액과 수용액의 표준용액에 대하여 XRF를 이용하여 P를 분석한 다음 얻어진 봉우리 값에서 바탕 값을 감한 다음 얻어진 세기 값을 이용하여 X축은 P의 농도를, Y축은 X-ray의 세기 강도로 검정곡선을 작성하였다. 시료는 표준용액 제조 시 사용된 비율만큼의 물만 가하여 혼합 후 사용하였다.

#### 2.2.2. NMR 분석

XRF 검정곡선용 표준용액제조 방법과 동일하나 내부표준물질에 의한 분석을 하기 위하여 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 외에 내부표준물질로 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>를 첨가하였고, 또한 NMR 작동 시 locking을 위하여 동일한 양의 D<sub>2</sub>O를 가하였다. 시판용 시료는 분산제가 일정비율 첨가되어 사용되어지고 있으므로 내부표준물질과 D<sub>2</sub>O만을 같은 비율로 첨가하여 분석하였다. 얻어진 H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>의 봉우리 적분크기를 일정농도인 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>의 봉우리 적분크기로 나눈 비를 이용하여 X축은 농도로, Y축은 봉우리 적분 비율로 하여 검정곡선을 작성하였다.

<sup>31</sup>P-NMR의 정량적인 스펙트럼은 인접한 <sup>1</sup>H들의 NOE (nuclear overhauser effect) 영향으로 일반적인 decoupling 방법으로는 정량의 목적으로 사용되는 정확한 세기를 얻을 수 없다.<sup>20</sup> 본 실험에서는 인접한 <sup>1</sup>H에 의한 NOE 영향과 S/N 비를 줄이는 coupling effect를 없애기 위해 스펙트럼 획득시간 동안에만 decoupler가 작동되는 inverse-gated decoupling program을 사용하여

이들 봉우리의 면적을 정량분석에 이용하였다. S/N 비를 증가시키기 위해 scan수는 최소 1k 이상으로 하였으며, 스펙트럼 넓이는 12,000 Hz, line broadening은 5 Hz, 스펙트럼 획득시간은 0.3 s, data point는 8k, 이완 지연시간은 40 sec, 그리고 30° 펄스를 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. XRF 방법에 의한 분석결과

XRF에 의해서 얻어진 봉우리의 값에서 바탕선 값을 제외하고 검정곡선을 작성하였다. 매질이 수용액인 경우 Fig. 1에서 보는 것과 같이 직선성은 우수하나 검정곡선이 0점을 지나지 않는 것을 알 수 있으며 곡선의 기울기는 124.0이다. 에멀전 용액 상태의 표준용액에 대한 분석결과인 Fig. 2에서도 곡선이 0점을 지나지 않으나 직선성은 우수하고 기울기는 276.6으로 수용액과는 많은 차이가 있는 것을 확인할 수가 있다.

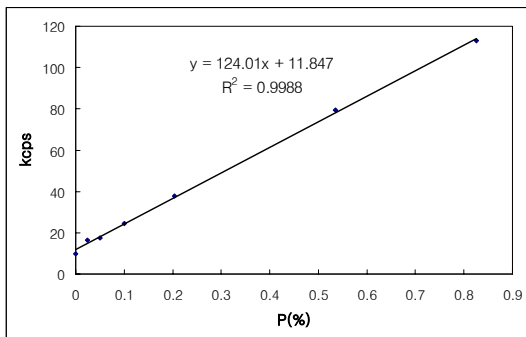


Fig. 1. Calibration curve for 0.025 ~ 0.825% P(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>) in water from XRF spectra.

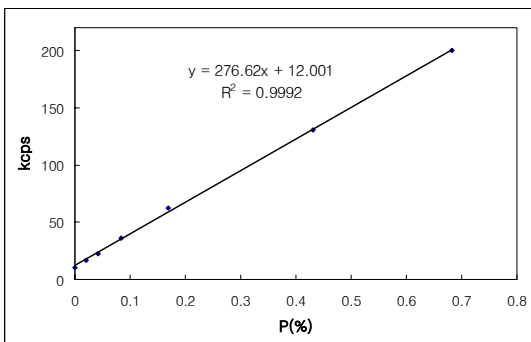


Fig. 2. Calibration curve for 0.0205 ~ 0.682% P(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>) in oil from XRF spectra.

이것은 이미 오래전부터 알려져 있는 것으로 XRF 분석법은 매질에 의한 영향이 매우 크다는 사실을 매질이 용액상태에서도 확인되고 있다.

이렇게 얻어진 검정곡선 기울기를 이용하여 시료를 분석하였다. 매질을 에멀전으로 하여 실질 시료와 일치시키고 얻어진 검정곡선의 기울기를 이용하였을 때에는 정확히 제시된 0.080%와 일치하였으나 수용액으로 얻어진 검정곡선의 기울기를 이용하였을 때에는 제시된 값과 200% 이상 오차가 발생하였다. 따라서 빠르고 편리하며 정확한 정량분석법인 XRF를 이용한 분석은 시료와 표준물질과의 매질을 일치시키는 매우 복잡한 과정이 없는 분석에 많은 오차가 수반됨을 알 수 있다.

#### 3.2. NMR 방법에 의한 분석결과

Fig. 3에서 보는바와 같이, <sup>31</sup>P-NMR 스펙트럼상에서 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>의 위치 δ=0.82 ppm이며, NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>의 위치 δ=7.05 ppm이다. 그러므로 본 실험에서는 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>의 면적에 대한 NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>의 면적비를 농도별로 구하여 검정곡선을 Fig. 4, 5와 같이 작성하였다.

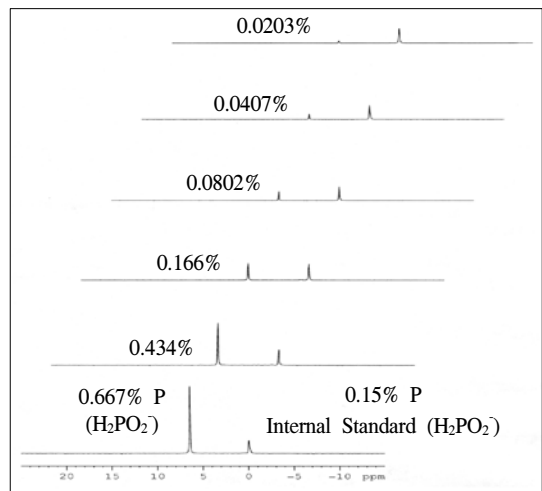


Fig. 3. A stack plot of <sup>31</sup>P-NMR spectra at various concentrations of P(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>) in oil with 0.15% P as internal standard, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

매질이 수용액인 경우의 <sup>31</sup>P-NMR 검정곡선인 Fig. 4에서 보는바와 같이 직선성이 우수하며, 곡선은 거의 0점을 지나며 기울기는 4.9이며, Fig. 5의 oil 에멀전 매질의 검정곡선에서도 곡선은 0점을 지나고 직선성

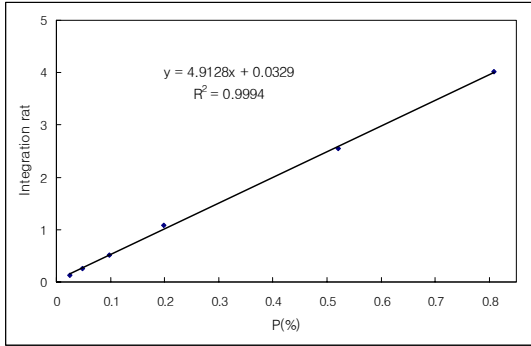


Fig. 4. Calibration curve for 0.0242 ~ 0.808% P( $\text{H}_2\text{PO}_2$ ) in water from  $^{31}\text{P}$ -NMR spectra (internal standard:  $\text{H}_2\text{PO}_4$ ).

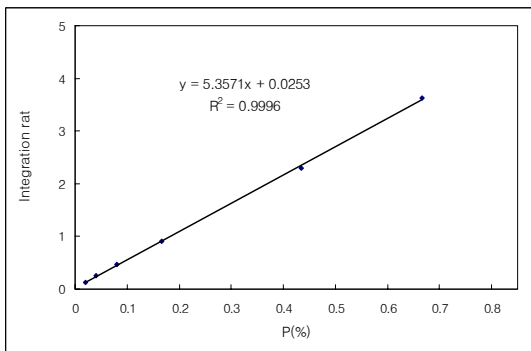


Fig. 5. Calibration curve for 0.0203 ~ 0.667% P( $\text{H}_2\text{PO}_2$ ) in oil from  $^{31}\text{P}$ -NMR spectra (internal standard:  $\text{H}_2\text{PO}_4$ ).

또한 우수하며 기울기는 5.3로 수용액의 경우와 유사한 값을 나타내고 있으며 이는 분석목적 원자핵 이외의 매질에 의한 다른 신호가 발생되지 않기 때문이다. 이것은  $^{31}\text{P}$ -NMR 스펙트럼을 얻을 때 스펙트럼 획득시간을 줄이고 충분한 이완지연시간을 주어서 인접한 수소 핵에 의한 NOE의 영향으로 생성되는 면적증가를 없앤다면 봉우리의 크기는 그들 고유의 핵이 나타내는 양이 된다. 따라서 얻어진 검정곡선의 기울기를 이용하여 시료중의 P의 농도를 분석하였을 경우 Table 1과 같이 시료에 제시된 값과 정확히 일치하였다. 수용액에서 얻어진 검정곡선을 이용하였을 경우에도 제시된 값과 0.005%의 미소한 차이를 보였다.

특히 시료의 매질이 복잡하여 매질의 종류가 분석 결과에 영향을 미칠 때 NMR 분석방법을 이용하여 정량 분석할 수 있으며, 이때 NMR 스펙트럼상에서 시

Table 1. Analytical results of phosphorous concentrations on different calibration curves by XRF and  $^{31}\text{P}$ -NMR method {calibration matrices: water and oil, sample: lubricating oil(0.080% P, H maker)}.

Method	Water Matrix	Oil Matrix
XRF	0.181%	0.080%
$^{31}\text{P}$ -NMR	0.085%	0.080%

료중의 분석목적 핵종의 봉우리와 겹치지 않는 내부표준물질을 이용하여 내부표준물법으로 원하는 분석범위 즉, ppm ~ 100% 까지의 농도범위에서 정량적으로 분석할 수 있다.

#### 4. 결 론

시료를 분해하는 전처리 작업은 많은 시간이 소요되며 오염 및 손실의 가능성이 있지만 본 연구에서는 시료를 비파괴로 분석할 수 있는 XRF 분석법과  $^{31}\text{P}$ -NMR 분석법을 이용하여 윤활유중의 P농도를 분석하여 비교하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. XRF 분석 방법에 의한 검정곡선의 기울기는 수용액에서 124.0, oil의 에멀전 용액에서 276.6으로 매질의 종류에 따른 차이가 크게 나타났다. 따라서 분석시료의 매질과 표준물질의 매질이 일치하여야만 정확한 분석결과를 얻을 수 있다.
2.  $^{31}\text{P}$ -NMR 분석 방법에 의한 검정곡선의 기울기는 수용액에서 4.9, oil의 에멀전 용액에서 5.3로 거의 일치하는 결과를 나타냈다. 이것은 용매 또는 용액 즉, 매질의 종류에 관계없이 일정한 값을 얻을 수 있는 유용한 방법이다.
3. 실질 시료에 적용하여 분석한 결과 XRF 분석법에서는 예상대로 매질에 의한 효과가 크게 나타났지만, NMR 분석법에서는 매질효과 없이 정확한 결과를 나타내었다.

#### 참고 문헌

1. C. J. Blake, *Sci. Tech. Surv.*, 122(1980).
2. H. M. Kingston and L. B. Jassie, "Introduction to Microwave Sample Preparation, Theory and Practice" American Chemical Society, Washington

- DC, 1988.
3. A. Abu-Samra, J. S. Morris and S. R. Koirtyohann, *Anal. Chem.* **47**, 1475(1975).
  4. A. Abu-Samra, J. S. Morris and S. R. Koirtyohann, *Trace Subst. Environ. Health*, **9**, 297(1975).
  5. Z. Sulcek and P. Povondra, "Methods of Decomposition in Inorganic Analysis" CRC Press, Boca Raton, FL. 1989.
  6. S. I. Cho, H. S. Lim, and S. G. Lee, *Anal. Sci. Tech.*, **14**(4), 324(2001).
  7. H. H. Sky-Peck, B. J. Joseph, *Clin. Biochem.*, **14**(3), 126(1981).
  8. R. Al-Merey, J. Karajou and H. Issa, *Appl. Radiation and Isotopes*, in press(2004).
  9. W. N. Bower, *Appl. Spectrosc.*, **39**(4), 697 (1985).
  10. L. H. Cohen, *Anal. Chem.*, **61**, 1837(1989).
  11. J. Pascual, *Talanta* **34**(12), 1027(1987).
  12. Z. Szökefalvi-Nagy, I. Demeter, A. Kocsonya and I. Kovács, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, **226**, 53(2004).
  13. T. Saed Al Deen, D. Brynn Hibbert, J. M. Hook and R. J. Wells, *Analytica Chimica Acta* **474**, 125(2002).
  14. D. M. Rackham, *Talanta*, **23**, 269(1976).
  15. J. N. Shooley, *Progr. NMR Spectrosc.* **11**, 79 (1977).
  16. H. Janke, *CCQM/98*, **98**, 1(1998).
  17. B. C. Ahvazi, C. Crestini, D. S. Argyropoulos, *J. Agric. Food Chem.* **47**, 190(1999).
  18. T. H. Ann, H. C. Kang and S. G. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **13**, 577(1992).
  19. H. S. Lim, G. C. Han and S. G. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **23**, 1507(2002).
  20. 이석근, "핵 자기공명 분광학", 63-68, 자유아카데미, 2002.