

## 엔진윤활유 중 Ethylene Glycol의 용제추출후 bistrimethylsilyltrifluoroacetamide(BSTFA)를 이용한 GC/MS 분석에 관한 연구

이준배<sup>†</sup> · 권오성 · 유재훈 · 손성건 · 성태명\* · 팽기정\*\*

국립과학수사연구원 동부분원 이화학과

\*국방부 조사본부 이화학과

\*\*연세대학교 화학 및 의화학과

### GC/MS Analysis of Ethylene Glycol in the Contaminated Lubricant Oil Through Solvent Extraction Followed by Derivatization using Bistrimethylsilyltrifluoroacetamide (BSTFA)

Joon-Bae Lee<sup>†</sup>, O-Seong Kwon, Jae-Hoon You, Shungkun Shon, Tae-Myung Sung\* and Ki-Jung Paeng\*\*

*Eastern District Office, National Forensic Service, Wonju 220-805*

*\*Department of Chemistry, Criminal Investigation Command, Seoul 140-701*

*\*\*Department of Chemistry, Yonsei University, Wonju 220-710*

(Received August 11, 2012; Revised September 25, 2012; Accepted October 2, 2012)

**Abstract** – For proper functioning, general machines usually need lubricant oil as a cooling, cleaning, and sealing agent at points of mechanical contact. The quality of lubricant oil can deteriorate during operation owing to various causes such as high temperature, combustion products and extraneous impurities. In this study, a heavy load stopped during operation, and the oil was analyzed to check whether any impurities were added. Extraction using acetonitrile followed by reaction with BSTFA(bistrimethylsilyl trifluoroacetamide) showed that, trimethylsilylated ethylene glycol was present in the lubricant oil. To quantify the ethylene glycol in the oil, deuterium-substituted ethylene glycol, which acted as an internal standard, was added to the sample and then extracted with the solvent. Next, the extract was reacted with the derivatizing agent(BSTFA) and then analyzed with GC/MS. The detection limit of this method was found to be 0.5 µg/g and the recovery of oil containing 20,000 µg/g of ethylene glycol was measured to be 94.8%. A damaged O-ring and eroded cylinder liner were found during the overhaul, which implied the leakage of coolant containing ethylene glycol into the lubricating system. The erosion of the cylinder liner was assumed to be due to cavitation of the coolant in the cooling system.

**Keywords** – lubricant oil(윤활유), ethylene glycol(에틸렌글리콜), derivatization(유도체화), GC/MS(기체 크로마토그래피/질량분석기), cavitation(공동현상)

#### 1. 서 론

윤활유(lubricant oil)는 각종 기기의 접촉부분에서 마찰을 저감시키는 감마(減摩)작용, 냉각, 방청, 밀봉, 세

정 및 하중분산 등의 작용을 수행하며 윤활유에 이물질이 투입되었을 경우 윤활유의 설계된 성질이 변형되어 정상적인 기능수행이 어렵게 된다. 특히, 가혹한 조건에서 운용되는 건설현장용 또는 운송용 장비의 경우에틸렌글리콜이 함유된 냉각수가 윤활계통에 유입되어 윤활유 오염이 발생되고 첨가제 성분이 변성되며 유막

<sup>†</sup>Corresponding Author: [pajlee@korea.kr](mailto:pajlee@korea.kr)

이 파괴되어 윤활 기능 불량으로 기기에 치명적인 영향을 끼친다. 윤활유 오염과 관련 현장에서의 확인방법으로 Blotter Spot Test[1,2], Patch Test[3], Schiff's reagent를 이용한 비색법(ASTM D2982)[4] 등이 있으며 실험실에서 적외선분광광도법(FT-IR)[5], 기체크로마토그래피법(GC)에 의한 방법[6,7]이 있다.

언급된 현장시험방법은 간이시험법으로서 그 정확성에 제한이 있으며 이중 에틸렌글리콜 등의 글리콜류 확인을 위한 ASTM D2982에 의한 방법은 에틸렌글리콜의 hydroxy (-OH)기를 산성조건에서 potassium periodate(KIO<sub>4</sub>)를 이용하여 aldehyde로 산화시킨 다음 Schiff's reagent와 반응시켰을 때 발색되는 보라색 색상에 의하여 정량하는 방법으로 윤활유 중 원래 함유된 aldehyde류나 운용중 생성된 유분의 변성 산화물에도 반응할 수 있다[4].

따라서 폐윤활유와 같이 윤활유 고유의 베이스 유분과 각종 첨가제, 연소 생성물, 기타 열화되어 변성된 물질 등의 방해물질에 대한 영향을 피하기 위하여 기체크로마토그래피(GC, Gas Chromatography)를 이용한 방법이 이용된다[7]. 극성이 강한 알콜류의 GC에 의한 분석시, 테일링 현상이나 분리능 저하 등 크로마토그래피 분석특성이 결여되는 문제가 있다.

에틸렌글리콜(ethylene glycol, EG)은 화학식이 HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH이며 분자량(M.W.)은 62.07 g/mol이고 밀도는 1.12 g/mL, 끓는점 약 198°C이며 성상은 무색 투명하고 점성과 단맛이 있는 2가 알콜이다[8]. 이는 에틸렌(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)을 산화시켜 생성된 에틸렌옥사이드(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>)의 수화반응을 통해 공업적으로 제조되어[9] 주로 polyethylene terephthalate (PET)계 수지, 부동액, 열교환용 매체 및 계면활성제의 제조 등에 사용된다. 2010년도 전세계적인 생산현황을 보면 약 2,000만톤이 생산되었으며 대부분인 97%가 PET계 섬유나 수지의 합성에 이용되었고 약 2%는 냉각수용 부동액에 사용된 것으로 보고되어 있다[10]. 특히 부동액과 관련, 에틸렌글리콜 자체의 어는점은 -12.6°C이나 수용액 상태에서 농도에 따라 어는점이 약 -48°C까지 강하되어 차량용 부동액으로 사용된다[8].

특히 에틸렌글리콜은 히드록시기가 2개로 극성이 강하기 때문에 크로마토그래피 분석특성이 결여되어, 이의 개선을 위하여 휘발성과 열안정성이 큰 물질로 유도체화 필요성이 있다. 히드록시(-OH)기의 경우 기체크로마토그래피에 의한 분석시 유도체화 방법으로는 TMS(-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, trimethylsilylation)화 시키는 방법이

알려져 있으며[11] 이에 대한 시약으로는 흔히 BSTFA (N,O-bis(trimethylsilyl)tri fluoroacetamide)가 이용된다.

본 연구에서는 작업 중 갑자기 정지된 중장비의 윤활유 중 에틸렌글리콜의 분석을 위하여 동위원소로 치환된 에틸렌글리콜을 내부표준물질로 하여 용제추출후 TMS (trimethylsilylation) 반응을 거쳐 기체크로마토그래피-질량분석기(GC/MS)로 분석하였다.

## 2. 실험방법

### 2-1. 시약 및 기기

시약의 경우, 내부표준물질(IS, Internal Standard)인 에틸렌글리콜 중수소치환체(ethylene glycol-d<sub>4</sub>, d<sub>4</sub>-EG), 에틸렌글리콜(EG)과 유도체화 시약인 1% TMCS (trimethylchlorosilane)가 함유된 BSTFA는 Aldrich사, 폐윤활유에 대한 회석과 추출을 위한 용제로는 대정화금의 GR급 디에틸에테르(diethylether, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)와 Burdick & Jackson의 HPLC급 아세토니트릴(acetonitrile, CH<sub>3</sub>CN), 수분을 제거하기 위한 Shinyo Pure Chemicals사의 무수 황산나트륨(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 정량을 위한 윤활유 표준품은 SK 루브리컨츠의 디젤엔진용 베이스오일을 사용하였다.

실험에 사용된 기기의 경우, 교반과 유도체화 반응을 위한 오븐 및 원심분리는 Vision Scientific의 vortex mixer와 건조기 및 원심분리기, 무수 황산나트륨의 건조를 위한 전기로는 동서과학의 Lab 24 모델을 이용하였다. GC/MS 및 오토샘플러는 Agilent Technologies사의 6890N GC와 5973 MSD의 GC/MS system 및 Gerstel MPS2 오토샘플러를 사용하였으며 질량측정을 위한 저울은 Mettler-Toledo AL204 모델을 이용하였다. 베이스오일에서의 수분 제거를 위한 rotary evaporator로는 Tokyo Rikakikai Co. Ltd.의 Eyla N-1000 evaporator를 각각 이용하였다.

### 2-2. 용제를 이용한 전처리

Fig. 1과 같이 윤활유를 디에틸에테르와 아세토니트릴로 추출, 정제 및 농축하여 Table 1의 GC/MS 조건에서 용제의 영향을 피하기 위하여 1.5분간의 solvent delay를 설정하고 1.0 μL 주입하여 GC/MS로 분석한 결과 아세토니트릴 추출물에서 에틸렌글리콜을 확인하였다.

폐윤활유에 대한 스크리닝 결과, 확인된 에틸렌글리콜의 정량을 위하여 디젤엔진용 베이스오일 약 50 g을

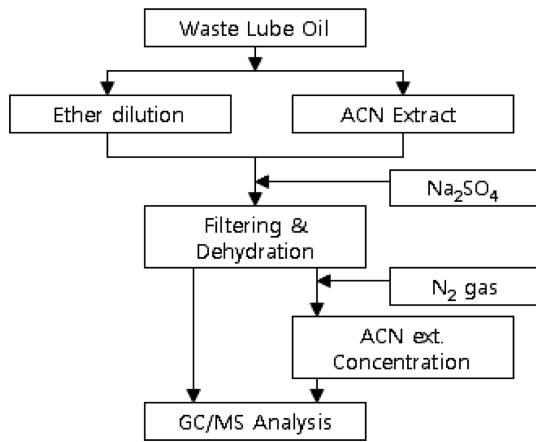


Fig. 1. Diagram for the screening on the wast lube oil for GC/MS analysis.

Table 1. GC/MS condition

GC/MS	Condition
Injector temp.	250°C
Split ratio	40 : 1
Transfer line temp.	270°C
Carrier Gas	He
Oven temp.	60°C (3 min) → (10°C/min) → 280°C(5 min)
Column	DB-5MS (30 m×0.25 mm i.d. ×0.25 μm film thickness)
Ion source temp.	230°C

100 mL의 증류수로 separatory funnel에서 5회 액액추출 후, 수층을 버리고 남은 오일층에 400°C의 전기로에서 4시간 이상 건조시킨 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 가하고 60°C의 rotary evaporator의 감압조건에서 수분을 제거하였다. 에틸렌글리콜이 검출되지 않음을 GC/MS로 확인하고 이를 공시로 윤활유로 하여 펠콘 튜브에 에틸렌글리콜이 10<sup>2</sup> μg/g~2×10<sup>4</sup> μg/g 되도록 윤활유 표준시료를 제조하였다.

이 과정에서 윤활유는 점도가 높아 피펫을 사용하였을 경우, 기벽에 잔류하여 정확한 부피측정에 어려움이 있었다. 따라서 부피에 의한 측정보다는 저울을 이용하여 정량하였으며 윤활유 표준시료에 내부표준물질인 중수소로 치환된 에틸렌글리콜이 10<sup>3</sup> μg/g 되도록 하였다. 이어 아세트니트릴 2 mL를 가하여 vortex mixer로 10분간 교반 및 추출한 다음 약 1,000 rpm에

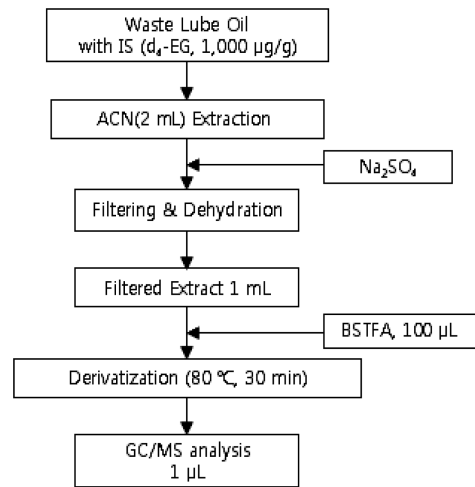


Fig. 2. Pretreatment for the quantification on the wasted lube oil for GC/MS analysis.

서 원심분리하고 상등액을 취해 무수 황산나트륨 충전관을 통과시킴으로써 정제하여, 농축하지 않고 유도체화 반응에 사용하였다.

### 2-3. 유도체화 반응 및 GC/MS 분석

각각의 추출·정제액 1 mL를 취하여 1% TMCS가 함유된 BSTFA를 가하고 80°C 오븐에서 30분간 Fig. 2와 같이 TMS화 시킨 다음 오토샘플러로 1.0 μL 주입하여 split ratio 40:1의 constant pressure mode에서 GC/MS로 분석하였다. GC/MS 분석시 용제 및 유도체화 시약의 영향을 피하기 위하여 각각 5.8 분의 solvent delay를 설정하였고 기타 기기조건은 Table 1과 같았다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 추출용제의 선택

에테르로 회색후 정제한 폐윤활유의 GC/MS 분석결과, Fig. 3과 같이 주로 중질유분이 확인되었으며 외부로부터의 이물질 투입여부와 관련해서 특이한 성분을 확인할 수 없었다.

아세트니트릴로 추출한 경우, 중질유분의 방해 없이 머무름시간(retention time) 2분 근처에서 Fig. 4와 같이 미량의 에틸렌글리콜 봉우리를 확인할 수 있었다. 따라서 아세트니트릴을 사용하여 윤활유 중 오염물질의 추출에 사용하였다.

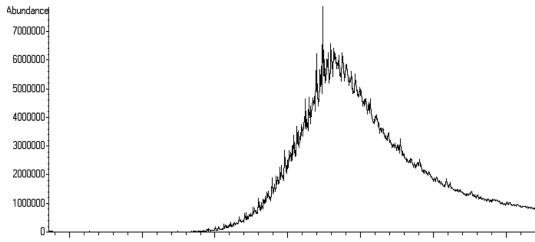


Fig. 3. GC/MS chromatogram for wasted lube oil by dilution with ether.

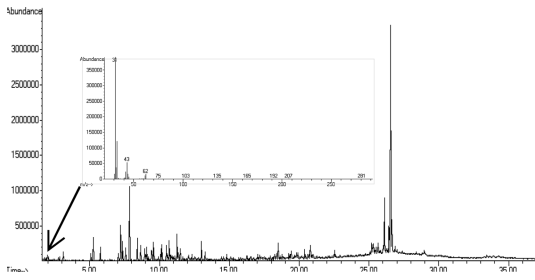


Fig. 4. GC/MS chromatogram for wasted lube oil by extraction with acetonitrile.

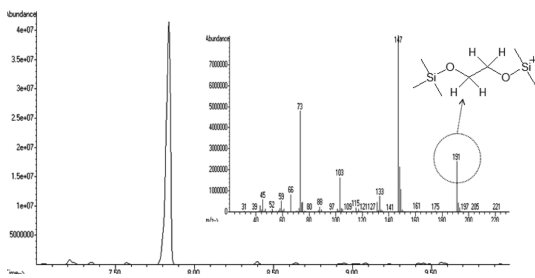


Fig. 5. GC/MS chromatogram and mass spectrum for the trimethylsilylated EG for the wasted lube oil.

3-2. 유도체화 반응에 대한 고찰

내부표준물질이 첨가된 윤활유 시료의 아세토니트릴 추출물에 대한 유도체화 반응 후 GC/MS 분석결과는 Fig. 5와 같았다.

이때, 에틸렌글리콜과 TMS(-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, trimethylsilylation)화 시약인 BSTFA가 반응하여 TMS화의 반응은 Fig. 6과 같았다.

3-3. 검량선과 회수를 및 검출한계

검량선 작성을 위하여 내부표준물질이 각각 1,000 µg/g 되도록 첨가된 10<sup>2</sup> µg/g ~ 2 × 10<sup>4</sup> µg/g 범위의 윤활유 표준시료 각각 2g에 대한 아세토니트릴 추출물의 유도체화 반응후 Table 1의 조건에서 GC/MS 분석결과

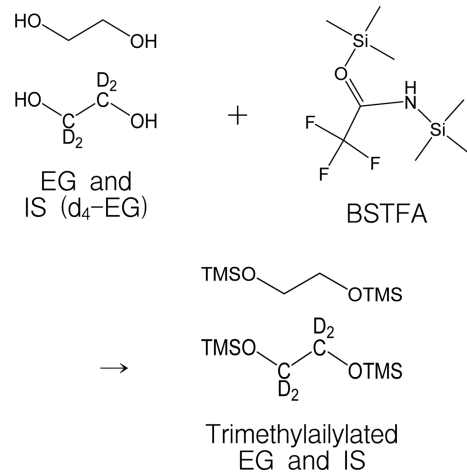


Fig. 6. Reaction of EG and IS(d<sub>4</sub>-EG) with BSTFA.

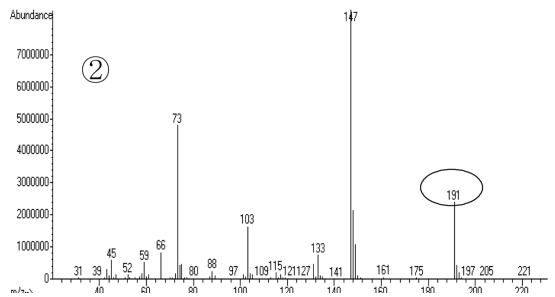
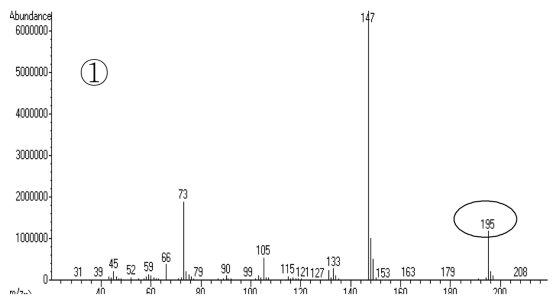
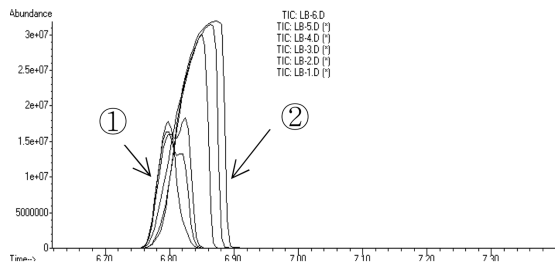


Fig. 7. GC/MS chromatogram and mass spectrum for the trimethylsilylated IS(1) and EG(2).

는 Fig. 7과 같았다.

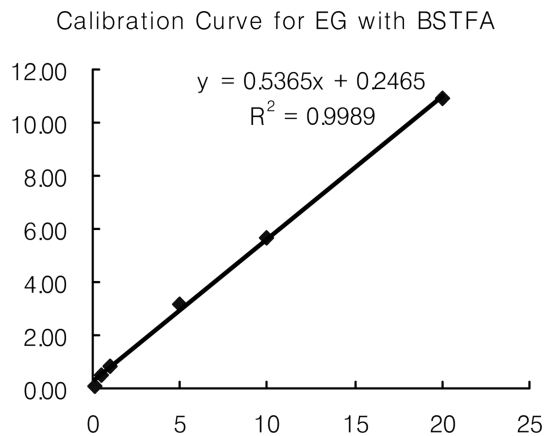


Fig. 8. Calibration curve for EG in the ACN extracts from the lube oil standard against the internal standard. ( $\uparrow$  : area ratio of  $m/z=191$  for EG vs.  $m/z=195$  for IS,  $\rightarrow$  : EG concentration [mg/g]).

Table 2. Recovery for the EG in the Oil

EG [ $\mu\text{g/g}$ ]	Recovery [%]
500	72.5
5,000	75.2
20,000	94.8

Fig. 7에서 mass spectrum을 보면 내부표준물질인 중수소로 치환된 에틸렌글리콜은 4개의 수소가 4개의 중수소로 치환되어 있어 특성이온의  $m/z$ 가 195로 에틸렌글리콜의 특성이온인  $m/z$  191보다 4만큼 더 큰 값을 보여준다.

머무름 시간 약 6.80분에 나타난 내부표준물질인 중수소로 치환된 에틸렌글리콜의 TMS화된 특성이온인  $m/z$  195에 대한 머무름 시간 약 6.82분의 TMS화된 에틸렌글리콜의 특성이온인  $m/z$  191의 면적비로 검량선을 작성한 결과 Fig. 8과 같이  $r^2$  값은 0.9989의 직선성을 얻었다.

윤활유 표준품 중 에틸렌글리콜의 농도가 500  $\mu\text{g/g}$ , 5,000  $\mu\text{g/g}$  및 20,000  $\mu\text{g/g}$ 에 대하여 윤활유의 아세토니트릴 추출액에서 TMS화된 내부표준물질과 에틸렌글리콜의 특성이온의 면적비에 의한 회수율은 Table 2에서와 같이 농도가 높아질수록 증가하는 경향을 보였다.

검출한계를 엔진오일에서 아세토니트릴로 추출한 에틸렌글리콜 유도체화를 피크에 대한 노이즈 피크 표준편차의 3배로 하였을 때 TMS화된 에틸렌글리콜에 대한 검출한계는 0.5  $\mu\text{g/g}$ 였다.

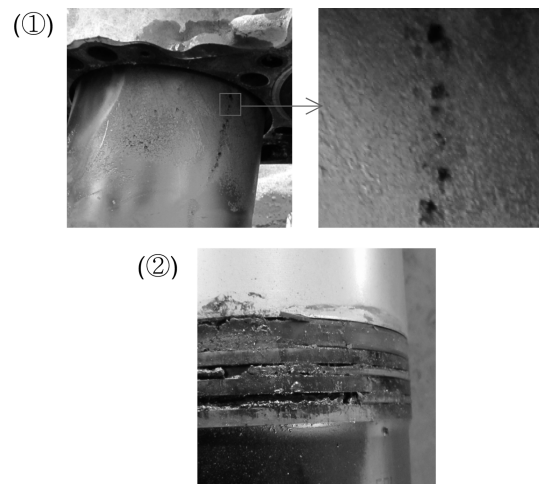


Fig. 9. Cylinder liner cavitation erosion(①) and damaged O-ring.(②).

#### 3-4. 윤활유 중 에틸렌글리콜 함량 및 오염원인 추정

Fig. 8의 검량선을 이용하여 폐윤활유 중 에틸렌글리콜을 정량한 결과 에틸렌글리콜은 12.33 mg/g 검출되었다.

본 사례에서 윤활유 중 에틸렌글리콜을 확인하고, 기관 분해점검 결과 Fig. 9와 같이 엔진 실린더 라이너 표면에서 충격 마모흔과 냉각수를 밀봉하는 O-ring의 파손이 관찰되었다. 이로부터 윤활계통에 유입된 에틸렌글리콜은 공동현상(cavitation) 및 O-ring의 마모에 의한 부동액의 유입과 관련이 있는 것으로 확인되었다.

공동현상은 고속으로 회전하는 펌프의 임펠러 주변이나 액체의 빠른 이동시 발생되며, 액체속도의 증가, 열부하 등에 따라 액체 주변의 압력이 포화증기압 이하로 감소하게 되어, 비등하여 기포를 형성하며 고속 이동하면서 주변에 충격과 마모를 야기하게 되는 현상이다[12]. 이와 유사한 예로서, 우리 군이 운용중인 장비의 엔진에서, 규격에 적합하지 않는 부동액을 사용함으로써, 문제가 발생한 사례가 보고된 바 있다[13].

## 4. 결 론

본 연구에서 작업 중 정지된 중장비의 엔진 윤활유에서 에틸렌글리콜 성분을 용제추출과 유도체화 반응을 통하여 GC/MS로 정량하였으며 이로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 용제 이용시 에틸렌글리콜에 대한 용해도가 낮음

에테르 등의 비극성 용제보다는 극성인 아세토니트릴이 양호한 결과를 보여주었으며, 이는 분석대상물질과 용제의 극성효과에 의한 것으로 사료되었다.

2) 아세토니트릴 추출물의 TMS화 된 내부표준물질과 TMS화된 에틸렌글리콜의 특성이온의 면적비로 검량선을 작성한 결과  $r^2$  값은 0.9989의 양호한 직선성을 얻었으며 검출한계는 0.5  $\mu\text{g/g}$  이었고 회수율은 고농도일수록 높아져 20,000  $\mu\text{g/g}$ 일 경우 94.8%이었다.

3) 폐윤활유 중 12.33 mg/g의 에틸렌글리콜이 검출되었으며, 본 사례의 윤활계통에서 확인되는 에틸렌글리콜은 냉각수를 밀봉하는 O-ring의 파손 및 공동현상 등에 기인한 부동액의 누설에 의한 것으로 확인되었다.

4) 따라서, 부하변동이 크고 고부하가 걸리는 기관의 윤활계통에 대해서는 기관보호와 안정적인 사용을 위하여, 주기적인 윤활유 점검과 관리는 필수적인 것이라 할 수 있으며, 아울러, 냉각시스템에서의 손상방지를 위해 과도한 열부하를 방지하고 세심한 유로 설계와 생성된 기포의 제거를 위한 소포제 처리 등의 고려가 필요하리라 생각된다.

### 참고문헌

- Sequeira, M. M. and de Faria, P. P., "Adverse Consequences for Engines Resulting from the Frequent use of Exhaust Brakes," *Tribology International*, Vol. 17, No. 6, pp. 335-340, 1984.
- Raadnui, S. and Meenak, A., "Effects of Refined Palm Oil (RPO) Fuel on Wear of Diesel Engine Components," *Wear*, Vol. 254, No. 12, pp. 1281-1288, 2003.
- Mervin H. Jones, "Effective Use of the Patch Test for Simple On-site Analysis," *Practicing Oil Analysis Magazine*, September 2004. (<http://www.machinerylubrication.com/Read/648/patch-test-oil-analysis>)
- ASTM D2982-07, "Standard Test Methods for Detecting Glycol-Base Antifreeze in Used Lubricating Oils," 2007.
- van de Voorta, F. R., Sedmana, J., Cocciardib, R. and Juneau S., "An Automated FTIR Method for the Routine Quantitative Determination of Moisture in Lubricants: An Alternative to Karl Fischer Titration," *Talanta*, Vol. 72, No. 1, pp. 289-295, 2007.
- Ruppel, T. D. and Hall, G., "Determination of Ethylene Glycol in Used Engine Oil by Headspace-Gas Chromatography," *PerkinElmer Life and Analytical Sciences*, 2005.
- ASTM D4291-93. "Standard Test Method for Trace Ethylene Glycol in Used Engine Oil," 1993.
- Maryadele J. O'Neil, Patricia E. Heckelman, Cherie B. Koch, Kristin J. Roman, Catherine M. Kenny, and Maryann R. D'Arecca, "The Merck Index," 14th ed., Merck & Co., Inc., pp 650, 2006.
- 조성기 역, 松田治和; 岡原光男; 野村正勝 저, "유기공업화학," pp 51, 지성출판사, 1998.
- "PCI Report," The PCI Consulting Group, 2011.
- Hbschmann, H. J., "Handbook of GC/MS Fundamentals and Applications," Wiley-VCH, 2001.
- 이화영, 전해수, 조영일 공역, McCabe, W. L., Smith, J. C. and Harriott, P. 저, "단위조작 (Unit Operations of Chemical Engineering)," 5th ed., pp. 162-163, 회중당, 1995.
- 서울신문 사설, 2010, 11, 20.