

## GC-MS를 이용한 석유제품 중의 식별제 분석

연주민<sup>†</sup> · 도진우 · 임의순 · 이정민

한국석유관리원 석유기술연구소  
28115 충북 청주시 청원구 오창읍 양청3길 33  
(2018년 11월 19일 접수: 2018년 12월 17일 수정: 2018년 12월 18일 채택)

### Determination of fuel marker in petroleum products using GC-MS

Ju Min Youn<sup>†</sup> · Jin Woo Doe · Eui Soon Yim · Jung Min Lee

*Research Institute of Petroleum Technology, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority,  
33, Yangcheong 3-gil, Ochang-eup, Cheongwon-gu, Cheongju-si, Chungbuk, 28115, Korea  
(Received November 19, 2018; Revised December 17, 2018; Accepted December 18, 2018)*

요약 : 연료유로 사용되는 석유제품은 각각의 품질기준, 등급, 사용용도에 따라 여러 종류가 있다. 국가별로 유류에 세금을 부과하는 정도에 따라 동일한 석유제품이라 하더라도 가격차이가 발생한다. 가격이 저렴한 비과세의 석유제품을 상대적으로 고가인 수송용 연료에 불법적으로 혼합하는 행위로 인하여 탈세, 환경오염, 차량고장 등의 문제가 발생한다. 이러한 석유제품간 불법 혼합을 방지하기 위해 특정 석유제품에 미량의 식별제(Marker)를 법적으로 첨가하고 있다. 국내에서는 가정용 및 상업용 연료로 사용되는 등유를 자동차용 경유에 불법적으로 혼합하는 행위를 방지하기 위하여 식별제를 도입하여 사용하고 있으며, UV-Vis 분광광도계나 HPLC를 이용하여 식별제 함량을 정량적으로 분석하고 있다. 본 연구에서는 기존에 식별제 함량 분석을 위해 발색제를 첨가하거나 시료를 전처리하는 조작없이 GC-MS로 석유제품에 첨가된 식별제를 정성적 및 정량적으로 분석하는 방법을 개발하였다.

주제어 : 식별제, Unimark 1494DB, 석유제품, 가스크로마토그래피-질량분석기, 페놀프탈레인

**Abstract** : There are several types of petroleum products used for the fuel oil, according to their respective quality standards, grades and usage. Depending on the degree of oil tax rate by country, even the same petroleum products will have price gap. The illegal mixing of cheap petroleum products, which are subject to the lower tax rate, with relatively expensive transportation fuel causes problems such as tax evasion, environmental pollution and vehicle breakdown. In order to prevent illicit production and mixing of these different petroleum products, a small amount of markers are legally added to specific petroleum products. In Korea, markers are introduced and used to prevent illegal activity that kerosene used as fuel for house and commercial boiler are mixed with automotive diesel fuels, and marker contents are analyzed to use UV-Vis spectrophotometer and high performance

---

<sup>†</sup>Corresponding author  
(E-mail: jmyoun@kpetro.or.kr)

liquid chromatography (HPLC). In this study, we have developed a method to qualitatively and quantitatively determine the marker added to petroleum products by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) without adding developing reagent or sample pre-treatments.

*Keywords : Fuel marker, Unimark 1494DB, Petroleum product, GC-MS, Phenolphthalein*

## 1. 서론

휘발유, 등유, 경유 등 연료유로 사용되는 석유 제품은 각각의 품질기준과 사용용도 등에 따라 여러 등급으로 구별된다. 또한 동일한 석유제품이라 할지라도 수송용 연료, 난방·취사용 연료, 면세유/과세유 등에 따라 사용범위와 가격에 차이를 두고 구분되며 정부 차원에서 관리되고 있다. 해외의 경우 여러 국경을 접하고 있는 국가들은 가격과 세금 차이가 발생하는 인접 국가의 석유 제품이 불법적으로 유통되어 탈세의 원인이 되기도 한다. 이러한 석유제품간 불법 혼합과 유통을 방지하기 위해 전 세계적으로 적용되는 대표적인 방법으로는 특정 석유제품에 미량의 식별제(Marker)를 첨가하는 것이며, 이를 통해 등급이 다른 석유제품간 혼유를 방지하고 있다[1]. 일부 정유사의 경우는 자사 제품과 타사 제품의 구별을 위해 자체적으로 식별제를 첨가하여 관리하고 있다. 또한 염료(dye)를 석유제품에 첨가하여 육안으로 확인이 가능한 가시적 식별제(visible marker)가 사용되기도 한다[2,3].

식별제는 석유제품의 품질에 영향을 주지 않는 범위내에서 일반적으로 수 mg/L에서 수십 mg/L 수준으로 첨가되며, 첨가량은 기기분석 방법으로 분석된다. 전 세계적으로 사용되는 대표적인 석유제품용 식별제를 Table 1에 나타내었다[1]. 가장 범용적으로 사용되는 가시적 식별제인 염료는 육안으로 색을 확인하고, 정량적인 첨가량을 분석하기 위해서는 기기분석법으로 액체 크로마토그래피(High performance liquid chromatography, HPLC)나 UV-Vis 분광광도계가 주로 사용된다. 가시적 식별제 이외에 석유제품에 사용되는 화학적 식별제(chemical marker)는 제조사에서 제시하는 기기분석법이 적용된다. 초기 개발된 화학적 식별제는 주로 산/염기 조건에서 추출과 화학반응을 일으켜 발색된 물질의 특정 파장을 UV-Vis 분광광도계로 분석하는 방법이 사용되었다. 이후 더 정밀하고 간단한 분석을 위해 특정 파장을 갖는 물질

을 사용하여 분광광도계나 HPLC로 분석하는 식별제가 개발되었다. 최근에는 기존 식별제의 단점을 보완하고 분석 결과에 대한 법적 증거자료로서의 효력을 강화하기 위해 가스 크로마토그래피-질량분석기(Gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)로 검출이 가능한 식별제가 개발되었으며[9,10], 해외에서는 일부 국가에서 사용 중이고 국내에서도 추가적으로 이를 도입할 예정이다[11,12].

우리나라는 상대적으로 가격이 저렴한 등유와 부생연료유를 자동차용 경유에 불법적으로 혼합하는 행위를 방지하기 위하여 1998년부터 화학적 식별제를 도입하여 사용하기 시작하였고, 현재는 미국 United Color Manufacturing Inc.의 Unimark<sup>®</sup> 1494DB를 법정 식별제로 선정하여 등유와 부생연료유에 10 mg/L 이상의 농도로 첨가하도록 법적으로 규정하고 있다[13]. 현재 Unimark<sup>®</sup> 1494DB의 표준시험 방법은 식별제가 첨가된 석유제품에 제조사에서 제공하는 발색제(Developing reagent)인 Developer C-5를 10:1의 비율로 첨가하여 보라색으로 발색시킨 후, UV-Vis 분광광도계로 580 nm에서 흡광도를 측정하여 정량 분석하고 있다. 하지만 이 방법은 식별제의 반응기와 동일한 반응기를 갖는 물질이 함유되어 있을 경우나 580 nm 영역에서 빛을 흡수하는 염료가 첨가되어 있을 경우 간섭 현상을 일으키는 단점을 가지고 있다[14]. 또한 이 방법은 Unimark<sup>®</sup> 1494DB가 첨가된 석유제품에 미량의 유기산이 존재할 경우 발색제가 식별제와 반응하지 못하는 문제가 있다. Lim[3] 등은 이러한 문제를 해결하기 위하여 HPLC-ELSD를 이용하여 Unimark<sup>®</sup> 1494DB를 분석하는 연구를 수행하였으나, SPE(Solid phase extraction)를 이용한 전처리가 필요하여 재현성이 떨어지는 문제가 있다. Hwang[15] 등은 발색제를 이동상 용매에 첨가하여 HPLC-UV 검출기로 Unimark<sup>®</sup> 1494DB를 분석하였다. 이 방법은 다량의 시료를 자동으로 분석할 수 있는 편리성은 있었으나 기존 방법에서 발생

하는 문제를 해결하지 못하였다.

본 연구에서는 Unimark® 1494DB가 첨가된 시료의 전처리나 발색제를 첨가하는 조작이 필요없고, 기존의 정량적인 분석뿐만 아니라 정성적인 분석도 가능한 방법을 개발하기 위하여 가스크로마토그래피-질량분석기(GC-MS)를 사용하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 식별제 표준물질

본 연구에서 식별제는 United Color Manufacturing Inc.의 Unimark® 1494DB를 사용하였다. 석유제품에 첨가된 Unimark® 1494DB 식별제의 정량 분석을 위해 자동차용 경우에 식별제를 첨가하여 표준시료를 조제하였다. 식별제 표준시료는 100 mL 부피 플라스크에 Unimark® 1494DB 0.1 g과 경유 100 mL을 혼합하여 1,000 mg/L 농도의 stock solution을 조제한 후 다시 단계적으로 경유에 희석하여 0.5, 1.0, 5, 10 mg/L 농도의 검량 표준시료를 조제하였다. 표준시료 조제에 사용된 경유는 식별제가 첨가되지 않은 제품으로 국내 4개 정유사(SK에너지, GS칼텍스, S-OIL, 현대오일뱅크)에서 생산된 경유를 일정 비율로 혼합하여 사용하였다.

### 2.2. 가스크로마토그래피-질량분석기 (GC-MS)

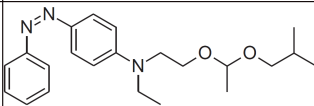
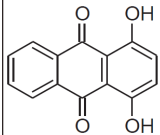
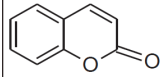
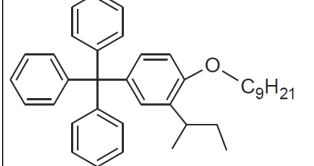
Unimark® 1494DB 식별제 분석을 위해 사용한 GC-MS는 자동 시료주입장치, 분할/비분할 주입기, 오븐, single quadrupole/electron ionization (EI) source 질량분석기(MSD)로 구성된 Agilent Technologies 7890A GC-5975C MSD(Agilent Technologies, USA)를 사용하였다. 분석용 GC 컬럼은 모세관 컬럼인 dimethylpolysiloxane 컬럼(HP-1ms, Agilent Technologies, USA)을 사용하였다. 운반기체(carrier gas)는 고순도(99.999%) 헬륨을 사용하였다. Agilent ChemStation software를 이용하여 GC 조작과 데이터 수집 및 해석을 수행하였다. 분석 시료는 전처리 없이 GC에 1 mL를 주입하였으며, Table 2에 GC-MS 분석조건을 나타내었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 식별제 정성분석

식별제 제조사에서 출원한 특허를 살펴보면 Unimark® 1494DB는 식별제로서의 기능을 갖는 물질이 방향족계 용제와 공용매(Co-solvent)에 용해되어 있다. 발색제와 반응하여 보라색으로 발색되는 식별제 원물질(active marker)은 서로 다른

Table 1. Common fuel markers for legal use

Common or Trade name	IUPAC name	Chemical structure	Test method	Reference
Solvent Yellow 124	N-Ethyl-N-[2-[1-(2 methylpropoxy)ethoxy]ethyl]-4-phenyldiazenylaniline		HPLC	[1] [4] [5]
Quinizarin	1,4-dihydroxyanthracene-9,10-dione		Spectrophotometer	[1] [6]
Coumarin	Chromen-2-one		Fluorimeter, HPLC	[1] [7]
Accutrace™ S10 Fuel Marker	((3-(sec-butyl)-4-(decyloxy)phenyl)methanetriyl)tribenzene		GC-MS	[1] [8]

두 가지 이상의 알킬화 페놀프탈레인 에스테르 화합물의 혼합물이며 그 구조식은 Fig. 1(a)와 같다 [16]. 알킬화 페놀프탈레인 에스테르 화합물은 Fig. 1(b)에서 보는 바와 같이 지시약으로 주로 사용되는 *o*-크레졸프탈레인과 화학적인 구조식이 유사하다. Figure 1(a)에서 R<sup>1</sup>은 직쇄의 알킬기, R<sup>2</sup>는 수소나 C(O)R 구조의 작용기, X<sup>2</sup>-X<sup>5</sup>는 수소, X<sup>6</sup>-X<sup>13</sup>은 수소나 직쇄 알킬기를 나타낸다. 공용매는 식별제가 탄화수소 화합물로 구성된 등유나 경유와 같은 석유제품과의 용해도 및 장기 저장안정성 향상을 위해 혼합되는 극성의 비양성자성 용매 (aprotic solvent)로 *N*-옥틸피롤리딘, *N*-메틸피롤리딘, 디메틸포름아미드 등이 사용된다.

Unimark<sup>®</sup> 1494DB의 구성 성분을 확인하기 위하여 GC-MS를 이용하여 Table 2의 분석조건으로 분석한 크로마토그램을 Fig. 2에 나타내었다. Figure 2의 GC-MS 크로마토그램을 Library (NIST Mass Spectral Search Program, Ver. 2.0, NIST, USA)로 검색한 결과, 머무름 시간 (Retention time, RT) 약 6 min 이하에서는 방향족계 용제가 검출되었고, RT 약 7 min에서 공용매로 사용되는 1-옥틸-2-피롤리딘이 검출되었다. Figure 2의 크로마토그램에서 RT 16.5 min과 19.8 min에서 검출된 피크 물질이 발색제와 반응하여 보라색으로 발색을 일으키는 알킬화 페놀프탈레인 에스테르 화합물임을 확인하기 위해 화학

적인 기본구조가 동일한 *o*-크레졸프탈레인의 질량스펙트럼과 비교하여 Figure 3에 나타내었다. Figure 3의 질량스펙트럼을 비교하면 3가지 물질 모두 m/z 239, 287, 302, 346에서 동일한 피크가 확인 되었다. Figure 3(a)의 질량스펙트럼에서는 *o*-크레졸프탈레인의 분자량인 346보다 큰 m/z 416에서 피크가 검출되었고, Fig. 3(b)는 m/z 416과 m/z 486에서 피크가 검출된 것으로 보아 페놀프탈레인 구조식에 작용기가 더 결합되어 있는 것으로 추정된다. 따라서 Fig. 2 크로마토그램의 RT 16.5 min과 19.8 min에서 검출된 피크는 식별제 제조사의 특허에서 제시한 알킬화 페놀프탈레인 에스테르 화합물이며, 발색제와 반응하여 보라색으로 발색을 일으키는 식별제 원물질로 추정할 수 있다.

### 3.2. 식별제 정량분석

석유제품에 첨가된 식별제의 정량적인 분석을 위하여 경유에 5,000 mg/L 농도로 첨가된 Unimark<sup>®</sup> 1494DB를 GC-MS로 분석하여 Fig. 4에 나타내었다. Unimark<sup>®</sup> 1494DB의 구성 성분 중 방향족계 용제와 공용매는 다량의 경유 성분과 중첩되어 관찰되지 않았고, 실제 정량분석에 필요한 target 물질인 active marker는 경유 성분과 완벽히 분리되었다. GC-MS에서 정량적인 분석에 적용되는 SIM (Selected ion monitoring) mode를

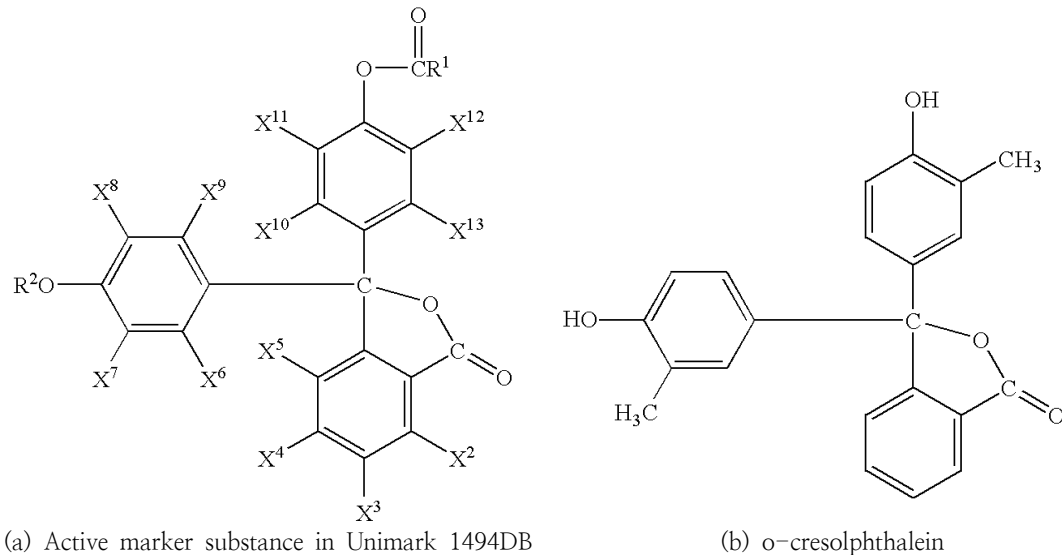


Fig. 1. Chemical structure of active marker substance in Unimark 1494DB and *o*-cresolphthalein.

사용하여 5,000 mg/L 농도의 Unimark<sup>®</sup> 1494DB 를 다시 분석하여 Fig. 5에 나타내었으며, active marker의 피크 확인과 정량을 위한 SIM ion은 m/z 287과 m/z 346을 선택하였다.

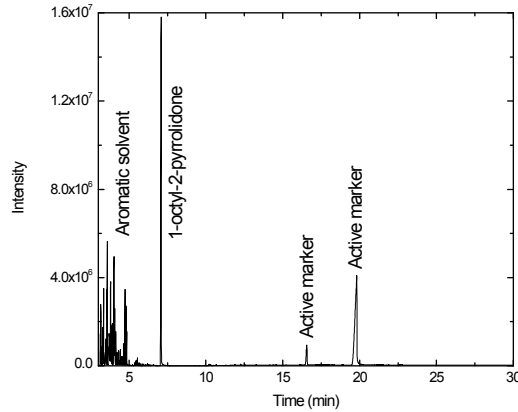


Fig. 2. GC-MS Scan chromatogram of Unimark 1494DB.

GC-MS-SIM mode를 이용하여 석유제품에 첨가된 Unimark<sup>®</sup> 1494DB의 함량을 정량하기 위하여 0.5, 1.0, 5, 10 mg/L 농도의 검량 표준시료로 검량선을 작성하여 Fig. 6에 나타내었다. Unimark<sup>®</sup> 1494DB에서 active marker는 Fig. 5에서 보는 바와 같이 2개의 피크가 검출되지만 RT

16.5 min의 피크는 저농도에서 검출이 않되므로 면적이 상대적으로 큰 RT 19.8 min의 피크만 이용하여 검량하였다. 검량선은 각각의 표준시료 농도와 피크 면적을 최소자승 선형회귀분석법으로 작성하였다. 검량선의 상관계수( $R^2$ )는 0.9997로 우수한 직선성을 나타내었다. 각각의 식별제 표준시료를 5회씩 반복 측정한 정밀도를 Table 3에 나타내었고, 모든 농도에서 상대 표준편차(Relative standard deviation, RSD%)는 3.4% 미만 이었다. 최소 농도의 검량 표준시료(0.5 mg/L)를 5회 반복 측정하여 Agilent ChemStation software로 계산된 S/N (Signal-to-noise) ratio의 평균값을 이용한 검출한계(Limit of detection, LOD)와 검량한계(Limit of quantitation, LOQ)는 각각 0.15 mg/L 와 0.5 mg/L로 분석되었다.

#### 4. 결론

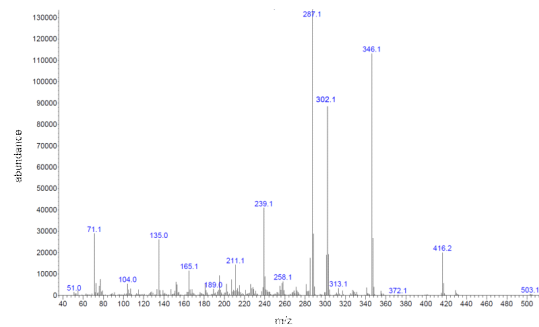
석유제품에 첨가되는 Unimark<sup>®</sup> 1494DB 식별제의 함량을 분석하기 위해 GC-MS-SIM mode를 적용한 새로운 시험방법을 개발하였다. GC-MS의 질량 스펙트럼으로부터 Unimark<sup>®</sup> 1494DB의 구성 성분과 active marker 물질을 확인하였고, GC-MS-SIM mode를 적용하여 식별제 함량 분석을 위한 검량선을 0.5 mg/L ~ 10 mg/L

Table 2. Operating conditions of GC-MS

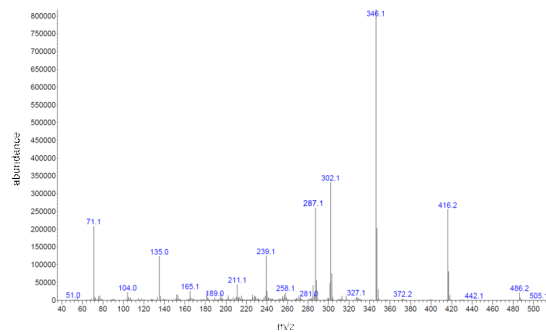
GC conditions	
Column	dimethylpolysiloxane (30 m × 0.25 mm × 0.10mm)
Injection volume	1 μL
Inlet	
Temp.	320 °C
Mode	Split 25:1
Column flow	1 mL/min (constant flow)
Oven	
Program rate	100 °C (1 min) → 20 °C/min → 325 °C (18.75 min)
Run time	30 min
MS transfer line temp.	280 °C
MS conditions	
Ionization source	70 eV electron ionization
Source temp.	230 °C
Quadrupole temp.	150 °C
Data acquisition delay	3 min
Mass range	50-550 m/z

Table 3. Precision and accuracy of Unimark 1494DB standard solutions in diesel fuel

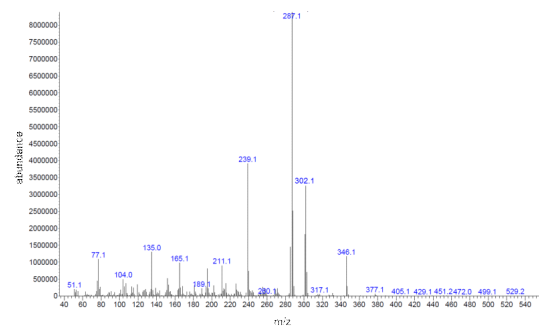
Target Conc. (mg/L)	Calculated Conc. (mg/L)					Mean	SD	RSD%
	1	2	3	4	5			
0.5	0.45	0.44	0.46	0.45	0.48	0.46	0.02	3.33
1	0.98	0.97	0.97	0.96	0.94	0.96	0.02	1.57
5	5.21	5.24	5.29	5.19	5.19	5.22	0.04	0.81
10	10.05	9.79	9.81	9.68	9.66	9.80	0.16	1.59



(a) Active marker peak for RT 16.5 min in Unimark 1494DB



(b) Active marker peak for RT 19.8 min in Unimark 1494DB

(c) *o*-cresolphthaleinFig. 3. Mass spectra of active marker in Unimark 1494DB and *o*-cresolphthalein.

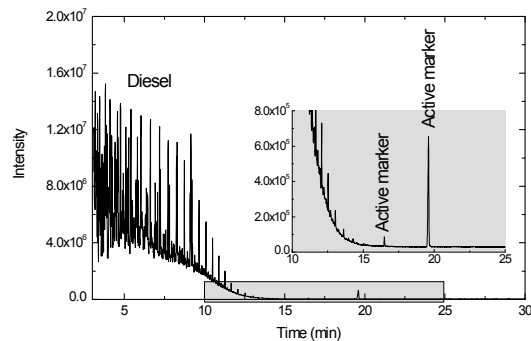


Fig. 4. GC-MS Scan chromatogram of diesel fuel added with 5,000 mg/L Unimark 1494DB.

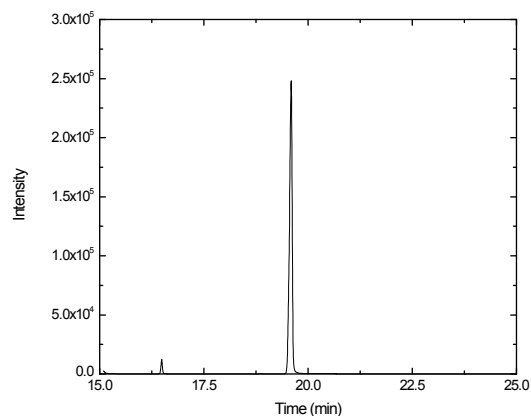


Fig. 5. GC-MS SIM chromatogram of diesel fuel added with 5,000 mg/L Unimark 1494DB.

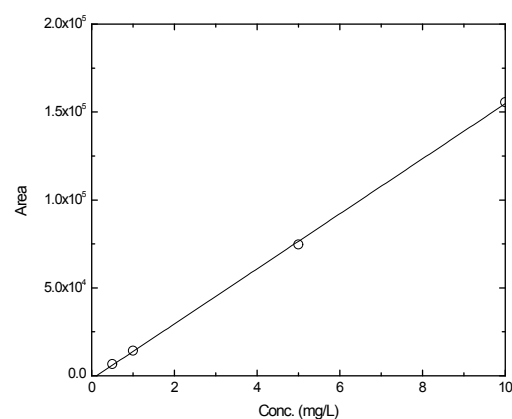


Fig. 6. Calibration curves for Unimark 1494DB in diesel obtained by GC-MS SIM mode.

농도 범위로 작성하였다. 검량선의 상관계수 값은 0.9997로 직선성이 우수하였고, 모든 농도에서 반복 측정에 따른 RSD%는 3.4 미만이었다. S/N ratio를 이용한 LOD와 LOQ는 각각 0.15 mg/L와 0.5 mg/L로 분석되었다. 다만, Unimark<sup>®</sup> 1494DB에서 active marker는 2가지 성분으로 검출되었고 그 중 피크 면적이 큰 성분으로 검량선을 작성하여 식별제 첨가량을 분석하였으나, 식별제 제조사에서 매번 생산되는 batch 마다 2가지 성분의 active marker의 비율이 상이할 경우 정량적인 분석값에 오차가 발생할 수 있을 것으로 사료된다.

기존 UV-Vis 분광광도계나 HPLC로 Unimark<sup>®</sup> 1494DB 식별제를 분석하기 위해서는 발색제를 첨가하는 조작이나 시료의 전처리가 필요하였으나, 본 연구에서 개발한 시험방법은 이러한 조작이 필요없으며 GC-MS를 사용함으로써 정량적인 분석뿐만 아니라 정성적인 분석이 가능하였다. 또한 기존 방법에서 분석 시료에 식별제 화합물의 반응기와 동일한 반응기를 갖는 물질이 함유되어 있을 경우나 580 nm 영역에서 빛을 흡수하는 염료에 의한 간섭 현상, 미량의 유기산에 의하여 발색제가 식별제와 반응하지 못하는 문제 등은 GC-MS에서 발생하지 않는 장점이 있다. 따라서 기존 표준 시험방법을 보완할 수 있는 대체 시험방법으로 적용이 가능할 것으로 판단된다.

## References

1. J. Orzel, M. Daszykowski, "Recent trends in the use of liquid fuel taggants and their analysis", *Trends in Anal. Chem.*, Vol.87, pp. 98-111, (2017).
2. B. Krakowska, I. Stanimirova, J. Orzel, M. Daszykowski, I. Grabowski, G. Zaleszczyk, M. Sznajder, "Detection of discoloration in diesel fuel based on gas chromatographic fingerprints", *Anal. Bioanal. Chem.*, Vol.407, pp. 1159-1170, (2015).
3. Y. K. Lim, D. K. Kim, E. S. Yim, S. C. Shin, "Determination of Unimark 1494DB in petroleum using HPLC", *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol.47, pp. 593-598, (2009).
4. S. Henricsson, R. Westerholm, "Liquid chromatographic method for analysing the colour marker Solvent Yellow 124,

- N-ethyl-N-[2-(1-isobutoxyethoxy)ethyl](4-phenylazophenyl)amine, in diesel fuels”, *J. of Chromatography A*, Vol. **723**, pp. 395–398, (1996).
5. IP PM EH, “Determination of the Solvent Yellow 124 content of kerosene and gas oil - High performance liquid chromatography method”, The Energy Institute, London, UK (2013).
  6. IP 298, “Determination of quinizarin - Extraction spectrophotometric method”, The Energy Institute, London, UK (2006).
  7. IP 374, “Determination of coumarin content of kerosine - Fluorimetric and high performance liquid chromatography methods”, The Energy Institute, London, UK (2006).
  8. Accutrace™ marking solutions fight fuel tax evasion, <https://www.dow.com/en-us/markets-and-solutions/industrial/accutrace>, from No. 816-0011200315.
  9. C. Sandy, “Fuel marker analysis in diesel fuel using 2D-GC/MS”, Agilent Technologies, Publication Part Number: 5991-6219EN, [www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem) (2015).
  10. Y. Suzuki, S. Ishioka, T. Korenaga, Y. Chikaraishi, “Novel method to identify illegal diesel fuel, I: Use of adamantane of [1, 2-D<sub>2</sub>] n-tetradecane as chemical marker”, *Environ. Sci.* Vol. **13**, pp. 207–212, (2006).
  11. The Hydrocarbon Oil (Marking and Designated Markers) (Amendment) Regulations 2015, 2015 No. 36, Statutory Instruments, UK, (2015).
  12. Mineral Oil Tax (Amendment) Regulations 2015, S.I. No. 10 of 2015, Statutory Instruments, Ireland, (2015).
  13. Notification on quality standards, inspection methods and inspection fees of petroleum products, No. 2018-67, MOTIE, Korea, (2018).
  14. J. Y. Lee, 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**, pp. 313–321, (2006).
  15. I. H. Hwang, J. M. Youn, J. W. Doe, T. S. Park, H. K. Kang, J. H. Ha, B. G. Na, “Study on the applicability analysis of HPLC for fuel marker (Unimark 1494DB) in petroleum products”, *J. Oil & Appl. Sci.*, Vol. **34**, pp. 1076–1084, (2017).
  16. J. J. Frederico, B. Desai, M. J. Smith, M. P. Hinton, “Mixtures of aromatic esters for marking or tagging organic products, marker compositions comprising the same and manufacturing methods thereof”, US Patent, Patent No.: US 7,825,159 B2, (2010).