

## Direct-Sampling SPME 분석기법을 이용한 잠재적 디젤첨가제 분석

이규현 · 이시진 · 장순웅<sup>†</sup>  
경기대학교 환경공학과

### Analysis of Potential Diesel Oxygenate Using Direct-Sampling SPME Technique

Kyu-Hyun Lee, Si-Jin Lee and Soon-Woong Chang<sup>†</sup>

*Dept. of Environmental Engineering, Kyonggi University, Suwon City, Korea*

The addition of oxygenates to diesel fuel can significantly reduce particulate emissions. Dibutyl maleate (DBM) and tripropylene glycol methyl ether (TGME) have been identified as possible additives based on their physicochemical characteristics and performance in engine test. In this study, it was investigated to determine optimal condition for the analysis of potential diesel oxygenates using SPME technique with GC-FID. Four fibers were compared and CAR/PDMS fiber was found to be the most sensitive when used direct-sampling. An absorption time of 30min and a desorption time of 5min provided to be the most sensitivity. The effects of experimental parameters such as the addition of salts, agitation, absorption time, composition on the analysis were investigated. Analytical parameter such as linearity was also evaluated.

**Key words:** SPME, GC/FID, Oxygenates, DBM, TGME

#### 1. 서 론

US dept. Energy & private industry에서는 잠재적인 디젤첨가제로 71가지의 oxygenate 화합물을 평가하였다.<sup>6)</sup> Southwest Research Inc.에서 실시한 평가에서 발화점, 잠재적인 부식, 용해도를 고려하여 일차적으로 용해도가 낮고, 발화점이 낮은 51가지의 화합물을 제외시켰다. 엔진테스트와 그 밖에 다른사항을 고려한 결과, dibutyl maleate(DBM, CAS No. 105-76-0)과 tripropylene glycol monomethyl ether(TGME, CAS No. 25498-49-1)로 좁혀졌다.<sup>6)</sup> 이러한 첨가제들은 입자상물질의 배출을 줄일 수는 있지만, 환경에 미치는 잠재적인 영향은 밝혀지지 않았다. 연료 첨가제를 선택하기 위해서는 비용, 이용가능성, 엔진과 연료에서의 적합성 그리고 전반적인 환경적 영향을 고려해야 한다. 그 예로, 가솔린의 옥탄가 향상제로 사용된 MTBE (Methyl Tertiary-Butyl Ether)는 일반 토양에서는 미생물에 의해 분해되나, 지하수에서는 거의 생분해되지

않아 오래 잔류하게 되며, 낮은 생분해성은 오염지하수의 복원을 어렵게 만든다. 이와 같이 환경적으로 적합하지 못한 연료첨가제는 막대한 비용과 시간을 투자하여 처리하여야 하므로 디젤연료에 첨가되는 oxygenate 선택에 신중을 기해야 한다.

DBM은 생분해가 용이한 ester로서 가수분해와 효소를 통한 가수분해가 용이하지만, TGME의 경우 aliphatic alcohol group(-OH)와 aliphatic ether group (C-O-C)이 결합되어 생분해가 가능한 한 개의 부분과 상대적으로 난분해성인 세 개의 부분으로 구성되어 있다(Fig. 1).

Table 1에는 oxygenates의 물리화학적 성질을 나타내었다. DBM과 TGME는 증기압이 낮고 상대적으로 비휘발성이다. DBM은 용해도가 매우 낮은 반면에 TGME는 용해도가 높다. 따라서 두 물질 모두 공기에 농축되지 않을 것이며, DBM은 토양의 유기물 단편에 축적되는 반면, TGME는 높은 용해도로 인해 액상에 농축될 것이다. DBM과 TGME의 경우 토양과 지하수

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

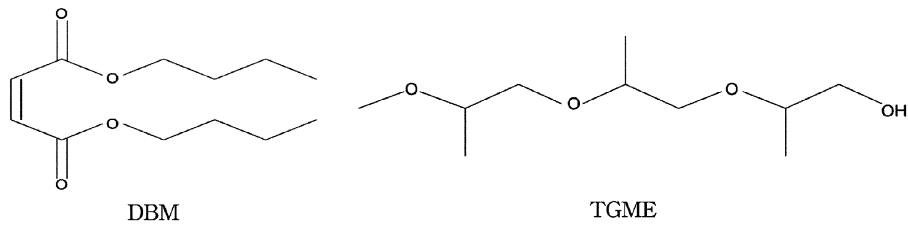


Fig. 1. Chemical structures of DBM and TGME.

Table 1. Physicochemical properties of oxygenates

Property	Units	DBM	TGME
MW	g/mole	228.29	206.2814
Density (Purity)	g/cm <sup>3</sup>	0.988(96%)	0.963(97.5%)
BP <sup>a</sup>	°C	281	261
Koc <sup>b</sup>	mL/g	126	10
Log Kow <sup>c</sup>	-	4.16	-0.2
VP <sup>d</sup>	mmHg	0.000623	0.00015
S <sup>e</sup>	mg/L	500	1.9×10 <sup>5</sup>
H <sup>f</sup>	atm·m <sup>3</sup> /mole	3.74×10 <sup>-7</sup>	4.54×10 <sup>-13</sup>
D <sub>air</sub>	cm <sup>2</sup> /sec	0.051	0.053
D <sub>water</sub>	cm <sup>2</sup> /sec	5.3×10 <sup>-6</sup>	5.5×10 <sup>-6</sup>

(<sup>a</sup>Boiling point; <sup>b</sup>Organic carbon adsorption coefficient; 126 mL/g); <sup>c</sup>Octanol-water partition coefficient; <sup>d</sup>Vapor pressure; <sup>e</sup>Solubility in water; <sup>f</sup>Henry's law constant; <sup>g</sup>Diffusivity in air; <sup>h</sup>Diffusivity in water)

에 미칠 수 있는 환경적 영향을 예측하기 위해 생분해 테스트를 한 연구에서는 DBM이 TGME보다 디젤 첨가제로 사용될 경우 나은 선택이 될 것으로 예측하였다.<sup>2)</sup>

SPME(Solid Phase Micro-Extraction) 기법은 조작이 용이하고, 값이 저렴하며 신속하게 분석을 할 수 있다. 이 기법은 용매를 사용하지 않으면서 쉽게 자동화할 수 있도록 알려진 방법으로 개발 초기에는 주로 휘발성 유기화합물(VOCs)을 대상으로 응용되었으나, 점차 다양한 fiber의 개발과 sampling 기술이 향상됨에 따라 여러 matrix로부터 다양한 분석물질을 추출하는 응용개발이 이루어지고 있다. 현재 환경물질, 농약, 작은 극성 물질, 맛과 향 성분 및 천연 물질, 체액 중의 약물 등 다양한 시료에서 다양한 범위의 분석물질을 추출하는데 사용되는 SPME는 분석물질의 휘발성 여부에 상관없이 적용이 가능한 유일한 추출 기술이다.

SPME는 holder와 fiber로 구성되어 있으며, holder는 fiber의 위치를 조정할 수 있는 plunger가 있고 흡착과 탈착 중 fiber의 위치를 고정시켜주는 Z-slot으로 구성되어 있다. fiber는 분석물질을 흡착 추출하는 고정상(Stationary Phase)이 외벽에 입혀져 있는 용융 실리콘 실을 말한다. 추출하고자 하는 분석종의 종류에 따라서 fiber의 고정상의 종류와 두께를 정해야 한다.

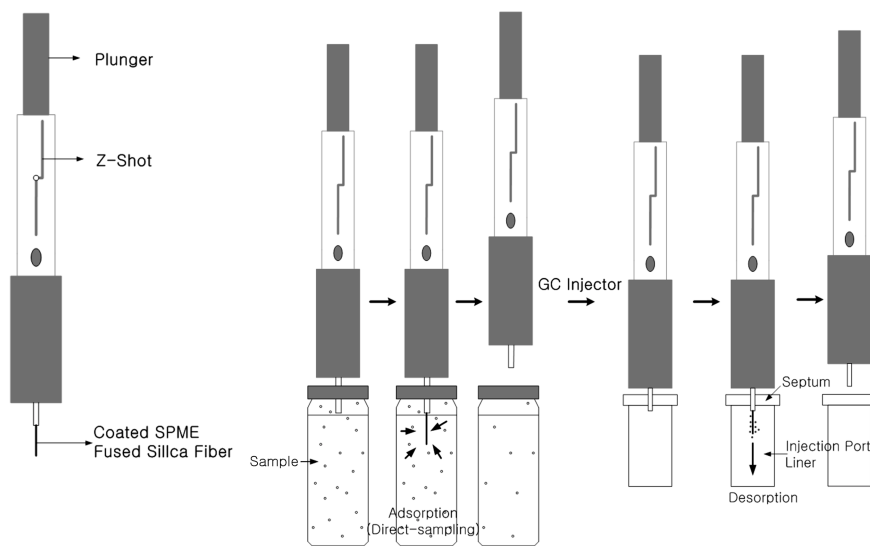


Fig. 2. Structure of SPME and process of adsorption and desorption using SPME.

Sample의 흡착과정을 위해서 밀봉된 bottle에서 fiber가 holder안에 들어간 상태로 bottle의 septum을 뚫은 후에 Z-slot을 밀어 fiber를 일정시간 동안 분석종을 흡착한다. 다음에 fiber를 다시 holder안에 당겨넣고 bottle에서 뺀 다음에 GC-Injector로 옮겨 septum을 뚫고 주입한다. Z-slot을 밀어 fiber에 흡착된 분석종을 일정시간 동안 주입구에서 고온 상태로 열탈착시켜 carrier gas와 함께 column으로 주입시킨 후에 fiber를 다시 holder안에 넣고 주입구에서 뺀다(Fig. 2).

본 연구에서는 고체상미량추출법(SPME; solid-phase microextraction)으로 잠재적인 디젤첨가제인 dibutyl maleate(DBM)와 tripropylene glycol methyl ether(TGME)를 가장 보편적으로 사용되고 있는 GC-FID에서 신속·정확하게 정량할 수 있는 방법을 정립하는 것을 목표로 하였다.

## 2. 재료 및 방법

본 실험에서는 Agilent 6890N Gas Chromatography System을 사용하였으며, 불꽃이온화검출기(flame ionization detector, FID)를 사용하였다. 분석에는 HP-5 column(5% Phenyl Methyl Siloxane, Capillary, 50.0 m×200 µm×0.33 µm film)을 사용하였고 carrier gas는 1 mL/min의 속도로 99.999%의 nitrogen gas를 사용하였으며, make-up gas는 30 ml/min으로 조절하였다. 시료주입부의 온도는 280°C, 검출기의 온도는 300°C로 하였으며, split ratio는 2로 유지하였다. oven 온도는 초기 40°C에서 1분을 유지하다가 5°C/min으로 승온하여 200°C에서 3분간 유지하였다. SPME 장치는 Supelco사(U.S.A.)의 SPME manual holder를 사용했으며, Supelco사의 fiber를 사용하였다. 실험에 사용된 oxygenates는 Sigma-Aldrich(U.S.A.)의 HPLC 등급이며, 3차 증류수를 사용하였다. fiber 선정과 흡·탈착시간 선정, 분석조건에 따른 영향을 알아보기 위해 100 ml amber serum bottle에 oxygenates 100 ppm을

주입한 혼합시료 100 ml로 하여 teflon-silicon septa와 aluminum crimp cap으로 밀봉한 후 direct-sampling하여 분석하였다. 교반에 따른 효과를 보기 위해서 사용된 교반기는 Coling Co.(Korea)의 PL-351형을 사용하였으며, Sonication을 위해 Branson co.(U.S.A.)의 5210R-DTH를 사용하였다.

또한 염 (salts)의 영향을 살펴보기 위하여 혼합시료 100 ppm에 NaCl 30% (w/w)를 첨가하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 최적 Fiber 선정

최적의 감도를 지닌 fiber를 선정하기 위해 SPME fiber 중 PDMS 100 µm, PDMS 7 µm, Polyacrylate, CAR/PDMS를 선택하여 실험하였으며, DBM, TGME를 각각 100 ppm을 혼합하여 분석하였다. Table 2에는 사용된 fiber의 종류별 온도범위와 일반적인 응용범위를 나타내었다.

다양한 SPME fiber 종류 중에서 분석하고자 하는 유기물질에 적용하기 위해서는 코팅된 고정상이 열쇠가 된다. 일정한 시간 후에 분석물질은 흡착평형을 이루고 고정상에 분배(partition)되어진다. 흡착평형에 도달하는 시간은 분석물질의 크기나 fiber의 두께에 따라

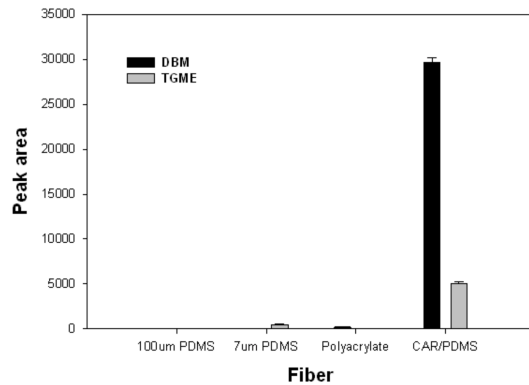


Fig. 3. Effect of fiber on the adsorption.

Table 2. List of fibers used in the study

Stationary Phase/ film thickness	pH	Max. temp.	Rec. Operating temp.	Applications
PDMS 100µm	2-10	280 °C	220-280 °C	Volatiles Nonpolar semivolatiles
PDMS 7µm	2-11	340 °C	220-320 °C	Nonpolar high molecular weight compounds
Polyacrylate 85µm	2-11	320 °C	220-310 °C	Polar semivolatiles
CAR/PDMS 75µm	2-11	320 °C	250-310 °C	Gases and low molecular weight compounds

달라지는데, fiber의 두께가 두꺼워질수록 흡착평형에 도달하는 시간은 더 오래 걸린다. 분석물질의 추출량은 각 성분의 분배상수에 따라 다르게 나타나는데, 분배상수는 fiber 고정상 중 분석물질 농도와 시료 중 분석물질의 농도의 비이다. 분배상수가 클수록 분석물질은 잘 추출된다. 일반적으로 분자량이 크고 극성도가 낮은 시료일수록 분배상수가 크며, 분배상수가 클수록 흡착평형에 도달하는 시간이 더 오래 걸린다. Direct-sampling에서 흡착 평형 시간은 시료를 교반(agitating)시키거나 염의 첨가, pH의 조절, 적합한 fiber의 선택 등으로 증가시킬 수 있다.

실험결과, CAR/PDMS가 가장 높은 추출량을 보였다(Fig. 3). 그리고 CAR/PDMS를 사용시에 DBM가 TGME보다 높은 흡착량을 나타내었다.

### 3.2. 최적 추출시간 선정

분석물질에 대한 CAR/PDMS의 최적 추출시간을 알아보기 위하여 추출시간을 변화시키며 수행하였다. 정확한 최적 추출시간을 알아보기 위하여 5분, 10분, 20분, 30분, 40분, 50분, 60분, 90분, 120분, 150분, 200분, 300분으로 세분하여 실험하였으며, 동시분석을 위해 DBM, TGME를 각각 100 ppm을 섞은 혼합시료를 분석하였다.

분석종의 최적 추출시간은 TGME가 30분으로 나타났으며, DBM의 경우 120분에서 최적 추출시간을 나타내었다(Fig. 4). 이 실험에서는 DBM과 TGME의 동시분석을 위한 최적추출시간을 30분으로 확인하고 이후 실험에서는 30분의 추출시간을 적용하여 수행하였다.

### 3.3. 최적 탈착시간 선정

Fiber의 열적탈착에 의해 온도가 증가함에 따라 fiber

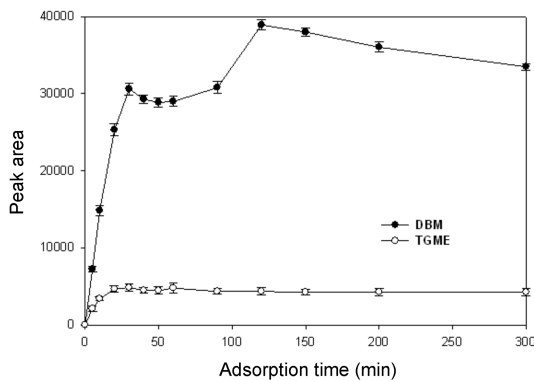


Fig. 4. Effect of adsorption time from 5 to 300 min.

수착제와 분석물질의 분배상수가 감소하여 fiber의 분석물에 대한 수용력은 급속하게 감소하게 된다. 열적탈착과정은 GC 주입구에서 이루어질 수 있으며, injector의 온도를 증가시킨 상태에서 fiber를 주입구에 넣게 되면 열적탈착이 일어나게 되어 분석물은 carrier gas에 탈착되어 column 안으로 일정한 속도로 주입되게 된다.

추출시간은 30분을 유지하고 정확한 최적 탈착시간을 확인하기 위하여 탈착시간을 30초, 1분, 2분, 3분, 5분, 10분, 20분, 30분으로 세분하여 실험하였으며, 동시분석을 위해 DBM, TGME를 각각 100ppm을 섞은 혼합시료를 분석하였다. DBM, TGME 모두 5분에서 가장 좋은 탈착율을 나타내었으며, 10분 이후에는 탈착량의 변화가 거의 없었다(Fig. 5). 이후의 분석에서는 추출시간 30분, 탈착시간을 5분으로 유지하여 수행하였다.

### 3.4. 분배계수에 미치는 교반, Salts, Sonication의 영향

액체시료에 직접 fiber를 담그는 direct-sampling의 경우, 물질전달속도는 fiber에 코팅된 정지상으로 분석물이 확산되는 속도에 의해 결정된다. 교반은 용액 중 분석물들을 빠르게 추출하기 위하여 Prandtl 계면층을 얇게 하기 위해 수행된다. 또한 추출속도는 시료의 교반효율에 의해 결정된다. sonication을 사용하면 평형시간은 대략 1분 정도이고 stirring bar를 사용하면 평형시간은 교반속도와 분배상수에 따라 다르지만 보통 2~60분 정도이다. 이 실험에서는 교반속도를 모든 조건에서 일정하게 유지시켰으며, sonication의 경우에는 시료를 10분 동안 충분히 sonication하여 꺼낸 후 바로 fiber를 액체시료에 직접 담그어 수행하였다. 일반적으로 direct-sampling에서 염의 첨가는 분석물의 극성의

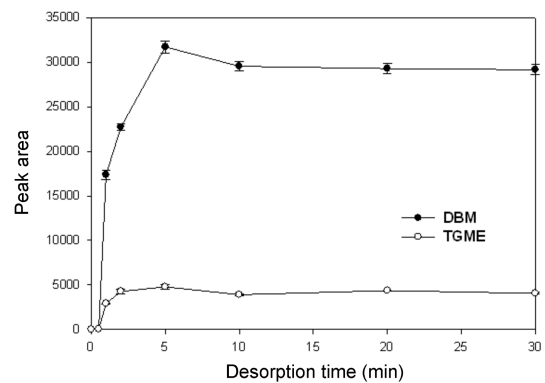


Fig. 5. Effect of desorption time from 0.5 to 30 min.

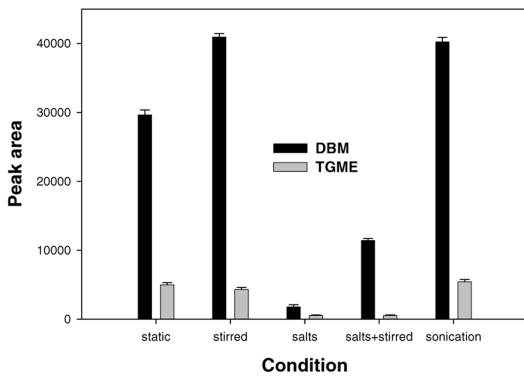


Fig. 6. Effects of agitating and salts.

증가시키게 되며 이로 인해 fiber의 정지상과 분석물질 사이의 분배상수에 영향을 미치게 된다. salts effect를 실험하기 위하여 NaCl를 550°C 오븐에서 30분간 전처리하여 불순물을 제거한 후 NaCl 30% (w/w)를 첨가하여 실험하였으며, 추출시간은 30분, 탈착시간은 5분으로 균일하게 수행하였으며, 동시분석을 위해 DBM, TGME를 각각 100 ppm을 섞은 혼합시료를 분석하였다.

실험 결과를 보면, 혼합시료를 교반기로 교반할 경우에는 높은 추출능을 지닌 DBM은 추출율이 증가하지만 상대적으로 소량이 흡착되는 TGME의 경우 추출율이 떨어지는 것으로 관찰되었으며, 염의 첨가시 DBM, TGME는 추출율이 떨어지는 것으로 나타났다(Fig. 6). Sonication 실험에서는 DBM은 교반했을 경우와 거의 같은 추출율을 보였으며, TGME는 교반했을 경우보다 약간 추출율이 증가함을 관찰할 수 있었다.

### 3.5. 혼합물질과 단일물질의 추출효율 비교

SPME fiber에 코팅된 정지상에 분석물질이 흡착되는 경우 fiber의 정지상은 한정적이므로 흡착될 수 있는 분석물 또한 제한받게 된다. 분석물 중 간의 화학적특성에 기인하여 경쟁적 흡착의 경향을 띄게 되어 다른 분석종의 흡착에 대해 저해제로 작용될 수 있을 것이다.

혼합분석물질을 추출했을 경우 경쟁적인 추출효과를 알아보기 위하여 각각 단일물질 100 ppm과 동시분석을 위한 혼합물질 100 ppm을 비교하여 실험하였다. 실험 결과를 보면, 혼합종을 동시분석시에 흡착율이 증가하는 것으로 나타났다(Fig. 7).

### 3.6. 검정곡선, 정확도 및 정밀도

흡착평형에 도달했을 때 fiber의 고정상에 수착되어 지는 분석물의 양은 시료 중 분석물의 농도와 비례하

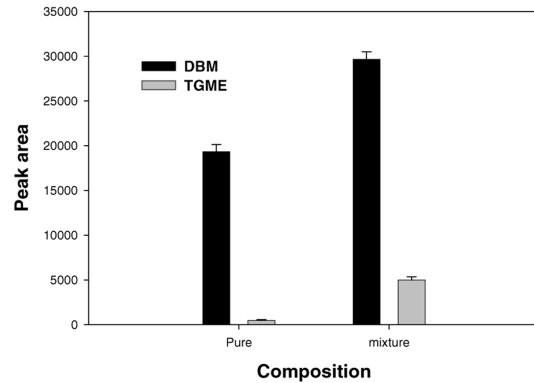


Fig. 7. Effect of composition on the extracted amount.

Table 3. Correlation coefficients of linearity, repeatability and limits of detection at standard concentration range from 10 to 5000 µg/L

Compounds	R.T. (min)	Linear ( $r^2$ )	%RSD 1000 µg/L(n=5)	LOD (µg/L)
DBM	37.52	0.9814	49.35(n=3.0)	500
TGME	38.71	0.9941	49.31(n=3.3)	5

게 된다. fiber의 이런 특성을 이영 동시분석을 위한 검량선을 작성하기 위하여 10~5000µg/L의 농도의 DBM과 TGME를 각각 혼합하여 상온에서 CAR/PDMS로 추출 30분, 탈착 5분으로 하여 검량선 실험을 하였다. Fig. 6의 결과에서 보듯이 sonication했을 경우에 흡착율이 증가하므로 분석에 앞서 각 농도의 혼합 표준시료를 sonication하였다. 검량선을 작성한 결과, DBM과 TGME 각각 상관계수( $R^2$ )가 0.9814, 0.9941로서 좋은 직선성을 나타내으며, 상대표준편차(%RSD)가 모두 3% 이상으로 높은 재현성을 보여주었다. 검출 한계는 DBM보다 TGME가 매우 높아 5µg/L까지 분석이 가능했다.

## 4. 결 론

CAR/PDMS는 분석물질 중에서 DBM이 TGME보다 높은 추출량을 나타내었다. DBM이 가장 높은 추출율을 나타낸 이유로 높은 Koc값을 하나의 요인으로 생각할 수 있다. 최적 추출시간은 30분으로 나타났으며, DBM의 경우 120분에서 최적 추출시간을 나타내었는데, DBM의 경우 분자량이 가장 크기 때문에 흡착평형 시간까지 도달하는데 많은 시간이 걸린 것으로 생각되며, 최적 추출시간보다 오래 추출하게 되면 두 물질 모두 흡착량이 감소하는 경향을 보여주었다. 탈착시간은

5분에서 가장 좋은 효율을 나타냈으며, 10분 이후에는 탈착량의 변화가 거의 없었다. 시료를 교반기로 교반할 경우에는 높은 흡착능을 지닌 DBM은 흡착율이 증가하지만 상대적으로 소량이 흡착되는 TGME의 경우 흡착율이 떨어지는 것으로 관찰되었으며, 염의 첨가시 DBM, TGME의 흡착율이 떨어지는 것으로 나타났다. Sonication 실험에서는 DBM은 교반했을 경우와 같은 흡착율을 보였으며, TGME는 교반시보다 흡착율이 증가함을 관찰할 수 있었다. 분석시료를 단일종과 혼합종으로 비교하여 실험하였는데, DBM과 TGME는 경쟁적 흡착이 아닌 분석종간의 복잡한 상호관계에 의해 흡착량이 증가하는 것으로 보인다. 검량선을 작성한 결과, DBM과 TGME 모두 좋은 직선성을 나타내었으며, 3% 이상의 재현성을 나타내었다. DBM과 TGME가 디젤 연료첨가제로 사용될 경우, 용매추출을 사용하지

않더라도 Direct sampling을 적용한 SPME 기법으로 신속하고 효율적으로 높은 재현성과 정확성을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

### 참고문헌

1. 김택제, *분석과학회지*, **2000**, 15(5).
2. A. Alfredo A. M.G. Marchetti, M.L. Knize, R.J. Pletcher, D.W. Layton, *Chemosphere*, **2003**, 52, 861-868.
3. C. Blasco, M. Fernandez, Y. Pico, G. Font, *J. of Chromatography A*, **2004**, 1030, 77-85.
4. J. Ai, *Anal. Chem*, 1997, 69, 1230-1236.
5. L. Cardenes, J. H. Ayala, A.M. Afonso, V. Gonzalez, *J. of Chromatography A*, **2004** 1030, 87-93.
6. D.W. Layton, A.A. Marchetti, SAE Paper 2002-01-1943, 2002.