

기체 크로마토그래피를 이용한 몇 가지 석유류 (시너, 휘발유, 등유 및 경유)의 정성분석

현준호¹ · 박종현² · 김상수² · 최종문^{*}

¹한국수자원공사, ²강원대학교 공학대학 화학공학과, 한중대학교 공과대학 환경공학과
(2006. 11. 6. 접수. 2006. 12. 7. 승인)

Qualitative analysis of some kinds of petroleum (thinner, gasoline, kerosene, and diesel oil) by gas chromatography

Joon-Ho Hyun¹, Jong-Heon Park², Sang-Soo Kim² and Jong-Moon Choi^{*}

¹Cheonan Water Supply Center, Korea Water Resources Corporation, Cheonan, Chungnam 330-912, Korea

²Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, Samcheok, Gangwon 245-711, Korea

Department of Environmental Engineering, Hanzhong University, Donghae, Gangwon 240-713, Korea

(Received November 6, 2006; Accepted December 7, 2006)

요 약: 화재원인물질을 규명하기 위해 화재현장에서 수거된 물을 포함한 증거물로부터 석유류를 용매 추출하여 기체크로마토그래피법으로 분석하였다. 다량의 수분을 포함한 증거물에서 석유류를 추출하기 위해, HPLC 용 n-hexane을 10.0 mL를 가하여 30분간 흔들어준 다음 일정시간 방치한 후 n-hexane 층을 분리하고 기체크로마토그래피에 주입하여 크로마토그램을 얻었다. 얻어진 시료의 크로마토그램과 시너, 휘발유, 난방용 등유, 보일러 등유 및 경유를 n-hexane에 첨가하여 만든 인공시료의 크로마토그램과 비교하였다. 시료의 크로마토그램은 비교적 끓는점이 낮은 시너와 휘발유의 크로마토그램과 확연히 차이가 났으며, 난방용 등유와 보일러용 등유는 머무름 시간에 따라 다른 피크 패턴을 보였다. 이에 비해 경유의 크로마토그램과는 유사한 피크패턴을 보였고, 시료에 일정량의 경유를 첨가한 후 측정된 시료의 크로마토그램에서는 특징적인 피크의 면적이 증가하는 현상을 관찰할 수 있어 시료에 포함된 석유류가 경유라고 예측할 수 있었다.

Abstract : The evidence containing some kind of petroleum at the fire spot was analyzed by gas chromatography to identify a fire's sources. To extract some petroleum from fire evidence, 10.0 mL of n-hexane was added in this solution, and it was shaken for 30 minutes. To identify a kind of petroleum in fire evidence, the prepared n-hexane solution was injected and analyzed in the gas chromatograph. The chromatogram of sample was different from those of thinner and gasoline that have low boiling point, and shown different peak pattern to heating and boiler oils. But it was similar to the chromatogram of diesel oil. After small amount of diesel oil was added to the sample, the area of characteristic peaks was increased more than those of raw sample. From the results, the kind of petroleum in the fire evidence was diesel oil.

Key words : fire evidence, petroleum, gas chromatography, solvent extraction, diesel oil

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)33-520-9295 Fax : +82-(0)33-521-4150

E-mail: jmchoi@karea.ac.kr

1. 서 론

최근 사회적 불만요소로 인해 불특정 다수인을 상대로 한 방화가 급증하고 있다. 그러나 현행법상 화재 사건과 관련된 조사는 소방행정이 담당하고, 화재수사 및 처벌은 경찰행정이 담당하는 이원화된 제도적 결함 때문에 사회 안전의 중요한 소방업무에 중요한 허점이 존재하고 있다. 그럼에도 불구하고 화재를 예방하고, 화재발생시 이를 초기에 진압해야 할 뿐만 아니라 화재진압 후 현장에서 화재의 원인을 규명할 수 있는 증거의 수집 및 보존과 화재 발생원인 규명작업은 소방기관이 반드시 해야 할 업무이다.¹ 그러나 날로 증가하는 화재건수와 그 피해, 복잡하고 다양해진 방, 실화수법에 관계기관의 업무폭주로 인한 화재감식 기법 및 전문능력 등이 현실적으로 부실해질 수밖에 없는 모순이 반복되고 있다.

소방법에 의하면 인화 또는 발화의 위험성이 있어 대통령령에 의해 분류된 위험물류 중 석유류는 제4류 위험물로 분류되고 있다. 그러나 4류 위험물은 다시 인화점을 기준으로 특수 인화물, 제1~제4석유류, 알코올류 및 동식물류 등 7가지로 세분화되어 있다.² 그러나 제3, 제4석유류 및 동식물류 등은 인화점이 높기 때문에 대부분 방화나 실화의 원인을 제공하지 못하므로 논의대상이 되지 못한다. 이에 비해 특수 인화물, 제1석유류, 제2석유류, 알코올류 등은 일반인들도 쉽게 취급할 수 있고, 우리의 실생활에 널리 사용되는 물질이 많아 대부분의 화재사고에 직간접적으로 관련이 있다. 특히 이들 중에는 특수인화물로 시너(thinner), 제1석유류 중 휘발유(gasoline), 제2석유류 중 등유(kerosene), 경유(diesel oil) 등이 대부분 방화 또는 실

화의 원인이 된다.

지금까지 언급한 석유류들은 관능적 판단에 의해서 쉽게 판별할 수 없기 때문에 신속정확하게 화재의 원인물질 규명방법이 반드시 필요한 사항이다. 그러나 최근까지 석유류에 대한 연구는 단순히 유사휘발유 감별법³⁻⁵ 등의 응용에 치우친 경향이 있고, 유류에 의해 발생된 화재원인 조사에 대한 연구가 거의 없는 실정이다.

따라서 화재사고 현장에서 수거된 다량의 수분을 함유한 증거물을 바탕으로 방화 및 실화의 원인이 되는 유류의 성분을 간편하고, 신속하게 정성분석을 통해 규명할 수 있는 방법을 제안하고자 한다.

2. 실 험

2.1. 기기 및 시약

Gas chromatography는 Agilent Technology 사(USA)의 6890N Network GC system을 사용하였고 기기조건은 Table 1과 같다. 또한 시료주입의 재현성을 높이기 위해 Agilent Technologies 7683B series Autosampler를 사용하였다. 수용액의 pH 측정에 사용한 pH 미터는 Eyla사의 Ecoscan pH 6 와 유리전극을 사용하였고, 사용하기에 앞서 항상 완충용액으로 보정하였다. 또한 시료로부터 석유류를 추출하기 위해 사용하는 n-hexane은 JT Baker(USA)사의 HPLC 용을 사용하였다. 용액의 pH 조절을 위해 사용하는 HCl은 일본 Junsei사 특급시약을 정제 없이 사용하였다. 실험에 사용한 증류수는 1차 증류한 것을 Millipore Milli-Q system 으로 정제한 탈염수를 사용하였다. 또한 수용액의 이온세기를 증가시키기 위해 사용한 NaCl은

Table 1. Operating conditions of gas chromatography

GC-FID operating conditions				
Column	HP-INNOWAX polyethylene glycol (30 m length×0.32 mm I.D×0.25 μm film thickness)			
Detector	Flame Ionization detector			
Injector temp.	225°C			
Detector temp.	250°C			
Oven temp.	Initial temp.: 35°C, Initial time : 5min			
	Level	Rate(°C/min)	Final temp.(°C)	Final time(min)
	1	5	150	2
	2	20	250	2
Injenctor vol.	1 μL			
Carrier gas	N ₂ (1.0 mL/min)			
Mode	Split(40 : 1)			

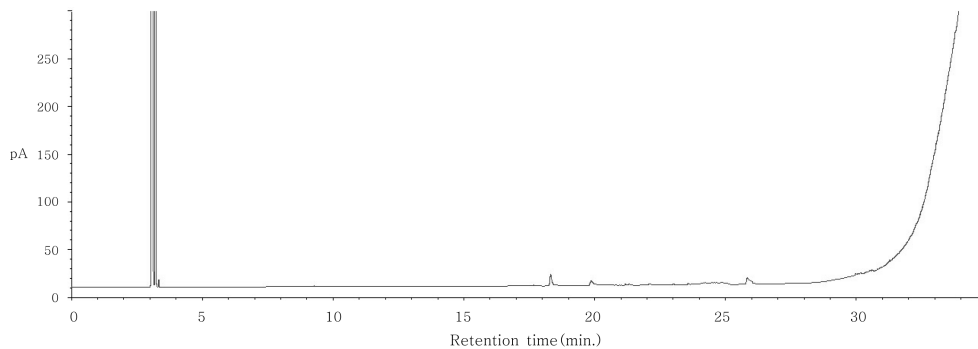


Fig. 1. Gas chromatogram of n-hexane.

Junsei사의 특급시약을 사용하였다.

2.2. 실험방법

화재현장에서 수거된 수분을 함유한 증거물을 일정량 취한 후 분액깔때기에 넣고, 소량의 증류수를 가한다. 용액의 이온세기를 조절하기 위해 NaCl 1g 정도를 정확히 달아 넣은 후 1:1 염산을 가하여 수용액의 pH가 4.0으로 되도록 조절한다. HPLC 용 n-hexane 10.0 mL를 가한 후 30분 동안 격렬하게 흔들어준다. 상분리가 완료되면 상층부의 n-hexane 층만을 따로 분리한 후 소량의 n-hexane을 취하여 기체크로마토그래피에 주입하여 Table 1에 수록된 기기조건으로 분석하여 크로마토그램을 얻었다.

흔히 사용되는 유류인 시너, 휘발유, 난방용 등유, 보일러용 등유 및 경유를 n-hexane에 일정량 가한 후 완전히 혼합하여 만든 인공시료를 소량 분취하여 기체크로마토그래피에 주입하고 얻어진 크로마토그램을 시료로부터 얻어진 크로마토그램과 비교하여 증거물에 포함된 석유류의 종류를 분석하였다.

3 결과 및 고찰

3.1. 추출용매의 선택

무엇보다 본 연구에서와 같이 다량의 수분을 함유한 시료로부터 석유류 성분을 선택적으로 분리하기 위해서는 우선 물과 섞이지 않는 유기용매를 선택하여 시료에 포함된 석유류를 모두 유기용매 층으로 분배시킬 수 있어야 한다.⁶ 이런 조건을 모두 만족시킬 수 있는 유기용매로는 여러 가지가 있을 수 있으나 먼저 극성인 물과는 성질이 다른 비극성 유기용매를 선택해야 할 필요가 있다.⁷ 이 때문에 유기용매를 이용한 추출법에서 널리 사용되는 MIBK(methyl isobutyl

ketone)이나 클로로포름(chloroform)과 같은 유기용매는 물과의 용해성 때문에 배제되어야 한다. 이 조건을 만족시킬 수 있는 용매로는 물과 회합되지 않는 사염화탄소(carbon tetrachloride)나 n-hexane과 같은 비극성 용매가 더 우수할 수 있다. 그러나 사염화탄소는 극성 정도가 n-hexane에 비해 더 낮기 때문에 포화 탄화수소 계열의 휘발유, 등유 및 경유 등과는 잘 회합되지 못할 가능성이 많다. 이런 이유로 인해 본 연구에서는 n-hexane을 추출용매로 선택하였다.⁸

또한 n-hexane은 기체크로마토그래피로 측정할 때 포화탄화수소 계열 화합물의 특징적 피크가 나타날 수 있는 머무름 시간 영역에서 다른 피크를 주지 않는 등 바탕흡수가 안정한 특징을 가지는 장점이 있었다. Fig. 1에는 n-hexane의 크로마토그램을 나타내었다.

3.2. 대조 시료 물질(인공시료)의 크로마토그램

본 연구의 목적에 맞도록 정성분석을 통해 신속하게 화재원인을 규명하기 위해서는 시료에 포함되어 있을 것으로 예측되는 몇 가지 포화탄화수소 계열의 화합물인 시너, 휘발유, 난방용 등유(kerosene), 보일러용 등유(boiler oil) 및 경유의 크로마토그램을 얻고, 얻어진 크로마토그램들과 시료의 크로마토그램을 비교하는 것이 가장 손쉬운 방법이다. 따라서 시료에서 석유류를 선택적으로 분리하기 위해 사용한 추출용매인 n-hexane과 해당하는 포화탄화수소 화합물들을 혼합한 인공시료를 기체크로마토그래피에 주입하여 각각의 크로마토그램을 얻었다(Fig. 2(a)~(e)).

Fig. 2(a)와 (b)에서 보는 바와 같이, 시너와 휘발유는 끓는점이 낮아서인지 대략 20분 이내의 머무름 시간에서만 피크가 나타났고, 그 외의 머무름 시간에서는 특징적인 피크를 거의 찾아볼 수 없는 전반적으로 피크의 패턴이 단순하였다.

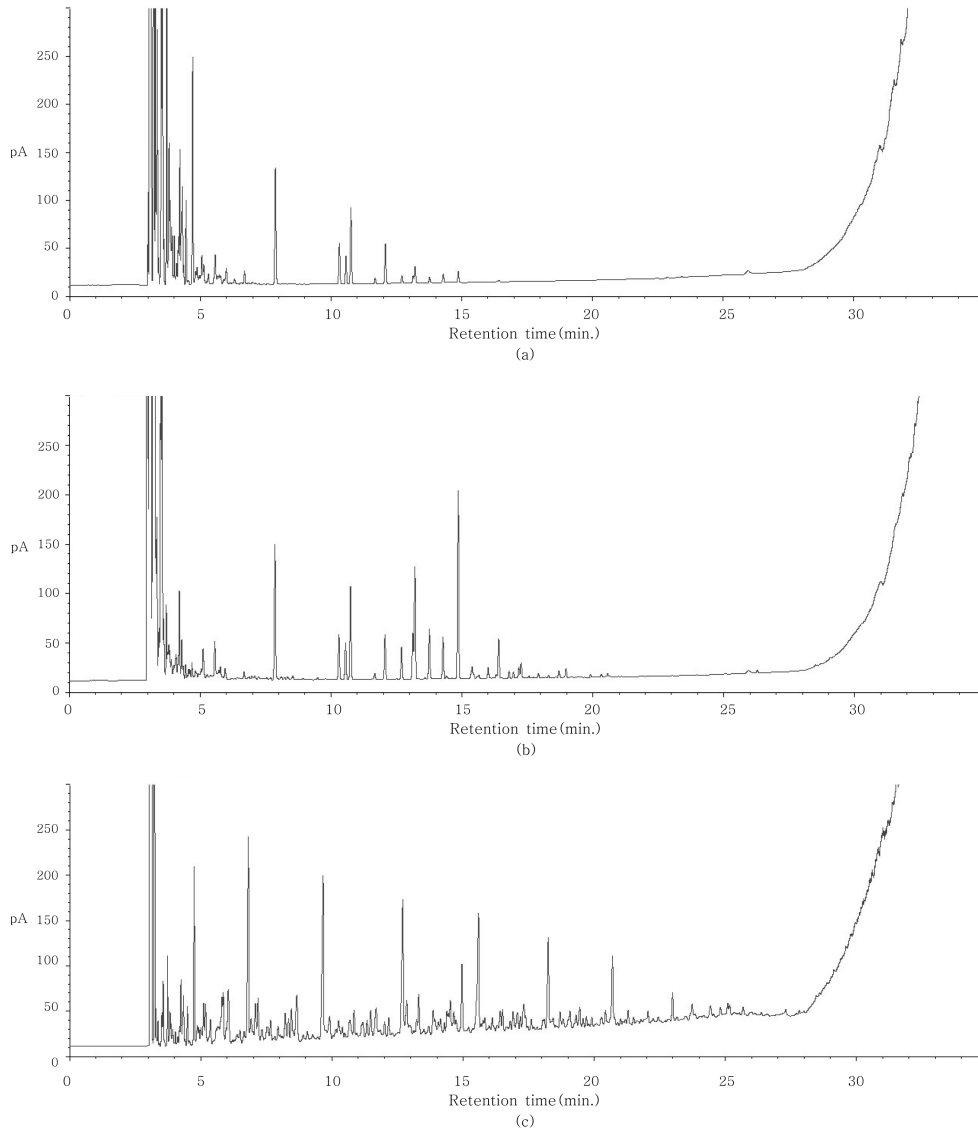


Fig. 2. Gas chromatograms of thinner(a), gasoline(b), kerosene(c), boiler oil(d), and diesel oil(e).

그러나 난방용 등유(Fig. 2(c)), 보일러용 등유(Fig. 2(d)) 및 경유(Fig. 2(e))에서는 각 석유류에 포함된 성분이 많아서인지 피크 패턴이 복잡하여 서로의 차이를 쉽게 구별할 수 없었다. 특히 보일러용 등유는 난방용 등유(백등유)와 경유가 6:4의 비율로 혼합된 제품이고, 또 경유 성분 중 왁스(wax) 성분이 추가된 것으로 알려져 있다. 이에 따라 보일러용 등유의 크로마토그램에는 난방용 등유와 경유의 특징적인 피크들이 모두 나타날 것으로 예상할 수 있으며 이 때문에 3가지 석유류의 구별이 더 어려울 수 있다.

우선 난방용 등유(Fig. 2(c))와 보일러용 등유(Fig. 2(d))의 크로마토그램의 차이를 살펴보면 난방용 등유에서는 머무름 시간이 27분 이후에서는 거의 특징적인 피크가 출현하지 못한 반면 보일러용 등유에서는 경유 성분 중 끓는점이 높은 성분들의 존재 때문인지 몇 가지 특징적인 피크가 출현하였다. 따라서 2가지 등유만을 고려한다면, 시료의 크로마토그램에서 27분 이후의 머무름 시간에서 특징적인 피크가 등장한다면 이는 난방용 등유이기 보다는 보일러용 등유일 가능성이 크다고 볼 수 있다. 같은 이유로 인해 난방용 등

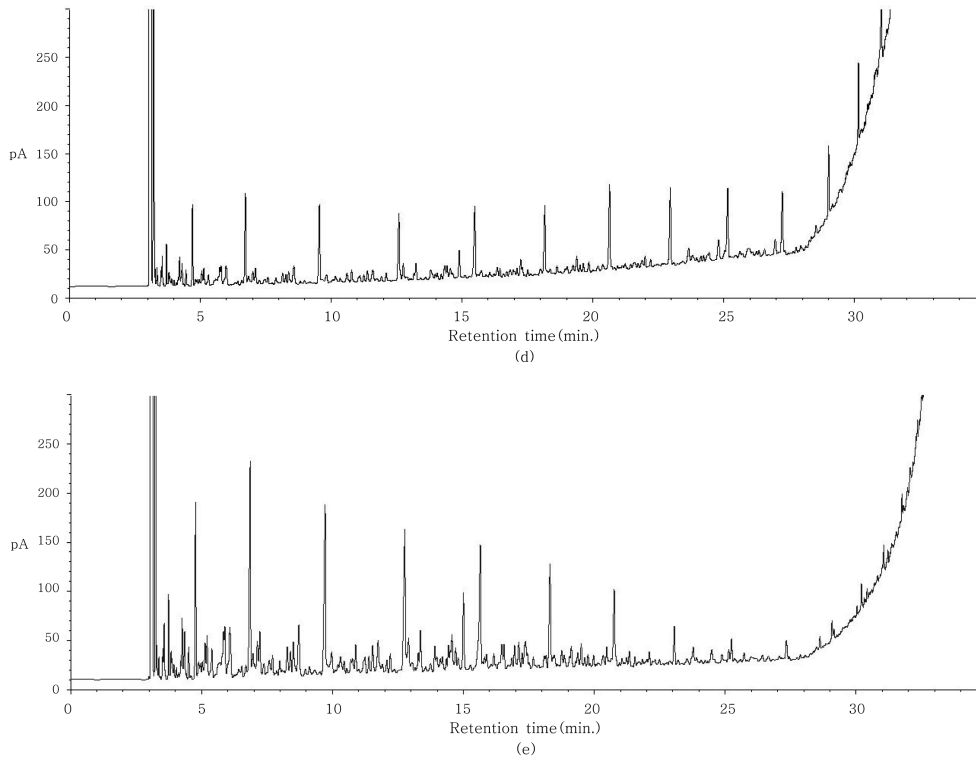


Fig. 2. Continued.

유와 경유(Fig. 2(e)) 역시 머무름 시간 27분 이후 나타난 피크들로서 쉽게 구별할 수 있다고 판단된다.

이에 비해 보일러용 등유와 경유는 크로마토그램으로부터 얻어진 피크의 패턴만으로는 2가지를 쉽게 구별할 수 없었다. 이는 이미 전술한 바와 같이 보일러용 등유에는 경유 성분이 일정량 포함되어있기 때문이다.

그러나 몇 가지 면에서 두 석유류의 크로마토그램에서 차이점을 발견할 수 있었다. 즉, 실제 시료와 대조하기 위해 제조한 인공시료는 모두 같은 조건으로 제조하였기 때문에 보일러용 등유의 크로마토그램에서 출현하는 피크들의 세기가 난방용 등유와 경유에서 나타나는 피크보다 상대적으로 약하였다. 또한 보일러용 등유는 2가지 석유류(난방용 등유와 경유)가 혼합된 제품이어서 나타나는 매트릭스의 차 때문인지 머무름 시간이 증가할수록 크로마토그램의 바탕선이 높아진다는 점도 관찰할 수 있었다. 그리고 미세한 차이지만 끓는점이 높은 성분이 더 많이 포함된 경유의 분리가 보일러용 등유에 비해 분리 시간이 약간 더 필요함을 알 수 있었다.

3.3. 시료의 크로마토그램

본 연구를 위해 사용한 시료는 화재현장에서 수거된 석유류 성분이 포함된 종이류이다. 일반적으로 석유류 성분은 소수성이기 때문에 화재 현장이 잘 보존되어있다면 시료를 채취하기가 어렵지는 않다고 판단된다. 그러나 화재진압과정에서 사용하는 고압의 물 때문에 현장이 보존되기는 대단히 어려우며 무엇보다 불순물이 많이 포함되어있을 뿐만 아니라 채취할 수 있는 시료의 양 역시 적을 수 있다.

따라서 실험절차에서 언급한 바대로 시료로부터 석유류를 용매추출한 후 추출된 n-hexane 소량을 기체 크로마토그래피에 주입한 후 시료의 크로마토그램을 얻었다(Fig. 3(a)).

Fig. 3(a)에서 보면 이미 전술했듯이, 시료의 크로마토그램이 대단히 복잡하여 머무름 시간이 27분 이전에 나타난 피크들로서는 시료가 난방용 등유(Fig. 2(c)), 보일러용 등유(Fig. 2(d)) 및 경유(Fig. 2(e))인지의 확인이 거의 불가능하였다. 그러나 시료의 크로마토그램에서 머무름 시간이 27분 이후에 나타나는 다수의 피크로부터 시료는 난방용 등유는 아니라고 판

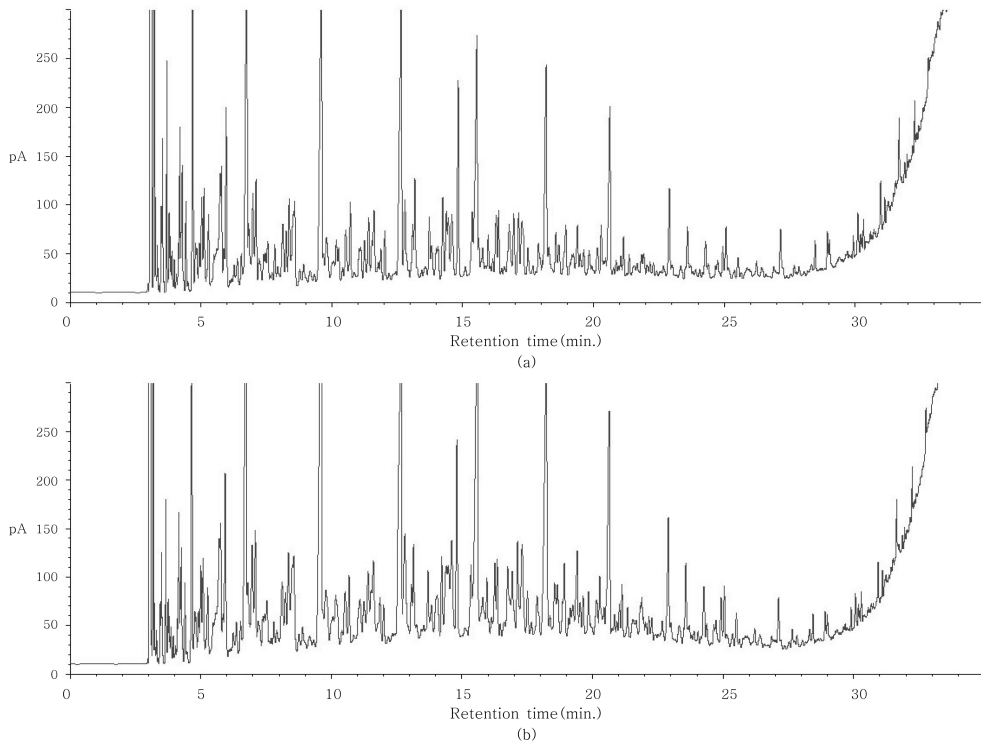


Fig. 3. Gas chromatograms of real sample without(a) and with(b) diesel oil.

단된다.

또한 얻어진 시료의 크로마토그램을 보일러용 등유의 크로마토그램과 비교한다면 크게 두 가지 면에서 다른 패턴을 보여주고 있다. 첫째로는 시료의 크로마토그램의 15.8분과 23.5분 및 24.3분의 피크는 보일러용 등유의 해당 머무름 시간에 나타나는 피크에 비해 상대적 세기가 더 컸고, 시료의 28.5분, 29분 및 32분에 나타나는 피크는 보일러용 등유의 크로마토그램에서는 관찰할 수 없는 피크였다. 이와 함께 15분에서 25분 사이에 나타나는 시료의 피크 패턴은 피크가 일정한 세기의 감소현상을 나타낸 반면 보일러용 등유의 해당 머무름 시간대에서는 이런 현상을 관찰할 수 없었다. 따라서 시료는 보일러용 등유일 가능성도 낮다고 판단된다.

한편 시료의 크로마토그램과 경유의 크로마토그램을 비교했을 때, 경유에서는 보일러용 등유에서 나타나지 않았던 피크에 대해서 모두 일치하였고, 또한 15분에서 25분 사이에 나타난 피크의 세기 감소현상도 일치하는 피크 패턴을 얻었다. 따라서 시료가 경유일 가능성이 가장 크다고 생각된다.

그러나 엄밀한 의미에서 본다면 시료가 많은 불순

물을 포함하고 있을 가능성이 있기 때문에 보일러용 등유인지 경유인지 크로마토그램으로는 거의 해석하기 곤란할 수도 있다는 점이 지적이 될 수 있다. 따라서 좀더 명확한 확인을 위해서는 시료에 보일러용 등유와 경유를 소량씩 각각 첨가한 후 얻은 크로마토그램들과 시료의 크로마토그램을 비교하여 피크의 면적과 피크 패턴의 변화를 고찰하였다.

이를 위해 실제 시료에 보일러용 등유와 경유를 첨가하지 않았을 경우와 첨가했을 경우를 비교하였다. 그러나 보일러용 등유를 첨가한 시료의 크로마토그램은 원래 시료의 크로마토그램에 첨가된 보일러용 등유의 영향으로 오히려 더 복잡한 크로마토그램이 얻어졌을 뿐만 아니라 모든 특징적인 피크가 나타나 원래 시료의 피크패턴을 전혀 관찰할 수 없는 모순이 발생하였다. 따라서 본 연구결과에는 이를 고려하지 않았다. 그러나 Fig. 3에서 볼 수 있듯이, 경유를 첨가하지 않은 실제 시료(a)와 경유를 첨가한 실제 시료(b)의 크로마토그램을 비교한 결과 경유를 첨가한 실제 시료와 첨가하지 않은 실제 시료의 크로마토그램과 패턴 및 머무름 시간에 따른 차이가 없었고, 다만 피크의 면적만이 증가했다는 사실을 확인할 수 있었다.

따라서 보다 더 시료에 포함된 석유류 성분이 경유라는 예측에 확신을 할 수 있었다.

지금까지의 논의결과 다소 불순물이 포함되었지만 화재현장에서 수거한 시료를 기체크로마토그래피를 이용한 크로마토그램 분석결과 화재의 원인물질은 경유인 것으로 판단된다는 결론을 얻었다.

4. 결 론

지금까지 논의한 바와 같이 본 연구에서 제안한 방법으로 화재현장에서 수거된 다량의 물이 함유된 증거물을 n-hexane으로 용매 추출하여 분석한 결과 다음과 같은 몇 가지 결론을 얻을 수 있었다.

1. 시료에 포함된 석유류 성분을 용매 추출할 때 사용하는 유기용매로 n-hexane을 사용하면 충분히 추출할 수 있었다.

2. n-hexane에 일정량의 시너, 휘발유, 등유 및 경유를 각각 혼합한 인공시료의 크로마토그램은 머무름 시간에 따른 흡수 패턴이 다르게 나타났으므로 시료에 포함된 석유류 성분의 종류를 충분히 확인할 수 있었다.

3. 시료로부터 얻어진 크로마토그램을 인공시료의 크

로마토그램과 비교한 결과 시료가 경유라고 판단된다.

4. 제안된 방법은 유류화재의 원인을 규명할 수 있는 매우 신속하고, 간편한 방법이라 판단된다.

참고문헌

1. 박창순, 한국경찰학회보, **5**, 37-61(2003).
2. 오백균, '위험물질론', 20, 동화기술 (2001).
3. J. E. Maynard and W. N. Sanders, *J. of Air Poll. Control Assoc.*, **19(7)**, 505-511(1968).
4. W. N. Sanders and J. E. Maynard, *Anal. Chem.*, **40(3)**, 527-536(1968).
5. L. Conner, S. Chin and K. G. Furton, *Sensors and Actuators B*, **116**, 121-129(2006).
6. M. D. Lee, I. C. Lee and H. D. Chun, *Hwahak Konghak*, **20(5)**, 401-413(1982).
7. S. S. M. Hassan, 'Organic Analysis Using Atomic Absorption Spectrometry', Ellis Horwood press, Ch. 3, New York, U.S.A., 1984.
8. O. Popovych and R. P. T. Tomkins, 'Nonaqueous Solution Chemistry', Ch. 3, John Wiley & Sons, New York, U.S.A. 1981.