

휴대용 및 Bench-Top X-선 형광 분석기를 이용한 오일 시료 중 마찰 금속의 비교 분석

최수정 · 김종혁[★] · 이석근 · 김동표¹

한국화학연구원 화학분석센터, ¹충남대학교 정밀응용화학과
(2009. 8. 29. 접수, 2009. 10. 7. 승인)

Comparison study of the wear metal analysis in oil sample by portable and bench-top XRF

Soo-Jung Choi, Chong-Hyeak Kim[★], Sueg-Geun Lee and Dong-Pyo Kim¹

Center for Chemical Analysis, Korea Research Institute of Chemical Technology,
P.O. Box 107, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea

¹Department of Fine Chemical Engineering and Chemistry, Chungnam National University,
Daejeon 305-764, Korea

(Received August 29, 2009; Accepted October 7, 2009)

요 약: 휴대용 X-선 형광 분석기의 개발을 위한 기초연구로서 휴대용 및 bench-top X-선 형광 분석기를 이용하여 오일 시료 중의 Na, Mg, Al, Si, P, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Cd, Sn, Ba, Pb 등 20종의 마찰 금속 원소들을 비교 분석하였다. 마찰 금속 원소의 농도가 10~900 mg/kg으로 함유된 오일 인증표준물질을 구입하여 측정 시간 등에 따른 최적 분석조건을 확립하고, 각 마찰 금속 원소에 대한 검량곡선을 작성하였다. 마찰 금속 원소가 함유된 오일 인증표준물질 및 시판 중인 엔진오일 시료의 주행 전·후의 금속 원소 농도를 empirical 법 및 fundamental parameter 법으로 정량분석하고 그 결과를 비교하였다.

Abstract: The analytical results of wear metals such as Na, Mg, Al, Si, P, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Cd, Sn, Ba, Pb in oil samples are compared by portable and bench-top XRF methods as a basic study for the development of portable X-ray fluorescence spectrometer. The instrumental parameters such as measurement time of portable and bench-top XRF were optimized using certified reference materials of hydrocarbon oil with 20 wear metals in concentration range from 10 to 900 mg/kg. The analytical results of 20 wear metals in certified reference materials and new/used engine oil samples were compared by empirical and fundamental parameter methods.

Key words : Bench-Top XRF, Portable XRF, Wear Metal, Oil

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-860-7721 Fax : +82-(0)42-860-7794

E-mail : chkim@kricr.re.kr

1. 서 론

산업과 생산 활동이 증가함에 따라 자동차, 선박, 발전소 및 여러 공장의 기기 엔진 등에 사용되는 오일과 윤활유에 대한 신속, 정확한 분석의 필요성이 증가하고 있다. 엔진을 구동하면 마찰에 의해 엔진오일 중의 금속 농도의 변화를 가져오므로 금속 원소의 농도를 분석하여 기계의 고장 및 수명 등을 예측하기도 한다. 따라서 금속의 마모 경향을 분석하는 것은 오일 및 기계의 성능 파악에 중요한 인자 중의 하나이다.¹ 또한 유럽, 미국, 일본 등 여러 국가에서는 환경오염 방지의 일환으로 연료 중의 황 함유량을 규제하고 있으며, 유럽 연합은 2005년부터 황 함유량을 50 mg/kg 이하로 하고 있을 뿐만 아니라 10 mg/kg의 조기 도입을 권고하고 있다.²⁻⁴ 이러한 오일류 중의 금속 원소를 정확하게 분석하는 방법은 ICP-AES, ICP/MS 및 AAS 이다. 그러나 이들 분석 방법들은 장비가 고가이며, 장비를 다루는 분석자의 숙련도에 따라 분석결과가 다를 뿐만 아니라 시료의 복잡한 전처리 과정 중 분석물질이 손실 될 가능성이 있다는 한계가 있다.⁵⁻⁸ 따라서 현장에서 실시간으로 오일류를 모니터링 하는데는 적합하지 않으며, 보다 간편하게 측정 및 관리할 수 있는 분석법과 장비의 필요성이 대두되었다. X-선 형광 분석법은 ICP와 같이 정확한 측정 결과를 얻을 수는 없으나, 시료의 전처리 과정이 필요 없거나 매우 간단하여 빠른 실험 결과를 얻을 수 있다. 즉, Na 이상의 원소에 대해 특별한 보조 장치 없이 %~ppm 정도까지 측정이 가능하며, 액체나 고체 같은 다양한 종류의 시료에 대해서도 분석이 가능하다.^{6,7,9,10}

한편, 유럽의 RoHS 규제가 전 세계적으로 법제화 되고, 환경오염에 대한 관심이 높아지면서 다양한 환경시료 및 각 분야의 현장에서 중금속 관리가 필요하게 되었다. 이에 따라 현장(on-site)에서 이동하면서 실시간 분석이 가능한 휴대용 X-선 형광 분석기의 시장 규모가 증가되고 있는 추세이나,⁷ 대부분의 분석 장비와 마찬가지로 100% 수입에 의존하고 있으므로 분석 장비의 국산화가 시급한 실정이다. 따라서 국산 휴대용 X-선 형광 분석기의 개발을 위한 기초연구로서 고체인 토양 시료 중의 6종의 유해 중금속을 휴대용 및 bench-top XRF를 이용하여 비교 분석하였으며,¹¹ 본 연구에서는 액체인 오일 시료 중의 마찰 금속 원소들을 휴대용 및 bench-top XRF를 이용하여 empirical (EM) 및 fundamental parameter (FP) 방법으로 정량 분석하고 그 결과를 상호 비교하였다.

2. 실험

2.1. 분석 기기

오일 인증표준물질(CRM, Certified Reference Material) 및 시료 분석을 위해 사용한 휴대용 X-선 형광 분석기는 미국 Thermo-Niton 사의 XL3t 모델이며, bench-top X-선 형광 분석기는 미국 Thermo 사의 ARL QUANTX 모델로서 각 분석조건은 Table 1과 같다. 휴대용 X-선 형광 분석기의 측정 모드는 soil, plastic 및 alloy 모드로 구성되어 있으며, 각 모드마다 다른 알고리즘을 사용하고 측정 가능 원소도 다르다. 또한 3개의 필터가 장착되어 있으며, 측정 모드 및 원소에 따라서 사용하는 필터 수가 다르다.

Table 1. Operating conditions of bench-top and portable XRF

	Bench-Top XRF	Portable XRF
Model	Thermo ARL QUANTX	Thermo NITON XL3t
Voltage	4~50 kV	50 kV max.
Current	0.02~1.98 mA	40 μ A max.
Collimator	8.8 mm	
Detector	High performance Si (Li)	High performance semiconductor
Target	Rh	Au
	- Vacancy	
	- Cellulose	- main
Filter	- Al 0.13 mm	- low
	- Pd 0.025, 0.05, 0.125 mm	- high
	- Cu 0.35, 0.83 mm	
Atmosphere	Air, He, Vacuum	Air
Element	Na~U	32 elements from S to U

2.2. 분석 시료

오일 분석을 위한 검량곡선 작성에는 B, Na, Mg, Al, Si, P, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Ni, Zn, Mo, Pb, Sn, Ba, Cd, Ag 등 21종의 원소를 10~900 mg/kg 농도로 포함한 미국 AccuStand 사 인증표준물질(WM21-1X, 3X, 5X, 10X, 30X, 50X, 90X, Wear Metals in Hydrocarbon Oil) 7종을 사용하였다. 그러나 본 연구에 사용한 휴대용 및 bench-top X-선 형광 분석기는 B 원소의 측정이 불가능하므로 오일 분석시 B는 제외하였다. 오일 시료로는 가솔린 및 디젤용 자동차에 사용되는 천연 오일과 합성오일(GEO-RM, SGEO-RM, DEO-RM, SDEO-RM)을 사용하였으며, 주행 전과 후의 엔진오일 시료(GEO-W5200, GEO-W9000, SGEO-W5000, DEO-W5000, DEO-W10000)를 채취하여 금속원소를 비교 분석하였다.

2.3. 분석 방법

오일 인증표준물질(WM21-1X~90X) 및 엔진 오일 시료를 충분히 흔들어서 균일하게 한 후 지름 30 mm의 X-선 형광 액체 분석용 시료 컵에 가득 채우고 prolone 필름으로 덮어 준다. Bench-top XRF의 경우 Na, Mg, Al, Si, P, Ca 등의 경원소는 헬륨 분위기에서, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Ni, Zn, Mo, Pb, Sn, Ba, Cd, Ag 등 14종의 원소는 대기 상태에서 최소한 6회 이상 반복 측정 하였다. Bench-top XRF의 EM법에서 오일 시료에 대한 최적 분석조건을 정립하기 위하여 Table 2와 같은 조건에서 측정 시간만을 변화시키면서 분석하였다. 정립한 최적의 분석조건에서 금속농도가 다른 7종의 오일 CRM을 사용하여 검량곡선을 작성하였으며, 오일 CRM 및 엔진오일 시료를 분석하여 상호 비교하였다.

휴대용 XRF의 경우에는 soil 및 plastic 모드에서 측정시간을 변화시키면서 최적의 분석 조건을 정립하였으며, 정립된 최적의 분석조건에서 오일 CRM 및

엔진오일 시료를 분석하여 휴대용 XRF와 bench-top XRF의 분석결과를 상호 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Bench-Top XRF의 최적 분석조건 정립

X-선 형광 분석법에 의한 원소의 정량분석은 EM 및 FP 법이 주로 사용 된다. EM 법은 시료와 같거나 유사한 매질을 갖는 표준물질들을 사용하여 검량곡선을 작성하고, 검량곡선으로부터 실제 측정하고자 하는 시료를 분석하는 방법이다.¹⁰ 그러나 시료의 매질과 유사한 표준물질을 구하기가 어렵고 매우 고가이며, 정확한 검량곡선을 얻어야만 원하는 정량 데이터를 얻을 수 있다. FP 법은 순수 원소 또는 그에 상응하는 검증된 시료/표준물질을 가지고 측정된 검량곡선에 각종 파라미터의 변수를 적용, 이론적으로 계산하여 분석하는 방법이다. 즉, 표준물질 없이 쉽고 간편하게 원소의 함량을 분석할 수 있으나, 정확도가 떨어지며 측정된 모든 원소의 합을 100%로 가정하고 계산하므로 시료에 대한 정보가 많아야 정확한 분석을 할 수 있다.¹²⁻¹⁵

Bench-top XRF는 Table 1과 같이 필터의 종류에 따라 8가지 측정조건이 있으며, 분석하는 시료 및 원소에 따라 필터, 전압, 전류, 분위기 등이 각각 다르다. 그러므로 Table 2와 같은 측정 조건에서 20종의 원소가 10~900 mg/kg의 농도로 포함되어 있는 오일 인증표준물질 WM21-1X~90X을 사용하여 EM 법으로 측정시간을 변화시키면서 분석하였다. 측정 시간을 15, 30, 70, 100, 200, 300, 500초 등으로 변화시키면서 측정된 각 원소의 농도 측정값과 인증값 차이(D)의 백분율은 Fig. 1과 같다. Low Za와 Low Zb 조건의 헬륨 분위기 하에서 측정하여도 Na, Mg, Al, Si, P 및 Ca의 경우 D 백분율이 큰 값을 가짐을 알 수 있다. Si의 경우 10~300 mg/kg의 농도까지 측정이 되지 않음

Table 2. Variation of bench-top XRF parameters for wear metal analysis in oil

Condition	Voltage (kV)	Filter	Atmosphere	Time (sec)	Element
Low Za	4	No filter	Helium	15~500	Na, Mg, Al, Si, P
Low Zb	8	Cellulose	Helium	15~500	Ca
Low Zc	12	Al	Air	15~500	Ti, V, Cr, Mn
Mid Za	16	Pd thin	Air	15~500	Fe, Ni
Mid Zb	20	Pd medium	Air	15~500	Cu, Zn
Mid Zc	28	Pd thick	Air	15~500	Mo, Pb
High Zb	50	Cu thick	Air	15~500	Sn, Ba, Cd, Ag

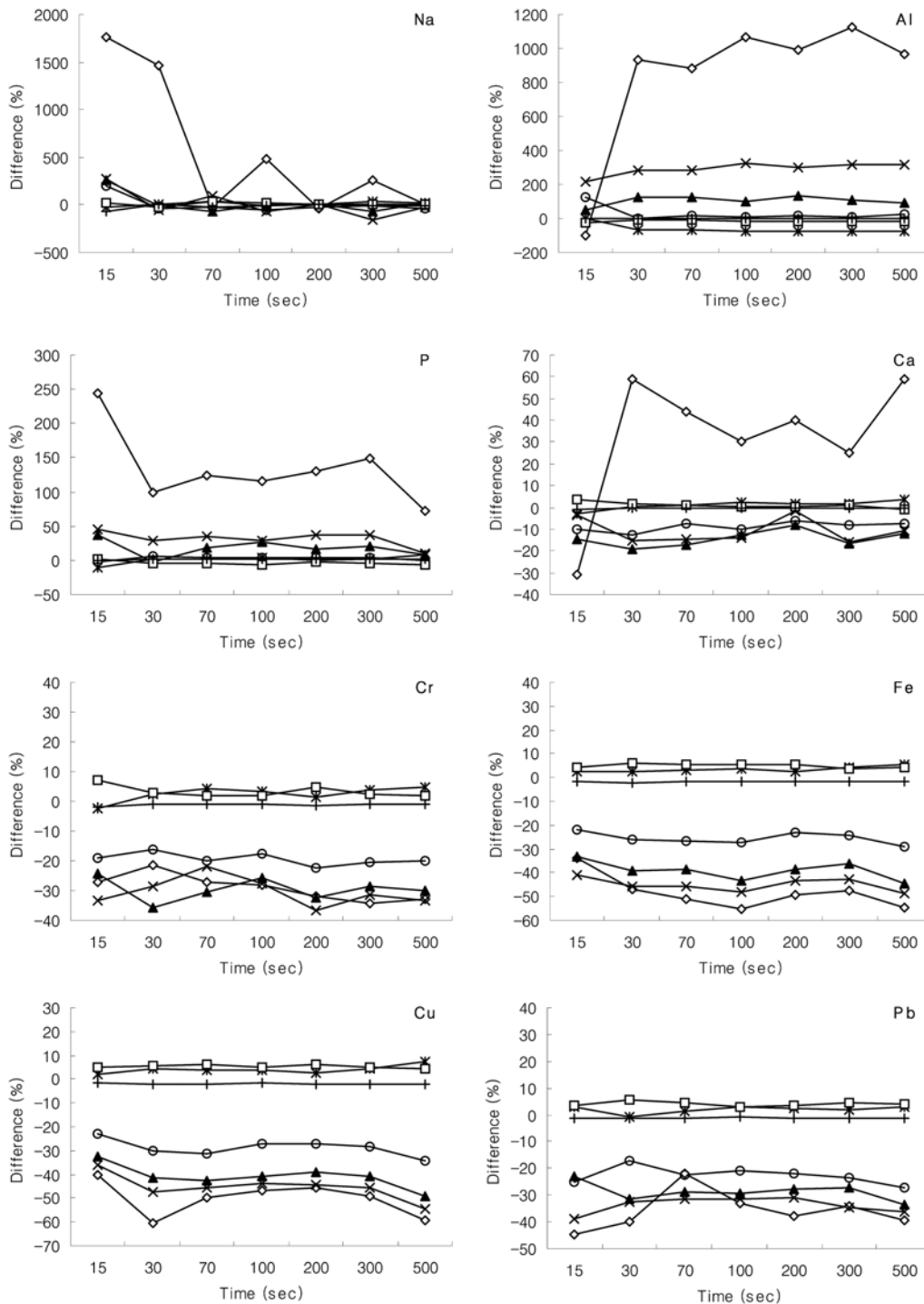


Fig. 1. The relation of concentration difference versus measurement time for the analysis of wear metals in oil CRMs by bench-top XRF. (◇: WM21-1X, ×: WM21-3X, ▲: WM21-5X, ○: WM21-10X, *: WM21-30X, □: WM21-50X, +: WM21-90X)

므로 오일에 500 mg/kg 이상의 Si가 존재할 경우에만 측정이 가능함을 알 수 있다. Al의 경우도 500 mg/kg 이상의 농도에서만 D 값이 $\pm 20\%$ 이며, Na, Mg, P 및 Ca 원소도 300 mg/kg 이상에서만 D 값이 $\pm 30\%$ 를 나타낸다. 그러므로 Low Za와 Low Zb의 조건에서 측정되는 원소의 경우 10 mg/kg 이하의 농도는 측정이 불가능 하며, 100초 이상에서 측정하여야 함을 알 수 있다. Low Zc, Mid Za, Mid Zb, Mid Zc, High Zb의 조건으로 측정되는 다른 14종의 원소의 경우 대부분 300 mg/kg 이상에서는 D 값이 $\pm 5\%$ 로 상당히 좋은

값을 나타내며, 각 원소마다 차이는 있지만 10~100 mg/kg의 저농도에서 $\pm 30\%$ 의 D 값을 나타낸다. 또한 모든 원소의 경우 100초 이상에서는 유사한 값을 나타내므로 100초가 최적의 측정시간임을 알 수 있다.

정립한 bench-top XRF의 최적 분석조건에서 농도가 다른 CRM을 측정하여 얻은 각 원소별 검량곡선의 상관계수 R^2 은 Na, Mg, Al, Si, P, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Cd, Sn, Ba, Pb의 경우 각각 0.9360, 0.9816, 0.8455, 0.8782, 0.9761, 0.9798, 0.9713, 0.9771, 0.9657, 0.9652, 0.9547, 0.9472, 0.9360, 0.9466,

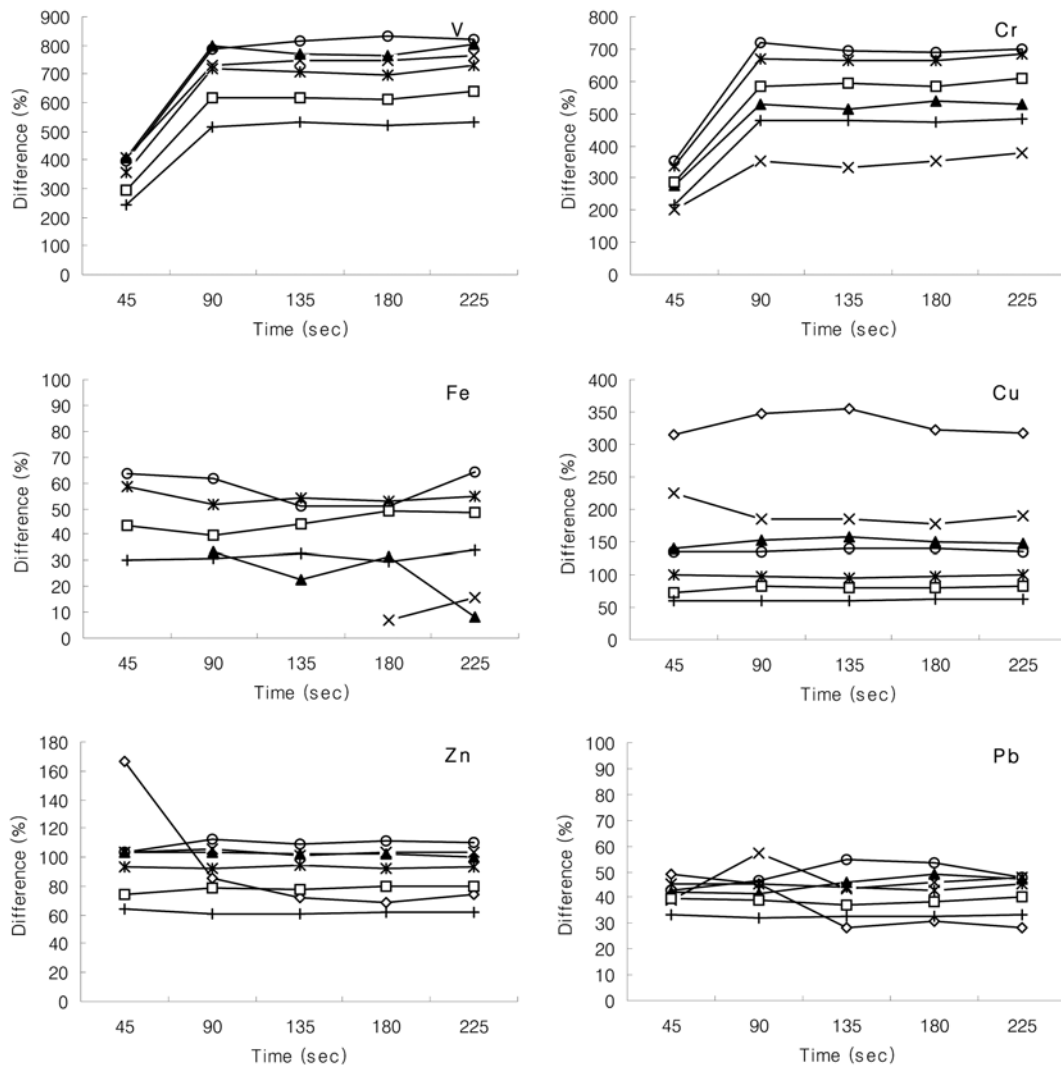


Fig. 2. The relation of concentration difference versus measurement time for the analysis of wear metals in oil CRMs by soil mode of portable XRF. (◇: WM21-1X, ×: WM21-3X, ▲: WM21-5X, ○: WM21-10X, *: WM21-30X, □: WM21-50X, +: WM21-90X)

0.9870, 0.9968, 0.9979, 0.9970, 0.9968, 0.9628 이었다. Al 및 Si를 제외한 모든 원소에 대한 상관계수 R^2 은 0.93 이상의 좋은 값을 나타냈지만, Al 및 Si의 경우 각각 0.85 및 0.88의 낮은 R^2 을 나타내므로 오일에서 Al 및 Si를 분석하는 경우 주의를 요한다.

3.2. 휴대용 XRF의 최적 분석조건 정립

휴대용 XRF는 soil, plastic 및 alloy 측정 모드가 있으며, 필요에 따라 모드를 선택하고 측정시간을 조절하는 것 이외에 필터, 전압, 전류 등 다른 조건은 분석원소에 따라 자동으로 조절된다. Soil 모드에서 측정 가능한 원소는 S, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe,

Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Zr, Mo, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, W, Hg, Pb, Th, U의 총 32종이며, plastic 모드는 Cl, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Cd, Sn, Sb, Ba, Au, Hg, Pb, Bi의 총 19종이다. 휴대용 XRF의 soil 및 plastic 모드에서 측정 가능한 원소 중에서 오일 인증표준물질에 포함된 원소들만을 비교 분석하였으며, 해당하는 원소는 Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn, Ba, Pb 등의 11종이다.

Soil 모드는 main, low, high 등 3개의 필터를 15초 간격으로 자동으로 바꾸면서 45초간 측정 되므로 측정시간을 45, 90, 135, 180, 225초 등으로 변화시키면서 오일 인증표준물질 WM21-1X~90X를 측정하여 최

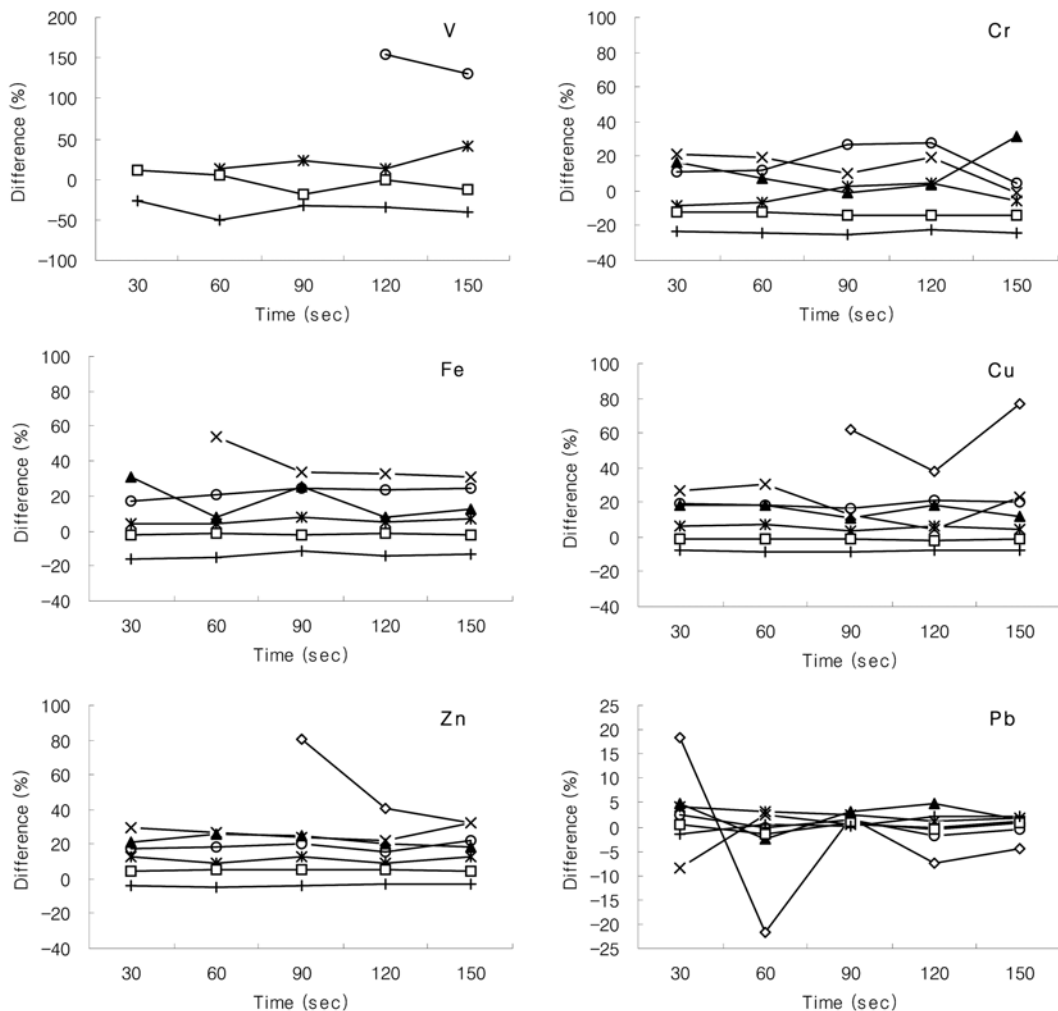


Fig. 3. The relation of concentration difference versus measurement time for the analysis of wear metals in oil CRMs by plastic mode of portable XRF. (\diamond : WM21-1X, \times : WM21-3X, \blacktriangle : WM21-5X, \circ : WM21-10X, $*$: WM21-30X, \square : WM21-50X, $+$: WM21-90X)

적의 분석조건을 정립하였다. Plastic 모드는 main, low 등 2개의 필터를 15초 간격으로 자동으로 바꾸면서 30초간 측정되므로 측정시간을 30, 60, 90, 120, 150초 등으로 변화시키면서 최적의 분석조건을 정립하였다. Soil 및 plastic 모드에서 측정시간에 따른 각 원소의 농도별 D 백분율은 각각 Fig. 2 및 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 Cu, Zn, Pb Mo를 제외한 다른 원소의 경우 10 mg/kg 이하는 측정이 불가능 하였으며, Sn은 900 mg/kg에서만 측정이 되었으며, Ba은 전혀 측정되지 않는 등 일부 원소에서는 저농도 측정이 불가능 하였다. 이는 휴대용 XRF가 bench-top XRF 보다 분해능도 떨어지고 검출 한계도 훨씬 높아 이러한 현상을 나타내는 것으로 생각된다. 측정시간에 따른 D 백분율은 90초 이상에서 거의 비슷하지만, 일부 저농도에서는 135초 이상부터 측정이 되므로 soil 모드에서의 최적 측정시간을 135초로 하였다. 또한 soil 모드에서는 D 백분율이 모든 원소에 걸쳐 몇 십에서 몇 백까지의 상당히 높은 값을 보이는데 이는 인증값과 측정값의 차이가 많다는 것을 의미한다. 따라서 휴대용 XRF의 soil 모드는 토양을 기본 매질로 만들어진 것이므로 오일의 측정은 정확한 값을 얻을 수 없기 때문에 적합하지 않음을 보여준다.

Fig. 3에서 보는바와 같이 plastic 모드의 경우 Pb를 제외한 나머지 전 원소에서 10 mg/kg 이하의 농도는 측정되지 않았으며, V 및 Ba는 300 mg/kg 이상의 농도에서만 측정되었다. 즉, 대부분의 원소들이 300 mg/kg 이상에서 D 백분율이 $\pm 10\%$ 이하이며, 모든 원소에 대하여 90초 이상의 측정시간이 소요됨을 알 수 있다. 또한 plastic 모드가 soil 모드보다 D 백분율이 상당히 낮으므로 휴대용 XRF로 오일 시료를 분석할 경우에는 plastic 모드를 사용하는 것이 적합함을 알 수 있다.

3.3. Bench-Top 및 휴대용 XRF에 의한 오일 CRM의 비교 분석

본 연구에서 정립한 분석조건에서 오일 인증표준물질 WM21-1X~90X를 bench-top XRF의 경우 EM 및 FP 법으로, 휴대용 XRF의 경우 soil 및 plastic 모드로 각각 6회 측정하여 재현성을 알아보고, 그 평균값을 Table 3에 나타내었다. Bench-top XRF의 EM 법에 의한 분석결과 Na, Mg, Al, Si는 500 mg/kg 이상에서 인증값과 유사한 값을 나타내며, P~Pb 등 16종의 원소는 300 mg/kg 이상에서 인증값에 근사한 값을 나타낼 수 있다. 즉, Na, Mg, Al, Si는 500 mg/kg 이

상의 고농도로 존재할 경우에만 bench-top XRF로 측정이 가능하며, Al의 경우 저농도로 존재하여도 매트릭스 및 방해효과로 인하여 측정되는 값은 상당히 높게 나오므로 500 mg/kg 이상에서만 분석결과를 신뢰할 수 있다. 그리고 다른 모든 원소의 경우 10 mg/kg의 아주 낮은 농도에서는 측정이 어렵다는 것을 알 수 있다. 또한 저농도의 경원소에서 RSD 값이 38~85% 이므로 재현성도 좋지 않다는 것을 알 수 있었으며, 그 외의 다른 원소들은 저농도에서 고농도로 갈수록 3~5% 값에서 1% 내외의 값을 나타내므로 재현성이 상당히 좋다고 볼 수 있다. Bench-top XRF의 FP 법에서는 V, Cr, Ni, Cu, Zn, Pb 등 6종의 원소의 경우 전체 농도에 걸쳐 인증값과 상당히 유사한 값을 나타내나, Na, Mg, Al, Si 등의 경원소는 실제 농도값 보다 너무 높은 농도를 나타내고 있으므로 경원소 측정에는 부적합하다는 것을 알 수 있다. 또한 Fe를 기준으로 Fe 보다 낮은 원자번호를 갖는 원소들은 인증값보다 높게 나타나며, 높은 원자번호를 갖는 원소들은 인증값보다 낮게 나타나는 경향을 보인다. Ba, Al의 일부 농도에서 10% 이상의 RSD 값을 나타내지만 저농도에서 고농도의 전체에 걸쳐 3% 내외의 비교적 낮은 RSD 값을 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다. FP법은 측정된 전 원소를 100%로 간주하고 계산되어지는 값이므로 시료에 대한 정보를 FP 법의 알고리즘에 반영 할수록 원소들의 실제 함량에 가깝게 나타난다. 따라서 오일 중에 함유된 20종의 원소의 경우 FP 법 보다 EM 법이 더 정확하며, EM 법과 FP 법 모두 경원소 측정에는 부적합 함을 보여준다.

휴대용 XRF에서 soil 모드는 토양을 매질로 하여 만들어진 알고리즘으로 3개의 필터를 사용하므로 2개의 필터를 사용하는 plastic 모드 보다 많은 원소를 측정할 수 있으나, 오일 시료 중의 성분 분석에는 적합하지 않음을 보여준다. Ba는 전혀 측정이 되지 않았으며, Sn의 경우도 WM21-90X 만 측정되었으며 인증값보다 훨씬 낮은 함량을 나타내었다. 100 mg/kg 까지는 각 원소의 측정값과 인증값 사이에 상당한 차이를 보이며, 10% 이상의 RSD 값을 나타낸다. 그러나 그 이상의 농도에서는 각 원소의 측정값과 인증값 사이에 차이는 있으나 수 %의 낮은 RSD 값을 나타내고 있다. 이는 전혀 다른 매질의 알고리즘인 soil 모드에서 측정하므로 인증값과는 다른 결과가 나온 것으로 생각되어지며, 시료에 따른 알고리즘 정립의 중요성을 나타내는 것으로 사료된다. Plastic 모드에서도 soil 모드와 마찬가지로 저농도에서 측정되지 않는 원

Table 3. Comparison of wear metal analysis in oil CRMs

CRM	Method	Element and Concentration (mg/kg)																				
		Na	Mg	Al	Si	P	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Mo	Ag	Cd	Sn	Ba	Pb	
WM21-10	Certified value	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
	BT-EM	30	58	181	ND	17	16	7	9	7	7	6	5	5	4	5	13	10	10	ND	6	
	BT-FP	3963	589	1961	ND	75	28	16	11	13	16	14	12	12	11	4	5	5	5	ND	11	
	PT-Soil	-	-	-	-	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	46	17	25	ND	ND	ND	ND	13
	PT-Plastic	-	-	-	-	-	-	ND	ND	ND	-	ND	ND	16	18	-	-	ND	ND	ND	ND	10
WM21-30	Certified value	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
	BT-EM	25	34	208	ND	31	26	23	27	21	21	17	15	16	15	22	39	30	29	32	20	
	BT-PT	3937	550	2092	ND	127	43	46	31	36	44	38	34	33	34	16	15	14	15	14	32	
	PT-Soil	-	-	-	-	-	ND	ND	254	130	ND	ND	39	85	60	39	ND	ND	ND	ND	43	
	PT-Plastic	-	-	-	-	-	-	49	ND	33	-	40	28	34	37	-	-	30	ND	ND	30	
WM21-50	Certified value	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
	BT-EM	48	92	183	ND	50	43	38	43	37	37	31	28	29	28	40	64	51	50	49	35	
	BT-FP	4232	642	1977	ND	186	70	74	49	59	71	63	55	53	55	29	25	25	26	23	54	
	PT-Soil	-	-	-	-	-	356	319	436	307	69	61	77	129	101	52	ND	ND	ND	ND	73	
	PT-Plastic	-	-	-	-	-	-	57	ND	49	-	63	44	55	63	-	-	47	42	ND	52	
WM21-100	Certified value	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	BT-EM	82	67	199	ND	102	89	81	92	81	80	73	69	69	65	83	119	93	90	94	74	
	BT-FP	4523	607	2065	ND	326	137	143	97	115	139	122	109	104	105	60	48	46	47	46	105	
	PT-Soil	-	-	-	-	-	827	743	916	792	169	151	223	241	210	88	ND	ND	ND	ND	155	
	PT-Plastic	-	-	-	-	-	-	123	ND	126	-	124	97	117	121	-	-	98	87	ND	101	
WM21-300	Certified value	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	
	BT-EM	317	263	93	ND	311	304	304	311	303	311	309	306	315	314	303	304	311	307	306	313	
	BT-FP	6122	849	1457	ND	720	386	417	271	326	404	352	318	311	326	224	141	166	169	154	349	
	PT-Soil	-	-	-	-	-	2469	2486	2419	2294	471	463	647	588	583	229	61	46	ND	ND	432	
	PT-Plastic	-	-	-	-	-	-	392	369	308	-	323	242	312	337	-	-	290	295	311	307	
WM21-500	Certified value	500	500	500	501	502	500	500	500	501	502	501	500	500	501	500	500	500	501	501	500	
	BT-EM	592	574	595	615	462	492	482	508	491	501	514	502	505	518	496	484	500	499	505	522	
	BT-FP	7472	1112	3681	157	961	584	619	418	491	610	533	480	466	497	385	256	285	288	267	560	
	PT-Soil	-	-	-	-	-	3812	3817	3584	3465	755	721	1006	894	888	361	133	129	ND	ND	685	
	PT-Plastic	-	-	-	-	-	-	476	410	430	-	488	370	497	529	-	-	495	505	519	504	
WM21-900	Certified value	900	900	900	900	900	900	900	900	900	901	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	
	BT-EM	940	1007	1228	872	899	903	872	867	847	869	868	858	855	866	881	906	913	917	926	891	
	BT-FP	8920	1409	5436	468	1512	974	1024	680	798	1007	853	788	760	811	743	599	578	572	535	969	
	PT-Soil	-	-	-	-	-	6213	6088	5688	5215	1259	1195	1657	1448	1445	656	385	347	138	ND	1192	
	PT-Plastic	-	-	-	-	-	-	820	603	676	-	794	605	828	869	-	-	964	998	1021	902	

*BT-EM: bench-top XRF empirical method, BT-FP: bench-top XRF fundamental parameter method, PT-Soil: portable XRF soil mode, PT-Plastic: portable XRF plastic mode

Table 4. Comparison of metal analysis in engine oil samples

Sample	Method	Element and Concentration (mg/kg)					
		Ti	Cr	Fe	Cu	Zn	Pb
GEO-RM	BT-EM	1	ND	1	1	2217	ND
	PT-Plastic	ND	ND	ND	ND	947	ND
SGEO-RM	BT-EM	ND	ND	2	ND	3612	1
	PT-Plastic	ND	ND	ND	ND	1220	ND
DEO-RM	BT-EM	ND	ND	1	ND	5311	ND
	PT-Plastic	ND	ND	ND	ND	1597	ND
SDEO-RM	BT-EM	ND	ND	2	ND	3611	1
	PT-Plastic	ND	ND	ND	ND	1248	ND
GEO-W5200	BT-EM	ND	1	7	3	4044	ND
	PT-Plastic	ND	ND	ND	ND	1217	ND
GEO-W9000	BT-EM	ND	2	7	4	1970	1
	PT-Plastic	ND	ND	ND	ND	901	ND
SGEO-W5000	BT-EM	11	145	809	6	3318	1
	PT-Plastic	32	156	520	ND	1259	ND
DEO-W5000	BT-EM	ND	1	12	1	4632	1
	PT-Plastic	ND	ND	33	ND	1440	ND
DEO-W10000	BT-EM	ND	5	19	3	6279	5
	PT-Plastic	ND	ND	39	ND	1632	ND

*BT-EM: bench-top XRF empirical method, PT-Plastic: portable XRF plastic mode

소들이 있으며, 대부분의 원소들에서 수 %의 RSD 값을 갖는 반면 V에서 20~30%의 높은 RSD 값을 보였으며, V 및 Ba는 100 mg/kg까지 측정되지 않음을 알 수 있다. 그 외 다른 원소의 경우에는 인증값과 상당히 근사한 값을 나타내며, 측정될 수 있는 11종의 원소는 bench-top XRF의 EM 법 보다도 더 인증값과 유사함을 알 수 있다. 이는 오일의 매질이 플라스틱의 매질과 동일하지는 않지만, 두 매질 모두 C, H로 구성된 유기물질이어서 soil 모드 보다 더 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

3.4. 최적 분석조건에서의 엔진 오일 시료의 분석

시중에서 판매중인 엔진오일과 자동차에 넣어 사용한 폐 엔진오일을 bench-top XRF의 EM 법과 휴대용 XRF의 plastic 모드에서 6회 반복하여 분석한 평균값을 Table 4에 나타내었다. Na, Mg, Al, Si 등의 원소 측정은 저농도의 경우 EM 법으로 분석하여도 신뢰도가 상당히 떨어진다는 점과 휴대용 XRF에서 측정이 불가능하므로 Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, An, Cd, Sn, Ba, Pb 등의 11종의 원소만을 비교하였다.

엔진오일에는 가솔린용과 디젤용 또는 천연오일과

합성오일 등으로 구분하며, 시료로 준비한 가솔린용 엔진오일, 가솔린용 합성 엔진오일, 디젤용 엔진오일, 디젤용 합성 엔진오일의 4 종류와 5,000 및 10,000 km 주행 후 폐오일을 분석하였다. Bench-top과 휴대용 XRF의 분석결과 상대적으로 많은 양의 Zn이 포함되어 있음을 알 수 있다. 이는 엔진오일에 오일 성분 외에도 여러 기능을 증진시키기 위하여 Zn, S, P 등이 포함된 첨가제들을 사용하기 때문인 것으로 생각된다.¹⁶ 분석법에 따라 Zn의 함량 차이를 보이는 것은 매질 효과에 기인한 것으로 생각되며, 엔진오일 분석시 첨가되는 성분과 농도 범위에 대한 사전 조사를 바탕으로 검량곡선이나 알고리즘이 작성되어야 할 것으로 여겨진다. 또한 주행 전의 엔진오일에는 2 mg/kg 이하의 Fe, Cr이 검출되었지만 이는 검출한계 이하의 값이며, 주행 후의 엔진오일에는 Fe와 Cr의 함량이 높아짐을 확인 할 수 있다. 특히, 주행거리가 5,000 km인 가솔린용 합성 엔진오일(SGEO-W5000)의 경우 Fe, Cr 외에 Ti, Cu도 다른 오일에 비하여 상당히 높게 검출됨을 알 수 있다. 이는 자동차의 엔진 오일의 경우 주행거리가 증가할수록 Fe, Al, Cr, Cu, Pb 등의 금속 원소의 농도가 증가하는 것으로 생각된다.¹ 이 외에 V,

Ni, Cd, Sn, Ba 등은 사용 전, 후의 엔진오일에서 검출되지 않았다.

4. 결 론

본 연구에서 정립한 XRF의 최적 분석조건에서 측정된 오일 중의 Na, Mg, Al, Si, P, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Cd, Sn, Ba, Pb 등 20종의 마찰금속 원소의 함량은 bench-top XRF의 EM 방법 및 휴대용 XRF의 plastic 모드에 의한 방법이 유사한 결과를 나타냈다. EM 법은 검량곡선의 정확도에 따라 분석 결과가 달라지므로, 경원소의 분석에 적합한 검출 한계 및 측정 조건을 확립해야 한다. FP 법에 의한 경원소 측정값은 분석 결과가 전혀 맞지 않고, 일부 원소는 실제 값보다 낮게 나오는 경향을 보였다. 표준물질을 사용하지 않는 휴대용 XRF의 plastic 모드는 오일 CRM의 인증값과 가장 유사한 측정값을 얻었으며, 이는 plastic 모드에서 사용된 알고리즘이 오일 시료에도 유사하게 적용됨을 알 수 있다. 따라서 휴대용 XRF 장비로도 오일에 대한 알고리즘만 정립된다면 실제 오일 시료도 측정이 가능하다. 국산 휴대용 형광분석기의 개발이라는 본 사업의 최종 목표를 달성하기 위해서는 앞으로 오일과 같은 액체 시료에 대한 알고리즘의 이해 및 모드의 개발과 관련된 연구가 수행되어야 할 것이며, 일부 원소에서 보이는 높은 측정 한계값의 보정을 위한 노력이 요구된다.

감사의 글

본 연구는 환경부에서 시행하는 차세대 핵심기술 개발사업(2009-10002-0063-0)의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 김영운, 정근우, 조원오, 김종호, 강석춘, 한국윤활학회, **26** 추계학술대회, 152-160(1997).
2. N. Miskolczi, L. Bartha, J. Borszeki and P. Halmos, *Talanta*, **69**, 776-780(2006).
3. N. Miskolczi, L. Bartha, F. Antal and Cs. Dudas, *Talanta*, **66**, 1264-1271(2005).
4. R. Sagi, N. Miskolczi, L. Bartha and P. Halmos, *Petroleum and Coal*, **50(1)**, 1-10(2008).
5. F. L. Melquiades and C. R. Appoloni, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **262**, 533-541(2004).
6. M. Bounakhla, K. Embarch, F. Zahry, E. Bilal and P. Kump, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **275**, 467-478(2008).
7. C. Vanhoof, V. Corthouts and K. Tirez, *J. Environ. Monit.*, **6**, 344-350(2004).
8. M. Pouzar, T. Cernohorsky, A. Krejcova, *Talanta*, **54**, 829-835(2001).
9. M. O. Stallard, S. E. Apitz and C. A. Dooley, *Mar. Pollut. Bull.*, **31**, 297-305(1995).
10. S. J. Goldstein, A. K. Slemmons and H. E. Canavan, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 2318-2321(1996).
11. S. J. Choi, C. H. Kim and S. G. Lee, *Anal. Sci. & Tech.*, **22(4)**, 293-301(2009).
12. D. J. Kalnickya and R. Singhvi, *J. Hazard. Mater.*, **83**, 93-122(2001).
13. J. Enzweiler and M. A. Vendemiatto, *Geostandards and Geoanalytical Research*, **28**, 103-112(2004).
14. V. Ya. Borkhodoev, *X-ray Spectrom.*, **31**, 209-218(2002).
15. EPA, "EPA Method 6200", 2007.
16. 한국기후화학시험연구원 "윤활관리 핸드북", 1997.