

## 음이온성 및 비이온성 계면활성제 혼합물의 Thin Layer Chromatography 에 의한 분리

김 태 성 · 이 재 덕 · 윤 여 경

(주) 럭키 생활용품연구소, 충북 청주시 송정동 150  
(1990 11월 19일 접수)

### Separation of Mixtures for Anionic and Nonionic Surfactants by Thin Layer Chromatography

Tae-Seong Kim, Jae-Duk Lee, and Yeo-Gyung Yun

Department of House Hold Goods, Lucky Research Institute,  
Chung Buk, Cheong Ju, Song Jeong Dong 150, Korea  
(Received November 19, 1990)

#### 요 약

Thin layer chromatography 를 사용하여 음이온성 및 비이온성 계면활성제의 신속한 분리 및 정성분석에 필요한 용매조건들을 조사하였다. 알킬사슬의 종류와 alkylene oxide 의 분포에 따른 분리특성을 이용하여 polyoxyalkylene 계 비이온성 계면활성제들을 간단히 정성 분석할 수 있었으며, densitometer 를 사용하여 polyoxyethylenated nonyl phenol 의 ethylene oxide(EO) 에 따른 분포를 쉽게 비교할 수 있었다. 일련의 음이온성 계면활성제들을  $R_f$  값과 발색되는 색으로 정성분석하였으며, 음이온성 및 비이온성 계면활성제 혼합물을 각각 분리하였다. 지방산계 계면활성제를 diester, monoester 및 미반응된 polyethylene glycol 의 세 부분으로 농축 분리하여 그 혼합비율을 구하였다. 이상의 모든 실험은 전개용매를 80mm 정도 전개시킨 상태에서 이루어졌고 분리에 걸린 시간은 13-20 분 정도였다.

**Abstract :** The conditions for separation and identification of anionic and nonionic surfactants by thin layer chromatography were investigated. Polyoxy alkylene-type nonionic surfactants were identified by the distribution of alkyl chain and alkylene oxide. Various polyoxyethylenated nonyl phenols were easily distinguished by densitometer. Some anionic surfactants were identified by  $R_f$  and color, and the mixtures of anionic and nonionic surfactants were separated. Polyoxyethylenated fatty acid was separated into three parts of diester, monoester and polyethylene glycol, respectively, and the mixed ratio was determined by densitometer. All the experiments were carried out in 13-20 minutes, and the length of run was 80mm.

## 1. 서 론

산업경제의 발달에 의해 가정용 및 공업용 계면활성제의 사용이 급격하게 늘어감에 따라 계면활성제의 종류도 다양해지면서 그 사용량도 증가하고 있다.

비이온성 계면활성제는 친유기인 알킬사슬과 친수기인 polyoxyalkylene 으로 이루어져 있으며 그에 대한 전반적인 분석법은 John Cross 등[1]에 의해 잘 정리되어 있다. 특히 대표적인 친수기인 ethylene oxide (EO) 와 propylene oxide (PO) 의 함량 및 분포는 계면활성제의 성상 및 용도를 결정하는 중요한 인자이므로 이에 대한 다양한 분석 방법들이 개발되었다.

그 중 비이온성 계면활성제의 친유기인 알킬사슬과 친수기인 EO 분포를 측정하기 위한 크로마토그래피법을 살펴보면, 가스크로마토그래피(gas chromatography, GC) 를 이용하여 분자량이 낮은 경우에는 직접 EO 의 분포를 측정했지만[2], 대부분의 경우에는 acetic anhydride 와 *p*-toluene sulfonic acid 의 혼합물[3] 또는 hydrobromic acid 를[4~6] 이용하여 알킬사슬 길이의 분포를 측정하거나 EO 의 함량을 구하였다. 고성능 액체 크로마토그래피(high performance liquid chromatography, HPLC) 를 이용한 방법으로는 적외선 발색단이 없는 비이온성 계면활성제를 적외선 영역에서 검출 가능한 발색단 유도체로 만들거나[7, 8], 불꽃 이온화 검출기(flame ionization detector)[9], 화학이온화 질량분석기(chemical ionization mass spectrometry)[10] 등의 검출기를 사용하여 전처리 없이 EO 의 분포를 측정하는 방법들이 보고되었다. 최근에는 초임계 유체 크로마토그래피(supercritical fluid chromatography, SFC) 를 이용하여[11~13] 전처리 없이 비이온성 계면활성제의 EO 와 PO 의 분포를 얻었으며, 이들 분리에서는 좋은 결과가 얻어졌다.

한편 이러한 방법들보다 조작이 용이하고 분석시간이 짧으며 유지비도 저렴한 박층 크로마토그래피(thin layer chromatography, TLC) 에 의한 음이온성 및 비이온성 계면활성제의 분석방법들도 많이 보고되었다[14~22]. Bruschweiler 등[14]은 일련의 음이온성 및 비이온성 계면활성제의  $R_f$  값을 chloroform 계에서 구하였으며 Yonese 등[15] 및 Kohler 등[16]은 TLC 판을 전처리하거나 전개상자의 습도를 조절함으로써 음이온성 계면활성제의 혼합물을 각각 분리하였다. Selden 등[17]은 종이 크로마토그래피(pa-

per chromatography, PC) 에 의한 polyoxyalkylene 계 비이온성 계면활성제의 정성분석을 시도하였으며 McCoy 등[18]은 비이온성 계면활성제의 유도체를 circular TLC 에 의해 분리하여 EO 의 분포를 측정하였다. 또한 Dauble[19]은 butanol 계를, Favrett 등[20~22]은 2-butanone 계를 이용하여 전처리 없이 비이온성 계면활성제의 EO 분포를 측정하였다.

그러나 일반적으로 이들 TLC 에서 만족할 만한 분리상태를 얻는데 필요한 전개거리는 120~150mm 였고 전개시간은 30~70 분 정도 소요되었다. 본 연구에서는 전처리 과정없이 보다 신속히 분리되는 용매조건을 얻기 위하여 여러 용매 조건에서 음이온성 및 비이온성 계면활성제의 분리상태를 조사하였다.

## 2. 실 험

### 2. 1. 시 약

본 연구에서 사용된 유기용매들은 Junsei 사의 특급 시약이며 전개용매의 조성비는 다음과 같다. 2-butanone/2-propanol/H<sub>2</sub>O(75/10/5), benzene/tetrahydrofuran/methanol/acetic acid(40/40/10/10), 4-methyl-2-pentanone/acetone/H<sub>2</sub>O(50/50/3), ethyl acetate/acetone/H<sub>2</sub>O(50/50/6), ethyl acetate/acetic acid/H<sub>2</sub>O(75/15/12), 2-butanone/2-propanol(90/10), chloroform/2-propanol/methanol(80/8/8). 발색제에 사용된 bismuth subnitrate(OBiNO<sub>3</sub>), potassium iodide(KI), barium chloride(BaCl<sub>2</sub>), ethanol, 인산, 초산 등은 모두 Junsei 사의 일급 시약이며 pinacryptol yellow 는 Aldrich 사의 제품으로 순도가 98% 이다.

### 2. 2. 시 료

본 연구에서 사용된 음이온성 및 비이온성 계면활성제들은 공업용 제품들로서 비이온성 계면활성제는 polyoxyethylenated nonyl phenol(EO=2-20), polyoxy ethylenated lauryl alcohol(EO=9), polyoxyethylenated sec-alcohol(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>, EO=9), polyoxyethylenated polyoxypropylenated sec-alcohol(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>, EO=9, PO=5), polyoxyethylenated oleic acid(EO=9), polyoxyethylenated polyoxypropylenated oleic acid(EO=9, PO=3) 등이다. 사용된 음이온성 계면활성제는 oleic acid sodium salt, sodium sec-alkane sulfonate(C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub>), sodium lauryl sulfate, sodium lauryl ethoxyla-

ted sulfate(EO=3), sodium linear alkylbenzene sulfonate(C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub>) 등이다.

### 2. 3. 기 기

전개상자는 Camag 사의 twin through 형(100×200×80mm, 200×200×80mm)를 사용했으며 전개판은 Merck 사의 실리카 겔 60(100×200×0.25mm)과 고성능 실리카 겔 60(HPTLC, 100×200×0.25mm)을 사용하였다. 시료를 전개판 위에 적용시킬 때에는 Camag 사의 LINOMAT IV 를 사용하였고 분리된 시료의 크로마토그램을 얻기 위해 사용된 densitometer 는 같은 회사의 SCANNER II 를 사용하였으며 발색제를 판 위에 분무시킬 때에는 유리분무기(atomizer)를 사용했다.

### 2. 4. 발 색 제

음이온성 계면활성제를 발색시키기 위해서 pinacrytol yellow 를 0.1 g 취해 물 100 ml 로 묽혀서 사용하였다. 비이온성 계면활성제의 발색에는 Dragendorff 용액을 사용하였으며, 그것은 용액 A(1.7 g 의 bismuth subnitrate 를 초산 220 ml 에 넣어 잘 섞은 뒤 KI 40 g 을 물 100 ml 에 용해시킨 것과 잘 섞어 투명한 상이 얻어지면 물로 묽혀 1 l 로 하여 어두운 곳에 보관한다) 10 ml, 용액 B(BaCl<sub>2</sub> 를 20 g 취해 물로 묽혀 1 l 로 한다) 5 ml, ethanol 10 ml, 인산 1 ml 를 혼합하여 유리 분무기로 전개판 위에 분무하여 사용할 때마다 새로 혼합하여 사용하였다.

### 2. 5. 실험방법

전개판을 120 °C에서 15 분간 건조시킨 다음 상온에서 시료를 20-120 µg 범위 내에서 전개판 아래에서 20 mm 거리에, 시료간격은 최소한 10 mm 가 되도록 띄어 적용시켰다. 전개상자는 여과지를 사용하여 전개용매로 포화시켰고, 전개거리가 80 mm 또는 120 mm 가 되도록 하여 전개용매면이 표시선까지 도달하는 시간을 측정하였다. 전개가 끝난 후 전개판을 120 °C에서 10 분간 건조시킨 다음, 비이온성 계면활성제의 경우에는 Dragendorff 용액을 분무시켜 가시화된 점들을 Xerox 하거나 사진촬영을 한 뒤 분리된 점들을 densitometer 에 의해 500 nm 의 가시광선으로 주사(scan)시켜 크로마토그램을 얻었다. 음이온성 계면활성제의 경우에는 pinacrytol yellow 용액에 의

해 점들이 가시화되지 않으므로 자외선 램프를 사용하여 365 nm 의 자외선을 조사하면서 사진촬영을 하였다. 이어서 역시 densitometer 를 사용하여 365 nm 의 자외선으로 주사시킨 크로마토그램을 얻었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3. 1. 비이온성 계면활성제의 EO 와 PO 부가물 수에 따른 분리

가정용 및 공업용 제품에 사용되는 비이온성 계면활성제에 대해 2-butanone, benzene, ethyl acetate, 4-methyl-2-pentanone 등을 기본으로 하여 acetone, 2-propanol, 초산, 물 등이 여러 비율로 혼합된 용매계를 이용하여 EO 에 따른 분리를 시도하였다.

각 용매계에서 얻어진 최적상태의 결과가 Fig. 1

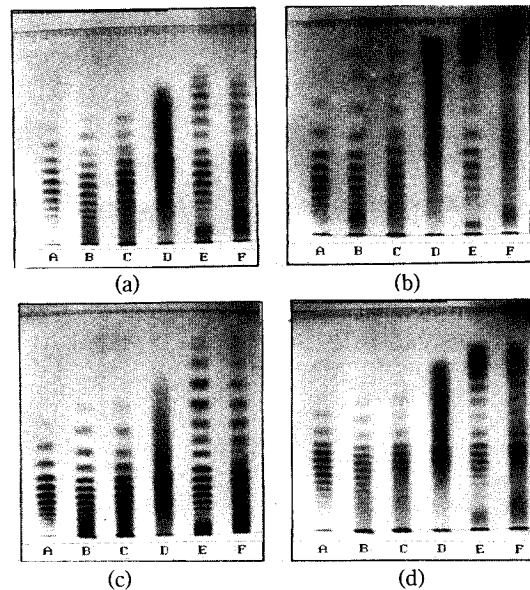


Fig. 1. Separation of nonionic surfactants by EO under various solvent conditions. Sample ; A : APEO 9, B : AEO 9, C : SEO 9, D : SEP 9050, E : FEO 9, F : FEP 9030. Mobile phase ; (a) 2-Butanone/2-Propanol/H<sub>2</sub>O(75/10/15) : 14min/80mm, (b) Benzene/Tetrahydrofuran/Methanol/Acetic acid(40/40/10/10) : 22min/80mm, (c) 4-Methyl-2-pentanone/Acetone/H<sub>2</sub>O(50/50/3) : 15min/80mm, (d) Ethyl acetate/Acetone/H<sub>2</sub>O(50/50/6) : 14min/80mm.

로서, 계면활성제의 알킬사슬 종류에 따른 분리특성이 잘 나타나 있다. 그 예로서 (d)를 보면 polyoxyethylene-nonyl phenol : A(EO=9, 이하 APEO 9), polyoxyethylene-lauryl alcohol : B(EO=9, 이하 AEO 9), polyoxyethylene-sec-alcohol : (C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>, EO=9, 이하 SEO 9)은 서로 다른 종류의 알콜에 EO가 9몰부가된 화합물로서 극성의 차이에 의해 서로 다른 R<sub>f</sub> 값을 가지면서 비슷한 분리 모양을 보였다. 직쇄를 가진 APEO 9(A)와 AEO 9(B)는 EO 부가물수에 따라 분명하게 분리되었으며, SEO 9(C)의 경우에는 알킬사슬이 가지쇄에 의한 분포를 가지므로 점들이 약간 퍼져 있음을 볼 수 있었다. 이 결과는 고정상의 전개판이 극성이 큰 실리카 겔이고 전개용매가 극성이 낮은 유기용매이므로 위로부터 아래 방향으로 EO 부가물수가 증가되는 순서에 따라 점들이 배열된 것으로 설명된다.

Polyoxyethyleneated polyoxypropyleneated sec-alcohol : D(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>, EO=9, PO=5, 이하 SEP 9050)은 전체적으로 심한 끌림 현상(tailing)을 보였다. 이는 EO의 분포와 PO의 분포가 겹쳐진 복잡한 화합물이기 때문에 나타난 현상으로 보이며 PO가 부가된 화합물의 한가지 특성이라고도 생각된다.

Polyoxyethyleneated oleic acid : E(EO=9, 이하 FEO 9)의 경우에는 크게 세 부분으로 나뉘어졌는데 윗부분은 oleic acid diester, 중간 부분은 monoester가 EO 부가물수에 따라 분리되었고, 아래 부분은 미반응된 polyethylene glycol이 각각 분리되었음을 알 수 있었다. polyoxyethyleneated polyoxypropyleneated oleic acid : F(EO=9, PO=3, 이하 FEP 9030)는 EO만 부가되어 있는 FEO 9(E)처럼 크게 세 부분으로 분리되었으나 PO가 부가되었기 때문에 전체적으로 끌림현상이 일어났다.

따라서 알킬 사슬의 종류 및 EO와 PO의 분포로 인한 분리특성으로 인해 각각을 쉽게 구별할 수 있었으며 전개시간도 (b)를 제외하고는 15분 이내로 신속한 분석이 가능하였다.

### 3. 2. HPTLC 판과의 비교

일반적인 TLC 판과 비교하기 위한 목적으로 분리능이 좋은 HPTLC 판을 써서 같은 용매조건에서 비이온성 계면활성제들의 분리상태를 조사하였다. 그 결과 APEO 9와 AEO 9의 경우에는 분리된 점들이

다소 선명하게 농축되었으나 M. Dauble[19]이 보고한 실험결과와 마찬가지로 전체적으로는 일반적인 TLC 판에 의한 결과와 별 차이가 없었다. 오히려 HP-TLC 판의 특성상 적용되는 시료의 양이 적은 까닭에 발색제에 의한 검출이 미약했다.

### 3. 3. APEO의 EO 부가물수에 따른 분리

알킬 페놀에 EO가 각각 2(A), 6(B), 8(C), 9(D), 12(E), 20(F) 몰부가된 화합물에 대하여 EO에 따라 얻어진 분포를 Fig. 2에 나타내었다. (a)는 ethyl acetate/ace-

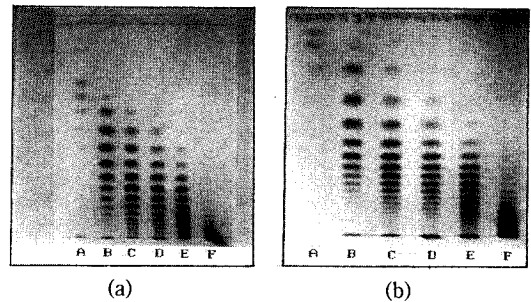


Fig. 2. Separation of APEO by EO. Sample ; A : APEO 2, B : APEO 6, C : APEO 8, D : APEO 9, E : APEO 12, F : APEO 20. Mobile phase ; (a) Ethyl acetate/Acetone/H<sub>2</sub>O(50/50/6) : 30 min/120mm, (b) Ethyl acetate/Acetic acid/H<sub>2</sub>O(75/15/12) : 25min/80mm.

tone/H<sub>2</sub>O(50/50/6)계에서 120mm 전개시킨 결과로서 부가물수에 따른 분포가 잘 나타나 있다. APEO 2의 경우에는 같은 양의 시료를 적용시켰음에도 불구하고 점들이 분명치 않은데, 이것은 Dragendorff 발색시약이 계면활성제의 친수기인 EO하고만 반응하여 발색하므로 EO 부가물수가 작은 경우에는 선명하게 발색되지 않았다. 그러나 EO가 6몰 이상 부가된 경우에는 발색이 뚜렷하여 EO의 분포를 쉽게 알아볼 수 있었다. 그러므로 미확인된 APEO를 기준 물질과 비교함으로써 쉽게 그 부가물수를 알 수 있었다.

(b)는 ethyl acetate/acetic acid/H<sub>2</sub>O(75/15/12)계에서 80mm만 전개시킨 것으로 혼합용매의 극성 범위가 넓어 (a)의 조건으로 120mm 전개시킨 것보다 좋은 결과를 얻었다. 전개시간도 각각 30, 25분으로 신속한 분석이 가능하였다.

(b)에 나타난 점들을 densitometer를 사용하여

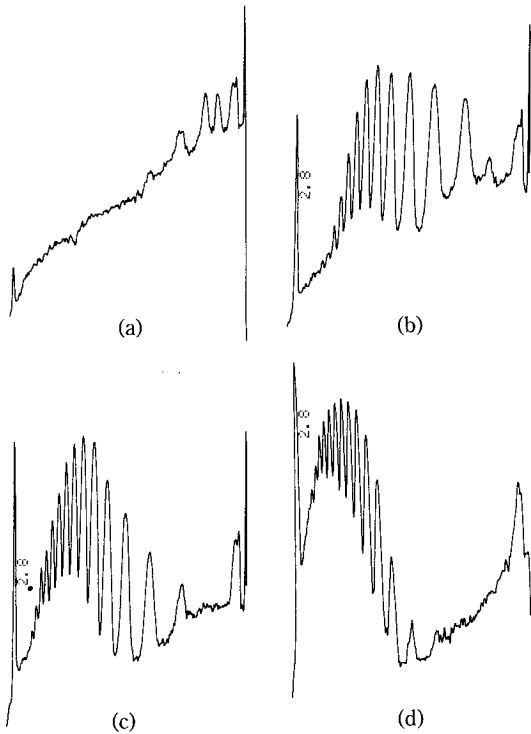


Fig. 3. Chromatogram of APEO by EO. Sample ; (a) APEO 2, (b) APEO 6, (c) APEO 9, (d) APEO 12. Mobile phase ; Ethyl acetate/Acetic acid /H<sub>2</sub>O(75/15/12) : 25min/80mm.

EO 에 따른 분리 크로마토그램을 얻었다(Fig. 3). 발색제에 의한 색깔이 불분명하거나 EO 부가 몰수가 높아 분리가 미약하게 일어난 곳은 베이스라인이 상승하였으나 전체적으로 육안으로만 관찰하는 것보다는 뚜렷하여 비교하기가 용이하였다.

### 3. 4. 음이온성 계면활성제 혼합물의 분리

Oleic acid, sodium salt : A(이하 soap), sodium sec-alkane sulfonate : B(C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub>, 이하 SAS), sodium lauryl sulfate : C(이하 SLS), sodium lauryl ethoxylated sulfate : D(EO=3, 이하 SLES), sodium linear-alkylbenzene sulfonate : E(C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub>, 이하 LAS) 및 그 혼합물(F) 을 2-butanone/2-propanol(90/15) 계에서 전개시킨 결과는 Fig. 4 와 같다. pinacryptol yellow 용액을 사용하면 음이온성 계면활성제들이 365nm 의 자외선에 의해 서로 다른 알킬사슬에 따라 고유의 색을[16]

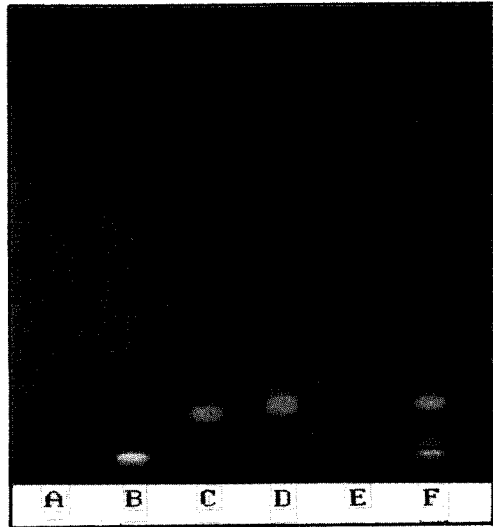


Fig. 4. Separation of anionic surfactants. Sample ; A : Soap, B : SAS, C : SLS, D : SLES, E : LAS, F : Mixture. Mobil phase ; 2-Butanone/2-Propanol(90/15) : 13min/80mm.

나타냄으로써 구별하기가 용이하였다. 전개판을 전처리하거나[17] 전개상자의 습도조절 없이도[16] 위의 여러가지 음이온성 계면활성제를 신속히(약 13분 소요) 분리할 수 있었다.

또한 분리능을 개선하기 위하여 고성능 TLC 판을 사용하였으나 일반적인 TLC 판에 의한 결과와 별 차이가 없었다[16]. 그러므로 일반적인 TLC 판에 의한 분리에 대하여 densitometer 를 사용한 크로마토그램을 얻었고, 그 결과는 Fig. 5 에 나타내었다. SAS 와 LAS 가 단일 물질일 때의 R<sub>f</sub> 값이 9.0 과 13.3 이며, 혼합물인 경우에도 9.5 와 13.9 의 값을 보여 두 물질이 완전히 분리되었다. SLS 와 SLES 는 화합물의 성질이 유사하여 분리가 이루어지지 않았으나, 전반적으로 SAS, LAS, SLS(SLES) 와 soap 으로 각각 분리된 크로마토그램을 얻을 수 있었다.

### 3. 5. 음이온성 및 비이온성 계면활성제 혼합물의 분리

Chloroform/2-propanol/methanol(80/8/8) 계에서 비이온성 계면활성제와 음이온성 계면활성제들을 전개시킨 결과(Fig. 6) 비이온성 계면활성제들의 평균 R<sub>f</sub> 값은 0.74, 비누분을 제외한 음이온성 계면활성제들의

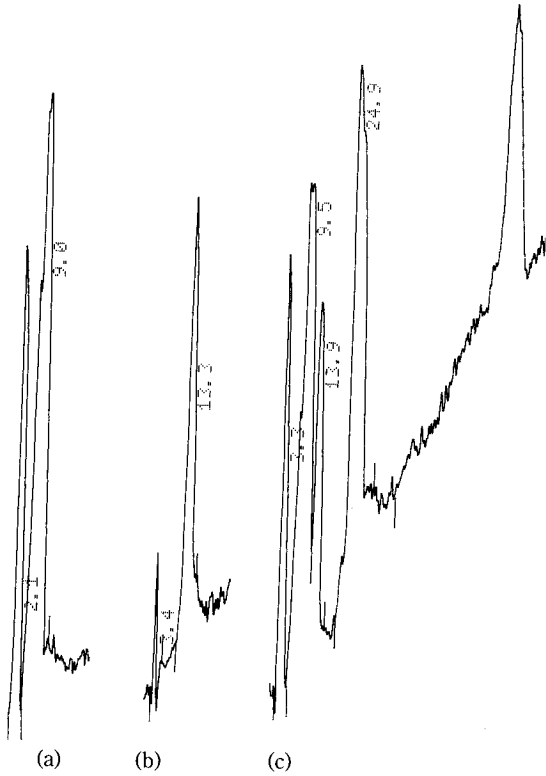


Fig. 5. Chromatogram of separation for SAS and LAS. Sample ; (a) SAS, (b) LAS, (c) Mixture. Mobile phase ; 2-Butanone/2-Propanol(90/15) : 13min/80mm.

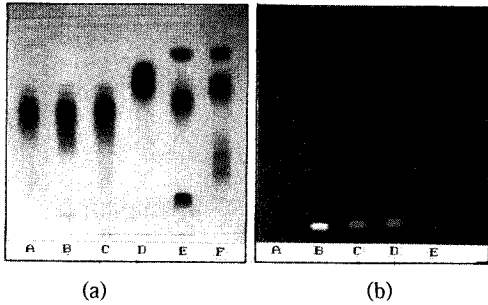


Fig. 6. Separation of anionic and nonionic surfactants. Sample ; (a) A : APEO 9, B : AEO 9, C : SEO 9, D : SEP 9050, E : FEO 9, F : FEP 9030, (b) A : Soap, B : SAS, C : SLS, D : SLES, E : LAS. Mobile phase ; Chloroform/2-Propanol/Methanol(80/8/8) : 20min/80mm.

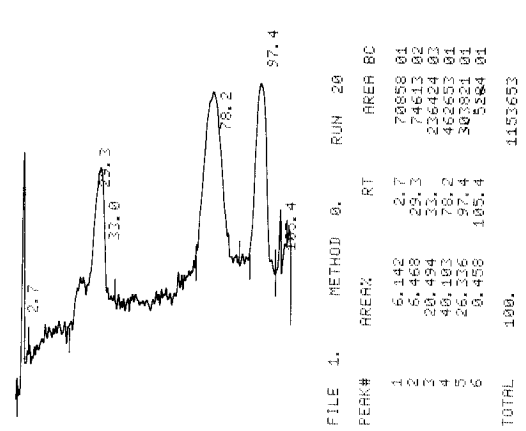


Fig. 7. Chromatogram of FEO 9. Mobile phase ; Chloroform/2-Propanol/Methanol(80/8/8) : 20 min/80mm. Ritio ; Diester : 23.6%, Monoester : 46.1%, Polyethylene glycol : 30.6%.

평균  $R_f$  값은 0.14 를 보이면서 약 20분 이내에 완전히 분리가 이루어졌다.

SEP 9050(D)는 SEO 9(C)에 비해 PO가 5몰 부가되었음에도 불구하고  $R_f$  값이 더 크게 나타났다.

특히 지방산계 계면활성제인 FEO 9(E)는 지방산 diester, monoester, 그리고 미반응된 polyethylene glycol의 세 부분으로 농축 분리되었으므로, 이들의 densitometer에 의한 크로마토그램을 Fig. 7에 나타내었다.  $R_f$  값이 각각 33.0, 78.2, 97.4이고, 피크의 면적 비교는 각각 23.6, 46.1, 30.6%의 혼합비율을 보였다. 이런 결과는 합성시 또는 원료규격 설정시 많은 도움을 줄 수 있으리라 생각한다.

#### 4. 결 론

이상의 실험결과를 종합하면 음이온성 및 비이온성 계면활성제 혼합물의 TLC에 의한 계통분석법은 다음과 같이 요약될 수 있다.

1. Chloroform/2-propanol/methanol(80/8/8) 조건에서 음이온성 및 비이온성 계면활성제 혼합물을 분리한 뒤 용매 추출하여 회수한다. 지방산계 계면활성제의 mono, diester, polyethylene glycol의 비율을 크로마토그램의 피크 면적에 의해 구하였다.
2. 비이온성 계면활성제의 분석에는 ethyl acetate/acetone/H<sub>2</sub>O(50/50/6) 조건에서 기준 물질들과 비

교하여 계면활성제의 종류를 결정한 뒤 ethyl acetate/acetic acid/H<sub>2</sub>O(75 : 15 : 12) 조건에서 EO 부가 몰수를 결정하였다.

3. 음이온성 계면활성제의 분석에서 2-butanone/2-propanol(90/10) 조건에서 R<sub>f</sub> 값과 발색에 의해 성분을 확인할 수 있었다.

### 참 고 문 헌

1. John Cross, "Nonionic Surfactants, Chemical Analysis", Surfactant Science Series vol. 19, Marcel Dekker, New York(1987).
2. H. G. Nadeau and D. M. Oaks, *Anal. Chem.*, **36**, 1914(1964).
3. J. B. Stead and A. H. Hindley, *J. Chromatog.*, **142**, 470(1969).
4. Kazuro Tsuji and Kazuo Konishi, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **51**, 55(1974).
5. B. G. Luke, *J. Chromatog.*, **84**, 43(1973).
6. C. Slagt, J. M. H. Daemen, W. Kankelman and W. A. Sipeman, *J. Anal. Chem.*, **264**, 401(1973).
7. M. C. Allen and D. E. Linder, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **58**, 950(1981).
8. T. M. Schmitt, M. C. Allen, D. K. Brain, K. F. Guin, D. E. Lemmel and Q. . Osburn, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **67**, 103(1990).
9. J. M. McClure, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **59**, 364(1982).
10. A. Aserin, M. Frenkel and N. Garti, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **61**, 805(1984).
11. P. R. Geissler, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **6**, 685(1989).
12. H. T. Kalinoski and A. Jensen, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **66**, 1171(1989).
13. Adrain E. Johnson, Jr., Paul R. Geissler and Larry D. Talley, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **67**, 123(1990).
14. Von H. Bruschweiler, V. Sieber und H. Weishaupt, *Tenside Detergents*, **17**, 126(1980).
15. Chizuo Yonese, Takeshi Shishido, Takahide Kaneko and Kazushige Maruyama, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **59**, 112(1982).
16. Von M. Kohler und B. Chalupka, *ANSTRICHMITTEL*, **5**, 208(1982).
17. George L. Selden and J. H. Benedict, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **45**, 652(1968).
18. Richard N. McCoy and Anson B. Bullock, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **46**, 289(1969).
19. Von. M. Dauble, *Tenside Detergents*, **18**, 7(1981).
20. L. Favretto, G. P. Marletta and L. F. Gabriell, *J. Chromatogr.*, **46**, 255(1970).
21. L. Favretto, G. P. Marletta and L. F. Gabrielli, *J. Chromatogr.*, **50**, 304(1970).
22. C. Calzolari, L. Favretto and B. Stancher, *J. Chromatogr.*, **54**, 373(1971).