

모세관 전기영동 장치를 이용한 음이온계 계면활성제의 분석

정 혁[†] · 김승선 · 이병민* · 강호철* · 이 원* · 김해동*

숙명여자대학교 이과대학 화학과

*한국화학연구소 공업화학연구부

*경희대학교 기초과학연구소, 문리과대학 화학과

(1994. 9. 8. 접수)

Analysis of the Anionic Surfactants by Capillary Electrophoresis

Hyuk Jeong[†], Seung Sun Kim, Byung Min Lee*, Ho-Cheol Kang*, Won Lee*, Hai-Dong Kim*

Department of Chemistry, Sookmyung Women's University, Seoul 140-742, Korea

*Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejeon 305-606, Korea

*Research Institute for Basic Sciences and Department of Chemistry, Kyung-Hee University, Seoul 130-701, Korea

(Received Sept. 8, 1994)

요약 : 모세관 전기영동 장치를 이용하여 금속 표면 세척제(상품명 BFA와 BCA) 2종에 포함된 음이온 계면활성제에 대한 정성 및 정량분석을 수행하였다. Acetonitrile과 sodium benzoate를 포함하는 pH 10의 완충용액을 이용하여 18kV의 전압하에서 분리한 결과 10^4 이상의 이론단수를 보이는 좋은 electropherogram을 얻을 수 있었다. S/N~3인 농도를 기준으로 검출한계는 ~5ppm이었으며 표준물질을 이용하여 얻은 검정곡선의 경우 농도가 10~100ppm의 범위에서 ~0.99 이상의 상관계수를 갖는 좋은 직선성을 보였으며, 이러한 결과를 바탕으로 분석한 결과 BFA의 경우 음이온 계면활성제의 각 성분은 octanoate, decanoate, dodecanoate, tetradecanoate, hexadecanoate 등이었으며 상대비는 각각 1.0 : 1.0 : 6.5 : 2.1 : 0.8이었다.

Abstract : Qualitative and quantitative analysis for the anionic surfactants used in the metal washing fluid (brand names are BFA and BCA) was performed by the capillary electrophoresis. Acetonitrile and sodium benzoate were mixed with the buffer solution which controlled at pH 10. Under the 18kV applied voltage, the electropherograms have shown the theoretical plates more than 10^4 . Determined as the concentration at the S/N~3, the typical detection limit was ~5 ppm and the calibration curves have shown the correlation coefficients higher than ~0.99. Based on these results, it was concluded that each components were octanoate, decanoate, dodecanoate, tetradecanoate, hexadecanoate and the relative ratio was 1.0 : 1.0 : 6.5 : 2.1 : 0.8 for the BFA.

Key words : Capillary Electrophoresis, Surfactant.

1. 서론

계면활성제는 소수기에 연결된 친수성 작용기의 종류에 따라 비이온계, 음이온계, 양이온계, 그리고 양쪽성이온계 계면활성제 등으로 분류되고, 용도별로는 섬유공업용, 제지펄프공업용, 식품공업용, 의약 및 화장품공업용, 고무·플라스틱공업용, 농약공업용, 토목·건축공업용, 기계·금속공업용과 세제용 등으로 구분되며¹, 이들 계면활성제의 92년도 국내 수요는 약 15만 톤이었으며 그 중 약 3만 8천톤이 수입되었다.² 이러한 계면활성제는 각 산업분야에서 단일 품목으로 사용되기보다는 적어도 10여 가지 이상의 복합물질로 배합(formulation)된 형태로 사용된다. 한편, 이런 복합적인 물질이 가정의 생활하수뿐 아니라 각 산업체 및 공장의 폐수를 통해 배출되고 있으므로 전문적인 처리 과정을 거치지 않으면 심각한 수질오염을 유발할 수 있다. 현재 생분해성 계면활성제가 연구 개발되고 있으나 하수처리 문제는 국내외적으로 시급히 해결해야 할 문제가 아닐 수 없다.

하수처리를 위해서는 생활하수 및 공장폐수에 잔류하는 계면활성제의 분석이 대단히 중요하나 계면활성제의 작용기는 대부분 sulfate, sulfonate, polyoxyethylate, carboxylate, phosphate, sorbitan 등의 분자량이 크고 휘발성이 작은 물질로서 대부분의 경우 이온성인 이유로 그 분석이 매우 어렵고 또한 장시간의 분석을 요하는 등의 어려운 점이 있다.³⁻⁵ 기존의 음이온 계면활성제의 분석법으로는 메틸렌블루를 이용하는 총음이온정량법⁶⁻⁸, Wickbold법⁹, ISO법¹⁰ 등이 사용되고 있으나 이들 방법으로 음이온 계면활성제의 총함량에 대한 정량분석은 가능하나 친수기의 종류나 소수기의 형태 및 탄소수 등의 결정이 불가능하며 초보자엔 종말점을 잡기가 매우 어려운 단점이 있다. 그 외에 이온 교환 크로마토그래피나 고성능 액체 크로마토그래피법의 경우 용리액의 개발이 어렵고 낮은 분해능으로 인하여 여러 가지 복합물질을 분리하기 어려운 단점이 있는 것으로 알려져 있다.³⁻⁵

본 연구에서는 금속 표면 세척제 개발을 위하여 국내에서 많이 사용되는 금속 표면 세척제 내에 함유되어 있는 음이온계 계면활성제를 용매추출에 의하여 분리한 후 모세관 전기영동 장치(Capillary Electrophoresis)¹¹⁻¹⁶를 이용하여 정성 및 정량분석을 수행하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

시료의 분석에 사용한 모세관 전기영동 장치는 Waters사의 Capillary Ion Analyzer를 사용하였고 'H-NMR 스펙트럼은 Bruker AM 300을 사용하여 얻었으며 흡수 스펙트럼은 Perkin-Elmer사의 UV/VIS Spectrophotometer 552S를 이용하였다. 실험에 사용한 표준시약으로 octanoic acid 및 decanoic acid의 sodium salt는 각각 Aldrich 및 Sigma의 시약급을 그대로 사용하였고 dodecanoic acid, tetradecanoic acid, 그리고 hexadecanoic acid의 potassium salt는 다음에 기술된 방법에 의하여 제조하여 사용하였다. 시료의 분리를 위한 완충용액의 제조를 위한 sodium benzoate, 1-naphthalene sulfonic acid, acetonitrile 및 초순수 등은 일제 시약을 사용하였으며 용액의 pH는 pH-stick(Machinery-Nagel)을 이용하였다. 표준 시료는 초순수에 1000ppm의 농도로 용해한 후 필요한 만큼 묽혀서 사용하였다.

2.2. Potassium carboxylate의 합성

약 7.9g KOH(0.12 mole)를 100ml 에탄올(95%)에 녹인 후 0.1 mole 지방산(혹은 지방산 에스테르)을 넣고 약 2시간 동안 환류시킨 후, 방치하여 상온에 이르면 80~90% 수득률의 potassium salt가 결정으로 생성된다.

2.3. 음이온 계면활성제의 추출

수용액 상태의 금속 표면 세척제 20.7g(유효성분 35.1%)으로부터 비이온성 물질의 분리를 위하여 클로로포름 100ml로 3회 추출한 후 층분리하고 남은 물층을 rotary evaporator를 이용하여 물을 제거하면 약 1.92g(7.8%)의 흰색 고체가 얻어진다. 클로로포름층을 무수 황산나트륨으로 수분을 제거한 후 클로로포름을 제거하면 약 4.99g(24.1%)의 유백색 고체가 얻어진다.¹⁷

2.4. 완충용액의 조성 및 모세관 전기영동 장치의 분석조건

분석에 사용한 완충용액 100ml를 제조하기 위한 조성 및 pH, 그리고 분석조건은 다음과 같으며 완충용액의 경우 제조 후 부유물과 기포를 제거하기 위하여 0.

완충용액 I	0.244g (12mM) 1-naphthalene sulfonic acid 30ml (5.7M) acetonitrile pH 10 controlled by NaOH
완충용액 II	0.173g (12mM) sodium benzoate 30ml (5.7M) acetonitrile pH 10 controlled by NaOH
Column Dimension	75 μ m i. d. \times 100cm
Applied Potential	18kV
Injection Mode	Hydrostatic mode, 30 sec
Detection Wavelength	254nm

45 μ m Millicup membrane filter 혹은 Branson 3200 sonicator를 이용하여 필터한 후 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

금속 표면 세척제(상품명 BFA) 원액을 묽힌 후, 클로로포름으로 비이온계 계면활성제¹⁷를 분리하고 남은 음이온 계면활성제를 D₂O에 용해시킨 후 1, 4-dioxane ($\delta \sim 4.6$)을 표준물질로 첨가하고 얻은 ¹H-NMR 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. 이 때의 시료는 계면활성제 추출시 수용액층에 남은 음이온계와 클로로포름에 의하여 완전히 분리되지 못하고 남은 비이온계 계면활

성제의 복합물질로서 ¹H-NMR 스펙트럼을 이용하여 정확한 정성 및 정량분석은 어려웠으나 후에 논할 모세관 전기영동 장치를 이용한 분석결과를 바탕으로 스펙트럼상의 봉우리를 역으로 해석한 결과 대체적으로 $\delta \sim 1.5$ ppm 이하의 봉우리군은 긴 사슬 모양의 지방족 수소에 기인하고 $\delta \sim 2.0$ ppm인 봉우리는 카르복실레이트기에 이웃한 수소군에 의하며, 그 외의 봉우리군은 잔류한 비이온계 계면활성제와 첨가된 ethanolamine류의 수소에 기인하는 것으로 판단된다. 이러한 잔류물 혹은 ethanolamine은 봉우리 너비를 계산하여 비교한 결과 주성분인 지방산에 비하여 미량으로 존재하는 것으로 판단되었으며 주성분인 지방산의 경우

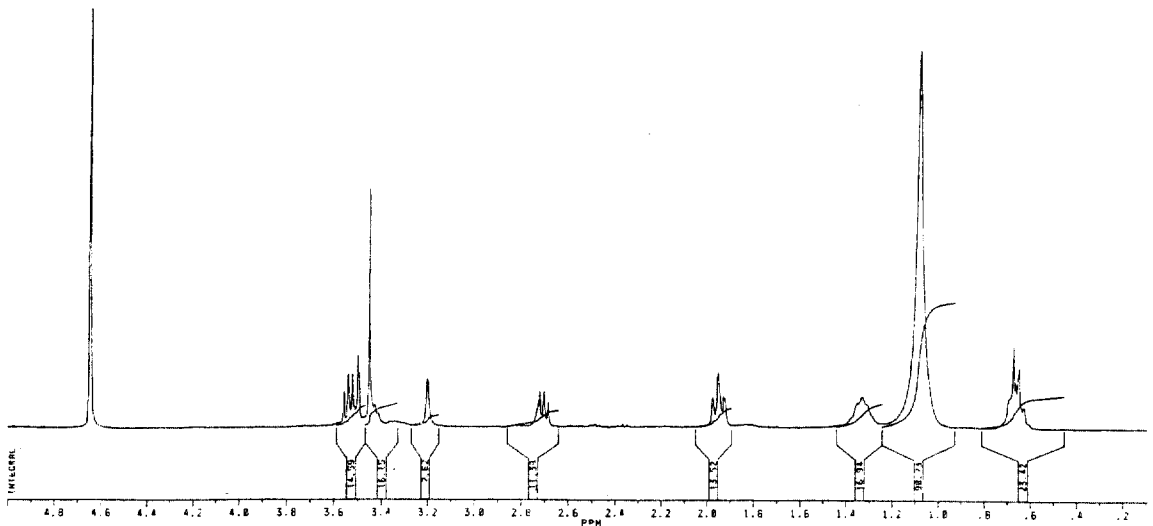


Fig. 1. ¹H-NMR spectrum of the mixture of the anionic surfactants extracted by H₂O. (D₂O, 1, 4-dioxane as standard)

¹H-NMR 스펙트럼만으로 각 성분의 비와 친수성 작용기에 대한 보다 정확한 정보를 얻을 수 없었다.

음이온 계면활성제로 사용된 각 성분 에 대한 정량 및 정성분석을 위하여 모세관 전기영동 장치를 이용하여 분리한 결과를 Fig. 2의 A에 나타내었다. 시료의 분리는 주로 완충용액 II를 이용하여 수행하였는데, 완충용액 I을 이용하여 분리한 경우에 비하여 비교적 좋은 분리도를 보였다. 예상되는 성분인 지방산 이온에는 흡광도가 좋은 발색단이 포함되어 있지 않으므로 UV 검출기를 이용한 간접 검출법을 위하여 sodium benzoate(완충용액 I의 경우 1-naphthalene sulfonic acid)를 12mM의 농도로 첨가하였으며 검출기 방향의 전극을 음극으로 사용한 경우에는 보다 향상된 분리도를 보였는데, 이 경우 electrophoretic mobility¹¹⁻¹⁶의 영향으로 인하여 이온의 흐름이 검출기 반대 방향으로 편향되거나 혹은 이동시간이 오래 걸리는 단점을 극복하기 위하여 electroosmotic flow 조절제로 acetonitrile 5.7M을 혼합하였다.¹¹⁻¹⁶ 시료의 주입은 시료대를 약 10cm 정도 들어올려 모세관의 사이편을 이용하는 hydrostatic mode를 이용하여 30sec 동안 주입하였으며 낮은 전압(~15kV 이하)을 걸어 준 경우 각 이온의 이동 시간이 현저히 증가하여 어느 정도 향상된 분리능을 보였으나 실제로 이동시간 증가에 따른 락트현상으로 인하여 그 효과는 상당히 감소하였으며, 반

대로 ~20kV 이상의 높은 전압을 가하면 전체적인 이동시간의 감소로 인하여 분리가 충분히 되지 못하는 결과를 고려하여 최적의 분석전압은 18kV를 사용하여 분석하였다. 이상의 조건으로 분리를 시도한 결과 Fig. 2의 A에서 보는 바와 같이 ~8 min의 이동시간을 나타내는 주성분을 중심으로 모두 6개의 봉우리가 관찰되었으며 봉우리의 중간너비를 이용하여 계산한 결과 이론단수가 10⁴ 이상으로 모세관 전기영동법의 높은 효율을 확인할 수 있었다.

각 성분의 정성분석을 위하여 추출된 음이온 계면활성제를 1000ppm의 농도로 용해한 후 예상되는 성분인 sodium dodecanoate 1000ppm 용액과의 1 : 1 혼합용액에 대하여 얻은 electropherogram을 Fig. 2의 B에 나타내었다. 그림에서 확인할 수 있듯이 각 봉우리의 이동시간(특히 봉우리 1~3)의 변화현상이 관찰되었는데, 이는 시료의 전도도의 변화에 따른 electrophoresis의 일반적인 현상으로 판단된다. 한편, 혼합용액의 electropherogram(Fig. 2의 B)을 이온 계면활성제만의 electropherogram(Fig. 2의 A)과 비교하여 ~8 min 부근의 주성분의 봉우리의 세기가 현저히 증가했음을 확인할 수 있어 주성분은 탄소수가 12인 dodecanoate임을 알 수 있었으며 비슷한 방법으로 각 봉우리를 확인한 결과 봉우리 2~봉우리 6의 성분은 각각 hexadecanoate, tetradecanoate, dodecanoate, decanoate, octanoate 등으로 밝혀졌다. 이때의 각 성분의 흐름은 electrophoretic mobility와 반대되는 검출기 방향으로의 electroosmotic flow에 의하여 결정되므로 electrophoretic mobility가 가장 작은 긴 사슬 형태의 지방산 이온이 먼저 용출되는 것을 알 수 있다. 한편, 봉우리 1의 경우 탄소수 18인 octadecanoate나 혹은 그의 이성체로 예상되나 표준물질의 완충용액에 대한 낮은 용해도와 좋지 않은 분리도 등으로 인하여 그 이상의 확인은 곤란하였다.

확인된 음이온 계면활성제 각 성분 에 대한 정량분석을 위한 지방산의 검출한계 측정을 위하여 1000ppm의 표준용액을 제조하고 신호대 잡음(S/N)의 비가 ~3인 농도를 측정 한 결과 검출한계는 ~5ppm 수준으로 모세관 전기영동법을 이용한 계면활성제 미량분석의 가능성을 확인하였다. 한편, 확인된 성분의 각 표준물질 10, 20, 50, 80, 100ppm 용액을 제조하여 검출곡선을 구한 결과 5가지 성분 모두 상관계수가 0.99 이상의 높은 직선성을 보였으며 그 예로 Fig. 3에 hexadecanoic

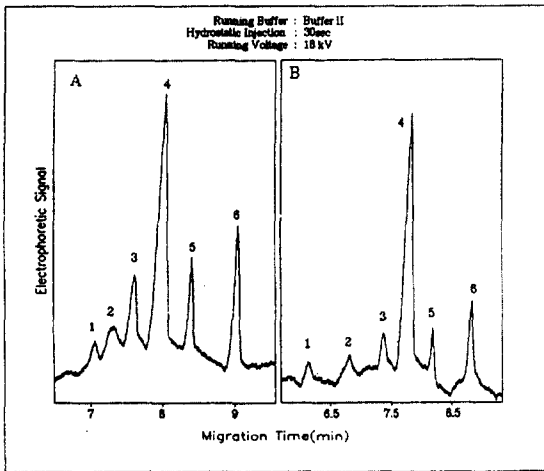


Fig. 2. Electropherograms of the anionic surfactants (A) and 1 : 1 mixture of anionic surfactants and dodecanoate standard(B). (see text for detailed explanation.)

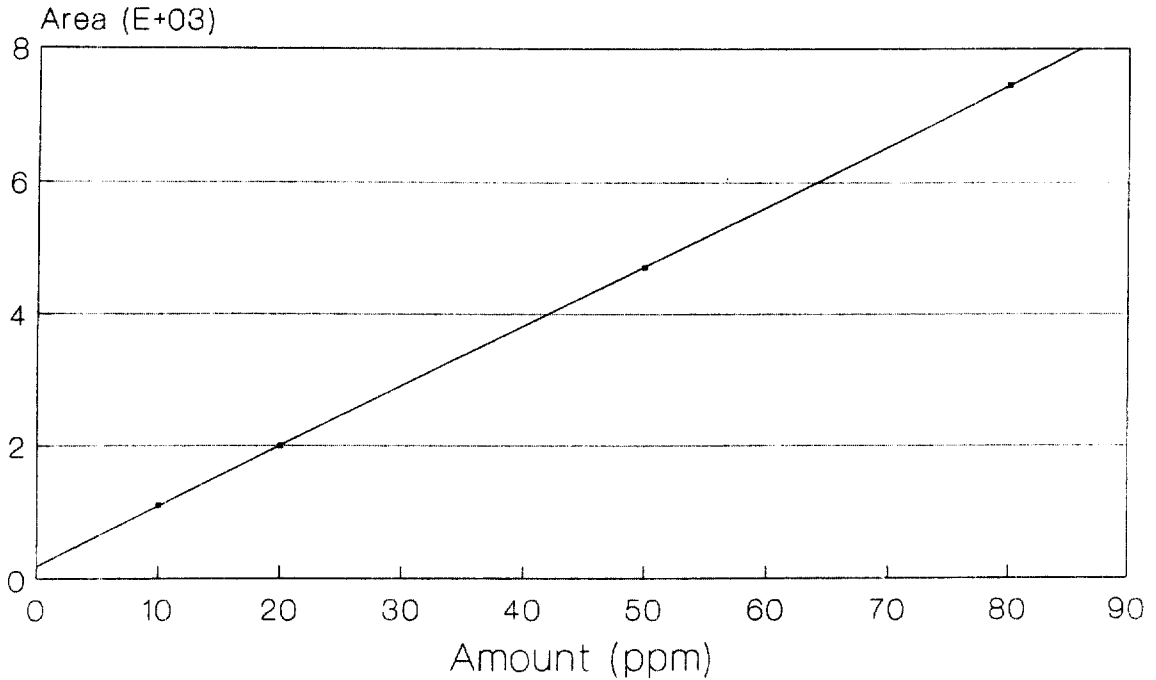


Fig. 3. Calibration curve for the hexadecanoic acid.

acid에 대한 검정곡선을 나타내었다.

이러한 실험결과를 바탕으로 2종(상품명 BFA와 BCA)의 금속 표면 세척제로부터 분리한 음이온 계면활성제 1000ppm 용액을 제조하여 모세관 전기영동장치를 이용하여 분리한 후 각 성분의 봉우리의 너비를 계

산하고 검정곡선에 대입하여 얻은 정량분석치를 Table 1에 나타내었다. 실험 결과에 의하면 BFA의 경우 동일 시료를 3회 분석하여 평균치를 구한 결과 시료 1000ppm 중 octanoate, decanoate, dodecanoate, tetradecanoate, hexadecanoate의 농도가 각각 55, 53,

Table 1. Amounts and the relative ratios of the anionic surfactants in the metal washing fluids (BF¹ and BCA)

Sample	Components	Trial			Average (ppm)	Ratio	Total Concentrations of the Anionic Surfactants
		1 (ppm)	2 (ppm)	3 (ppm)			
BFA	Octanoate	58	56	52	55	1.0	619 ppm ¹
	Decanoate	49	64	45	53	1.0	
	Dodecanoate	347	393	332	357	6.5	
	Tetradecanoate	112	122	106	113	2.1	
	Hexadecanoate	45	37	40	41	0.8	
BCA	Octanoate	28	25	25	26	1.0	526 ppm ¹
	Decanoate	40	38	39	39	1.5	
	Dodecanoate	183	176	200	186	7.2	
	Tetradecanoate	203	183	202	196	7.5	
	Hexadecanoate	81	74	81	79	3.0	

1. Total concentration of the anionic surfactants in 1000ppm solution(see text).

375, 113, 41ppm으로 상대비는 약 1.0 : 1.0 : 6.5 : 2.1 : 0.8이었다. 한편, 각 성분 농도의 합은 619ppm으로 그 외의 성분은 sodium 혹은 potassium 등의 염과 잔류한 비이온성 물질인 것으로 판단된다. 비슷한 용도의 금속 표면 세척제로 사용되는 BCA의 경우 BFA와 같은 방법으로 분석한 결과 동일한 성분이 검출되었으나(data는 나타내지 않음) 1000ppm에 포함된 octanoate, decanoate, dodecanoate, tetradecanoate, hexadecanoate 등 각 성분의 농도(Table 1의 하단에 나타냄)는 각각 26, 39, 186, 196, 79ppm이고 상대비는 1.0 : 1.5 : 7.2 : 7.5 : 3.0으로 BFA와는 달리 전반적으로 긴 사슬을 한 지방산 이온의 상대비가 현저히 증가했음을 알 수 있으며, 따라서 BCA의 HLB(Hydrophile-Lipophile Balance)³가 BFA의 경우에 비하여 작은 수치로 전체적으로 큰 친유성이 큰 세척제임을 알 수 있다.

4. 결론

계면활성제는 분자량이 크고 휘발성이 대단히 작은 물질로서 일반적으로 분석이 매우 어려운 화합물로 알려져 있다. 본 연구에서는 금속용 표면세척제에 포함된 음이온계 계면활성제를 모세관 전기영동 장치를 이용하여 분석한 결과 10^4 이상의 이온단수를 보이는 높은 효율의 분석법임을 확인하였으며 음이온 계면활성제 성분은 각각 octanoate, decanoate, dodecanoate, tetradecanoate, hexadecanoate 등의 긴 사슬 모양의 지방산 이온임을 확인할 수 있었다. 또한 정량분석을 위하여 구한 각 성분의 검출한계는 ~5ppm 수준이며 검정곡선은 10ppm~100ppm의 농도 범위에서 0.99 이상의 상관계수를 나타내는 좋은 직선성을 보임에 따라 계면활성제의 미량분석에 효율적인 분석법임을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 바탕으로 BFA의 경우 1000ppm의 음이온 계면활성제에 포함된 각 성분의 농도 및 상대비는 octanoate, decanoate, dodecanoate, tetradecanoate, hexadecanoate에 대하여 각각 55, 53, 375, 113, 41ppm과 1.0 : 1.0 : 6.5 : 2.1 : 0.8 이었다.

감사의 글

본 연구는 "94년도 교육부 기초과학연구소 학술연구

비(BSRI-94-3439)"의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. R. Piorr, "Surfactants in Consumer Products-Theory, Technology and Application", J. Falbe Ed., Springer-Verlag, New York, U. S. A., 1986.
2. "1992년도 생산 및 판매실적", 한국계면활성제 접촉제 협동조합 통계자료, 1993.
3. "新版 界面活性濟分析法", 日本幸書房 界面活性研究會編, 1987.
4. "Anionic Surfactants-Chemical Analysis", J. Cross Ed., Marcell Dekker, Inc., New York, U. S. A., 1977.
5. "Nonionic Surfactants-Physical Chemistry", M. J. Schick Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, U. S. A., 1987.
6. JIS K3362 "합성세제 시험방법", p. 5, 1978.
7. "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 18th Ed., A. E. Greenberg, L. S. Clesceri and A. D. Eaton Eds., APHA-AWWA-WEF, Washington, DC., U. S. A., 1992.
8. "환경오염공정시험법-수질분야", 대학서림 편집부 편, 1992.
9. R. Wickbold, *Fette-Seiben-Anstrichmittel.*, **57**, 164 (1955).
10. V. W. Reid, G. F. Longman and H. Heinerth, *Tenside*, **4**, 292(1967).
11. S. Hjerten, *Electrophoresis*, **11**, 665(1990).
12. S. Terabe, *Trends Anal. Chem.*, **8**, 129(1989).
13. K. D. Lucacs and J. W. Jorgenson, *J. High Res. Chromatogr.*, **8**, 407(1985).
14. M. J. Grodon, X. Huang, S. L. Pentoney, Jr. and R. N. Zare, *Science*, **242**, 224(1988).
15. S. F. Y. Li, "Capillary Electrophoresis-Principles, practice and Applications", Journal of Chromatography Library, Vol. 23, Elsevier Scientific Publisher, Amsterdam, Netherland, 1992.
16. R. Weinberger, "Practical Capillary Electrophoresis", Academic Press, Inc., Boston, U. S. A., 1993.
17. H. Jeong, S. S. Kim, H. C. Kang and B. M. Lee, *Anal. Science & Technol.*, in preparation.