

## Imidazoline계 양이온 계면활성제 분석

박홍순·최규열·이재덕·김여경·안호정

LG화학 생활과학연구소  
(1998년 1월 14일 접수, 1998년 3월 13일 채택)

### Analysis of Imidazoline Type Cationic Surfactants

Hong-Soon Bak, Kyu-Yeol Choi, Jae-Duk Lee, Yeo-Kyung Kim, and Ho-Jeong Ahn

LG Chemical Ltd. Household & Health care products R&D Institute, Taejon 305-343, Korea  
(Received January 14, 1998, Accepted March 13, 1998)

**요약** : 가스 크로마토그래피(GC)와 액체 크로마토그래피(HPLC)를 이용하여 imidazoline계 양이온 계면활성제 분석을 수행했다. 염기 가수분해와 산 가수분해 후 GC로 imidazoline ring의 original fatty acid의 alkyl chain 분포를 조사하였다. 역상 C18 분리관을 사용하고 0.1 M NaClO<sub>4</sub>가 함유된 methanol과 acetonitrile의 50:50(v/v)액을 용리액으로 할 때 imidazoline의 homologous한 total alkyl chain 분포가 HPLC에서 훌륭하게 분리되었으며, GC 결과와 좋은 일치율을 보여주었다. 본 연구의 분석법으로, imidazoline계 양이온 계면활성제의 소수성 alkyl chain 분석 및 평균 분자량 결정이 가능하며, 전처리 필요없이 HPLC법을 이용한 imidazoline의 검출한계는 10 ng이었다.

**Abstract** : Analysis for the imidazoline type cationic surfactants was performed by the gas chromatography(GC) and high performance liquid chromatography(HPLC). The composition of the alkyl chain distribution was investigated by GC after base/Acid hydrolysis of the imidazoline ring. The distribution of total alkyl chain was separated clearly by a Bondclone C18/NOVA-Pak C18 HPLC column using 50% acetonitrile in methanol containing 0.1 M sodium perchlorate as a mobile phase. Alkyl chain distribution and average molecular weight of imidazoline type cationic surfactants were obtained based on these analytical methods. The agreement of results from GC and HPLC was good. The detection limit of imidazoline by HPLC method was 10 ng without pretreatment.

## 1. 서론

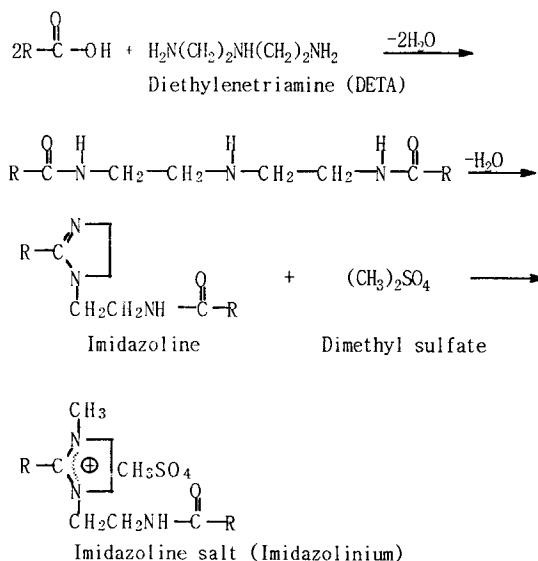
양이온 계면활성제는 살균, 정전기 방지, 부식방지, 섬유처리 등에 이용되며, 그 사용량도 점차 증가하는 추세이다[1]. 그 중 Imidazoline계 양이온 계면활성제는 계면활성제 산업에서 그 사용성 및 응용성이 아주 다양하다[2, 3]. 이러한 Imidazoline의 합성은 보통 3단계로 이루어지며(Schem 1), 출발물질인 carboxylic acid의 alkyl chain 분포가 합성시 두부분의 alkyl chain에 분포함에 따라 imidazoline의 total alkyl chain은 복잡한 양상을 띄며, 그 합성법은 여러 문헌에서 보고되어 있다[2, 4, 5].

이렇게 합성된 Imidazoline의 물리적 성질 등은 alkyl chain의 분포에 의존하며, 올바른 사용을 위해서는 이에 대한 분석이 필수적이다[6]. 외국의 경우 Imidazoline 분석과 관련된 여러 문헌들이 보고되고 있으나[7~10] 국내에서의 이에 대한 연구는 거의 드문 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 Imidazoline계 양이온 계면활성제의 분석법을 연구하고 GC와 HPLC를 이용할 때 그 최적 분석조건을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료 및 실험장치

실험에 사용한 imidazoline은 시중에 공업적으로 시판되는 2종류(Type 1, Type 2)를 각각 구입하여 정제없이 바로 사용하였으며,



Schem 1.

1,4-dioxane(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>), potassium hydroxide(KOH), hydrochloric acid(HCl), ether, pentane, sodium sulfate(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 그리고 sodium

perchlorate (NaClO<sub>4</sub>) 등의 사용시약은 Aldrich제를 그대로 사용하였다.

시료의 가수분해 및 methyl ester화 반응을 위해 Pierce사의 Pierce Reacti-Term Heating/ Stirring Module을 사용하였고, 기기 장치는 HP 5890II gas chromatograph, UV 검출기가 부착된 HP 1050 series Liquid chromatograph 를 사용하였다. LC 용매는 B&J사의 LC용 high purity solvent를 Millipore membrane filter (Type FH. Pore size = 0.5µm)로 여과하여 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. GC 분석을 위한 가수분해(6) 및 Methyl ester화

Pierce Reacti-Term Heating/Stirring Module의 5 ml 반응용기에 시료 0.2 g, Dioxane 0.5 ml, 그리고 1 N KOH 0.5 ml를 첨가하여 마개를 닫고 105°C에서 2시간 동안 환류시킨다. 이어서 conc-HCl 0.6 ml를 첨가하여 105°C에서 4시간 동안 환류시키고, 3 ml Ether로 3회 추출한다. 추출된 ether층에 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 첨가하여 탈수한 후 가온하여 농축시킨다. 5 ml 반응 용기에 옮긴 후 methylation액 (부피비 3:1인 benzene과 methanol 혼합에 C-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5% 되게 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 첨가) 2 ml를 첨가하여 80°C에서 3시간 환류시킨다. 그 후 pentane 2 ml를 첨가하여 3회 추출하고, 추출된 pentane층을 가온 농축하여 GC에 주입 하였다.

2.2.2. GC 분석 조건

Alkyl chain 분포측정을 위한 GC 조건을 Table 1에 나타내었다.

2.2.3. HPLC 분석조건

HPLC 분석에는 imidazoline 시료를 methanol에 녹여 0.1% (W/V) 되게 한 후 기타 다른 전처리 없이 10 µl를 HPLC에 주입하여 분석을 시도하였고, 그 최적 분석조건을 Table 2에 나타내었다. 이때 column은 역상 Bondclone과 NOVA pak 2개를 연결하였을 때 만이 피크가 분리되었고 1개의 column으로는 peak 분리가 되지 않았다. 또한 mobile phase에 첨가하는 NaClO<sub>4</sub>의 농도가 0.2 M, 0.4 M, 0.5 M 등으로 증가할 경우 피크의 용리 속도가 점차 느려지면서 좋은 chromatogram을 얻을 수 없었다. 또한 alkyl chain 분포가 상이하므로 2종류의 imidazoline 분리시 각각 분리관 온도를 35°C, 40°C일때 좋은 chromatogram을 얻을 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

Alkyl chain 분포 분석을 위한 HPLC chromatogram은 imidazoline의 2개 alkyl chain group(R1 + R2)의 합으로 나타난다. imidazoline은 UV 230 nm에서 UV 흡수를 나타내는 것으로 알려져 있으며[9], 따라서 UV 230 nm에서 검출하였다.

용리액의 조성은 0.1 M sodium perchlorate를 함유한 methanol과 acetonitrile의 50:50(V/V)으로 하고 분리관은 Bondclone C18과 NOVA Pak C18 2개를 연결하여 사용하였으며, 분리관의 온도를 적당히 조절(Type 1: 35°C, Type 2: 40°C)했을 때 좋은 HPLC chromatogram을 얻을 수 있었다. Fig. 1은 가수분해 후 methyl ester화 된 imidazoline의 alkyl chain 분포를 측정할 GC chromatogram이며, Fig. 2는 역상 HPLC로 분리된 imidazoline의 chromatogram이다. 각각 peak 면적으로 계산된 결과를 Table 3, Table 4에 나타내었고 계산되어진 평균분자량(average MW)은 Type 1. imidazoline의 경우 719.20 (GC)과 719.70(HPLC), Type 2는 740.20(GC), 739.90(HPLC)으로 거의 일치하였다. Type 2의 경우 homologous한 alkyl chain의 불포화 이중 결합은 분자량에 영향을 미치는 것이 확실하나, HPLC chromatogram에서는 분리가

Table 1. Operating Conditions for GC

Column	Ultra 1 fused silica capillary 50 m×0.32 mm×0.52 µm
Oven Temp.	110°C → 5°C/min → 310°C
Injector Temp.	310°C
Detector Temp.	310°C (FID)
Carrier gas	He (Head pressure : 150 kPa)

Table 2. Operating Conditions for HPLC

Pump	HP 1050 Model gradient pump
Detector	HP 1050 series UV (at 230 nm)
Column	Bondclone C18, 300×3.9 mm, 10 µm ×NOVA-pak C18, 200×3.9 mm, 10 µm
Mobile phase	0.1 M NaClO <sub>4</sub> in methanol : acetonitrile = 50 : 50 (V/V)
Flow rate	1.0 ml/min
Column temp.	Imidazoline Type 1 : 35°C Imidazoline Type 2 : 40°C

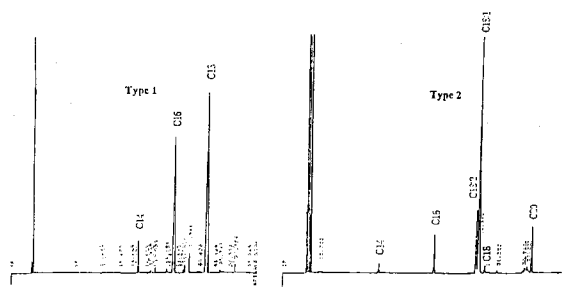


Fig. 1. Hydrolysis/Methylation GC chromatograms of imidazoline surfactants.

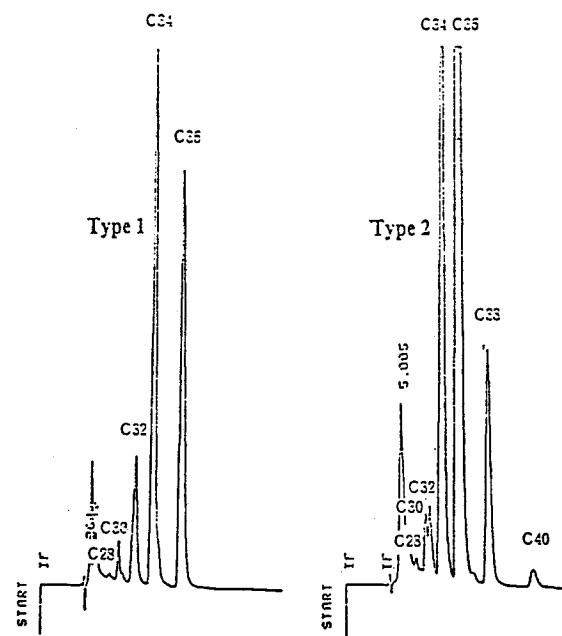


Fig. 2. Liquid chromatograms of imidazoline surfactants. (Total alkyl chain lengths are indicated on the peaks.)

Table 3. Determination of Distribution of the Alkyl Chain in the Imidazoline Surfactant (Type 1).

Alkyl chain length	mol (%)	Molar distribution (%)	
		GC	HPLC
C14	a	3.81	—
C16	b	34.64	—
C18	c	61.55	—
Total alkyl chain length of fatty acids (R1+R2)	mol (%)	GC (calc.)	HPLC (obs.)
C28	$a^2/100$	0.15	0.45
C30	$2ab/100$	2.63	2.33
C32	$(b^2+2ac)/100$	16.68	14.73
C34	$2bc/100$	42.64	44.21
C36	$c^2/100$	37.90	38.28
Average molecular weight		719.20	719.70

Table 4. Determination of Distribution of the Alkyl Chain in the Imidazoline Surfactant (Type 2).

Alkyl chain length	mol (%)	Molar distribution (%)	
		GC	HPLC
C14	a	1.62	—
C16	b	6.59	—
C18:2		11.88	—
C18:1	c	70.02	—
C18		1.47	—
C20	d	8.42	—
Total alkyl chain length of fatty acids (R1+R2)	mol (%)	GC (calc.)	HPLC (obs.)
C28	$a^2/100$	0.02	0.10
C30	$2ab/100$	0.24	0.94
C32	$(b^2+2ac)/100$	3.13	1.45
C34	$(2bc+2ad)/100$	11.26	17.65
C36	$(c^2+2bd)/100$	70.61	68.10
C38	$2cd/100$	14.04	11.01
C40	$d^2/100$	0.70	0.75
Average molecular weight		742.10(740.20)*	739.90

\* Consideration of double bond effect

되지 않았다. HPLC chromatogram에서의 total alkyl chain 확인은 Type 1 imidazoline의 C34 peak와 C36 peak를 직접 분취하여 가수분해 후 methyl ester화 시켜 GC 분석하여 얻을 수 있었다(Fig. 3). 즉 total alkyl chain (R1+R2)이 C36인 경우 Type 1 imidazoline 경우 2개의 alkyl chain이 모두 stearic acid에서 유래된 것이어야 하며, C34의 경우는 2개의 alkyl chain 중 한 부분은 stearic acid, 나머지 부분은 palmitic acid에서 유래된 경우이다. Signal/noise비를 3으로 하여 얻어진 imidazoline의 HPLC 검출한계는 10ng으로서 230nm에서의 imidazoline 감도는 대단히 우수하다는 것을 알 수 있었다.

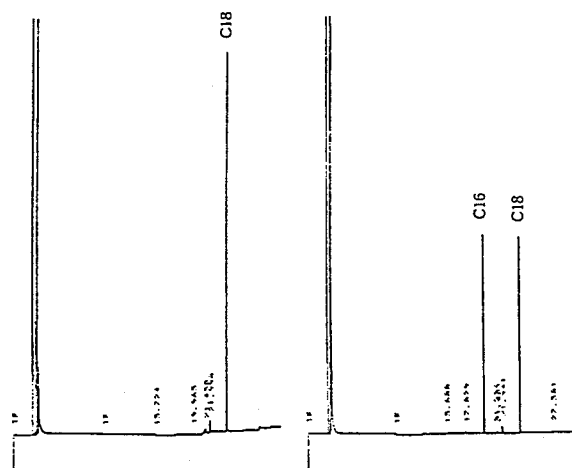


Fig. 3. Hydrolysis/Methylation GC chromatograms of C34 peak (right) and C36 peak (left) in type 1 imidazoline surfactants.

#### 4. 결 론

Bondclone C18-NOVA Pak C18 역상 HPLC 분리관을 연결하여 사용하고 이동상이 0.1M sodium perchlorate 함유된 methanol과 acetonitrile이 50:50 (V/V), 검출파장은 230 nm일 때 시중에 공업적으로 시판되는 imidazoline계 양이온 계면활성제가 전혀 처리 없이 homologous한 alkyl chain별로 HPLC에서 훌륭하게 분리되었다. 또한 imidazoline을 가수분해 후 methyl ester화를 시도하여 GC 분석도 행하였다. 그 결과 GC와 HPLC의 homologous한 alkyl chain 분석결과로써 계산되어진 평균 분자량 값이 거의 일치하였다. HPLC법으로 imidazoline을 검출할 때 signal/noise비를 3으로 할 경우 검출한계는 10 ng이었다.

본 연구의 imidazoline 분석법은 공업적으로 사용되고 있는 imidazoline의 고감도 분석에 널리 적용 가능하리라 생각된다.

#### 참 고 문 헌

1. L. H. Huber, *JAOCs.*, **61**, 377(1984).
2. E. Jungermann, "Cationic surfactants", Marcel Dekker, New York, NY, 1970, p. 116.
3. B. Milwidsky, *Happi.*, **9**, 40(1987).
4. D. R. Robinson, and W. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7099 (1967).
5. J. A. King, and F. H. McMillan, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1774(1964).
6. T. Satoshi and T. Kazuro, *JAOCs.*, **60-4**, 870(1983).
7. J. Molina, *J. Pharm. Pharmacol.*, **20**, 481(1968).
8. G. I. Batukova, V. D. Davydov, N. E. Rodimushkina, V. V. Suckhov, B. S. Kolomiets and L. P. Kuriyaninova, *Zh. Anal. Khim.*, **32**, 1462(1977).
9. N. Parris, *J. Liq. Chrom.*, **3**, 1743(1980).
10. Li Zongshi and Zhang Zhuangyu, *Tenside surfactant Detergent.*, **94-02**, 128(1994).
11. J. W. Hampson, R. G. Bistline, and W. M. Linfield, *JAOCs.*, **60**, 1676(1983).