

근적외선 분광분석법을 이용한 LAS (linear alkyl benzene sulfonate)의 정량분석법

조 창 희, 최 병 기, 김 효 진

동덕여자대학교 약학대학

Near Infrared Spectroscopy of LAS (linear alkyl benzene sulfonate)

Chang-Hee Cho, Byung-Ki Choi and Hyo-Jin Kim

Dept. of Pharmacy, Dongduk Women's University

ABSTRACT

Linear alkyl sulfonates (LAS) constitute a large fraction of the surfactants used in cleaning processes in households, trade and industry. Despite the industrial significance and the possible environmental impact of these compounds, the fast and inexpensive determination of LAS concentrations is still a difficult task. In this study, near infrared (NIR) spectroscopy which is a rapid spectroscopic analysis method compared with a traditional analytical method for the measurement of LAS concentration such as HPLC, GC and standard wet chemistry method. NIR spectra of LAS between 0.313 and 25.0% (w/v) in water were utilized to develop a calibration model. The best results ($R = 0.998$, $SEP = 0.244\%$ (w/v)) obtained by using partial least-squares regression with spectral data treatment and 2nd derivatization were comparable to the results ($SEC = 0.186\%$ (w/v), $SEP = 0.206\%$ (w/v)) obtained by using multiple linear least-squares regression (MLR). However, models based on derivative spectra have no significant advantage with MLR.

서 론

계면활성제는 그 응용분야가 매우 광범위하고 종류도 다양하며 이의 대량 사용에 의해 환경오염에도 많은 영향을 준다.^{1),2)} 가정용 합성세제의 주성분은 주로 음이온성 계면활성제로써 이 중에서 세제용 각종 계면활성제의 생산과 소비량을 전망할 때 음이온계면활성제 중 LAS (linear alkyl benzene sulfonate)가 최다부분을 차지하고 있다.³⁾ 이런 이유로 LAS가 함유된 다종다양한 제품의 품질관리와 제품의 대량사용으로 인해서 발생하는 환경오염의 관리가 필요하다.⁴⁾ 지금까지 이루어지고 있는 LAS의 분석법으로는 methylene blue

(MB)/chloroform 추출에 의한 흡광도 분석법, 탈수산화, 알카리 용융, 슬포닐 클로로화, 슬포닐 에스텔화, 슬포닐 플루오르화에 의한 휘발성 유도체를 만들어 가스크로마토그래피법, methylene blue 활성물질을 chloroform으로 추출 및 농축한 물질에 대한 HPLC 분석법 및 기타 NMR 방법 등이 있다. 이들 분석법은 유용하기는 하나 제품 중에는 대부분의 경우 복잡한 혼합물로 되어 있어 품질관리적인 분석이나 미량분석의 경우 합성세제의 분석에 많은 장애가 있으며 또한 신속하게 시료를 다량 처리하는 능력의 한계성, 조작의 복잡성 및 비경제성 등으로 통상의 시험법으로 활용하기에 는 어려운 점이 많다. 또한 일반적인 시험방법으

로 가장 빈용되며 공정서법인 MBAS법이 있으나 첫째 양이온 methylene blue와 음이온계 제면활성제 LAS와의 이온회합체 형성반응이 비특이적이어서 동일한 alkylsulfonate계인 ABS와 LAS, 타음 이온계활성제와의 분별이 어렵고, 둘째 환경시료 분석시 하천수, 하천침전물에 LAS 이외의 음이온성 methylene blue 활성물질이 다량 존재하면 적절한 분석이 불가능하다. 그리하여 본 연구에서는 보다 간편하고 효율적이며 더 나아가 비파괴적인 방법으로 재현성 있게 원료, 제품 및 환경오염물질을 정량할 수 있는 근적외선 분광분석법을 확립하고자하였다. 근적외선 분광법은 700~2,500 nm의 영역에서 IR 영역에서 유래되는 -CH, -NH, -OH 등의 기본 분자진동 에너지의 결합대(combination band)와 1~4차 배음대(1st-4th overtone band)에 의한 에너지의 흡수를 이용하였으며 분석정보의 최적화를 위한 다중선형회귀법(MLR) 및 부분최소자승법(PLS)과 같은 다변량회귀법⁵⁻¹⁰⁾과 정보전처리과정에서 미분화를 사용하여 분석의 최적 결과와 방법을 확립하였기에 이를 보고하고자 한다.¹¹⁾

재료 및 방법

1. 재료 및 기기

LAS (linear alkyl benzene sulfonate)는 Sigma Chemical Co.에서 구입하였으며 Table 1에서 보였듯이 0.313~25.0% (w/v)의 49개의 검체를 조제하여 검량식을 작성한 calibration set을 위해 0.313~25% (w/v)의 농도에서 19개의 검체를 검량식의 검증용을 위한 validation set을 위해 0.313~20% (w/v)의 농도에서 30개의 검체로 구분조제하였다. 근적외선 분광기는 transmittance module을 설치한 NIRSystems사의 6500 model (Foss NIRSystems, MD, USA)을 사용하였으며 pathlength가 1 mm인

Table 1. Data set preparation for Linear Alkylbenzene Sulfonate

	Calibration set	Validation set
Number of samples	19	30
Constituent range (w/v %)	0.313~25.0	0.313~20
Average (w/v %)	3.964	3.906
Standard Deviation (w/v %)	5.691	4.768

직사각형 석영 cell에 검체를 넣고 단색광을 투사하였다. 투과된 빛은 400~2,500 nm 범위에서 1 scan당 32회전, 2 nm 간격으로 수집하도록 설정하였으며 log 1/T absorbance data는 NSAS software (Foss NIRSystems Inc., MD, USA)를 이용하여 20 °C의 온도 하에서 기록하였다.

2. Chemometrics

본 실험에서는 데이터 처리를 위해 통계기법 중 다중선형회귀법(MLR)과 부분최소제곱법(PLS)을 이용하였다. 그리고, 데이터 전처리의 한 방법으로 물리적 산란영향을 감소시키기 위해 20 nm moving window 단위로 미분화하여 그 결과를 비교해 보았다. 이러한 모든 통계적 처리는 WINISI software (Foss NIRSystems Inc., MD, USA)를 사용하였다.

결과 및 고찰

1. 근적외선 스펙트럼

Fig. 1은 LAS의 근적외선 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다. 이 스펙트럼은 400~2,500 nm 영역에서 측정된 것으로 1,450과 1,940 nm 사이에서 수분에 의한 큰 -OH peak가 보이며 1,650~1,850과 2,230~2,450 nm 사이에서 농도에 따른 흡광도의 변화를 볼 수 있었다. 이 두 부분을 각 (a)와 (b)에서 확대하여 나타내었다. 근적외선 분광법에서 결과에 가장 큰 영향을 미치는 것은 여러 가지가 있을 수 있겠으나 그 중 수분에 의한 산란 효과가 가장 컸으며 이것을 감소시키기 위해 본 실험에서는 미분을 이용하였다. Fig. 1의 스펙트럼을 1차 및 2차 미분하여 산란 및 바탕선 보정 등의 효과를 피하였다. 이 결과를 각각 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었으며, Fig. 1에서 부분적으로 보였던 1,650~1,850과 2,230~2,450 nm 영역도 같이 나타내어 비교를 하였으며 그 결과 원래의 스펙트럼에 비해 농도에 의존적으로 비례적 변화를 확인할 수 있었다.

2. MLR법에 의한 LAS의 정량분석

MLR은 근적외선 분광법이 Beer의 법칙에 의해 검체의 투과도 및 반사도를 가지고 선형방정식을 얻는 점을 이용하는데 검체 중의 농도와 근적외

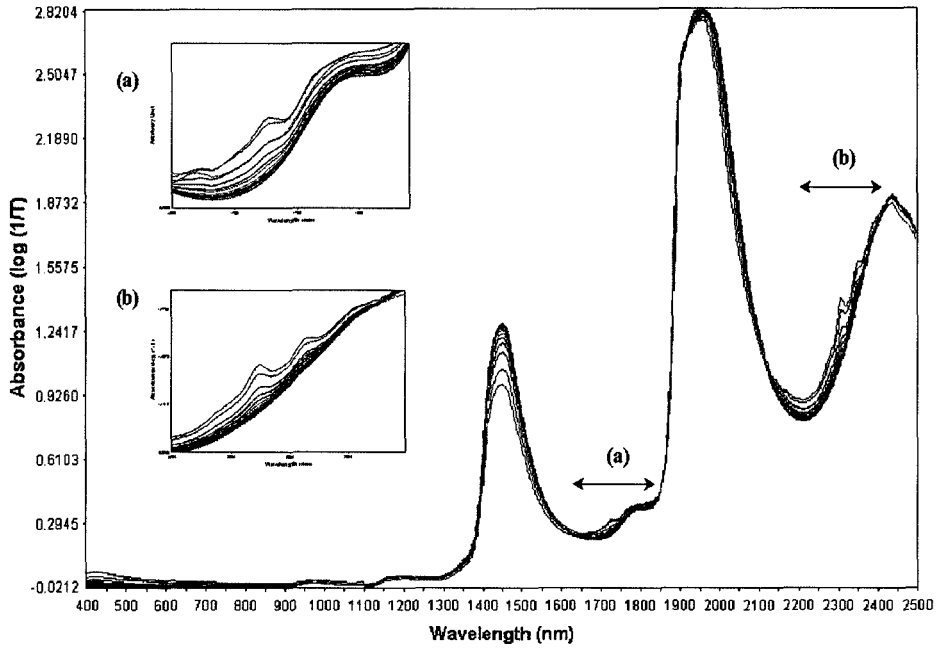


Fig. 1. NIR spectra of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) samples.

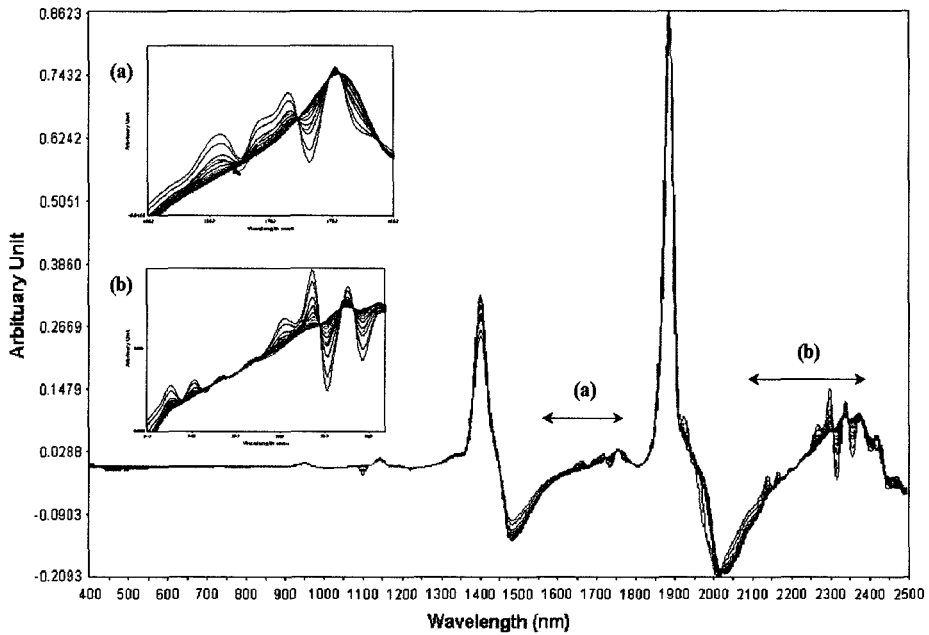


Fig. 2. First derivative spectra of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) samples.

선 분광이의 측정치 사이의 상관관계를 최소자승
법으로 모델화한다. 이 때 농도와 상관성이 높은

몇 개의 파장을 선택하여 검량식을 작성할 수 있
는데 본 실험에서는 Table 2에서 보는 바와 같이

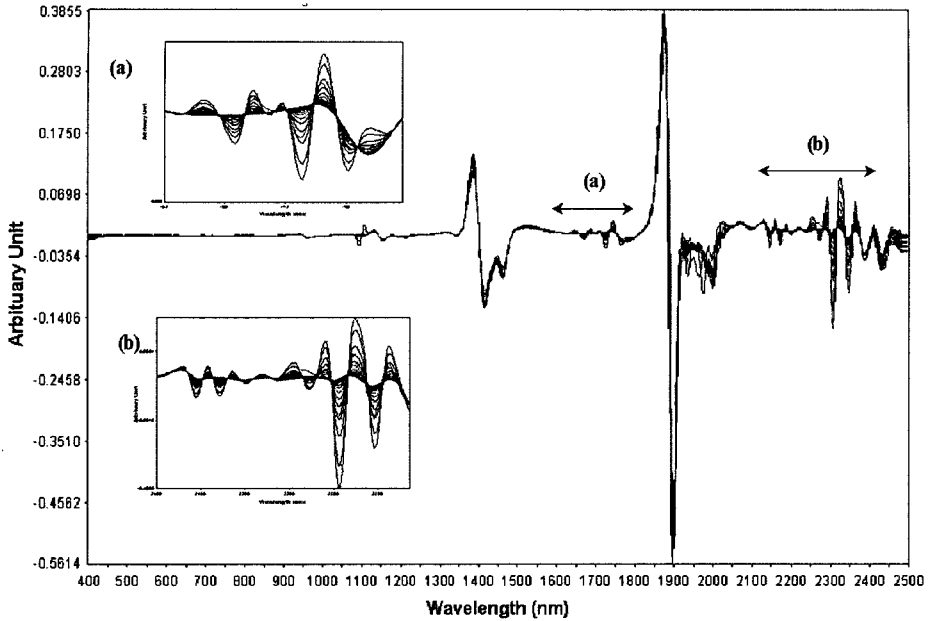


Fig. 3. Second derivative spectra of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) samples.

Table 2. Results of calibration and prediction for determination linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in aqueous solution using multiple linear regression (MLR)

λ (nm)	Spectral derivatization	R	SEC (w/v %)	SEP (w/v %)
408	none	0.981	0.279	0.779
2060, 2316	first derivative	0.997	0.168	0.284
520, 2324	second derivative	0.998	0.166	0.218
2284, 2308	none	0.998	0.186	0.206
1624, 2316	first derivative	0.997	0.179	0.293
2324	second derivative	0.998	0.206	0.245

2,284와 2,308 nm의 두 개 파장에서 SEC (standard error of calibration) 0.186 w/v %와 SEP (standard error of prediction) 0.206 w/v %를 얻을 수 있었다. 이 때의 조건으로는 원래의 스펙트럼을 사용하였는데 MLR 방법에서는 미분화가 그 영향을 그다지 크게 끼치지 못하였음을 볼 수 있었다. 그 scatter plot은 Fig. 4에 나타내었다.

3. PLS법에 의한 LAS의 정량분석

PLS 회귀분석법은 스펙트럼의 LAS 농도에 따른 정보를 가장 많이 포함하고 최소오차를 가지는

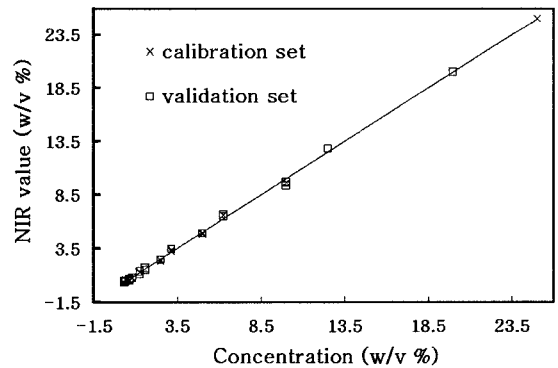


Fig. 4. Scatter plot showing correlation between actual concentration and NIR value by multiple linear regression with the two discrete wavelengths of 2,284 and 2,308 nm for linear alkylbenzene sulfonate (LAS).

최적의 factor 수를 정하여 cross validation을 실행한다. Cross validation은 calibration set의 스펙트럼 데이터를 각각 다시 calibration data와 validation data로 구분하여 standard한 방법과 NIR data에서의 상관관계를 계산한다. 본 실험에서는 이차 미분한 스펙트럼 상에서 수분 대역을 제외한 영역인 1,100~1,430, 1,560~1,850, 2,100~2,400 nm에

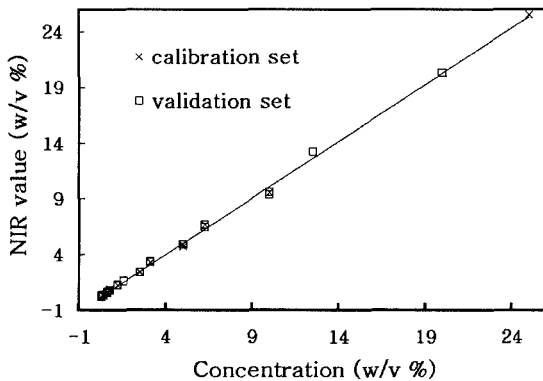


Fig. 5. Scatter plot showing correlation between actual concentration and NIR value by partial least squares regression in the range of 1,100~1,430, 1,560~1,850 and 2,100~2,400 nm on the second derivative spectra for alkylbenzene sulfonate (LAS).

서 4개의 factor를 사용하였을 때 0.244% (w/v)의 SEP와 0.998의 상관성을 얻었다. 그 scatter plot은 Fig. 5에서 나타내었다.

결론

본 연구는 근적외선 분광분석법과 다변량분석법 중 MLR과 PLS를 이용하여 LAS의 정량분석법을 수행하였다. MLR에 의해 2,284와 2,308 nm의 두 개 파장에서 SEC 0.186 w/v %와 SEP 0.206 w/v %를 얻을 수 있었다. 이 결과는 미분화하지 않은 스펙트럼을 통해 얻어졌다. PLS 방법에 의해서는 이차 미분한 스펙트럼 상에서 수분 대역을 제외한 영역인 1,100~1,430, 1,560~1,850, 2,100~2,400 nm에서 4개의 factor를 사용하였을 때 0.244% (w/v)의 SEP와 0.998의 상관성을 얻었다. 결과적으로 전자의 방법에서는 미분화는 별로 영향을 주지 못하였으며 상대적으로 넓은 파장 대역을 사용하는 후자의 방법으로는 미분화가 더 나은 결과를 가져올 수 있었지만 LAS의 정량에서는 MLR이 더욱 효과적이었다. 이로써 근적외선 분광분석법을 이용한 LAS의 원료 및 가정용 세제제품 중의 정량분석과 하수 또는 폐수 중에서

의 환경오염 분석의 가능성을 확인할 수 있었다.

참고 문헌

1. Fellows, R. and Heywood, F.W., The Structure, Performance and Environmental Aspects of Linear Alkylbenzene Sulphonate. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, U. K., 1992; 63-81.
2. Porter, M.R., Handbook of Surfactants, 2nd ed., Chapman and Hall, Glasgow, U. K., 1994.
3. Karsa, D.R. Eds., Industrial Application of Surfactants—An Overview, The Royal Society of London, London, 1987; 1-23.
4. Krueger, C.J., Barber, L.B., Metge, D.W. and Field, J.A., Fate and Transport a Linear Alkylbenzenesulfonate in a Sewage-Contaminated Aquifer—A Comparison of Natural-Gradient Pulsed Tracer Tests, Environmental Science & Technology, 1998; 32(8): 1134-1142.
5. Williams, P.C. and Norris, K., in Williams, P.C. and Norris, K. (Eds.), Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries, American Association of Cereal Chemists, St. Paul MN, 1987.
6. Hall, Jeffrey W. and Macaloney, G. : Near-Infrared Spectroscopic Determination of Acetate, Ammonium, Biomass, and Glycerol in an Industrial Escherichia coli fermentation, Applied Spectroscopy 1996; 50: 102.
7. Lodder, R.A. and Hieftje, G.M. : Detection of Capsule Tampering by Near-Infrared Reflectance Analysis, Anal. Chem. 1987; 59: 1921.
8. Yano, T., Aimi, T., Nakano, Y. and Tamai, M. : Prediction of the Concentrations of Ethanol and Acetic acid in the Culture Broth of a Rice Vinegar Fermentation Using Near-Infrared Spectroscopy, Journal of Fermentation & Bioengineering, 1997; 84(5): 461.
9. Kreft, K., Kozamernik, B. and Urleb, U. : Qualitative determination of polyvinylpyrrolidone type by near-infrared spectrometry, International Journal of Pharmaceutics, 1999; 177: 1.
10. Colak, S., B., van der Mark, M., B., Hooft, G., W., Hoogenraad, J., H., van der Linden, E., S., and Kuijpers, F., A. : Clinical optical tomography and NIR spectroscopy for breast cancer detection, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 1999; 5(4): 1143.
11. Sharaf, M.A., Illman, D.L., Kowalski, B.R., Eds. : Chemometrics, John Wiley & Son, New York, 1986.