ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
Vol.14, No.4, 356-363, 2001
Printed in the Republic of Korea

전기영동에서 SDS가 음이온 계면활성제의 거동에 미치는 영향에 대한 고찰

이지은, 이명석*, 정 혁★
숙명여자대학교 자연과학부 화학전공, *숙명여자대학교 자연과학부 생명과학전공
(2001. 8. 3 접수)

Study on the Effect of the SDS on the Behavior of Anionic Surfactants in Electrophoresis

Ji-Eun Lee, Myeong-Sok Lee*, Hyuk Jeong★
Department of Chemistry, Sookmyung Women's University, Seoul, Korea
**Department of Biological Science, Sookmyung Women's University, Seoul, Korea*
(Received Aug 3, 2001)

요 약 : 절삭폐수의 여과수 등에 많이 포함된 음이온 계면활성제의 정성 및 정량분석을 위한 기초연구로 SDS를 포함하는 완충용액에서의 음이온 계면활성제들의 거동을 알아보고 최적의 분석조건을 찾기 위한 실험을 수행하였다. SDS 미셀과의 상호작용 결과, 탄소수가 10이상인 카르복실레이트 혹은 술포네이트계 계면활성제는 SDS의 농도가 증가함에 따라, 겉보기 이동도가 크게 변하였다. 겉보기 이동도, 전기삼투 이동도 그리고 전기영동 이동도를 계산하여 비교한 결과, 이러한 겉보기 이동도의 변화는 주로 전기영동 이동도의 변화의 영향임을 알 수 있는 근거를 제시하였다.

Abstract : A basic study of the effect of the SDS on the behavior of the anionic surfact in electrophoresis was performed. Having been interacted with SDS micelle, long chain carboxylates and sulfonates which have more than 10 carbons have been suffered larger changes in their apparent mobilities. Based on the result of the comparison among apparent, electroosmotic and electrophoretic mobilities, it is demonstrated that the major cause for the variation of the apparent mobilities of the anions is the variation of the electrophoretic mobilities.

Key words : electrophoresis, SDS micelle, surfactant

1. 서 론

Micellar Electrokinetic Capillary Chromatography (MECC)는 1984년에 Terabe에 의해 도입된 이래[1, 2] 비이온성 물질 뿐만 아니라 이온성 물질의 분리에도 이용되는 등 그 응용범위가 매우 넓은 새로운 분석법이다. MECC는 모세관 전기영동과 크로마토그래피가 결합된 형태로 전기삼투흐름에 의한 이동상과 계면활성제에 의한 유사 정지상인 미셀사이에서 용질의 분배되는 정도의 차이로 인해 분리가 이루어 진다. 일반적인 액체 크로마토그래피의 경우, 컬럼의 내부에 고정된 정지상과 컬럼을 통해 계속 공급되어 흐르는 이동상 사이에서 분석물질의 분배가 일어나며,[3, 4, 5] 정지상을 바꾸기 위해서는 컬럼 전체를 교체하는 것이 필요하지만, MECC에서는 계면활성제가 유사 정지상으로 사용

★ Corresponding author
Phone : +82+(0)2-710-9412, Fax : +82+(0)2-710-9727
E-mail : jeoung@sookmyung.ac.kr

되므로 첨가되는 계면활성제만을 바꾸어 줌으로써 여러 가지 다양한 응용이 가능하다.[6, 7, 8, 9]

완충용액에 임계 미셀 농도(CMC)이상의 계면활성제가 첨가 되는데, 이 농도이상에서 계면활성제는 친수성인 완충용액과의 상호작용을 피해 중심 부분으로 배향된 소수성 부분과 완충용액으로 향한 친수성 부분으로 이루어진 구형의 미셀을 형성하게 된다.[10] 이 미셀의 안쪽에 형성된 소수성 부분이 비이온성 물질이나 큰 소수성을 갖는 이온성 물질과 상호작용을 하게 되는 부분이다. 가장 많이 사용되는 음이온 계면활성제로는 sodium dodecyl sulfate(SDS)를 예로 들 수 있는데, SDS는 음이온을 띠는 용융실리카 모세관 벽면에 흡착을 일으키지 않을 뿐만 아니라 적은 비용으로 높은 순도를 갖는 것을 구하기가 용이하기 때문이다.[11]

MECC에서 고려되어야 할 중요한 분석변수중의 하나가 완충용액에 첨가되는 유사 정지상으로 작용하는 계면활성제에 의해 형성된 미셀의 역할 이다. 가장 널리 사용되는 SDS의 경우에 임계 미셀 농도(CMC)이상에서 전체적으로 큰 음전하를 띤 미셀을 형성하게 되므로, 이 미셀은 양극(anode)쪽으로의 큰 전기영동 이동도를 가지게 된다. 따라서 모세관 내에서는 음극 쪽(cathode, 검출기 방향)으로 큰 움직임을 보이는 완충용액 전체의 삼투흐름과 미셀 자신의 양극쪽으로의 큰 전기영동 이동도의 합으로 인하여 음극(cathode)쪽으로 느리게 움직이는 유사 정지상인 micellar phase가 존재하게 된다.[12] 분석물질은 이 유사정지상과 상호작용을 하게 되는데, 분석 물질의 소수성이 클수록 micellar phase와의 상호 작용이 강하여 모세관에서의 머무름이 커지게 된다. [13, 14, 15, 16, 17, 18]

본 연구에서는 이 MECC를 이용해서 음이온 계면활성제를 분석하기 위한 기초연구로 음이온계 계면활성제의 거동에 미치는 SDS의 농도의 영향에 대하여 연구하였다. 음이온 계면활성제는 소수기와 음이온의 친수기를 동시에 가지고 있는 화합물로 복잡한 계면에 흡착해서 낮은 농도에서도 계면의 성질을 변화 시킬 수 있을 뿐만 아니라, 수용액상에서 소수성 물질을 용해시키는 것이 가능하다. 이러한 성질로 인하여 산업적으로 널리 이용되는데, 세제, 펄프·제지, 식품, 화장품, 섬유, 고무·플라스틱, 의약품, 농약, 콘크리트 및 세라믹스, 금속공업 등 거의 전 산업분야에서 활용되고 있다.[19, 20] 이러한 음이온 계면 활성제는 각 산업분야에서 단일 품목으로 사용되기보다는 여러 가지의 계면활성제의 복합물질로 배합된 형태로 사용되며 공업적인 제조 공정에서 발견되는 계면활성제 또한 다양한 유기 물질이나 무기 물질과 함께 존재한다. 따라서 다른 성분 요소들로부터 계면활성제를 분리하기 위해서 계면활성제에 대한 분석이 필요하며, 효과적인 분석을 위한 SDS를 포함하는 완충용액에서의 거동에 관한 기초연구가 매우 중요하다.

2. 실 험

2.1. 시약 및 기기

완충용액의 제조에 사용된 sodium tetraborate·$10H_2O$는 Shinyo Pure Chemical 사의 시약을 사용하였고, boric acid (순도99.99%)는 Aldrich사의 시약을, sodium dodecyl sulfate(SDS)는 Sigma사의 시약을 사용하였다. 실험의 표준시약으로 사용된 acetic acid는 Kanto Chemical사의 시약을, butyric acid와 n-caproic acid는 Junsei Chemical사의 시약을 사용하였으며, octanoic acid(98%), decanoic acid(99-100%)의 sodium salt는 Aldrich사의 시약을, ricinoleic acid([R] -12-hydroxy-cis-9- octadecenoic acid, 순도 약 95%이상)는 TCI사 시약을 그대로 사용하였고, dodecanoic acid(98% 이상), tetradecanoic acid, oleic acid(cis-9-octadecenoic acid)의 potassium salt는 합성하여서 사용하였다. 또한 pentane sulfonic acid, hexane sulfonic acid, octane sulfonic acid, decane sulfonic acid의 sodium salt는 Janssen사의 시약을 사용하였다. 모든 시료들을 녹이기 위해 사용된 초순수는(deionized water)는 EM Science 사의 HPLC 급을 사용하였고, 고체상 추출의 용리액으로 사용된 에탄올은 Carlo Erba사의 시약을 사용하였다.

완충용액의 pH는 Orion Research digital ionalizer/ 501를 사용하여 측정하였고, 완충용액의 부유물과 기포를 제거하기 위해 Branson 3200 sonicator와 0.45μm Millicup membrane filter를 사용하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 완충용액의 제조 및 분석 조건

분석에 사용한 완충용액은 일반적으로 1.525g의 sodium tetraborate·$10H_2O$를 35ml의 초순수에 녹인 후, 40mM boric acid를 가해서 pH를 9로 만든 후에 초순수를 이용하여 전체 부피가 100ml 되게 묽혀서

사용하였다(완충용액 I). 필요한 경우 0.288g(완충용액 II), 0.577g(완충용액 III), 0.865g(완충용액 IV), 1.154g (완충용액 V)의 SDS를 위에서 언급한 sodium tetraborate · $10H_2O$ 용액에 가하고 위와 같은 방법으로 pH를 조정하였다. 한편, ricinoleate의 용해를 위한 완충용액은(완충용액 VI) 1.525g sodium tetraborate · $10H_2O$와 1.154g SDS를 초순수에 녹인 후, 40mM boric acid 를 적가해서 전체 부피를 150mL되게 만들어 사용하였다. 완충용액은 여과하여 부유물을 제거하고, 10분간 초음파 세척기를 이용해서 기포를 제거한 후 사용하였다. 시료의 분리를 위하여 사용한 모세관은 시료 주입 전에 0.1N NaOH, 초순수(deionized water), 완충용액 순으로 3분씩 진공 펌프를 이용하여 자동 세척하였다. 시료 주입 방법은 사이폰 작용을 이용(hydrostatic mode)하여 시료에 따라 1초에서 3초간 하였으며, 50μm i.d. × 60cm(검출기까지의 길이: 52.5cm) 모세관을 사용하였고, 20kV(333V/cm)를 걸어주고 UV 185nm에서 직접 검출법을 이용해서 검출했다.

2.2.2. 표준물질의 합성 및 표준용액의 제조

SDS의 농도 증가에 따른 분리 양상을 보기 위해 사용된 음이온 계면활성제 표준물질들의 경우, 그 농도를 carboxylate계열은 100ppm, sulfonate 계열은 1000ppm이 되게 완충용액 I에 녹여서 사용하였다.

한편, 일부 표준물질의 potassium salt는 다음의 방법에 의하여 합성하였다. 즉, 약 7.9g의 KOH(0.12mole)를 100ml 에탄올(95%)에 녹인 후 0.1mole 지방산(혹은 지방산 에스테르)을 넣고 약 2시간동안 환류 시킨후, 상온에 방치해서 80-90% 수득률의 potassium salt를 결정으로 얻었다.

3. 결과 및 고찰

수용액상에서 SDS는 임계 미셀 농도(SDS의 경우 약 8.2mM)이상에서 소수성부분은 안쪽으로 향하고, 친수성부분이 밖으로 향하는 안정된 형태의 미셀을 형성하게 된다. 미셀의 안쪽에 형성된 소수성 부분으로 인해 소수성 용질의 용해도를 향상시키고 동시에 MECC에서 유사 정지상으로서의 역할을 하게 된다. 즉, SDS는 미셀이 소수성 용질과의 상호작용으로 인해 용질 자체가 가지는 전기영동 이동도를 변화시켜 분리 효율의 증가를 기대할 수 있기 때문에 MECC에서 가장 많이 사용되는 첨가제이다.

거동의 변화양상을 조사하기 위하여 선택된 9종의 카르복실레이트(carboxylate)계 음이온 (acetic acid(C_2), n-butyric acid(C_4), n-caproic acid(C_6) octanoate(C_8), decanoate(C_{10}), dodecanoate(C_{12}), tetradecanoate(C_{14}), oleate(C_{18db}), ricinoleate,)와 5종의 술포네이트(sulfonate)계 음이온(pentane sulfonate($C_{5\text{-}SO3}$-), hexane sulfonate ($C_{6\text{-}SO3}$-), octane sulfonate($C_{8\text{-}SO3}$-), decane sulfonate ($C_{10\text{-}SO3}$-))에 대한 capillary zone electrophoresis(CZE)와 10mM의 SDS가 포함된 MECC에서의 분리양상을 *Fig.* 1의 A와 B에 나타내었다. 두 electropherogram에서 두드러지게 나타나는 차이를 보면 *Fig.* 1(A)의 CZE의 경우에 탄소수가 큰 oleate(C_{18db})와 tetradecanoate (C_{14})에 있어서 완전한 분리가 일어나지 않고 있으며, 특히 oleate (C_{18db})의 이론단수는 10^3 정도로 다른 음이온들이 가지는 10^5 에 비해 매우 낮은 값을 나타내고 있다. 반면에, *Fig.* 1(B)의 MECC의 경우에는 탄소수가 큰 oleate(C_{18db}), tetradecanoate(C_{14}), ricinoleate들의 이동시간의 증가로 인해 이들 물질들의 분리 효율이 증가하고 있다. 또한 oleate(C_{18db})의 경우 급격한 피크의 증가 현상이 나타나고 있는데 이것은 SDS가 첨가되면서 이 물질의 완충용액에 대한 용해도가 크게 증가한 것에 기인한 것이라고 예상해 볼 수 있다.

Fig. 1(A)의 CZE의 경우에 positive한 피크들로 나타나는 카르복실레이트 음이온 계, 면활성제들의 경우, 탄소수가 감소하면서 이동시간이 증가함을 볼 수 있는데 이것은 탄소수가 감소하면서 이온 반경이 작아지게 되고, 따라서 검출기와는 반대 방향인 양극으로 향하는 전기 영동 이동도가 커지게 되어 증가된 이동시간을 가지게 된 것이다. 술포네이트 음이온 계면활성제들 역시 탄소수가 작아지면서 이동시간이 보다 증가되고 있으며, 카르복실레이트들과는 반대로 음으로의 negative한 피크들을 나타내고 있는데 이것은 이들 물질들이 바탕 용액인 완충용액보다 185nm에서의 흡수가 더 작기 때문이다.

Fig. 1(B)의 10mM SDS가 첨가된 MECC mode의 경우, 앞서 지적한 것처럼 탄소수가 큰 카르복실레이트 음이온 계면활성제들의 이동시간이 증가하는 현상이 두드러지게 나타나는데 oleate(C_{18db}), tetradecanoate (C_{14}), ricinoleate, dodecanoate(C_{12})들의 이동 순서가 *Fig.* 1(A)와 비교해 볼 때 이동시간이 증가하는 방향으로 변화하고 있다. 이것은 아마도 이들 음이온들이 SDS 미셀과의 상호작용에 의해 나타난 결과라 예상된다. 반면에 보다 작

은 탄소수를 갖는 카르복실레이트 음이온들의 경우에는 이동시간과 이동순서의 변화가 거의 나타나지 않는 것으로 보아서 SDS 미셀과의 상호작용이 크지 않을 것이라고 예상해 볼 수 있다. 그러나 탄소수가 10인 decane sulfonate($C_{10\text{-}SO3}$-)의 경우, 카르복실레이트에서와는 달리 이동순서가 탄소수가 8인 octane sulfonate($C_{8\text{-}SO3}$-)와 역전되고 있는데 이는 아마도 같은 탄소수에 있어서 술포네이트가 카르복실레이트보다 SDS 미셀과의 더 큰 상호작용에 기인한 것이라고 예상해 볼 수 있다.

이러한 이온들의 이동 양상이 완충용액 전체 흐름에 의한 전기삼투 이동도(electroosmotic mobility; μ_{EOF})와 이온들이 자체적으로 가지는 전기영동 이동도(electrophoretic mobility; μ_{ele})의 벡터합에 의해서 나타내어지는 것이므로 보다 정확한 음이온 계면활성제들의 이동 양상을 알아보기 위해 SDS의 농도 증가에 따른 각 물질들의 겉보기 이동도(apparent mobility; μ_{app}), 전기삼투 이동도, 전기영동 이동도의 변화를 각각 조사하였다. 소수성에 의해서 SDS 미셀과의 상호작용이 달라질 것이 예상되므로 카르복실레이트 음이온들의 경우 탄소수가 큰 ricinoleate, oleate(C_{18db}), tetradecanoate (C_{14}), dodecanoate(C_{12})와 탄소수가 비교적 작은 decanoate (C_{10}), octanoate(C_8), caproic acid(C_6), butyric acid(C_4), acetic acid(C_2)로 나누어서 조사하였고, 술포네이트 음이온 계면활성제들을 따로 나누어서 조사하였다.

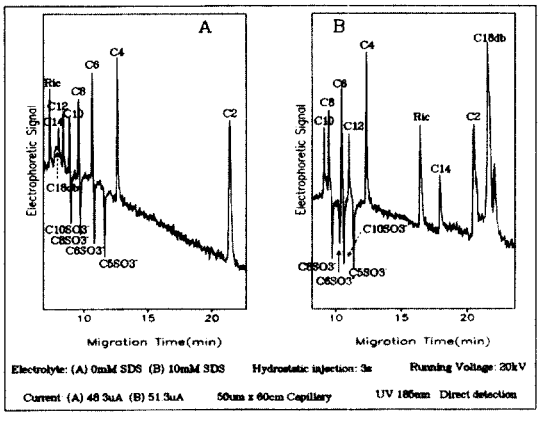

Fig 1. Electropherograms of the stanard anions separated by 0mM SDS or 10mM SDS buffer.

우선 SDS의 농도 증가에 따라 실제 이온들의 이동시간에 의해 나타나는 겉보기 이동도를 계산한[3] 결과를 *Table* 1에 나타내었다. 이때 사용한 컬럼의 길이는 60cm이고 검출기까지의 길이는 52.5cm 그리고 전압은 20kV이다. 겉보기 이동도와 이동시간은 서로 반비례 관계에 있으므로 겉보기 이동도가 커질수록 이동시간이 작아짐을 의미한다. 한편, 이들에 대한 변화 양상을 *Fig.* 2, *Fig.* 3, *Fig.* 4에 나타내었는데 큰 탄소수를 갖는 카르복실레이트 음이온 계면활성제들의 변화 양상을 나타내는 *Fig.* 2의 경우, SDS의 농도가 10mM 인 지점에서 큰 폭의 감소를 나타내고 있음을 알 수 있다. 또한 SDS의 농도가 0mM인 CZE mode에서 ricinoleate, oleate(C_{18db}), tetradecanoate (C_{14}), dodecanoate(C_{12})의 순서로 나오던 것이 SDS의 농도가 10mM이상의 MECC mode에서는 이 물질들의 이동순서(migration order)가 dodecanoate (C_{12}), ricinoleate, tetradecanoate(C_{14}), oleate (C_{18db})의 순서로 바뀌고 있다.

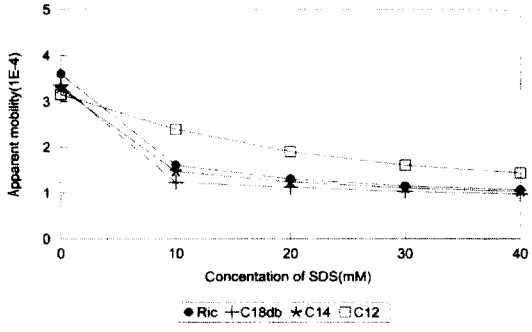

Fig 2. Variation of the apparent mobilities of long chain carboxylates in various SDS concentrations.

Fig. 3는 비교적 탄소수가 작은 카르복실레이트 음이온 계면활성제들의 변화양상을 나타내는데, SDS의 농도가 증가하면서 큰 탄소수를 갖는 음이온 계면활성제들의 경우에서처럼 큰 폭의 감소는 없고 decanoate(C_{10})에 있어서 약간의 감소를 나타내고 있다.

술포네이트 음이온 계면활성제들의 변화양상을 나타내는 *Fig.* 4의 경우에는 SDS의 농도가 증가하면서 탄소수가 10인 decane sulfonate ($C_{10\text{-}SO3}$-)만이 큰 폭의 감소를 나타내고 있는데, *Fig.* 3에서의 같은 탄소수를 갖는 decanoate(C_{10})에 비해서 더 큰 감소를 나타내고 있다. 또한 SDS의 농도가 0mM인 CZE에서 decane sulfonate ($C_{10\text{-}SO3}$-), octane sulfonate($C_{8\text{-}SO3}$-), hexane sulfonate ($C_{6\text{-}SO3}$-), pentane sulfonate($C_{5\text{-}SO3}$-)의 순서로 나오던 것이, 10mM SDS의 농도에서는 octane sulfonate($C_{8\text{-}SO3}$-), decane sulfonate($C_{10\text{-}SO3}$-), hexane sulfonate($C_{6\text{-}SO3}$-),

Table 1. Comparison of the apparent mobility of the interesting anionic surfactants in various SDS concetrations

	0mM SDS ($cm^2/V \cdot sec$)	10mM SDS ($cm^2/V \cdot sec$)	20mM SDS ($cm^2/V \cdot sec$)	30mM SDS ($cm^2/V \cdot sec$)	40mM SDS ($cm^2/V \cdot sec$)
Ricinoleate	3.604×10^{-4}	1.601×10^{-4}	1.304×10^{-4}	1.148×10^{-4}	1.066×10^{-4}
Oleate(C_{18db})	3.362×10^{-4}	1.220×10^{-4}	1.119×10^{-4}	1.026×10^{-4}	0.976×10^{-4}
Tetradecanoate(C_{14})	3.292×10^{-4}	1.467×10^{-4}	1.237×10^{-4}	1.102×10^{-4}	1.032×10^{-4}
Dodecanoate(C_{12})	3.156×10^{-4}	2.386×10^{-4}	1.896×10^{-4}	1.601×10^{-4}	1.437×10^{-4}
Decanoate(C_{10})	2.980×10^{-4}	2.885×10^{-4}	2.681×10^{-4}	2.478×10^{-4}	2.338×10^{-4}
Octanoate(C_8)	2.763×10^{-4}	2.780×10^{-4}	2.699×10^{-4}	2.610×10^{-4}	2.567×10^{-4}
Caproic acid(C_6)	2.489×10^{-4}	2.516×10^{-4}	2.455×10^{-4}	2.379×10^{-4}	2.338×10^{-4}
Butyric acid(C_4)	2.104×10^{-4}	2.133×10^{-4}	2.072×10^{-4}	2.000×10^{-4}	1.979×10^{-4}
Acetic acid(C_2)	1.248×10^{-4}	1.283×10^{-4}	1.225×10^{-4}	1.087×10^{-4}	1.066×10^{-4}
Decane sulfonate ($C_{10\text{-}SO3}$-)	2.936×10^{-4}	2.544×10^{-4}	2.152×10^{-4}	1.865×10^{-4}	1.687×10^{-4}
Octane sulfonate ($C_{8\text{-}SO3}$-)	2.718×10^{-4}	2.697×10^{-4}	2.571×10^{-4}	2.434×10^{-4}	2.292×10^{-4}
Hexane sulfonate ($C_{6\text{-}SO3}$-)	2.448×10^{-4}	2.469×10^{-4}	2.403×10^{-4}	2.323×10^{-4}	2.292×10^{-4}
Pentane sulfonate ($C_{5\text{-}SO3}$-)	2.281×10^{-4}	2.308×10^{-4}	2.245×10^{-4}	2.171×10^{-4}	2.147×10^{-4}

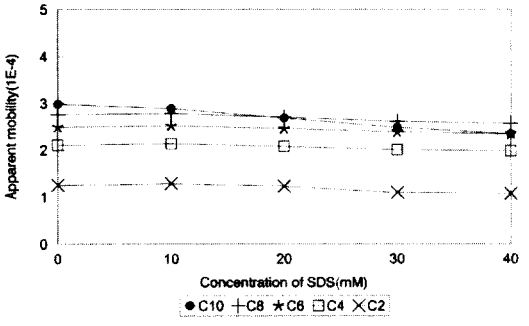

Fig 3. Apparent mobilities of short chain carboxylates in various SDS concentrations(mM).

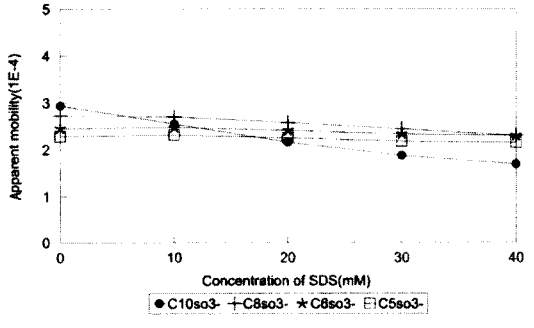

Fig 4. Apparent mobilities of sulfonates in various SDS concentrations(mM).

pentane sulfonate($C_{5\text{-}SO3}$-)로, 20mM SDS의 농도 이상에서는 octane sulfonate($C_{8\text{-}SO3}$-), hexane sulfonate($C_{6\text{-}SO3}$-), decane sulfonate($C_{10\text{-}SO3}$-), pentane sulfonate($C_{5\text{-}SO3}$-)순서로 바뀌고 있음을 알 수 있다.

이러한 겉보기 이동도(μ_{app})가 완충용액 전체의 흐름에 의해 나타나는 전기삼투 이동도(μ_{EOF})와 이온 각자가 가지는 전기영동 이동도(μ_{ele})의 벡터합인 $\overrightarrow{\mu_{app}} = \overrightarrow{\mu_{EOF}} + \overrightarrow{\mu_{ele}}$ 에 의해 나타나므로, 탄소수가 큰 카르복실레이트 음이온 계면활성제에서 나타난 겉보기 이동도의 큰 감소가 전기삼투 이동도나 전기영동 이동도에 의해, 혹은 이 두 가지 모두에 의한 영향이라고 예측해 볼 수 있다.

겉보기 이동도의 큰 변화의 원인을 규명하기 위하여 SDS의 농도 증가에 따른 전기삼투 이동도의 변화를 DMSO를 이용하여 계산한 결과를 *Table* 2 (그림은 나타내지 않음)에 나타내었다. 이때, 실험 parameter는 μ_{app}를 계산할 때와 동일하고, 이동시간은 DMSO의 이동시간을 사용하였다. *Table* 2에서 보는 바와 같이 전기삼투 이동도는 SDS의 농도가 증가하면서 미세하게 감소하는 양상을 보이나 감소의 폭은 그다지 크지 않음을 알 수 있는데, 이는 탄소수가 큰 카르복실레이트 음이온 계면활성제들의 겉보기 이동도에서 나타났던 큰 감소의 주요 원인이 전기삼투 이동도에 의한 것이

라기 보다는 전기 영동 이동도의 변화에 기인한 것임을 알 수 있는 근거이다. 한편, 이러한 SDS의 농도증가에 따른 전기 삼투 이동도의 감소는 SDS의 농도가 증가하면서 완충용액 내의 이온세기의 증가로 인해 제타포텐셜(zeta potential)의 감소를 가져오기 때문이라고 볼 수 있다.

이번에는 마지막으로 SDS의 농도증가에 따른 전기영동 이동도의 변화를 조사해 보았다. $\overrightarrow{\mu_{app}} = \overrightarrow{\mu_{EOF}} + \overrightarrow{\mu_{ele}}$로 주어지므로 전기영동 이동도는 $\overrightarrow{\mu_{ele}} = \overrightarrow{\mu_{app}} - \overrightarrow{\mu_{EOF}}$에 의해서 앞에서 계산한 각 물질들의 겉보기 이동도와 전기삼투 이동도의 차이에 의해서 계산하였으며, 그 결과를 *Table* 3에 나타내었고, 큰 탄소수를 갖는 카르복실레이트 음이온 계면활성제들의 전기영동 이동도의 변화 양상은 *Fig.* 5에 나타내었다. y축의 전기영동 이동도의 값이 음의 값을 갖는 것은 음이온들의 자체적으로 가지는 전기영동 이동도가 검출기와는 반대 방향인 양극쪽으로 움직이는 경향 때문이다. 즉, 음이온이 가지는 전기영동 이동도가 클수록 큰 음의 값을 가지게 되는 것이다. *Fig.* 5에 의하면 SDS의 농도가 0mM인 CZE 에서 10mM인 MECC 로 될 때, 각 물질들의 전기영동 이동도가 크게 증가하고 있음을 알 수 있는데 그 변화의 폭에 있어서 dodecanoate(C12)가 보다 큰 탄소수를 가지는 음이온 계면활성제들보다 작으며, *Table* 3에서 알 수 있듯이 같은 탄소수 18개를 갖는 ricinoleate와 oleate(C_{18db})의 경우는 큰 차이는 나지 않지만 oleate(C_{18db})의 변화의 폭이 ricinoleate보다 크다. 이러한 현상들은 *Fig.* 6에서 설명되어 질 수 있다. 이 그림은 완충용액에 임계 미셀 농도이상의 SDS가 첨가 되었을 때 모세관 내부에서 나타나는 물질들의 이동 양상을 도시한 것이다. SDS 미셀은 음전하의 표면 전하를 가지고 있기 때문에 자체적으로 양극으로 향하는 전기영동 이동도를 가지게 된다. 여기에 그림에서처럼 □으로 표시되는 소수성이 큰 물질들이 SDS 미셀 내부와 상호작용을 하게 되는데 소수성이 클수록 SDS 미셀 내부에 머무름 정도가 커지게 되며 이들 물질들이 자체적으로 가지는 양극으로 향하는 전기영동 이동도 또한 증가하게 된다. 따라서 *Fig.* 5에서 나타났던 음이온 계면활성제들의 전기영동 이동도의 큰 증가가 SDS 미셀과의 큰 상호작용에 기인한 것임을 알 수 있다. 즉, dodecanoate(C_{12})는 다른 음이온 계면활성제들에 비해 SDS 미셀과의 상호작용이 적어서 전기 영동 이동도의 변화가 보다 적었던 것이며, ricinoleate와 oleate(C_{18db})가 같은 탄소수를 갖지만 ricinoleate가 히드록실기(-OH)를 더 가지고 있으므로 1개의 이중결합만을 갖는 oleate(C_{18db})에 비해 소수성이 더 작아져 SDS 미셀과의 상호작용이 줄어들어서 전기 영동 이동도의 변화가 더 적었던 것이다. 이러한 일련의 결과들로부터 음이온들이 SDS 미셀과의 상호작용이 클수록 자체적으로 가지는 전기영동 이동도는 증가되며, 따라서 *Fig.* 2에서 보였던 이들 물질들의 겉보기 이동도에서 나타났던 큰 변화가 전기삼투 이동도의 변화 보다는 이들 음이온 계면활성제들이 자체적으로 가지는 전기영동 이동도의 변화에 기인한 것이라는 결론을 내릴 수 있다.

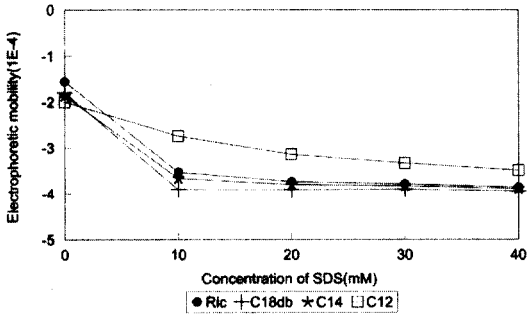

Fig 5. Variation of the electrophoretic mobilities of long chain carboxylates in various SDS conccentrations.

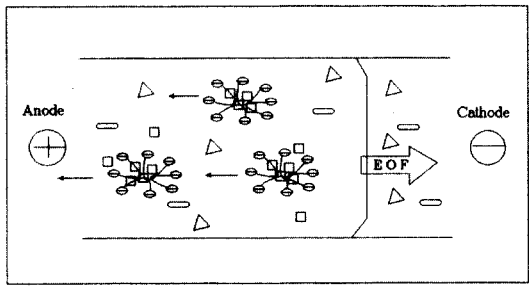

Fig 6. Schematic diagram of the interaction between analytes and micelle in MECC mode.

이러한 맥락에서 다른 음이온들의 변화 양상도 생각해 볼 수 있는데 보다 작은 탄소수를 갖는 카르복실레이트 음이온들의 경우(그림은 나타내지 않음, *Table* 3 참조), decanoate(C_{10})을 제외하고는 전기영동 이동도의 변화가 거의 나타나지 않고 있다. 이것은 decanoate(C_{10})을 제외한 물질들이 SDS 미셀과 직접적

Table 2. Comparison of the electroosmotic mobility of DMSO in various SDS concentrations

	0mM SDS ($cm^2/V \cdot sec$)	10mM SDS ($cm^2/V \cdot sec$)	20mM SDS ($cm^2/V \cdot sec$)	30mM SDS ($cm^2/V \cdot sec$)	40mM SDS ($cm^2/V \cdot sec$)
Migration time (min)	5.092	5.117	5.208	5.317	5.325
Electroosmotic mobility	5.156×10^{-4}	5.130×10^{-4}	5.040×10^{-4}	4.937×10^{-4}	4.930×10^{-4}

Table 3. Comparison of the electrophoretic mobility of the interesting anionic surfactants in various SDS concetrations

	0mM SDS ($cm^2/V \cdot sec$)	10mM SDS ($cm^2/V \cdot sec$)	20mM SDS ($cm^2/V \cdot sec$)	30mM SDS ($cm^2/V \cdot sec$)	40mM SDS ($cm^2/V \cdot sec$)
Ricinoleate	-1.551×10^{-4}	-3.529×10^{-4}	-3.736×10^{-4}	-3.789×10^{-4}	-3.864×10^{-4}
Oleate(C_{18db})	-1.794×10^{-4}	-3.910×10^{-4}	-3.920×10^{-4}	-3.911×10^{-4}	-3.954×10^{-4}
Tetradecanoate(C_{14})	-1.864×10^{-4}	-3.663×10^{-4}	-3.803×10^{-4}	-3.834×10^{-4}	-3.898×10^{-4}
Dodecanoate(C_{12})	-1.999×10^{-4}	-2.744×10^{-4}	-3.143×10^{-4}	-3.336×10^{-4}	-3.493×10^{-4}
Decanoate(C_{10})	-2.175×10^{-4}	-2.245×10^{-4}	-2.359×10^{-4}	-2.459×10^{-4}	-2.591×10^{-4}
Octanoate(C_8)	-2.392×10^{-4}	-2.350×10^{-4}	-2.341×10^{-4}	-2.327×10^{-4}	-2.362×10^{-4}
Caproic acid(C_6)	-2.667×10^{-4}	-2.614×10^{-4}	-2.585×10^{-4}	-2.558×10^{-4}	-2.591×10^{-4}
Butyric acid(C_4)	-3.051×10^{-4}	-2.997×10^{-4}	-2.967×10^{-4}	-2.937×10^{-4}	-2.951×10^{-4}
Acetic acid(C_2)	-3.907×10^{-4}	-3.847×10^{-4}	-3.815×10^{-4}	-3.850×10^{-4}	-3.864×10^{-4}
Decane sulfonate($C_{10\text{-}SO3}$-)	-2.220×10^{-4}	-2.586×10^{-4}	-2.888×10^{-4}	-3.072×10^{-4}	-3.242×10^{-4}
Octane sulfonate($C_{8\text{-}SO3}$-)	-2.438×10^{-4}	-2.433×10^{-4}	-2.468×10^{-4}	-2.503×10^{-4}	-2.638×10^{-4}
Hexane sulfonate($C_{6\text{-}SO3}$-)	-2.708×10^{-4}	-2.661×10^{-4}	-2.637×10^{-4}	-2.614×10^{-4}	-2.638×10^{-4}
Pentane sulfonate($C_{5\text{-}SO3}$-)	-2.875×10^{-4}	-2.822×10^{-4}	-2.795×10^{-4}	-2.766×10^{-4}	-2.782×10^{-4}

인 상호작용을 하지 않음을 알 수 있다. 그러나 decanoate(C_{10})의 경우에도 전기영동 이동도가 급격한 변화를 보이지 않고 비교적 완만한 증가를 보이고 있는데 이것은 decanoate(C_{10})가 보다 긴 사슬의 카르복실레이트 음이온 계면활성제들에 비해 SDS 미셀과의 상호작용이 작아서 SDS의 농도가 증가함에 따라 서서히 상호작용이 증가한 것이라고 볼 수 있다. 결과적으로 *Fig.* 1에서 보는 바와 같이 ricinoleate, oleate(C_{18db}), tetradecanoate(C_{14}), dodecanoate(C_{12})들이 SDS의 농도가 10mM로 증가하면서 현저한 이동시간의 지연이 나타난 반면에 decanoate(C_{10})의 경우에는 그 영향이 거의 나타나지 않고 있다.

술포네이트 음이온 계면활성제들의 경우(*Table* 3 참조), decane sulfonate($C_{10\text{-}SO3}$-)만이 전기영동 이동도의 증가를 나타내고 있다. 변화의 폭이 같은 탄소수를 갖는 decanoate(C_{10})보다 더 큰 증가를 보이고 있는데, 이것은 술포네이트 음이온들이 SDS 미셀과 보다 큰 상호작용을 하는 것에 기인한다고 할 수 있다. 따라서 *Fig.* 1의 (A)에서 보여지는 SDS가 첨가되지 않은 CZE의 경우, 카르복실레이트와 술포네이트 음이온 모두 C_{10}, C_8의 이동순서를 보이나 SDS의 농도가 10mM인 (B)의 MECC의 경우, 탄소수가 10인 decane sulfonate ($C_{10\text{-}SO3}$-)는 SDS 미셀과의 상호작용에 의해 이동시간이 지연되면서 이동순서가 octane sulfonate($C_{8\text{-}SO3}$-), decane sulfonate($C_{10\text{-}SO3}$-)로 역전되었던 것이라고 볼 수 있다.

4. 결 론

계면활성제는 분자량이 크고 휘발성이 작아서 기존의 분석법으로는 분석하는데 많은 어려움이 있다. 본 연구에서는 절삭폐수의 여과수 등에 많이 포함된 음이온 계면활성제의 성분 분석을 위한 기초자료로 SDS의 농도 증가에 따른 음이온 계면활성제들의 거동의 변화에 대하여 알아보고 정량 및 정성분석 조건을 찾기

위한 실험을 수행하였다. 그 결과, 완충용액에 첨가된 SDS 미셀(micelle)과 탄소수가 큰 카르복실레이트 혹은 술포네이계 음이온 계면활성제들의 강한 상호작용으로 인해 음이온 계면활성제들의 겉보기 이동도를 크게 변화시키는 등 SDS는 고전압하에서의 음이온계 계면활성제의 거동에 많은 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

이러한 겉보기 이동도의 큰 변화는 주로 탄소수가 10이상인 카르복실레이트나 술포네이트에서 볼 수 있었는데, 이는 탄소수에 비례하여 계면활성제의 소수성이 증가하게 되고 따라서 SDS 미셀과의 상호작용이 증가하는 결과임을 알 수 있었다. 이러한 겉보기 이동도의 변화의 원인으로는 전기삼투 이동도의 변화나 전기영동 이동도의 변화 혹은 이 두 가지 모두의 영향에 기인하는 것으로 알려져 있는데, DMSO를 이용하여 계산한 전기삼투 이동도의 SDS의 농도에 따른 변화가 거의 없으며 전기영동 이동도의 변화양상이 겉보기 이동도의 변화양상과 거의 비슷한 것으로 미루어, SDS의 농도의 증가에 따른 전기영동 이동도의 변화가 고전압 하에서의 음이온 계면활성제의 거동이 많은 영향을 주는 주요 원인임을 알 수 있었다. 이러한 결과는 이온 성분에 대한 선택성을 변화시키며 분리효율을 증가시킬 수 있어, 결과적으로 다양한 산업분야에 널리 사용되는 계면활성제의 분리분석에 많은 도움을 줄 수 있을 것이다.

5. 감사의 글

본 연구는 1997 ~ 1999년 학술진흥재단의 학제간 연구비의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

6. 참고문헌

1. Terabe, S.; Otsuka, K.; Ichikawa, K.; Tsushiya, A.; Ando, T. *Anal. Chem.*, 56, 111-134(1984).
2. Terabe, S.; Otsuka, K.; Ando, T. *Anal. Chem.*, 57, 834-841(1985).
3. D. N. Heiger, "High Performance Capillary Electrophoresis - An Introduction", Hewlett Packard Company, France, 1992.
4. R. Weinberger, "Practical Capillary Electrophoresis", Academic Press, Inc., Boston, U. S. A., 1993.
5. P. Camilleri, "Capillary Electrophoresis; Theory and Practice", CRC Press, Inc. 1993.
6. Sally A. Swedberg, *J. Chromatogr.*, 503, 449-452 (1990).
7. David M. Northrop, Daniel E. Martire, William A. Mac Crehan, *Anal. Chem.*, 63, 1038-1042(1991).
8. R. Weinberger, I. S. Lurie, *Anal. Chem.*, 63, 823-827 (1991).
9. Takashi Kaneta, Shunitz Tanaka, Mitsuhiko Taga, Histoshi Yoshida, *Anal. Chem.*, 63, 798-801(1992).
10. "콜로이드와 界面活性劑", 대광서림, 국 윤환, 이 정민, 조 순채, 여 수동 공저.
11. Eric S. Ahuja, Edward L. Little, Kurt R. Nielsen, Joe P. Foley, *Anal. Chem.*, 67, 26-33(1995).
12. Andrew G. Ewing, Ross A. Wallingford, Teresa M. Olefirowicz, *Anal. Chem.*, 61, 292A-303A(1989).
13. Terabe, S; Yashima, T.; Tanaka, N.; Arakl, M.; *Anal. Chem.*, 60, 1673-1677(1988).
14. Walbroehl, Y.; Jorgenson, J. W., *Anal. Chem.*, 58, 479(1986).
15. Wallingford, R. A.; Ewing, A. G., *Anal. Chem.*, 60, 258-263(1988).
16. Wallingford, R. A.; Ewing, A. G., *J. Chromatogr.*, 441, 299-309(1988).
17. Fujiwara, S.; Iwase, S.; Honda, S., *J. Chromatogr.*, 441, 133-140(1988).
18. Nishi, H.; Tsumagari., N.; Terabe, S., *Anal. Chem.*, 61, 2434-2439(1989).
19. "界面活性劑의 기술 현황과 응용", 산업 기술 정보원, 1993, 황 선일 著.
20. "계면활성제(2)-공업적응용-", 수서원, 1994, 남 기대 편저.