

## 다변량 분석법에 의한 Anionic Surfactant와 Nonionic Surfactant의 동시 정량

이상학\* · 권순남 · 손범목  
경북대학교 자연과학대학 화학과  
(2002년 8. 6 접수)

### Simultaneous Determination of Anionic and Nonionic Surfactants Using Multivariate Calibration Method

Sang Hak Lee\*, Soon Nam Kwon, and Bum Mok Son  
Department of Chemistry, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea  
(Received August 6, 2002)

**요 약.** 흡수 분광법에 의해 얻은 스펙트럼을 주성분분석(principal analysis, PCA)으로 자료를 요약하여 주성분 회귀분석(principal component regression, PCR)과 부분 최소자승법(partial least squares, PLS)으로 음이온과 비이온 계면활성제(anionic and nonionic surfactant)를 동시에 정량하는 방법에 대하여 연구하였다. 두 가지 계면활성제가 서로 다른 농도로 혼합되어 있는 26개의 시료용액을 400-700 nm 범위에서 스펙트럼들을 얻었고, 이를 이용하여 PCR과 PLS회귀모델을 얻었다. 두 가지 계면활성제가 서로 다른 농도로 포함된 5개의 외부검정용 시료들의 스펙트럼들을 이용해서 회귀모델의 적합성을 검정하기 위하여 외부검정용 시료의 농도를 계산하였다. 계산된 농도를 이용하여 relative standard error of prediction(RSEP<sub>p</sub>)를 구하여 회귀모델의 적합성을 검정하였다.

**주제어:** 다변량 분석법, Anionic Surfactant, Nonionic Surfactant

**ABSTRACT.** A spectrophotometric method for the simultaneous determination of anionic and nonionic surfactant based on the application of multivariate calibration method such as principal component regression(PCR) and partial least squares(PLS) has been studied. The calibration models in PCR and PLS were obtained from the spectral data in the range of 400-700 nm for each standard of a calibration set of 26 standards, each containing different amounts of two surfactants. The relative standard error of prediction(RSEP<sub>p</sub>) was obtained to assess the model goodness in quantifying each analyte in a 5 validation samples which containing different amounts of two surfactants.

**Key words:** Multivariate Calibration, Chemiluminescence, Anionic Surfactant, Nonionic Surfactant

## 서 론

계면활성제는 거품을 발생시켜 수면에 피막을 형성하여 햇빛, 산소공급을 차단시켜 수질 자체의 자정능력을 감소시키며 수중생물에 대해서도 여러 가지 독성을 나타낸다.<sup>1</sup> 계면활성제는 세균생태계에 대해서도 생물적해작용, 운동성 저해작용, 생분해 선택성에 의한 세균생태계 교란작용을 나타낸다. 따라서 인체에 대한 세

균의 감염경로에 영향을 주어서 전염병, 식중독의 간접적인 원인이 된다.<sup>2</sup>

이러한 계면활성제들을 정량하려는 다양한 분석적 접근들을 예로 들면 high performance liquid chromatography(LC),<sup>3,4</sup> liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry(LC-ESI-MS),<sup>5,7</sup> ion chromatography,<sup>8</sup> matrix assisted laser desorption ionization massspectrometry(MALDI-MS),<sup>9</sup> 흡수분광법<sup>10</sup> 및 화학발광법<sup>11</sup> 등을 들

수 있다. 위의 세 가지 정량법들은 대부분 계면활성제를 분리한 후에 검출하여 정량하는 방법들이고, 흡수분광법과 화학발광법은 각각의 계면활성제를 추출한 후에 흡광도와 화학발광의 세기를 측정하는 방법들이다. 이들 중에서 흡수분광법은 응용범위가 넓고, 간편하게 데이터를 획득할 수 있는 장점이 있지만 스펙트럼의 중첩으로 인하여 특정한 계면활성제를 정확하게 측정하기 어렵다. 따라서 흡수 분광법을 이용할 경우에는 음이온 계면활성제와 비이온 계면활성제로 구분하여 정량하고 있다. 스펙트럼 중첩의 문제점을 극복하기 위한 방법으로 최근에는 컴퓨터를 이용한 통계적 다변량 분석법이 빠른 속도로 발전하고 있다.<sup>12,13</sup> 다변량 분석법은 다양한 파장에서 얻은 스펙트럼을 이용하여, 분석대상 물질의 농도를 계산하거나 측정된 스펙트럼을 효율적으로 해석하려 할 때 이용되는 방법이다.<sup>14,15</sup> 다변량 분석법은 흡수분광법(absorption spectrophotometry),<sup>16</sup> 적외선 분광광도법(infrared spectroscopy),<sup>17</sup> 전자스핀 공명 분광법(electron spin resonance spectrometry),<sup>18</sup> 핵자기공명 분광법(nuclear magnetic resonance spectroscopy),<sup>19</sup> 질량분석법(mass spectrometry)<sup>20</sup> 및 형광분광법(spectrofluorometry)<sup>21</sup> 등에 응용하고 있다.

현재 우리나라 환경청에서 나온 공성시험법에는 음이온 계면활성제에 대해서 흡광광도법이 있으나 중성이온에 대한 시험방법이 없다.<sup>22</sup> 본 연구에서는 음이온 계면활성제와 비이온 계면활성제를 동시에 정량하기 위하여 SDS와 Triton X-100을 유기용매로 추출하여 흡수분광법으로 스펙트럼들을 얻은 후에 주성분 회귀분석(principal component regression, PCR)<sup>23-25</sup>을 이용하여 스펙트럼 데이터를 처리하여 검정곡선을 얻는 방법에 대하여 연구하였다. 혼합용액의 흡수스펙트럼은 400 nm - 700 nm 범위에서 얻었다. 얻은 회귀모델의 적합성을 검증하기 위하여 두 가지 계면활성제 혼합용액이 서로 다른 농도로 포함된 5개의 검정용 시료들의 스펙트럼들을 이용하여 농도를 계산하였고, 계산된 농도를 이용하여 relative standard error of prediction(RSEP<sub>0</sub>)와 overall relative standard error of prediction (RSEP<sub>m</sub>)를 계산하여 회귀모델의 적합성을 검증하였다.

## 실 험

**시약.** SDS(first grade, Yakuri Pure Chemical Co., Ltd., Osaka, Japan)와 Triton-X 100(Sigma, St. Louis,

MO, USA) 저장용액은 각각 1.0 g을 위하여 1000 mL의 탈이온수에 녹여서 1.0 mg/mL이 되도록 제조하였다. 1.0 N 황산(Duksan Pure Chemical Co., Ltd., Korea)과 1.0 N 수산화나트륨(first grade, Duksan Pure Chemical Co., Ltd., Korea)은 각각을 적당량 취하여 탈이온수로 묽혀서 제조하였다. Methylene blue(C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S·2H<sub>2</sub>O, first grade, Showa Chemical, Tokyo, Japan) 용액은 0.1 g을 탈이온수 100 mL에 녹여서 제조하였고, 이 용액 30 mL을 취하여 1000 mL의 용량플라스크에 옮긴 후, 6.0 N의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 41 mL과 50 g의 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>(Merck, Darmstadt, Germany)를 첨가하여 표시까지 탈이온수를 채웠다. 이 용액을 탈이온수로 10배 묽혀서 실험에 사용하였다. Cobalt thiocyanate 용액은 30 g의 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(first grade, Kanto Chemical, Tokyo, Japan)와 200 g의 NH<sub>4</sub>SCN(Fluka, Buchs, Switzerland)를 증류수에 녹여서 제조하였다. 증류수는 Millipore사(Bedford, MA, USA)의 Milli-Q water system을 이용해 얻은 18.2 MΩ 이상의 저항을 가진 탈이온수를 사용하였으며, 클로로포름(Duksan Pure Chemical Co., Ltd., Korea)은 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 모든 용액은 실험 직전에 제조하여 사용하였다.

**기기.** 본 실험에서 사용한 흡광분광계는 Shimadzu사(Nakagoye-ku, Tyoto, Japan)에서 제작된 Model UV-1601 검빛살형 spectrophotometer를 사용하였다. 자외선 영역의 광원으로는 50 W deuterium lamp, 가시광선 영역의 광원으로는 50 W halogen lamp를 사용하였다. 슬릿 너비는 2.0 nm, sampling interval은 1 nm, 주사속도는 250 nm/min으로 하였다. UV-1601PC를 사용하여 기기를 작동하였으며 측정된 스펙트럼을 저장하였다.

**실험방법.** SDS, Triton X-100 표준용액 26개와 외부검정용 시료 5개를 각각의 1.0 mg/mL 저장용액을 적당량의 취하여 100 mL로 묽혀서 제조하였다. 제조한 혼합시료를 250 mL의 분별 갈데기에 100 mL 취하여 1.0 N 수산화나트륨 용액을 몇 방울 첨가하여 알칼리 상태로 만든 후 메틸렌블루용액 25 mL, 클로로포름 10 mL cobalt thiocyanate 용액 5 mL, 첨가하여 30초간 세차케 혼든 후 2분간 정치하였다. 층이 분리되면 클로로포름 층을 50 mL 용량플라스크에 옮겨 닫고, 클로로포름으로 표시까지 채웠다. 용액을 1 cm×1 cm 석영 셀에 담아서 흡수스펙트럼을 얻었다. 이러한 방법으로 얻은 흡수스펙트럼을 GRAMS32(Galactic Industries Co., NH, USA)에서 읽어들이어 처리하였다.

**스펙트럼 데이터의 처리.** 스펙트럼 행렬과 분석대상 물질의 농도 행렬과의 주성분회귀분석(principal component regression, PCR)을 실행하기 위하여 스펙트럼 행렬을 이용하여 주성분분석(1)을 행하였고, 계산된 주성분 점수(principal component score)들과 농도행렬 사이의 회귀방정식을 구하는 과정(2)을 실행하였다.

$$X = TP' - E_X \quad (1)$$

$$Y = TB - E_Y \quad (2)$$

$X$ 는 스펙트럼 행렬,  $T$ 는 주성분 점수 행렬,  $P'$  주성분 행렬,  $E_X$ 는 스펙트럼잔차(residual spectra) 행렬이다.  $Y$ 는 농도행렬,  $B$ 는 회귀계수 행렬(regression coefficient)이며  $E_Y(n \times m)$ 는 농도잔차 행렬이다.

스펙트럼 행렬과 분석대상 물질의 농도행렬과의 부분 최소자승(partial least squares regression, PLS) 회귀모델을 구하기 위하여 스펙트럼 행렬과 농도 행렬을 동시에 주성분분석((3), (4))하였고, 구한 두 주성분 점수들 사이의 내부관계(inner relation,  $B$ )를 구하여 회귀모델을 구하는 과정(5)을 실행하였다.

$$X = TP' - E_X \quad (3)$$

$$Y = UQ' + E_Y \quad (4)$$

$$Y = TBQ' + E \quad (5)$$

$X$ 는 스펙트럼 행렬,  $T$ 는 스펙트럼 행렬의 주성분 점수 행렬,  $P'$  주성분 행렬,  $E_X$ 는 스펙트럼잔차 행렬,  $Y$ 는 농도 행렬,  $U$ 는 농도 행렬의 주성분 점수 행렬,  $Q'$ 는 농도 행렬의 주성분 점수 행렬,  $E_Y$ 는 농도잔차 행렬이고,  $E$ 는 회귀모델의 잔차이다.

최적 회귀모델을 구하기 위하여 교차검정(cross validation) 과정을 수행하여 회귀모델을 구하는 데에 이용할 최적 주성분의 수를 결정하였다. 예측된 농도와 실제 농도를 이용하여 주성분 수에 따른 prediction residual error sum of squares(PRESS, (6))를 구하였다.

$$PRESS = \sum_{i=1}^n (c_{act} - c_{pred})^2 \quad (6)$$

$n$ 은 새로이 구성된 시료의 수,  $n$ 은 분석대상 물질의 수,  $C_{pred}$ 는 회귀모델을 이용하여 구한 분석대상 물질의 농도이며  $C_{act}$ 는 실제 농도이다. 구한 PRESS는  $F$ -검정을 통하여 PRESS의 변화가 없다고 할 수 있는 주성분의 수를 회귀모델을 구하기 위한 최적의 주성분 수로 하였다.

이상점(outlier)을 검출하기 위하여 스펙트럼잔차를 이용하여 Mahalanobis 거리(7)를 계산하여 군집분석을 행하거나,  $F$ -ratio(8)를 바로 이용하거나  $F$ -ratio를 이용하여  $F$ -검정을 실행하여 이상점을 검출하였다.

$$d = (R - \bar{R})' \sum^{-1} (R - \bar{R})' \quad (7)$$

$$F\text{-ratio} = \frac{(n-1)r_i}{\sum_{i \neq j} r_j} \quad (8)$$

$d$ 는 Mahalanobis 거리,  $R$ 은 잔차행렬,  $\bar{R}$ 는 평균잔차 행렬,  $\sum^{-1}$ 는 분산-공분산 행렬이다.  $n$ 은 시료의 수,  $r_i$ 와  $r_j$ 는 각 시료의 농도잔차 이다. Mahalanobis 거리를 이용할 때는 Mahalanobis 거리의 평균을 중심으로 표준편차의 3배에 해당하는 거리보다 큰 거리에 있는 시료를 이상점으로 하였고,  $F$ -ratio를 바로 이용하는 경우는  $F$ -ratio가 1보다 큰 값을 이상점으로 하였고,  $F$ -ratio를 이용하여  $F$ -검정을 행할 때는 유의수준  $\alpha$ 를 0.01로 하여 이상점을 검출하였다.

회귀모델의 적합성을 검정하기 위하여 외부검정(external validation) 시료 중의 분석대상 물질에 대한 relative standard error of prediction(RSEP<sub>n</sub>)를 구하였고, RSEP<sub>n</sub>을 구하는 식을 다음에 나타내었다.

$$RSEP_n = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^k (C_{found} - C_{add})^2}{\sum_{i=1}^k C_{add}^2}} \quad (9)$$

$k$ 는 외부검정 시료의 수,  $n$ 은 분석대상 물질의 수,  $C_{found}$ 는 회귀모델을 이용하여 구한 외부검정세트의 농도이며  $C_{add}$ 는 외부검정 시료의 실제농도이다.

### 결과 및 고찰

**흡수스펙트럼.** SDS와 Triton X-100의 흡수 스펙트럼을 측정하기 위하여 각각 농도가 다른 SDS와 Triton X-100 혼합용액을 최적 파장 650 nm에 고정시키고 얻은 흡수 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에서 볼 수 있듯이 625 nm에서는 Triton X-100의 흡수 봉우리가 652 nm에서는 SDS의 흡수 봉우리가 나타났다. 또한 두 계면활성제의 흡수스펙트럼들의 중첩이 일어나기 때문에 기존의 정량방법으로는 두 계면활성제의 동시정량이 어렵다는 것을 알았다.

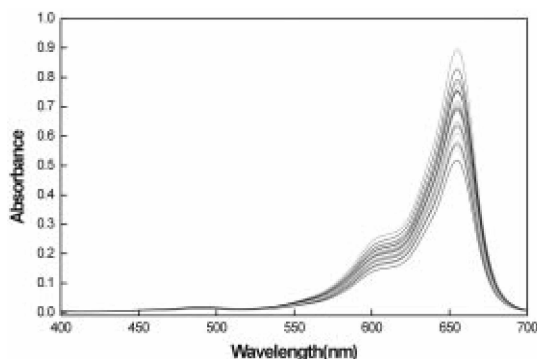


Fig. 1. Absorption spectra of thirty mixtures of extracted Triton X-100 and SDS from aqueous media to chloroform.

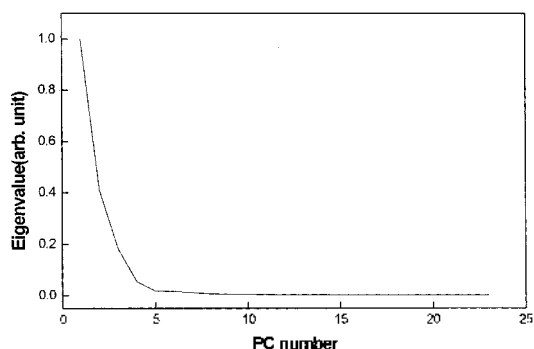


Fig. 2. Plots of eigenvalue versus the PC number.

**PCR 모델.** 회귀모델에 사용할 주성분점수들을 구하기 위하여 주성분 분석을 하였고, 주성분에 따른 고유값(eigenvalue)을 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 볼 수 있듯이 첫 번째 주성분(PC1)이 가장 큰 고유값을 가지고, 다음으로 두 번째 주성분(PC2)이 큰 고유값을 가진다. 주성분의 번호가 증가할수록 고유값이 점점 줄어드는 것을 알 수 있다. 이는 고유값이 작은 주성분들은 주성분 분석에 사용한 자료들을 설명함에 있어서 기여도가 작다는 것을 의미한다. 이러한 고유값들을 이용하여  $F$ -검정( $\alpha=0.01$ )을 수행하였을 때 PRESS의 변화가 없다고 할 수 있는 주성분의 수는 7이었다.

최적의 PCR 회귀모델을 구하기 위하여 교차검정 과정을 수행하여 PRESS를 구했고, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 하나의 주성분을 이용했을 때의 PRESS가 2개의 주성분을 이용했을 때의 PRESS보다 작았고, 3개의 주성분을 이용했을 때의 PRESS는 크게 감소하였다. 4개의 주성분을 이용했을 때의 PRESS는 다시 증가하였다가 주성분의 수가 증가

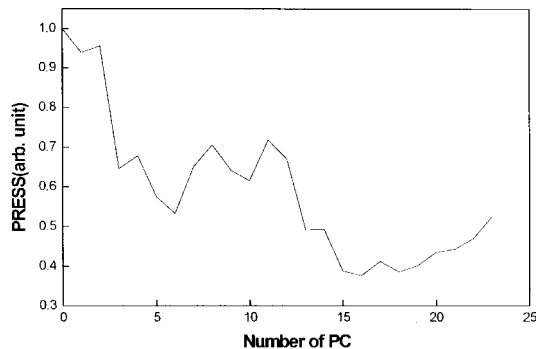


Fig. 3. Plots of PRESS versus the numbers of PC from cross validation analysis of the 26 sample set for PCR model.

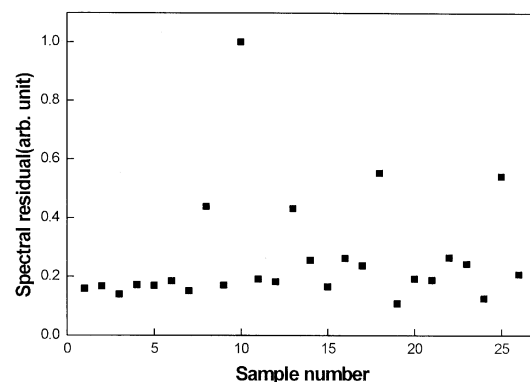


Fig. 4. Plots of spectral residual versus sample number.

할수록 증가와 감소를 반복하였다. 그러나 12개 이상의 주성분을 이용했을 때에 구한 PRESS는 점점 감소하였다가 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 PRESS들을 이용하여  $F$ -검정( $\alpha=0.01$ )을 수행하였을 때 PRESS의 변화가 없다고 할 수 있는 주성분의 수는 13이었다.

회귀모델에서의 이상점(outlier)을 검출하기 위하여 스펙트럼잔차를 구하였고, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 구한 스펙트럼잔차를 이용하여 Mahalanobis 거리를 계산하여 군집분석과  $F$ -ratio를 계산하였고, 계산된  $F$ -ratio를 이용하여  $F$ -검정을 수행하였다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 10번 시료가 가장 큰 스펙트럼잔차를 나타내었다. Fig. 4에 나타난 스펙트럼잔차를 이용하여 Mahalanobis 거리를 계산하여 군집분석을 행하였을 때 이상점으로 검출된 시료는 10번 시료였고,  $F$ -ratio가 1.0 이상의 값을 가지는 것을 이상점으로 했을 때 검출된 이상점은 10번, 18번 시료였고, 계산된  $F$ -ratio를 이용하여  $F$ -검정을 행하였을 때의 이상점은 검출되지 않았다. 따라서, 이상점 검출방법 중에서 가장 민감한

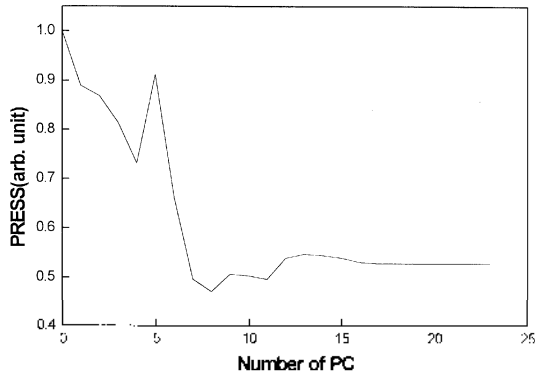


Fig. 5. Plots of the calculated PRESS using the PLS1 model of Triton X-100 versus the numbers of PC from cross-validation analysis of the 26 samples.

것은 *F*-ratio를 이용한 방법임을 알았다.

**PLS1 모델.** Triton X-100의 정량을 위한 최적의 PLS1 회귀모델을 구하기 위하여 교차검정(cross validation) 과정을 수행하여 PRESS를 구했고, Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5에서 볼 수 있듯이 주성분의 수가 증가할수록 PRESS가 급격히 감소하다가 주성분의 수가 6일 때 다시 증가하였다가 감소하였다. PRESS가 가장 작은 주성분의 수는 9 이었다. Fig. 5에 나타낸 PRESS들을 이용하여 *F*-검정( $\alpha=0.01$ )을 수행하였을 때 PRESS의 변화가 없더라고 할 수 있는 주성분의 수는 7이었다.

SDS의 정량을 위한 최적의 PLS1 회귀모델을 구하기 위하여 교차검정과정을 수행하여 PRESS를 구했고, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 주성분의 수가 4일 때까지 급격하게 감소하다가 6에서부터 9까지 증가와 감소를 거듭하면서 점차적으로 감

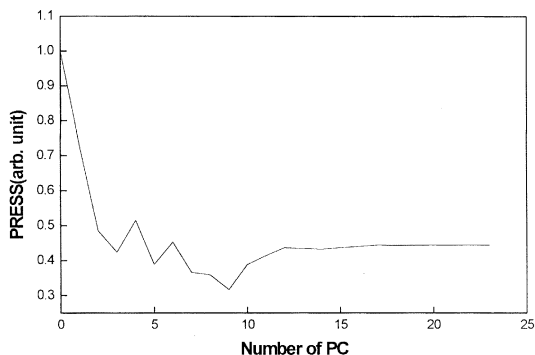


Fig. 6. Plots of the calculated PRESS using the PLS1 model of SDS versus the numbers of PC from cross-validation analysis of the 26 samples.

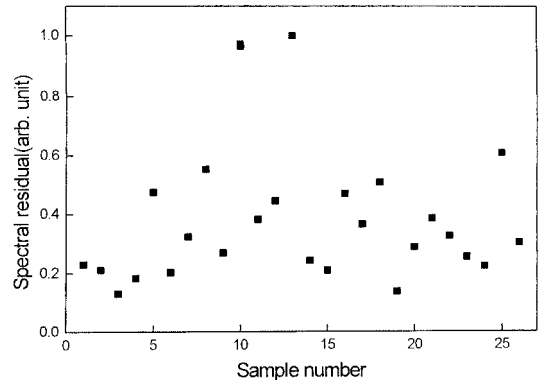


Fig. 7. Plots of the calculated spectral residual using the PLS1 model of Triton X-100 versus sample number.

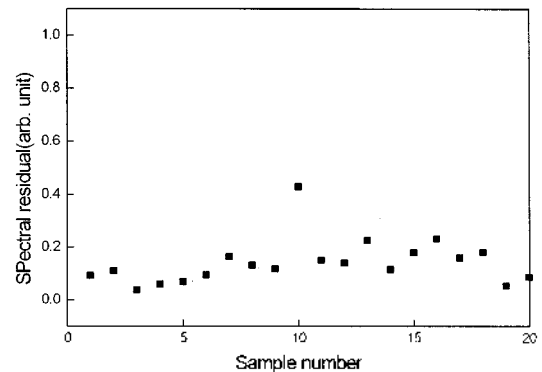


Fig. 8. Plots of the calculated spectral residual using the PLS1 model of SDS versus sample number.

소하고, 10에서 증가하다가 12에서부터 일정한 값을 나타내었다. Fig. 6에 나타낸 PRESS들을 이용하여 *F*-검정을 수행하였을 때 PRESS의 변화가 없더라고 할 수 있는 주성분의 수는 5이었다.

Triton X-100과 SDS에 대한 PLS1 회귀모델에서의 이상점을 검출하기 위하여 스펙트럼잔차를 구했고, 그 결과를 Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 10번과 13번 시료가 가장 큰 스펙트럼잔차를 나타내었다. Fig. 7에 나타낸 스펙트럼잔차를 이용하여 Mahalanobis기리를 계산하여 군집분석을 행하였을 때 이상점으로 검출된 시료는 10번 시료이었고, *F*-ratio가 1.0 이상의 값을 가지는 것을 이상점으로 했을 때 검출된 이상점은 10번 13번 시료이었고, 계산된 *F*-ratio를 이용하여 *F*-검정을 행하였을 때의 검출된 이상점은 없었다. Fig. 8에서는 10번 시료가 가장 큰 스펙트럼잔차를 나타내었다. Fig. 8에 나타낸 스펙트럼잔차를 이용

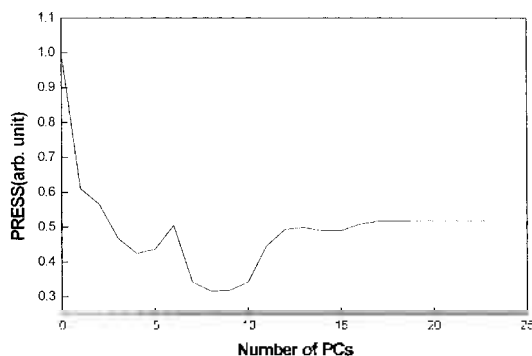


Fig. 9. Plots of the calculated PRESS using PLS2 model versus the numbers of PC from cross-validation analysis of the 26 sample set for PLS2.

하여 Mahalanobis 거리를 계산하여 군집분석을 행하였을 때 이상점으로 검출된 시료는 10번 시료였으며  $F$ -ratio가 1.0 이상의 값을 가지는 것을 이상점으로 했을 때 검출된 이상점도 10번 시료였고, 계산된  $F$ -ratio를 이용하여  $F$ -검정을 행하였을 때의 검출된 이상점은 없었다.

**PLS2 모델.** PLS2 과정의 최적의 회귀모델을 구하기 위하여 교차검정을 수행하여 PRESS를 구했고, Fig. 9에 나타내었다.

Fig. 9에서 볼 수 있듯이 주성분의 수가 증가할수록 PRESS가 급격히 감소하다가 주성분의 수가 6일 때부터 다시 증가하고, 8일 때부터 감소하여 9일 때 최소이고, 10부터는 증가하여 12에서부터 일정한 값을 가진다. Fig. 9에 나타난 PRESS들을 이용하여  $F$ -검정을 행하였을 때 PRESS의 변화가 없더라고 할 수 있는 주성분의 수는 7이었다.

PLS2 회귀모델에서의 이상점을 검출하기 위하여 스펙트럼잔차를 구했고, 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10에서 볼 수 있듯이 25번 시료가 가장 큰 스펙트럼잔차를 나타내었다. Fig. 10에 나타난 결과를 이용하여 Mahalanobis 거리를 이용하여 군집분석을 행하였을 때 이상점으로 검출된 시료는 25번 시료였으며,  $F$ -ratio가 1.0 이상의 값을 가지는 것을 이상점으로 했을 때 검출된 이상점은 25번 시료였고, 계산된  $F$ -value를 이용하여  $F$ -검정을 행하였을 때의 검출된 이상점은 없었다.

**외부검정.** 회귀모델의 검정을 위하여 이상점으로 검출된 시료들의 스펙트럼을 제외하고, 새로운 회귀모델을 구했다. 검정세트의 실제농도와 새로 구한 회귀모델을 이용하여 분석대상 물질의 농도를 계산하였고, 정량 결과의 정확도를 나타내는  $RSEP$ 을 계산하였으며 그 결

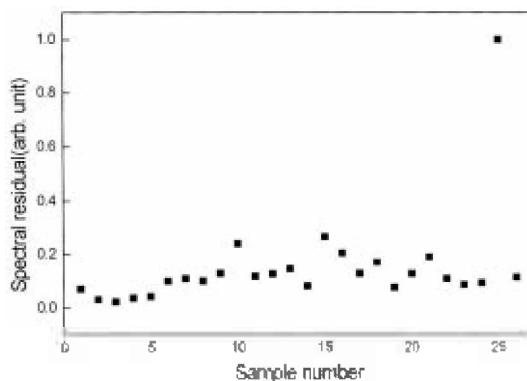


Fig. 10. Plots of spectral residual versus sample number to PLS2 model.

Table 1. Analytical results for Triton X-100 by applying PCR, PLS1 and PLS2 to absorption spectral data<sup>a</sup>

Actual <sup>b</sup>	Predicted <sup>c</sup>		
	PCR	PLS1	PLS2
1.00	0.81	0.91	0.95
5.00	4.55	4.67	4.88
10.0	9.65	9.72	10.2
15.0	14.1	14.5	15.1
20.0	18.2	19.0	19.8

<sup>a</sup> $RSEP$ : PCR, 7.7%; PLS1, 4.4%; PLS2, 1.2%. <sup>b,c</sup>The unit is  $\mu\text{g mL}$ .

Table 2. Analytical results for SDS obtained by applying PCR, PLS1 and PLS2 to absorption spectral data<sup>a</sup>

Actual <sup>b</sup>	Predicted <sup>c</sup>		
	PCR	PLS1	PLS2
1.00	0.82	0.91	0.97
5.00	4.65	4.83	4.89
10.0	9.71	9.79	10.3
15.0	14.4	14.6	15.2
20.0	19.1	20.9	20.4

<sup>a</sup> $RSEP$ : PCR, 4.3%; PLS1, 3.7%; PLS2, 2.0%. <sup>b,c</sup>The unit is  $\mu\text{g mL}$ .

과를 Table 1과 Table 2에 나타내었다.

외부검정세트는 측정된 31개의 스펙트럼들 중에서 무작위로 5개를 추출하여 구성하였다. Table 1에는 Triton X-100의 정량결과를 나타내었다. Table 1에서 볼 수 있듯이 PCR에 의하여 구한 분석대상 물질의  $RSEP$ 의 7.7%로 가장 큰 값을 가지고, PLS2에 의하여 구한 분석대상 물질의  $RSEP$ 의 1.2%로 오차가 가장 작음을 알 수 있다. Table 2에는 SDS의 정량결과를 나타내었다. PCR

에 의하여 구한 분석대상 물질의  $RSEP_a$ 가 4.3%로 가장 큰 값을 가지고 PI.S2에 의하여 구한 분석대상 물질의  $RSEP_a$ 가 2.0%로 오차가 가장 적음을 알 수 있다. Triton X-100와 같은 결과이지만 SDS의 오차가 더 작음을 알 수 있다. PCR에 의하여 구한 분석대상 물질의  $RSEP_a$ 가 4.3%로 가장 큰 값을 가지고 PI.S2에 의하여 구한 분석대상 물질의  $RSEP_a$ 가 2.0%로 오차가 가장 적음을 알 수 있다.

**결 론**

Triton X-100과 SDS의 흡수스펙트럼이 서로 겹치지만 다변량 분석법인 PCR, PI.S1및 PI.S2를 이용하여 Triton X-100과 SDS를 정량 할 수 있다. 스펙트럼간차를 이용하여 각각의 방법에서 Mahalanobis 기리에 의한 군집분석법,  $F$ -ratio 및  $F$ -검정으로 이상점을 검출하였을 때  $F$ -ratio를 이용하는 방법이 가장 민감한 방법이었다. 각 검정방법으로 검정시료의 농도를 예측하고,  $RSEP_a$ 와  $RSEP_m$ 를 구했을 때 PI.S2에 의하여 예측한 Triton X-100과 SDS의 농도가 가장 작은  $RSEP_a$ 을 나타내었다.

**인 용 문 헌**

1. Green, D. W.; Willhite, G. P. *Enhanced Oil Recovery: Textbook Series*; Society of Petroleum Engineers: Dallas, U.S.A., 1998; Vol. 6.
2. Schramm, L. L. *Surfactants Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2000.
3. Austad, T.; Fjelde, I. *Anal. Lett.* **1992**, *25*, 957.
4. Fjelde, I.; Austad, T. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **1994**, *82*, 85.
5. Miles, C. J.; Doerge, D. R.; Bajic, S. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **1992**, *22*, 247.
6. Clark, L. B.; Rosen, R. T.; Hartmann, T. G.; Alaimo, J.

- H.; Louis, J. B.; Hertz, C.; Ho, C. T.; Rosen, J. D. *Res. J. Water Pollut. Control. Fed.* **1991**, *65*, 104.
7. Kim, I. A.; Sasinos, F. I.; Rishi, D. K.; Stephens, R. D.; Brown, M. A. *J. Chromatogr.* **1992**, *589*, 177.
8. Lakshmy, M. N.; Raaidah S. N. *J. Chromatogr. A.* **1998**, *804*, 233.
9. Benomar, S. H.; Clench, M. R.; Allen, D. W. *Anal. Chim. Acta* **2001**, *445*, 255.
10. standard method.
11. Alexander, C. J.; Richter, M. M. *Anal. Chim. Acta* **1999**, *402*, 105.
12. Setarehdan, S. K.; Soraghan, J. J.; Littlejohn D.; Daran, D. A. *Anal. Chim. Acta* **2002**, *452*, 35.
13. Capitán-Vallvey, L. F.; Navas, N.; Avidad, R.; de Orbe, I.; Berzas-Nevado, J. J. *Anal. Sci.* **1997**, *13*, 493.
14. Svozil, D.; Kvasnička, A.; Pospíchal, J. *Chemometrics and Intel. Lab. Sys.* **1997**, *39*, 43.
15. Despaigne, F.; Massart, D. L. *Chemometrics and Intel. Lab. Sys.* **1998**, *40*, 145.
16. Tomas, V. E.; Haaland, D. M. *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 1091.
17. Schindler, R.; Watkins, M.; Vonach, R.; Lendl, B.; Kellner, R. *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 226.
18. Steinbock, O.; Neumann, B.; Cage, B.; Saltiel, J.; Muller, S. T.; Dalal, N. S. *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 3707.
19. Gislason, J.; Chan, H.; Sardashti, M. *Appl. Spectrosc.*, **2001**, *55*, 1553.
20. Varnuza, K. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1992**, *118*, 811.
21. Joaquim, C. G.; Leitao, J. M. M.; Costa, F. S.; Ribeiro, J. L. A. *Anal. Chim. Acta.* **2002**, *453*, 105.
22. 수질오염 폐기물 공정시험 방법; 동화기술: 서울, 한국, 1992.
23. Martens, H.; Naes, T. *Multivariate Calibration*; John Wiley Sons Ltd.: New York, U.S.A., 1989.
24. Wold, S.; Sjöström, M. *Chemometrics: Theory and Application*; American Chemical Society: Washington DC, U. S. A., 1977.
25. Jolliffe, I. T. *Principal Component Analysis*; Springer-Verlag: New York, U.S.A., 1986.