

전기 이동에서 Mg^{2+} 이온이 음이온 계면활성제의 거동에 미치는 영향

정 혁★

숙명여자대학교 자연과학부 화학전공
(2004. 12. 27. 접수, 2005. 2. 16 승인)

Study on the Effect of the Mg^{2+} Ion on the Behavior of Anionic Surfactants in Electrophoresis

Hyuk Jeong★

Department of Chemistry, Sookmyung Women's University, Seoul, 140-742, Korea
(Received Dec. 27, 2004, Accepted Feb. 16, 2005)

요 약 : 절삭폐수의 여과수 등에 많이 포함된 음이온 계면활성제의 정성 및 정량분석을 위한 기초연구로 Mg^{2+} 이온을 포함하는 완충용액에서의 음이온 계면활성제들의 거동을 알아보고 최적의 분석조건을 찾기 위한 실험을 수행하였다. Mg^{2+} 이온과의 상호작용 결과, 탄소수에 무관하게 카르복실레이트 혹은 술포네이트계 음이온계면활성제는 Mg^{2+} 의 농도가 증가함에 따라 겔보기 이동도가 크게 변하였다. 겔보기 이동도, 전기삼투 이동도 그리고 전기영동 이동도를 계산하여 비교한 결과, 이러한 겔보기 이동도의 변화는 전기 영동 이동도의 영향보다는 주로 전기삼투 이동도의 변화의 영향임을 알 수 있는 근거를 제시하였다.

Abstract : This study reports the effect of Mg^{2+} ions on the behavior of the anionic surfactant in electrophoresis. Interactions of Mg^{2+} ions with carboxylates and sulfonates resulted large changes in their apparent mobilities. A comprehensive analysis of the electroosmotic and electrophoretic mobilities reveals that major cause for the variation of the apparent mobilities of anions arises from the electroosmotic mobilities.

Key words : capillary electrophoresis, mobility, cation

1. 서 론

음이온 계면활성제 (anionic surfactant)는 소수기와 음이온의 친수기를 동시에 가지고 있는 화합물로 복잡한 계면에 흡착해서 낮은 농도에서도 계면의 성질을 변화시킬 수 있을 뿐만 아니라, 수용액상에서 소수성

물질을 용해시키는 것이 가능하다. 이러한 성질로 인하여 산업적으로 널리 이용되는데, 세제, 필프·제지, 식품, 화장품, 섬유, 고무·플라스틱, 의약품, 농약, 콘크리트 및 세라믹스, 금속공업 등 거의 전 산업분야에서 활용되고 있다.^{1,2} 이러한 음이온 계면 활성제는 각 산업 분야에서 단일 품목으로 사용되기 보다는 여러 가지의 계면활성제의 복합물질로 배합 (formulation)된 형태로 사용되며 공업적인 제조 공정에서 발견되는 계면 활성제 또한 다양한 유기 물질이나 무기 물질과 함께

★ Corresponding author
Phone : +82+(0)2-710-9412 Fax : +82+(0)2-710-9413
E-mail : jeong@sookmyung.ac.kr

존재한다. 따라서 다른 성분 요소들로부터 계면활성제를 분리하기 위해서 계면활성제에 대한 분석이 필요하며, 가정의 생활하수나 각 산업체 및 공장의 폐수구를 통해 배출되는 음이온 계면활성제가 심각한 수질오염을 유발할 수 있으므로 생활하수 및 공장폐수에 잔류하는 음이온 계면활성제를 분석하는 것 또한 중요하다고 할 수 있겠다.

음이온 계면활성제의 작용기는 sulfate, sulfonate, phosphate, carboxylate 등의 분자량이 크고 휘발성이 작은 물질로써 그 분석이 어렵고, 장시간의 분석을 요한다. 기존의 음이온 계면활성제의 분석으로 음이온 계면활성제와 양이온 염료의 이온쌍 형성에 근거한 흡광광도 분석 (colorimetric method)^{1, 2, 3, 4}이 대표적이나 이 방법의 경우 음이온 계면활성제의 총합량에 대한 정량 분석은 가능하나 친수기의 종류나 소수기의 탄소수 등의 결정이 불가능하다. 또한 널리 사용되는 분석 방법인 기체 크로마토그래피의 경우⁵, 휘발성 물질로 유도체화 하는 복잡한 과정이 필요하고, 이온 교환 크로마토그래피⁶이나 액체 크로마토그래피법의 경우^{4, 5, 7} 용리액의 개발이 어렵고, 낮은 분해능으로 인하여 여러 가지 복합물질을 분리하기 어려운 단점이 있는 것으로 알려져 있다.

최근 들어 짧은 분석시간과 적은 양의 시료 사용으로 이온성 물질의 분리에 좋은 감도를 보이는 모세관 구역 전기 이동법 (Capillary Zone Electrophoresis; CZE)을 이용하여 poly(styrenesulfonate)⁸, alkanesulfonate (RSO₃)^{9, 10}, ether sulfonate⁹, alkyl sulfate (ROSO₃)^{9, 10, 11} 등을 분석한 경우가 있으나, 탄소수가 14개 이상의 긴 사슬 (long chain)을 갖는 음이온 계면활성제의 경우, 사용되는 완충용액에 대한 낮은 용해도로 인하여 분리효율과 감도가 떨어지는 양상을 보인다.

Micellar electrokinetic capillary chromatography (MECC)는 1984년에 Terabe에 의해 도입된 이래^{12, 13} 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 이루어진다. 일반적인 액체 크로마토그래피의 경우, 컬럼의 내부에 고정된 정지상과 컬럼을 통해 계속 공급되어 흐르는 이동상 사이에서 분석물질의 분배가 일어나며,^{14, 15, 16} 정지상을 바

꾸기 위해서는 컬럼 전체를 교체하는 것이 필요하지만, MECC에서는 계면활성제가 유사 정지상으로 사용되므로 첨가되는 계면활성제만을 바꾸어 줌으로써 여러 가지 다양한 응용이 가능하다.^{17, 18, 19, 20}

MECC법에서는 주로 완충용액에 임계 미셀 농도 (Critical Micelle Concentration)이상의 sodium dodecyl sulfate (SDS)와 같은 음이온계면활성제를 첨가하는데, 이는 SDS가 음이온을 띠는 용융실리카 모세관 벽면에 흡착을 일으키지 않을 뿐만 아니라 적은 비용으로 높은 순도를 갖는 SDS를 구할 수 있기 때문이다.²¹

이런 첨가제가 시료인 음이온 계면활성제의 거동에 미치는 영향을 이해하는 것은 첨가제가 섞인 완충용액에서의 음이온 계면활성제의 물리적 거동을 이해하는데 필요할 뿐만 아니라, 최적의 분석조건을 확립하기 위한 분리조건을 찾는 데에도 유용한 자료로 활용될 수 있다. 이러한 연구 동향의 일환으로 Jeong등²²의 연구에 의하면 SDS가 음이온계면활성제의 거동에 미치는 영향으로 주로 전기영동 이동도에 의한 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 MECC에서 첨가제로 자주 이용되는 Mg²⁺ 이온이 음이온 계면활성제의 분리 시 그들의 거동에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

완충용액의 제조에 사용된 sodium tetraborate · 10H₂O와 magnesium chloride (MgCl₂ · 6H₂O)는 Shinyo Pure Chemical 사의 시약을 사용하였고, boric acid (순도 99.99%)는 Aldrich사의 시약을, sodium dodecyl sulfate (SDS)는 Sigma사의 시약을 사용하였다. 실험의 표준시약 (standard reagent)으로 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 탈이온수는 (deionized water)는 EM Science사의 HPLC 급을 사용하였고, 고체상 추출의 용리액으로 사용된 에탄올은 Carlo Erba사의 시약을 사용하였다.

완충용액의 pH는 Orion Research digital ionizer/01를 사용하여 측정하였고, 완충용액의 부유물과 기포를 제거하기 위해 Branson 3200 sonicator와 0.45 μ m Millicup membrane filter를 사용하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 완충용액의 조성 및 분석 조건

분석에 사용한 완충용액은 일반적으로 1.525 g의 sodium tetraborate \cdot 10H₂O를 35 mL의 탈이온수에 녹인 후, 40 mM boric acid를 가해서 pH를 9로 만든 후에 초순수를 이용하여 전체 부피가 100 mL 되게 묽혀서 사용하였다 (완충용액 I). 필요한 경우 0.0102 g (완충용액 II), 0.0203 g (완충용액 III), 0.0407 g (완충용액 IV)의 MgCl₂ \cdot 6H₂O를 sodium tetraborate \cdot 10H₂O 용액에 가하고 위와 같은 방법으로 pH를 조정하였다. 완충용액을 제조한 후에 모두 부유물을 제거하기 위하여 여과한 후에 10분간 초음파 세척기를 이용해서 기포를 제거한 후 사용하였다. 각 시료 주입 전에 0.1N NaOH, 탈이온수, 완충용액 순으로 3분씩 진공 펌프를 이용하여 모세관을 자동 세척하였다. 시료 주입 방법은 사이폰 작용을 이용 (hydrostatic mode)하여²³ 시료에 따라 1초에서 3초간 하였으며, 50 μ m i.d. \times 60 cm (검출기까지의 길이: 52.5 cm) 모세관을 사용하였고, 20 kV (20,000 V/60 cm)를 걸어주고 UV 185 nm에서 직접 검출법을 이용해서 검출했다.

2.2.2. 표준 용액의 제조

Mg^{2+} 의 농도 증가에 따른 분리 양상을 보기 위해 사용된 음이온 계면활성제 표준물질들의 경우, 그 농도를 carboxylate계열은 100 ppm, sulfonate 계열은 1000 ppm이 되게 완충용액 I에 녹여서 사용하였다.

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

3. 결과 및 고찰

수용액상에서 SDS는 임계 미셀 농도 (SDS의 경우 약 8.2 mM)이상에서 소수성부분은 안쪽으로 향하고, 친수성부분이 밖으로 향하는 안정된 형태의 미셀을 형성하게 된다. 미셀의 안쪽에 형성된 소수성 부분으로 인해 소수성 용질의 용해도를 향상시키고 동시에 MECC mode에서 유사 정지상의 역할을 하게 된다. 즉, SDS는 미셀이 소수성 용질과의 상호작용으로 인해 용질 자체가 가지는 전기영동 이동도를 변화시켜 분리 효율의 증가를 기대할 수 있기 때문에 MECC mode에서 가장 많이 사용되는 첨가제이다. 용질과 MECC mode에서 사용되는 첨가제 사이의 상호작용은 모세관전기영동에서의 겔보기 이동도를 변화시키거나, 혹은 각 이온에 대한 선택성의 변화를 유발하여 분리 효율을 증대하는 효과를 가져올 수 있다. 또한 Mg^{2+} 과 같은 양이온 역시 음이온계 계면활성제의 이동도에 지대한 영향을 미치는 것으로 알려져 있는데, 이러한 영향으로 인한 겔보기 이동도의 변화가 전기영동 이동도의 변화에 의한 것인지, 전기삼투 이동도의 변화에 의한 것인지 혹은 두 이동도 모두의 영향으로 인한 것인지를 밝히는 일은 첨가제가 섞인 완충용액에서의 음이온 계면활성제의 물리적 거동을 이해하는데 필요할 뿐만 아니라, 최적의 분석조건을 확립하기 위한 분리조건을 찾는 데에도 유용한 자료로 활용될 수 있다.

거동의 변화양상을 조사하기 위하여 선택된 8종의 카르복실레이트 (carboxylate)계 음이온 [octanoate (C₈), decanoate (C₁₀), dodecanoate (C₁₂), tetradecanoate (C₁₄), oleate (C_{18db}), ricinoleate, n-butyric acid (C₄), n-caproic acid (C₆)]와 5종의 술포네이트 (sulfonate)계 음이온 (pentane sulfonate (C_{5-SO3-}), hexane sulfonate (C_{6-SO3-}), octane sulfonate (C_{8-SO3-}), decane sulfonate (C_{10-SO3-})]에 대한 첨가제를 넣지 않은 모세관전기영동 mode에서의 분리양상을 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 탄소수가 큰 oleate (C_{18db})와 tetradecanoate (C₁₄)에 있어서 완전한 분리가 일어나지 않고 있으며, 특히 oleate (C_{18db})의 이론단수는 10³ 정도로 다른 음이온들이 가지는 10⁵에 비해 낮은 값을 나타내고 있다. 또한 Fig. 1에 나타낸 CZE mode의 경우에 positive한 피크들로 나타나는 카르복실레이트 음이온 계면활성제들의 경우, 탄소수가 감소하면서 이동시간이 증가함을 볼 수 있는데 이것은 탄소수가 감소하면서 이온 반경

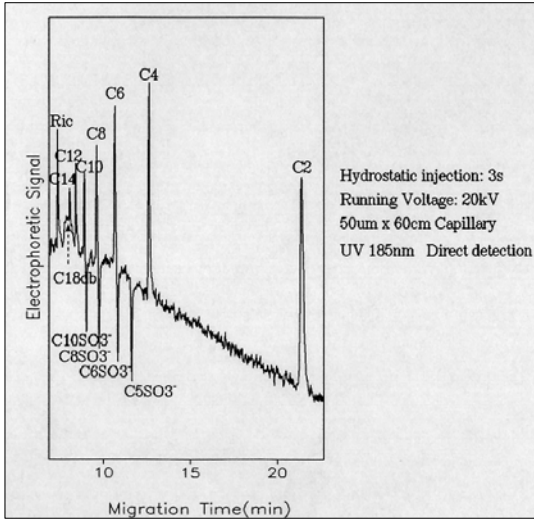


Fig. 1. Electropherograms of the standard anionic surfactants in 0mM Mg^{2+} ion.

이 작아지게 되고, 따라서 검출기와는 반대 방향인 양극으로 향하는 자체적으로 가지는 전기 영동 이동도가 커지게 되어 증가된 이동시간을 가지게 된 것이다. 술포네이트 음이온 계면활성제들 역시 탄소수가 작아지면서 이동시간이 보다 증가되고 있으며, 카르복실산 이온들과는 반대로 음이온의 negative한 피크들을 나타내고 있는데 이것은 이들 물질들이 바탕 용액인 완충 용액보다 185 nm에서의 흡수가 더 작기 때문이다.

이와는 달리 Mg^{2+} 이온을 첨가한 모세관전기영동에서는(그림은 보이지 않음) Mg^{2+} 이온의 농도가 증가함에 따라 겔보기 이동도가 크게 감소하여 전체적으로 각 용질들의 이동시간이 크게 증가하였으며, 따라서 완전한 분리를 나타내지 못하던 탄소수가 큰 oleate (C_{18db})와 tetradecanoate (C_{14}) 등의 용질도 완전한 분리가 일어나는 등 전반적으로 첨가제를 가하지 않은 경우 보다 이들 이온들의 이동시간의 증가로 인하여 용질들의 분리 효율이 증가하고 있음을 볼 수 있었다. 이러한 분리 효율의 증가 원인으로는 다양한 설명이 존재하는데, Chen 등⁹ 주장에 의하면, 첨가된 Mg^{2+} 가 모세관 벽면의 음전하를 띤 실레놀(silanol)기에 흡착하게 되어 벽면에서의 음전하를 감소시켜 전기삼투 이동도(electroosmotic mobility; μ_{EOF})의 감소를 유발하여 분리효율이 증가된다는 설명이고, Daan Zhou 등²⁴ 첨가된 Mg^{2+} 가 표준 물질인 계면활성제와 상호작용을 일으켜 탄소수가 클수록 그 작용이 강하게 나타나 원래 가지던 전기영동 이

동도(electrophoretic mobility; μ_{ele})에 변화를 가져오게 함으로써 분리능이 향상된다고 하였다.

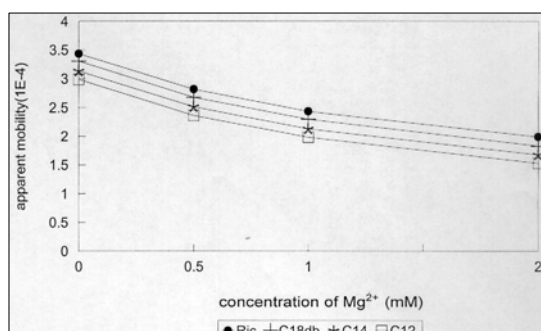
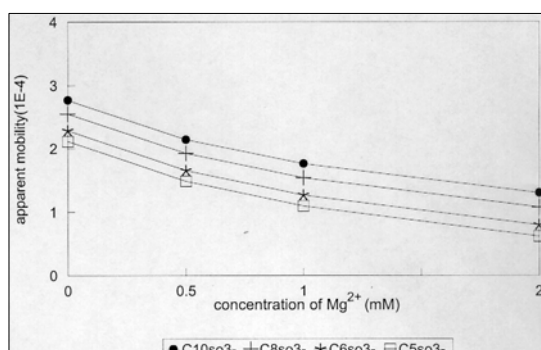
이러한 이온들의 이동 양상이 완충용액 전체 흐름에 의한 전기삼투 이동도와 이온들이 자체적으로 가지는 전기영동 이동도의 벡터합에 의해서 나타내어지는 것이므로 보다 정확한 음이온 계면활성제들의 이동 양상을 알아보기 위해 Mg^{2+} 의 농도증가에 따른 각 물질들의 겔보기 이동도, 전기삼투 이동도, 전기영동 이동도의 변화를 각각 조사하였다. 일반적으로 용질과 첨가제 사이의 상호작용은 용질의 크기에 영향을 받을 것으로 예상하여 카르복실레이트 음이온들의 경우 탄소수가 큰 ricinoleate, oleate (C_{18db}), tetradecanoate (C_{14}), dodecanoate (C_{12})와 탄소수가 비교적 작은 decanoate (C_{10}), octanoate (C_8), caproic acid (C_6), butyric acid (C_4)로 나누어서 조사하였고, 술포네이트 음이온 계면활성제들을 따로 나누어서 조사하였다.

우선 Mg^{2+} 의 농도 증가에 따라 실제 이온들의 이동 시간에 의해 나타나는 겔보기 이동도를 계산한 결과¹⁵를 Table 1에 나타내었다. 이때 사용한 컬럼의 길이는 60 cm이고 검출기까지의 길이는 52.5 cm 그리고 전압은 20 kV이다. 겔보기 이동도와 이동시간은 서로 반비례 관계에 있으므로 겔보기 이동도가 커질수록 이동시간이 작아짐을 의미한다. 한편, 이들에 대한 변화 양상을 Fig. 2, Fig. 3에 그림으로 나타내었는데, Table과 그림에서 보는 바와 같이 Mg^{2+} 이온이 첨가됨에 따라 겔보기 이동도는 감소되었으며, Mg^{2+} 이온의 농도가 증가할수록 그 경향은 더욱 커졌다. 이와는 달리 카르복실레이트 계열의 계면활성제와 술포네이트 계열의 계면활성제 사이의 변화양상에는 뚜렷한 차이가 없었고, 특히 같은 계열내의 탄소수의 차이에 따른 변화양상도 차이가 없는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 앞서 발표된 SDS를 첨가한 연구결과와는 다른 양상이었는데, SDS를 첨가한 경우는 oleate (C_{18db}), tetradecanoate (C_{14}), ricinoleate, dodecanoate (C_{12})와 같이 긴 사슬형의 경우 음이온들이 SDS 미셀과의 상호작용에 의하여 겔보기 이동도가 크게 감소하였으나 적은 탄소수를 갖는 카르복실레이트 음이온들의 경우에는 SDS 미셀과의 상호작용이 활발하지 못하여 이동시간과 이동순서의 변화가 거의 나타나지 않았다.

이온들이 가지는 겔보기 이동도의 변화가 완충용액 전체 흐름에 의한 전기 삼투 이동도와 이온들이 자체적으로 가지는 전기영동 이동도의 벡터 합에 의해서

Table 1. Apparent mobilities of the interesting anionic surfactants in various Mg^{2+} concentrations

	0 mM Mg^{2+} ($cm^2/V \cdot sec$)	0.5 mM Mg^{2+} ($cm^2/V \cdot sec$)	1.0 mM Mg^{2+} ($cm^2/V \cdot sec$)	2.0 mM Mg^{2+} ($cm^2/V \cdot sec$)
ricinoleate	3.431×10^{-4}	2.817×10^{-4}	2.434×10^{-4}	1.989×10^{-4}
oleate(C_{18db})	3.302×10^{-4}	2.678×10^{-4}	2.296×10^{-4}	1.829×10^{-4}
tetradecanoate(C_{14})	3.131×10^{-4}	2.512×10^{-4}	2.126×10^{-4}	1.675×10^{-4}
dodecanoate(C_{12})	2.988×10^{-4}	2.361×10^{-4}	1.675×10^{-4}	1.528×10^{-4}
decanoate(C_{10})	2.812×10^{-4}	2.184×10^{-4}	1.804×10^{-4}	1.348×10^{-4}
octanoate(C_8)	2.595×10^{-4}	1.966×10^{-4}	1.584×10^{-4}	1.126×10^{-4}
caproic acid(C_6)	2.326×10^{-4}	1.694×10^{-4}	1.308×10^{-4}	8.440×10^{-4}
butyric acid(C_4)	1.940×10^{-4}	1.300×10^{-4}	9.141×10^{-4}	4.350×10^{-4}
$C_{10}SO_3^-$	2.768×10^{-4}	2.143×10^{-4}	1.758×10^{-4}	1.300×10^{-4}
$C_8SO_3^-$	2.552×10^{-4}	1.925×10^{-4}	1.538×10^{-4}	1.077×10^{-4}
$C_6SO_3^-$	2.286×10^{-4}	1.651×10^{-4}	1.265×10^{-4}	7.950×10^{-4}
$C_5SO_3^-$	2.117×10^{-4}	1.482×10^{-4}	1.094×10^{-4}	6.181×10^{-4}

Fig. 2. Variation of the apparent mobility of long chain carboxylates in various Mg^{2+} concentration.Fig. 3. Apparent mobilities of sulfonates in various Mg^{2+} concentration.

나타나므로, 겔보기 이동도의 큰 변화의 원인을 규명하기 위하여 SDS의 농도 증가에 따른 전기삼투 이동도의 변화를 DMSO를 이용하여 계산한 결과를 Table

2와 Fig. 4에 나타내었다. 이때, 실험 parameter는 μ_{app} 를 계산할 때와 동일하고, 이동시간은 DMSO의 이동시간을 사용하였다.

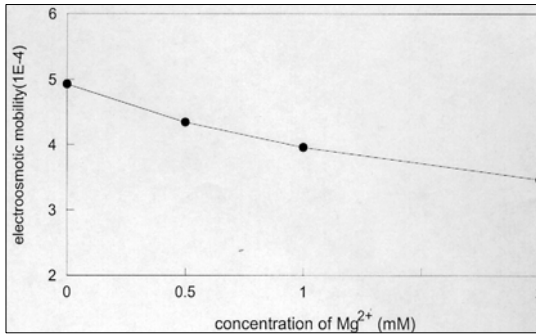
Table과 그림에서 보이는 것처럼 Mg^{2+} 의 농도가 증가함에 따라 전기 삼투 이동도는 감소하는 양상을 나타내고 있으며, 그 변화의 양상이 겔보기 이동도와 매우 유사함을 알 수 있는데 이것은 Mg^{2+} 의 농도 증가 하면서 Mg^{2+} 가 모세관 벽면의 음전하를 띤 실레놀(silanol) 기에 흡착하게 되어 벽면에서의 음전하를 감소시키고 따라서 제타포텐셜(zeta potential)의 감소되는 정도가 커져서 나타난 결과라고 할 수 있다.

마지막으로 Mg^{2+} 와 음이온 계면활성제들의 상호작용으로 인해 어떠한 전기영동 이동도의 변화가 있는가를 알아보기 위해 Mg^{2+} 의 농도 증가에 따른 각 표준 물질들에 대한 전기영동 이동도의 변화를 겔보기 이동도와 전기삼투 이동도의 차이에 의해서 계산되었으며, Table 3에 그 결과를 나타내고, 짧은 사슬형의 카르복실레이트 계 음이온에 대하여 Fig. 5에 그 결과를 각각 도시 하였는데 겔보기 이동도의 변화양상과는 달리 Mg^{2+} 이온을 첨가하여도 모든 물질들에서 전기영동 이동도(electrophoretic mobility; μ_{ele})의 변화가 거의 나타나지 않았으며, Mg^{2+} 이온의 농도를 증가시켜도 그 양상에는 변화가 없었다.

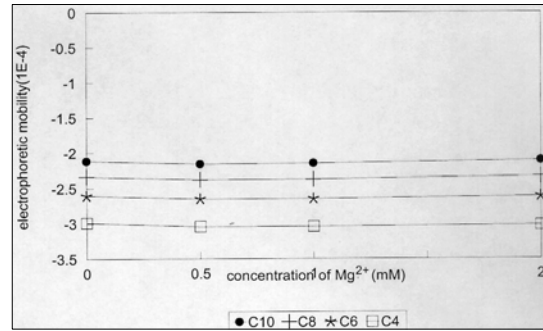
이런 모든 결과들을 놓고 볼 때 Table 1과 Fig. 2, 3에 나타낸 Mg^{2+} 의 농도 증가에 따른 겔보기 이동도의 변화가 이온들이 자체적으로 가지는 전기영동 이동도의 변화에 따른 것이라기보다는 전기삼투 이동도

Table 2. Electroosmotic mobility of DMSO in various Mg^{2+} concentrations

	0 mM Mg^{2+} ($cm^2/V \cdot sec$)	10 mM Mg^{2+} ($cm^2/V \cdot sec$)	20 mM Mg^{2+} ($cm^2/V \cdot sec$)	30 mM Mg^{2+} ($cm^2/V \cdot sec$)
migration time (min)	5.325	6.042	6.634	7.583
electroosmotic mobility	4.930×10^{-4}	4.345×10^{-4}	3.957×10^{-4}	3.462×10^{-4}

Fig. 4. Variation of the electroosmotic mobility in various Mg^{2+} concentration.

의 변화에 기인한 것임을 알 수 있다. 즉 첨가된 Mg^{2+} 는 음이온 계면활성제와 직접적인 상호작용을 해서 음이온 계면활성제들의 전기영동 이동도를 변화시키기 보다는 모세관 벽면에 흡착해서 벽면의 음전하를 보다는 모세관 벽면에 흡착해서 벽면의 음전하를 감소시켜 전기 삼투 이동도만을 크게 감소시킴을 알 수 있다. 그러나 첨가된 Mg^{2+} 가 음이온 계면활성제와 직접적인 상호작용을 해서 이들 물질의 선택성 (selectivity)

Fig. 5. Electrophoretic mobilities of short chain carboxylates in various Mg^{2+} concentration.

을 변화시킬 수는 없지만 전기삼투 이동도를 감소시켜 약간의 분리능의 향상은 가져올 수 있다는 것을 알 수 있었다.

이러한 Mg^{2+} 를 첨가제로 이용하여 분리 효율을 증가시킨 예로, Fig. 6의 (A)는 SDS의 농도가 20 mM인 완충용액에서 octanoate (C_8)와 decanoate (C_{10})를 찍은 electropherogram인데 두 이온의 봉우리 (peak)들이 완전히 분리되지 않고 있다. 이것은 decanoate (C_{10})가

Table 3. Electrophoretic mobilities of the interesting anionic surfactants in various Mg^{2+} concentrations

	0 mM Mg^{2+} ($cm^2/V \cdot sec$)	0.5 mM Mg^{2+} ($cm^2/V \cdot sec$)	1.0 mM Mg^{2+} ($cm^2/V \cdot sec$)	2.0 mM Mg^{2+} ($cm^2/V \cdot sec$)
ricinoleate	-1.499×10^{-4}	-1.528×10^{-4}	-1.523×10^{-4}	-1.473×10^{-4}
oleate(C_{18db})	-1.628×10^{-4}	-1.667×10^{-4}	-1.661×10^{-4}	-1.633×10^{-4}
tetradecanoate(C_{14})	-1.799×10^{-4}	-1.833×10^{-4}	-1.831×10^{-4}	-1.837×10^{-4}
dodecanoate(C_{12})	-1.942×10^{-4}	-1.984×10^{-4}	-1.976×10^{-4}	-1.934×10^{-4}
decanoate(C_{10})	-2.118×10^{-4}	-2.161×10^{-4}	-2.153×10^{-4}	-2.114×10^{-4}
octanoate(C_8)	-2.335×10^{-4}	-2.379×10^{-4}	-2.373×10^{-4}	-2.336×10^{-4}
caproic acid(C_6)	-2.604×10^{-4}	-2.651×10^{-4}	-2.649×10^{-4}	-2.618×10^{-4}
butyric acid(C_4)	-2.990×10^{-4}	-3.045×10^{-4}	-3.043×10^{-4}	-3.027×10^{-4}
$C_{10}\text{-SO}_3^-$	-2.162×10^{-4}	-2.202×10^{-4}	-2.199×10^{-4}	-2.162×10^{-4}
$C_8\text{-SO}_3^-$	-2.378×10^{-4}	-2.420×10^{-4}	-2.419×10^{-4}	-2.385×10^{-4}
$C_6\text{-SO}_3^-$	-2.644×10^{-4}	-2.694×10^{-4}	-2.692×10^{-4}	-2.667×10^{-4}
$C_5\text{-SO}_3^-$	-2.813×10^{-4}	-2.863×10^{-4}	-2.863×10^{-4}	-2.844×10^{-4}

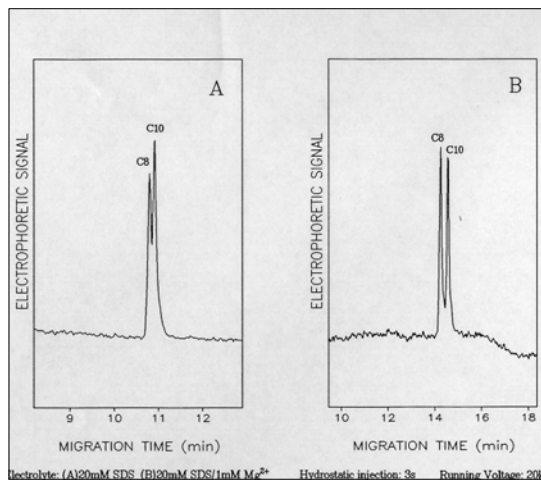


Fig. 6. Electropherograms of octanoate(C_8) and decanoate (C_{10}) separated with(B) or without(A) Mg^{2+} ion.

SDS와 상호작용을 하게 되면서 이동시간 (migration time)이 증가하면서 octanoate (C_8)와 overlap된 것이다. 그러나 Fig. 6의 (B)에서 나타난 것처럼 1 mM의 Mg^{2+} 을 20 mM SDS의 완충용액에 첨가한 경우에는 완전한 바탕선 (base line)까지의 분리는 일어나고 있지는 않지만 분리능 (resolution)은 향상되고 있음을 알 수 있다. 만일 Mg^{2+} 의 농도가 더 증가하면 더 큰 분리능의 향상이 있을 것으로 예상된다.

4. 결 론

계면활성제는 분자량이 크고 휘발성이 작아서 기존의 분석법으로는 분석하는데 많은 어려움이 있다. 본 연구에서는 질산폐수의 여과수 등에 많이 포함된 음이온 계면활성제의 성분 분석을 위한 기초 자료로, Mg^{2+} 의 농도 증가에 따른 음이온 계면활성제들의 거동의 변화에 대하여 알아보고 정량 및 정성분석 조건을 찾기 위한 실험을 수행하였다. 그 결과, 완충용액에 첨가된 Mg^{2+} 이온과 카르복실레이트 (carboxylate) 혹은 술포네이트 (sulfonate)계 음이온 계면활성제들의 강한 상호작용으로 인해 음이온 계면활성제들의 겹보기 이동도를 크게 변화시키는 등 Mg^{2+} 는 고전압 하에서 음이온계 계면활성제의 거동에 많은 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

이러한 겹보기 이동도의 큰 변화는 탄소수와 무관하게 카르복실레이트나 술포네이트의 경우 모두에서

볼 수 있었는데, 이는 겹보기 이동도의 감소가 계면활성제와의 선택적인 상호작용이기 보다는 모든 용질에 공통적으로 작용하는 영향으로 생각된다. 이러한 겹보기 이동도의 변화의 원인으로는 전기삼투 이동도의 변화나 전기영동 이동도의 변화 혹은 이 두 가지 모두의 영향에 기인하는 것으로 알려져 있는데, DMSO를 이용하여 계산한 전기삼투 이동도의 Mg^{2+} 의 농도에 따른 변화가 겹보기 이동도의 변화양상과 매우 유사하였으며, 전기영동 이동도의 변화는 용질의 종류와 무관하게 거의 일정하게 유지되는 것으로 미루어, Mg^{2+} 의 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.

감사의 글

본 연구는 2002년도 숙명여자대학교 교비연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. 황 선일, "界面活性劑의 기술 현황과 응용", 산업 기술 정보원, 1993.
2. "계면활성제(2)-공업적응용-", 수서원, 1994, 남 기 대 편저.
3. Thomas M. Schmitt, "Anionic Surfactants" Vol 40 Marcel Dekker Inc. New York, 1992.
4. M. Castles, B. L. Moore and S. R. Ward, *Anal. Chem.*, **61**, 2534-2540(1989).
5. Thomas M. Schmitt, "Analysis of Surfactants" Vol 40, Marcel Dekker Inc. New York 1992.
6. C. E. Hoelt and R. L. Zollars, *J. Chromatogr.* **17**, 2691-2704(1994).
7. D. Zhou and D. J. Pieterzyk, *Anal. Chem.*, **64**, 1003-1008(1992).
8. J. B. Poil and M. R. Schure, *Anal. Chem.*, **64**, 896(1992).
9. S. Chen and N. D. Danielson, *Anal. Chem.*, **65**,

- 2770-2775(1993).
10. W. F. Nielen, *J. Chromatogr.*, **588**, 321(1991).
 11. S. A. Shamsi and N. D. Danielson, *Anal. Chem.*, **66**, 3757(1994).
 12. S. Terabe, K. Otsuka, K. Ichikawa, A. Tsushiya and T. Ando, *Anal. Chem.*, **56**, 111-134(1984).
 13. S. Terabe, K. Otsuka, and T. Ando, *Anal. Chem.*, **57**, 834-841(1985).
 14. D. N. Heiger, "High Performance Capillary Electrophoresis - An Introduction", Hewlett Packard Company, France, 1992.
 15. R. Weinberger, "Practical Capillary Electrophoresis", Academic Press, Inc., Boston, U. S. A., 1993.
 16. P. Camilleri, "Capillary Electrophoresis; Theory and Practice", CRC Press, Inc. 1993.
 17. Sally A. Swedberg, *J. Chromatogr.*, **503**, 449-452(1990).
 18. David M. Northrop, Daniel E. Martire and William A. Mac Crehan, *Anal. Chem.*, **63**, 1038-1042(1991).
 19. R. Weinberger and I. S. Lurie, *Anal. Chem.*, **63**, 823-827(1991).
 20. T. Kaneta, S. Tanaka, M. Taga and H. Yoshida, *Anal. Chem.*, **63**, 798-801(1992).
 21. Eric S. Ahuja, Edward L. Little, Kurt R. Nielsen and Joe P. Foley, *Anal. Chem.*, **67**, 26-33(1995).
 22. J.E. Lee, M.S. Lee and H. Jeong, *Anal. Science & Technol.*, **14**, 356(2001).
 23. S. Honda, S. Iwase and S. Fujiwara, *J. Chromatogr.*, **404**, 313(1987).
 24. D. Zhou and D. J. Pietrzyk, *Anal. Chem.*, **64**, 1003-1008(1992).