

계면활성제의 기기분석

1992. 9. 17

주 / 럭키 생활용품 · 화장품 연구소

기기분석연구실 장 석 운

- 목 차 -

1. 계면활성제의 응용 분야
 - ㄱ) 의류용 분말 세제
 - ㄴ) 샴푸, 린스
 - ㄷ) Cream
 - ㄹ) 유 제
 - ㅁ) 농업용 유화제
 - ㅂ) 식품용 개질제

2. 계면활성제의 분석
 - ㄱ) 계면활성제의 분석 개요
 - ㄴ) TLC 분석
 - ㄷ) IR 분석
 - ㄹ) NMR 분석
 - ㅁ) GC 분석
 - ㅂ) HPLC 분석
 - ㅅ) Mass 분석

“계면활성제의 기기 분석”

1. 계면활성제의 응용 분야

㉠) 의류용 분말 세제

의류용 분말 세제에 주로 사용되는 계면활성제에는 음이온 계면활성제로 LAS (Linear alkylbenzene sulfonate), AOS (α Olefin sulfonate) AS (Alkyl sulfate), AES (Polyoxy ethylene alkyl ether sulfate) 등이 사용되며, 비이온 계면활성제로는 AEO (Polyoxy ethylene alkyl ether) Fatty acid alkanol amide 등이 혼합되어 사용된다.

㉡) 샴푸, 린스

샴푸에는 AS, AES, AOS, Soap, Acyl Glutamate 등의 음이온 계면활성제가 주로 사용된다. 기타 Fatty acid alkanol amide 등의 비이온 계면활성제가 단독 혹은 복합 사용된다.

린스에는 Alkyl Trimethyl Ammonium Salt, Di-alkyl Dimethyl Ammonium Salt 및 Benzalconium 등이 사용된다.

㉢) Cream

Lanolin Derivatives, Soap, Polyoxy Alkylene 축합물, 다가 알콜의 지방산 Ester 등이 사용됨.

㉣) 유 제

용도에 따라 방사 유제, 편직 유제, 세정제, 염색 조제, 사상제로 구분된다. 윤활 성분으로 Fatty alcohol, 특수 Ester 등이 사용되고, 합성 윤활유, 광물유 등이 사용된다. 유화제로는 음이온 계면활성제 및 비이온 계면활성제가 사용된다.

㉔) 농업용 유화제

음이온 계면활성제와 비이온 계면활성제 (NP 등)가 사용됨.

㉕) 식품용 개질제

식품 위생법에 규정된 계면활성제를 사용한다.

글리세린 지방산 에스터 (mono)

서당 지방산 에스터

프로필렌 글리콜 지방산 에스터

소르비탄 지방산 에스터

레시틴 (대두 Phospholipid)

2. 계면활성제의 분석

㉖) 계면활성제 분석 개요

계면활성제의 분석에는 TLC 부터 NMR 등 각종 기기를 사용한 분석법이 다양하게 소개되었다. 이들 방법은 각각 장점 및 한계성이 공존하므로 보완적인 방법을 함께 병용할 필요가 있다.

NMR, IR 등은 미지 성분의 구조를 파악하는데 기본적인 장비이다. 그러나 미지 시료가 혼합물로 존재하는 경우 혼합 성분 각각에 대한 정확한 정보를 얻기 위해서는 혼합물의 분리가 선행되어야 한다는 한계가 있다. 그러나, 계면활성제 혼합물은 분리·정제가 그리 쉽지만은 않으므로 TLC, HPLC, GC 등의 분리 기술과 함께 병행되어 정보를 얻어야만 정확한 분석 결과를 얻을 수 있다.

그러나, GC의 경우는 시료가 기화되어야 한다는 제한이 있고, HPLC는 검출 방법에 제한이 되므로 이를 최대한 개선하기 위하여 유도체화 등의 전처리가 필요하다. 따라서, 일반적으로는 TLC 등 간단한 방법으로 정성 분석하는 것이 경제적이 수 있다.

이 문 요약하면 다음과 같다.

분석법	적용 분야	장점	단점
TLC	모든 계면활성제의 정성 및 정량 (Semi)	신속, 간편 비용 저렴	표준물 필요
IR	계면활성제 혼합물의 관능기 파악 : 계면활성제 정성	신속, 간편	혼합물일 경우 정성이 어렵다
NMR	계면활성제 혼합물의 전체적인 파악	신속, 정확	혼합물일 경우 정성이 어렵다 가격과 유지비가 높다
GC	계면활성제 조성비 분석 : 계면활성제의 조성에 대한 상세 정보 제공	정확 혼합물의 분리	전처리 필요 b.p 높은 고분자량은 곤란
HPLC	계면활성제 조성비 분석 : 계면활성제의 조성에 대한 상세 정보 제공	정확 혼합물의 분리	전처리 필요 GC 보다 다소 불편함
Mass	계면활성제 혼합물의 전체적 파악 및 조성 분석 한 상세 정보 제공	정확, 간편 단일기기로써 얻을수 있는 정보가 제일 많음	기기가 고가 유지비 높음

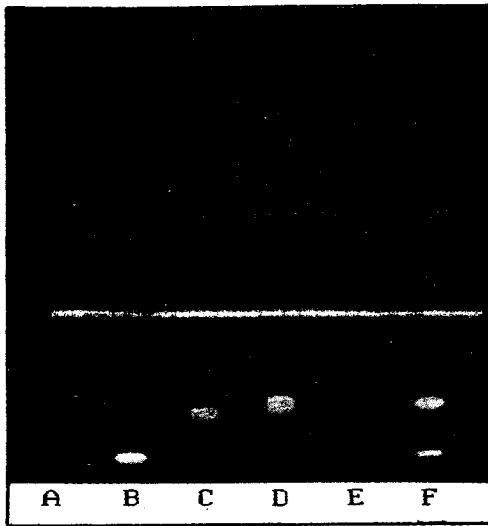
4) TLC 분석

1) 음이온 계면활성제

TLC에 의한 음이온 계면활성제의 분석은 1960년대부터 계속적으로 연구·발표되어 왔다. TLC 방법은 방법상의 간편성과, 동시에 많은 시료를 분석할 수 있으며, 비교적 높은 분리능으로 제품에 대한 많은 정보를 얻을 수 있다. 음이온계면활성제의 분리에 사용되는 분석 조건은 목적에 따라 매우 다양하지만, 세제중의 음이온 분석을 위해서는 다음의 조건에서 분석이 가능하다.

- 용매 : 2-butanone/2-propanol 90/15
- 발색제 : Pinacryptol Yellow
- 검출기 : 365 nm UV
- TLC plate : Kieselgel G 60F

분석된 결과는 발색된 색상 및 Rf치에 의해 정확히 종류를 구분할 수 있다.



Separation of anionic surfactants. Sample : A : Soap, B : SAS, C : SLS, D : SLES, E : LAS, F : Mixture. Mobil phase : 2-Butanone/2-Propanol(90/15) : 13min/80mm.

ii) 비이온 계면활성제

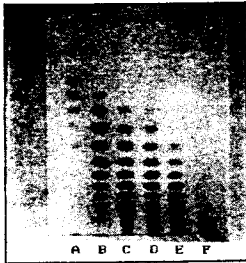
A. POE계 비이온 계면활성제

Alkyl POE ether, 지방산 POE ester, Alkyl phenyl POE ether 등 각종 POE계 비이온 계면활성제의 분리 및 정량법에 대한 보고가 다수 있었으며 조건은 다음과 같다.

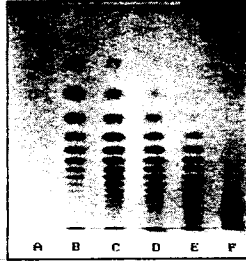
- 용매 : MEK/H₂O = 1/1
- 발색제 : Dragendorff 시약
- TLC plate : Silicagel G

표는 .

- 용매 : Acetone/Benzene 50/50
- 발색제 : 0% 피망간산 칼리움 용액 : 분무후 가열
- TLC plate : Silicagel G



(a)



(b)

Separation of APEO by EO. Sample; A: APEO 2, B: APEO 6, C: APEO 8, D: APEO 9, E: APEO 12, F: APEO 20. Mobile phase; (a) Ethyl acetate/Acetone/H₂O(50/50/6): 30 min/120mm, (b) Ethyl acetate/Acetic acid/H₂O(75/15/12): 25min/80mm.

B. 지방산 알카놀 아마이드

지방산 모노 에탄올 아마이드, 지방산 모노 에탄올 아마이드 에스터, 모노에탄올 아민 등의 분리는 다음 조건에서 한다.

- 용매 : Chloroform/96% EtOH = 95/5
- 발색제 : 요드 증기
- TLC Plate : Silicagel G

TLC에 의한 음이온 계면활성제의 분석은 1960년대부터 계속적으로 연구 발표되어 왔다. TLC 방법은 방법상의 간편성과, 동시에 많은 시료를 분석할 수 있으며, 비교적 높은 분리능으로 제품에 대한 많은 정보를 얻을 수 있다. 음이온 계면활성제의 분리에 사용되는 분석 조건은 목적에 따라 매우 다양하지만, 세제중의 음이온 분석을 위해서는 다음의 조건에서 분석이 가능하다.

- 용매 : 2-butanone/2-propanol = 90/10
- 발색제 : Pinacryptol Yellow
- 검출기 : 365 nm UV
- TLC plate : Kieselgel G 60F

분석된 결과는 발색된 색상 및 R_f치에 의해 정확히 종류를 구분할 수 있다.

나) IR 분석

IR 은 간편하고 신속한 이유로, 계면활성제 구조를 해석하는데 최고로 유용한 수단으로 많이 보급되어 졌다. 시료에서 분리된 계면활성제 성분이 단일이거나 혼합물인 경우 모두의 동정가능성이 있다. 그러나, 혼합물인 경우는 일부의 정보이외에는 얻기가 어렵다는 단점도 있다. 따라서 혼합물인 경우는 Ion 교환을 통해 분리하고, 각종 Chromatography 방법을 이용하여 계면활성제를 가능한한 분리한뒤 IR 을 측정하면, 정확한 정보가 얻어진다. 이 과정에서 계면활성제의 흡습성을 최대한 억제하기 위해 분리 시료의 감압 건조등 탈수가 필요하다.

IR Spectrum 에서 얻어지는 정보는 흡수 위치와 강도로, 나타나며 IR Spectrum 의 특징인 흡수의 수가 많아 얻을수 있는 정보량이 많다는 장점이 있다. 얻어진 흡수 Pattern에 대해서는 그 흡수가 어느 결합의 진동에 의해서 유래된 것인지를 알기 쉽고, 이를 토대로 전체의 구조를 추정하는 것이 가능할 수도 있다. 그러나 통상 얻어진 흡수 Pattern에 대해 연관된 관능기를 명확히하기는 어렵다. 특히 1350~900 cm^{-1} 의 Fingerprint 영역에 대해서는, 그 연관 관능기를 결정하기가 용이하지 않다. IR Spectrum 에서 계면활성제를 정성하는 특별한 방법은 없고, 해석에 있어서 일반 유기 화합물 구조해석과 동일하게 흡수의 위치와 강도로부터 구조를 추정한다.

통상, 계면활성제 분석에서는 Ion성은 알수 있고 Ion성별로 Standard Chart를 구비하여 비교하는 것이 바람직하나, 조작 및 해석에 숙련이 필요하고 혼합된 경우는 해석이 특히 곤란해진다.

i) 음이온 계면활성제

Sulfon 산염의 SO₃^-역대칭 신축진동 또는 Sulfon 산 Ester 염의 SO₃^-역대칭 신축 진동에 따른 흡수는 1250~1170 cm⁻¹ 에 Broad 하고 강한 흡수를 보인다. 일반적으로 Sulfon 산염의 최대 흡수는 1200 cm⁻¹ 보다 장파장에서 나타나는 경우가 많고, Sulfon 산 Ester는 1200 cm⁻¹ 보다 단 파장에서 나타난다.

Carbon 산염은 1605~1560 cm⁻¹ 에 Carboxyl ion의 역대칭 신축 진동에 따른 흡수가 나타난다. 이 흡수는 Sharp 한 강한 Peak를 나타낸다.

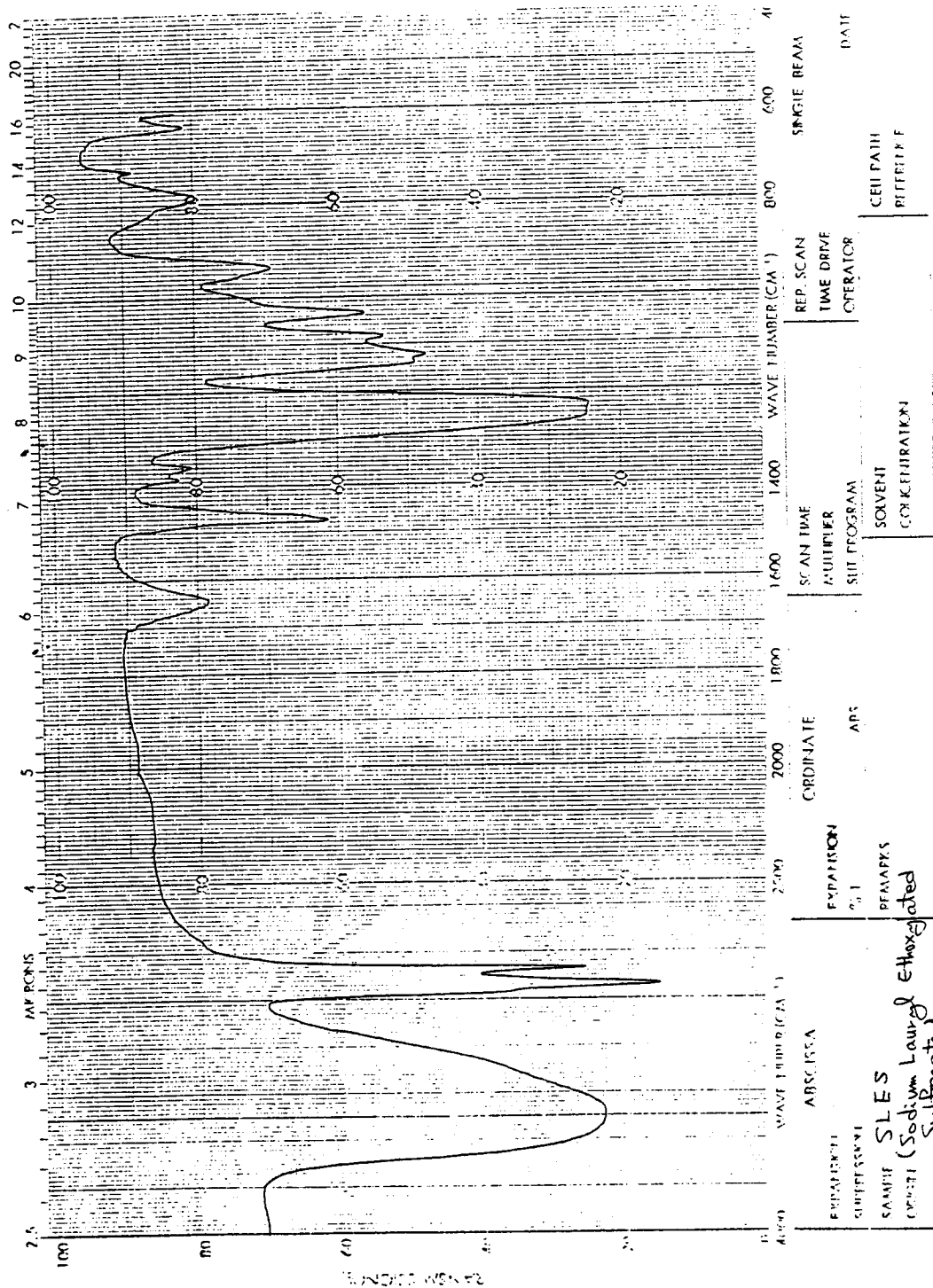
인산 Ester 염은 1290~1235 와 1050~970 cm⁻¹ 에 2개의 Broad한 강한 흡수를 보여 준다.

ii) 비이온 계면활성제

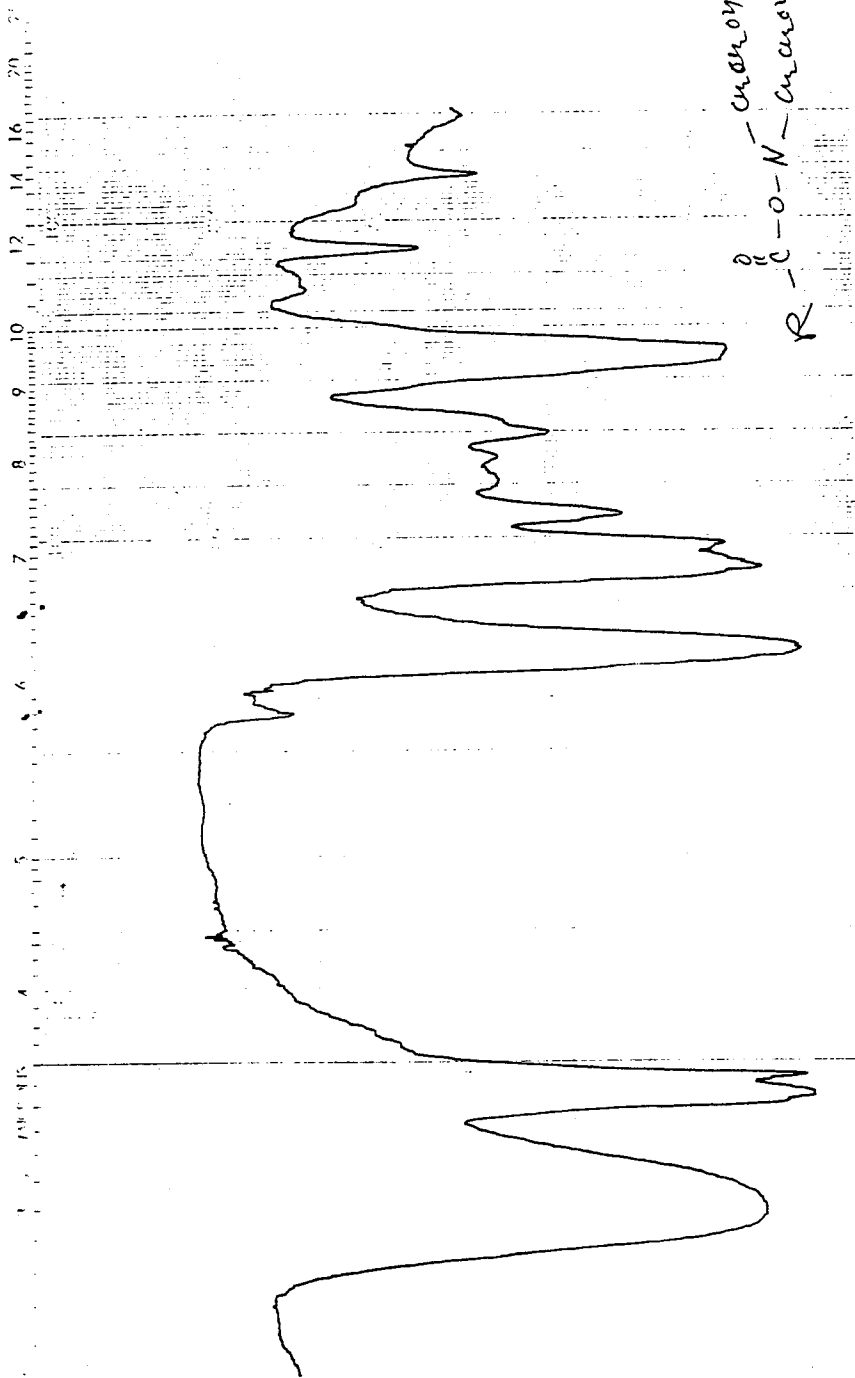
대표적인 비이온 계면활성제로는 Ester형, Alkanol Amide 형, POE 형의 3Type이 있고, 각각의 구조에 따라 Spectrum 을 얻을 수 있다. 또 POE 기가 Ester, Alkanol Amide 에 부가된 경우도 있다.

Ester 형에서는 Ester 결합에 따른 1740~1730 cm⁻¹ 와 1180~1170 cm⁻¹의 흡수가있고, 다가 Alcohol 의 종류 및 유리 애기에 따른 흡수도 나타나는 경우도 있다. Alkyanol Amide 형은 1640~1620 cm⁻¹ 의 Amide 결합에 따른 흡수와 1050 cm⁻¹ 부근의 COH 에 의한 흡수가 특징적으로 나타난다.

POE 형에서는 1120 cm⁻¹ 에 Broad Strong Peak 를 나타내는 것이 특징이다. 이 흡수는 EO 부가 mol 수에 대응하여, 분자 전체의 POE mol의 비율에 대응되는 강도를 보여준다. 그러나 이를 가지고 POE mol수를 계산하기는 어렵고 NMR 또는 GC등에 의한 보완이 필요하다.



SLES IR Spectrum



APR 1974		1800		1400		800		400	
WAVENUMBER (CM⁻¹)	REP. SCAN	WAVE NUMBER (CM⁻¹)	REP. SCAN	WAVE NUMBER (CM⁻¹)	REP. SCAN	WAVE NUMBER (CM⁻¹)	REP. SCAN	WAVE NUMBER (CM⁻¹)	REP. SCAN
2500	1	1700	1	1400	1	800	1	400	1
COORDINATE	COORDINATE	COORDINATE	COORDINATE	COORDINATE	COORDINATE	COORDINATE	COORDINATE	COORDINATE	COORDINATE
PERCENT TRANSMITTANCE	PERCENT TRANSMITTANCE	PERCENT TRANSMITTANCE	PERCENT TRANSMITTANCE	PERCENT TRANSMITTANCE	PERCENT TRANSMITTANCE	PERCENT TRANSMITTANCE	PERCENT TRANSMITTANCE	PERCENT TRANSMITTANCE	PERCENT TRANSMITTANCE
REMARKS	REMARKS	REMARKS	REMARKS	REMARKS	REMARKS	REMARKS	REMARKS	REMARKS	REMARKS
SAMPLE NO.	SAMPLE NO.	SAMPLE NO.	SAMPLE NO.	SAMPLE NO.	SAMPLE NO.	SAMPLE NO.	SAMPLE NO.	SAMPLE NO.	SAMPLE NO.
CONCENTRATION	CONCENTRATION	CONCENTRATION	CONCENTRATION	CONCENTRATION	CONCENTRATION	CONCENTRATION	CONCENTRATION	CONCENTRATION	CONCENTRATION
DATE	DATE	DATE	DATE	DATE	DATE	DATE	DATE	DATE	DATE
CELL PATH	CELL PATH	CELL PATH	CELL PATH	CELL PATH	CELL PATH	CELL PATH	CELL PATH	CELL PATH	CELL PATH
REFERENCE	REFERENCE	REFERENCE	REFERENCE	REFERENCE	REFERENCE	REFERENCE	REFERENCE	REFERENCE	REFERENCE

CDE 21 IR Spectrum

≡) NMR 분석

IR 과 마찬가지로 간편성 및 신속성과 소량의 시료로 측정이 가능하고 최근의 FT-NMR 보급에 따라 시료량은 더욱 적어지고 있다. 시료는 감압 건조 등으로 수분을 제거하고 측정해야 하며, ^1H -NMR 의 경우 시료가 점도가 높은 액체나 고체인 경우는 용매로 5~20% 의 용액으로하여 측정한다.

^1H -NMR로부터 얻어지는 정보는, Chemical Shift 와 Spin 양자수에 따른 Peak Split, 적분비율 등이다. ^1H -NMR에서는 Peak에 연관된 구조를 명확히 해석할 수있다. 해석은 특별한 방법은 없고 일반 유기화합물의 해석과 같은 방식으로 행한다. 적분율을 이용하여, Alkyl Chain 의 평균 탄소수, EO 부가 mol 수 등을 구할수도 있다.

i) 음이온 계면활성제

IR 스펙트럼에서는, 각각의 관능기 자신의 진동에 유래하는 정보를 얻을 수 있다. 그러므로 주위의 결합 양식의 변화에 의한 파수의 이동은 있어도, 그다지 크지는 않았다. 예를들면 카르보닐기가 나타나는 위치는 $1560\sim 1740\text{ cm}^{-1}$ 로 결정되어 있기 때문에, 흡수의 위치, 형상 및 강도에서 그것이 카르보닐기라고 명확히 추정할 수 있었다.

그러나, ^1H -NMR 스펙트럼에서 얻을 수 있는 것은, 관능기 그 자체보다는 관능기에 인접한 메틸, 메틸렌, 메틴프로톤의 정보가 많기 때문에, 주위의 결합 양식에 의해 그 Chemical Shift 는 대폭 이동하여, Signal 의 위치에서 단순히 그것이 술폰산염인지 황산 에스테르염인지 추정하는 것은 어렵다. 한편 결합 양식에 의해차가 있기 때문에, 구조 해석에 이용할 수 있다고도 말할 수 있다.

대표적인 음이온 활성제의 Chemical Shift 를 모아 그림에 나타
내었다.

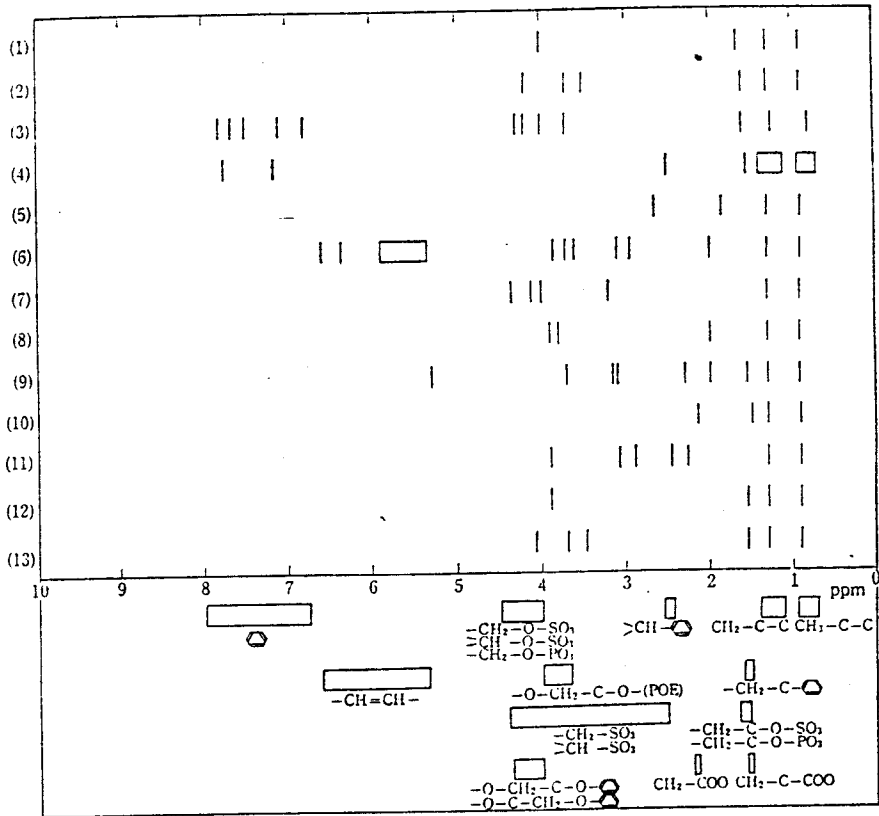


그림 음이온 계면활성제의 Chemical Shift

- | | |
|-------------------------------|-----------------|
| (1) 황산 알킬염 | (2) 황산 알킬 POE 염 |
| (3) 황산 알킬 페닐 POE 염 | (4) 알킬 벤젠 술폰산염 |
| (5) 알칸 술폰산염 | (6) α 올레핀 술폰산염 |
| (7) 술폰 호박산 에스테르염 (Aerosol OT) | |
| (8) α 술폰 지방산 메틸에스테르 염 | |
| (9) N-아실메틸 아미노에틸 술폰산염 | (10) 장쇄지방산염 |
| (11) N-아실메틸아미노 초산염 | (12) 인산 알킬염 |
| (13) 인산 알킬 POE 염 | |

0.5 ~ 1.5 ppm 의 영역에는, 알킬기를 구성하는 메틸 및 메틸렌 프로톤의 Signal이 나타난다. "주위에 그 이외의 관능기가 없는 경우에는"라고 하는 조건하에서, 2.5~3.0ppm 에는 $-CH_2-COOH$, CH_2-SO_3 , $>CH-SO_3$, 등의 프로톤 Signal 이 나타내기 때문에, 카르복시산염, 술폰산염의 존재를 생각할 수 있다. 4.0~4.5 ppm 에서는 $-CH_2-OSO_3$, $>CH-OSO_3$, $-CH_2-OPO_3$ 등의 프로톤 Signal이 나타내기 때문에, 황산 에스테르염 혹은 인산 에스테르염의 존재가 추정된다. 6.5~8.5 ppm 에는페닐기의 탄소에 결합한 프로톤의 Signal 이 나타내기 때문에, 음이온 활성제이고 3~5 ppm에 Signal이 없고, 6.5~8.5ppm 에 Signal이 있으면 방향족 술폰산의 존재가 추정된다. 또 3.5~4.0ppm에는 POE 부가물의 $O-CH_2-CH_2-O$ 의, 5.0~5.5 ppm 에는 통상의 2중결합의 프로톤 Signal 이 나타난다. 그러나 친수기가 가까이 다른 관능기가 오면 조건은 변한다. 예를 들면, α 술폰 지방산염, 혹은 술폰호박산염 (Aerosol OT) 처럼, 술폰기가 붙은 탄소에 전자흡인성의 기가 붙은 경우에는, 그 탄소에 결합한 프로톤은 3.8 혹은 4.4ppm 까지 저 자장측으로 Shift 해 있다. 그러므로, 각각의 Signal 의 위치만으로는 판단할 수 없고, 스펙트럼의 전체가 추정하는 구조와 일치하는가 하지 않는가를 확인함과 함께, IR의 정보 등과 아울러 판단하여, 바른 결론에 도달할 수 있다.

b) 비이온 계면활성제

대표적인 비이온 계면활성제의 Chemical Shift를 모아서 그림에 나타내었다. 비이온 활성제는, 대별하면 에스테르형, 알카놀 아미드형 및 POE 형으로 되지만, POE 형에는 앞의 2개에 POE가 부가

한 type도 있다. 각각의 그룹 내에서는 구조가 비슷하기 때문에, Signal의 나타나는 위치도 비슷하다. 특히 지방산 EO부가물, 모노이실 글리세린 EO 부가물, 지방산 소르비탄 EO 부가물등의 에스테르 결합을 갖는 EO 부가물은 IR로서는 실제 동정은 불가능 하였지만, NMR 스펙트럼에서도 동정은 상당히 곤란하였다. 그러므로 가수분해한 후에 친유기 및 친수기를 조절하던지, POE 색을 절단하여 남은 부분을 조절 하던지, 복잡한 방법을 이용하지 않으면 바른 결론에는 도달할 수 없는 것이 많다.

에스테르 결합에 유래하는 $\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ 는 4.1~4.4 ppm 에, $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-$ 는 2.3~2.4 ppm 에 나타나기 때문에, 양 위치에 Signal이 나타나면 POE 기의 유무에 관계없이 에스테르형이다. 알카놀 아마이드의 경우에는 $\text{CH}_2-\text{C}(=\text{N})-$ 이 2.3~2.4 ppm에 $\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-$ 가 3.4~3.5 ppm 에, $\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-$ 가 3.7~3.8 ppm 에 나타나기 때문에, 이들의 Signal의 위치와 강도비가 일치하면, 지방산 알카놀 아마이드라고 동정된다.

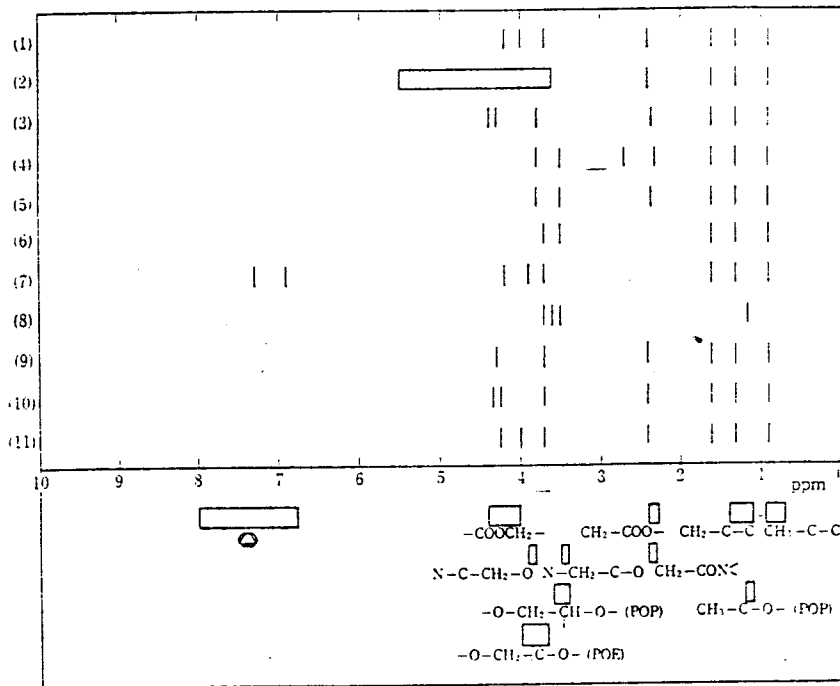


그림 비이온 활성제의 Chemical Shift

- (1) 모노 아실 글리세린
- (2) 지방산 소르비탄에스테르
- (3) 지방산 에틸렌 글리콜에스테르
- (4) 지방산 모노 에탄올 아마이드
- (5) 지방산 디에탄올 아마이드
- (6) 알킬 POE 에테르
- (7) 알킬페닐 POE 에테르
- (8) PO,EO 공중합체
- (9) 지방산 PEO 에스테르
- (10) 모노아실 글리세린 POE 에테르
- (11) 지방산 소르비탄 POE 에테르

POE 형에서는 POE 기의 Signal이 3.7 ppm 에 나타난다. IR에서는 POE기와 POP기의 식별은 어려웠지만, NMR 에서는 후자의 측쇄 메틸

프로톤이 1.15 ppm 에 이중선으로서 나타나고, 이것은 알킬쇄의 메틸렌 프로톤의 Signal 과는 중복하지 않고, 또, POE기가 3.7 ppm 에 나타나는 것에 대해, POP 기의 $-OCH_2-$ $-CH_2-$ 는 3.4~3.6 ppm 에 나타나기 때문에, 이 양쪽에서 POP 기의 존재는 알수 있다.

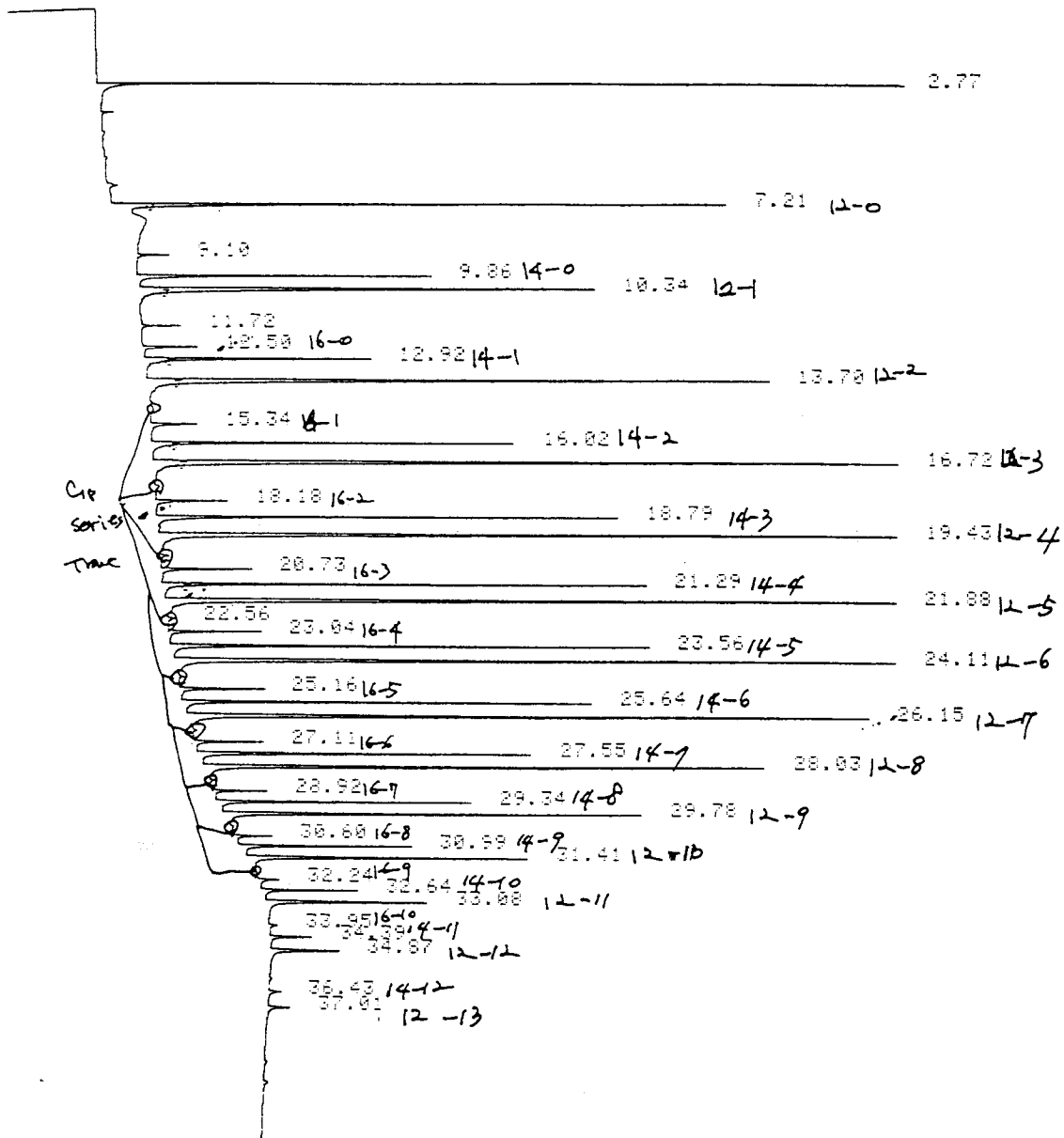
3) GC 분석

GC는 높은 분리능, 넓은 적용범위, 정량성 등의 장점으로 최근 널리 사용되고 있다. GC 에서는 시료가 기체로 기화되어야 하므로 대개의 시료는 휘발성인 유도체로 변화시킬 필요가 있다. 계면활성제 분야에서 GC는 1) 배합물중의 용제 및 불순물, 불생성물의 분석 2) 친유기의 탄소수 분포 및 이성체의 분석 3) 친수기의 분석 4) EO 부가 mol 수가 분포 분석 등이 가능하다.

각 계면활성제별로 GC 에서 측정할 수 있는 항목은 다음과 같다.

	성분	분석 항목	전처리	비고
이온계	AS	친유기의 탄소 조성 분석	가수분해 후 Acetylation	
	ABS	친유기의 탄소 조성 분석 친수기의 EO mol수 (N) 분포	가수분해 후 Acetylation	N max - 15~20
비이온계	LAS ABS	친유기의 탄소 조성 및 이성체 위치 분석	인산 열분해	
	SAS	친유기의 탄소 조성 분석	인산 열분해 Alkali Fusion	
	AGS	탄소조성, AKS, HAS 의 분리	수소 첨가 후 Sulfonyl Chloride화	

	성분	분석항목	전처리	비고
음 이 온	Soap	탄소 조성	Methylation	
	AP (Alkyl phosphate)	탄소 조성 및 Mono, Diester 분리	Methylation	
양 이 온	4급 암모늄	탄소 조성, Mono, Di, Benzalconium의 확인 및 분리	열 분해법	
비 이 온	다가알콜 지방산 에스터	탄소 조성 및 Mono, Di, Triglyceride의 분리	TMS 화 Acetylation	
		탄소 조성	가수분해 후 Methylation	
계 면 활 성 제	Sorbitan 유도체	지방산기의 탄소 조성	가수분해 후 Methylation	
	AE	탄소 조성 및 EO mol 분포 (N)	TMS 화 Acetylation	N max 15~20
계 면 활 성 제	APE (Alkyl phenyl POE ether)	탄소 조성 분석	무수초산 PTS에 의한 Acetylation III에 의한 분해법	R O C Me R O I
	Fatty acid	탄소 조성 및 EO mol 분포 (N)	TMS 화 Acetylation	N max 15~20
	POE ester	탄소 조성 분석	가수분해 후 Methylation	
	Alkanol amide	유리 Diethanol amine, 유리 지방산, Mono, Diethanol Amide 탄소 조성별 분리	TMS 화	



AE 3 mol 2; GC Chromatogram

㉑) HPLC 분석

HPLC 는 분리 방식에 따라 분배, 흡착, GPC 및 Ion 교환 Chromatography로 분류한다. 이들 각각의 방법은 각각의 특징을 갖고므로, 분석 목적에 따라 적절한 방법을 택해야 한다.

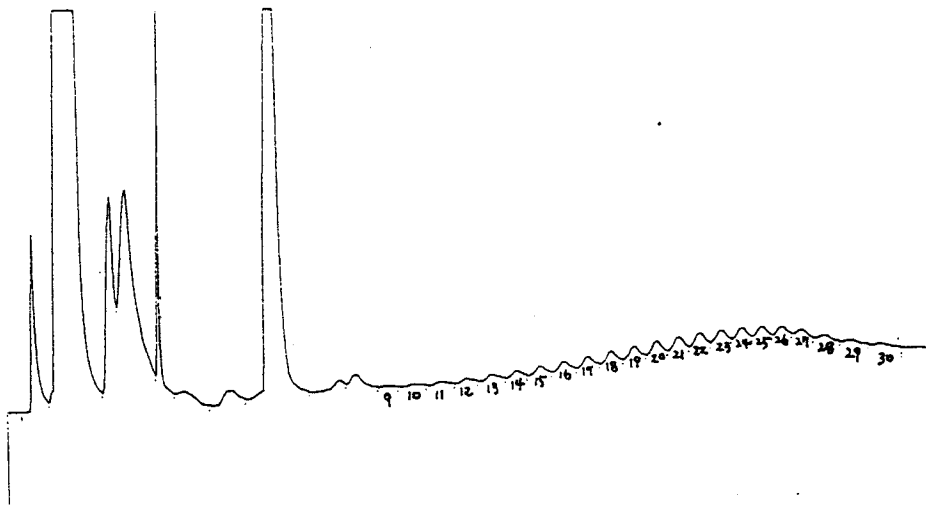
i) 친유기의 분리 분석

친유기의 분리에는 시료의 소수성 부분과 고정상의 ODS 기 (Octadecyl Silane) 간의 Hydrophobic interaction에 의해 분리되는 Reverse phase chromatography 방법을 사용한다.

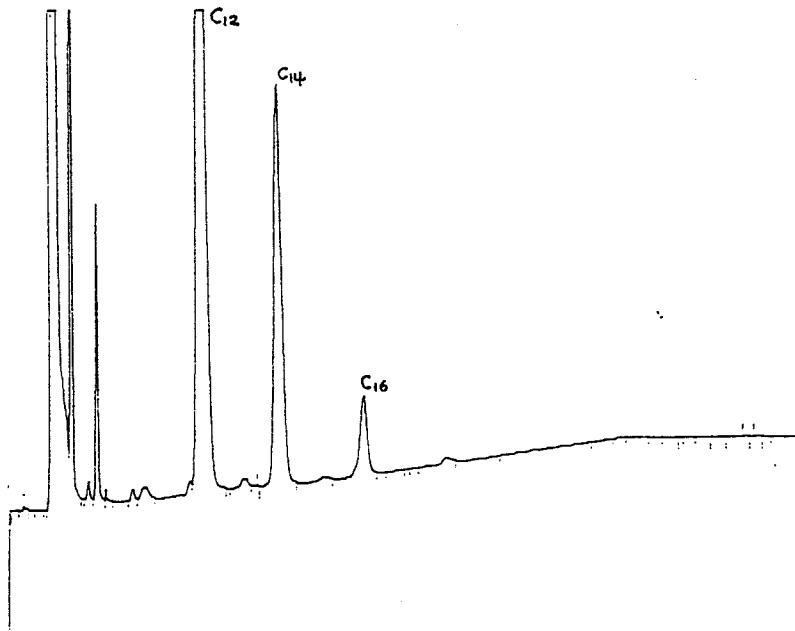
ii) POE 의 분포 분석

H₂O THF 계 역상 Chro. 에서 AE, APE 의 PEO 부가 mol 수에 따른 분리가 가능하나, THF 의 함량비에 따라 mol 수에 따른 분리 속도가 일정치 않은 단점이 있다. 따라서 POE 분포 분석을 행하는 경우에는 수소 결합력에 따라 분리하는 Normal phase chromatography 방식을 채택하는 것이 좋다. EO 부가 mol 수가 증가함에 따라 수소 결합력이 증가하여 용출 순서가 부가 mol 수에 따라 용출된다. 또한 친유기의 분포에 따른 영향이 없으므로 POE 의 분포만 관찰하기가 용이하다.

POE 계 계면활성제는 극성이 광범위하게 분포되어 있어 Gradient System 을 이용해야 한다. 이때 RI Detector 는 사용이 불가능하므로 UV 흡수 유도체를 만들어 UV를 사용하는 것이 필요하다.



(A)



(B)

AE 25 mol % HPLC Chromatogram

2.7 Mass 분석

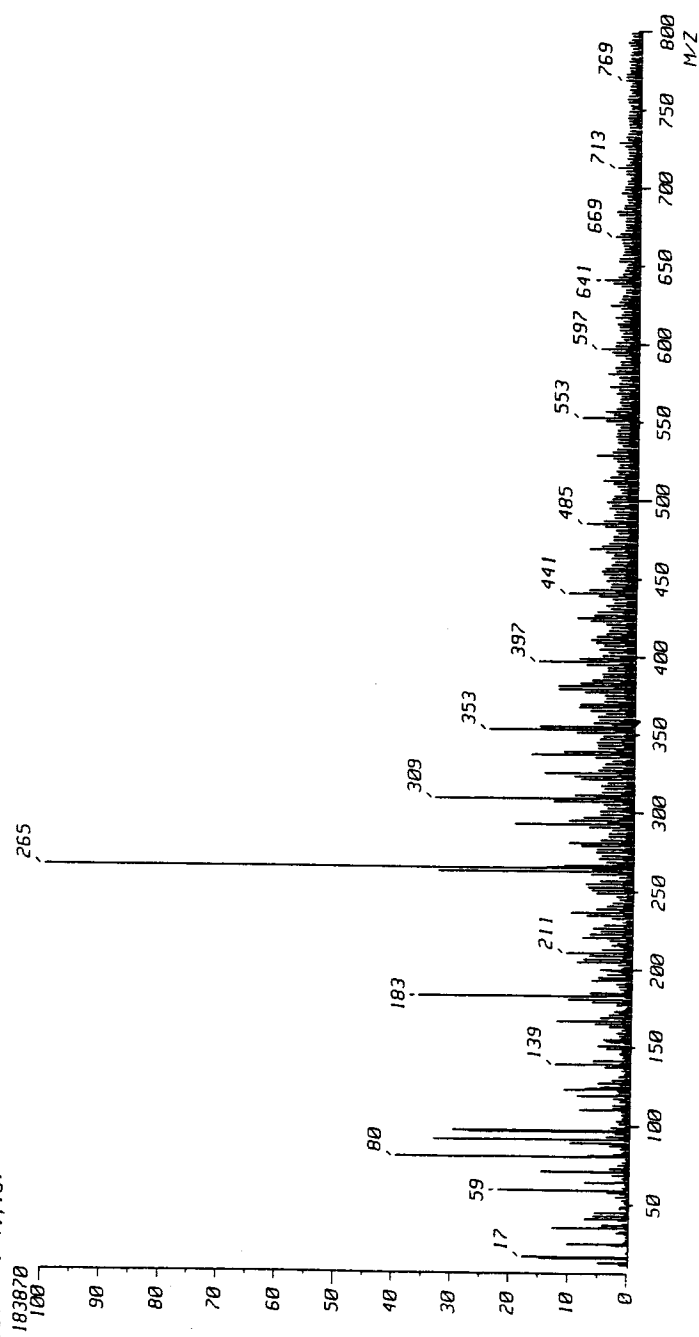
Mass Spectrometer 는 GC 또는 HPLC 와 Interface하여 분리 용종 성분의 구조를 분석하는데 주로 쓰인다. 계면활성제 분석에서도 GC 에서 분리된 성분들의 탄소수 분포 확인 및 ABS, LAS 등의 이성체 구조 확인에도 이용된 예가 다수 소개된바 있다. 이상의 방법은 각 화합물의 Fragmentation pattern을 이용하여 구조를 해석할 수 있다.

최근에는 이와는 별개로 FAB-MS를 이용하여 계면활성제의 구조를 분석한 논문도 발표되고 있다. FAB 은 MS 의 Ion화 기법중 Soft ionization technique 중 하나로, 빠른 속도로 가속된 중성 원자 (Xe 또는 Ar)을 시료와 충돌시켜 이온을 생성한다. 이때 생성되는 이온은 주로 $[M + X]^+$ 또는 $[M - X]^+$ ($X = H, Na, K$) 로 되어 분자량에 따라 Data를 나타내므로, 손쉽게 성분을 확인할 수 있으며 GC나 HPLC 에서 얻을 수 있는 탄소 분포 및 EO 분포등을 관찰할 수 있다.

특히, 음이온 계면활성제는 $[M - X]^+$ 의 Ion을 또, 양이온 계면활성제는 $[M + X]^+$ 를 생성하므로 전처리 시간등을 소비하지 않아도 되는 장점이 있다.

[MASS SPECTRUM]

Data : SLES
Sample : SLES
RT : 0.803
BP : M/Z = 255.0000 INT. = 1.75
Scan# : (1,10) Mode : MF-FAB [Neg.] DI (Deg.C) : 31.2

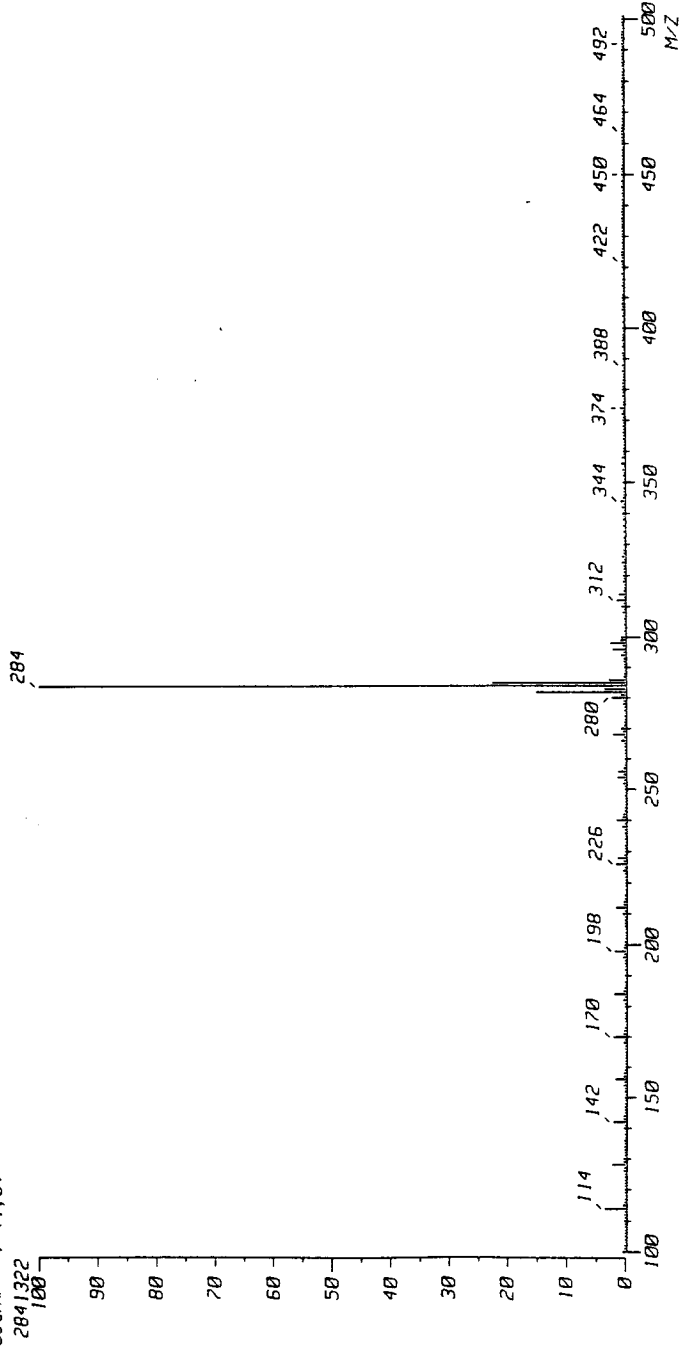


SLES 의 FAB Negative Mass Spectrum

[MASS SPECTRUM]

Data : CTAC-m
Sample : CTAC50
RT : 0.403
BP : M/Z = 284.0000 INT. = 45.16
Scan# : (1, 6)
2841322

Mode : NF-FAB (Pos.) DI (Deg.C) : 32.6



CTAC 01 FAB Positive Mass Spectrum