

FT-IR을 이용한 계면활성제 혼합물의 정량

최종근, 노경원, 허찬우, 김진우
(주)태평양 기술연구원

A quantitative determination of surfactant mixtures by FT-IR

Jong-keun Choi, Kyung-won Ro,
Chan-woo Hur, Jin-woo Kim
(Pacific R&D Center)

요 약

FT-IR의 정량법중 Partial least-squares(PLS) 방법과 Multiple scattering correction(MSC)방법을 이용한 계면활성제 분석의 타당성을 조사하기 위하여 LAS, MES 그리고 ELA-9을 이들 방법으로 정량하였다. 계면활성제 표준품을 각각 다른 비율로, 50% 에탄올에 가열 용해시킨 다음, 건조시켜 액막법으로 IR 스펙트럼을 측정하였다. 얻어진 스펙트럼으로부터 Variance(분산)스펙트럼을 구하고 이를 참고하여 여러 파수 영역에서 반복하여 검량선을 작성하고 상관계수를 구하였다. 1245-1130 cm^{-1} 의 범위와 1070-1010 cm^{-1} 범위의 파수를 선정한 결과 상관계수의 값이 모두 1.000이었다. 또한 정량 결과, 오차가 0.32%이하로써 매우 만족할 만한 결과를 얻었다. 따라서 FT-IR을 이용한 정량법에서 PLS 방법과 MSC 방법은 계면활성제 분석에 유효하며, 본 정량 방법이 매우 간단하므로 품질관리 목적의 분석에 적합하다는 결론에 도달하였다.

1. 서 론

계면활성제는 세제등과 같이 세척 목적 뿐만아니라 화장품 및 농약 분야처럼 활성 성분을 다른 성분과 잘 혼합시키기 위한 유화 또는 가용화시키는 등의 목적으로 많이 사용된다.

하지만, 계면활성제는 음이온, 양이온, 비이온 및 양성계면활성제 등 그 종류가 다양하고, 계속 새로운 계면활성제가 개발될 뿐만 아니라, 그것이 가지는 독특한 성질 때문에 분석이 쉽지 않다. 일반적으로 계면활성제는 TLC, IR, NMR, HPLC로 분석하며, 경우에 따라서는 GC도 이용되고 있다. 또한 최근에는 HPTLC, SFC등도 주목을 받고 있다.(1)

그러나, 위의 방법들은 대체로 많은 시간을 요하고 여러가지 시료전처리를 해야하는 단점이 있어 품질관리의 목적에는 적합하지 않다. 이 가운데 구조를 분석하는데 주로 이용되었던 FT-IR은 컴퓨터와 소프트웨어의 발전으로 혼합물의 각성분을 분리하지 않고도 정량을 할 수 있게 되었다. 그래서 최근에는 품질관리에 FT-IR이 많이 사용되고 있다. FT-IR을 이용한 계면활성제의 분석방법은 여러 문헌에서 보고된 바 있다. Kullbom등(2)은 음이온계면활성제 수용액을 ZnSe 결정으로 만든 Cylindrical internal reflectance cell (Circle cell)을 사용하여 1172cm^{-1} 의 Sulfonate 피크 또는 $1206\text{-}1215\text{cm}^{-1}$ 의 Sulfate 피크를 기준으로 정량 하였다. 또한 Fuller등(3)은 계면활성제를 액체세제의 품질관리 목적으로 Liquid attenuated total reflectance(ATR) 셀을 이용하여 Partial least-squares(PLS) 방법으로 정량하는 방법을 소개하기도 하였다. 이들은 ATR cell을 사용함으로써 용매에 의한 방해받지 않고 상당히 정확하게 액체세제의 각 계면활성제를 정량하였다. 또한 K. Oba등(4)은 폐수에서 LAS, ABS 그리고 Alkanesulfonate의 상대적 양을 구하기도 하였다.

IR spectroscopy에서 여러 물질이 섞인 혼합물을 측정할 경우 흡수파장이 겹쳐 특정 단일 파장에서 정량은 어렵다. 따라서 여러 파장에서 흡광도를 측정하여 각 성분의 농도를 구하는 K-matrix 방법이 개발되었으나 이 방법은 역행렬을 구해야 하기 때문에 계산량이 많아 시간이 오래 걸리는 단점이 있다. 또한 시료에 존재하는 모든 구성성분을 알아야 한다. 즉, 시료에 불순물이 존재하고, 만일 이 불순물이 정량에 사용할 파수의 영역의 빛을 흡수할 경우, 미리 이 물질을 정성하여 검량선을 작성할때 이 성분의 항목도 넣어주어야 하는 번거로움이 있다. 따라서 이를 보완한 P-matrix

방법도 제시되었으나, 이 또한 분석에 사용되는 파수의 숫자보다 많은 수의 표준 혼합물이 필요하다는 단점을 가지고 있다(5,6,7,8). 최근 FT-IR을 이용한 정량법으로 주목받는 PLS 방법은 기존의 정량에 사용하였던 Principle Component Regression(PCR)과 유사하지만, K-matrix와 P-matrix 방법의 장점을 가지고 있다. 즉, K-matrix와 PCR 방법처럼 특정파수가 아니라 전체스펙트럼 또는 일정 범위의 파수를 선택하여 정량(full spectrum methods)하기 때문에 사용자는 특별히 스펙트럼의 각 피크를 확인할 필요가 없을 뿐만 아니라 P-matrix처럼 시료중의 모든 성분을 모르더라도 원하는 성분만을 정량할 수 있는 장점이 있다. 최근에 Lorber등(9)은 PLS algorithm의 이론적 근거를 제시하였으며, Geladi와 Kowalski(10)는 PLS algorithm을 발표하였다.

FT-IR을 이용한 정량법에서 고려해야 할 다른 한가지는 빛이 투과하는 시료의 두께를 조절하기가 어렵다는 것이다. 보통 기체 시료는 일정 길이의 gas cell을 사용하면 쉽게 정량이 되지만, 용액 시료는 용액법이나 circle cell을 이용할 경우, 일부를 제외하고는 용매의 방해가 커 정량이 쉽지 않다. 또한 고체 시료를 브롬화칼륨정제법으로, 또는 액체 시료를 액막법으로 측정할 경우 시료의 두께를 정확히 조절할 수 없어서 정량하기 어렵다. 그러나 Geladi등(11)이 제시한 multiple scattering correction(MSC)을 이용하면 고체나 액체 시료의 두께를 스펙트럼으로 부터 구할 수 있으므로 특별히 시료의 두께를 조절할 필요가 없다.

따라서 본 연구에서는 세제에 흔히 사용되는 Linear alkyl benzene sulfonate(LAS), α -Sulfonated fatty acid methyl esters(MES) 및 Ethoxylated lauryl alcohol(ELA-9)의 혼합물을 FT-IR을 이용하여 PLS 방법과 MSC방법으로 계면활성제를 정량하므로써 이 방법의 유효성과 세제의 품질관리를 위한 분석에의 응용가능성에 대하여 조사하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기구

표준품으로 사용한 LAS(태평양), MES(태평양) 및 ELA-9(일칠화학)은 일반 시중에서 세제용 원료로 시판되는 것을 사용하였으며, GR급 에탄올과 이온수를 사용하였다.

계면활성제의 IR 스펙트럼은 Nicolet SX 20 FT-IR spectrophotometer를 사용하여 얻었으며, 데이터 처리 및 정량용 소프트웨어는 Nicolet 620 Data Station을 사용하였다.

2.2. 실험방법

LAS와 MES 표준품은 105°C에서 건조시킨 후, 브롬화칼륨정제법으로, ELA-9은 액상이므로 액막법으로 IR 스펙트럼을 측정하였다.

일반적으로 IR 스펙트럼을 측정할 때 고체시료를 브롬화칼륨정제법으로 측정하는 것보다는 액상의 시료를 액막법으로 측정하는 것이 더 깨끗한 스펙트럼을 얻을 수 있으며 측정하기도 용이하다. 따라서 본 실험에서는 LAS와 MES는 고형이므로 ELA-9의 함량을 40% 이상 넣어 혼합물의 형태가 액상이 되도록 하였다. 계면활성제 표준품을 각각 비율을 달리하여 무게를 달아 50ml 비이커에 넣고 가급적 소량의 50% 에탄올 용액을 가해 가열, 용해시켜 잘 섞은 후 105°C 오븐에 넣고 1-2 시간 동안 건조시켰다. 다음 시료를 냉각하고 액막법으로 IR 스펙트럼을 측정하였으며, 시료를 측정하기 전에 브롬화칼륨 셀을 티슈로 잘 닦아 내고, 에탄올로 2회 이상 씻어 낸 다음 드라이기로 완전히 건조시키고 이것을 대조(background)로 하였다.

모든 스펙트럼은 상온에서 8cm^{-1} 의 해상도로 128회 scan하였다.

검량선은 Nicolet PLS calibration package를 사용하여 작성하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig.1.에는 LAS, MES 그리고 ELA-9의 IR 스펙트럼을 나타내었다. 세 개의 스펙트럼에서 모두 alkyl peak($2800\text{-}3000\text{cm}^{-1}$)을 확인하였고, LAS에서는 aromatic ring peak($3600, 1600$ 및 1452cm^{-1})와 sulfonate peak($1193, 1042$ 및 1132cm^{-1})를 확인할 수 있었으며 MES에서도 ester peak(1735cm^{-1})와 sulfonate peak(1211 과 1047cm^{-1} 의 peak 및 1127cm^{-1} 의 shoulder)을 확인할 수 있었다. 마지막으로 ELA-9에서는 alcohol peak(3400cm^{-1})와 ether peak(1115cm^{-1})를 확인할 수 있었다. 실제로 세 시료의 스펙트럼을 보면 각각 특징적인 흡수 피크를 가지고 있긴 하지만 서로 겹치는 부분이 많아 특정 흡수 파수에서 정량하는 것이 어렵다. 또한 제품에서는 여러가지 다른 성분

들이 배합되기 때문에 더욱 어려움이 많을 것이다. 따라서 본 실험에서는 일정영역의 파수를 정하고 PLS 방법으로 검량선을 작성하였다.

우선 세가지 성분을 Table II에서 보인 바와 같은 비율로 표준혼합물을 제조한 후 각각의 스펙트럼을 측정하고 이로부터 분산 스펙트럼을 구하였다. Fig.2.는 이 방법을 이용하여 얻어진 분산 스펙트럼으로써 각 스펙트럼에서 파수에 따른 흡광도의 변이를 분산으로 나타내 주고 있다. 즉 분산이 큰 영역의 파수에서는 정량성이 좋을 가능성이 크다. 이 분산 스펙트럼을 참고하여 여러 영역에서 PLS 방법으로 반복하여 검량선을 작성하고 상관계수를 구하여 상관계수가 가장 큰 영역을 선정 하였다. 그 결과 $1245-1130\text{cm}^{-1}$ 의 범위와 $1070-1010\text{cm}^{-1}$ 의 범위에서 정량성이 가장 좋은 것으로 나타났다(Table I). Fig.2.와 Table I을 보면 $3400-3600\text{cm}^{-1}$ 에서는 분산은 크나 상관관계가 작은 것으로 나타났는데 이는 이 영역에서는 signal to noise(S/N) 비가 작기 때문이다. 또한 $2700-1800\text{cm}^{-1}$ 의 영역에서는 일반적으로 이산화탄소의 흡수에 의해 정량하기 어렵다. Fig.3.은 $1245-1130\text{cm}^{-1}$ 와 $1070-1010\text{cm}^{-1}$ 에서의 LAS, MES 및 ELA-9의 검량선을 보인 것으로써 상관계수가 모두 1.000으로 매우 만족할 만한 결과를 얻었다. 또한 검량선을 바탕으로 시료에 함유된 계면활성제의 농도를 계산한 결과 오차가 0.32%를 넘지 않았다(Table II). 또한 Table II에서 보는 바와 같이 극단적인 경우, 즉 넣지 않거나 한 성분으로 이루어진 경우에도 오차가 크지 않았다. 따라서 FT-IR을 이용한 계면활성제의 정량은 비교적 정확하다고 생각된다.

또한 본 실험에서 주목되는 점은 IR로 정량하는 데 문제가 되는 브롬화칼륨셀에 도포된 시료의 두께를 MSC 방법으로 구하여 비교적 정확한 결과를 얻었다는 것이다. 보통 circle cell이나 transmission cell을 이용하여 용액법으로 정량하는 것은 특별한 경우를 제외하고 용매에 의한 방해가 커 어려우며, 브롬화칼륨정제법과 액막법은 시료의 두께를 모르므로 정량이 어려웠다.

결론적으로 본 분석방법은 혼합된 계면활성제 각각의 함량을 매우 간편하고 신속하게 구할 수 있는 장점이 있으며 별다른 시료 전처리 조작이 필요하지 않아 품질관리를 위한 분석방법으로 적합하리라 생각된다.

하지만, 본 실험은 표준혼합물로 검량선을 작성하는 데 지나지 않았다. 그런데 실제로 제품을 분석할 경우에는 여러가지 방해성분이 많으므로 정량에는 어려움이 따른다. 따라서 더 많은 연구가 필요할 것이다.

Table I Correlation coefficients of added and calculated concentration in the various regions

calibration range(cm^{-1})	LAS	MES	ELA-9
4000-1000	0.981	0.972	0.999
3600-3250	0.968	0.833	0.996
3000-2600	0.999	0.938	0.991
1250-1000	0.999	0.989	1.000
3600-3250, 3000-2600 and 1300-1000	0.995	0.960	1.000
3000-2600 and 1300-1000	1.000	0.982	0.999
1245-1130 and 1070-1010	1.000	1.000	1.000

Table II Results of quantitative analysis using PLS and MSC method

sample number	LAS(% w/w)			MES(% w/w)			ELA-9(% w/w)		
	added	calculated	error	added	calculated	error	added	calculated	error
1	0.00	-0.17	-0.17	0.00	0.09	0.09	100.00	100.07	0.07
2	9.90	10.14	0.24	4.82	4.64	-0.18	85.28	85.20	-0.08
3	13.60	13.66	0.06	13.12	13.16	0.04	73.29	73.17	-0.12
4	31.23	31.00	-0.23	12.15	12.05	-0.10	56.62	56.94	0.32
5	38.28	38.36	0.08	8.13	8.29	0.16	53.59	53.33	-0.26
6	55.14	55.14	0.00	0.00	-0.03	-0.03	44.86	44.89	0.03

4. 결 론

LAS, MES 및 ELA-9의 3종류 계면활성제를 혼합하여 액막법으로 IR을 측정하고 PLS방법과 MSC방법으로 정량한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. IR 스펙트럼에서 가장 정량성이 좋은 범위는 $1245-1130\text{cm}^{-1}$ 의 범위 $1070-1010\text{cm}^{-1}$ 범위이다.
2. 검량선의 상관계수는 세 시료에 대해 모두 1.000이고 시료혼합물의 정량 오차는 0.32% 이하로 만족할 만한 결과를 얻었다.
3. 위의 결과로 부터 FT-IR은 액막법등과 같은 간단한 조작으로도 PLS 방법과 MSC 방법을 사용하면 비교적 정확한 정량을 할 수 있으므로 품질관리에 적합하다고 생각된다.

Abstract

To confirm the usefulness of partial least-squares(PLS) and multiple scattering correction(MSC) method for quantitation of surfactants in quantitative methods using FT-IR, reconstituted mixtures of LAS, MES and ELA-9 were tested. Each mixture was dissolved in 50% EtOH, dried, and applied to the KBr cell. From the IR spectra of these mixtures, the variance spectrum was obtained. After repeated calibrations for the various regions of this spectrum, we found that $1245-1130\text{cm}^{-1}$ and $1070-1010\text{cm}^{-1}$ showed the strong correlation with each component of the sample mixture: all the correlation coefficients were 1.000 and quantitative errors did not exceed 0.32%. From this result, we concluded that PLS method and MSC method are very useful and can be successfully applied to quality control.

참 고 문 헌

1. Schmitt, T. M., Analysis of surfactants, 304-314, Marcel Dekker (1992).
2. Kullbom, S. D., W. K. Pollard, and H. F. Smith, Combined Infrared and X-Ray spectrometric method for determining sulfonate and sulfate concentration of detergent range alkylbenzene sulfonate solutions, J. Am. Oil. Chem. Soc., 35, 1031-1034 (1965).
3. Fuller, M. P., G. L. Ritter, and C. S. Drapper, Partial least-squares quantitative analysis of infrared spectroscopic data. Part II : application to detergent analysis, App. Spectrosc., 88, 228-236 (1988)
4. Oba, K., K. Miura, H. Sekiguchi, R. Yagi, and A. Mori, Microanalysis of anionic surfactants in waste water by infrared spectroscopy, Water Res., 10, 149-155 (1976).
5. Haaland, D. M. and E. V. Thomas, Partial least-squares methods for spectral analyses. 1. Relation to other quantitative calibration methods and the extraction of qualitative information, Anal. Chem., 60, 1193-1202 (1988).
6. Haaland, D. M. and E. V. Thomas, Partial least-squares methods for spectral analyses. 2. Application to simulated and glass spectral data, Anal. Chem., 60, 1202-1208 (1988).
7. Haaland, D. M., Quantitative infrared analysis of borophospho- silicate films using multivariate statistical methods, Anal. Chem, 60, 1208-1217 (1988).
8. Maris, M.A., and C. W. Brown, Nonlinear multicomponent analysis by infrared spectrophotometry, Anal. Chem., 55, 1694-1703 (1983).
9. Lorber, A., L. E. Wangen, and B. R. Kowalski, A theoretical foundation for the PLS algorithm, J. Chemom, 1, 19-31 (1987).
10. Geladi, P., and B. R. Kowalski, Partial least-squares regression: a tutorial, Anal. Chim. Acta, 185, 1-17 (1987).
11. Geladi, P., MacDougall and H. Martens, Linearization and scatter-correction for near-infra-red reflectance spectra of meat, Appl. Spectrosc, 39, 491-500 (1985).

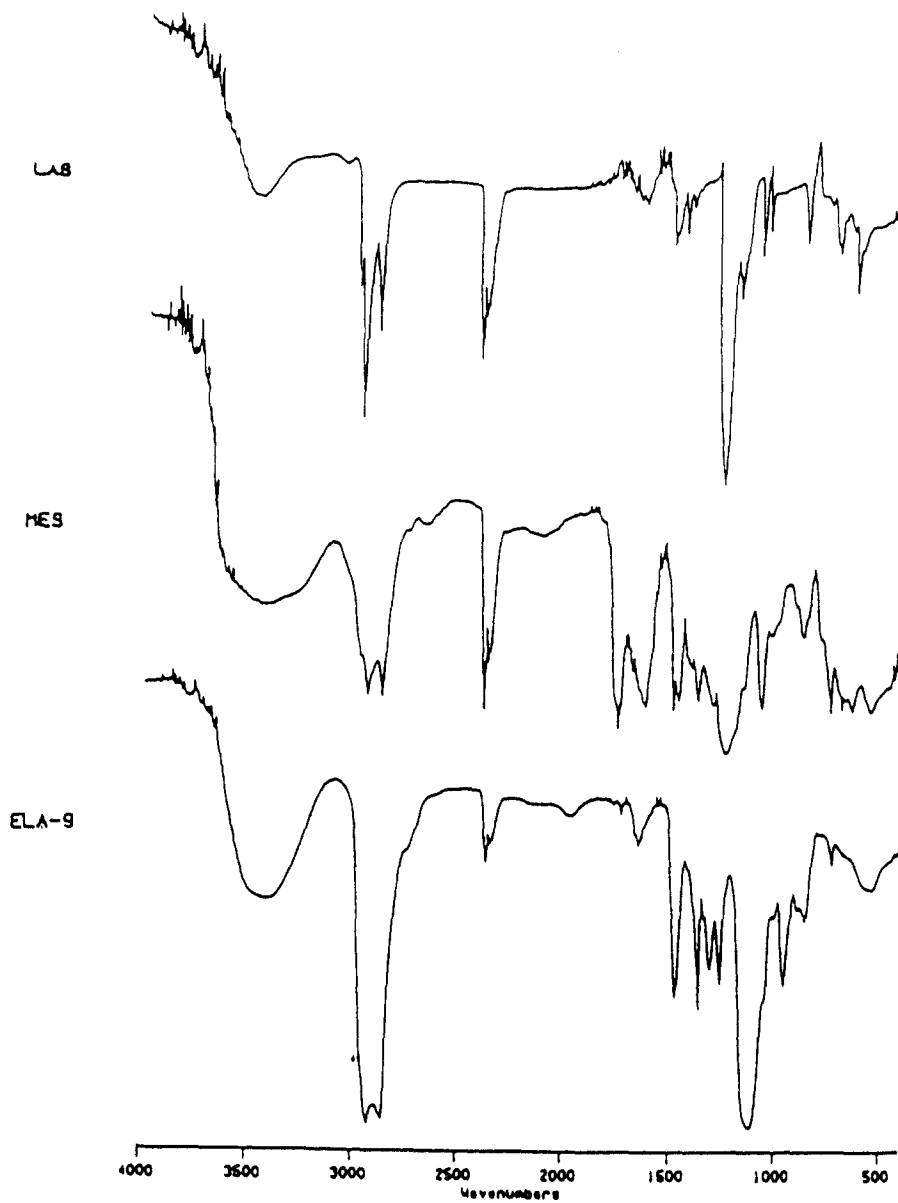


Figure 1. Infrared spectra of surfactant standards

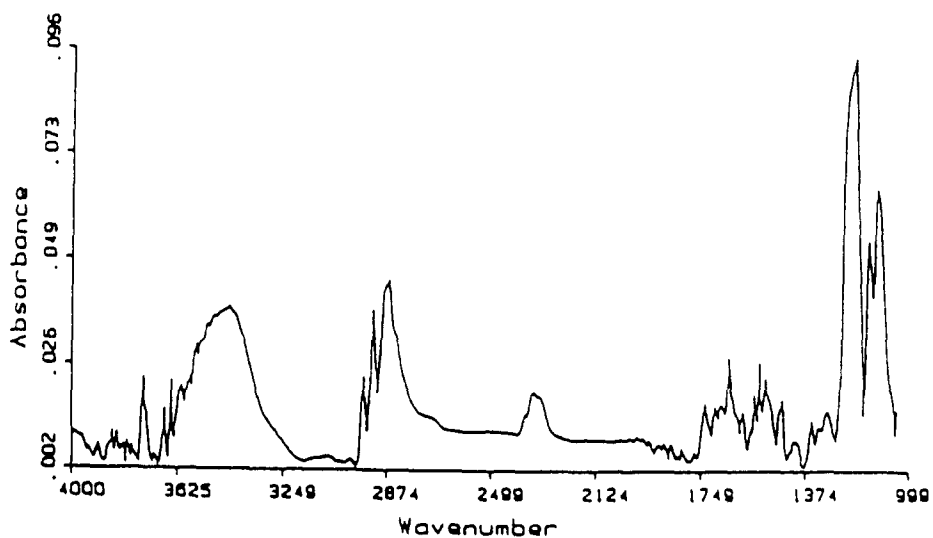


Figure 2. Variance spectrum which shows large peaks in spectral regions of high variability. This variability maybe caused by the components that are to be quantified

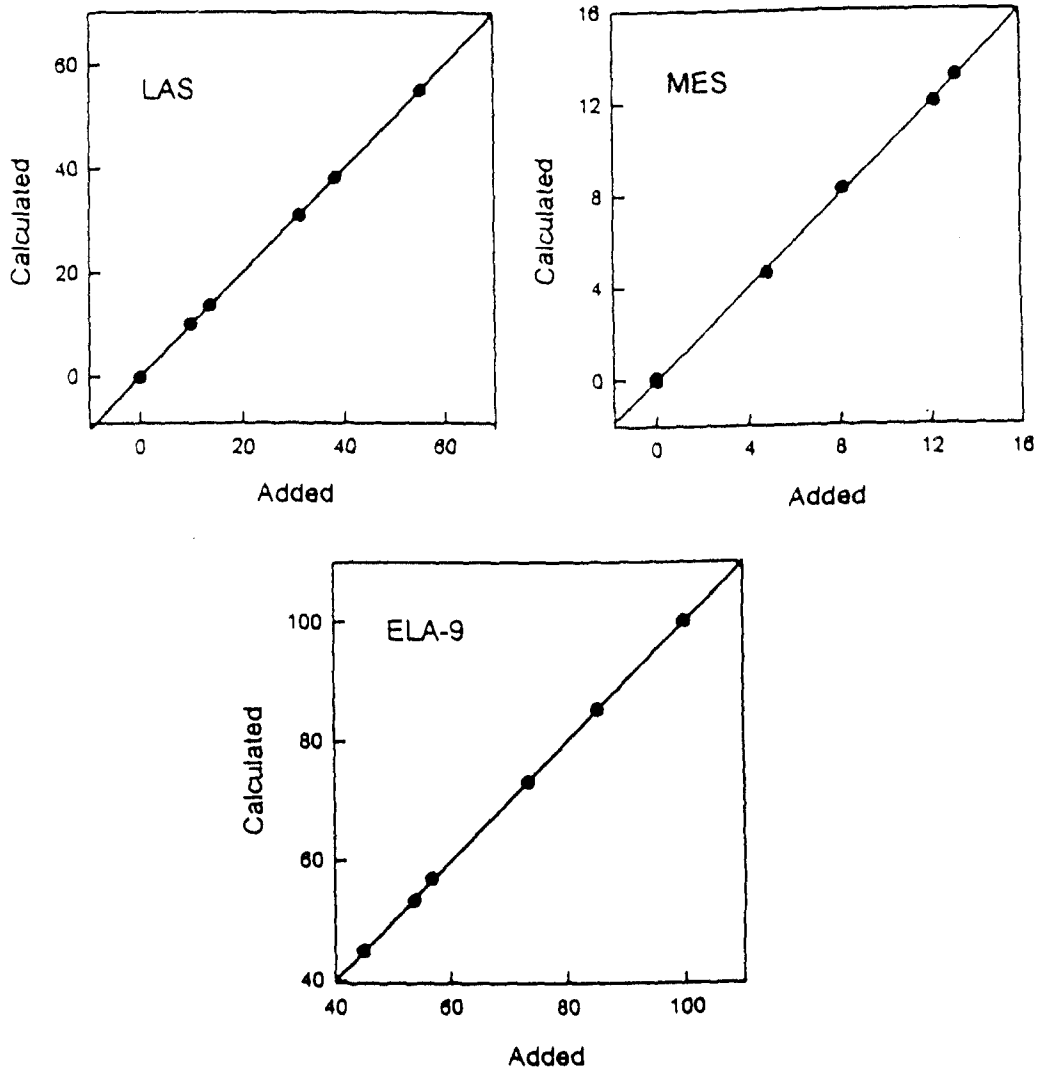


Figure 3. Plots of added versus calculated concentration for samples used in the calibration shows the expected agreement