

## 역상 액체 크로마토그래피에 의한 비이온 계면활성제의 Propylene oxide 분포 및 Fatty alcohol의 분석

이 용 화 · 박 홍 순 · 최 규 열 · 이 재 덕 · 안 호 정

(주) LG화학 생활과학연구소  
(1997년 1월 10일 접수, 1997년 2월 28일 채택)

### Analysis of Distribution of Propylene oxide in Nonionic Surfactant and Fatty alcohol by Reversed Phase High Performance Liquid Chromatography

Yong-Hwa Lee, Hong-Soon Bak, Kyu-Yeol Choi, Jae-Duk Lee, and Ho-Jeong Ahn

LG Chemical Ltd. Household & Personal Care Products R&D Institute, Taejon 305-343, Korea  
(Received January 10, 1997, Accepted February 28, 1997)

**요 약 :** 본 연구는 역상 액체 크로마토그래피를 이용하여 비이온 계면활성제의 propylene oxide 분포 및 고급 지방 알콜의 최적 분석 조건을 조사하였다. Propylene oxide 분포 및 지방 알콜의 탄소 길이를 분석하기 위해 UV 검출기를 사용할 수 있도록 유도체화 시켰으며 최적 분리 조건을 얻기 위해 분리관의 영향과 이동상의 조성 등을 실험하였다. 분리관은 Waters Symmetry C<sub>8</sub>(3.9×150mm)을 사용하였고 이동상은 methanol과 물을 이용한 기울기 용리에 의한 분석이 최적 조건이었다. 그리고 이들의 용리 거동은 log k' 와 물의 부피 분율을 도시한 결과 좋은 직선성을 얻었고 고급 알콜의 정량성을 알아보기 위하여 검량선을 도시한 결과 직선성이 좋은 결과를 얻었다.

**Abstract :** In this study, the optimum analytical conditions for determination of distribution of propylene oxide in a nonionic surfactant and separation of fatty alcohols were investigated by Reversed Phase High Performance Liquid Chromatography. To analyse the distribution of propylene oxide (PO) and carbon chain length of a fatty alcohol, we derivatized samples for the purpose of using a UV detector. Also, we studied the influences of columns and mobile phase composition to obtain the optimum separation conditions. In our experiment, Waters Symmetry C<sub>8</sub>(3.9×150mm) column was used. And the optimum condition were obtained by gradient elution with methanol and water as the mobile phase. In the plot of log k' vs composition of water in the binary phase, the linearity was very good. We plotted the calibration curve to conform the quality of fatty alcohol, a good linearity was obtained.

## 1. 서 론

표면장력 및 계면장력 저하능, 유화성, 가용화능, 세정력, 습윤 침투력, 기포력 등의 계면화학적, 물리적 고유 특성을 갖는 물질을 계면활성제라 한다[1]. 이러한 성질을 이용하여 계면활성제는 유화제, 세제, 화장품 등에 널리 이용되고 있으며 여러 산업 분야에 사용하는 계면활성제의 화학적 조성 등을 분석하여 그들의 성질을 파

악하는 것은 산업 응용에 도움을 준다.

특히 고급 지방 알콜에 ethylene oxide (EO), propylene oxide (PO) 및 EO/PO가 부가된 계면활성제는 일반적으로 많이 사용하는 비이온 계면활성제이다. 이들 비이온 계면활성제는 화학 조성, 기능성 등이 복잡하므로 화학 조성 분석 등이 필요하다. 이것은 액체 크로마토그래피(HPLC) 및 기체 크로마토그래피 (GC)와 같은 chromatographic 기술의 조합에 의해서 이루어지고 많

은 문헌들이 보고되고 있다[2~4].

비이온 계면활성제의 EO 부가 몰수는 HPLC[5~9]와 GC[10, 11]로 분석한 예가 있으나 PO 부가 몰수 분석은 많은 연구가 이루어지지 않았고 고정 용매 용리 등에 의해 분석하므로서 불충분한 결과가 몇몇 문헌에 보고된 바 있다[12~16].

HPLC에서 RI 검출기는 모든 성분을 검출할 수 있으나 이동상의 기율기 용리에 의한 사용이 어렵기 때문에 많은 제약이 따르며 UV검출기는 이동상의 기율기 용리 조건으로 사용이 간단하여 많이 사용되나 발색단이 없는 시료들은 검출할 수 없는 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하고자 발색단이 없는 시료는 UV 검출기를 사용하기 위해서 몰 흡광 계수가 큰 화학종으로의 유도체화가 요구된다. 그리고 EO, PO가 부가되어 있는 때는 부가 몰수가 넓게 분포되어 있어 고정 용매 용리 (isocratic elution) 조건으로 분석할 경우 부가 몰수가 큰 성분은 peak의 넓어짐 및 머무름 시간이 길어져 효과적인 분석이 어렵기 때문에 비이온 계면활성제를 HPLC로 분석하고자 할 때는 기율기 용리에 의한 분석이 효과적이라 생각된다.

따라서 본 연구는 비이온 계면활성제의 PO 분포 및 고급 알콜의 탄소 사슬 길이 분석시 HPLC/UV 검출기를 사용할 수 있도록 유도체화 시키고 분리관 및 이동상 조성의 영향에 대하여 조사하였으며 이들의 용리 거동을 살펴보고 최적 분석 조건을 제시하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1. 측정기기 및 기구

본 연구에서 계면활성제 분리에 사용한 HPLC는 Hewlett Packard사의 Model HP1050 series quaternary pump로서 UV/VIS 검출기가 부착된 것이다. 이동상과 분리관의 온도를 일정하게 유지하고, 조절하기 위하여 column heater를 장착하였다.

시료의 유도체화 반응을 위해 Pierce사의 Pierce Reacti-Term Heating/Stirring Module을 사용하여 5ml 반응병에서 유도체화 시켰다. 그리고 분리관은 Waters Symmetry C<sub>8</sub>(3.9 150mm)을 사용하였으며 HPLC급 순수 제주는 Millipore사의 Milli-Q reagent Water System을 이용하였다.

### 2.2. 시약

본 연구에 사용한 유도체화 시약인 phenyl isocyanate는 Aldrich사의 시약을 사용하였고 용리액으로 사용한

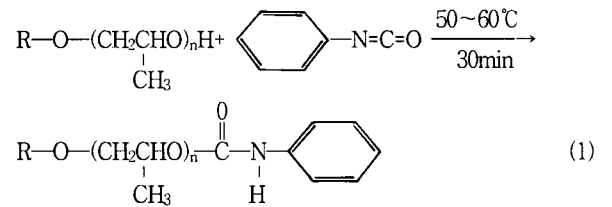
methanol과 isopropyl alcohol 등은 HPLC용 Burdick & Jackson사제를 Millipore membrane filter(Type FH. Poresize=0.5 $\mu$ m)로 정제하였고 물은 Millipore membrane filter(Type HA. Poresize = 0.45 $\mu$ m)로 정제하여 사용하였다.

### 2.3. 실험 방법

#### 2.3.1. 유도체화 방법

5ml 반응병에 시료 약 10mg을 취하여 dichloromethane 2ml를 가하고 녹인 후 phenyl isocyanate 1mg을 가하고 흔들어 섞은 후 50~60 $^{\circ}$ C에서 약 30분 동안 반응기에서 반응시킨 후 상온에서 식혀 isopropyl alcohol 약 2ml를 가하여 HPLC에 주입한다.

계면활성제가 UV 검출기를 이용할 수 있도록 반응시킨 유도체화는 식(1)과 같다.



#### 2.3.2. 분리 조건

계면활성제를 분리하기 위한 HPLC 분석 조건은 Table 1과 같다.

Table 1. HPLC Condition

Detector		UV at 240nm	
Column		Waters Symmetry C <sub>8</sub> (3.9 $\times$ 150mm)	
Mobile phase		Gradient system	
Time	flow rate	MeOH	H <sub>2</sub> O
Initial	1	85	15
30min	1	95	5
40min	1	85	15

#### 2.3.3. 용량 인자 (k') 측정

각 성분의 용리 거동을 나타내는 크기 인자는 크로마토그램으로부터 다음 식에 따라 계산하였다.

$$k' = \frac{t-t_0}{t_0}$$

여기서 k'은 용량 인자 (capacity factor), t는 머무름 시간(retention time)이며 t<sub>0</sub>는 불감 시간(dead time)으로 시료 용액에 대한 용매의 머무름 시간을 나타낸다.

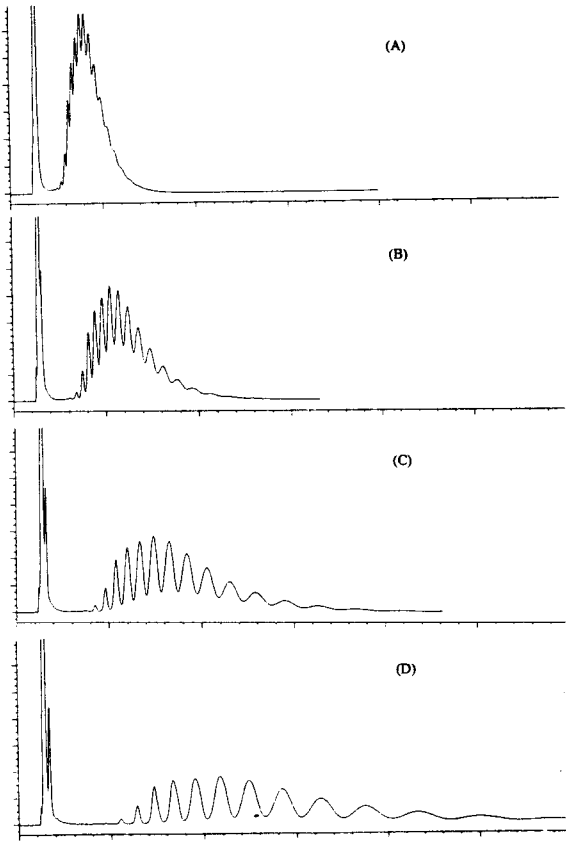


Fig. 1. Chromatogram of propylene oxide as a function of mobile phase composition, Mobile phase : MeOH/H<sub>2</sub>O.  
(A) 94/6 (B) 92/8 (C) 90/10 (D) 88/12

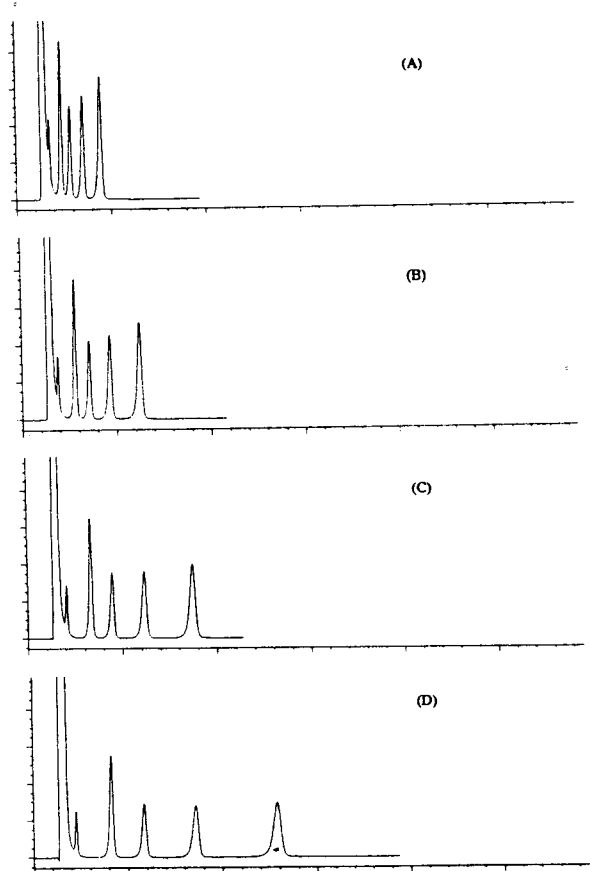


Fig. 2. Chromatogram of fatty alcohol as a function of mobile phase composition, Mobile phase : MeOH/H<sub>2</sub>O.  
(A) 94/6 (B) 92/8 (C) 90/10 (D) 88/12

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. PO분포 및 fatty alcohol의 분석

HPLC를 이용한 PO계 비이온 계면활성제의 PO분포와 fatty alcohol의 분석을 하기 위하여 분리관은 Waters Symmetry C<sub>8</sub>(3.9×150mm)를 사용하고 이동상은 methanol과 물의 혼합 용매를 사용하여 고정 용매 용리(isocratic elution)로 흘려주어 얻은 결과는 Fig. 1, Fig. 2와 같다.

PO 분포 분석시 Fig. 1 (A)의 이동상의 조성이 methanol과 물의 비율이 94:6인 경우는 PO부가 몰수에 따라 완전히 분리되지 않고 중첩되었으며 물의 비율을 증가시켜 용매 세기(solvent strength)를 증가시킨 Fig. 1 (B)의 경우 분리가 이루어지기 시작하였으며 물의 비율이 좀 더 높아져 용리액의 조성이 90:10인 Fig. 1 (C)와 88:12인 Fig. 1 (D)의 경우 부가 몰수가 낮은 성분의 분리도는 좋았으나 부가 몰수가 큰 경우 peak의 넓

어짐과 머무름 시간이 길어짐을 알 수 있다.

Fatty alcohol도 Fig. 2에 나타난 것처럼 PO 분포 분석에서와 비슷하게 중첩 되고, 탄소 수가 증가할수록 머무름 시간이 길어짐을 알 수 있었다. 이처럼 PO 부가 몰수 및 탄소 수가 작은 성분에서 큰 성분까지 넓게 분포되어 있는 시료의 분석시 이동상의 고정 용매 용리 조건에서는 완전한 결과를 얻을 수 없어 기울기 용리 (gradient elution) 조건으로 사용하기 위해 UV 물 흡광 계수가 크고 시료와의 반응이 쉬운 phenyl isocyanate로 유도체화 시켜 UV 검출기를 사용하였다.

유도체화 반응 조건은 앞에서 기술한 2.3.1과 같고 이동상의 조성을 methanol 85%에서 95%까지 이동상의 기울기 용리 조건으로 얻은 결과는 Fig. 3, Fig. 4에 나타내었다. 결과에서처럼 기울기 용리 조건으로 분석했을 경우는 PO 부가 몰수 및 fatty alcohol의 탄소 길이가 넓게 분포되어있을 때에도 고정 용매 용리에서 나타난 단점을 줄일 수 있었다.

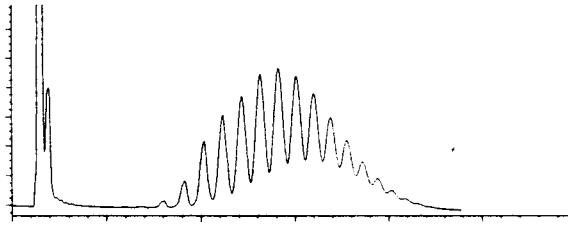


Fig. 3. Chromatogram of propylene oxide by gradient elution.

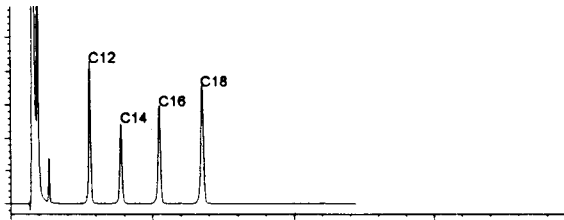


Fig. 4. Chromatogram of fatty alcohol by gradient elution.

이와 같은 결과로 PO 분포 분석 및 fatty alcohol 분석시 기울기 용리가 어려운 RI 검출기를 사용하는 것보다 유도체화시켜 UV 검출기를 사용하여 기울기 용리에 의한 분석이 효과적임을 알 수 있었다.

3.2. PO 평균 부가물수 계산 및 fatty alcohol의 정량성

PO계 비이온 계면활성제의 성질을 파악하기 위해서는 이들의 PO평균 부가 물수를 아는 것이 중요한데 이는 식 (2)에 따라 구할 수 있다.

$$\text{평균 부가 물수}(n) = \frac{\sum(\text{물수} \times \text{Area})}{\sum \text{Area}} \quad (2)$$

실험에서 얻은 크로마토그램에서 PO 평균 부가 물수를 알기 위해 peak넓이와 PO 물수에 따라 얻은 결과는 Fig. 5와 같다. 또한 Fig. 6에 나타난 바와 같이 HPLC에 의한 fatty alcohol의 정량성을 확인하고자 0.5~2.7mg/ml 농도 범위에서 검량선을 그려본 결과 우수한 직선성을 보여주고 있다. 결과에 나타난 바와 같이 본 실험 방법에 의하여 PO 평균 부가 물수와 fatty alcohol의 정량 분석에 HPLC를 이용할 수 있음을 알 수 있었다.

3.3. 시료의 머무름에 대한 이동상 조성의 영향

시료의 머무름에 대한 methanol과 물의 이동상 영향을 알아보기 위해 methanol 농도를 94%에서 88%까지 변화시키면서 용량 인자 (k')값을 측정하여 Fig. 7과

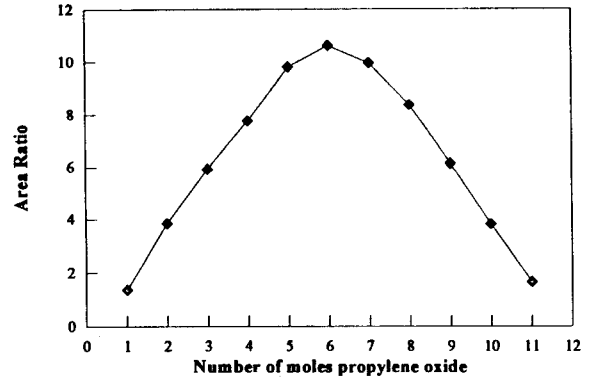


Fig. 5. Distribution of propylene oxide in nonionic surfactant.

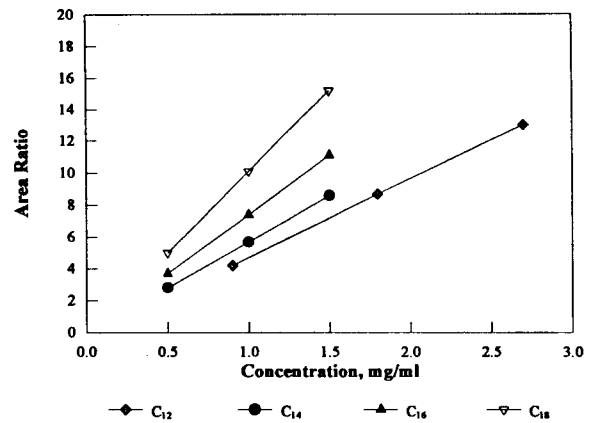


Fig. 6. Calibration curves of fatty alcohol.

Fig.8에 나타내었다. 이동상으로 사용한 methanol의 량을 증가시키면 용매 강도(solvent strength)가 감소하므로 시료가 고정상에 배향하려는 성질이 감소하여 시료의 용량 인자는 감소하게 됨을 알 수 있었다.

4. 결 론

비이온 계면활성제의 PO 분포와 고급 지방 알콜의 탄소 사슬 길이는 phenyl isocyanate에 의한 유도체화 반응에 의해 UV검출기로서 분석할 수 있었으며, 분리관으로서 Waters Symmetry C<sub>8</sub>(3.9×150mm)을 사용하여 이동상을 85% methanol부터 95% methanol까지 기울기 용리 조건이 최적 분리 분석 조건이었다.

이동상 조성에 따른 PO units 및 탄소 사슬 길이와 log k'과의 관계에서 좋은 직선성의 용리 거동을 보여주었으며 고급 알콜의 경우 정량성이 우수한 결과를 얻었다.

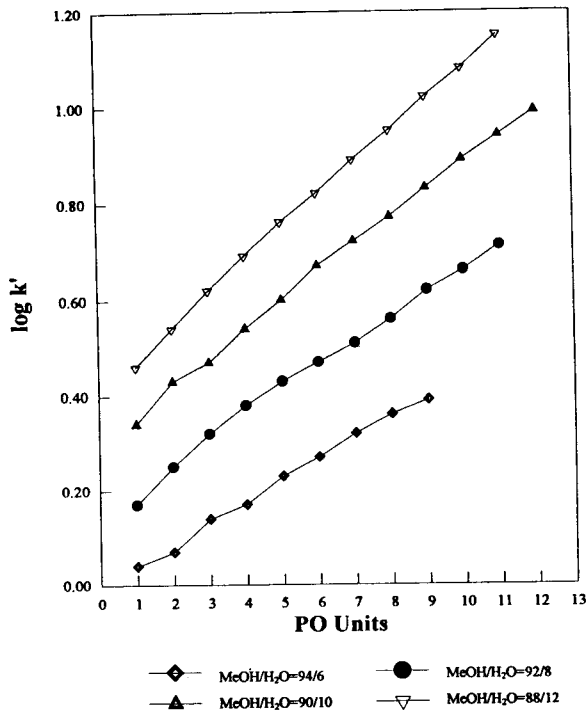


Fig. 7. Relationship between PO unit and log k' of nonionic surfactant by mobile phase composition.

따라서, 본 연구의 최적 분리 분석 조건은 산업적 응용성이 큰 PO계 비이온 계면활성제의 PO 분포 분석 및 fatty alcohol의 정량 분석에 이용할 수 있음을 보여주고 있다.

참고 문헌

1. 西一郎等, 界面活性劑 便覽, 産業圖書(1980).
2. Haruo Yoshimura, Toyoki Sugiyama, and Toshio Nagai, *JAOCS*, 64, 550(1987).
3. A. Aserin, M. Frenkel, and N. Garti, *JAOCS*, 61, 805(1984).
4. Mansoor M. Amiji, Kinam Park, *Journal of Applied Polymer Science* 52, 539(1994).
5. J. D McClure, *JAOCS*, 59, 364(1982).
6. M. C. Allen and D. E. Linder, *JAOCS* 950(1981).
7. Edmund Kubeck, Carter G.Naylor, *JAOCS*, 67, 400 (1990).
8. T. M. Schmitt, M. C. Allen, DK. Brain, KF. Guin,

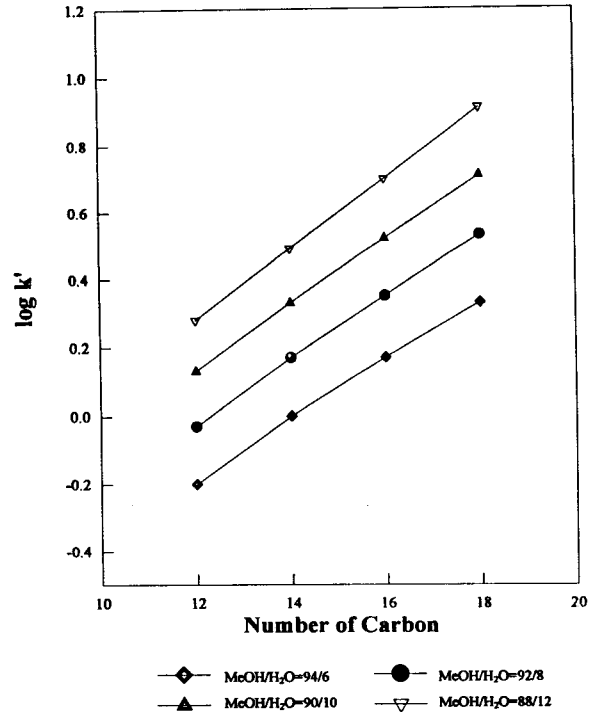


Fig. 8. Relationship between number of carbon and log k' of fatty alcohol.

- D. E. Lemmel, and Q. W. Osburn, *JAOCS*, 67, 103 (1990).
9. L. P. Turner, D. Mccullough, and A. Jackewitz, *Journal of the American Oil Chemists SOCIETY*, 53, 691(1976).
10. L. Gildenberg and J. R. Trowbridge, *Journal of the American Oil Chemists SOCIETY*, 42, 69 (1964).
11. Kazurovtsuji and Kazuokonishi, *Journal of the American Oil Chemists SOCIETY*, 51, 55(1973).
12. B.trathnigg, D. Thamer, X. Yan, and S. Kinugasa, *Journal of Liquid Chromatography* 16, 2439(1993).
13. B. Trathnigg, B. Maier, and D.Thamer, *Journal of Liquid Chromatography* 17, 4285(1994).
14. N. Martin, *Journal of Liquid Chromatography* (18), 1173, (1995).
15. H. Pasch, C. Brinkmann, H. Much, and U. Just, *Journal of Chromatography* 623, 315(1992).
16. A. V. Gorshkov, H. Much, H. Becker, and H. Pasch, *Journal of Chromatography* 523, 91(1990).