

분광학적 방법에 의한 계면활성제의 확인

안종일 · 조종희 · 박신자 · 김종길 · 전지혜 · 이정복 · 박홍수*

산업자원부 기술표준원 · *명지대학교 공과대학 화학공학과
(2001년 9월 17일 접수 ; 2001년 10월 24일 채택)

Qualitative Identification of Surfactants by Spectroscopic Method

Chong-II Ahn · Jong-Hoi Cho · Shin-Ja Park · Jong-Kil Kim
Ji-Hye Jeon · Jung-Bock Lee · Hong-Soo Park*

Agency for Technology and Standards, MOCIE, Kwacheon 427-010, Korea

**Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea*

(Received September 17, 2001 ; Accepted October 24, 2001)

Abstract: Our study is aimed at proposal of systematic verification method of molecular structure using measuring method of selective ionic determination and spectrometry on 34 kinds of surfactants such as sodium dodecyl sulfate(SDS) which are most widely used today. In the IR spectrum, unsaturated fatty acids reveal themselves by HC= at $3000\sim 3020\text{cm}^{-1}$, and intensity of 720cm^{-1} depends on carbon length of alkyl group. Also ethylene oxide(EO) adducts exhibit weak characteristic bands by $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ at 1350, 1100 and 950cm^{-1} . Isethionate can be distinguished from diester succinate by intensity ratio of 1740 and 1200cm^{-1} spectrums, the ratio of latter is close to 1 due to 2 carboxylate radical in diester succinate. Quaternary ammonium salts exhibit characteristic band of C_4N^+ at $1000\sim 900\text{cm}^{-1}$. In the case of dialkyl dimethyl ammonium salts in quaternary ammonium surfactants, the spectrum of 3000cm^{-1} by N- CH_3 collapses to a very weak band at 3020cm^{-1} . In ammonium heterocyclic derivatives, pyridinium salts show characteristic bands at 1640 and 1460cm^{-1} , while imidazolium salts exhibit characteristic band at $1620\sim 1610\text{cm}^{-1}$. In the characteristic spectrum at $1080\sim 1050\text{cm}^{-1}$ on OH radicals of the alkyl esters, primary alcohol appears as weak band and the 2 bands show in almost same intensity when primary and secondary alcohols exist together in one molecule. Also, alkyl ester of polyhydric alcohols appears as various broad band.

Keywords : surfactant, functional group, ionic property, infrared absorption, spectroscopic method.

1. 서론

1817년 독일의 BASF사에서 알킬나프탈렌술폰산을 처음으로 공업화 한 후 각광을 받기 시작한 계면활성제는 한 분자 내에 서로 다른 성질인 친수성기와 친유성기를 함께 가지고 있는 물질로서 기체, 액체, 고체와 같은 서로 다른 상 사이의 경계면에서 활성을 나타내어 분리되어 있는 두 물질을 섞이게 하거나 경계면에 흡착을 쉽게 해주는 역할을 한다. 이러한 특성 때문에 계면활성제는 섬유, 의약품, 화장품, 식품, 농약, 토목, 건축, 광업, 종이, 펄프, 피혁, 염료, 안료, 도료, 잉크, 고무, 플라스틱 등 거의 모든 산업 분야의 주요성분으로 널리 사용되어 부가가치의 향상, 제조공정의 합리화에 일익을 담당하고 있으며, 또한 그 종류만 해도 2000여종에 이른다. 응용면도 매우 다양하여 세정제, 유화제, 가용화제, 분산제, 살균제 등으로 쓰이며 최근에는 계면활성제 나노소재 제조의 중간매개체, electronic printing, micro electronic, 환경처리, 인체내 의약품 전달매개체 등 여러 첨단산업에의 응용이 활발히 전개되고 있다 [1].

한편 계면활성제는 1%미만의 소량이 제품에 적용되어도 그것이 최종제품의 물성에 커다란 영향을 끼치고 또한 분자구조 내 지니고 있는 작용기 등에 의해 서로 다른 특성을 나타내므로 제품의 품질관리뿐만 아니라 신기술 또는 신물질의 개발에 있어 계면활성제의 분석기술은 매우 중요하다. 계면활성제의 분자구조를 확인하는 방법에는 발색제에 의한 이온성 측정법과 UV, IR, NMR 등 분광학적인 방법을 이용하는 기기분석법이 있다. 기기분석법은 습식 분석법에 비하여 시간과 인력의 소모가 적고 신속 정확한 결과를 얻을 수 있으며 습식분석만으로 알 수 없는 정성, 정량 및 분자구조의 정보를 얻을 수 있는 장점이 있다. 한편 기기분석법도 UV/VIS spectroscopy는 단지 UV를 흡수하는 작용기의 존재 유·무만 확인할 수 있고 계면활성제의 종류를 알기는 힘든 반면 적외선 흡수 스펙트럼에 의한 계면활성제의 정성이나 구조분석법은 주요 작용기를 간편하게 알 수 있는 장점이 있어 최근 많이 이용되고 있다. 그러나 유사한 작용기를 가지고 있는 계면활성제의 경우 적외선 스펙트럼만으로 구분하는 것은 한계가 있다. 이들은 $^1\text{H-NMR}$ 에 의하여 각 수소에 대한 결합방식 및 위치와 헤테로 원자(N, O 등)

를 확인함으로써 분자의 정확한 구조를 밝힐 수 있다.

계면활성제는 이온성에 따라 그 응용범위가 매우 다양하고 또한 분자 구조 내 지니고 있는 작용기 등에 의해 서로 다른 특성을 나타내므로, 본 연구에서는 현재 가장 널리 사용되고 있는 계면활성제 34종에 대하여 선택적인 이온성 측정방법을 제시하고 UV, IR, NMR 등의 분광학적인 방법에 따른 물리화학적 특성분석으로 미지 계면활성제의 분자구조를 확인하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시료

시료는 현재 국내에서 가장 널리 쓰이고 있는 계면활성제 34종을 선정하여 실험을 수행하였으며 그의 명칭, 이온성 및 적용범위를 Table 1에 나타내었다.

2.2. 이온성의 확인

계면활성제의 이온성을 확인하는 방법에는 여러 가지 방법이 있으나 그 중 지시염료와 계면활성제가 형성한 착화합물에 의한 색깔의 변화로서 이온성을 판단하는 즉 발색제에 의한 방법이 가장 간편하다. 이 방법은 무기염 및 다른 화합물이 존재하여도 유용한 정보를 얻을 수 있는 장점도 있어, 본 실험에서는 이 방법을 선택하였다. 음이온성의 확인은 메틸렌블루 시약을 이용하는 방법과 [2,3] TLC에서 음이온 활성제에 특이적인 검출시약인 pinacryptol yellow 등을 이용하는 방법을 적용하였으며 [4], 양이온성의 확인은 메틸렌블루법, 브로모페놀블루법, Dragendorff 시약을 발색제로 이용한 TLC법을 적용하였다 [5,6]. 비이온 계면활성제의 이온성 측정방법은 코발트티오시안산 시험법과 [7-9] KI_3 시험법을 [10] 활용하였고 양쪽성 계면활성제는 브로모페놀블루법을 이용하였다 [11].

Table 2는 본 실험에서 적용한 발색제에 의한 이온성의 확인법을 요약한 것이다.

2.3. 분자구조의 확인

발색제에 의하여 이온성을 확인한 시료들의 분자구조를 확인하기 위하여 IR(Nicolet 800,

Table 1. List of Surfactants

No	Ion	Chemical name	Field of application
1	anion	soap	household goods
2	"	acyl sarcosinate	soap, detergents, hair shampoos, body shampoos and bathing material
3	"	alkyl sulfonate	detergent raw material
4	"	α -olefinsulfonate	biologically degradable surfactant for detergents and chemical-technical industry
5	"	aminosulfonate (tauride)	liquid and creamy shampoos, foam and shower baths as well as face-cleaning creams
6	"	ester sulfonate (isethionate)	syndet soaps
7	"	alkyl sulfo carboxy acid ester (succinate)	wetting agent for the textile. foam stabilizer and surface tension reducing agent
8	"	ethoxylated alkylsulfo carboxy acid ester (succinate-EO)	non-irritating high foaming surfactants for facial scrubs, bubble bath and mild shampoos
9	"	alkyl sulfate	intense-foaming detergent raw material for washing and cleaning agent for cosmetics
10	"	alkyl ether sulfate	detergent for wool
11	"	mono alkyl phosphate	cleaning agents, emulsifiers
12	"	linear alkylbenzene sulfonate	detergent raw material
13	cation	amine salt	industrial detergents, corrosion inhibitors
14	"	quaternary ammonium salt (aliphatic)	antistatic and softening properties, efficient sterilizing surfactants for disinfectants. hair conditioners and rinse
15	"	quaternary ammonium salt (aliphatic-aromatic)	dyeing migrator, disinfectants
16	"	esterquat	fabric softener, antistatic agent for fabric and hair conditioner
17	"	pyridinium salt	Antielectricity, sterilizer
18	"	imidazolinium salt	softener for laundry
19	ampholyte	amine oxide	wetting agent and foam stabilizer in shampoos, bath preparations and shave creams
20	"	alkyl dimethyl betaine	detergent, wetting agent and thickening agent with antistatic property for cosmetic and toiletry preparations
21	"	alkyl amido betaine	detergent, wetting agent and excellent foam boosters/stabilizers for non-irritating shampoos and bubble bath
22	"	imidazoline betaine derivative	mild detergents, excellent foaming agents and foam stabilizers in shampoos, body bath and industrial cleaners
23	nonion	glycol ester	opacifiers and pearling agents, for cream shampoos, rinses, conditioners and various type of cleansers
24	"	glyceryl ester	emulsifier, stabilizer, improver, anti-sticking agent, emollient, softener for food and cosmetic industry
25	"	sorbitan ester	emulsifier, dispersants, stabilizer, improver, wetting agent for toothpaste and foods, various creams, cosmetic industry
26	"	fatty acid monoethanol amide	viscosity builder, foam stabilizer and skin-protecting agent for shampoos and powder detergent
27	"	fatty acid diethanol amide	detergent, low-irritating tickener and stabilizer for cosmetic and household cleaners
28	"	alkyl poly glycoside	dish washing liquids and toiletries, cosmetics
29	"	ethoxylated fatty alcohol (unbranched)	emulsifier, solubilizer for solvents and oils, basis for the manufacture of ether sulfates, basis for rinse and cleaning agents
30	"	ethoxylated fatty alcohol (branched)	emulsifier and wetting agent for cosmetic preparations
31	"	ethoxylated alkyl phenol	emulsifier for the manufacture of polymer dispersious
32	"	ethoxylated fatty acid ester	emulsifier
33	"	ethoxylated sorbitan ester	solubilizer and emulsifier
34	"	ethoxylated fatty amine	emulsifier

Table 2. Confirmatory Test of Ionic Properties

Ionic property	Indicator	Color response of organic layer
anion	methylene blue	blue
cation	methylene blue	colorless
nonion(without EO)	KI ₃	dark brown
nonion(EO adduct)	cobalt thiocyanate	blue
ampholyte	bromphenol blue	colorless

3,000cm⁻¹~10cm⁻¹), UV(SINCO S-2040, 800-200nm), H-NMR(Varian UNITY p 300)을 이용하였다. IR 스펙트럼의 측정은 고체시료는 시료와 미세한 분말 형태의 KBr을 잘 혼합하여 pellet을 만들어 사용하였고 액체시료는 KBr cell을 이용하였다 [12]. ¹H-NMR 분석은 정제된 시료를 CDCl₃, D₂O등에 용해하여 사용하고 내부표준물질로는 테트라메틸실란(TMS)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 계통분석

선정한 34종의 계면활성제에 대하여 이온성을 확인하고 IR 등의 분광광도기를 이용하여 구조를 분석하였다. 이의 계통분석 과정을 Fig. 1에 나타내었다.

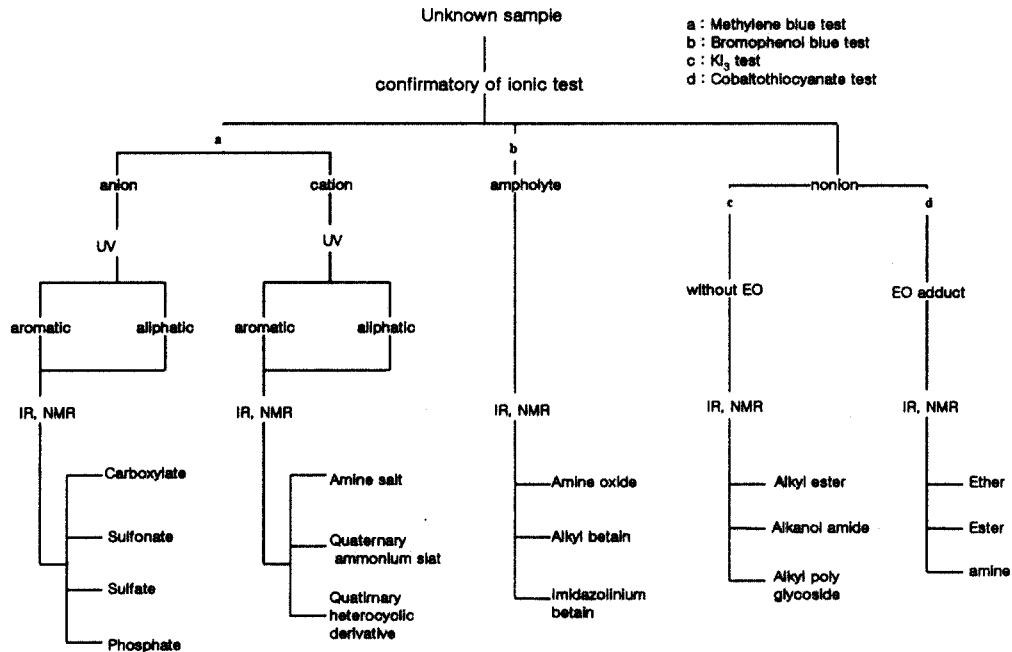


Fig. 1. Systematic procedure for identification of surfactants.

3.2. 분자구조의 확인

3.2.1. UV 스펙트럼

자외선 영역에서 방향족 화합물에 의한 230nm 근처의 흡수로 미지의 계면활성제의 분자구조가 방향족인지 알아보는 것을 직쇄알킬벤젠술포산나트륨(LAS)과 방향족 4급 암모늄염에 의하여 확인하였다.

3.2.2. FT-IR 스펙트럼

IR 스펙트럼은 특히 분자구조의 확인에 많은 정보를 제공한다. 계면활성제의 분자구조의 특성에 따른 IR의 흡수띠는 ASTM D 2357에 잘 나타나 있으나 [13] 본 실험에서 선정한 34종 중 여기에 수록된 것들을 제외한 최근에 많이 사용되고 있는 계면활성제의 IR 흡수띠를 Table 3에 나타내었다.

분자구조 중 직쇄상에 불포화결합을 지니고 있는 화합물은 3000~3020cm⁻¹ 부근에서 shoulder 피크를 나타내며 탄소길이에 따른 720cm⁻¹에서의 특성피크의 강도는 알킬그룹의 탄소수에 따라 차이를 나타내었다(Fig. 2).

같은 작용기를 가지고 있어 구별이 쉽지 않은 estersulfonate(isethionate)와 diester succinate는 1740과 1200cm⁻¹의 강도비로서 확인할 수 있었다. 즉 ester sulfonate(isethionate)의 1740cm⁻¹의 강도는 1200cm⁻¹의 강도에 비하여 약한 반면 diester succinate는 두 특성 피크의 강도비가 거의 동등하게 나타났다. 이는 후자가 전자에 비하여 2개의 ester 그룹을 지니고 있어 1740cm⁻¹의 강도가 크게 나타난 것으로 여겨진다.

한편 양이온 계면활성제는 크게 알킬아민염, 제4급암모늄염 및 기타의 염으로 분류할 수 있으나 실제로 가장 많이 이용되고 있는 것은 4급 암모늄염이다. 일반적으로 4급 암모늄염은 특징 있는 스펙트럼을 나타내는 것이 그리 많지 않은 것으로 알려져 있는데, monoalkyl trimethyl ammonium chloride와 dialkyl dimethyl ammonium chloride는 C₄N⁺ 그룹의 존재에 따른 1000-900cm⁻¹에서의 특성 흡수띠의 차이로 구별하였다. 다시 말하면 monoalkyl trimethyl ammonium chloride의 C₄N⁺의 흡수띠는 날카롭게 나타나지만 dialkyl dimethyl ammonium

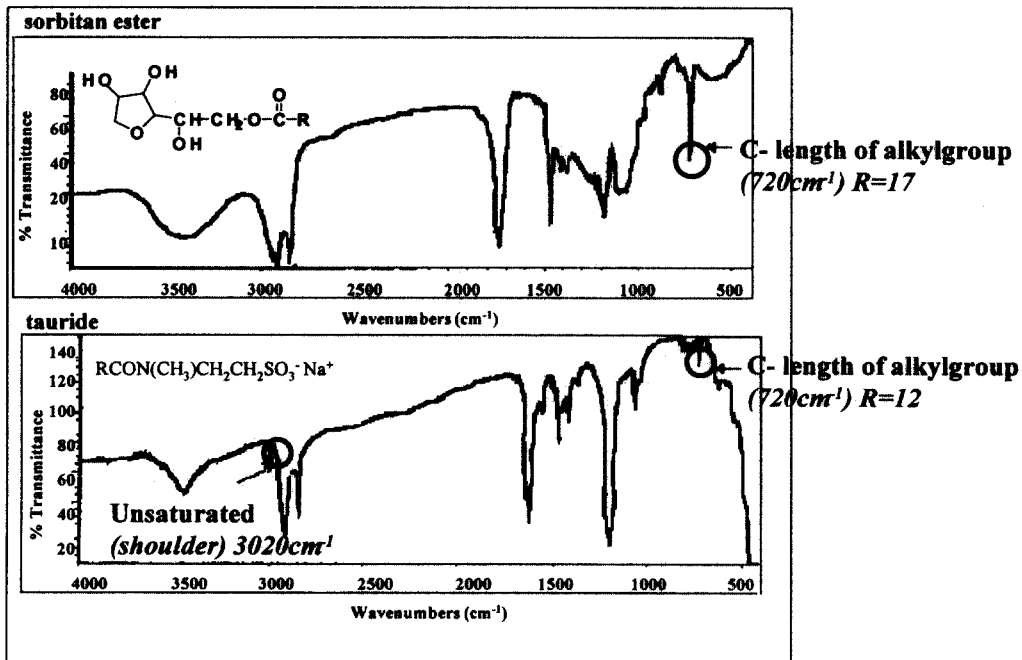


Fig. 2. FT-IR spectrum shows characteristic bands of unsaturated compound and long chain alkyl group.

Table 3. Infrared Absorption Bands of Typical Commercial Detergents

Detergent name	Frequency (cm ⁻¹)	Band shape ^{a)}	Band intensity ^{b)}	Identity
alkyl carboxylated amide (sarcosinate)	1620	b	s	carboxylic of amide group
	1560	s	w	carboxylate group
	1400	s	m	carboxylate group
	725-690	s	m	N-CH ₂ band
monoalkyl phosphate	3300	b	m	hydroxy group
	1250-1220	b	vs	phosphate
	1050-980	s	m	P-O-C group
	900	b	m	P-O-C group
quaternary esterquat ammonium salt	1740	s	s	ester group
	1255	s	vs	methosulfate group
	1215	s	vs	methosulfate group
	1060	sh	m	methosulfate group
	760	d	s	methosulfate group
	580	sh	m	methosulfate group
heterocyclic salt (pyridinium salt)	3400	b	s	NH
	1640	s	m	pyridinium ring
	1490	s	m	pyridinium ring
	1180	s	m	-N'CH ₂ group
	770	s	m	pyridinium ring
	685	s	m	pyridinium ring
imidazolinium salt	3300	b	m	NH band (2' amide group)
	1650	s	m	carbonyl amide
	1615	s	m	imidazoline ring
	1550	b	w	C- NH band
	1245	b	s	sulfate group
	1220	b	s	sulfate group
	745	b	s	sulfate group
alkyl dimethyl amine oxide	1000-900	b	vw	NO band
	775	b	vw	NO band
alkyl propyl amido betaine	1650-1600	d	m	carboxylate
	1550	s	w	2amide group
imidazolinium betaine	3300	b	m	NH, OH band
	1650-1600	b	s	carboxylate group
	1400	b	s	carboxylate group
	1075	s	m	C- OH band
alkyl diethanol amide	3400	s	s	-OH band
	1640	s	vs	carbonyl of amide
	1040	s	m	-CH ₂ OH band
alkyl poly glycoside	3370	b	vs	-OH band
	2920	s	w	-CH ₂ band
	2850	s	w	-CH ₂ band
	1150	s	vw	-CHOH band
	1075	s	vw	-CH ₂ OH band
	1050-1030	b	vs	C-O-C of ring
ethoxylated fatty alcohol (unbranched)	3450-3350	b	w	-OH band
	1380	sh	vw	-CH ₃ band (terminal)
	1350	s	m	ethylene oxide group
	1120	s	vs	C-O-C band
	950	s	w	C-O-C band
	720	b	vw	(CH ₂) _n band

a) s: sharp b: broad sh: shoulder d: double

b) s: strong m: medium w: weak vs: very strong vw: very weak

chloride의 C_4N^+ 의 흡수띠는 상대적으로 약하게 나타나고 또한 $3000cm^{-1}$ 부근의 $N-CH_3$ 흡수띠도 디알킬의 영향으로 겹쳐져 약하게 나타나 모노알킬과 디알킬을 구별할 수 있었다.

현재 쓰이고 있는 대부분의 비이온 계면활성제가 지니고 있는 ethylene oxide(EO)그룹은 $1350cm^{-1}$ 에서 특성 흡수띠를 나타내었는데 EO의 부가몰수가 많을수록(30몰이상) 흡수띠는 약하게 나타났다. Fatty acid monoethanol amide와 fatty acid diethanol amide는 같은 작용기를 지니고 있어 두 물질의 구별이 쉽지 않으나 monoethanol amide는 $3300cm^{-1}$ 에서 대칭성의 예리한 $-OH$ 의 피크와 $1550cm^{-1}$ 에서 2차 amide의 특성 피크를 나타낸 반면 diethanol amide는 $3300cm^{-1}$ 에서 비대칭적이고 넓은 $-OH$ 의 피크를 나타내고 $1550cm^{-1}$ 에서 특성흡수띠를 보이지 않아 확인할 수 있었다. 이것은 전자의 경우 분자구조내 OH 기와 NH 기를 함께 지니고

있어 이들의 흡수띠가 겹쳐 강하게 나타나지만 후자는 NH 기를 가지지 않아 $3300cm^{-1}$ 에서의 흡수는 오직 OH 기에 의해서만 나타나고 $1550cm^{-1}$ 에서 2차 amide의 특성 흡수띠도 나타나지 않은 것으로 생각된다. 또한 diethanol amide는 $1050cm^{-1}$ 에서의 1차 알코올의 특성 흡수띠가 강하게 나타나 약한 특성 흡수띠를 나타낸 monoethanol amide와 구별할 수 있었다(Fig. 3).

Alkyl ester 화합물의 OH 기는 $1080-1050cm^{-1}$ 에서 그의 특성 흡수띠를 나타내었는데, 한 분자내에 1차알콜만 존재할 때는 그 흡수띠가 약하게 나타나지만 1차및 2차알콜이 동시에 존재 시에는 거의 같은 강도를 갖는 2개의 흡수띠를 나타내었다. 또한 여러개의 OH 기를 가진 polyhydric alcohol의 alkyl ester는 다양하고 넓은 흡수띠를 나타냄으로 이들을 구별 할 수 있었다(Fig. 4).

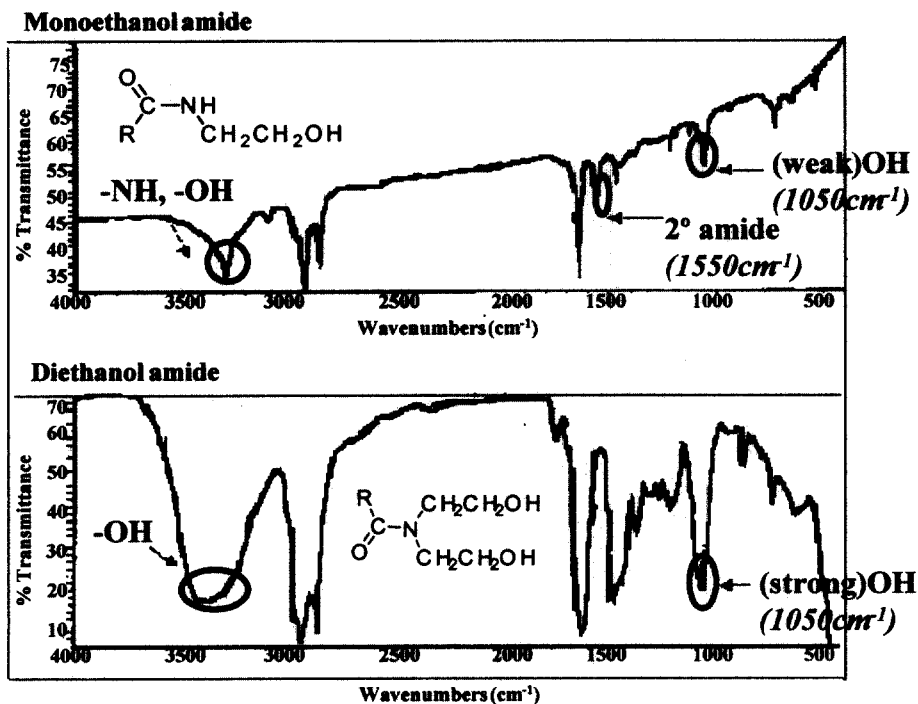


Fig. 3. FT-IR spectrum of monoethanol amide and diethanol amide.

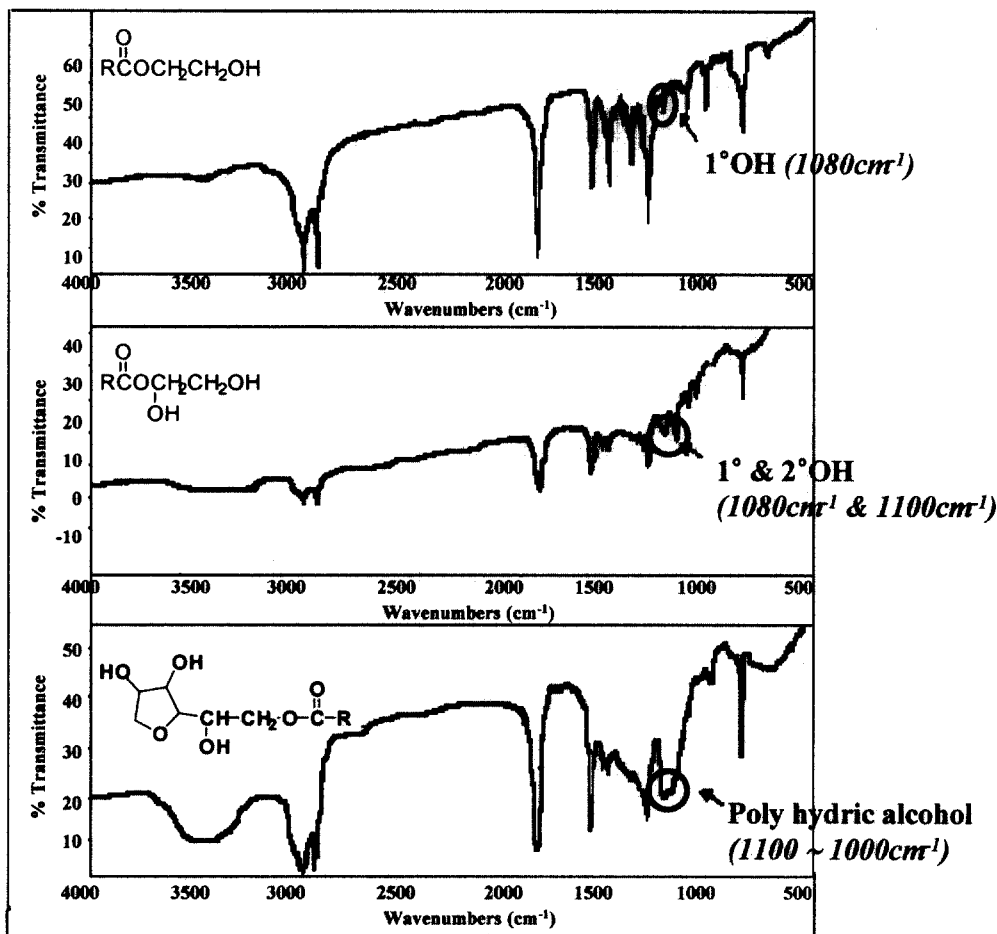


Fig. 4. Comparative spectrum of OH radical for alkyl esters.

일반적으로 양쪽성 계면활성제는 골격구조에 의하여 amine oxide형, betaine형, imidazoline형으로 나눈다. 이들은 IR 스펙트럼에서 뚜렷한 특징을 보이지는 않았으나 950cm⁻¹에서 alkyl betaine, 1000-900cm⁻¹에서 amine oxide의 질소-산소결합의 특성흡수띠, 1610-1540cm⁻¹, 1470-1370cm⁻¹에서 imidazoline betaine의 특성흡수띠를 확인하였다.

3.2.3. NMR 스펙트럼

본 실험에서 선정한 계면활성제의 분자구조는 대부분 IR 스펙트럼에 의하여 확인할 수 있었으나 IR 스펙트럼이 거의 유사하여 구별이 어려

운 alkylsulfonate와 α-olefinsulfonate는 α-olefinsulfonate의 ¹H-NMR 스펙트럼으로부터 5-6ppm에서의 이중결합의 수소로 구별 할 수 있었다. 대부분 알킬기의 말단 수소는 0.7-0.9ppm에서 확인되었으나 헤테로화합물의 질소에 결합된 CH₃의 수소는 질소의 전기음성도로 인하여 3.1-3.5ppm의 낮은 자기장으로 이동되어 나타나 N원자의 존재를 확인 할 수 있었다. 한편 ester의 산소에 결합된 CH₂의 수소는 4-5ppm으로 이동되어 나타났는데, 이것 또한 전기음성도가 큰 산소의 영향으로 보여지며 이러한 결과는 ethylene glycol ester와 monoglyceride poly glyceryl ester의 스펙트럼을 Fig. 5에 비교하여 나타내었다.

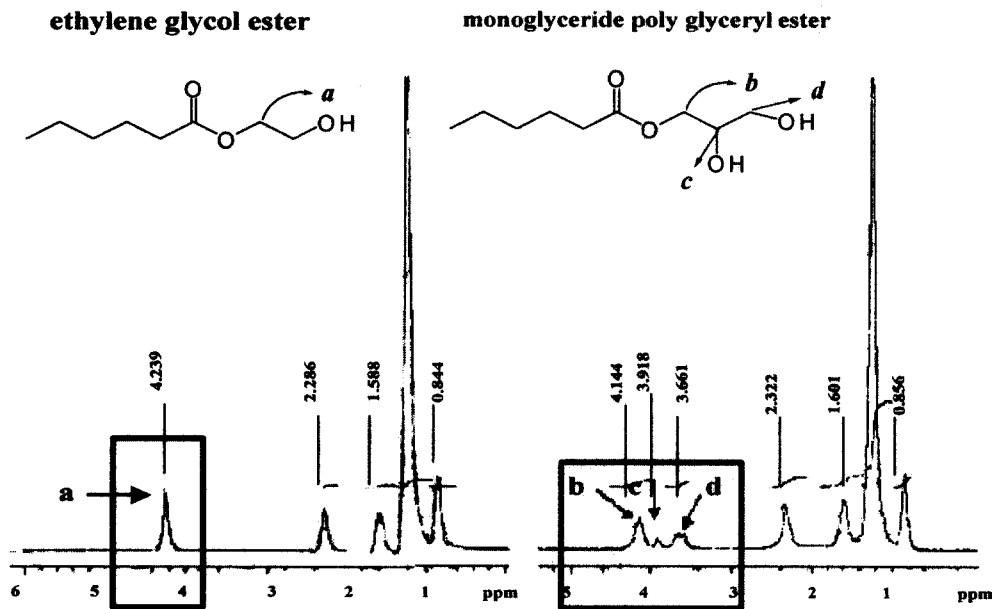


Fig. 5. NMR spectra of ethylene glycol ester and monoglyceride poly glyceryl ester.

4. 결론

오늘날 산업현장에서 가장 널리 쓰이고 있는 SDS 등 34종의 계면활성제의 분자구조를 분광학적 방법을 이용하여 모두 밝혀, 다음과 같은 결론을 얻어 계면활성제의 계통분석법을 확립하였다.

1. 불포화 화합물은 3000~3020cm⁻¹부근에서 shoulder 피크를 나타내고 720cm⁻¹의 강도는 알킬기의 길이에 의존하며 가지형태의 화합물은 관련 피크를 나타내지 않았다.
2. 분자구조가 isethionate와 매우 유사한 diester succinate는 한 분자내 2개의 카르복시 그룹을 지니고 있어 1740cm⁻¹과 1200cm⁻¹에서의 피크의 강도비가 거의 1에 가까워 큰 차이를 나타낸 isethionate와 구별 할 수 있었다.
3. alkyl ester 화합물의 OH라디칼의 특성 흡수띠는 한 분자내에 1차 알콜만 존재할 때는 1080과 1050cm⁻¹에서 약하게 나타나지만 1차 및 2차 알콜이 동시에 존재하면 거

의 같은 강도를 갖는 2개의 흡수띠로 나타남을 알 수 있었다. 또한 polyhydric alcohol의 alkyl ester는 다양하고 넓은 띠로 나타남을 알 수 있었다

4. 4급 암모늄염의 C₄N⁺ 특성 흡수띠는 1000~900cm⁻¹에서 나타났으며, 디알킬 디메틸 암모늄염의 N-CH₃ 스펙트럼은 3000cm⁻¹부근에서 디알킬의 영향으로 겹쳐져 약하게 나타났다.

시판되는 계면활성제는 단일성분으로 사용되는 예가 적고 대개의 경우 여러 가지 계통의 다른 계면활성제가 배합되어 있으며 사용목적에 따라 많은 종류의 첨가물이 혼합되어 있다. 따라서 이들의 계통 분석을 어느 한가지 방법에 의존하는 것은 우를 범하기 쉬우며 여러 가지 방법을 조합하여 분류하는 기술이 필요하다고 여겨지며, 아울러 고기능 및 환경친화적의 기능을 갖는 계면활성제가 요구되는 시점에서 이들의 구조-특성분석은 산업발달에 필수적인 요건이라 할 것이다.

감사의 글

본 연구에 많은 도움을 주신 산업자원부 기술 표준원 계면활성제 표준기술연구회 위원 여러분께 감사드립니다.

참고문헌

1. B. F. Greek, *Chem. Eng. News*, **68**, 37 (1990).
2. A. S. Weatherburn, *Can. Textile J.* **71**(16), 45 (1954).
3. S. R. Epton, *Nature*, **160**, 795 (1947).
4. H. Milster, L. Meckel, and W. Schimming, *Z. Gesamte Text-Ind.*, **69**, p. 555 (1967).
5. 日本公定書協會編 “化粧品原料基準”, 第二版, p. 19, 藥師日報社 (1984).
6. R. H. Burttschell, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **43**, 366 (1966).
7. B. Wurtzschmitt, *Z. Anal. Chem.* **130**, 105 (1950).
8. Van der Hoeve, J. A., *Rec. Trav. Chim.* **65**, 649 (1948).
9. H. Gnam, “Die Loesungs u. Weichmachungsmittel, Wissenschaftl, Verlagsges, Stuttgart” (1941).
10. B. Wurtzschmitt, *Angew Chem.* **62**, 40 (1950).
11. 界面活性劑分析研究會編, “新界面活性劑分析法”, p. 20, 幸書房 (1987).
12. N. A. Puttnam, S. Lee, and B. H. Baxter, *J. Soc. Cosm. Chem.*, **16**, p. 607 (1965).
13. American Society for Testing and Materials, Standard Qualitative Classification of Surfactants by Infrared Absorption, D2357-74, 1916 Race St., Philadelphia, PA 19103 (1995).