

## 아조염료와 디아조 성분의 분리 및 비교에 관한 연구

정 혁★

숙명여자대학교, 자연과학부, 화학전공  
(2006. 1. 11. 접수, 2006. 2. 10. 승인)

### Study for the separation and comparison of azo dyes and their diazo components

Hyuk Jeong★

Department of Chemistry, Sookmyung Women's University, Seoul 140-742, Korea  
(Received January 11, 2006, Accepted February 10, 2006)

**요 약** : 계면활성제를 완충용액에 섞어서 사용하는 미셀 모세관 전기영동법(micellar electrokinetic capillary chromatography, MECC)을 이용하여, 아조염료의 합성성분이면서 동시에 아조염료가 분해될 때 생성되는 H-acid modifier 혹은 2-naphthylamine-1,5-disulfonic acid 등의 디아조 성분에 대한 분석을 수행하고, 이 분리 결과를 Ion-Paring 메카니즘을 이용한 고성능 액체 크로마토그래피법과 비교하였다. 이 방법을 이용하여 Direct Blue 2, Direct Blue 6, Direct Blue 15 등의 직접염료 그리고 Reactive Orange 4와 같은 반응성 염료의 혼합용액을 완전히 분리할 수 있었다. 특히 각 염료의 환원용액을 H-acid, J-acid,  $\gamma$ -acid, orthanilic acid, sulfanilic acid 2-naphthylamine-1,5-disulfonic acid 등의 표준물질과 비교 분석한 결과, 사용한 각 염료의 디아조 성분인 H-acid modifier 혹은 2-naphthylamine-1,5-disulfonic acid에 대한 정보를 얻을 수 있었다. 본 연구의 결과를 토대로 Ion-Pair 크로마토그래피법과 모세관 전기영동법은 미지의 염료에 대한 성분확인 및 디아조 혹은 커플링 성분분석에 응용할 수 있음을 알 수 있었다.

**Abstract** : Well known environmental wastes from dye industry were separated by the micellar electrokinetic capillary chromatography(MECC). These wastes include H-acid modifier and 2-naphthylamine-1,5-disulfonic acid, and are known to be the diazo components of the azo dye. The results of the separation were compared with the result obtained by the HPLC using ion-pairing mechanism. MECC method was also applied to separate a few direct dyes including Direct Blue 2, Direct Blue 6 and Direct Blue 15, and reactive dye such as Reactive Orange 4. Informations about the diazo components of any azo dye could be obtained by comparison of electropherogram of the reduction solution of given dye with those obtained from standard materials such as H-acid, J-acid,  $\gamma$ -acid, orthanilic acid, sulfanilic acid and 2-naphthylamine-1,5-disulfonic acid which are used as diazo components of the typical azo dyes. It has been concluded that MECC and HPLC with ion-pairing mechanism could be successfully applied for the analysis of unknown dyes and their diazo components.

**Key words** : micellar electrokinetic capillary electrophoresis, azo dye, diazo component, coupling

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)2-710-9412 Fax : +82-(0)2-710-9413

E-mail: jeong@sookmyung.ac.kr

## 1. 서 론

아조 염료는  $\pi$ -전자의 비편재화를 촉진하는 아조기(-N=N-)라는 발색단을 염료분자 내에 1개 이상 가지고 있는 염료를 통틀어 지칭하는 것으로, 이 아조염료는 안트라퀴논 계 염료와 더불어 가장 많이 사용되는 중요한 합성염료 중의 하나이다. 대부분의 아조 염료는 방향족 아민류를 디아조화(diazotization) 해서 얻는 디아조 화합물과 페놀(phenol)류, 나프톨(naphthol)류, 아닐린(anilin)류, 나프틸아민(naphthylamine)류, 그리고 활성 메틸렌 화합물 등의 성분을 결합 시켜서 제조하는데, 앞 성분을 디아조 성분 그리고 디아조에 결합하는 성분을 커플링 성분으로 일반적으로 부른다.<sup>1</sup>

아조염료의 색상과 일반적인 물성은 디아조 성분과 커플링 성분의 조합에 의하여 결정되는데, 일반적으로 색상은 황, 등, 적, 자, 청, 녹, 회 및 흑색의 전 영역에 걸쳐 있으며, 또 친연섬유 및 합성섬유를 두루 염색할 수 있고, 품질도 일반제품에서부터 고급품에 이르기까지 여러 가지가 있다.

아조염료는 여러 가지 관점에서 다양하게 분류할 수 있다. 염료분자 내에 들어있는 아조기의 수에 따라서 분류하기도 하며, 염료분자 내에 술폰산기(-SO<sub>3</sub>H)나 카르복실기(-COOH)와 같은 친수기를 존재 유무에 따라 수용성 아조염료와 불용성 아조염료로 분류하는데, 직접염료, 반응성염료 및 산성염료 등은 수용성 그리고 분산염료 등은 불용성이다.

이러한 아조염료는 셀룰로오스, 폴리아마이드, 폴리 에스테르, 아크릴 및 기타의 거의 모든 섬유와 종이류의 염색이나 착색 등에 이용되고 있다. 그러나 현재는 빛에 대한 내성이 강한 초내광분산염료처럼 보다 더 고기능성인 염료, 인체와 생태계 혹은 지구환경에 대해서 친화적이고 보다 더 안전성이 높은 염료, 요소와 망초처럼 환경오염의 원인이 되는 염색조제 없이 염색 가능한 염료 및 염색방법과, 배수부하를 감소시킬 수 있는 고흡진염료 및 염색방법이나 폐수처리에서 분해나 탈색되기 쉬운 염료 등, 소비자들의 욕구에 대응할 수 있는 연구들이 전 세계적으로 추진되고 있다.

더욱이 최근에는 잉크젯 날염에 사용되는 염료와 전사날염용 잉크, 편광막용 색소, 액정 칼라필터 색소, 전자복사기용 토너 등 정보기록표시용 기능성색소로서도 널리 사용되고 있다. 한편 또 다른 분야에서는 아조염료의 광기전력작용을 이용해서 고효율, 고효율의 태양전지에의 응용과 시스-트란스(cis-trans) 이성질화를 이용하여 광응답에 의한 정보기억에 대한 응용

연구가 활발히 추진되고 있다.

그러나 최근 들어 아조염료에 의한 인체나 환경적인 유해성에 대한 우려가 대두되고 있다. 아조염료가 분해되면 방향족 아릴아민류의 화합물이 생성되는데, 이 화합물들이 인체에 접촉하게 될 경우 피부염이나 암을 유발시키는 것으로 알려져 있다. 따라서 아조염료의 유해성에 대한 논란은 아조염료 자체 보다는 그 염료의 분해물인 방향족 아민화합물에 의한 것으로, 세계 각국에서는 그 분해물의 독성에 대한 우려로 인하여 일부 아조염료에 대한 사용을 규제하고 있다. 예를 들면 독일에서는 자국 내 관계법의 개정을 통하여 1995년부터 일부 아조염료의 수입 및 유통을 금지시키고 있으며, EU에서도 2003년부터 일정기준(30 mg/kg)이 초과되는 섬유 및 가죽제품의 유통이 금지되고 있고 2004년부터는 청색 아조염료도 EU시장에서의 유통이 금지되고 있다.

한편 이러한 염료의 독성에 따른 세계 각국의 규제에 대응하기 위하여 염료의 제조 및 염색과정에서 발생하는 산업체 및 공장폐수는 전문적인 처리과정을 필요하게 되었으며, 그 일환으로 유발된 수질의 오염에 대한 정량적인 정보를 얻는 일이 매우 필수적이게 되었다. 이러한 염료 혹은 염색에 의한 환경오염과 폐수문제를 해결하기 위해서는 공장폐수 등에 존재하는 잔류 염료성분에 대한 좋은 선택성과 감도를 갖는 정성 및 정량분석이 대단히 중요하다. 이러한 분석기술의 확립은 나아가 몇 가지 이상의 복합물질로 배합된 염료의 성분확인에도 이용될 수 있으므로 염료성분의 직접개발은 물론 성분이 확인되지 않은 수입염료에 수입대체품 개발에 대한 기초 기술로 활용 가능하여 다양한 활용성을 기대할 수 있을 것이다.

현재까지 많이 이용되는 염료분석법으로는 고체 시료에 직접응용이 가능한 방법으로 X-ray Powder Diffraction Method,<sup>2-5</sup> Solid State NMR Spectroscopy,<sup>2,3,6,7</sup> Near IR Spectroscopy,<sup>2,3,6-10</sup> 색소의 구조 분석뿐만 아니라 물리화학적 변화에 대한 연구에도 많이 이용되는 Emission Spectroscopy<sup>3,11-13</sup> 등이 있다. 언급한 분석법이 분자량이 크고 휘발성이 작은 색소에 많이 응용되는 것과는 달리 휘발성이 비교적 큰 물질은 최근의 hyphenation 기술의 발달에 힘입어 GC/MS<sup>2,3,14,15</sup>를 이용한 분석이 널리 이용되고 있으며 비교적 휘발성이 작거나 열에 불안정한 시료의 경우 FAB(혹은 SIMS)법이나 Desorption법을 이용한 Mass Spectrometry<sup>16,17</sup>법을 이용한다. 그러나 최근의 많은 연구 결과에도 불구하고 위의 방법들은 분석장비

의 고가성과 더불어 고체 시료나 혹은 휘발성이 비교적 큰 시료만을 분석할 수 있으며 각 방법의 제한적 요인으로 인한 여러 가지 방해요인 등 여러 가지 단점을 내포하고 있다. 특히 대부분의 염료성분이 극성이 매우 높거나 이온성인 관능기로 인하여 수용액에 잘 녹는다. 이러한 염료성분의 경우 유기용매에 의한 추출효율도 매우 낮아 제품개발 및 오수나 폐수 분석과 같은 특수한 경우에 사용할 수 있는 고감도의 분석법의 필요성이 대두되었다.

본 연구에서는 capillary electrophoresis 의 일종인 micellar electrokinetic capillary chromatography(MECC) 법<sup>18</sup>과 Ion-Pairing을 이용한 고성능 액체 크로마토그래

피법<sup>19</sup>을 이용하여 몇 가지 아조계 직접염료와 반응성 염료 및 그들의 중간체 그리고 디아조 염료의 환원반응을 통하여 얻은 디아조 성분 혹은 커플링 성분(Fig. 1 참조)에 대한 분석법을 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시약 및 기기

시료의 분석에 이용한 capillary column은 50  $\mu\text{m} \times 60 \text{ cm}$ (effective length 52.5 cm, Polymicro Technologies INC, AZ, IUSA)로 Waters 사의 CIA 장비를 사용하였으며, 시료의 검출은 185 nm 혹은 254 nm에서 수행

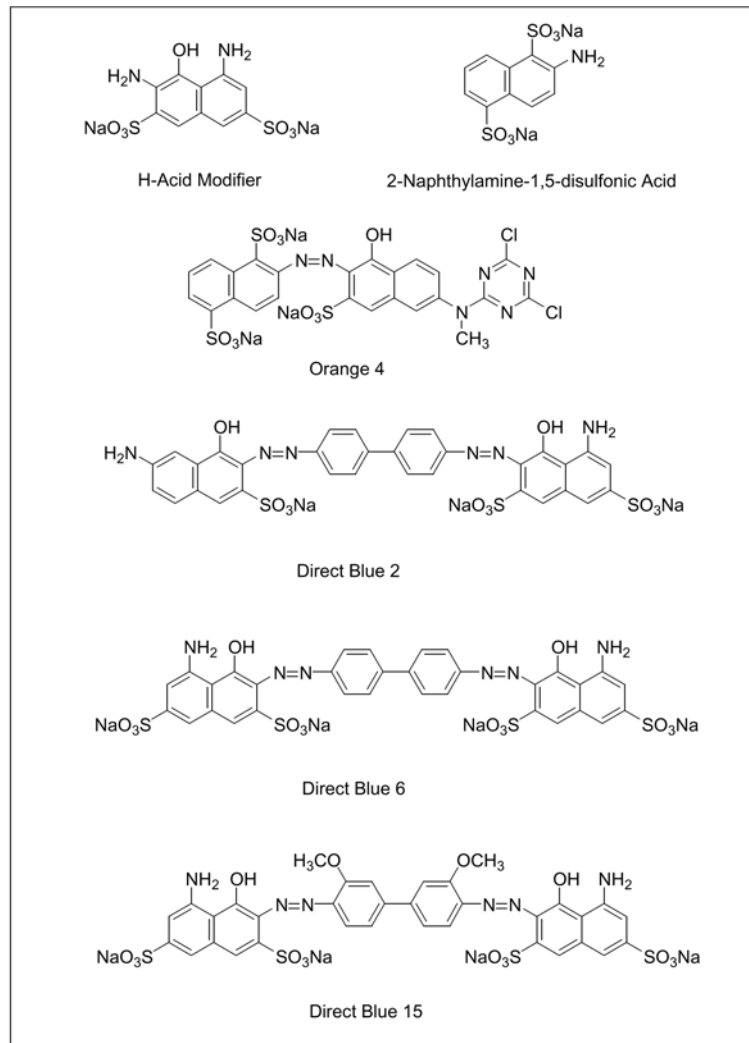


Fig. 1. Chemical structures of azo dyes and their diazo components.

하였다. 한편 UV/VIS 스펙트럼은 Shimadzu 사의 spectrophotometer(UV-1601PC)를 사용하여 각 염료 0.003~0.005 g 을 초순수에 녹여 얻었다. Ion-Pair 크로마토그래프는 Shimadzu 사의 Shim-Pack CLC-ODS (15 cm) column을 사용하여 얻었으며, 이동상의 흐름 속도와 혼합비의 조정은 LC-10AD pump 2대를 이용하여 조정하였고, 검출기는 photodiode array가 장착된 UV detector(SPD-M10A)를 사용하여 얻은 후 240 nm 에서의 신호를 이용하여 크로마토그램을 나타내었다.

완충용액 조제를 위한 시약은 tetrabutylammonium hydrogen sulfate(98 %, Janssen), dipotassium hydrophosphate(GP급, Kanto Chemical), 2-propanol(HPLC급, EM Science), sodium tetraborate(1급, Shinyo Pure Chemical), sodium dodecyl sulfate(EP, Aldrich), boric acid(EP, Aldrich) 등을 사용하였는데 모두 EM Science의 초순수(HPLC급)를 이용하여 조제하였다. 한편 환원반응에 이용된 시약은 sodium hydrosulfite(Kanto Chemical)과 charcoal(EP급, Yakuri)등이다. Fig. 1에 분석에 사용된 디아조 성분 혹은 커플링 성분과 염료의 구조를 나타내었는데 이들은 Sigma(content : 75 %)나 혹은 Aldrich (content : 40 %) 제품을 구입하여 정제하지 않고 사용하였다.

## 2.2 Ion-Pair 크로마토그래피 및 모세관 전기영동용 완충용액의 제조

크로마토그래피용 완충용액에는 분석에 사용된 염료가 음이온성이므로, 그 counter ion인 tetrabutylammonium hydrogen sulfate를 사용하였다. 완충용액 0.005 M 2 l 제조에 적당한 양의 tetrabutylammonium hydrogen sulfate를 취하여 약 1 l의 초순수에 녹인 후 0.1 M dipotassium hydrogen phosphate를 가하여 pH 6.5에 유지한 후 초순수를 이용하여 2 l로 묽혔다. Organic modifier인 2-propanol의 비는 14 % 혹은 20 % 그리고 flow rate 1.5 ml/min 혹은 2.0 ml/min으로 유지하였다.

모세관 전기영동용 완충용액은 Sodium dodecyl sulfate 10.865 g과 sodium tetraborate 1.525 g을 취하여

100 ml의 초순수에 녹인 용액을 40 mM boric acid로 pH 8.9가 될 때까지 적정하였다. 이때 각 성분의 최종 농도는 각각 12, 16, 20 mM 이었다.

## 2.3 염료의 환원

Fig. 1에 나타난 디아조계 염료의 환원은 이미 발표된 방법<sup>20,21</sup>을 약간 수정하여 수행하였다. 요약하면, 약  $4.3 \times 10^{-5}$  mol의 염료를 취하여 three-neck flask에 넣고 초순수 2 ml와 0.1N NaOH 용액 3 ml를 가한 후 stirring하여 녹인다. 이 용액을 가열하여 약 55 °C 정도로 유지하고 sodium hydrosulfite 약  $8.6 \times 10^{-5}$  mol을 가하고 1시간 정도 가열하여 환류상태를 유지한다. 환원된 용액은 약 30분간 상온에서 방치한 후 ice bath에서 30분간 냉각시킨 후 유기물 제거를 위하여 2~3 g 정도의 charcoal을 가하고 20분간 stirring한 후 filter하여 여액을 다음 분석에 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

앞에서 언급한 바와 같이 아조염료는 방향족 아민류를 디아조화(diazotization) 해서 얻는 디아조 화합물인 디아조 성분과 페놀(phenol)류, 나프톨(naphthol)류, 아닐린(anilin)류, 나프틸아민(naphthylamine)류, 그리고 활성 메틸렌 화합물 등의 커플링 성분을 결합 시켜서 제조한다. 아조염료는 염색 혹은 착색과정 중에서 혹은 염색과정 후의 반복되는 세탁등의 과정에서 분해되어 방향족 아릴아민류의 화합물이 생성되는데, Fig 2에 아조염료 중의 하나인 Reactive Orange 4가 분해되는 과정과 생성되는 2-naphthylamine-1,5-disulfonic acid와 나프탈렌류의 분해물질의 구조를 나타내었다. 이 들 분해물질은 인체에 접촉하게 될 경우 피부염이나 암을 유발시키는 것으로 알려져 있는 등 독성이 매우 강하다. 따라서 이러한 독성으로 인한 다양한 규제에 효과적으로 대응하기 위하여 분해물질에 대한 정량적인 분석이 매우 중요한데, 분해물은 완충용액 또는 유기용매에 의해 추출한 아조염료를 환원제를 이용하여 아릴아민으로 환원시킨 후 각각의 함량을

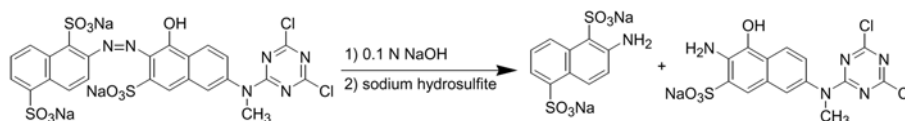


Fig. 2. Reduction scheme of the Reactive Orange 4. Final products are 2-naphthylamine-1,5-disulfonic acid and naphthalene derivative.

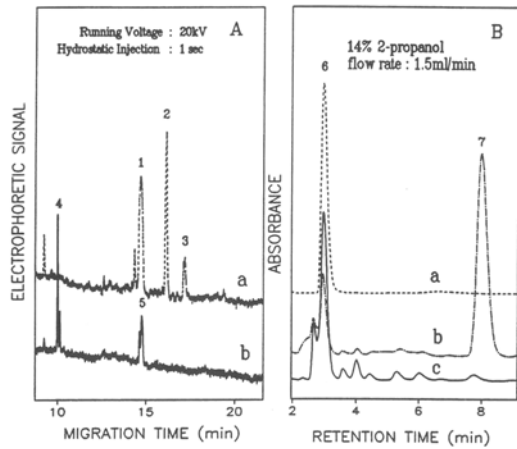


Fig. 3. Electropherogram(b in A) of Reactive Orange 4 is compared with electropherogram obtained from the reduced dye(a in A). Chromatogram of the same azo dye(b in B) is also shown. Chromatogram of reduction product of the Reactive Orange 4(c in B) is matched with that of standard 2-naphthylamine-1,5-disulfonic acid(a in B).

구한다.

염료 Reactive Orange 4와 그의 환원 용액의 크로마토그램(B)과 electropherogram(A)을 Fig. 3에 나타내었다. 이 크로마토그램은 Ion-Pair 크로마토그래피법을 이용하여 얻었는데, 이 방법은 전체적 혹은 부분적으로 해리된 이온시료나 극성이 매우 높은 시료의 분리에 이용되는 역상 크로마토그래피법의 일종으로<sup>22</sup>, 이동상으로 메탄올, 프로판올과 같은 알콜용매나 아세트니트릴 같은 약간의 유기용매(organic modifier)와 분석 대상 이온과 반대전하를 띠는 counter ion을 포함하는 수용액이 많이 이용되며 일정한 pH를 유지하기 위하여 완충용액을 사용하는 것이 보통이다. 본 연구에서는 tetrabutylammonium hydrogensulfate 이온을 포함한 pH 6.5인 완충용액을 1.5 mL/min의 속도로 흘려주면서 얻었다. 이 아조염료에 대한 크로마토그램은 염료의 디아조 혹은 커플링 성분에 대한 확인 가능성을 확인하기 위하여 염료를 0.1N NaOH와 sodium hydrosulfate 존재 하에서 환원시킨 용액에 대한 크로마토그램(B의 c)과 비교하였다. 아조염료 Reactive Orange 4는 표준용액에 대한 크로마토그램(B의 b)에서 보는 바와 같이 Reactive Orange 4에 해당하는 retention time ~8 min에서의 주성분(peak 7)과 ~3 min에서의 보조성분의 두 peak 를 나타내었는데 ~3 min peak는 이 염료의 환원 용액(B의 c)과 표준물질(B의 a)인 2-naphthylamine-1,5-disulfonic acid의 그것과 잘

일치하는 것으로 보아 보조성분은 2-naphthylamine-1,5-disulfonic acid로 애초에 포함된 불순물의 형태나 혹은 염료 자체의 분해로 생성된 것으로 판단된다. 한편, 염료용액을 환원한 후 얻은 크로마토그램(B의 c)는 2-naphthylamine-1,5-disulfonic acid 표준용액의 크로마토그램(B의 a)와 잘 일치하는 것으로 보아 Reactive Orange 4의 분해물질에 대한 분석이 가능함을 알 수 있었다. 이러한 분석결과는 분해능이 좋은 MECC법에서 더욱 두드러졌는데, Reactive Orange 4의 electropherogram(A의 b)에 의하면 실험에 사용된 염료는 주성분(peak 4) 외에 peak 5등 적어도 2가지 이상의 불순물을 포함하는 것으로 판단되며 그의 환원 용액의 경우(A의 a) 2-naphthylamine-1,5-disulfonic acid(peak 2) peak 1, 3 등의 다른 성분을 포함하고 있으며 특히 peak 1의 경우 환원 반응 후 시간이 경과함에 따라 띠 너비가 넓어지는 등의 변화를 보이는 것으로 보아 염료의 다른 이온 성분으로 수용액 속에서 hydrolysis가 진행되는 것으로 판단되나 이에 대하여는 더 많은 연구가 진행되어야 할 것으로 보인다.

환원을 하면 H-acid의 hydroxide에 이웃한 탄소의 위치에 amino group이 부가된 물질(이하 H-acid Modifier라 칭함)이 생성되는 Direct Blue 2, Direct

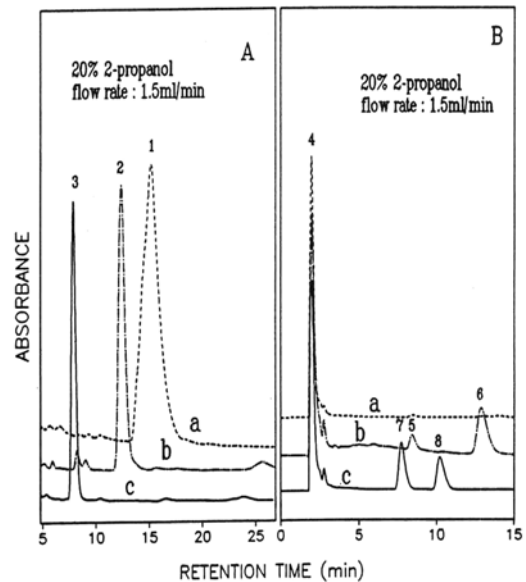


Fig. 4. Chromatograms of Direct Blue 2(a in A), Direct Blue 6(b in A) and Direct Blue 15(c of A) are shown for the comparison. All chromatograms(B) of the reduced dyes show a same major peak(peak 4) indicating that these dyes produce same reduced product.

Blue 6 그리고 Direct Blue 15에 대한 크로마토그램과 electropherogram을 각각 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 4의 A에 보인 Direct Blue 6(A의 b)와 Direct Blue 15(A의 c)의 크로마토그램의 peak들에 비하여 Direct Blue 2(A의 a)는 상대적으로 띠 너비가 넓은 peak를 나타내고 있으며 이들 염료의 혼합용액의 경우 Direct Blue 2와 Direct Blue 6의 peak 사이의 peak 겹침으로 인하여 완전한 분리를 이루지 못함을 알 수 있었다(data는 나타내지 않음). Fig. 4의 B의 각각 a, b, c로 나타낸 이들 각 염료의 환원 용액에 대한 크로마토그램은 모두 retention time ~2 min(peak 4)에서 주성분으로 판단되는 peak를 갖는데 이들 peak는 각 염료에서 공통으로 기대되는 환원 물질인 H-acid Modifier로 판단되며 표준물질의 미비로 더 이상의 확인은 불가능하였다. 특히 Direct Blue 2와 Direct Blue 15의 경우 H-acid Modifier 외에 또 다른 이온성 환원

물질이 기대되며 따라서 peak 7과 8중 적어도 한 성분은 이온성 환원 물질로 판단되며 Direct Blue 2의 또다른 이온성 환원물질은 240 nm에서의 낮은 흡광도로 인하여 매우 작은 peak로 나타나거나 H-acid Modifier의 peak에 겹쳐진 것으로 판단되며 환원하면 H-acid Modifier만이 기대되는 Direct Blue 6에서 나타난 peak 5 혹은 6은 불순물에서 기인하는 것으로 판단된다.

Fig. 5의 A의 electropherogram에서 보는 바와 같이 언급한 세 가지 직접염료의 경우 분자량이 매우 크고 극성의 여러 가지 functional group과 구조가 매우 유사한 점 등으로 인하여 MECC법을 이용하여 그들 혼합용액을 완전한 분리할 수는 없었으나 Direct Blue 2(peak 2)나 Direct Blue 6(peak 1)는 Direct Blue 15(peak 3)에 비하여 상대적으로 좁은 띠 너비의 peak를 보였다. 이들 염료의 환원용액에 대하여 얻은 electropherogram을 각각 Fig. 5의 B의 a, b 그리고 c에 나타내었는데 이들 모두 migration time ~32 min에서 강한 세기의 peak(peak 5)를 보였으며 이는 역시 H-acid Modifier에서 기인하는 것으로 판단된다. 한편 peak 4, 6, 8 등은 환원되지 않은 염료로 낮은 intensity임에도 불구하고 낮은 흡광도를 감안하면 상당량의 염료가 남아 있는 것으로 판단되며 peak 7 등은 같은

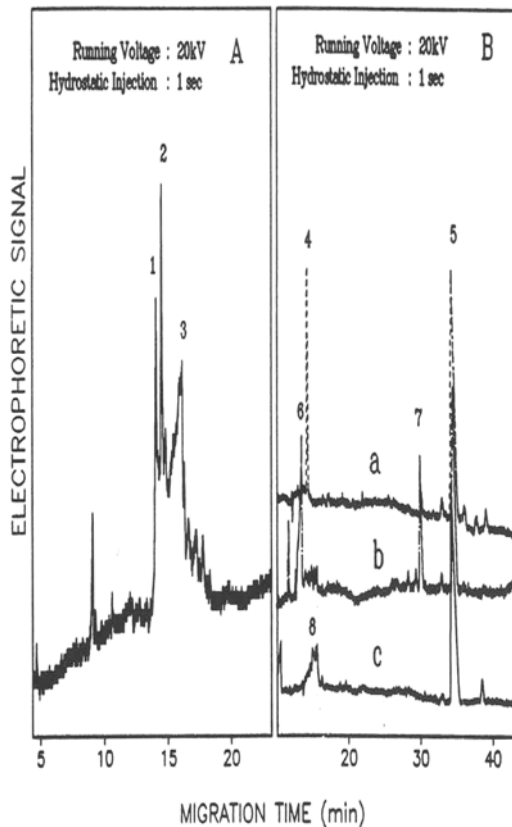


Fig. 5. Electropherogram of the mixture(A) of Direct Blue 2, Direct Blue 6 and Direct Blue 15 is compared with those(B) obtained from the same dyes in the after reduction.

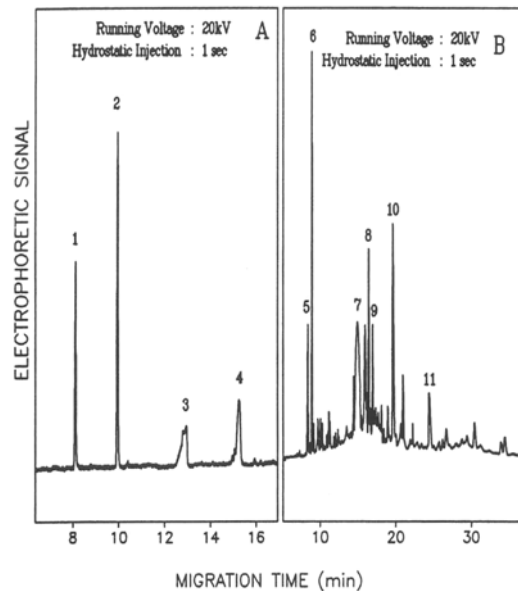


Fig. 6. Electropherogram of the mixture(A) of Acid Orange 7, Reactive Orange 4 and Acid Blue 92 is compared with the electropherogram obtained from the reduced mixture of same dyes.

물질의 크로마토그래피에서도 발견된 불순물에 기인한다.

분해물의 분리 가능성을 알아보기 위하여 Fig. 6에 환원하면 각각 sulfanilic acid, 2-naphthylamine-1,5-disulfonic acid 그리고 H-acid의 디아조 성분으로 분해되는 Acid Orange 7, Reactive Orange 4 그리고 Acid Blue 92의 혼합용액(Fig. 6의 A)과 혼합용액을 환원한 용액의 electropherogram(Fig. 6의 B)을 나타내었다. 위의 세 염료성분이 잘 분리된 electropherogram(Fig. 6의 A)에서 보는 바와 같이 Acid Orange 7(peak 1)과 Reactive Orange 4(peak 2)의 경우 다른 실험으로부터 얻은 electropherogram(data는 나타내지 않음)과 유사하게 매우 좁은 띠 너비의 peak를 나타내며 Acid Blue 92(peak 3)의 상대적으로 넓은 띠 너비도 다른 결과와 일치하며, peak 4는 Reactive Orange 4의 불순물이다. 이들을 혼합한 용액을 환원한 후 얻은 electropherogram은 매우 많은 peak로 이루어져 있음에도 불구하고 각 염료를 별도로 환원한 용액에 대한 electropherogram(data는 나타내지 않음) 들을 모두 합한 것과 매우 유사하여, Acid Orange 7가 분해된 sulfanilic acid(peak 6), Reactive Orange 4가 분해된 2-naphthylamine-1,5-disulfonic acid(peak 8) 그리고 Acid Blue 92에서 유래된 H-acid(peak 11) 등을 확인할 수 있었다. 그 외의 peak는 불순물이나 미확인 물질에서 유래한 것으로 peak 5는 잔류한 Acid Orange 7, peak 7과 9는 Reactive Orange 4의 환원용액에서 그리고 peak 10은 Acid Blue 92의 환원용액에서 기인하는 것으로 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 Ion-Paring을 이용한 고성능 액체 크로마토그래피법과 aminoacid, nucleic acid등 전하를 갖는 biomolecule들의 분리에서 발전된 후, 최근에는 금속이온과 같은 작은 이온은 물론 전하를 포함하지 않는 중성의 유기물질의 분리에 이르기까지 대단히 넓은 응용범위를 갖는 모세관 전기영동장치 (capillary electrophoresis)를 이용하여 H-acid의 OH기가 붙은 탄소의 이웃에 아민기가 하나 더 붙어있는 H-acid modifier와, 2-naphthylamine-1,5-disulfonic acid 등의 디아조 성분에 대하여 완전한 분리를 시도하였다. 실험 결과 Direct Blue 2, Direct Blue 6, Direct Blue 15 등의 직접염료 그리고 Reactive Orange 4와 같은 반응성 염료에 대한 완전한 분리를 얻었으며, 특히 각 염

료의 환원용액을 H-acid, J-acid,  $\gamma$ -acid, orthanilic acid, sulfanilic acid, 2-naphthylamine-1,5-disulfonic acid 등의 표준물질과 비교 분석한 결과 사용한 각 염료의 디아조 혹은 커플링 성분을 완벽하게 분석할 수 있음을 알 수 있었다. 이런 결과를 바탕으로 Ion-Pair 크로마토그래피법과 모세관 전기영동법은 미지의 염료에 대한 성분확인 및 디아조 혹은 커플링 성분분석에 응용할 수 있음을 보였다.

한편 Ion-Pair 액체 크로마토그래피법은 모세관 전기영동법에 비하여 상대적으로 넓은 띠 너비를 보이는 등 여러 가지 제약에도 불구하고 정립된 이론을 바탕으로 많이 보급된 액체 크로마토그래피를 이용하므로 실험자가 쉽게 접근할 수 있다는 점에서 더 많은 염료분석에의 응용이 기대되며, 모세관 전기영동법은 매우 높은 이론단수와 고분해능으로 인하여 복잡한 염료혼합물 분석에의 응용성이 기대된다.

고부가가치의 다양한 염료의 개발과 더불어 이와 같은 고감도와 높은 선택성을 지니는 염료 분석법의 개발은 몇 가지 이상의 복합물질로 배합된 염료의 성분확인에도 이용될 수 있으므로 염료성분의 직접개발은 물론 성분이 확인되지 않은 수입염료에 수입대체 품 개발에 대한 기초기술로 활용가능하여 매우 중요한 기초 기술로서 다양한 활용성을 기대할 수 있을 것이다.

#### 감사의 글

본 연구는 2003학년도 숙명여자대학교 교비연구비의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. H. Zollinger, "Color Chemistry. Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments"; VCH, Weinheim, 1991.
2. K. Ed. Venkataraman, "The Analytical Chemistry of Synthetic Dyes", Wiley-Interscience, New York, 1977.
3. A. T. Peters, H. S. Eds. Freeman, "Analytical Chemistry of Synthetic Colorants", Chapman & Hall, London, 1995.
4. A. Whitaker, *J. Soc. Dyers Colourists*, **102**, 66 (1986).
5. I. Schnopper, J. O. Broussard, C. K. LaForgia, *Anal. Chem.*, **31**, 1542 (1959).
6. A. Lycka, J. In. Jirman, "Color Chemistry", A. T. Peters, H.S. Eds. Freeman, Elsevier, London, Ch10.

7. A.M. Chippendale, M. A. Mathias, R. K. Harris, K. J. Packer, B. J. Say, *J. Chem. Soc., Perkin Tr. II*, 1031 (1981).
8. J. Griffiths, "Colour and Constitution of Organic Molecules", Academic Press, London, p240, 1976.
9. J. Fabian, H. Hartmann, "Light Absorption of Organic Colorants", Springer-Verlag, Berlin, 1980.
10. K. A. Bello, J. Griffiths, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1986**, 1639 (1986).
11. J. R. Ed. Lakowicz, "Topics in Fluorescence Spectroscopy", Plenum Press, New York, Vol 1, 1991.
12. B. M. Krasovitskii, B.M. Bolotin, "Organic Luminescent Materials", VCH, Weinheim, 1988.
13. G. G. Guibault, "Practical Fluorescence and Theory", Dekker, New York, 1973.
14. T. L. Youngless, J.T. Swansinger, Dd. A. Danner, M. Greco, *Anal. Chem.*, **57**, 1894 (1985).
15. L. Havlickova, A. Kolonicny, A. Lycka, J. Jirman, I. Kolb, *Dyes and Pigments*, **10**, 1 (1988).
16. J. Sokolowska-Gajda, H. S. Freeman, *Dyes and Pigments*, **14**, 35 (1990).
17. H. D. Beckey, "Principles of Field Ionization and Field Desorption Mass Spectrometry", Pergamon Press, New York, 1977.
18. S. M. Burkinshaw, D. Hinks and D. M. Lewis, *J. Chromatogr.*, **640**, 413 (1993).
19. H. T. McKone, Ivie, K. *J. Chem. Educ.*, **57**, 321 (1980).
20. L. F. Fieser, "Org. Syn", Vol II, 35, 1943.
21. L. F. Fieser, "Org. Syn", Vol II, 39, 1943.
22. M. T. W., Ed. Hearn, "Ion Pair Chromatography", Marcel Dekker, New York, 1985.

K C I