

一般 Powder類 化粧品의 鉛 試驗法에 關하여

金 昇 正

(太平洋化學(株) 主任技師)

I. 서 론

化粧品의 種類는 그 用途에 따라 여러 가지로 分類되나 여기서는 一般 Powder 類 製品에 異常 成分으로 含有되어 있는 重金屬, 特히 그중 鉛 試驗法에 關해서 그 試驗法上의 問題點과 注意 事項을 檢討해 보고자 한다.

우선 試驗하기 前에 品質管理者가 알아야 할 것은 一般 粉白粉類에 利用되는 그 基礎 原料가 무엇인가를 알고 그 物質로 構成된 製品을 가지고 鉛 試驗을 行할 때 여기에 妨害되는 物質이 무엇인지를 充分히 檢討한 후 實驗을 行하여야만 할 것이다.

흔히 一般 粉白粉類에 利用되어지는 基礎 原料는 ZnO, TiO₂, Talc, Kaolin, Starch, 脂肪酸 金屬鹽, 炭酸 칼슘, 炭酸 마그네슘, 有機 및 無機性 着色料, 其他 多少의 油類 및 濕潤劑, 香料 등을 含有하고 있다.

一 예를 들면 鉛 試驗을 行함에 있어 有機性 成分은 少量이라도 試驗을 妨害함으로 完全히 灰化시켜 除去 시켜야만 한다는 것은 實驗하는 사람으로서 기본적으로 알고있는 사실임에는 틀림이 없다. 그러나 이 조그마한 것을 무시하 지나친다면 그 實驗의 結果는 妨害物質로 因하여 상이한 結果를 얻게 된다.

따라서 이의 試驗을 철저히 하고, 보다 나은 品質 向上을 爲해서는 이에 關한 充分한 知識과 올바른 마음의 姿勢가 철실히 要求된다.

鉛 試驗法의 種類는 H₂S法, Na₂S法, Thioa-

cetamide法 등에 의한 침전법, Dithizone法 크롬酸法, 모래브덴酸法, 電解分離法等 여러 가지가 文獻에 소개되고 있지만 鉛 이외의 金屬이 多量 混入되어 있는 경우는 그 定量에 많은 妨害를 받음으로 인하여 正確한 鉛의 量을 求할수가 없다. 따라서 이들 方法中 現在 利用되고 있는 가장 오차가 적고 예민한 反應을 하는 Dithizone法을 가지고 그 試驗法을 檢討해 보고자 한다.

이러한 試驗을 하기 爲해서는 무엇보다 먼저 試料의 前處理가 반드시 要求되는데 이 중 保社部 告示 第19號 完製一般化粧品 試驗 項目중 鉛 試驗法에 준하여 試驗할 때 正確한 結果를 얻기 위한 試驗上의 問題點과 注意事項을 檢討하고자 한다.

II. 試驗法

II-1. 保健社會部 告示 제18호, 鉛 試驗法

檢體 約 1~2g을 정밀히 달아 백금접시에 넣고 500°C에서 15~20분간 強熱하여 식힌 다음 질산 수방울로 적서 弱하게 加熱하여 증발건고하고 500°C로 20~30분간 灰化시킨다. 灰分 1g에 對하여 8%—불화수소산 용액 5ml 및 황산 시액(1:1) 6ml을 넣어 약 200~250°C로 흰 연기가 생길 때까지 加熱한다. 이 조작을 2회 반복하고 산성 황산 칼륨 2g을 넣어 투명한 용해물이 얻어질 때까지 가열한 다음 식혀서 구연산 암모늄 용액 15ml 및 물 10ml을 넣어 투명한

액이 될때까지 주의하여 가열한다. 이 액을 삼각 후라스크에 옮겨 식히고 10%—황산 시액으로 P.H를 3.0~3.4(B.P.B지시약)로 조절하여 0.16%—황산동 용액 5ml를 넣은후 유화수소로 5분간 포화시킨다. 유화물의 침전을 여과하고 3%—황산 나트륨 용액으로 씻어 침전을 질산 시액(1:1)4ml에 녹이고 여지는 소량의 뜨거운 물로 6회 씻은 다음 여액과 세액을 합하여 끓여서 유화수소를 날려 보낸다. 방냉하고 물을 넣어 100ml로 하여 검액으로 한다.

위 검액 일정량을 정확히 취하여 이하 화장품 원료 기준안 일반 시험법 제7항 鉛 試驗法에 準한다. 다만 檢體가 鐵鹽인 경우는 구연산 암모니움 용액 10ml 및 아황산 나트륨 용액 20ml 시안화 칼륨 용액 20ml씩을 가하여 실험한다.

II-2. 問題點과 注意事項

上記 試驗法에 準하여 檢液을 調製할 때에 그 制限 問題點과 注意사항을 개략적으로 소개한다. 다음은 다음과 같다.

① 檢體를 많이 取하여 處理한다면 試藥의 낭비는 勿論 투명한 溶液을 얻기가 困難하므로 되도록이면 檢體의 量을 0.5~1g정도 취하는 것이 좋다.

② 檢體 一定量을 取하여 灰化시킬 때 500°C 以上으로 加熱하면 鉛이 휘산(揮散)될 염려가 있으므로 가급적이면 온도는 485~500°C로 正確히 맞추는 것이 좋다.

③ 大部分의 粉白粉類 製品은 Talc를 含有한 製劑가 많으므로 불화수소산 처리시 과잉의 불화수소산을 구축하기 위해 數分間 강한 발연을 시켜야만 한다. 이는 多量의 불화물 이온이 존재하면 검액 조제시 투명한 용액을 얻기가 어렵기 때문이다.

④ TiO₂ 역시 一般 粉白粉類에서는 少量 使用되는 原料이나 TiO₂를 含有한 製劑에서는 유화수소를 通하고 CuS 및 PbS의 공침을 여과하고 황산나트륨액으로 세정할 때에 반드시 Titanium ion을 완전히 除去해야만 한다.

Titanium ion은 少量으로도 Dithizone에 依한 鉛의 추출을 完全히 妨害하기 때문이다. 대체로 5회정도 씻어 주면 무난하다.

⑤ 유화수소를 通할 때 P.H는 3.0~3.4로 가능한 한 正確히 調節하지 않으면 안된다. 酸의 농도가 너무 강하면 PbS의 침전이 不完全하게 形成되거나 아니면 再溶解되어 침전이 形成되지 않는다. 또한 酸의 농도가 너무 묽으면 鐵, 망간등의 불순물이 침전되어 實驗을 妨害하는 수가 있기 때문이다.

⑥ 檢體에 구연산암모니움을 加할 때에 鐵, 알미늄, Alkali 토류금속, 안티모니 화합물등이 存在하면 침전이 生成되므로 이들의 침전을 방지하기 위해 먼저 液性을 alkali性으로 한후 充分量의 구연산 암모니움을 加하여 주어야 한다. 만약 침전이 형성되면 이들이 침전을 形成할 때에 鉛 ion을 吸着하여 試驗上의 많은 오차를 가져오게 한다.

⑦ 황산나트륨液은 사용직전에 유화수소를 포화시켜 사용하면 효과적이다.

⑧ 實驗 기구는 반드시 백금제를 사용하는 것은 물론이고 Tung 역시 집는 부분을 백금으로 잘 입힌것을 사용해야만 된다. 불화수소산은 매우 강한 酸이므로 Tung을 용해시켜 많은 불순물을 초래하기 때문에 주의하여 使用해야만 한다.

⑨ 공시험을 하여 보정해줄 필요가 있다.

⑩ 끝으로 불화수소산 및 아황산 가스는 폐를 부식시킬 뿐만 아니라 피부 세포 조직을 파괴시키므로 實驗을 할때는 반드시 通風이 잘 되는 곳에서 行하는 것이 건강을 爲해서 좋다.

以上の 事項을 고려하여 檢液을 製製한다면 소기의 結果를 얻는데 도움이 될 것이라고 생각하며 또한 투명한 검액을 조제하는데 별로 힘들지 않을 것으로 간주된다.

II-3. 一般試驗法

위와 같이 處理한 檢液을 가지고 化粧品 原料

基準 一般試驗法 第7項 鉛 試驗法에 準하여 實驗을 할 때에 그 試驗法 및 注意事項을 들면 다음과 같다.

A) 一般試驗法

檢液 一定量을 取해 40%—구연산암모늄용액 2ml을 加하고 Phenol red 혹은 ritmus paper로 중성 또는 弱알카리성으로 하고 15%—아황산나트륨 용액 10ml 및 10%—시안화 칼륨 용액 10ml을 加하고 잘 混化시킨후 水浴中에서 10~15分間 加熱시키고 냉각한 후 28%—암모니아水 1.5ml을 加하여 P.H를 9.6~10.0으로 조절한다. 분액 여두에 이것을 옮기고 발색용 Dithizone benzene 용액 10ml을 正確히 加하고 1分間 진탕 시킨후 수층을 버리고 Dithizone benzene층에 1%—시안화 칼륨 용액 40ml을 加하고 再次 30초간 진탕 시킨다.

수층을 버리고 無色한 benzene층을 鉛標準液과 比色하거나 혹은 benzene을 對照液으로 하여 層長 10mm, 波長 520m μ 에서의 吸光度를 測定하여 같은 조작에 의하여 얻은 鉛標準 檢量線에서 鉛의 量을 求한다.

B) 一般試驗法上的 注意事項

① 一般 粉白粉類는 아연 화합물을 함유한 재가 많기 때문에 充分量의 시안화칼륨 溶液을 加하여 아연을 完全히 은폐 내지 除去시켜야만 된다. 아연은 Dithizone과 安定한 金屬 錯化合物을 이루어 鉛과 같이 呈色되기 때문에 吸光度를 測定 할때에 엄청난 結果를 가져오기 때문이다.

② 檢體가 Calcium, Magnesium, 鐵鹽 등을 含有했을 경우는 강암모니아수로 Alkali性으로 한 후 充分量의 구연산 암모늄 용액을 加하여 주어야만 침전 형성을 방지할 수 있고 또한 투명한 溶液을 얻을 수가 있다.

③ 아황산 나트륨 溶液을 加하여 還元 시킬 때에 檢液의 色狀이 混濁하거나 짙은 黃色을 나타낼 경우는 完全히 還元 反應이 일어나지 않았기 때문임으로 이 때는 아황산 나트륨 溶液을 더 추가하여 無色 내지 엷은 黃色으로 될 때까지

이 조작을 반복해 주어야만 한다. 不充分한 還元은 溶液內에 還元될 수 있는 物質이 있을 경우 이 物質이 Dithizone을 酸化시켜 Dithizone과 鉛과의 反應을 妨害하여 金屬 錯鹽을 形成치 못하게 하기 때문이다.

⑤ P.H조절시 指示藥으로서 methyl red 혹은 phenol red 등을 使用하면 還元 조작중에서 溶液의 色狀이 消失되는 것을 明確히 判斷하기가 困難함으로 加급적이면 ritmus paper를 利用하는 것이 좋다.

⑥ 鉛含量에 따라 Dithizone benzene層의 色狀 變化의 정도가 다르나 대체로 그 농도의 증가에 따라 靑綠色→紫紅色→紅色으로 移動된다.

⑦ 紫色이 짙을 경우는 過量의 Dithizone이 Dithizone benzene層에 미반응물로 남아 있는 경우 임으로 이 때는 1%—시안화 칼륨 溶液으로 잘 씻어주어 過量의 Dithizone을 除去시켜 吸光度를 測定하거나 比色을 해야만 한다.

⑧ 아황산 나트륨 溶液은 用時에 造製하여 使用해야만 한다.

⑨ 上記 試驗에 使用되는 試藥은 가능한한 鉛을 含有치 않은것을 使用하거나 또는 鉛을 미리 抽出한 試藥을 使用해야만 한다. 부득이한 경우는 보통의 試藥 一級을 使用하여 空試驗을 行하여 보정해 주어도 좋다.

⑩ 오래된 시안화 칼륨 溶液을 使用하던 溶液內의 KCN含量이 低下되어 檢液이 Zn, Cu 등의 不純物을 含有하고 있을 경우에는 鉛이 없더라도 呈色하여 엄청난 實驗 오차를 가져오니 조제한지 오래된 試藥의 使用은 반드시 피하여야만 된다.

⑪ 呈色한 Dithizone benzene層은 강한 光線에 依하여 퇴색됨으로 이를 피하여 試驗하는 것이 좋으나 室內 散光下에서는 安定함으로 그다지 큰 注意를 要하지는 않는다.

⑫ Dithizone法은 反應이 극히 銳敏함으로(確認 限度 0.04 μ g. 限界 濃度 1 : 1250000) 試藥 器具 등은 必히 잘 정선된 것을 使用하여야 한다.

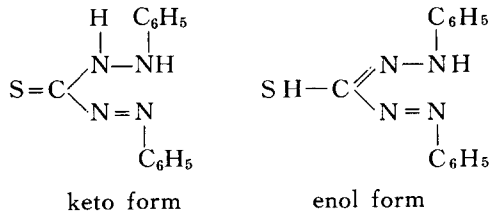
II-4. Dithizone法 檢討

Dithizone과 鉛과의 反應 mechanism 및 鉛이외의 금속과 Dithizone과의 反應 生成物의 色狀을 調査하여 整理해 보고자 한다.

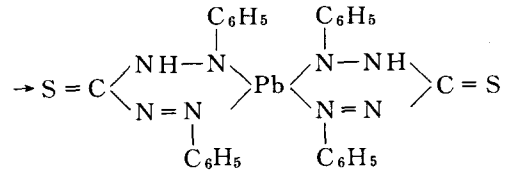
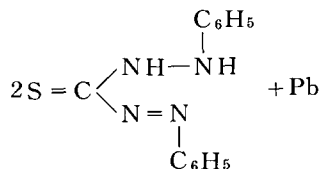
A) Dithizone과 鉛과의 反應

Dithizone은 水 및 dilute-acid에는 溶解하지 않고 Alcohol이나 기타 다른 Solvents에는 可溶性으로서 흔히 溶媒로서는 CHCl_3 , CCl_4 , C_6H_6 등을 주로 使用한다.

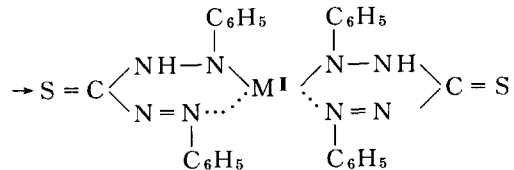
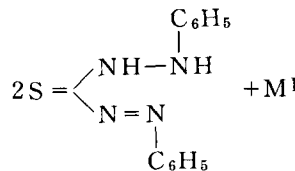
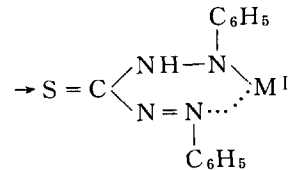
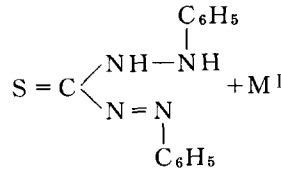
Dithizone은 Heavy metal과 各己 特有的 color을 지닌 metal complex를 만들며, 여기에는 두가지의 互變 異性體가 存在하는데 즉 keto form과 enol form의 두가지 Structure를 다음과 같이 生覺할 수가 있다.



위 두 構造式을 지닌 互變 異性體의 化學的 性質을 比較해 본다면 keto form은 酸性 및 中性 溶液에서는 安定하여 다른 重金屬들과의 反應이 일어나기가 어려우나 enol form은 alkali性에서 安定하여 또한 다른 重金屬들과의 反應이 일어나기가 어렵다. 따라서 Dithizone의 互變 異性體中 우리가 必要로 하는 type은 keto form이다. 즉 keto form은 Alkali性에서 不安定하여 다른 重金屬들과 反應하여 安定한 metal complex를 形成할 수 있기 때문이다. 지금 鉛을 예로 들어 說明하면 다음과 같은 反應에 의하여 安定한 metal complex를 形成하게 된다.



一般적으로 Metal ion과의 反應을 表記하면 다음과 같다.

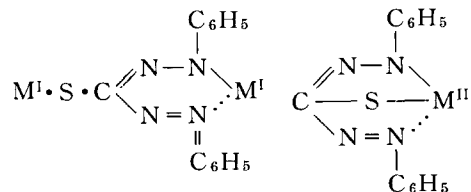


M^{I} : 1價의 Metal ion

M^{II} : 2價의 Metal ion

이와같이 Keto form 化合物은 여러가지 重金屬들과도 反應을 하여 安定한 金屬 錯體를 이룬다.

Alkali性에서 安定한 enol form의 경우는 다음과 같다.



즉 SH의 H가 다른 Metal과 치환되거나 2價의 金屬인 경우에는 S는 C와 金屬사이에 S-bridge를 형성하게 된다.

B) 金屬鹽의 色狀 差異

	산 성	알카리성	중 성
Cu	자 색	갈 색	자색(침전)
Ag	황 색	자색(침전)	
Au	엷은갈색		
Hg	등 황 색	등 황 색	
Bi		적 등 색	자 적 색
Zn	자 적 색		
Co			자 색
Ni		적색(홍색)	
Cd		적색(홍색)	
Mn		적색(홍색)	
Pb		적색(홍색)	

上記 圖表에서 볼 때 Dithizone은 鉛이외의 다른 여러가지 重金屬들과 反應하여 다양한 色狀을 나타내며 또한 alkali性에서 같은 種類의 color를 나타내는 重金屬들이 많으므로 鉛 定量試驗을 하기 爲해서는 얼마 만큼 檢體의 前處理過程이 重要한 것인가를 다시 한번 가다듬어 생각해 볼 必要가 있다.

Ⅲ. 結果 및 考察

앞서 記述한 것 以外에도 여러가지 試驗上의 諸問題點이 많겠으나 특히 本 試驗을 行할때 製品의 pigment 含量에 따른 檢體의 채취량을 決定하는 것이 實驗의 前處理 過程에서 重要한 비중을 차지함을 實驗을 통해서 觀察할 수가 있었다. 卽 Pigment 含量이 90% 以上인 製品을 0.5g, 1g, 1.5g씩 各各 取하여 灰化시켜 以下 保社部 告示 鉛 試驗法에 準하여 試驗했을 때

그 結果는 5~8%의 相異한 差를 나타내었으며 또한 그 前處理 過程에서도 현저한 差를 나타내었다. 卽 檢體를 0.5g 取한 것은 투명한 溶液으로 됨은 勿論 그 結果에 있어서도 一定한 値를 나타내었으나 檢體를 1g, 1.5g씩 各各 取한 것은 溶液內에 많은 침전물을 含有하여 대부분의 경우 투명한 溶液을 얻기가 困難하였으며 그 結果도 一定値를 얻을 수가 없고 대개 7~11%의 相異한 差를 나타내었다.

대체로 檢體를 灰化시켜 그 灰分이 約 0.5±0.1g 되도록 檢體를 取했을 때 대부분의 경우 투명한 溶液을 얻을 수 있었으며 時間的 절약은 勿論 그 試驗 結果도 거의 正確한 一定値를 얻는데 가장 큰 도움이 되었다.

實驗의 結果로 볼 때 대체로 투명한 검액을 얻기 위한 pigment 含量에 따른 檢體의 채취량을 요약해 본다면 다음과 같다.

製品內의 pigment 含量	檢體채취량 (g)	비 고
60% 以下	0.8g 以上	灰分含量이 0.5±0.1g 되도록 조절하여 검체량을 취하는 것이 좋음.
61~80%	約 0.5~0.7g	
81% 以上	約 0.4~0.6g	

以上の 注意事項 및 上記 檢體 채취량을 고려하여 試驗한다면 證明한 檢液을 얻을 수 있는은 물론 소기의 試驗結果를 얻는데 도움이 될 것이라고 생각한다.

參考文獻

1. 化粧品 原料 基準 注解(1968. 日本)
2. 無機 定性 分析化學(李吉相著)
3. 衛生 試驗法 注解(日本藥學會)
4. 分析化學편람(日本分析化學會편)