

산화환원 반응을 이용한 화장품 분석에 관한 연구

김 영 소[†] · 김 부 민 · 박 상 철 · 박 정 은 · 정 혜 진 · 장 이 섭

아모레퍼시픽 기술연구원
(2007년 2월 7일 접수, 2007년 3월 5일 채택)

Studies on the Cosmetic Analysis based upon Oxidation Reduction Reactions

Young So Kim[†], Boo-Min Kim, Sang-Chul Park, Jeong Eun Park, Hye-Jin Jeong, and Ih Seop Chang

AmorePacific R&D Center, 314-1, Bora-dong, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 446-729, Korea
(Received February 7, 2007; Accepted March 5, 2007)

요 약: 적정법은 화장품 원료 뿐 아니라 많은 화학물질의 분석 및 품질관리에서 많이 사용되는 방법으로 기기분석법이 발달하기 이전에는 대부분의 정량시험이 적정법에 의존하였다. 본 논문에서는 산화-환원 적정법을 이용한 화장품 분석의 이론 및 응용방법을 기술하였다. 대표적인 화장품 분석법으로 요오드가 및 브롬가 측정법을 이용한 원료의 불포화도 분석, 과망간산칼륨 또는 세륨염을 이용한 과산화수소 또는 기타 과산화물의 정량법, 자외선차단제 주성분으로 사용되는 티타늄다이옥사이드의 정량법이 있다.

Abstract: Oxidation/reduction titrations are important quantitative procedures for many chemicals. Several widely used analytical methods for cosmetic ingredients are based on the redox reactions. In this article, we summarized basic theories of redox titration and applications. Determination of unsaturation properties based on iodine or bromine number, quantitation of hydrogen peroxide or peroxide materials in several cosmetic ingredients and measurement of titanium dioxide, widely used sunscreen agent, in cosmetics are discussed here.

Keywords: redox titration, iodine number, bromine number, permanganimetry, cerate oxidimetry

1. 서 론

적정법은 화장품 원료 뿐 아니라 많은 화학분야의 원료 품질관리에서 기본적으로 사용되는 방법으로 기기분석법이 발달하기 이전에는 대부분의 정량시험이 적정법에 의존하였다. 특히 산화-환원 반응을 이용한 적정법은 그 응용범위가 매우 넓고 반응이 특이적인 경우가 많아 물질의 정량, 불순물에 대한 순도시험 및 각종 시성치의 판단에 응용될 수 있다.

구체적으로 살펴보면 화장품에서 많이 사용되는 오일 및 왁스류의 불포화도를 확인할 수 있는 요오드가 및 브롬가 시험법, 치아 미백제의 주성분으로 최근 주목받고 있는 과산화수소의 정량, 원료의 수분을 분석하는 칼피셔법, 화장품 착색제에 기본으로 사용되는 산화철의 확인 및 정량, 비타민 소구 화장품에 많이 사용되는 아스코르

빈산의 정량, 자외선차단 화장품의 주성분으로 사용되는 티타늄다이옥사이드의 정량 등이 모두 산화-환원 적정반응에 기초하고 있다.

적정법은 분석장비의 신규투자 없이 시약과 초자만으로 유용한 정보를 제공할 수 있으나 그 반응이 특정 조건하에서 특정 물질 간에 일어나는 것이니 만큼 그 기초에 대한 이해 없이 시험법을 설정하거나 시험을 실시할 경우 큰 오류를 범할 수 있어 그 기본 원리의 숙지가 필수적이다. 산화-환원 적정이 화장품 원료 및 제품의 품질 관리 및 평가에 주요하게 사용됨에도 불구하고 화장품 과학자 또는 품질관리자를 위한 관련 자료 및 응용 보고가 많지 않았던 것이 사실이다. 본 논문에서는 화장품 분석에 초점을 맞추어 원리 및 응용을 제시함으로써 산화-환원 적정법에 기초를 둔 시험법 개발에 도움이 되고자 하였다.

[†] 주 저자 (e-mail: idkys@amorepacific.com)

2 본론 : 산화-환원 적정을 이용한 화장품 분석

2.1. 산화-환원 적정이란

산화-환원 적정은 산화-환원 반응을 이용한 적정법으로 산화제의 표준용액을 사용하여 환원성 물질을 적정할 때 산화성 적정이라고 하며 그 반대의 경우를 환원성 적정이라고 한다[1]. 산화-환원 적정법은 전자의 움직임이 있는 반응으로 반응에 참가하는 물질의 원자가에 변화가 있다. 다음은 산화 환원 반응에서 자주 사용되는 용어를 정리한 것이다.

■ 용어정리

- 산화(oxidation) : 전자를 주는 것이다. 산화-환원 반응에서 산화되는 물질은 환원되는 물질에게 전자를 주고 자신의 산화상태는 증가한다.

- 환원(reduction) : 전자를 받는 것이다. 산화-환원 반응에서 환원되는 물질은 산화되는 물질로부터 전자를 받아 산화상태가 감소한다.

- 산화제(oxidant) : 자신은 환원되면서 상대 물질을 산화시킨다.

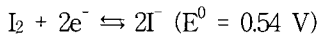
- 환원제(reductant) : 자신은 산화되면서 상대 물질을 환원시킨다.

- E^0 (standard oxidation potential) : 표준산화전위, 일정 온도에서 물질 특유의 상수이다.

- E^f (formal potential) : 형식전위, 산화-환원 반응에 참여하는 물질의 농도가 1 M이며 기타 반응 조건이 정해진 상태에서의 산화-환원 전위이다.

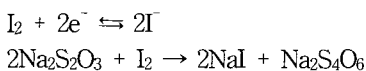
2.2. 요오드법(Iodine Method)

요오드(iodine)는 비교적 약한 산화제이다.



요오드(I_2)가 산화제로서 사용되는 iodimetry (직접법)와 산화성 시료에 요오드이온(I^-)을 환원제로 넣어 생성된 요오드(I_2)를 적정하는 방법인 iodometry (간접법)이 있다[2].

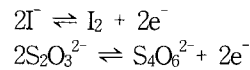
직접법인 iodimetry에서는 요오드(I_2)가 산화제로서 작용한다. 낮은 산화전위물질을 요오드(I_2) 표준용액으로 직접 적정하거나 요오드(I_2) 표준용액을 일정량 과량으로 투입한 다음 시료와 반응하고 남은 요오드(I_2)를 티오황산나트륨 표준용액으로 역적정하는 방법으로 진행된다. 다음과 같은 산화-환원 반응에 근간을 둔다.



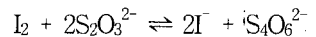
간접법인 iodometry는 산화성 시료에 요오드이온(I^- , 주로 요오드화칼륨 형태로 사용)을 환원제로 넣어주어 산화성물질에 의하여 요오드(I_2)를 발생하도록 한 다음 발생한 요오드를 티오황산나트륨(sodium thiosulfate, $Na_2S_2O_3$) 표준용액으로 적정하는 방법으로 진행된다.

요오드법을 이용한 대표적인 품질관리 시험법으로 요오드가(iodine number) 측정법이 있다. 요오드가 측정법은 지방산이나 지방알코올 등의 불포화도를 알기 위하여 불포화결합에 할로겐족을 부가시켜 그 불포화도를 알아내는 실험이다. 불포화도는 물질에 따라 어느 정도 일정한 값을 가지며 물질의 특성정보 및 순도를 나타낼 때 사용된다. 정의는 검체 100 g에 결합하는 할로겐의 양을 요오드(I)로 환산한 양(g)이다[3]. 시료에 요오드(iodine)를 넣고 방치시킨 다음 시료 중의 불포화 결합에 부가되고 남은 요오드를 티오황산나트륨으로 적정한다. 여러 가지 방법이 있으나 화장품원료기준의 일반시험법에서는 Wijs 법을 사용하고 있다. 요오드(I_2)는 물에 불용성이기 때문에 일염화요오드의 형태로 용존되어 반응에 참여한다. 불포화결합에 부가되고 남은 일염화요오드는 중성 또는 산성 용액에서 요오드화칼륨(KI)에 의하여 요오드(I_2)를 유리하므로 적정 전에 요오드화칼륨(KI)을 첨가하고 유리된 요오드를 티오황산나트륨으로 적정하여 불포화도를 계산한다.

요오드가 측정은 요오드(iodine)와 티오황산나트륨간의 산화-환원 반응에 근거한 것으로 반응식은 다음과 같다.



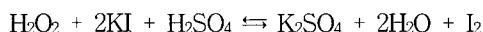
전체 반응은,



이때 직접 적정하지 않고 과량의 요오드화칼륨을 넣어 요오드(I_2)를 생성시킨 다음 티오황산나트륨으로 적정한다. 이 반응은 강한 산성용액에서는 주의해서 진행하여야 한다. 과량의 요오드이온(iodide)의 산화(oxidation)가 일어날 수 있기 때문이다. 지시약은 전분시액(starch)을 사용하는데 적정의 종말점(액이 옅은 황색으로 변했을 때) 부근에서 넣어 주어야 한다. 반응의 초반에 전분시액을 미리 넣을 경우 과량의 요오드(I_2)에 의해 전분이 분해되기 때문이다.

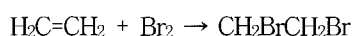
이와 같은 요오드법(iodine method)을 이용하여 오일, 지방산, 지방알코올 등의 불포화도를 측정할 수 있으며, 과망간산칼륨을 적용하기 어려운 경우의 과산화수소 정량에도 사용될 수 있다. 과산화수소 적정 시 가장 많이

사용되는 산화제는 과망간산칼륨이나 분석시료의 매질에 유기물 혹은 안정제 등이 포함되어 있을 경우 측정오차가 발생할 수 있기 때문에 요오드(I₂)를 발생시켜 티오황산나트륨으로 적정하는 요오드법을 사용하기도 한다[1].

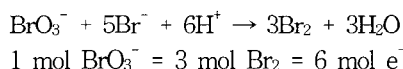


2.3. 브롬가(Bromine Number) 시험법

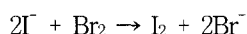
브롬가(Bromine number)는 불포화결합을 나타내는 수치로 시료 100 g 속의 불포화 성분에 첨가되는 브롬의 양(g)을 나타낸다. 불포화결합에 첨가되는 것은 브롬(Br₂)이지만 실제 실험에서는 브롬산칼륨(potassium bromate)이 브롬(bromine)을 생성하는 방법이 사용된다.



브롬산칼륨은 강한 산성 조건에서 산화제로서 작용하며 시료중의 올레핀기(olefinic functional group) 또는 일부 방향족(aromatic functional group)을 확인하는데 사용된다[4]. 브롬산칼륨의 브롬산염(bromate ion)은 강한 산성조건에서 과량의 브롬이온(Br⁻, bromide)에 의해 세배당량의 브롬을 생성한다. 반응식은 다음과 같다.



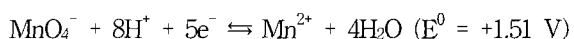
위와 같은 반응은 불안정한 브롬을 안정적이며 정확한 당량으로 공급할 수 있기 때문에 브롬을 이용한 유기화합물의 불포화 결합의 확인 및 정량에 매우 유용하게 사용된다[2]. 이 때 반응에 사용되고 남은 여분의 브롬에 과량의 요오드화칼륨을 넣어주면 요오드(iodine)를 생성한다.



생성된 요오드(iodine)를 요오드가시험법에 따라 티오황산나트륨으로 정량하여 소비된 브롬의 양을 구하는 방법으로 화합물의 불포화도를 계산할 수 있다.

2.4. 과망간산칼륨(KMnO₄)을 이용한 적정(Permanganimetry)

과망간산칼륨은 가장 강력한 산화제 중 하나이며 수용액 중에서 비교적 안정하여 많은 환원성 물질의 적정에 사용된다.



위의 반응에서 알 수 있듯이 산성 조건에서 이루어지며 많은 경우 황산이 사용된다. 염산을 사용할 경우 과망간산칼륨(KMnO₄) 일부와 염산이 반응하여 염소(Cl₂)를 생성하여 적정오차를 유발할 수 있으므로 부득이한 경우를 제외하고는 염산은 사용하지 않는다[2].



과망간산칼륨은 매우 강력한 산화제이며 반응에 참가하는 MnO₄⁻ 이온자체의 강한 보라색 때문에 그 자체로 지시약의 역할을 할 수 있어 유용하게 사용될 수 있으나 다음과 같은 점에 주의하여야 한다.

첫째, 과망간산칼륨의 종말점은 오랫동안 지속되지 않는다. 종말점 근처에서 생성된 과량의 Mn²⁺와 MnO₄⁻가 비가역적인 침전을 형성하기 때문이다.



이 반응의 평형상수 1.0 × 10⁴⁷으로 상당히 비가역적이거나 다행히 반응속도가 매우 느려 일반적인 적정과정을 방해하지는 않는다. 단, 종말점 도달이후 종말점의 색이 점점 옅어지는 것을 확인할 수 있는데 이는 위의 비가역적 반응 때문이며, 따라서 계속해서 과망간산칼륨을 추가해주면 적정오차의 원인이 될 수 있으므로 주의하여야 한다.

둘째, 과망간산칼륨은 표준품이 없으며 감광분해에 의해 생성된 MnO₂가 항상 혼재한다[5]. 따라서 표준용액을 만들기 위해서는 대략적인 농도의 용액을 만든 다음 수산(oxalic acid) 등을 이용하여 표정하는 과정이 필요하다. 또한, 보관 도중에는 물을 산화시키기 때문에 수시로 동일한 방법으로 표정을 하여 규정도계수(factor)를 보정해 주어야 한다.



상기 반응은 비가역적인 반응이나, 상기 반응에 촉매로 사용될 수 있는 빛, 열, 산, 염기, Mn²⁺ 및 MnO₂를 차단하면 비교적 그 안정도를 오랫동안 유지할 수 있다. 이러한 과정을 거치더라도 1 ~ 2주 정도의 간격으로 재보정이 필요하다.

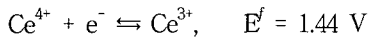
셋째, 유기물이 혼입되어 있을 경우 적정오차가 있다. 과망간산칼륨은 유기물에 의하여 환원되기 때문에 적정하고자 하는 물질에 유기물이 존재하는 경우 적정오차를 유발할 수 있다. 심지어 적정뷰렛에 고무가 달린 것도 사용하지 않는 것이 좋다.

앞서 언급하였듯이 과망간산칼륨(KMnO₄)은 대단히 강력한 산화제이기 때문에 많은 종류의 산화-환원 반응에

참여가 가능하다. 대한약전 「과산화수소수」 정량 및 화장품 원료기준 또는 대한약전 일부원료의 순도시험으로서 과산화수소 혹은 과산화물 등의 확인이나 정량에 응용된다.

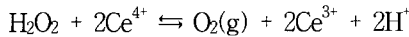
2.5. 세륨염법(Cerate Oxidimetry)

세륨염(Ce⁴⁺) 표준용액은 산성용액에서 산화제로 작용한다. 환원제에 의하여 자신은 환원되고 상대 물질을 산화한다. 세륨염(Ce⁴⁺)은 과망간산칼륨과 함께 가장 강력한 산화제의 하나로 1 N 황산용액에서 형식전위(formal potential)는 1.44 V이다[2].



세륨염(Ce⁴⁺)은 거의 모든 산성용액에서 사용이 가능하며 그 표준용액은 안정하여 오랜 기간 사용할 수 있다. 이러한 것은 장점이지만 그 용액자체의 색이 진하지 않아(노란색) 종말점 확인이 쉽지 않다는 점과 표준용액의 가격이 비싸다는 것이 단점이라고 할 수 있다.

세륨염(Ce⁴⁺)은 강력한 산화력을 가지기 때문에 많은 사용범위가 매우 넓다. 특히, 과망간산칼륨법을 적용할 수 없는 경우, 즉 분석매질내부에 유기물이 혼재 하거나 염산을 불가피하게 사용하여야 하는 경우 세륨염법을 사용하면 특별한 전처리 없이 적정이 가능하다. 예를 들어 장원기 「스테아라민옥사이드」의 순도시험 중 과산화수소수 시험에 이 세륨염법이 적용되어 있다.

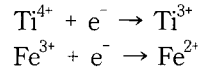


2.6. 티타늄다이옥사이드(Titanium Dioxide, TiO₂)의 정량

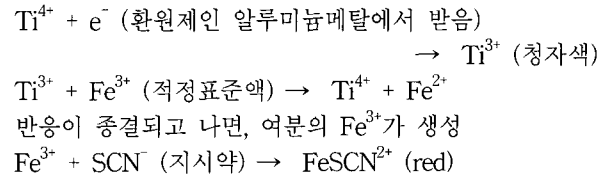
티타늄다이옥사이드(titanium dioxide, TiO₂)는 대표적인 화장품원료로 과거에는 착색제로 주로 사용되어 왔지만, 최근 미립자 제조 공법의 발달로 자외선차단제로의 활용 또한 증가하고 있다[6,7]. 티타늄다이옥사이드와 같은 무기 자외선차단제는 비교적 안정하기 때문에 유기 자외선차단제에 비하여 피부과적 문제 유발 가능성이 낮을 뿐 아니라 비교적 높은 농도로 처방될 수 있기 때문에 높은 자외선차단지수 화장품에 많이 사용되고 있다. 기능성화장품인 자외선차단제의 주성분으로 사용되고 있으므로 원료 및 제품의 품질관리 차원에서 티타늄다이옥사이드의 정량이 매우 중요하다고 할 수 있겠다. 최근에는 무기물 정량에 기기분석장비가 많이 사용되고 있지만 가장 일반적으로 사용하는 FAAS (flame atomic absorption spectroscopy)의 경우 티타늄(Ti)을 여기상태로 만들기 에너지가 충분하지 못하여 분석이 어렵고, ICP-MS (inductively coupled plasma-mass spectrom-

eter) 및 ICP-AES (inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer)는 티타늄(Ti)을 아주 미량까지 정량할 수 있지만 장비가격이 고가인 단점이 있다[8].

적절한 산화-환원 적정법을 이용하면 고가의 분석장비 도입 없이 기본적인 초자기구 및 시약만으로 티타늄다이옥사이드를 정확하게 분석할 수 있다. 티타늄다이옥사이드를 산분해하여 티타늄이온(Ti⁴⁺)으로 한 다음 환원제를 이용하여 Ti³⁺으로 환원시킨 것을 산화성물질의 표준용액으로 적정하는 방법이 이용된다.



황산에 황산암모늄을 넣으면 그 끓는점이 높아져서 500 °C 정도까지 가열이 가능하여 산분해가 어려운 티타늄다이옥사이드(TiO₂)를 용해시킬 수 있다. 이때 티타늄이온의 산화상태는 Ti⁴⁺이다. 이것을 강력한 환원제인 알루미늄메탈(Al)로 환원시키면 산화상태가 Ti³⁺로 변화된다. 이것을 산소를 차단하면서 Fe³⁺로(주로 0.1 N 황산제이철암모늄액을 사용함) 적정하면 Ti³⁺는 다시 Ti⁴⁺로 산화되고, Fe³⁺는 Fe²⁺로 환원된다. 종말점이 지나면 여분의 Fe³⁺이 생성되고 이것이 지시약인 티오시안산칼륨시액의 티오시안산염(SCN⁻)와 반응하여 붉은색의 착물인 FeSCN²⁺를 생성하게 되는데 이 붉은색으로 반응의 종말점을 확인할 수 있다. 전체적인 반응을 요약하면 다음과 같다.



위 방법을 이용한 티타늄다이옥사이드 정량법은 티타늄옥사이드 용해가 쉽지 않다는 점과 환원된 티타늄이온(Ti³⁺)이 공기 중 산소 등에 의하여 산화되기 쉬어 적정 과정에서 주의를 하여야 한다는 점을 제외하면 우수한 정량성을 보인다. 이 방법을 이용한 자외선차단 화장품(자외선차단크림, 메이크업베이스, 파운데이션 및 파우더) 중 티타늄다이옥사이드 분석에 관한 연구결과도 보고된 바 있다[9].

3. 결 론

산화-환원 적정법은 화학물질의 특성 분석 및 정량에 사용되는 기본적인 방법으로 화장품 원료 및 제품의 품질관리 분야에서도 널리 이용되고 있다. 본 논문에서는

화장품 분석에 사용되는 대표적인 산화-환원 적정법의 이론 및 다음과 같은 실제 시험사례에 대해서 정리하였다. 요오드가 및 브롬가 측정법을 이용한 화장품 원료의 불포화도 분석, 과망간산칼륨 또는 세륨염을 이용한 과산화수소 또는 기타 과산화물의 정량 및 자외선차단제 주성분으로 사용되는 티타늄다이옥사이드의 정량 등이다. 상기 언급된 방법 이외에도 과산화물가측정, 수분측정(칼피셔법) 및 산화철합량측정 등을 산화-환원 적정법으로 수행할 수 있다.

참 고 문 헌

1. 주충렬, 분석화학, 형설출판사, 385 (1992).
2. D. A. Skoog, D. M. West, and F. J. Holler, Fundamentals of analytical chemistry 5th ed., Saunders College Publishing, 331 (1983).
3. 식품의약품안전청, 화장품원료기준, 619 (2000).
4. R. J. Fessenden and J. S. Fessenden, Organic chemistry 4th ed., Brooks/Cole Publishing Company, 461 (1990).
5. 채수규, 강갑석, 마상조, 방광웅, 오문현, 오성훈, 표준식품분석학, 107, 지구문화사 (2003).
6. K. Klein, Encyclopedia of UV absorbers for sunscreen products, *Cosmet. Toil.*, **107**, 45 (1992).
7. L. Rigano, A. Mezzanotte, M. Lohman, and L. Kujansivu, Hydrogenated polydecenes and high-SPF physical sunscreens, *Cosmet. Toil.*, **117**, 79 (2002).
8. A. Townshend, Encyclopedia of analytical science, **9**, 5236, Academic Press, London (1995).
9. Y. S. Kim, B. M. Kim, S. C. Park, H. J. Jeong, and I. S. Chang, A novel volumetric method for quantitation of titanium dioxide in cosmetics, *J. Cosmet. Sci.*, **57**, 377 (2006).