

乳化 製品의 機器 分析

鄭 廣 洙

(太平洋化學(株)主任技師)

1. 概 要

化粧品의 中心을 이룬다고 하여도 過言이 아닌 乳化 製品의 基礎 構成 成分에 對한 分析을 Infrared Spectrophotometer 및 各種 Chromatography (absorption chromatography, ion-exchange chromatography, gas-chromatography)를 利用하여 試圖하였다. Chromatographic 技術은 分析 化學에 대단히 有用하다. 充填劑 (吸着劑)의 種類 및 條件의 無限한 變化로서 分析의 利用을 대단히 넓게 한다. 어떠한 分析에 있어서도 마찬가지로 같은 成分의 分析이라 할 지라도 構成 成分의 種類 및 含量에 따라 前處理는 달라지게 되며 特히 有機 化合物에 對하여 Chromatography의 使用은 重要한 位置를 차지 하게 된다. Activated Oxide(Al_2O_3)는 化粧品 分析에서 column 充填劑로서 Hydrocarbons, Waxes, alcohols, 등의 分離 分析에 使用되며 (1) Amberlite IR 120(H) (Sulfonic acid type), Amberlite CG-45, CG-120 (Polyamine type)과 같은 Ion-exchange resin은 boric acid, alkyl sulfates, fatty acid-alkanolamine 등의 ionic compound의 分析에 使用된다. (2) Gas chromatography에 의한 fatty acid, fatty alcohol, glyceryl monoether 등의 分析이나 Thin layer chromatography에 의한 各種 成分의 定性 試驗의 例는 많이 있다. 여기서는 hydrocarbon, triethanol amine 을 absorption, ion-exchange, chromatography 로서 分離하였고 Thin layer chromatography와 Infrared Spectrophotometer로서 成分을 확인하

고 Propylene glycol은 Gas-chromatography로서 定量하였다.

2. 分析 方法

乳化 製品을 이루고 있는 成分 형태를 크게 3 가지로 볼 수 있다. 하나는 물이고 두번째는 bees wax, spermaceti, hydrocarbons, fatty acid, fatty alcohol, glyceride, isopropylmyristate 등과 같은 fatty 혹은 水不溶性인것과 세번째는 界面活性劑 및 水可溶性 物質들로 나눌 수 있다. 이들 分析의 方向을 Fig-I에 표시하였다.

2-1 Propylene Glycol의 分析

2-1-1 乳化 製品 中에서 Propylene glycol을 n-heptane으로 증류 分離하여 periodate(KIO_4)의 酸化 反應에 의한 滴定法으로 分析한 方法(3)이 있으나 이것은 酸化 還元 反應에 參與할 수 있는 他物質의 誤差를 가져올 수 있는 問題點이 있다. Frederick C. Gross와 John H. Jones이 Isooctane(2, 2, 4, -trimethylpentane)에 의한 Co-distillation으로서 分離하여 Porapak Q column 으로서 Gas-chromatography로서 分析하였다 (4).

여기서는 Carbowox 20M Column으로서 Beckman GC-5를 使用하여 乳化 製品 中에 含有되어 있는 Propylene glycol을 定量하였다.

2-1-2 裝置 및 試藥

(1) Gas-chromatography (Beckman GC-5)

(2) Column : 3/16 inch(O.D)×6 feet Stainless steel column. Carbowax 20M(5%) on Chromosorb W (42-60M)

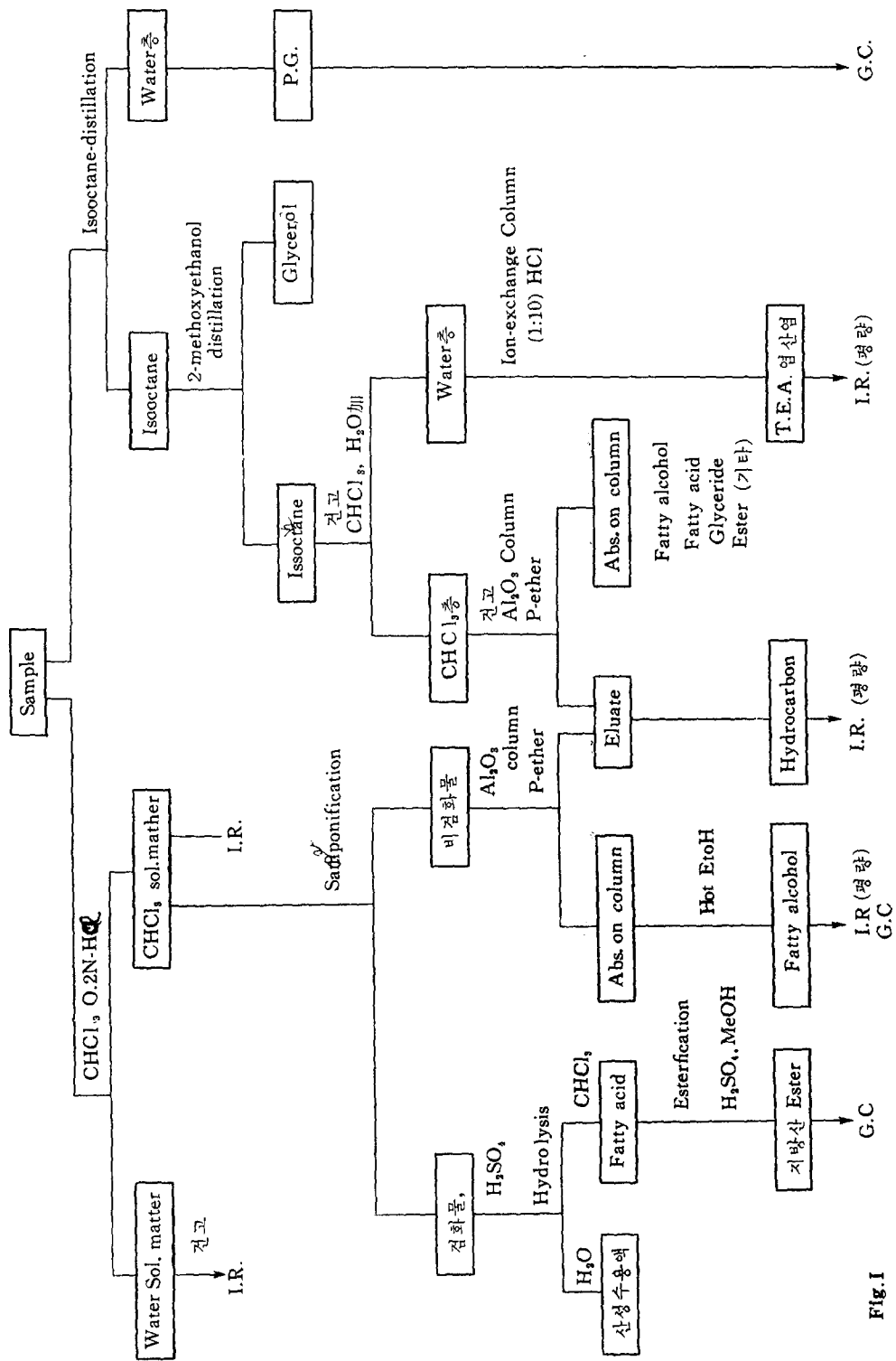
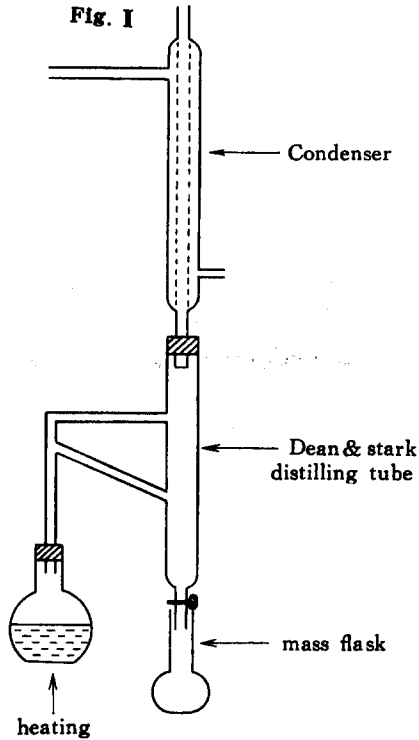


Fig. I



- (3) 초자기구 : coke 달린 Deen & Stark distilling tube, 50ml mass flask, 250ml round bottom flask, Water cooled condenser.
- (4) Isooctane (2,2,4,-trimethylpentane)
- (5) Methyl Salicylate (和光純藥工業株式會社)
- (6) Propylene glycol (The Dow Chemical

Company)

2-1-3 試料의 前處理

試料中 Propylene glycol로서 0.5~1.0g 含有되도록 250ml round bottom flask에 正確하게 取하고 Isooctane 100ml 및 증류수 5ml 정도 加하여 Dean & Stark distilling tube receiver 및 Water cooled condenser를 Fig II 와 같이 연결하여 불충이 더 이상 나오지 않을 때까지 (약 2 시간) 증류를 계속하여 불충을 50ml mass flask에 coke를 통하여 받는다. 다시 증류수 5ml를 round bottom flask에 加하고 上記 操作을 반복하고 소량의 증류수로 Dean & Stark distilling tube를 洗滌하여 같은 mass flask에 모으고 증류된 Isooctane은 round bottom flask에 합치고 이것은 다음 分析에 이용한다.

2-1-4 試驗 操作

(1) 試驗 條件

Chromosorb W에 carbowax 20M을 5% 含浸하여 充填한 3/16inch×6ft stainless steel column으로 Beckman GC-5 Gas-chromatography를 使用하였다. Flame Ionization Dector로서 carrier gas는 Nitrogen gas를 使用하고 column temp. 200°C, inlet temp. 220°C, detector temp. 250°C, detector line temp. 240°C, attenuator 128×100, recorder range 1mV, N₂ gas flow rate 30ml/min, H₂ gas flow rate 50ml/min의 條件에서 試驗을 行하였다.

(2) 檢量線 作成

Table I. Standard Samples for Calibration curve and their data

No.	P.G.	M.S.	Weight ratio	Peak height		Peak height ratio
				P.G.	M.S.	
1	0.25g/50ml (0.5%)	1.0g/50ml (2.0%)	0.25	8.6	48.0	0.18
2	0.50 " (1.0%)	"	0.50	18.6	45.0	0.41
3	0.75 " (1.5%)	"	0.85	36.2	52.5	0.69
4	1.0 " (2.0%)	"	1.00	42.2	46.4	0.90
5	1.25 " (2.5%)	"	1.25	46.2	40.5	1.14
6	1.50 " (3.0%)	"	1.50	69.0	50.1	1.38

P.G.; Propylene Glycol

M.S; Methyl Salicylate

M.S를 Ethyl Alcohol에 용해하여 P.G. 수용액과 혼합하여 표준액을 조제함.

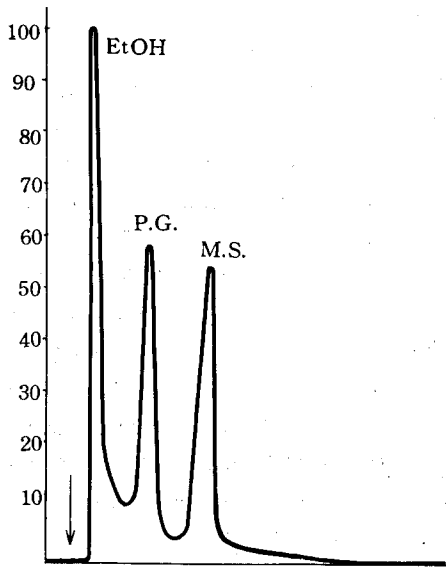


Fig. III Chromatogram

内部標準物質(Internal Standard)로서 Methyl Salicylate (Ethyl alcohol에 溶解하여 混合)을 택하여 각각의 mass flask에 2.0%가 되도록 加하고 Propylene glycol을 각 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0% 되도록 각 flask에 加한 다음 증류수로서 일정량으로 하였다. 이것을 上記 試驗條件하에서 Chromatogram을 그리고 peak 높이의 比로서 檢量線을 作成하였으며 그 data는 Table I에 표시하였으며 Chromatogram 및 檢量線은 Fig III, Fig IV와 같다.

(3) 分析 試驗 및 結果

Proylene glycol을 8.0% 및 10.0% 含有한 Cream을 각 10.0g 正確하게 취하여 2-1-3의 前處理에 따라서 處理하고 Methyl Salicylate를 각 1.0g씩 소량의 alcohol에 용해하여 Propylene

glycol을 함유한 50ml mass flask에 加하여 前述한 試驗條件에서 Gas-chromatogram을 그린 후 檢量線에서 Weight ratio를 구하여 다음式에 의하여 계산한다.

$$P.G. \text{ 含量} = A \times \frac{\text{내부표준물질량(g)}}{\text{시료채취량(g)}} \times 100$$

A: 檢量線에서 구한 weight ratio.

試驗 結果 data는 Table II와 같다.

2-2 Infrared Spectrophotometry Analysis.

化粧品의 分析은 不揮發性 物質의 infrared spectrum을 檢討하여 손쉽게 行할 수 있다. spectrum에서 構成成分을 推測할 수 있으며 이로부터 成分 分離, 計劃 作成(distillation, immiscible 溶媒 抽出, 吸着 및 이온교환 Chromatography 등의 處理)에 도움이 되며 分離 후의

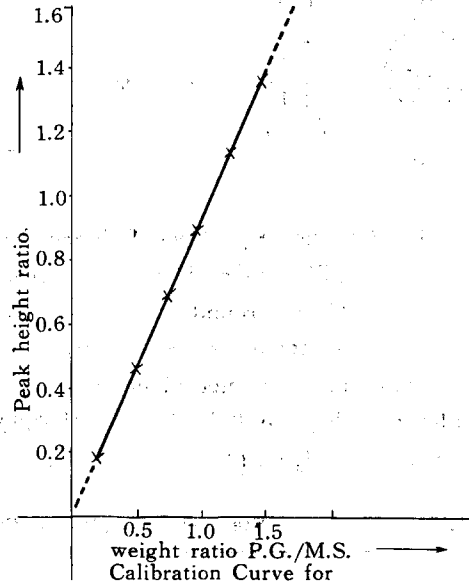


Fig. IV P.G. using M.S. internal standard

Table II. Recovery rate of Sample by G.C. method

Sample	회수	Peak height		Peak height ratio(P.G./M.S.)	Weight ratio (P.G./M.S)	P.G. Content	Found	Recovery rate
		P.G.	M.S.					
Sample I	1	31.9	43.2	0.74	0.82	800mg(8%)	820mg (8.2%)	102.5%
	2	34.6	45.5	0.76	0.85	"	950mg (9.0%)	106.2%
Sample II	1	52.0	51.0	1.02	1.08	1000mg(10%)	1080mg(10.8%)	108.0%
	2	58.0	54.0	1.07	1.10	"	1100mg(11.0%)	110.0%

Spectrum으로서 推測된 成分 與否를 確實히 알 수 있다. hydrocarbon은 3.4~3.5 μ (2941~2857 Cm^{-1})에서 carbon hydrogen linkage ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, CH)에 의하여 吸收가 나타나며 6.9 μ (1450Cm^{-1})에는 $\text{C}-\text{CH}_3$ 와 $-\text{CH}_2-$ 에 의하여, 7.3 μ (1370Cm^{-1})에는 methyl group에 의하여, 13.9 μ (719Cm^{-1})에서도 long chain alkyl group에 의하여 吸收가 나타난다.

3 μ (333Cm^{-1})와 9.5 μ (1053Cm^{-1})에 강한 吸收는 polyhydroxy compound의 存在를 暗示하며 13.5 μ (741Cm^{-1})와 14 μ (714Cm^{-1})의 동시 吸收는 分子量이 큰 alcohol의 存在를 표시하고, 9.1 μ (1100Cm^{-1}), 10.1 μ (990Cm^{-1}), 10.85 μ (922Cm^{-1})와 11.75 μ (851Cm^{-1})의 吸收는 glycerol의 存在를 가리키며 5.85 μ ~5.9 μ ($1793\sim 1692\text{Cm}^{-1}$) 사

이의 single peak는 $-\text{COOH}$ 를 나타낸다.

2-2 Hydrocarbon 및 Fatty alcohol 分析

製品(10.0g)에서 비검화물을 分離하여 Activated Aluminum Oxide (200-300 mesh chromatography用 林純藥工業株式會社)를 充填한 glass column (內經 2.7Cm, $\Delta_2\text{O}_3$ 12Cm)에서 Petroleum ether 200ml를 통과시킨다. 이 때 hydrocarbon은 petroleum ether에 溶出되어 나오고 fatty alcohol은 column에 吸着된다. 다음 hot ethyl alcohol 200ml로서 column을 통과시키면 fatty alcohol이 溶出되어 나오며 여기서 分離된 hydrocarbon 및 Fatty alcohol의 infrared spectrum은 Fig V Fig VI와 같으며(本 試驗에서는 liquid paraffin과 cetyl alcohol) 分離된 成分의 무게를 측정하였을 때 각각 100.2% 및 93.5%

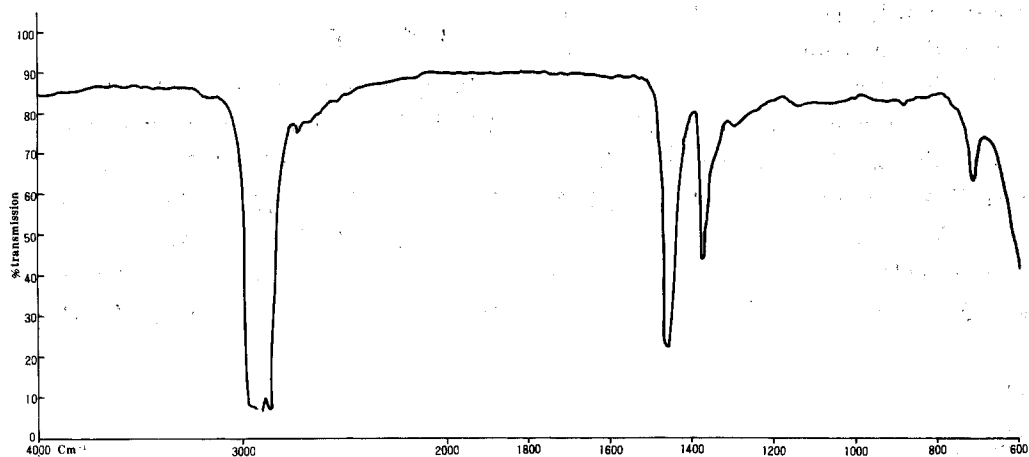


Fig. V Infrared Spectrum of liquid Paraffin (Commercial grade)

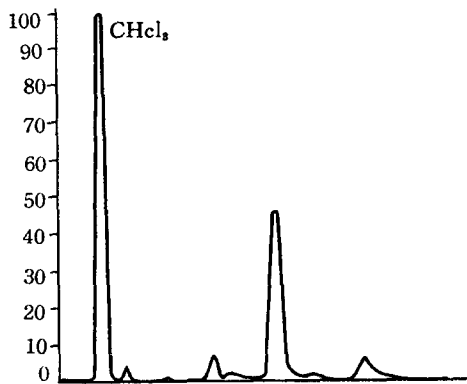


Fig. VII Chromatogram of cetyl alcohol (Commercial grade)

Column ~~SE~~ SE-30 15% on chromosorb 3/16" x 6ft stainless steel.
 Column Temp. 200°C Inlet Temp. 200°C F.I.D Detector.

의 recovery rate를 나타내었고 分離된 Cetanol의 G.C에 의한 Chromatogram은 Fig VII와 같다.

2-3 Triethanolamine 分析

Commercial Triethanolamine (T.E.A)는 소량의 monoethanolamine (M.E.A)과 diethanolamine (D.E.A)의 混合物로서 되어있다. M.E.A의 分析은 Van Slyke manometric method (5) 혹은 Critchfield와 Johnson의 colorimetric procedure (6)로서 D.E.A.는 periodic acid와 M.

E.A. D.E.A.의 反應에 근거를 둔 방법(7), T. E.A.는 Acetic anhydride와의 反應으로 M.E. A. D.E.A.를 basic amide로 하고 비수적정 (Nonaqueous titration)으로 측정하는 方法이 있으며 또 이들 혼합물을 Trifluoroacetyl 유도체로 만들어 5% neopentylglycol succinate를 chromosorb G(60-80mesh)에 浸漬한 column을 사용하여 Gas chromatography로서 分析한 것이 있다(8). Alkanolamine을 ionexchange column으로서 Amberlite CG-45 및 CG-120 resin을 사용하여 分離할 수 있고(2) Hydrochloride로서 염으로 얻을 수 있다. 여기에서 試驗은 製品 10.0g을 취하여 Fig. I의 分析 절차에 따라서 Triethanol-amine hydrochloride 상태로 하여 標準物의 것과 infrared Spectrum (Fig VIII)을 비교하여 定性的으로 확실히 하고 秤量하였을 때 102%의 회수율을 보였다.

3. 考 察

Propylene glycol의 分析에서 檢量線 作成時 濃度を 더욱 희석하고 Gas-chromatoraphy의 感度を 크게 하면 試驗 結果의 誤差를 줄일 수가 있었다고 생각된다. 試驗操作中 分離한 Glycerol을 G.C.로서 定量을 試圖했으나 試藥 特級の glycerol도 不純物로 인하여 base line의 유지가 어려웠으며 Triethanolamine 및 Cetyl alcohol

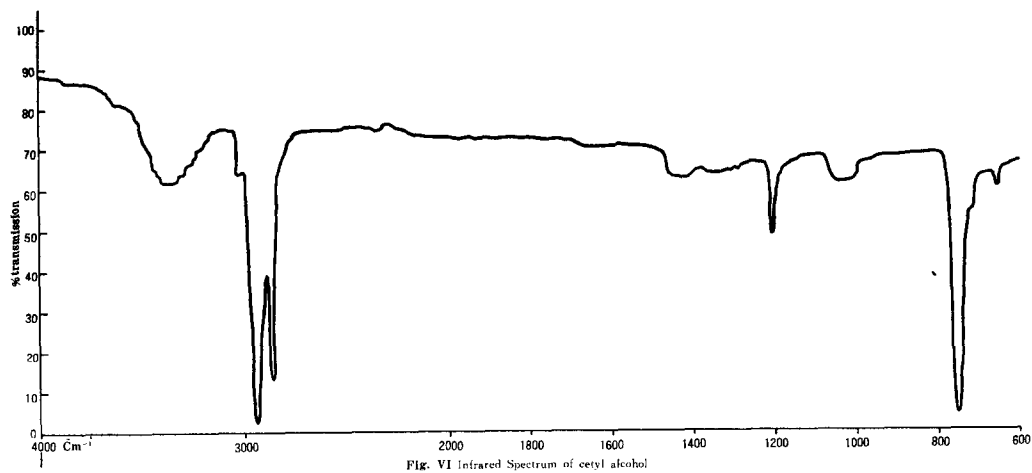


Fig. VI Infrared Spectrum of cetyl alcohol

의 G.C 分析은 可能하나 생략하였다.

Glyceride 및 기타 Ester도 T.F.A. 및 T.M. S의 유도체로 하여 G.C. 分析이 可能하지만 構造上의 變化없이 完全하게 이것들만을 抽出할 수 있는 前處理가 곤란하다. 이 問題點이 해결 되면 乳化製品의 基礎成分이 거의 完全히 分析 可能하다고 생각한다.

REFERENCES

1. Charles M. Fairchild, *Anal Chem*, 39, 13A. (1967)
2. Sylvan H. Newburger. *A manual of Cosmetic*

Analysis. 8. (1962)

3. " " " 17. (1962)
4. Frederick C. Gross and John H. Jones. *Journal of the A.O.A.C.* 50, 1284 (1967)
5. Toilet Goods Association. *T.G.A Method No.* 73 (1968)
6. F.E. Critchfield and J.B. Johnson, *Anal Chem.* 28, 430, (1956)
7. Toilet Goods Association. *T.G.A Method No.* 74 (1968)
8. L.E. Brydia and H.E. Persinger. *Anal Chem* 39. 1318 (1967)

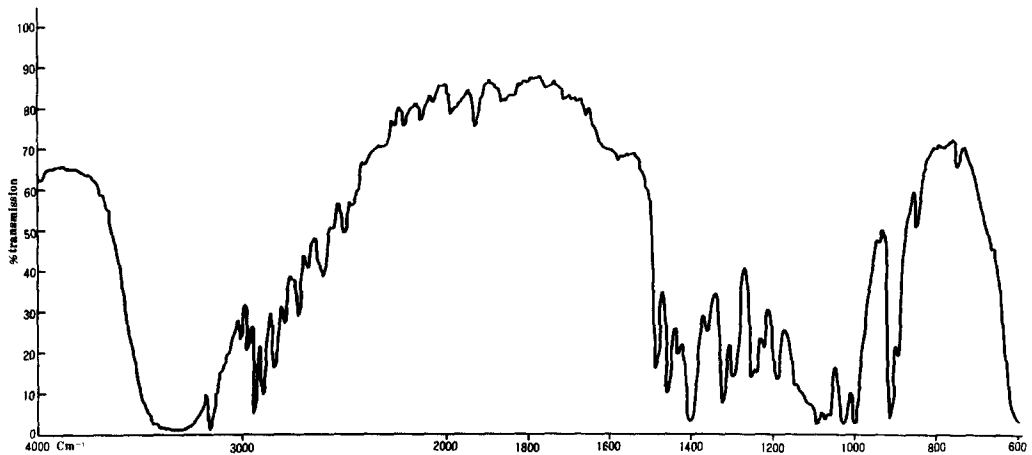


Fig. VIII Infrared Spectrum of Triethanolamine hydrochloride