

化粧品禁用重金屬檢驗方法探討

王聖璋 江怡君 黃守潔 曾素香 王德原

食品藥物管理署研究檢驗組

摘 要

化粧品重金屬殘留是民眾非常關心的議題，雖然重金屬無化粧品常見之宣稱用途，卻可能隨色素或其他成分及製程微量殘留於最終製品中，因此衍生安全疑慮。目前化粧品禁止使用或內含於禁止使用成分(如鈷(Co)和鎳(Ni))之重金屬元素達12種，其中砷(As)、鎘(Cd)、汞(Hg)、鉛(Pb)訂有殘留限量。本研究透過感應耦合電漿質譜儀(ICP-MS)，以微波輔助酸消化法 (Microwave assisted acid digestion)，完成建立分析12種重金屬元素之方法。本法以濃硝酸12 mL及30%過氧化氫3 mL進行檢體消化，除分析硒(Se)時於定容至50 mL前，另加入異丙醇0.25 mL外，其餘均直接定容至50 mL，以濾膜過濾後進行分析。本研究分析之重金屬元素，除硒(Se)之線性範圍為10-200 ng/mL及鋯(Zr)為1-10 ng/mL外，其餘均為0.5-10 ng/mL，並依個別元素之測定質量數，自鎢(Ge)、銻(Rh)或鉍(Bi)選擇適當者作為內部標準品，最終濃度均為5 ng/mL (分析硒(Se)時採用銻(Rh) 20 ng/mL)，相關係數(r)均在0.999以上。添加回收試驗選用洗髮精、乳液類及唇膏做為測試檢體，進行添加回收試驗，其回收率均介於83.2-118.7%間。各元素之定量極限除鋯(Zr)為0.2 ppm、硒(Se)為2.0 ppm外，其餘元素均為0.1 ppm。

關鍵詞：化粧品、重金屬、感應耦合電漿質譜儀(ICP-MS)

前 言

重金屬可能透過皮膚接觸或飲食等途徑進入人體，且具有生物累積性，積存在人體內，會漸進的影響生理功能，造成長期的身體傷害，是相當受關注的健康議題。化粧品多數會與皮膚，甚至黏膜接觸，尤其帶有豐富色彩之彩粧類產品，如口紅或唇膏等，更可能頻繁接觸嘴唇等部位，且內含多種色素及其他成分均可能帶有微量重金屬，而隨製程殘留於最終製品中。另外部分金屬元素亦可能隨准用成分存在於最終製品中，如歐盟化粧品法

規(Regulation (EC) N°1223/2009)附錄4⁽¹⁾列載之化粧品准用色素中，部分色素與鋇(Ba)、鋇(Sr)、鋯(Zr)等金屬元素(表一)形成之不溶性麗基(lakes)、鹽類(salts)或顏料(pigments)亦准用為化粧品色素，惟許多色彩係透過混合多種色素調成，形成以繽紛顏色為訴求或取向的化粧品，不易僅透過成分標示知悉其可能內含之重金屬元素及其含量。鑒於重金屬可能產生的健康風險，我國於72年即禁用汞(Hg)及其相關化合物⁽²⁾，並分別於94及96年陸續禁用砷(As)、鎘(Cd)、鉻(Cr)、鉛(Pb)、銻(Sb)、鋇(Sr)或特定用途外之鋯(Zr)、Cobalt chloride及Nickel

表一、歐盟化粧品法規准用可與鋇(Sr)、鋯(Zr)、鋇(Ba)形成不溶性麗基(lakes)、鹽類(salts)或顏料(pigments)之色素清單

CI No.	別名	CI No.	別名
CI 10316	Acid Yellow 1	CI 19140	FD&C Yellow No.5
CI 12085	Pigment Red 4	CI 42051	Acid Blue 3
CI 15510	Acid Orange 7	CI 45370	D&C Orange No.5
CI 15580	Pigment Red 51	CI 45380	D&C Red No.21
CI 15630	Pigment Red 49	CI 45410	D&C Red No.27
CI 15850	D&C Red No. 6	CI 45430	FD&C Red No.3 Pigment Red 57
CI 15865	Pigment Red 48	CI 77120	Barium Sulfate
CI 15985	FD&C Yellow No.6	CI 77288	Chromium (III) Oxide
CI 16255	Acid Red 18	CI 77289	Chromium (III) Hydroxide
CI 17200	D&C Red No.33	CI 77346	Cobalt Aluminum Oxide

carbonyl等含鈷(Co)、鎳(Ni)之化合物⁽³⁻⁵⁾，並於107年9月將硫酸鋇、硫化鋇及用於色素外之鋇(Ba)鹽亦列為禁止使用成分⁽⁶⁾；並於103年公告鉛(Pb)及砷(As)於最終製品殘留量不得超過10及3 ppm⁽⁷⁾，另為因應國際管理趨勢，於107年將鎘(Cd)之殘留限量由20 ppm降為5 ppm⁽⁸⁾，以上涉禁用重金屬之相關公告，均已整合至為因應化粧品衛生安全管理法實施訂定之「化粧品禁止使用成分表」中，並已於108年7月1日公告實施⁽⁹⁾。世界主要國家或地區亦針對化粧品重金屬殘留訂定相關規範。以歐盟為例，歐盟化粧品法規附錄2⁽¹⁰⁾明確禁用砷(As)、鎘(Cd)、鉛(Pb)、鉻(Cr)、鎳(Ni)及其相關化合物，另除特定用途外之鋯(Zr)及鋇(Ba)亦屬禁用，並禁用Cobalt benzenesulphonate等含鈷(Co)及Strontium lactate等含鋇(Sr)之化合物，歐盟秉持業者自主管理精神，強調「產品負責人(Responsible person)」需自行評估於原料、製程乃至包材及運送過程中是否可能造成禁用

成分微量殘留，倘經評估確實為技術或製程無法避免者，才得允許其微量存在，經查詢雖歐盟未明訂重金屬之殘留限量，歐盟成員於其國內仍可能依產品種類訂有技術上可避免之殘留限量，以維護消費者安全，如德國對一般化粧品中砷(As)、鎘(Cd)、汞(Hg)、鉛(Pb)、銻(Sb)分別訂有0.5-2.5、0.1、0.1、2-5及0.5 ppm之殘留限量，對於與口腔黏膜接觸之牙膏，殘留限量則更為嚴格，依序為0.5、0.1、0.1、0.5及0.5 ppm⁽¹¹⁾；其他國家如加拿大於「Guidance on Heavy Metal Impurities in Cosmetics」將砷(As)、鎘(Cd)、汞(Hg)、鉛(Pb)、銻(Sb)等重金屬列為禁止使用成分，並分別訂有3、3、1、10及5 ppm之殘留限量⁽¹²⁾；中國則於「化粧品衛生規範」對砷(As)、鎘(Cd)、汞(Hg)及鉛(Pb)分別訂有2、5、1及10 ppm之殘留限量⁽¹³⁾，其餘重金屬相關規定則多參照歐盟。

本研究透過感應耦合電漿質譜儀，建立可同時檢測砷(As)、鋇(Ba)、鎘(Cd)、鈷(Co)、鉻(Cr)、汞(Hg)、鎳(Ni)、鉛(Pb)、銻(Sb)、硒(Se)、鋇(Sr)、鋯(Zr)等重金屬之檢驗方法，並找出最適化相關參數條件，以應用於上市後產品之監測，確保產品之品質安全。

材料與方法

一、材料

(一)化學試藥

1. 砷(As)、鋇(Ba)、鎘(Cd)、鈷(Co)、鉻(Cr)、汞(Hg)、鎳(Ni)、鉛(Pb)、銻(Sb)、硒(Se)、鋇(Sr)、鋯(Zr)、金(Au)等重金屬標準品(均為1000 µg/mL)及鉈(Ge)、銻(Rh)及鉍(Bi)等內部標準品(均為1000 µg/mL)，均採用ICP分析級。
2. 硝酸及過氧化氫採用超純級。

(二)儀器設備

1. 感應耦合電漿質譜儀 (Agilent 7700x Santa Clara, CA, USA)搭配Mass Hunter

Workstation Software 4.3數據分析軟體。

2. 微波消化儀(CEM MARS6, CEM Mars X press, USA)及鐵氟龍(Teflon)材質之微波消化管。
3. 去離子水製造器(Milli-Q Waters Purification System, Billerica, MA, USA)。

二、實驗方法

(一)試劑、標準溶液及檢液之配製

1. 10% HNO₃ 溶液：取超純級硝酸 100 mL，緩緩加入去離子水 800 mL 中，再加去離子水使成 1000 mL。
2. 金標準溶液：精確量取金標準品 5 mL，以 10% 硝酸溶液定容至 50 mL，移入儲存瓶中，作為金標準原液。臨用時取適量金標準原液，以 10% 硝酸溶液稀釋至 25 µg/mL，供作金標準溶液。
3. 內部標準溶液

(1)內部標準品溶液1

精確量取鍮(Ge)、銻(Rh)及鉍(Bi)內部標準品各 0.5 mL，以 10% 硝酸溶液定容至 50 mL，移入儲存瓶中，作為內部標準原液。臨用時取適量內部標準原液，以 10% 硝酸溶液稀釋至 250 ng/mL，供作內部標準溶液 1。

(2)內部標準品溶液2

精確量取銻(Rh)內部標準品 1 mL，以 10% 硝酸溶液定容至 50 mL，移入儲存瓶中，作為內部標準原液。臨用時取適量內部標準原液，以 10% 硝酸溶液稀釋至 1000 ng/mL，供作分析硒(Se)之內部標準品溶液。

4. 標準原液

- (1)精確量取砷(As)、鋇(Ba)、鎘(Cd)、鈷(Co)、鉻(Cr)、汞(Hg)、鎳(Ni)、鉛(Pb)、銻(Sb)、銦(Sr)、鋯(Zr)標準品

各 0.1 mL，以 10% 硝酸溶液定容至 50 mL，移入儲存瓶中，作為標準原液 (2 ppm)。

(2)硒(Se)之標準原液

精確量取硒(Se)標準品 0.5 mL，以 10% 硝酸溶液定容至 50 mL，移入儲存瓶中，作為硒(Se)之標準原液 (10 ppm)。

5. 檢液

(1)微波消化條件

升溫條件設定為自室溫起，於 25 分鐘內升溫至 210℃，維持該溫度 20 分鐘，再降至室溫。

- (2)分析砷(As)、鋇(Ba)、鎘(Cd)、鈷(Co)、鉻(Cr)、汞(Hg)、鎳(Ni)、鉛(Pb)、銻(Sb)、銦(Sr)、鋯(Zr)之檢液將檢體混勻，取約 0.25 g，精確稱定，置於微波消化瓶中，加入內部標準溶液 1 計 1 mL、金標準溶液 1 mL、硝酸(超純級) 12 mL 及過氧化氫 3 mL，依上述條件進行微波消化。放冷後移入容量瓶中，以去離子水每次 5 mL 洗滌微波消化瓶，洗液併入容量瓶中，以去離子水定容至 50 mL，經濾膜過濾，供作檢液。另取一空白微波消化瓶，加入內部標準溶液 1 mL、金標準溶液 1 mL、硝酸(超純級) 12 mL 及過氧化氫 3 mL，以下步驟同檢液之操作，供作空白檢液。

(3)分析硒(Se)之檢液

將檢體混勻，取約 0.25 g，精確稱定，置於微波消化瓶中，加入內部標準品溶液 2 計 1 mL、硝酸(超純級) 12 mL 及 30% 過氧化氫 3 mL，依上述條件進行微波消化，放冷後移入容量瓶中，以去離子水每次 5 mL 洗滌微波消化瓶，洗液併入容量瓶中至約 45 mL，加入 0.25 mL 異丙醇後，再以去

離子水定容至50 mL，經濾膜過濾，濾液移入儲存瓶中，供作檢液。另取一空白微波消化瓶，加入內部標準品溶液2計1 mL、硝酸(超純級) 12 mL及30%過氧化氫3 mL，以下步驟同檢液之操作，供作空白檢液。

(二)標準曲線之製作

1. 取適量標準原液與內部標準品溶液1及金標準溶液混合，以10%硝酸溶液稀釋至0.5-10 ng/mL (含內部標準品濃度5 ng/mL及金標準品濃度500 ng/mL)，供作標準溶液，並以適當速率注入感應耦合電漿質譜儀中，依表二條件進行分析，就鉻(Cr)、鈷(Co)、鎳(Ni)、砷(As)及銦(Sr)與鎢(Ge)信號強度比值；銦(Zr)、鎘(Cd)、銻(Sb)、鋇(Ba)與銻(Rh)信號強度比值；汞(Hg)及鉛(Pb)與鉍(Bi)信號強度比值，與對應之鉻(Cr)、鈷(Co)、鎳(Ni)、砷(As)、銦(Sr)、銦(Zr)、鎘(Cd)、銻(Sb)、鋇(Ba)、汞(Hg)及鉛(Pb)濃度，分別製作標準曲線。

2. 硒(Se)之標準曲線

取適量硒(Se)標準原液與內部標準品溶液2混合，並加入適量之異丙醇，以10%硝酸溶液稀釋硒(Se)至10-200 ng/mL (含銻20 ng/mL及0.5%(v/v)之異丙

醇)，供作標準溶液，並以適當速率注入感應耦合電漿質譜儀中，依表二條件進行分析，就硒(Se)與銻(Rh)之信號強度比值與對應之硒濃度製作標準曲線。

(三)含量測定

將檢液、空白檢液及標準溶液以適當速率分別注入感應耦合電漿質譜儀中，參照以下測定條件進行分析，就檢液、空白檢液及標準溶液中鉻(Cr)、鈷(Co)、鎳(Ni)、砷(As)及銦(Sr)與鎢(Ge)信號強度比值；銦(Zr)、鎘(Cd)、銻(Sb)、鋇(Ba)及硒(Se)與銻(Rh)信號強度比值；汞(Hg)及鉛(Pb)與鉍(Bi)信號強度比值，依下列計算式求出檢體中各重金屬之含量(mg/kg)。

檢體中各重金屬之含量(ppm) =

$$\frac{(C - C_0) \times V}{M \times 1000}$$

C：由標準曲線求得檢液中各重金屬之濃度(ng/mL)

C₀：由標準曲線求得空白檢液中各重金屬之濃度(ng/mL)

V：檢液最後定容之體積(mL)

M：取樣分析檢體之重量(g)

各元素與對應內標元素之偵測離子(m/z)如表三。

(四)方法確效試驗

1. 添加回收試驗：將已知含量之重金屬標準溶液添加至洗髮精、乳液及唇膏等空白檢體中，其中硒(Se)添加濃度為2.0、4.0 ppm，銦(Zr)添加濃度為0.2、0.4 ppm，其他金屬元素則為0.1、0.2 ppm，與檢體相同條件下進行試驗並測定其含量，所得之測定值減去空白樣品之測定值後所得之差值再除以添加含量之百分比即添加回收率，每一前述添加濃度均進行5重複之分析，計算其回收率及變異係數。

2. 中間精密度：

表二、感應耦合電漿質譜儀設定參數

Parameter	Condition
RF power	1550 W
Plasma gas	15.0 L/min
Carrier gas	1.05 L/min
Cell gas flow	5.0 mL/min(分析硒(Se)時為4.5 mL/min)
Points per peak	20
Replicates	5
Sweeps/replicate	100
Integration time (s)	2 (分析硒(Se)時為3)

表三、12項重金屬元素與對應內標元素之偵測離子
(m/z)

分析元素	質量數	對應之內標元素	質量數
Cr	52	Ge	74
Co	59	Ge	74
Ni	60	Ge	74
As	75	Ge	74
Se	78	Rh	103
Sr	88	Ge	74
Zr	90	Rh	103
Cd	114	Rh	103
Sb	123	Rh	103
Ba	138	Rh	103
Hg	202	Bi	209
Pb	208	Bi	209

將已知含量之重金屬標準溶液添加至洗髮精、乳液及唇膏等空白檢體中，同「添加回收試驗」方法，於不同3日進行分析，計算其回收率及變異係數，以評估建立方法之中間精密度。

(五) 定量極限之評估

取洗髮精、乳液及唇膏等空白檢體0.25 g，加入適量不同濃度標準溶液後進行分析，每一添加量進行5重複試驗，以最低添加濃度回收率介於70 - 120%為定量極限。

結果與討論

一、本研究分析方法之探討

(一) 含油脂成分比例較高化粧品之消化條件探討

本研究進行空白檢體添加回收測試時，最初以超純級硝酸12 mL進行檢體消化，於洗髮精及乳液基質之回收率良好，惟測試基質為唇膏時，發現鉻(Cr)背景值偏高，造成回收率降低。經考量唇膏含有礦物

油(Mineral oil)或礦脂(Petrolatum)等源自石油分餾之長碳鏈結構成分，推測可能係 $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ 之多原子離子干擾造成，經參考文獻⁽¹⁴⁾，鉻(Cr)之分析以質量數52及53最常檢測，且兩者於自然界之佔比例約為9:1，經分析2個質量數於同一檢體之檢出值接近9:1，可推測多原子離子干擾應不存在，故評估是否因基質消化未完全所致，故嘗試以30%過氧化氫3 mL配合超純級硝酸12 mL進行檢體消化，發現回收率明顯改善，推測過氧化氫屬強氧化劑，可更進一步消解檢體剩餘基質，減少基質干擾，且未對其他元素之感度及回收率造成明顯影響，故建議針對含油脂成分比例較高化粧品檢體除硝酸外，另添加30%過氧化氫進行檢體消化。

(二) 感應耦合電漿質譜儀

1. 本研究目的係利用感應耦合電漿質譜儀建立同時分析所有化粧品禁止使用之重金屬元素。以感應耦合電漿質譜儀分析時，常有多原子離子干擾(Polyatomic interferences)情形，其原因為來自檢體基質或用於微波消化使用之純酸中所含元素彼此之間或者與氬原子產生微弱鍵結，形成鍵結鬆散的離子，其質量數恰好和待測金屬之質量數一致而造成之干擾，例如鉻(Cr)之原子序為52，與 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}$ 、 $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}$ 及 $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ 等多原子離子之質量數相同；而砷(As)之原子序為75，與 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ 之質量數相同，為克服此問題，目前感應耦合電漿質譜儀在檢液進入質譜前，多設有惰性氣體反應室(多為氮氣)，氮氣本身為惰性氣體，不易與其他元素產生化學反應，其減少干擾之原理為透過氮氣與待測金屬元素與多原子離子的碰撞頻率差異，使體積普遍較大之多原子離子，受氮氣之撞擊頻率較高或因碰撞引發解離，而不進入質

量分析器分析，進而減少檢測干擾，但氮氣流速增加，會使待測金屬元素感度降低，因此需最適化相關參數條件，本研究經權衡各元素感度後，將氮氣流速設定為5.0 mL/min，惟硒(Se)因感度過低，改採獨立分析。

2. 進一步探討硒(Se)之分析條件，硒(Se)具有多種同位素，較穩定的質量數分別為74、76、77、78、80及82，自然豐度約為0.9%、9.4%、7.6%、23.8%、49.6%及8.7%，另硒(Se)之第一游離能為941 kJ mol⁻¹(約9.75eV)，氬原子之第一游離能為1521 kJ mol⁻¹(約15.76eV)，第一游離能超過氬原子之元素無法透過氬原子因感應磁場產生之電漿游離，並以質譜儀分析，元素第一游離能越高，游離率將越低，若選擇分析之質量數自然豐度較低，則感度將進一步降低。氬原子較穩定之質量數為36、38及40，自然豐度約為0.3%、0.1%及99.6%，2個氬原子(Argon dimer)結合最可能產生之質量數(⁴⁰Ar⁴⁰Ar)恰好為硒自然豐度最高之質量數，產生之干擾無法以碰撞氣體(Collision gas)去除，故該質量數無法採用，亦曾嘗試分析質量數76，惟推測亦因Argon dimer干擾，標準曲線範圍內無法呈線性，亦無法採用，另質量數77及82，經測試於10-200 ng/mL標準曲線範圍內，相關係數(r)可達0.999以上，惟進行空白檢體添加回收測試時，回收率不穩定，推測原因為該二質量數之自然豐度均低於10%，感度過低，亦不適合採用。經參考USFDA之Elemental Analysis Manual⁽¹⁵⁾，採用質量數78進行分析，並以流速4.5 mL/min之氮氣作為碰撞氣體，於標準曲線範圍內，相關係數(r)可達0.999以上，惟進行空白檢體添加回收測試時，發現添加

濃度為2.0、4.0、8.0 ppm時，平均回收率均超過150%，經搜尋文獻⁽¹⁶⁻²⁰⁾發現，以ICP-MS分析部分難游離元素時，例如砷(As)、硒(Se)、汞(Hg)及碲(Te)，若檢體含碳量較高時，待測元素感度可能異常提升，使準確度降低，稱為碳增敏現象(Carbon enhancement)，推測原因可能為檢體中之碳離子(C⁺)和待測元素間發生電荷轉移造成。經搜尋文獻^(15,18)發現可於標準品及經消化後之檢液均添加適量有機溶劑，如甲醇或異丙醇，使標準品及檢液均產生等量之碳增敏現象，以類似基質匹配的效果，修正此現象。硒(Se)分析研究中，檢液及標準品配製均為定容至50 mL，採加入0.25 mL異丙醇，使其最終濃度為0.5%，並將微波消化所添加30%過氧化氫提升至3 mL，以降低碳增敏現象，以上述條件進行分析，硒(Se)於空白檢體之添加回收率有明顯改善。

(三)汞(Hg)穩定性之探討

經參考文獻⁽²¹⁻²⁴⁾，以感應耦合電漿質譜儀分析汞(Hg)時，加入金離子(Au³⁺)可保持汞(Hg)處於離子態，降低記憶效應(Memory effect)，減少汞(Hg)吸附於管壁，故於標準曲線配製及檢體進行微波消化前，均添加最終濃度為0.5 µg/mL之金離子(Au³⁺)作為汞(Hg)的穩定劑，以求進一步提升汞(Hg)之穩定性。

二、標準曲線之建立

12種重金屬元素依感度分別擇定適當之線性範圍，其中硒(Se)之線性範圍為10 - 200 ng/mL，鋯(Zr)之線性範圍為1 - 10 ng/mL，其餘元素之線性範圍均0.5 - 10 ng/mL，利用鍮(Ge)、銻(Rh)及鉍(Bi)溶液為內部標準品，其中鉻(Cr)、鈷(Co)、鎳(Ni)、砷(As)及銦(Sr)以鍮(Ge)為內部標準品；鋯(Zr)、鎘(Cd)、鎘

(Sb)、鋇(Ba)及硒(Se)以銻(Rh)為內部標準品；汞(Hg)及鉛(Pb)以鉍(Bi)為內部標準品，各元素標準曲線相關係數(r)皆在0.999以上(表四)。

三、方法確效試驗

本研究分別測試於洗髮精、乳液類及唇膏產品等空白檢體添加重金屬標準品，經微波消化後，除分析硒(Se)時另添加0.25 mL異丙醇，再以去離子水定容至50 mL外，分析其他元素時直接以去離子水定容至50 mL，經感應耦合電漿質譜儀分析後，各元素於空白洗髮精檢體之回收率介於84.5 - 118.7%，變異係數(CV)除鉻(Cr)為12.9%外，其餘元素均低於9.3%；乳液類回收率介於84.5-111.9%，變異係數(CV)均低於9.5%；唇膏回收率則介於83.2-114.9%，變異係數(CV)除鉻(Cr)為9.1%，

表四、12項重金屬元素之線性方程式及相關係數

元素 (ng/mL)	線性 範圍	對應之內 標準品及 濃度 (ng/mL)	標準曲線	相關 係數 (r)
Cr	0.5-10	Ge, 5	Y=0.7069x+0.0254	1.000
Co	0.5-10	Ge, 5	Y=1.0247x+0.0154	1.000
Ni	0.5-10	Ge, 5	Y=0.2734x+0.0079	1.000
As	0.5-10	Ge, 5	Y=0.0925x+0.0008	1.000
Se	10-200	Rh, 20	Y=0.0078x+0.0081	0.999
Sr	0.5-10	Ge, 5	Y=0.4762x+0.0108	1.000
Zr	1.0-10	Rh, 5	Y=0.299x-0.015	0.999
Cd	0.5-10	Rh, 5	Y=0.1596x+0.0015	1.000
Sb	0.5-10	Rh, 5	Y=0.1868x+0.0059	1.000
Ba	0.5-10	Rh, 5	Y=0.3766x+0.007	1.000
Hg	0.5-10	Bi, 5	Y=0.1375x+0.002	1.000
Pb	0.5-10	Bi, 5	Y=0.6583x+0.0133	1.000

表五、12項重金屬元素於空白洗髮精基質添加回收試驗結果

元素	添加濃度 (ppm)	Intraday (n=5)		Interday (n=15)	
		平均 回收率(%)	變異 係數(%)	平均 回收率(%)	變異 係數(%)
Cr	0.1	108.4	1.7	94.6	12.9
	0.2	106.8	1.5	94.5	9.5
Co	0.1	96.9	0.5	101.4	3.3
	0.2	87.2	2.0	101.2	2.9
Ni	0.1	92.7	3.6	101.4	9.3
	0.2	87.0	2.1	96.4	2.1
As	0.1	96.3	0.6	95.0	2.0
	0.2	96.6	0.7	95.5	1.8
Se	2.0	95.8	5.0	98.3	5.6
	4.0	97.0	6.2	94.7	3.9
Sr	0.1	118.7	5.7	106.3	9.2
	0.2	102.6	0.5	100.0	2.9
Zr	0.2	97.6	1.5	110.1	2.4
	0.4	112.3	1.3	111.9	1.5
Cd	0.1	93.4	0.6	93.9	2.8
	0.2	97.2	0.5	94.1	2.4
Sb	0.1	84.5	0.6	88.0	4.7

表五、12項重金屬元素於空白洗髮精基質添加回收試驗結果(續)

元素	添加濃度 (ppm)	Intraday (n=5)		Interday (n=15)	
		平均 回收率(%)	變異 係數(%)	平均 回收率(%)	變異 係數(%)
Ba	0.2	96.1	0.7	91.0	4.0
	0.1	105.8	1.2	100.2	4.1
Hg	0.2	92.8	0.4	97.6	4.4
	0.1	87.2	1.7	87.0	2.9
Pb	0.2	91.7	1.0	89.4	2.4
	0.1	104.0	3.2	102.6	2.4
	0.2	101.7	0.4	100.1	1.2

表六、12項重金屬元素於空白乳液基質添加回收試驗結果

元素	添加濃度 (ppm)	Intraday (n=5)		Interday (n=15)	
		平均 回收率(%)	變異 係數(%)	平均 回收率(%)	變異 係數(%)
Cr	0.1	103.0	2.4	99.6	6.8
	0.2	105.1	3.6	105.4	4.5
Co	0.1	104.4	1.7	104.0	3.0
	0.2	106.3	4.7	107.9	4.3
Ni	0.1	100.8	2.4	98.7	7.6
	0.2	109.1	9.5	106.8	6.9
As	0.1	98.6	1.3	98.8	2.8
	0.2	94.5	0.7	98.4	3.2
Se	2.0	93.4	5.0	95.3	5.4
	4.0	97.5	6.2	97.7	4.2
Sr	0.1	101.3	2.4	102.0	3.6
	0.2	102.1	1.9	104.3	2.3
Zr	0.2	97.6	1.5	105.0	7.9
	0.4	112.3	1.3	111.9	1.5
Cd	0.1	93.4	0.6	93.0	0.9
	0.2	93.6	0.1	93.9	0.4
Sb	0.1	84.5	0.6	85.1	1.4
	0.2	88.5	0.3	89.0	1.3
Ba	0.1	95.7	1.5	93.9	2.6
	0.2	94.0	0.2	97.3	1.9
Hg	0.1	88.3	1.2	87.0	2.2
	0.2	84.8	0.3	88.0	2.8
Pb	0.1	101.9	2.1	101.2	5.1
	0.2	100.5	0.3	101.4	1.9

其餘元素均低於8.1% (表五至七)。

四、定量極限之探討

本研究於空白化粧品檢體中添加不同濃度標準溶液，每一添加量進行5重複試驗，以最低添加濃度回收率介於70 -120%為定量極限。由表五至七之結果顯示，除鋯(Zr)經分析之回收率及重複性符合要求之最低添加濃度為0.2 ppm，硒(Se)為2.0 ppm外，其餘10項重金屬元

素之最低添加濃度為0.1 ppm，故本研究之定量極限除鋯(Zr)為0.2 ppm、硒(Se)為2.0 ppm外，其餘元素均為0.1 ppm。

結 論

本研究利用超純級硝酸搭配30%過氧化氫進行消化，並以感應耦合電漿質譜儀建立分析化粧品中砷(As)、鋇(Ba)、鎘(Cd)、鈷(Co)、

表七、12項重金屬元素於空白唇膏基質添加回收試驗結果

元素	添加濃度 (ppm)	Intraday (n=5)		Interday (n=15)	
		平均 回收率(%)	變異 係數(%)	平均 回收率(%)	變異 係數(%)
Cr	0.1	104.1	1.7	92.9	9.1
	0.2	105.1	2.3	93.1	8.7
Co	0.1	104.8	6.9	103.3	4.4
	0.2	106.4	5.7	103.7	4.0
Ni	0.1	103.1	6.2	101.2	8.1
	0.2	101.2	1.8	98.6	2.2
As	0.1	106.4	3.0	101.8	4.8
	0.2	98.2	3.2	99.4	2.8
Se	2.0	95.4	2.1	97.6	3.5
	4.0	95.8	0.8	98.6	2.2
Sr	0.1	100.8	0.9	100.6	2.0
	0.2	101.1	0.7	99.3	1.4
Zr	0.2	114.9	1.3	108.2	5.2
	0.4	110.6	1.0	108.8	2.1
Cd	0.1	93.8	0.7	93.1	0.9
	0.2	94.3	0.4	93.7	0.6
Sb	0.1	85.1	0.2	85.8	0.8
	0.2	89.2	0.6	89.1	0.4
Ba	0.1	94.6	0.6	97.3	2.1
	0.2	95.6	0.4	95.0	0.8
Hg	0.1	83.2	1.5	86.7	2.7
	0.2	88.5	1.1	88.7	0.8
Pb	0.1	100.0	2.0	101.5	2.3
	0.2	88.8	0.8	100.0	1.1

鉻(Cr)、汞(Hg)、鎳(Ni)、鉛(Pb)、銻(Sb)、硒(Se)、銦(Sr)、鋯(Zr)等12種重金屬元素之方法，依感度評估適當之線性範圍，並分別以銻(Ge)、銑(Rh)及鉍(Bi)為內部標準品。經將重金屬元素標準品分別添加於洗髮精、乳液及唇膏等不同樣態之空白檢體中進行回收確效，完成定量極限之評估，本方法之定量極限(LOQ)除硒(Se)為2.0 ppm、鋯(Zr)為0.2 ppm，其餘元素均為0.1 ppm。

參考文獻

1. European Commission. 2009. Regulation (EC) No 1223/2009 of the European Parliament and of the council on cosmetic products. Annex IV List of colorants allowed in cosmetic products. [http://ec.europa.eu/growth/tools-databases/cosing/pdf/COSING_Annex%20IV_v2.pdf].
2. 行政院衛生署。1983。公告輸入或製造化粧品禁止使用下列成分。72.11.03衛署藥字第416785號公告。
3. 行政院衛生署。2005。增列化粧品中禁止使用成分。94.04.21衛署藥字第0940306865號公告。
4. 行政院衛生署。2005。增列化粧品中禁止使用成分。94.11.02衛署藥字第0940338432號公告。
5. 行政院衛生署。2007。增列化粧品中禁止使用成分。96.02.27衛署藥字第0960302196號公告。
6. 衛生福利部。2018。訂定化粧品中鉍之管理規定。107.03.28衛授食字第1071601490號公告。
7. 衛生福利部。2014。訂定化粧品中含不純物重金屬鉛、砷之殘留限量規定。103.01.08部授食字第1021650418號公告。
8. 衛生福利部。2018。訂定化粧品中含不純物重金屬鎘之殘留限量規定。107.03.28部授食字第1071601133號公告。
9. 衛生福利部。2019。訂定化粧品禁止使用成分表，並自中華民國一百零八年七月一日生效。108.05.30衛授食字第1081601760號公告。
10. European Commission. 2009. Regulation (EC) No 1223/2009 of the European Parliament and of the council on cosmetic products. Annex II List of substances prohibited in cosmetic products. [http://ec.europa.eu/growth/tools-databases/cosing/pdf/COSING_Annex%20II_v2.pdf].
11. Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL). 2017. Technically avoidable heavy metal contents in cosmetic products. J. Consum. Prot. Food. Saf. 12: 51-53
12. Health Canada. 2005. Guidance on Heavy Metal Impurities in Cosmetics. [<https://www.canada.ca/en/health-canada/services/consumer-product-safety/reports-publications/industry-professionals/guidance-heavy-metal-impurities-cosmetics.html>].
13. 中國食品藥品監督管理總局。2015。化妝品安全技術規範。2015年第268号公告。
14. 行政院環境保護署。2013。感應耦合電漿質譜法(NIEA M105.01B)。102.12.05環署檢字第1020105470號公告。
15. U.S. Food and Drug Administration. 2020. Elemental analysis manual for food and related products, 4.7 Inductively coupled plasma-mass spectrometric determination of arsenic, cadmium, chromium, lead, mercury, and other elements in food using microwave assisted digestion. [<https://www.fda.gov/media/87509/download>].
16. Wilschefska S. C., Baxter M. R. 2019. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry:

- Introduction to Analytical Aspects. Clin. Biochem. Rev. 40: 115-133.
17. Choe K. Y., Gajek R. 2016. Determination of trace elements in human urine by ICP-MS using sodium chloride as a matrix-matching component in calibration. Anal Methods 8: 6754-6763.
18. Larsen E.H., Stürup S. 1994. Carbon-enhanced inductively coupled plasma mass spectrometric detection of arsenic and selenium and its application to arsenic speciation. J. Anal At Spectrom 9: 1099-1105.
19. Kovačević M., Goessler W. 2005. Direct introduction of volatile carbon compounds into the spray chamber of an inductively coupled plasma mass spectrometer: Sensitivity enhancement for selenium. Spectrochim Acta Part B At Spectrosc 60: 1357-1362.
20. Gajek R., Choe K.Y. 2015. Determination of ultra-trace elements in human plasma or serum by ICP-MS using sodium in the presence of carbon as a single calibration matrix-match component. J. Anal At Spectrom 30: 1142-1153.
21. U.S. Food and Drug Administration. 2015. Elemental analysis manual for food and related products, 4.7 Inductively coupled plasma-mass spectrometric determination of arsenic, cadmium, chromium, lead, mercury, and other elements in food using microwave assisted digestion. [<https://www.fda.gov/media/87509/download>].
22. U.S. Food and Drug Administration. 2004. Memorandum regarding use of hydrochloric acid (HCl) in digests for inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) analysis. [https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-10/documents/digestate_hci_1.pdf].
23. Yang, X. J., Low, G. K. C. 2009. Validation of a digestion procedure for ICP-AES and dynamic reaction cell ICP-MS for trace elemental analysis in environmental samples. Environ. Chem. Lett. 7: 381-387.
24. Allibone, J., Fatemian, E., Walker, P. J. 1999. Determination of mercury in potable water by ICP-MS using gold as a stabilising agent. J. Anal At Spectrom 14: 235-239.

Development of the Method for Prohibited Heavy Metals in Cosmetics

SHENG-WEI WANG, YI-CHUN CHIANG, SHOU-CHIEH HUANG,
SU-HSIANG TSENG AND DER-YUAN WANG

Division of Research & Analysis, TFDA

ABSTRACT

Heavy metal residues in cosmetics is an issue which catches public concern. Although most of residual heavy metals do not have direct functions or effects in cosmetics, they may present in the final products along with pigments or other ingredients during manufacturing process, and therefore cause safety concerns. At present, there are 12 heavy metals prohibited in cosmetics, among them maximum residue limits are set on arsenic, cadmium, mercury and lead. In this study, an analytical method for the determination of 12 heavy metals was developed by utilizing microwave digestion and ICP-MS. Samples were digested with a mixture of 12 mL concentrated HNO_3 and 3 mL H_2O_2 (30%) using a microwave digestion system. The digested samples were transferred and volume to 50 mL with deionized water. Additional isopropanol (0.25 mL) was required to add in selenium test samples prior to volume. The linearities of zirconium was obtained at 1-10 ng/mL, selenium was 10-200 ng/mL, and others were 0.5-10 ng/mL. Germanium (Ge), rhodium (Rh) and bismuth (Bi) were used as internal standards in correspondence to target heavy metals. The coefficients of correlation (r) obtained were all higher than 0.999. For recovery studies, heavy metals were spiked to shampoo, cream and lipstick. The average recoveries were 81.5% to 118.7% in shampoo, 84.5% to 111.9% in creams and 83.2% to 114.9% in lipsticks. The limit of quantification (LOQ) of all elements were 0.1 ppm, except 0.2 ppm for zirconium and 2.0 ppm for selenium.

Key words: cosmetics, heavy metals, ICP-MS