

Application News

No. 01-00796-KR

Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, ICPMS-2050

ISO 21392 규격에 따른 ICP-MS를 이용한 화장품 내 중금속 분석

Analysis of Heavy Metals in Cosmetics by ICP-MS - ISO 21392 -

Kana Matsuno, Chiho Kiriya, and Tadashi Taniguchi

사용자 활용 포인트

- ◆ ISO 21392에 기술된 바와 같이 ICP-MS를 이용하여 화장품의 안전성 평가를 수행할 수 있다.
- ◆ 아르곤 가스 소모량이 적은 미니 토치를 사용하여 운용 비용을 줄일 수 있다.

■ 서론

화장품은 피부에 직접 사용되기 때문에 제품 내 불순물은 주의 깊게 모니터링해야 한다. 국제화장품규제조화협약체 (The International Cooperation on Cosmetics Regulation, 이하 ICCR)는 권장 한도로서 2013년에 납 (Pb)을 10 ppm으로, 2016년에 수은 (Hg)을 1 ppm으로 설정하였다. 화장품 내 원소 분석과 관련하여 ISO 21392 (Measurement of traces of heavy metals in cosmetic finished products using ICP/MS technique)는 2021년 8월 17일에 발표되었다. 이 시험 방법은 ICP-MS를 사용하여 완제 화장품 내 중금속을 측정하는 기법을 담고 있다.

본 애플리케이션 뉴스에서는 ISO 21392에 기술된 원소들 (Cr, Co, Ni, As, Cd, Sb, Pb)과 수은 (Hg)을 포함하여 총 8종의 원소를 그림 1의 ICPMS-2050 (Shimadzu社, ICP 질량분석기)으로 분석하였다.



그림 1. ICPMS-2050 / AS-20

■ 시료

립스틱, 파운데이션, 아이섀도우를 대상 시료로 하였다.

■ 시료 전처리

ISO 21392에 기술된 방법에 따라 약 200 mg의 시료를 질산, 염산, 정제수와 혼합한 후 마이크로웨이브 시스템을 사용하여 분해하였다. 이 때, 마이크로웨이브 표준 용기 내에 더 작은 분해 용기 (Quartz insert)를 넣어 진행 하였다.

분해가 완료된 용액은 정제수로 채워 50 mL로 한 후 잔여물은 여과*하고, 추가로 4배 희석하였다. 즉, 고체의 원 시료로부터 측정 용액까지의 희석 배수는 1000이다. 시료 전처리의 세부 절차를 그림 2에 나타내었다.

* ISO 21392에서는 다음과 같이 기술한다. "실리카 또는 이산화티타늄과 같은 화장품의 일부 무기 성분이 완전히 분해되지 않을 수 있으며, 이러한 무기 성분에 결합된 중금속은 완전히 용출되지 않을 수 있다. 하지만, 이러한 무기 성분에 결합된 중금속이 해당 중금속에 대한 소비자의 노출 수준에 크게 기여한다고 보지 않는다."

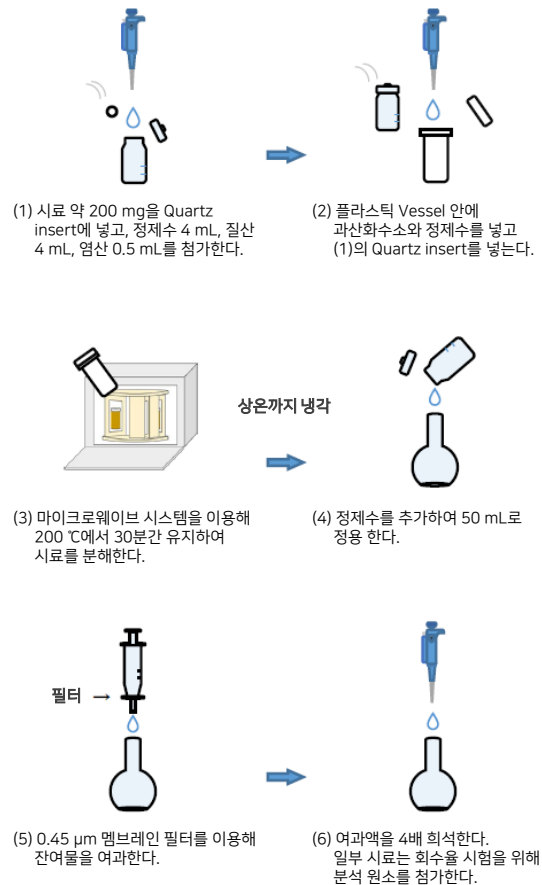


그림 2. 시료 전처리 과정

■ 표준 용액

- 검정곡선 작성용 표준 용액
검정곡선 작성용 표준 용액은 표 1에 기술된 농도로 조제하여 준비하였다. 이 때, 시험 용액과 동일한 농도의 질산과 염산을 첨가하였다.
- 내부 표준 용액
개별 시판 표준 용액을 희석하고 혼합하여 100 µg/L의 루테늄 (Rh)과 이리듐 (Ir)을 포함하도록 조제하였다. 위와 마찬가지로 시험 용액과 동일한 농도의 질산과 염산을 첨가하였다.
시험용액 준비과정에서의 번거로움을 줄이기 위해 시험 용액에 내부 표준 용액을 약 9:1의 비율로 자동 첨가해주는 실시간 내부 표준 키트(Online internal standard kit)를 사용하였다.

표 1. 검정곡선 작성용 표준 용액의 농도 (µg/L)

원소	BLK	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6	STD7
Cr	0	0.5	1.0	2.0	5.0	10	20	30
Co								
Ni								
As								
Cd								
Sb								
Pb								
Hg								

■ 기기 구성 및 분석 조건

표 2에 기기 구성을, 표 3에 분석 조건을 나타내었다. 운용 비용을 줄이기 위해 통상의 플라즈마 토치에 비해 아르곤 가스 소모량이 2/3 이하인 미니 토치를 사용하였다.

질량 간섭을 제거하기 위한 셀 가스로는 헬륨 가스만을 사용하였다. ICPMS-2050의 충돌(Collision) 및 반응(Reaction) 셀 내로 주입할 수 있는 가스의 종류는 표 4와 같다, 본 문서에 소개된 것과 같은 분석은 어떤 모델로도 가능하다.

표 2. 기기 시스템 구성

System:	ICPMS-2050/ ICPMS-2050 Collision only
Nebulizer:	Nebulizer, DC04
Chamber:	Cyclone Chamber
Torch:	Mini-Torch
Sampling Cone:	Nickel
Skimmer Cone:	Nickel
Autosampler:	AS-20
Internal Standard	Online Internal Standard Kit
Elements:	(sample : internal standard = about 9 : 1)

표 3. 분석 조건

RF Power:	1.2 kW
Sampling Depth:	5 mm
Pump Speed:	20 rpm
Plasma Gas Flowrate:	9.0 L/min
Auxiliary Gas Flowrate:	1.10 L/min
Carrier Gas Flowrate:	0.45 L/min
Dilution Gas Flowrate:	0.40 L/min
Cell Gas:	He

표 4. 사용 가능한 셀 가스

기기 모델	He	H ₂	3 rd gas (option)
ICPMS-2050 Collision only	○	X	X
ICPMS-2050	○	○	○

표 5. 화장품 내 중금속 분석 결과 (mg/kg)

원소	ICCR 권고 한계	LOQ (10σ)	방법 바탕 시료	립스틱	파운데이션	아이섀도우
⁵² Cr		0.04	0.05	0.43	3.5	15
⁵⁹ Co		0.01	<	1.1	0.42	6.5
⁶⁰ Ni		0.1	<	0.6	2.0	18
⁷⁵ As		0.04	<	0.05	0.10	0.15
¹¹¹ Cd		0.006	<	<	0.03	<
¹²¹ Sb		0.03	<	<	<	<
²⁰⁸ Pb	10	0.003	0.008	0.03	3.2	2.4
²⁰² Hg	1	0.03	0.05	<	<	<

LOQ (mg/kg) : Blank 용액의 반복 분석 표준편차 × 10 × (1/검정곡선 기울기) × {50 (mL) × 4/0.2 (g)}/1000

< : 정량한계 미만

화장품 내 중금속 농도 (mg/kg) = (시험 용액의 농도 - 방법 바탕 시료의 농도) (µg/L) × {50 (mL) × 4/0.2 (g)}/1000

■ 분석 결과

표 1에 따라 준비된 표준 용액을 이용하여 검정곡선을 작성하고, 립스틱, 아이섀도우, 파운데이션 내 중금속을 분석하였다. 그 결과를 표 5에 나타내었다.

모든 시료는 납과 수은에 대해 ICCR의 권고 한계 이하의 값을 보였다. 또한, ICPMS-2050은 ICCR의 권고 한계 보다 낮은 정량 한계를 확보하였다.

표 6은 시료 전처리가 완료된 시험 용액에 5 µg/L의 농도로 분석 원소를 첨가했을 때의 회수율 시험 결과를 보여준다. (100 ± 10) % 범위로 양호한 결과로 확인되었다.

표 6. 첨가 회수율 시험 결과

원소	내부 표준 원소	립스틱	파운데이션	아이섀도우
		회수율 (%)	회수율 (%)	회수율 (%)
⁵² Cr	¹⁰³ Rh	98	94	103
⁵⁹ Co	¹⁰³ Rh	96	91	97
⁶⁰ Ni	¹⁰³ Rh	95	96	95
⁷⁵ As	¹⁰³ Rh	94	93	95
¹¹¹ Cd	¹⁰³ Rh	94	95	95
¹²¹ Sb	¹⁰³ Rh	94	97	95
²⁰⁸ Pb	¹⁹³ Ir	96	94	99
²⁰² Hg	¹⁹³ Ir	97	94	93

■ 결론

ISO 21392 규격에 따라 ICPMS-2050을 이용하여 화장품 내 중금속 동시 분석을 수행하였다.

ICPMS-2050으로 규격에서 요구하는 수치 이내에서 충분한 감도로 분석이 가능함을 확인하였다. 첨가 회수율 시험 결과를 양호했으며, 분석의 유효성을 입증할 수 있었다.

미니 토치를 이용함으로써 아르곤 가스 소모량과 운용 비용을 절감할 수 있었다.

■ 참고 문헌

- 1) ICCR-7 Traces Working Group : Considerations on Acceptable Lead Levels in Cosmetic Products, 2023.12
- 2) ICCR Joint Traces Working Group : Recommendation for Acceptable Trace Mercury Levels in Cosmetic Products, 2016.09
- 3) ISO 21392 : 2021 Cosmetics - Analytical methods - Measurement of traces of heavy metals in cosmetic finished products using ICP/MS technique