

化粧品中汞及其化合物的檢驗方法

呂美芳、王佩蓮

國立臺灣師範大學化學系

在所有重金屬化合物中，汞化合物具有極強之殺菌防腐作用。通常用於防腐、殺菌及消毒劑之無機汞化合物有：昇汞、氧氯化汞、黃降汞及白降汞等。有機汞化合物則有硫柳汞（Merthiolate）醋酸苯汞（Phenyl mercuric Acetate）及紅汞（Mercuro chrome）等，其中白降汞因兼具漂白作用，過去曾製成5～10%之軟膏，用於治療膿疱、濕疹、面皰、黑斑等，但因易引起過敏性皮膚炎及其他副作用，而早經衛生單位禁止製售，但是，部份市售的化粧品中卻仍然含有白降汞。

汞化合物的毒性隨其化學構造之不同而異，一般而言，有機汞的毒性較無機汞為烈，其中尤以甲基、乙基等烴基汞，易引起腦神經症狀，最為危險。

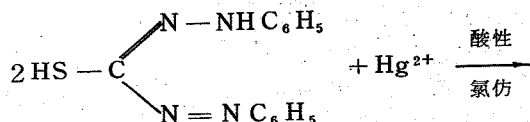
無機汞化合物的毒性係由於汞與蛋白質之-SH基強力結合而改變膜的通過性，並且阻礙酵素的活性。最近更有新發現，由於汞能阻礙乙醯膽鹼（Acetylcholine）之生成，而具有神經傳達系統的毒性作用。此外，汞與胺基（Amino Group）、羧基（Carboxyl Group）、嘌呤基（Purine Group）及嘧啶基（Pyrimidine Group）等結合，亦會減低細胞及臟器的機能。

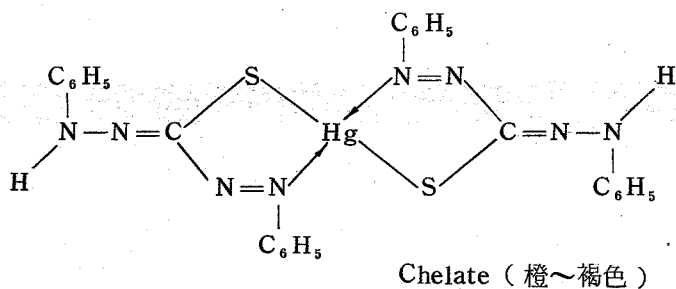
汞化合物之消毒力與其游離性成正比，可溶性汞化合物之游離度愈大，其殺菌力亦愈強。即其難溶性者，與組織液接觸時，亦具有與蛋白質結合及使類脂（Lipoid）溶解等局部作用，而對細胞或紅菌呈毒性。汞鹽與組織作用時，因不形成硬痂，故其腐蝕作用常深入肌裏，而由於汞之毒性，可刺激組織，引致炎症及壞死。

原理：

1. 汞離子在弱酸性溶液中，加入碘化亞銅（ Cu_2I_2 ）就會產生紅褐色碘化合物（ Cu_2HgI_4 ）的沈澱。

2. 二苯硫脲為一種銼合劑（Chelating agent）於酸性中與汞離子生成汞之銼化合物（Chelate），視其含量呈現橙色至褐色。





下列敘述三種迅速檢驗法及二種公定複核檢驗法。爲了安全，值得探討。

A：以碘化亞銅定性（本方法適用於白色之檢體）。

一、儀器及藥品

斑試盤、玻璃棒、滴管、碘化亞銅粉末（附註 1）、5% 硝酸（附註 2）、待測樣品。

二、操作

1. 取待檢驗的樣品約米粒大小，置於白色的斑試盤上。
2. 加入 1~2 滴 5% 硝酸，用玻棒混合均勻。
3. 加入微量的碘化亞銅粉末試劑，所檢驗的樣品中如有汞化合物存在，即呈紅褐色。

經過著者的實地實驗，其操作的順序可以先把微量碘化亞銅粉末試劑（稍爲粉紅色）放入斑試盤，再加入 5% 硝酸及待檢測的樣品，顏色的變化較明顯（土黃色），因這呈色與汞的含量有關。（著者曾以 Hg Cl_2 之標準溶液 5, 10, 15, 20, 25 ppm 檢測之，發現是呈微黃→土黃色→褐色。

追尋原因有二：

- (1) 碘化亞銅粉末應該用水洗至顏色較淡時再用，否則顏色不一致。
- (2) 濃度大時，本實驗最大 25 ppm，已經呈黃褐色。

B：以二苯硫脲（Dithizone）定性（本法亦可適用於有色之檢體）

一、儀器及藥品：

分液漏斗、斑試盤、玻棒、二苯硫脲、氯仿儲備溶液（附註 3）、二苯硫脲、氯仿溶液（附註 4）、5% 硝酸、活性碳、待檢驗樣品。

二、操作

(1) 取待檢驗樣品約米粒大小，置分液漏斗中，加 5 毫升 5% 硝酸及 5 毫升乙醚振搖後，分取酸液過濾（此時酸液如呈紅色，加 1 g 活性碳振搖後過濾）。

(2) 濾液加二苯硫脲，氯仿溶液 1 毫升，激烈振搖後，如有汞化合物存在，二苯硫脲層呈橙~褐色。

(3) 如檢體爲白色，可取檢體約米粒大小，置白色之斑試盤上，加 1~2 毫升 5% 硝酸，加二苯硫脲。氯仿溶液 2~3 滴，用玻棒充分混合後，如有汞化合物存在，則呈橙~褐色。

C：以二苯腙（Diphenylcarbazone）定性（本法亦可適用於有色之檢體）

一、儀器及藥品：

斑試盤、玻棒、二苯腙溶液（附註5）、待檢驗樣品。

二、操作

(1) 取待檢驗樣品米粒大小，置白色斑試盤上。

(2) 加入1~2滴二苯腙試液，用玻棒充分混合後，如有汞化合物存在，則呈紫色。

前述汞的迅速檢測法，其特點是可以直接檢測樣品，操作簡易又迅速。但如遇到檢驗結果之呈色較難辨別，則須再以公定檢驗法複核之。公定檢驗法係將樣品經硫酸、硝酸分解步驟，調製成檢液，然後用試藥定性之，同時可作為定量的方法。

D：以碘化亞銅定性

一、儀器及藥品

滴管、分解燒瓶、迴流冷却器一支、濾紙、斑試盤、碘化鉀亞硫酸鈉溶液（附註6）、硫酸、硝酸、硫酸銅溶液（附註7）、待檢樣品。

二、操作

1. 檢液之調製（硫酸及硝酸分解法）

(a) 取藥品約5g，精確稱重，置分解燒瓶中，加入水10毫升及硝酸20毫升混勻，稍予放置。

(b) 徐徐加入硫酸20毫升。

(c) 裝接迴流冷却器，裝置如右圖。

(d) 小心加熱，至不再發生 NO_2 為止。若分解液未能呈淡黃色而澄清，則待冷卻後再加硝酸5毫升，再度加熱。必要時可每次添加硝酸5毫升反覆加熱，直至分解液呈淡黃色而澄清為止，不再發生 NO_2 。

(e) 冷卻後加水50毫升，10%尿素溶液10毫升，煮沸10分鐘。

(f) 冷後加過錳酸鉀1g，邊加邊搖盪，放置10分鐘後，如紫紅色消失，再加過錳酸鉀1g，充分搖混，反覆此項操作至有紫紅色殘留為止，繼之，煮沸20分鐘。

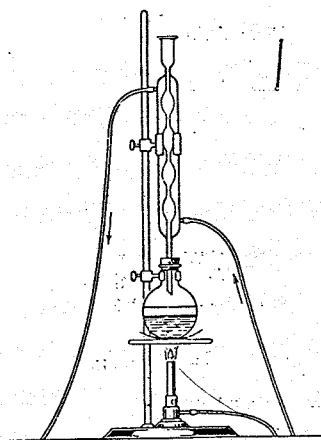
(g) 以上操作反覆三次，冷後小心滴加20%鹽酸羥胺溶液，至溶液恰呈無色澄清為止。

(h) 冷後將裝置內部及磨口接合部分以硫酸（1→100）20毫升沖洗，洗液併入分解液，加水使成200毫升之檢液。

2. 定性

(1) 取碘化鉀·亞硫酸鈉溶液1滴，置斑試盤或濾紙上。

(2) 加硫酸銅溶液1滴。



(3) 滴加檢液 1 滴，如有汞化合物存在，視其含量而呈現橙紅色至紅色。

〔本法亦可用以定量，必要時可取標準物質（硝酸汞），採取同樣的操作方法調製成一系列濃度不同的標準溶液，再用比色法繪製標準曲線作定量之用〕。

E：二苯硫脲（Dithizone）定性

一、儀器及藥品：

二苯硫脲·氯仿儲備溶液、二苯硫脲·氯仿溶液、玻棒、試管、待檢樣品。

二、操作：

(1) 檢液之調製：如同 D 法二之 1。

(2) 取檢液 10 毫升置試管中，加二苯硫脲·氯仿溶液 1 毫升，加塞激烈振搖後，如有汞化合物存在，二苯硫脲層呈橙色，橙褐色或褐色。

(3) 如呈橙色，則一面搖混一面滴加二苯硫脲·氯仿溶液，至二苯硫脲層微帶綠色為止。

(4) 自所消耗二苯硫脲·氯仿溶液之量可大體獲知汞之含量。

（二苯硫脲·氯仿溶液（5 mg/1 ℓ）1 毫升約相當於 $Hg_2 \mu g$ 。）

A 法與 D 法及 B 法與 E 法其在原理上應是相同的，但是 A 法，B 法是迅速檢驗法，樣品不經處理，直接與指示劑作用，再視其顏色的變化，判斷其是否含汞，但是有的顏色變化不明顯，或含量太少，即不可用此 A 法，B 法檢驗，必須再利用 D 法與 E 法，把樣品先經過處理，煮沸，再進行定性分析，則顏色的變化明顯，易辨別。

本文中所提到的定量法可以有二種方法：

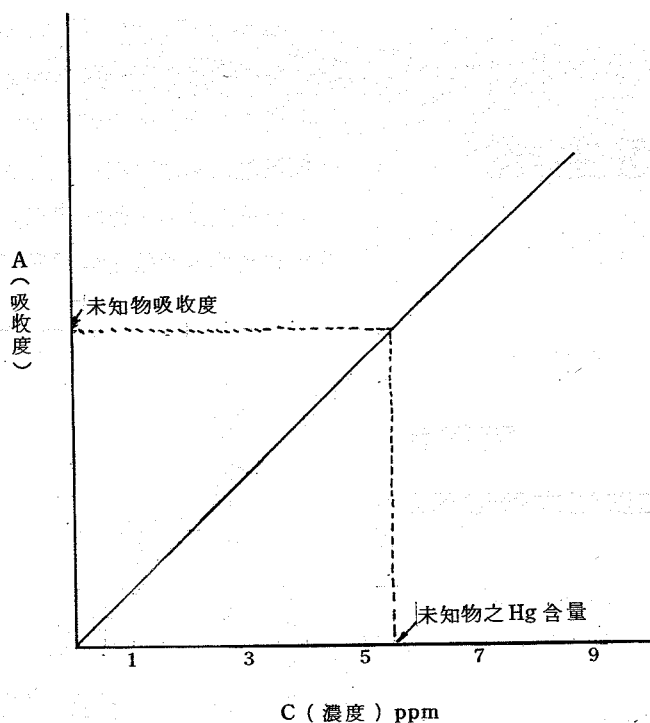
(1) 觀察法：

首先配製一系列 $Hg Cl_2$ 標準溶液，五種不同的濃度，各種濃度依定性分析法，顏色的變化加以記錄，或留下以便做為比較，然後待檢樣品依上述同樣的方法檢驗，將其顏色與標準溶液顏色比較，即可知待檢樣品的含汞量，假若顏色不與標準溶液的顏色相同，則可以再配介於二種濃度之標準溶液，直到顏色完全一致，可知待檢樣品的含汞量，當然這是用眼睛觀察顏色的變化，可能會有誤差，採用儀器來測量並定量之。

(2) 原子吸收光譜法（AA）：

利用 Beer's Law $A = \epsilon bc$ （式中，A：absorbance； ϵ ：molar absorptivity；b：length of cell through which light passes；c：concentration in moles/ℓ.）在公式中 b 與 ϵ 視為定值，則 A 與 c 有正比的關係，先配製 $Hg Cl_2$ 之標準溶液，1, 3, 5, 7, 9 ppm 之五種不同濃度，然後利用 AA 儀器，可以每一種濃度，測得其吸收度（A），各種不同濃度可以得到其對應的吸收度，最後以測得的 A 對 c（濃度）作圖，可以得到一條校正曲線：如下頁圖（標準溶液之校正曲線圖）。

然後把待檢測的樣品，依上述同樣的條件，測得其吸收度，以內插法，即可得待檢測樣品的含汞量，這是相當準確的方法，假若含量很少，是在 1 ppm～0.1 ppm 之間，則可配在這中間的五種不同濃度，再依上述的方法，精確的定量。



附註 1：碘化亞銅粉末試藥之配製：取硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)，3.1 g 溶於 30 % H_2SO_4 中，作為溶液 A；另取碘化鉀 (KI) 2 g 及亞硫酸鈉 ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 1.2 g 溶於 10 毫升水中，作為溶液 B。

將溶液 B 徐徐加入溶液 A 中，濾取所生之沈澱，經水洗滌並於常溫乾燥，即得。

附註 2：5 % 硝酸：取試藥一級硝酸（比重 1.38，含量 61 %）59 毫升或試藥特級硝酸（比重 1.42，含量 70 %）52.5 毫升加水至 1000 毫升，即得。

附註 3：二苯硫脲·氯仿儲備溶液：將二苯硫脲溶於氯仿，調製成 100 mg/1 ℓ 之溶液，貯褐色瓶中，置冷暗處保存之。

附註 4：二苯硫脲·氯仿溶液：臨用時取二苯硫脲·氯仿儲備溶液，以氯仿稀釋 20 倍，使成含二苯硫脲 5 mg/1 ℓ 之溶液，即得。

附註 5：二苯脲試液：取二苯脲 0.1 g 加醇溶解 100 毫升，即得。

附註 6：碘化鉀·亞硫酸鈉溶液：取碘化鉀 (KI) 5 g 及亞硫酸鈉 ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 20 g 溶於水使成 100 毫升，即得。

附註 7：硫酸銅溶液：取硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 5 g 溶於 1 N HCl 使成 100 毫升，即得。