

化粧品中汞及其化合物檢驗方法簡介

邵清益

前言

在所有重金屬化合物中，汞化合物具有最強之殺菌防腐作用。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(Phenylmercuric Acetate) 及紅汞(Mercurochrome) 等，其中白降汞因兼具漂白作用，過去曾製成五~十%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，早經禁止製售。

汞化合物之毒性隨化學型式而異，一般言之有機汞之毒性較無機汞為烈，其中尤以甲基、乙基等經基汞，易引起腦症狀，最為危險。

無機汞化合物之毒性係由於與蛋白之SH基強力結合而改變膜透過性，阻害酵素活性。最近更發現由於汞能阻害乙酰膽素(Acetylcholine)之生成而具有對神經傳導系統之毒作用。此外，汞與氨基(Amino Group)，羧基(Carboxyl Group) 嘌呤基(Purine Group) 及嘧啶基(Pyrimidine Group) 等結合亦減低細胞及臟器之機能。

汞化合物之消毒力與其電離性成正比，可溶性汞化合物之電離度愈大，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體(Lipoid) 溶解等局部作用，而對細胞或細菌呈毒性。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，引至炎症及壞死。

我國化粧品衛生管理條例規定化粧品不得屬用水銀(汞)及其化合物，但部份廠商仍擅自屬用，危害民眾健康。本局為配合衛生行政管理，特將化粧品中汞及其化合物之公定檢驗方法定性部分及迅速定性方法簡介如下，以供地方衛生檢驗機構之參考。

檢驗方法

(一) 公定方法：

下列二種公定檢驗方法係以含微量汞化合物之檢體為對象。

1 以碘化亞銅定性：

a. 試藥：

- (1) 碘化鉀·亞硫酸鈉溶液：取碘化鉀(KI) 5g 及亞硫酸鈉($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 20g 溶於水使成 100ml，即得。
- (2) 硫酸銅溶液：取硫酸銅($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 5g 溶於 1N HCl 使成 100ml，即得。

b. 檢液之調製(硫硝酸分解法)：取檢體約 5g，精確稱定，置分解燒瓶中，加水 10ml 及硝酸 20ml，混勻，稍予放置後，徐徐加入硫酸 20ml。接裝迴流冷却器，小心加熱至不再發生 NO_2 為止。

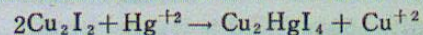
如分解液未能呈淡黃色而透明，冷後再加硝酸 5ml，再度加熱。必要時可每次添加硝酸 5ml 反覆加熱，直至分解液呈淡黃色而透明，不再發生 NO_2 為止，冷後加水 50ml、10% 尿素溶液 10ml，煮沸 10 分鐘。

冷後加過錳酸鉀(KMnO_4) 1g，一面不時予以搖混，放置 10 分鐘，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。以上之操作反覆三次，冷後，小心滴加 20% 鹽酸羥胺溶液，至溶液恰呈無色透明為止。

冷後，將裝置之內部及磨砂接合部份以硫酸(1→100) 20ml 沖洗，洗液并入分解液，加水使成 200ml，作為檢液。

c. 定性：取碘化鉀·亞硫酸鈉溶液 1 滴，置點滴板或濾紙上，加硫酸銅溶液 1 滴，再滴加檢液 1 滴時，如有汞化合物存在，視其含量即呈現橙色至紅色。

d. 原理：汞離子之弱酸性溶液中混入 Cu_2I_2 時即發生紅褐色之碘化汞化合物(Cu_2HgI_4) 沉澱。



本方法 b. 檢液之調製項係按定量之要求記述，必要時，可取標準物質(通常用硝酸汞或氯化汞以同樣操作調配一系列濃度不同之標準溶液，用比色法繪製標準曲線作定量之用。

2 以二苯硫脲(Dithizone) 定性：

a. 試藥：

- (1) 二苯硫脲·氯仿儲備溶液：將二苯硫脲溶於氯仿，調配成 100mg/1 之溶液，貯褐色瓶中，置冷暗處保存之。
- (2) 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二十倍，使成含二苯硫脲 5mg/1 之溶液，即得。

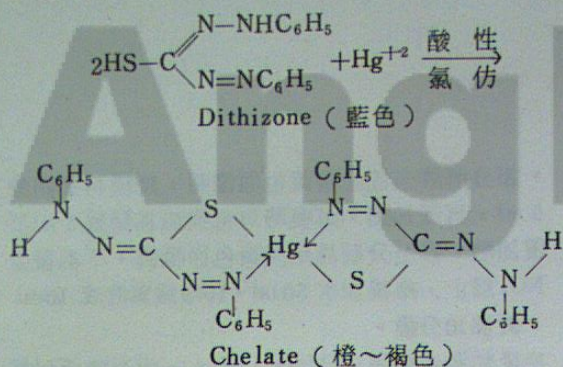
b. 檢液之調製(硫硝酸分解法)：與公定方法 1 之 b 項同。

c. 定性：取檢液 10ml 置玻璃試管中，加二苯硫脲·氯仿溶液 1ml，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。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，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(5mg/1) 1ml 約相當於 $\text{Hg} 2\mu\text{g}$ 。

d. 原理：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合物(Chelate)

，視其含量呈現橙色至褐色。



(二) 迅捷方法

下列方法適用於目前市售化粧品含有白降汞之檢體。其特點係用檢體直接檢測，毋須經硫酸分解步驟，操作簡易迅捷。如遇檢驗結果呈色較難辨別，應以公定方法複核之。

1 以碘化亞銅定性(本方法適用於白色之檢體)。

a. 試藥：

(1) 碘化亞銅粉末試藥：取硫酸銅(CuSO₄·5H₂O) 3.1 g 溶於 30% H₂SO₄ 15ml 中，作為溶液 A；7H₂O) 1.2 g 溶於 10 ml 水中，作為溶液 B。另取碘化鉀(KI) 2g 及亞硫酸鈉(Na₂SO₃)。將溶液 B 徐徐加入溶液 A 中，濾取所生之沉澱，經水洗滌並於常溫乾燥，即得。

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

b. 定性：取檢體約米粒大小，置白色之點滴板上，加 5% 硝酸 1~2 滴，用玻棒充分混合後，加微量之碘化亞銅粉末試藥，如檢體中有汞化合物存在，即呈紅色。

2 以二苯硫脲(Dithizone)定性(本法亦可適用於有色之檢體)。

a. 試藥：

(1) 二苯硫脲·氯仿儲備溶液：與公定方法 2 a.(1) 項同。

(2) 二苯硫脲·氯仿溶液：與公定方法 2 a.(2) 項同。

(3) 5% 硝酸：與迅速方法 1 a.(2) 項同。

b. 定性：取檢體約米粒大小，置分液漏斗中，加 5% 硝酸 5ml 及乙醚(或氯仿) 5ml 振搖後，分取酸液過濾(此時酸液如呈色，加 1 g 活性碳振搖後過濾)，濾液加二苯硫脲·氯仿溶液 1ml，激烈振搖後，如有汞化合物存在，二苯硫脲層呈橙~褐色。

本定性法中分液漏斗得以適當之玻塞試管代替，而用滴管或吸管分取其酸液。

如檢體為白色，可取檢體約米粒大小，置白色之點滴板上，加 5% 硝酸 1~2 滴，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。

3 以黃血鹽及 α, α'-聯吡啶'(α, α'-Dipyridyl) 定性(本法亦可適用於有色之檢體)。

a. 試藥：

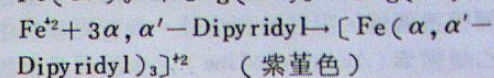
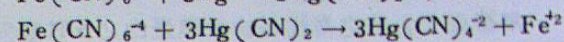
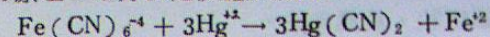
(1) 黃血鹽(Potassium Ferrocyanide)：試藥特級(研成粉末備用)。

(2) α, α'-聯吡啶：(試藥特級研成粉末備用)。

(3) 50% 乙醇。

b. 定性：取檢體約米粒大小，置白色之點滴板上，加黃血鹽及 α, α'-聯吡啶之粉末各約半粒米大小之量及 50% 酒精 1~2 滴，用玻棒充分混合後，如有汞化合物存在，則 1~2 分鐘後即呈紫堇色，其顏色隨含汞量及放置時間之增加而加深。

c. 原理：本方法之反應式如下：



4 以二苯脲(Diphenylcarbazone)定性(本法亦可適用於有色之檢體)

a. 試藥：

二苯脲試液：取二苯脲(試藥特級) 0.1 g 加乙醇溶解成 100ml，即得。

b. 定性：取檢體約米粒大小，置白色之點滴板上，加二苯脲試液 1~2 滴，用玻棒充分混合後，如有汞化合物存在，則呈紫色。

c. 原理：本法之原理與二苯硫脲(C₆H₅NHNHCSN:NC₆H₅)法相同，二苯脲(C₆H₅NHNHCON:NC₆H₅)與汞離子生成紫色之汞鉗合物。

參 考 文 獻

- 1 化粧品衛生試驗法註解：謝彭生編譯，供學出版社。
- 2 衛生試驗法註解：一九八〇年，日本藥學會編。
- 3 第九改正日本藥局方解說書：日本公定書協會。
- 4 Spot Test：Fritz Fergl 著。