Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 65 (1974)

Heft: 4

Artikel: Microdosage du mercure total et du mercure inorganique dans l'urine par absorption atomique sans flamme et étude chromatographique sur couche mince

Autor: Berode, Michèle / Neumeier, W.U. / Mirimanoff, A.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983698

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 14.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **65**, 427—439 (1974)
Eingegangen 17. Mai 1974. Angenommen 17. Juni 1974

Microdosage du mercure total et du mercure inorganique dans l'urine par absorption atomique sans flamme et étude chromatographique sur couche mince

Michèle Berode, W. U. Neumeier et *A. Mirimanoff*
Département scientifique Zyma S. A., Nyon

Introduction

Notre but était de mettre au point une technique sensible, rapide et reproductible de dosage du mercure total et du mercure inorganique dans l'urine, pour des teneurs comprises entre 10 et 100 µg de Hg par litre d'urine.

En complément, nous avons élaboré une méthode chromatographique sur couche mince en vue de différencier le mercure inorganique et le mercure organique (phénylmercure).

Description de la méthode

Principe de la méthode

La méthode est basée sur l'absorption par les vapeurs de mercure de la raie de résonance 2537 Å du mercure (1, 2).

Le procédé d'analyse consiste à mesurer d'une part le mercure inorganique réduit en mercure élémentaire par le chlorure stanneux selon les schémas d'oxydoréduction suivants:

$$Hg^{++} + Sn^{++} \longrightarrow Hg^{0} + Sn^{4+}$$
$$2\,Hg^{+} + Sn^{++} \longrightarrow 2\,Hg^{0} + Sn^{4+}$$

et d'autre part le mercure total par une oxydation destructive à chaud de la solution au moyen de permanganate en milieu sulfonitrique suivie d'une réduction en mercure métallique par le chlorure d'étain(II). Le mercure élémentaire est entrainé par un courant d'air dans la cellule de mesure optique (3). Par différence entre la teneur en mercure total et la teneur en mercure inorganique on obtient la valeur correspondant au mercure non accessible à une simple réduction par le chlorure d'étain(II) à froid et que nous désignerons conventionnellement par le terme «mercure organique».

Appareil et matériel

— Spectrophotomètre d'absorption atomique sans flamme (Coleman Mercury Analyser MAS — 50 Perkin-Elmer)
— Enregistreur (W+W 3011)
— Appareil à ultra-sons pour le nettoyage de la verrerie (Metason 1500)
— 1 bain-marie à 20 ° C
— 1 bain-marie à 60 ° C
— Flacons de mesure (Perkin-Elmer)
— Verrerie de laboratoire

Remarque: les fenêtres d'origine de la cellule du spectrophotomètre ont été remplacées par des fenêtres en quartz inaltérables, en cours de travail.

Réactifs

Il est indispensable de vérifier la teneur en mercure des réactifs pro analysi.

— Acide nitrique 5N
— Acide sulfurique 9N
— Solution aqueuse à 5 % de $KMnO_4$
— Solution de $SnCl_2$ à 10 % en milieu sulfurique 0,5N
— Solution aqueuse de chlorure d'hydroxylamine à 60 %
— Eau distillée

Préparation des solutions étalons

1. Solution d'acétate mercurique

Peser exactement 1,5885 g de $Hg(CH_3COO)_2$ p. a. (p. ex. Merck no 4410) et dissoudre, dans un ballon jaugé de 1000 ml, dans un mélange de 200 ml d'eau distillée et 20 ml d'acide acétique glacial. Compléter à la marque avec de l'eau distillée.

Nous obtenons alors une solution contenant 1 mg de Hg/ml.

2. Solution de borate de phénylmercure (PHB ZYMA)

Peser exactement 1,5786 g de PHB dans un ballon jaugé de 1000 ml, ajouter environ 300 ml d'eau distillée et chauffer au bain-marie ou dans un courant d'eau chaude jusqu'à dissolution complète de la substance.

Refroidir à température ambiante et compléter à la marque avec de l'eau distillée. Nous obtenons une solution contenant 1 mg de Hg/ml.

Ces deux solutions sont stables et peuvent être conservées pendant plusieurs semaines.

Afin d'obtenir des solutions d'acétate de mercure et de PHB à 0,1 µg de Hg par ml, diluer 10 000 fois les solutions concentrées correspondantes.

Les solutions diluées doivent être renouvelées chaque jour, ceci pour éviter une diminution de la concentration en Hg provenant de l'adsorption de cet élément sur les parois de verre des flacons.

Mode opératoire

1. Etalonnage du spectrophotomètre et de l'enregistreur

L'étalonnage du spectrophotomètre s'effectue selon les indications données par le constructeur dans la brochure jointe à l'appareil.

Les mesures sont effectuées sur l'échelle de transmission.

Le signal enregistré est réglé de façon à ce qu'une transmission de 100 % corresponde à la ligne de base et que la déviation maximum soit obtenue pour une transmission de 0 %.

On peut également faire une lecture directe sur l'échelle «valeur absolue µg de Hg» de l'instrument MAS-50.

2. Dosage du mercure total d'un échantillon d'urine

Prélever (mesurer exactement) un volume d'urine (10 ml au maximum) dans un flacon de mesure et compléter à 20 ml avec de l'eau distillée.

Ajouter 5 ml de HNO_3 5N, agiter, chauffer 10 minutes au bain-marie à 60 ° C.

Ajouter 5 ml de H_2SO_4 9N, agiter, chauffer 20 minutes à 60 ° C.

Ajouter 20 ml de $KMnO_4$ à 5 %, agiter et chauffer 10 minutes à 60 ° C. Retirer du bain-marie et laisser refroidir.

Ajouter 50 ml d'eau distillée, agiter.

Décolorer la solution par addition de 1 ml de chlorure d'hydroxylamine à 60 % (surveiller la réaction, dégagement gazeux assez violent).

Ajouter alors 5 ml de $SnCl_2$ et effectuer la mesure sans plus tarder, le flacon étant placé dans un bain d'eau thermostatisé à 20 ° C. Le signal enregistré passe par un maximum; dès que ce maximum est atteint, on peut retirer le plongeur du flacon et l'on purge l'appareil qui est alors prêt pour une nouvelle mesure dès que l'aiguille est redescendue à zéro.

3. Dosage du mercure inorganique d'un échantillon d'urine

Prélever (mesurer exactement) un volume d'urine (10 ml au maximum) dans un flacon de mesure et compléter à 100 ml avec de l'eau distillée.

Ajouter 5 ml de H_2SO_4 9N, agiter. Ajouter alors 5 ml de $SnCl_2$ et mesurer directement.

4. Etablissement des droites d'étalonnage

Les valeurs des teneurs en mercure sont calculées sur la base de courbes d'étalonnage établies à partir des solutions étalons. Le milieu réactionnel variant pour le dosage du mercure total et pour le dosage du mercure inorganique, nous devons établir une courbe d'étalonnage pour chaque cas. Pour des raisons de facilité d'enregistrement, les mesures ont été effectuées sur l'échelle de transmission du spectrophotomètre. Le signal enregistré (hauteur des pics = h) correspond à la valeur

$$h = \frac{100 - T}{100} \text{ où } T = \text{pourcentage de transmission}$$

Les courbes d'étalonnage établies correspondent aux fonctions suivantes:

$h_{\Sigma} = f(t_{Hg\ \Sigma})$ $\quad$ $t_{Hg\ \Sigma}$ = teneur en Hg total en µg

$h_{in} = f(t_{Hg\ in})$ $\quad$ $t_{Hg\ in}$ = teneur en Hg inorganique en µg

Nous avons constaté que pour des valeurs de T comprises entre 90 % et 50 % c'est à dire pour des valeurs de h comprises entre 0,100 et 0,500, la courbe d'étalonnage peut être assimilée à une droite. Au-delà de cette limite de 0,500 la courbe tend à devenir parallèle à l'axe des teneurs en Hg (saturation dépendant de la géométrie de l'appareil et de la quantité de réactifs utilisée). Nous nous limiterons toujours à ce domaine de valeurs h [0,100—0,500] par un choix approprié du volume de l'échantillon à analyser.

Pratiquement, nous avons procédé de la façon suivante:

a) Etablissement de la droite $h_{\Sigma} = f(t_{Hg\ \Sigma})$
Prélever (mesurer exactement) des volumes de 1; 2; 3; 4; et 5 ml de la solution étalon de PHB fraîchement préparée à 0,1 µg de Hg/ml et les distribuer dans des flacons de mesure.
Traiter ces échantillons comme décrit sous 2. et relever les valeurs de h_{Σ} en fonction des teneurs en Hg correspondantes. On obtient ainsi 5 points de coordonnées ($t_{Hg\ \Sigma}$, h_{Σ}) permettant d'établir l'équation de la droite d'étalonnage.

$$h_{\Sigma} = m\, t_{Hg\ \Sigma} + b \text{ (Fig. 1)}$$

b) Etablissement de la droite $h_{in} = f(t_{Hg\ in})$
Prélever (mesurer exactement) des volumes de 1; 2; 3; 4 et 5 ml de la solution étalon d'acétate de mercure fraîchement préparée à 0,1 µg de Hg/ml et les distribuer dans des flacons de mesure.
Traiter ces échantillons comme décrit sous 3. et relever les valeurs de h_{in} en fonction des teneurs en Hg correspondantes. On obtient ainsi 5 points de coordonnées (t_{Hgin}, h_{in}) permettant d'établir l'équation de la droite d'étalonnage.

$$h_{in} = m\, t_{Hg\ in} + b \text{ (Fig. 2)}$$

5. Précision de la méthode

Nous estimons que la précision de la méthode est de l'ordre de 20 % avec un appareil du type utilisé et les conditions de travail décrites précédemment.

6. Limite de sensibilité

Nous l'estimons à 10 µg de Hg/l d'urine. En dessous de cette valeur les erreurs augmentent pour atteindre 100 % pour des teneurs de l'ordre de 1 µg de Hg/l.

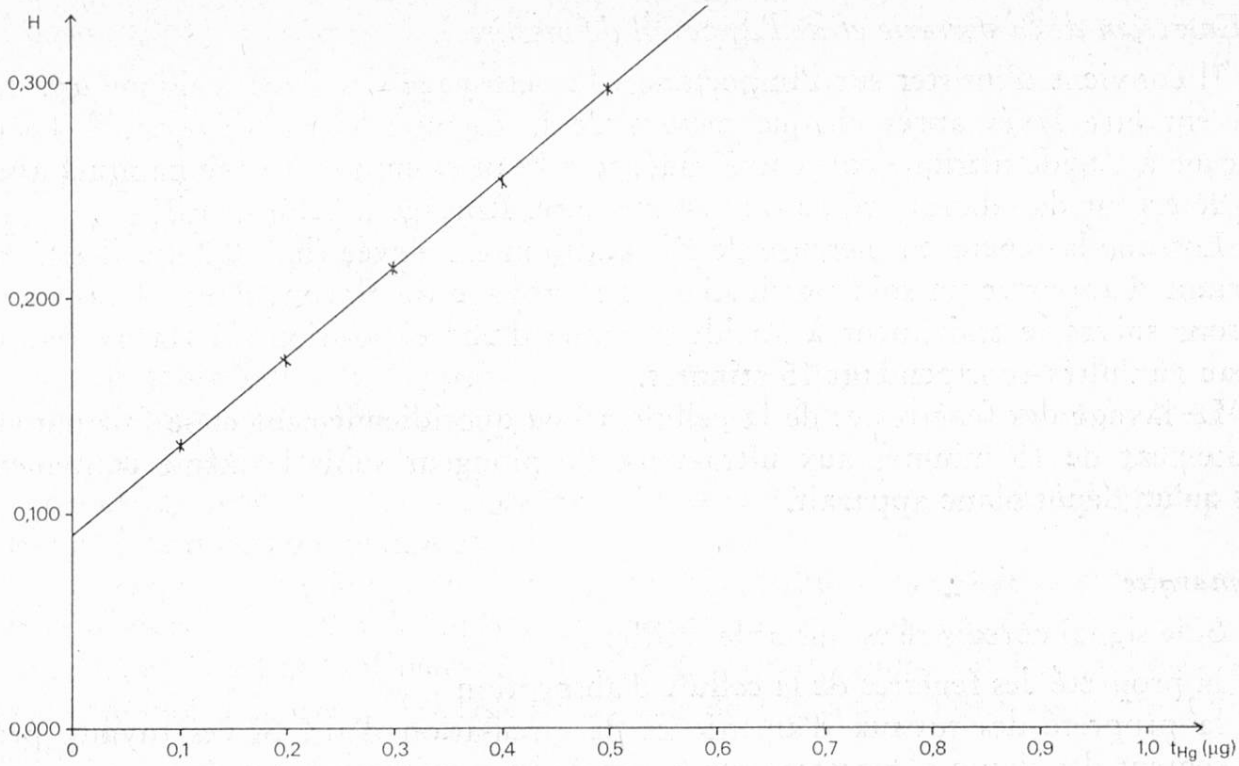


Fig. 1. Droite d'étalonnage pour le dosage du mercure total.

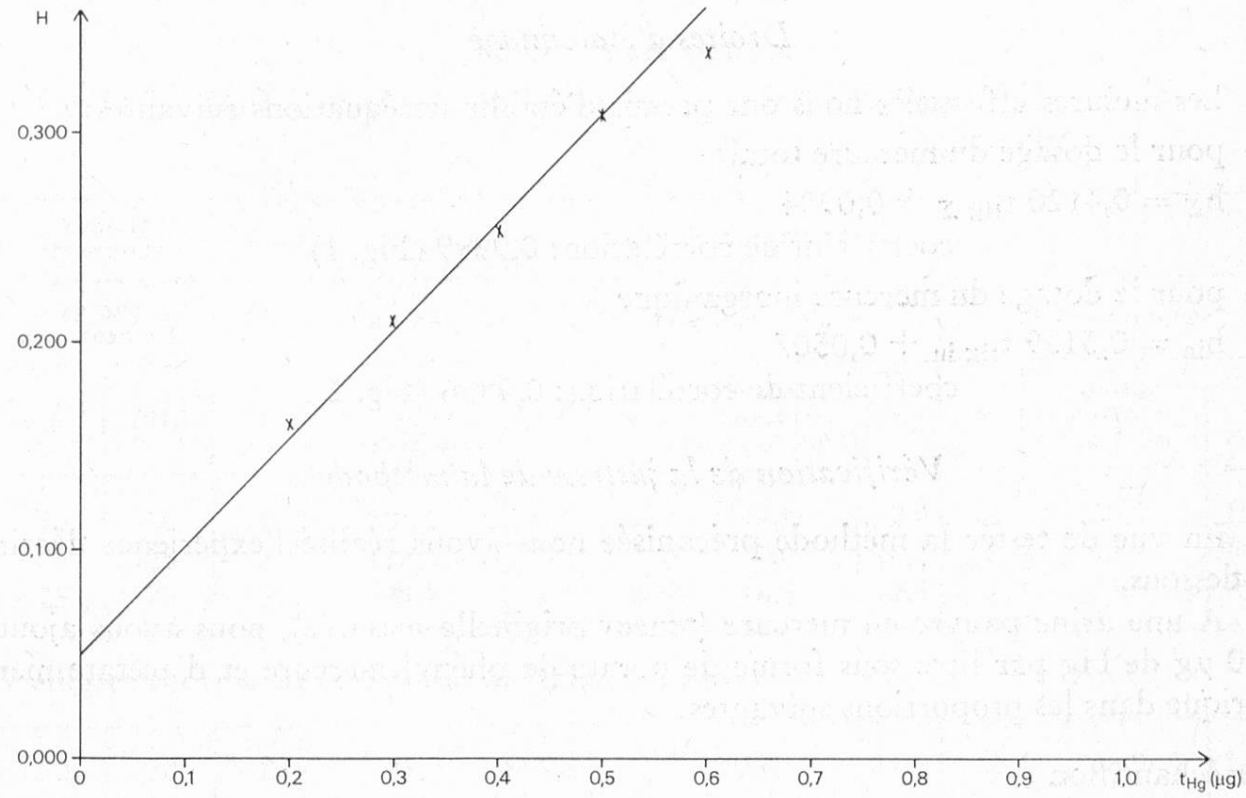


Fig. 2. Droite d'étalonnage pour le dosage du mercure inorganique.

7. Entretien de la verrerie et de l'appareil de mesure

Il convient d'insister sur l'importance du nettoyage des flacons de mesure qui doivent être lavés après chaque mesure de la façon suivante: rinçage à l'eau, rinçage à l'acide nitrique concentré, rinçage à l'eau et ensuite lavage habituel avec un détergent de laboratoire pauvre en mercure. Rinçage à l'eau distillée.

Lorsque la teneur en mercure de l'échantillon est élevée ($h > 0{,}250$), il est important d'apporter un soin particulier au nettoyage du flacon; dans ce cas, nous faisons suivre le traitement à l'acide nitrique d'une exposition du flacon rempli d'eau aux ultra-sons pendant 15 minutes.

Le lavage des fenêtres et de la cellule a lieu quotidiennement et se fait par un traitement de 15 minutes aux ultra-sons. Le plongeur subit le même traitement dès qu'un dépôt blanc apparaît.

Remarque

Si le signal enregistré est instable, veiller à:

— la propreté des fenêtres de la cellule d'absorption
— la propreté des tuyaux d'amenée et de circulation d'air. Si ces tuyaux présentent des signes d'encrassement (gouttelettes persistantes, durcissement, zones brunes), il faut les remplacer.
— l'usure de la lampe
— la défectuosité du détecteur.

Partie expérimentale et résultats

Droites d'étalonnage

Les mesures effectuées nous ont permis d'établir les équations suivantes:

— pour le dosage du mercure total

$$h_{\Sigma} = 0{,}4120\ t_{Hg\ \Sigma} + 0{,}0904$$

coefficient de corrélation: 0,9999 (Fig. 1)

— pour le dosage du mercure inorganique

$$h_{in} = 0{,}5139\ t_{Hg\ in} + 0{,}0507$$

coefficient de corrélation: 0,9956 (Fig. 2).

Vérification de la justesse de la méthode

En vue de tester la méthode préconisée nous avons réalisé l'expérience décrite ci-dessous.

A une urine pauvre en mercure (teneur originelle mesurée), nous avons ajouté 100 µg de Hg par litre sous forme de borate de phényl-mercure et d'acétate mercurique dans les proportions suivantes:

1er échantillon
50 µg de Hg/l sous forme de PHB
50 µg de Hg/l sous forme d'acétate de Hg

2e échantillon
25 µg de Hg/l sous forme de PHB
75 µg de Hg/l sous forme d'acétate de Hg

3e échantillon
75 µg de Hg/l sous forme de PHB
25 µg de Hg/l sous forme d'acétate de Hg

Les échantillons ont été préparés dans des ballons jaugés de 50 ml de façon à toujours ajouter les 100 µg de mercure dans un volume de 2,0 ml et à compléter au trait de jauge avec l'urine.

De cette façon, l'erreur apportée par la dilution de l'urine est négligeable par rapport à la précision de la méthode.

Au temps t = o (c'est-à-dire dès que les échantillons sont préparés) nous avons effectué les mesures selon les indications données sous 2 et 3, page 429.

En vue d'étudier l'influence éventuelle du facteur temps sur les résultats, nous avons mesuré à nouveau les teneurs en Hg de ces échantillons au temps t = 24 heures.

Ces séries de mesure ont été réalisées sur 4 urines différentes. Il s'agit d'urine matinale d'adultes du sexe masculin.

Les valeurs présentées dans les quatre tableaux suivants sont les valeurs calculées par la droite d'étalonnage et corrigées en tenant compte de la teneur originelle de l'urine en mercure total et en mercure inorganique.

Tableaux des résultats

Urine no 1 Teneur originelle en Hg en µg/l d'urine: 26,1 µg de Hg_{Σ}
7,2 µg de Hg_{in}

Valeurs théoriques		Valeurs expérimentales								
en µg de Hg/l sous forme de		Hg total			Hg inorganique			«Hg organique»		
Hg_{in}	PHB	N	Teneur moyenne en µg de Hg/l	s	N	Teneur moyenne en µg de Hg/l	s	N	Teneur moyenne en µg de Hg/l	s
50	50	2	105,0	14,7	2	44,8	2,9	2	60,2	15,0
75	25	2	112,9	8,7	2	70,0	14,0	2	42,9	16,5
25	75	2	109,8	4,5	2	16,3	2,5	2	93,5	5,1

Vieillissement (mesures effectuées au temps t = 24 h.)

50	50	2	91,0	2,1	2	32,1	11,6	2	58,9	11,8
75	25	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25	75	2	84,3	2,9	2	13,5	5,0	2	70,8	5,8

Urine no 2 Teneur originelle en Hg en µg/l d'urine: 20,6 µg de Hg_{Σ}
0,0 µg de Hg_{in}

Valeurs théoriques		Valeurs expérimentales								
en µg de Hg/l sous forme de		Hg total			Hg inorganique			«Hg organique»		
Hg_{in}	PHB	N	Teneur moyenne en µg de Hg/l	s	N	Teneur moyenne en µg de Hg/l	s	N	Teneur moyenne en µg de Hg/l	s
50	50	2	92,3	2,7	2	43,9	0,8	2	48,4	2,8
75	25	2	102,4	10,1	2	71,5	0,9	2	30,9	10,1
25	75	2	124,6	8,4	2	27,0	0,0	2	97,6	8,4

Vieillissement (mesures effectuées au temps t = 24 h.)

50	50	2	72,8	13,6	2	6,7	3,8	2	66,1	14,1
75	25	2	95,0	4,3	2	30,6	7,9	2	64,4	9,0
25	75	2	91,4	5,1	2	— 0,7	0,5	2	92,1	5,1

Urine no 3 Teneur originelle en Hg en µg/l d'urine: 0,0 µg de Hg_{Σ}
0,0 µg de Hg_{in}

Valeurs théoriques		Valeurs expérimentales								
en µg de Hg/l sous forme de		Hg total			Hg inorganique			«Hg organique»		
Hg_{in}	PHB	N	Teneur moyenne en µg de Hg/l	s	N	Teneur moyenne en µg de Hg/l	s	N	Teneur moyenne en µg de Hg/l	s
50	50	2	101,1	0,6	2	45,9	6,0	2	55,2	6,0
75	25	2	118,9	2,9	2	74,8	3,7	2	44,1	4,7
25	75	2	113,3	6,3	2	20,7	0,6	2	92,6	6,3

Vieillissement (mesures effectuées au temps t = 24 h.)

50	50	2	111,4	3,4	2	3,2	0,6	2	108,2	3,5
75	25	2	115,3	4,8	2	22,0	4,1	2	93,3	6,3
25	75	2	95,3	6,4	2	6,7	9,3	2	88,6	11,3

Urine no 4 Teneur originelle en Hg en µg/l d'urine: 1,4 µg de Hg_{Σ}
0,8 µg de Hg_{in}

Valeurs théoriques		Valeurs expérimentales								
en µg de Hg/l sous forme de		Hg total			Hg inorganique			«Hg organique»		
Hg_{in}	PHB	N	Teneur moyenne en µg de Hg/l	s	N	Teneur moyenne en µg de Hg/l	s	N	Teneur moyenne en µg de Hg/l	s
50	50	2	100,2	10,6	2	54,5	0,3	2	45,7	10,6
75	25	2	106,0	14,4	2	86,6	3,5	2	19,4	14,8
25	75	2	108,3	6,8	2	23,0	0,8	2	85,3	6,8

Vieillissement (mesures effectuées au temps t = 24 h.)

50	50	2	93,2	8,4	2	25,2	3,1	2	68,0	9,0
75	25	2	93,6	1,0	2	39,7	4,9	2	53,9	5,0
25	75	2	106,1	3,8	2	18,0	2,1	2	88,1	4,3

Explication des signes pour les quatre tableaux.

Valeur théoriques: quantités de Hg ajoutées à l'urine respectivement en acétate de Hg et en PHB exprimées en µg de Hg/l d'urine.
Hg total déterminé selon la méthode décrite sous 2, page 429.
Hg inorganique déterminé selon la méthode décrite sous 3, page 429.
«Hg organique» = Hg total — Hg inorganique.
N: nombre de mesures effectuées.
s: écart-type.

Interprétation des tableaux

1. Au temps t = o

Sur des échantillons d'urine récemment enrichis en Hg_{in} et en PHB, dans les limites de précision de la méthode (± 20 %) on retrouve:

a) les 100 µg de Hg total
b) le Hg_{in} en quantité égale à la quantité ajoutée
c) le «Hg organique» obtenu par la différence a—b correspondant au Hg du PHB.

2. Au temps t = 24 h

(mêmes échantillons conservés à la température et à la lumière ambiantes)

On retrouve:

a) les 100 µg de Hg total
b) le Hg_{in} en quantité inférieure à la quantité ajoutée
c) comme «Hg organique» la quantité de PHB ajoutée plus une quantité de Hg liée sous une forme indéterminée et non accessible à la réduction par $SnCl_2$.

Dans le cas d'une urine vieillie, si le dosage du Hg total demeure valable, la valeur calculée comme «Hg organique» doit être considérée comme trop élevée; tel n'est pas le cas d'une urine fraîche.

En aucun cas il n'a été constaté une teneur en Hg_{in} plus élevée que la quantité ajoutée, ce qui exclut une transformation de PHB en mercure inorganique, in vitro et pendant l'analyse.

Chromatographie sur couche mince

Dans le chapitre précédent, les valeurs conventionnellement désignées par «Hg organique» n'apportent pas la preuve directe qu'une partie au moins de cette fraction est constituée de phényl-mercure.

En élaborant une méthode chromatographique valable, il nous a été possible de lever ce doute.

Description de la méthode

Il s'agit d'une séparation chromatographique des dithizonates de Hg_{in} et de phénylmercure (4).

1. Réactifs

— Benzène p. a.
— Isooctane p. a.
— Tétrachlorure de carbone p. a.
— Acide chlorhydrique 5N
— Solution de dithizone $5 \cdot 10^{-5}$ M dans CCl_4
— Solution standard Hg_{in} à 100 µg de Hg/l
— Solution standard PHB à 100 µg de Hg/l

2. Préparation des échantillons d'urine

Il s'agit des mêmes échantillons que ceux analysés par absorption atomique (cf. pages 432/433).

3. Extraction

Mesurer dans une ampoule à décanter de 100 ml un échantillon de 50,0 ml de l'urine à étudier.

Ajouter 5 ml de HCl 5N, mélanger puis ajouter 5 ml (mesurer exactement) de solution de dithizone $5 \cdot 10^{-5}$ M et agiter pendant 1 minute.

Laisser décanter, récupérer la phase organique contenant les dithizonates dans des tubes à centrifuger et centrifuger jusqu'à obtenir une solution limpide.

Prélever (mesurer exactement) 3 ml de solution limpide contenant les dithizonates dans un ballon rond de 50 ml et évaporer à sec sous vide (température maximale du bain = 50 ° C).

Traiter les solutions standard d'acétate de mercure et de PHB de la même manière que les échantillons d'urine.

4. Chromatographie sur couche mince

Phase stationnaire: 20×20 cm gel de silice 60 (sans indicateur de fluorescence) plaque commerciale Merck No 5721.

Epaisseur de la couche: 0,25 mm

Phase mobile: benzène 80
isooctane 14

Exécution

Reprendre le résidu sec des dithizonates par 0,5 ml de CCl_4 et déposer au point de départ 20 µl de cette solution.

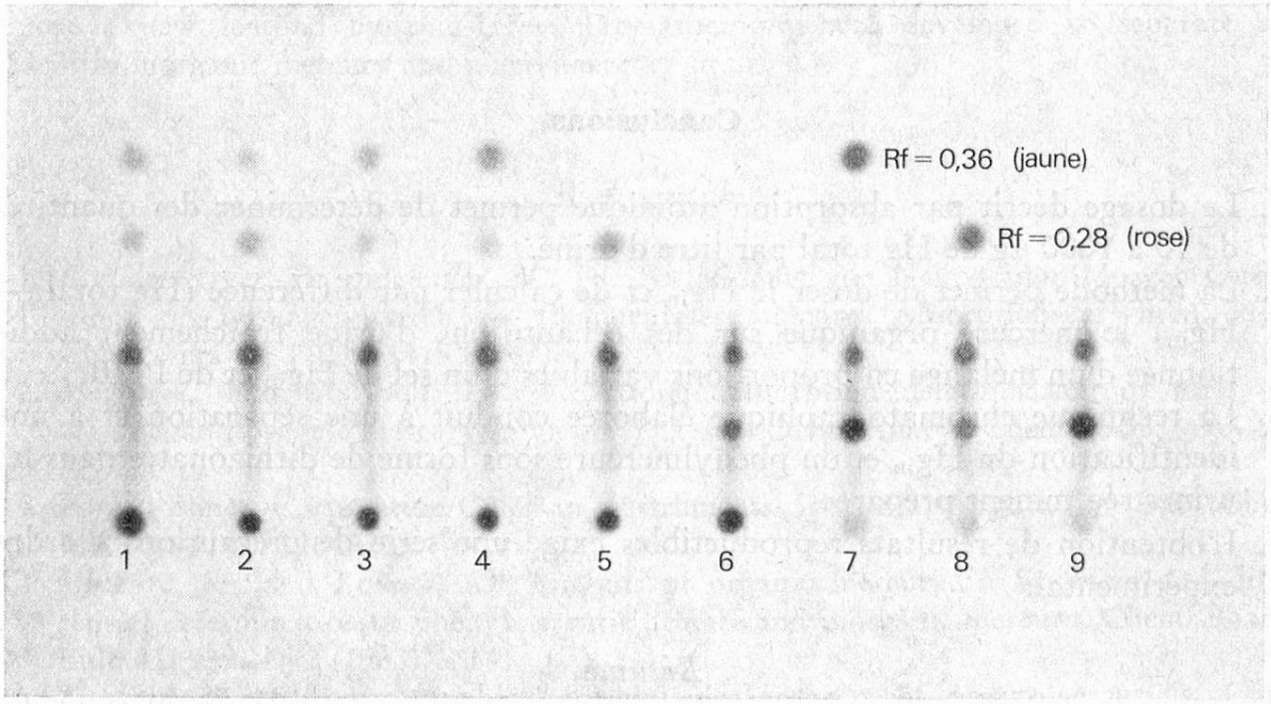
Laisser sécher à l'air. Placer la plaque dans la cuve contenant la phase mobile et laisser migrer jusqu'à la ligne de front se trouvant à 15 cm de hauteur (environ 1 heure à température ambiante et à l'abri de la lumière).

La plaque est ensuite séchée à l'air. On obtient les spots correspondant aux dithizonates de Hg_{in} et de phénylmercure dont voici les caractéristiques obtenues:

Dithizonate de Hg_{in}: spot rose Rf = 0,28.

Dithizonate de Phényl-Hg: spot jaune orange Rf + 0,36 (voir fig. 3).

Fig. 3. Chromatogramme



1: urine contenant 50 µg/l de Hg sous forme de PHB et 50 µg/l de Hg_{in}.
2: urine contenant 25 µg/l de Hg sous forme de PHB et 75 µg/l de Hg_{in}.
3: urine contenant 75 µg/l de Hg sous forme de PHB et 25 µg/l de Hg_{in}.
4: urine contenant 100 µg/l de Hg sous forme de PHB.
5: urine contenant 100 µg/l de Hg_{in}.
6: urine sans addition.
7: solution aqueuse contenant 100 µg/l de Hg sous forme de PHB.
8: solution aqueuse contenant 100 µg/l de Hg_{in}.
9: solution de dithizione ayant subi le même traitement que les échantillons.

6. Commentaire

Le chromatogramme ci-joint montre clairement que le mercure ajouté in vitro sous forme de PHB est présent dans l'urine sous forme de phénylmercure.

Les taches apparaissent nettement à la concentration de 25 µg de Hg par litre d'urine et au-dessus.

Le Hg_{in} est bien séparé du PHB.

Si l'intensité de la coloration semble augmenter avec la concentration dans le cas du PHB, les différences d'intensité sont beaucoup moins marquées avec le Hg_{in}.

Dans nos conditions opératoires, les taches dues aux dithizonates d'autres cations ne nuisent pas à l'interprétation du chromatogramme. Il est important d'avoir recours à des quantités quasi stoechiométriques de dithizone et d'éviter tout excès de ce réactif.

Contrairement aux conclusions du dosage par absorption atomique relatives à la transformation éventuelle du phénylmercure en Hg_{in}, les dithizonates de phénylmercure sont moins stables que le phénylmercure lui-même et font apparaître des taches correspondant à celles du dithizonate de Hg_{in}.

La méthode décrite dans la littérature par *Fishbein* (5) et s'appliquant à des radiochromatogrammes de dithizonates de Hg_{in} et de différents dithizonates d'alcoylmercure se révèle comme inadéquate pour une interprétation visuelle et ne permet de tirer aucune conclusion valable sur la présence de Hg inorganique.

Conclusions

1. Le dosage décrit par absorption atomique permet de déterminer des quantités de 10 à 1000 µg de Hg total par litre d'urine.
2. La méthode permet de doser le Hg_{in} et de calculer par différence (Hg total — Hg_{in}) le mercure organique sur des échantillons d'urine fraîchement additionnée d'un mélange en proportions variables d'un sel de Hg_{in} et de PHB.
3. La technique chromatographique élaborée conduit à une séparation et à une identification du Hg_{in} et du phénylmercure sous forme de dithizonates dans les urines récemment préparées.
4. L'obtention de résultats reproductibles exige une série de précautions d'ordre expérimental.

Résumé

Nous avons adapté la technique de l'absorption atomique sans flamme au problème du dosage différentiel du mercure total et du mercure inorganique dans l'urine pour des teneurs de 10 à 100 µg de mercure par litre d'urine. Une analyse systématique d'échantillons d'urine enrichis en sels de mercure inorganique et de phénylmercure en proportions variables, nous a fourni des résultats satisfaisants quant à la sensibilité la précision et la reproductibilité de cette méthode.

Nous avons d'autre part mis au point une méthode de chromatographie sur couche mince permettant la séparation et l'identification du mercure inorganique et du phénylmercure dans l'urine.

Zusammenfassung

Die Technik der flammenlosen Atomabsorption wurde von uns dem Problem der getrennten Bestimmung von Gesamtquecksilber und anorganischem Quecksilber im Urin angepaßt; dies für Konzentrationen von 10 bis 100 μg Quecksilber pro Liter Urin. Systematische Analysen von Urinproben, die mit verschiedenen Mengen an Phenylquecksilberborat bzw. anorganischen Quecksilbersalzen versetzt waren, zeigten zufriedenstellende Ergebnisse hinsichtlich Empfindlichkeit, Genauigkeit und Reproduzierbarkeit dieser Methode.

Andererseits haben wir eine Dünnschichtchromatographie-Methode ausgearbeitet, welche die Trennung und Identifizierung von anorganischem Quecksilber und Phenylquecksilber im Urin gestattet.

Summary

The method of flameless atomic absorption has been adapted to the differential determination of total and inorganic mercury in human urine containing from 10 to 100 μg of mercury per liter.

A systematic analysis was conducted on urine samples to which varying amounts of inorganic mercury salts and phenylmercury borate were added.

The sensitivity, precision and reproducibility of the method are satisfactory. Furthermore a new method by thin-layer chromatography was developed to separate and identify inorganic mercury and phenylmercury in urine.

Bibliographie

1. *Brandenberger, H.* und *Bader, H.:* Die Bestimmung von Nanogramm-Mengen Quecksilber aus Lösungen durch ein flammenloses atomares Absorptionsverfahren. Helv. Chim. Acta **50**, 1409—1415 (1967).
2. *Magos, L.* and *Clarkson, Th. W.:* Atomic absorption determination of total, inorganic, and organic mercury in blood. J. Assoc. Offic. Analyt. Chemists **55**, 966—971 (1972).
3. Perkin-Elmer Corporation/Coleman Instruments Division. Application Data Sheet, MAS-50-1, 10. 12. 1970.
4. *Ishikura, Sh.* and *Yokota, K.:* Analysis of organic mercury. I. Sensitive and differential determination of phenylmercuric acetate and inorganic mercury. Chem. Pharm. Bull. **11**, 939—942 (1963).
5. *Fishbein, L.:* Chromatographic and biological aspects of organomercurials. Chromatog. Rev. **13**, 83—162 (1970), voir page 98.

Mlle Michèle Berode
Dr W. U. Neumeier
Prof. Dr A. Mirimanoff
Département scientifique
Zyma S. A.
CH-1260 Nyon