

Cold Vapor Generator 를 이용한 뇨중 수은 분석에 관한 연구

김석원, 김덕목

단국대학교 대학원 화학과

A Study on Hg Analysis in Urine by Using Cold Vapor Generator

Kim Suk Won, Kim Duk Mook

Department of Chemistry Graduate School Dan Kook University

Abstract

For the analysis of mercury in blood and urine, many literatures have been referred to and many kinds of reducing agents for mercury reduction and many acids for pretreatment are known to be varied.

So HNO₃ and H₂SO₄ among acids and SnCl₂ and NaBH₄ as a reducing agent being chosen for the establishment of more efficient and less erroneous analysis, and comparing their absorbance by using vapor generator, the results are followings.

1. The difference of absorbance from concentration of HNO₃ and H₂SO₄ was not nearly found when mercury reduced by NaBH₄ after pretreatment.

But for more precise analysis, conc acid treatment need to be used.

2. Higher absorbance was shown by using conc acid treatment ($P < 0.005$) when mercury reduced by SnCl₂ after treating acid primer. And sample which has 99.5% reliability in T-test, treated by conc H₂SO₄ ($P < 0.005$) was shown higher absorbance than treated by conc HNO₃.

3. The difference of absorbance was not in the slightest in higher 0.1 w/v% NaBH_4 proved by uruskal-wallis H-Test
4. Some difference of absorbance in SnCl_2 ($P < 0.005$) having 99.5% reliability was found but there was no difference in these 20 w/v%, 25 w/v% and 30 w/v% SnCl_2 by the experiment of T-test.
5. According to these test results, organic materials were much affect the absorbance when reducing mercury by using SnCl_2 rather than by NaBH_4 .
For bio sample which is contained various organic substances, reducing agent NaBH_4 is a lot more efficient to reduce the error then SnCl_2 .
6. analytic method for this study is as following.

$$\text{sample} \xrightarrow[\text{KMnO}_4]{\text{conc H}_2\text{SO}_4} \text{NaBH}_4 \text{ more than } 0.1\% \rightarrow \text{mesurement}$$
7. As the recovery test was done by this, the rate of recovery was shown form 94% to 100.7%.

I. 서 론

각종 산업이 발달함에 따라 오늘날 직업병에 대한 노사간의 인식이 고취 되어 가고 있는 추세로서 이들 직업병을 판정하는데 주요한 인자중의 하나인 혈 및 뇨중의 중금속 함량의 분석은 대단히 중요한 업무로서 이를 취급하는 분석자의 직업의식 고취 및 분석업무의 정밀성을 기하여야 하는 것과 병행하여 분석방법의 최적조건 판정은 현재 우리 나라의 산업보건 발달 추세에 부합하여 주요한 업무중의 하나이다

따라서 본 연구에서는 지금까지 몇몇 중독사건이 발생되었고^{7,8,11} 현재 점진적으로 사용 범위가 증가 추세에 있는 수은을 대상으로 이를 취급하는 근로자의 중독이나 건강장해를 막기 위하여 실시되는 특수건강진단 조사 항목중의 하나인⁵ 뇨중 수은의 최적 분석 방법을 정립하고자 하였다.

수은에 대한 분석 방법은 우리 나라의 경우 산업보건 분야에서는 확실한 분석방법 제시가 아직까지 이루어지지 않은 실정으로서 단지 환경오염공정시험법(환경처)¹이나 근로자 건강진단 검사방법(대한산업보건협회)⁴ 등을 참조하여 분석업무를 수행하고 있으며 외국 문헌의 경우 미국의 NIOSH manual of Analytical methods (NIOSH)¹⁴나 Biological monitoring methods for Industrial chemicals(Randall 등)¹² 등과 일본의 위생시험법주해(日本藥學會編)¹⁰나 환경오염분석법(三島昌夫)⁹ 등의 여러 문헌을 참조하여 분석업무를 수행하고 있는 실정이다.

이들 여러 문헌에 개제된 분석방법을 살펴보면 분석의 화학적 mechanism 전개는 일맥 상통하나 사용하는 시약의 농도 차이나 또한 환원제의 종류 등이 차이가 있어 이에 따라 어떠한 분석방법을 채택하였는

나에 의해 각 분석 기관별로 분석 오차가 발생할 수 있는 원인이 될 수 있을 것으로 사료된다.

본 연구에서는 자동 system으로 인한 편리함과 원자 흡광치를 일정하게 제공하는 continous-flow system을 이용한 Vapor Generator를 이용하여 각 문헌에서 널리 이용되고 있는¹⁵⁻¹⁷⁾ NaBH₄와 SnCl₂의 두 가지 환원제와 전치치 단계에서 이용되는 HNO₃와 H₂SO₄의 농도를 변화시킴으로써 적정 분석방법 재정립뿐만 아니라 이 분야에 추후 연구를 위한 기초자료를 마련하는데 그 목적을 두고 다음과 같은 세부적인 목적을 수행하고자 실험하였다.

- 첫째, 유기물 분해 단계에서 이용되는 산의 종류, 및 그 농도 변화로서 적정농도 및 종류를 선별하고,
 둘째, 수은의 환원에 참여하는 환원제의 종류 및 그 농도 변화로서 적정농도 및 종류를 선별하여
 셋째, 이들에 의한 적정 분석방법 정립과 이를 이용하여 회수율을 검토하고자 한다.

II. 실험

1. 시료 및 시약

시료는 수은에 비폭로자로 인정되는 사무실 내근자 8명을 대상으로 채취후 필요에 의해 표준물 첨가법(standard addition method)을 실시후 냉장 보관하였으며 시료 분석은 시료 채취후 즉시 혹은 3일 이내에 완료하였다.

연구에 사용된 시약은 모두 시판 특급품을 사용하였으며 표준물로는 일본 林純藥工業(株)제품으로 1000 ppm Hg를 이용 분석하였다.

탈이온수는 증류수를 탈이온처리(NaNo pure II system Barnstea Co)하여 사용하였다.

2. 기 기

요중 수은의 분석에는 Vapor generator가 부착된 원자흡광 광도계를 이용 분석하였다.

사용한 원자흡광 광도계는 Varian spectrAA-30 model이다.

원자흡광 광도계의 분석조건은 table 1

Table 1. A.A.S. Instrument Parameters for Hg Analysis

Lamp current(mA)	4
Slit width(nm)	0.5
Slit height	normal
Wave length(nm)	253.7
Replicates	3
Measurement time(sec)	1.0
Delay time(sec)	50

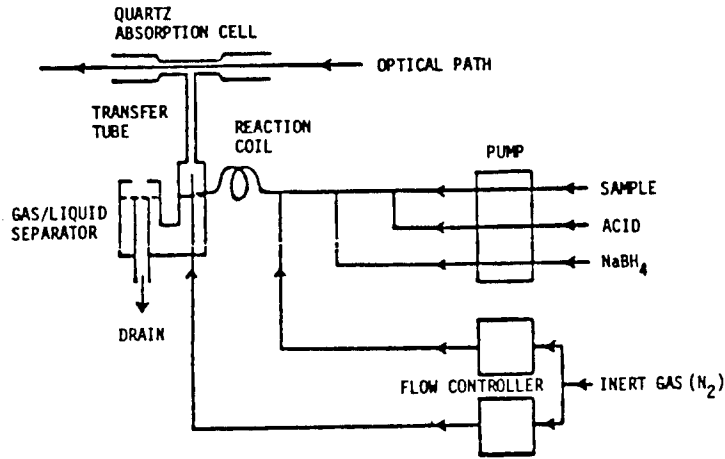


Fig. 1 Schematic diagram of vapor generation accessory

과 같다.

사용된 Vapor generator는 Varian사 제품인 VGA-76 model을 이용하였다.

본 실험에 이용된 Vapor generator는 종래의 환원기화 순환법과 같은 원리로서 강산에서도 이용될 수 있도록 설계되었으며 Automatic Sampler와 연결 사용되도록 되어 있다.

본 실험에 이용된 inert gas는 99.99% 순도 N₂ gas로 325 KPA를 이용하였다.

Fig. 1은 Vapor generation accessory의 원리를 도해한 것이다.

3. 자료 분석

전처리에 이용된 산의 종류 및 이들의 농도 변화 추이, 수은의 환원에 이용된 환원제의 종류 및 이들의 농도 변화 추이, 최적 분석방법 산출에 의한 회수율 조사 등을 처리하기 위하여 uruskal-wallis H-

Test 및 T-Test를 실시하였으며 자료처리는 통계처리 package인 Quattro를 사용하였다.⁶⁾

4. 실험 방법

각 문헌에 나타난 분석 procedure에 대하여 일반적으로 취합정리하면 Fig. 2와 같다.

수은의 분석방법은 크게 전처리 단계와 수은 환원 단계로 대별되어 질 수 있다.

이들 두 단계에 대하여 여러 문헌을 고찰하면서—공통된 부분을 도출하기 위하여 고찰하여 보면 Table 2와 같아서 전처리 단계에서는 HNO₃와 H₂SO₄를 주로 사용하였으며 수은 환원 단계에서도 SnCl₂와 NaBH₄을 사용하고 있었다.

1) 전처리

수은 전처리의 경우 HNO₃나 H₂SO₄를 투여후 KMnO₄를 주입후 Overnight를 행하

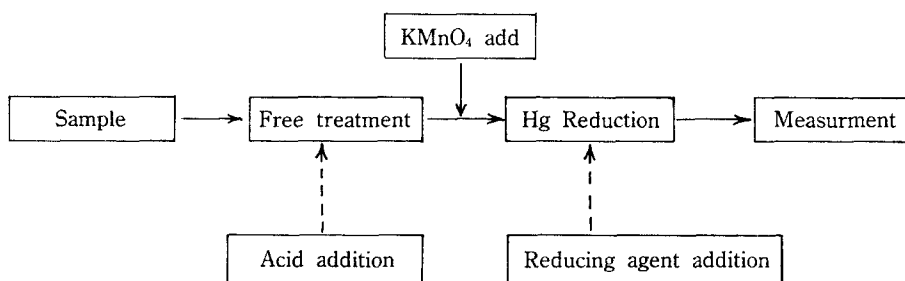


Fig. 2 General Hg Analysis Procedure

Table 2. Using acids & Reducing Reagents for Hg Analysis in various textbooks.

Analytical method	Acids	Reducing Agents	Ref.
Analytical method for Hg in urine	HNO ₃	SnCl ₂	Standard method(대기) ¹⁸⁾
Determination of Hg by cold vapor technique	H ₂ SO ₄ , NHO ₃	SnCl ₂	Standard method(수질) ¹³⁾
환원기화 순환법	HNO ₃	SnCl ₂	환경오염 공정시험법(수질) ¹¹⁾
환원기화법	H ₂ SO ₄	SnCl ₂	위생시험법 ¹⁰⁾
	H ₂ SO ₄	SnCl ₂	환경유해물의 측정과 평가 ⁹⁾
Blood & urine Hg by atomic absorption spectrometry		NaBH ₄	Biological monitoring method for industrial chemicals ¹²⁾
Hg in urine	HNO ₃	SnCl ₂	AIOSH manual
Hg in blood	HNO ₃	SnCl ₂	analytical methods ¹⁴⁾

여 주는 경우와, Hot plate 상에서 회화하여 주는 조작이 주류를 이루고 있었다.^{1, 9, 10, 12, 13, 14, 18)}

14, 18)

따라서 본 연구에서는 97% H₂SO₄(堀製藥, GR 급)와 61% HNO₃(OSAKA(株), G.R 급)를 대상으로 하여 H₂SO₄의 경우 0, (1+1), (1+2), (1+3), (1+4), (1+5)의 농도로 HNO₃의 경우 0%, 30%, 50%, 61%의 농도로 조제후 전처리 한 후 0.3% NaBH₄로 수은 환원 시와 25% SnCl₂로 환원시의 흡광도 변화 추이를 실험하였다.

2) 수은 환원 처리

전처리 실험에 의해 최적 산의 종류 및 그때의 농도를 구한 후 이를 이용하여 전처리를 실시하고 다음 단계로서 SnCl₂(片山化學工業(株), 특급)와 NaBH₄(純正化學(株), 특급)에 의해 수은의 환원 조작을 실험하였다.

SnCl₂의 경우 5 w/v%, 10 w/v%, 15 w/v%, 20 w/v%, 25 w/v%, 30 w/v%의 농도로 조제하고 NaBH₄의 경우 0.1 w/v%, 0.2 w/v%, 0.3 w/v%, 0.4 w/v%, 0.5 w/v%로 조제

후 실험하여 최적 환원제의 종류 및 그때의 농도를 구하였다.

3) 회수율 실험

전처리 및 환원처리 단계에서 구하여진 최적 시약종 및 농도를 이용 적정 procedure를 결정한 후 이를 이용하여 회수율 실험을 standard addition method를 이용 실시하였다.

실험은 동일 시료를 이용 이를 12 등분한 후 3개 ; 공시험용, 3개 ; 5 ppb Hg 첨가, 3개 ; 10 ppb Hg 첨가, 3개 ; 15 ppb Hg 첨가 등으로 구분하여 실험하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 전처리 결과

HNO₃ 및 H₂SO₄의 농도를 변화시키고, 이들 각각에 대하여 0.3% NaBH₄로서 수은

을 환원시켰을 때의 변화 추이는 Fig. 3, 4이였으며 25% SnCl₂로서 수은을 환원시켰을 때에는 Fig. 5, 6과 같은 변화 추이를 나타냈다.

Fig. 3과 4에서 볼 수 있는 바와 같이 노중 수은의 분석에 있어 유기물이 흡광도에 미치는 영향을 살펴보면 우선 수은의 환원제로서 NaBH₄를 쓸 경우에는 HNO₃와 H₂SO₄ 농도를 변화시키면서 전처리한 시료 간에는 uruskal-wallis H-Test 결과 통계적으로 유의한 차이가 나타나지 않는 것으로 판명되었다. 즉 유기물이 흡광도에 미치는 영향이 미미한 것으로 나타나 Biological monitoring method에서의 산에 의한 전처리 단계를 생략후 NaBH₄에 의한 수은의 환원 분석 방법이 상이한 분석 방법이 아님을 입증할 수 있었으나¹²⁾ Fig. 3과 4에서 나타난 것과 같이 산에 의한 전처리를 행

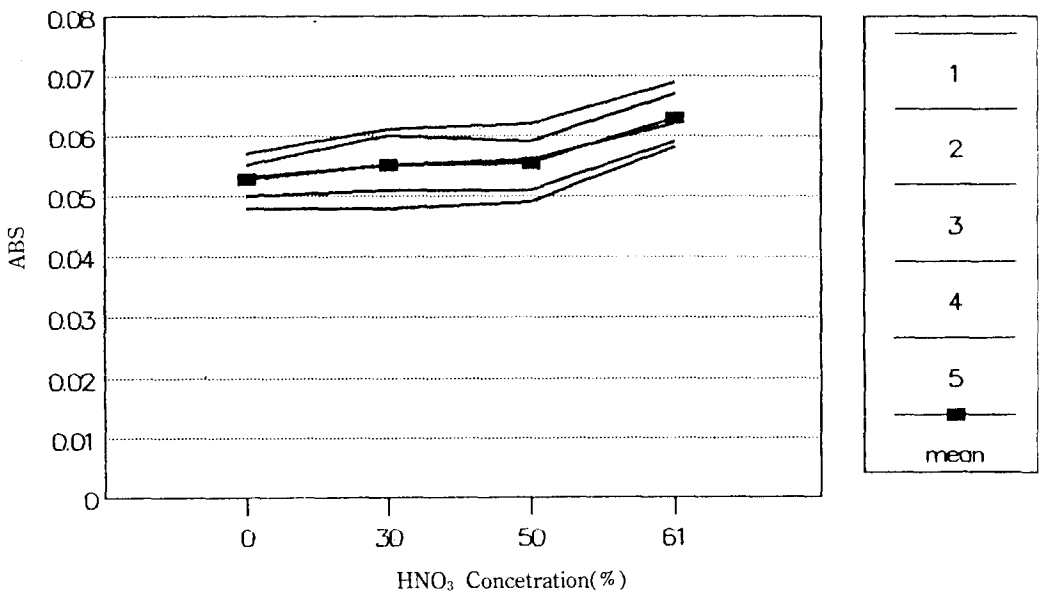


Fig. 3 Relation of ABS for HNO₃ concentration(Use 0.3% NaBH₄)

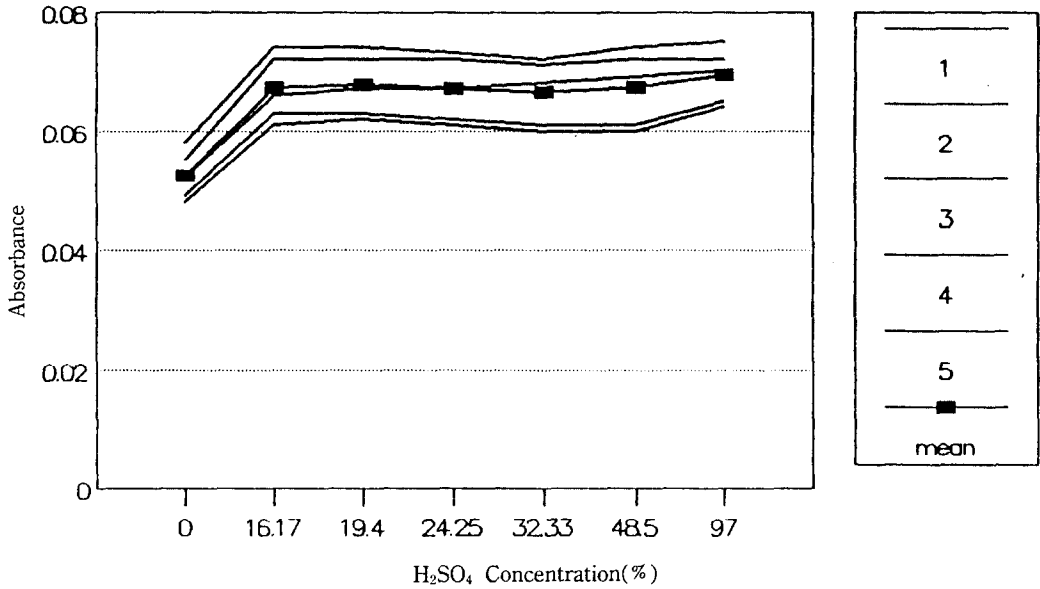


Fig. 4 Relation of ABS for H₂SO₄ Concentration(Use 0.3% NaBH₄)

하여 줄 때 진한 산으로 갈수록 좀더 높은 흡광도치를 나타낸 것에 기인하여 좀더 정확한 분석 결과를 기대하기 위하여는 산에 의한 전처리가 필요하다고 생각된다.

Fig. 5와 6에서 볼 수 있는 바와 같이 환원제로서 SnCl₂를 쓸 경우에는 HNO₃와 H₂SO₄ 농도를 변화시키면서 전처리한 시료 간에는 uruskal-wallis H-Test 결과 99.5% 신뢰도로서 처리시 두 경우 다같이 P<0.005로서 유의한 차이를 보였는데, 즉 진한 산일수록 흡광도치가 높게 나타나는 것으로 생각된다.

진한 산들에 의한 전처리중 HNO₃와 H₂SO₄의 고농도에서의 흡광도 변화를 살펴보기 위하여 t-Test를 실시한 결과 conc-HNO₃ 처리시와 conc-H₂SO₄ 처리시의 흡광도에 유의한 차이가 있는 것으로 나타났다.

즉 99.5%의 신뢰도에서 P<0.005로서 conc-H₂SO₄ 처리 경우가 흡광도치를 높게 나타내는 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서는 환원제의 종류에 따른 변화도 미미하여 가장 높은 흡광도치를 나타내었던 진한 황산에 의한 전처리 경우가 가장 바람직 하리라 사료된다.

2. 수은 환원 처리 결과

앞의 실험에서 도출한 진한 황산에 의해 유기물을 분해시킨 후 NaBH₄ 및 SnCl₂의 농도를 변화시키면서 변화 추이를 살펴보면 Fig. 7, 8과 같다.

Fig. 7에서 볼 수 있는 바와 같이 NaBH₄로서 수은을 환원할 경우 0%를 제외한 농도에서는 H-Test 한 결과 통계적으로 유의한 차이가 없는 것으로 판명되었다. 즉 0.1

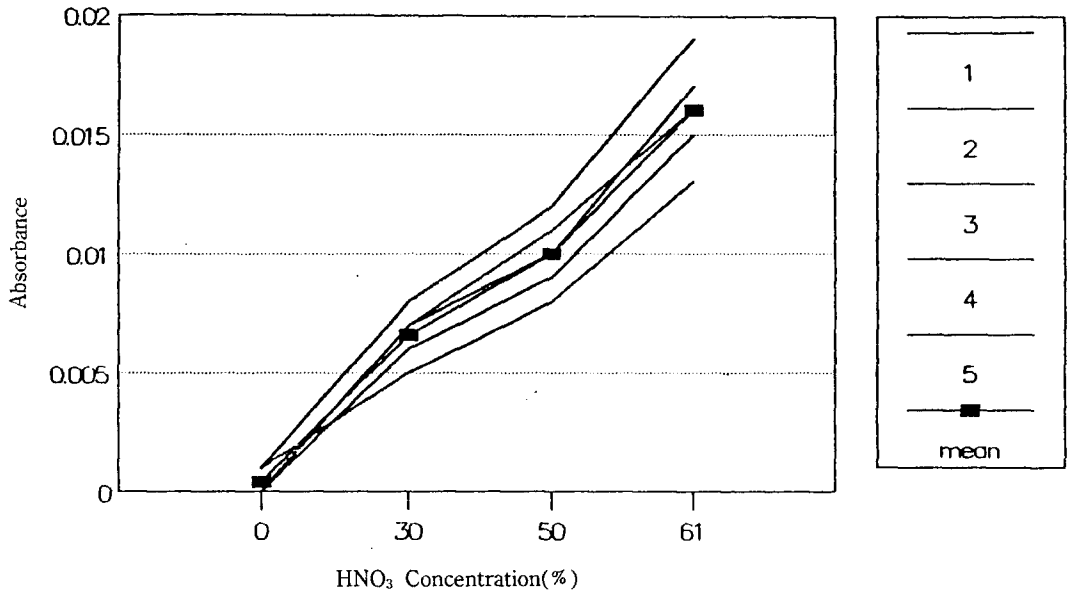


Fig. 5 Relation of ABS for HNO₃ Concentration(Use 25% NaBH₄)

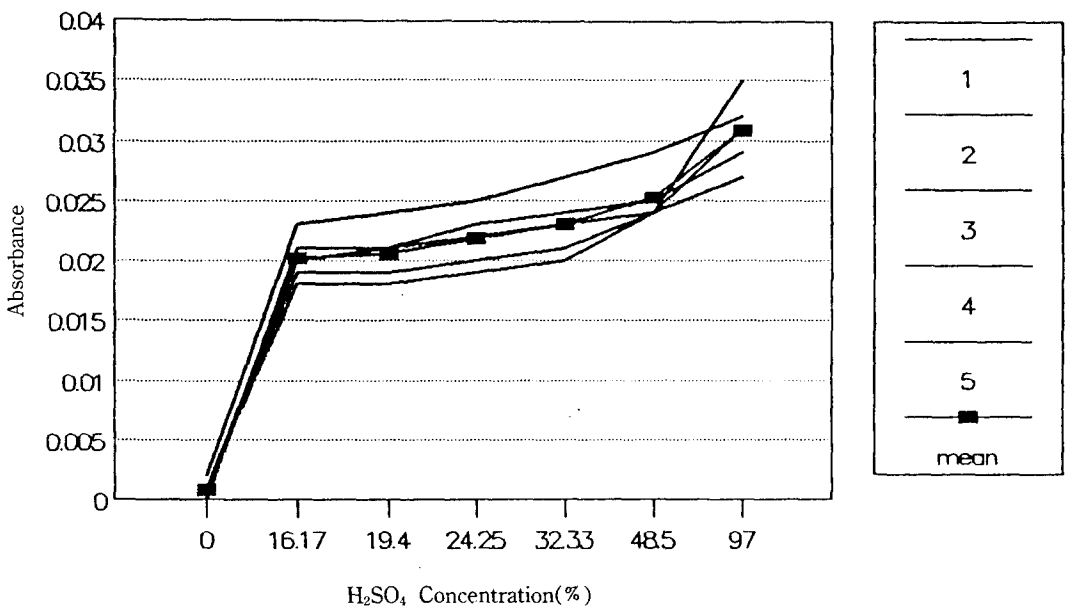


Fig. 6 Relation of ABS for H₂SO₄ Concentration(Use 25% SnCl₂)

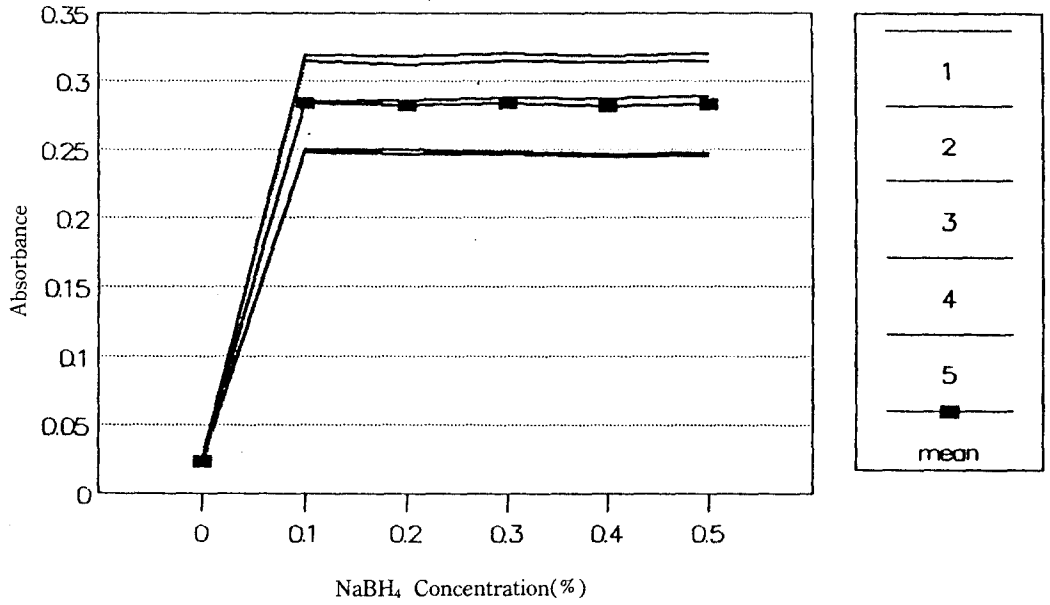


Fig. 7 Relation of ABS for NaBH₄ Concentration(Use 97% H₂SO₄)

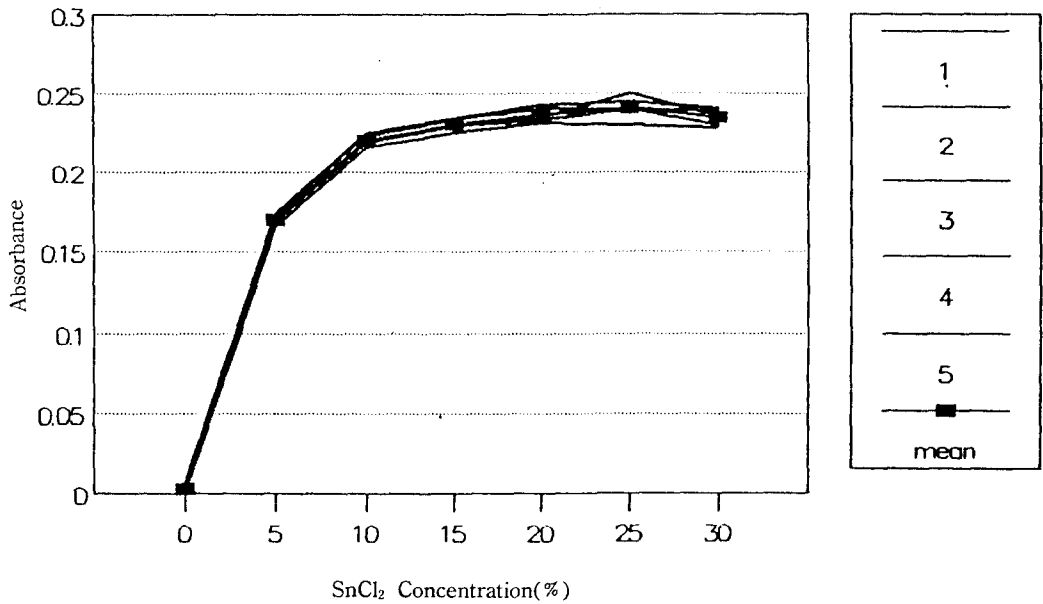


Fig. 8 Relation of ABS for SnCl₂ Concentration(Use 97% H₂SO₄)

w/v% 이상의 농도에서는 거의 변동없이 일률적인 흡광도치를 나타내고 있었다.

Fig. 8에서 보면 SnCl₂로서 수은을 환원할 경우 H-Test 결과 99.5%의 신뢰도에서 P<0.005로서 SnCl₂ 농도에 따라 흡광도에 통계적으로 유의한 차이가 있다고 판단되었다.

변화추이를 고찰시 커다란 변화곡선을 나타내지 않은 15 w/v% SnCl₂ 이상 군간의 흡광도치를 통계적으로 살펴보면 15 w/v% SnCl₂ 사용군과 25 w/v% SnCl₂ 사용군간의 흡광도 차이를 T-test 한 결과 25 w/v% SnCl₂ 사용군에서 P<0.005로서 높게 판정되었고 20 w/v% SnCl₂ 사용군, 25 w/v% SnCl₂ 사용군, 30 w/v% SnCl₂ 사용군 간에는 유의한 차이가 없는 것으로 나타났다. 따라서 일반적으로 SnCl₂에 의한 분석시 이용되어지는 20~30 w/v%의 농도에서는^{1,9, 10, 13, 14, 18)} SnCl₂의 농도변화에 의한 영향이 미미한 것으로 나타나 NIOSH manual of Analytical methods¹⁴⁾나 환경유해물 측정과 평가⁹⁾ 등에서 이용한 실험방법 및 농도가 크게 상이하지 않음을 입증할 수 있었다.

이상의 실험 결과에 의하면 SnCl₂를 이용한 수은의 환원 경우 전처리에 있어서 산의 농도에 따라 흡광도치가 현격하게 차이가 있으므로 유기물에 의한 방해가 크다는 점 및 수은 환원시 SnCl₂의 농도가 저농도일 때 흡광도의 차이가 크다는 점 등이 주시하여야 할 결과로 도출되었는데 비하여 NaBH₄를 이용한 수은의 환원 경우 전처리 단계에서 산의 종류 및 그 농도에 크게 영향을 받지 않은 것으로 미루어 유

기물에 의한 방해가 미미한 점, 또한 NaBH₄의 농도에 의한 흡광도 차이도 미미한 점 등으로 미루어 여러 복잡한 유기물질을 내포하고 있는 것으로 추정되는 생체 시료를 대상으로 분석에 임할 경우 SnCl₂에 의한 수은의 환원보다 NaBH₄에 의한 분석이 오차를 감소시킬 수 있다고 생각되었다.

3. 실험 방법의 정립

이상의 결과에 의해 노중 수은 분석에 있어서의 최적 실험 방법을 도출하여 볼 때 NIOSH manual of Analytical methods에서 이용된 진한 황산에 의한 전처리 단계¹⁴⁾와 Biological monitoring methods for Industrial chemicals에서 이용된 NaBH₄를 이용한 수은의 환원 단계가¹²⁾ 회합되어진 분석 방법이 분석 오차를 최대로 줄일 수 있는 분석 방법으로서 도출할 수 있었다.

분석 방법을 도해하면 Fig. 9와 같다.

4. 회수율 확인 결과

앞에서 도출한 분석 방법을 이용하여 회수율을 실험하였다.

회수율 실험의 결과 table 3과 같은 결과를 얻었다.

table 3에서 볼 수 있는 바와 같이 standard addition method를 이용하여 5 µg/l Hgstandard를 첨가한 시료에 대하여는 94.4%의 회수율을 나타냈으며 10 µg/l Hg standard를 첨가한 시료에서는 96.6%의 회수율을, 15 µg/l Hg standard를 첨가한 시료에서는 100.7%의 회수율을 나타내었

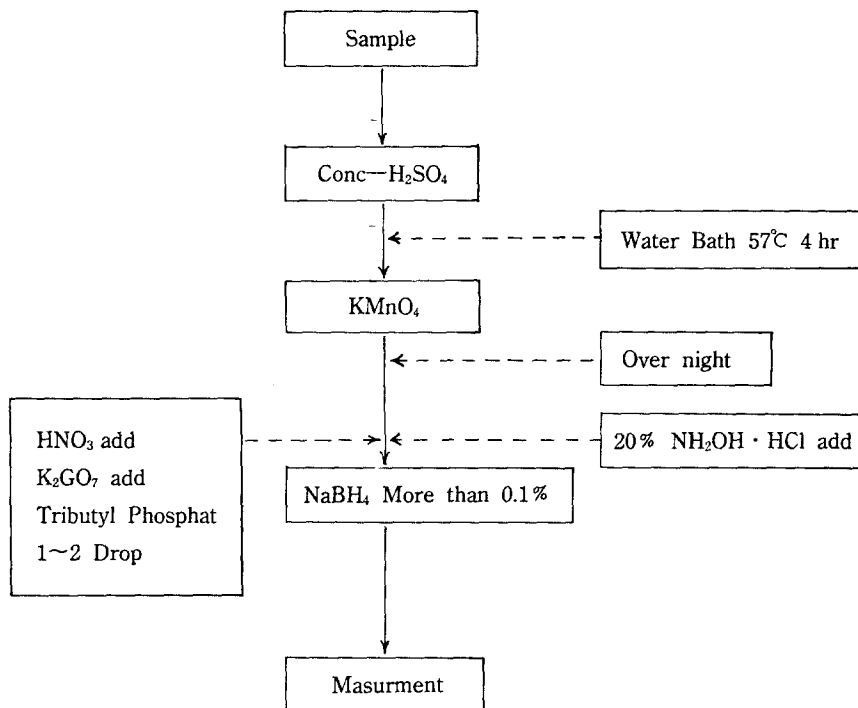


Fig. 9 Optimum Condition of Hg Analysis method.

Table 3. Recovering ratio of Hg standard added samples

Hg standard added (ug/l)	Expected (ug/l)	Recovered (ug/l)	Average recovered
0		0.75 0.325	
5	5.75 5.325	5.5375 5.333333 5.116667	5.225 92.75362 94.42063 96.08764
10	10.75 10.325	10.5375 10.46667 9.9	10.18333 97.36434 96.62406 95.88378
15	15.75 15.325	15.5375 16.38333 14.95	15.66667 104.0212 100.7871 97.55302

다.

IV. 결 론

혈 및 뇨중에 들어 있는 수은의 분석을 위하여 여러 참고 문헌을 고찰한 바 전처리에 이용되고 있는 산의 종류 및 수은의 환원을 위하여 이용되는 환원제의 종류가 상이함을 발견, 좀더 효율적이고 오차가 적은 분석 방법을 정립하기 위하여 산의 종류중 HNO₃와 H₂SO₄를 대상으로, 수은의 환원제로서 SnCl₂와 NaBH₄를 대상으로 하여 Vapor generator를 이용, 흡광도치를 비교한 바 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 산에 의한 전처리 후 NaBH₄로서 수은을 환원하였을 때 HNO₃ 및 H₂SO₄의 농도 변화에 의한 흡광도 차이는 미미한 것으로 나타났으나 좀더 정확한 분석치를 위하여는 진한 산을 이용한 전처리 단계가 필요하리라 판단되었다.

2. 산에 의한 전처리 후 SnCl₂로서 수은을 환원하였을 때 H₂SO₄ 및 HNO₃ 두 경우 모두 99.5% 신뢰도로서 통계처리 결과 P<0.005로 진한 산에 의한 전처리가 흡광도치를 높게 나타냈다.

또한 진한 황산으로 전처리한 시료와 진한 질산으로 전처리한 시료에 대하여 흡광도치를 T-Test 한 결과 99.5% 신뢰도에서 P<0.005로서 진한 황산에 의한 전처리 시료가 흡광도치를 높게 나타내었다.

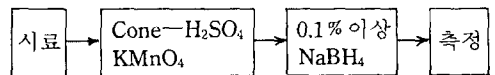
3. NaBH₄의 경우 0.1 w/v% 이상의 농도에 서는 uruskal-wallis H-Test 결과 통계적으로 유의한 차이가 없는 것으로 판명

되었다.

4. SnCl₂의 경우 99.5% 신뢰도에서 P<0.005로서 SnCl₂의 농도에 따라 유의한 차이가 있는 것으로 나타났으나 20 w/v% SnCl₂ 사용군, 25 w/v% SnCl₂ 사용군과 30 w/v% SnCl₂ 사용군간의 흡광도 차이는 T-Test 한 결과 유의한 차이가 없는 것으로 나타났다.

5. 이상의 실험 결과에 의해 유기물에 의한 방해가 SnCl₂에 의한 수은 환원 단계시가 NaBH₄에 의한 수은 환원 단계시에 비하여 훨씬 크다는 결과를 도출하여 여러 다양한 유기물질이 내포된 것으로 사료되는 생체시료의 경우 NaBH₄에 의한 수은 환원이 오차를 감소시키는데 있어서 훨씬 유용하다고 판단되었다.

6. 본 연구에서 도출한 분석 방법은 다음과 같다.



7. 이를 중심으로 회수율 실험을 한 결과 94%의 회수율에서 100.7%의 회수율을 나타냈다.

참고문헌

1. 환경처 : 환경오염공정시험법(수질분야), 1987
2. 환경처 : 환경오염공정시험법(대기분야), 1987
3. 김학성 등 : 환경 화학. 동화기술, p. 268~278, 1986
4. 대한산업보건협회 : 근로자 건강진단

- 검사방법. 대한산업보건협회, p. 392~408, 1989
5. 노동부 : 근로자 특수건강진단 방법 및 직업병 관리기준, p. 294~302, 1989
 6. 이동우 : 보건통계학방법. 신광출판사, p. 131~148, 207~208, 1986
 7. 김희 등 : 유해위험물질편람. 국립노동과학연구소, p. 284~286, 1988
 8. 정 용 : 환경 독물학. 연세대학교 보건대학원, N 41~N 46, 1989
 9. 多田治, 中明賢 : 環境有害物の測定と評價. 労働科學研究所, 1988
 10. 日本藥學會 : 衛生試驗法·注解, 1986
 11. 原 一郎 等 : 産業中毒便覽. 醫齒藥出版社, 1977
 12. Randall, C. Baselt : Biological monitoring methods for Industrial Chemicals. Biomedical Publications, p. 178~182, 1988
 13. APHA, AWWA, WPCF : STANDARD METHODS for The Examination of Water and Wastewater. Donya Melason Associates, 16 th Ed., p. 171~173, 1985
 14. V.S. Department of Health, Education, and Welfare : NIOSH manual of Analytical Methods. National Technical Information service, 2 th Ed., 165(1-7), 1977
 15. R. Le Houiller : Use of Drierite Trap to Extend the Lifetime of Vapor Generation Absorption cell. Varian Instruments at work, No AA-65, 1986
 16. Douglas E. Shrader and William B. Hobbims : The Determination of Mercury by Cold Vapor Atomic Absorption. Varian Instruments at Work, No AA-32, 1983
 17. S.J. Evans, M.S. Johnson and R.T. Leah : Determination of Mercury in Fish Tissue, a Rapid, Automated Technique for Routine Analysis. Varian Instruments at Work, No AA-60, 1986
 18. APHA 등 : Methods of Air Sampling and Analysis, 2 th Ed., 1977