

작업환경관리

유해물질의 측정방법 연구

산업이 다양화·고도화됨에 따라 생산과정중에 불가피하게 발생하는 수많은 유해물질의 포집, 분석방법에 대하여 우리실정에 알맞는 표준방법을 정함으로써 사업장 유해환경측정에 참고가 되고 나아가서 작업환경측정방법의 일원화를 도모하고자 노동부 국립노동과학연구소에서 수년간에 걸쳐 비교 연구하여 최근 보고한 바 있는 유해물질의 표준 실험방법을 소개하고자 한다.

● 편 집 실

수은과 그 무기화합물

Mercury and its inorganic compounds

1. 일반적인 성질

동 의 어	Hydragyrum, liquid silver, quick silver					
분 자 식	Hg					
용 도	전해용전극, 금은의 추출용, 수은염류의 제조, 수은동, 계기용, 의약, 안료, 농약의 제조, 아말감, 정류기용, 촉매, 인주					
성 상	분자량	200.59				
	비 중	13.534				
	융 점	-38.85 °C				
	끓는점	356.58 °C				
	증기압	mmHg	0.0012	0.0018	0.01267	0.2729
	°C	20	25	50	100	
색깔	은백색					
용해도	물과 유기용제에 불용, 질산에 빨리 용해됨.					
상대적 기체비중	1 (공기 = 1)					
허용농도	ACGIH	TWA	0.05 mg/m ³			
	한 국	TWA	0.05 mg/m ³			
	OSHA	0.1 mg/m ³				
위험 및 유해성	가. 폭발성 수은 자체는 폭발성이 없으나 아세틸렌이나 암모니아와 반응하면 폭발성이 있					

는 수은 아세틸리드 또는 수은과 질소의 화합물을 발생한다.

나. 인체에 미치는 영향

- 다른 금속과는 달리 실온에서 증발하는 특성이 있기 때문에 쉽게 작업자에게 폭로될 수 있다.
- 급성중독
공업적으로 많은 증기에 폭로될 때와 자살을 목적으로 증흥(HgCl₂)을 먹는 경우 치료를 하는 주사, 기타 치료약에서 비롯된다.
- 만성중독
오랜 기간에 걸쳐 수은 증기를 흡입하였을 경우에 중독을 일으키게 된다. 체내에 흡수되면 신경계, 위장, 구강, 치은의 장애를 일으킨다.
즉 증상으로는 특수한 구내염, 타액분비과다, 설사, 복통, 수전증, 정신장애, 식욕저하 소화불량 등이 온다.

2. 시료포집방법

가. 액체포집법

1) 흡광광도분석법(디티존법)

미젯임핀저 속에 10 ml의 포집액을 넣고, 1l/min 이하의 유량으로 시료공기를 흡입포집한다.

시료포집후, 포집액이 무색으로 될때까지 염산히드록실아민액을 적하하고, 또 2~3방울 가한 다음에 포집액을 50 ml 메스플라스크에 옮기고 미젯임핀저는 증류수로 잘 씻고 洗滌液도 메스플라스크에 합친 다음에 증류수를 메스플라스크에 가해서 표선까지 채우고, 이 액을 시료액으로 한다.

2) 흡광광도분석법

포집액 70~100 ml를 洗氣병에 넣고, 500~1,000 ml/min의 유량으로 흡입한다.

통상, 약 1μg의 수은증기를 흡입포집했을 경우의 포집율은 거의 100%이나 만약을 위하여 직렬로 2개 연결하여 흡입한다.

흡입속도 및 흡입시간에 의하여 흡입공기량을 구한다.

포집액의 전량을 정량에 사용한다.

3. 분석방법

가. 흡광광도분석법(디티존법)

1) 원 리

환기중의 수은을 과망간산칼륨의 묽은 황산용액을 포집액으로 하여 미젯임핀저속에 포집한다. 포집한 수은은 디티존을 사용하여 흔들어서 추출한 후, 그 흡광도를 측정하여 수은을 정량한다.

2) 기 구

- 가) 디티존분석에 쓰는 기구
- 나) 미젯임핀저
- 다) 분광광도계

3) 시 약

- 가) 디티존액

디티존 0.1g을 클로로포름 100 ml에 녹여서 이것을 보존액으로 하고, 이 액 1 ml를 취하여 클로로포름으로 다시 100 ml까지 희석하여 사용액으로 한다.

디티존의 농도는 1μg/ml이며 냉암소에 두면 약 1주간 쓸 수 있다.

- 나) 클로로포름

다) 수은표준액

염화제이수은(HgCl₂) 0.135 g을 1N 황산 1,000 ml에 녹여서 보존원액으로 한다. 이 액 1 ml를 1N 황산으로 100 ml로 희석하여 표준액으로 한다(Hg 1μg/ml).

이 액은 사용시 조제한다.

라) 역추출액

중프탈산칼륨 10 g과 요오드화칼륨 30 g을 증류수에 녹여서 500 ml로 만든다.

몇방울의 티오황산나트륨을 가하여 요오드를 환원한다.

액 속에 함유된 불순물인 중금속을 디티존 용액으로 추출 제거해 둔다.

마) 포집액

과망간산칼륨 0.2 g을 200 ml의 공전삼각플라스크에 넣고, 약 50 ml의 증류수를 가하여 녹이고, 진한 황산 약 10 ml를 서서히 가하여 혼합하고, 증류수를 가하여 전량을 약 100 ml로 만든다.

이 액은 점차 입상의 이산화망간이析出되나, 사용에는 지장이 없다. 이 액은 조제후 10일이 내에 사용한다.

바) 염산히드록실아민액

특급품이라도 상당량의 중금속류를 함유하고 있는 일이 있으므로 디티존 100μg/ml액을 사용하여 정제해 둘 필요가 있다.

염산히드록실아민 10g을 약 40 ml의 증류수에 녹여서 페놀레드액을 적가해 두고, 암모니아수를 가하여 약알카리성으로 한다.

(액의 색은 황색으로부터 적색이 된다)

이 액을 100 ml 분액깔때기에 옮겨서 디티존액 약 5ml를 가하여 세계 흔들면 중금속이 함유되어 있으면, 클로로포름층은 적색으로 된다. 이 경우에는 다시 디티존액 5ml를 가하여 혼든다. 클로로포름층이 적색으로부터 자색 또는 녹색으로 변할 때까지 디티존액을 추가하여 혼

드는 조작을 되풀이 한다.

그리고 클로로포름층을 버린다. 다시 디티존액 5ml를 가하여 흔들고, 클로로포름층을 버리고, 중금속류의 추출제거를 끝낸다. 다음에 클로로포름 5ml를 가해서 흔들면 過乘의 디티존이 클로로포름층중에 추출되어 그 층의 색이 다갈색이 되므로 클로로포름층을 버린다. 이 조작을 클로로포름층이 무색으로 될때까지 되풀이한다. 용액에 증류수를 가하여 50ml로 하면 20%(W/V) 용액이 된다. 이 액을 갈색병에 넣어서 냉암소에 보관한다. 이 액은 3개월이 지나면 새로 조제한다.

사) 6N 초산

아) 1N 황산

4) 분석과정

가) 직접법

① 시료액 분석방법

○ 분액깔때기 속에 일정량의 시료액을 정확히 취하고, 1N 황산을 가해서 전량을 20ml로 한다.

○ 용액중의 수은량은 15μg 이하로 한다.

○ 6N 초산 2ml와 클로로포름 5ml를 가하고 1분간 흔들 후, 클로로포름층을 버린다.

(이 조작은 시료액에 초산을 포화시키기 위한處置이다).

○ 정확히 디티존액 5.0ml 가하여 세차게 1분간 흔들고 정지한 후, 클로로포름층을 꺼내어 흡광도를 측정하여 정량한다.

(클로로포름층은 투명해야 한다)

○ 흡광도의 측정은 490 nm, 또는 610nm 부근의 파장에서 한다.

② 표준선작성

○ 사용표준액(Hg 1μg/ml)의 0, 1, 2, 5, 10, 15 ml를 분액깔때기에 넣고 증

류수를 가하여 전량을 약 20ml로 만든 다음, 위와 같은 분석조작을 하여 표준선을 작성한다.

나) 간접법

① 시료액분석

○ 분액깔때기 속에 일정량의 시료액을 정확히 넣고 증류수를 가하여 전량을 약 20ml로 만든다.

○ 용액중의 수은량은 50μg 이하로 한다.

○ 디티존액을 정확히 20ml 가하여 세차게 1분간 흔든다.

(밝은 곳에서 조작하지 않는다면 초산을 포화시키는 전조작은 필요하지 않다)

○ 클로로포름층의 흡광도를 610nm에서 측정하여 Am으로 한다.

○ 클로로포름층과 거의 동량의 역추출액과 함께 1분간 흔든 후, 클로로포름층의 흡광도를 610nm에서 측정하여 이것을 Ar의 수치로 한다.

○ (Ar - Am)의 수치를 표준선에 적용하여 수은량을 구한다.

② 표준선

○ 사용표준액(Hg 1μg/ml) 0, 1, 2, 5, 10, 15 ml를 분액깔때기에 넣고, 증류수를 가하여 전량을 약 20ml로 만든 다음에 시료액분석과 동일하게 조작한다.

5) 기 타

① 이 분석법에 의한 정량하한은 Hg 0.2μg/ml이다.

② 수은은 시약이나 기구 등에 의하여 시료액에 혼입하기 쉽다. 시료중에서도 특히 수은을 함유하는 일이 많은 것이 염산이며, 특급 염산중에도 수량의 수은이 혼입되어 있었다는 보고도 있다.

기타 과망간산칼륨, 빙초산, 황산 등에도 함유되어 있는 일이 많으며, 또 수은은 유리에 부

착하기 쉬우므로 주의가 필요하다.

③ 산성용액에서 디티존과 반응하는 금속은 수은외에 납, 구리, 아연 등이 있으며, 이러한 금속이 수은에 비해 대량으로 공존하면 정량의 방해가 된다.

간접법은 역추출액을 가함으로써 일단 생성된 수은디티존염의 디티존을 유리시켜서 이 디티존의 양을 측정함으로써 수은량을 구하는 방법이며, 직접법에 비하여 방해금속의 영향을 받는 일이 적다.

④ 포집액은 공기중의 수은을 받아 들이므로, 그 보존에는 충분히 주의한다.

나. 원자흡광분석법

1) 원 리

수은은 원자흡광광도계를 사용하여 253.7nm의 공명선의 흡광도에 의하여 정량한다. 원자화의 방법으로는 불꽃에 의한 원자화의 방법과 환원기화법 및 가열기화법이 있다.

불꽃을 사용하는 원자흡광분석법은 환원기화법이나 가열기화법에 비하여 측정감도가 현저히 낮은 데다가 미량이지만 수은증기를 측정환기중에 비산시키는 난점을 지니고 있다. 따라서 여기서는 환원기화법에 대하여 기술하기로 한다.

2) 기 구

가) 洗 氣 병

나) 흡인펌프

50 ~ 1,000 ml/min를 흡인 가능한 것

다) 유 량 계

라) 환원기화장치 부원자흡광분광광도계 또는 수은계

3) 시 약

가) 포 집 액

0.5% 과망간산칼륨을 함유하는 1N 황산

나) 염산히드록실아민시약

20% 염산히드록실아민 100 ml에 29.2g의

염화나트륨을 용해한다.

다) 환원제

① 10% 아스코르빈산 용액

아스코르빈산 10g을 증류수에 녹여서 100ml로 만든다.

② 10% 염화제일주석 용액

10g의 염화제일주석을 1N 염산 100ml에 녹여서 위의 맑은 액을 사용한다.

라) 황산(2N 및 0.5N)

마) 요오드·요오드화칼륨용액

요오드 약 0.3g과 요오드화칼륨 약 3g을 물에 녹여서 100ml로 만든다.

바) 보존표준액

0.135g의 염화제이수은(HgCl₂)을 증류수 75ml에 용해하고, 10ml의 진한 질산을 가하여 100ml로 만들어 100ml 경질 1급 유리시약병에 채우고 밀봉한 후 냉장소에 보관한다.

Hg = 1,000µg/ml

사) 사용표준액

사용표준액을 0.01% 과망간산칼륨 1N 황산용액으로 희석하여 조제한다. 조제후 즉시 흡광도를 측정하고, 사용중에 표준액의 흡광도가 저하하는 경향이 보일 때는 새로 보존표준액으로부터 다시 조제한다.

용기는 경질 1급 유리병이 좋다.

4) 분석과정

가) 원자흡광분석장치 또는 환원기화방식 수은계를 다음의 조건에 세트하여 작동시킨다.

광 원 : 수은증공음극방전램프 또는 저압수은 등

파 장 : 253.7nm

송기량 : 2~3ℓ/min 단, 송기량의 변동이 적을 필요가 있다.

나) 포집을 한 포집액을 환원기화장치의 반응조로 옮긴다.

포집을 한 세기병을 약 5ml의 새 포집액으로 2회 잘 씻고 세액도 반응조로 옮긴다.

다) 황산히드록실아민 시약을 포집액중의 과망간산칼륨의 착색이 사라질 때까지 가한 후 다시 0.2ml를 가한다.

라) 환원제 ①, ②중의 어느 쪽의 5ml를 신속히 가하고, 재빨리 밀봉한 후, 송기를 한다.

마) 장치가 순환방식일 경우는 피이크치가 평탄해지면 배기를 한다. 또 장치가 개방식일 경우는 피이크처로부터 베이스라인에 되돌아갈때까지 송기를 계속한다.

바) 시료액을 요오드·요오드화칼륨액속에 버린후, 반응조를 물로 잘 씻는다.

사) 다음의 시료액의 측정에 옮기기 전에, 반응조의 콕을 단아서 송기를 하여 장치의 유로내에 수은의 잔유가 없음을 확인한다.

잔류가 인지되면, 시그널이 베이스라인으로 되돌아갈 때까지 배기를 계속한다.

아) 사용표준액 및 블랭크에 대하여 나)~사)의 조작을 한다.

자) 포집액중의 수은량은 포집액에 대한 흡광도를 사용표준액에 대한 흡광도와 비교해서 구한다.

