

본 분석기법을 소개하고자 하는 목적은 유해인자별 작업환경측정 및 특수건강진단 시료 분석에 맞는 구체적인 분석결과를 제시함으로써 산업보건관련 유관기관에 실질적인 도움을 주고자 함입니다.

## Cold Vapor Generator를 이용한 요중 수은 분석법

대한산업보건협회 산업보건연구소  
박화미, 이해은, 김소진, 최호춘

### 1. 서론

수은은 은백색을 띤 액상의 금속으로 일찍이 고대의 연금술, 의약품제조, 동굴벽의 채색, 미이라의 제조 및 모자의 제조 등에 다양하게 사용된 바 있으며 현재에도 수은의 다양한 반응성을 이용하여 산업분야에 널리 활용되고 있다. 그러나 무기수은 및 유기수은 화합물들은 급·만성적인 독성을 가지고 있어 수은 관련 작업자들은 항상 직·간접적인 경로를 통해서 무기수은 및 유기수은 화합물에 노출되어 직업병을 유발할 위험성이 있다.

수은은 상온에서도 증기를 발생하며 특히 수은의 반응성은 암모니아, 아민, 할로젠족 이온 및 시아니드와 쉽게 착화합물을 형성하고 황(Sulfur)이나 비금속과도 반응한다. 또한 아미노산, 단백질(-SH, S-S group과의 반응) 및 효소와도 상호작용을 한다.

혈중 수은량 또는 요중 수은 배설량과 임상소견의 출현과는 별로 큰 상관이 없다. 그러나 집단적으로 볼 때 고농도에 오랫동안 노출된 사람들의 혈중 및 요중 수은량이 높고 임상소견의 출현률도 높다. 요중 평균 수은 배설량이 50~100 $\mu\text{g}/\text{l}$ 이 될 정도로 수은증기에 노출되었을 때는 임상증상이 나타난다(Yamamura, 1990). 비직업성으로 수은에 노출된 사람에서는 요중 수은 배설량은 20 $\mu\text{g}/\text{l}$  이하이다(표 1).

수은에 노출된 적이 없는 정상인의 요중 수은 농도의 범위는 Krause 등(1989)에 의하면 0.9 $\mu\text{g}/\text{l}\pm 1.6$ (독일), Welz 등(1992)은 1.2 $\mu\text{g}/\text{l}\pm 1.2$ (독일)라 하였고, Sabbioni 등(1990)은 2.9 $\mu\text{g}/\text{l}\pm 1.4$ (이태리)라 하였다.

WHO(1991)에 의하면 공기중 수은 노출 범위가 25~80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 일 때 요중 수은 농도는 100 $\mu\text{g}/\text{g}$  creatinine 범위라 하였다.

본 분석 기법에서는 Vapor Generator가 부착된 원자 흡광 광도계를 이용하여 미량의 요중 수은을 환원 기화법으로 분석하고자 한다.

표 1. 요중 수은의 생물학적 폭로지수

지 표	측정시간	생물학적 폭로지수	비고
노동부(1994)		100 $\mu\text{g}/\ell$ 미만	참고치
BEI(ACGIH, 1994)	작업시간전	35 $\mu\text{g}/\text{g creatinine}$	대조농도
BEI(ACGIH, 1994)	수시	200 $\mu\text{g}/\ell$	
WHO(비직업성)		20 $\mu\text{g}/\ell$	

## 2. 실험 방법

### 1) 기기 및 분석 조건

사용된 원자 흡광 광도계는 Varian사 SpectrAA 30 model이다. 원자 흡광광도계의 분석조건은 표 2와

표 2. 요중 수은분석에서의 AAS 분석조건

Lamp current (mA)	4
Slit width (nm)	0.5
Slit height	normal
Wavelength (nm)	253.7
Flame	Air Only
Sample introduction	manual
Replicates	3
Measurement time (sec)	1.0
Delay time (sec)	40

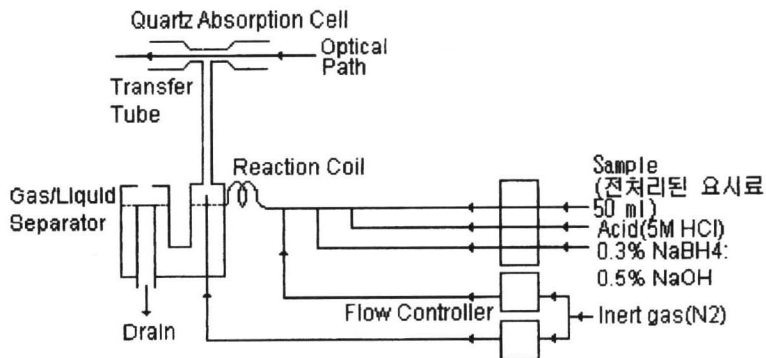


그림 1. Vapor generation accessory의 원리도해

같다. 사용된 Vapor generator는 종래의 환원기화 순환법과 같은 원리로서 강산에서도 이용될 수 있도록 설계되었으며, Automatic Sampler와 연결하여 사용되도록 되어 있다. 본 실험에 이용된 inert gas는 99.99% 순도의 N<sub>2</sub> gas로 325 kPa를 이용하였다. 그림1은 Vapor generation accessory(VGA)의 원리를 도해한 것이다.

## 2) 분석 전처리.

- ① 표준용액, 표준물 첨가요를 각 20ml씩 Specimen cup에 취한다.
- ② conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10ml를 가한다.
- ③ 54°C 항온조에서 4시간 동안 방치.
- ④ 6% KMnO<sub>4</sub> 15ml를 가한다.
- ⑤ 하루를 방치시킨다.
- ⑥ 20% NH<sub>2</sub>OH-HCl 0.5ml를 가한다.
- ⑦ 50ml Volumetric flask에 담는다.
- ⑧ Tributyl phosphate 2~3방울 첨가한다.
- ⑩ 0.5% K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 1ml를 가한다.
- ⑨ conc. HNO<sub>3</sub> 4ml를 가한다.
- ⑪ 증류수로 표선을 채운다(50ml v.f)
- ⑫ VGA를 사용하여 측정한다.

(5 M HCl의 산성하에서 0.3% NaBH<sub>4</sub>, 0.5% NaOH의 환원제와 반응시켜 수은을 유리시켜(Hg<sup>0</sup>)측정한다.)

\* VGA에서의 flow rate

5 M HCl : 1ml per minute

0.3% NaBH<sub>4</sub> : 0.5% NaOH : 1ml per minute

Sample : 7ml per minute

## 3. 결과 및 고찰

표준 시료 제작은 0, 5 $\mu$ g/dl, 10 $\mu$ g/dl, 15 $\mu$ g/dl의 농도로 하였고 그에 따른 흡광도는 표 3과 같으며 표준 시료의 검량곡선은 그림 2와 같다.

Standard addition method를 이용하여 정상인의 요에 0, 5, 10, 15 $\mu$ g/l 수은 첨가시료에 대한 회수율 실험 결과는 표 4와 같다.

수은 회수율 실험에 사용한 요는 2.5배 희석된 요로써 요에 수은 표준용액을 첨가한 후 계산한 회수율 실험은 표 4에서 보는 바와 같이 요 add 0 에서는 1.75 $\mu$ g/l 검출되었고, 5 $\mu$ g/l 를 첨가시킨 add 1 에서는 6.34 $\mu$ g/l 이 검출되어 회수율이 93.9%, 10 $\mu$ g/l 첨가시(add 2) 11.32 $\mu$ g/l 로 회수율 96.3%를 보였다. 15 $\mu$ g/l 첨가시(add 3) 15.49 $\mu$ g/l 가 검출되어 회수율 92.4%를 나타내었다.

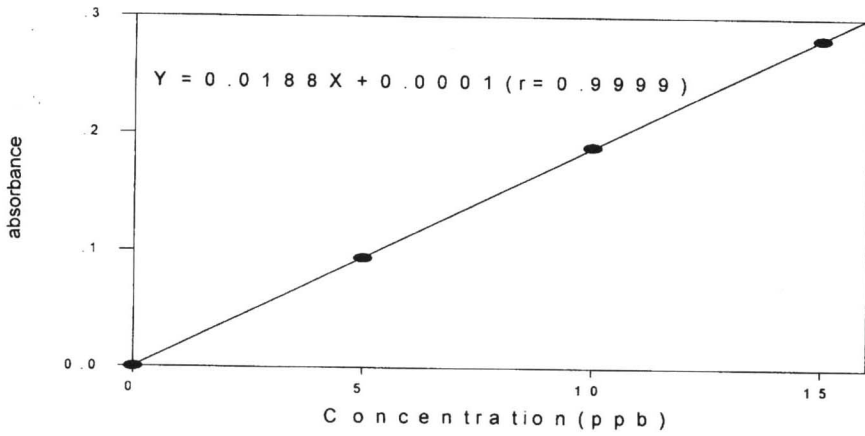


그림 2. 표준시료의 검량곡선.

표 3. 표준시료의 흡광도

Standard	Conc.(ppb)	%RSD	Mean(Abs.)	Measurement(Abs.)		
Blank	0.00		0.000	0.000	0.000	0.000
Standard 1	5.00	0.7	0.094	0.093	0.093	0.095
Standard 2	10.00	1.0	0.189	0.187	0.190	0.190
Standard 3	15.00	2.2	0.282	0.276	0.282	0.288

표 4. Standard addition method를 이용한 회수율 실험

표준용액 첨가량( $\mu\text{g}/\ell$ )	검출량( $\mu\text{g}/\ell$ )	회수율(%)
add 0 (urine)	0	1.75
add 1	5	93.9
add 2	10	96.3
add 3	15	92.4
회수율 Mean $\pm$ SD = 94.2 $\pm$ 1.606		C.V = 1.70 %

표 5. VGA를 이용한 요증수은의 검출한계

측 정 회 수	농 도 ( $\mu\text{g}/\ell$ )	abs.
1	10	0.187
2	10	0.190
3	10	0.190
Mean $\pm$ SD		0.189 $\pm$ 0.0014
Standard calibration curve	Y=0.01882X + 0.0001 (r=0.9999)	
LOD*	0.23	

\* LOD=3S/b(S: standard deviation, b: slope, AIHA,1988)

회수율의 평균은 94.2%였고, 변이계수는 1.7%의 결과를 보였다.

AIHA의 Quality assurance manual for industrial hygiene chemistry에 의한 검출한계값은  $0.23\mu\text{g}/\ell$  였다 (표 5).

#### 4. 결론

이상의 결과에 의한 요증 수은 분석에 있어서의 최적 실험 방법을 도출하여 볼 때 NMAM(1994)에 서 이용된 진한 황산에 의한 전처리 단계와 Biological monitoring methods for Industrial Chemical에서 이 용된  $\text{NaBH}_4$ 를 이용한 수은의 환원단계가 회합되어진 분석방법이 분석오차를 최대로 줄일 수 있는 방 법이었다.

이를 중심으로 표준물 첨가법에 의한 회수율 실험을 한 결과 94%의 회수율을 나타냈으며 이때 분석 의 검출한계는  $0.23\mu\text{g}/\ell$ 였다.

#### 5. 참고문헌

1. 김석원, 김덕목: Cold Vapor Generator를 이용한 요증 수은 분석에 관한 연구. 대한위생학회지 1991; 6(2): 109-121
2. 정규철: 산업중독편람. 신광출판사. 1995.
3. 한국 산업안전공단: 냉각증기 원자흡수분광법에 의한 요 및 공기중의 무기수은 정량에 관한 연구. 1991.
4. Baselt RC: Biological monitoring methods for Industrial Chemicals. Biomedical Publications, 1988. 178-182.
5. Elrick KA, Horowitz AJ : Analysis of Rocks and Sediments for Mercury by Wet Digestion and Flameless Cold Vapor Atomic Absorption. Varian Instruments at Work, NO AA-72, 1987.
6. Houiller RL : Use of Drierite Trap to Extend the Lifetime of Vapor Generation Absorption cell. Varian Instruments at work, No AA-65, 1986.

- 
7. Krause, C., Chutsch, M., Henke, M., Huber, M., Kliem, C., Schulz, C., and Schwarz, E., Umwelt-Survey, Band I : Studienbeschreibung und Humanbiologisches, Monitorig, Institut Fuer Wasser-, Boden-und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes, Berlin, 1989.
  8. Kneip TJ, Crable JV : Methods for Biological Monitoring
  9. Moffett JH : Measuring ultra-trace levels of mercury. Varian Instruments at Work., No AA104, 1991.
  10. NIOSH maual of Analytical Methods 4th Ed. Vol. 2. 1994.
  11. Sabbioni, E., Apostoli, P., and Minoia, C., in applicazioni dell' ETA AAS Zeeman nel Laboratorio Chimicoe Tossicologio, Vol. 2. Matric Biologiche, Minoia, C. and Caroli, S., Eds., Libreria cortina, Padova, 1990, pp. 371-400
  12. Shrader DE, Hobbins WB : The Determination of Mercury by Cold vapor Atomic Absorption. 13. Varian Instruments at Work, No AA-32, 1983.
  13. Tsalev DL : Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice Vol. 3. 1995. 151-160.
  14. Welz, B., Tsalev, D.L., and Sperling, M., Anal. Chim. Acta, 261, 91-103, 1992.
  15. WHO. IPCS. International Programm on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 118: inorganic mercury, World Health Organization, Geneva, 1991.
  16. Y.Yamamura. Mercury concentration in blood and urine as indicators of exposure to mercury vapor. In : Biological Monitoring of Exposure to Industrial Chemicals, Eds:V Fiserova-Bergerova, M. Ogata. Proceeding of the US-Japan cooperative seminar on biological monitoring. ACGIG, Cincinnati, 1990.

