

냉각증기 원자흡수분광법에 의한 뇨 및 공기중의 무기수은 정량에 관한 연구

(Determination of Inorganic Mercury in Urine and Airborne
by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry)

1991. 6.



한국산업안전공단
KOREA INDUSTRIAL SAFETY CORPORATION
산업안전보건연구원
INDUSTRIAL SAFETY AND HEALTH RESEARCH INSTITUTE

제 출 문

한국산업안전공단 이사장 귀하

본 보고서를 “산업안전보건법 관련 사업의 일환으로 수행한 냉각증기 원자흡수 분광법에 의한 노 및 공기중의 무기수은 정량에 관한연구”의 보고서로 제출합니다.

1991. 6.

주관연구부서 : 산업안전보건연구원
보 건 위 생 연 구 실
연구 수행자 : 연 구 원 오도석

머 리 말

우리나라는 60년대초부터 80년대 후반까지 중화학 공업의 육성에 급급한 나머지 각종 산업분야에서 사용 및 생산된 유해화학 물질의 환경과 인간에게 미치는 영향은 거의 무시되어 왔기 때문에 80년대 후반부터 각종 유해화학물질로 인한 직업병이 노출되어 사회에 문제화 되었다.

특히 납, 카드뮴 및 수은같은 중금속이 큰 문제를 야기시켜 이들 중금속의 영향평가를 위한 정확한 분석이 요구되었으며 이들을 분석하는 방법중 수은은 물리적 성질이 타 중금속과 상이하여 일본 및 미국에서는 냉각증기 원자흡수분광법, 이라는 특이한 방법을 표준화하여 사용하고 있다. 그러나 현재 우리나라에서는 표준화된 분석방법이 없기 때문에 분석기관마다의 결과치에 대한 신뢰성이 항상 문제되어 왔다. 따라서, 본 연구에서는 외국방법들을 검토 수정하여 표준화된 냉각증기 원자흡수 분광법을 작성하여 정도관리 측면에서 앞으로의 분석결과치의 신뢰성을 확보하는데 그 목적을 두었으며 본연구에서 미진한 점은 지속적 연구를 통해 표준화된 분석방법을 보완해 나갈 예정이다.

앞으로 본연구에서 표준화된 방법이 활용되어 작업환경 개선이나 작업자를 보호하는데 조그만 기여가 되길 기대한다.

목 차

I. 서론	4
1. 수은의 성질, 반응성 및 용도	5
2. 수은의 독성	5
3. 질병발생사례	6
4. 분석방법	7
II. 실험	16
1. 분석원리	16
2. 시약	17
1) 뇨	17
2) 흡수액	18
3. 기구 및 기구	19
4. 분석조건	19
5. 분석장치	19
6. 분석과정	20
1) 뇨	20
2) 흡수액	21
7. 시료의 저장	22
1) 뇨	22
2) 흡수액	23

8. 계 산	23
1) 감도 및 검출한도	23
2) 수은량	23

Ⅲ. 결과 및 토론	24
------------------	----

1. 감도 및 검출한도	24
2. 공시험액에서의 수은량	25
3. 검 량 선	26
4. 재 현 성	28
5. 회 수 율	29
6. 시료분석	30

Ⅳ. 결 론	32
Reference	33

수은을 취급하는 작업자 및 작업장에서의 수은을 분석하기 위하여 본 실험에서는 냉각증기 원자흡수분광법 (cold vapor atomic absorption spectrometry) 을 사용하여 뇨 및 공기중의 무기수은을 분석하였다.

분석을 위해 뇨는 borosilicate 병에 약 100~200ml 를 취한 후 $K_2S_2O_8$ (0.1g/100ml urine) 를 가하고, 공기는 흡수액 10ml 를 넣은 임핀저에 약 100 μ 를 흡인시켜 채취후 모두 4℃ 냉장고에 보관하면서 사용하였다. 뇨중 수은을 분석하기 위한 표준용액은 탈이온수 (D.W) 를, 흡수액중 수은분석을 위한 표준용액은 흡수액 (A.S) 을 사용하여 조제하였다. 본 분석에서 사용된 원자흡수분광기의 감도는 2ng/ml, 검출 한도는 1ng/ml 이었으며, 공시험액 (blank reagent solution) 에서는 1~2ng/ml 의 수은이 검출되었다. 상용표준용액을 이용하여 0.02, 0.05, 0.1 μ g/ml 의 범위에서 검량선에 대한 r.s.d 는 D.W 에서 $\pm 7.9\%$, A.S 에서 $\pm 3.7\%$ 였고, 0.05 μ g/ml 상용 표준용액을 사용하여 동일조건에서 5회 분석한 결과 재현성은 D.W 에서 $\pm 5.8\%$, A.S 에서 $\pm 4.4\%$ 이었다. 뇨에 일정량의 수은을 첨가후 3일간 4℃에서 보관하면서 분석한 결과 회수율은 D.W 를 이용한 표준액 (0.05 μ g/ml) 에 대해 약 90% 이었으며, 실제 시료 분석결과 뇨에서는 1~139 μ g/l (선별한계 ; 노동부예규 제159호, 무기수은, >300 μ g/l), 공기중에서는 ~0.127mg/m³ (허용농도 ; 노동부고시 제88-69호, TWA 0.05mg/m³) 까지 검출되었다.

여기에 사용된 방법은 감도가 높고 정확성과 특이성을 갖춘 방법으로 산업보건측면에서 작업자의 신진대사물질 및 작업장 공기중에서의 수은을 분석하는데 좋은 분석 방법으로 사용될 수 있다.

1. 서론

수은은 은백색을 띤 액상의 금속으로 일찌기 고대의 연금술, 의약품제조, 동굴벽의 채색, 미이라의 제조 및 모자의 제조등에 다양하게 사용된 바 있으며 현재에도 수은의 다양한 반응성을 이용하여 산업분야에 널리 활용되고 있다. 그러나 무기수은 및 유기수은 화합물들은 급.만성적인 독성을 가지고 있어 수은관련 작업자들은 항상 직.간접적인 경로를 통해서 무기수은 및 유기수은 화합물에 노출되어 직업병을 유발 할 위험성이 있다. 수은에 의한 직업병의 발생은 일찌기 1930년대부터 Felt 사용공장, 수은광산, 전해공장 등의 작업자들에게서 발견되었다. 한편 수은의 환경오염에 의한 질병의 발생은 1953년 일본의 미나마타병이 대표적인 예로 1953~60년 사이 121명이 중독되었고 이중 46명이 사망하였으며, 이영향으로 1989년 말까지 발생한 환자가 2,230명에 이르고 이중 750명이 사망한 것으로 알려지고 있다. 이 미나마타 사건을 계기로 수은 독성에 대한 연구가 본격적으로 시작되었으며 현재에도 다방면에서 활발이 진행되고 있다. 이러한 수은 화합물의 독성으로 인해 선진국에서는 모든 수은제품을 회수하여 자원으로 재활용하고 산업재해나 토양오염을 최대한 방지하는 노력을 경주하고 있으나 우리나라에서는 이런노력이 거의 전무한 실정이다. 우리나라에서도 80년대 후반부터 수은 중독에 의한 직업병이 발생되어 심각한 사회문제로 대두되었다. 따라서 수은화합물을 취급하는 작업장에 대해 작업자를 보호하고 작업환경을 개선시켜야 할 필요성이 크게 부각되고 있으며 이러한 측면에서 작업환경의 정확한 실태파악과 적절한 평가 및 조치를 하기위하여 작업자 및 작업장내 공기중의 무기수은 및 유기수은 (주로 알킬수은)의 정확한 분석이 필수적으로 수행되어야 한다.

1. 수은의 성질, 반응성 및 용도

수은은 상온에서도 증기를 발생하며 지표면 (0.5 ppm), 바다, 흙 및 빗물 등에 널리 분포되어 있고, 자연동위원소가 여러가지 (186~ 206 범위: 202, 200, 199, 201, 198, 204, 196) 존재한다. 수은의 반응성은 특히 암모니아, 아민, 할로젠족이온 및 시아나이드 (ammonia, amines, halide ion 및 cyanide) 와 쉽게 착화합물 (complex compound) 을 형성하고, 황 (sulfur)이나 비금속 (phosphorous 및 selenium) 과도 반응한다. 생화학적으로도 배위자 (ligand : Proteins, Purines, Pteridines 및 Porphyrins 등의 결합술 구조인 phosphates, cysteinyl 및 histidyl) 와 강한 친화력을 갖는다. 또한 아미노산, 단백질 (-SH, S-S group과의 반응) 및 효소와도 상호작용을 한다 (Table 1). 이러한 수은의 성질 및 반응성을 이용하여 압력계, 온도계, 형광등램프, 자외선을 발산하는 수은등, 거울, 유기물을 산화시키는 촉매, 아말감형성 (Fe, Ni, Co는 제외), 치과용, 전기화학에서의 전극, 약학, 농화학 (농약제조), 페인트공업 (antifouling) 등에 다양하게 사용되고 있다.

2. 수은의 독성

이렇게 다양하게 사용되는 수은은 무기수은 및 유기수은 (주로 알킬수은) 의 형태로 존재하면서 그들의 강한 독성이 인체에 큰 영향을 준다. 산업현장에서 발생되는 수은증기나 수은화합물 분진 (elemental mercury vapor and mercury compound dust) 은 호흡기를 통해 쉽게 흡수되며, 피부에도 쉽게 접촉하게 된다. 엷질러지거나 가열된 수은 원소는 특히 위험하다. 용해성염은 피부나 점막을 격렬하게 부식하는 효과를 주어 급성 (acute) 인 경우 심한 메스꺼움, (severe nausea), 구토 (vomitting), 복통 (abdominal pain), 피설사 (bloody diarrhea)를 일으키며 신장을 손상케 하거나 보통 10일내 사망에 이르게 된다. 만성 (chronic)인 경우 입이나 잇몸에 염증 (inflammation of mouth and gums), 과다한 침흘림 (excessive salivation), 치아의 느슨함 (loosening of teeth) 이 생기고, 신장의 손상, 근육의 떨림, 손발의 경련, 개성의 변화, 우울증, 짜증,

신경과민이 나타난다. 페닐이나 알킬수은도 피부에 흡수되어 피부를 태울 수 있다. Phenyl수은은 무기수은보다 독성이 약하다. 한편 알킬수은 (주로 메틸수은)은 뇌조직 (brain tissue)에 대해 친화력이 있어 영구적인 손상을 일으킨다. 이것은 중추신경계에 비가역적 손상 (irreversible damage)을 야기시켜 손발끝의 감각의 상실이나 입주위의 감각상실 (paresthesia), 보행실조 (ataxia), 언어장애 (dysarthria), 시력저하, 청력손실을 일으키며 심한 경우 눈이 멀고 혼수상태에 빠지거나 사망한다 (Table II). 분명히 여러가지 무기 및 유기수은 화합물은 아주 조금씩 동물의 체내에서 메틸수은으로 전환될 수 있다. 메틸과 에틸수은은 동물의 체내에서 무기 및 다른 유기수은 물질보다 더 안정하여 무기수은처럼 plasma에서보다 오히려 red cells 부위에서 더 오랫동안 순환한다 (Fig. 1 a, b).

3. 질병발생사례

1)-1
금속수은을 사용한 작업환경에 의한 직업병 발생 중 만성중독의 사례는 최초 Neal 등 (1937)이 기중수은농도가 $0.06 \sim 0.72 \text{ mg Hg/m}^3$ 인 Felt 절단공장의 529명의 작업자를 조사결과 43명이 전형적인 만성중독 증상을 보였다. 그후 1941년 Felt 모자공장을 조사결과 534명중 59명이 발견되었다. Kesic과 Haeusler (1951)는 유고슬라비아의 Felt 모자공장에서 기중농도가 $0.25 \sim 1.0 \text{ mg Hg/m}^3$ 인 작업장에서 70명의 여자중 2/3가 수은중독 증상을 보였으며, 1953년 Baldi 등은 이태리의 Felt 모자공장에서 기중농도가 $0.5 \sim 2.0 \text{ mg Hg/m}^3$ 인 작업장에서 1,173명중 300명이 중독되었다고 보고하였다. 또한 Ladd 등은 1966년 이태리의 진사 및 자연수은 산출광산의 광부와 정련공 74명을 조사결과 16명이 중독 (기중농도 $0.16 \sim 4.89 \text{ mg Hg/m}^3$) 되었으며, 1968년 West와 Lim은 캘리포니아의 9개 수은광산에서 피검자 96명중 31명이 중독되었다고 보고하였다. 1970년 Smith 등은 미국 및 캐나다의 21개소 수은 법 식염전해공장을 대상으로 567명의 수은폭로자를 대상으로 1년간 추적조사하였다. 이 기간중 전해공장의 기중수은농도는 $0.01 \sim 0.27 \text{ mg Hg/m}^3$ 이었다. 조사기간중 확실한 중독자는 없었으나, 자각증상으로 식욕저하가 55명 (9%), 체중감소가 74명 (13%), 불면은 56명 (1%) 이었다고 보고하였다. 또한 급성수은중독 예로는 1961년 Tennant 등

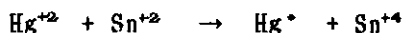
은 수은보일러 파이프의 파손으로 대량의 수은에 8명이 폭로된 예를 보고하였으며, 1970년 Milne등은 수은저장탱크의 청소부가 습성중독된 예를 보고하였다. 또한 유기 수은 (주로 메틸수은)¹⁾⁻²에 의한 환경오염으로 인한 사고에는 1960년대에 물고기에서 수은의 많은량이 메틸수은이라는 것이 알려지기 시작한때부터이다. 이때 메틸 수은이 방류되지 않은 강과 호수의 일부 물고기로부터도 메틸수은이 검출되었다. 이러한 메틸수은의 오염사례는 일본의 Minimata Bay와 Nigata area의 메틸수은 으로 오염된 물고기의 소비에 의한 것과 이라크의 메틸과 에틸수은을 살충제로 사용하여 처리한 밀씨앗으로 부터 만든 빵의 소비에 의한 예가 있다. (Table III) 그러나 1960년대 물고기로부터의 메틸수은의 근원은 처음 발견하지 못하였으나 이 원인을 규명하기 위한 계속적인 연구결과 호수 밑바닥의 침전물에 있는 micro organism이 무기나 금속수은을 메틸화할 수 있다는 방법(enzymatic이나 nonenzymatic pathways)이 밝혀진후로부터 화학이나 생화학 분야에서 메틸수은에 대한 연구가 활발하게 시작된 계기가 되었다.

4. 분 석 방 법

무기 및 유기수은 화합물을 분석하기 위한 끊임없는 연구가 이루어져 왔다. 현재까지 보고된 수은의 분석방법으로는 비색법 (colorimetry, CM)²⁾, 분광 분석법 (spectrophotometry, SP)^{3)~8)}, 형광분석법 (fluorescence spectrometry, FS)⁹⁾, 유도쌍플라스마 원자발산분광법 (inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICPAES)¹⁰⁾, 양극전위추정법 (anode stripping voltametry, ASV)¹¹⁾, 가스크로마토그래피법 (gas chromatography, GC)¹²⁾, 중성자활성화분석법 (neutron activation analysis, NAA)^{13), 14)}, 광색유도광음분광법 (photochromism induced photoacoustic spectrometry, PIPAS)¹⁵⁾, 원자흡수분광법 (atomic absorption spectrometry, AAS)^{16)~39)} 등이 있다. 상기방법중 비색법(CM)은 실험실에서 사용된 가장 고전적이고 전통적방법이지만 여러단계의 전처리 과정을 거쳐야하기 때문에 시간소모가 많고 방해물질 (interference)이 분석을 어렵게 한다. 한편 분광분석법 (SP), 형광분석법 (FS), 유도쌍플라스마

원자발산분광법 (ICPABS), 약극전위측정법 (ASV), 가스크로마토그래피법 (GC), 중성자활성화분석법 (NAA), 광색유도광음분석법 (PIPAS) 및 원자흡수분광법 (AAS) 은 각기 특이성을 갖춘 좋은 분석방법들이다. 그러나 일반실험실에서 전처리 과정, 가격 및 운영면을 고려할때 가장 널리 쓰이는 방법은 원자흡수분광법이다. (Table IV)

원자흡수분광법을 사용하기 위해서는 1차적으로 수은원자증기 (elemental mercury cold vapor) 를 만들어야 한다. 수은원자증기를 만드는 방법에는 직접 불꽃에 분무시키는 방법, 금속아말감을 형성하거나 디티콘으로 추출후 가열 또는 직접로 (oven) 에서 시료를 가열시키는 가열기화법, 환원제 (SnCl_2 , $\text{SnCl}_2\text{-CdCl}_2$, NaBH_4) 를 이용한 환원기화법이 있다. 직접 불꽃에 분무시키는 방법은 감도가 낮다. 가열기화법은 고전적으로 많이 사용되었으며 현재도 종종 사용된다. 그러나 가장 인기있는 방법은 환원기화법이다. (Table V) Kimura 등 (1962)은 시료를 소화(digestion)후 수은을 유리하기 위해



반응을 처음사용하였으며 Dill (1967)은 SnCl_2 가 수용액에서 Hg^{+2} 를 Hg^0 로 환원할 수 있다는 것을 논증하였다. 또한 Magos (1971)는 $\text{SnCl}_2\text{-CdCl}_2$ 를 사용하여 무기수은 및 유기수은을 차별분석하는 방법을 최초로 사용하였으며, Toffaletti (1975)는 환원제로 NaBH_4 를 사용하여 수은을 유리시켰다.

Woodson (1939)이 공기중 수은분석에 수은 고증기압을 처음 사용한 이래 Poluektov 등(1964)은 Kimura 등이 사용한 환원원리를 이용하여 최초로 원자 흡수분광법을 사용하여 수은을 분석하였다. Hatch 와 Ott (1968)는 수은원자 증기를 발생후 원자흡수분광기에 장착된 흡수셀을 이용하는 현대적 방법을 개발하였다. 한편 Magos와 Cernik (1969)는 Dill 의 원리를 이용하여 그때 까지 수은을 분석하기 위해 필수적으로 사용되었던 전처리 과정인 소화과정을 거치지 않고 직접 수은을 분석하는 방법을 개발하였으며 더 나아가서 환원제로 $\text{SnCl}_2\text{-CdCl}_2$ 를 사용하여 SnCl_2 로는 처리할 수 없었던 Hg - C 결합을 가진 유기화합물에서도 수은을 분석하였다. 현재는 Hatch 와 Ott, Magos 와 Cernik

가 사용한 방법을 기본으로 한 수정된 기술들이 계속 발전되어 응용되고 있다.

공기중 수은을 분석하기 위해서는 채취방법이 중요하다. 에어로졸(aerosol)은 보통 여과지를 사용하며, 증기(vapor fraction)는 액체흡착, 저온채취(cryogenic collection), 고체흡착제에 의한 방법 및 아말감형성에 의한 방법. 한편 생물학적 시료(biological sample; 뇨, 혈액, 타액, 조직, 플라스마, 머리털, 변 등)는 시료에 따라 적절한 용기에 채취하며, 소화과정이 필요한 경우 진한질산, 진한^{51), 52)}황산, 산화제(KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), 가열등의 조합에 의한 습식법을 사용하였다.¹⁷⁾ 현재 공기중 수은을 분석하기 위한 공식적 방법으로는 고체흡착(아말감 형성)후³⁷⁾가열기화법을 사용하는 방법, 고체흡착후 HNO_3 - HCl 을 이용하여 소화후 환원기화법을³²⁾ 사용하는 방법, 흡수액(KMnO_4 - $\text{c.H}_2\text{SO}_4$)에 흡수후 환원기화법을 사용하는 방법이 있다.

본 연구의 목적은 첫째, 현재 우리나라에서는 작업자 및 작업장내 공기중에 함유된 수은을 분석하는 표준분석방법이 없어 현재 사용되고 있는 방법들을 검토하여 분석방법을 표준화하고 둘째, 작업자의 뇨와 작업장내의 공기중 수은을 분석하여 작업자의 보건위생 및 작업환경 개선에 필요한 기초자료를 얻는데 있다. 본 실험²⁴⁾에서는 뇨 및 공기중 수은을 분석하는데 각각 Littlejohn 등의 방법을 수정하여 사용하였다. 분석방법을 표준화하기 위해 기기의 감도, 검출한계, 공시험액중의 수은량, 흡수액 및 탈이온수에서의 검량선, 재현성등을 검토하였다.

Table I. Property and reactivity of mercury

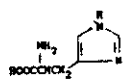
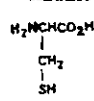
Item	Contents	Remarks																		
description	. silver-white, heavy, mobile and liquid metal																			
atomic No.	. 80																			
atomic wt.	. 200.59																			
m.p	. -38.87°C (greater volatility)																			
b.p	. 356.72°C																			
s.g	. 13.534 (25°C)																			
valance	. 1, 2 (4f 5d 6s ²)																			
compounds	. HgCl ₂ , Hg(NO ₃) ₂ etc. . CH ₃ HgCl, C ₆ H ₅ HgOCOCH ₃ etc.																			
reactivity	. form complexes with NH ₃ , R-NH ₂ , halide ions, and cyanide . react with sulfur and other nonmetals (phosphorous, selenium) . show strong affinity for ligand such as phosphates, cysteinyl, and histidyl side chains of proteins, purines, pteridines, and porphyrins	 Purine  Pteridine																		
stability	. CH ₃ Hg ⁺ :albumin>cysteine>histidine . Hg ²⁺ :cysteine>albumin>histidine stability constants(negative logarithm) of complexes of methylmercuric and mercuric ions.	 Histidine  Cysteine																		
	<table> <tr> <th>Ligand</th><th>CH₃Hg⁺</th><th>Hg²⁺</th></tr> <tr> <td>Cl⁻</td><td>5.4</td><td>6.7</td></tr> <tr> <td>OH⁻</td><td>9.5</td><td>10.3</td></tr> <tr> <td>Histidine(NH₂)</td><td>8.8</td><td>10</td></tr> <tr> <td>Cysteine</td><td>15.7</td><td>14</td></tr> <tr> <td>Albumin</td><td>22.0</td><td>13</td></tr> </table>	Ligand	CH ₃ Hg ⁺	Hg ²⁺	Cl ⁻	5.4	6.7	OH ⁻	9.5	10.3	Histidine(NH ₂)	8.8	10	Cysteine	15.7	14	Albumin	22.0	13	
Ligand	CH ₃ Hg ⁺	Hg ²⁺																		
Cl ⁻	5.4	6.7																		
OH ⁻	9.5	10.3																		
Histidine(NH ₂)	8.8	10																		
Cysteine	15.7	14																		
Albumin	22.0	13																		

Table II. Symptoms of metal, inorganic and methyl mercury poisoning

Type	Symptoms	Remarks
Matal/Inorganic	1. Acute - Severe nausea (심한 메스꺼움) - Vomitting (구토) - Abdominal pain (복통) - Bloody diarrhea (피설사) - Kidney damage (신장손상) - Death (사망) 2. Chronic - Inflammation of mouth and gums (입, 잇몸의 염증) - Excessive salivation (과다한 침흘림) - Loosening of teeth (치아의 느슨함) - etc. (근육떨림, 개성변화, 우울증, 신경과민)	
Oragnic (Methyl)	- Paresthesia (감각상실) - Ataxia (보행실조) - Dysarthria (언어장애) - Deafness (귀먹음) - Death (사망)	Body Burden mg/av. 51kg body wt. 25 55 90 180 200

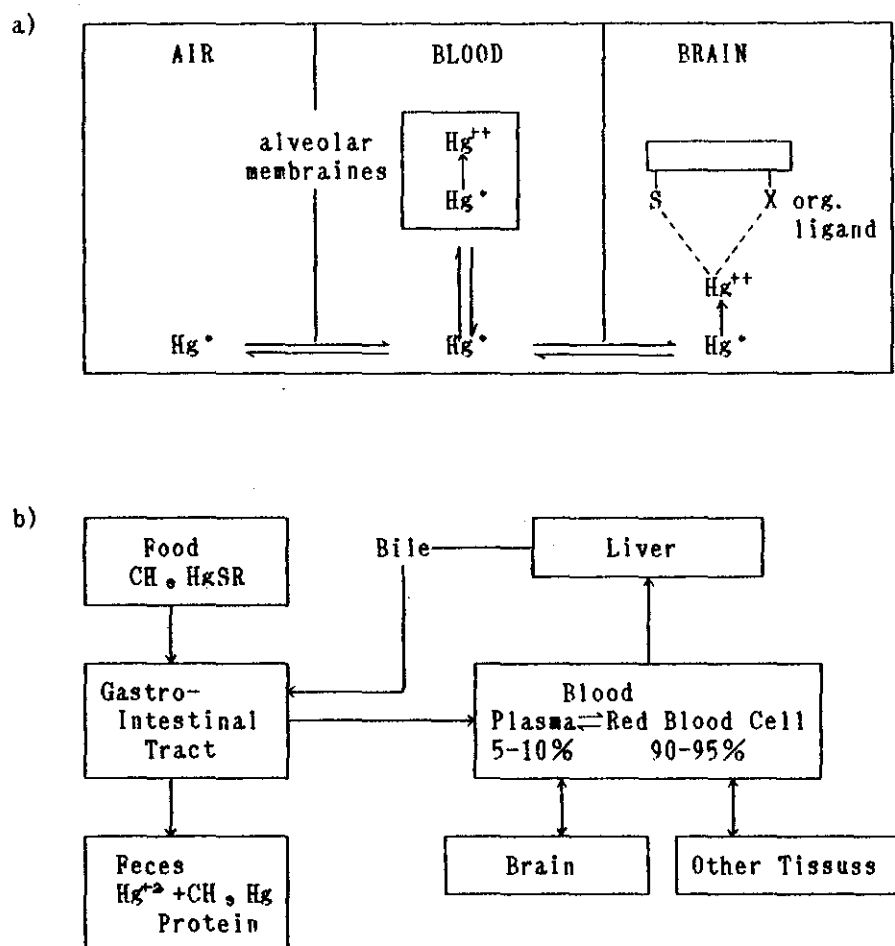


Fig. 1. a) A diagrammatic representation of the pulmonary absorption, transport and oxidation of elemental mercury vapor.

b) Schematic representation of the distribution of methylmercury in human.

Table III. Occupational and environmental disease by mercury compounds
(C.M ; chronic mercurialism, A.M ; Acute mercurialism)

Classification	Year	Nation	Causes
Occupational	1937	-	. 43 among 529 workers in felt-cutting industry (C.M)
	1941	-	. 59 among 534 workers in felt hat industry (C.M)
	1951	Yugoslavia	. Two-thirds among 70 women workers in felt hat industry (C.M)
	1953	Italy	. 300 among 1173 workers in felt hat industry (C.M)
	1966	Italy	. 16 among 74 miners (C.M)
	1968	U.S.A (California)	. 31 among 96 miners (C.M)
	1961	-	. Exposure by pipe-breaking of Hg boiler; 8 people were poisoned (A.M)
	1970	-	. Exposure during cleaning of Hg storage tank (A.M)
	1988	Korea	. Manufacture of thermometer ; 1 death . 16 manufacturing factories ; 18 (6.7%) occurrence among 268 workers (> 300 μ g / d)
Environmental	1953~60	Japan (Minamata Bay, Nigata)	. Catalysts in plastic industries ; Inorganic mercury compound→methylmercury compound→fish→human . 121 people were poisoned and 46 died.
	1956, 60	Iraq	. Fungicide ; Ethylmercury-p-toluene sulfonanilide . In 1960, 370 were admitted to hospital among 1000 patients.
	1963~65	Guatemala	. Treat the seed wheat ; Methylmercury dicyandiamide . 45 people were affected and 20 died.
	1969	Pakistan	. Treat the seed wheat.

Table IV. Analytical methods of mercury

Method	Remarks
1. Colorimetry, CM form $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ complex $\rightarrow$ measure absorbance at 490nm in benzene (or CHCl_3 , CH_2Cl_2)	. slow . several steps . interferences
2. Spectrophotometry, SP oxidation of organics $\rightarrow$ form $\text{Hg}(\text{HDz})_2 \rightarrow$ liberate Hg^+ by decomposition using heat $\rightarrow$ determined by UV monitor at 253.7nm	
3. Fluorescence spectrometry, FS generate Hg with $\text{SnCl}_2 \rightarrow$ preconcentrate Hg with p-(dimethylamino)benzylidenrhodamine $\rightarrow$ trap Hg with $\text{KMnO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ react with HBr and Rodamine B soln. $\rightarrow$ extract using toluene $\rightarrow$ measure fluorescence at 580nm	
4. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICPAES electrochemical vaporization $\rightarrow$ measure emission at 253.7nm.	
5. Anode stripping voltametry, ASV use $\text{AcO} - \text{Cl}$ medium with SCN or ClO_4 as supporting electrolyte.	
6. Gaschromatography, GC convert dialkyl mercury to CH_3HgCl with CuCl_2 $\rightarrow$ extracted by benzene $\rightarrow$ determined by GC with ECD.	. organomercury
7. Neutron activation analysis, NAA (destructive/nondestructive) irradiate thermal neutron ($\approx 10^{15} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) by using nuclear reactor $\rightarrow$ transfer sample and standard to appropriate counting vial $\rightarrow$ irradiate thermal neutron $\rightarrow$ count on the Ge(Li) detector $\rightarrow$ record γ -ray spectrum	. expensive . not readily available in most lab. . high technique
8. Photochromism-induced photoacoustic spectrometry, PIPAS irradiate visible light at $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ (shift from 485nm to 620nm, excited state of $\text{Hg}(\text{HDz})_2$) $\rightarrow$ detected by photoacoustic spectrometry using He-Ne laser, 632.8nm output (condenser microphone, sound level meter)	. free from all metal ion interferences . high sens. . specificity
9. Atomic absorption spectrometry, AAS liberate Hg^+ with $\text{SnCl}_2 \rightarrow$ move Hg vapor by N_2 stream to cell attached to AAS $\rightarrow$ absorb 253.7nm of Hg HCL $\rightarrow$ measure absorbance using photodetector	. easy sample pretreatment . low cost . easy operation

Table V. Methods liberating elemental mercury cold vapor to apply AAS

Method	Remark
1. Flame method nebulize directly sample solution into flame - 1959, Lindstrom - 1967, Berman	. low sensitivity
2. Vaporization by heating 1) form amalgam or $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ and liberate mercury by heating 2) combustion in oven	. NIOSH 3rd Ed. ,1984
3. Vaporization using reduction agent 1) SnCl_2 ; Hg- S bond breaking - 1962, Kimura : applied by Poluektov et al., 1964 and Hatch and Ott, 1968 - 1967, Dill : applied by Magos and Cernik, 1969 2) $\text{SnCl}_2 - \text{CdCl}_2$; Hg- C bond breaking - 1971, Magos 3) NaBH_4 - 1975, Toffaletti	. used in most laboratory . NIOSH 3rd Ed. ,1989

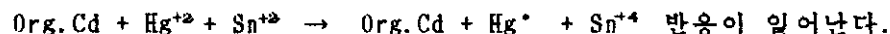
II. 실험

1. 분석 원리

수은화합물은 L-Cysteine($\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_2\text{SH})\text{CO}_2\text{H}$)과 산성용액내에서 착화합물 (complex compound) 을 형성한다. 이때 여분의 L-Cysteine은 NaOH 용액을 가해 환원 반응이 일어나기전 미세한양의 수은이 없어지는것을 방지해준다. 높은 pH에서 Sn^{+2} 는 무기 수은화합물로부터 수은을 유리시킨다. 이것은 Sn^{+2} 이온이 sulphhydryl 결합을 깨고 수은을 유리시켜 휘발성 금속수은(elemental mercury vapor, Hg^0)으로 전환 되기 때문이다. 즉, 높은 pH용액에서



한편 $\text{SnCl}_2 / \text{CdCl}_2$ 혼액은 높은 pH용액에서 무기 및 유기수은화합물로부터 수은을 유리시킨다. 유기수은화합물의 경우 카르복시온이 유기수은화합물의 수은과 치환되고, 이어 치환된 수은이온이 Sn^{+2} 와 반응하여 Hg^0 를 발생시킨다.



이 생성된 수은원자증기가 질소의 흐름에 의해 석영셀(15cm)을 통과할때 수은증공 음극등에서 발산되는 파장(253.7nm)의 에너지를 흡수하게 되고 이흡수된 에너지가 광검지기(photo detector)에 의해 측정된다. 이 방법을 냉각증기원자흡수분광법(cold vapor atomic absorption spectrometry)이라한다.

2. 시 약

모든 시약은 분석용 시약을 사용하였으며 탈이온수는 용액의 제조 및 회석에 사용하였다.

1) 뇨

HgCl_2 ; Hayashi Pure Chemical Industries, Ltd, Jap.

Potassium persulfate(pps), $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$; BDH Chemicals Ltd, Engl.

L-Cysteine · HCl ; 순정화학 (주), Jap.

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Hayashi Pure Chemical Industries, Ltd, Jap.

NaOH ; 순정화학 (주), Jap

$\text{c.H}_2\text{SO}_4$; 95% Shinyo Pure Chemicals Co, Ltd

Diionized water (D.W)

Storage reagent ; Potassium persulfate 0.1g/ 100ml urine

Stock standard soln(S.S), Hg 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$; HgCl_2 1.353g/ ℓ 1% HNO_3 ,

WORKING Standard soln. (W.S) ;

0.02 $\mu\text{g}/\text{ml}$; S.S 2ml	1% HNO_3 → 100ml	10ml → D.W	100ml	1ml → D.W	100ml
0.05 $\mu\text{g}/\text{ml}$; S.S 5ml	1% HNO_3 → 100ml	10ml → D.W	100ml	1ml → D.W	100ml
0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$; S.S 10ml	1% HNO_3 → 100ml	10ml → D.W	100ml	1ml → D.W	100ml

L-Cysteine · HCl soln, 3 % ; L-Cysteine · HCl 3g/ 100ml 1N HNO_3 .

SnCl_2 soln. 10% ; $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10g/ 100ml 2N HCl

H_2SO_4 soln, 10% 및 50% (V/V) ; $\text{c.H}_2\text{SO}_4$ 100ml, 500ml/ ℓ D.W

HNO_3 soln, 1% (V/V) ; c.HNO_3 10ml/ ℓ D.W

NaOH soln, 45% ; NaOH 45g/100ml D.W

2) 흡수액 : 공기를 흡수한 액

HgCl_2 ; Hayashi Pure Chemical Industries , Ltd.

KMnO_4 ; Kokusan Chemical Works, Ltd.

$\text{c.H}_2\text{SO}_4$; 95% Shinyo Pure Chemicals co, Ltd.

Hydroxylamine hydrochloride, $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$; 화광순약 (주) , Jap.

L-Cysteine · HCl ; 순정화학 (주) , Jap.

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Hayashi Puare Chemical Industries, Ltd.

NaOH ; 순정화학 (주) , Jap.

Stock standard soln(S.S) , Hg 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$; HgCl_2 1.353g / ℓ 1% HNO_3 .

Absorbing soln(A.S) ; KMnO_4 1g, D.W 50ml, $\text{c.H}_2\text{SO}_4$ 5ml / D.W 100ml

Working standard soln (W.S) ;

0.02 $\mu\text{g}/\text{ml}$; S.S 2ml	$\xrightarrow{\text{A.S}}$	100ml	$\xrightarrow{10\text{ml}}$	100ml	$\xrightarrow{1\text{ml}}$	100ml
			A.S		A.S	
0.05 $\mu\text{g}/\text{ml}$; S.S 5ml	$\xrightarrow{\text{A.S}}$	100ml	$\xrightarrow{10\text{ml}}$	100ml	$\xrightarrow{1\text{ml}}$	100ml
			A.S		A.S	
0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$; S.S 10ml	$\xrightarrow{\text{A.S}}$	100ml	$\xrightarrow{10\text{ml}}$	100ml	$\xrightarrow{1\text{ml}}$	100ml
			A.S		A.S	

$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ soln, 20% ; $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 20g / ℓ D.W

L-Cysteine · HCl soln, 3% ; L-Cysteine · HCl 3g / 100ml 1M HNO_3 .

SnCl_2 soln, 10% ; $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10g / 100ml 2M HCl

NaOH soln, 40% ; NaOH 400g / ℓ D.W

3. 기기 및 기구

비중 측정계 ; ATAGO Uricon Jap.

Atomic absorption spectrophotometer ; GBC- 902, Australia

Printer ; EPSON LX- 800, Japan

Reactor ; GBC HG 900

Quartz cell ; 15 cm

Hollow cathode lamp ; Hg

4. 분석 조건

Mercury lamp current	3 mA
Wavelength	253.7 nm
Slit width	0.5 nm
Flow rate (N_2)	1 L/min
Reaction time	90 sec
Integration time	0.3 sec
N_2 pressure	15 psi (2nd regulator)

5. 분석 장치

분석에 사용된 장치는 그림 2와 같다.

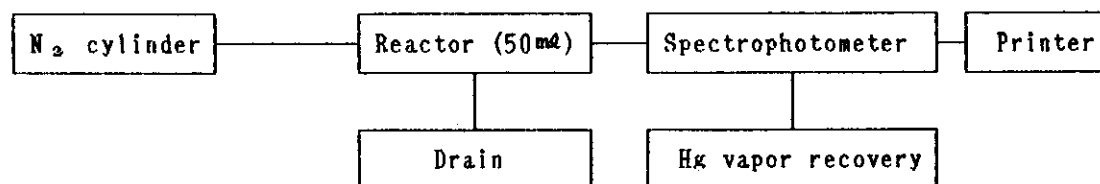


Fig.2. Diagram of the apparatus used for cold vapor determination of mercury

6. 분석과정

1) 뇨

환원기화장치 반응조를 10% 황산용액 10ml, 증류수 10ml, 탈이온수 10ml 순으로 가해 세척한다. 반응조를 열고 3% Cysteine 용액 1ml, 뇨 5ml (공시험시 탈이온수, 검량시 표준용액), 50% 황산용액 1ml 를 가하고, 계속해서 10% SnCl_2 용액 1ml 및 45% NaOH 용액 3ml를 반응조에 넣은후 반응조의 마개를 잘 막는다. 교반기를 틀어 90초간 반응 (바블링)후 질소발브를 열어 질소흐름을 타고 수은원자 증기가 수은증공음극등의 발산 파장인 253.7nm가 지나가는 길에 놓인 석영셀을 통과하도록 한다. 이때 질소발브를 여는 즉시 흡광도 측정 스위치를 누른다. 모든 측정은 2회 반복한다.

상기과정을 도표화하면 다음과 같다. (Fig. 3)

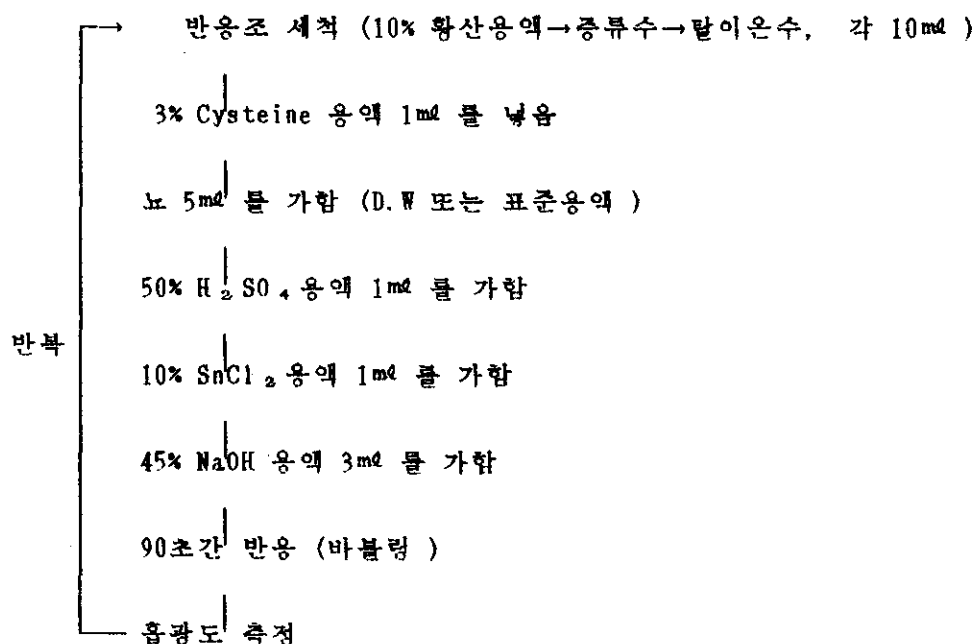


Fig. 3. Test- procedures for urine

2) 흡수액

흡수액 10ml 가 들어있는 미제임편저에서 정확하게 5ml 취해 10ml 시험관에 넣고 20% $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 용액을 한방울씩 가해 과잉의 KMnO_4 을 환원시킨다. 이때 흡수액은 적자색에서 무색으로 변한다. (20% $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 은 약 0.3 ml 가 소모된다) 무색으로된 액을 세척된 환원기화장치인 반응조에 넣고 시험관을 탈이온수 약 2ml 씩 3회 세척하여 합한다. 계속해서 10% SnCl_2 용액 1ml, 3% Cysteine 용액 1ml 를 가하고 탈이온수 35ml 를 가해 전체 용액의 양을 약 50ml 로 한다. 40% NaOH 용액을 2ml 가한후 반응조의 마개를 닫는다. 교반기를 틀어 90초간 반응 (바블링) 후 질소발브를 열고 흡광도를 측정한다. 모든 측정은 2회 반복한다. 상기과정을 도표화하면 다음과 같다. (Fig. 4)

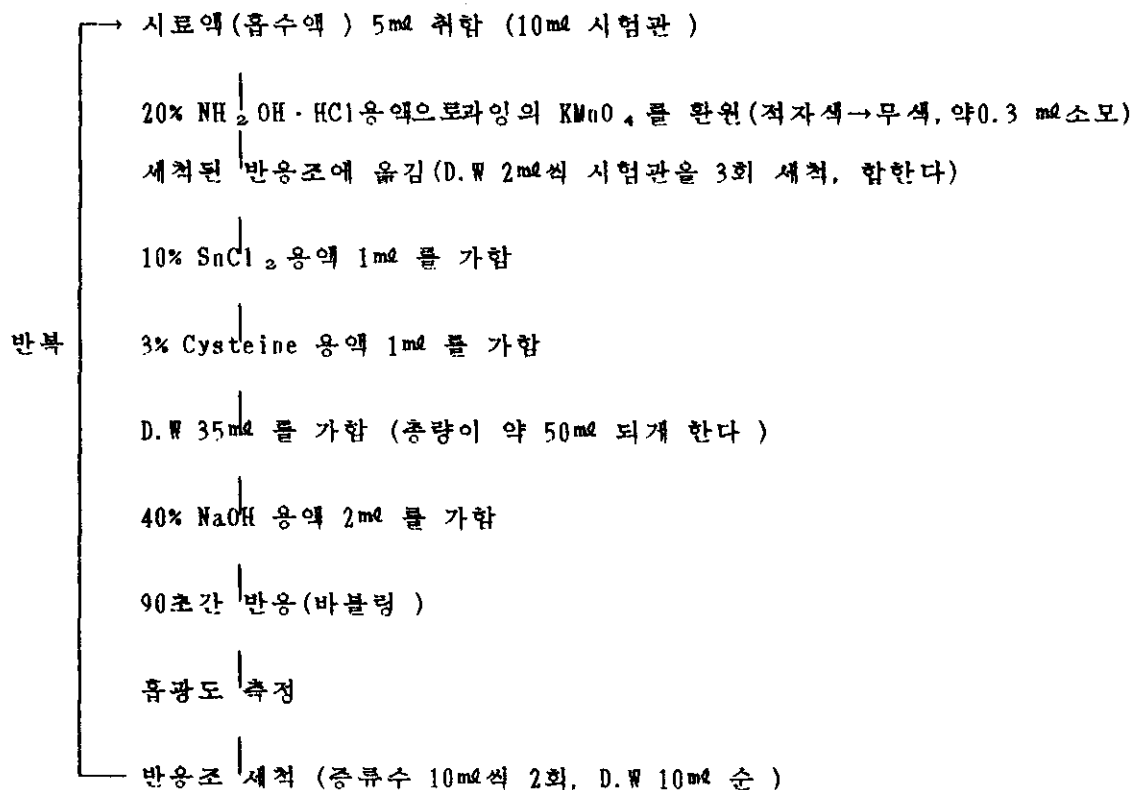


Fig. 4. Test-procedures for absorbing solution of airborne

7. 시료의 저장

1) 뇨

채취된 뇨는 저장기간중 박테리아 오염^{54), 55)}에 의해 수온이 휘발되어 손실을 가져오는데 이러한 손실을 막기위해 사용되는 방법은 주로 냉동시키거나 특수한 시약을 가하는 방법이 사용되었다. 뇨 저장에 사용된 방법 및 시약은 표 6과 같다. 본 실험에서는 Potassium persulfate를 뇨에 가한후 4℃ 냉장고에 보관하면서 분석에 사용하였다.

Table VI . Methods and reagents used for storage of urine

Methods and Reagents	Stability	Remarks
Freezing or 0.1mℓc. HCl/ 10mℓurine	-	Magos & Cernik, 1969 ; Ref 3
① Sulfamic acid 1.0g+0.5mℓ Triton X-100 detergent /500mℓ urine (22℃, 4℃, -10℃) ② pH 1.7로 조정 (22℃, 4℃, -10℃) ③ ①② 처리없이 22℃, 4℃ -10℃에 보관	24일간 stable (prevent losses) 최초수입내 20% 이상 손실	Littlejohn등, 1976 ; Ref 24 ①② 처리후 4℃ 보관
Potassium persulfate; K ₂ S ₂ O ₈ 0.1g/ 100mℓ urine	RT 에서 2주간 안정	NIOSH Manual ; Ref 56

2) 흡수액

KMnO₄ 0.1g 을 정제수 약 50 ml로 녹이고 c. H₂SO₄ 5ml를 서서히 가한 후 정제수를 가해 100ml로 한 흡수액을 사용하여 공기를 채취한 후 4℃ 냉장고에 보관하면서 사용하였다.

8. 계 산

1) 감도 및 검출한도

감도는 0.00436 의 흡광도 (부과광 1% 흡수)를 나타내는 정량물질의 절대량으로 단위는 ppm, $\mu\text{g}/\text{ml}$ 또는 μg 으로 표시된다.

$$\text{감도 (S)} = 0.00436 \times \frac{\text{ST. conc.}}{\text{ST. Abs.}} \quad (\mu\text{g}/\text{ml})$$

ST. Abs. : 표준용액의 흡광도
ST. conc. : 표준용액의 농도, mg/l
0.00436 : 부과광 1% 흡수시 흡광도

검출한도는 noise 의 2배를 주는 신호에 대한 농도로 표시한다.

$$\text{검출한도 (D.L)} = 2N \times \frac{\text{ST. conc.}}{\text{ST. Abs.}} \quad (\mu\text{g}/\text{ml})$$

N : 공시험시 baseline 의 흡광도 변화폭

2) 수은량

(1) 뇨

$$\text{수은량 } (\mu\text{g}/\text{g}) = \frac{\text{SA. Abs.} - \text{BL. Abs.}}{\text{ST. Abs.} - \text{BL. Abs.}} \times \text{ST. conc.} \times \frac{(1.024 - 1.000)}{(\text{SA. sg.} - 1.000)} \times 1000$$

SA. Abs. : 시료용액의 흡광도
ST. Abs. : 표준용액의 흡광도
SA. sg. : 뇨의 비중
BL. Abs. : 공시험액의 흡광도

(2) 흡수액

$$\text{수은량 } (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{\text{SA. Abs.} - \text{BL. Abs.}}{\text{ST. Abs.} - \text{BL. Abs.}} \times \text{ST. conc.} \times \frac{V}{V}$$

V : 공기 채취량, l
v : 흡수액 총량, ml

III 결과 및 토론

1. 감도 및 검출한도 (Sensitivity and Detection limit)

감도 및 검출한도를 계산하기 위해 상용표준용액 ($0.05 \mu\text{g}/\text{ml}$)를 이용하여 계산한 결과 D.W 및 흡수액에서의 감도는 $0.002 \mu\text{g}/\text{ml}$, 검출한도는 $0.001 \mu\text{g}/\text{ml}$ 로 표 7과 같다. 표 7에서 감도보다 검출한계가 더 좋은것은 본실험에 사용한 원자흡수분광분석기가 0.00436 이하의 흡광도 신호를 식별할 수 있는 정밀도를 가졌기 때문이다. 감도와 검출한계 값의 2 ~ 3배차이는 별로 큰 의미를 갖지 못한다. 그러나 수십배 이상의 차이가 있을때에는 큰 의미가 있다.

Table VII. Sensitivity(S) and detection limit(D.L) using working standard solution ($0.05 \mu\text{g}/\text{ml}$) in D.W and absorbing solution.

	Noise, N	ST. conc. ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	ST. Abs.	S ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	D.L ($\mu\text{g}/\text{ml}$)
D.W	0.001	0.05	0.094	0.002	0.001
Absorbing soln	0.001	0.05	0.126	0.002	0.001

$$S = 0.00436 \times \text{ST. conc.} / \text{ST. Abs.}$$

$$\text{D.L} = 2N \times \text{ST. conc.} / \text{ST. Abs.}$$

2. 공시험액에서의 수은량

공시험에서는 삼용표준용액 5ml 대신 D.W 및 흡수액을 각각 5ml 씩 반응조에 가한 후 앞서 명기한 뇨 및 흡수액 분석과정에 따라 분석하였다. 이때 Noise(N)는 반복해서 5회 실시후 취한 최대 흡광도값이며 다른것은 (A,B) 2 회 실시후 평균한 흡광도 값이다. 분석결과 D.W 및 흡수액을 사용한 공시험액에서 공허 1 ~ 2ng/ml 의 수은이 검출되었다. 그 결과는 표 8과 같다.

Table VII. Mercury concentration in blank reagent test using D.W (a) and absorbing solution (b)

NO	Noise, N	reagent(a or b)		ST. soln(0.05 μ g/ml)		Mercury conc, μ g/ml (A - N)/(B - A) $\times$ 0.05
		A	A - N	B	B - A	
a-1	0.001	0.005	0.004	0.126	0.121	0.002
a-2	0.001	0.003	0.002	0.120	0.117	0.001
a-3	0.001	0.003	0.002	0.126	0.123	0.001
b-1	0.001	0.003	0.002	0.167	0.164	0.001
b-2	0.001	0.007	0.006	0.138	0.131	0.002

3. 검량선

삼용 표준용액의 농도가 0.02, 0.05, 0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 인 용액으로 앞서 분석조건에 따라 검량선을 작성한 결과 0.02 ~ 0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 범위에서 직선성이 잘 성립하였고, 범위내에서 검량선에 대한 r.s.d는 D.W 에서 $\pm 7.9\%$, 흡수액에서 $\pm 3.7\%$ 였다. 이 결과는 표 9 및 그림 5 와 같다.

Table IX. Relative standard deviation (r.s.d) of calibration curve for standard concentration (0.02, 0.05, 0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$) in D.W and absorbing solution.

solvent & conc. ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	D.W			Absorbing soln.		
	SA	SA-BL	(SA-BL)/conc.	SA	SA-BL	(SA-BL)/conc.
BL	0.05	-	-	0.003	-	-
0.02	0.042	0.037	1.85	0.052	0.049	2.45
0.05	0.099	0.094	1.88	0.129	0.126	2.52
0.1	0.167	0.162	1.62	0.237	0.234	2.34
$\bar{x}$			1.78			2.44
σ			0.14			0.09
r.s.d (%)			± 7.9			± 3.7

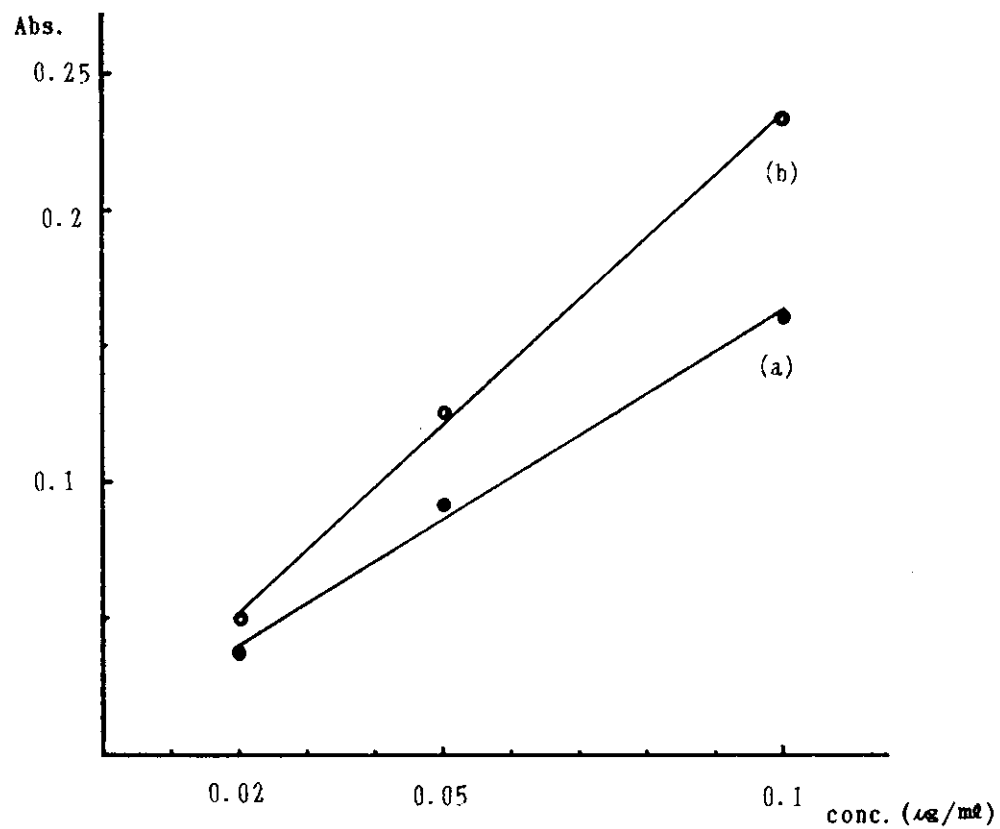


Fig. 5. Calibration curve for standard solutions (0.02, 0.05, 0.1 $\mu\text{g/ml}$)
using D.W (a) and absorbing solution (b)

4. 재현성

삼용표준용액 $0.05\mu\text{g}/\text{ml}$ 를 이용하여 연속해서 5회 분석한 결과 r.s.d는 D.W에서 $\pm 5.8\%$, 흡수액에서 $\pm 4.4\%$ 였다. 이 결과는 표 10 과 같다.

Table X. Repeatability of standard solution ($0.05\mu\text{g}/\text{ml}$) in D.W
and absorbing solution

No	D.W	Absorbing soln.	Remarks
1	0.121	0.165	. In urine Magel 등 (1984) ; 4% ($0.1\mu\text{g}/\text{ml}$) Littlejohn (1976) ; 7.5% ($0.005\mu\text{g}/\text{ml}$) Lindstedt (1970) ; 7% ($0.04\mu\text{g}/\text{ml}$) . In air NIOSH Manual (1984) ; sr = 0.061
2	0.117	0.149	
3	0.135	0.152	
4	0.119	0.163	
5	0.125	0.159	
$\bar{x}$	0.123	0.158	
σ	0.007	0.007	
r.s.d (%)	± 5.8	± 4.4	

5. 회 수 율

본 실험에서는 건강한 남자의 뇨를 horosilicate 병에 약 300ml 를 채취하였다. 채취후 뇨를 2등분하여 하나중 일부량을 2시간내에 분석에 사용하였으며, 남은 뇨에는 potassium persulfate 를 0.1g/ 100ml 농도로 가하여 4℃ 냉장고에 보관하여 뇨 공시험액으로 사용하였다. 다른하나를 potassium persulfate와 수은의 농도를 각각 0.1g/ 100ml, 0.05 μ g/ml 되제한 후 4℃ 냉장고에 보관하면서 분석에 사용하였다. 분석결과 뇨 공시험액에서는 수은이 거의 검출되지 않았으며 기지량의 수은을 넣은 뇨 (0.05 μ g/ml)에서는 상용표준용액 (0.05 μ g/ml)과 비교시 약 10% 낮게 검출되었다. 그 결과는 표 11과 같다.

Table X I. Recovery in urine

Time	D.W blank (A)	Urine blank (B)	ST. 0.05 μ g/ml		urine+0.05 μ g/ml		Recovery (D-B)/(C-A) $\times$ 100%
			C	C - A	D	D - B	
within 2 hr	0.003	0.004	0.124	0.121	0.113	0.109	90.1
after 26 hr	0.003	0.003	0.122	0.119	0.109	0.106	89.1
after 50 hr	0.002	0.003	0.113	0.111	0.100	0.98	88.2

6. 시 료 분 석

전술한 분석 방법에 의해 뇨 및 공기중 채취한 흡수액에서의 수은 분석결과는 표 12 -1 및 12 -2와 같다.

Table X II-1. Inorganic mercury contents in urine

Sample	Mercury content ($\mu\text{g}/\text{g}$)	Sample	Mercury content ($\mu\text{g}/\text{g}$)
BK Industry		PU Industry	
1	6	1	8
2	6	2	7
3	25	3	6
4	7	4	15
5	41	5	13
ORET Elec.		6	18
1	18	7	6
2	22	8	4
3	15	9	8
4	17	10	11
5	27	11	13
6	11	12	23
7	32	13	9
8	31	14	15
9	71	15	14
10	33	16	6
11	28	17	7
12	62	NSD Co.	
KD Glass ware		1	11
1	139	2	20
2	114	3	16
3	105	SE Ltd	
4	85	1	22
5	68	2	18
UI Gage		3	14
1	22	4	12
2	25	5	7
3	31	PS Ltd	
4	45	1	5
5	45	2	1
6	7	3	2
7	42	4	14
8	24	DJ Ltd	
9	40	1	11
10	19	2	8
11	92	RKT Elec.	
13	28	1	22
14	86	2	47
15	9	3	13
16	41	4	30

Remarks : Threshold to patient ; > 300 $\mu\text{g}/\text{ml}$

Table X II-2. Inorganic mercury contents in Airborne

Sample	Mercury content (mg/m ³)	Sample	Mercury content (mg/m ³)
UI Ltd		PS Ltd	
1	0.004	1	0.001
2	0.017	2	T
3	0.014	DJ Ltd	
4	0.012	1	0.002
5	0.003	2	0.003
6	0.017	RKT Elec.	
KD Glass ware		1	0.002
1	0.043	2	0.003
ORBT Elec.		3	0.074
1	0.051	4	0.075
2	0.082		
3	0.016		
4	0.024		
5	0.046		
6	0.035		
7	0.037		
8	0.027		
9	0.023		
10	0.127		
BK Chem Ltd			
1	0.041		
2	0.079		
3	0.035		
4	0.062		
PU Industry			
1	0.015		
2	0.016		
3	T		
NSD Co.			
1	0.016		
2	0.003		
SE Ltd			
1	0.012		
2	0.007		
3	0.022		
4	0.0004		
5	0.006		
6	0.005		

Remarks : Mercury, as Hg- skin ; TWA 0.05 mg/m³ (except alkyl vapor)

IV 결 론

본 분석방법으로 뇨 및 공기중의 무기수은을 실험실에서 간단하고 빠르게 분석할 수 있다. 앞으로 수은을 취급하는 산업체에 대해 보건측면에서의 작업자 보호와 환경 개선에 조그만 보탬이 되길 바란다.

앞으로 본 실험 중 미진했던점인 시료 (뇨 및 흡수액) 와 표준액의 저장조건 및 기간에 따른 수은량의 변화에 대한 검토, 결과측정방법 (피크면적, 피크높이, 적분시간) 에 따른 결과치의 변화검토, 분석시간 경과중 상용표준용액의 흡광도가 서서히 떨어지는 이유등에 대해 집중적인 연구를 통해 보완할 계획이며 더 나아가서 유기수은 및 전채수은 분석에 대한 표준화된 방법도 확립 할 계획이다.

Reference

- 1)-1 産業保健Ⅱ, 産業保健の作業別 マニュアル, 日本産業衛生學會, p205~208, 1985
- 1)-2 F.Bakir et al., Methylmercury Poisoning in Iraq. Science, Vol.181, 1973
- 2) S.Nobel and D.Nobel, Determination of Mercury in Urine. Clin. Chem, 4, 150~ 158, 1958.
- 3) L.Magos and A.A.Cernik, A Rapid Method for Estimating Mercury in Undigested Biological Samples, Brit. J. Industr. Med., 26, 144~ 149, 1969.
- 4) J.C.Gage and J.M.Warren, The Derermination of Mercury and Organic Mercurials in Biological Samples, Ann. Occup. Hyg, Vol.13, 115~ 123, 1970
- 5) L.Magos, Selective Atomic Absorption Determination of Inorganic Mercury and Methylmercury in Undigested Biological Samples, Analyst, Vol.96, 847~ 853, 1971.
- 6) L.Magos and T.W.Clarkson, Atomic Absorption Determination of Total ,Inorganic, and Organic Mercury in Blood, J. of the AOAC, Vol.55, No.5, 966~ 971, 1972.
- 7) D.C.Wigfild et al., J.of Analytical Toxicology, Vol.5, 52~ 55, 1981.
- 8) S.Magel and J.Hirsh, Reduction of Organic Mercury in Water, Urine and Blood by Sodium Borohydride for Direct Determination of Total Mercury Content Clin.Chem, 30/2, 243~ 245, 1984.
- 9) T. Naganuma, Bunseki Kagaku, 33, 672~ 675, 1984.
- 10) H. Matusiewicz et al., Appl. Spectrosc., 39, 558~ 560, 1985.
- 11) S. Jaya et al., Analyst (London), 110, 1361~ 1364, 1985.
- 12) Y. Zuo, S. Pang, Fenxi Huaxue, 13, 890~ 895, 1985.
- 13) B.Sjostrand, Analyt. Chem, 36, 814, 1964.
- 14) O.Johansen and E.Steinnes, A Simple Neutron Activation Method for Mercury in Biological Materials. Int. J. Appl. Radiat. Isot. 20, 751, 1969.
- 15) Nailin Chen. Runde Guo, and Edward P.C.Lai, Anal. Chem., Vol.60, No.21, 2345~ 2349, 1988.
- 16) W.R.Hatch and W.L.Ott, Determination of Sub-microgram quantities of Mercury by Atomic Absorption Spectrophotometry. Anal. Chem 40., 2085~2087, 1968.

- 17) G.Lindstedt, Analyst, Vol.95, 264~ 271, 1970.
- 18) G.Lindstedt and I.Skare, Microdermination of Mercury in Biological Samples (Part II An Apparatus for Rapid Automatic Determination of Mercury in Digested Samples), Analyst, Vol.96, 223~ 229, 1971.
- 19) Moffitt, A.E. & Kupel, R.E.: A Rapid Method Employing Impregnated Charcoal and Atomic Absorption Spectrophotometry for the Determining of Mercury, Amer. Ind. Hyg. Ass. J., 32, 614~ 620, 1971.
- 20) S.J.Long, D.R.Scott, and R.J.Thompson, Anal. Chem., Vol.45, No.13, 2227~ 2233, 1973.
- 21) Issag H.J, Zielinski W.L, Hot Atomic Absorption Spectrometry Method for the Determination of Mercury at the Nanogram and Subnanogram level. Anal Chem 46, 1436~ 1438, 1974.
- 22) J.Toffaletti and J.Savory, Use of Sodium Borohydride for Determination of Total Mercury in Urine by Atomic Absorption Spectrometry. Anal Chem 47, 2091~ 2095, 1975.
- 23) J.E.Hawley and J.D.Ingle, Jr, Anal. Chem., Vol.47, No.4, 719~ 723, 1975.
- 24) D.Littlejohn, G.S.Fell, and J.W.Ottaway, Modified Determination of Total and Inorganic Mercury in Urine by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry. Clin. Chem. 22/10, 1719~ 1723, 1976.
- 25) Owens J.W., Gladney E.S., Issag HJ, Zielinski W.L., Loss of Mercury during flameless Atomic Absorption Spectrometry. Anal Chem 48, 787~ 788, 1976.
- 26) Tong, Soo-Loong, Stationary Cold-Vapour Atomic Absorption Spectrophotometric Method for Mercury Determination, Anal. Chem, 412~ 414, 1978.
- 27) NIOSH Manual, 2nd Ed., Vol.4, S199, 1978.
- 28) A.W.Jirka and M.J.Carter, Anal. Chem., Vol.50, No.1, 91~ 94, 1978.
- 29) Kuldvere A, Andereassen B.T., Determnation of Mercury in Seaweed by Atomic Absorption Spectrophotometry using the Perkin-Elmer MHS-1. At Absorpt Newsl 18, 106~ 107, 1979.
- 30) Sharma D.C., Davis P.S., Direct Determination of Mercury in Blood by Use of Sodium Borohydride Reduction and Atomic Absorption Spectrophotometry. Clin Chem 25, 769~ 772, 1979.
- 31) J.R Knechtel and J.L.Fraser, Anal. Chem., Vol.51, No.2, 315~ 317, 1979.

- 32) 多田 治, 環境有害物質の測定と評価, 上巻, 116~132, 1979.
- 33) D.D.Siemer, Anal. Chem., 52, 105~108, 1980.
- 34) S.L.Tong and W.K.Leow, Anal. Chem., 53, 581~583, 1980.
- 35) C.E.Oda and J.D.Ingle, Jr., Anal. Chem., 53, 2030~2033, 1981.
- 36) B.J.Keller and M.E.Peden, Anal. Chem., 56, 2617~2618, 1984.
- 37) NIOSH Manual, 3rd Ed., Mercury, 1984.
- 38) Ronny Dumarey et al., Anal. Chem., 57, 2638~2643, 1985.
- 39) Swee-Cheng Foo, Atomic Absorption Spectrophotometric Determination of Mercury in Undigested Biological Samples. Industrial Health, 26, 173~178, 1988.
- 40) E. Berman, Atomic Absorption Newsletter, 6, 57, 1967.
- 41) M.B.Jacobs et al., Amer. Ind. Hyg. Ass. J., 21, 475, 1960.
- 42) M.B.Jacobs et al., Ibid, 22, 276, 1961.
- 43) F.N.Kudsk, F.Scand, J. clin. Lab. Invest., 16, 1, 1964.
- 44) U.Ulfvarson, Acta Chem. Scand., 21, 641, 1967.
- 45) G.Thilliez, Chim. Analyt., 50, 2, 1968.
- 46) V.Lidums and U. Ulfvarson, Acta Chem. Scand, 22, 2150, 1968.
- 47) Y.Kimura and V.L.Miller, Analytical Chim. Acta, 27, 325, 1962.
- 48) M.S.Dill A.B.C. Research and Development Report, Y-1572, Oak Ridge, 1967.
- 49) T.T.Woodson, Rev. Sci. Instrum, 308, 1939.
- 50) N.S.Poluektov et al., Zh. Analit. Khim, 19, 937, 1964.
- 51) A.O.Rathje, Amer. Ind. Hyg. Ass. J., 30, 126, 1969.
- 52) A.O.Rathje, D.H.Marcero, Amer. Ind. Hyg. Ass. J., 37, 311~314, 1976.
- 53) NIOSH Manual, 3rd Ed. Method 6009, 1989.
- 54) L.Magos, A.A.Tuffery and T.W.Clarkson, Volatilization of Mercury by Bacteria. Ibid., 21, 294~298, 1964.
- 55) I.Skare, Analyst (London) 97, 184, 1972.
- 56) NIOSH Manual, 2nd Ed, Vol I, P & CAM 165, 1977.

“인 간 존 중”
“무재해 산업사회 창조”

냉각증기 원자흡수분광법에 의한 뇨 및
공기중의 무기수은 정량에 관한 연구

발행일 : 1991. 6.
발행인 : 원장 김원갑
연구자 : 연구원 오도석
발행처 : 한국 산업 안전 공 단
산업안전보건연구원
(보건위생연구실)
인천시 북구 구산동 34-4
TEL (032) 518-6482, 6484, 6485, 6486,
Fax (032) 518-6483
