

## 수은 분석을 위한 개방형과 폐쇄형 냉기류(cold vapor) 원자흡수분광법에 관한 연구

유광식 · 우상범 · 박상윤 · 정지영

울산대학교 자연과학대학 화학생명과학부 환경 및 응용화학전공

### <요 약>

자연 생태계에 내분비계 교란물질이며, 유해 중금속으로 알려진 수은(Hg)은 먹이사슬을 통해서 인간에게 흡입될 수 있기 때문에 정확한 함량 분석이 불가피하다. 수은의 정량 분석 방법은 다양하게 연구되었다. 본 연구에서는 과망간산을 이용하여 전처리한 다음에 찬증기(cold vapor) 발생법으로 정량 분석을 시도하였다. 과망간산에 의한 수은의 산화 전처리 과정은 자연수, 호소수 등의 시료 뿐만 아니라 염분 농도가 높은 해수에도 적용할 수 있었다. 찬증기 발생법 중에서 개방형(open type) 방법은 수은에 대한 감도가 우수하며, 0.1 ppb 까지 정량 분석이 가능하였다. 0.1 - 30 ppb 수준의 농도 범위에서 농도 기울기가  $0.023 \text{ ppb}^{-1}$ 이며, 상관계수가 0.984인 좋은 직선 관계를 보였다. 폐쇄형(closed type) 방법은 개방형 보다 감응도는 좋지 않았지만 재현성이 우수하였다.

## Studies on the determination of trace mercury by cold vapor atomic absorption spectrophotometry using open and close circuit

K.S. Yoo · S.B. Woo · S.Y. Park · J.Y. Jyong

School of Chemistry and Biological Science

### I. 서론

수질이나 토양과 같은 환경 시료에 함유되어 있는 수은은 유해 중금속 성분으로 지정되

어 있으며, 미량의 농도가 오염되어 있더라도 생태계의 먹이사슬을 통해서 사람에게 축적되어 미나타병<sup>1</sup>과 같은 심각한 질병을 유발하는 것으로 알려져 있다. 최근에는 축적된 수은이 인체 내의 호르몬 분비를 방해하고, 교란하는 것으로 밝혀지면서<sup>2</sup> 세계 야생 동물 보호기금(WWF), 미국, 일본 등에서 내분비계 교란물질로 규정하여 특별히 관리하고 있는 실정이다<sup>3</sup>.

우리나라의 환경 관계 법규의 수질편<sup>4</sup>에서 지하수, 호소수 등의 자연수와 생수, 음용수 등의 “먹는물”에서 수은 성분은 검출되어서는 안되는 성분으로 규정되어 있다. 산업용 배출 시설에서는 공장 규모 및 업체가 위치한 지역 조건에 따라서 부지경계선 방류 수질에 한하여 부분적으로 허용을 하고 있으나, 이것도 수 ppb 이하의 미량 농도로써만 엄격하게 규제하고 있다.

수 ppb 이하의 미량으로 존재하는 수은을 분석하는 방법으로는 수은을 dithizone으로 발색시켜 492nm의 파장으로 흡광도를 측정하는 흡수 분광법이 제안된 바 있으나<sup>5</sup>, 구리, 금, 팔라듐, 은과 같은 금속 성분들이 공존해 있는 시료에서는 이 성분들이 dithizone과 착물을 형성하여 Hg-dithizone 착물과 동일한 파장에서 흡수띠를 보이므로 수은의 정량분석에 방해 요인으로 작용할 수 있다.

수질 오염 공정 시험법<sup>6</sup>에서는 일반적인 금속성분들의 정량 분석법으로 불꽃 원자 흡수 분광광도법을 추천하고 있으나, 수은의 경우에는 끓는점이 375°C 정도로 다른 금속성분들보다 매우 낮은 온도에서 기화되며, 불꽃에서도 생존시간(life time)이 매우 짧기 때문에 검출한계는 수십 ppm 수준으로 미량 농도의 분석에는 간단히 응용하기 곤란하다. 따라서 불꽃 원자화법 대신에 비화수소 발생법(hydride generation method)과 찬증기 발생법을 이용하여 분석하는 방법이 빈번하게 이용되고 있다.

비화 수소 발생법은 sodium borohydride( $\text{NaBH}_4$ )와 같은 강한 환원제를 염산 산성하에서 수소 음이온을 발생시켜  $\text{Hg}^{+2}$ 와 반응시킴으로써  $\text{HgH}_2$ 를 생성시킨 다음에, 비 불꽃 흡수셀에서 흡광도를 측정하는 방법으로 비교적 간단하며 최저 검출 한계는 80 ppb 수준이다. 이 방법을 사용할 경우에, 일반적인 환경시료는 전처리 과정과 농축 과정을 통해서 시료를 처리해야 한다.

찬증기 발생법은 수은을 금속상태의 수은으로 전환시키므로써 비화수소 발생법 보다 정량성이 우수한 것으로 알려져 있다.

따라서, 본 연구에서는 찬증기 발생 - 원자 흡수 분광광도법(CV-AAS)을 이용하여 폐쇄형 및 개방형 방법에 따라서 수은의 환원거동과 농도에 따른 정량적 특성을 조사하고, 자연수 및 산업용 배출 수질에 적용하려고 시도하였다.

## II. 실험

### 1. 기기 및 장치

본 연구에서 사용한 수은의 정량 분석을 위하여 사용한 원자 흡수 분광 광도기는 일본 Shimadzu co.의 AA-680을 사용하였으며, 수은의 찬증기를 발생시키기 위한 장치인 MVU-1A cold vapor analyzer를 연결하여 사용하였다. 발생된 수은의 찬증기는 AA-680

의 석영재질 10cm 흡광셀로 통기하였으며, 이때에 미리 정제한 아르곤 기체를 사용하여 펌프로 송풍하였다.

실험 전과정에서 사용한 물은 Millipore co.(USA)에서 제조한 Millipore plus II를 사용하여 제조한 초순수를 사용하였다.

## 2. 시약

시료의 전처리 과정에서 사용한 과망간산칼륨, 염화제일 주석, 황산 및 질산등은 모두 GR grade 이상의 시약을 사용함으로써 시약에 의한 오염성분의 영향을 제거하였다. 검량선 작성을 위한 수은 표준용액은 Merck-Kanto co.(Japan)의 원자 흡수 분광광도법용 1,000 ppm 표준용액을 희석하여 1 ppm 저장용액으로 제조한 다음에 사용할 때에 적당한 비율로 묽혀서 사용하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 시료의 전처리

환경 시료에 존재하는 수은은 Hg(I), Hg(II), 유기 수은등의 여러 가지 형태로 존재하므로 찬증기 발생법으로는 총 수은의 함량을 직접 분석하기 곤란하다. 따라서, 적당한 시료의 전처리과정을 통해서 모두 Hg(II)의 형태로 변형시켜야 한다.

한국 산업규격(KS)이나 일본 표준규격(JIS)에서는 일반적인 음용수, 식품 및 식음료 제조과정에 사용되는 물 시료의 경우에 자외선 전처리법<sup>7,8</sup>을 사용하며, 해수 등 염분을 다량 함유하는 시료의 경우에는 브롬을 이용하여 분해 전처리하는 방법<sup>9,10</sup>이 사용되고 있다. 지표수, 생활 하수, 산업폐수 등 유기물의 함유량이 비교적 낮은 일반적인 환경시료에는 과망간산염-과산화 이황산염 분해법으로 시료를 전처리 하는 방법<sup>11,12</sup>을 제안하고 있다. 자외선을 이용한 전처리 과정은 중수소등과 같은 강한 자외선을 방출할 수 있는 램프를 용액 속에 담가서 사용할 수 있는 광원과 특별한 분해 장치가 필요하며, 분해 효율은 85% 정도이다.

본 연구에서는 여러 종류의 수은들을 황산-질산으로 산성화시킨 시료 용액에 과망간산칼륨을 가하여 수은을 산화시켰다.

알킬 수은과 Hg(I)는 과망간산 산성법에 의해서 모두 Hg(II)로 산화되며 이 과정은 물중탕에서 1시간동안 분해시키면 완결될 수 있었으며, 남아 있는 과망간산은 측정과정에서 Hg(II)가 Hg(s)로 환원되는 과정에 영향을 줄 수 있으므로 hydroxyl ammonium chloride 용액을 소량씩 적색이 없어질 때까지 첨가하여 과망간산을 측정 전에 모두 제거하였다.

알킬 수은을 용해시켜 제조한 10 ppb 수은 용액을 각각 UHQ와 3% NaCl 수용액에 녹인 용액을 10개로 나누어 각각 전처리한 다음에, 이들의 농도를 폐쇄형 CV-AAS 방법으로 분석한 결과 Table 1에서 보는 바와 같이 표준편차가 각각  $9.95 \pm 0.063$  ppb (UHQ)와  $9.96 \pm 0.050$  ppb (3% NaCl)로서 재현성이 우수함을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서의 과망간산 산화법은 일반적인 자연수뿐만 아니라 해수의 경우에도 적용할 수 있는 시료 전

처리 방법으로 활용 될 수 있을 것으로 사료된다.

Table 1. Reproducibility of Hg by KMnO<sub>4</sub> pretreatment

No. of measure	10 ppb organic Hg <sup>(a)</sup>		10 ppb Hg(I) <sup>(b)</sup>	
	in UHQ <sub>(aq)</sub>	in 3% NaCl <sub>(aq)</sub>	in UHQ <sub>(aq)</sub>	in 3% NaCl <sub>(aq)</sub>
1 회	9.95	9.96	10.02	9.88
2 회	9.89	9.91	10.04	9.98
3 회	9.94	10.02	9.95	10.01
4 회	10.01	9.93	9.91	10.00
5 회	9.97	9.89	10.03	9.92
6 회	10.05	10.02	9.88	10.11
7 회	9.98	9.96	9.92	9.91
8 회	9.84	9.94	9.97	9.99
9 회	9.95	10.04	9.94	10.05
10 회	9.88	9.97	10.00	10.01
Average	9.95	9.96	9.97	9.99
Standard division	±0.063	±0.050	±0.055	±0.069

(a) chemical in the form of CH<sub>3</sub>HgCl

(b) chemical in the form of HgCl

## 2. 개방형 찬증기 발생법의 재현성

찬증기 발생법은 발생된 수은 증기를 아르곤 기체로 흡수셀까지 운반하여 AAS법으로 분석하는 방법으로써 Fig. 1에서 보는바와 같이 두 가지 형태로 구분할 수 있다. 개방형은 시료 용액에서 발생된 수은 증기가 흡수셀로 이동되어 한번 측정된 다음에는 흡수셀로부터 완전히 제거되는 방법이며, 폐쇄형은 발생된 수은 증기가 루프 내부에서 순환되어 일정 시간이 경과되면 흡수셀의 수은 농도가 일정해 지므로 재현성이 우수한 방법이다.

개방형에서는 전처리 과정에서 산화된 Hg(II)가 황산 산성 용액에서 5% 염화제일주석(SnCl<sub>2</sub>)에 의해서 Hg(s)로 환원된 다음에 아르곤을 통기하여 증기 상태의 수은을 흡수셀에서 원자화시키는 방법이다. 253.7nm에서 찬증기 발생법의 개방형 방법으로 수은을 원자화 시켰을 때에 시간에 따른 흡광도 변화를 조사하면 반응 초기에 발생된 수은의 양이 가장 많으며 시간이 경과할수록 흡광도가 감소하는 경향을 나타내었다. 정량 분석에는 최대 흡광도 값을 가지는 봉우리 높이를 사용할 수도 있으며, 봉우리의 면적을 이용하여 분석할 수도 있었다. 30ppb Hg 용액의 경우에 용액에 존재하는 수은 전량이 흡수셀로 이동되어 측정되기까지 약 40초의 시간이 소요되었으며, 봉우리의 면적은 아르곤기체 통기를 시작하는 시간부터 40초간 면적을 적분하여 검량선을 작성하였다.

동일한 농도 구간에서 검량선을 봉우리 높이로 조사한 결과, Fig. 2(a) 및 Table 2에서 보는바와 같이 농도기울기는 0.023 abs/ppb 이었고, 상관계수가 0.983인 좋은 직선관계를

가지는 검량선을 얻을 수 있었다. 그러나 동일한 농도를 수회 반복하여 측정할 경우에는 상대표준편차가 0.923으로써 재현성은 좋지 못하였다. 이것은 아르곤의 이동 속도, 수은 증기 발생 용기와 흡수셀 간의 거리등에 따라서 영향을 받기 때문으로 사료된다.

Fig. 2(b)는 봉우리 면적을 이용하여 나타낸 검량선으로써, 농도기울기와 상관계수가 각각  $463 \text{ mm}^2$  및 0.985 인 좋은 직선관계를 가졌으며, 봉우리 높이를 이용할 경우보다 더 좋은 재현성을 보였으며, 0.1ppb까지 정량분석을 할 수 있을 것으로 사료된다.

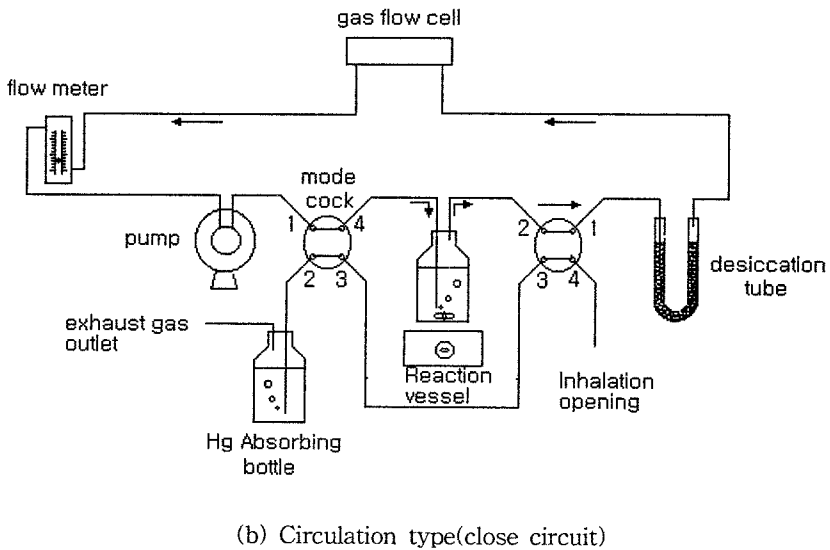
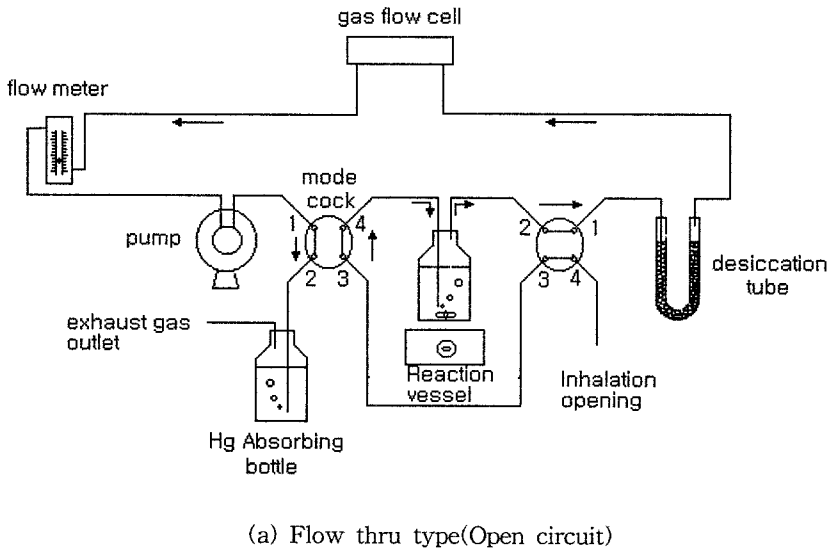


Figure 1. Schematic diagrams of cold vapor generator

Table 2. Relation between concentration of Hg and absorbance.

구 분		Conc. of Hg					
		0.1 ppb	0.5 ppb	1.0 ppb	5.0 ppb	10.0 ppb	30.0 ppb
Peak height /abs.	1 회	0.002	0.012	0.028	0.127	0.243	0.704
	2 회	0.002	0.016	0.029	0.129	0.239	0.709
	3 회	0.002	0.012	0.025	0.130	0.247	0.701
	4 회	0.002	0.015	0.026	0.131	0.244	0.706
	5 회	0.002	0.014	0.027	0.127	0.241	0.705
	Average	0.002	0.014	0.027	0.129	0.243	0.705
Peak area	1 회	40	190	430	2,270	4,720	13,870
	2 회	40	230	510	2,310	4,640	13,970
	3 회	40	210	490	2,330	4,800	13,810
	4 회	40	250	510	2,250	4,740	13,910
	5 회	40	230	530	2,270	4,680	13,890
	평균	40	230	490	2,290	4,720	13,890

### 3. 폐쇄형 찬증기 발생법의 재현성

폐쇄형 CV법은 개방형과는 달리 운반된 수은 증기가 배출되지 않고, 루프내에서 순환됨으로써, 일정 시간이 경과하면 흡수셀 내부의 수은 증기 농도가 일정해지므로, 쉽게 흡광도를 측정할 수 있는 장점이 있다.

각각 1.0 ppb, 2.0 ppb, 3.0 ppb 및 4.0 ppb의 수은 용액에 대하여 폐쇄형 법으로 분석하였을 때에 시간에 따라서 얻은 흡광도 값은 Fig. 3에 도시한 바와 같이 일정한 흡광도를 나타내는 막대형 spectrum을 얻을 수 있었으나, 0.1 ppb Hg는 검출되지 않았다. 0.5 ppb 농도에서 검출은 가능하지만 재현성이 좋지 않았다. 그러나 1 ppb 이상의 농도 범위에서는 상대 표준 편차가 0.998로써 개방형 CV법보다 월등 우수한 재현성을 나타내었다.

1 ppb에서 30 ppb까지의 농도범위에서 검량선은 Fig. 2(c)에서 보는바와 같이 농도 기울기가 0.018 abs/ppb이고, 상관계수가 0.998인 좋은 직선관계를 보임을 알 수 있었다. 개방형법과 비교하면, 농도기울기는 다소 낮았지만, 재현성이 더 우수하였으므로, 이 방법은 수 ppb 이상의 수은 폐수가 발생하는 공장에서 폐수 처리 공정에 유용하게 응용될 수 있을 것으로 사료된다.

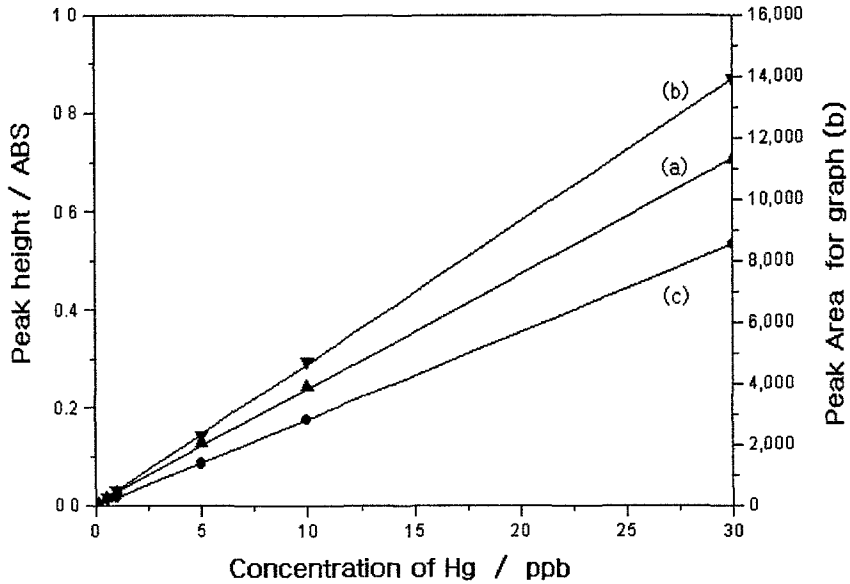


Figure 2. Calibration graphs of Hg by CV-AAS using (a) flow thru method with peak height, (b) flow thru method with peak area and (c) circulation method.

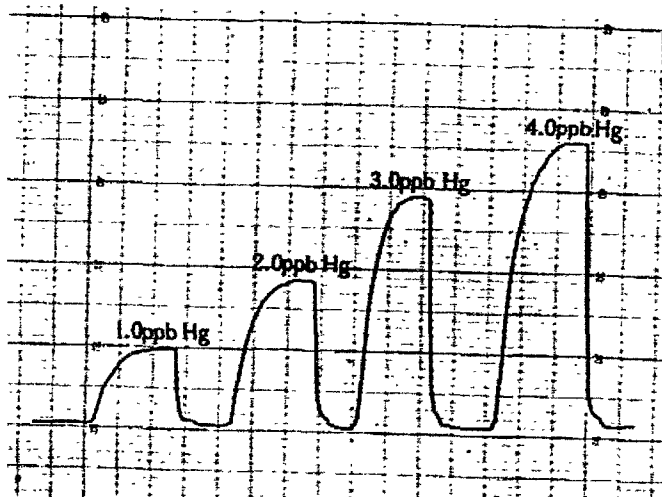


Figure 3. Spectrums of mercury by circulation type CV-AAS. (a) 1.0ppb, (b) 2.0 ppb, (c) 3.0 ppb, and (d) 4.0 ppb Hg.

#### 4. 환경 시료 분석

개방형 CV-AAS 방법은 0.1 ppb 수준까지 정량 분석이 가능하므로 하천수, 공장 방류수, 및 해수 등에 함유되어 있는 수은의 함량을 분석하여 Table 3과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

하천수질과 해수에서는 수은이 검출되지 않았으며, 약 0.9%의 염분을 함유하고 있는 공장의 배출수에서는 일부 검출되기도 하였으나, 5 ppb 이하의 수준으로 배출 허용기준 이내의 값으로 조사되었다.

Table 3. Results of mercury analysis in various sample by CV-AAS.

	open type		closed type	
	Absorbance	concentration	Absorbance	concentration
	/abs	/ppb	/abs	/ppb
RW - 1	0.000	0.0	0.000	0.0
RW - 2	0.000	0.0	0.000	0.0
RW - 3	0.000	0.0	0.000	0.0
IW - 1	0.000	0.0	0.000	0.0
IW - 2	0.012	3.8	0.004	3.5
IW - 3	0.003	1.0	0.001	Tr
SW - 1	0.000	0.0	0.000	0.
SW - 2	0.000	0.0	0.000	0.0
SW - 3	0.000	0.0	0.000	0.0

\* Tr : Trace

#### IV. 결론

환경 시료에 존재하는 총 수은의 함량은 황산-질산 산성하에서 과망간산으로 산화시킬 경우에 모두 Hg(II)로 산화시킬 수 있었으며, 시료의 종류에 상관없이 적용할 수 있는 전처리 방법으로 사료된다.

폐쇄형 CV법은 상대 표준 편차가 0.998로써 우수한 재현성을 보였으며, 1.0 ppb까지 정량 분석이 가능하였다. 개방형 CV법은 폐쇄형 CV법보다 재현성은 다소 낮았지만, 검출한계가 0.1ppb로써 감응도가 우수하여 환경시료중의 미량 Hg 성분의 정량 분석에 유용하게 사용할 수 있을 것으로 사료된다.



## V. 참고문헌

1. Smith, W. E. and Smith, A. *Minamata*: Holt, Rinehart & Winston, New York, USA, 1975.
2. <http://guide.kangwon.ac.kr/~envsci/cyber/data/lab6/endo2.htm>
3. Longfold, N. J. and Ferner, R. E. *Journal of Human Hypertension* 1999, 13(10), 651-656.
4. [Http://www.moenv.go.kr](http://www.moenv.go.kr)
5. Greenberg, A. E.; Clesceri, L. S. and Eaton, A. D, *Standard methods for the examination of water and waste water 18ed.*: American public health association, Washington, USA, 1992, p376-377.
6. 국립환경연구원, 수질오염공정시험방법, 자유아카데미, 1998, 236-243.
7. 공업진흥청장, 한국 산업규격 KS M 9102, 1996, 1-9.
8. 日本工業標準調査會, JIS 0400-66-20, 1998, 1-8.
9. 공업진흥청장, 한국 산업규격 KS M 9101, 1996, 1-7.
10. 日本工業標準調査會, JIS 0400-66-10, 1998, 1-7.
11. 공업진흥청장, 한국 산업규격 KS M 9103, 1996, 1-7.
12. 日本工業標準調査會, JIS 0400-66-30, 1998, 1-6.