

직업병 검진을 위한
검사방법의
실제 (5)

요중 수은의 정량법

특수건강진단의 직업병 검사효율을 증가시키기 위한
대책의 일환으로 '직업병 검진수기(- 사진에 의한 해설,
興生社出版部, 日本)'를 발췌하여 시리즈로 게재하는 것이다

< 김형아 >

I. 원 리

요중 수은 정량법에는 여러가지가 있지만, 그 중 디시존법이 일반적으로 널리 이용되고 있다.

디시존법은 요의 회화, 수은의 추출, 비색의 3 단계로 나뉜다.

제 1 단계는 요에 황산과 과망간산칼륨을 가해 약하게 끓여, 요의 유기물을 산화(습식회화) 한다. 냉각후, 남아 있는 과망간산칼륨과 생성된 산화망간을 염산히드로크실아민을 가하여 환원한다.

무색투명하게 된 용액에, 산화력이 남아 있지 않음을 확인한 후 디시존사염화탄소액을 가해 흔들어서 섞고, 수은을 디시존염으로 만들어 사염화탄소층에 추출한다.

사염화탄소층에 암모니아수를 가해 흔들어서 섞으면, 반응하지 않은 디시존은 암모니아층으로 이동하고 사염화탄소층에는 수은디시존염만이 남

아 등황색을 띤다. 이 색을 파장 490 μ 부근에서 비색정량한다.

II. 기구·시약

1. 기 구

기구, 시약병의 품명, 규격, 용도는 표와 같다. 유리기구는 가능하면 경질의 것이 좋다. 유리기구는 따뜻한 물은 질산으로 세척한 후 사용한다.

2. 시 약

수은정량용의 시약은 특급을 사용한다. 진한 황산(H_2SO_4), 과망간산칼륨($KMnO_4$), 염화히드로크실아민($NH_2OH \cdot HCl$), 사염화탄소(CCl_4), 디시존($C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot N \cdot N \cdot C_6H_5$), 에틸알코올(C_2H_5OH), 28% 암모니아수(NH_4

OH), 염산 (HCl), 염화제 2 수은 (HgCl₂), 요오드화칼륨 (KI), 질산 (HNO₃), 질산은 (AgNO₃), 페놀레드, 가용성 녹말, pH시험지, 티몰블루, 여과지 No.29 cm 및 24 cm, 증류수 또는 탈이온수.

수은의 정량용 시약은 수은이 들어 있지 않은 것을 준비할 필요가 있다. 일반적으로, 시약은 수은제거를 실시한다.

1) 증류수 또는 탈이온수 (H₂O) : 이하 물이라 한다.

수은을 함유하지 않은 물을 준비하는 데는 유리제품의 증류기에서 제조된 증류수라든지 이온교환수지를 통해 여과정제된 탈이온수를 사용한다.

이런 것 등을 구할 수 없을 때는, 금속제의 증류기를 사용해서 증류한 증류수를 사용하게 된다. 이 때에는, 요를 정량하는 때 모든 동량의 시료 또는 물을 사용하여 공시험을 행하고 요중 수은의 흡광도로부터 공표본의 흡광도를 빼야만 한다.

2) 진한 황산

3) 과망간산칼륨

4) 포화과망간산칼륨액

1ℓ의 시약병에 70g의 과망간산칼륨을 넣고, 1ℓ의 물을 가해 마개를 막고 충분히 세계 섞어 하루 밤 방치한 후, 상층액을 사용한다.

5) 사염화탄소 (특급사용)

〈사염화탄소 취급상의 주의〉

사염화탄소는 유독하므로 그 증기를 흡입하지 않도록 해야 한다.

사염화탄소의 정제는 물론, 수은의 정량에서 사염화탄소를 사용하는 경우는 통풍장치의 충분한 설비가 있는 장소에서 작업을 행해야 한다.

사용한 사염화탄소는 흐르는 것을 조심하여

병에 회수하여 반드시 마개를 해 둔다.

또, 사용한 사염화탄소는 정제법에 의해 정제하여 사용할 수 있다.

6) 디시존사염화탄소액

〈필요한 시약〉

붉은 염산 (1 : 1)

물 1에 염산 1을 가한다. 이 염산을 써서 0.2% 암모니아수 50ml를 적정하여 증화한 양을 미리 계산해 두면 다음의 조작에 편리하다.

디시존사염화탄소원액

1ℓ의 분액피펫에 약 20ml의 사염화탄소와 20mg의 디시존을 넣고 녹인다. 여기에, 0.2% 암모니아수 400ml를 가해 세계 흔들면 디시존은 암모니아수에 이행되어 등황색을 띄고 불순물은 사염화탄소층에 남는다.

정지, 분리한 후 사염화탄소층을 버리고 새 사염화탄소 20ml를 가해 암모니아액을 세척한다. 사염화탄소층에 착색이 없어질 때까지 이 조작을 반복한다.

마지막의 사염화탄소를 버리고, 암모니아액에 붉은 염산을 가해 디시존이 녹색을 띄면 염산은 한 방울씩 가해, 티몰블루 pH시험지가 적색으로 변하면 사염화탄소 100ml를 분액피펫에 더한다. 세계 섞으면 디시존은 다시 사염화탄소에 이동되어 선록색을 띤다.

사염화탄소층을 분리하여 다른 1ℓ의 분액피펫에 옮겨, 50~100ml의 물을 가해 세계 섞어 씻는다. 세척을 수 회 행했으면, 사염화탄소층을 분리한다.

분리된 디시존사염화탄소액은 순수알코올 0.5ml를 가해 갈색병에 넣어 냉암소에 보관한다. 3~4개월 보존할 수 있다.

7) 수은추출용 디시존사염화탄소액

디시존사염화탄소액을 수은의 정량에 사용하

표 1 . 사용한 기구

품 명	용 량	갯 수	사 용 목 적
시약병	입구넓은 폴리에틸렌 1ℓ 또는 2ℓ	시료수만큼	채뇨용
	1ℓ	2	Sat KMnO ₄ 9N-NH ₄ OH
	500ml	3	50%W/V NH ₂ OH·HCl, 표준액, AgNO ₃
	500ml (茶)	2	디시존원액 · 추출용디시존
	입구넓은 시약병 폐 병	여 러 개	H ₂ SO ₄ · CCl ₄ ...회수용
메스플라스크	100ml	1	요오드화칼륨전분지
	30ml	1	페놀레드
메스실린더	1ℓ	1	표준원액
	100ml	1	표준액
	1ℓ	1	Sat-KMnO ₄ , 9N-NH ₄ OH
	500ml	1	50%W/V NH ₂ OH·HCl
	100ml	1	H ₂ SO ₄
비이커	50ml	1	CCl ₄
	10ml	1	0.2% NH ₄ OH 제조, C ₂ H ₅ OH, 전분제조
	1ℓ	1	0.2% NH ₄ OH
	500ml	1	50%W/V NH ₂ OH·HCl
삼각플라스크, 마개	300ml	1	KI
	300ml	1	HCl (1:1)
	100ml	1	
분해플라스크	300ml	6	검량선작성, 0.2% 암모니아수
분액퍼널 (및 받침대)	500ml	2	시료, 회화
	1ℓ	2	디시존원액 · CCl ₄ 정제
	500ml	6	50%W/V NH ₂ OH·HCl, 수은염의 분리
피펫	100ml	6	암모니아수에 의한 세척
	홀 피펫 50ml	1	요 (시료)
	// 10ml	2	표준액, 추출용디시존
	메스피펫 1ml	1	//
	// 고무달린 피펫 (대략 쓸 수 있는 것) 10ml	1	H ₂ SO ₄
퍼 널	5ml	3	CCl ₄ , 디시존액
	14cm	1	CCl ₄ 디시존원액, 50%W/V NH ₂ OH·HCl
시험관	4.5cm	6	수은염의 분리후 수분제거
	15mm	6	
분마기 (유리제품)	8cm	1	전분제조
피펫		1	H ₂ SO ₄ , CCl ₄
광전비색계, 필터 - 490 mμ		1	

는 경우는, 그 때마다 원액을 시험화탄소로 10 배 희석하여 사용한다.

8) 50 % (W/V) 염산히드로크실아민액

500 ml 바이커에 50 g의 염산히드로크실아민을 넣어 물을 가해 녹여 100 ml 되게 한다.

500 ml 분액퍼널에 옮겨, 디시존사염화탄소원액 수 방울과 사염화탄소 5 ml를 가해 잘 흔들고 시약중의 수은을 제거한다.

이 때, 가한 디시존의 녹색이 남아 있어야 한다.

정치, 분리 후, 사염화탄소층을 버리고 여기에 사염화탄소 5 ml를 가해 잘 흔들어 섞고 디시존을 씻어 없앤다. 이 조작은 사염화탄소층에 디시존의 착색이 보이지 않을 때까지 반복한다.

최후의 사염화탄소층을 분리, 제거한 후, 여과하여 시약병에 넣는다.

9) 요오드화칼륨전분지

10) 9 N 암모니아수

28 % 암모니아 100 ml를 취해 물 60 ml를 가해 만든다.

11) 수은표준액 (1 μg/ml)

염화제 2 수은 0.1354 g을 정확하게 달아, 1 l의 메스플라스크에 물로 녹여 정확히 1 l 되게 한다.

이 수은의 농도는 100 μg/ml이므로 검량선을 만드는 경우는 10.0 ml를 취해 100 ml 되게 물을 가한다. 이 수은이 10 μg/ml이다.

III. 방 법

1. 검량선 작성

수은표준액 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 ml를 각각 300 ml 삼각플라스크에 취해, 진한 황산 5 ml와 물 50 ml 및 염산히드로크실아민액 1 ml를

각 플라스크에 가하여 잘 혼합한다. 이것을 500 ml 분액퍼널에 옮겨, 소량의 물로 씻어 분액퍼널에 가한다. 물을 가해 200 ml 되게 한다.

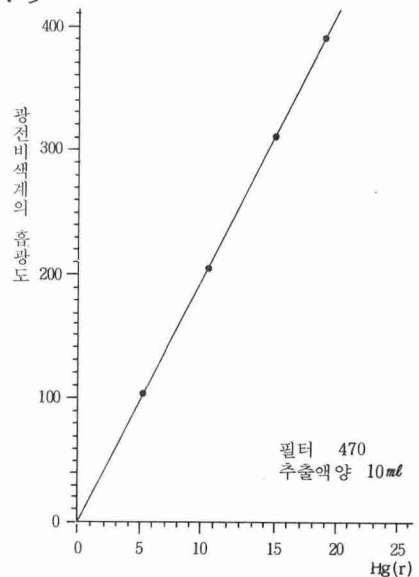
추출용 디시존사염화탄소액 10.0 ml (비색계에 의해서는 5.0 ml라도 되지만, 일정하게 할 필요가 있다)를 가해, 약 2분간 격렬하게 흔들어 섞은 후, 정치하여 사염화탄소층이 분리되면, 사염화탄소층을 9 N 암모니아 15 ml를 넣은 다른 100 ml 분액퍼널에 옮겨 약 1분간 흔들어 섞고, 반응하지 않은 디시존을 암모니아액에 이행시킨다.

사염화탄소층이 분리되면 분리여과하여 시험관에 모은다.

이 용액을 광전비색계를 써서 파장 490 mμ 또는 그 근처 파장에서 물을 대조로 측정하여 흡광도를 구한다. 수은 0은 공표본으로서 다른 흡광도로부터 뺀다.

흡광도를 종축으로, 수은농도를 횡축으로 하여 측정치를 연결하면 직선이 얻어진다 (검량선, 그림).

[그림 1]



요충 수은의 검량선 (ADS 광전비색계)

2. 방 법

1) 시료의 회화

요 50.0 ml를 분해플라스크에 취해 진한 황산 5.0 ml와 포화과망간산칼륨액 20 ml 및 과망간산칼륨 분말 5 g을 가해 끓여 넘치는 것을 막기 위해 모세관 조각을 여러 개 넣고 환류냉각기를 장치한다.

전열기 또는 가스버너 위에서 돌연히 끓는 것을 주의하면서 2시간 끓인다. 가열을 시작하면 처음 뚜렷하게 기포가 생기므로 이 때는 특히 가열을 서서히 한다.

2시간 회화가 끝나면, 냉각·방치후 다음 단계를 행한다.

2) 과망간산칼륨등의 환원

분해플라스크를 가볍게 흔들면서 염산히드로크실아민을 피펫으로 대략 5 ml정도 떨어 뜨린다. 과망간산칼륨의 잔여물과 망간산화물은 환원분해되어 용액은 무색투명하게 된다.

용액에 요오드화칼륨전분지를 담그어, 자색이 되지 않으면, 500 ml 분액피펫에 옮겨 물을 가해 전량이 200 ml되게 하여 수은을 추출한다.

3) 수은의 추출

분액피펫에 추출용 디시존용액 10.0ml를 가하고, 마개를 막지 않은 채로, 물층과 가능하면 혼합한 후, 마개를 하고 2분간 세게 흔들어 섞는다.

정지·분리 후, 사업화탄소층을 9 N 암모니아 25 ml와 염산히드로크실아민용액 1 방울이 들어 있는 분액피펫에 옮긴다.

분액피펫을 1분간 세게 흔들고, 과잉의 디시존을 암모니아액층으로 이행시킨다. 정지하여 두 층이 분리되면 사업화탄소층을 분리여과하여 시험관에 옮겨 비색에 이용한다.

4) 비색정량

비색은 검량선작성의 비색경우와 같이 물을 대

조로 하여 흡광도를 구하고 공표본치를 뺀 후 검량선에 의해 수은량을 읽는다.

시료의 요량은 50 ml이므로 이 값을 20배 하면 $\mu\text{g}/\ell$ 가 얻어진다.

3. 요 모으는 방법

1) 24시간 요 또는 작업시간 8시간의 요를 모은다.

산업위생 목적상 요중 수은을 정량하는 경우, 하루종일의 요 전량을 모으든가 작업시간 중의 전량(8시간 요)을 모아, 그 중 50.0 ml를 측정기에 사용한다. 이것이 곤란한 경우는 작업중에 배뇨된 1회 요로부터 50.0 ml를 써도 좋다.

2) 채뇨병 준비

마개있는 입구가 넓은 폴리에틸렌병 또는 유리병을 준비한다.

병은 깨끗이 씻어서 쓰고, 이름이 쉽게 판별되도록 한다.

3) 요 비중

요량은 경우에 따라 증감이 있으므로 반드시 비중을 측정한다. 가능하면, 크레아티닌 농도도 측정한다.

IV. 판 정

1. 요중 수은농도의 의의

수은에 접촉 또는 폭로되지 않은 건강인의 요중 수은농도는 측정자 또는 측정방법에 따라 다르다.

上田 등 (디시존법) 55~78 $\mu\text{g}/\ell$, 평균치
61.8 $\mu\text{g}/\ell$

필 자 (디시존법) $\bar{x} + S.D. = 14.9 \pm 8.6 \mu\text{g}/\ell$
山口 (자외선흡수법) 0~45 $\mu\text{g}/\ell$

수은작업자의 요에는 환경수은농도에 거의 평행하게 수은이 배설된다. 생체내에 들어간 수은

의 9 ~ 32 %가 요중으로 배설된다고 한다. 그러나, 유기수은의 경우는 요중 수은의 의의는 적다.

산업위생학적으로 이상하게 높은 농도는 300 $\mu\text{g}/\ell$ 가 일반적으로 인정되고 있다. 그러나, 이 값은 굉장히 높지만 중독을 의미하는 것은 아니다. 요중 수은농도가 100 $\mu\text{g}/\ell$ 를 넘는 경우는 환경관리 또는 작업관리를 충분히 행해야 한다.

2. 요중 수은농도의 보정

요중 수은농도는 일반적으로 $\mu\text{g}/\ell$ 로 표시되지만, 요량은 음수량에 따라 변하고, 또, 발한에 의해서도 영향을 받으므로 요중 크레아티닌을 동시에 측정하여 크레아티닌 일정량에 대한 수은량으로 표시하면 합리적이지만, 좀 복잡하다. 크레아티닌은 동일인에서 일정시간에는 거의 배설량이 일정하다.

수은을 측정하는 요의 비중을 동시에 측정하여 요 평균비중 1.024로 요중 수은을 보정하는 방법도 있다.

측정된 수은농도 $\mu\text{g}/\ell$ 에 24/G를 곱한다. 이 G는 요비중을 예를 들면 1.018이면 18을 소수점을 무시하고 읽어, 24/18로 하면 된다.

V. 요중 수은의 간이 정량법 (西村變法)

1. 원 리

회화방법만이 전술한 것과 다르다. 표본요에 수산화나트륨용액과 과망간산칼륨용액을 가해, 진한 황산을 떨어 뜨리면 수산화나트륨과 황산의 반응열 때문에 요의 유기물이 산화(회화)된다.

2. 기구·시약

기구는 환류냉각기징 | 분해플라스크를 제외

하고 앞서 기술한 것과 같다.

시약은 포화수산화나트륨 (NaOH, 약 50 %)이 필요하다. 포화수산화나트륨 5 ml를 중화할 황산의 양을 미리 적정하여 기록해 둔다.

3. 방 법

요 50.0 ml를 50.0 ml 삼각플라스크에 취해, 포화수산화나트륨 5 ml와 포화과망간산칼륨용액 25 ml를 가하고 잘 섞어 10 분간 방치한다. 삼각플라스크를 흔들며 주면서, 진한 황산을 1 방울씩 떨어 뜨리면 반응열 때문에 뚜렷하게 발열한다. 가한 황산 양은 5 ml의 수산화나트륨을 중화한 양으로, 5 ml 여분으로 넣는다.

냉각 후, 50 % 염산히드로크실아민을 떨어 뜨려 용액을 투명하게 한다. 1회 조작으로 투명하게 되지 않으면, 다시 한번 반복하는데, 황산 양은 수산화나트륨을 중화한 만큼의 양이면 된다.

기타 방법은 전술한 것과 같다.

