

수소화 반응 후 석영전기로, 원자 흡수 분광기를 이용한 환경 시료에서의 수은(II)[Hg(II)], 모노메틸수은[CH₃Hg⁺] 및 디메틸수은[(CH₃)₂Hg] 검출에 관한 연구

이성언 · 원호식 · 이동섭*

한양대학교 신소재화학과, *삼육대학교 화학과

Determination of Mercury(II), Monomethylmercury Cation and Dimethylmercury by Hydride Generation Cryogenic Trapping and Atomic Absorption Spectroscopic Detection

Sung-eon Lee, Ho shik Won and Dong-sup Lee*

Department of Chemistry and Material Science Hanyang University
Ansan 425-791, Korea

*Department of chemistry Korean Sahmyook University,
Chung Ryang POB 118 Seoul 130-650, Korea

Mercury(II) Chloride(HgCl₂), monomethylmercury chloride(MeHgCl) and dimethylmercury(Me₂Hg) were simultaneously determined from aqueous samples by hydride generation volatilization, trapping and separation on a chromatographic column and detection by atomic absorption spectrometry in a heated quartz furnace. Detection limits for Mercury(II) chloride, Methylmercury chloride and Dimethylmercury were 0.58, 0.46 and 0.82 ng/g.

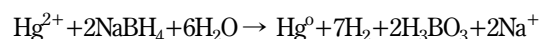
Key words: Atomic absorption spectrometry; Hydride generation; cryogenic trapping; Mercury(II); Monomethylmercury; Dimethylmercury; Environmental analysis

1. 서 론

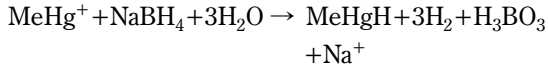
수은과 그 화합물들의 위험성은 널리 알려진 사실이며 많은 연구자들이 환경 시료에서 수은 화합물을 검출하였다. Nriagu는 1983년에 대기 중으로 방출되는 수은의 양이 3.6×10^9 g/year이며, 이중 2.5×10^9 g/year 가 자연에 분포되어 있음을 보고하였다¹. 무기수은은 그 자체가 독성이 있으나, 자연 환경에서 메틸 화 반응을 거치게 됨에 따라 메틸 수은을 형성하게 되며 메틸 수은(CH₃Hg⁺)은 알킬 수은 중 가장 독성을 강하게 나타나는 것으로 알려 졌다.² 바다 생선의 건조 중량 1g 당 수은은 4~1,000ng이 검출되며 그 중 95%이상이 메틸수은이다.³ 이렇게 메틸수은이 많은 이유는 무기수은이 체내로 들어온 후 메틸화 과정에 의하여 메틸 수은으로 변화하는 것으로 보고되고 있다.² 환경 시료에서의 무기수은(Hg(II)), 메틸수은은 일반적으로 추출 분

리, 응축, 그리고 검출 등의 단계^{3,4,5}를 거친다. 일반적으로 메틸 수은을 분석하는 방법은 GC-ECD를 이용하는 방법^{2,6}과 원자흡광 분광광도기를 이용하는 방법^{2,3}이 있다. 본 실험에서 사용한 GC-AAS는 Hydride generation을 이용하여 Hg(II)와 메틸 수은을 동시에 분석하였다. 무기수은(Hg(II)), 메틸수은 (CH₃Hg⁺), 그리고 디메틸수은(Me₂Hg, 내부표준물질)을 GC로 분리 AAS검출기를 사용하여 검출 최적조건과 굴시료 속에 수은화합물을 검출하였다. 검출하기 위하여 수소화 반응을 시키며 위의 반응은 아래와 같다.³

Hg(II)는 NaBH₄와 반응하여 Hg⁰을 형성한다.



메틸수은 이온은 NaBH₄와 반응하여 MeHgH를 형성한다.



2. 실험

2.1. 기구

본 실험에 적합한 기구들은 아래와 같다.(Fig. 1) 수소화 반응을 시킬 수 있는 반응용기는 5×5 cm의 둥근 바닥 플라스크이며 11×2.5 cm의 목 부분을 가지고 있으며, 반응용기의 벽면에 고무마개 (Aldrich No. Z10072-2 o.d 8mm, i.d 6mm)를 덮어씌운 주입구를 가지고 있다. 헬륨기체의 유속을 반응용기와 통과 연결관의 두 방향으로 바꿔주는 유량계 (Hamilton Four way valve No 86731)를 사용하였다. 헬륨가스가 통과하는 테프론 통과 연결관 (2 mm i.d)은 6mm i.d 8 mm o.d 테프론 관에 넣고 니크롬선 (32 gauge)으로 외부 테프론관을 감고 테프론 테이프로 니크롬선 외부를 감싸주었다. 물질 분리를 위한 컬럼은 OV-1(53 cm, 9 mm, i.d, 충전 중량 2.5 g)을 제작하였고 외부를 석면천으로 감고 니크롬선으로 감은 다음 다시 석면천으로 감쌌다. 검출기의 석영관은 13 cm×1.0cm i.d 크기로 제작하였다. 석영관은 1.5 cm 넓이의 세라믹천으로 감싸고, 니크롬선을 2겹의 사슬처럼 꼬아서 고르게 감싼 후 2 cm 넓이의 세라믹천으로 감쌌다. 석영관은 원자흡수

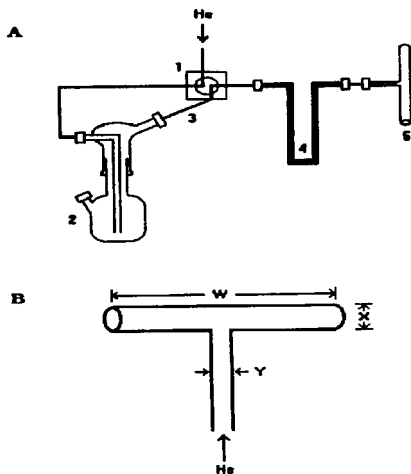


Fig. 1. Hydride generation apparatus (A) 1. Flow meter 2. Reaction flask 3. Heated Teflon tube 4. Separation column 5. Electric Quartz Furnace (B) Shape of Quartz Furnace W : 13 cm, X : 1.0 cm, Y : 0.8 cm for determination of inorganic mercury and organo-mercury compounds.

Table 1. Condition of analysis of GC-AAS

Kind	Conditions
Injection volume	100ul
Column	OV-1
Detector	AAS Hg EDL
Detector temperature	835°C
Oven temperature	100°C Isothermal
Carrier gas	He 90ml/min

분광기(Perkin-Elmer 2380)에 장착하기 위해 철제판 위에 얹었다. 그리고 AAS의 기계적인 조건은 slit width 0.2 파장 253.7 nm, 였다. 램프는EDL system 2를 사용하였다. 헬륨유속은 90 ml/min을 유지하였다. 열 공급기의 통과 연결관에 대한 전원은 20V(약 50°C)이다. 석영전기로(35V, 약 835°C)는 일정하게 유지하였다. 컬럼은 15V에서 2min, 30V에서 3min을 가열하였으며 분석을 위한 GC의 조건은 아래와 같다. (Table 1) 모든 온도는 Fisher사의 TRACEABLE EXPANDED-RANGE THERMOMETER(-40~1200°C)를 사용하여 측정하였다. 초음파추출을 위한 기기는 Bransonic 2510 model을 사용하였다. 모든 데이터는 영린기기의 Autochro-2000을 이용하여 출력되는 신호를 적분하였다.

2.2. 시료 및 초자기구

사용한 모든 물은 2차 증류수를 이용하였으며(18MΩ) 모든 초자기구는 사용 후 비눗물로 잘 세척한 다음 6% HNO₃에 12시간 동안 담가둔 후 증류수를 이용하여 헹구어주었다. 표준용액 제조시 CH₃HgCl(Waco PTK 0047 85%), (CH₃)₂Hg(Aldrich 95%), NaBH₄(Aldrich 99%), CH₃OH(Merck) HgCl₂(Jassen 99.5%), HCl(Merck 35%)을 사용하였다.

2.3. 표준용액

모든 물질 CH₃HgCl, (CH₃)₂Hg은 메탄올에 HgCl₂은 0.1M 염산에 녹였으며(1000 ug/ml) -4°C 냉장고에 보관하였다. 최적조건 및 검정곡선을 위하여 제조한 표준용액은 매일 새로 제조하여 사용하였다.

2.4. 실험방법

반응용기에 15 ml의 2차 증류수에 표준용액 100 ul를 넣은 다음 6M HCl을 넣어 NaBH₄를 1 ml를 넣은 후 최종 pH가 9.22가 되게 한다. 표준물질을 넣은 후 고무마개를 통하여 6% NaBH₄ 용액을 주사기를 사용하여 주입한다. 이때 운반기체로써의 헬륨은 반응용기에

서 반응 용액을 정화시키고 있게 한다. 자석 젓개를 3분간 돌린 후 유량계를 컬럼 쪽으로 돌린다. 액체질소를 치우고 1분 후에 인테그레이터를 작동하며, 이 때 컬럼을 가열시킨다. 57V(100°C)로 등온으로 가열한다. 위의 조건에 다른 머무름 시간은 HgH_2 (0.332), $MeHgH$ (0.938), Me_2Hg (1.300) 였다.

2.5. 추출³⁾

첫 번째 단계는 시료 7g을 액체질소에 넣어 동결시킨 후 막자사발에서 간다. 100ml 시약병에 0.1M HCl 25 ml와 함께 넣고 42KHz, 60°C 초음파 세척기에서 한 시간동안 초음파분쇄를 시킨다. 초음파 분쇄를 시키고 난 후 각각의 원심분리관에 6 ml씩의 여액을 넣고 5ml의 메틸알콜을 각 원심 분리튜브에 넣어준다. 두 번째 단계로는 원심분리기에 넣고 3,500 rpm에서 한 시간 동안 원심분리를 시키고 상층액을 추출하여 100 ul를 반응용기에 넣는다.

3. 결 론

3.1. 수소화반응에 미치는 pH의 영향

본 실험에서는 $NaBH_4$ 와 pH와의 관계를 알아보았으며 최적조건은 6% $NaBH_4$ 1 ml에다 최종 pH를 9.22로 맞추었을 때 최대 면적을 나타내었다.(Fig. 2)

3.2. 통과 연결관과 석영관의 최적조건

통과 연결관은 10-30V의 다양한 전압으로 가열해도 $Hg(II)$ 과 메틸수은의 시그널 면적에는 영향을 미치지 않는다. 그러나, 최소한 20V는 잔여수은을 제거하는데 필요하였다. 검출기에 석영관의 온도는 수은화합물에 대

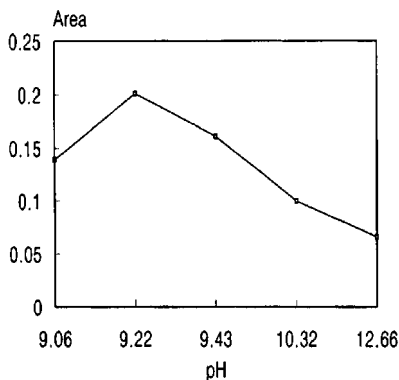


Fig. 2. pH effect on signal area for MeHg.

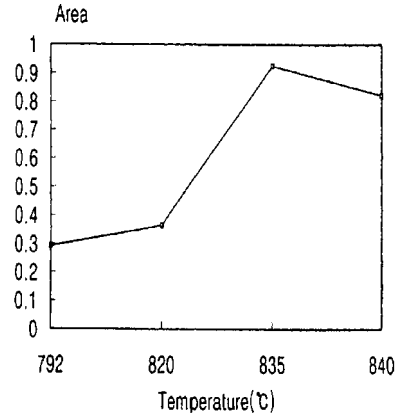


Fig. 3. Optimal peak area for MeHg.

하여 최소 검출한계에 큰 영향을 미쳤다. 이 실험에서는 메틸 수은의 검출이 목적이므로 메틸수은에 대한 석영관 온도의 최적조건은 835°C에서 최대 면적으로 나타내었다. (Fig. 3)

3.3. 검정곡선의 작성

표준물질 $HgCl_2$, CH_3HgCl , $(CH_3)_2Hg$ 의 검출한계를 구하였다.(Table 2) 각 물질의 검정곡선은 0-8ng/g 까지 좋은 직선성을 보여주고 있다. 모든 검정곡선은 각 농도당 3회씩 측정하여 평균하였다. 3회씩 측정한 재현성 실험에서는 세 물질 모두 오차 범위 5%안에 들었다. (Table 3) Fig. 4와 Fig. 5는 각각 standard와 굴속에서

Table 2. Statistical Detection Limit and Correlation Coefficient of organotin compounds

Compounds	Detection Limit (ng/g)	Correlation coefficient
Mercury(II)	0.58	0.9999
Methylmercury	0.46	0.9999
Dimethylmercury	0.82	0.9992

Table 3. Peak Area Reproducibility Test for Mercury(II), Methylmercury cation and Dimethylmercury in standard deionized water (8ng/g)

Sample	Mercury(II)	Methylmercury	Dimethylmercury
1	0.546	0.193	0.267
2	0.562	0.197	0.286
3	0.57	0.199	0.278
Mean	0.56	0.20	0.28
SD	0.012	0.0031	0.0095
RSD	2.18	1.56	3.44

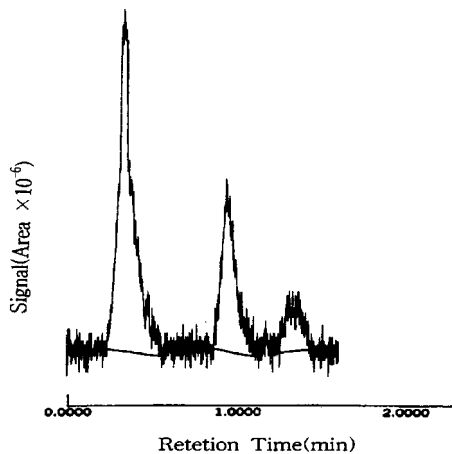


Fig. 4. Chromatogram for 40ng each of Hg(II), MeHg, and Me₂Hg analytes.

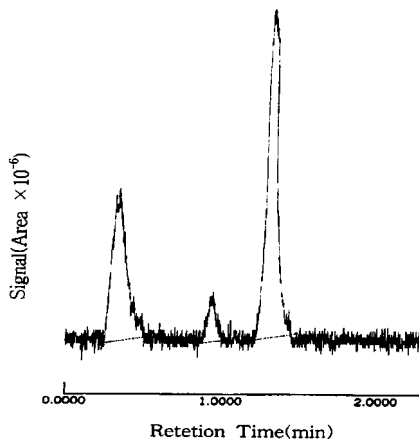


Fig. 5. Chromatogram of Hg(II) and MeHg from an extract of oyster. Me₂Hg is an internal standard.

추출한 수은(II) 및 수은 화합물의 크로마토 그래프이다.

4. 결 론

본 실험에서 목적인 Hg(II)과 CH₃Hg⁺ 화합물을 검출하는데 있어서 수소화 발생과정의 최적조건 및 그것을 분리하는 조건을 찾아내 동시 분석하여 이를 통하

여 굴 속에 있는 Hg(II) 및 그 화합물을 검출하였다. 본 실험을 통하여 우리 주변환경의 어패류 및 퇴적물이 수은에 의해 오염되어 가고 있음을 인식할 수 있었다. 특히 메틸 수은은 우리가 자연 중으로 내보내는 것이 아니라 생물체 체내에서 발생하는 것으로 알려지고 있고 그것이 무기 수은보다 강한 독성을 가지고 있기 때문에 문제가 되고 있다. 본 실험을 통하여 생명 체 안에 흡수된 수은의 양과 메틸화 과정에 의해 발생된 메틸 수은의 농도를 동시에 정량할 수 있었다.

참고문헌

- 1) J. O Nriagu, A global assessment of natural sources of atmospheric trace metal. *Nature*, Vol 338 No 6210 47-49, 1989
- 2) P. J. Craig. 1986 *Organometallic compounds in the environment*, 1st ed 65-109 Longman group Limited, England
- 3) Richard Puk, James H. Weber, Determination of mercury(II), monomethylmercury cation, dimethylmercury and diethylmercury by hydride generation cryogenic trapping and atomic absorption spectrometric detection *Analytica. Chimica. Acta*, Vol 292 175-183 1994
- 4) Morrison MA, Weber JH Martin Comparison of digestion media for speciation of mercury in the seagrass *zostera marina L.* followed by quantitation by hydride generation atomic fluorescence spectrometry *Environmental science&technology* Vol 31 No 11 1997
- 5) Pannhorst TS, Weber JH Speciation of mercury in eelgrass(*zostera marina L.*): a seasonal study in the great bay estuary, New hampshire *Appl organometal Chem* Vol 13 No 6 461-467 1999
- 6) A. M. Caricchia, G. Minervini, P. Soldati, S. Chiavarini, C. Ubaldi and r. Morabito *MICROCHEMICAL JOURNAL* 1997 55 44-55.
- 7) M. Logar, M. Horvat, H. Akagi, T. Ando, T. Tomiyasu and V. Fajon *Appl. Organometal. Chem.* 2001, 15 515-526.