

BSPE 97619-00-1054-4

금에 의한 수은 포집 장치 및 냉증기  
원자흡수분광법에 의한 수은 측정장치의  
전처리 시스템 자동화에 관한 연구

A study on the automation of pretreatment  
system for Hg determination by CVAAS  
using gold trap

1998. 2

한국해양연구소

# 제 출 문

한국해양연구소장 귀하

본 보고서를 “금에 의한 수은 포집 장치 및 냉증기 원자흡수분광법에 의한 수은 측정장치의 전처리 시스템 자동화에 관한 연구”의 최종보고서로 제출합니다.

1998년 2월

한국해양연구소

연구책임자 : 김경태(해양화학연구부)

연 구 원 : 이수형, 양동범

김은수, 오재룡

강성현, 조성록

이기복, 유 준

진용현, 심무준

신명국, 김성애

이연정, 장현숙

# 요 약 문

## I. 제 목

금에 의한 수은 포집 장치 및 냉증기 원자흡수분광법에 의한 수은 측정장치의 전처리 시스템 자동화에 관한 연구

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

환경에서 수은의 독성 때문에 수은의 정량적인 분석법에도 많은 발전이 있었다. 현재 수은 측정용으로 금아말감을 이용한 CVAAS의 전처리 시스템이 자동화되어 시판되고 있으나 비싼 가격과 타회사 타기종과의 호환성 문제 때문에 이미 보유하고 있는 AAS에 충분히 활용할 수 없다.

따라서 연구실에 보유중인 Varian AA Model 875에 사용할 수 있는 저렴한 가격의 전처리 자동제어 시스템을 만들 필요가 있다.

## III. 연구개발의 내용

본 연구에서는 연구실에서 이미 보유하고 있는 AAS(Model: Varian 875)에 활용 가능한 금 아말감을 이용한 CVAAS에 의한 수은 측정장치 중에서 전처리 시스템을 자동화하며, 중요한 자동화 범위는 다음과 같다.

- 일련의 측정과정 One-touch operation system
- 유입 개스의 각 단계별 유량 전환 자동화
- 수은의 포집 및 분리 자동화

- 수은의 분리 측정시 기록장치 작동 자동화
- One-touch 긴급 작동 정지

## VI. 연구개발의 결과

수은 정량을 위한 전처리 장치의 자동제어 시스템이 제작되었다. 이 시스템은 one-touch operation system으로 저렴한 가격으로 제작이 가능하며, 다양한 기종의 AA에 적용 가능성이 있으며, 수동 조작에 비해 분석시간을 단축시키고, 분석자의 편의를 도모할 수 있다.

단기간 안정도 오차는 1.3%였으며, 장기간 안정도는 단기간 안정도보다 다소 나쁘게 나타났으나, 각 Running에서의 calibration curve의 신뢰도인 농도와 흡광도의 상관계수( $R^2$ )는 0.999 이상으로 높았다. 본 장치의 측정 감도는 200pg/0.0044A였으며, 검출한계(detection limit)는 68pg였다. 각 종 표준물질에 대한 측정치는 certified value와 비교적 잘 일치 하였으나, 퇴적물의 경우만 다른 두 물질보다 약간 낮은 회수율(90%)을 나타내었다.

## V. 연구개발 결과의 활용

본 연구에서 개발된 전처리 장치 자동 제어 시스템을 이용한 일반적인 환경시료의 분석은 큰 어려움이 없을 것으로 예상된다. 그러나 1ng/l 이하의 시료 분석을 위해 200ml 이상의 시료를 필요로 하는 단점이 있으며, 극미량 시료를 소량으로도 분석하기 위해서 gold trap의 구조를 개량하고, 측정시 carrier gas에 의한 수은의 회석을 억제하여 분석 감도를 향상시킬 필요가 있다.

## SUMMARY

The toxicity of mercury in the environment has been well established. Over last two decades, extensive development in analytical techniques of environment mercury has been made. The technique with the most widespread usage has been cold vapor atomic absorption(CVAAS). Preconcentration technique of mercury using gold amalgamation has helped to improve detection limit and sensitivity.

In order to overcome several disadvantages of manual operation in this technique, automatic preconcentration instruments for mercury determination are developed and these are commercially available. But in price as well as in practice, commercial automatic systems are not useful.

So a low-cost automated control system for mercury determination by CVAAS using gold amalgamation was constructed in this study.

An error of short term stability of this system was of 1.3%. Although long term stability was worse than short term stability, correlation coefficients( $R^2$ ) of absorbance with mercury concentration in each running of long term stability was higher than 0.999. Quantitative recovery was obtained on a variety of standard reference materials(Water-NBS 1641b, Fish tissue-NRCC DORM-2, Marine sediment-NRCC MESS-2).



# Contents

List of Figures .....	11
List of Tables .....	13
Chapter 1. Introduction .....	15
Chapter 2. Automatic control of pretreatment system .....	17
Section 1. Principle of CVAAS .....	17
Section 2. Manual system .....	17
Section 3. Construction of automatic pretreatment system .....	21
1. Composition of pretreatment system .....	22
2. Composition of automatic control system .....	25
Chapter 3. Test of automatic pretreatment system .....	31
Section 1. Reagents and instruments .....	31
1. Reagents and SRMs .....	31
2. Instruments .....	32
Section 2. Analytical methods .....	33
1. Digestion of SRMs .....	33
2. Determination .....	34
Section 3. Results and Discussion .....	34
1. Stability .....	35
2. Analytical results of SRMs .....	40
Section 4. Conclusions .....	41
References .....	43
Appendix : Program list .....	45





# 목 차

그림목차 .....	11
표목차 .....	13
제 1 장 서론 .....	15
제 2 장 전처리 시스템의 제어 자동화 .....	17
제 1 절 CVAAS에 의한 수은 측정 원리 .....	17
제 2 절 수동 시스템 .....	17
제 3 절 자동제어 전처리 시스템 제작 .....	21
1. 전처리 시스템 구성 .....	22
2. 제어장치 구성 .....	25
제 3 장 자동제어 전처리 시스템 테스트 .....	31
제 1 절 시약 및 기기 .....	31
1. 시약 및 표준물질 .....	31
2. 기기 .....	32
제 2 절 분석 방법 .....	33
1. 표준물질의 분해 .....	33
2. 측정 .....	34
제 3 절 결과 및 고찰 .....	34
1. 안정도 .....	35
2. 표준물질의 분석결과 .....	40
제 4 절 결론 .....	41
참고문헌 .....	43
부록 : 수은 측정용 전처리 시스템 자동제어 프로그램 .....	45



## List of Figures

Fig. 1. Schematic diagram of equipment for measurement of mercury by CVAAS .....	18
Fig. 2. Schematic diagram of gold amalgamation equipment for measurement of mercury by cold vapor generation .....	19
Fig. 3. Schematic diagram of gold amalgamation equipment for measurement of mercury in this study .....	23
Fig. 4. Picture showing the automatic controller for mercury measurement .....	26
Fig. 5. Electronic circuit of the automatic controller .....	27
Fig. 6. Short term stability of the automatic control system .....	36
Fig. 7. Short term stabilities of manual and automatic control system .....	37
Fig. 8. Typical calibration curves of manual and automatic control system .....	39



## List of Tables

Table 1. Atomic absorption spectrophotometer settings for mercury .....	32
Table 2. Condition of microwave digestion system to digest fish tissue(DORM-2) .....	34
Table 3. Long term stability of manual control system .....	38
Table 4. Long term stability of automatic control system .....	38
Table 5. Determination of mercury in standard reference materials .....	41



## 제 1장 서론

중금속중의 하나인 수은(Hg)은 물리, 화학적 특성을 이용하여 과학 및 전기기구(battery), 제지, 페인트, 제약, 농업(살균) 등 각종 산업 분야에서 이용되어져 왔다.

그러나 수은을 포함한 제품 제조과정 또는 제품 사용 후에 환경으로 많은 양이 배출되며, 배출된 수은은 먹이사슬을 통해 고차 생물로 갈수록 농축되어 결국에는 인간에게 심각한 질병을 일으키게 되는데. 수은에 의한 중독 사고는 세계 곳곳에서 발생되었다. 대표적인 사건은 1953년에 일본의 남서 큐슈에 위치하고 있는 미나마따만 주변에 살고 있는 주민들에게서 발생한 것으로 그 피해가 매우 커서 널리 알려지게 되었고, 수은에 의한 중독을 미나마따병이라 일컫고 있다(Wittmann, 1981).

한편 환경중의 수은오염에 대한 관심만큼이나 수은분석법에 대한 관심도 증가하여 왔으며, 분석방법에도 많은 발전이 있었다. 수은을 측정하는 방법에는 여러 가지 방법이 있는데, UV Spectrophotometry, Anodic Stripping Voltametry, Cold Vapor Atomic Absorption Spectrophotometry(CVAAS; 냉증기 원자흡수분광법)(Fitzgerald and Gill, 1979), Isotope Dilution/ ICPMS(Smith, 1993), GC/CVAFS (Liang *et al.*, 1994) 등으로 대별된다.

위에 나열한 방법중에서 CVAAS는 다른 방법에 비해 측정이 간편하고, 높은 감도와 더불어 방해효과가 비교적 적기 때문에 가장 널리 이용되고 있는 측정법으로 gold trap에 의한 사전 농축과 기타 장치들의 개선으로 detection limit가 매우 개선되었으며, 이 측정법은 자연수중의 ppt(ng/l) 또는 그 이하 농도까지 충분히 측정이 가능하다(Bloom and Crecelius, 1983; 이와 이, 1987) .

시료중의 수은의 정확한 농도를 파악하는 것은 수은의 환경에 대한 영향과, 순환과정을 파악하고, 대책을 세우는데 있어 기본적인 자료제공의 의미에서 매우 중요하다. 따라서 수은의 반복 측정에서 재현성 있는 자료를 획득하기 위하여 이것에 영향을 미치는 요인을 제거할 필요가 있다. 금을 이용한 수은 포집장치 및 CVAAS에 의해 수은을 측정할 때 재현성에 영향을 미치는 주요인은 측정기기(AAS)의 안정성, 실험자의 숙련도, 개스의 유량변화, gold trap의 온도변화 및 산 증기에 의한 금의 침식 등이 있으며, 주기기인 AAS의 안정성 외에 후자 4가지를 포함한 주변 시스템의 일정한 조건 유지는 정확한 자료의 획득을 위해서 해결되어야 할 문제이며, 연속·반복 실험에서 전처리 시스템의 자동화는 개선 방법의 하나라고 할 수 있다.

현재 수은 측정을 위한 자동화된 CVAAS시스템이 시판되고 있으나 AAS 본체를 제외한 시스템의 가격이 3만\$이상으로 비싸고, 구성하고 있는 각 시스템은 다른 회사 AAS와의 호환성 문제로 기보유하고 있는 AAS에 부착 사용하는데는 어려움이 있다.

따라서 본 연구는 연구실에서 이미 보유하고 있는 AAS에 사용하기 위한 금에 의한 수은 포집장치를 개발하고, CVAAS에 의한 수은 측정장치의 작동을 대부분 자동화하여 측정자료의 질을 향상시키고, 분석의 편의를 도모하며, 분석시간을 단축함과 더불어 저렴한 가격으로 각종 분석기기 주변 시스템의 작동을 자동화하기 위한 개발의 기초 기술을 확보하는데 목적이 있다.



## 제 2 장 전처리 시스템의 제어 자동화

### 제 1 절 수은 측정 원리(CVAAS)

시료중의 수은 측정에 있어 비교적 간편하고, 측정시 방해효과가 거의 없으며, 높은 감도 등의 장점이 있는 CVAAS는 실온에서  $\text{SnCl}_2$  또는  $\text{NaBH}_4$ 와 같은 환원제를 사용하여 시료중의 수은이온을 금속수은(Elemental mercury)으로 환원시켜 AAS의 흡수셀로 보내어 측정하는 것으로 시스템의 개략적인 구성은 Fig. 1과 같다.

그러나 자연수와 같이  $10\text{ng/l}$ 이하의 극미량으로 존재하는 경우, 또는 UV를 흡수하는 휘발성 물질이 시료에 포함된 경우에는 정확한 농도를 얻기 어렵기 때문에 CVAAS로 측정하기 전에 적절한 농축 및 방해물질의 분리 과정이 추가로 필요하다. 농축 및 방해물질 분리를 위하여 일반적으로 금 아말감 기술(gold amalgamation)을 이용하고 있다(Fitzgerald and Gill, 1979; Smith, 1993). 이 방법은 시료를 적절히 처리하여 발생된 증기상태의 금속수은을 금과 반응시켜 아말감을 형성한 다음 전기적으로 열을 가하면 이 때 금으로부터 수은이 분리되며, 분리된 수은 증기를 AAS로 측정하는 것이다(Fig. 2). 이와 같은 금 아말감 기술의 적용은 기존의 CVAAS보다 감도 및 검출한계를 향상시켰다.

### 제 2 절 수동 시스템

금 아말감을 이용한 수은 측정 시스템의 기본적인 구성은 Fig. 2에 나타낸 바와 같지만 연구자에 따라 세부적인 구성 형태는 다소 차이가 있을 수 있다. 한편 측정 시스템에 대한 제어 기술이 발달하기 전에는

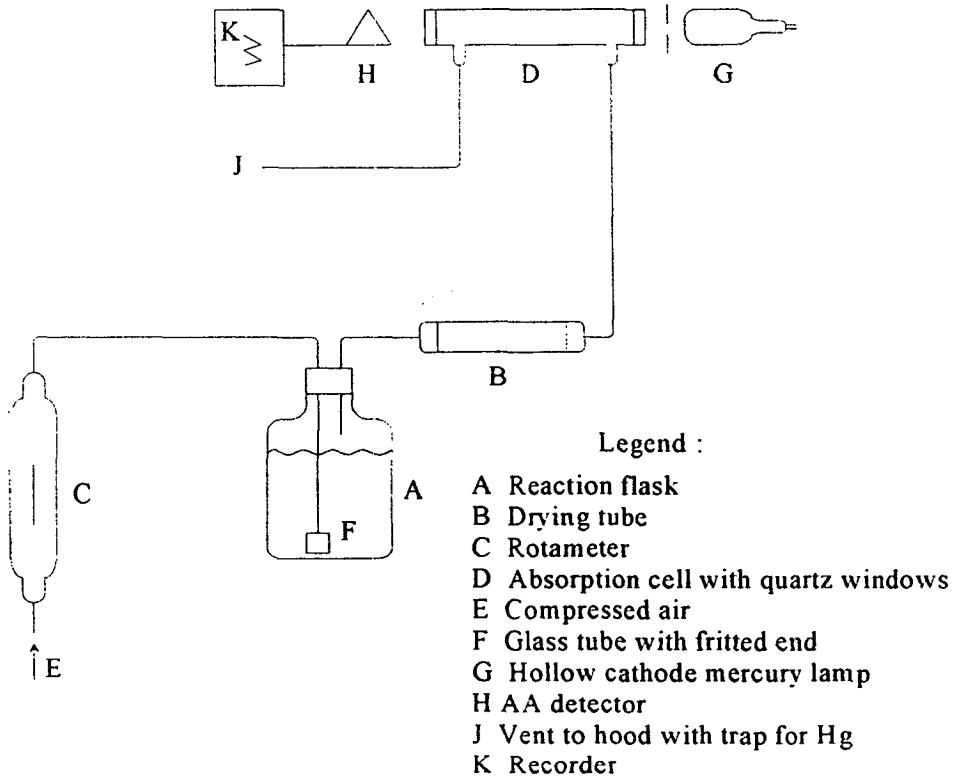


Fig. 1. Schematic diagram of equipment for measurement of mercury by CVAAS

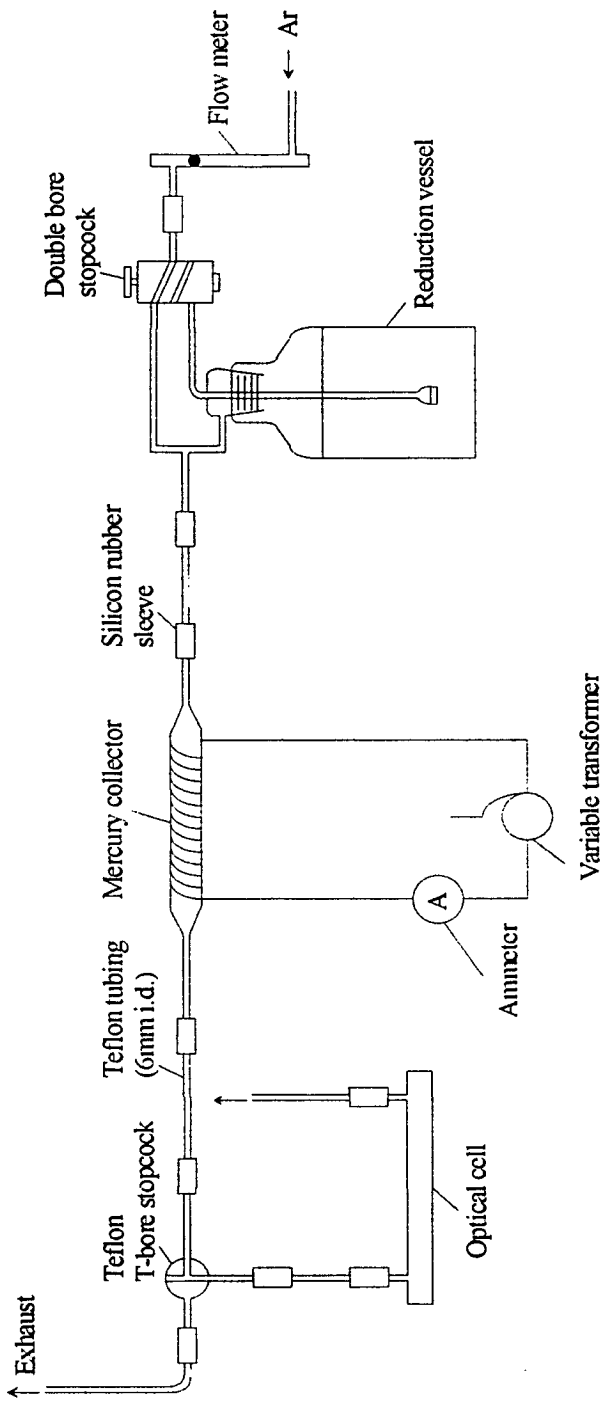


Fig. 2. Schematic diagram of gold amalgamation equipment for measurement of mercury by cold vapor generation

금 아말감 이용한 CVAAS 시스템의 각 step의 전환은 수동하였으며, 그 조작 순서를 간단히 나타내면 다음과 같다.

- ① AAS의 warming up 및 시스템 점검
- ② Reduction vessel에 시료 넣고 환원제 첨가
- ③ N<sub>2</sub> gas를 Reduction vessel에 주입하여 금속수는 증기 발생
- ④ 수은 포집이 끝나면 Carrier gas(N<sub>2</sub> 또는 Ar) flow-rate 낮추고, 검출하기 위해 Variable transformer와 Record의 Strip chart ON
- ⑤ Recording이 완료되면 Record의 Strip chart 및 Variable transformer OFF, N<sub>2</sub> gas Valve 잠금
- ⑥ Reduction vessel 세척

이상과 같은 일련의 조작으로 하나의 시료에 대한 수은 측정이 끝나게 된다. 이 시스템의 각 step 변환을 수동으로 조작할 경우 몇 가지 문제점과 불편한 점이 있다.

첫째, 가스 밸브(또는 cock) 조작시 유량의 변화가 있을 수 있다. 반응시간 중에는 일정한 flow-rate가 유지되어야 하며, 특히 측정시의 유량변화는 흡광도에 큰 영향을 미쳐서 재현성을 나쁘게 할 수 있다. 즉 Gold trap에 포집된 수은은 가해지는 열에 의해 온도가 상승하면 금에서 분리 기화되는데 이 때 흘러주는 가스는 기화된 수은을 흡수 셀로 이동시키는 동시에 수은을 희석시키는 역할을 하게 된다. 따라서 검출하는 동안 주입되는 가스의 flow-rate가 변하게 되면 흡수 셀에서 측정되는 수은의 희석율이 달라지므로 흡광도의 변화를 유발하게 되며, 이것은 결국 재현성에 영향을 미치게 된다.

둘째, 각 step마다 작동시간 차이가 있을 수 있는데 각 step의 작동

시간 차이는 분석대상 물질의 농도를 정량적으로 재현성 있게 획득하는데 영향을 미칠 수 있다. 특히 시료에 환원제를 첨가한 후의 반응 시간은 수은의 정량적인 측정에 많은 영향을 미치게 된다. 본 연구 대상 시스템과 구조적인 차이가 다소 있지만, Lee *et al.*(1989)이 다공성 흑연에 금을 코팅하여 실험한 결과에 의하면 일정한 양의 환원제를 가하고 반응 시간을 변화시켰을 때 수은의 흡광도는 2분 이하의 반응 시간에서는 매우 큰 차이가 있었으나 2분 이상의 반응시간에서는 시간 차이에 따른 흡광도의 변화는 매우 작았다고 한다.

셋째, 각 step의 변환을 수동으로 해야하기 때문에 실험자가 각 step에 대해 지속적으로 관심을 가지고 작동에 오류가 없도록 해야 하는데 실험자는 측정하는 동안에 시간적인 여유를 갖기 어렵고, 작동에 오류가 있을 경우 실험을 다시 해야 하기 때문에 시간적, 경제적 부담이 따른다.

### 제 3 절 자동제어 전처리 시스템 제작

최근의 전자 기술 발달은 각 종 산업에 응용되어 각 종 기자재의 제어를 쉽게 하였으며, 처리 능력 증대, 인력 및 비용 절감 효과를 가져왔으며, 이러한 제어 기술은 분석기기에도 적용, 활용되고 있다. 수은 분석을 위한 전처리 시스템에 제어 기술을 적용하여 각 step의 전환을 자동화하는 것은 시스템의 수동 작동에 따른 단점을 극복하기 위한 한가지 방법으로 분석 자료의 질을 높이는 데도 기여할 것이다.

수은 분석기기의 경우 이미 자동화되어 판매되고 있으나 본체(AA) 및 주변장치로 이루어진 CVAAS를 적용한 수은 분석용 주변장치는 본체 제조회사 또는 Model에 따라 호환이 불가능한 경우가 많고, 가격면에서 전처리 장비만 하더라도 3만달러 정도로 하나의 원소 측정을 위한 가

격으로는 비싼 편이다. 따라서 저렴한 가격으로 이미 보유하고 있는 AAS에 사용할 수 있도록 전처리 시스템을 자동화하는 것이다.

### 1. 전처리 시스템 구성

수은 측정 시스템의 구성은 크게 본체(AAS)와 전처리 시스템의 두 가지로 나눌 수 있다. 본체는 연구실에서 보유하고 있는 Varian AA Model 875를 사용하며, 전처리 장치는 사용중인 수동 시스템을 일부 개조하여 자동으로 제어되도록 하였다.

본 연구의 전처리 시스템의 기본적인 구성은 Fig. 3과 같으며, 중요한 구성 요소 및 특성은 다음과 같다.

#### - Carrier gas

Reduction vessel내에 주입되어 수은 증기를 발생시키고, 이것을 Gold trap과 흡수 셀로 이동시키는 역할을 하며,  $N_2$  gas를 사용하였다. Reduction vessel에 주입되기 전에 Gold trap을 통과시켜 정제하였다.

#### - Reduction vessel

유리 재질로 약 100ml 용량의 vessel(지름 32mm, 길이 150mm)을 사용하였으며, vessel 뚜껑에는 두개의 port가 있다. 하나는 Carrier gas 유입구이며 끝에는 유입한 Carrier gas가 작은 기포 형태로 vessel내의 용액으로 방출되도록 fritted glass bubbler를 달았고, 나머지 하나는 vessel내에서 발생된 수은 증기를 Hg sampling tube (Gold trap)로 보내는 역할을 한다.

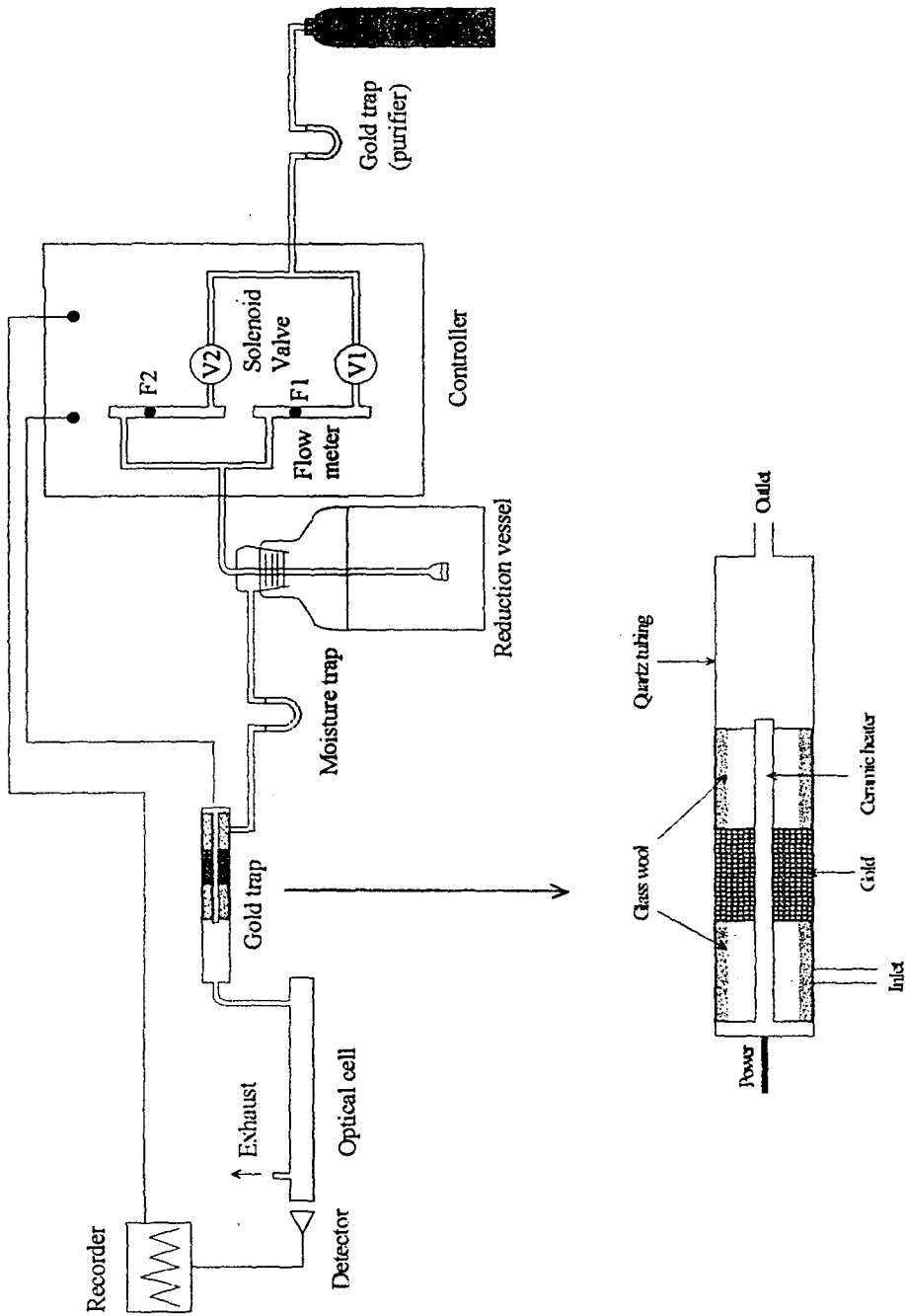


Fig. 3. Schematic diagram of gold amalgamation equipment for measurement of mercury in this study

- 흡습제

외경 12mm, 내경 10mm, 길이 200mm인 Pyrex 관을 U자로 접었으며, reduction vessel에서 발생한 수분을 제거하기 위해 건조된 실리카겔을 충전하고 양쪽 끝에는 glass wool을 넣었다.

- Gold trap

gold trap에 충전 되는 금은 얇은 foil로 된 것을 구하기 어려워 시장에서 판매되는 순도 24K의 금을 두께 0.2mm의 판으로 만든 다음 폭 1mm, 길이 20mm 단위로 잘랐으며, tube에 충전했을 때 수은 포집 효과를 높이기 위해 금조각을 접어서 충전하였다.

Gold trap은 두개가 제작되었는데, 하나는 Carrier gas정제용으로 외경 6mm, 내경 4mm, 길이 200mm인 quartz관을 U자로 접어서 위에서 만들어진 금 약 3g을 충전하고 관 양쪽 끝에는 glass wool을 채웠다.

다른 하나는 Reduction vessel에서 발생된 수은을 포집하기 위한 것이다. 이것은 외경 12mm, 내경 10mm, 길이 150mm인 quartz관을 사용하였으며, 금 아말감 형태로 포집된 수은을 분리하기 위한 열원으로 지름 4mm, 길이 60mm인 ceramic heater를 가스 유입구와 가까운 관 끝에 고정시키고 30mm 정도 glass wool을 채우고, 그 위에 금을 15mm 정도 (약 5g) 충전한 다음 위에 다시 glass wool을 채운다(Fig. 3). 대부분의 경우 Gold trap 외부에 니크롬선을 감아서 열을 가하지만 본 연구에서는 내부에서 가열하는 시스템으로 하였다.

- Flowmeter

수은 증기 발생시에는 1l/min, 검출시에는 100ml/min의 flow-rate를 각각 조절하기 위하여 두개의 flowmeter를 제어 시스템속에 설치하였다.



## - Tubing

전처리 시스템 controller에 부착된 gas port와의 연결에는 PE tubing을 사용하였으며, 나머지 부분은 Tygon tubing을 사용하였다. Hg sampling을 위한 Gold trap과 AA의 흡수 셀간에는 수은 증기와 Carrier gas의 회석 및 flow의 안정성을 고려하여 외경 3.0mm, 내경 1.5mm의 Teflon tubing을 가능한 짧게 연결하였다.

## 2. 제어장치의 구성

본 연구에서 개발된 전처리 시스템의 제어장치는 Fig. 4와 같다.

자동화한 내용은 one-touch에 의한 일련의 측정 cycle 작동, 각 단계별 gas 유량 변환, 수은을 포집, 분리할 때 Ceramic heater의 작동, 검출시 기록장치의 작동, 각 step에서 긴급 작동 정지시 standby로 전환, 한번의 측정 cycle 완료시 시스템의 standby 상태 복귀이다. 이러한 연구 내용을 위한 전처리 시스템의 자동제어 장치는 크게 하드웨어와 소프트웨어 부분으로 나누어지며, 본 연구에서 개발한 자동제어 장치를 버전 1.0으로 칭한다.

### 가. 하드웨어

자동제어 장치에 대한 회로도도 Fig. 5에 나타난 바와 같으며, 한 장의 PCB에 각 step의 제어가 가능하도록 각 부품을 배치하였다.

제어장치의 사용 전압은 110V이며, 전면에 주전원 ON/OFF와 START switch를 부착하였다. 그리고 각 step에서 긴급상황 발생했을 경우를 대비하여 standby로 복귀하도록 EMERGENCY STOP switch를

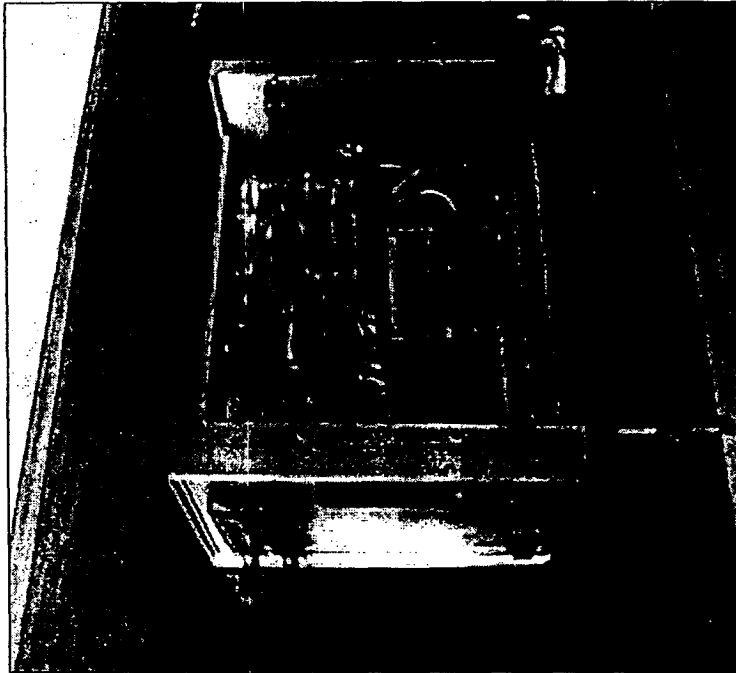


Fig. 4. Picture showing the automatic controller for mercury measurement

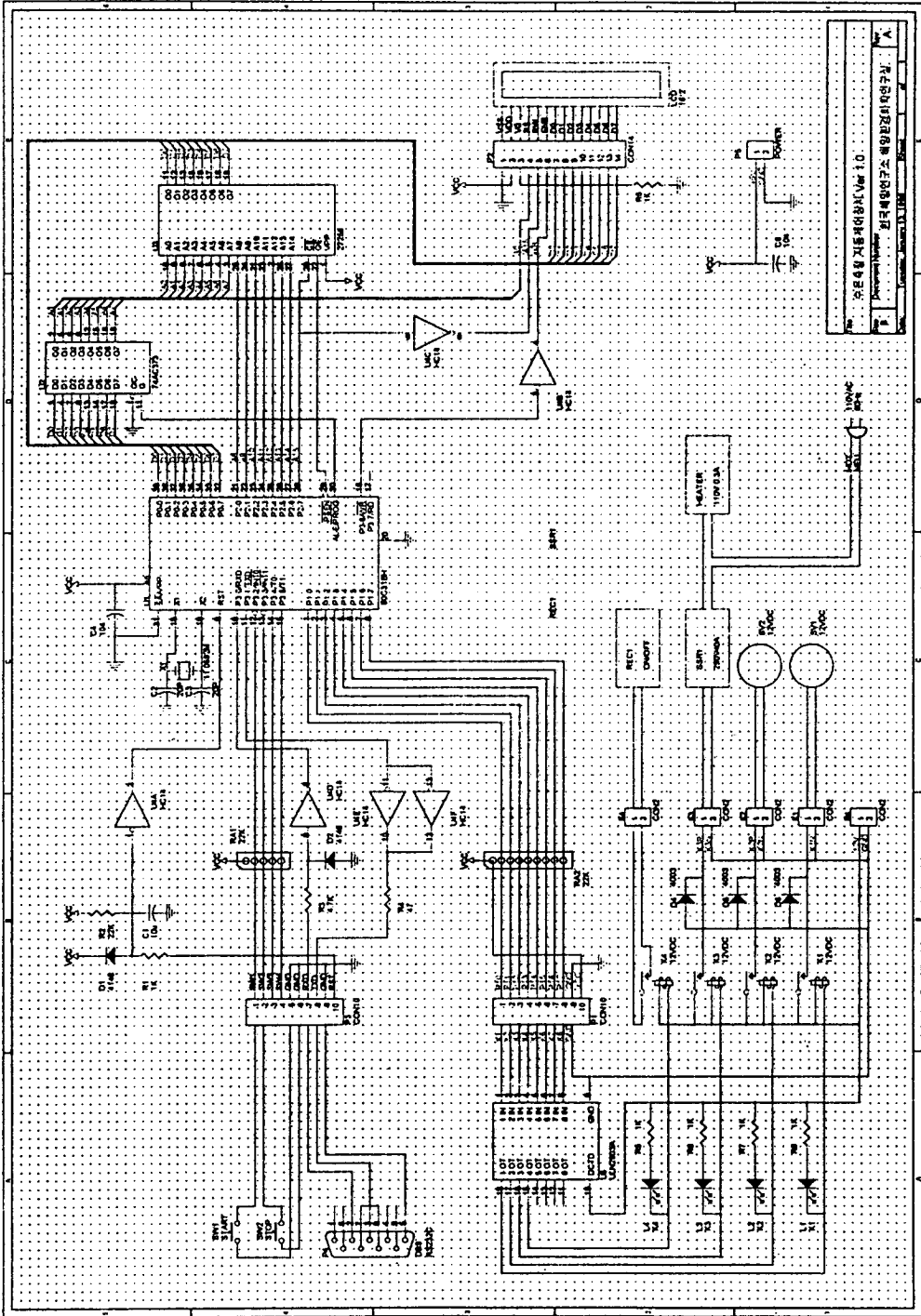


Fig. 5. Electronic circuit of the automatic controller

부착하였다.

자동제어 장치 내에는 두개의 솔레노이드 밸브를 설치하였는데, 한개는 수은 증기 발생을 위한 반응 때, 다른 한개는 검출 때 각각 다른 유량 stage의 전환을 위한 것이다. 그리고 두단계의 유량을 조절하기 위하여 유량계를 외부에서 볼 수 있도록 제어장치 겉면에 부착하였다. gas의 흐름은 gas tank로부터 각각의 솔레노이드 밸브로 유입하여 flowmeter를 거친 다음 하나의 tubing으로 합쳐져서 Reaction vessel로 유입되도록 하였으며, 솔레노이드 밸브는 마이크로프로세서에 저장된 프로그램에 의해서 제어되도록 하였다.

수은 증기를 포집하는 Gold trap 내에 설치된 Ceramic heater는 검출단계에 금 아말감에 고열(600℃ 이상)을 공급하여 금으로부터 수은을 분리하는 역할을 한다. Ceramic heater의 ON/OFF는 제어장치에 의해 주전원이 공급, 차단되도록 하였다.

Recorder는 AA로부터 signal을 받아 Strip chart에 기록하는 것으로 기존의 AA와 함께 사용중인 것을 이용하였다. 수은을 측정할 때 1회 측정 cycle동안 Strip chart의 기록은 검출할 때만 필요하며, 나머지 step에는 기록할 필요가 없다. 따라서 Recorder의 주전원은 켜진 상태에서 검출 단계에만 Strip chart를 진행되도록 하기 위해 Recorder내의 Strip chart ON/OFF switch 단자를 뽑아서 제어장치에 연결하였다.

수은 측정시 각 step의 진행상태를 파악할 수 있도록, LCD를 부착하였는데 주요 step과 각 step의 남은 시간을 16진법으로 나타내게 된다. 측정 대기상태에는 "STANDBY", 수은 증기 발생 상태에는 "PURGE", 검출 할 때에는 "DETECT"로 LCD에 표시되며, PURGE와 DETECT 단계에서 잔류시간도 함께 나타내게 된다.

## 나. 소프트웨어

수는 측정을 위한 수동 전처리 장치의 각 구성요소의 기본작동은 2절에서 간략하게 언급하였다. 본 연구에서 제작된 자동 시스템의 각 step별 작동상황 및 작동시간은 다음과 같다.

### ① STANDBY

- Purge용 솔레노이드 밸브 OFF
- Detection용 솔레노이드 밸브 OFF
- Ceramic heater OFF
- Recorder의 Strip chart OFF

### ② PURGE : 5min

- Purge용 솔레노이드 밸브 ON
- Detection용 솔레노이드 밸브 OFF
- Ceramic heater OFF
- Recorder의 Strip chart OFF

### ③ DETECT : 80sec

- Purge용 솔레노이드 밸브 OFF
- Detection용 솔레노이드 밸브 ON(100ml/min)
- Ceramic heater ON
- Recorder의 Strip chart ON

③의 DETECT 단계가 끝나면 ①의 STANDBY 단계로 복귀된다.

이것을 바탕으로 하여 각 장치의 제어를 위한 프로그램을 만들었다 (Appendix 1). 제어 프로그램은 Assembler 언어로 만들어 마이크로프로세서내에 내장하였으며, 측정중에 각 step을 skip하거나 각 step의 시간은 수정할 수 없다.

이상의 기능을 갖는 전처리 장치 및 자동제어 시스템의 제작에는 재료비만을 고려했을 때 150만원 정도가 들었다. 비록 상용화된 기기보다 기능면에서 다소 불편한 점이 있으나, Recorder 제어 부분만 수정하면 다양한 기종의 AA에 적용 할 수 있다. 이 시스템으로 냉각 시간을 포함하여 한 개의 시료를 측정하는데는 약 8분이 걸리며, 수동 조작에 비해 다소 분석시간을 단축할 수 있고, 분석자의 편의를 도모하는 장점을 갖고 있다.

## 제 3 장 자동제어 전처리 시스템의 테스트

본 연구에서 제작된 수은 측정용 자동제어 전처리 시스템을 이용하여 재현성 및 안정성, calibration curve, 표준물질 분석을 하였다.

### 제 1 절 시약 및 기기

#### 1. 시약 및 표준 물질(SRMs)

##### 가. 증류수

시약 및 표준용액의 제조에 사용된 증류수는 이온교환수지를 3회 통과시켜 제조하였다. 공업용 이온교환수지를 통과한 저항이 약  $15M\Omega$  되는 1차 이온교환수를 다시 2개의 고순도 이온교환수지를 칼럼(Barnstead ultrapure mixed bed resin #8901 & #8902)을 통과시켜 제조하였으며, 이 증류수의 무기이온에 대한 순도는 Milli-Q증류수를 상회하는 것으로 나타났다.

##### 나. 수은 표준용액

Coleman회사에서 판매하는 1000mg/l 용액을 사용하였으며, working solution은 1%  $HNO_3$ 로 10mg/l로 희석한 것을 실험 당일 적절하게 희석하여 사용하였다.

##### 다. 20%염화제일주석 용액

시약급 염화제일주석 ( $SnCl_2$  시그마) 40g을 18%염산 200ml에 녹여 제조하였다. 실온에서는  $SnCl_2$ 가 잘 용해되지 않으므로 Hot plate 위에

서 가열·용해시켰다. 이 용액 수은을 함유하고 있으므로 가스 버블러에 넣고 N<sub>2</sub> 가스를 400ml/min의 flow rate로 하룻밤동안 주입하여 정제하였다.

라. HNO<sub>3</sub>

Merck의 시약급을 Teflon still로 정제하였다.

마. Carrier gas

N<sub>2</sub> gas를 사용하였으며, purge되기 전에 gold trap을 통과시켜 gas에 포함된 수은을 제거하였다.

바. 표준물질

분석에 사용한 표준물질은 물은 NBS 1641b, 생물(어류)은 NRCC의 DORM-2, 퇴적물은 NRCC의 MESS-2였다.

2. 기기

가. 원자흡광분광기

Varian AA Model 875을 사용하였으며, 분석조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Atomic absorption spectrophotometer settings for mercury.

Wavelength (nm)	253.7
Slit width (nm)	0.5
Lamp current (mA)	5
Background correction	No



#### 나. Recorder

Perkin-Elmer Model 561을 사용하였으며, Recorder자체의 scale변환이 한정되어 있어 외부 저항을 달아서 scale을 조절하였다.

#### 다. Microwave digestion system

생물시료의 분해를 위하여 CEM사의 MDS-2100 Microwave digestion system을 사용하였다.

### 제 2 절 분석 방법

#### 1. 표준물질의 분해

##### - 물

Ampule내에 들어 있는 NBS 1641b 표준용액은 분해할 필요가 없기 때문에 그대로 사용하였다.

##### - 생물

DORM-2 0.2g을 Microwave digestion용 Teflon용기에 넣고 정제된 HNO<sub>3</sub> 5ml를 가하고 CO<sub>2</sub> 가스를 제거하기 위하여 실온에서 1시간 둔 다음 Table 2와 같은 조건으로 Microwave digestor로 분해하였다 (Mccarthy and Ellis, 1991). 분해가 완전히 되면 분해액을 냉각하여 7ml Teflon vial에 옮겼다.

Table 2. Condition of Microwave digestion system to digest fish tissue.

Stage	1	2	3	4	5
%POWER	40	40	40	40	40
PSI	20	40	85	135	175
TIME(min)	10	10	10	10	10
TAP(min)	5	5	5	5	5

- 퇴적물

MESS-2 0.1g을 60ml Teflon vessel(Saville #561R2)에 넣고 정제된 HNO<sub>3</sub> 5ml를 가하고 Autoclve에서 1시간동안 가열한 다음 냉각하였다. 이것을 정치한 다음 적당량을 피펫으로 취하여 측정에 사용하였다.

2. 측정

Reduction vessel에 시료를 적당량 넣고 총량을 이온교환수를 가하여 40ml으로 하였다. 정제된 HNO<sub>3</sub> 0.4ml와 20% SnCl<sub>2</sub> 용액 0.5ml를 넣은 후 자동제어 시스템을 작동시켰다. 이 때 반응 시간은 5분, 질소가스의 flowrate는 1l/min이며, 검출시간은 80초, 질소가스의 flow rate는 100m/min이다.

제 3 절 결과 및 고찰

본 연구에서 제작된 수은 측정 전처리 시스템 자동제어 장치를 시험

한 결과는 다음과 같다.

### 1. 안정도(재현성)

본 연구에서 개발된 제어장치를 이용하여 실험장치의 장·단기 자료의 안정성을 구했는데, 제어장치 자체만의 안정도 및 재현성만을 구하기는 어려움이 있었다. 왜냐하면 분석대상물질의 측정에서 나타난 결과로 안정성을 구하게 되면, 제어장치 뿐 만 아니라 본체인 AA의 불안정, 제조된 분석시약 및 표준물질에 의한 오차 등이 복합적으로 영향을 미치게 되기 때문이다.

단기간의 안정도 파악하기 위하여 Hg 표준용액 4ng을 1시간 간격으로 총 8회 측정하였다. Fig. 6에서 보듯이 초반과 후반에 비해 중반에 다소 높게 나타났으며, 흡광도는 0.077~0.081의 범위이며, 측정 자료의 평균은 0.079Abs, 표준편차는 0.001Abs로 단기간 안정도의 오차는 1.3%였다.

수동 및 자동제어 시스템의 장기간 안정도 결과는 Table 3과 4, 그리고 Fig. 7에 나타내었다. 수동 시스템에서는 1ng의 경우는 측정이 진행되면서 약간씩 감소, 증가하였으나 2.5ng, 5ng의 경우는 계속 조금씩 증가하였다. 자동제어 시스템의 경우 Fig. 7에서 보듯이 2회째 측정에서 가장 높은 흡광도를 보였으나 그 이후에는 약간씩 감소하였으며, 단기간 안정도보다 다소 나쁘게 나타났다. 각 Running에서의 calibration curve의 신뢰도인 농도와 흡광도의 상관계수( $R^2$ )는 수동 및 자동제어 시스템 모두 0.999이상으로 비교적 만족스럽게 나타났고, 자동제어 시스템의 경우가 수동보다 약간 높은 상관성을 보였다. 자동제어 시스템의 경우 농도와 흡광도의 상관성은 비교적 좋지만 장기간 안정도가 다소 나쁜 것은 여러가지

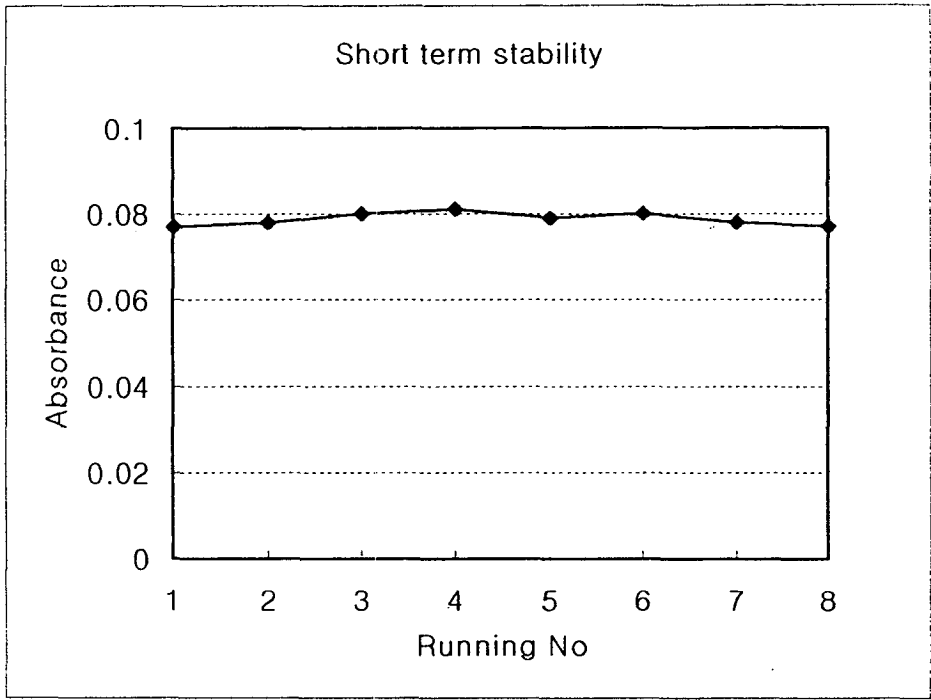


Fig. 6. Short term stability of the automatic control system

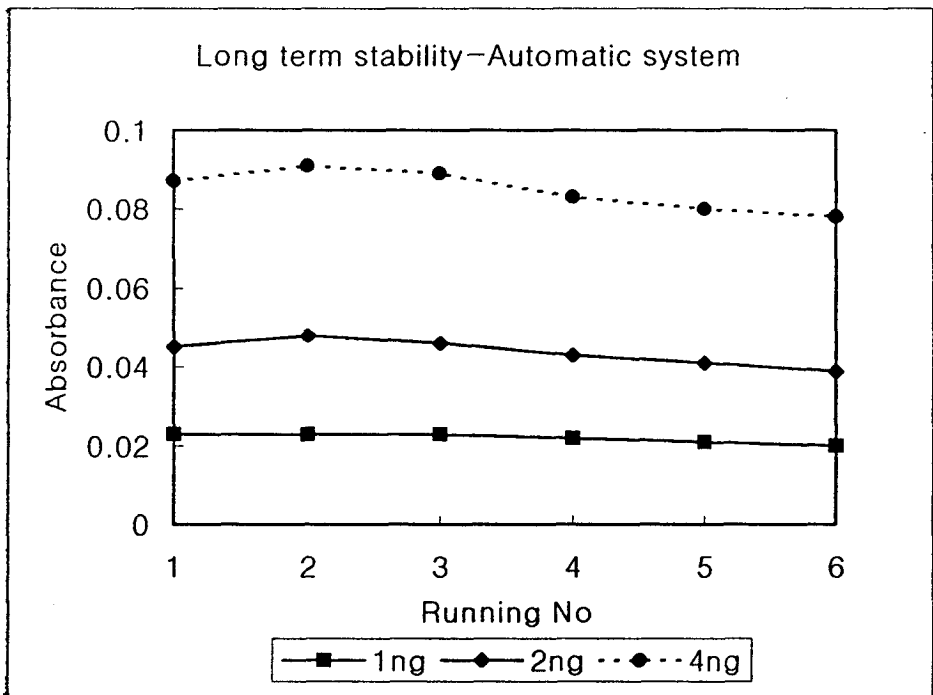
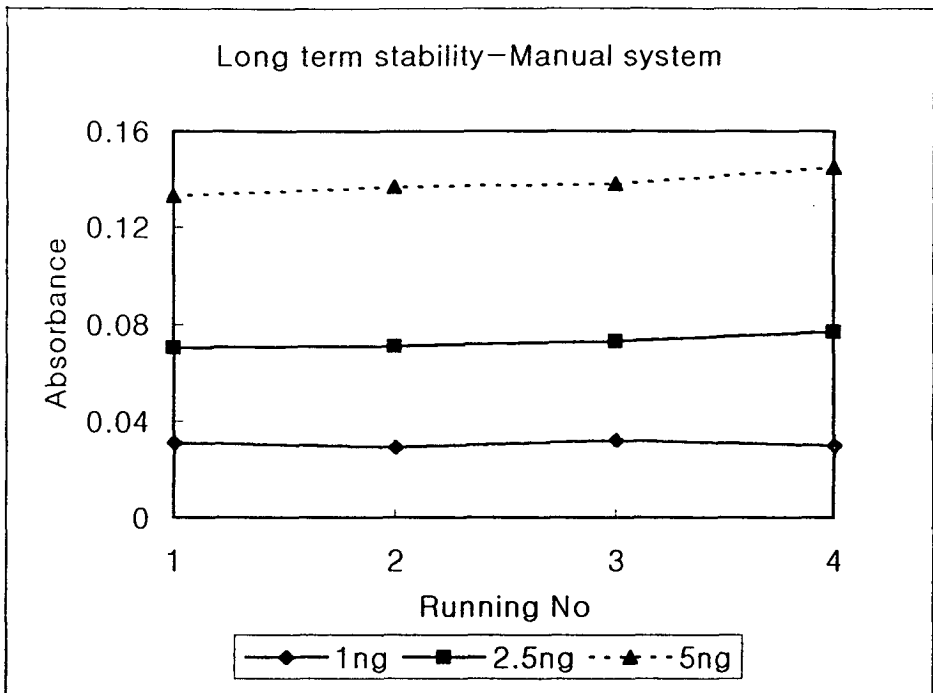


Fig. 7. Short term stabilities of manual and automatic control system

이유가 있을 수 있으나, 제조된 10mg/l 수는 표준용액이 시간 경과에 따라 휘발되어 손실되었기 때문이라 생각된다. 한편 Fig. 8에는 수동 및 자동제어 시스템에 의해서 구한 대표적인 calibration curve를 나타내었다.

Table 3. Long term stability of manual control system.

Running No	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Standard deviation
Date	93/12/3	93/12/4	93/12/6	93/12/7	
Blank	0.002A	0.001A	0.002A	0.002A	0.0004
1ng	0.031A	0.029A	0.032A	0.030A	0.0011
2.5ng	0.070A	0.071A	0.073A	0.077A	0.0027
5ng	0.133A	0.137A	0.138A	0.145A	0.0043
R <sup>2</sup> between Conc and Abs	0.9993	0.9997	0.9992	0.9991	

Table 4. Long term stability of automatic control system.

Running No	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5	Run 6	Standard deviation
Date	97/7/2	97/7/3	97/7/7	97/7/8	97/7/9	97/7/10	
Blank	0.002A	0.003A	0.002A	0.002A	0.001A	0.002A	0.0006
1ng	0.023A	0.023A	0.023A	0.022A	0.021A	0.020A	0.0011
2ng	0.045A	0.048A	0.046A	0.043A	0.041A	0.039A	0.0030
4ng	0.087A	0.091A	0.089A	0.083A	0.080A	0.078A	0.0047
R <sup>2</sup> between Conc and Abs	0.9999	0.9990	0.9998	0.9999	0.9999	0.9997	

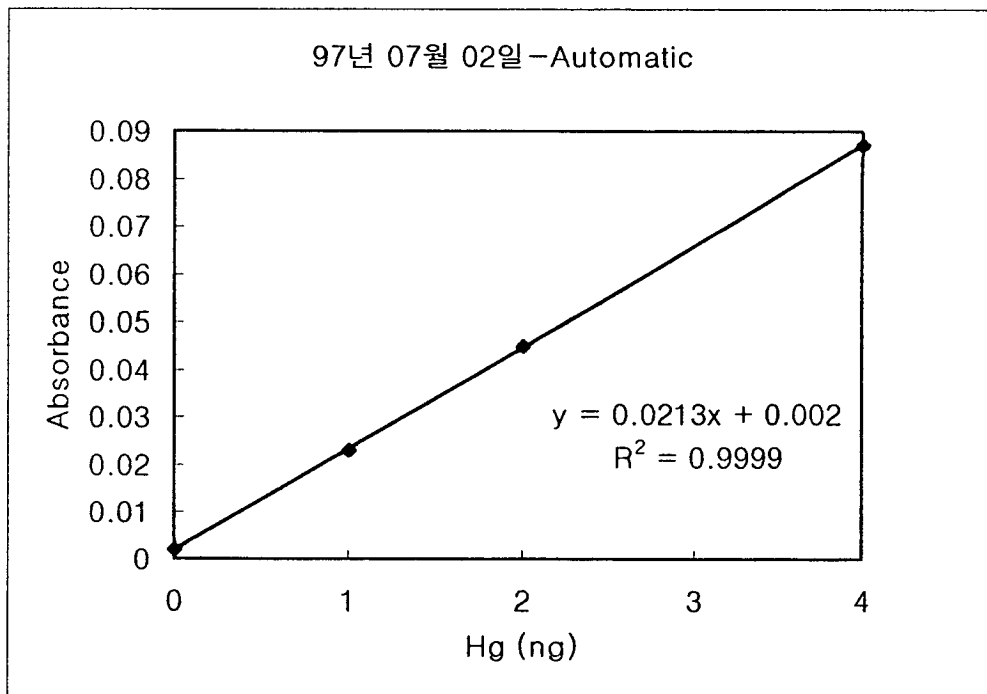
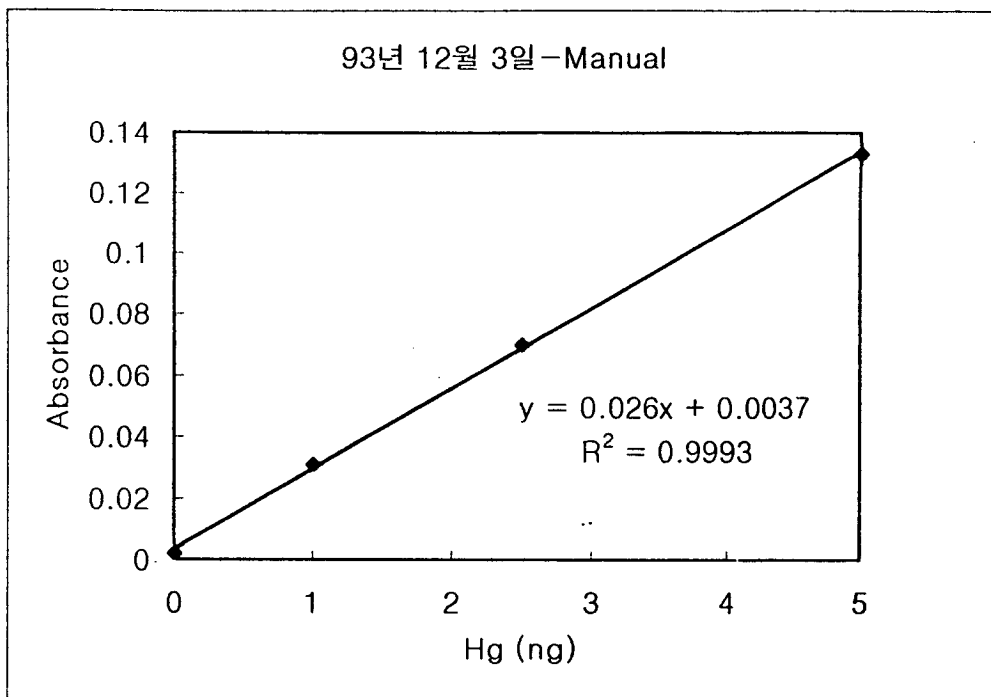


Fig. 8. Typical calibration curves of manual and automatic control system

수은 표준용액을 사용하여 구한 자동제어 시스템의 측정 감도는 200pg/0.0044A였으며, 검출한계(detection limit)는 68pg이었다. 본 연구의 감도는 Lee *et al.*(1989)의 0.02ng/0.0044A에 비해 매우 좋지 않은데, 그 이유는 Lee *et al.*(1989)은 수은을 포집하는 금피막을 흑연전기로에 입혀서 사용함으로써 순간적인 가열과 아울러 수은증기 회석을 억제되기 때문이다.

그리고 Table 3과 4의 1ng 자료를 비교해보면 자동제어 시스템이 수동에 비해 감도가 낮게 나타났음을 알 수 있다. 자동화 하였음에도 불구하고 감도가 비슷한 수준 또는 향상되지 못한 것은 수은 포집용으로 Gold trap에 들어 있는 금이 실험중에 계속 발생하는 산 증기에 의해 침식되어 포집 효율이 저하되었기 때문이라 생각된다.

## 2. 표준물질(SRMs) 분석 결과

본 연구에서 제작된 시스템을 이용하여 각 종 표준물질중의 총 무기 수은을 분석한 결과를 Table 5에 나타내었다.

표준물질에 대한 측정치는 certified value와 비교적 잘 일치하였으나, 퇴적물의 경우는 약간 낮은 회수율(90%)을 나타내었다. 퇴적물의 낮은 회수율은 측정 장치보다는 분해효율 또는 분해과정중에 손실 등에 의해 유발되었을 것으로 추측된다.

이상과 같은 표준물질 분석결과로 볼 때 본 전처리 시스템을 이용한 환경시료의 분석은 큰 어려움이 없을 것으로 예상되지만 분석감도를 고려하면, 자연수중에 1ng/l 이하로 존재하는 경우에는 200ml 이상의 시료를 필요로 하는 단점이 있다.



Table 5. Determination of mercury in standard reference materials.

Reference material	Certified value	This work(Mean±1SD)
Water(NBS 1641b)	1.52±0.04 µg/ml	1.56±0.05 µg/ml (n=5)
Fish tissue(NRCC DORM-2)	4.64±0.26 µg/g	4.62±0.18 µg/g (n=3)
Sediment(NRCC MESS-2)	0.092±0.009 µg/g	0.083±0.005 µg/g (n=8)

#### 제 4 절 결론

수은 정량을 위한 전처리 장치의 자동제어 시스템이 제작되었다. 이 시스템은 one-touch operation system으로 저렴한 가격으로 제작이 가능하며, Recorder 제어부분을 수정하면 다양한 기종의 AA에 적용할 수 있으며, 수동 조작에 비해 분석시간을 단축시키고, 분석자의 편의를 도모할 수 있다.

단기간 안정도 시험에서 흡광도의 변동 범위는 0.077~0.081, 평균은 0.079Abs였으며, 표준편차는 0.001Abs로 안정도의 오차는 1.3%였다.

장기간 안정도는 단기간 안정도보다 다소 나쁘게 나타났으나 각 Running에서의 calibration curve의 신뢰도인 농도와 흡광도의 상관계수 ( $R^2$ )는 0.999이상으로 높았으며, 자동제어의 경우가 수동보다 약간 높은 상관성을 보였다.

본 연구에서 얻은 측정 감도는 200pg/0.0044A였으며, 검출한계 (detection limit)는 68pg였다.

물과 어류, 퇴적물 표준물질중의 수은 측정치는 certified value와 비교적 잘 일치하였으나, 퇴적물의 경우만 다른 두 물질보다 약간 낮은 회

수율(90%)을 나타내었다.

개발된 전처리 장치 자동 제어 시스템을 이용한 환경시료의 분석은 큰 어려움이 없을 것으로 예상되며, 1ng/l 이하인 시료의 경우 측정에 200ml 이상의 시료를 필요로 하는 단점이 있다.

극미량 시료를 소량으로도 분석하기 위해서 gold trap의 구조를 개량하고, 측정시 carrier gas에 의한 수은의 회석을 억제하여 분석 감도를 향상시킬 필요가 있다.

## 참고문헌

- 이동수 · 이수형. 1987. 해수중 금과 수은의 분석법 개발 및 분포에 관한 연구. 한국과학기술원 해양연구소 보고서. BSPE 00085-156-4.
- Bloom, N.S. and E.A. Crecelius. 1983. Determination of mercury in seawater at sub-nanogram per liter levels. *Mar. Chem.* 14 : 49-59.
- Fitzgerald, W.F. and G.A. Gill. 1979. Subnanogram determination of mercury by two-stage gold amalgamation and gas phase detection applied to atmospheric analysis. *Anal. Chem.* 51(11) : 1714-1720.
- Lee, S.H., K.H. Jung, and D.S. Lee. 1989. Determination of mercury in environmental samples by cold vapour generation and atomic-absorption spectrometry with a gold-coated graphite furnace. *Talanta.* 36(10) : 999-1003.
- Liang, L., M. Horvat, and N.S. Bloom. 1994. An improved speciation method for mercury by GC/CVAFS after aqueous phase ethylation and room temperature precollection. *Talanta.* 41(3) : 371-379.
- Mccarthy, H.T. and P.C. Ellis. 1991. Comparison of microwave digestion with conventional wet ashing and dry ashing digestion for analysis of Pb, Cd, Cr, Co and Zn in shellfish by flame AAS. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 74 : 566-569.
- Smith, R.G. 1993. Determination of mercury in environmental samples by Isotope Dilution/ICPMS. *Anal. Chem.* 65(18) : 2485-2488.

Wittmann, G.T.W. 1981. Toxic metals, P.3-68. *In* U. Förstner and G.T.W. Wittmann, eds., Metal pollution in the aquatic environment, 2nd ed. Springer-Verlag, Heidelberg.

## 부록

수은 측정용 전처리 시스템 자동제어 프로그램



CPU = P80C31BH (CLOCK = 11.0592 MHZ)

---

LCD_C	EQU	6000H	LCD CONTROL
LCD_D	EQU	6001H	LCD DATA

---

START_SW	EQU	P3.2	START_SWITCH
STOP_SW	EQU	P3.3	STOP_SWITCH
TIME_INC	EQU	P3.4	TIME_INC
TIME_DEC	EQU	P3.5	TIME_DEC
PURGE	EQU	P1.0	PURGE SOLENOIDE
DETECT	EQU	P1.1	DETECT SOLENOIDE
HEATER	EQU	P1.2	HEATER SSR
RECORDER	EQU	P1.0	RECORDER

---

ORIGIN	EQU	0000H	ROM VERSION
--------	-----	-------	-------------

---

PWR_UP	EQU	7H	POWER UP FLAG (#0A5H)
P_TIME	EQU	76H	TIME OF PURGE
H_TIME	EQU	75H	TIME OF HEATER
D_TIME	EQU	74H	TIME OF DELAY

---

NULL	EQU	00H	DEFINE ASCII_CODE
BEEP	EQU	07H	
BS	EQU	08H	
TAB	EQU	09H	
LF	EQU	0AH	
CR	EQU	0DH	
HOME	EQU	0CH	
ESC	EQU	1BH	

STACK	EQU	3FH	START OF STACK -1
BUF1_END	EQU	3FH	END OF BUFFER #1
BUF1_BEG	EQU	30H	START OF BUFFER #1
TIME_1MS	EQU	2FH	1MS TIMER
TIME_10MS	EQU	2EH	10MS TIMER
TIME_1SEC	EQU	2DH	1SEC TIMER
TIME_1MIN	EQU	2CH	1MIN TIMER

---

FLAG_1MIN	EQU	21H.3	1 MIN
FLAG_1SEC	EQU	21H.2	1 SEC FLAG
FLAG_10MS	EQU	21H.1	10 MS FLAG
FLAG_1MS	EQU	21H.0	1 MS FLAG

---

**START OF HARDWARE RESET AND INTERRUPT**

---

ORGT	ORIGIN+00H	
JMP	RESTART	HARDWARE RESET
ORG	ORIGIN+03H	
RETI		
ORG	ORIGIN+0BH	
JMP	TIMER0	TF0
ORG	ORIGIN+13H	
RETI		
ORG	ORIGIN+1BH	
RETI		TF1
ORG	ORIGIN+23H	



```

RETI          SERIAL

ORG          ORIGIN+2BH
RETI          TF2 + EXF2

```

---

```

RESTARTT     ORG          ORIGIN+33H
              CLR          EA          INT =ALL STOP
              MOV          SP,#STACK
              MOV          P1,#00H     RELAY ALL OFF

SPR_INIT     MOV          SCON,#52H    8BIT UART,BPS =TIMER1
              MOV          PCON,#00H
              MOV          TMOD,#21HT  T1 =8BIT ,T0 =16BIT
              MOV          TCON,#0F0H  TF1,TR1,TF0,TR0
              MOV          IP,#10H     SERIAL =HIGH

              MOV          TH1,#0FDH   9600BPS FOR 11.0592MHZ
              SETB         TR1         T1 =RUN

              MOV          TLO,#67H
              MOV          TH0,#0FCH   TIMER0 = -0399H =1MS
              SETB         ET0         TMR0 =ENABLE
              SETB         TR0         TMR0 =START

```

---

PRINT OUT OPENING MESSAGE

---

```

W_START     SETB         EA          INT =ENABLE

              CALL        LCD_INIT   INIT LCD_DEVICE
              CALL        DLY_5MS
              CALL        CSR_ON

              CALL        LCD_STR1

```

```

        DB          'Hg Auto Analyzer'
        DB          NULL
        CALL        CSR_OFF

W_START1  CALL      CSR_ON
          CALL      LCD_STR2
          DB        'System RAM Good'
          DB        NULL
          CALL      CSR_OFF
;
          CALL      DLY_1SEC
          CALL      DLY_1SEC
          JMP       M_START      GOTO MAIN ROUTINE

W_START2  CALL      CSR_ON
          CALL      LCD_STR2
          DB        'System RAM N.G.'
          DB        NULL
          CALL      CSR_OFF      CURSOR OFF

          CALL      DLY_1SEC      DISPLAY =1SEC
          CALL      DLY_1SEC
          JMP       M_START      GOTO MAIN ROUTINE

```

---

**SYCRONIZING SERVICE DELAY TIME AND  
RELOAD TIMER#0 FOR 10MS INTERVAL TIMER**

---

```

TIMER0   CLR        EA          STOP ALL INTERRUPT
          CLR        TR0        STOP TO

          PUSH       PSW
          PUSH       ACC

          MOV        A,#67H+07H  SOFT_DELAY =7COUNT
          ADD        A,TL0       COMPENSTION FOR DELAY

```

MOV	TLO,A	
MOV	A,#0FCH	1 MS= 0399H = -921.6
ADDC	A,TH0	
MOV	TH0,A	RELOAD TIMER #0
SETB	TR0	START T0
SETB	EA	ENABLE OTHER INTERRUPT

---

**SOFTWARE COUNTUP MIN,SEC,10MS TIMER**

---

CHK_1MS	INC	TIME_1MS	
	MOV	A,TIME_1MS	
	CJNE	A,#10,TMR0_END	TIME =10MS ?
NOW_10MS	MOV	TIME_1MS,#0	RESET 1MS TIMER
	INC	TIME_10MS	10MS +1
	SETB	FLAG_10MS	TIME =10MS
CHK_1S	MOV	A,TIME_10MS	GET 10MS TIMER
	CJNE	A,#100,TMR0_END	TIME =1SEC ?
NOW_1S	MOV	TIME_10MS,#0	TIMER 10MS =0
	INC	TIME_1SEC	
	SETB	FLAG_1SEC	TIME =1SEC
CHK_1M:	MOV	A,TIME_1SEC	TIME =1 MIN?
	CJNE	A,#60,TMR0_END	
NOW_1M	MOV	TIME_1SEC,#0	TIMER 1SEC =0
	INC	TIME_1MIN	1MIN +1
	SETB	FLAG_1MIN	TIME = 1MIN

---

TMR0_END	POP	ACC	
	POP	PSW	
	SETB	EA	ENABLE INT
	RETI		

---

DELAY ROUTINE 500MS,100MS,50MS,10MS AND 1MS

---

```

DLY_1SEC          CALL      DLY_100MS
                  CALL      DLY_100MS
                  CALL      DLY_100MS
                  CALL      DLY_100MS
                  CALL      DLY_100MS
DLY_500MS        CALL      DLY_100MS
                  CALL      DLY_100MS
                  CALL      DLY_100MS
DLY_200MS        CALL      DLY_100MS
                  CALL      DLY_100MS
                  RET
DLY_100MS        PUSH      R3
                  PUSH      R4
                  MOV       R3,#100
DY100MS1         MOV       R4,#0FFH
                  DJNZ     R4,$
                  DJNZ     R3,DY100MS1
                  POP       R4
                  POP       R3
                  RET
DLY_50MS         PUSH      R3
                  PUSH      R4
                  MOV       R3,#50
DLY50MS1         MOV       R4,#0FFH
                  DJNZ     R4,$
                  DJNZ     R3,DLY50MS1
                  POP       R4
                  POP       R3
                  RET

```

DLY_10MS	PUSH	R3
	PUSH	R4
	MOV	R3,#20
DLY10MS1	MOV	R4,#0FFH
	DJNZ	R4,\$
	DJNZ	R3,DLY10MS1
	POP	R4
	POP	R3
	RET	
DLY_5MS	PUSH	R3
	PUSH	R4
	MOV	R3,#10
DLY5MS1	MOV	R4,#0FFH
	DJNZ	R4,\$
	DJNZ	R3,DLY5MS1
	POP	R4
	POP	R3
	RET	
DLY_1MS	PUSH	R3
	PUSH	R4
	MOV	R3,#183
DY1MS	NOP	
	NOP	
	DJNZ	R3,DY1MS
	POP	R4
	POP	R3
	RET	

---

**1BYTE BINARY TO 2HEXA**

---

LCD_HEX2	PUSH	DPL
----------	------	-----

```

PUSH        DPH

PUSH        ACC
SWAP        A          GET HIGH NIBBLE
ANL        A,#0FH
MOV        DPTR,=ASC_TBL2
MOVC       A,@A+DPTR
CALL       LCD_DISP

POP         ACC          GET LOW NIBBLE
ANL        A,#0FH
MOV        DPTR,=ASC_TBL2
MOVC       A,@A+DPTR
CALL       LCD_DISP

POP         DPH
POP         DPL
ZET

```

```

ASC_TBL2    DB      '01234567'
            DB      '89ABCDEF'

```

-----

**LCD CLEAR AND CURSOR POSITION TO HOME  
HOME ( CLEAR AND 1ST LINE, 1ST CHARACTER)**

-----

```

LCD_HOME    PUSH    ACC
            PUSH    DPL
            PUSH    DPH
            MOV     A,#01H      HOME
            MOV     DPTR,#LCD_C  DPTR =LCD CONTROL
            MOVC   @DPTR,A      LCD_C =A
            CALL   DLY_5MS      FOR DELAY
            POP     DPH
            POP     DPL
            POP     ACC

```

	RET		
CSR_OFF	PUSH	ACC	
	PUSH	DPL	
	PUSH	DPH	
	MOV	A,#0CH	CURSOR OFF
	MOV	DPTR,#LCD_C	DPTR =LCD CONTROL
	MOVX	@DPTR,A	LCD_C =A
	CALL	DLY_5MS	FOR DELAY
	POP	DPH	
	POP	DPL	
	POP	ACC	
	RET		
CSR_ON	PUSH	ACC	
	PUSH	DPL	
	PUSH	DPH	
	MOV	A,#0EH	CURSOR ON
	MOV	DPTR,#LCD_C	DPTR =LCD CONTROL
	MOVX	@DPTR,A	LCD_C =A
	CALL	DLY_5MS	FOR DELAY
	POP	DPH	
	POP	DPL	
	POP	ACC	
	RET		

-----

**LCD CLEAR 1ST LINE ONLY AND  
CURSOR POSITION TO 1ST CHARACTER**

-----

LCD_CLR1	PUSH	ACC
	PUSH	DPL
	PUSH	DPH
	CALL	LCD_STR1
	DB	

```

DB          NULL

MOV        A,#80H
MOV        DPTR,#LCD_C      DPTR =LCD CONTROL
MOVX       @DPTR,A         LCD_C =A
CALL       DLY_5MS

POP        DPH
POP        DPL
POP        ACC
RET

```

---

**CLEAR 2ND LINE ONLY AND  
CURSOR POSITION TO 1ST CHARACTER**

---

```

LCD_CLR2   PUSH        ACC
           PUSH        DPL
           PUSH        DPH

           CALL       LCD_STR2
           DB
           DB          NULL
           MOV        A,#0C0H
           MOV        DPTR,#LCD_C
           MOVX       @DPTR,A
           CALL       DLY_5MS

           POP        DPH
           POP        DPL
           POP        ACC
           RET

```

---

**STRING DATA TO LCD\_D FOR LINE #1 DISPLAY  
STRING\_DATA + NULL (END OF DATA)**

---



LCD_STR1	MOV	A,#80H	CURSOR =LINE #1
	MOV	DPTR,#LCD_C	
	MOVX	@DPTR,A	
	CALL	DLY_5MS	
	POP	DPH	
	POP	DPL	DPTR =1ST DATA
	CLR	A	OFFSET =0
	MOVC	A,@A+DPTR	GET 1ST DATA
LCD_STR10	PUSH	DPL	
	PUSH	DPH	
	MOV	DPTR,#LCD_D	DPTR =LCD_D
	MOVX	@DPTR,A	LCD_D =A
	POP	DPH	
	POP	DPL	
	CALL	DLY_1MS	FOR DELAY
	INC	DPTR	BOMP NEXT DATA
	CLR	A	OFFSET =0
	MOVC	A,@A+DPTR	GET 2ND DATA
	CJNE	A,#NULL,LCD_STR10	
	MOV	A,#1	
	JMP	@A+DPTR	RETURN TO DATA AFTER

---

**STRING DATA TO LCD\_D FOR LINE #2 DISPLAY**  
**STRING\_DATA + NULL (END OF DATA)**

---

LCD_STR2	MOV	A,#0C0H	DDRAM ADDRESS= 40H
	MOV	DPTR,#LCD_C	DPTR =LCD CONTROL
	MOVX	@DPTR,A	LCD_C =A
	CALL	DLY_5MS	FOR DELAY
	POP	DPH	
	POP	DPL	DPTR =1ST DATA

	CLR	A	OFFSET =0
	MOVC	A,@A+DPTR	GET 1ST DATA
LCD_STR20	PUSH	DPL	
	PUSH	DPH	
	MOV	DPTR,#LCD_D	DPTR =LCD DATA
	MOVX	@DPTR,AT	LCD_C =A
	POP	DPH	
	POP	DPL	
	CALL	DLY_1MS	FOR DELAY
	INC	DPTR	BOMP NEXT DATA
	CLR	A	OFFSET =0
	MOVC	A,@A+DPTR	GET 2ND DATA
	CJNE	A,#NULL,LCD_STR20	
	MOV	A,#1	
	JMP	@A+DPTR	RETURN TO DATA AFTER

---

LCD_DISP	PUSH	ACC	
	PUSH	DPL	
	PUSH	DPH	
	MOV	DPTR,#LCD_D	DPTR =LCD_D
	MOVX	@DPTR,A	LCD_D =A
	CALL	DLY_1MS	DELAY 120uS
	INC	R7	BOMBED POINTER
	CLR	C	
	MOV	A,R7	GET COUNTER
	SUBB	A,#21	
	JNC	LCD_DISP2	END OF LINE #1 ?
LCD_DISP1	CJNE	R7,#20,LCD_DISP3	
	MOV	A,#0C0H	MODE =LINE2

	MOV	DPTR,#LCD_C	DPTR =LCD CONTROL
	MOVB	@DPTR,A	LCD_C =A
	CALL	DLY_1MS	
	JMP	LCD_DISP3	
LCD_DISP2	CJNE	R7,#40,LCD_DISP3	END OF LINE #2 ?
	MOV	A,#02H	MODE =LINE1
	MOV	DPTR,#LCD_C	
	MOVX	@DPTR,A	
	MOV	R7,#0	COUNTER =0
LCD_DISP3	POP	DPH	
	POP	DPL	
	POP	ACC	
	RET		

-----

INIT LCD\_DISPALY FOR RESTART  
 RESET -> DISPLAY\_ON -> ENTRY\_INC -> HOME -> LINE1

-----

LCD_INIT	PUSHT	DPL	
	PUSH	DPH	
	MOV	A,#38H	FUNCTION SET
	MOV	DPTR,#LCD_C	
	MOVX	@DPTR,A	
	CALL	DLY_5MS	
	CALL	DLY_5MS	
	MOV	A,#05	CURSOR =ON
	MOV	DPTR,#LCD_C	
	MOVX	@DPTR,A	
	CALL	DLY_5MS	
	MOV	A,#06H	ENTRY =INC
	MOV	DPTR,#LCD_C	

```

MOVX      @DPTR,A
CALL      DLY_5MS

MOV       A,#02H           CURSOR =HOME
MOV       DPTR,#LCD_C
MOVX     @DPTR,A
CALL     DLY_5MS

POP      DPH
POP      DPL
RET

```

---

```

M_START  MOV      PSW,#00      BANK =0
          MOV      P1,#00H     ALL OFF RELAY
          MOV      D_TIME,#10  10 SEC LOOP

```

```

TITLE_LP CALL     LCD_TITLE    DISPLAY TITLE
          JNB     FLAG_1SEC,S
          CLR     FLAG_1SEC
          DEC     D_TIME
          MOV     A,D_TIME
          CJNE   A,#00H,TITLE_LP

```

---

**START OF USER APPLICATION PROGRAM**

---

```

MAIN_00  CALL     MODE_RESET    DISPLAY STANDBY
MAIN     JB      START_SW,$     1ST CHECK OF START
          CALL    DLY_1MS
          JB     START_SW,MAIN_01  2ND CHECK

          JB     STOP_SW,MAIN_02  1ST CHECK OF STOP
          CALL   DLY_1MS
          JB     STOP_SW,MAIN_02  2ND CHECK
          JMP    MAIN_01         STOP SYSTEM

```

---

MAIN_02	JNB	FLAG_1SEC,\$	STANDBY HERE
	CLR	FLAG_1SEC	NOW JUST 0SEC
	CALL	MODE_PURGE	PURG SYSTEM
	MOV	P_TIME,#120	120 SEC
MAIN_03	JNB	FLAG_1SEC,MAIN_04	
	CLR	FLAG_1SEC	
	DEC	P_TIME	
	CALL	DISP_PTIME	DISPLAY TIME
	MOV	A,P_TIME	GET PURGE TIME
	CJNE	A,#00H,MAIN_04	END OF TIME ?
	CALL	MODE_STOP	
	JMP	MAIN_06	GOTO DETECT MODE
MAIN_04	JB	STOP_SW,MAIN_03	1ST CHECK STOP SWITCH
	CALL	MODE_STOP	
	JMP	MAIN_00	STOP FOR MANUAL

-----

MAIN_06	JNB	FLAG_1SEC,\$	
	CLR	FLAG_1SEC	
	CALL	MODE_DETE	DETECT SYSTEM
	MOV	H_TIME,#70	50 SEC HEATING
MAIN_07	JNB	FLAG_1SEC,MAIN_08	
	CLR	FLAG_1SEC	
	DEC	H_TIME	
	CALL	DISP_HTIME	DISPLAY TIME
	MOV	A,H_TIME	GET DETECT TIME
	CJNE	A,#00H,MAIN_08	END OF TIME ?
	CALL	MODE_STOP	
	JMP	MAIN_00	GOTO STANDBY MODE
MAIN_08	JB	STOP_SW,MAIN_07	1ST CHECK STOP SWITCH

```
CALL MODE_STOP
JMP MAIN_00 STOP FOR MANUAL
```

---

```
LCD_TITLE CALL LCD_HOME
CALL CSR_ON
CALL LCD_STR1
DB 'Hg Auto Analyzer'
DB NULL
CALL LCD_STR2
DB '(C) Cho Sung Rok'
DB NULL
CALL CSR_OFF CURSOR OFF
CALL DLY_ISEC
CALL DLY_ISEC DISPLAY TIME
RET
```

---

```
MODE_RESET CLR PURGE
CLR DETECT
CLR HEATER
CLR RECORDER MODE =STOP

CALL CSR_ON CURSOR ON
CALL LCD_STR2
DB 'Standby'
DB NULL
CALL CSR_OFF CURSOR OFF
RET
```

---

```
MODE_STOP CLR PURGE
CLR DETECT
CLR HEATER
```

```

CLR    RECORDER                MODE =STOP

CALL   CSR_ON                  CURSOR ON
CALL   LCD_STR2
DB     'Stop System'
DB     NULL
CALL   CSR_OFF                 CURSOR OFF

CALL   DLY_1SEC
CALL   DLY_1SEC                DISPLAY TIME
RET

```

---

```

MODE_PURGE CALL   CSR_ON                CURSOR ON
           CALL   LCD_STR2
           DB     'Purge Sec = 150'
           DB     NULL
           CALL   CSR_OFF

           SETB   PURGE                MODE =PURGE
           CLR    DETECT
           CLR    HEATER
           CLR    RECORDER
           RET

```

---

```

DISP_PTIME CALL   CSR_ON
           CALL   LCD_STR2
           DB     'Purge Sec = '
           DB     NULL
           MOV    A,P_TIME              GET PURG TIME
           CALL   LCD_HEX2
           MOV    A,#'H'
           CALL   LCD_DISP
           CALL   CSR_OFF

```

RET

---

MODE\_DETE CALL CSR\_ON CURSOR ON  
CALL LCD\_STR2  
DB 'Detect Sec = 70'  
DB NULL  
CALL CSR\_OFF  
  
CLR PURGE MODE =DETECT  
SETB DETECT  
SETB HEATER  
SETB RECORDER  
RET

---

DISP\_HTIME CALL CSR\_ON  
CALL LCD\_STR2  
DB 'Detect Sec = '  
DB NULL  
MOV A,H\_TIME GET DETECT TIME  
CALL LCD\_HEX2  
MOV A,#'H'  
CALL LCD\_DISP  
CALL CSR\_OFF  
RET

---

END OF USER APPLICATION PROGRAM

---

END

END OF PROGRAM.