

KOSHA GUIDE

H - 16 - 2021

불화수소의 생물학적 노출지표물질  
분석에 관한 기술지침

2021. 10.

한국산업안전보건공단

## 안전보건기술지침의 개요

- 작성자 : 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원 이미영
- 1차 개정자 : 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원 박종수
- 제·개정 경과
  - 2011년 6월 KOSHA Guide 산업의학분야 제정위원회 심의(제정)
  - 2017년 6월 KOSHA Guide 산업의학분야 제정위원회 심의(1차 개정)
  - 2021년 8월 산업의학분야 표준제정위원회 심의(법령 및 규격 최신화)
- 관련규격 및 자료
  - American Conference of Governmental Industrial Hygienists(ACGIH): Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices. 7th Ed
  - 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원. 생물학적 노출평가 기준 및 분석방법 연구 I: 크실렌 등 유기용제 16종. 연구원 2010-64-880. 2010
  - 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원. 근로자 건강진단 실무지침: 제1권 특수건강진단의 개요. 2020-산업안전보건연구원-349. 2020
- 관련법규·규칙·고시 등
  - 산업안전보건법 시행규칙 [별표 24] 특수건강진단·배치전건강진단·수시건강진단의 검사항목(제206조 관련)
  - 고용노동부고시 제2020-61호(특수건강진단기관의 정도관리에 관한 고시)
  - 고용노동부고시 제2020-60호(근로자 건강진단 실시기준)
  - 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원. 「근로자건강진단 실무지침」 제1권 특수건강진단 개요. 2020-산업안전보건연구원-349. 2020
- 기술지침의 적용 및 문의

이 기술지침에 대한 의견 또는 문의는 한국산업안전보건공단 홈페이지(<http://kosha.or.kr>) 안전보건기술지침 소관 분야별 문의처 안내를 참고하시기 바랍니다.

공표일자 : 2021년 10월

제정자 : 한국산업안전보건공단 이사장

## 불화수소의 생물학적 노출지표물질 분석에 관한 기술지침

### 1. 목 적

이 지침은 산업안전보건법(이하 “법”이라고 한다) 제130조(특수건강진단) 및 같은 법 시행규칙(이하 “시행규칙”이라고 한다) 제206조(특수건강진단 등의 검사항목 및 실시 방법 등) 별표 24, 고용노동부고시 제2020-61호(특수건강진단기관의 정도관리에 관한 고시) 및 고용노동부고시 제2020-60호(근로자 건강진단 실시기준)에 따라 불화수소에 노출된 근로자의 생물학적 노출평가와 관련된 생물학적 노출지표물질 분석 방법의 제시를 목적으로 한다.

### 2. 적용범위

이 지침은 법, 시행규칙 및 고용노동부고시에 따라 실시하는 근로자 건강진단 중 불화수소에 노출되는 근로자의 생물학적 노출평가에 적용한다.

### 3. 정 의

(1) 이 지침에서 사용하는 용어의 뜻은 다음과 같다.

- (가) “생물학적 노출평가”란 혈액, 소변 등 생체시료 중 유해물질 자체 또는 유해물질의 대사산물이나 생화학적 변화산물 분석값을 이용한, 유해물질 노출에 의한 체내 흡수정도나 건강영향 가능성 등의 평가를 의미한다.
- (나) “생물학적 노출지표물질”이란 생물학적 노출평가를 실시함에 있어 생체 흡수정도를 반영하는 물질로 유해물질 자체나 그 대사산물, 생화학적 변화물 등을 말한다.
- (다) “생물학적 노출기준값”이란 일주일에 40시간 작업하는 근로자가 고용노동부고시에서 제시하는 작업환경 노출기준 정도의 수준에 노출될 때 혈액 및 소변 중에서 검출되는 생물학적 노출지표물질의 값이다.
- (라) “정밀도(Precision)”란 일정한 물질에 대하여 반복측정·분석을 했을 때 나타나는 자료분석치의 변동의 크기를 나타낸다. 이 경우 같은 조건에서 측정했을 때 일어

나는 우연오차(Random error)에 의한 분산(Dispersion)의 정도를 측정값의 변이 계수(Coefficient of variation)로 표시한다.

- (마) “정확도(Accuracy)”란 분석치가 참값에 접근한 정도를 의미한다. 다만, 인증표준물질이 있는 경우는 상대오차로 표시하고, 인증표준물질이 없는 경우는 시료에 첨가한 값으로부터 구한 평균회수율로 표시한다.
- (바) “검출한계(Limit of detection: LOD)”란 공시료 신호값(Blank signal, background signal)과 통계적으로 유의하게 다른 신호값(Signal)을 나타낼 수 있는 최소의 농도를 의미한다. 이 경우 가장 널리 사용하는 공시료 신호값과의 차이가 공시료 신호값 표준편차의 3배인 경우로 한다.
- (2) 그밖에 용어의 뜻은 이 지침에서 특별히 규정하는 경우를 제외하고는 법, 같은 법 시행령, 같은 법 시행규칙 및 「산업안전보건기준에 관한 규칙」에서 정하는 바에 따른다.

#### 4. 분석개요

소변 중의 불소 이온을 분석하며, 분석장비는 이온 선택 전위측정기(Ion selective electrometer)를 사용한다.

#### 5. 분석방법

##### 5.1 소변 중 불화수소

###### 5.1.1 분석원리 및 시료채취

###### (1) 분석원리

불화수소는 체내로 흡수된 후 소변 중으로 거의 절반이 배설된다. 불화수소의 불소 이온과 선택적으로 반응하는 물질로 만들어진 지시전극과 기준 전극의 전위차를 측정하여 시료 중의 불소 이온을 분석한다.

###### (2) 시료채취

## (가) 시료채취 시기

시료는 당일 작업종료 2 시간 전부터 작업종료 직후 사이에 채취한다.

## (나) 시료채취 요령

- ① 채취용기는 밀봉이 가능한 용기를 사용하고, 시료는 10 mL 이상 채취한다.
- ② 채취한 시료 용기를 밀봉하고 채취 후 5일 이전에 분석하며 4 °C(2~8 °C)에서 보관한다. 단, 분석까지 보관 기간이 5일 이상 걸리면 시료를 냉동보관용 저온바이알에 옮겨 영하 20 °C 이하에서 보관한다.

## (다) 주의 사항

시료채취 전에 차의 음용을 삼가며, 불소 보충제로서 불소가 함유된 약품의 투여 후 또는 불소 함량이 높은 울혈제거제(Fluorvite) 또는 치약이나 구강세척제의 사용을 삼가는 것이 좋다.

## 5.1.2 이온 선택 전위측정법

## (1) 기구 및 시약

## (가) 기구

- ① 자동 피펫 100 - 1000  $\mu$ L
- ② 용량플라스크 1000 mL 1 개, 50 mL 2 개, 10 mL 5 개
- ③ pH/이온 측정기
- ④ 불소 이온 선택성 전극

## (나) 시약

- ① 불소(표준시약, 1000 mg/L)
- ② 초산
- ③ 염화나트륨
- ④ 수산화나트륨
- ⑤ 삼염화구연산2수화물(Trisodium citrate dihydrate)
- ⑥ 탈이온수(18 M $\Omega$ /cm 이상)

## (2) 시약 조제

### (가) 검량선용 표준용액 조제

- ① 불소 1000 mg/L 표준용액 1 mL를 10 mL 용량플라스크에 취하고 탈이온수로 표선을 맞춘다(100 mg/L).
- ② 검량선 작성용 표준용액은 0.2 - 10 mg/L의 농도 수준에서 <표 1>과 같이 희석하여 만든다. 표준용액은 실험당일 조제한다.

<표 1> 검량선용 표준용액 조제방법

100 mg/L 용액 부피 (mL)	표준용액 최종부피 (mL)	표준용액 최종농도 (mg/L)
0.1	50	0.2
0.25	50	0.5
0.1	10	1.0
0.2	10	2.0
0.4	10	4.0
1.0	10	10.0

### (나) 시약 조제

- ① 10 M 수산화나트륨 용액  
수산화나트륨 40 g을 비이커에 가능한 한 빨리 무게를 단다. 탈이온수로 용해시켜 100 mL 용량플라스크에 옮기고 탈이온수로 표선을 맞춘다.
- ② 이온강도 조정 완충용액(Total ion strength adjustment buffer, TISAB)  
초산 57 mL, 염화나트륨 58 g, 삼염화구연산2수화물 300mg을 500 mL의 탈이온수에 녹인다. 10 M 수산화나트륨 용액을 가하여 pH를 5.5로 맞춘 후 탈이온수를 가해 표선을 1 L로 맞춘다. 냉장 보관하면 오래 동안 안정하게 보관할 수 있다.

## (3) 시료 및 표준용액 전처리

- (가) 소변 시료 또는 표준용액을 3분간 혈액혼합기에서 잘 섞어준 후, 2 mL를 취하여

시험관에 옮긴다. 여기에 2 mL의 TISAB용액을 가하여 5 mL의 표준용액 및 시료소변에 가한다.

(나) 기준이온전극(Reference electrode)이 부착된 불소용 이온선택전극을 시료 용액에 담근다. 약 2 분 후에 전위차를 측정한다.

(다) 매회 측정시 검량선을 작성하고 공시료도 측정한다.

이온선택전극은 온도에 매우 민감하므로 자력교반기의 모터의 열이 과열되는 것에 영향을 받지 않도록 자동온도조절장치를 사용한다.

#### (4) 농도계산

검량선 작성용 표준시료를 사용하여 mV 단위로 전위를 측정하여 시료 중 불소 농도(mg/L)의 로그값에 대하여 검량선을 그리고,  $y=ax+b$ 의 회귀방정식을 통해 소변 중 불소의 농도(mg/L)를 구한다.

#### (5) 생물학적 노출기준

(가) 기준값 : 10 mg/g 크레아티닌

(나) 소변 중 크레아티닌 농도

소변 중 생물학적 노출평가지표물질 보정에 사용하는 크레아티닌 농도는 0.3 - 3.4 g/L 범위이며, 크레아티닌 농도가 이 범위를 벗어난 소변은 다시 채취한다.

#### (6) 정밀도 (예)

- 2.15 mg/L 에서 상대표준편차 1.6%

\* 같은 농도의 시료를 20개 분석한 결과로부터 구함.

#### (7) 정확도 (예)

	농도(mg/L)	회수율(%)
불소	0.37	92
	12.0	99

## (8) 검출 한계

### (가) 검출 한계

예) 소변 중 불소 0.1 mg/L(S/N 비 3)<sup>1)</sup>

### (나) 산출방법

검량선에 의한 표준용액의 농도와 면적간의 회귀식을 구하고 이 회귀식의 표준 오차와 기울기를 이용하여 검출한계를 산출한다.

$$LOD = 3 \times \frac{\sqrt{\frac{\sum(Y_{ei} - Y_i)^2}{N-2}}}{b}$$

$Y_{ei}$ : 회귀식에 의해 구한 각 시료량에 대한 반응값

$Y_i$ : 각 시료량에 대한 반응값

$N$ : 표준용액 시료 수

$b$ : 회귀방정식의 x계수

---

1) 배경 반응값(noise, N)의 3배인 시료 반응값(signal, S)을 나타내는 농도를 검출한계로 함.