

## Validation of analysis of urinary fluoride by ion selective electrode method

Mi-Young Lee<sup>★</sup> and Kye-mook Yoo

*Korea Occupational and Health Agency, Industrial Safety and Health Research Institute, Ulsan 681-230, Korea*

(Received October 10, 2014; Revised November 25, 2014; Accepted November 25, 2014)

### 이온선택전극법에 의한 소변 중 불소 이온 분석법 검증

이미영<sup>★</sup> · 유계묵

한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원

(2014. 10. 10. 접수, 2014. 11. 25. 수정, 2014. 11. 25. 승인)

**Abstract:** A simple and sensitive analytical method for fluoride in urine by ion selective electrode (ISE) method was presented. Traditional buffer for fluoride determination using ISE is acetate-based one. Researchers have pointed out some drawbacks of the buffer for fluoride ISE analysis, and some other buffers including citrate-ammonium buffer and MES buffer have been studied for accurate determination of fluoride in urine here. These buffers provided promising results in environmental field, and this author focused on overcoming the interference of co-existing aluminium. The results show that MES-CyDTA buffer gave the best recovery with accuracy of 95-97.5% and precision of 1.9-7.9% for reference sample of 1.8-7.8 mg/L fluoride in urine, with smaller amount of samples and shorter analysis time compared with the traditional method which used acetate buffer. The method was applied to field samples, and which showed urinary of  $0.98 \pm 0.38$  mg/g creatinine for workers in electric cable manufacturing factory ( $n=15$ ) and  $0.59 \pm 0.30$  mg/g creatinine for non-exposed workers ( $n=12$ ).

**요 약:** 불산 노출 평가를 위한 생체시료 중 불소 이온 분석을 위해서 초산완충용액을 사용한 이온선택전극(ISE: ion selective electrode) 분석법을 이용한 불소 이온 분석 방법을 제시하였다. MES-CyDTA 완충용액과 1 회용 플라스틱 시험관을 사용함으로써 기존의 분석 방법에 비해 1/10의 시료를 사용하여 더 짧은 시간에 정확하고 정밀한 소변 중 불소 이온 분석이 가능하였다. 1.8-7.8 mg/L의 기지 시료에 대해 분석 방법의 정확도는 95-97.5%, 정밀도는 1.9-7.9%, 정량 한계는 0.1 mg/L였다. 이 방법을 불화수소 노출군 15 명과 비노출군 12 명의 소변 중 불소 이온 분석에 적용한 결과는 각각  $0.98 \pm 0.38$  mg/g creatinine,  $0.59 \pm 0.30$  mg/g creatinine이었다.

**Key words:** urinary fluoride, biological monitoring, ion selective electrode, MES-CyDTA buffer

<sup>★</sup> Corresponding author

Phone : +82-(0)52-703-0873 Fax : +82-(0)52-703-0335

E-mail : cookmom@kosha.or.kr

## 1. 서 론

불산(불화수소)은 휘발유, 탄화수소 조제의 촉매제, 유리 가공, 불소와 불화 알루미늄 생산, 금속 주조, 반도체 조제 및 우라늄 정제에 사용되는 화학물질로, 매우 부식성이 강하고 접촉하면 화상을 유발한다.<sup>1</sup> 불화수소 기체에 노출되면 피부 화상, 폐와 눈의 괴사, 사망을 일으킬 수 있으며 2012년 구미에서 일어난 불산 누출 사고로 현장에서 근로자 5명이 사망한 사례 등 최근 불산 누출에 의한 사고가 근로자 뿐 아니라 국민의 건강 보호 차원에서 문제가 되고 있다.<sup>2,4</sup>

작업장에서 입자나 가스 상태의 불산은 주로 흡입에 의해 흡수되며 흡입된 불산은 99.9%까지 상기도에서 흡수된다. 불산에 대한 피부 노출은 피부의 화상을 유발한다. 불산의 피부 흡수에 기인하는 전신 독성 사례도 보고되었다. 불산을 포함한 수용성 불화물은 흡수된 후 신속하게 전신에 분포된다. 신체 내 불소 이온의 약 75%는 혈장 중에 존재하고 그밖에 간, 심장, 폐 등의 기관에 분포하는데, 주 축적장소는 뼈로, 여기에 축적 불소 이온의 99%가 존재한다. 불소 이온과 뼈와의 결합은 가역적이며 축적량의 변화는 혈장 중 불소 이온 농도에 좌우된다. 불화물의 주요 배설 경로는 신장으로 하루 섭취량의 약 50%가 소변 중에서 검출된다. 고온 환경에서는 땀도 주요한 배설경로가 될 수 있다. 불소 이온은 모유로도 배설된다. 소변 중 불소 이온 배설은 소변의 유속과 pH에 좌우되며 배설 반감기는 4~7시간인 것으로 알려져 있다. 장기적으로 고농도의 불산에 노출되면 골격 불소증(bony fluorosis)을 일으켜 골밀도 증가로 인해 골격이 뻣뻣해지는데, 5년 이상 노출된 알루미늄 pot room 근로자에서 골격 불소증이 보고된 바 있다. 성인이 음식을 통해 섭취하는 불소 이온은 0.2-0.3 mg/day, 음용수로부터는 약 1.0 mg/day로 추정되고 있다.<sup>5</sup>

이러한 건강 영향 때문에 생물학적 모니터링으로 건강상의 위험을 조기 평가하려는 노력들이 이어져 왔다. 혈장 중 불화물 농도는 소변 중 농도의 1/10 수준의 적은 양으로 외부 오염이 혈장 중 불화물 분석에 큰 문제가 된다. 모발과 손톱 중 불화물 또한 변이가 큰 외부 오염의 방해를 받는다. 소변 중 불화물 분석은 수용성 및 무기 불화물 노출 평가에 가장 널리 받아들여지는 지표이다. 소변 중 불화물 배설은 소변의 배설 유속에 좌우되고, 소변의 pH에 영향을 받는다.<sup>6</sup>

생체시료 중 불소 이온 함량 분석을 위해서는 발색 시약이나 형광 시약을 이용한 액체 크로마토그래피법

및 이온크로마토그래피법이 활용되었고, 이들 방법은 목적 성분의 분리 분석이 가능하므로 시료 중에 공존하는 알루미늄 등의 방해를 극복할 수 있었다. 한편, 이온선택전극(ISE: ion selective electrode)을 사용하는 전기전위적 방법으로 여러 연구자들이 환경 시료 중의 불소 이온 분석을 위한 다양한 완충용액을 제안하였고<sup>7-9</sup> 이 중 초산완충용액이 불소 이온의 분석에 이용되어 왔는데, 이를 사용하는 경우에 대한 제한점이 지적되었다.<sup>8,10</sup> 본 연구에서는 독성 화학물질인 불산의 생물학적 노출지표인 소변 중 불소 이온 분석을 위해 대중적인 장비인 pH미터를 활용한 이온선택전극법의 분석 조건과 실용성을 검토하여 소변 시료 중 불소 이온 분석에 응용 가능한 생물학적 모니터링 방법을 제시함으로써 크로마토그래프 장비를 보유하지 않은 실험실의 불소 이온 분석 방법으로 활용하고자 하였다.

## 2. 연구 방법

### 2.1. 인공 시료 조제

#### 2.1.1. 인공시료 조제를 위한 소변 전처리

불소 이온 표준액을 첨가할 균질한 바탕 소변 풀(blank urine pool)은 기존에 확립한 소변 전처리 방법에 따라 준비하였다.<sup>11</sup> 건강한 성인 여성의 소변을 채취하여 0.1%의 농도를 유지하도록 sodium azide를 가하였다. 소변에 초산을 가하여 pH를 5.5로 조정된 후 초저온 냉동고에 보관하였다. 얼린 소변을 해동하여 8 µm 여과지(Whatman grade 2V, U.S.A.)를 통과시켜 침전을 제거한 후 다시 초저온 냉동고에 보관하였다. 이를 다시 해동하여 여과하는 과정을 2회 더 반복한 후, 이 소변을 0.45 µm 나일론 멤브레인 필터(Schleicher & Schuell, Germany)로 여과한 여액을 이용하여 표준 시료를 조제하였다.

#### 2.1.2. 소변 중 불소 이온 첨가

소변 중 불소 이온 농도는 미국 ACGIH BEI값, 핀란드 국립산업보건연구원이 발표한 비노출군 참고값 및 한국의 생물학적 노출 기준을 참조하여,<sup>5,12,13</sup> 이들 노출 기준값의 0.2-2.0 배 범위에서 첨가량을 결정하였다(Table 1).

시판되는 불소 이온 표준용액(100 mg/L)을 바탕 소변 풀에 첨가하여 불소 이온을 19 mg/L 포함한 소변 풀(spiked urine)을 조제하였다. 바탕 소변 풀과 spiked urine을 혼합하여 불소 이온이 0, 2, 6, 19 mg/L 포함된 소변 시료를 조제하였다.

Table 1. Biological limit value of urinary fluoride in each country

	Biological limit value	Sampling time
U.S.A	2 mg/g creatinine <sup>a)</sup>	before shift
	3mg/g creatinine	after shift
Finland	1.9 mg/L <sup>b)</sup>	after shift
	6.65 mg/L <sup>c)</sup>	
Korea	10 mg/g creatinine <sup>d)</sup>	before shift and after shift

a) ACGIH (American conference of governmental industrial hygienists) BEI (Biological exposure index), 2013

b) Reference value of non-exposed group

c) Limit of exposed group

d) Difference between before shift and after shift

## 2.2. 시약 및 장비

조제한 소변 시료는 5 mL 초저온용 무균 플라스틱 바이알(Simport, Canada)에 분취하여 보관하였다. 시약 조제 및 보관을 위해 폴리프로필렌 부피플라스크(Nalgene, U.S.A.), 폴리프로필렌 비이커(Fisher, U.S.A.) 및 HDPE (high density polyethylene) bottle (Nalgene, U.S.A.)을 사용하였다.

불소 이온 표준용액은 100 mg/L 농도 시판품 및 0.1 M 농도 시판품을 적절히 희석하여 사용하였다(Fisher, U.S.A.). 탈이온수는 Milli-Q 시스템으로 실험실에서 비저항 18 M $\Omega$ 으로 조제하여 사용하였다(Millipore, U.S.A.). NaOH는 분석용 시약(Merck, Germany), MES (2-(N-morpholino)ethanesulfonic acid monohydrate)는 분석용 시약(Fluka, Switzerland), Tiron (4,5-dihydroxy-1,3-benzenedisulfonic acid disodium salt monohydrate)는 분석용 시약(Across, Belgium)을 사용하였으며, 그 밖에 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, NaCl, glacial acetic acid, Al<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>OH, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, CyDTA (trans-1,2-diaminocyclohexane-N,N,N',N'-tetraacetic acid), citric acid trisodium salt dihydrate, citric acid anhydrous, TRIS, tartaric acid disodium salt dihydrate는 Sigma-Aldrich사(U.S.A.)의 특급시약을 사용하였다. 소변 중 불소이온 기지 시료는 Lypocheck® Urine Metals Control (Bio-Rad, U.S.A.)을 사용하였다.

이온선택전극법에 의한 불소 이온 분석에는 Cyberscan 2000 pH/mV meter (Eutech, Singapore)와 Fluoride Combination Ion-Selective Electrode(외경 12 mm, Denver Instrument, U.S.A.), 자석교반기(Labor-technik, Germany), disposable round-bottom polystyrene (PS) tube (16 × 95 mm, Falcon, U.S.A.)를 사용하였다.

## 2.3. 표준용액 및 시약 조제

### 2.3.1. 불소 이온 표준용액

검량선 작성을 위해 시판 불소 이온 표준용액(100 mg/L)을 탈이온수로 희석하여 0.1, 1, 10 mg/L 불소 이온 표준용액을 조제하였다.

### 2.3.2. 완충용액

이온선택전극법용 완충용액으로 초산, 구연산-암모늄, MES-CyDTA, MES-Tiron 등 4 가지의 완충용액을 조제하였다. 초산 완충용액 조제를 위해 1 L 폴리프로필렌 비이커에 탈이온수 500 mL를 넣고 glacial acetic acid 57 mL, NaCl 58 g, citric acid trisodium salt dihydrate 300 mg을 가해 녹인 후 상온으로 식혀 자석 교반기에서 혼합하면서 10 M NaOH 용액을 가해 pH를 5.5로 조절하였다. 이 용액을 1 L 폴리프로필렌 부피플라스크로 옮겨 탈이온수로 표선을 맞추어 초산 완충용액을 조제하였다.<sup>14</sup>

구연산-암모늄 완충용액은 100 mL 폴리프로필렌 비이커에 탈이온수 50 mL를 넣고 citric acid trisodium salt dihydrate 21 g, citric acid anhydrous 6 g, NH<sub>4</sub>Cl 5.35 g을 가해 녹인 후 자석 교반기에서 25%(v/v) NH<sub>4</sub>OH 용액을 가하면서 혼합해 pH를 8로 조절한 용액을 100 mL 폴리프로필렌 부피플라스크로 옮겨 탈이온수로 표선을 맞추어 조제하였다.<sup>7</sup>

MES-CyDTA 완충용액 조제를 위해 500 mL 폴리프로필렌 비이커에 탈이온수 250 mL를 넣고 MES 53.25 g, NaCl 11.6 g을 가해 녹인 후 자석 교반기에서 10 M NaOH 용액을 적절히 가해 pH 5.5로 조절한 용액을 500 mL 폴리프로필렌 부피플라스크로 옮겨 탈이온수로 표선을 맞추어 MES 완충용액을 조제하였다. 100 mL 폴리프로필렌 부피플라스크에 탈이온수 50 mL를 넣고 CyDTA 3.64 g을 가해 녹이고 10 M NaOH 용액 5 mL를 가해 혼합한 후 탈이온수로 100 mL 표선을 맞추어 0.1 M CyDTA/0.5 M NaOH 용액을 조제하였다. 100 mL 폴리프로필렌 부피플라스크에 MES 완충용액 50 mL를 넣고 0.1 M CyDTA/0.5 M NaOH 용액 10 mL를 가해 혼합한 후 MES 완충용액으로 100 mL 표선을 맞추어 MES-CyDTA 완충용액을 조제하였다.<sup>8</sup>

MES-Tiron 완충용액 조제를 위해 100 mL 폴리프로필렌 부피플라스크에 탈이온수 50 mL를 넣고 Tiron 3.322 g을 가해 녹이고 탈이온수로 100 mL 표선을 맞추어 0.1 M Tiron 용액을 조제하였다. 100 mL 폴리프로필렌 부피플라스크에 MES 완충용액 50 mL

를 넣고 0.1 M Tiron 용액 10 mL를 가해 혼합한 후 MES 완충용액으로 100 mL 표선을 맞추어 MES-Tiron 완충용액을 조제하였다.<sup>9</sup>

### 2.3.3. 알루미늄 이온 공존 영향 검토를 위한 알루미늄 용액

100 mL 폴리프로필렌 부피플라스크에 탈이온수 40 mL를 넣고  $Al_3(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  3.75 g를 가해 녹이고 탈이온수로 100 mL 표선을 맞추어 0.1 M 알루미늄 용액을 조제하였다. 100 mL 폴리프로필렌 부피플라스크에 탈이온수 40 mL를 넣고 0.1 M Al 용액 0.1 mL를 가해 혼합한 후 탈이온수로 100 mL 표선을 맞추어  $1 \times 10^{-4}$  M 알루미늄 용액을 조제하였다.

## 2.4. 알루미늄 분석

### 2.4.1. 분석 조건

1회용 폴리스티렌 시험관(16 × 95 mm)에 완충용액 1 mL를 가하고 불소이온 시료(또는 불소 이온 표준용액) 1 mL를 가했다. 알루미늄 이온의 방해로 검토하기 위해서는 불소 이온 표준용액에  $1 \times 10^{-4}$  M M Al 용액 또는 0.1 M Al 용액 0.1 mL를 추가했다. 거품이나 방울이 생기지 않도록 조심스럽게 혼합한 후 불소 이온선택전극을 담가 신호가 안정화되면 mV 수치를 기록하였다. 가로축 표준용액 농도의 로그값, 세로축 mV 수치로 검량선을 작성하였다.

### 2.4.2. 분석 방법 검증

불소이온 표준용액의 검량선으로부터 이온선택전극법의 검출한계를 산출하였다. 검출한계는 S/N(signal/noise)비 3인 농도를 구하였다. Lypochek® Urine Metals Control (Bio-Rad, U.S.A.)를 사용하여 기준값에 대한 회수율로부터 정확도를 구하였다. 동일한 시료를 전처리한 후 3 회 주입하여 일중 정밀도를 구하였고, 이를 3일 수행하여 일간 정밀도를 구하였다.

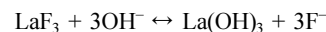
### 2.4.3. 소변 중 알루미늄 시료 분석

전선 제조 업체 근로자 15 명을 불화수소 노출군으로 선정하고 불화수소에 노출되지 않은 산업안전보건연구원 근로자 비노출군 12 명을 포함한 27 명의 소변 중 불소 이온을 이온선택전극법으로 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

이온선택전극법을 이용하는 불소이온의 전기전위적

분석법은 간단하고 분석시간이 짧아서 널리 이용되어 왔으나, 화학적으로 유사한 이온들이 공존하는 경우에 선택성이 떨어진다는 단점이 있다. 이온선택전극법의 검출한계는 대체로  $10^{-6}$  mol/L (0.019 mg/L) 정도이며, 전극표면 안정화에 시간이 소요되는 경우가 종종 발생한다. 또한, 재현성이 좋지 않아 정확한 측정이 요구되는 상황의 적용에 제한점이 있었다. 천연 시료 중의 총 불소 이온 분석에 있어 주요한 문제점 가운데 하나는 철, 칼슘, 알루미늄 등의 금속 이온의 영향이다. 불소 이온이 이들 양이온과 결합함으로써 총 불소 이온 농도의 일부만이 정량되는 경우가 많다. 이러한 간섭은 CyDTA, 구연산 등의 금속착화제를 반응 용액에 첨가함으로써 제거될 수 있다. 따라서 이온선택전극을 이용한 불소 이온 정량에는 총 이온 강도 조정 완충용액(total ionic strength adjustor buffer, TISAB)을 모든 표준용액과 시료에 가해주게 되는데, 이 완충용액은 바탕 이온강도를 높이고 불소이온을 탈착물화시키고 반응 용액의 pH를 유지시킨다. 일반적으로 이온선택전극법에 의한 불소 이온 농도 측정에서는 pH가 5 미만이면 HF 또는  $HF_2^-$ 과 같은 F-H 착물이 형성되어 이온선택전극으로 검출되지 않으며, pH가 7을 초과하면  $OH^-$ 이온이 전극을 구성하는  $LaF_3$ 와 반응하여



분석을 방해하기 때문에 pH가 5.0-5.5로 유지되어야 하는 것으로 알려져 있다. 따라서 pH 5.5의 금속착화제로 구연산을 포함하는 초산 완충용액이 일반적으로 사용되었다.<sup>14</sup> 그러나 Rietjens는 석유시추공 처리 폐산에 관한 연구에서 구연산 완충용액이  $AlF_x$  착물을 효과적으로 탈착물화시키는데, 이 과정은 pH에 좌우될 뿐 아니라 불소 이온과 알루미늄의 농도에도 좌우된다고 하였다. pH가 낮을 때 불소 이온의 농도가 증가하면 불소 이온의 알루미늄에 대한 허용도가 급격히 감소하여 결과적으로 불소 이온 농도가 과소평가된다. 또한 Rietjens에 의하면 F-NMR로 관찰한 자유  $F^-$ 의 회수율은 pH 7-8에서 최대가 되어, pH 8에서 탈착물화는 불소 이온 농도에 훨씬 덜 민감하고 알루미늄에 대한 허용도는 최대가 되며, 또한 pH가 높고 불소 이온 농도가 높은 경우에, pH가 낮고 불소 이온 농도가 낮은 경우보다 평형에 빨리 도달하였다.<sup>7</sup> Fouskaki 등은 이온선택전극법에 널리 사용되는 초산 완충용액의 문제점을 지적하여, 초산 완충용액은 전극의 반응시간을 증가시키고 감도를 떨어뜨리며 초산 이온과 불소 이온 사이에 비가역적인 이온교환반응에 이어서

Table 2. Recovery and equilibration time of different buffer in presence of aluminium ion

Buffer	Spiked fluoride (mg/L)	Recovery (%)	Equilibration time(sec)	
			Average	Range
Acetate buffer	2.01	92.6	66±49	28-150
	6.02	94.7		
	19.0	100.6		
Citrate-ammonium buffer	2.01	81.3	72±40	33-133
	6.02	81.5		
	19.0	89.6		
MES-CyDTA <sup>a)</sup> buffer	2.01	95.0	59±33	31-126
	6.02	95.2		
	19.0	97.6		
MES-Tiron <sup>b)</sup> buffer	2.01	87.4	58±30	36-107
	6.02	92.0		
	19.0	94.2		

a) MES : 2-(N-morpholino)ethanesulfonic acid, CyDTA : trans-1,2-diaminocyclohexane-N,N,N',N'-tetraacetic acid

b) Tiron : Tiron (4,5-dihydroxy-1,3-benzenedisulfonic acid disodium salt)

mixed LaF-acetate 착물을 형성하기 때문에, 쌍성이온 화합물의 일종인 MES(2-(N-morpholino)ethanesulfonic acid)를 기반으로 하는 완충용액을 제안하고 찾아낸 추출물 중 불소 이온의 분석 결과를 보였다.<sup>8</sup> 한편 Trojanowicz 등의 보고에서는 담수 및 해수 분석을 위해 몇 가지 금속착화제를 비교한 연구에서 알루미늄 이온이 공존할 때 Tiron(4,5-dihydroxy-1,3-benzenedisulfonic acid disodium salt)이 가장 만족스러운 결과를 보였다.<sup>9</sup>

본 연구에서 초산, 구연산-암모늄, MES-CyDTA, MES-Tiron 등 4 종류의 완충용액을 사용하여 알루미늄 이온이 공존하는 소변 시료 중 불소 이온을 이온 선택전극법으로 분석한 결과에서, 2.01-19.0 mg/L 범위의 불소 이온이 첨가된 인공 시료의 분석에서 생체 농도범위의 알루미늄 이온이 공존할 때 초산 완충용액과 MES-CyDTA 완충용액을 사용한 분석 조건이 가장 우수한 회수율을 보였으며, 평형에 달하는 시간도 MES-CyDTA 완충용액이 가장 유리하였다(Table 2). 또한, 알루미늄 오염을 가정하여 공존하는 알루미늄 이온 농도를 높인 결과, 초산 완충용액의 경우 평균 47%로 불소 이온의 회수율이 크게 낮아지는 반면, MES-CyDTA 완충용액에서는 평균 80%의 양호한 회수율을 나타내어 MES-CyDTA 완충용액을 사용한 분석 조건이 가장 적절하였다. 기존 분석법은 소변 시료 10 mL를 사용하여 일일이 자석 교반기에서 완충용액과 시료를 혼합하는 과정을 사용하였으나, 본 연구에서는 시료의 양을 1 mL로 줄이고, 1 회용 플라스틱 시험관에서 검액을 혼합하고 이온전극을 시험관에 넣

Table 3. Urinary fluoride of subjects analysed by ISE using MES-CyDTA buffer

Group	n	Fluoride ion (mg/g creatinine)	Mean±SD (mg/g creatinine)
Control	12	0.25-1.22	0.59±0.30
Exposure	15	0.44-1.74	0.98±0.38

어 분석을 실시함으로써 분석 과정을 간편하게 개선할 수 있었다.

MES-CyDTA 완충용액을 사용한 이온선택전극법의 정량한계는 0.1 mg/L였고(S/N=3), Lypochek® Urine Metals Control (Bio-Rad, U.S.A.)를 사용하여 확인한 정확도는 1.8, 7.8 mg/L 기준값의 표준 시료에 대해 105, 98%였고, 정밀도는 일중 3.4, 1.6%, 일간 5.6, 1.9%(n=3)였다. 이 분석법으로 불화수소 노출군 15명과 비노출군 12명의 소변 중 불소 이온을 분석한 결과, 각각의 농도는 0.44-1.74, 0.25-1.22 mg/g creatinine으로, 실제 근로자 시료 중의 불소 이온을 양호한 정확도와 정밀도로 분석할 수 있었다(Table 3). 본 연구를 통해 국내 실험실에서 불소 노출 근로자의 생물학적 노출 평가에 대중적인 장비를 활용한 고감도 분석 방법을 정립하였고, 이를 생물학적 노출 평가 분석 실무에 활용할 수 있도록 하였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 기존의 초산 완충용액을 사용하는

이온선택전극법에 의한 불소 이온 분석법의 단점을 개선하기 위하여 시료 중의 불소 이온 분석을 위한 다양한 완충용액을 검토하였고, 특히 알루미늄 공존에 의한 방해가 가장 적은 소변 중 불소 이온 분석 조건을 정립하고자 하였다. MES-CyDTA 완충용액을 이용한 이온선택전극법을 사용하여, 기존의 이온선택전극법 분석 조건보다 시료 양과 분석 시간을 개선하였고, 정확하고 정밀한 소변 중 불소 이온 분석이 가능하였다.

### References

1. J. S. Park, 'Practical guide of health examination of workers', Vol. 3, p 473, Occupational safety and research Institute, Incheon, 2013.
2. Y. J. Kim, S. H. Park and K. S. Choi, *J. Korean Ophthalmol. Soc.*, **54**(11), 1663-1668 (2013).
3. H. K. Pak, 'Case report on accident of hydrofluoric acid leakage', Korea occupational safety and health agency, Incheon, 2013.
4. Y.-Y. Kang, Y.-J. Kim, W.-I. Kim, C.-W. Yoon, J.-M. Yeon, S.-K. Shin and G.-J. Oh, *Anal. Sci. Technol.*, **27**(3), 167-171 (2014).
5. S. lehtinen, 'Biological monitoring of chemical exposure in the workplace', Vol. 2, Geneva, World Health Organization, 1996.
6. J. Eckstrand, C. J. Spak and M. Ehrnebo, *Acta Pharmacol. Toxicol.*, **50**, 321-325 (1982).
7. M. Rietjens, *Anal. Chim. Acta*, **368**, 265-273 (1998).
8. M. Fouskaki, S. Sotiropoulou, M. Koci and N. A. Chaniotakis, *Anal. Chim. Acta*, **478**(1), 77-84 (2003).
9. M. Trojanowicz, P. W. Alexander and D. B. Hibbert, *Anal. Chim. Acta*, **366**(1-3), 23-33 (1998).
10. K. Itai and H. Tsunoda, *Clin. Chim. Acta*, **308**(1), 163-171 (2001).
11. J.-S. Yang, 'Biological monitoring of workers exposed to organic solvent mixture or inorganic chemical: Proficiency test for samples of biological monitoring', Occupational safety and research Institute, Incheon, 1995.
12. American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH), 'Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents & Biological Exposure Indices with 7th Edition Documentation', Cincinnati, 2013.
13. Instruction for exposure and analysis (2010.3.11), Finland, [http://www.ttl.fi/fi/asiantuntijapalvelut/tyoymparisto/kemikaalit\\_ja\\_polyt/biomonitorointi/naytteenotto/Documents/UF.pdf](http://www.ttl.fi/fi/asiantuntijapalvelut/tyoymparisto/kemikaalit_ja_polyt/biomonitorointi/naytteenotto/Documents/UF.pdf), 2010.
14. K. H. Schaller and J. Angerer, 'Analysis of hazardous substances in biological materials: Methods for biological monitoring', Vol. 2. New York: VCH Publishers (1988).