

근적외선 분광 분석법을 이용한 내화뿔칠재 일치성분석

조남욱 · 신현준 · 조원보² · 이성훈² · 이동호¹ · 김호진² ★

한국건설기술연구원, ¹인천대학교 소방방재연구소, ²동덕여자대학교 약학과

(2010. 11. 22. 접수, 2011. 2. 17. 승인)

A identification of sprayed fire-resistive materials by near-infrared spectroscopy

Nam Wook Cho, Hyun Jun Shin, Won Bo Cho², Seong Hun Lee²,
Dong-Ho Rie¹ and Hyo Jin Kim² ★

Korea Institute of Construction Technology, 211 Deawha-Dong Ilsan-Gu Gyeonggi-Do, 411-712, Korea

¹Fire Disaster Prevention Research Center-University of Incheon, 12-1 Songdo-dong, Yeonsu-gu, Incheon, Korea

²College of Pharmacy, Dongduk Women's University 23-1Hawolgok-Dong, Seoul 136-714, Korea

(Received November 22, 2010; Accepted February 17, 2011)

요 약: 국내에서는 건물의 화재 방지를 위하여 인증된 내화뿔칠재를 사용하도록 규정되어 있다. 하지만 일부 현장에서는 성능이 없는 흡음뿔칠재를 사용함으로 해서 내화구조 부실시공의 원인이 되고 있다. 따라서 성능이 인정된 내화 뿔칠재와 일반 흡음뿔칠재를 현장에서 분석하여 적정 시공 여부를 확인하는 방법을 제시하고자 한다. 이에 본 연구에서는 성능이 인정된 내화 뿔칠재 9종과 정상 내화 뿔칠재 및 내화 성능이 없는 일반 흡음뿔칠재 3종을 비교 측정하였다. 측정하기 전에 분석시료를 대상으로 mill을 사용하여 powder로 전처리를 하였으며 현장에 접근성이 용이한 NIR을 사용하였다. 측정은 NIR중에서 FT-NIR을 사용하였으며, 측정 모듈은 적분구(integrating sphere)를 사용하여 측정하였다. 이 측정된 흡수 스펙트럼은 통계 처리 방법 중에서 주성분 분석법인 PCA 기법으로 분석함으로 해서 정상과 비정상 내화 뿔칠재를 판별이 가능 함을 확인하였다.

Abstract: To protect the steel structure in a high story buildings from fire, the sprayed fire-resistive materials are applied during the construction. Current standard methods to check the quality of sprayed fire-resistive materials are real fire test in lab, which take a long time (several weeks) and expensive. In this study, a simple analytical method to check the quality of sprayed fire-resistive materials is developed using Near Infrared Spectroscopy (NIR). Total 9 kinds of sprayed fire-resisted materials and 3 kinds of normal sprayed material sets were used for the analysis. Each set of materials was 50 to 100 samples. Samples are grinded and make a fine powder. The spectral data acquisition was carried out using FT-NIR spectrometer with a integrating sphere. NIR methods successfully identify the sprayed fire resistive materials by a principle component analysis (PCA) after a vector normalization (SNV) pretreatment.

Key words: NIR spectrometer, FT-NIR, Fire-resistive materials, PCA

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)2-940-4525 Fax : +82-(0)2-943-9578

E-mail : hyojkim@dongduk.ac.kr

www.kci.go.kr

1. 서 론

최근 건축물이 고층화됨에 따라 건축물의 하중 증가에 대응하고 부재단면의 감소를 위하여 기둥과 보 등 골조에 철골구조를 많이 사용하고 있다. 그러나 철골은 열에 노출되면 팽창하며 열을 전달하고 약 500°C에서 강도의 대부분을 잃는다. 구조물에서의 철재의 붕괴는 건물 일부 또는 전체의 붕괴로 이어질 수 있다. 따라서 화재로부터 철골의 온도상승을 방지하여 건축물의 구조적 안전을 확보하기 위해 철골구조에 내화뿔철재를 시공하고 있다. 하지만 내화뿔철재 시공에 있어서 내화 성능이 없는 일반 흡음뿔철재의 무분별한 사용의 부실 시공으로 화재시 많은 인명 및 재산피해가 발생할 수 있다. 따라서 육안으로 구별이 불가능한 내화뿔철재와 흡음뿔철재를 구분하기 위하여 본 연구에서 현장 분석이 가능한 근적외선 분광법을 이용하여 현장에서 신속하게 정상과 비정상의 내화 뿔철재를 판별 할 수 있음을 확인하였다. 근적외선 분광분석법은 가시광선(Visible)과 중적외선(Mid infrared) 사이에 존재하는 800부터 2500 nm의 파장 영역에서 주로 C-H, N-H, O-H 그리고 S-H 등의 작용기를 가지는 물질의 측정 및 정량 분석에 널리 사용되고 있다.¹ 이 방법은 재현성, 정밀성, 그리고 정확성이 뛰어나 현재에는 농업뿐만² 아니라 식품, 정유, 화학, 생물학, 제약³⁻⁵ 등을 포함한 다양한 산업 분야에 응용되고 있다.^{6,7,8} 이러한 특징이 있는 근적외선 분광 분석법은 주로 유기물의 진동에 따른 진동 밴드(Vibration band)를 측정하게 되는데, 시료에 따라서 각 유기물과 유기물 또는 유기물과 무기물의 결합 밴드(Combination band)에 의한 흡수 스펙트럼이 나타나며 이 흡수 스펙트럼을 이용하여 정상과 비정상을 구분하게 된다. 정상과 비정상을 구분 하는 데 있어 모델링 기법을 사용하게 되는데 모델링 기법중에서 주성분분석(PCA, Principal components analysis)을 사용하였다.^{9,10} PCA는 두 종류의 전체 흡수 스펙트럼에 대해 Loading 값에 의해서 정상과 비정상을 판별하는 효과적인 통계기법이다.

2. 실 험

2.1. 공시 재료

공시 재료는 국내에서 성능이 인정된 내화뿔철재로써 총 9종(A~I)에 대해서 시료를 대상으로 하였다. Table 1은 9가지 내화뿔철재에 대한 형광 X선 분광분석결과이다. 표에서 같이 내화뿔철재는 시멘트 계열, 석고계열 및 화재성능을 위한 Al 성분, Mg 성분으로 구성되어 있다. 내화뿔철재의 초기 형태는 일반 가루(Powder) 형태로써 입자의 크기가 매우 다양하다. 따라서 이러한 Powder 시료를 전처리하는 데 있어 국제 규격인 ISO 4552-2의 전처리 방법을 따라서 전처리를 하였다. ISO 4552-2의 통해서 입자의 크기를 1단계에서는 2.8 mm 이고, 2단계에서는 1.0 mm 그리고 최종 단계에서는 160 μm 까지 분쇄하는데 이때 일정크기의 입자를 만들기 위하여 disc mill (6870 Freezer/Mill, UK)을 사용하였다. 일정한 크기의 입자로 분쇄하도록 규정되어 있으며 이를 걸러내기 위하여 체를 사용한다. 그리고 최종으로 50 g의 시료를 만든 후 사용하였다. 또한 일반 흡음뿔철재 3개 종류(J, K, L)에 대해서도 인증된 내화뿔철재의 전처리 방법과 동일한 방법인 ISO 4552-2의 방법으로 재료를 준비하였다. 내화 재료는 열에 대한 내성을 갖는 성분으로 구성되며, 이러한 구성의 차이에 따라 내화뿔철재 또는 흡음뿔철재로 구분된다. 따라서 내화재료의 성분의 유무에 따라 근적외선 분광기(MPA, Bruker Optics, Germany)를 이용하여 적외선 흡수 스펙트럼의 차이를 측정하였으며 결과의 통계처리를 통해 일치성분석을 시도하였다.

2.2. 측정 방법

Fig. 1은 적분구와 근적외선 분광기의 사진이다. 이 사진을 보면 공시 재료인 국내 인증된 내화 뿔철재와 인증되지 아니한 뿔철재를 측정하기 위하여 적분구(Integrating sphere)와 측정 파수 대역이 12,000~4,000 cm^{-1} 인 인터페로미터를 구성된 근적외선 분광기를 사용하였는데, 사진에서는 적분구와 근적외선 분광기가

Table 1. The concentration of major components in fire proofing materials, XRF Analysis

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
CaO	39.84	54.09	34.20	40.72	22.09	27.78	39.02	33.33	36.93
SO ₃	34.56	14.90	35.32	48.18	21.40	23.68	12.74	33.68	23.57
SiO ₂	9.51	13.33	5.47	1.03	38.14	5.76	23.17	6.06	20.51
Al ₂ O ₃	4.96	3.65	1.41	0.51	2.66	16.75	5	1.64	7.44
MgO	0.39	2.89	11.03	0.45	4.20	8.63	4.07	12.27	0.63

(Unit, %)



Fig. 1. Photograph of FT-NIR.

하나의 장치내에 도입되었다. 이 적분구를 사용하여 많은 양의 시료를 측정할 수 있었다. 특히 적분구의 부착되는 용기가 회전하여 1.1 cm² 프루브 스캔면적을 회전시킨 도넛 모양의 스캔면적(19.6 cm²) 만큼 커지게 하여 시료의 불균질성에서 오는 오차를 최소화하였다. 측정 조건으로 분해능(Resolution)은 8 cm⁻¹이며, 32회의 스캔수와 측정 범위는 MPA 전체 측정 범위를 선택하였다. 그리고 위 조건에서 3회씩 반복 측정을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 내화뿔질재의 근적외선 흡수 스펙트럼

Fig. 2는 총 9종에 관련한 내화뿔질재에 관련한

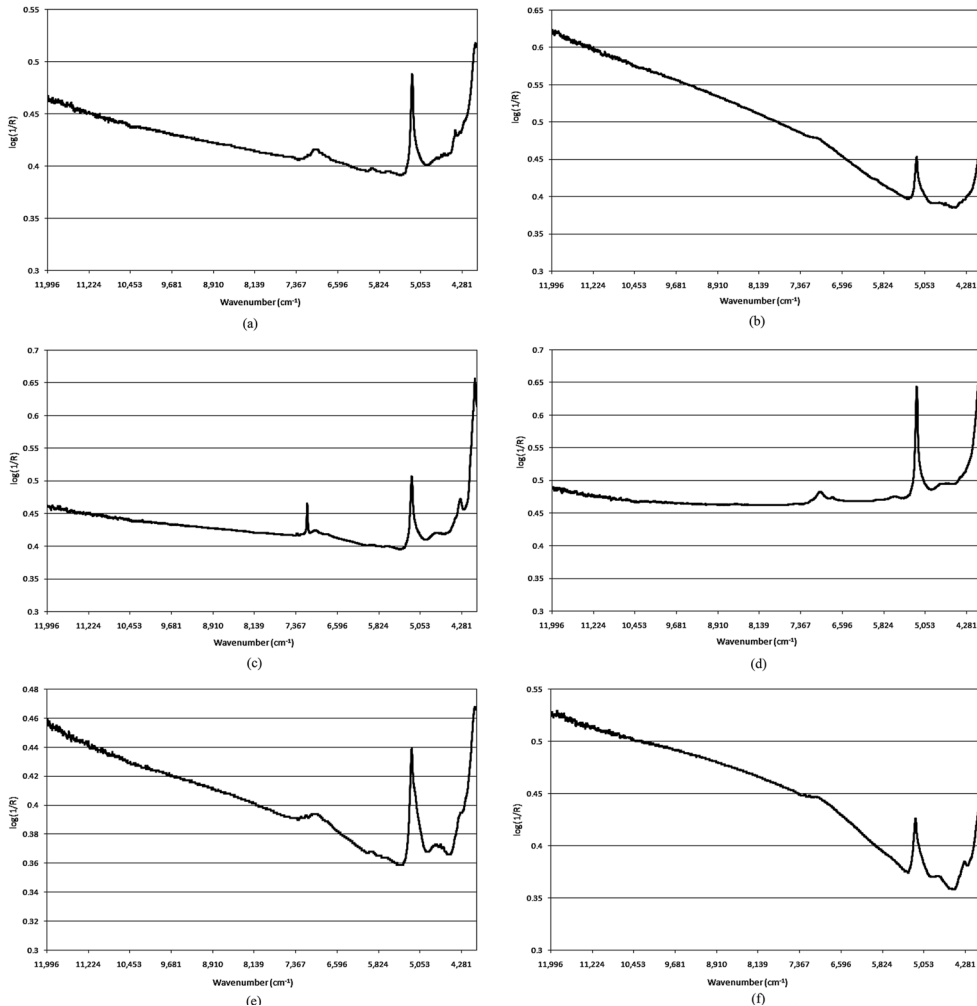


Fig. 2. NIR absorbance spectra of total 9 species of fire proofing material certificated at government. (a) E-NF, (b) M-106, (c) EF, (d) MK, (e) Se, (f) New H-1, (g) New H-TP1, (h) New H-TP2 and (i) E CF-V

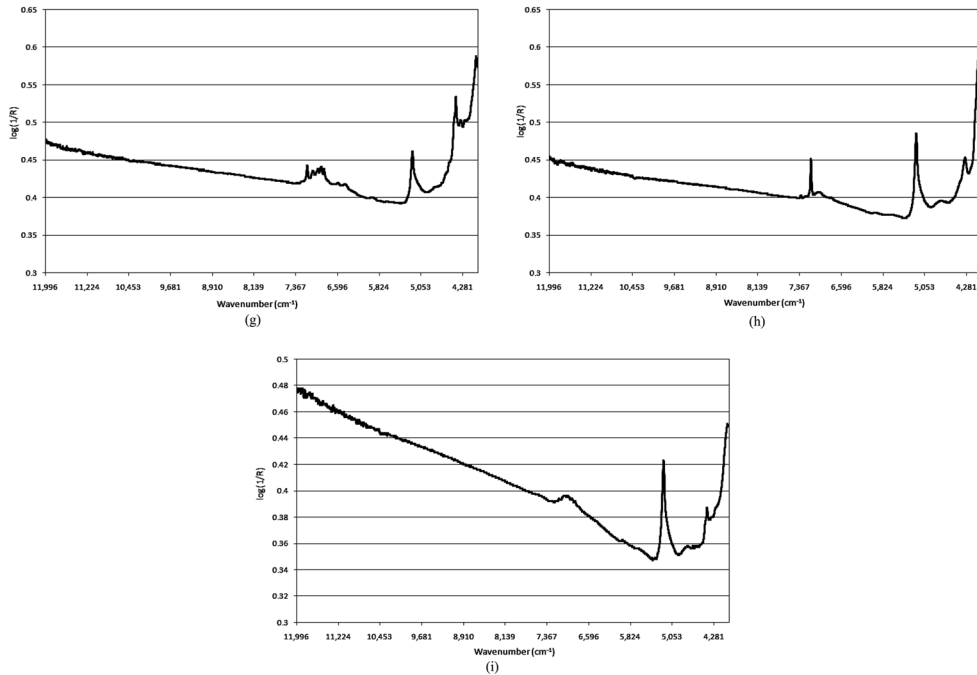


Fig. 2. Continued

NIR 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다. 총 9종의 내화뿔칠재로써, A, B, C, D, E, F, G, H, I이다. 각 흡수 스펙트럼을 보면 A의 경우에는 CaO와 SO₃가 많이 함유 되어 있다. 그리고 상대적으로 SiO₂가 작게 들어가 있으므로 해서 석고가 많이 함유된 인증된 내화뿔칠재의 흡수 스펙트럼의 특징이 보였다. CaSO₄·2H₂O의 5120 cm⁻¹와 7154 cm⁻¹ 두가지 대역에서 흡수 스펙트럼의 특징을 가지고 있다. 그리고 B의 경우에는 CaO가 가장 많이 되어 있으면 대부분 파수 대역에서 큰 흡수가 발생하여 바탕 스펙트럼이 12000 cm⁻¹부터 6000 cm⁻¹까지 바탕 스펙트럼의 흡광도가 다른 시료에 비해서 상대적으로 높게 나타났다. 하지만 또한 CaO가 많지만 그에 따른 석고 함유량은 적게 나타나서 5120 cm⁻¹의 흡수 스펙트럼이 매우 낮게 나오는 것을 확인 할 수 있었다. C와 D의 경우에는 A와 유사한 경향을 보였다. 그리고 E의 경우에는 B와 유사하지만 상대적으로 석고 함유량이 많아서 5120 cm⁻¹가 큰 흡수 스펙트럼이 나타났다. 그리고 F의 경우에는 Al₂O₃가 가장 많은 함유량이 나타났지만 이 성분에 대한 특정 파수 대역에서 흡수 스펙트럼이 나타나는 것이 아니라 전체 파수 대역에 영향을 주는 것으로 확인되어서 경향은 B와 유사한 것으로 확인 되었

다. G의 경우에는 석고 함유량이 B정도 함유량이 가지고 있기 때문에 B와 유사한 경향을 보였지만 CaO가 함유량이 상대적으로 작아서 전체 바탕 스펙트럼이 안정되게 나타났다. 그리고 H와 I의 경우에는 주성분인 CaO의 함유량은 비슷하지만 Al₂O₃는 I가 더 많아서 바탕 스펙트럼의 흡수가 상대적으로 높은 것으로 확인되었다. 이러한 특징을 가진 9종의 내화뿔칠재를 보면 함유량의 차이에도 불구하고 공통적으로 나타나는 흡수 스펙트럼이 있다. 공통된 흡수 스펙트럼에서 7154 cm⁻¹ 대역 부근인데 이 대역 부근은 주로 O-H band로 확인 할 수 있다. 일반적으로 내화뿔칠재의 주성분이 내화 차단 효과를 두기 때문에 산화물로써 이 산화물에 대한 -OH Band와 산화물이외에 H₂O에 의한 영향으로 볼 수 있다. 그리고 그 다음 내화 역할이 대부분이 석고인데 이 석고는 CaSO₄·2H₂O로 있어 이때 H₂O에 대한 데이터와 산화물 중에서 CaSO₄는 5120 cm⁻¹에 나오는 것을 확인 할 수 있었다. 즉 CaSO₄의 band의 경우에는 두 가지 파수 대역에서 확인이 되어야 하는데 측정된 스펙트럼을 보면 7154 cm⁻¹와 5120 cm⁻¹의 파수 대역에서 흡수 스펙트럼이 나타날 경우에는 석고로 확인 할 수 있다.¹²

Fig. 3은 내화뿔칠재의 스펙트럼을 다산란 보정

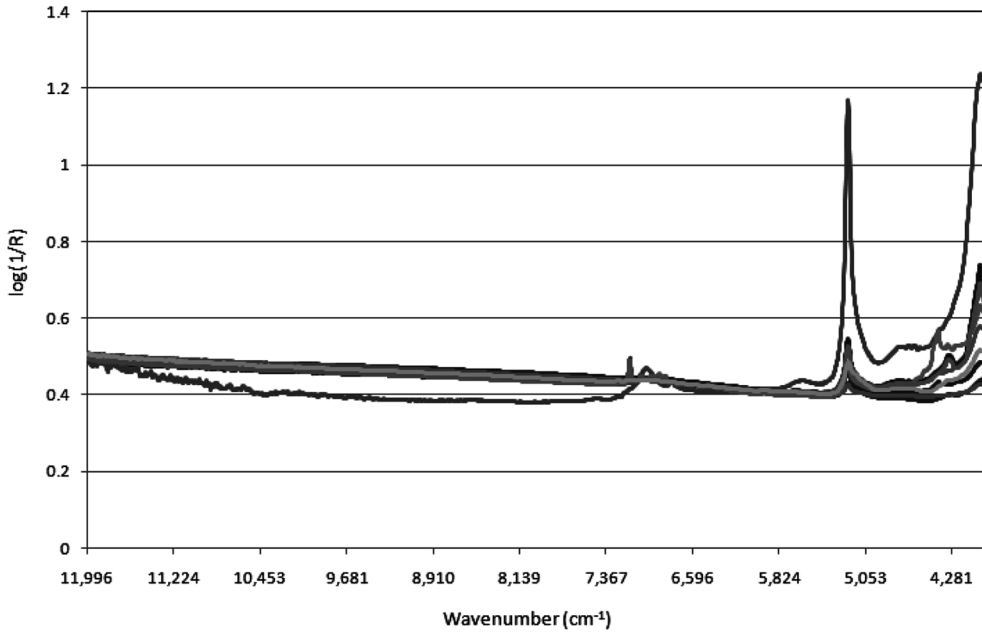


Fig. 3. MSC absorbance spectra of total 9 species by NIR.

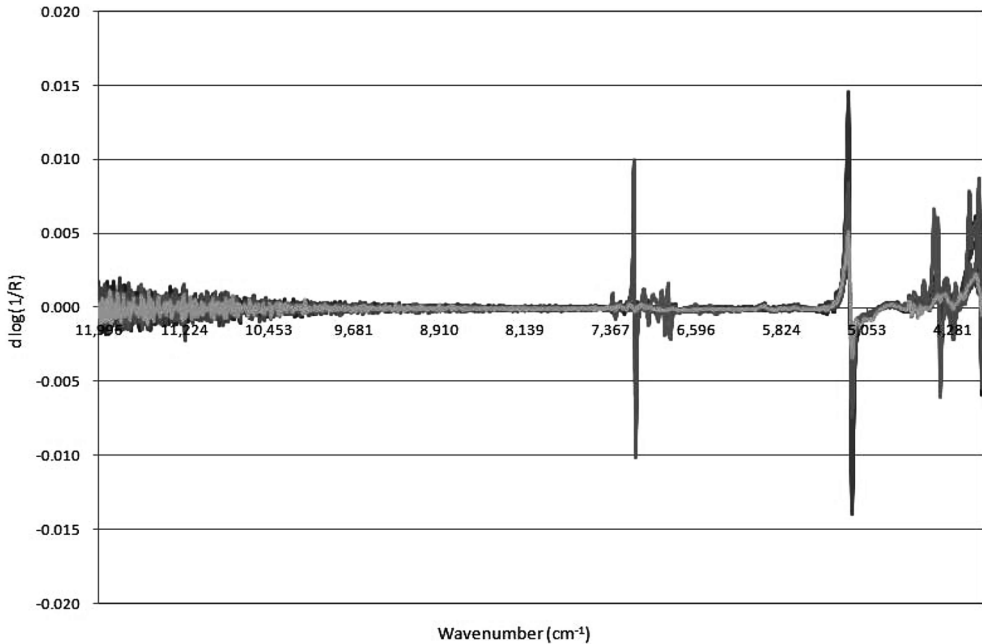


Fig. 4. 1st derivative absorbance spectra of total 9 species by NIR.

(MSC, Multiplicative scatter correction)으로 사용한 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다. 일반적으로 확산 반사 형태에서 가장 빈번하게 발생하는 산란 효과를 포함한 흡수 스펙트럼에 대해서 보정해 주는 방법이다.

Fig. 3에서 보면 보정된 흡수 스펙트럼의 바탕 스펙트럼(Background spectrum)의 흡광도는 0.4AU 정도이며, 5120 cm^{-1} 에서 높은 흡광도를 나타냈다. 이러한 보정 스펙트럼으로 통해서 정상 스펙트럼의 특징이 확인

할 수 있었다. 그리고 Fig. 4는 정상 스펙트럼의 내화재에 관련된 미분 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다. 이 미분 스펙트럼에서 보면 흡수 스펙트럼과 마찬가지로의 파수 대역에서 많은 스펙트럼의 흡광도가 차이가 나는 것을 볼 수가 있었다. 4400 cm^{-1} 이후에서는 미분에 대한 흡광도 차이가 7154 cm^{-1} 대역과 비슷한 것으로 확인이 되었다.

3.2. 흡음뿔철재(내화성능없음)의 근적외선 흡수 스펙트럼

Fig. 5는 흡음뿔철재에 관련된 NIR 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 전체적인 흡수 스펙트럼중에서 바탕 스펙트럼이 차이가 많이 나는 것을 확인 할 수 있었다. 이 바탕 스펙트럼 차이는 정상과 다른 경향으로 볼 수가 있는데 이러한

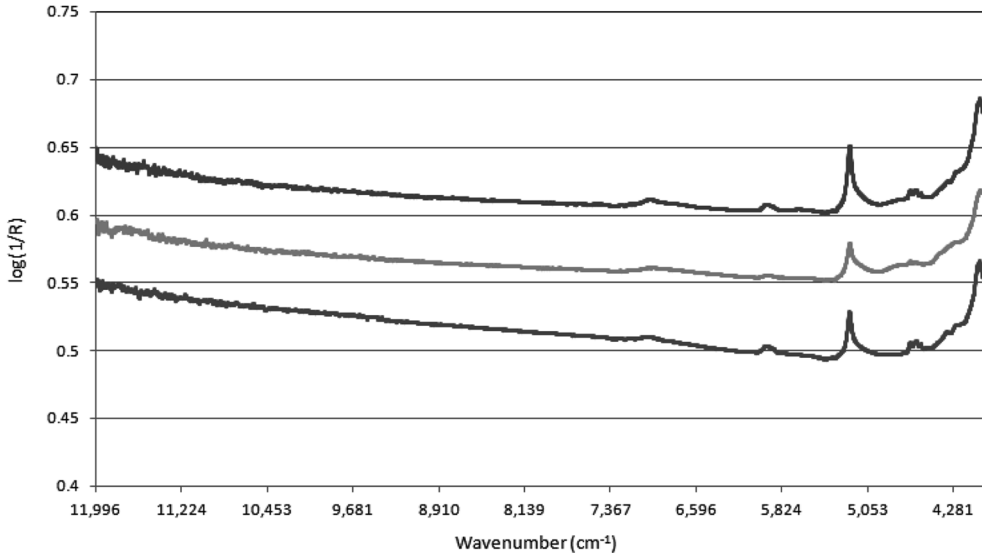


Fig. 5. NIR absorbance spectra of total 3 species of abnormal fire proofing materials.

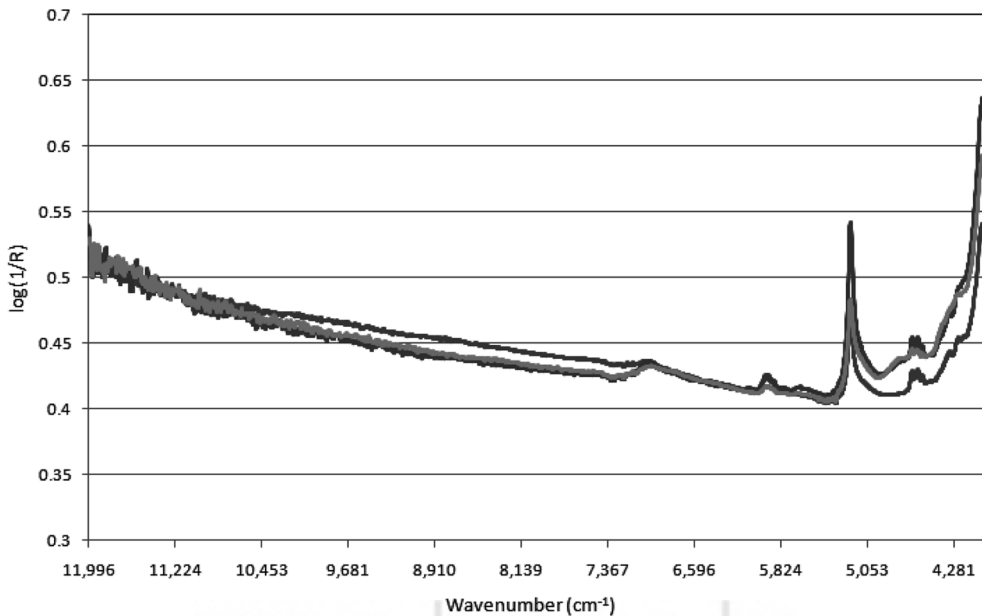


Fig. 6. MSC absorbance spectra of total 3 species by NIR.

www.kci.go.kr

바탕 스펙트럼의 차이 및 전체 흡수 스펙트럼의 흡광도의 차이로 인하여 정상 내화뿔칠재와는 확연히 구분되는 것을 볼 수 있었다. 그리고 흡음뿔칠재의 전체 스펙트럼에 있어서는 정상과 약간 비슷한 경향을 가지고 있는데 특히 가장 큰 흡광도를 가진 5120 cm^{-1} 의 흡수 스펙트럼은 내화뿔칠재와 마찬가지로 높은 흡광도를 보이는 것으로 확인 할 수 있었다. 하지만 내화뿔칠재와 차이점으로 보면 이 파수 대역에서 흡수 스펙트럼의 흡광도가 기존의 정상 스펙트럼보다는 흡광도가 상대적으로 낮은 것을 볼 수 있다. 즉 5210 cm^{-1} 의 성분이 내화뿔칠재보다 적은 양이 분포되어 있는 것을 볼 수가 있다.

Fig. 6은 흡음뿔칠재에 관련한 다산란 보정(MSC)한 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다. 흡음뿔칠재에 바탕 스펙트럼 값이 정상 내화뿔칠재와 차이가 나기 때문에 이를 다산란 보정에 의해서 흡수 스펙트럼을 보정된 스펙트럼으로 흡음뿔칠재를 나타내었다. 스펙트럼으로 보면 다산란으로 보정하였기 때문에 비정상 스펙트럼의 바탕 스펙트럼이 보정하기 전에 비해서는 안정화된 것을 볼 수 있었다. 하지만 이 방법에 있어서는 바탕 스펙트럼이 산란 효과에 의한 보정이 이루어져야 하나 산란 효과가 거의 없는 흡수 스펙트럼의 적용 할 경우에는 검량선의 선형성 등에 문제도 발생한다.

Fig. 7는 흡음뿔칠재에 관련된 1차 미분 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다. 이 미분 스펙트럼에서 보면 흡수 스펙트럼과 마찬가지로의 파수 대역에서 많은 스펙트럼의 흡광도가 차이가 나는 것을 볼 수가 있었다.

하지만 정상 미분 스펙트럼에 비해서 7154 cm^{-1} 대역의 흡광도 차이가 상당히 낮은 것으로 확인 되었다. 또한 전체적인 흡광도 차이가 매우 낮은 것으로 확인 되었다. 또한 다산란 보정으로 바탕 스펙트럼이 안정화 되는 것으로 확인 할 수 있었다. 이로써 총 3가지 중 2가지 스펙트럼 보정 방법을 사용하여 스펙트럼을 비교 하였으며, 이것을 토대로 정상과 비정상의 내화뿔칠재에 대한 주성분 분석(PCA)에 의해서 3가지 중 어느 스펙트럼 방식으로 했을 때 가장 잘 분리 되는 가를 3-3에서 확인 하였다.

3.3. PCA를 통한 내화뿔칠재와 흡음뿔칠재의 구분

PCA는 여러개의 변수를 몇 개의 주성분(PC, Principal components)으로 나타내는 대표적인 차원 축소 방법이다. 내화제의 변이 중 가장 큰 첫 번째 주성분인 온도가 PC1이 된다.¹³ 이 축에 원래 변수를 투영시킨 값을 스코어(score) 벡터 라고 한다. 다음은 PC1과 직교 하도록 한 다음으로 큰 변이를 갖는 두 번째 주성분인 질량 감소 비율이 PC2로 정한다. 이와 같은 변이가 큰 순서로 PC를 정하면 몇 개의 PC만으로 모든 변수를 대략적으로 나타낼 수 있다. 데이터 행렬, X는 PCA에 의해 스코어 행렬 T와 가중치 행렬 P의 곱으로 나타내어진다.

$$X = \bar{X} + E = \sum_{i=1}^k t_i P_i^T + \sum_{i=1}^k e_i = TP^T + E$$

여기서 E는 오차 행렬, k는 PC 수이다. 가중치 벡터 P_i

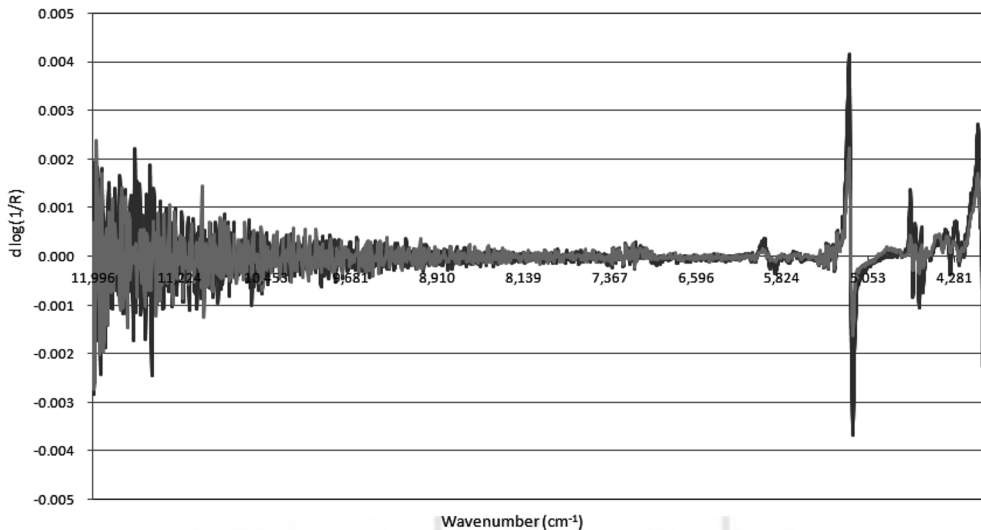


Fig. 7. 1st derivative absorbance spectra of total 3 species by NIR.

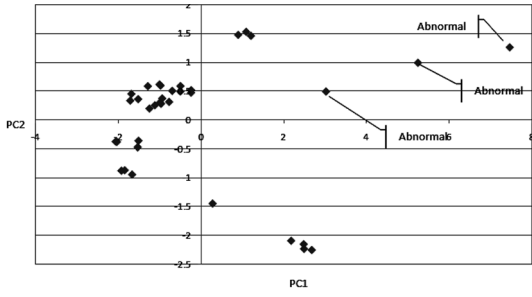
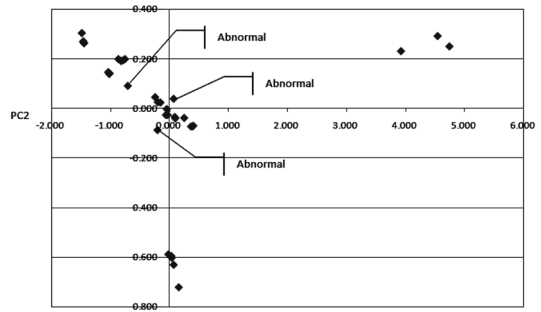
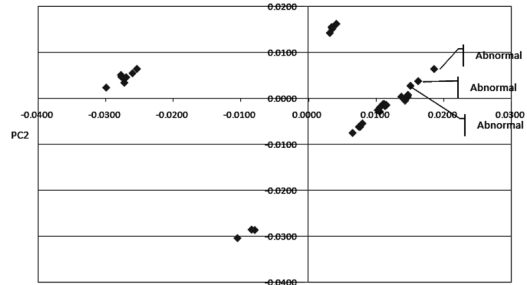


Fig. 8. Two dimensional score plot with PC1, PC2 based on no pretreatment of spectrum.

는 PC i에 대해 변수 영향력을 나타내는 가중치(loading) 벡터이며, t_i 는 스코어 벡터이다. 즉 X를 k개의 축에 투영시킨 값과 그 가중치의 선형적인 합으로 근사하는 것을 말한다. Fig. 8과 7은 2개의 PC를 사용한 plot을 한 것으로 Fig. 8은 시료 전처리를 하지 아니한 내화뿔칠재와 흡음뿔칠재에 대한 주성분 분석법(PCA) 결과이다. 시료 전처리하지 아니한 정상 9종과 비정상 3개에 대한 결과를 보면 정상 9종의 score 부분과 비정상 3종의 score와 분리가 되는 것을 확인 할 수 있었다. 하지만 Fig. 9의 1은 다산란 보정에 의한 스펙트럼을 주성분 분석법(PCA)에 의한 결과 그래프이며, 2는 1차 미분을 한 상태에서 정상과 비정상에 대한 주성분 분석법(PCA) 통계처리한 결과 그래프이다. 이 결과를 보면 보정한 결과에 있어서 모두 분리가 되지 않은 결과를 확인 할 수가 있었다. 그리고 전처리 하지 아니한 주성분 분석법(PCA)에 의해서 분리 되는 것으로 확인 할 수 있었다. 이로써 확산 반사된 흡수 스펙트럼에서 산란 효과에 대하여 보정하는 다산란 보정과 1차 미분을 통한 결과보



(a)



(b)

Fig. 9. Two dimensional score plot with PC1, PC2 based on pretreatment of spectrum. (a) MSC pretreatment and (b) 1st derivative pretreatment

다는 전처리 하지 아니한 주성분 분석법(PCA) 결과가 더 좋은 것으로 확인 되었다.

3.4. PCA 법으로 계산된 정성 모델의 가중치 (loading) 값

주성분 분석법(PCA)에 의한 결과 중 분리결과가 좋

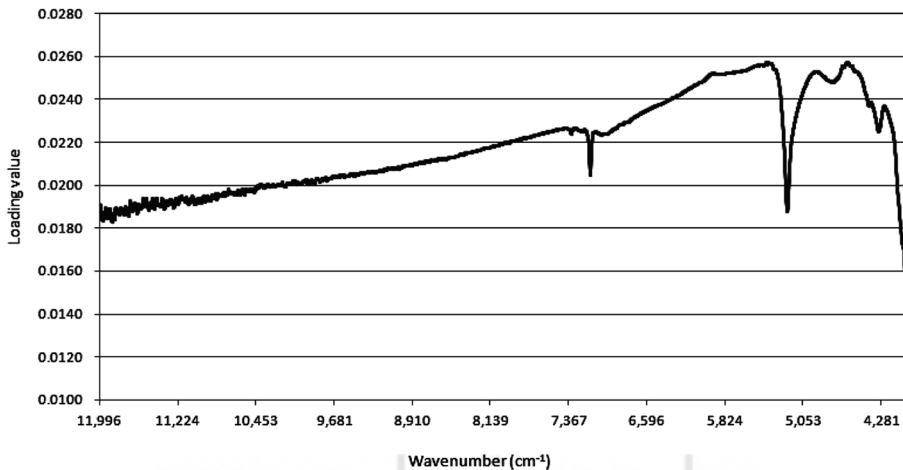


Fig. 10. Loading value on total full wavenumber by PCA using NIR.

은 방법은 전처리 하지 아니한 방법으로 확인 되었다. 이러한 결과를 토대로 내화뿔칠재와 흡음뿔칠재의 전체 스펙트럼을 가지고 주성분 분석법(PCA)에 의한 가중치>Loading) 값을 plot 하였다. 본 연구에서도 PCA 결과로 두 부류의 판별을 확인 하였는데 Fig. 10은 이러한 두가지 판별 될수 있는 가중치 값을 plot한 것으로서 이 plot을 보면 전체 스펙트럼 중에서 7154 cm^{-1} , 5210 cm^{-1} , 4400 cm^{-1} 이상의 파수 대역에서 높은 가중치 값을 확인 할 수 있다. 이로서 3군데의 파수 대역에서 주성분 분석법(PCA)의 결과에 가장 큰 영향을 준 것으로 확인 되었다. Fig. 10은 전체 파수 대역에 대한 가중치 값을 plot한 것을 나타낸 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 정상 내화뿔칠재와 비정상인 흡음뿔칠재를 FT- NIR과 적분구(integrating sphere)에 의해서 측정하였으며, 정상 내화뿔칠재 9종과 비 정상 흡음뿔칠재 3종의 결과 스펙트럼 통계 처리방법은 주성분 분석법(PCA)을 사용하여 판별하였다. 또한 전처리 하지 아니한 상태에서 주성분 분석법이 좋은 분리 정도를 가지는 것으로 확인되었으며, 이 판별 결과에 따르면 내화 뿔칠재의 주 성분인 $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 에 대한 흡수 스펙트럼이 차이가 나는 것을 확인 할 수 있었다. 이 흡수 스펙트럼의 차이로 인해서 내화 성능을 평가 할 수 있는 데 이 연구에 의해서 현장에서 직접 측정할 수 있는 분석기로서 NIR이 현장 판별 분석이 가능한 장비이며, 현장에서 일치성분석이 가능하다는 것을 제시하였다.

참고문헌

1. F. T. Walder and M. J. Smith, *Quantitative Aspects of Near-Infrared Fourier Transform Raman Spectroscopy*, *Spectrochim Acta*, 1202-1216(1991).
2. Williams, Phil and Norris, Karl, *Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industry*, American Association of Cereal Chemists, Inc., Minnesota, U.S.A., 201(1987).
3. J. W. Hall and A. Pollard, *Near-Infrared Spectrophotometry, a New Dimension in Clinical Chemistry*, *Clin Chem.*, 1623-1631(1992).
4. J. D. Kirsch and J. K. Drennen, *Determinatin of Film Coated Tablet Parameters by Near-infrared Spectroscopy*, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 1273-1281(1995).
5. L. Weyer, *Near Infrared Spectroscopy of Organic Substances*, *Appl. Spectrosc Rev.*, 1-43(1985).
6. J. A. Panford, P. C. Williams and J. M. deMan, *Analysis of Oilseeds for Protein, Oil, Fiber and Moisture by Near-Infrared Reflectance Spectroscopy*, *JAOCS*, **65**, 1627(1988).
7. W. J. Jasper and E. T. Kovacs, *Using Neutral Networks and NIR Spectrophotometry to Identify Fibers*, *Textile Res. J.*, **64**, 444(1994).
8. Y. B. Kim, *Studies on the Chemical Analysis in Raw Meat and Meat Product by Near-Infrared Spectroscopy*, Seoul Nation University, Ph. D. Thesis, 1996.
9. V. Venkatasubramanian, R. Rengaswamy, S. N. Kavuri and K. Yin, *A Review of Process Fault Detection and Diagnosis Part III, Process History Based Methods.*, *Comput. Chem.*, 327-346(2003).
10. G. Lee, C. Han and E. S. Yoon, *Multiple-Fault Diagnosis of the Tennessee Eastman Process Based on System Decomposition and Dynamic PLS Ind.*, *Chem. Res.*, 8037-8048(2004).
11. H. Y. Cen and Y. He, Theory and application of near infrared reflectance spectroscopy, *Food Sci. Technol.*, **18**, 72-83(2007).
12. Yang Liu, Alian Wang, John J. Freeman, *Raman, Mir, and Nir Spectroscopic Study of Calcium Sulfates: GYP-Sum, Bassanite, And Anhydrite*. 40th Lunar and Planetary Science Conference, 2128(2009).
13. L. H. Chiang, E. L. Russell and R. D. Braatz, *Fault Detection and Diagnosis in Industrial Systems*, Springer, London, 2001.