

A study on quantification of α -quartz, cristobalite, kaolinite mixture in respirable dust using by FTIR

Eun Cheol Choi[★] and Seung Ho Lee

Analysis & Evaluation Dept, Technology Research & Development Institute, Korea Mine Rehabilitation and Mineral Resources Corporation, Won-Ju 26464, Korea

(Received September 5, 2023; Revised October 20, 2023; Accepted October 30, 2023)

FTIR를 이용한 호흡성 분진중 α -quartz, cristobalite, kaolinite 혼합물 정량 분석 연구

최은철[★] · 이승호

분석평가처, 기술연구원, 한국광해광업공단

(2023. 9. 5. 접수, 2023. 10. 20. 수정, 2023. 10. 30. 승인)

Abstract: This study is to quantify α -quartz, cristobalite and kaolinite using by FTIR in respirable dust generated in the mining workplace. Various minerals in mines can interfere with peaks when quantifying respirable crystalline silica by FTIR. Therefore, for accurate quantification, it is necessary to remove interfering substances or correct the peaks that cause interference. To confirm the peaks occurring in α -quartz, cristobalite and kaolinite, each standard material was diluted with KBr and scanned in the range of 400 cm^{-1} to 4000 cm^{-1} using by FTIR. As a result of scanning the analytes, it was decided to use the peaks of 797.66 cm^{-1} and 695.25 cm^{-1} for α -quartz, 621.58 cm^{-1} for cristobalite, and 3696.47 cm^{-1} for kaolinite. When the above materials are mixed, interference occurs at the peak for quantification, which is corrected by the calculation formula. The analysis of the mixture of α -quartz and cristobalite shows the average bias (%) of 2.64 (corrected) at α -quartz (797.66 cm^{-1}), 5.61 (uncorrected) at α -quartz (695.25 cm^{-1}) and 1.51 (uncorrected) at cristobalite (621.58 cm^{-1}). The analysis of the mixture of α -quartz and kaolinite shows the average bias(%) of 1.79(corrected) at α -quartz (797.66 cm^{-1}), 3.92 (corrected) at α -quartz (695.25 cm^{-1}) and 2.58 (uncorrected) at kaolinite (3696.47 cm^{-1}). The analysis of the mixture of cristobalite and kaolinite shows the average bias (%) of 2.15 (corrected) at cristobalite (621.58 cm^{-1}), 4.32 (uncorrected) at kaolinite (3696.47 cm^{-1}). The analysis of the mixture of α -quartz and cristobalite and kaolinite shows the average bias (%) of 1.93(corrected) at α -quartz (797.66 cm^{-1}), 6.47 (corrected) at α -quartz (695.25 cm^{-1}) and 1.77 (corrected) at cristobalite (621.58 cm^{-1}) and 2.61 (uncorrected) at kaolinite (3696.47 cm^{-1}). The experimental results showed that the deviation caused by peak interference by two or three substances could be corrected to less than 6 % of the average deviation. This study showed

[★] Corresponding author

Phone : +82-(0)33-736-5870 Fax : +82-(0)33-736-5807

E-mail : laloola@komir.or.kr

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

the possibility of correcting and quantifying when various interfering substances that are difficult to remove are mixed.

요약: 본 연구는 광산 작업장에서 발생하는 분진중 알파쿼츠(α -quartz), 크리스토팔라이트(cristobalite), 카오린나이트(kaolinite)를 FTIR로 정량하기 위한 연구이다. 광산에 있는 다양한 광물들은 결정형 산화규소를 FTIR로 정량할 때 피크에 간섭을 일으킬 수 있다. 따라서 정확한 정량을 위해서는 방해물질을 제거하거나 간섭을 일으킨 피크의 보정이 필요하다. 알파쿼츠, 크리스토팔라이트, 카오린나이트에서 발생하는 피크의 위치를 확인하기 위해 각각의 표준물질을 KBr로 희석하여 FTIR로 400 cm^{-1} 에서 4000 cm^{-1} 까지 스캔하였다. 그 결과, α -quartz는 797.66 cm^{-1} 와 695.25 cm^{-1} , cristobalite는 621.58 cm^{-1} , kaolinite는 3696.47 cm^{-1} 파장의 피크를 분석에 적용하기로 하였다. 위의 물질들을 혼합할 경우 정량을 위한 파장에서 피크 간섭이 발생하는데 이를 계산식을 이용해 보정 하였다. α -quartz와 cristobalite 혼합물을 분석한 결과 α -quartz (797.66 cm^{-1})에서의 평균편의(%)는 2.64(보정값), α -quartz (695.25 cm^{-1})에서 5.61(비보정값), cristobalite (621.58 cm^{-1})에서 1.51(비보정값)가 나왔다. α -quartz와 kaolinite의 혼합물의 평균편의(%)는 α -quartz (797.66 cm^{-1})에서 1.79(보정값), α -quartz (695.25 cm^{-1})에서 3.92(보정값), kaolinite (3696.47 cm^{-1})에서 2.58(비보정)였고, cristobalite와 kaolinite의 혼합물의 평균편의(%)는 cristobalite (621.58 cm^{-1})에서 2.15(보정값), kaolinite (3696.47 cm^{-1})에서 4.32(비보정)였다. 세 가지 혼합물을 일정량 혼합한 시편 분석 결과 평균편의는 α -quartz (797.66 cm^{-1})에서 1.93(보정값), α -quartz (695.25 cm^{-1})에서 6.47(보정값), cristobalite (621.58 cm^{-1})에서 1.77(보정값), kaolinite (3696.47 cm^{-1})에서 2.61(비보정)이었다. 실험 결과는 2가지 또는 3가지 물질에 의한 피크 간섭으로 발생한 편차를 평균 편의의 6% 이하로 보정 할 수 있었다. 이 연구로 제거가 힘든 다양한 방해물질이 혼합되었을 경우 보정하여 정량할 수 있는 가능성을 확인할 수 있었다.

Key words: quantification, FTIR(KBr), α -quartz, cristobalite, kaolinite

1. 서 론

진폐증은 사업장에서 발생하는 분진이 폐에 축적되어 비가역적인 섬유화 반응으로 발생하는 질환으로 유리규산 입자가 원인이 되는 규폐증이 이에 포함된다. 미국, 유럽 연합 등 세계 여러 국가에서는 이로 인한 피해를 줄이기 위해 노출 제한 규정을 두었다.¹ 우리나라에서도 작업장에서 발생하는 공기 중으로 흡입 가능한 결정형 산화규소(respirable crystalline silica)를 고용노동부에서 지정 발암성 증거 물질(1A)로 정했고, 이중 결정체 석영(quartz)과 결정체 크리스토팔라이트(cristobalite)가 이에 포함된다.²

위 물질은 푸리에변환적외선분광법(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR), X선 회절분석법(X-ray diffraction, XRD), 가시광선 흡수 분광법(Visible absorption spectrophotometry)으로 분석할 수 있는데 주로 활용하는 방법은 FTIR 분석과 XRD 분석이다. FTIR에 의한 분석절차는 에어펌프와 PVC 필터에 의해 채취된 시료를 회화한 후 KBr로 시편을 제작하여

측정하는 방식이고, XRD는 PVC 필터에 의해 채취된 시료를 tetrahydrofuran (THF)로 필터를 녹여낸 후 은 막여과지에 재침하여 측정하는 방법을 사용한다.^{4,8} FTIR 측정 시 피크의 중첩되어 발생한 간섭을 제거하기 위하여 방해물질을 산으로 녹여내어 제거하거나 간섭을 받지 않는 파장을 활용하기도 하고, 분석 물질과 간섭물질에서 나오는 여러 가지 파장 간의 흡광도 비율을 활용하여 보정을 하기도 한다. 예를 들면 kaolinite에 의해 800 cm^{-1} 부근의 파장이 간섭을 받을 경우 kaolinite의 915 cm^{-1} 파장의 피크와 800 cm^{-1} 의 상관관계를 이용하여 보정하고, calcite가 다량 존재할 경우 산으로 간섭물질을 분해하여 제거한다.^{8,9} 또는 세일에 함유된 광물을 정량하기 위해 FTIR을 이용하여 다른 계산 방법으로 분석한 경우도 있다.¹⁰

본 연구는 FTIR을 이용한 결정형산화규소의 분석에서 단점으로 언급된 피크의 간섭(interference)⁵⁻⁷을 보정할 수 있는 방법에 관한 것이다. 특히 광산 작업장에는 kaolinite, muscovite, mullite 같은 다양한 광물이 존재하기 때문에 α -quartz와 cristobalite 등의 결정

형 산화규소를 정량하기 위해서는 방해 물질 제거 및 간섭에 의한 영향을 보정하는 것이 중요하다. 이에 결정형 산화규소 분석의 단일 물질의 피크 정량 결과, 두 가지 물질에 의한 피크 중첩을 보정한 결과, 세 가지 물질이 모두 중첩되었을 때 보정한 결과를 비교하여, 보정의 정확성과 정밀성을 확인하고 더 많은 물질에 의해 피크가 중첩되었을 경우 보정에 의한 정량이 가능한지를 검토하였다. 이를 위하여 시험자의 숙련도 등 변수를 최소화하기 위해 회화 이후 단계인 펠렛 제작부터 FTIR의 측정까지를 연구의 범위로 정하고 NIOSH method 7602에 언급된 방법으로 측정하였다. 다른 점은 NIOSH method 7602에서는 kaolinite의 보정을 위한 정량 피크를 915 cm^{-1} 으로 하였으나, 본 연구에서는 3696.47 cm^{-1} 의 파장을 선택하였는데, 그 이유는 다른 광물인 muscovite, mullite 등에 의해 간섭을 받을 수 있는 915 cm^{-1} 이외의 파장을 활용해서 보정이 가능한지 확인하기 위해서이다.

2. 시편과 측정방법

2.1. 시약 및 기구

본 실험에 사용된 기구는 Fourier transform infrared spectroscopy (Nicolet iS50, Thermofisher scientific,

Waltham, Massachusetts, USA)를 사용하였으며, 시편을 제작하기 위해 15 ton 유압 압축기(Specac, Orpington, UK)를 사용하였고, 시료 측량을 위해 극미량 전자저울(UMX2, Mettler toledo, Greifensee, Switzerland)과 미량 전자저울(XPE 205, Mettler toledo, Greifensee, Switzerland)를 사용하였다. 표준물질은 NIST SRM 1878b (α -Quartz, National Institute of Standards and Technology, USA), NIST SRM 1879a (Cristobalite, National Institute of Standards and Technology, USA)를 사용하였고, 시약은 Kaolinite (Sigma Aldrich, Burlington, Massachusetts, USA)와 IR 용 브롬화포타슘(KBr) (PIKE, USA) 을 사용하였다. 기구는 40 mm agate Mortar와 pestle를 사용하였다.

2.2. 시편 제작방법 및 측정 방법

검정 곡선용 표준시편을 제작하기 위해 Table 1과 같이 일정량의 표준물질과 하루 동안 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 건조한 0.2000 g의 KBr을 혼합한 후 막자사발로 1분 이상 갈았다. 이를 정량적으로 13 mm die에 옮긴 후 8.5 ton의 힘으로 4분 동안 유압 압축기로 눌러 시편을 제작하였다. 혼합 시편은 Table 2와 같이 표준물질 및 시약과 0.2000 g의 KBr을 혼합하여 표준시편과 같은 방법으로 만들었다. FTIR 측정 조건은 4 cm^{-1} 으로

Table 1. Specimen preparation procedure for calibration curve

Sample	Concentrate (μg)	Sample	Concentrate (μg)	Sample	Concentrate (μg)
α -Quartz Standard	27.4	Cristobalite	11.5	Kaolinite	28.5
	58.6		33.0		75.1
	78.4		78.2		99.6
	121.8		113.8		119.2
	161.9		167.7		160.5

Table 2. Mixed specimen preparation procedure

Sample Name	α -Quartz (μg)	Cristobalite (μg)	Kaolinite (μg)	Sample Name	α -Quartz (μg)	Cristobalite (μg)	Kaolinite (μg)
No.1	50.1	110.1	-	No.11	-	60.6	101.0
No.2	109.8	106.6	-	No.12	-	100.2	110.9
No.3	97.9	57.0	-	No.13	57.2	51.0	66.1
No.4	63.7	57.5	-	No.14	102.1	50.5	49.1
No.5	57.6	-	65.4	No.15	52.6	96.2	49.2
No.6	109.3	-	54.1	No.16	45.1	54.6	95.5
No.7	66.7	-	102.8	No.17	91.4	106.1	48.6
No.8	112.1	-	108.8	No.18	107.9	56.8	101.5
No.9	-	107.6	49.8	No.19	51.0	113.2	107.2
No.10	-	42.3	58.5	No.20	109.9	101.9	99.5

분해능을 설정하였고, 1회 측정 시 16번 스캔하였다. 그리고 시편을 90°씩 회전하며, 총 4회 측정하였다.

2.3. 피크 선택 및 정량 방법

정량에 사용할 피크를 선택하기 위해 제작된 표준 시편을 스캔하였고, 기울기와 y절편을 구하기 위해 회귀분석을 실시하였다. 피크 보정을 위해 아래의 식을 활용하였는데, 만약 분석 물질을 첨가하지 않았다면 보정계산에서도 넣지 않았다.

$$T = \frac{(C-B - \sum(F \times D + E))}{A}$$

- T = 분석에 사용하는 파장에서 분석물질 최종 보정 값(μg)
 A = 분석에 사용하는 파장에서 분석물질 검정곡선 기울기 값(abs/ μg)
 B = 분석에서 사용하는 파장에서 분석물질 검정곡선의 y절편값(abs)
 C = 분석에서 사용하는 파장에서 분석물질 흡광도 값(abs)
 D = 분석에서 사용하는 파장에서 방해물질 기울기 값(abs/ μg)
 E = 분석에서 사용하는 파장에서 방해물질 y절편 값(abs)
 F = 간섭이 없거나 보정되어 계산된 방해물질 정량값(μg)

3. 결 과

3.1. 정량 피크 선택을 위한 스캔 결과

Fig. 1은 FTIR로 400 cm^{-1} 에서 4000 cm^{-1} 까지 스캔한 결과로 (1)은 α -quartz를 (2)는 cristobalite를 (3)은 kaolinite를 (4)는 3가지 물질을 혼합된 시편을 스캔한 결과이다. 1022–800 cm^{-1} , 695 cm^{-1} , 600–400 cm^{-1} 에서 Si-O stretching과 bending에 의한 피크가 발생하고 798–780 cm^{-1} 에서 Si-O-Si intertetrahedral bridging bonds 피크, 913 cm^{-1} 에서는 Al-OH bending 피크, 3750–3400 cm^{-1} 에서는 O-H stretching에 의한 피크가 발생하였다.¹⁰⁻¹² 797 cm^{-1} 에서의 피크 감도가 695 cm^{-1} 의 피크감도 보다 약 4배 더 높아 α -quartz가 미량이거나 간섭이 없을 때 활용성이 높고, 만약 다른 피크에 의한 간섭이 발생할 경우 695 cm^{-1} 에서의 피크를 활용할 수 있다. cristobalite는 795 cm^{-1} 와 621 cm^{-1} 에서 분석에 적합한 피크가 발생하였는데, α -quartz에 비해 두 피크 간의 흡광도의 차이가 작았다. kaolinite는 795 cm^{-1} , 913 cm^{-1} , 3696 cm^{-1} 등의 피크를 정량에 사용할 수 있는데, 다른 물질에 의한 간섭 가능성이

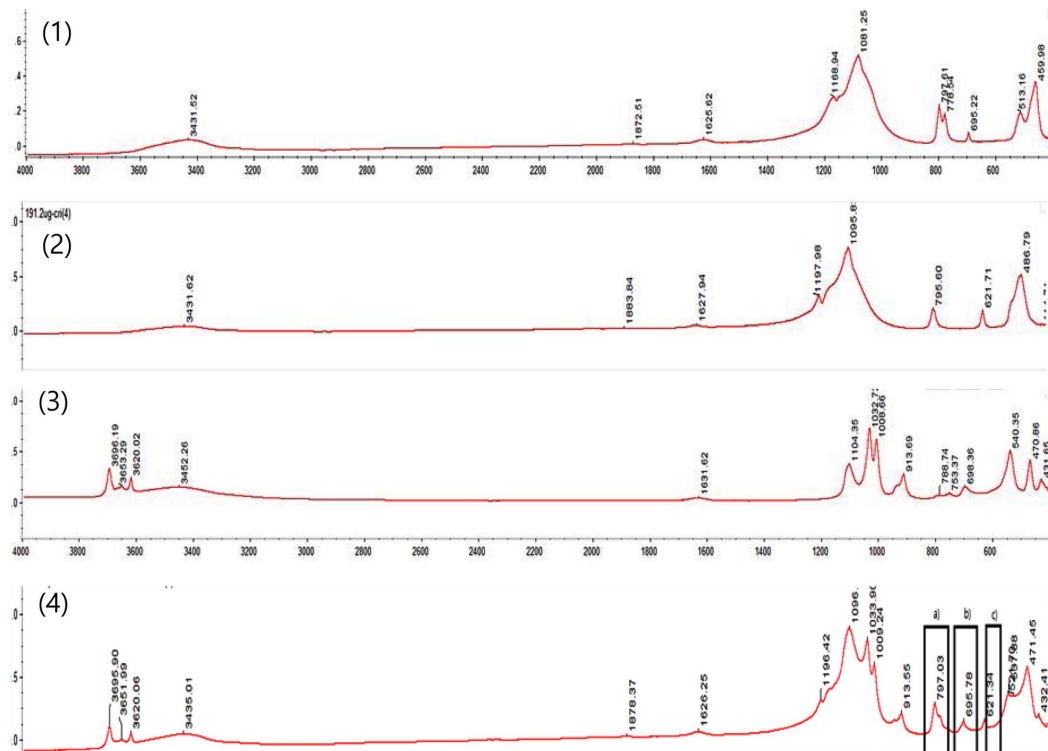


Fig. 1. FTIR spectrum of (1) α -quartz specimen, (2) cristobalite specimen, (3) kaolinite specimen, and (4) mixed specimen of α -quartz, cristobalite, and kaolinite.

Table 3. Calibration of specimens of α -Quartz, Cristobalite, and Kaolinite

Compound	Wavelength (cm^{-1})	Correlation of Determination, R^2	Regression equation
α -Quartz	797.66	0.9999	$y = 0.001\ 285x - 0.000\ 904$
α -Quartz	695.25	0.9992	$y = 0.000\ 304x + 0.000\ 755$
Cristobalite	621.58	0.9992	$y = 0.000\ 762x + 0.000\ 950$
Cristobalite	797.66	0.9993	$y = 0.000\ 852x + 0.000\ 029$
Kaolinite	3696.47	0.9993	$y = 0.001\ 362x + 0.001\ 800$
Kaolinite	797.66	0.9970	$y = 0.000\ 102x - 0.000\ 018$
Kaolinite	695.25	0.9984	$y = 0.000\ 308x + 0.001\ 225$
Kaolinite	621.58	0.9930	$y = -0.000\ 129 - 0.001\ 367$

상대적으로 작은 $3696\ \text{cm}^{-1}$ 의 피크를 정량에 사용하였다. Fig. 1. (4)를 보면 a)의 파장에서 발생된 피크는 각각 α -quartz, cristobalite, kaolinite에서 발생된 피크가 모두 중첩되어 나타났고, b)는 α -quartz ($695\ \text{cm}^{-1}$)가 kaolinite에 의해 피크 중첩이 발생하였으며, c)의 파장에서는 cristobalite ($621\ \text{cm}^{-1}$)가 kaolinite에 의해 오른쪽 baseline이 상승하여 보정이 필요하였다. 본 연구에서는 간섭 보정의 효과성을 파악하기 위해 3가지 물질에서 모두 발생하는 $795\ \text{cm}^{-1}$ 의 파장과 α -quartz에 비교할 수 있는 $695\ \text{cm}^{-1}$ 파장, cristobalite에서 비교할 수 있는 $621\ \text{cm}^{-1}$ 파장, kaolinite에서 비교할 수 있는 $3696\ \text{cm}^{-1}$ 파장을 정량에 사용하였다.

3.2. 표준시편 검정곡선 결과

정량을 위해 각각 검정곡선을 작성한 결과 α -quartz ($797.66\ \text{cm}^{-1}$)는 0.9999, α -quartz ($695.25\ \text{cm}^{-1}$)는 0.9992, cristobalite ($621.58\ \text{cm}^{-1}$)는 0.9992, cristobalite ($797.66\ \text{cm}^{-1}$)는 0.9993, kaolinite ($3696.47\ \text{cm}^{-1}$)는 0.9993, kaolinite ($797.66\ \text{cm}^{-1}$)는 0.9970, kaolinite ($695.25\ \text{cm}^{-1}$)는 0.9984, kaolinite ($621.58\ \text{cm}^{-1}$)는 0.9930가 검정곡선 결정계수(Correlation of determination)로 상관성이 Table 3에서 확인했다.

3.3. α -Quartz와 Cristobalite 혼합물 정량 결과

Fig. 1에서 α -quartz와 cristobalite 간의 간섭이 발생하는 파장은 $797.66\ \text{cm}^{-1}$ 이고, 간섭이 없는 파장은 $695.25\ \text{cm}^{-1}$ 와 $621.58\ \text{cm}^{-1}$ 이다. Table 4에 따르면, Table 2의 No.1 부터 No.4까지의 시편을 정량한 결과, α -quartz ($797.66\ \text{cm}^{-1}$)에 대한 보정된 값의 평균 편의(Bias, %)는 2.64, 비보정된 값의 평균 편의(%)는 78.77, α -quartz ($695.25\ \text{cm}^{-1}$)에서 정량한 결과의 평균 편의(%)는 5.61, cristobalite ($621.58\ \text{cm}^{-1}$)에서 정량한 결과의 평균 편의(%)는 1.51이 나왔다. 위 결과에서 확인

할 수 있듯이 α -quartz ($797.66\ \text{cm}^{-1}$)에서 상당히 큰 편차를 갖는 결괏값이 보정으로 인해 평균 편의가 5% 이내로 줄었음을 확인하였다. 그리고 평균 편의의 표준편차(Standard deviation, %)에서 α -quartz ($797.66\ \text{cm}^{-1}$)의 비보정 결괏값의 평균 편의에 대한 표준편차만 유독 56.56%로 크게 나왔는데 이 또한 5% 이내로 보정이 되었다.

3.4. α -Quartz와 Kaolinite 혼합물 시편의 정량 결과

Fig. 1에 따르면 α -quartz와 kaolinite의 혼합물에서는 α -quartz를 정량하기 위한 파장인 $797.66\ \text{cm}^{-1}$, $695.25\ \text{cm}^{-1}$ 에서 모두 피크 중첩이 발생하며, kaolinite를 정량하기 위한 $3696.47\ \text{cm}^{-1}$ 에서는 발생하지 않는다. Table 5에 따르면, Table 2의 No.5 부터 No.8까지 혼합물 시편을 정량한 결과, α -quartz ($797.66\ \text{cm}^{-1}$)에 대한 보정된 값의 평균 편의(%)는 1.79, 비보정 결괏값의 평균 편의(%)는 9.88, α -quartz ($695.25\ \text{cm}^{-1}$)에서 보정된 값의 평균 편의(%)는 3.92, 비보정 결괏값의 평균 편의(%)는 106.45, kaolinite ($3696.66\ \text{cm}^{-1}$)에서 정량한 결과의 평균 편의(%)는 2.58가 나왔는데, α -quartz와 kaolinite 간의 혼합물에서 중첩에 의한 평균 편의가 보정에 의해 5% 이하로 되었고, 평균 편의의 표준편차 또한 줄어들었음을 확인할 수 있었다.

3.5. Cristobalite와 Kaolinite 혼합물 시편의 정량 결과

Fig. 1에서 cristobalite와 kaolinite간의 간섭은 cristobalite를 정량하기 위한 파장인 $621.58\ \text{cm}^{-1}$ 에서 발생하며, kaolinite를 정량하기 위한 $3696.47\ \text{cm}^{-1}$ 에서는 발생하지 않는다. Table 6에 따르면, Table 2의 No.9 부터 No.12까지의 혼합물 시편을 정량한 결과 cristobalite ($621.58\ \text{cm}^{-1}$)에 대한 보정된 값의 평균 편의(%)는

Table 4. Quantification of mixed specimen of α -Quartz and Cristobalite

Sample No.	Target Compound	Wavelength (cm ⁻¹)	Theoretical Value (μ g)	Corrected Result(μ g)	Uncorrected Result (μ g)	Bias (%)	SD (μ g)
No 1.	α -Quartz	797.66	50.1	49.35	121.44	1.49(Corr.)	0.87(Corr.)
	α -Quartz	695.25	50.1	-	44.91	10.4	0.97
	Cristobalite	621.58	110.1	-	108.71	1.26	2.07
No 2.	α -Quartz	797.66	109.8	104.14	175.94	5.16(Corr.)	1.20(Corr.)
	α -Quartz	695.25	109.8	-	106.45	3.05	1.99
	Cristobalite	621.58	106.6	-	108.29	1.58	2.86
No 3.	α -Quartz	797.66	97.9	94.52	131.34	3.45(Corr.)	1.09(Corr.)
	α -Quartz	695.25	97.9	-	92.63	5.38	1.34
	Cristobalite	621.58	57.0	-	55.51	2.62	0.92
No 4.	α -Quartz	797.66	63.7	63.41	101.77	0.45(Corr.)	0.43(Corr.)
	α -Quartz	695.25	63.7	-	61.37	3.67	1.80
	Cristobalite	621.58	57.5	-	57.84	0.59	0.89
797.66 cm ⁻¹ Average Corr. Bias (%) = 2.64				797.66 cm ⁻¹ Standard Deviation of Corr. Bias (%) = 2.09			
797.66 cm ⁻¹ Average Bias (%) = 78.77				797.66 cm ⁻¹ Standard Deviation of Bias (%) = 56.56			
695.25 cm ⁻¹ Average Bias (%) = 5.61				695.25 cm ⁻¹ Standard Deviation of Bias (%) = 3.31			
621.58 cm ⁻¹ Average Bias (%) = 1.51				621.58 cm ⁻¹ Standard Deviation of Bias (%) = 0.84			

※ Corr. = Corrected Result

Table 5. Quantification of mixed specimen of α -Quartz and Kaolinite

Sample No.	Target Compound	Wavelength (cm ⁻¹)	Theoretical Value (μ g)	Corrected Result (μ g)	Uncorrected Result (μ g)	Bias (%)	SD (μ g)
No 5.	α -Quartz	797.66	57.6	58.18	63.01	1.00(Corr.)	0.74(Corr.)
	α -Quartz	695.25	57.6	53.22	119.13	7.60(Corr.)	1.71(Corr.)
	Kaolinite	3 696.47	65.4	-	60.98	6.76	0.59
No 6.	α -Quartz	797.66	109.3	112.29	116.56	2.73(Corr.)	0.60(Corr.)
	α -Quartz	695.25	109.3	108.20	166.93	1.00(Corr.)	1.38
	Kaolinite	3 696.47	54.1	-	53.91	0.35	1.91
No 7.	α -Quartz	797.66	66.7	68.29	76.39	2.38(Corr.)	2.55(Corr.)
	α -Quartz	695.25	66.7	69.13	176.80	3.64(Corr.)	5.66(Corr.)
	Kaolinite	3 696.47	102.8	-	102.15	0.63	4.83
No 8.	α -Quartz	797.66	112.1	113.27	122.12	1.04(Corr.)	0.96(Corr.)
	α -Quartz	695.25	112.1	108.26	225.51	3.42(Corr.)	1.85(Corr.)
	Kaolinite	3 696.47	108.8	-	111.58	2.56	3.00
797.66 cm ⁻¹ Average Corr. Bias (%) = 1.79				797.66 cm ⁻¹ Standard Deviation of Corr. Bias (%) = 0.90			
797.66 cm ⁻¹ Average Bias (%) = 9.88				797.66 cm ⁻¹ Standard Deviation of Bias (%) = 3.33			
695.25 cm ⁻¹ Average Corr. Bias (%) = 3.92				695.25 cm ⁻¹ Standard Deviation of Corr. Bias (%) = 2.73			
695.25 cm ⁻¹ Average Bias (%) = 106.45				695.25 cm ⁻¹ Standard Deviation of Bias (%) = 46.01			
3696.47 cm ⁻¹ Average Bias (%) = 2.58				3696.47 cm ⁻¹ Standard Deviation of Bias (%) = 2.96			

※ Corr. = Corrected Result

2.15, 비보정한 결괏값의 평균 편의(%)는 19.81로 차이가 있음을 알 수 있고, 평균 편의의 표준편차도 줄어들었다.

3.6. α -Quartz, Cristobalite, Kaolinite 혼합물 시편의 정량 결과

Fig. 1에서 α -quartz, cristobalite, kaolinite간의 간섭

Table 6. Quantification of mixed specimen of Cristobalite and Kaolinite

Sample No.	Target Compound	Wavelength (cm ⁻¹)	Theoretical Value (μ g)	Corrected Result (μ g)	Uncorrected Result (μ g)	Bias (%)	SD (μ g)
No 9.	Cristobalite	621.58	107.6	110.31	100.67	2.52(Corr.)	0.39(Corr.)
	Kaolinite	3 696.47	49.8	-	46.05	7.52	2.63
No 10.	Cristobalite	621.58	42.3	43.20	32.14	2.13(Corr.)	0.95(Corr.)
	Kaolinite	3 696.47	58.5	-	54.44	6.94	3.09
No 11.	Cristobalite	621.58	60.6	62.08	42.80	2.44(Corr.)	0.63(Corr.)
	Kaolinite	3 696.47	101.0	-	102.64	1.63	2.00
No 12.	Cristobalite	621.58	100.2	101.69	80.78	1.49(Corr.)	0.55(Corr.)
	Kaolinite	3 696.47	110.9	-	112.23	1.20	0.66

621.58 cm⁻¹ Average Corr. Bias (%) = 2.15
621.58 cm⁻¹ Average Bias (%) = 19.81
3696.47 cm⁻¹ Average Bias (%) = 4.32

621.58 cm⁻¹ Standard Deviation of Corr. Bias (%) = 0.47
621.58 cm⁻¹ Standard Deviation of Bias (%) = 9.80
3696.47 cm⁻¹ Standard Deviation of Bias (μ g) = 3.38

※ Corr. = Corrected Result

은 α -quartz를 정량하기 위한 파장인 797.66 cm⁻¹, 695.25 cm⁻¹, cristobalite를 정량하기 위한 파장인 621.58 cm⁻¹에서 모두 발생하며, kaolinite를 정량하기 위한 3696.47 cm⁻¹에서는 발생하지 않는다. Table 7에 따르면, Table 2의 No.13 부터 No.20까지의 혼합물 시편을 정량한 결과, α -quartz(797.66 cm⁻¹)에 대한 보정된 값의 평균 편의(%)는 1.93, 비보정 결과값의 평균 편의(%)는 84.25, α -quartz(695.25 cm⁻¹)에서의 보정된 값의 평균 편의(%)는 6.47, 비보정 결과값의 평균 편의(%)는 113.40, cristobalite(621.58 cm⁻¹)에 대한 보정된 값의 평균 편의(%)는 1.77, 비보정 결과값의 평균 편의(%)는 21.49, 간섭이 없는 kaolinite(3696.66 cm⁻¹)에서 정량한 값의 평균 편의(%)는 2.61이다. cristobalite(621.58 cm⁻¹)에서의 보정한 결과뿐만 아니라, α -quartz(797.66 cm⁻¹)에서는 cristobalite와 kaolinite에 의해 총 3가지의 피크가 중첩된 결과에서 보정 전 큰 편의를 갖던 결과값이 5% 이내로 줄어들었고, 평균 편의의 표준편차 모두가 5% 이내로 줄어들었음을 확인할 수 있다.

4. 결 론

정량에 사용할 피크를 선택하기 위해 단일물질 표준물질로 제작된 표준시편을 스캔한 결과 α -quartz는 797.66 cm⁻¹와 695.25 cm⁻¹, cristobalite는 621.58 cm⁻¹, kaolinite는 3696.47 cm⁻¹를 정량을 위한 피크로 사용하였다. α -quartz와 cristobalite가 혼합물 된 시편에서는 797.66 cm⁻¹에서 피크 중첩이 발생하였고, α -quartz

또는 cristobalite가 kaolinite와 혼합된 경우 797.66 cm⁻¹, 695.25 cm⁻¹, 621.58 cm⁻¹에서 피크 중첩이 발생하였다. 그래서 정량을 위해 간섭이 발생된 부분을 각각의 단일물질에서 구한 회귀식의 기울기와 y 절편으로 보정하였다. 실험결과는 두 물질(α -quartz와 cristobalite 또는 α -quartz와 kaolinite 또는 cristobalite와 kaolinite) 간의 보정 결과, 평균 편의가 약 5% 또는 그 이하였으며, 세 가지 물질이 혼합된 시편 분석 결과(α -quartz(795.88 cm⁻¹), α -quartz(695.25 cm⁻¹), cristobalite(621.58 cm⁻¹), kaolinite(3696.47 cm⁻¹))에서 평균 편의는 3.20%, 편의의 표준편차는 2.21%였다. 따라서 세 가지 물질에서 발생한 피크가 중첩되어 간섭이 발생한 피크를 보정한 결과와 두 가지 물질이 혼합되어 발생한 피크의 보정 결과 그리고 피크 간 간섭이 없이 측정된 결과값의 평균 편의를 비교했을 때 유의미한 차이를 보여 주지 않는 것을 확인하였다.

FTIR를 분석하기 전에 고려해야 할 사항은 XRD 또는 현미경 등으로 시료의 감정하여 주요 구성 물질을 파악하고, 정량을 위해 구성 광물의 순도가 높은 표준물질이나 시약이 갖춰져 있어야 한다는 불편한 점을 있지만, 피크 간섭에도 혼합된 물질을 정량할 수 있었으며, XRD 분석법으로 비교 검토하면 더 정확한 결과를 얻을 수 있을 것이라 고려된다. 나아가 이와 같은 방법으로 더 많은 혼합물을 정량할 수 있을 것으로 판단된다. 그래서 FTIR을 이용한 작업환경측정 시료 분석(특히 광산작업장)과 지질 연구, 자원개발 등에서 응용하여 활용할 수 있을 것으로 본다.

Table 7. Quantification of mixed specimen of α -Quartz, Cristobalite, and Kaolinite

Sample No.	Target Compound	Wavelength (cm ⁻¹)	Theoretical Value (μ g)	Corrected Result (μ g)	Uncorrected Result (μ g)	Bias (%)	SD (μ g)
No 13.	α -Quartz	797.66	57.2	55.91	94.89	2.25(Corr.)	0.36(Corr.)
	α -Quartz	695.25	57.2	51.55	123.32	9.87(Corr.)	0.93(Corr.)
	Cristobalite	621.58	51.0	50.78	37.62	0.43(Corr.)	0.70(Corr.)
	Kaolinite	3 696.47	66.1	-	66.76	1.00	1.48
No 14.	α -Quartz	797.66	102.1	100.25	137.49	1.81(Corr.)	0.50(Corr.)
	α -Quartz	695.25	102.1	98.21	152.86	3.81(Corr.)	2.01(Corr.)
	Cristobalite	621.58	50.5	50.17	39.88	0.65(Corr.)	0.50(Corr.)
	Kaolinite	3 696.47	49.1	-	49.89	1.61	0.65
No 15.	α -Quartz	797.66	52.6	51.50	120.43	2.09(Corr.)	0.56(Corr.)
	α -Quartz	695.25	52.6	46.93	100.86	10.78(Corr.)	0.48(Corr.)
	Cristobalite	621.58	96.2	98.07	87.90	1.95(Corr.)	0.95(Corr.)
	Kaolinite	3 696.47	49.2	-	49.17	0.05	1.19
No 16.	α -Quartz	797.66	45.1	45.20	89.79	0.22(Corr.)	1.33(Corr.)
	α -Quartz	695.25	45.1	43.62	144.22	3.28(Corr.)	2.36(Corr.)
	Cristobalite	621.58	54.6	55.85	37.85	2.29(Corr.)	0.81(Corr.)
	Kaolinite	3 696.47	95.5	-	95.17	0.34	0.88
No 17.	α -Quartz	797.66	91.4	88.45	161.90	3.23(Corr.)	1.50(Corr.)
	α -Quartz	695.25	91.4	105.46	96.08	11.45(Corr.)	4.83(Corr.)
	Cristobalite	621.58	106.1	116.79	243.15	0.61(Corr.)	1.13(Corr.)
	Kaolinite	3 696.47	48.6	-	44.53	8.37	0.74
No 18.	α -Quartz	797.66	107.9	109.67	155.03	1.64(Corr.)	1.84(Corr.)
	α -Quartz	695.25	107.9	105.96	209.47	1.80(Corr.)	1.07(Corr.)
	Cristobalite	621.58	56.8	56.67	38.18	0.23(Corr.)	4.36(Corr.)
	Kaolinite	3 696.47	101.5	-	98.04	3.41	3.09
No 19.	α -Quartz	797.66	51.0	52.63	132.02	3.20(Corr.)	1.96(Corr.)
	α -Quartz	695.25	51.0	48.05	155.00	5.79(Corr.)	1.97(Corr.)
	Cristobalite	621.58	113.2	107.60	88.53	4.95(Corr.)	5.73(Corr.)
	Kaolinite	3 696.47	107.2	-	101.43	5.38	5.04
No 20.	α -Quartz	797.66	109.9	108.77	182.11	1.03(Corr.)	1.33(Corr.)
	α -Quartz	695.25	109.9	104.42	208.73	4.98(Corr.)	3.36(Corr.)
	Cristobalite	621.58	101.9	98.78	80.16	3.06(Corr.)	0.56(Corr.)
	Kaolinite	3 696.47	99.5	-	98.83	0.68	0.29

※ Corr. = Corrected Result

감사의 글

이 논문은 2023년 산업통상자원부로부터 지원을 받아 수행된 결과로 이에 감사 드립니다.

References

- 권지윤, 장공화, 황은송, 김기웅, 산업안전보건연구원, '결정형 산화규소의 측정분석 신뢰성 확보 방안 연

- 구’, 2017. <https://oshri.kosha.or.kr/oshri/publication/researchReportSearch.do?mode=download&articleNo=408202&attachNo=229478>
2. 고용노동부, 화학물질 및 물리적 인자의 노출 기준(고용노동부고시 제2020-48호, 2020. 1. 16).
 3. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), ‘Silica Crystalline by VIS’, Method 7601, issue3, 2003. <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7601.pdf>
 4. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), ‘Silica Crystalline by XRD’, Method 7500, Issue4, 2003. <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7500.pdf>
 5. A. Ichikawa, J. Volpato, G. E. O’Donnell, and M. Mazereeuw, *Annals of Work Exposures and Health*, **66**(5), 632-643 (2022). <https://doi.org/10.1093/annweh/wxab094>
 6. B. W. Kim, J. S. Lee, and B. S. Choi, *J. Environ. Health. Sci.*, **35**(2), 130-142 (2009). <https://doi.org/10.5668/JEHS.2009.35.2.130>
 7. H. W. Kim, Y. G. Phee, Y. M. Roh, and J. I. Won, *Korean Industry Hygiene Assoc. J.*, **9**(1), 99-111 (1999).
 8. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), ‘Silica Crystalline by IR(KBr pellet)’, Method 7602, Issue 4, (2017). <https://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdf/7603.pdf>
 9. J. Ojima, *J. Occup. Health*, **45**, 94-103 (2003). <https://doi.org/10.1539/joh.45.94>
 10. Y. Chen, A. Furmann, M. Mastalerz, and A. Schimmelmann, *Fuel*, **116**, 538-549 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.052>
 11. B. J. Saikia, G. Parthasarathy, *J. Mod. Phys.*, **1**, 206-210 (2010). <https://doi.org/10.4236/jmp.2010.14031>
 12. D. G. Taylor, C. M. Nenadi, and J. V. Crable, *Am. Industrial Hygiene Assoc. J.*, **31**(1), 100-108 (1970). <https://doi.org/10.1080/0002889708506215>

Authors’ Postions

Eun Cheol Choi : Senior Manage
 Seung Ho Lee : General Manager