Printed in the Republic of Korea
ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
Vol. 22, No. 1, 82-91, 2009

국내산 석회석의 비교숙련도 시험용 시료 제조 및 평가

정충호 · 박덕원 · 김성민 · 유응철★
요업기술원
(2008. 11. 19. 접수. 2008. 12. 26. 승인)

Preparation and evaluation of limestone reference material for a proficiency test

Choong-Ho Jung, Deok-Won Park, Sung-Min Kim and Eung-Chul Yu★
Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology
30 Gyeong-Chung Rd, Sin-Dun Myun, Icheon City, Gyeong-Gi Do, 467-843 Korea
(Received November 19, 2008; Accepted December 26, 2008)

요 약: 국내산 석회석을 이용하여 석회석 시료의 RRT 시험용 시료를 제조하여 XRF 및 습식 분석, ICP-OES를 이용한 기기 분석을 수행하였고 그 결과를 통계적 방법에 의하여 시료의 균질도를 평가하였다. 분석 결과 몇몇 시료의 경우 예상치 못했던 정규 분포로부터의 이상성이 발견되었으며 이상치를 제거한 후 측정한 모든 성분에 대하여 정규 분포 곡선에서 95% 신뢰 구간에서의 신뢰성 있는 표준 시료를 얻을 수 있었다.

Abstract: Preparation and evaluation of the limestone samples for a proficiency test using domestic limestone have been performed. We have used statistical method for evaluation of the XRF and instrumental analysis results. We have found that there were some outliers from XRF and ICP-OES instrumental analysis results for each sample. After removal of 5 outliers among the 50 samples we could obtain the homogeneous samples which have within a reliability of 95% from a statistical analysis result.

Key words : limestone reference material, RRT samples, statistical analysis

1. 서 론

석회석은 우리나라에 가장 널리 분포되어 있는 광물 중의 하나로 철강산업, 시멘트, 유리 산업 등 다양한 분야에 사용되는 우리나라에서는 가장 중요한 광물 중의 하나이다.[1] 따라서 국내 석회 자원의 효율적 개발과 이용을 위하여 석회석 광물에 대한 화학 분석은 매우 중요하고 각 시험소 간 숙련도 시험은 석회석 광물뿐만 아니라 일반 광물에 대한 각 시험소의 화학분석 능력 평가와 자체적 검증을 위하여 필요하다. 이를 위하여 국내 석회석 광물뿐만 아니라 일반 광물에 대한 시험소의 분석 능력 평가와 검증을 하고 석회석 광물의 활용 범위의 확대에 따른 정밀 정확한 시험 및 측정 기술에 대한 요구가 증가하며 석회석

★ Corresponding author
Phone : +82-(0)31-645-1483 Fax : +82-(0)31-645-1494
E-mail : sjsmdad@yahoo.com

Table 1. Grades of the Limestone

	CaO	SiO_2	MgO	Al_2O_3	Whiteness
High Ca Limestone	> 54%	< 1%	< 1%	< 1%	> 90%
Mid. Ca Limestone	52-53%	1-4%	1-2%	< 1%	> 85%
Low Ca. Limestone	< 52%	> 4%	> 1%	> 1%	< 85%

관련 원료 소재 분석의 숙련도 시험용 기준 물질을 제조하고자 하였다.

그 동안 산업체 및 연구기관의 필요에 따라 몇몇 광물에 대한 표준물질 제조 개발을 수행한 바 있다.[2-4]

일반적으로 석회석은 백운석(dolomite)이나 규산염 등이 불순물로써 함유되는 경우가 많은데 CaO의 함량 외에 MgO, SiO_2 등의 함량에 따라 등급을 결정하는 것이 일반적이다(*Table* 1).

시험소간 비교 숙련도용 시료는 배포되는 시료의 균질성이 가장 중요하다. 용액이나 기체 시료의 경우에는 균질도 문제에 있어서는 큰 문제가 없지만 고체 시료를 제조할 경우에는 비교숙련도 시료용 시료로써 가장 중요한 시료의 균질성이 문제가 될 수 있다. 그렇다고 해서 값 비싼 SRM이나 CRM 등을 배포 사용할 수는 없으며 가능한 한 균질한 시료를 제조한 후 통계적 기법에 의하여 평가한 후 사용하면 된다. 이 연구는 국내산 석회석을 사용하여 분쇄와 혼합 등의 과정을 거친 시료를 X-선 형광분석법과 습식, ICP-OES 를 사용하여 분석하였고 분석한 결과를 통계적 기법에 따라 평가하고 평가에서 이상치를 보인 몇몇 시료를 제외함으로써 만족할 만한 수준의 균질도를 갖는 시료를 제조하고자 하였다.

2. 시료의 제조 및 측정

2.1. 시료의 분쇄 및 혼합

채취한 석회석시료의 미분화를 위한 모든 과정 중 오염을 최소화하기 위하여 분쇄에 사용되는 기기와 환경을 충분히 청결하게 한 다음 *Fig.* 1과 같은 순서로 분쇄를 하였으며, 석회석시료의 미분쇄를 위하여 Alumina Lining Ball Mill과 Jetmill을 사용하여 40 μm 이하의 입도분포를 가진 시료 분말을 만들었다.

분말의 입도 분포는 Malvern Mastersizer S(영국)사 제의 레이저에 의한 입도분석기를 사용하였고 측정범위는 0.05~900 μm였다. 분말의 입도 분포 측정을 위해 물을 분산제로 사용하여 초음파로 분산하고 동시에 교반하면서 분말을 균일하게 하며 측정한 결과 시료의 약 97% 정도가 40 μm 이하였으며, 약 3%가

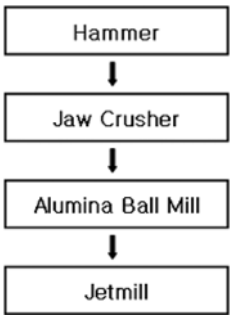

Fig. 1. Pulverization of the limestone.

41~89 μm의 입도크기를 가진 시료임을 확인하였다.

2.2. 시료의 균질도 시험

일반적으로 Alumina Ball Mill과 V-mixer를 사용하여 혼합한 시료는 매우 균질도가 높지만 본 표준물질 제조 과정에서는 보다 균질하고 대표적인 시료를 만들기 위하여 분쇄-혼합의 과정을 거친 시료를 특수 제작한 polycarbonate box 속에서 고르게 펴면서 여러 겹으로 쌓는 과정을 반복하여 최종적으로 수평이 되도록 한 다음 시료 전체를 50등분하여 위치번호를 정하였다.

본 연구에서의 시료에 대한 분석은 가장 일반적으로 사용되는 방법인 형광 X-선 분석법[5-8]이 사용되었고, 석회석의 화학분석방법[7,9,10]으로 측정하였다.

각각의 시료에 대하여 5개 성분(CaO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO) 및 강열감량(loss on Ignition)에 대한 분석과 습식 분석 및 ICP-OES를 이용한 기기분석을 실시하여 석회석 기준물질의 균질도에 대한 검증을 수행하였다.

50등분된 석회석 시료로부터 일정량의 시료를 채취한 다음 XRF를 이용하여 각 원소별로 반복하여 XRF 형광선의 세기(intensity; cps) 및 각각 원소에 대한 정량값을 측정하고 측정 부위를 변화시켜 각 원소의 분포도를 측정하였다. XRF형광선의 세기를 측정하기 위해 정성분석을 하는 방식으로 측정값을 구하였고, 정량분석에는 표준물질을 이용하여 검정곡선을 작성한 다음 측정하였다. 석회석 표준시료(RM)의 균질도

Table 2. Quantitative results of the limestone samples (%)

시료NO.	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO
16-A-1	53.1158	1.455779	0.413132	0.45463	4.313767
16-A-2	53.03601	1.472264	0.424502	0.441438	4.310421
16-A-3	53.0788	1.473532	0.437136	0.440423	4.307074
16-A-4	53.1077	1.491286	0.430819	0.450571	4.352253
16-A-5	53.15164	1.479873	0.420712	0.45463	4.332174
16-A-6	53.15974	1.479873	0.420712	0.452601	4.320461
16-A-7	53.06723	1.472264	0.420712	0.45869	4.297034
16-A-8	53.11233	1.462119	0.411868	0.449556	4.295361
16-A-9	53.06954	1.467192	0.421976	0.42926	4.295361
16-A-10	52.99323	1.455779	0.411868	0.453616	4.303728
16-A-11	53.10539	1.469728	0.419449	0.448542	4.308748
16-A-12	52.92385	1.467192	0.421976	0.449556	4.288668
16-A-13	52.85216	1.465924	0.419449	0.446512	4.281975
16-A-14	53.02329	1.470996	0.43461	0.445497	4.276955
16-A-15	53.01751	1.478605	0.421976	0.445497	4.328827
16-A-16	53.05798	1.463387	0.408078	0.448542	4.288668
16-A-17	52.90651	1.467192	0.413132	0.452601	4.295361
16-A-18	52.9597	1.465924	0.420712	0.457675	4.280301
16-A-19	52.96779	1.492554	0.429556	0.450571	4.35058
16-A-20	53.07648	1.482409	0.427029	0.434334	4.315441
16-A-21	52.76759	1.453243	0.406815	0.450571	3.790025
16-A-22	53.00248	1.453243	0.427029	0.447527	4.275282
16-A-23	53.01636	1.451975	0.421976	0.451586	4.323807
16-A-24	52.99785	1.503967	0.432083	0.444482	4.3305
16-A-25	53.02214	1.477337	0.423239	0.441438	4.333847
16-A-26	52.99554	1.463387	0.415659	0.453616	4.285321
16-A-27	53.1077	1.46846	0.428293	0.450571	4.322134
16-A-28	52.81863	1.463387	0.410605	0.447527	4.288668
16-A-29	53.06839	1.662479	0.502833	0.437379	4.374006
16-A-30	52.85679	1.488749	0.44598	0.444482	4.266915
16-A-31	52.99207	1.483677	0.4384	0.45666	4.328827
16-A-32	53.06376	1.506503	0.4384	0.447527	4.380699
16-A-33	53.05336	1.473532	0.423239	0.446512	4.298708
16-A-34	53.04642	1.510307	0.44219	0.43332	4.3305
16-A-35	53.10655	1.510307	0.502833	0.448542	4.367313
16-A-36	53.02214	1.481141	0.423239	0.438394	4.315441
16-A-37	52.94466	1.520452	0.44977	0.436364	4.317114
16-A-38	52.87066	1.472264	0.421976	0.455645	4.278628
16-A-39	53.02676	1.493822	0.439663	0.455645	4.322134
16-A-40	52.98282	1.487481	0.451034	0.452601	4.308748
16-A-41	53.07764	1.496358	0.435873	0.447527	4.312094
16-A-42	53.0337	1.483677	0.430819	0.446512	4.302054
16-A-43	52.91576	1.481141	0.421976	0.448542	4.302054
16-A-44	52.97473	1.483677	0.433346	0.460719	4.325481
16-A-45	53.12505	1.514111	0.457351	0.449556	4.3556
16-A-46	52.26129	1.457047	0.416922	0.438394	4.250182
16-A-47	53.10076	1.507771	0.44598	0.445497	4.3305
16-A-48	52.98976	1.50143	0.435873	0.453616	4.323807

Table 2. Quantitative results of the limestone samples (%)

시료NO.	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO
16-A-49	53.11233	1.482409	0.418185	0.449556	4.338867
16-A-50	52.96779	1.547082	0.495253	0.455645	4.305401
AVERAGE	53.1021	1.4843	0.4313	0.4480	4.3026
STDEV	0.686377	0.03242	0.02104	0.006847	0.078767

측정을 위하여는 XRF 기기{Rigaku ZSX Primus, 4 kW (60 kV, 150 mA)}가 사용되었다.

XRF분석용 glass disc는 다음과 같은 방법으로 제작하였다.

(1) 채취한 시료는 105 °C의 건조기에서 2시간 이상 충분히 건조한다.

(2) $Li_2B_4O_7$ 용융제 6.0 g를 칭량하여 50 mL plastic vial에 넣는다.

(3) 시료 0.6 g을 칭량하여 $Li_2B_4O_7$ 용융제와 혼합한다.

(4) 시료와 용융제가 들어 있는 plastic vial에 plastic ball을 넣고 mixer mill에서 약 2분간 혼합한다.

(5) 용융제와 잘 혼합된 시료를 20 mL 용량의 백금 도가니로 옮긴다.

(6) 1100 °C의 용융기에서 20분 동안 기울여 저어주면서 용융시킨다.

(7) 용융물을 백금 성형틀에 옮겨 서서히 냉각시켜 glass disc(또는 glass bead)를 제조한다.

(8) 제조된 시편인 glass disc는 XRF 측정용 holder에 넣어서 측정한다.

XRF 측정 결과(Intensity, kcps)는 정량분석 결과(%)로 환산되었고 *Table* 2에서 보여주는 바와 같다. 결과 세기 및 정량에 대한 표준편차 값이 비교적 낮아 비교적 균질한 시료임을 알 수 있으나 모든 값들에 대하여

Table 3. Analytical data of the samples (wet, ICP-OES)

Sample No.[a]	SiO_2 (Wt %)	Al_2O_3 (Wt %)	CaO (Wt %)	MgO (Wt %)	Fe_2O_3 (Wt %)	Loss on Ignition (Wt %)
1	1.49	0.272	52.09	3.179	0.403	42.83
2	1.50	0.271	51.97	3.177	0.401	42.78
3	1.52	0.273	51.97	3.198	0.419	42.69
4	1.51	0.271	51.98	3.176	0.397	42.72
5	1.53	0.274	51.80	3.219	0.405	42.83
6	1.52	0.273	52.13	3.085	0.391	42.76
7	1.49	0.269	52.16	3.110	0.390	42.69
8	1.52	0.270	52.13	3.102	0.383	42.70
9	1.51	0.271	52.18	3.121	0.384	42.84
10	1.52	0.273	51.97	3.050	0.384	42.93
11	1.49	0.270	52.01	3.154	0.394	42.80
12	1.50	0.270	52.19	3.093	0.402	42.78
13	1.49	0.272	51.76	3.205	0.411	42.87
14	1.50	0.272	52.03	3.128	0.398	42.72
15	1.52	0.273	52.04	3.139	0.390	42.75
16	1.50	0.271	52.05	3.183	0.399	42.67
17	1.51	0.270	52.05	3.099	0.385	42.76
18	1.52	0.271	52.13	3.125	0.391	42.74
19	1.51	0.269	52.12	3.138	0.394	42.69
20	1.49	0.270	52.07	3.161	0.392	42.89
21	1.51	0.271	51.94	3.147	0.393	42.91
22	1.51	0.273	51.90	3.170	0.400	42.85
Av.	1.51	0.27	52.03	3.14	0.40	42.78

[a]습식분석 및 ICP-OES XRF 분석 시료번호는 XRF 시료 번호와는 상관없음.

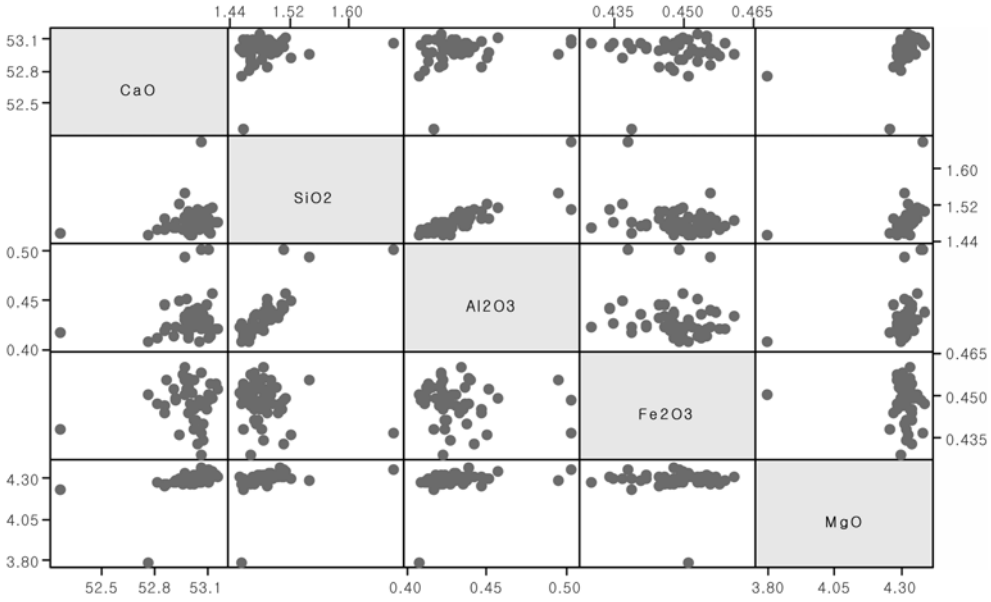

Fig. 2. Matrix diagram for CaO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO for all samples.

정규 분포곡선에 의한 정규성 검증을 실시하였다.

2.3. 시험 항목별 습식/ICP-OES 분석[7, 9, 10]

습식 및 ICP-OES기기 분석에 의 한 각 항목별 분석 결과를 아래에 나타내었다. 정확한 시험 결과를 얻기 위하여 시료 보관 및 시험자의 실험오차를 줄이기 위하여 시료는 110 °C에서 24시간 건조 후, 데시케이터에서 보관하였고 항온(20-22 °C) 및 항습(48-52% R.H.)이 유지되는 시험실에서 지정된 담당자가 실험하였다. 또한 측정오차 및 기기에서 오는 오차를 줄이기 위하여 인증된 표준물질을 사용하여 측정값을 보정하였다. 시험방법으로는 시료를 완전히 분해하여 성분원소를 정량하는 습식분석방법으로 시험용액을 조제하여 ICP-OES 분석기를 이용한 정량분석 수행하였으며, 시료 당 8번씩 반복측정을 하여 *Table* 6의 결과를 얻을 수 있었다.

2.4. XRF를 이용한 시료 분석과 정규분포에 의한 정규성 검증

원료광물인 석회석으로는 강원도 동해시에 소재하는 쌍용자원개발(주)에서 채취한 석회석(쌍용자원석회석-B)을 선정하여 오염의 최소화와 균질한 시료를 만들어 시료의 균질도 및 대표값을 확인하기 위하여 X-선 형광분석에 의한 강도측정과 정량분석을 실시하였다. 측정 결과는 통계 program 을 사용하여 통계 처리하였고 통계처리에 의한 평균값과 표준편차를 구하였고 각 성분에 대하여 정규 분포에 의한 95% 신뢰 구간에서의 정규성 검토를 실시하였다.

각 성분에 대한 행렬도는 각각의 성분의 상호 의존성 그리고 성분별 분포를 한 눈에 알아볼 수 있다. *Fig.* 2는 XRF분석법에 의한 결과에 대한 각 성분의 상호 의존성 및 분포를 나타내는 행렬도이다.

그림에서 보여주는 것과 같이 각 성분에 대하여 몇몇 시료에서의 이상성을 발견할 수 있었다. 특히 CaO의 경우에는 #46 시료가 이상성을 나타내고 있으며(*Fig.* 3) SiO_2의 경우 #29 시료가 그리고 Al_2O_3

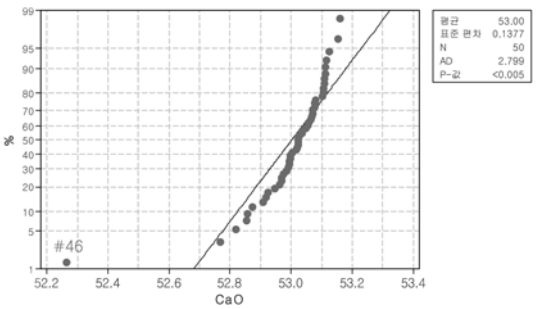

Fig. 3. Probability plot of CaO for all samples (P-Value <0.005).

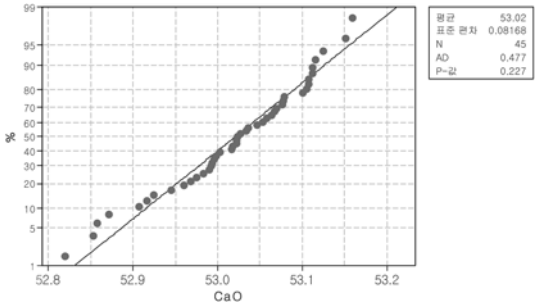

Fig. 4. Probability plot of CaO for the samples after exclusion of the sample #46 (P-Value=0.227).

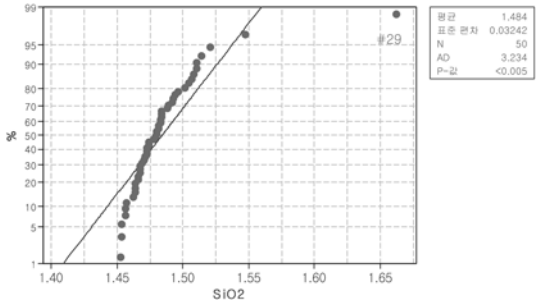

Fig. 5. Probability plot of SiO_2 for all samples (P-value <0.005).

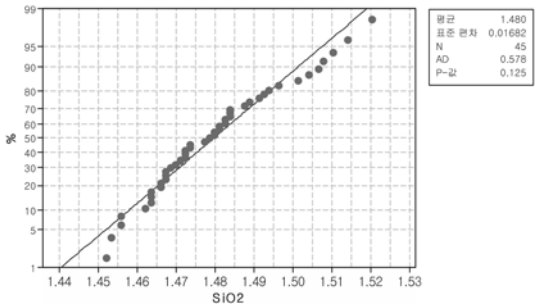

Fig. 6. Probability plot of SiO_2 for the samples after exclusion of the sample #29 (P-value=0.125).

는 세 시료에서 이상성을 가지고 있는 것을 알 수 있다.

CaO성분의 경우(*Fig*. 3) 시료 #46이 정규성에서 많이 벗어남을 알 수 있었다(P-value < 0.005). 시료 #46을 배제 시킨 후 정규 분포에 의한 확률 플롯은 *Fig*. 4에서 보여주는 바와 같이 만족할 만한 결과를 얻을 수 있었다(P-value=0.227).

SiO_2의 경우 #29 시료가 정규 분포로부터 벗어 났으나(*Fig*. 5) (P-value < 0.005) 시료 #29를 배제한 후의 정규 분포 확률 플롯은 *Fig*. 6와 같이 나타났으며(P-값=0.125) 만족할 만한 결과를 얻을 수 있었다.

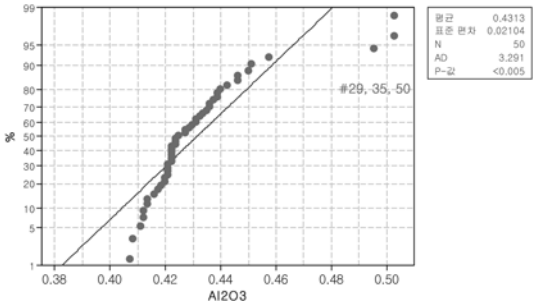

Fig. 7. Probability plot of Al_2O_3 for all samples (P-value <0.005).

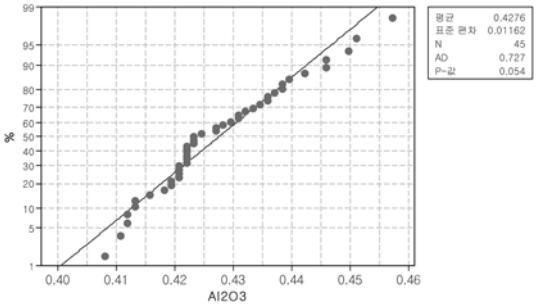

Fig. 8. Probability plot of Al_2O_3 for the samples after exclusion of the sample #29, 35, and 50 (P-value =0.054).

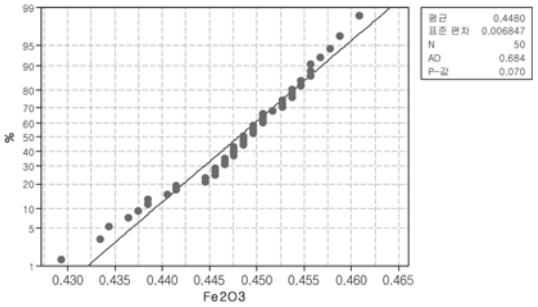

Fig. 9. Probability plot of Fe_2O_3 for all samples (P-value =0.070).

Al_2O_3의 경우 세 시료(#29, 35, 50)가 이상치를 나타내었으며(*Fig*. 7) 세 개의 시료를 배제한 후 계산한 결과 만족할 만한 정규 분포의 확률 플롯(P-값=0.070)을 얻을 수 있었다(*Fig*. 8).

Fe_2O_3의 경우는 모든 시료에 대하여 비교적 만족할 만한 분석 결과를 보였으며(P-값=0.070) 정규 분포에 의한 정규성 검증 확률 플롯은 *Fig*. 9와 같다.

MgO의 경우 #21 시료에서 이상성이 발견되어(*Fig*. 10) 이 결과를 배제한 후 계산한 결과 만족할만한 확률 플롯(P-값=0.786)을 얻을 수 있었다(*Fig*. 11).

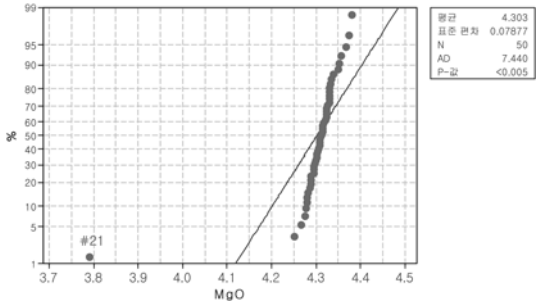

Fig. 10. Probability plot of MgO for all samples (P-value <0.005).

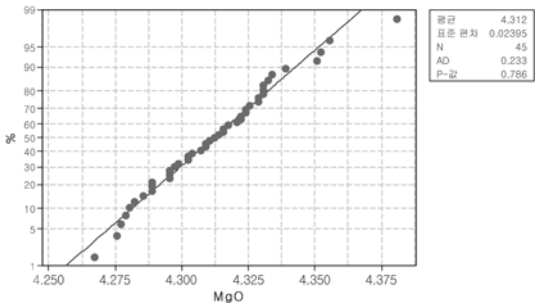

Fig. 11. Probability plot of MgO for the samples after exclusion of the sample #21 (P-value =0.786).

위와 같이 총 50개 시료에 대한 XRF분석법에 의한 동시 분석결과 총 5개 시료의 일부 성분에서 이상성을 발견하였으며 이상성이 발견된 시료를 배제한 결과 모두 만족할 만한 결과를 얻을 수 있었고 이상성이 배제된 시료 및 성분에 대한 각 성분에 대한 행렬도를 그려 본 결과 *Fig*. 12와 같은 결과를 얻을 수 있었다.

Fig. 12의 결과는 각 성분들이 서로 상호 관련이 없는 것처럼 분포되어 있는 것으로 보인다. 다만, SiO_2와 Al_2O_3 와의 사이에는 약간의 상호 관련이 있는 것으로 사료되는데 이는 불순물로써 석회석 중에 포함된 알루미노규산염 광물로 사료된다.

2.5. 습식 분석 및 ICP-OES를 이용한 시료 분석에 의한 정규성 검증

XRF 분석과는 별도로 임의로 취한 22개 시료의 5개 성분(CaO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO)에 대한 습식 분석 및 ICP-OES를 이용하여 분석을 실시하고 각 성분에 대한 통계적 방법에 의한 정규성을 검증하였다. *Fig*. 13의 분석결과에 대한 행렬도에서 보는 바와 같이 습식 분석법 및 ICP-OES 기기분석의 경우는 매우 고른 분포를 나타내었다.

각 성분에 대한 정규 분포에 의한 확률 분포 곡선도 대체로 만족할 만한 값을 보이고 있는 것을 알 수 있다(P-값 0.019~0.953). 즉 본 연구에서 제조된 표준시료는 비교적 균질한 시료임을 알 수 있었다. 습식 및 ICP-OES기기 분석 결과 SiO_2와 Al_2O_3의 경우 특

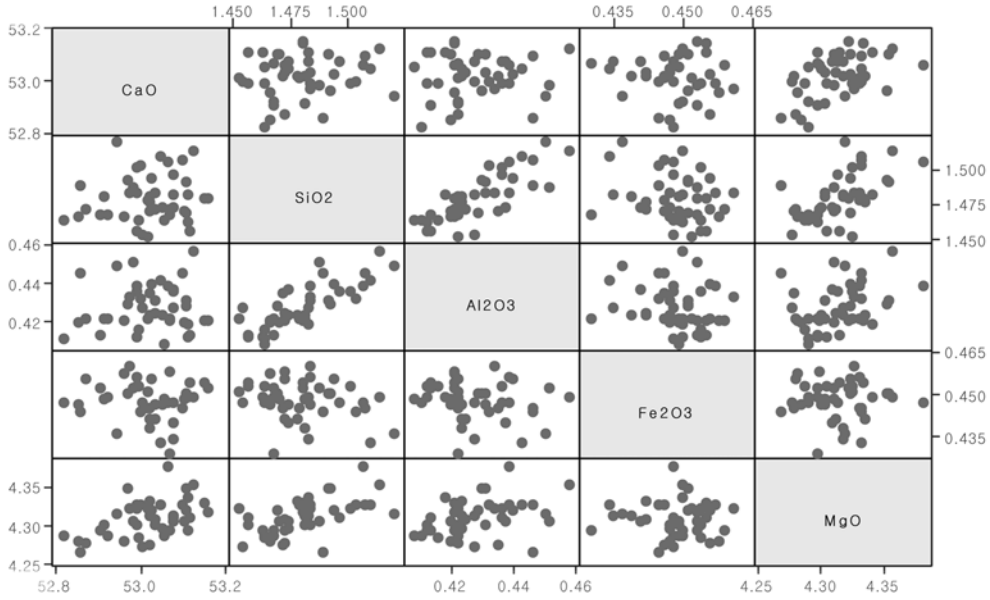

Fig. 12. Matrix diagram for all components after exclusion of all outliers.

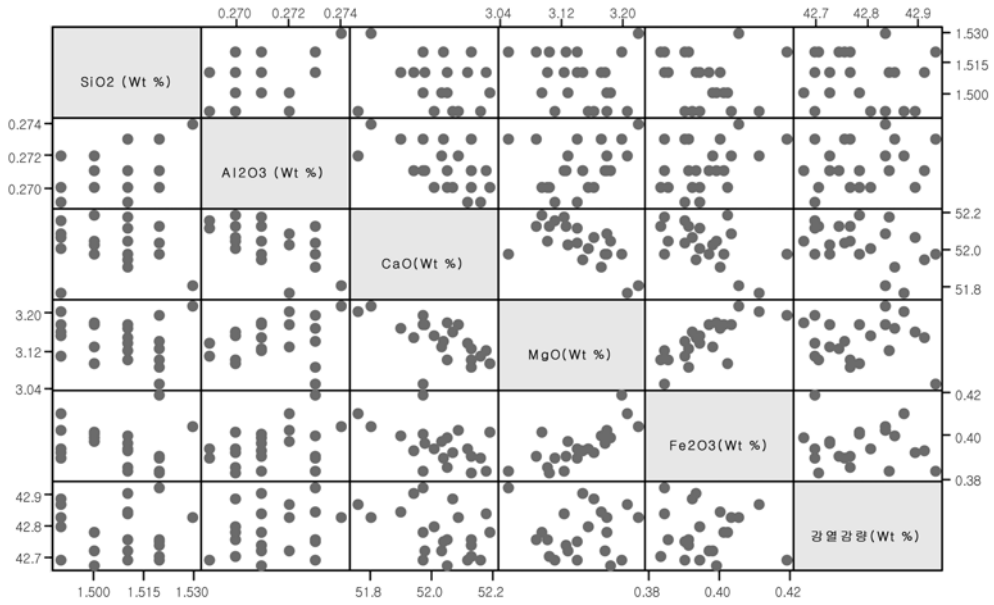

Fig. 13. Matrix diagram of the wet/ICP-OES spectrometric analysis results.

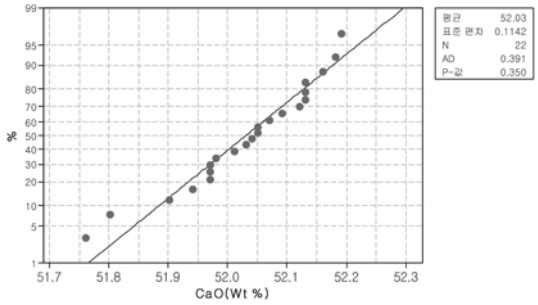

Fig. 14. Probability plot of CaO (Wt %) for all samples analyzed by wet method (P-value=0.350).

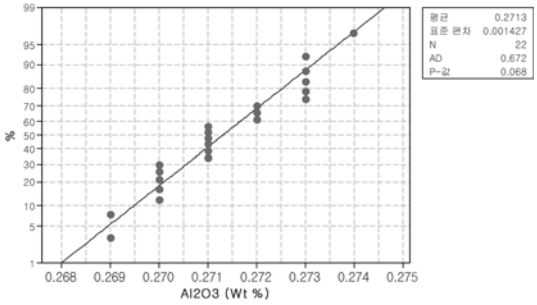

Fig. 16. Probability plot of Al_2O_3 (Wt %) for all samples (P-value=0.068).

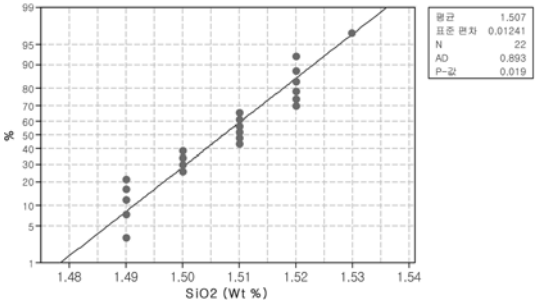

Fig. 15. Probability plot of SiO_2 (Wt %) for all samples (P-value=0.019).

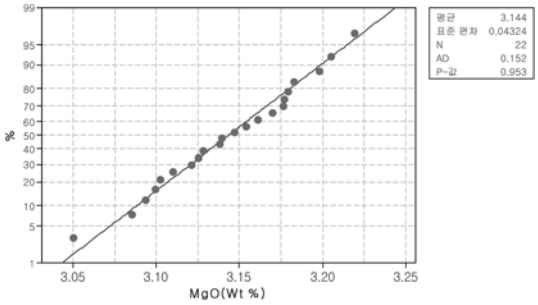

Fig. 17. Probability plot of MgO (Wt %) for all samples analyzed by wet method (P-value=0.953).

이한 분포도를 보이는 것은 측정 용액의 묽힘 계수와 계산에서의 반올림에서 오는 결과로 사료된다(*Fig.* 15. 16). CaO와 MgO 그리고 Fe_2O_3와 강열감량의 경우 상당히 높은 P-값을 보이는 것(*Fig.* 17~19)은 독립된 성분에 대한 습식 분석결과의 높은 신뢰성을 보이는 것으로 사료된다.

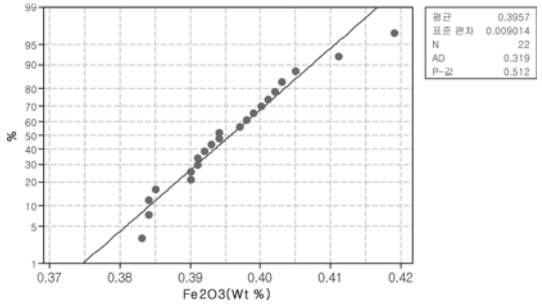

Fig. 18. Probability plot of Fe_2O_3 (Wt %) for all samples (P-value=0.512).

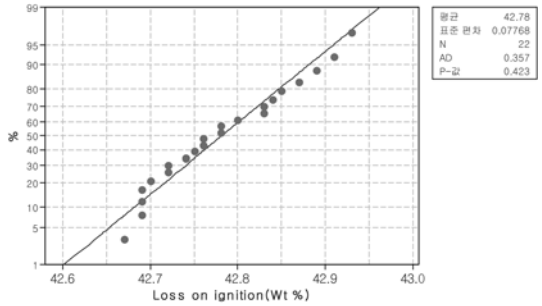

Fig. 19. Probability plot of the loss on ignition (Wt %) for all samples (P-value=0.423).

3. 결과 및 고찰

본 연구를 위하여 제조된 숙련도 시험용 표준시료에 대한 XRF 분석법에 의한 분석 결과 및 습식 분석 및 ICP-OES 분석 결과는 그 평균 값에서는 약간의 차이를 보이고 있다. 숙련도 시험용 시료는 모두 50개가 제조되었으며 그 중 XRF 분석에서 성분 별 이상치를 보인 시료 5개(#21, 29, 35, 46, 50)를 제외시킨 결과 정규 분포 곡선의 95%의 신뢰 구간에서의 만족할 만한 균질도를 갖는 시료를 얻을 수 있었다. 이 분석을 위하여 정규 분포에서의 정규성 검토를 위한 통계적 방법이 사용되었으며 각 성분에 대한 행렬도로부터 쉽게 이상치 값을 갖는 시료를 제거할 수 있었다. 비교숙련도 시험용 시료는 측정 결과의 정밀성이나 정확성 혹은 시료의 순도(purity)보다는 시료의 균질도가 더욱 중요하기 때문에 이 연구에서는 분석 결과에 대한 정확성 혹은 정밀성에 대한 검토는 수행하지 않았다. 다만 통계적 방법에 의한 이상 시료의 검출과 제거에 초점을 두어 측정결과 이상성을 갖는 시료를 제거한 결과 측정된 모든 성분에 대한 data의 정규성 검증에서 높은 P-값을 갖는 균질도가 높은 시료를 얻을 수 있었다(*Fig*. 12).

시료의 균질성과는 별도로 XRF 분석결과에서 나타난 이상치를 제거한 결과에 대한 5개 성분에 대한 행렬도로부터 SiO_2와 Al_2O_3성분 사이에는 미세한 상관관계가 있음을 알 수 있는데 이것은 석회석 중에 포함된 알루미노규산염 광물에서 오는 오염의 결과가 아닌가 생각된다. 결과적으로 알루미노규산염 불순물로 미세하게 포함되어 있는 규산염 광물에 의하여 CaO의 함량이 고품위(54% 이상) 석회석으로서는 다소 미흡한 시료로 사료된다.

4. 결 론

국내산 석회석을 이용하여 분쇄 및 혼합 과정을 거쳐 숙련도 시험용 표준시료를 제조 평가하였다. 화학분석은 XRF 및 습식 분석, ICP-OES를 이용한 기기분석 등이 사용되었으며 분석한 결과를 통계적 방법에 의하여 계산한 결과 몇몇 시료에서 이상성을 발견하였고 이상성을 갖는 시료를 제거한 결과 신뢰도 95% 이상에서의 P-값이 0.019~0.953 인 만족할 만한 시료를 얻을 수 있었다. 숙련도 시험용 시료는 시험 방법의 정밀성이나 정확성과는 별도로 시료의 균질도성이 가장 중요하기 때문에 숙련도 시험용 시료의 제조와 평가는 숙련도 시험에서의 평가와 유사한 통계적 기법에 의하여 평가되어야 한다. 본 연구에서 제조된 시료 50개 중 XRF 분석 결과 5개의 이상치 값을 갖고 있었으며 이 5개의 시료는 모든 다른 시험 및 측정으로부터 배제되었다.

감사의 글

본 연구는 기술표준원의 표준화 용역사업의 일환으로 수행하였음.

참고문헌

1. a) '한국의 비금속광물 현황(II)', 요업회보, 15권 제 1호, 41-58(1990).
   b) '요업원료 광물자원의 현황과 전망', 한국자원공학회(1990).
2. 김무경, 오유근, 박선민, 백영봉, 김석현, 정은주, 김영호, 허주학, 장준원, 김봉수, '전통도자기 원료 개발(제 II보)-고령토, 도석', 요업기술원(1998).
3. 김무경, 오유근, 박선민, 백영봉, 김석현, 정은주,

김영호, 허주학, 장준원, 김봉수, '전통도자기 원료 개발(제 III보)-납석, 장석', 요업기술원(2000).
4. 김건한, 천상기, 양명권, 안상호, '자원평가 및 산업체 공정관리용 인증표준물질 제조', 한국지질지원연구원(2003).
5. '한국공업규격 KS M 0017-05, 형광 엑스선 분석방법 통칙'.
6. '한국공업규격 KS E 3075 - 07, 석회석과 백운석의 형광 엑스선 분석방법'.
7. '한국공업규격 KS E 3071-03, 석회석의 화학분석방법'.
8. ASTM C 1271, 'Standard Test Method for X-ray Spectrometric Analysis of Lime and Limestone'.
9. ASTM C 1301, 'Standard Test Method for Major and Trace Elements in Limestone and Lime by inductively Coupled-Atomic Emission Spectroscopy (ICP) and Atomic Absorption (AA) R (2001)'.
10. ASTM C25, 'Standrd Test Methods for Chemical Analysis of Limestone, Quicklime, and Hydrated Lime'.