

티탄산바륨 소재의 XRF 분석용 CRM 개발에 관한 연구

김영만[†] · 정찬이 · 임창호* · 송백용** · 이동수**

한국과학기술연구원 특성분석센터

*생산기술연구원 산업기술시험평가연구소 재료평가팀

**연세대학교 이과대학 화학과

(1996. 11. 19. 접수)

A study on development of CRM by means of XRF analysis for fine ceramic (BaTiO₃)

Young Man Kim[†], Chan Yee Jeong, Chang Ho Lim*, Taek Yong Song** and Dong Soo Lee**

Advanced Analysis Center, KIST, Cheongryangri, Seoul 131, Korea

*Material Analysis Team, Korea Testing Laboratory for Industrial Technology, KAITECH, Seoul 152-053, Korea

**Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received Nov. 19, 1996)

요약: 세라믹스 분야, 전자요업 분야 등에서 폭넓게 사용되고 있는 티탄산바륨 소재에 대하여 신속하고 정확하게 분석할 수 있는 X-선 형광분석용 표준물질 12종을 제작하였다. 특히 매질효과 제거, 보관성, 균질성 등을 고려하면서 용제(Li₂B₄O₇+LiBO₂)로 시료를 16배 희석하여 제작하였다. 티타늄을 비롯한 몇 원소는 매트릭스의 영향을 받는 것으로 보여 실험 계수법을 사용하고 Lucas Tooth와 Price의 식을 이용해 매트릭스의 영향을 보정해 주었다. 세 곳의 분석기관에서 X-선 형광분광기로 12개의 표준물질에 포함된 15 원소에 대하여 검정곡선을 작성해 본 결과 BaO, PbO, SrO, Fe₂O₃, La₂O₃, SnO₂, ZnO, ZrO₂, CaO들은 correlation factor가 0.995를 넘는 아주 좋은 곡선을 얻었다. SiO₂와 Al₂O₃는 X-선 형광세기도 약하고 correlation factor가 낮은 검정곡선을 보였다.

Abstract: In this study, 12 different chemical species of fine ceramic(BaTiO₃) were synthesized as the standard materials for the fast and accurate measurements of X-ray fluorescence spectrometry. Samples were diluted to sixteen times with the filling compound (Li₂B₄O₇+LiBO₂) in order to remove the matrix effect, and to get the convenient storage and homogeneity of ingredients.

The matrix effects among the ingredients were corrected by the empirical coefficient method based on the Lucas-Tooth and Price model. The standard curve on 12 standard materials containing 15 elements were obtained by using X-ray fluorescence spectrometry at three different laboratories. The correlation factors of BaO, PbO, SrO, Fe₂O₃, La₂O₃, SnO₂, ZnO, ZrO₂, CaO indicated the relatively good agreement over 0.995 among the three different laboratories. SiO₂ and Al₂O₃ showed the poor linearity because of their low fluorescence intensities.

Key words: Barium Titanate, X-ray Fluorescence Spectroscopy, Glass Bead Method.

1. 서론

Hyatt¹는 유전재료로서 요구되는 BaTiO₃ 원료 분말의 특성에 대해 순도가 99.5% 이상이며, Ba/Ti비는 1.000±0.005, BaTiO₃ 중의 불순물인 SrO는 0.5% 이하, SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, CO₂, SO₃, P₂O₅는 각각 0.05% 이하, 입경은 1 μ m 이하의 미립자여야 한다고 제안했다.

이와 같은 특성을 지닌 BaTiO₃는 기능성 물질들이 첨가될 경우 재료의 특성이 크게 향상된다. 특히 그 전기적 성질의 변화에 관하여도 많은 연구가 진행되고 있는데, 기능성 물질의 종류 및 첨가량, 그리고 시료를 만드는 과정 및 소결온도 등과 밀접한 관계가 있다. 주로 란타넘 산화물인 La₂O₃, Nd₂O₃, 그리고 Dy₂O₃를 첨가제로 첨가하여 전기전도도의 변화를 측정하였고², 희토류 원소나 Sb, Nb 등을 첨가하여 n형 반도체를 만들 수 있으며³, 첨가제의 양에 따른 상온저항의 증가와 PTCR(Positive Temperature Coefficient of Resistivity) 효과의 증가 및 감소 등이 연구되고 있다.⁴ 첨가제가 BaTiO₃의 Ba²⁺ 또는 Ti⁴⁺ 이온과 치환되는 메카니즘에 의해 온도특성에 따른 유전율의 증가와 함께 유전체 손실 등도 계속해서 연구되고 있다. 이러한 실험들을 수행하기 위해서는 전제조건이 Hyatt가 제시했듯이 BaTiO₃는 99.5% 이상의 고순도이어야 한다는 것이다. 특히 전자요업 분야에서는 아주 적은 양의 불순물일지라도 그 화학조성에 따라 미치는 영향이 크게 다른 특징을 보여 주기 때문이다.⁵

유전재료인 BaTiO₃는 고온처리되었고, 재료의 특성상 전처리하기가 매우 어려운 단점이 있다. 즉 원자흡수분광법⁶이나 유도결합 플라즈마분광법^{7,8} 등은 시료를 용해해야 분석할 수 있지만 전처리하기 어려우므로 이용하기 어렵다. 본 연구에서는 전처리 과정이 간편하며 각각의 원소를 분리하지 않고도 동시에 분석할 수 있는 비파괴분석법인 X선 형광분광법을⁹⁻¹¹ 이용하여 분석한 결과와 원자흡수분광법 및 유도결합 플라즈마분광법에 의한 분석 결과와도 비교하였다.

X선 형광분광법에서는 시료의 전처리 과정에 따라 얇은 막막(thin film technique)¹², 압축성형법(pelletizing method), 용액법(solution technique)¹³, 공침법(coprecipitation)¹⁴, 진공증착법(vacuum evaporation)^{15,16}, 유리 비드법(glass bead method)¹⁷ 등이 있으나 본 실험에서는 봉사와 같은 용제 16에 시료 1의

비율로 회석시켜서 혼합한 후 백금 도가니에 넣어 용융하여 유리 비드(glass bead)로 만들어 사용했다. 이 방법의 장점은 시료가 균일하게 되고 분석 시료나 표준 시료에서 화합물의 결합상태가 거의 비슷한 상태로 바뀌기 때문에 이로 인해서 발생하는 X선 세기의 차이를 보정해 주며 미량에서 수십 퍼센트의 주성분의 함량까지 정량이 가능하고 동시에 많은 원소들을 분석할 수 있으며, 분석시간이 짧고 재현성이 좋아서 분석자에 의한 오차가 들어가지 않는다. 이러한 장점을 가지고 있는 X선 형광분광법을 이용하여 합성 BaTiO₃ 표준시료 중 BaO, TiO₂, SrO, La₂O₃, Bi₂O₃, Nb₂O₅, SiO₂, PbO, ZnO, ZrO₂, Fe₂O₃, CaO, Al₂O₃, SnO₂, MgO를 분석하였고, 기타 분석방법에 의한 분석결과와도 비교하였다.

본 연구에서는 국내에서 많이 사용되고 있는 조성을 갖는 티탄산바륨의 X선 형광분석용 표준물질 12종을 제작하였다. 여기서 제작한 표준물질은 균질도, 제작 용이도, 보관성 등이 우수한 Li₂B₄O₇과 LiBO₂ 혼합 용제를 사용한 유리 비드로 된 것이다. 분석된 원소의 수는 산업 분야에서 가장 많이 사용되는 주성분 및 미량 원소 15종이다. 표준물질의 제작을 위하여 15종 원소에 대하여 X선 형광분석기의 측정 조건을 최적화하였고 유리 비드의 제작 조건인 혼합시간, 시료와 용제의 비율, 탈포격리제(releasing agent) 사용 여부, ignition loss 등도 자세히 조사하였다.

표준시료들의 균질도, 성분원소의 검정치를 정밀·정확하게 얻기 위하여 명성이 높은 학교와 연구소에서 X선 형광분광기, 원자흡수분광기와 유도결합 플라즈마 분광기들을 이용하여 공동 분석을 한 후 측정치들을 비교, 평가하였다.

2. 실험

2.1. 기기 및 시약

본 연구에서 XRF 분석용 CRM의 제조 및 분석을 위해 사용한 기기와 장치는 다음과 같다. CRM과 용제 중의 성분원소들을 정량하기 위하여 X-ray fluorescence spectrometer(XRF)와 atomic absorption spectrophotometer(AAS), 그리고 inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer(ICP-AES)를 사용하였다.

본 연구에서는 Aldrich사와 Johnson Matthey사의

분석급 이상의 고순도 시약들을 사용하였고 물은 1차 증류 후 이온교환수지를 통과시켜 재정제한 후 사용하였다. 유리 비드 제조기는 Claisse사의 Fluxer BIS!로 동시에 6개의 비드를 제작할 수 있으며, 버너의 연료로는 프로판 가스를 사용한다. 비드 제조에 사용한 도가니는 백금 95%와 금 5% 합금이며, 거푸집(mold)의 직경은 35mm이다.

유리 비드의 조제 순서를 보면 첫 단계에서는 가열만 하는 단계이고, 다음 단계는 도가니를 가열하면서 흔들어 주어 용제가 균일하게 되도록 하는 단계이다. 용융이 완전히 끝나면 그냥 방치하는 단계이고, 끝으로 팬에 의한 냉각 단계이다.

2.2. CRM의 조제

CRM의 조성을 Table 1에 나타내었다. 이 조성 중에는 실제로 생산되는 티탄산바륨과 유사한 조성을 가지는 것들을 포함하며 각각의 성분에 대해 실제 시료가 가지는 농도의 범위를 포함하도록 했다.

바륨과 스트론튬은 산화물이 아니라 탄산염 형태의 시약을 사용했다. 다른 원소의 산화물들은 공기 중의 수분을 흡수해도 가열해 제거시킬 수 있지만 바륨과 스트론튬의 산화물은 조해성이 있으므로 사용할 수 없다.

각 금속 산화물의 시약들이 일정한 무게를 유지하도록 110°C에서 2시간 이상 처리한 후 금속 산화물 시

Table 1. Compositions of synthetic standards

(Unit : wt.%)

component	synthetic standard											
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12
BaO [†]	65.7	70.0	60.0	64.9	64.8	55.2	39.4	62.5	51.0	58.5	46.0	49.4
TiO ₂	34.3	30.0	40.0	33.7	33.9	32.2	30.6	32.5	27.5	29.2	23.6	25.7
PbO	-	-	-	0.11	0.35	7.49	26.8	0.03	2.69	1.08	5.38	11.6
SrO ^{††}	-	-	-	0.06	0.01	1.20	0.24	0.12	0.47	2.36	3.54	4.72
CaO	-	-	-	0.07	0.01	3.33	0.70	0.14	7.00	0.28	10.42	1.40
SiO ₂	-	-	-	0.14	-	-	0.29	0.29	0.72	0.07	0.50	1.14
Al ₂ O ₃	-	-	-	0.09	0.04	0.02	0.38	-	0.19	0.94	0.57	0.76
Nb ₂ O ₅	-	-	-	0.11	0.13	0.21	1.00	0.43	2.14	-	1.71	0.64
SnO ₂	-	-	-	0.36	-	0.05	-	0.10	0.20	0.80	0.60	-
ZrO ₂	-	-	-	0.14	0.50	0.05	0.20	0.90	4.00	2.00	5.00	3.00
La ₂ O ₃	-	-	-	0.10	0.02	0.05	-	1.00	2.00	0.50	-	-
ZnO	-	-	-	0.047	0.14	0.11	0.24	0.47	1.58	0.79	1.26	-
Bi ₂ O ₃	-	-	-	0.03	-	0.07	-	1.50	0.15	3.00	0.70	0.30
MgO	-	-	-	0.06	0.02	-	-	-	0.60	0.20	0.10	0.40
Fe ₂ O ₃	-	-	-	0.07	0.05	-	0.10	0.02	0.21	0.41	0.62	1.02

[†] BaO is used as BaCO₃.

^{††} SrO is used as SrCO₃.

약 2.8125g을 평량하고, 용제는 450℃에서 2시간 이상 건조시킨 후 용제(Li₂B₄O₇) 19.6875g을 평량한다. BaCO₃와 SrCO₃는 용융 도중 이산화탄소가 빠져 나가므로 BaO, SrO의 무게로 계산해서 넣는다. 이 때의 회석비는 8이다. 시약과 용제를 V자형 혼합기에 넣고 3시간 동안 혼합한다. 혼합한 시료 3.7500g, Li₂B₄O₇ 2.2500g, LiBO₂ 1.5000g을 백금 도가니에 넣는다. 이 때에도 혼합한 시료의 2% 이상이 용융시 이산화탄소로 빠져 나가므로 이를 고려해서 더 넣는다. 이 때의 회석비는 16이다.

백금 도가니를 유리 비드 제조기에 넣고 작동시킨다. 만들어진 6개의 비드를 1개씩 알루미늄 막자사발에 넣고 분쇄한 후 각각의 비드에서 1.2g씩 취하여 다시 용융, 냉각시켜 최종적으로 비드를 만든다. 백금 도가니와 거푸집(mold)은 매회 사용 후 뜨거운 1:1 염산에 넣어 세척한다.

2.3. X-선 형광분석

본 연구의 대상 물질인 BaTiO₃는 기계적, 화학적, 열적으로 안정하고 고열에서 구어져 있기 때문에 화학적인 처리에 의하여 잘 분해되지 않을 뿐 아니라 알칼리 용제로 용융시켜 산으로 녹여 내야 한다.

이 때 용제로 사용한 알칼리 성분이 분석하고자 하는 성분 원소를 방해하기 때문에 습식법으로는 정확히 분석하기 어렵다. 반면에 X-선 형광분석에서는 산·알칼리로 시료를 전처리하지 않기 때문에 이러한 알칼리 영향에서부터 오는 분석오차를 줄일 수 있다. 본 연구에서는 BaTiO₃의 조성과 비슷하게 순수한 산화물을 사용하여 표준시료를 조제한 후 분석에 사용하였다.

표준시료의 X-선 세기를 측정하기 위하여 사용한

기기는 Rigaku S/MAX-E 3080, 3070, RINT2000이며 작동 조건은 Table 2와 같다. Sample holder로는 직경 30mm Al-mask가 부착된 것을 사용하였다.

측정시 이용한 분석선의 회절각 및 바탕세기의 회절각은 Table 3과 같고, 각 분석선들의 2θ값에서 바탕세기를 빼줌으로써 알짜세기를 얻었다.

2.4. 용제 및 CRM 중의 성분 원소들의 정량

시료 중 성분 원소를 습식법으로 정량하기 위해서는 최종적으로 투명 용액을 만들어야 한다. 표준물질인 glass bead를 agate mortar에서 -250 mesh로 분쇄한 후 105℃ 전기건조기에서 충분히 건조시킨 후 테시케이터에 보관해 두고 일정량씩 취하여 산류에 의해 분해하였다.

BaTiO₃ 내에 존재하는 성분원소들을 원자흡수분광법 또는 유도결합플라즈마분광법으로 정량하였다.

한국과학기술연구원에서 사용한 분석기기는 원자흡수분광광도기 및 유도결합플라즈마분광기이다. 원자흡수분광광도기는 Varian SpectrorAA-800이며, 유도결합플라즈마분광기는 Thermo Jarrell Ash, Polyscan 61E를 사용하였다. 한편, 자원연구소에서는 15 원소를 모두 ICP-AES로 분석하였다. 이 때 사용한 기기는 model JY 38PLUS ICP-AES였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. CRM에 대한 XRF 측정

Powder 시료를 X-선 형광분석법으로 분석시 가장 많이 사용되는 방법은 glass bead로 만들어서 분석하는 방법이다. 본 연구에서는 BaTiO₃의 주·부성분을 분석하기 위하여 glass bead 분석법으로 BaO, TiO₂, PbO, SrO, CaO, SiO₂, Al₂O₃, Nb₂O₅, SnO₂, ZrO₂, La₂O₃, ZnO, Bi₂O₃, MgO, Fe₂O₃의 성분 원소를 분석하였다. Glass bead의 균질성을 확인하기 위하여 세기관에서 세번씩 반복 counting한 결과 상대표준편차 값이 별로 차이가 나지 않았다. 또한 세트간의 균질성 확인 결과도 아주 좋았다. 이 결과를 보면 glass bead로 만든 표준물질들은 아주 균일함을 알 수 있었다.

문헌¹⁸⁾에 의하면 PbO, Bi₂O₃, ZnO, ZrO₂, SnO₂ 등은 높은 온도에서 휘발 가능성이 있는 것으로 보고되어 있다. 본 연구에서는 glass bead 제조시 1,100℃까지

Table 2. Operation conditions of XRF

Spectrometer	: Rigaku(Japan)
Anode	: Rh - target
Voltage	: 40~60kV, 20~60mA
Beam path	: vacuum
Analyzing crystal	: LiF(200), GE, PET, TAP
Collimator	: coarse (550μm)
Detector	: scintillation counter, proportional counter
Pulse height analyzer	: base line 10V, window 15V

Table 3. Analytical conditions for each elements

element	line	2θ			crystal [†]	detector ^{††}
		peak	BG 1	BG 2		
Ba	L α	87.13	85.10	88.80	LiF(200)	SC
Ti	K α	86.11	85.10	88.80	LiF(200)	SC
Pb	L α	33.90	32.20	34.85	LiF(200)	SC
Sr	K α	25.15	24.65	25.70	LiF(200)	SC
Ca	K α	61.85	60.80	62.90	Ge	PC
Si	K α	109.15	107.40	110.45	PET	PC
Al	K α	144.60	143.20	146.70	PET	PC
Nb	K α	21.40	20.95	21.85	LiF(200)	SC
Sn	K α	14.05	13.55	14.50	LiF(200)	SC
Zr	K α	22.55	22.05	23.15	LiF(200)	SC
La	L α	82.90	82.25	83.75	LiF(200)	SC
Zn	K α	41.80	42.35	41.30	LiF(200)	SC
Bi	L α	32.99	32.06	33.44	LiF(200)	SC
Mg	K α	45.24	44.05	46.41	TAP	PC
Fe	K α	57.55	56.85	58.10	LiF(200)	SC

[†] LiF(200) : lithium fluoride 200

Ge : germanium

PET : pentaerythritol

TAP : thallium acid phthalate

^{††} SC : scintillation counter

PC : proportional counter

온도를 올려 만들면서 시료에 대한 용제의 양을 16배로 하였고 유리 비드 제조 과정에서 탈포격리제로 넣은 요오드화 칼륨으로 인해 비스무스와 납이 요오드 화합물을 이루어 많은 양이 휘발되었다. 또한 아연, 지르코늄, 주석도 약간의 손실이 있었으나 본 연구에서는 탈포격리제를 사용하지 않아 휘발성 물질의 휘발을 막을 수 있었다. Table 1에서, CRM S4에서 S12까지의 합성 조제시 첨가한 PbO의 함량과 AAS 및 ICP-AES로 분석한 결과(Table 4 참조)간의 차이를 보면 감소보다는 증가쪽으로 나타났으며, 첨가한 PbO의 함량에서 크게 벗어나지 않았으므로 휘발이 안 되었다고 생각할 수 있다. 또한 SnO₂와 ZrO₂도 함량이 변하지 않았다.

그러나 Bi₂O₃와 ZnO의 함량은 약간씩 줄었다.

이는 매트릭스 영향을 받아서 직선성에서 벗어나는 경우로 생각되어지며, 실험계수법(empirical coefficient method)을 이용해 매트릭스의 영향을 보정하였다. 이를 위해 사용한 Lucas Tooth와 Price의 식은 다음과 같다.

$$C_i = a_i + I_i(b_i + \sum a_{ik} I_k)$$

12개 CRM의 성분 원소들에 대한 특성 X-선 세기 대 성분 함량의 표준 검정곡선을 작성하였다. C, I는 각각 농도와 X-선 세기이며, i는 분석 성분, k는 매트

릭스 원소를 나타낸다. a, b, α 는 실험적으로 구하는 계수이다. KIST, 연세대 화학과, 한국생활용품 시험연구원에서 각기 작성한 검정곡선이 동일한 경향을 보였다. 15 원소 중 correlation factor가 0.995를 넘는 곡선은 BaO, PbO, SrO, Fe₂O₃, La₂O₃, SnO₂, ZnO, ZrO₂, Nb₂O₅, Bi₂O₃들의 correlation factor는 각기 0.952, 0.982, 0.979였으며, 이는 TiO₂의 경우 표준시료 S7, Nb₂O₅의 경우 표준시료 S7이, Bi₂O₃의 경우 표준시료 S8이 검정곡선 선상에서 벗어났기 때문이다. 이 표준시료를 제외하고 검정곡선을 작성하면 아주 좋은 correlation factor를 얻을 수 있다. 반면, SiO₂와 Al₂O₃의 검정곡선은 나뉘었다. 특히 Al₂O₃는 원점을 통과하지 않았으며 검정곡선도 다른 원소들의 검량선에 비하여 좋지 못했다. 이는 바탕세기를 정확히 제거할 수 없었기 때문이라 생각된다. 또한 용제에 불순물로 함유된 Al이 다른 원소보다 많이 함유되어 있었기에 실제 세기보다 크게 나오면서 원점을 통과하지 못한 것이다.

본 연구에서 제작한 CRM이 보다 나은 한 세트의 CRM을 얻기 위해서는 25wt.% BaO, 20wt.% TiO₂, 18wt.% PbO, 2.3wt.% Bi₂O₃ 표준시료 등이 첨가되었다면 더욱 좋은 검량선을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

3. 2. 용제 및 CRM의 전처리 연구

세라믹스는 고온에서 소결하였으므로 내산 및 내열성이 큰 안정한 화합물이다. 이러한 시료에서 재료의 특성에 크게 영향을 주는 미량 원소들과 도핑된 원소를 정확히 분석하기 위해서는 체계적인 방법으로 시료를 분해하여 분석이 가능한 형태인 투명 용액으로 만들어야 한다.

시료를 분석하기 위해 산처리하거나 알칼리처리 등을 하는 이유는 가용성으로 만들기 위한 조작이다. 즉, 산처리하는 것은 대부분 염산염, 질산염, 황산염 및 과염소산염 등이 가용성이므로 시료를 염산, 질산, 황산 및 과염소산 등으로 처리함으로써 가용성으로 만드는 것이다. 반면에 알칼리처리를 하거나 용제를 사용하여 고온에서 용융시키는 것은 가용성의 나트륨이나 칼륨의 염을 만들기 위함이다. 또한 상압하에서 전처리되지 않는 경우에는 가압하에서 전처리함으로써 가용성 염을 만들면 된다.

시료가 물에 녹지 않는 경우에는 산류를 이용하여 용해시키는데, 단일 산이나 혼합 산의 묽은 산 또는 진

한 산을 사용한다. 시료의 종류, 분석성분 및 정량방법 등에 따라 적당한 산류를 선택한다. 전처리에 사용되는 산류로는 염산, 질산, 폴리우르화수소산, 황산, 과염소산, 인산 및 과산화수소 등이 있는데, 염산과 질산이 가장 많이 활용된다. 본 연구에서도 염산을 사용하여 시편을 전처리하였다.

산에 의한 전처리 방법은 시료 분해 방법 중 가장 많이 활용되는 방법으로서 비커(glass 또는 Teflon)에서 처리하는 법, microwave digestion system을 이용한 분해법 및 acid digestion bomb를 이용한 분해법이 있다.

일반적으로 열판의 낮은 온도에서 산처리 또는 알칼리로도 분해가 되지 않는 내화물과 같은 시료에 대해서는 약 700℃ 이상의 고온에서 알칼리성 용제와 처리함으로써 가용성 염을 만들 수 있다. 알칼리성 용제로는 NaOH, KOH, Na₂CO₃, K₂CO₃, Na₂O₂, LiBO₂ 및 Li₂B₄O₇ 등이 있다. 용제는 시료의 양에 비해 5~30배 정도 가하여 잘 섞고 고온에서 가열해 주면 되는데, 용융이 끝나면 산을 사용하여 산성으로 바꾸고, AAS나 ICP-AES로 정량한다.

이와 같은 알칼리 용융에 의한 분해는 AAS와 ICP-AES에서 바람직하지 못하지만 시료의 분해를 위해서는 피할 수 없는 일이다. 그러나 어느 전처리방법보다 빨리 분해할 수 있는 장점이 있다. 이 방법은 시료에 비해 다량으로 가해지는 용제 때문에 정량시간섭을 일으키는 일이 많으므로 시료 용액과 기준 물질과의 매트릭스를 반드시 맞추어야 한다. AAS에서는 물리적 간섭을 많이 받게 되고 바탕흡수의 증가를 일으키는 요인이 되므로 용융에 의해 시료처리를 했을 때는 반드시 이러한 요인을 감안해야 한다. ICP-AES의 경우 공기압력식(pneumatic) 분무장치를 쓰는 경우에는 이와 같은 가용성 염이 많이 존재하면 물리적인 방해 받으며, 또한 이온화 에너지가 낮은 알칼리 금속이 분석 원소에 비해 다량으로 첨가되므로 이온화 방해 영향을 일으킬 수 있다.

본 연구에서는 LiBO₂와 Li₂B₄O₇을 용제로 사용하여 시료량에 비해 16배 가하여 용융된 glass bead를 시료로 사용하였으므로 시료 용해가 비교적 쉬웠다. 2. 실험에서 -250 mesh로 곱게 간 시료 0.5g을 비커에 넣은 후 1:1 HCl 20mL를 가한다. 시료가 담긴 비커를 열판에 올려 놓고 서서히 가열하여 맑은 용액이 되게 녹인 후 100mL volumetric flask에 옮겨 담는다. 증류수

Table 4. Analytical result of synthetic standards by ICP-AES and AAS

(Unit : wt.%)

표준시료 기관 측정원소	S1		S2		S3		S4	
	KIST	KIGAM	KIST	KIGAM	KIST	KIGAM	KIST	KIGAM
BaO	67.3	66.4	71.8	70.6	59.5	61.7	64.2	69.4
TiO ₂	35.5	32.8	30.7	28.3	39.8	37.6	34.2	33.6
PbO	-	-	-	-	-	-	0.15	0.15
SrO	-	-	-	-	-	-	0.06	0.07
CaO	-	-	-	-	-	-	0.08	0.05
SiO ₂	-	-	-	-	-	-	0.77	0.15
Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	0.15	0.09
Nb ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	0.09	0.12
SnO ₂	-	-	-	-	-	-	0.29	0.38
ZrO ₂	-	-	-	-	-	-	0.13	0.13
La ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	0.07	0.08
ZnO	-	-	-	-	-	-	0.05	0.04
Bi ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	0.03	0.03
MgO	-	-	-	-	-	-	0.05	0.05
Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	0.11	0.07
표준시료 기관 측정원소	S5		S6		S7		S8	
	KIST	KIGAM	KIST	KIGAM	KIST	KIGAM	KIST	KIGAM
BaO	64.8	67.3	55.6	58.2	39.5	41.4	63.7	65.9
TiO ₂	34.9	33.4	31.7	32.6	30.9	30.7	33.5	31.8
PbO	0.38	0.35	7.07	7.20	26.2	27.0	0.16	0.13
SrO	0.02	0.02	1.12	1.11	0.22	0.22	0.11	0.13
CaO	0.03	0.01	2.44	3.36	0.50	0.61	0.12	0.13
SiO ₂	-	-	-	-	0.99	0.52	0.89	0.30
Al ₂ O ₃	0.11	0.04	0.12	0.02	0.42	0.29	-	-
Nb ₂ O ₅	0.14	0.15	0.25	0.26	0.99	0.99	0.45	0.42

SnO ₂	-	-	0.07	0.07	-	-	0.10	0.10
ZrO ₂	0.49	0.51	0.06	0.05	0.20	0.20	0.86	0.88
La ₂ O ₃	0.02	0.02	0.05	0.04	-	-	0.78	0.74
ZnO	0.13	0.11	0.12	0.10	0.24	0.19	0.45	0.40
Bi ₂ O ₃	-	-	0.02	0.03	-	-	0.68	1.22
MgO	0.02	0.01	-	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	0.10	0.05	-	-	0.12	0.08	0.05	0.02
표준시료	S9		S10		S11		S12	
기관 측정원소	KIST	KIGAM	KIST	KIGAM	KIST	KIGAM	KIST	KIGAM
BaO	51.4	50.4	59.1	60.8	47.2	47.5	50.1	51.7
TiO ₂	28.4	25.9	29.7	28.8	23.8	22.9	26.3	25.3
PbO	2.67	3.04	1.11	1.08	5.50	5.80	11.6	11.3
SrO	0.41	0.42	2.25	2.24	3.14	3.36	4.41	4.64
CaO	5.12	7.04	0.21	0.25	7.20	9.92	0.93	1.21
SiO ₂	1.41	0.78	0.53	0.07	0.83	0.53	1.76	1.06
Al ₂ O ₃	0.29	0.25	0.90	0.82	0.67	0.66	0.80	0.69
Nb ₂ O ₅	2.08	2.24	-	-	1.66	1.76	0.61	0.69
SnO ₂	0.22	0.29	0.69	0.85	0.53	0.59	-	-
ZrO ₂	4.05	3.84	2.08	1.92	5.12	4.96	3.14	3.04
La ₂ O ₃	1.55	1.81	0.40	0.44	-	-	-	-
ZnO	1.48	1.48	0.72	0.70	1.18	1.15	-	-
Bi ₂ O ₃	0.10	0.22	2.08	2.72	0.38	0.58	0.30	0.40
MgO	0.55	0.58	0.18	0.22	0.15	0.13	0.36	0.37
Fe ₂ O ₃	0.24	0.27	0.39	0.42	0.58	0.66	0.90	1.04

로 volume을 100mL로 맞춘 후 측정 용액으로 하여 분석한 결과는 Table 4와 같다.

Table 4에서 보면 BaO, TiO₂, PbO와 같이 비교적 다량(10^{0~1})으로 존재하는 주성분 원소들의 경우 분석기관(KIST, KIGAM)과 분석방법(ICP-AES, AAS)이 다른데도 불구하고 각 원소들의 분석 결과는 비교적 잘 맞았다. 그러나 표준물질 S8 중 PbO를 보면 합성시

조성 농도가 0.03wt.%였으나 KIST의 AAS 분석 결과는 0.16wt.%, KIGAM의 ICP-AES 분석결과는 0.13wt.%로 0.03wt.%와는 크게 차이가 났다. 이는 표준 물질 제작 중 칭량의 잘못이라 생각된다.

그리고 ICP-AES만으로 분석한 SrO, Nb₂O₅, SnO₂, ZrO₂, La₂O₃, MgO, Fe₂O₃는 합성시 조성 농도에 대하여 KIST의 분석 결과와 KIGAM의 분석 결과가 약간

씩 차이가 있었다. 이는 용제를 16배 희석하였으므로 실제 농도들은 $10^{-1} \sim 10^{-3} \text{wt.}\%$ order로 전처리 방법에 따른 실험오차에 의한 것으로 생각할 수 있다. 또한 ZnO의 경우 KIST의 원자흡수 분광광도법의 결과와 KIGAM의 유도결합 플라즈마분광법의 결과가 분석 오차 범위내에서 일치하였다.

표준물질 S6 중의 Bi_2O_3 의 합성 조성 농도가 0.07wt.%였으나 두 기관에서 분석한 결과는 각기 0.02wt.%, 0.03wt.%로 0.07wt.%와는 차이가 있었다. 표준물질 S₈, S₉, S₁₀, S₁₁, S₁₂들의 Bi_2O_3 분석 결과도 두 기관이 큰 차이를 보였다. CaO에 대한 두 기관에서 각기 분석한 결과도 크게 차이를 보였다.

특히 용제로 표준물질을 16배 희석함으로써 표준물질의 조성 농도가 0.03wt.% 이하였던 성분 원소들은 실제 함량이 0.001wt.% 정도로 미량에 속하므로 전처리 등의 조작에 의한 실험오차에 따라 분석 결과가 크게 차이가 날 수 있다고 본다.

측정 원소 중 SiO_2 와 Al_2O_3 의 분석 결과가 표준물질의 조성 농도와 크게 높게 나타난 이유는 용제로 사용한 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 과 LiBO_2 속에 SiO_2 가 각각 0.018wt.%, 0.022wt.%이며 Al_2O_3 가 각각 0.0035wt.%, 0.0032wt.%로 불순물의 함량이 높았다.

그러므로 용제 중의 불순물로 함유되어 있는 Al_2O_3 와 SiO_2 가 본래 Al_2O_3 와 SiO_2 의 함량에 첨가된 경우로 나타났다.

위에서 본 결과 중 표준물질의 조성 농도와 분석 결과가 크게 차이가 나는 성분 원소들은 차기 연도에 동위원소 희석 질량분석법으로 체계적인 연구가 더 필요하다고 생각된다.

본 연구에서 제작 완료한 표준물질 12종에 대하여 round robin test한 결과들(Table 4)로부터 검증 결과를 얻어 XRF의 검정곡선에서 얻은 값들과 보정하여 Table 5에 실었다.

Table 5에서 보는 바와 같이 분석 결과가 크게 차이

Table 5. Certificate of Standard Reference Materials

BARIUM TITANATE

Reference Material Type : Glass bead disc(dilution factor 16), 35mm diameter × 4.6mm thickness

(Unit : wt.%)

CRM Constituent	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12
BaO	66.8	71.2	60.6	66.8	66.1	56.9	40.5	64.8	50.9	60.0	47.4	50.9
TiO ₂	34.1	29.5	38.7	33.9	34.1	32.2	30.8	32.7	27.1	29.3	23.4	25.8
PbO	-	-	-	0.15	0.37	7.14	26.6	0.15	2.85	1.10	5.65	11.5
SrO	-	-	-	0.07	0.02	1.12	0.22	0.12	0.42	2.25	3.25	4.53
Nb ₂ O ₅	-	-	-	0.11	0.15	0.26	0.99	0.44	2.16	-	1.71	0.65
SnO ₂	-	-	-	0.34	-	0.07	-	0.10	0.26	0.77	0.56	-
ZrO ₂	-	-	-	0.13	0.50	0.06	0.20	0.87	3.95	2.00	5.04	3.09
La ₂ O ₃	-	-	-	0.08	0.02	0.05	-	0.76	1.68	0.42	-	-
ZnO	-	-	-	0.05	0.12	0.11	0.22	0.43	1.48	0.71	1.17	-
MgO	-	-	-	0.05	0.02	-	-	-	0.57	0.20	0.14	0.37
Fe ₂ O ₃	-	-	-	0.09	0.08	-	0.10	0.04	0.26	0.41	0.62	0.97

METHODS OF ANALYSIS : ICP-AES, AAS

INTENDED USE : With XRF

나는 CaO, Bi₂O₃, SiO₂, 그리고 Al₂O₃에 대한 검증값을 제외한 12종만을 수록하였다. CaO, Bi₂O₃, Al₂O₃와 SiO₂들의 분석 결과는 예상값에서 크게 벗어났기 때문에 표준물질에서 제외시켰다.

4. 결론

기술경쟁 시대에 살고 있는 우리는 각종 전자요업 재료들의 개발 연구를 수행하여 우수한 성능의 재료들을 개발하지만 이를 시험분석하고 평가할 수 있는 능력은 선진국에 비해 낙후되어 있다. 이에 분석방법을 체계화함으로써 산업발달과 국제경쟁력 향상에 이바지할 필요성이 심각히 대두되고 있는 실정이다. 본 연구에서는 세라믹스 분야, 전자요업 분야 등에서 폭넓게 사용되고 있는 티탄산바륨 소재에 대하여 신속하고 정확하게 분석할 수 있는 X선 형광분석용 표준물질 12종을 제작하였다. 특히 매질효과 제거, 보관성, 균질성 등을 고려하면서 용제(Li₂B₄O₇+LiBO₂)로 시료를 16배 희석하여 제작하였다. 제작 완료된 표준물질 12종에 대하여 round robin test를 실시하여 표준물질에 대한 검정치를 결정하였다.

세 곳의 분석기관에서 X선 형광분광기로 12개의 표준물질에 포함된 15 원소에 대하여 검정곡선을 작성해 본 결과 BaO, PbO, SrO, Fe₂O₃, La₂O₃, SnO₂, ZnO, ZrO₂, CaO들은 correlation factor가 0.995를 넘는 아주 좋은 곡선을 얻었다.

SiO₂와 Al₂O₃는 X선 형광세기도 약하고 correlation factor가 낮은 검정곡선을 보였다. 특히 Al₂O₃의 경우 바탕보정에 문제가 있어 원점을 통과하지 않았다. 이는 용제로 사용한 Li₂B₄O₇과 LiBO₂에 함유된 불순물 때문임을 알았다. 표준물질에 함유되어 있는 주·부성분 원소들에 대한 유도결합 플라즈마 분광법과 원자흡수 분광광도법을 사용하여 두 기관에서 각기 분석한 분석 결과는 미량 성분원소를 제외하고 비교적 잘 맞았다.

그러나 SiO₂와 Al₂O₃의 분석 결과가 표준물질의 조성 농도와 비교하여 높게 나타났다. 이러한 원인은 희석 용제로 사용한 Li₂B₄O₇에 SiO₂와 Al₂O₃가 불순물로 각각 0.018wt.%, 0.0035wt.% 함유되어 있었고, LiBO₂에 SiO₂와 Al₂O₃가 불순물로 각각 0.022wt.%, 0.0032wt.%씩 함유되어 있어 많은 오차를 유발하였다고

생각된다. 본 연구에서 제작한 XRF 분석용 CRM을 이용하여 티탄산바륨 소재 중의 주·부성분 중 Al₂O₃, Bi₂O₃, CaO와 SiO₂만을 제외하고 X선 형광분석기를 사용하여 분석하면 간편하고 신속하며 정확한 분석 결과를 얻을 수 있다.

본 연구에서 제작한 12종 표준물질 4 세트는 산·학·연에 보급하여 사용하고 있다. 표준물질의 조성 농도와 분석 결과가 크게 차이나는 미량 성분원소들은 차기 연도에 동위원소 희석 질량분석법으로 체계적인 연구를 계속할 것이다.

참고문헌

1. E. P. Hyatt, H. R. Laird, *J. Am. Ceram. Bulletin*, **45**(5), 541(1966).
2. 윤기현, 송효일, 윤상욱, 이형복, *J. Korean. Ceram. Soc.*, **18**(2), 75(1981).
3. O. Saburi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(2), 54(1961).
4. 윤기현, 정해원, 윤상욱, *J. Korean. Ceram. Soc.*, **24**(6), 579(1987).
5. H. A. Sauer and S. S. Flaschen, *Ceram. Ind.*, **66**(2), 95(1956).
6. V. A. Fassel, *Anal. Chem.*, **43**, 1406(1971).
7. 최범석, 김선태, 김영만, 이종욱, *대한화학회지*, **29**, 382(1985).
8. Hisashi Morikawa and Toshio Ishizuka, *Analyst*, **112**, 999(1987).
9. 中田節他, 柳 暉, 前田後一, 方大赫山口勝, *九六理研究*, **14**, 103(1985).
10. Takao Kondoh, *Imono*, **52**(4), 242(1980).
11. W. B. Stern, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **320**, 6(1985).
12. 武内 次未, 深澤 九, 關谷 恒人, *Japan Analyst*, **10**, 868(1961).
13. E. P. Bertin, *Advan. X-ray Anal.*, **11**, 1(1968).
14. A. J. Pik, A. J. Cameron, J. M. Eckert, E. R. Sholkovitz, K. L. Williams, *Anal. Chim. Acta.*, **110**, 61(1979).
15. Y. Himi and F. J. Muramatsu, *Japan Soc. Air Pollut.*, **10**(3), 49(1975).
16. E. L. Gunn, *Anal. Chem.*, **33**(7), 921(1961).
17. J. O. Larson, R. A. Winkler and J. C. Guffy, *Advan. X-ray Anal.*, **19**, 489(1966).
18. 송택용, 티탄산바륨 중 주성분과 미량성분의 X선 형광분석, 연세대학교 석사논문, 1995.