

세라믹 축전물질들의 미량성분 분석방법

최종금 · 김태현 · 임홍빈[†]
단국대학교 화학과
(1996. 10. 1. 접수)

Analytical method of trace elements in ceramic capacitor materials

J. K. Choi, T. H. Kim and H. B. Lim[†]

Department of Chemistry, Dankook University, Seoul 140-714, Korea
(Received Oct. 1, 1996)

요약 : Barium titanate 및 PZT와 같은 세라믹 축전물질의 분석을 위해 고압 산분해법을 이용한 시료 전처리 기술을 연구하였다. 질산이나 증류수를 첨가하고 염산의 농도를 변화시키면서, 이들 시료의 정량분석을 유도결합 플라즈마 방출분광법에 의해 수행하였다. 분석 결과를 보면 Ba, Mn, Zn, Si 등 대부분의 원소들은 염산의 농도에 영향을 받지 않으나, Nb와 Zr은 이에 민감한 것으로 밝혀졌다. 그러나 분해시간은 상대적으로 분석 결과에 거의 영향을 미치지 않았다. Nb의 경우에는 가장 좋은 분석 결과를 얻기 위해 염산과 증류수의 비가 3:1(v/v)보다는 더 진해야 함을 알았다. 또한 Pb의 분석에 있어서 염산과 질산의 혼산을 사용하는 경우보다 묽은 염산만을 사용하였을 경우에 더 좋은 분석 결과를 나타내었다.

Abstract : The sample pretreatment technique using a high pressure acid digestion bomb for the analysis of ceramic capacitor materials, such as barium titanate and PZT, was studied. When the concentrations of hydrochloric acid were varied with the addition of nitric acid or distilled water, quantitative measurements for those samples were carried out using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. From this experiment the results indicate that most of elements, such as Ba, Mn, Zn, Si, etc., aren't affected by the concentration of hydrochloric acid but Nb and Zr are very susceptible to it. It however turns out that the digestion time relatively gave little effects on the analytical result. In case of Nb the ratio of hydrochloric acid to water should be greater than 3:1(v/v) for the best analytical result. For the Pb determination use of diluted hydrochloric acid compared to the mixture of nitric acid and hydrochloric acid showed a better analytical result.

Key words : ICP-AES, barium titanate, PZT, sample pretreatment.

1. 서론

전자재료로 많이 쓰이는 기초 세라믹 유전물질은 그 종류가 여러 가지가 있다. 예를 들면 porcelain과

steatite, rutile, barium titanate, 그리고 이완 유전체 등이 그것이다.¹ 이 중에서 porcelain과 steatite는 유전상수가 5~7 정도이고 양의 축전용량 온도상수를 가지고 있으며 최근의 전기회로 축전기의 유전체에는 거

의 쓰이지 않고 있다. Rutile은 주로 steatite와 섞어서 세라믹 혼합물로 사용되며, steatite-TiO₂의 경우에는 유전상수가 15~20 정도이고 거의 0의 축전용량 온도상수를 가진다. 오늘날 가장 많이 쓰이는 기초 세라믹 유전물질은 barium titanate로서 주로 다른 물질과 복합되어 사용되며, 주된 응용 부분은 높은 축전용량과 넓은 온도 범위에서 안정된 값을 나타내는 것이다. 이러한 성질을 가진 것들의 실제 사용되는 온도 범위는 -55℃에서 125℃이다. 이완 유전체는 높은 유전상수와 넓은 영역에서 유전율을 나타내는 것이 특징으로서, 주로 PbTiO₃-Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 등 0.1μm 이하의 초미세 세라믹 분말로 만들어진다. 그 외에 막축전 물질로서 많이 사용되는 세라믹은 PbZr_{0.6}Ti_{0.4}O₃ (PZT)로서 강유전성 물질로 알려져 있다.

이러한 기초 세라믹 유전물질들은 화학조성 성분비와 그 안에 존재하는 미량원소들에 의하여 축전용량, 유전상수 등 여러 가지 전기적 특성들이 결정된다²⁻⁵. Barium titanate는 ABO₃형 복합산화물로서 축전 재료 이외에 thermistor와 압전소자 등으로도 활용된다. 이 때 구조상 A의 위치에 있는 barium과 같은 원자가를 갖는 Pb, Sr, Ca 등이나 B의 위치에 있는 Ti와 같은 원자가를 갖는 Zr, Sn 등의 이동체를 첨가시키면 가장 유전율이 큰 큐리점이 이동을 한다. 따라서 첨가된 이동체의 적당한 배합에 의하여 상온에서 최대의 큐리점을 갖게 할 수 있다. 이동체가 첨가되지 않은 barium titanate의 큐리점은 120℃로서, 이 온도 이하에서 강유전성, 이 온도 이상에서는 상유전성을 나타낸다. 그 외에 CaTiO₃ 등과 같이 온도 의존성을 억제해주는 물질과 MnO₂ 등과 같이 저항변화율을 증대시켜 주는 물질들이 첨가되어 전자재료의 원료로 사용된다.⁵

본 연구에서는 전자재료로 가장 많이 사용되는 물질인 barium titanate와 PZT에 존재하는 금속 산화물의 화학조성비 분석을 유도결합 플라즈마 분광분석법(ICP-AES)을 이용하여 수행하였다. 이러한 복합 세라믹의 다양한 화학조성비 결정 및 그것들에 존재하는 여러 가지 종류의 미량 원소들의 정량분석을 분광간섭을 줄이고 신속하게 수행하기 위하여 ICP-AES가 가장 적합한 분석법으로 알려져 있다.⁶ ICP-AES 분석을 수행하기 위한 시료 전처리 방법은 알칼리 용융법, 상온 산분해법, 고온가압 산분해법⁶⁻⁹, 슬러리 직접 도입

법¹⁰⁻¹³ 등이 주로 쓰이는데, 경우에 따라서 한 가지 방법으로 처리되지 않을 경우에는 두 가지를 모두 사용하기도 한다.^{14,15} 상대적으로 알칼리 용융법은 오염될 소지가 높으며, 특히 축전신호값에 미치는 첨가되는 매트릭스의 영향이 크므로 가능하면 상온 산분해법이나 고압 산분해법을 사용하는 추세이다. 그러나 이러한 장점에도 불구하고 첨가된 원소에 따라서 산분해법으로 잘 녹지 않는 경우가 있다. 예를 들면, barium titanate에 희토류 금속산화물이 첨가되었을 경우인데, 대부분의 barium titanate는 염산에 잘 녹으나 Zr이나 Nb가 일정 농도 이상 첨가된 경우에는 상온 및 고압 산분해법으로 처리하기가 힘들다. 경우에 따라서 고압 산분해시에 한 번 가열한 후 젓개막대를 사용하여 저어 주고 다시 산처리하여 용해도를 높여 분해시키는 기술이 있으나 이것 역시 한계점이 있다. 본 연구에서는 barium titanate 시료에 대하여 고압 산분해법을 이용하여 시료를 전처리하는 데 필요한 시료 전처리 분해조건들, 예를 들면 산의 종류, 농도, 분해시간 등을 원소별로 파악하여 처리되는 경향을 알고자 하였으며, 이 때 처리된 시료에 존재하는 원소들의 확인은 ICP-AES를 이용하였다. 이러한 연구 결과를 바탕으로 고압 산분해법 및 알칼리용융법으로 barium titanate와 PZT 시료를 전처리한 후, ICP-AES를 이용하여 정량분석하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 장치

알칼리 용융법에는 Na₂CO₃(Aldrich, U.S.A.) 99.997% 순도의 시약과 S.P.C.GR grade의 H₃BO₃(Shinyo Pure Chemicals Co., LTD., Japan)을 사용하였다. 가압 산분해법을 이용한 시료 용용시에는 동우 반도체약품(주)에서 제조된 HNO₃(69~71%), HCl(36~38%), H₂SO₄(95~97%)의 반도체 제조용 산을 구입하여 사용하였다.

고압 산분해법을 위한 장치로는 실험에 필요한 온도와 작동 시간의 정확한 조절 및 약간의 산 증기를 처리할 수 있도록 제작된 온도 프로그래밍이 가능한 오븐(Jeil Engineering, Seoul)과 시료 처리를 위한 용기로서 밀폐된 PTFE 고압 산분해통(model HU-50, San-ai Kagaku, Japan)을 사용하였다. 처리된 시료

Table 1. Operating conditions of ICP-AES

Instrument	Operating conditions
ICP model: ARL 3410(Switzerland) ICP generator: frequency 27.12MHz torch: mini-torch 12.6mm o. d. nebulizer: concentric pneumatic type with peristaltic pump monochromator: Czerney-Turner mount 1.0m focal length with 2400 grooves mm ⁻¹ holographic grating	power : incident : 650W reflective : <2W gas flow rate : outer gas : 7.6L min ⁻¹ auxiliary gas : 0.8L min ⁻¹ aerosol gas : 0.6L min ⁻¹ observation height 12mm from load coil Sample uptake rate : 2.0mL min ⁻¹

용액 속의 성분을 동시에 분석하기 위해 실험에 사용된 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer)는 Mini-torch를 장착한 Fision Model 3410 ICP Spectrometer이다. 사용된 분석 조건은 Table 1에서 보는 바와 같다.

2.2. 실험방법

본 실험에서는 입자의 크기가 6 μ m 이하인 barium titanate와 PZT 분말 시료의 전처리를 위하여 알칼리 용융법 또는 효율이 좋고 보편적으로 알려진 방법인 sealed PTFE 용기를 사용한 고압 산분해법 등을 이용하였다.

고압 산분해법을 이용한 BaTiO₃의 시료처리 조건에 관한 실험방법은 다음과 같다. 시료 약 0.1g을 백금 도가니 속에 넣고 여러 종류의 염산 혼합물 15mL를 가한 후, 준비된 PTFE 용기에 넣고, 160℃의 오븐에서 처리시간을 변화시켜 가면서 녹였다. PZT 시료는 염산의 양을 물과의 혼합비 3:1로 하였으며, 그 외의 시료 처리 조건은 BaTiO₃의 분석 조건과 같게 하였다. 이 때 PZT 시료 중 녹지 않은 침전물들은 알칼리용융법을 위하여 재가 생기지 않은 거름종이에 걸러서 백금 도가니로 옮기고 1000℃의 오븐에서 태우고 난 후,

그 위에 Na₂CO₃ 0.8g과 H₃BO₃ 1.0g을 차례로 가한 후 버너로 가열하여 녹였다. 여기에 HCl(1+1) 20mL를 가하고 약간 가열하면서 녹인 후, 100mL로 희석하여 ICP-AES로 분석하였다. 정량시에는 표준물 첨가법을 이용하여 정량하였으며 산의 농도도 처리되는 시료에 들어간 양과 같게 하여 산에 의한 신호값에 미치는 영향을 최소화하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Barium titanate의 용융방법

Barium titanate는 전자재료 중에서 가장 많이 이용되고 있는 소재이다. 따라서 이 속에 존재하는 원소들의 정확한 분석은 물성과 제품의 품질을 결정하는데 매우 중요하다. 기존의 시료 전처리 방법은 barium titanate가 녹은 염산에 매우 잘 녹으므로 염산을 적당 비율로 묽혀 약간 가열시켜 주는 것이었다. 그러나 이러한 방법은 희토류 원소들, 예를 들면 Zr, Nb 등이 어느 농도 이상 존재할 경우에는 녹지 않게 된다. 이러한 원소들의 역할은 이미 서론에서 논의되었지만 물성에 결정적인 영향을 미치므로 정확한 정량을 위하여 녹지 않은 것들은 거름종이를 이용하여 거른 후 거름

종이를 재로 만들고, 나머지를 알칼리 용융법으로 용융시켜 ICP-AES로 분석하는 것이 보편적으로 알려진 방법이었다. 그러나 이렇게 두 가지 방법을 같이 사용할 경우에는 분석방법이 복잡하며, 시간이 많이 걸리고 아울러 처리 과정 중에 오염이 될 소지가 매우 높다. 물론 상온 산분해법에서 시료가 완전히 처리되면 별 문제가 없으나 회토류 계통의 금속 산화물이 첨가되어 있는 시료의 경우에는 이들이 대부분 난용성이므로 분석조건을 찾기가 쉽지 않다. 본 연구에서는 시료의 주성분과 미량으로 존재하는 이러한 회토류 원소들이 질산과 염산의 배합비, 염산의 회석 정도에 따라서 용해되는 경향을 추적함으로써 시료의 전처리 방법 및 처리 시간을 단축하기 위한 분석조건 최적화 연구를 수행하였다. 오염의 우려가 적고 산에 의한 ICP-AES에서 신호값에 미치는 영향을 최소화하기 위해 고압 산분해법으로 시료를 전처리하였다. 측정된 원소들은

주원소인 Ba, Pb 등 10% 이상 들어 있는 원소들 뿐만 아니라 0.3% 미만으로 존재하는 원소들인 Si, Ca, Sr, Mn 등과 특히 회토류 원소로서 barium titanate의 시료 전처리시 가장 문제가 많이 발생하는 원소인 Nb를 선택하였다.

우선 barium titanate 분말 시료에 대하여 염산과 질산의 비 및 가열시키는 분해시간을 변화시켜 가면서 처리하여 측정된 원소들의 농도값이 Fig. 1에 나타나 있다. 일반적으로 질산은 barium titanate의 용융에는 잘 쓰이지 않으나 녹지 않은 원소들과의 관계를 알아보기 위해 선택하였다. 그림에서 a)는 염산과 질산의 비를 변화시켜 가면서 고압 산분해장치를 이용하여 각각 6시간 동안 분해시킨 것이며, b)는 3시간 동안 분해시켜서 얻은 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 주원소들인 Ba, Pb 뿐만 아니라 미량으로 존재하는 원소

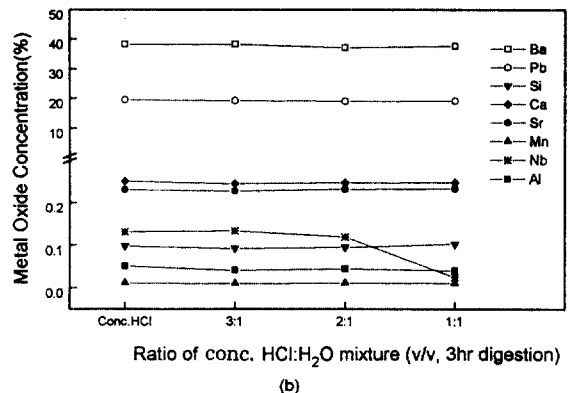
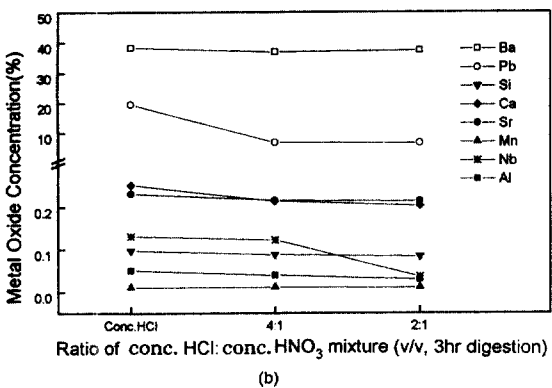
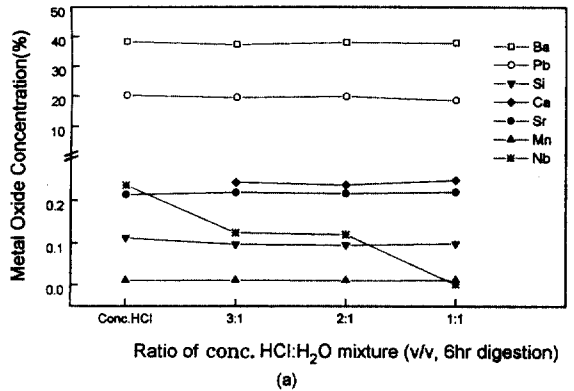
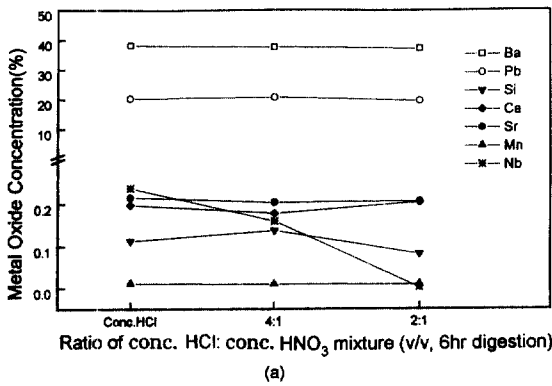


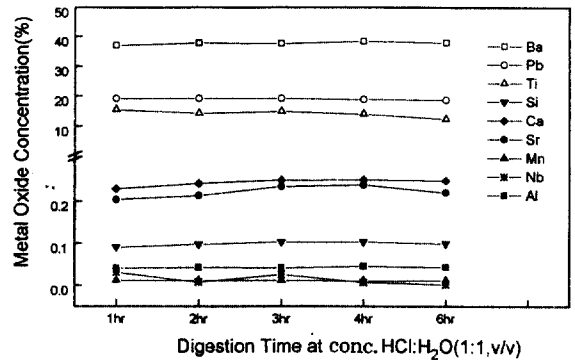
Fig. 1. Change of the analytical results of barium titanate with different ratios of acid mixture.

Fig. 2. Change of the analytical results of barium titanate with different concentrations of hydrochloric acid.

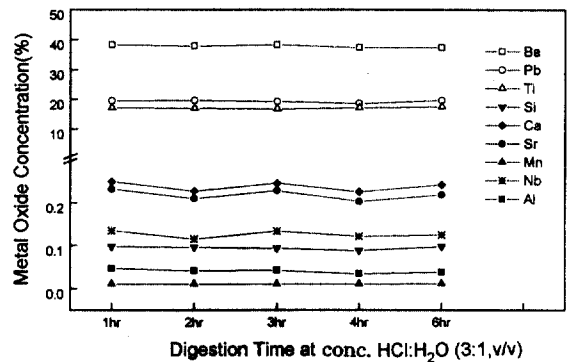
들 모두는 전반적으로 질산의 함량이 증가됨에 따라, 즉 염산의 함량이 적어짐에 따라 측정된 원소들의 화합물 농도는 변화가 없거나 감소되었다. 특히 Pb와 Nb는 염산의 함량에 가장 민감하게 영향을 받고 있으므로 이들의 전처리시에는 염산의 함량을 정확히 조절할 필요가 있다. Pb의 경우를 보면, 6시간 분해시에는 염산의 농도에 따른 변화가 거의 없으나 3시간 분해시에는 진한 염산에 비하여 2/3로 염산의 양이 줄었을 때 약 반으로 측정치가 감소한다. Nb의 경우에는 이보다 훨씬 심하여 2:1 염산대 질산의 부피비에서는 진한 염산의 경우와 비교하여 상대적으로 거의 녹지 않음을 알 수 있다. 또한 진한 염산의 경우 Nb는 분해시간에 따라 측정되는 신호값이 달라짐을 알 수 있다. Ca의 경우에는 6시간 분해시킬 경우에는 염산대 질산의 비에 영향을 받지 않으나 3시간 분해시킬 경우에는 2:1 비에서 약간의 측정 농도 감소를 나타내고 있다.

가장 흔히 쓰이는 방법은 염산을 정제된 증류수로 묽혀서 시료를 전처리하는 경우인데, 이 방법을 이용하여 얻은 결과는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 염산을 질산과 섞어서 녹였을 때와 비슷한 경향을 보여 주고 있다. 이 때 염산의 농도는 진한 염산에서부터 1:1까지 변화시켜 보았는데, 희석된 원소가 포함되어 있지 않은 barium titanate의 경우에는 주로 1:1로 희석된 염산을 사용하기 때문이다. 그림에서 보듯이 측정된 원소 중에서 Pb는 질산과 염산의 혼산과는 달리, 분해 시간에 관계 없이 염산의 농도가 1:1까지 증류수로 묽혀도 측정치에 거의 변화가 없다. 이러한 결과는 Pb가 함유된 시료 전처리시에는 염산을 질산과 섞어서 사용하는 것보다 차라리 염산을 증류수로 묽혀서 처리하는 것이 더욱 효과적이라는 것을 말해 준다. 기타 다른 원소들은 거의 변화가 없으며, 특히 Si는 0.1%선에서 질산이 첨가되거나 염산의 함량이 변해도 거의 변화가 없다. 관심의 대상인 Nb는 질산을 첨가하였을 경우와 비슷하게 염산의 함량이 감소됨에 따라 측정 농도가 크게 감소하였다. 특히 진한 염산의 경우에는 분해시간에도 큰 영향을 받고 있는 것으로 나타났는데, 이것 역시 질산의 경우와 같은 결과이다.

분해시간에 따른 영향을 확실히 보기 위해 증류수를 첨가하였을 때 얻은 측정치의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 분해시간에 따른 3:1 염산과 1:1 염산을 이용하여 시료 처리하여 측정 한 결과, 대부분 얻어진 원소의 농도 변화는 거의 없었



(a)



(b)

Fig. 3. Change of the analytical results of barium titanate with different digestion time.

다. 다만 1:1 염산의 경우 Ca와 Sr의 농도는 약간의 증가가 있었으나 3:1 염산의 경우에는 이들 원소의 농도 변화도 나타나지 않았다. 이러한 결과는 barium titanate 시료 전처리시 분해시간의 설정보다는 넣어 주는 염산의 농도가 더 중요하다는 것을 의미한다. 또 하나 언급할 사항은 Nb 역시 3:1 염산과 1:1 염산에서 분해시간에는 측정된 농도의 변화가 거의 없다는 사실이다. 다만 앞에서 이미 기술한 바와 같이 진한 염산에서 6시간의 분해시간을 가질 때 측정값의 증가를 나타내었는데, 이는 실험적인 오차로 생각되며 별도로 측정 한 평균치는 0.15%였다.

이러한 사실을 좀 더 확인하기 위하여, 질산을 첨가하였을 경우와 증류수로 희석하였을 경우에 희석 비율을 변화시켜 가면서 분해시간의 변화에 따른 Nb의 측정된 농도값을 Fig. 4, 5에 각각 나타내었다. 측정값에 약간의 오차는 있으나 진한 염산의 경우를 제외하고는

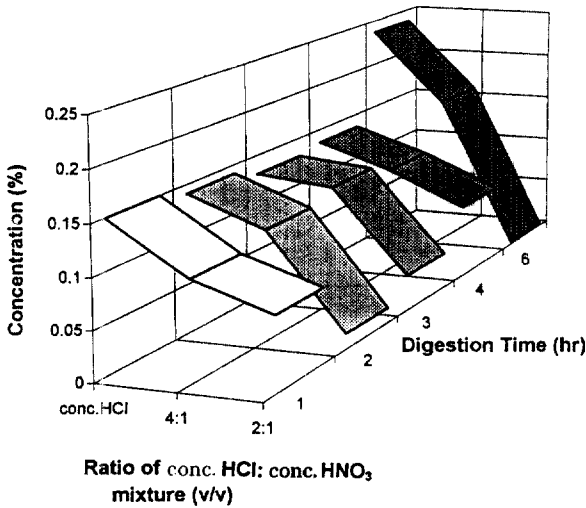


Fig. 4. Plot of Nb concentration changes with different digestion time and different ratio of acid mixtures (HCl and HNO₃).

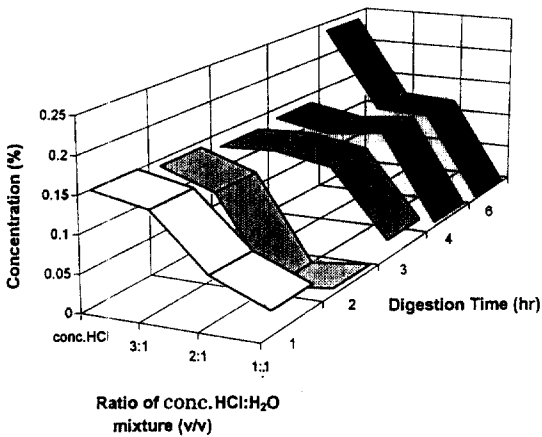


Fig. 5. Plot of Nb concentration changes with different digestion time and different concentrations of hydrochloric acid.

분해시간에 거의 영향을 받지 않고 있음을 알 수 있다. 반면에 염산의 함량이 감소함에 따라 분해시간에 관계 없이 크게 감소함을 알 수 있다.

결론적으로 희토류 원소인 Nb의 정확한 정량값을 얻기 위해서는 염산의 농도가 증류수로 희석시 최소한 염산대 증류수의 비가 3:1 이상으로 되어야만 하며, 원소에 따라서 다르나 특히 Pb 같은 경우는 질산을 첨가할 경우보다는 차라리 증류수로 희석하는 것이 보다

나은 분석결과를 얻을 수 있다.

3.2. Barium titanate와 PZT 분석

Barium titanate에서 희토류 원소인 Nb의 위와 같은 실험 경향은 다른 희토류 원소에도 비슷할 것으로 추측된다. 따라서 Zr이 첨가된 다른 종류의 barium titanate를 구하여 염산을 질산으로 희석하여 염산의 함량을 변화시켜 가면서 각 원소의 측정치를 살펴본 결과가 Table 2에 나타나 있다. 이 값들은 넣어 준 산의 총 부피를 시료 약 0.05g당 15mL로 고정하고 산의 함량비를 조절하여 얻은 것이다. 이 표에서 나타난 결과를 보면 Ba, Ti 등 Zr을 제외한 모든 원소들은 염산의 함량에 관계 없이 서로 비슷한 분석결과를 보여 주고 있다. La도 역시 염산의 농도에 거의 변화를 보이지 않으나 희토류 원소인 Zr에 대해서는 염산이 희석되었을 때보다 진한 염산을 사용하였을 경우에 약 2.4배의 높은 측정치를 얻을 수 있었다. 이러한 분석 결과는 앞의 Fig. 4, 5에서 언급한 바와 같이 희토류 원소들은 고압 산분해법에서 분해시간보다는 넣어 주는 염산의 양에 크게 영향을 받는다는 사실과 일치한다. 또한 넣어 주는 진한 염산의 양을 10mL로 줄여서 처리한 후 측정하여 본 결과 La의 경우에는 0.55%, Zn은 0.011%, Mn은 0.062%, Si는 0.083% 등 전반적으로 15mL를 넣고 용해시킨 경우보다 낮은 측정치를 얻었으며, 처리된 용액에는 약간의 불용성 침전물이 나타나서 완전히 녹지 않은 것으로 판단되었다. 따라서 희토류 원소가 첨가된 barium titanate 계통의 시료를 전처리할 경우에는 시료 0.05g에 15mL 이상의 진한 염산을 사용하는 것이 좋을 것으로 생각된다.

PZT의 경우에는 앞의 그림에서 언급한 실험들에서 얻은 것과 같이 Pb가 질산의 영향을 받으므로 염산을 증류수에 대하여 3:1로 희석하여 시료 약 0.1g을 처리하여 얻은 결과가 Table 3에 나타나 있다. 표에서 보는 바와 같이 용해된 용액을 걸러서 알칼리 용융법으로 재처리하여 분석한 결과 이 조건에서는 Zr이 약 1% 미만, W가 약 0.5% 미만이 검출되었으며, 기타 Pb를 포함한 다른 원소들은 아예 검출되지 않았다. 이렇게 알칼리 용융법으로 얻어진 Zr과 W의 검출량은 고압 산분해법으로 얻은 양과 비교하여 보면 이들의 차이값은 실험오차의 범위 안에 드는 적은 양으로 판단되나, 만일 시료의 양이 넣어 준 염산의 양에 비하여 큰 경우에는 오차가 커질 것으로 예상된다. 분석실험으로 얻

Table 2. Analytical result of barium titanate using ICP-AES

(unit : wt. %^a)

elements	wavelength (nm)	concentration of HCl(HCl:H ₂ O v/v)		
		2:1	4:1	conc. HCl
Ba	493.409	52.2	53.1	52.4
Ti	336.121	19.7	20.2	20.3
Zn	213.856	0.015	0.018	0.014
Mn	257.610	0.083	0.090	0.079
Si	251.611	0.11	0.13	0.15
Zr	339.198	0.36	0.37	0.85
La	408.672	0.86	0.86	0.90

^a The values are calculated as metal oxides.

Table 3. The results of PZT analysis using ICP-AES

(unit : wt. %^a)

elements	wavelength (nm)	ICP-AES			XRF ^c
		acid digestion	alkali fusion	total%	
Pb	220.353	62.4(0.50% ^d)	— ^b	62.4	62.3
Zr	343.823	11.2(1.03%)	0.1	11.3	11.8
Ti	336.121	6.25(1.20%)	—	6.25	6.59
W	207.911	2.06(1.37%)	0.01	2.07	2.56
Sr	421.552	1.03(1.30%)	—	1.03	1.09
Cd	226.502	0.57(1.04%)	—	0.57	0.55
Cr	205.552	0.38(1.54%)	—	0.38	0.38
Mn	257.61	0.38(0.95%)	—	0.38	0.34

^a The values are calculated as metal oxides.^b Not detectable.^c Given by the maker.^d Relative standard deviation(%).

어진 값들을 XRF로 측정된 값과 비교하여 본 결과 원소에 따라 다르나 어느 정도 서로 잘 일치하는 것을 알 수 있으며, 어떠한 특별한 경향성을 발견하지는 못하였다.

감사의 글

본 실험을 진행하는 데 도움을 준 임창호(KAI-TECH)씨, 정원일 박사와 현정훈에게 감사드립니다.

본 연구비는 1996년도 교내 연구비 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Gilbert Goodman, Relva C. Buchanan and Thomas G. Reynolds III, "Ceramic Capacitor Materials", 2nd Ed., Chapter 2, p. 69, Relva C. Buchanan, Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, U.S.A. 1990.
2. Yukio Sakabe, *Ceramic Bulletin*, **66**(9), 1338 (1987).
3. Tsai-Fa Lin, Chen-Ti Hu and I-Nan Lin, *J. Appl. Phys.* **67**(2), 1042(1990).
4. Y. H. Han, John B. Appleby and Donald M. Smyth, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(2), 96(1987).
5. Xiao Wen Zhang, Y. H. Han, Misri Lal and Donald M. Smyth, *J. Am. Cera. Soc.*, **70**(2), 100 (1987).
6. J. A. C. Broekaert, T. Graule, H. Jenett, G. Tolg and P. Tschopel, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **322**, 825(1989).
7. T. Ishizuka, Y. Uwamino and A Tsuge, *Anal. Chim. Acta*, **161**, 285(1984).
8. H. B. Lim, J. R. Han, G. H. Lee, K. W. Lee and M. Yanagisawa, *J. Korean Chem. Soc.*, **38**(6), 1994.
9. H. B. Lim, J. H. Hyun and W. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **16**(9), 894(1995).
10. Phillip Goodall, Michael E. Foulkes and L. Ebdon, *Spectrochim. Acta*, **48B**(13), 1563(1993).
11. Les Ebdon, Michael Foulkes and K. O'Hanlon, *Anal. Chim. Acta*, **311**, 123(1995).
12. J. H. Hyun, C. H. Lim and H. B. Lim, *Anal. Chim. Acta*(1996) in print.
13. J. K. Choi and H. B. Lim, submitted to *Anal. Science*(1996).
14. Masumi Sato, Hideo Hara and Yoichi Goshi, *Bunseki Kagaku*, **34**, T31(1985).
15. Yoshikazu Yamanoto, Takahiro Azuma, Yoshinori Nishimura and Kazumasa Ueda, *Bunseki Kagaku*, **35**, 634(1986).