

## PZT[Pb(ZrTi)O<sub>3</sub>]의 XRF 분석용 SRM 개발에 관한 연구

김영만<sup>†</sup> · 정찬이 · 임창호\* · 최범석\*\*

한국과학기술연구원 특성분석센터

\*생산기술연구원 산업기술시험평가연구소 재료평가팀

\*\*경희대학교 기초과학연구소, 자연과학대학 화학과

(1997. 7. 18. 접수)

### A study on the development of SRM for XRF analysis of PZT[Pb(ZrTi)O<sub>3</sub>]

Young Man Kim<sup>†</sup>, Chan Yee Jeong, Chang Ho Lim\* and Beom Suk Choi\*\*

Advanced Analysis Center, KIST, Cheongryangri, Seoul 130-650, Korea

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

\*\*Research Institute of Basic Sciences and Department of Chemistry, KyungHee University, Yongin 449-701, Korea.

(Received July 18, 1997)

**요약:** 압전 세라믹스 [Pb(ZrTi)O<sub>3</sub>] 소재에 대하여 신속하고 정확하게 분석할 수 있는 X-선 형광분석용 표준물질 12종을 제작하였다. 특히 매질효과와 제거, 보관성, 균질성 등을 고려하여 용제 (Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>/LiBO<sub>2</sub>=4/1)로 시료를 16배 희석하여 제작하였다. 네 곳의 분석기관에서 X-선 형광분석기로 12개의 표준물질에 포함된 11 원소에 대하여 검정곡선을 작성해 본 결과 PbO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SrO, WO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO<sub>2</sub>들은 correlation factor가 0.998을 넘는 대단히 좋은 직선을 얻었다. 그러나 ZnO의 correlation factor는 0.977로 비교적 낮았으며, 이는 표준시료 중 ZnO의 함량이 10ppm 정도로 낮았기 때문이다.

본 연구에서 제작한 XRF 분석용 표준물질을 이용하면 PZT 중의 주·부성분 원소의 함량을 간편하고 신속·정확하게 분석결과를 얻을 수 있다.

**Abstract:** Twelve kinds (1set) standard materials of chemical ingredients of lead zirconate titanate[Pb(ZrTi)O<sub>3</sub>] have been developed in order to determine fast and accurate measurement of X-ray fluorescence spectrometry. Especially, we used diluted (about sixteen times) filling compound (Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>/LiBO<sub>2</sub>=4/1) to consider removal effect of matrix, storage convenience, and homogenous characteristics.

As a result from the four different laboratories, we obtained extremely good agreement about the standard curve on twelve standard materials which containing eleven elements, PbO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SrO, WO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and MnO<sub>2</sub>. The correlation factor of standard curve was over 0.998. However, ZnO has relatively low correlation factor, 0.977, because the concentration was 10ppm lower than other original materials. This analysis reveals that ZnO has shown the poor linearity as well as low fluorescence intensity.

In present work, XRF standard materials are useful for determining a rapid and accurate results for major and minor elements concentration among PZT.

**Key words:** Lead zirconate titanate, X-ray fluorescence spectroscopy, Glass bead method.

## 1. 서론

PZT[Pb(ZrTi)O<sub>3</sub>]계 압전 세라믹스는 PbTiO<sub>3</sub>와 PbZrO<sub>3</sub>와의 고용체로서 perovskite 구조를 갖는 강유전 압전재료이다. 압전재료란, 압력을 가하면 전위차가 발생하고 역으로 전기장을 인가하면 변형이 발생하는 기계적 에너지와 전기적 에너지가 상호 변환되는 기능성 재료이다. 그 중 PZT는 BaTiO<sub>3</sub>에 비해 전기·기계 에너지 변환효율이 높고 주파수의 온도 안정성이 높아 압전재료로서 널리 이용되고 있다. 특히 초음파 진동자, 고주파용 필터, 압전 착화장치, 적외선 감응기, 센서 및 각종 에추에이터 등에 많이 사용되고 있다.<sup>1-3</sup>

최근에는 복합 perovskite 구조와 혼합된 3성분계 PZT에 대한 연구가 활발하며 압전성질에 특화된 영향을 주기 위해 첨가제를 복합적으로 고용시켜 압전 정수값을 목적에 따라 쉽게 변환시켜 실전에 응용되고 있다.<sup>4-7</sup> 본 연구에서는 이런 목적으로 사용되고 있는 첨가제의 종류와 첨가량을 파악하여 XRF 분석용 표준시료를 제작하는 데 참고로 하였다.

PZT에서 특정의 압전 정수값을 얻기 위해서는 정확한 분석방법이 절대적으로 필요한데, PZT는 제조시 고온에서 처리되기 때문에 기존의 전처리 방법으로는 잘 분해되지 않는 물리적·화학적 성질을 가지고 있으며, 습식 분석법으로 분해를 한다고 해도 전처리 과정이 길고 매트릭스의 영향을 많이 받으며, 원소들간의 상호간섭도 크기 때문에 습식분석 방법이나 원자흡수분광법<sup>8</sup>, 유도결합 플라즈마 분광법<sup>9</sup> 등으로는 분석이 어려운 점이 많아 품질관리에 쉽게 이용되지 못하고 있는 실정이다.

X선 형광분광법<sup>10-12</sup>에서는 시료의 전처리 과정에 따라 얇은 박막법(thin film technique)<sup>13</sup>, 압축 성형법(pelletizing method), 용액법(solution technique)<sup>14</sup>, 공침법(coprecipitation)<sup>15</sup>, 진공 증착법(vacuum evaporation)<sup>16</sup>, 유리 비드법(glass bead method)<sup>17</sup> 등이 있는데, 본 연구에서는 습식 분석법의 문제점을 해결하기 위해 시료를 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>(920℃ m.p.)와 LiBO<sub>2</sub>(845℃ m.p.)의 용제 15에 시료 1의 비율로 회석하여 혼합한 후 1100℃ 정도로 가열해 용융시켜 균한 glass bead로 만들어 X선 형광분광법으로 정확히 분석할 수 있는 glass bead 표준물을 제작하였다.

## 2. 실험

11개의 성분원소를 포함하는 12개의 표준시료를 시료당 10개씩 제조하였다. 그리고 아래와 같은 방법으로 표준화 실험을 하였다.

본 연구에서는 표준시료를 위한 제작 및 실험을 위해 분석급 이상의 고순도 시약을 사용하였으며, 표준시료 제작에 사용한 시약들은 모두 Johnson Matthey Co.의 99.99% 이상의 순도를 가지는 시약을 사용하여 조제하였으며, 습식 분석법에서는 이들 시약을 용액으로 만든 후 표준용액으로 사용하였다. 또한 물은 1차 증류 후 이온교환수지를 통과시켜 재정제한 후 사용하였다.

본 연구에서는 산업체에서 PZT의 성질을 특화시키기 위해 사용되고 있는 첨가제의 종류와 첨가량을 파악하여 산업체의 여건에 맞는 조성의 표준시료를 순수한 산화물의 고순도 시약을 사용하여 조제한 후 정량 분석에 사용하였다.

용제 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>과 LiBO<sub>2</sub>의 혼합비를 4:1로 하고, 이 용제와 혼합된 산화물과의 회석비율을 15:1로 하였다. 즉, 500mL의 P. P Nalgene bottle에 용제 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 72.0000g을 밀바닥에 달아 넣고 그 위에 Table 1과 같은 비율로 만든 산화물 6.0000g을 넣고 맨위층에 용제 LiBO<sub>2</sub> 18.0000g을 정확히 달아 넣는다.

이곳에 직경 3/8"인 metacrylate mixing ball 10개와 직경 1/8"인 metacrylate mixing ball 92개를 함께 넣고 이것을 Wig-L-Bug industrial grinding mill (Spex계)에서 25분간 흔들어서 완전히 혼합해 준 다음 내용물을 쏟아 P. P Nalgene bottle 내부와 ball에 붙어 있는 혼합물을 긁어 내어 이것과 내용물을 합류시킨 뒤 다시 Wig-L-Bug industrial grinding mill에서 25분간 흔들어서 혼합한다. 이런 조작을 3번 반복하여 혼합한다.

완전하게 혼합된 내용물 7.0g을 취해 Pt(95%)-Au(5%) 합금의 glass bead 용 도가니에 다져 넣고 1100℃ 이상의 고온까지 올릴 수 있는 Canada계 Claisse Co.의 Fluxer Bis bead sampler에서 glass bead를 만들어 표준화작업의 시편으로 사용하였다. 혼합된 표준시료당 10개의 glass bead를 만들었으며, glass bead의 직경은 35mm이다.

일반적으로 glass bead 제작과정에서 탈포 격리제(releasing agent)를 첨가하는데, 본 연구에서는 탈포 격리제를 첨가하지 않아도 훌륭한 glass bead를 만들 수 있는 좋은 조건을 찾아냈으며, 이 조건으로 모든

glass bead를 만들어 전보<sup>18</sup>의 작동조건으로 X-선 형광 분석 기기에 활용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

일반적으로 PZT는 기계적·화학적·열적으로 안정하고 고열에서 구어져 있기 때문에 화학적인 처리로는 잘 분해되지 않으며, 다량의 알칼리 용제로 용융시킨 후 산으로 녹여 내야 한다. 이 때 용제로 사용한 다량의 알칼리 성분과 산들이 분석하고자 하는 성분원소에 방해하기 때문에 습식 분석법으로 정확한 분석결과를 얻기가 어렵다. 반면에 X-선 형광분광법에서는 산·알칼리로 시료를 전처리하지 않기 때문에 산·알칼리 영향에서 오는 분석오차를 줄일 수 있다.

Glass bead 분석방법의 장점은 시료가 아주 균일한 상태가 되고 분석시료나 표준시료에서 화합물의 결합상태가 거의 비슷한 상태로 바뀌기 때문에 이로 인해서 발생하는 X-선 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 않으며, 일단 만들어진 glass bead는 장기간 보관하면서 분석에 이용할 수 있다.

이러한 장점을 가지고 있는 glass bead를 이용하여 합성 PZT 표준시료 중 PbO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, SrO,

MgO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 분석하였다.

본 연구에서는 PZT 중의 주성분과 기능성 미량원소들의 분석을 위해 X-선 형광분광법의 측정조건, 측정방법, 주성분의 간섭영향 평가 및 보정방법, glass bead의 제작조건 등을 확립한 후 국내 산업계에서 많이 사용되고 있는 조성의 PZT를 만들어 XRF 분석용 표준시료 10 set를 제작하여 표준화작업을 완료하였으며, 이 표준화작업을 위해 대학교와 연구소에서 보유한 X-선 형광분광기, 원자흡수 분광기, 유도결합 플라즈마 분광기들을 이용, 공동분석을 한 후 측정치들을 서로 비교하여 평가하였다.

본 연구에서 제조한 1set(12개)의 표준시료를 KIST, 자동차부품 연구소, 생산기술 연구원 부설 산업기술 시험평가 연구소, 연세대 화학과에서 각기 최적의 분석조건으로 측정한 X-선 세기를 이용하여 작성한 검정곡선들은 동일한 경향성을 보였다. 즉, 11 원소에 대한 검정곡선을 작성해 본 결과 PbO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SrO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 들은 correlation factor가 0.998을 넘는 아주 좋은 직선상을 보여주고 있으나 ZnO의 correlation factor는 0.977로 다른 원소에 비해 낮은 직선성을 보였는데, 이는 ZnO의 함량이 10ppm 정도로 낮기 때문이다. MgO는 X-선 형광 세기가 약했으나 correlation factor는 0.997로 좋은 검정곡선을 보였다.

Table 1. Composition of synthetic standards

(Unit : wt%)

Component \ Std's No	PbO	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZnO	SrO	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
S1	3.30	1.375	1.00	0.00063	0.219	0.019	0.062	0.188	0.019	0.0125	0.056
S2	3.456	1.313	0.938	0.0013	0.20	0.027	0.056	0.169	0.022	0.0188	0.05
S3	3.60	1.25	0.875	0.0019	0.181	0.031	0.051	0.156	0.025	0.025	0.053
S4	3.756	1.188	0.813	0.0025	0.163	0.034	0.051	0.144	0.028	0.028	0.044
S5	3.881	1.125	0.781	0.0025	0.15	0.038	0.047	0.125	0.031	0.031	0.038
S6	3.994	1.063	0.75	0.0031	0.138	0.041	0.044	0.116	0.034	0.034	0.034
S7	4.125	1.00	0.719	0.0038	0.119	0.044	0.038	0.096	0.038	0.038	0.031
S8	4.25	0.938	0.688	0.0038	0.10	0.047	0.034	0.081	0.040	0.041	0.028
S9	4.375	0.875	0.747	0.0044	0.083	0.05	0.031	0.063	0.044	0.044	0.025
S10	4.563	0.75	0.625	0.005	0.069	0.053	0.026	0.044	0.047	0.050	0.019
S11	4.775	0.625	0.563	0.0056	0.050	0.057	0.025	0.031	0.05	0.056	0.013
S12	5.00	0.50	0.50	0.0063	0.0313	0.059	0.019	0.013	0.053	0.063	0.0063

SrO is used as SrCO<sub>3</sub>

표준시료에 존재하는 성분원소의 X-선 형광 스펙트럼은 에너지의 크기가 서로 비슷하여 원소간 간섭은 물론, 다른 원소를 여기시키거나 다른 원소에서 나온 X-선 세기를 흡수할 수 있다. 본 연구에서는 제조된 표준시료를 이용하여 검정곡선을 작성하여 본 결과 원소간의 간섭이나 매트릭스 효과를 받지 않는 것으로 나타났다는데, 이러한 결과는 시료를 용제로 16배 희석하였기 때문에 매트릭스 효과가 제거된 것으로 생각된다.

다. 본 연구에서는 이러한 결과를 토대로 매트릭스 보정이 필요치 않았다.

Table 2 에서 PbO의 경우 표준시료 S7의 KIST와 KIGAM의 분석결과가 각각 4.07%, 3.77%로 합성시 조성 농도 4.125%와는 약간 차이가 있었으나 ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>의 경우는 합성시 조성 농도와 KIST, KIGAM에서 분석한 분석 결과가 서로 잘 일치하였다.

표준시료 S12의 ZnO 분석결과에서 합성시 조성농

Table 2. Analytical results of synthetic standards

(Unit : wt%)

Component Std's No	PbO	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZnO	SrO	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
S1	3.33	1.379	0.976	0.00093	0.188	0.016	0.051	0.168	0.016	0.0096	0.042
	3.22	1.310	1.120	0.00080	0.150	0.015	0.052	0.160	0.015	0.0120	0.044
S2	3.42	1.312	0.919	0.0012	0.172	0.022	0.048	0.151	0.019	0.0141	0.037
	3.22	1.280	1.020	0.0013	0.140	0.021	0.046	0.150	0.017	0.0180	0.040
S3	3.64	1.255	0.873	0.0020	0.165	0.028	0.047	0.149	0.023	0.020	0.040
	3.50	1.230	0.950	0.0018	0.140	0.024	0.043	0.150	0.021	0.024	0.043
S4	3.72	1.189	0.791	0.0023	0.141	0.030	0.044	0.132	0.025	0.022	0.033
	3.57	1.130	0.850	0.0021	0.120	0.026	0.042	0.140	0.023	0.026	0.035
S5	3.87	1.121	0.744	0.0026	0.132	0.032	0.041	0.114	0.027	0.025	0.028
	3.68	1.100	0.820	0.0023	0.110	0.029	0.038	0.110	0.026	0.029	0.032
S6	3.95	1.063	0.734	0.0030	0.122	0.035	0.037	0.106	0.030	0.027	0.026
	3.79	1.030	0.820	0.0027	0.100	0.033	0.037	0.110	0.030	0.032	0.029
S7	4.07	0.991	0.707	0.0033	0.108	0.038	0.032	0.091	0.033	0.029	0.023
	3.77	0.970	0.770	0.0029	0.085	0.035	0.030	0.092	0.032	0.035	0.024
S8	4.21	0.937	0.682	0.0037	0.089	0.041	0.029	0.076	0.034	0.032	0.021
	4.04	0.900	0.750	0.0033	0.072	0.038	0.028	0.078	0.034	0.038	0.023
S9	4.24	0.875	0.744	0.0044	0.071	0.044	0.026	0.058	0.038	0.034	0.019
	4.19	0.840	0.720	0.0040	0.061	0.041	0.026	0.059	0.038	0.040	0.020
S10	4.44	0.755	0.624	0.0049	0.061	0.046	0.022	0.042	0.041	0.039	0.014
	4.40	0.740	0.680	0.0043	0.050	0.044	0.022	0.041	0.041	0.045	0.014
S11	4.71	0.621	0.556	0.0052	0.043	0.051	0.021	0.031	0.044	0.044	0.010
	4.45	0.600	0.630	0.0050	0.037	0.047	0.026	0.031	0.043	0.052	0.012
S12	4.96	0.493	0.489	0.0056	0.0278	0.053	0.016	0.012	0.046	0.046	0.0047
	4.73	0.480	0.530	0.0053	0.0230	0.049	0.016	0.011	0.048	0.058	0.0061

upper line : KIST analytical value

lower line : KIGAM analytical value

Table 3. Standard reference materials lead zirconate titanate(PZT)

Reference material type : glass bead disc(dilution factor 16), 35mm diameter × 4.6mm thickness

(Unit : wt%)

Component \ Std's No	PbO	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	SrO	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
S1	3.28	1.35	1.03	0.19	0.017	0.055	0.172	0.017	0.011	0.041
S2	3.37	1.30	0.96	0.17	0.023	0.050	0.157	0.019	0.017	0.042
S3	3.58	1.25	0.90	0.16	0.028	0.047	0.152	0.023	0.023	0.045
S4	3.68	1.17	0.82	0.14	0.030	0.046	0.139	0.025	0.025	0.037
S5	3.81	1.12	0.78	0.13	0.033	0.042	0.116	0.028	0.028	0.033
S6	3.91	1.05	0.77	0.12	0.036	0.039	0.111	0.031	0.031	0.030
S7	3.99	0.99	0.73	0.10	0.039	0.033	0.093	0.034	0.034	0.026
S8	4.17	0.93	0.71	0.087	0.042	0.030	0.078	0.036	0.037	0.024
S9	4.27	0.86	0.74	0.072	0.045	0.028	0.060	0.040	0.039	0.021
S10	4.47	0.75	0.64	0.060	0.048	0.023	0.042	0.043	0.045	0.016
S11	4.45	0.62	0.58	0.043	0.052	0.024	0.031	0.046	0.051	0.012
S12	4.90	0.49	0.51	0.027	0.054	0.017	0.012	0.049	0.056	0.0057

도가 0.0063%였으나 분석결과는 0.0056%, 0.0053%로 함량의 감소가 있었으며, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, 그리고 SrO의 경우 모든 표준시료의 분석결과가 합성시 조성농도보다 일정한 비율로 적게 나타났다. 특히 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 표준시료 S9~S12와 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 표준시료 S2~S5의 분석결과들은 합성시의 조성 농도와 큰 차이가 있었다.

분석결과가 표준물질의 조성 농도보다 낮게 나타난 이유는 시료 제조와 전처리 등의 조작에 의한 실험오차로 생각된다. 본 연구에서 제작한 표준물질 12종에 대하여 round robin test한 분석결과들(Table 2)과 표준물질의 조성 함량을 이용하여 얻은 점정곡선들로부터 검증결과를 얻어 Table 3에 실었다.

#### 4. 결론

PZT소재에 대하여 신속하고 정확하게 분석할 수 있는 X-선 형광분석용 표준물질 12종을 제작하였으며, 특히 매질 효과의 제거, 보편성, 균질성 등을 고려하면서 용제(Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> + LiBO<sub>2</sub>)로 시료를 16배 희석하여 제작하였다.

연구소와 대학 등 네 곳의 분석기관에서 X-선 형광 분광기로 12개의 표준물질에 포함된 11원소에 대하여

점정곡선을 작성해본 결과 PbO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SrO, WO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO<sub>2</sub>들은 correlation factor가 0.998을 넘는 아주 좋은 곡선을 얻었다. 그러나 ZnO의 correlation factor는 0.977로 비교적 낮았으며 이는 표준시료중 ZnO의 함량이 10ppm 정도로 낮았기 때문이다.

표준물질에 함유되어 있는 주·부성분 원소들에 대한 유도결합 플라즈마 분광법과 원자흡수 분광법을 이용하여 두 기관에서 각기 분석한 결과 미량성분 원소를 제외한 다른 원소의 함량은 비교적 잘 맞았다.

#### 감사의 글

본 연구의 일부는 1996년도 교육부 기초과학연구소 학술연구조성비(BSRI-96-3439)로 이루어졌으며, 이에 감사드린다.

#### 참고문헌

1. L. M. Levinson, "Electronic Ceramics", Marcel Dekker, Inc., New York, U. S. A., 1988.
2. A. B. Hardy, G. Goeda, T. J. McMahon, R. E. Riman, W. E. Rhine and H. K. Bowen,

- "Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics",  
J. D. Mackenzie, 407, 1988.
3. N. Ichinose, Y. Hirao, M. Nakamoto and Y. Yamashita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, 178(1985).
  4. エレクトロニク・セラミクス, (壓電セラミクス 特輯號), 11月號, 1971.
  5. A. I. Kingon, J. B. Clark, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(4), 256(1983).
  6. S. Takahashi, *Ferroelectric.*, **41**, 143(1982).
  7. S. S. Chiang, *et al.*, *Cer. Bull.*, **60**, 484(1981).
  8. V. A. Fassel, *Anal. Chem.*, **43**, 1406(1971).
  9. Hisashi Morikawa, Toshio Ishizuka, *Analyst*, **112**, 999(1987).
  10. 中田節他, 柳 哮, 前田後一, 方大赫山口勝, *九六理研究*, **14**, 103(1985).
  11. Takao Kondoh, *Imono*, **52**(4), 242(1980).
  12. W. B. Stern, *Fresenius Z., Anal. Chem.*, **320**, 6(1985).
  13. 武内 次未, 深澤 九, 關谷 恒人, *Japan Analyst*, **10**, 868 (1961).
  14. E. P. Bertin, *Advan. X-ray Anal.*, **11**, 1(1968).
  15. A. J. Pik, A. J. Cameron, J. M. Eckert, E. R. Sholkovitz, K. L. Williams, *Anal. Chim. Acta*, **110**, 61(1979).
  16. Y. Himi, F. J. Muramatsu, *Japan Soc. Air Pollut.*, **10**(3), 49(1975).
  17. J. O. Larson, R. A. Winkler, J. C. Guffy, *Advan. X-ray Anal.*, **19**, 489(1966).
  18. 김영만, 정찬이, 임창호, 송택용, 이동수, *분석과학회지*, **9**(4), 382(1996).