

가압 산분해법을 이용한 BaTiO_x계 세라믹재료 중 Ba, Ti 및 W 분석을 위한 전처리 연구

박경수* · 김선태 · 심의섭 · 서민정 · 이성재*

한국과학기술연구원 특성분석센터

* 삼성전기주식회사 종합연구소

(2001. 10. 4 접수)

A Study on the Pretreatment of BaTiO_x Ceramics for the Analysis of Ba, Ti and W using Acid Digestion Bomb

Kyung-Su Park*, Sun-Tae Kim, Eui-Sup Shim, Min-Jung Seo, Seoung-Jae Lee*

Advanced Analysis Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

* Analytical Engineering Team, Samsung Electro-Mechanics Co., Ltd., Suwon 442-743, Korea

(Received Oct. 4, 2001)

요 약 : 텅스텐이 첨가된 BaTiO_x계 세라믹재료 중 Ba, Ti 및 W의 회수율을 증가시키기 위하여 가압 산 분해법을 이용하여 전처리하였다. BaTiO_x계 세라믹재료 시료를 가압 산 분해장치 내에서 HF : HCl (1 : 2) 혼합산을 가하여 220 °C에서 3시간 동안 분해시킨 후 ICP-AES를 이용하여 Ba, Ti 및 W를 정량하였다. 그 결과 Ba는 99.6%, Ti는 99.8%, W는 99.2%의 회수율과 Ba는 1.02 %, Ti는 0.73%, W는 1.79%의 C.V.값을 각각 얻었다. 이 전처리 방법을 실제시료에 적용하여 25.9% Ba, 38.8% Ti 과 3.31% W 함량을 각각 구할 수 있었다.

Abstract : The pretreatment of tungsten added BaTiO_x ceramics was performed to improve the recovery of Ba, Ti and W. BaTiO_x ceramics were digested with HF : HCl (1 : 2) mixture in an acid digestion bomb at 220 °C for 3 hrs. The concentration of Ba, Ti and W were determined by ICP-AES. Recoveries of Ba, Ti and W were 99.6% , 99.8% and 99.2%, respectively. And their C.V. values were 1.02%, 0.73% and 1.79%. Using this method, the analytical results of Ba, Ti and W for a real sample were obtained to be 25.9% (w/w), 38.8% (w/w) and 3.31% (w/w), respectively.

Key words : BaTiO_x, Ba, Ti, W, acid digestion bomb, ICP-AES

1. 서 론

세라믹재료는 높은 온도에서 처리한 모든 무기질의 비금속 재료를 총칭하고, 그 중에서 BaTiO_x계는 유전 재료로서 사용되는 세라믹재료 중 하나이다. 내열 내구성을 갖는 구조재와 고기능성을 갖는 파인 세라믹스

재료는 오늘날의 전자, 전기 및 기계부품의 기본소재로서 널리 이용되고 있다.¹ 파인 세라믹스는 기능성 물질이 첨가될 경우 재료의 특성이 달라지는데, 기능별로 분류하면 기계적 기능, 전자기적 기능, 열적기능 광학적기능, 생체기능, 방사성기능별로 구분될 수 있다

특히 최근에는 파인세라믹스의 전기적 성질에 영향을 미치는 기능성 물질의 종류 및 첨가물질에 대해서 많은 연구가 진행되고 있다. BaTiO_x(x는 정수)에 W가 첨가되면 유전율의 증가 또는 감소와 같은 중요한 역

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)63-958-6803 Fax : +82+(0)63-958-5969

E-mail : pks6475@kist.re.kr

할을 할 수 있다.

파인 세라믹스 및 고순도 금속소재의 분석방법은 크게 직접분석법과 습식분석법으로 나눌 수 있다. 습식분석법은 시료를 분해시키는 과정이 매우 어렵고 시간이 많이 걸리는 단점이 있지만 직접분석법에 비해 보다 정밀하고 정확한 정량 분석이 가능하다. 물리적, 화학적으로 안정한 파인 세라믹스에 미량으로 존재하는 성분의 양에 따라 특성이 좌우되므로, 미량의 공존 성분을 신속하고 완벽하게 분해하고 분석하는 과정은 대단히 중요하다. 유전재료로서 이용되는 $BaTiO_x$ 는 고온에서 처리되었고 녹는점이 높아서 전처리가 매우 어려운 문제점이 있다. Barium titanate 및 PZT와 같은 세라믹 축전물질을 염산과 고압산분해법으로 전처리한 후 ICP-AES를 이용하여 Ba, Mn, Zn, Nb, Zr 등의 여러 원소를 정량하여 보고된 바 있다.²

$BaTiO_x$ 중의 Ba와 Ti의 함량 및 첨가물을 ICP-AES로 분석하기 위해서는 우선 투명 용액을 만들어야 한다.^{3,12} 일반적으로 난분해성 시료를 전처리할 때 알칼리 용융과 같은 방법은 비교적 쉽다고 알려져 있지만⁴ 부분적으로 용해가 덜되기도 하지만, 용제로부터의 오염은 미량 분석 성분들의 정량을 어렵게 하기 때문에 고순도의 세라믹재료의 전처리에는 적합하지 않다. 그러나 closed system에서 전처리를 하게 되면 소량의 시약을 사용하기 때문에 오염원을 줄이고, 높은 압력을 사용하므로 분해시간을 단축시키고, 분해 효율을 증가시킬 수 있다. Tungsten이 첨가된 $BaTiO_x$ 계 세라믹재료는 대기압하에서 전처리하기 어려우므로 본 연구에서는 가압 산분해법으로 전처리하는 방법을 연구하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 시료

본 실험에서 시료의 전처리를 위해 사용한 모든 산은 동우반도체의 전자급 시약이고 물은 1차 증류 후 이온교환수지를 통과시킨 탈이온수이다.

1000 mg/L Ba, Ti 및 W 표준용액은 SPEX사의 ICP-AES용 표준용액을 필요시마다 묽혀 사용하였다. 시료는 KIST의 특성분석센터에 분석 의뢰된 W 포함 $BaTiO_x$ 계 세라믹을 선정하여 시료로서 사용하였다.

2.2. 기기 및 장치

Tungsten 포함 $BaTiO_x$ 를 전처리한 시료용액 중 함

유된 Ba, Ti 및 W를 정량하기 위해 사용한 분석기기는 Thermo Jarrell Ash사제 유도결합 플라즈마 원자방출분광기 (ICP-AES) Poly Scan 61E이다.

시료를 전처리하기 위해 Parr제 4746모델의 acid digestion bomb를 사용하였는데, 구조는 Fig. 1과 같다. 275°C에서 5000 psig까지 견딜 수 있도록 제작된 steel bomb내 teflon 용기의 부피는 23 mL로써 허용되는 시료의 양은 1 g, 산류의 양은 3 mL이나 백금도가니를 넣은 본 연구에서는 혼합산 6 mL를 사용하였다. 그리고 bomb의 가열에 사용한 전기 oven은 Fisher사의 ISO temp oven 400series를 이용하였다.

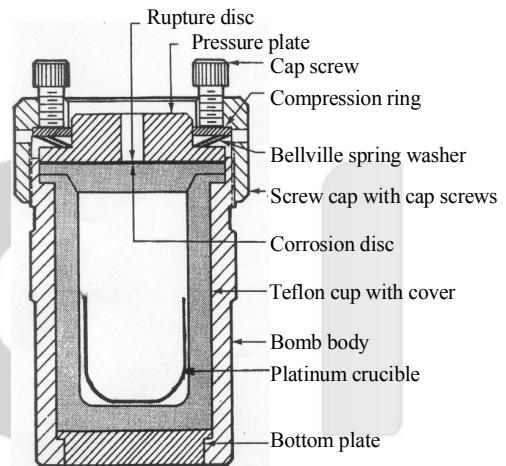


Fig. 1. The schematic diagram of acid digestion bomb assembly.

2.3. 시료의 전처리

$BaTiO_x$ 시료 0.1 g을 5개 취해서 백금 도가니에 각각 넣고 HF와 HCl을 3:0, 1:1, 1:2, 2:1, 0:3의 비율로 6 mL씩 각각 넣었다. Bomb내의 teflon 용기에 $BaTiO_x$ 와 산류가 들어있는 백금 도가니를 넣고, bomb를 조립한 후 100~220°C에서 각각 30분에서 6시간 동안 분해 시켰다.

HCl과 HF로써 가압 산분해 후 teflon 내의 백금 crucible에 남은 잔류물은 2mL H_2O_2 를 가해서 용해시켰다. 시료의 분해가 불충분한 경우에는, 정량분석용 여과지(5B)를 이용하여 여과한 후 100 mL 부피플라스크에 채워서 최적조건 (Table 1)의 ICP-AES로 방출세기를 측정하여 Ba, Ti, W의 검출량을 확인하였다.

Table 1. Operating condition of ICP-AES

Descriptions	Conditions
R.F. generator	27.12 MHz
R.F. power	1150 W
Argon gas flow	Coolant 12 L/min.
	Auxiliary 1.0 L/min.
	Carrier 1.4 L/min.
Nebulizer	Concentric type
Sample uptake flow	2.0 mL/min.
Torch	Mountable
Observation height	15 mm
Wavelength	Ba 455.403 nm
	Ti 323.452 nm
	W 224.875 nm

3. 결과 및 고찰

시료를 ICP-AES로 분석하기 위해서는 대부분의 경우 어떠한 상태의 시료이든 투명용액을 만들어야 한다. 그러나 BaTiO_x는 대기압하에서 HCl이나 HF로 처리하는 일반적인 방법으로는 분해되지 않는 경우가 많다. 또한 시료를 Na₂CO₃와 K₂CO₃와 같은 알칼리 용제로써 용융시킨 후 염산처리를 하는 방법은 부분적으로 용해가 덜 되는 경우도 있을 수 있다. 그리고 이 방법은 시료의 10배 이상의 용제를 가하기 때문에 ICP-AES로 정량시 물리적인 방해로 수반할 뿐 아니라 용제 내의 미량 불순물이 오염되므로 정확한 분석결과를 얻기 어렵다. 따라서 본 연구에서는 효율적인 가압 산분해 방법을 이용하여 BaTiO_x를 분해시킬 수 있는 최적조건을 확립하고 실제시료를 분해하여 분석하고자 한다.

분해 최적 조건을 찾기 위해 산의 비율, 용량, 가열 온도 및 시간에 따른 회수율을 시험해 보았다. 이때 회수율은 Table 5의 습식 분석 결과를 100으로 보고 회수율을 계산하였다. BaTiO_x를 분해시킬 수 있는 적절한 산을 선택하기 위하여, W의 함량이 3.38%로 제조된 세라믹을 산의 비율을 변화시켜서 전처리하여 회수율을 구한 결과 Table 2에서 보는 바와 같이 HF가 포함되지 않은 경우에는 시료의 분해가 부분적으로 이루어졌지만, HF가 포함된 HCl과의 혼합산인 경우 모두 95~100% 용해됨을 알 수 있다. 그 중에서도 HF :

HCl = 1 : 2 의 산을 사용하여 전처리 하였을 경우 회수율이 Ba의 경우도 99.55%로서 비교적 좋았고, Ti 및 W 두 원소는 가장 좋았다

Table 2. The effect of the acid ratio on the recovery of elements

Ratio of HF :	Recovery(%)			
	HCl	Ba	Ti	W
6 : 0		98.44	98.72	100.0
4 : 2		95.88	97.36	95.95
2 : 4		99.55	100.0	99.00
3 : 3		100.0	97.67	96.54
0 : 6		71.52	66.44	97.25

Table 3. The effect of the acid volume on the recovery of elements

Reagent volume ¹⁾ (ml)	Recovery(%)		
	Ba	Ti	W
2	96.61	99.01	98.67
3	95.81	97.93	97.67
4	98.34	97.80	99.97
5	98.87	97.52	98.37
6	100.0	100.0	100.0

¹⁾ HF : HCl = 1 : 2

Table 4. Spike recovery test for Ba, Ti and W in synthetic BaTiO_x ceramic samples

Element	Added (mg)	Found (mg)	Recovery (%)	Relative error ¹⁾ (%)	C.V. ²⁾ (%)
Ba	50	49.8	99.6	0.40	1.02
Ti	50	49.9	99.8	0.20	0.73
W	50	49.6	99.2	0.80	1.79

¹⁾ : Mean values obtained from five runs.

²⁾ : Coefficient of variation

Table 5. Analytical results for the elements in BaTiO_x sample

Element	Conc. ¹⁾ by ICP-AES (wt %)	Conc. ¹⁾ by wet method (wt %)
Ba	25.9 (as BaO 28.92)	25.9
Ti	38.8 (as TiO ₂ 64.72)	38.9
W	3.31 (as WO ₃ 4.17)	3.30

¹⁾ : Mean values obtained from five runs.

산의 비율을 HF : HCl = 1 : 2 비율로 고정시키고 산의 양을 2 mL ~ 6 mL 변화시켜 보았을 때, Table 3에서 보는 바와 같이 각 산의 비유별로 95 ~ 100%가 용해되지만 6 mL을 사용하였을 때 회수율이 가장 좋았다.

가압 산분해장치를 이용한 가열온도에 따른 분해율을 측정하기 위해서 6mL HF : HCl (1:2) 를 가하여 온도를 변화시킨 결과 Fig. 2 에서 보는 바와 같이 Ti는 150℃ 이상, W는 200℃ 이상, Ba는 220℃에서 100%에 근접한 회수율을 얻을 수 있기 때문에, 220℃가 적절한 분해온도임을 확인하였다.

산의 비율, 양, 온도를 고정시키고 시간변화에 따른 BaTiO_x의 분해율은 Fig.3과 같았다. Fig. 3 에서 보는 바와 같이 3시간 정도이면 완전히 분해시킬 수 있었기 때문에 3시간의 분해시간을 선택하였다.

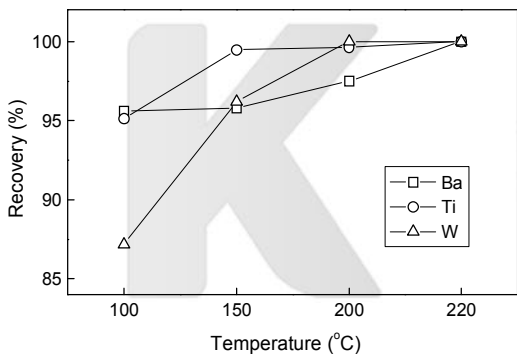


Fig 2. The effect of decomposition temperature on the recovery of elements.

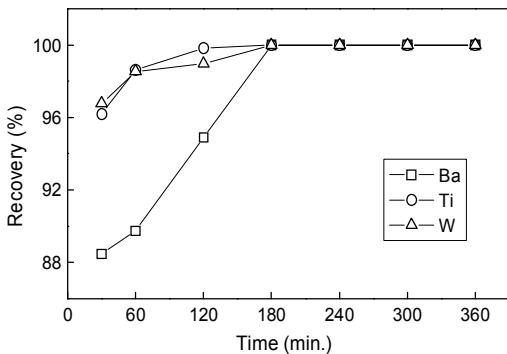
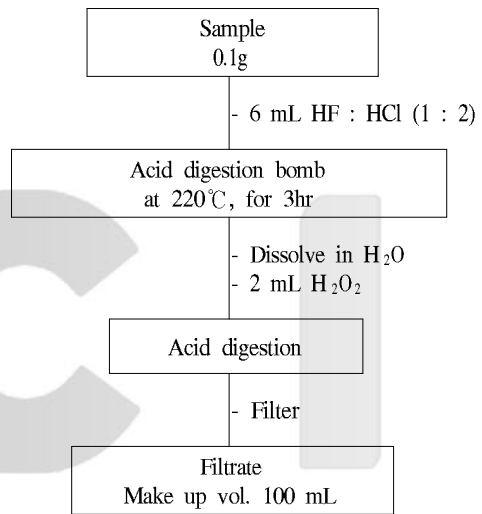


Fig 3. The effect of the decomposition time on the recovery of elements.

본 연구에서 확립한 전처리 방법의 정확성 및 재현성을 확인하기 위하여 실제 시료인 BaTiO_x 세라믹에 Ba, Ti 및 W의 표준용액 일정량 (50mg)을 각각 첨가하여 시료로 하고, 전처리 과정을 거친 후 ICP-AES로 분석하여 얻은 결과는 Table 4와 같다. Table 4에서 보는 바와 같이, 5번 반복측정의 변동계수 0.73 - 1.79%와 회수율 99.2 - 99.8%로서 좋은 재현성과 높은 회수율을 보였다. 이상의 실험 결과들을 종합하여 얻은 최적 전 처리 조건을 정리하면 Scheme 1과 같고 그 조건에서 실제시료를 전처리하여 얻은 분석 결과는 Table 5와 같다.



Scheme 1. The procedure for pretreatment of BaTiO_x.

4. 결 론

본 연구에서는 오염과 손실을 최소한으로 줄이고, 소요되는 산과 시간을 줄일 수 있는 가압 산 분해방법을 이용하여 텅스텐이 포함된 BaTiO_x를 분해시킬 수 있는 최적조건을 확립하고 실제시료를 분해하여 분석하였다.

HF : HCl (1 : 2) 을 사용할 경우 220 °C에서 3 시간 정도의 분해시간으로 100%에 근접한 회수율을 얻을 수 있었다. BaTiO_x 세라믹에 Ba, Ti 및 W 50 mg 씩을 각각 첨가하여 표준시료로서 사용하고, 전처리 과정을 거친 후 ICP로써 분석하고 얻은 결과, 변동계수 0.73 - 1.79%와 회수율 99.2 - 99.8%로서 좋은 재현성과 높은 회수율을 보였다.

참고 문헌

1. 한국요업학회 및 정밀요업 생산자 협의회 편, 고도 기술세라믹스, 반도출판사 (1986).
2. J. K. Choi, T. H. Kim, H. B. Lim, *Anal. Science & Tech.*, **10**(1), 35(1997).
3. Michihiro Murata, Akihiro Kitao, *Bunseki Kagaku*, **21**, 1231(1972).
4. Yoshikazu Yamamoto et al., *Bunseki Kagaku*, **35**, 631(1986).
5. J. O. Burman, C. Ponter, L. Bostrom, *Anal. Chem.*, **50**, 679(1978).
6. G. F. Larson et al., *Anal. Chem.*, **47**, 238(1975)
7. J. Dolezal, J. Lenz, Z. Sulcek, *Anal. Chim Acta.*, **47**, 517(1969).
8. Masumi Sato, Hideo Hara, Yoichi Goshi, *Bunseki Kagaku*, **34**, 731(1985).
9. Meidensha Electric Mfg. Co., Ltd. Jpn. Kokai Tokyo Koho, JP 59, 82932(1984).
10. Ibid., JP **59**, 11, 046(1984).
11. Ibid., JP **59**, 198, 346(1984).
12. Ibid., JP **60**, 220, 847(1985).

K C I