

- Bur. Stand.*, 41 589—600 (1948).
4. 吉木文平, 鑽物工學, 技報堂 256 (1959).
 5. A. S. T. M. X-Ray diffraction index card No. 5—673, 12—716, 14—644 (1968).
 6. J. I. S.—K—8705 (1967).
 7. Spiel, S., L. H. Berke Hamer, J. A. Pask, and B. Davis, *U. S. Bur. Mines, Tech. Papers* 664 (1945).
 8. Grimshaw, R. W., E. Heaton, and A. L. Roberts, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 44, 76 (1945).
 9. Norton, F. H., *J. Am. Ceram. Soc.*, 22, 54 1031 (1939).
 10. Katsuya Sato, Susumu Yamazaki and Kozo Senju, *Japan Anal. Chem.*, 1041, 10, (1967).

DAECHAN HWAHAK HWOOJEE
(Journal of the Korean Chemical Society)
Vol. 15, Number 5, 1971
Printed in Republic of Korea

變態二酸化 망간의 分析化學的 研究(第二報).

示差熱曲線에 依한 $\gamma\text{-MnO}_2$ 의 定量法

金 燦 浩

釜山稅關 分析室

(1970. 4. 7 接手)

The Study of Analytical Chemistry of the Modification of Manganese Dioxide (Report Two). Quantitative Determination of γ -Manganese Dioxide by Differential Heating Curves

Kim Chan Ho

Pusan Custom House Laboratoy

(Received April 7, 1970)

要 約 $\gamma\text{-MnO}_2$ 는 示差熱曲線에서 結晶轉移의 吸熱 peak 가 明白하게 나타났으며 他變態의 轉移溫度와 相異하였다. 本 peak 를 利用하여 半面積法으로 $\gamma\text{-MnO}_2$ 만의 定量分析을 檢討하였다.

相對誤差 $\pm 5\%$ 範圍內에서 試料 50mg~300mg 까지 定量할수 있었다.

α , $\beta\text{-MnO}_2$ (pyrolusite)가 妨害物質로서 約 75% 까지 混合될경우에도 相對誤差는 $\pm 10\%$ 程度였으며 約 50% 以內가 混合될경우에는 相對誤差 $\pm 5\%$ 以內로서 거의 影響이 없었다.

Abstract Endothermic peak of transformation of $\gamma\text{-MnO}_2$ was obviously shown by differential heating curve in the present study, and the transformation temperature was different from other modification.

$\gamma\text{-MnO}_2$ carried out to analyze exclusively, by means of the half area method in corresponding endothermic peak of differential heating curve.

α - and $\beta\text{-MnO}_2$ (Pyrolusite) containing in sample about 75% is interfered about $\pm 10\%$ of the relative error, and while those of below 50% is interfered about $\pm 5\%$.

序 論

γ -MnO₂는 MnO₂의 變態中 가장 活性物質이고 乾電池의 原料로서 最適이며 生產은 主로 電解方法을 쓰고 있다. 天然에서 生產되는 Pyrolusite는 α , β -MnO₂의 狀態로서 電解生產인 γ -MnO₂는 高價하기때문에 少量 添加調製하여 전지用에 供하고 있는 것으로 알고 있다.

2種以上의 原料의 混合物質에서 γ -MnO₂만의 定量은 반드시 必要할것으로 생각된다.

本實驗 第一報에서 定性的인 區分이 可能하였다. γ -MnO₂→ α , β -MnO₂→ α -Mn₂O₃의 轉移點이 465°C—550°C—575°C (T_{max})—605°C(完全회복點)로서 α , β -MnO₂→ α -Mn₂O₃의 轉移點 580°C—650°C와는 區分이 可能하였다.¹

그리하여 本實驗에서는 γ -MnO₂가 示差熱曲線에서 反應物質의 量에 따라 定量的인가 아닌가에 對해서 檢討報告한다.

實驗 및 其他

試料 및 機器 γ -MnO₂; 電解二酸化망간을 X線迴折法으로 γ -type (A. S. T. M. card Inderx 14—644)²임을 確認하고 A. S. T. M. 325 mesh shieve를 100% 通過한 것을 取하여 修酸分解法³으로 MnO₂의 純度가 91.47%임을 定量하여서 試料로 使用하였다.

α -Al₂O₃; Reference material로서 D. T. A. Standard, Simadzu의 것을 使用하였다.

α , β 및 σ -MnO₂; 本實驗 第一報의 試料와 同方法으로 調製한 것을 사용했다.

Thermal analyzer DT—213, Simadzu.

Cell; pt cylindrical, 직경 6mm, 높이 19mm, 热電對插入高 9mm, 热電對插入孔의 直徑 1mm.

Thermocouple; Pt-Rh.

X-Ray diffractometer, Rigaku, geiger flex.

Goniometer; wide angle Model SG—7

Target; copper

Filter; Nickel

面積算出基準의 設定 初期的인 概念이지만 單

位當의 轉移熱 ΔH 는

$$\Delta H = K \int_{t_1}^{t_2} \theta dt^{\text{(4)}}$$

反應物質 M 와 面積 A 를 생각하면

$$\Delta H \cdot M = KA^{\text{(5)}}$$

兩式에서 K 는 機器因子, 反應物質 M 의 全轉移熱에 對한 示差熱曲線의 積分은

$$\Delta H \cdot M = K \int_{t_1}^{t_2} \theta dt$$

示差熱曲線을 積分하여 얻은 值(面積)은 試料의 轉移에 따르는 吸收 或은 放出된 热量과 比例한다.

轉移의 始點과 終點의 base line을 基準으로 peak의 全面積을 取함이 當然하나 大體로 面積法인 경우의 檢量線은 甚한 上向曲線⁷이며 peak의 높이만을 取하여 檢量線을 作成한 경우는 甚한 下向曲線⁷이기 때문에 本實驗에서는 두가지 경우의 中間的인 方法으로 轉移始點 T_1 과 轉移終點 T_2 (本實驗에서는 T_{max} 點)을 底로 하는 peak 높이 H 의 三角形의 面積을 算出하였다.

$$A = (T_2 - T_1) \cdot H / 2$$

γ -MnO₂의 示差熱曲線은 Fig. 1 과 같았는데 波高測定은 ① γ -MnO₂→ α , β -MnO₂로 轉移하는 A—B間의 수직높이를 测定하는 경우와 ② α , β -MnO₂→ α -Mn₂O₃로 轉移하는 B—H間, ③ γ -MnO₂→ α -Mn₂O₃의 全區間을 测定하는 方法이 있으며 ①의 경우가 더 合理하지만 試料量이 적어지면 區間이 明白하지 못하기 때문에 本實驗에서는 全區間인 A—G間의 测定과 後波(2nd peak)인 B—H間의 测定을 하였다.

試料條件 cell內의 試料位置에 따르는 感度와 T_{max} 點에 미치는 영향에 對해서 試料가 cell의 最下部에 位置할때 가장 민감하다는 結論을 알

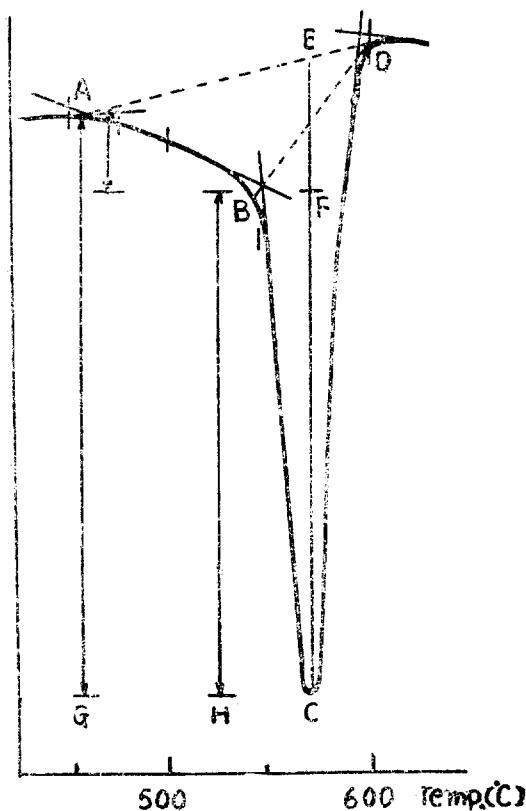


Fig. 1 D.T.A curve of $\gamma\text{-MnO}_2$,
sample weight; 180mg.
sensitivity; ± 50 .
heating rate; $10^\circ\text{C}/\text{min}$.
atmosphere; in air

서研究한 사람이 얻었기 때문에 本實驗에서는試料의 位置를 cell의 最下部에 가장 自然스럽게(人爲的인 壓力を 加하지 않고)充填하고 實驗하였다.

試料 粒經에 對해서는 Norton⁶과 Grimshaw⁸에 依해서 44micron 以下은 T_{max} 및 面積에 無關係함이 밝혀졌다.

本實驗에서는 44micron에 該當하는 A.S.T.M 325mesh를 100% 通過하는 것을 試料로 使用하였다.

實驗操作 一定量의 試料를 加壓하지 아니하고 自然스럽게 cell의 下部에 充填하고 다른 1個의 cell에는 標準物質인 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 取하여 爐內 热電對上部插入孔에 넣은 뒤 热電對와의 完全接觸

을 確認한다. 异溫速度(dT/dt)를 $10^\circ\text{C}/\text{min}$. , chart speed 5mm/min., sensitivity $\pm 100\text{mA}$, 初期電壓 42~45V (thermal analyzer DT-2B의 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 일때의 初期電壓)로 하여서 加熱을 始作한다.

α , β 및 $\delta\text{-MnO}_2$ 를 混合하여 試料로 使用할때는 먼저 一定量씩을 각각 取한뒤 잘 混合하여서 以上의 方法과 같이 하였다.

얻어진 示差熱曲線에서 一次的으로 核當되는 各變曲點과 T_{max} 와의 波高를 測定하고 面積을 算出했으며 檢量線의 경우 同一方法으로 3回以上의 實驗을 되풀이 하였다.

機器條件에서 오는 오차범위를 줄이기 為해서 機器의 영향因子는 一定하게 하였다.

結果 및 檢討

Fig. 2는 以上的 方法으로 3回以上 示差熱曲線을 그리고 그 平均值을 取해서 作成한 檢量線이다.

(1)은 $\gamma\text{-MnO}_2 \rightarrow \alpha$, $\beta\text{-MnO}_2 \rightarrow \alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (T_{max})의 총 peak 면적을 기준한것인데 회복點은 前實驗¹에서 試料의 量에 따라 움직이기때문에 T_{max} 點 까지만을 取하였다.

(2)는 (1)의 各點을 最少自乘法을 利用하여 直線으로 表示한 것인데 試料量의 多少에서 오는 오차傾向을 알 수 있었다. (1)은 上向曲線으로 (2)와 2點에서 交叉하며 試料量이 적을때와 많을때는 負의 誤差를 100mg 內外에서는 正의 誤差경향이 있음을 表示하고 있다.

(3)은 $\gamma\text{-MnO}_2$ 試料의 轉移中 α , $\beta\text{-MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$ (T_{max})의 peak 를 面積으로 表示한것이며 大體로 上向曲線이었다. 萬若에 full area method 일때는 $A = (T_2 - T_1) \cdot H/2$ 일때보다 훨씬 曲率이 작은 上向曲線일 것이며 試料量이 작을때와 많을때의 오차범위는 擴大되었을 것이다. 本實驗에서의 相對오차가 $\pm 5\%$ 以內에서의 정량범위는 (1)의 경우일때 50mg~200mg였고 (3)의 경우를 利用할때는 50mg~300mg 까지 可能함을 알수있었다.

$\delta\text{-MnO}_2$ 는 860°C 에서 轉移가 일어나기 始作

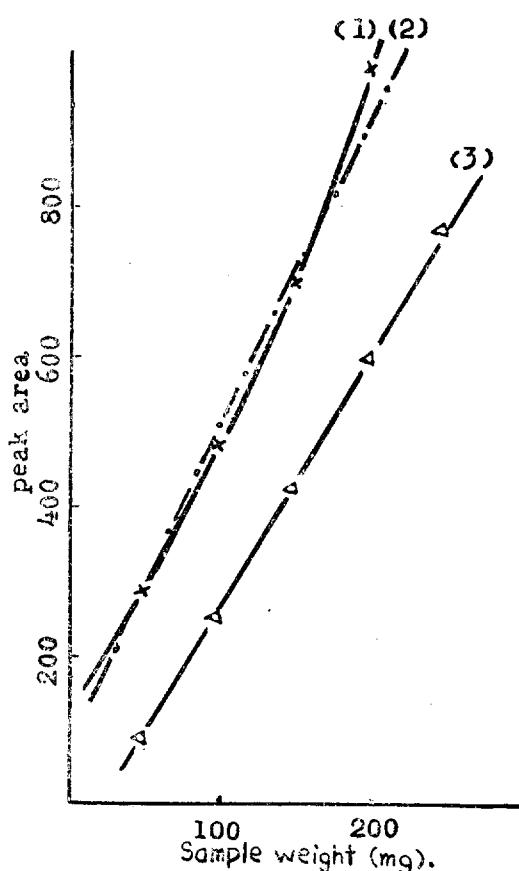


Fig. 2 Calibration curve.

- (1) $\gamma\text{-MnO}_2 \rightarrow \alpha, \beta\text{-MnO} \rightarrow \alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, total peak area.
- (2) $\gamma\text{-MnO}_2 \rightarrow \alpha, \beta\text{-MnO} \rightarrow \alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, calibration line.
- (3) $\alpha, \beta\text{-MnO}_2 \rightarrow \alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, peak area.

cond. heating rate $10^\circ\text{C}/\text{min}$.sensitivity; ± 100 .

chart speed; 5mm/min.

함으로 $\gamma\text{-MnO}_2$ 의定量에는無關係할 것으로 보고轉移點이 $580^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$ 로 낮은 $\alpha, \beta\text{-MnO}_2$ 에對해서 영향을検討하여보았다.

Table 1에서 $\alpha\text{-MnO}_2$ 의混合量이全體의 75%일때相對誤差는 fig. 2-(1)에서 $\pm 10\%$ 이내였고 Fig. 2-(3)을利用했을때는 10%를초과했다.

$\alpha\text{-MnO}_2$ 가 50~25%混合되어 있을 때는相對誤差가 5%였고 특히 Fig. 2-(3)에서 5%以下의오차만이나타났다.

이는 $\alpha\text{-MnO}_2$ 의量이增加하여서 50%~70%일때는 $\gamma\text{-MnO}_2$ 試料의 $\alpha, \beta\text{-MnO}_2 \rightarrow \alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 의peak中 T_{max} 點이현저히영향을받았으며又한 $\gamma\text{-MnO}_2 \rightarrow \alpha, \beta\text{-MnO}_2$ 에는영향이없으나 $\gamma\text{-MnO}_2$ 의試料量이反對로적어지기때문에 $\pm 5\% \rightarrow \pm 10\%$ 로增加한것으로생각된다.

反對로 $\alpha\text{-MnO}_2$ 의混在率이50%以下에서는 T_{max} 點에영향이적었고 $\alpha, \beta\text{-MnO}_2 \rightarrow \alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (T_{max})사이가明白하게나타나서後波(3)(2nd peak)가오차가적은것으로생각된다.

$\beta\text{-MnO}_2$ 試料의混在時의영향도大體로 $\alpha\text{-MnO}_2$ 의경우와비슷하나Table 2에서보면 $\beta\text{-MnO}_2$ 의增加는負의오차를,減少時에는正의오차를가지오는傾向을나타냈다.

一定量의 $\gamma\text{-MnO}_2$ 에 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를添加하여試料를調製하고本方法과J.I.S.分析法을使用하여各各實驗한結果大體로相對誤差가 $\pm 5\%$ 이내였다.

$\gamma\text{-MnO}_2$ 의量이50mg以下일때는相對誤差는 5~10%였고100mg以上일때는3%이내로相當한精度로서定量이可能하였다.修酸分解法은 $\gamma\text{-MnO}_2$ 만을定量하는것이아니기때문에嚴格한意味로는合當하다고는할수없으나參考는

Table 1. The effect of $\alpha\text{-MnO}_2$

$\gamma\text{-MnO}_2$ taken(mg)	$\alpha\text{-MnO}_2$ taken(mg)	$\gamma\text{-MnO}_2$ found(mg)	error		remarks
			ab. (mg)	rel. (%)	
50	150	57	7	14	2nd total
		54	4	8	
100	100	101	1	1	2nd total
		96	4	4	
150	50	152	2	1.3	2nd total
		142	8	5.3	

heating rate; $10^\circ\text{C}/\text{min}$. sensitivity; 100 chart speed; 5mm/min.

Table. 2 The effect of β -MnO₂

γ -MnO ₂ taken(mg)	β -MnO ₂ taken(mg)	γ -MnO ₂ found(mg)	error		remarks
			ab. (mg)	rel. (%)	
50	150	48	2	4	2nd total
		47	3	6	
100	100	92	8	8	2nd total
		90	10	10	
150	50	154	4	2.6	2nd total
		156	6	4	

heating rate; 10°C/min. sensitivity; 100 chart speed; 5mm/min.

Table 3. Comparison between analytical results by oxalate method and by proposed D. T. A. method.

γ -MnO ₂ taken(mg)	proposed method			oxalate method		
	γ -MnO ₂ found(mg)	ab. (mg)	error rel. (%)	γ -MnO ₂ found(mg)	ab. (mg)	error rel. (%)
30	32.5	1.5	8.5	32	2	7
70	71.5	1.5	1.8	68.5	1.5	2
120	122	2	2	120.5	0.5	0.5
170	167.5	2.5	1.5	173	3	1.7
230	225	5	2.2	229	1	0.5
280	284	4	1.5	284	4	1.4

heating rate; 10°C/min. sensitivity; 100

될 수 있었다.

그리고 天然中에서 存在하는 MnO₂에 混在하는 不純物質은 SiO₂ Fe₂O₃ 等 여러 가지가 있을 수 있으며 本物質에 對해서는 別途로 全般的인 檢討가 있어야 할 것으로 생각된다.

여 깊이 감사를 드리는 바입니다.

Reference

- ① C. H. Kim, The study of analytical chemistry of the modification of manganese dioxide Report one (1971).
- ② A. S. T. M X-Ray diffraction Index card 14-644 (1968).
- ③ J. I. S. -K-8705 (1967).
- ④ Wesley W. M. Wendlandt, Thermal methods of analysis, Chapter 5. (1964).
- ⑤ M. J. Vold, Anal. Chem., 21, 683 (1949).
- ⑥ Norton, F. H., J. Am. Ceram. Soc., 22, 54, 1031 (1939).
- ⑦ Katsuya Sato, Susumu Yamazaki and Koza Senju, Japan Anal. Chem., 1041, 10, (1967).
- ⑧ Grimshaw, R. W., E. Heaton and A. L. Roberts, Trans. Brit. Ceram. Soc., 44, 76 (1945).

結論

Peak 面積法은 그 檢量線이 上向曲線이고 波高法은 下向曲線임에 反해서 $(T_2 - T_1) \cdot H/2$ 로 算出한 半面積法은 華선 直線에 가까웠다. γ -MnO₂ \rightarrow α -MnO₃ (T_{max})의 轉移 peak 와 γ -MnO₂의 轉移中 α , β -MnO₂ \rightarrow α -Mn₂O₃ (T_{max})의 轉移 peak 를 基準으로 그린 檢量線에서 定量範圍는 大體로 50~300mg 이고 相對오차는 $\pm 5\%$ 以內였으며 再現性이 良好하였다.

감사