

- Bur. Stand.*, 41 589—600 (1948).
4. 吉木文平, 鑛物工學, 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).

DAEHAN HWAHAK HWOJEE  
(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 $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 의 定量法

金 燦 浩

釜山稅關 分析室

(1970. 4. 7 접수)

## The Study of Analytical Chemistry of the Modification of Manganese Dioxide (Report Two).

### Quantitative Determination of $\gamma$ -Manganese Dioxide by Differential Heating Curves

Kim Chan Ho

*Pusan Custom House Laboratory*

(Received April 7, 1970)

**要 約**  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 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  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 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.

$\alpha$ ,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> (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 영향이 없었다.

**Abstract** Endothermic peak of transformation of  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> was obviously shown by differential heating curve in the present study, and the transformation temperature was different from other modification.

$\gamma$ -MnO<sub>2</sub> carried out to analyze exclusively, by means of the half area method in corresponding endothermic peak of differential heating curve.

$\alpha$ - and  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> (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

$\gamma$ -MnO<sub>2</sub>는 MnO<sub>2</sub>의 變態中 가장 活性物質이고 乾電池의 原料로서 最適이며 生産은 주로 電解方法을 쓰고 있다. 天然에서 生産되는 Pyrolusite는  $\alpha, \beta$ -MnO<sub>2</sub>의 狀態로서 電解生産인  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>는 高價하기때문에 少量 添加調製하며 乾電池用에 供하고 있는 것으로 알고있다.

2種以上の 原料의 混合物質에서  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>만의 定量은 만드지 必要할것으로 생각된다.

本實驗 第一報에서 定性的인 區分이 可能하였다.  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>→ $\alpha, \beta$ -MnO<sub>2</sub>→ $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 轉移點이 465°C—550°C—575°C ( $T_{max}$ )—695°C(完全회복點)로서  $\alpha, \beta$ -MnO<sub>2</sub>→ $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 轉移點 580°C—650°C와는 區分이 可能하였다.<sup>1</sup>

그리하여 本實驗에서는  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>가 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  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>; 電解二酸化망간을 X線廻折法으로  $\gamma$ -type (A. S. T. M. card Index 14—644)<sup>2</sup>임을 確認하고 A. S. T. M. 325 mesh sieve를 100% 通過한 것을 取하여 蔞酸分解法<sup>3</sup>으로 MnO<sub>2</sub>의 純도가 91.47%임을 定量하여서 試料로 使用하였다.

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Reference material로서 D. T. A. Standard, Simadzu의 것을 使用하였다.

$\alpha, \beta$  및  $\sigma$ -MnO<sub>2</sub>; 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, 直徑 6mm, 높이 19mm, 熱電對插入高 9mm, 熱電對插入孔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  $\Delta H$ 는

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

反應物質  $M$ 와 面積  $A$ 를 생각하면

$$\Delta H \cdot M = KA \quad (5)$$

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 따른 吸收 或은 放出된 熱量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<sup>7</sup>이며 peak의 높이만을 取하여 檢量線을 作成한 경우는 甚한 下向曲線<sup>7</sup> 이기때문에 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.

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

$\gamma$ -MnO<sub>2</sub>의 示差熱曲線은 Fig. 1과 같았는데 波高測定은 ①  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>→ $\alpha, \beta$ -MnO<sub>2</sub>로 轉移하는 A—B間의 수직높이를 測定하는 경우와 ②  $\alpha, \beta$ -MnO<sub>2</sub>→ $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 轉移하는 B—H間, ③  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>→ $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 全區間을 測定하는 方法이 있으며 ①의 경우가 더 合理하지만 試料量이 적어지면 區間이 明白하지 못하기때문에 本實驗에서는 全區間인 A—G間的 測定과 後波(2nd peak)인 B—H間的 測定을 하였다.

試料條件 cell內의 試料位置에 따른 感度와  $T_{max}$ 點에 미치는 영향에 對해서 試料가 cell의 最下部에 位置할때 가장 민감하다<sup>7</sup>는 結論을 얻

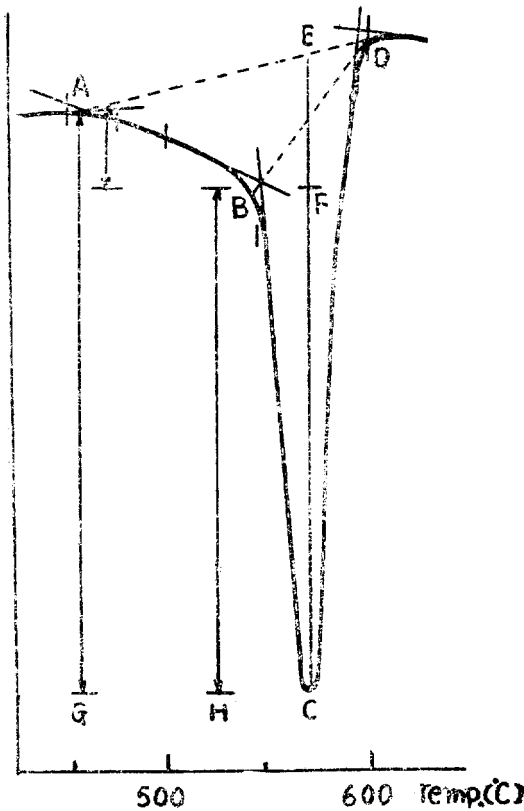


Fig. 1 D. T. A curve of  $\gamma$ - $MnO_2$ , sample weight; 180mg. sensitivity;  $\pm 50$ . heating rate;  $10^\circ C/min$ . atmosphere; in air

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을 加하지 않고) 充塡하고 實驗하였다.

試料 粒徑에 對해서는 Norton<sup>6</sup>과 Grimshaw<sup>8</sup>에 依해서 44micron 以下는  $T_{max}$  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 充塡하고 다른 1個의 cell에는 標準物質인  $\alpha$ - $Al_2O_3$ 를 取하여 爐內 熱電對上部插入孔에 넣은 뒤 熱電對와의 完全 접촉

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

$\alpha$ ,  $\beta$  및  $\delta$ - $MnO_2$ 를 混合하여 試料로 使用할때는 먼저 一定量씩을 各各 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 3회以上의 實驗을 되풀이 하였다.

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

### 結果 및 檢討

Fig. 2는 以上의 方法으로 3회以上 示差熱曲線을 그리고 그 平均値를 取해서 作成한 檢量線이다.

(1)은  $\gamma$ - $MnO_2 \rightarrow \alpha, \beta$ - $MnO_2 \rightarrow \alpha$ - $Mn_2O_3$ ( $T_{max}$ )의 총 peak 面積을 기준한것인데 회복點은 前實驗<sup>1</sup>에서 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 誤差傾向이 있음을 表示하고 있다.

(3)은  $\gamma$ - $MnO_2$  試料의 轉移中  $\alpha, \beta$ - $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$  ( $T_{max}$ )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 精량범위는 (1)의 경우일때 50mg~200mg였고 (3)의 경우를 利用할때는 50mg~300mg까지 可能함을 알수 있었다.

$\delta$ - $MnO_2$ 는  $860^\circ C$ 에서 轉移가 일어나기 始作

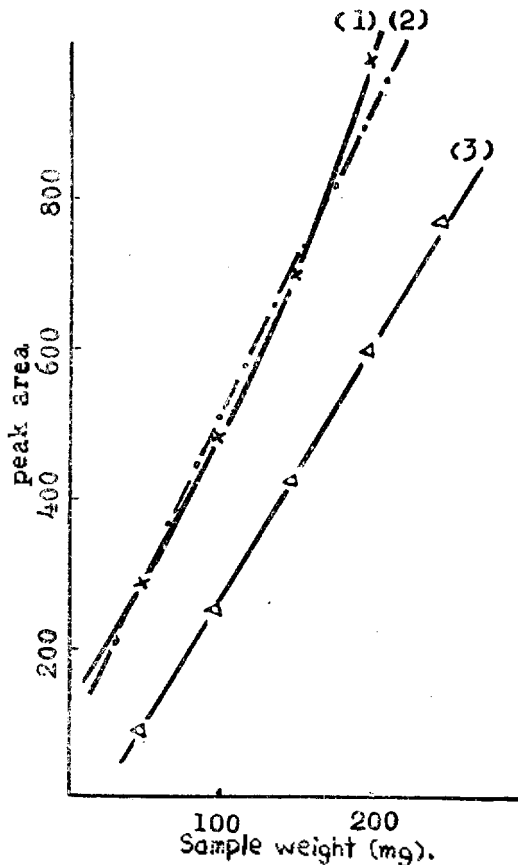


Fig. 2 Calibration curve.

- (1)  $\gamma\text{-MnO} \rightarrow \alpha, \beta\text{-MnO} \rightarrow \alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  total peak area.  
 (2)  $\gamma\text{-MnO} \rightarrow \alpha, \beta\text{-MnO} \rightarrow \alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  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;  $\pm 100$ .  
 chart speed;  $5\text{mm}/\text{min}$ .

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 檢討하여 보았다.

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  $\pm 10\%$ 以內였고 Fig. 2-(3)을 利用했을때는 10%를 초과했다.

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

이는  $\alpha\text{-MnO}_2$ 의 量이 增加하여서 50%~70% 일때는  $\gamma\text{-MnO}_2$ 試料의  $\alpha, \beta\text{-MnO}_2 \rightarrow \alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 의 peak中  $T_{\text{max}}$ 點이 현저히 영향을 받았으며 또한  $\gamma\text{-MnO}_2 \rightarrow \alpha, \beta\text{-MnO}_2$ 에는 영향이 없으나  $\gamma\text{-MnO}_2$ 의 試料量이 反對로 적어지기때문에  $\pm 5\% \rightarrow \pm 10\%$ 로 增加한것으로 생각된다.

反對로  $\alpha\text{-MnO}_2$ 의 混在率이 50%以下에서는  $T_{\text{max}}$ 點에 영향이 적었고  $\alpha, \beta\text{-MnO}_2 \rightarrow \alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  ( $T_{\text{max}}$ ) 사이가 明白하게 나타나서 後波(3) (2nd peak)가 오차가 적은것으로 생각된다.

$\beta\text{-MnO}_2$ 試料의 混在時의 영향도 大體로  $\alpha\text{-MnO}_2$ 의 경우와 비슷하나 Table 2에서 보면  $\beta\text{-MnO}_2$ 의 增加는 負의 오차를, 減少時에는 正의 오차를 가져오는 傾向을 나타냈다.

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과 J. I. S. 分析法을 使用하여 各各 實驗한 結果大體로 相對誤差가  $\pm 5\%$ 以內였다.

$\gamma\text{-MnO}_2$ 의 量이 50mg 以下일때는 相對誤差는 5~10%였고 100mg 以上일때는 3%以內로 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하는 것이 아니기때문에 嚴格한 意味로는 合當하다고는 할 수 없으나 參考는

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

$\gamma\text{-MnO}_2$ 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;  $5\text{mm}/\text{min}$ .

Table. 2 The effect of  $\beta$ - $MnO_2$

$\gamma$ - $MnO_2$ taken(mg)	$\beta$ - $MnO_2$ taken(mg)	$\gamma$ - $MnO_2$ 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.

$\gamma$ - $MnO_2$ taken(mg)	proposed method			oxalate method		
	$\gamma$ - $MnO_2$ found(mg)	error		$\gamma$ - $MnO_2$ found(mg)	error	
		ab. (mg)	rel. (%)		ab. (mg)	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  $MnO_2$ 에 混在하는 不純物質은  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  등 여러가지가 있을 수 있으며 本物質에 對해서는 別途로 全般的인 檢討가 있어야 할 것으로 생각된다.

### 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 稜線 頂線에 가까웠다.

$\gamma$ - $MnO_2 \rightarrow \alpha$ - $MnO_3(T_{max})$ 의 轉移 peak와  $\gamma$ - $MnO_2$ 의 轉移中  $\alpha$ ,  $\beta$ - $MnO_2 \rightarrow \alpha$ - $Mn_2O_3(T_{max})$ 의 轉移 peak를 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.

### 감 사

본 논문을 심사하여 주신 심사위원 甲의 노고에 대하

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 Kozo Senju, *Japan Anal. Chem.*, 1041, 10, (1967).
- ⑧ Grimshaw, R. W., E. Heaton and A. L. Roberts, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 44, 76 (1945).