

交流 Polarography에 의한 軟鋼中の 망간定量

朴 相 潤

Determination of manganese in mild steel by the A. C. Polarography

Park Sang Yun

〈目 次〉

- | | |
|-----------------------------------|---|
| 1. 序 論 | 3) 共存元素中 Cu(II)를 포함한 알칼리성
-TEA溶液에 對한 시안화칼륨의 영향 |
| 2. 試藥 및 測定機器 | 4. 分析操作 |
| 3. 測定方法의 檢討 | 5. 檢量線 및 分析結果 |
| 1) 망간(II)-TEA錯鹽의 安定度 및
濃度와의 關係 | 6. 結 論 |
| 2) 共存元素 및 妨害元素의 영향 | 文 獻 |

Abstract

Manganese in mild steel was determined to be A. C. Polarography by using supporting electrolyte of 0.56M triethanolamine and 1.0M sodium hydroxide, in which case the following facts were found.

The Peak Potential of manganese was determined to be -0.32 volt vs Hg-Pool.

This method can be used to determine the concentration of manganese up to about 0.1 ppm with an error of 3.4%.

1. 序 論

Triethanolamine은 Mn(II), Al 및 Fe(III)과 安定한 Chelate化合物을 生成시킬 수 있다고 알려져 있고,¹⁾ 또 生成된 Chelate化合物은 어느정도 높은 pH領域(알칼리성)에서 더욱 安定된 化合物로 生成되므로, 보통은 水中의 Ca^{2+} 이온 定量測定時에 Masking agent로 많이 使用되고 있다.

Triethanolamine을 使用하여 直流 Polarography에 의한 鐵鋼中の 망간의 定量測定法에 관하여 發表된 論文은 있으나,²⁻³⁾ 交流 Polarography에 의한 軟鋼中の 망간의 定量測定에 관해서는 아직 까지 發表된 것이 없다. Triethanolamine-Sodium hydroxide를 支持鹽으로 使用하여 망간을 定量

測定함에 있어서 微量 共存元素中的 銅, 크롬 등의 影響에 對해서 充分히 檢討된 資料도 아직까지는 發表된 것이 없다.

지금까지 鐵鋼分析에 있어서 銅의 妨害作用을 除去시키기 爲해서 Novak除去法을 一般的으로 많이 使用하고 있다. 이 Novak 除去方法은 亞鉛을 가지고 銅을 還元析出하여 銅을 分離除去시키는 것이다. 크롬의 妨害作用에 對해서 먼저 支持鹽으로 알칼리성-Triethanolamine을 使用할 때에 Cr(Ⅲ)가 共存할 것 같으면 망간(Ⅱ)는 망간(Ⅲ)-Triethanolamine錯鹽으로 生成되면서 沈澱體로 變해 버린다. 北川⁴⁾는 이와같은 沈澱體 生成을 防止시키기 爲하여 알칼리성-Triethanolamine에 시안화칼륨을 넣고 支持鹽으로 使用하여 鐵鋼中の 망간을 定量測定하였다. 이 測定法은 코발트의 妨害作用을 미리 除去시킬 수 있다는 좋은점도 있다. 그러나 시안화칼륨의 濃도가 클 경우 망간(Ⅲ)은 천천히 還元되어 망간(Ⅱ)로 變하고, 망간(Ⅲ)의 擴散電流가 Polarogram記錄中에 減少되는 현상을 나타내므로서 再現性이 좋지 않은 결과로 나타나 있다.

본 實驗에서는 이러한 現황에 비추어 軟鋼中の 망간을 交流Polarography로 定量測定하고자 시도 하였으며 아울러 試料中の 여러가지 共存物質과 妨害元素가 測定에 미치는 影響에 對하여도 調査하였다.

2. 試藥 및 測定機器

1) 試藥

망간標準溶液: 試藥1級品 黃酸망간(純正化學製 200°C 加熱시킨 뒤 $MnSO_4$ 는 99%임), 2.721g을 取하여 黃酸(1+3) 40ml를 加해서 溶解시키고 이것에 증류수를 加하여 全量이 1l로 되게 만들었다. 이 溶液中 망간의 含有量은 1mg/ml이다.

Triethanolamine溶液: 試藥特級品 Triethanolamine(CH_2CH_2OH)₃N (Ishizu Pharmaceutical Co, LTD, 比重 1.120) 375ml에 증류수를 加해서 全量이 1l로 되게 만들었다. 이 溶液中 Triethanolamine의 含有量은 2.8M이다(以下 Triethanolamine을 TEA라고 略記함).

Sodium hydroxide溶液: 試藥特級品 水酸化나트륨(Wako pure chemical industries) 200g을 증류수에 溶解시켜 1l로 만들었다. 이 溶液中 水酸化나트륨의 含有量은 5M이다.

그 以外的 試藥은 市販品の 特級 또는 1級品을 使用하였다.

2) 測定機器

測定機器는 Yanagimoto Polarography P8-AC型 Pen記錄式을 使用하였다.

그리고 이 測定條件은 다음과 같다. 溫度 $25.0 \pm 0.5^\circ C$, m : 1.3723mg/sec, t : 6.3sec(1.0M NaOH-0.56M TEA支持鹽中에서 水銀柱의 높이 73cm), A.C. Volt: 30mV, Sens: $4.0 \mu V/mm$, Parallel: $0.4 \mu F$, Recorder Sens: $0.1 \mu A/mm$, Damp: 5, 기록범위 $-0.1 \text{ Volt} \sim 1.7 \text{ Volt}$ (vs. Hg-Pool).

3. 測定方法的 檢討

1) 망간(Ⅲ)-TEA錯鹽의 安定度 및 濃度와의 關係.

망간(Ⅲ)-TEA錯鹽의 安定度는 NaOH, TEA 및 망간의 濃度の 크기에 따라서 錯鹽의 安定度가 決定된다. 망간(Ⅲ)-TEA錯鹽이 不安定한 상태이면 이 溶液을 數時間동안 放置해 두었을 때 二酸化망간 혹은 水酸化망간의 形態로 變하여 沈澱物로 生成된다. 이와같은 沈澱物 生成反應은 加熱시

키프로서 더욱 生成反應이 促進된다. 그러나 沈澱物이 生成되지 않고, 溶液狀態로 그대로 存在하면 이 物質은 安定한 錯鹽으로 形成되었다고 본다.

먼저 망간(II)를 망간(III)으로 酸化시키는 方法⁵⁾이 몇 種類 알려져 있으나, 본 실험에서는 이들 方法中에서 加熱酸化法을 利用하였다. 즉 망간溶液을 煮沸할 때 까지 加熱시키므로써 망간(II)는 망간(III)로 酸化되면서 安定한 錯鹽을 만들 수 있었다. 또 망간溶液을 煮沸시켜도 망간은 安定하기 때문에, NaOH와 TEA溶液의 濃도를 어느정도까지 크게 만들 必要가 있었다.

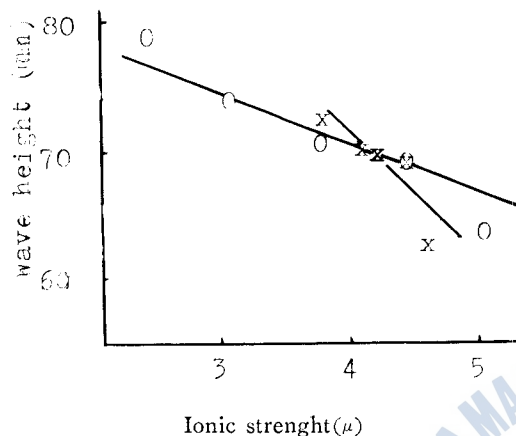


Fig. 1. Ionic strength on the wave height
O: 1.0M NaOH constant solution
X: 0.56M TEA constant solution

약간 감소하였다. NaOH溶液 1.0M 濃도를 一定하게 고정해 두고, TEA溶液의 濃도를 0.224M에서 0.672M로 변화시키기에 따라서 Peak높이는 14.9mm까지 감소하였다. 또 TEA溶液 0.56M濃도를 一定하게 고정해 두고, NaOH溶液의 濃도를 0.4M에서 1.2M로 변화시키기에 따라서 Peak 높이는 10.0mm로 감소하였다. 즉 TEA溶液의 濃도變化에 따른 Peak 높이의 변화는 NaOH溶液의 濃도變

그림 1은 測定溶液의 이온強度와 波高의 關係를 調査한 것이며, 이에 의하면 測定溶液의 이온強度와 Peak와의 關係에서 直線上에 交點이 나타났다. 이 交點에 해당되는 溶液의 濃도는 1.0M NaOH, 0.56M TEA 및 0.728mM망간 溶液이며, 이 溶液을 定量測定할 수 있는 最終濃도로 決定하였다.

最終濃도로 決定한 溶液의 安定度를 確認하기 위하여 다음과 같은 실험을 하였다. 먼저 이 溶液이 煮沸될때 까지 加熱하여 數時間동안 放置해 두었으나 沈澱物은 生成되지 아니 하였으므로 Mn(III)-TEA錯化合物은 安定하게 形成된 것임을 確認하였다.

다음 <표 1>은 망간의 波高와 이온 強度 및 支持電解質 濃도의 影響을 나타낸 것이며 이에 의하면 測定 溶液의 이온強度가 클수록 Peak 높이는

Table 1. Influence of the concentration of supporting electrolyte, ionic strength on the wave height of manganese

NaOH(ml)	TEA(ml)	wave height(mm)	ionic strength(μ)
5	2	78.8	2.35
〃	3	74.1	3.02
〃	4	71.0	3.69
〃	5	68.3	4.36
〃	6	63.9	5.03
2	5	72.4	3.76
3	〃	69.8	3.96
4	〃	69.2	4.16
5	〃	68.3	4.36
6	〃	62.4	4.56

Mn: 0.728mM Supporting electrolyte: 0.2M NaOH, 0.112M TEA, Sens: 0.1μA/mm, Damp: 5

化에 따른 Peak 높이의 변화보다도 그 영향이 크다는 것을 確認하였다. 그러므로 표1의 결과에 의하면 支持鹽으로 使用된 NaOH溶液의 濃도와 TEA溶液의 濃도를 一定하게 정해 둘 必要가 있었다.

2) 共存元素 및 妨害元素의 影響

NaOH 1.0M-TEA 0.56M의 支持鹽을 使用하고 0.725mM 망간溶液의 一定한 濃도에, Fe, Ni, Cr, Co, Zn, Pb 및 Cu溶液의 濃도를 모두 1mg/ml로 만들어 25ml mass flask에 망간濃도의 等量 혹은 倍量씩 加하여 25ml 눈금까지 증류수로 채웠다. 이 溶液을 Polarography로 定量測定한 結果는 다음 <표 2>와 같다.

Table 2. Influence of metals on the manganese(II) wave height and peak potentials of metal ions.

Elements	Added(mg/25ml)	Wave height	EV(vs. Hg-pool)	Notes
Fe(II)	2	66.8	-0.88	well developed
	1	66.6	〃	〃
Ni(II)	2	67.6	-1.42	〃
	1	67.0	〃	〃
Cr(VI)	2	68.1	-0.85	〃
	1	67.9	〃	〃
Co(II)	2	69.8	-1.48	〃
	1	69.4	〃	〃
Zn(II)	2	69.4	-1.60	ill developed
	1	69.2	〃	〃
Pb(II)	2	67.9	None	None
	1	67.2	〃	〃
Cu(II)	2	68.0	〃	〃
	1	67.9	〃	〃

Mn: 0.725mM standard wave height: 68.3mm supporting-electrolyte: 1.0M NaOH, 0.56M TEA
sens: 0.1 μ A/mm, Damp:5.

<표 2>에 의하면 Fe, Ni, Co, Zn 및 Cr의 Peak는 形成되어 나타났으나 Pb와 Cu의 Peak는 形成되지 아니하였다. 이 때 망간(II)-TEA의 Peak는 -0.32Volt에서 形成되어 나타났고 그 以外 共存元素들의 Peak는 망간 電位보다도 뒤에 나타났으므로 波形의 分離는 간편하게 解決되었다. 그러나 共存元素가 망간溶液에 存在할 때는 망간의 Peak 높이에 약간의 誤差가 나타남을 알 수 있었다.

Co(II)는 Mn(III)-TEA를 Mn(II)-TEA로 還元시키는 作用을 하나 이 때의 還元된 Mn(II)-TEA는 空氣酸化에 依하여 自發적으로 Mn(III)-TEA로 되돌아 간다.

Cu(II)는 Mn(III)-TEA를 酸化시켜 Mn(IV)-TEA의 赤色錯鹽을 만든다. 이 赤色錯鹽을 室溫 下에 放置해 두면 천천히 分解되고 또 加熱하면 赤色錯鹽의 分解는 促進되어서 Mn(III)-TEA로 된다.

試料 前處理時에 酸化過程이나 分解操作이 不充分할 때에는 Co(II)에서는 높은 Peak가 나타났으며, Cu(II)에서는 낮은 Peak가 나타났다. 그리고 酸化過程이나 分解操作이 充分히 實施되었더라도 Cu(II)를 많이 包含하고 있을 경우에 Mn(III)-TEA의 Peak높이는 약간 감소 현상이 나타났다.

Fe(III)가 共存하면 망간의 一部分가 沈澱되기 때문에 본 실험에서는 試料 前處理時에 Methylisobutylketon을 使用하여 完全히 鐵을 抽出分離시켰다.

Cr(III)가 共存하면 Mn(III)-TEA 支持鹽은 처음에 綠色을 나타내고 점차로 褐色의 망간 沈澱物로 변한다. 또 Cr(III)가 多量으로 包含되면 Mn(III)-TEA의 Peak는 全然 나타나지 아니 하였다. 그러므로 본 실험에서는 Cr(III)의 妨害作用을 事前에 除去시키기 爲하여 試料 前處理時에 過鹽素酸을 使用해서 Cr(III)를 Cr(VI)로 酸化시킴으로써 褐色의 망간 沈澱은 生成되지 아니하였다. 그러나 Cr(VI)도 多量으로 包含하면 Mn(III)-TEA의 Peak에는 약간의 영향이 나타났다.

陰이온의 妨害作用에 對해서는 試料를 前處理시킬 경우에 鹽酸, 黃酸, 窒酸 및 過鹽素酸을 使用함으로써 各種의 陰이온도 많이 共存한다. 이와같은 陰이온(Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻)이 多量으로 包含하면 Mn(III)-TEA의 Peak에 영향이 나타났으며 이에 관한 실험결과는 <표 3>과 같다.

Table 3. Influence of anions on the manganese(III) wave height

Salts	Added(mg/ml)		
	0	1	2
NaCl	68.3(mm)	67.9(mm)	66.4(mm)
NaNO ₃	68.3 /	68.0 /	67.0 /
Na ₂ SO ₄	68.3 /	67.9 /	66.8 /
NaClO ₄ ·H ₂ O	68.3 /	68.8 /	68.5 /

Mn: 0.725mM standard wave height: 68.3mm Supporting-electrolyte: 1.0M NaOH, 0.56M TEA
Sens: 0.1μA/mm Damp: 5.

<표 3>에 의하면 Cl⁻, SO₄²⁻ 및 NO₃⁻는 Mn(III)-TEA의 Peak 높이를 감소시켰다. 그리고 ClO₄⁻은 Mn(III)-TEA의 Peak에 크게 영향을 미치지 않는 것이었다. 그러므로 試料 前處理時 이러한 酸을 取換할 때에 가능한 범위내에서 少量의 酸으로 前處理하는 것이 좋은 결과를 나타내었다.

Table 4. Influence of potassium cyanide on the Cu⁺² ion in the manganese(III) solution.

CuSO ₄ soln.	KCN(ml/25ml)	Wave height (mm)
6.34×10 ⁻⁴ M	0.2	68.3
/	0.4	67.4
/	0.6	66.5
/	0.8	65.2
/	1.0	64.1
/	2.0	None

Mn: 0.725mM, KCN: 3.84×10⁻²M, Standard wave height: 68.3. Supporting electrolyte: 1.0M NaOH, 0.56M TEA, Sens: 0.1μA/mm, Damp: 5.

3) 共存元素中 Cu(II)를 包含한 알칼리성-TEA溶液에 對한 시안화칼륨의 影響

알칼리성-TEA 支持鹽을 使用하여 Mn(III)-TEA 定量測定時에 共存元素로서 Cu(II)가 多量으로 包含되어 있으면 Mn(III)-TEA를 Mn(IV)-TEA로 酸化시켜 不安定한 錯鹽의 赤色沈澱物 만든다. 이 赤色沈澱物의 生成을 防止하기 爲하여 Cu(II)의 Masking agent인 시안화칼륨을 加하여 銅波을 消去시킨 실험 결과는 <표 4>와 같다.

〈표 4〉에 의하면 망간 농도와 등량의 Cu(II) 농도가共存할 때 표준 Peak까지 나타낼 수 있는 시안화칼륨의 농도 범위는 $3.0 \times 10^{-4}M$ 보다 적었다. 이 보다 많은 시안화칼륨 농도를 가하면 Mn(III)-TEA의 Peak 높이는 감소 현상이 나타났다. 시안화칼륨 농도가 $3.0 \times 10^{-4}M$ 이상 큰 농도에서는 Mn(III)의 Peak는 나타나지 아니하였다. 그러므로共存元素中에 Cu(II)가 약 0.5% 이하로 포함되었을 때에는 시안화칼륨 용액을 가하지 아니 하여도 Mn(III)-TEA의 Peak 높이에 대한 영향은 없었다.

4. 分析操作

試料 0.5g을 200ml 비이커에 취하고鹽酸(1+1) 15ml를 넣어 시계접시로 덮고加熱分解시킨 뒤濃窒酸을滴下해서鐵을完全히酸化시키고, 계속적으로加熱하여溶液의皮膜形成時까지蒸發濃縮시킨다.皮膜이形成되면즉시冷却시켜鹽酸(1+1) 30ml를加하고이溶液을125ml분액여두에 옮겨넣고, 여기에Methylisobutylketen 50ml를加하여2分間진탕시킨 뒤鐵을抽出分離시켰다.

분액여두下層의酸性溶液을100ml 비이커에 취하고加熱하여有機溶媒를揮散시킨 뒤過鹽素酸 2ml를加하고過鹽素酸의濃厚白煙이生成될 때까지 계속加熱하였다. 이 때에濃厚白煙이發生하면Cr(III)는Cr(VI)로完全하게酸化된다. 이것을즉시冷却시켜少量의증류수를넣어析出物を溶解시킨다. 여기에0.112M TEA 5ml를넣고다음에0.2M NaOH 5ml를넣어1~2分間煮沸한 뒤冷却시켜서25ml mass flask에 옮겨넣고증류수로 눈금까지 채운다. 이溶液의一部分(약 5ml)을電解瓶에 넣어서Polarography로定量測定하였다.

이와같은方法으로試料를前處理하여定量測定하면軟鋼의 경우에는Methylisobutylketen를넣으므로鐵이完全하게抽出分離되었다. 그러나高速度鋼과 같이多量의炭素, 텅스텐, 규소등을包含하고 있는 것은有機溶媒로鐵을抽出分離할 경우에操作上支障이 있으므로,試料를溶解시킨 후不溶物을여과시킬必要가 있었다.

5. 檢量線 및 分析結果

試驗溶液의 망간 농도와 Peak 높이와의 관계는 그림 2와 같이比例성이成立되었다. 이 때의定量測定은 0.1ppm까지可能하였다.

Table 5. Determination of manganese in soft iron and steels by the proposed method.

Sample	Mn %	
	Certified	Found
soft iron		0.36%
steel		1.12%
high carbon steel		0.94%
SNC 2 φ 11	0.56%	0.56%
SNCM 24 φ 25	0.79%	0.73%

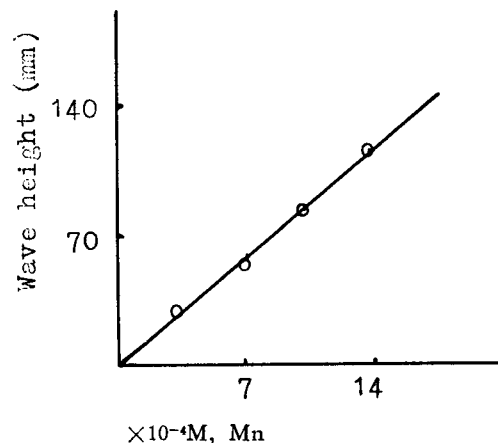


Fig. 2. Calibration curve
Supporting electrolyte: 1.0M NaOH-0.56M TEA, Sens: 0.1 $\mu A/mm$, Damp:5

이 分析方法으로 試料를 定量測定하였드니 <표 5>와 같은 結果를 얻었다. 이 分析方法으로 定量測定한 結果는 標準試料에 對하여 최고 3.4%의 測定誤차를 가진다.

6. 結 論

交流 Polarography에 의한 軟鋼中の 망간定量 研究에서 다음 結果를 얻었다.

1) 支持電解質로서 最終濃도가 0.56M TEA—1.0M NaOH를 使用하여 定量測定한 Mn(III)—TEA의 Peak potential은 -0.32Volt (vs. Hg-Pool)에서 나타나고, 測定할 수 있는 濃度範圍는 0.1ppm 以上이며, 測定誤차는 3.4% 範圍內에서 定量測定이 可能하다.

2) 共存元素中 妨害作用을 일으키는 Cr(III)은 過鹽素酸을 加하여 Cr(VI)으로 酸化시켜서 完全히 妨害作用을 除去할 수 있고, Cu(II)가 0.5% 以下로 包含되는 경우 妨害作用이 없다.

3) 鐵의 Peak potential은 Mn(III)—TEA의 Peak potential보다도 뒤에 나타나므로 Peak의 Overlap는 일어나지 않고, Peak의 分離는 명료하다.

4) 軟鋼中の 망간성분을 測定하기 爲하여 試料前處理時에 Methylisobutylketon을 加해서 鐵을 完全히 分離除去시킬 수 있다.

文 献

- 1) 上野景平, 坂口武一: 金屬キレート(II), p. 274(1966).
- 2) Yu. S. Lyalikov: Trudy Vsesoyuz. Konferentsii Anla. Khim., 2, 439(1943); Chem. Abstr., 39, 3495(1945).
- 3) E. T. Verdier: Collection Czechoslov. Chem. Commun., 11, 233(1939).
- 4) 北川豊吉: 日化, 81, 572(1960).
- 5) 藤永太一郎, 萩原一芳: 日分析, 4, 442(1962).

