

技術論文

密閉酸分解/過マンガン酸滴定によるランタンマンガンナイト中の
マンガン価数決定とそれに基づく酸素数の間接定量渡辺 光義^{®*}, 生 川 章^{*}Indirect determination of oxygen content based on determining
the manganese valence in lanthanum manganite by
sealed decomposition/permanganate titrationMitsuyoshi WATANABE and Akira NARUKAWA^{*}^{*}Material Research Laboratory, Corporate R&D Group, NGK Insulators, Ltd., 2-56, Suda-cho, Mizuho-ku, Nagoya 467-8530

(Received 24 April 2000, Accepted 12 June 2000)

Determining the total oxygen content viz. the manganese valence in sintered lanthanum manganites, $\text{La}_{1-x}(\text{Ca}, \text{Sr})_x\text{MnO}_{3+z}$, is described. In the proposed method, a powdered sample taken in a quartz crucible was dissolved in (1 + 1) sulfuric acid containing sodium oxalate using a sealed vessel at 40°C, followed by permanganate titration of a excess oxalate. The present method is highly reproducible, requiring a 25 h/sample. A quartz crucible was recommended for sample dissolution, and was inserted in a sealed vessel.

Keywords : lanthanum manganites; oxygen content; manganese valence; sealed vessel.

1 緒 言

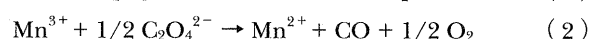
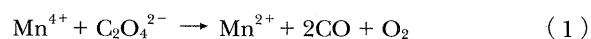
ランタンマンガンナイト系酸化物（以下ランタンマンガンナイトと記す）はアルカリ土類元素を固溶し、ペロブスカイト型構造を持ち、組成式 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3+z}$ （A は Ca や Sr のアルカリ土類元素）で表される。このランタンマンガンナイトはアルカリ土類元素の固溶により、その電気伝導度が向上する。更に電解質であるジルコニアと熱膨張率が近く、高温でもジルコニアとの反応性が低いため、固体電解質型燃料電池（SOFC）用の空気極材料として有望である。このランタンマンガンナイト中の酸素数及びマンガン価数は高温における安定性に影響するので、正確に定量する必要がある。既に酸化還元滴定を用いた定量法¹⁾が報告されているが、試料採取量が少量（40 mg）のため、分析値の相対標準偏差（RSD）が 0.1～0.3% とやや高い欠点がある。

本報告は従来と同様、酸化還元滴定による酸素数とマンガン価数の定量精度向上を目的とし、試料溶解条件を主に検討した。その結果、特に酸素分析値の RSD が 0.1% 以下である高精度定量法を確立した。

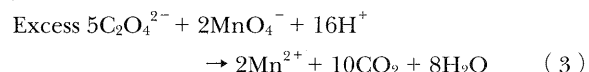
2 原 理

固体酸化物を、酸化還元を受けやすいイオン種とともに酸に溶解させると、それぞれの構成元素の原子価が変化し、理想的な価数（整数）となる。この原子価数の変化の総和を酸化還元滴定で求めることにより、固体酸化物中の実効原子価の和を求め、最終的に酸素数を決定できる²⁾。

硫酸酸性下、ランタンマンガンナイト試料中のマンガンはその原子価により、シュウ酸イオンと式（1）、（2）に従って反応する。なお、 Mn^{2+} は $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ と反応しない。



^{*} 日本ガイシ(株)研究開発本部基礎研究所: 467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2-56



過剰のシュウ酸イオンは式(3)により、過マンガン酸滴定により求められる。

ランタンマンガンナイト中のマンガン原子価をすべて+三、試料の式量を d と仮定し、試料採取量を f 、反応したシュウ酸イオンの物質量を h (モル) とすると、シュウ酸 1 モルは 2 モルの電子を与えるので、試料が還元されたことによる酸化数の減少分 i は式(4)で得られる。

$$i = \frac{2h}{\frac{f}{d}} \quad (4)$$

反応に関与しないマンガンとカルシウムの原子価は+二、ランタンは+三、酸素は-二であるから、試料組成式の酸素数 $(3 + Z)$ は式(5)で求められる。なお、試料組成は組成式どおりと仮定し、酸素以外の元素分析値は別に求める。ここではランタンに対するカルシウム分率を X とした。

$$3 + Z = \{i + 2 + 3(1 - X) + 2X\} / 2 = \{i + (5 - X)\} \quad (5)$$

ここで得られた酸素は試料中マンガンをすべて+三と仮定した結果であるから、この仮の酸素を代入し計算し直す操作を繰り返し、酸素数を決定する。この手順に用いた簡単な BASIC プログラムを下記に示した。得られた酸素量よりマンガンの平均原子価を求める。本実験ではプログラム 160～210 行のように酸素数の計算を 4 回繰り返した。しかし、4 回の繰り返し計算で収束しない場合は、繰り返し回数を増加させるか、繰り返し計算前後の差を一定値以下に収束させる必要がある。

```

010 PRINT "ランタンマンガンナイトの酸素量・価数分析"
020 CLEAR
030 INPUT "KMnO4 の濃度, mmol/l;", C
040 INPUT "La(1 - X)Ca(X)MnO(3 + Z) の X;", X
050 A = 138.91 * (1 - X) + 40.08 * X + 54.94
060 E = 5 - X
070 INPUT "Na2C2O4 の純度 (99.5% → 0.995);", J
080 INPUT "Na2C2O4 の添加量, g;", R
090 INPUT "試料重量, g;", S
100 INPUT "(3 + z) の初期値 (2.90);", Y
110 INPUT "KMnO4 の滴定量, ml;", M
120 TT = R * J / 133.99
130 TR = C * M * 5 / 2E + 06

```

```

140 H = TT - TR
150 QQ = 2 * H
160 FOR I = 0 TO 4
170 W = A + 15.999 * Y
180 P = S / W
190 Q = QQ / P
200 Y = (E + Q) / 2
210 NEXT I
220 PRINT "(3 + Z) =", Y
230 GOTO 80

```

3 実 験

3.1 装置及び器具

石英 (20 ml) 又は白金るつぼ (JIS 30 番) と加圧分解容器 (三愛科学, HU-100, 100 ml) を試料溶解に、加熱に送風乾燥器 (ヤマト科学, DH-42) を用いた。過マンガン酸滴定にはビュレット (50 ml)、ビーカー (300 ml) 及びホットマグネチックスターラー (Iuchi, HS-350H) を用いた。

3.2 試料及び試薬

社内で調製した 2 種の焼成体 (A: $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_{3+z}$, B: $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_{3+z}$) を、アルミナ乳鉢で指頭で感じなくなるまで粉碎し試料とした。

硫酸 (和光純薬, 試薬特級) と水を等容積ずつ混合し (1 + 1) 硫酸溶液とした。シュウ酸ナトリウム (和光純薬, 容量分析用標準物質) を 200℃ で 1 時間加熱, 放冷後その 5.0000 g を (1 + 1) 硫酸 1000 ml に溶解し標準溶液とした。過マンガン酸カリウム (関東化学, 試薬特級) 1.6 g を約 1000 ml の水に溶解, 1～2 時間静かに煮沸, 1 晩放置後, 上澄み液をガラスフィルター (1G4) で汙過し, 上記シュウ酸ナトリウム標準溶液で標定した。水は Millipore 製 Milli-Q SP.TOC により精製した。

3.3 定量操作

石英るつぼに粉末試料 0.20 g を正確に量り取り, そのまま加圧分解容器に入れる。るつぼ内に 20.00 ml のシュウ酸ナトリウム標準溶液 (硫酸酸性) をホールピペットで加え, 分解容器を密閉する。40℃ の乾燥器中で 16 時間加熱し, 放冷後プラスチックピンセットを用いてるつぼを取り出し, 内の溶液をビーカーに移す。分解容器内面及びるつぼを水洗し, 洗液も先のビーカーに加える。全量約 150 ml になるまで水を加え, 過マンガン酸カリウム標準溶液を終点の約 2 ml 手前まで滴下し, 紅色が消えるまで放置した後, 55～60℃ に加温しながら滴定を続け, 微紅色が 30 秒間持続する点を終点とする。

試料採取量, 過マンガン酸カリウム標準溶液濃度及び滴

Table 1 Effect of sample weight on decomposition

Decomposition	Temp./ °C	Time/ h	Sample weight/g		
			0.04	0.10	0.20
Open system	100	2	◎	×	×
Sealed system	40	16	◎	○	○
	50	16	◎	○	○
	80	16	◎	◎	◎
	100	16	◎	◎	◎

◎: complete; ○: white precipitate; ×: not decomposed

定量, シュウ酸ナトリウム添加量及びその純度, あらかじめ求めた試料中のカルシウム分率を, 前述のプログラムに代入し酸素数を求め, それからマンガンの平均価数を求める。

4 結果と考察

4.1 試料の溶解条件

試料中の酸素数 (あるいはマンガン価数) を高い精度で定量するには, 試料採取量を増し滴定誤差を減らす必要がある。この際, 硫酸のみがマンガン価数を変えずに試料を溶解できるので, 試料溶解に用いた。

(1 + 1) 硫酸添加量を固定 (20 ml) し, 試料 A の採取量を 0.04 ~ 0.20 g と変え, 試料溶解の可否を開放系及び密閉系で調べ, 結果を Table 1 に示した。

試料量が少ない場合, 開放系でも溶解できたが, 0.1 g を超えると黒色の未分解物が見られた。密閉系で低温 (< 50°C) の場合, 試料量が多い (> 0.1 g) とランタンとカルシウムの硫酸塩と思われる白色沈殿が見られたが, 水を加え加熱すると完全に溶解した。したがって, 試料採取量は十分な精度が得られる 0.20 g とし, 密閉容器を用いて加熱溶解することにした。

4.2 試料容器と加熱温度

試料 A 0.20 g を加圧分解用 PTFE 内容器に, 直接白金るつば及び石英るつばにそれぞれ量り取り, 3.3 の定量操作を行い, 容器の影響を調べた。各 2 回の測定値を平均偏差 (測定値の差/2) で評価した。Fig. 1 より明らかなように, 試料を直接 PTFE 容器又は白金るつばに採るより, 石英るつばに採取するほうが, いずれの加熱温度でも平均偏差は小さく, 更に 40 ~ 50°C 加熱で良好な再現性が得られた。

加熱温度が高いとシュウ酸ナトリウムの分解が起こり, 更に白金るつばはこの分解を促進する触媒となる恐れが考えられる。

4.3 シュウ酸と硫酸の添加量

本法では試料 0.20 g を 0.5% シュウ酸ナトリウムの

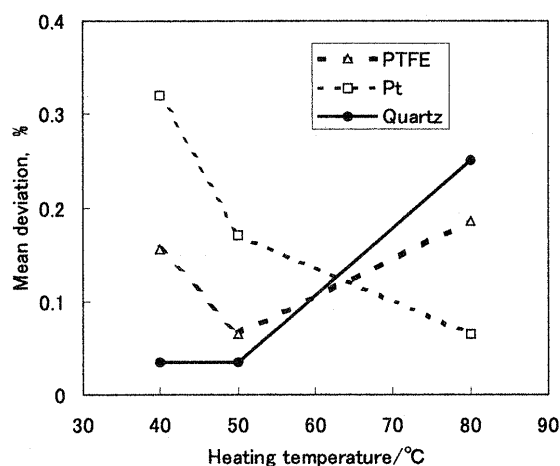


Fig. 1 Effects of vessel material and heating temperature on reproducibility

Sample: sintered lanthanum manganite A, 0.20 g; △: PTFE vessel; ●: quartz crucible; □: Pt crucible

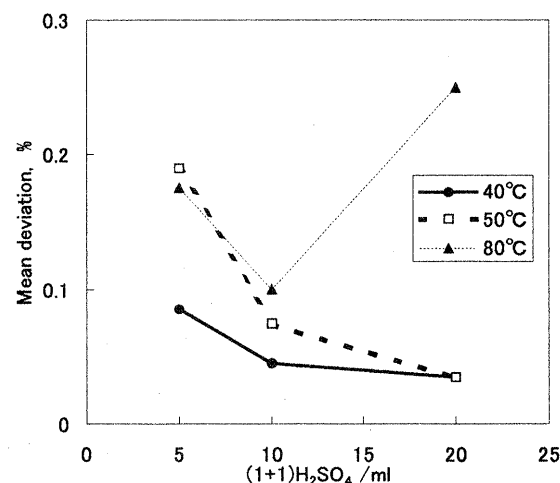


Fig. 2 Effects of sulfuric acid and heating temperature on reproducibility

Sample: sintered lanthanum manganite A, 0.20 g; ●: 40°C; □: 50°C; ▲: 80°C

(1 + 1) 硫酸溶液 20 ml に溶解する。溶解時に添加するシュウ酸ナトリウム (0.1 g) 量は予備実験から, そのほぼ半分が過剰量となるようにした。

過マンガン酸カリウムは 0.05 M 以上の酸性溶液で酸化作用を呈し, 滴定を円滑に行うためには, 滴定液 100 ml に対して少なくとも 10% 硫酸を約 10 ml 加える必要 (滴定時硫酸濃度 0.18 M) がある³⁾。シュウ酸ナトリウム添加量を固定 (0.1 g) し, (1 + 1) 硫酸添加量を 5 ~ 20 ml と変え調べた。4.2 と同様に各 2 回の平均偏差を Fig. 2 に示した。その結果, 40°C 加熱と (1 + 1) 硫酸 20 ml 添加が再現性の点から最適であった。本法における過マンガン滴

Table 2 Analytical results of total oxygen and manganese valence

Sample	n	Total oxygen	Average	Valence of Mn
$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_{3+z}$	2	3.017, 3.018	3.017	3.235
	2	3.015, 3.016	3.016	3.232
	2	3.018, 3.016	3.017	3.234
		Grand average	3.017	3.234
		S.D. (RSD, %)	± 0.001 (0.03)	± 0.001 (0.03)
	6 (Open decomposition)		3.014	3.228
		S.D. (RSD, %)	± 0.005 (0.17)	± 0.005 (0.15)
$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_{3+z}$	2	2.995, 2.997	2.996	3.324
	6 (Open decomposition)		2.994	3.320
		S.D. (RSD, %)	± 0.008 (0.27)	± 0.009 (0.27)

定時の硫酸濃度 (1.2 M) と試料溶解には問題がなかった
ので、これ以上の濃度及び添加量の検討は行わなかった。

4・4 定量結果

本法によるランタンマンガナイト (焼成体) 中の酸素量
とマンガン価数の分析結果を Table 2 に示した。分析日
を変え、2 試料の並行分析を 3 回行った 6 試料の RSD は、
0.03% と極めて高精度であった。開放系における 6 試料並
行分析の RSD 0.17% と比較すると、本法の優秀性は明ら
かである。なお、1 試料当たりの分析に約 25 時間を要し
た。従来、開放系での試料溶解を行った場合、分析精度を
確保するため 6 個の並行分析を要したが、密閉系で試料
を溶解する本法によれば、2 回の並行分析でも、十分な精

度が得られ (Table 2 参照)、全分析所要時間の短縮と省
力化が可能となる。

開放系における試料の酸溶解とそれに続く過マンガン酸滴定、
更に酸素量の計算プログラム等をご教示くださった三重大学工学
部武田保雄教授に深謝します。

文 献

- 1) “電力中央研究所報告 W90002”, (1990), (電力中央研
究所).
- 2) 長谷川哲也, 岸尾光二, 北沢宏一: 応用物理, **59**,
83 (1990).
- 3) 高木誠司: “定量分析の実験と計算 第 2 巻”, (1975),
(共立出版).

要 旨

ランタンマンガナイトの高温安定性には含有酸素数及びマンガン価数が影響するため、これらを正確に定
量するための分解法を検討した。ランタンマンガナイト粉末を密閉容器中で、過剰のシュウ酸ナトリウムを
含む (1+1) 硫酸に 40℃ で溶解し、溶液中に残存するシュウ酸ナトリウムを過マンガン酸滴定により定量
すると、間接的に試料中の酸素数を、更にマンガン価数を高精度で求め得た。1 試料当たりの分析には約
25 時間を要した。試料は石英るつぽに採取し、分解容器に挿入する方法が良好な結果を与えた。