

中国科学院地球化学研究所

地球化学集刊

MEMOIRS OF GEOCHEMISTRY

第 2 号

科学出版社

中国科学院地球化学研究所

地 球 化 学 集 刊
MEMOIRS OF GEOCHEMISTRY

第 2 号

科 学 出 版 社

1985

内 容 简 介

本集刊收集了中国科学院地球化学研究所的科技工作者近年来在元素、同位素及矿物分离、分析、鉴定等工作中的新成果。这些新技术、新装置具有灵敏度高、准确、取样少的特点,它们均在该所科研工作中得到应用,有的方法和技术在国内为首创,许多方法和装置是结合我国的实际情况创建的,易于在国内推广。对教学、生产和分析测试部门均有参考价值。

地 球 化 学 集 刊 第 2 号

中国科学院地球化学研究所 编辑

*

科学出版社 出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1985年4月第 一 版 开本:787×1092 1/16

1985年4月第一次印刷 印张:9

印数:0001—1,600 字数:210,000

统一书号:13031·2865

本社书号:4001·13-14

定价: 2.15 元

目 录

锰矿石中锰的原子价、活性氧的测定和锰矿物平衡的研究·····	侯 瑛 张 勇 (1)
岩石、矿石中微量铀、钍的连续测定 ·····	陈文华等 (13)
岩石中微量铀、钍、钷及稀土总量的分离和测定——离子交 换-光度法·····	王正珍 雷剑泉 (21)
岩石、矿物中锆、钪的反相纸色谱分离及分光光度法测定 ·····	田淑贵 陶 朱 (27)
硅酸盐岩石、矿物中氟、氯的离子选择电极分析 ·····	侯 瑛等 (33)
硫酸钡作基准物质的探讨及岩石、矿物和陨石中硫的测定 ·····	谢长生 (43)
岩矿中微量硼的纸层分离和测定 ·····	高思登 李乙雨 (48)
一滴雾化火焰原子吸收法测定微量菱铁矿中的铁、镁、锰、钙 ·····	李 明等 (52)
岩石、矿物中金的无火焰原子吸收测定 ·····	郭安贞等 (56)
岩石、矿石和矿物中稀土元素的光谱直接定量测定 ·····	来宝宽等 (61)
铅锌矿中镓、铟、锗、铊和银的光谱定量测定 ·····	邢爱华 任学谦 (71)
激光光谱基线换算近似定量分析在地质上的初步应用 ·····	冯强波等 (78)
应用激光光谱全谱图比较法鉴定微粒矿物 ·····	巩积文 (83)
1600kg/cm ² 压力传感器的设计原理及灵敏度计算 ·····	朱成明 傅慧芳 (87)
显微分光光度计的研制 ·····	杨振国等 (92)
激光干涉热膨胀仪的研制·····	王辅亚等 (99)
II 型金刚石初选仪的研制 ·····	杨振国 马钟玮 (107)
数字打印机与各种数字显示装置的联用自动控制 ·····	陈再明 沈承德 (113)
岛津 QV-50 型分光光度计的改制·····	莫德明等 (116)
矿物微波介电常数测量装置 ·····	赖兆生 冯俊明 (121)
高温高压下铁橄榄石电导率的测量 ·····	谢鸿森等 (128)
一种新型的超高压装置——金刚石压腔的性能和使用 ·····	翁克难等 (133)
真空石英管法合成硫化物矿物的技术 ·····	吴大清等 (138)
一种再现精度较好的移液装置 ·····	朱咏煊 (141)

锰矿石中锰的原子价、活性氧的测定和 锰矿物平衡的研究

侯 瑛 张 勇*

自然界中的锰是一种易于氧化还原的元素。在不同地质环境中,它会形成不同价态的锰矿物。因此,锰的氧化还原状态可以作为研究含铁和不含铁的锰沉积环境或其运动条件的一种重要地球化学标志^[1]。测定锰矿石中不同价态锰的含量^[2-5],可以得知锰的赋存形式和它们各自所占的份数。通过活性氧的分析又可以了解锰矿石的氧化能力,从而有助于判断锰矿床形成、演化过程的氧化还原条件。为此,我们用化学方法研究了不同价态锰矿物的物相分离,对二、三、四价锰和活性氧进行了测定,并根据锰矿物的平衡关系对棠甘山和遵义锰矿石中不同价态锰的分析数据进行了初步讨论。

一、实 验

(一) 样 品

为了对不同价态的锰矿物在各种溶剂中的溶解量和物相分离方法进行实验,我们采用了相当于软锰矿、黑锰矿、菱锰矿的 MnO_2 、 Mn_3O_4 、 MnCO_3 (光谱纯)和相当于褐锰矿、方锰矿的 Mn_2O_3 与 MnO (实验制备)作为标准化合物。

Mn_2O_3 是由二氧化锰灼烧分解制备的 $\left(4\text{MnO}_2 \xrightarrow[\Delta]{700^\circ\text{C}} 2\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2\right)$,并由称量灼烧前后锰的氧化物重量来计算失氧量以确证反应产物为所需化学成分; MnO 则在加热下以氢气还原 MnO_2 来制备 $\left(\text{MnO}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow[\Delta]{700^\circ\text{C}} \text{MnO} + \text{H}_2\text{O}\right)$,由失氧量和颜色鉴定反应产物是否为 MnO 。

用作不同价态锰和活性氧测定的样品磨至 250 目,以利于溶解和反应,否则会影响测定结果的精确度。

(二) 试 验 方 法

(1) 二价锰碳酸盐和氧化物用含 0.8% H_2SO_4 的 6N $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液溶解、离心,将澄清液与残渣分离,然后用高氯酸将澄清液中的二价锰氧化为三价,并以硫酸亚铁铵溶液进行电位滴定;三价锰氧化物以含 15% HPO_3 的 18N H_2SO_4 溶解、离心,将不溶物分离,同样以硫酸亚铁铵溶液对三价锰进行电位滴定。在分离二、三价锰后的残渣中测定四价锰,

* 成都地质学院学生。

其方法与活性氧的测定相同^[3-5]。

(2) 以草酸盐法测定活性氧^[6-9],但需在测定过程中加入 Fe^{2+} (或 Cu^{2+}) 阻滞剂。测定时锥瓶塞上空气隔绝管并避免光线照射,以免草酸钠被空气中的氧所氧化和产生光化分解。

二、结果和讨论

(一) 不同价态锰矿物的选择溶解

二价锰氧化物和碳酸盐具有在酸度较小和中性铵盐溶液中被分解并形成 $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的特性,且溶解量随铵盐种类及浓度的不同而有差异。当硫酸铵和氯化铵浓度增至 6N 时,在室温 (29℃) 下 MnO 的溶解量分别为 19.73mM/l 和 13.19mM/l。这说明 MnO 在氯化铵溶液中的溶解速度比在硫酸铵溶液中慢。实际上,这两种铵盐的 6N 溶液都已接近饱和浓度,继续增加它们的浓度不仅无助于增加二价锰矿物的溶解量,反而会析出铵盐。 MnO 在氯化铵溶液中的溶解曲线于 5—6N 呈现的弯曲,就是由于在此浓度区间析出了 NH_4Cl 结晶的缘故 (图 1)。此外, MnO 在醋酸铵溶液^[10]中的溶解度较小,在室温下放置两昼夜其溶解量仅 4.66mM/l。

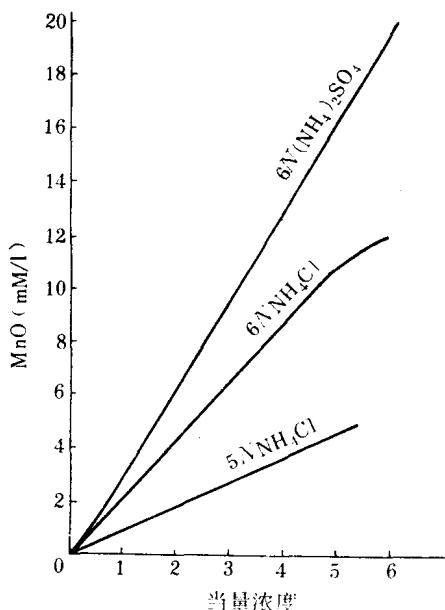


图1 MnO 在不同铵盐溶液中的溶解曲线

在水浴上加热的条件下, MnO 在各种铵盐溶液中的溶解速度变快,而仍以在硫酸铵溶液中溶解量最多,可达 20.4mM/l,但 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 和 MnO_2 在此铵盐溶液中均难溶解。在中性硫酸铵溶液中, MnCO_3 的溶解速度较慢,若以含有 0.8% 硫酸的 6N 硫酸铵溶液为溶剂则溶解较快,此时,所取的 39.65mg MnO 能全溶,而其他价态锰氧化物的溶解量仍然很小或未见溶解 (表 1)。因此,以硫酸酸化的硫酸铵为溶剂所提取的锰,实为菱锰矿和方锰矿中二价锰的总含量。这些二价锰究竟以何种状态赋存,可视矿石中 CO_2 含量而定。

表 1 在不同溶剂中不同价态锰化合物的溶解量

序号	称取量 (mg)					溶剂	溶解条件	溶解量 (mg)
	MnCO ₃	MnO	Mn ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄	MnO ₂			
1	45.35	—	—	—	—	25ml 含 0.8% H ₂ SO ₄ 的 6N (NH ₄) ₂ SO ₄ 溶液	沸水浴上加热 30 分钟	45.35
2	57.62	—	—	—	—			57.62
3	38.41	—	—	—	—		室温 (29℃) 放置 1 小时	38.41
4	44.78	—	—	—	—			44.78
5	—	38.73	—	—	—		沸水浴上加热 1 小时	38.73
6	—	39.65	—	—	—			39.65
7	—	—	29.46	—	—		沸水浴加热 1.5 小时	0.28
8	—	—	23.74	—	—			0.17
9	—	—	—	47.26	—			0.11
10	—	—	—	25.61	—			0.24
11	—	—	—	—	38.52		25ml 6N (NH ₄) ₂ SO ₄ 溶液	—
12	—	—	—	—	43.77			—
13	—	47.45	—	—	—		沸水浴上加热 2 小时	36.25
14	—	26.74	—	—	—			26.74
15	—	53.29	—	—	—		室温放置 3 小时	35.01
16	—	14.00	—	—	—			14.00
17	—	—	21.15	—	—		沸水浴加热 2.5 小时	—
18	—	—	26.50	—	—			—
19	—	—	—	43.40	—			—
20	—	—	—	35.31	—			—
21	—	—	—	—	15.32		25ml 6N NH ₄ Cl 溶液	—
22	—	—	—	—	20.53			—
23	—	13.00	—	—	—		室温放置 3 小时	13.00
24	—	27.70	—	—	—			23.40
25	—	36.78	—	—	—		沸水浴加热 2 小时	25.24
26	—	17.87	—	—	—			17.87
27	—	—	10.60	—	—		沸水浴加热 2.5 小时	0.20
28	—	—	22.34	—	—			0.50
29	—	—	—	15.80	—			—
30	—	—	—	34.25	—			—
31	—	—	—	—	42.50		25ml 5N NH ₄ AC 溶液	—
32	—	—	—	—	37.74			—
33	—	10.85	—	—	—	25ml 5N NH ₄ AC 溶液	室温放置 46 小时	8.26
34	—	3.20	—	—	—		沸水浴加热 2 小时	3.20

三价锰矿物的选择溶解可用 HPO₃ + H₂SO₄ 及 HF + KF + H₂SO₄ 两类溶剂。Mn₂O₃ 和 Mn₃O₄ 均能溶于这两类溶剂中, 而 MnO₂ 却难于溶解 (表 2)。这是因为以 HPO₃ + H₂SO₄ 为溶剂时, Mn₂O₃ 和 Mn₃O₄ 的三价锰与偏磷酸形成 MnP₄O₁₂ 络合物而溶解的。实验证明: 溶剂的 H₂SO₄ 浓度为 36N 或 18N 对三价锰氧化物的溶解有同样好的效果;

溶于溶剂的 Mn^{3+} 呈偏磷酸络合物存在;溶液中有足够大的 H^+ 浓度;在实验过程中未发生歧化反应。实验最好用含偏磷酸的 18N H_2SO_4 溶剂,它粘滞性较小,便于操作。

表 2 三价和四价锰氧化物的溶解

序号	称取量 (mg)			溶 剂	溶解条件	溶解量 (mg)
	Mn_2O_3	Mn_3O_4	MnO_2			
1	13.24	—	—	25ml 含 15% HPO_3 的浓 H_2SO_4	沸水浴上加热 1 小时	13.57
2	11.95	—	—			11.84
3	—	16.84	—			16.63
4	—	12.32	—			12.47
5	—	—	24.74		沸水浴上加热 2.5 小时	—
6	—	—	16.90			—
7	—	—	23.62			—
8	17.43	—	—	25ml 含 15% HPO_3 的 18N H_2SO_4	沸水浴上加热 1 小时	17.61
9	12.75	—	—			12.59
10	—	14.82	—			14.54
11	—	13.14	—			13.31
12	—	—	31.21		沸水浴上加热 2.5 小时	—
13	—	—	24.37			—
14	12.34	—	—	25ml 含 12% $HF + 2\%KF$ 的 2N H_2SO_4	沸水浴上加热 1 小时	12.60
15	21.45	—	—			21.08
16	—	8.75	—			8.64
17	—	14.74	—			14.62
18	—	—	20.52		沸水浴上加热 2 小时	0.15
19	—	—	18.63			0.06

在提取二价和三价锰后,所剩残渣中即含软锰矿。这种四价锰的氧化物易被稀 $H_2SO_4 + Na_2C_2O_4$ 或 $CH_3COOH + Na_2SO_3$ 等含有适当还原剂的溶剂所溶解。若在沸水浴上加热,1 小时内可将 250mg MnO_2 全部溶解。四价锰矿物的溶解和测定虽有几种方法,但以草酸盐法最简便,且有较好的重现性。因此,我们选用了这种方法。关于此法存在的问题及消除干扰的方法,将在活性氧的测定一节中叙述。

若样品中有蔷薇辉石 $[(Mn, Ca)SiO_3]$ 、铁锰橄榄石 $[(Fe, Mn)SiO_4]$ 等含锰硅酸盐存在,则它们在所用的各种溶剂中均不溶解。这些矿物中的锰一般为二价,必要时可将其滤出,以水洗涤后用碱熔融并转化成硫酸溶液,用作测定硅酸盐矿物中的二价锰。

(二) 测定不同价态锰的实验条件

二价锰的测定使用高氯酸氧化-硫酸亚铁铵溶液电位滴定法。氧化前,先向含锰硫酸铵溶液加入 15ml 磷酸并蒸除大部水分,然后加 15 滴高氯酸和 3ml 硝酸,并加热 10 分钟以使氧化完全。在高氯酸氧化时,若以硫酸代替磷酸或无硝酸存在,则不能将二价锰全部氧化为 Mn^{3+} , 结果明显偏低。为避免残余高氯酸对滴定的影响,应将上述溶液以蒸馏水稀释约 5 倍并冷却至室温,再行滴定。滴定曲线的突跃范围达 520mV, 等当电位在 600mV 处(图 2(1))。

溶于 $\text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶剂的褐锰矿等矿物的锰仍保持三价，并呈现特征的蓝紫色。待其溶解完全，将溶液冷至常温并以水稀释约 3 倍，即可用硫酸亚铁铵溶液直接滴定三价锰。由于与测定二价锰时底液不同，因此其等当电位移至 820mV 处（图 2(2)）。

实验表明，以硫酸亚铁铵电位滴定法测定二价和三价锰简便快速，结果良好（表 1—2）。

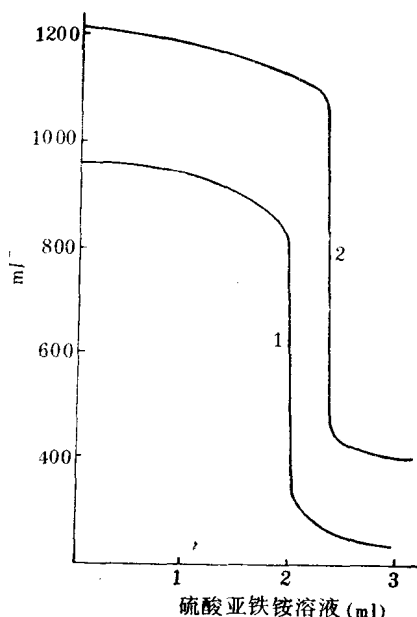
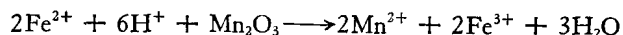
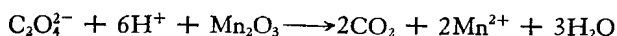


图 2 测定二价和三价锰的电位滴定曲线

（三）活性氧测定中的问题

1. 活性氧的定义 在过去出版的一些书刊中有时将活性氧定义为：二氧化锰被还原为二价锰的氧化物时释放的氧量，并以 $\text{MnO}_2\%$ 表示^[4,10]，通常以草酸盐或硫酸亚铁铵法测定。然而，以这些方法测定的活性氧与上述定义并不完全符合，因为在测定过程中，除了矿石中的二氧化锰氧化了 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 或 Fe^{2+} 而使四价锰变成 Mn^{2+} 外，其中的 Mn_2O_3 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 或 Fe^{2+} 同样可产生氧化还原反应：



因此，若不对三价和四价锰的氧化物作物相分离，矿石中的这两种氧化锰在反应过程中都将与还原剂作用并放出一定的氧量。所以，活性氧应是三价与四价锰的氧化物各自还原为一氧化锰时释放的氧量之和。由此可见，尽管活性氧常以 $\text{MnO}_2\%$ 表示，但它与四价锰测定数据的意义却不相同（表 3）。

2. 不同浓度 Mn^{2+} 存在下， $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的催化分解^[12] 在锰(II)离子存在下，溶于试液中的氧或大气氧会与稀硫酸溶液中的草酸作用而产生过氧化氢^[6]。其中 OX 表示草酸根。反应式为：

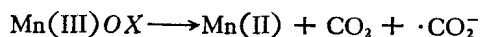
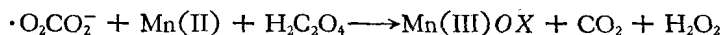
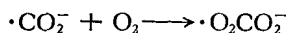
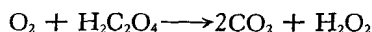


表 3 Mn_2O_3 与 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的反应

Mn_2O_3 取量 (g)	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 存在量 (g)	与 Mn_2O_3 反应的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 量 (g)	测定方法	Mn_2O_3 测得量		释放的氧量 (g)
				g	%	
0.10795	0.23930	0.08899	KMnO_4 滴定	0.10487	97.15	1.07×10^{-3}
0.09110	0.20470	0.07500		0.08838	97.01	8.98×10^{-3}
0.09764	0.21750	0.08070		0.09510	97.40	9.63×10^{-3}
0.10000	0.13400	0.08249		0.09720	97.20	9.85×10^{-3}
0.10000	0.13400	0.08249		0.09720	97.20	9.85×10^{-3}
0.10000	0.13400	0.08208		0.09673	96.73	9.80×10^{-3}



上述反应,可写为:



这一反应是造成草酸盐分解并使活性氧测定结果偏高的主要原因。为此,我们进行了实验(表 4)。表 4 的数据证明了 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 分解反应的存在,它在一定范围内与 Mn^{2+} 量有关。因此,在测定活性氧时应消除氧气并阻滞草酸分解反应的发生。

表 4 含 Mn^{2+} 溶液中,草酸的分解

锰(II) 存在量 (mg)	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 加入量 (g)	沸水浴加热 2 小时 后 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 剩余量 (g)	测定方法	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 分解量 (mg/mM)
0	0.13400	0.13410	KMnO_4 滴定	-0.05
11	0.13400	0.13360		0.20
44	0.13400	0.13340		0.30
77	0.13400	0.13330		0.35
110	0.13400	0.13260		0.80
165	0.13400	0.13120		1.40
220	0.13400	0.12900		2.50

3. 铁(III)、铜(II)阻滞剂和空气隔绝管的作用 在测定活性氧的溶样过程中,即在含 Mn^{2+} 的草酸钠溶液中,加入 Fe^{3+} 或 Cu^{2+} 离子可以阻滞草酸的分解反应(表 5)。草酸盐量为 1mM 时, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 阻滞剂需用 1.5mM,而当加入 $>0.5\text{mM}$ CuSO_4 时也能获得良好的阻滞效果。向草酸溶液加入 CuSO_4 ,会出现草酸铜沉淀,但在溶样过程中即可将沉淀溶解,不影响测定结果。

此外,若在沸水浴上溶样时不加阻滞剂和不用空气隔绝管,活性氧的测定结果将随试液中草酸盐量的加多而增高,而若加入足够量的阻滞剂并在所用锥瓶上加空气隔绝管,则即使有较多过量的草酸盐也能得到精确的结果(表 6)。但表 5 的数据表明, Fe^{3+} 或 Cu^{2+} 对草酸分解反应的阻滞作用较空气隔绝管重要得多。

4. 酸度和光照对含 Mn^{2+} 草酸盐溶液的影响 用于溶解矿样的草酸钠溶液中的硫酸浓度对草酸分解有显著影响,其分解量随硫酸浓度的增加而增大。当试液中含 Mn^{2+} 为 109.9mg、硫酸浓度增至 15N 以上时,草酸趋于完全分解,唯当硫酸为 3—4N 以及含同量 Mn^{2+} 时,在沸水浴上加热 2 小时,草酸分解量仅 2.45mg/mM。这一结果与贝远视

表 5 铁(III)、铜(II)和空气隔绝管对草酸氧化分解反应的阻滞作用

阻滞剂或空气隔绝管	阻滞剂量 (mg)	Na ₂ C ₂ O ₄ 量 (mg)	锰(II)量 (mg)	加热时间 (小时)	草酸分解量 (mg/mM)
—	0	268	21.84	2.5	2.5
空气隔绝管	0	268	21.84	2.5	2.4
CuSO ₄	80	268	21.84	2.5	1.35
	160	268	21.84	2.5	0.70
	240	268	21.84	2.5	0
Fe ₂ (SO ₄) ₃	200	268	21.84	3.5	0.88
	400	268	21.84	3.5	0.25
	600	268	21.84	3.5	0

表 6 过量草酸钠对测定活性氧的影响

样 品	称 量 (g)	Na ₂ C ₂ O ₄ 加入量 (g)	过量 Na ₂ C ₂ O ₄ (g)	MnO ₂ (%)	备 注
软锰矿人工样	0.17130	0.40200	0.1425	98.31	未用空气隔绝管和阻滞剂, 溶样 2 小时
	0.16690	0.53600	0.2833	98.24	
	0.16890	0.67000	0.4137	98.47	
	0.16835	0.80400	0.5470	99.05	
	0.16745	1.07200	0.8154	99.44	
软锰人工样	0.17364	0.33500	0.07474	97.26	加阻滞剂和空气隔绝管, 溶样两小时
	0.17216	0.40200	0.14380	97.32	
	0.16875	0.53600	0.28229	97.56	
	0.16670	0.67000	0.42004	97.30	
	0.16539	0.80400	0.55555	97.48	
	0.17015	1.07200	0.81532	97.89	

表 7 光照对草酸分解的影响

光照条件	Na ₂ C ₂ O ₄ 分解量 (mg/mM)		备 注
	未加阻滞剂	加 Fe ₂ (SO ₄) ₃ , 600mg	
阳光直射 试液	12.4	1.0	均在沸水浴上加热 2 小时, 光线照射或避光时间与此同; 试液含 锰(II) 109.9mg
	12.6		
150W 灯光 照射试液	2.3	0.8	
	2.2		
弱光照射 试液	1.8	0.5	
	2.1		
试液避光	1.5	0.5	
	1.6		

等^[4,10]的结论恰好相反。但经反复实验证实,上述结果是正确的。因此,溶样时,硫酸浓度不宜太大,以 3.5N 为宜。此时若有足够量的阻滞剂存在,草酸的分解量可忽略不计。

光照实验是在阳光和 150W 灯光直射试液的条件下进行的,而对照实验则在弱光和避光情况下进行。所得结果表明,阳光直射能使 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 明显分解,150W 灯光和弱光照射时分解量次之。但加 Fe^{3+} 阻滞剂后,便有效地抑制了这种光化分解反应(表 7),使四价锰和活性氧的测定误差大为降低。

5. 高锰酸钾滴定草酸盐时硫酸浓度的影响 以高锰酸钾溶液滴定草酸盐时,硫酸浓度对滴定结果有较大影响(表 8)。在 3N 以上范围内,滴定误差随硫酸浓度降低而减小。因此滴定应在 3—3.5N 硫酸浓度范围内进行。试液温度则应保持约 80℃。

表 8 高锰酸钾溶液滴定草酸盐时硫酸浓度的影响

Na ₂ C ₂ O ₄ 存在量 (g)	试液的硫酸浓度 (N)	高锰酸钾消耗量			误差(%)
		实 测 值		理 论 值 (mg)	
		ml	mg		
0.20725	27.0	25.73	103.26	97.77	5.62
0.19300	21.9	23.85	95.71	91.03	5.14
0.20115	18.0	24.70	99.13	94.84	4.49
0.19935	13.5	23.90	95.92	94.02	2.02
0.20585	9.0	24.50	98.32	97.09	1.27
0.20230	8.0	24.01	96.36	95.41	1.00
0.19960	6.0	23.63	94.83	94.14	0.73
0.18970	4.0	22.39	89.85	89.47	0.42
0.19135	2.0	22.45	90.09	90.25	0.18

三、锰矿石中不同价态锰和活性氧的分析

(一) 程 序

1. 矿石中不同价态锰的分离和测定 称取 100—200mg 锰矿石粉末于 200ml 烧杯中,加入 50ml 含有 0.8% H_2SO_4 的 6N $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液,搅拌,在沸水浴上溶解约 1.5 小时。离心分离并以水洗残渣 5 次,在离心所得澄清液中测定二价锰。为此,向该溶液加入 15ml 磷酸,低温蒸发至大部分水逸出,加入 15 滴高氯酸和 3ml 硝酸,再加热 10 分钟,使二价锰全部氧化为三价锰。冷却,加水 100ml,插入铂电极和饱和甘汞电极,用 0.02N 硫酸亚铁铵溶液滴定。

向分离二价锰后的残渣加入 50ml 含 15% (W/V) HPO_3 的 18N H_2SO_4 ,置沸水浴上溶解 1.5 小时。离心分离,以少量溶剂和水将残渣各洗 3—4 次。在分离液中测定三价锰,即向含 Mn^{3+} 的冷溶液加入 100ml 蒸馏水,插入铂与饱和甘汞电极,以 0.02N 硫酸亚铁铵溶液进行电位滴定。

在分离二、三价锰后的残渣中测定四价锰,分析程序见活性氧的测定。

2. 活性氧的测定 称取 200mg 锰矿石粉末于 200ml 锥形瓶中,准确加入 30ml 含 600mg $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 阻滞剂的 0.2N 草酸钠溶液和 40ml 8N H_2SO_4 (用前煮沸并冷至室温),以空气隔绝管塞住锥瓶颈部。摇动溶液,在沸水浴上溶解 1.5—2 小时,注入煮沸后冷至 80℃ 的热水 50ml,用 0.05N 高锰酸钾标准液滴定至淡紫色。

(二) 分析结果

以上述程序对棠甘山和遵义锰矿中不同价态锰及活性氧进行了分析(表9)。表9中各种数据的重现性良好,三价和四价锰的总含量与活性氧的测定结果吻合,而后者与硫酸

表9 湖南棠甘山和贵州遵义锰矿石中不同价态锰与活性氧的测定结果*

产地	序号	矿物名称	不同价态锰及其矿物(%)						总锰量(%)		活性氧 (MnO ₂ %)		
			二 价 锰		三 价 锰		四 价 锰		不同价态锰含量	测定的全锰量	Mn ³⁺ + Mn ⁴⁺ (以 MnO ₂ % 表示)	草酸钠法	硫酸亚铁铵法
			Mn ²⁺	MnCO ₃	Mn ³⁺	Mn ₂ O ₃	Mn ⁴⁺	MnO ₂					
湖南棠甘山锰矿	1	网纹氧化锰矿石	34.31 34.21	4.62 41.38 (MnO)	2.48 2.58	3.56 3.70	22.22 22.93	35.16 36.29	59.01 59.72	/	39.09 40.37	38.02 38.33	38.00 38.41
	2	网纹氧化锰矿石	14.71 14.12	30.77 29.54	3.47 3.54	4.99 5.08	37.60 37.43	59.51 59.24	55.78 55.09	/	64.99 64.83	62.06 62.54	61.48 62.23
	3	网纹氧化锰矿石	0.41 0.41	0.86 0.86	9.79 10.06	14.07 14.45	33.21 33.01	52.55 52.24	43.41 43.48	43.00 43.16	68.05 68.16	67.93 68.30	/
	4	葡萄状氧化锰矿石	2.50 2.74	5.23 5.73	1.92 1.87	2.76 2.68	49.04 48.02	77.91 76.60	53.46 52.63	/	80.84 78.95	79.12 79.48	79.26 78.88
	5	葡萄状氧化锰矿石	2.76 2.88	5.77 6.03	4.09 4.16	5.88 5.98	47.98 48.29	75.93 76.43	54.83 55.33	/	82.40 83.00	78.87 79.32	78.57 78.63
	6	葡萄状氧化锰矿石	1.11 1.27	2.32 2.66	3.32 4.08	4.77 5.86	47.13 45.90	74.58 72.63	51.56 51.25	51.42 51.38	79.83 79.09	79.42 79.24	/
	7	葡萄状氧化锰矿石	2.22 2.26	4.64 4.73	8.26 8.18	11.87 11.75	39.07 39.05	61.83 61.79	49.55 49.49	49.22 49.48	74.90 74.79	74.41 74.32	/
	8	条带状锰矿石	11.19 10.89	23.41 22.78	0.88 0.75	1.26 1.08	5.86 5.62	9.27 8.89	17.93 17.26	/	10.66 10.08	9.76 9.18	9.15 9.03
	9	条带状锰矿石	12.53 12.79	26.21 26.76	1.69 1.58	2.43 2.27	5.65 5.76	8.94 9.12	19.87 20.13	/	11.62 11.62	10.51 10.07	10.01 10.11
	10	条带状锰矿石	24.37 24.28	50.98 50.80	1.63 1.50	2.34 2.16	4.44 4.77	7.02 7.55	30.44 30.55	/	9.60 9.92	8.23 8.49	8.00 8.27
	11	条带状菱锰矿石	22.18 22.27	46.40 46.59	— —	— —	— —	— —	22.18 22.27	22.86 23.13	— —	— —	/
	12	菱锰矿石	24.53 24.18	51.32 50.58	— —	— —	— —	— —	24.53 24.18	26.70 26.63	— —	— —	/
	13	菱锰矿石	20.59 21.10	43.08 44.14	— —	— —	— —	— —	20.59 21.10	21.38 21.12	— —	— —	/
	14	贫锰矿夹层	15.30 14.93	32.01 31.24	0.48 0.54	0.69 0.78	4.35 4.15	6.88 6.57	20.13 19.62	/	7.64 7.42	7.73 7.25	7.36 7.08
	15	含黄铁矿贫锰矿石	14.69 14.37	30.73 30.06	— —	— —	— —	— —	14.69 14.37	14.95 14.61	— —	— —	/
遵义锰矿	16	网纹氧化锰矿石	0.59 0.59	1.23 1.23	7.57 7.39	10.88 10.62	35.05 35.20	55.46 55.70	43.21 43.18	43.92 43.83	67.44 67.40	67.19 67.19	/
	17	网纹氧化锰矿石	0.86 0.84	1.80 1.76	4.35 4.31	6.25 6.19	51.11 51.57	80.88 81.60	56.32 56.72	57.66 57.66	87.76 88.43	88.08 88.20	/
	18	菱锰矿石	14.46 14.23	30.25 29.77	— —	— —	— —	— —	14.46 14.23	14.98 14.94	— —	— —	/

* 表中“—”表示未测出;“/”表示未测定。

亚铁铵法获得的对照数据相一致,且各价态锰的含量与高氯酸-硫酸亚铁铵法测得的总锰量也基本相符。由此表明,本文所述的测定原子价和活性氧的方法有较好的精确度。

四、锰矿石中锰矿物的平衡

将表 9 中二、三、四价锰的分析数据作归一化处理,并分别以菱锰矿 (MnCO_3)、褐锰矿 (Mn_2O_3) 和软锰矿 (MnO_2) 型式填入三元成分图 (图 3) 后即可看到: 在所研究的锰矿石中, 上述三种矿物成分的平衡点多数分布在三角形图底边两端的区域内。由此可将这些矿石分为富软锰矿和富菱锰矿两类, 而其中褐锰矿均较少。这些结果表明自然界的软锰矿和菱锰矿较褐锰矿稳定得多。

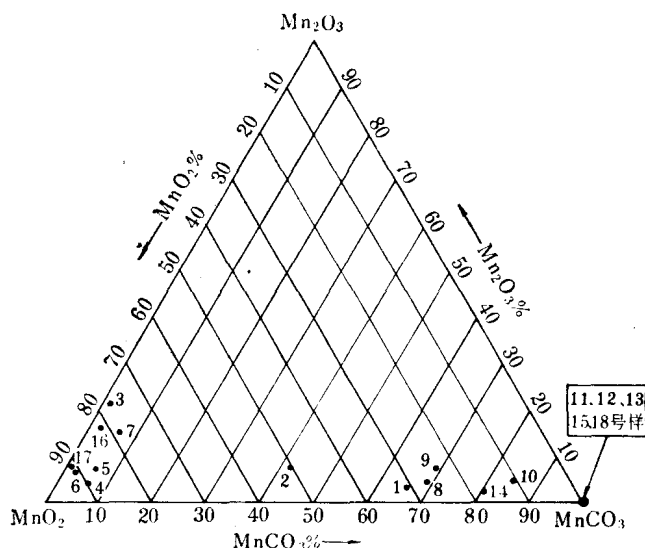
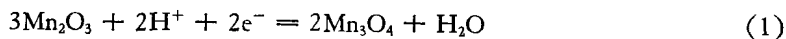


图 3 锰矿石的三元成分图

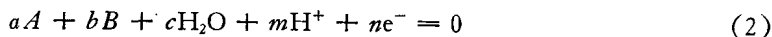
上述现象可由锰矿物平衡及其 pH-Eh 图得到验证和解释。

根据休伯和克劳斯科普夫的论述^[11], 在海水条件下锰矿物之间有如下关系:

褐锰矿-黑锰矿的平衡关系式:



将上式右侧的化学符号移至左侧, 即可归属于下述类型的反应



此反应的标准电位 E_0 可由反应中各组分的标准自由能 ΔF_x^0 算出:

$$E_0 = \frac{a\Delta F_A^0 + b\Delta F_B^0 + c\Delta F_{\text{H}_2\text{O}}^0 + m\Delta F^0}{23060n} \quad (3)$$

而反应的电位 Eh 则可通过能斯特方程导出的下述方程式计算:

$$\text{Eh} = E^0 - \frac{0.0591m}{n} \text{pH} + \frac{0.0591}{n} [a \log a_A + b \log a_B] \quad (4)$$

将由式(3)算得的 E_0 值代入式(4), 并将反应(1)中的固体物质和 H_2O 的活度 a 取作

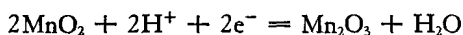
* 标准自由能数据根据 Н. М. Барон, Краткий справочник физико-химических величин (1955)。

1, 则得:

$$Eh = 0.559 - 0.0591pH \quad (5)$$

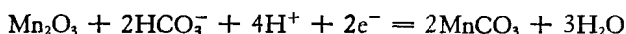
方程式(5)代表 25℃, 褐锰矿与黑锰矿达到热力学平衡时, 两种矿物共存界线上的轨迹。用同样方法处理, 可得:

软锰矿-褐锰矿的平衡



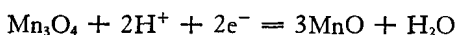
$$Eh = 1.045 - 0.0591pH$$

褐锰矿-菱锰矿的平衡



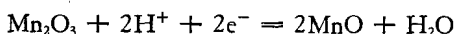
$$Eh = 1.429 - 0.118pH + 0.0591 \log a_{HCO_3^-}$$

黑锰矿-方锰矿的平衡



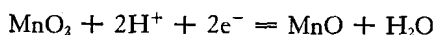
$$Eh = 0.240 - 0.0591pH$$

褐锰矿-方锰矿的平衡



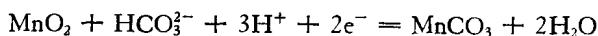
$$Eh = 0.347 - 0.0591pH$$

软锰矿-方锰矿的平衡



$$Eh = 0.696 - 0.0591pH$$

软锰矿-菱锰矿的平衡



$$Eh = 1.237 - 0.089pH + 0.0296 \log a_{HCO_3^-}$$

若假定一系列 pH 值并代入与上述各种矿物平衡相当的 pH-Eh 关系式, 便可算出一组 Eh 值。由此即可在 pH-Eh 图上绘出各种锰矿物稳定范围的边界 (图 4)。

天然溶液中锰的浓度很少大于 5ppm, 故在图 4 中绘出了这一浓度 Mn^{2+} 离子的“等浓度线”。在此 5ppm 线右侧部分的稳定范围界线才较有实际意义。

从图 4 可以看到, pH 值越大, 锰的氧化越充分。而在一定 pH 和 Eh 条件下, 只有那些稳定范围与此相适应的锰矿物才能稳定地共生。例如在正常海水中, 即 pH 为 7.0—8.5, Eh 值为 0.35—0.45 的情况下, 比较有利于形成 Mn_2O_3 和 MnO_2 沉积; 若海水中碳酸 (总量一般为 0.0002M) 及 Mn^{2+} 离子浓度较高, 亦可呈 $MnCO_3$ 析出, 但二价锰离子却不能形成 MnO 。

然而需要指出, Mn_2O_3 虽然可从海水中析出, 但它所在的环境系中性或微碱性, 在此条件下它将因歧化反应而有变为软锰矿和二价锰离子的倾向。因此, Mn_2O_3 是不稳定的。由歧化反应而来的二价锰离子亦可与海水中的碳酸相结合而成为菱锰矿。

根据上述讨论可以认为: 不同价态锰矿物的沉积, 主要受沉积水的 pH 和 Eh 值的控制, 已经沉积的锰矿物将因它本身的性质和环境中的其他物理化学因素而变化, 锰矿石中往往富含菱锰矿或软锰矿, 就是这种变化的结果。棠甘山和遵义锰矿石中锰原子价的大部分分析数据及其三元成分图所表明的现象恰好为上述变化的结果提供了证据。

表 9 内棠甘山锰矿石 1 号样品中赋存较多的方锰矿, 这可能表明了已沉积的四价或

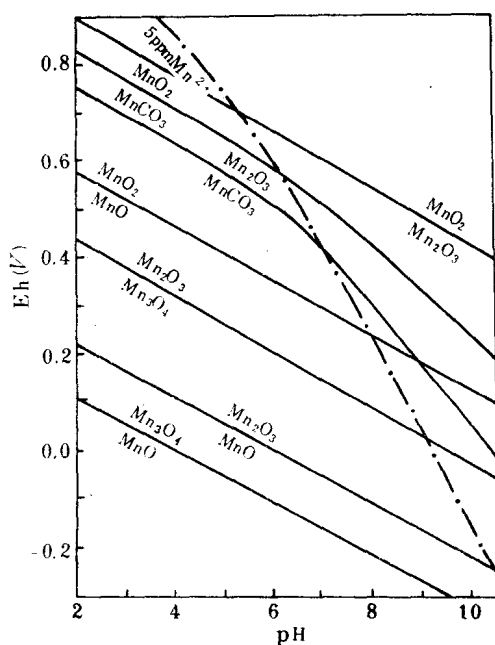


图4 各种锰化合物的 pH-Eh 关系图

三价锰氧化物的另一种变化，即它们可与其共生的还原性物质相作用而释放活性氧。此样品的活性氧的确比同类矿石中的含量低得多。

参 考 文 献

- [1] Hem, J. D., Bull. Geol. Soc. Am., 83(1972), 443—450.
- [2] Долиро-Добровольский, В. В. и др., Разработка методики определения минералогических и химических компонентов марганцевых руд, Издательство механобр. Москва, 1935.
- [3] Лаврухина, А. К., ЖАХ, 4, 1(1949), 40.
- [4] 岩石矿物分析编辑组编,《岩石矿物分析》,地质出版社, 1974, 283.
- [5] 矿物分析经验交流会议报告汇编编辑组编,《矿石分析经验交流会议报告汇编》,冶金工业出版社, 1959, 223.
- [6] Freeman, D. S. and Chapman, W. G., Analyst, 96(1971), 865—869.
- [7] Nadirshaw, M. and Cornfield, A. H., Analyst, 93(1968), 475.
- [8] Prasad, R., Talanta, 21, (1974), 951—954.
- [9] Pantong, D. A. and Siddigi., Talanta, 9, (1962), 811—821.
- [10] 贝远福、赵皇民,化学学报, 31, 1(1965), 1—6.
- [11] Н. 莱普编,铁的地球化学翻译组译,《铁的地球化学》,地质出版社, 1980, 58—89.
- [12] Katz, M. J. et al., Anal. Chem., 28(1956), 507.

岩石、矿石中微量铀、钍的连续测定

陈文华 方秀英 彭金莲

2-(5-溴代-2-吡啶偶氮)-5-二乙基氨基苯酚(简称 Br-PADAP)测定微量铀的分光光度法已有许多报道^[1-3]。该试剂在测定铀的灵敏度和选择性方面均优于偶氮胂 III,缺点是它与铀酰生成的络合物不溶于水。为此,需在大于 30% 的乙醇(或丙酮)溶液中显色。为了使疏水的 $\text{UO}_2\text{-Br-PADAP-F}$ 络合物达到亲水性,本文引入了阳离子表面活性剂-氯代十六烷基吡啶、溴代十六烷基吡啶(CPB)、溴代十六烷基三甲基铵(CTMAB)^[4],从而达到了在水溶液中显色的目的,同时,还提高了方法的灵敏度。

为简化分析手续,提高生产效率,在用同一份试样进行铀和钍的连续测定方面前人已作过一些工作^[5,6]。据文献报道,三辛基氧膦(TOPO)是铀和钍很好的萃取剂,但价格较贵,而三烷基氧膦(TRPO)与 TOPO 具有类似的性质,已用于铀的萃取分离,且价格较便宜^[1,3,8,9],我们对 TRPO 连续萃取分离铀和钍的可能性以及各种实验条件进行了探讨。实验是在 2N 硝酸介质中,在氟存在下,用 TRPO 萃取铀。并以 NaF-CYDTA 反萃取后,用(Br-PADAP)-CPC 光度法测定。留在水相中的钍氟络合物,用加入铝,使铝与氟络合取代出钍(它们的 PK 值分别为: AlF_3 为 19.84, ThF_3 为 17.97)。取代出的钍再用 TRPO 萃取,以 CYDTA 反萃取,并以偶氮胂 III 法测定。

一、实 验

(一) 试剂与仪器

1. 铀标准溶液 称取 0.2358g 八氧化三铀基准试剂,置于 100ml 烧杯中。加入 10ml 浓盐酸、0.5ml 浓硝酸,加热溶解后移至 200ml 容量瓶中,用水稀释到刻度,摇匀。此溶液每 ml 含 1mg 铀。其他浓度的标准溶液以此溶液稀释制备。

2. 钍标准溶液 称取 2.3790g 含四个结晶水的硝酸钍,置于 250ml 烧杯中。加入 100ml 0.5N 盐酸溶解,然后转入 1000ml 容量瓶中,以 0.5N 盐酸稀释到刻度,摇匀。此溶液每 ml 约为 1mg 钍,用重量法标定。其他稀浓度的标准溶液以此溶液稀释制备。

3. 0.05% Br-PADAP 溶液 称取 0.5g Br-PADAP 溶于乙醇,并以乙醇稀释至 1 升。

4. 混合络合剂 称取 5g 1,2 环己烷二胺四乙酸(简称 CYDTA)、5g 氟化钠,6.5g 磺基水杨酸溶于 800ml 水中。滴加 20% 氢氧化钠到试剂溶解,用盐酸和氢氧化钠调至 pH7.8。然后以水稀释至 1 升。

5. 20% (V/V) 三乙醇胺缓冲溶液 量取 200ml 三乙醇胺于 600ml 水中,用 1:1 盐酸中和至 pH7.8,再以水稀释至 1 升。