

利用元素分析仪测定锰结核中化合水

汪依凡 黄德佩 崔淑英

(国家海洋局第二海洋研究所, 杭州)

收稿日期 1989年6月11日

关键词 锰结核, 化合水, 元素分析仪

提要 文章探索了锰结核中化合水的测定方法。其方法的理论依据是, 以测试化合水中的氢为基准, 计算出化合水含量。用红外光谱对样品进行有机质定性分析, 结果表明, 样品中不存在有机质, 因此, 样品中氢含量都可计作化合水中的氢。此方法较重量法的优点是: 避免了碳酸盐中二氧化碳、氟、氯、硫及有机质等易挥发物的干扰。方法的相对标准偏差小于5.5%。

化合水(H_2O^+)是由存在于矿物中的结构水和结晶水所组成, 主要是以化学键能将氢或氢氧基结合在物质结构中。尤其结构水是以化合状态的氢或氢氧基存在于矿物晶格中, 通常加热到300℃在1300℃才分解释出水份。我国近年来开展了对大洋锰结核矿产资源的调查及研究工作。锰结核中化合水的含量在总组份中占有较大的比例, 一般超过10%。因此, 对于锰结核中化合水的测定在进行全分析中是个不可缺少的项目。测定固体物质中含水量的方法已有很多报道^[1,3], 如: 重量法、红外光谱法、近红外反射光谱法、库仑法、热导法、核磁共振法、比色法等。对不同性质的样品, 其含水量可选用相应的方法进行测试。目前, 国内较常用的方法是重量法。其优点是设备简单、投资少。不足之处是样品所含的碳酸盐中的二氧化碳, 硫化物中的硫、氟、氯、有机物等其它易挥发物在高温灼烧中与水份同样会逸出, 这就可能给含水量结果引入误差。对于锰结核样品中化合水的测定方法, 国内尚未见报道。笔者利用元素分析仪(热导原理)测氢的功能, 探索了测定锰结核样品中化合水的含量。避免了重量法中上述不足之处对结果的影响, 并获得了较为满意

的结果。

I. 实 验

I.1. 主要仪器

240C型元素分析仪; 599B型红外光光度仪。

I.2. 测定原理

240C型元素分析仪^[2]可同时测定样品中碳、氢、氮三组份的百分含量。利用样品中氢的结果来计算出样品中化合水的含量。水的分子量为18.01534, 氢的原子量为1.00797, 所以, 由氢含量换算化合水含量的计算公式为:

$$\begin{aligned}\text{H}_2\text{O}^+(\%) &= \frac{\text{H}(\%) \times 18.01534}{2.01594} \\ &= \text{H}(\%) \times 8.9364465\end{aligned}$$

I.3. 测定步骤

I.3.1. 样品预处理

锰结核样品首先粗碎, 然后置于105℃烘箱内干燥, 最后置于球磨机内磨至160目以下。此样品待用。

I.3.2. 元素分析仪的稳定

在仪器通入氦气的情况下, 打开仪器主机电源, 使仪器氧化炉、还原炉及恒温炉加温, 分

别升至工作温度: 950℃, 580℃ 和 75℃。分别接通微电脑、接口、打印机和天平的电源。

1.3.3. 仪器参数测定

打开氧气阀并通入仪器, 在无任何样品的情况下测取仪器的空白值。然后, 在天平上用样品舟准确称取含碳、氢、氮的标准样品, 并放入仪器测定仪器响应参比值(K)。

1.3.4. 样品测试

在样品舟上准确称取锰结核样品 5mg 左右, 送入仪器, 将样品编号及重量输入微电脑, 启动自动操作程序, 12 分钟后, 微电脑和打印机自动显示并打印出 C, H, N 的百分含量。

1.3.5. 计算化合水含量

取样品中氢的百分含量乘以 8.9364465 就可得到样品中化合水的含量。

1.4. 方法准确性

1.4.1. 误差来源分析

锰结核样品除了化合水外, 若不含有其它含氢物质, 那么, 由测得的氢含量计算化合水含量就准确无误了。但是若含有机质, 那么测得的氢并非完全来自化合水, 这就给化合水的结果引进误差。从 240 C 型元素分析仪对 7 个锰结核样品的分析结果(见表 1) 看, 碳含量基本为 0.1%, 氮含量小于 0.1%, 碳和氮可能是无机物中的组份, 也可能是有机物中的组份。若设想样品中碳均以有机质中甲基 ($-\text{CH}_3$) 形式存在, 即可能存在的有机碳能引进最大限度氢的量。在甲基中氢与碳的原子量比为 3.02391:12.01115, 那么, 从测试结果可得有机碳引进的氢含量为 $3.02391 \times 0.1 / 12.01115 = 0.025\%$, 换算成化合水含量为 0.22%。也就是说样品中含 0.1% 有机碳能引起化合水的误差为 0.22%, 对于含化合水为 10% 左右的样品所引起的相对偏差为 1%。同样, 氮若以 NH_3 计, 能引起的

表 1 锰结核样品中碳、氢、氮的测定结果

Tab. 1 Results of C, H, and N in manganese nodule

样 号	元素	12 次测定值(%)												平均值(%)
1	C	0.09	0.10	0.10	0.10	0.09	0.10	0.13	0.10	0.12	0.10	0.08	0.09	0.10
	H	1.38	1.37	1.49	1.47	1.50	1.48	1.40	1.41	1.40	1.41	1.50	1.51	1.44
	N	0.09	0.08	0.08	0.11	0.07	0.09	0.10	0.07	0.07	0.06	0.04	0.04	0.08
2	C	0.12	0.12	0.10	0.11	0.09	0.10	0.11	0.10	0.11	0.10	0.11	0.10	0.11
	H	1.74	1.68	1.63	1.72	1.51	1.63	1.63	1.66	1.57	1.49	1.50	1.51	1.61
	N	0.06	0.06	0.07	0.05	0.13	0.08	0.03	0.04	0.04	0.03	0.07	0.06	0.06
3	C	0.08	0.09	0.06	0.07	0.06	0.12	0.07	0.06	0.06	0.06	0.10	0.08	0.08
	H	1.32	1.36	1.45	1.47	1.34	1.36	1.43	1.33	1.36	1.33	1.36	1.34	1.37
	N	0.09	0.10	0.07	0.06	0.07	0.11	0.05	0.08	0.04	0.04	0.05	0.05	0.07
4	C	0.13	0.14	0.13	0.13	0.13	0.13	0.18	0.16	0.15	0.16	0.13	0.14	0.14
	H	1.50	1.53	1.54	1.64	1.49	1.52	1.38	1.38	1.42	1.44	1.52	1.57	1.49
	N	0.08	0.05	0.07	0.06	0.09	0.09	0.20	0.12	0.08	0.04	0.05	0.04	0.08
5	C	0.12	0.12	0.11	0.10	0.09	0.11	0.10	0.12	0.09	0.10	0.10	0.10	0.11
	H	1.23	1.14	1.14	1.24	1.16	1.20	1.23	1.26	1.18	1.20	1.18	1.19	1.20
	N	0.10	0.09	0.09	0.07	0.10	0.09	0.05	0.06	0.06	0.05	0.07	0.05	0.07
6	C	0.11	0.11	0.13	0.10	0.11	0.11	0.13	0.13	0.16	0.16	0.11	0.14	0.13
	H	1.54	1.62	1.45	1.64	1.56	1.64	1.54	1.55	1.52	1.49	1.61	1.58	1.56
	N	0.05	0.04	0.13	0.06	0.10	0.08	0.10	0.10	0.09	0.08	0.05	0.05	0.08
7	C	0.11	0.12	0.11	0.10	0.11	0.10	0.14	0.12	0.12	0.12	0.11	0.12	0.12
	H	1.54	1.68	1.63	1.64	1.62	1.51	1.53	1.64	1.49	1.50	1.56	1.63	1.58
	N	0.07	0.05	0.07	0.07	0.08	0.11	0.09	0.07	0.05	0.06	0.07	0.08	0.07

最大相对偏差小于1%。

240C型元素分析仪其本身的测定结果所能允许的绝对误差为0.3%，在实际测定标样实验中，笔者将绝对误差控制在0.2%以内，因此，在样品测试中允许绝对偏差为0.2%，由此引起化合水的绝对偏差为1.8%。由此可见，上述锰结核中碳、氮有可能引进的测定误差没超出仪器测定误差。

1.4.2. 锰结核中有机质的定性分析

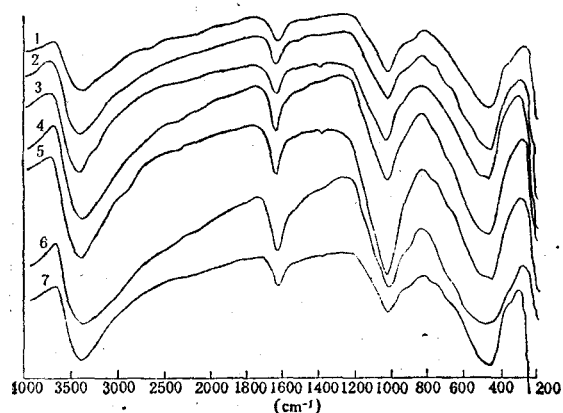


图1 7个样品的红外吸收光谱

Fig. 1 Infrared spectrum for seven samples

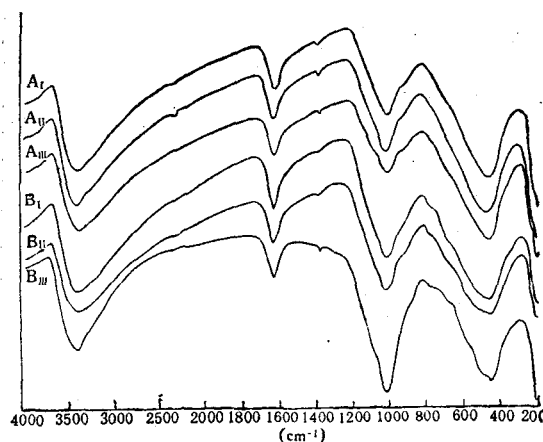


图2 不同形态的红外吸收光谱

Fig. 2 Infrared spectrum for the samples of different forms

A, B 为样品号; I, II, III 为样品的形态号

以锰结核样品中氢含量换算化合水量，要求样品中不含有机质。应该肯定地说，在测定的锰结核样品中低沸点（105℃以下）的有机物是不存在的。因为，样品在预处理过程中，经105℃烘箱干燥，样品中若存在有机质，也只能是高沸点物质。用红外光谱仪对7个锰结核样

表2 锰结核样品中含H、H₂O⁺量及相对标准偏差

Tab. 2 Content and relative standard deviation of H and H₂O⁺ in manganese nodules

样号	1	2	3	4	5	6	7
项目	H% H ₂ O ⁺ %	H% H ₂ O ⁺ %	H% H ₂ O ⁺ %	H% H ₂ O ⁺ %	H% H ₂ O ⁺ %	H% H ₂ O ⁺ %	H% H ₂ O ⁺ %
n							
1	1.38 12.3	1.74 15.5	1.32 11.8	1.50 13.4	1.23 11.0	1.54 13.8	1.54 13.8
2	1.37 12.2	1.68 15.0	1.36 11.2	1.53 13.7	1.14 10.2	1.62 14.5	1.68 15.0
3	1.49 13.3	1.63 14.6	1.45 12.9	1.54 13.8	1.14 10.2	1.45 12.9	1.63 14.6
4	1.47 13.1	1.72 15.4	1.47 13.1	1.64 14.7	1.24 11.1	1.64 14.7	1.64 14.7
5	1.50 13.4	1.51 13.5	1.34 12.0	1.49 13.3	1.16 10.4	1.56 13.9	1.62 14.5
6	1.48 13.2	1.63 14.6	1.36 12.1	1.52 13.6	1.20 10.7	1.64 14.7	1.51 13.5
7	1.40 12.5	1.63 14.6	1.43 12.8	1.38 12.3	1.23 11.0	1.54 13.8	1.53 13.7
8	1.41 12.6	1.66 14.8	1.33 11.9	1.38 12.3	1.26 11.3	1.55 13.9	1.64 14.7
9	1.40 12.5	1.57 14.0	1.36 12.1	1.42 12.7	1.18 10.5	1.52 13.6	1.49 13.3
10	1.41 12.6	1.49 13.3	1.33 11.9	1.44 12.9	1.20 10.7	1.49 13.3	1.50 13.4
11	1.50 13.4	1.50 13.4	1.36 12.1	1.52 13.6	1.18 10.5	1.61 14.4	1.56 13.9
12	1.51 13.5	1.51 13.5	1.34 12.0	1.57 14.0	1.19 10.6	1.58 14.1	1.63 14.6
平均值	1.44 12.9	1.61 14.3	1.37 12.1	1.49 13.3	1.20 10.7	1.56 14.0	1.58 14.1
RSD(%)	3.7 3.7	5.5 5.5	3.6 4.4	5.2 5.3	3.2 3.3	3.8 3.9	4.3 4.3

品及两个 3 种不同形态的锰结核样品共 13 个样品进行分析(见图 1), 由红外光谱图可见, 在波数 2 800 至 3 000 有吸收的各种甲基却无吸收峰, 而在波数 3 400 和 1 630 处有明显吸收, 这两处吸收峰恰好是羟基 ($-\text{OH}$) 和水的吸收波段 (3 700—2 900 和 1 700—1 590)。图谱上另两个吸收波数在 1 000 和 500 左右, 是硅氧键 ($\text{Si}-\text{O}$) 和磷氧键 ($\text{P}-\text{O}$) 物质吸收峰, 如硅酸根、二氧化硅、磷酸根等物质。对于不同形态的锰结核进行红外光谱分析(见图 2) 也得出相同的结果。这说明锰结核经样品预处理后几乎不存在有机质或者说锰结核中不存在高沸点有机质。这就使得用锰结核中氢含量计算出化合水含量的方法得以成立。

1.4.3. 方法精度

表 1 中列出的每个样品的 12 次测定结果, 是分别经 3d 共 6 批, 每批平行测定两次完成的。根据每个样品的氢含量计算出化合水含量并且得出相对标准偏差 (RSD) 列于表 2。从表 2 可见方法的相对标准偏差小于 5.5%。由于

受仪器精度(绝对误差小于 0.3%)的影响, 样品含水量低于 2.7% 的样品不宜用此法测定。

II. 结 论

II.1. 实验证明, 用 240C 型元素分析仪测定锰结核样品的氢含量并得出其化合水含量的方法是可行的。在此方法的测定条件下, 不存在沸点在 105℃ 以下的有机质干扰。

II.2. 用此方法测定锰结核中化合水含量准确性高, 重现性好, 手续简便、快速、易掌握, 样品用量少。

II.3. 此测定中无有机质干扰, 与化合水计算同理, 表 1 中碳即为无机碳, 可换算碳酸盐含量。但因受仪器精度 (0.3%) 的影响, 结果仅作参考。

参 考 文 献

- [1] 黄荣级等, 1984. 分析化学 12(5): 415—417.
- [2] 汪依凡等, 1987. 东海海洋 5(3): 83—85.
- [3] J. W. Pyper, 1985. *Analytica Chimica Acta*. 17 (2): 159—175.

CRYSTAL WATER (H_2O^+) IN MANGANESE NODULES

Wang Yifan, Wang Depei and Cui Shuying

(*Second Institute of Oceanography, the State Oceanic Administration, Hangzhou*)

Received: June 6, 1989

Key Words: Manganese nodule, Water of crystallization, Element analyser

Abstract

A method of determining the water of crystallization (H_2O^+) in manganese nodules is proposed. The method is based on measuring hydrogen in crystal water and calculating the content of H_2O^+ . The advantages of the method are that the interferences caused by the volatile matters in the samples such as carbon dioxide in carbonate, organism, fluorine, chlorine, and sulphur can be avoided. The relative standard deviation of the method is less than 5.5%. The experiments were completed by 240 C model elements analyser and 599B model infrared spectrocomparator. The samples were first crushed, dried in oven at 105°C , then grounded to 160—200 mesh. The contents of C, H and N in the nodules were measured by 240 C model elements analyser. The content of H_2O^+ was calculated by following formula:

$$\text{H}_2\text{O}^+(\%) = \text{H}(\%) \times 8.9364465$$

Infrared spectrocomparator experiment proves that the content of H in the samples is completely from H_2O^+ . Three kinds of manganese nodules and seven nodule samples are determined qualitatively by the infrared spectrum. There are no organisms in the absorption spectrum, and therefore, the content of hydrogen in the samples can be attributed the crystal water.