

KVANTITATÍVNE STANOVENIE Mn³⁺/Mn⁴⁺ VO VZORKÁCH SEKUNDÁRNYCH Mn MINERÁLOV TITRAČNOU METÓDOU



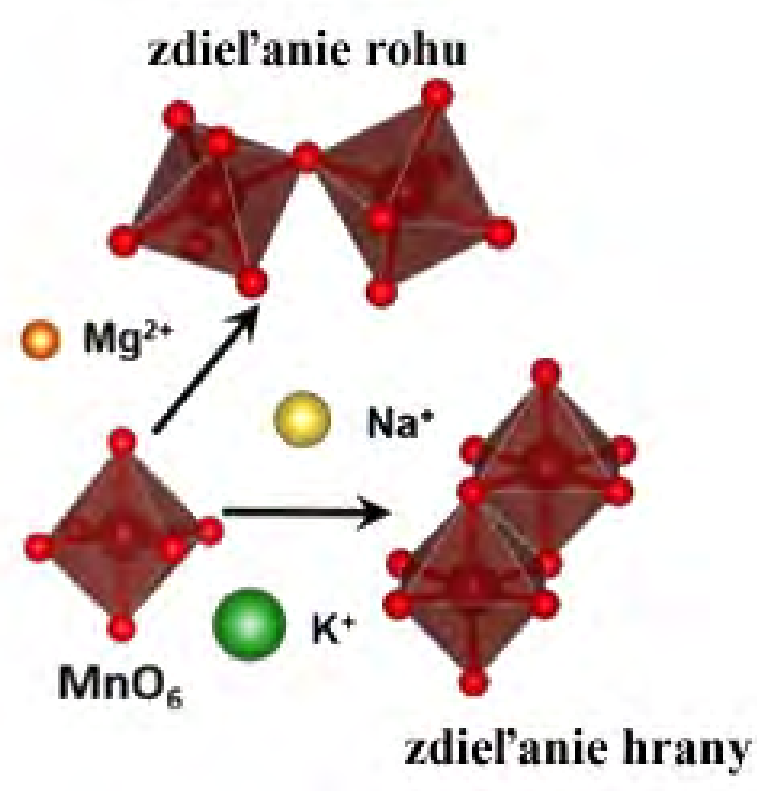
Eva Proroková¹, Tomáš Mikuš¹, Lucia Žatková¹, Stanislava Milovská¹, Juraj Majzlan²

1-Ústav vied o Zemi SAV, Ďumbierska 1, 974 11 Banská Bystrica, prorokova@savbb.sk

2-Institute of Geosciences, Friedrich-Schiller University, Burgweg 11, D-07749 Jena, Germany



ÚVOD



Sekundárne Mn minerály

Mangán sa v prírodných zlúčeninách vyskytuje v oxidačných stavoch +2, +3 a +4, najčastejšie v asociácii so železom. Preferovaný oxidačný stav je Mn²⁺ (d⁵) s najnižšou stabilizačnou energiou, čo je ešte viac umocnené v oktaedrických pozíciách a preferované pred Mn³⁺ (d⁴). Pozícia Mn v MnO₆ oktaédri je dominantne obsadená kationom Mn²⁺, ale môže byť substituovaná Mn³⁺ alebo vakantná (Post et al., 1999, 2020). Typickými sekundárnymi Mn minerálmi sú oxidy mangánu - MnO₂. Sú tvorené základnou jednotkou - MnO₆ oktaédrom. Výnimkou sú spinelové štruktúry a ich modifikácie, kedy sa Mn môže nachádzať v tetraédrickej koordinácii (Xia a Yoshio, 1996). Oktaédre majú tunelovú (obr. 1) alebo vrstevnatú skladbu. Vzájomne sú pospájané spoločnými hranami alebo vrcholmi oktaédra (obr. 1). Obe skupiny minerálov s takýmto základným usporiadaním sú schopné do štruktúry prijať rozmanité množstvo kovov vo forme tunelových alebo medzivrstvových kationov. Jednotlivé minerálne fázy sa rozlišujú na základe dominantného tunelového alebo vrstevnatého kationu (Post et al., 2020). V prírode MnO₂ plnia funkciu absorbentov. Priemyselne slúžia ako iónové meniče v batériách alebo ako molekulové sítá (Ghosh, 2020). Štúdium mangánových oxidov je aktuálna téma, okrem iného aj v súvislosti s výskumom biogénnych oxidov mangánu na Marse (Marnocha, 2017).

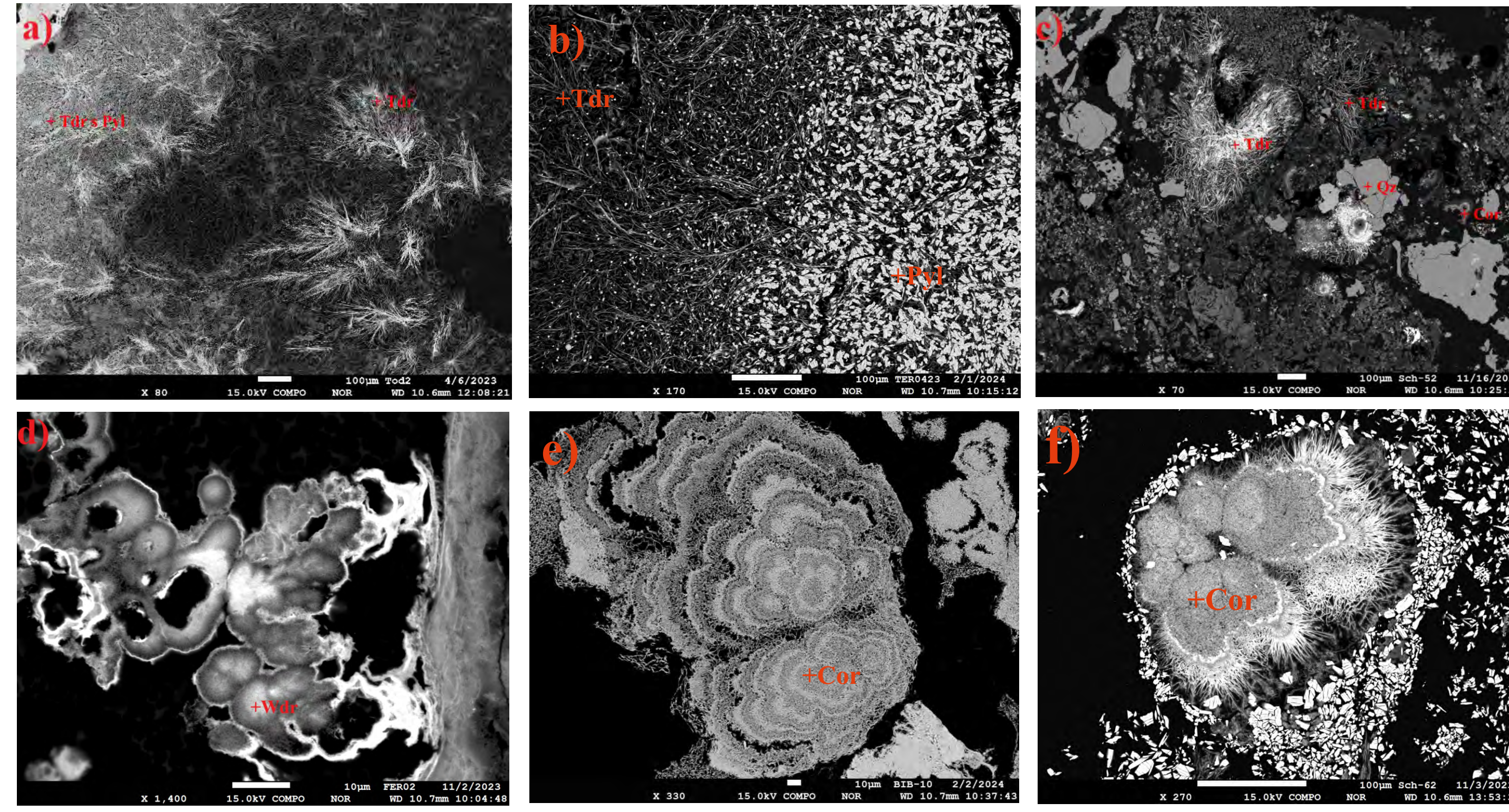
Biominalizácia

Biominalizácia je proces tvorby minerálov, pri ktorom zohrávajú hlavnú alebo dôležitú úlohu organizmy (Konhauser, 2007). Mikroorganizmy (baktérie a huby) oxidujú Mn²⁺ na Mn³⁺/Mn⁴⁺ oxidy sú v prírode rozšírené a výrazne urýchľujú oxidáciu v mnohých prostrediach. Baktérie katalyzujú oxidáciu Mn²⁺ dvomi spôsobmi: a) nepriamym spôsobom – úpravou pH a/alebo redoxných podmienok prostredia b) uvoľňovaním metabolických produktov schopných chemickej oxidácie. Výsledkom je inkrustácia baktérií mangánovými oxidmi. Mechanizmus bakteriálnej oxidácie prebieha cez dve reakcie s prenosom jedného elektrónu (reakcie 1,2) (Huang, 2015):

$$\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} \quad (1)$$

$$\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnOOH}, \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MnO}_2 \quad (2)$$

Reakcie môžu prebiehať enzymatickou katalýzou v prvom kroku, druhý krok môže byť riadený anorganicky. Alebo oba reakčné stupne prebiehajú bioticky. Bioticky produkované oxidy sa vyznačujú charakteristicky amorfno alebo slabokrystalickou formou, štruktúrne patria do skupiny vrstevnatých oxidov mangánu (bimessit, buserit, vernadit), v oktaedrickej pozícii MnO₆ majoritne obsahujú Mn²⁺. Vzniknuté vrstevnaté oxidy môžu rekryštalizovať na oxidy s tunelovou štruktúrou (Tebo et al., 2004).



Obr.2: Mn mineralizácia Tdr - todorokit, Pyl-pyroluzit, Qz-kremeň, Cor-koronadit, Wdr-wodrudritf zobrazená metódou spätne rozptýlených elektrónov (BSE) vo vzorkách a) TER-1, b) TER-0423, c) Sch-51, d) FER-01, e) Bib-11, f) Sch-4.

Obr.1: Material electrochemistry group, <https://research.coe.drexel.edu/mse/electrochemistry/research/>

METODIKA



Obr.3: testovacie vzorky pre zavedenie titračnej metódy a založenie novej zložky geochem. laboratória ÚVZ SAV, BB

Redoxná titračná metóda na určenie obsahu Mn⁴⁺ a Mn³⁺ v minerálnych vzorkách je založená na štandardnej bizmutičnanej metóde modifikovanej na syntetické zlúčeniny typu La_{1-x}MxMnO₃, kde M = Na⁺, K⁺, Rb⁺, ktoré obsahujú rôzne pomery Mn³⁺/Mn⁴⁺. Prepočet hm.% celkového Mn, Mn⁴⁺ a Mn³⁺ je na báze miliekvivalentov (rovnice 3 a 7-11) (Bloom et al. 1978). Optimalizáciou tejto metódy na minerálne vzorky stanovujeme množstvá jednotlivých oxidačných stavov mangánu (obr.3).

Optimalizácia na prírodné vzorky:

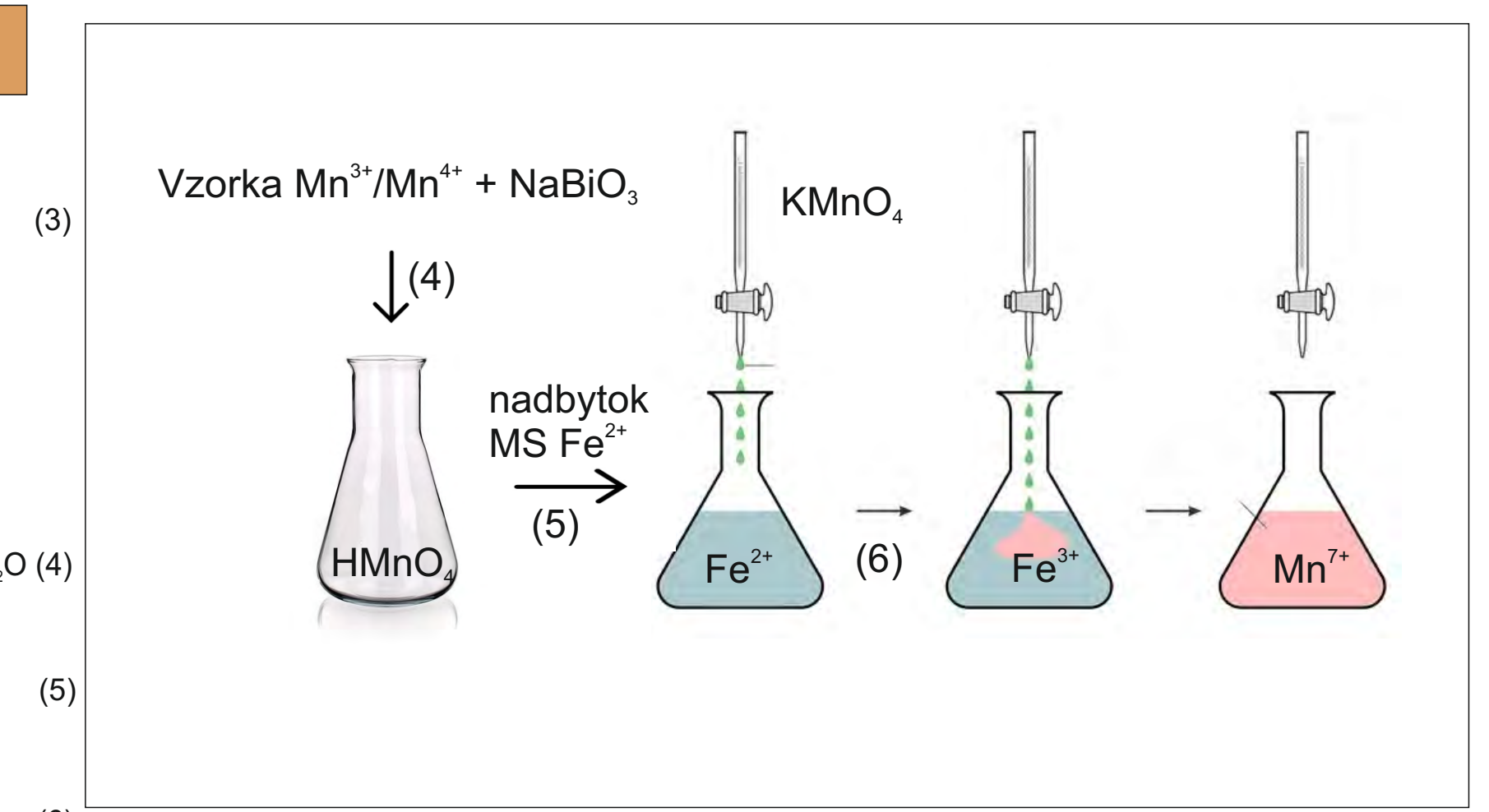
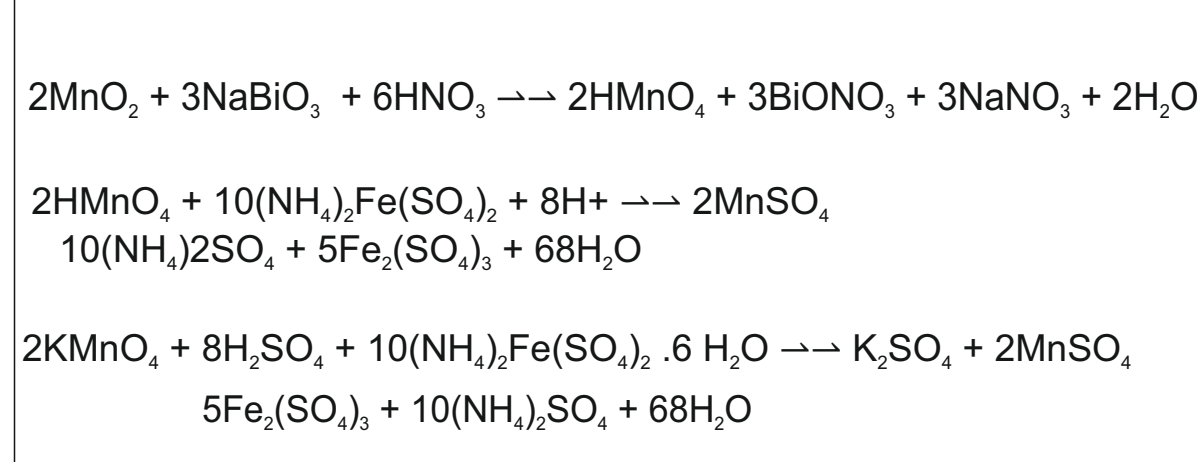
- drvenie a sitovanie vzorky, výber frakcie od 0,063mm
- elektromagnetická separácia MnO_x, magnetický bariérový separátor 0,2 - 0,5 A
- úprava koncentrácie titračného roztoku

1. Stanovenie obsahu hm% Mn (obr.4)

- rozpustenie vzorky v zmesi H₂O₂ + konc.HNO₃
- ohrev + konc. H₂SO₄ pre odstránenie H₂O₂
- silné ox. činidlo NaBiO₃
- vákuová filtrácia nadbytku NaBiO₃
- titrant Mohrova soľ - MS (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O

$$\text{Mn\%} = \frac{(A-B) \cdot C \cdot 0,0110 \cdot 100}{D}$$

A = V KMnO₄ použitý na sítovanie vzorky
B = V KMnO₄ použitý na sítovanie titru
C = normalita KMnO₄ (g/l)
D = hmotnosť vzorky v gramoch



Obr.4: schéma stanovenia obsahu hm.% Mn vo vzorkách sekundárných MnO₂

2. Stanovenie hm% Mn³⁺ a Mn⁴⁺ (obr.5)

- rozpustenie vzorky v MS
- prídavok konc. H₂SO₄
- priama titrácia KMnO₄

$$\text{Fe(II) meq} = (D-E) \cdot F$$

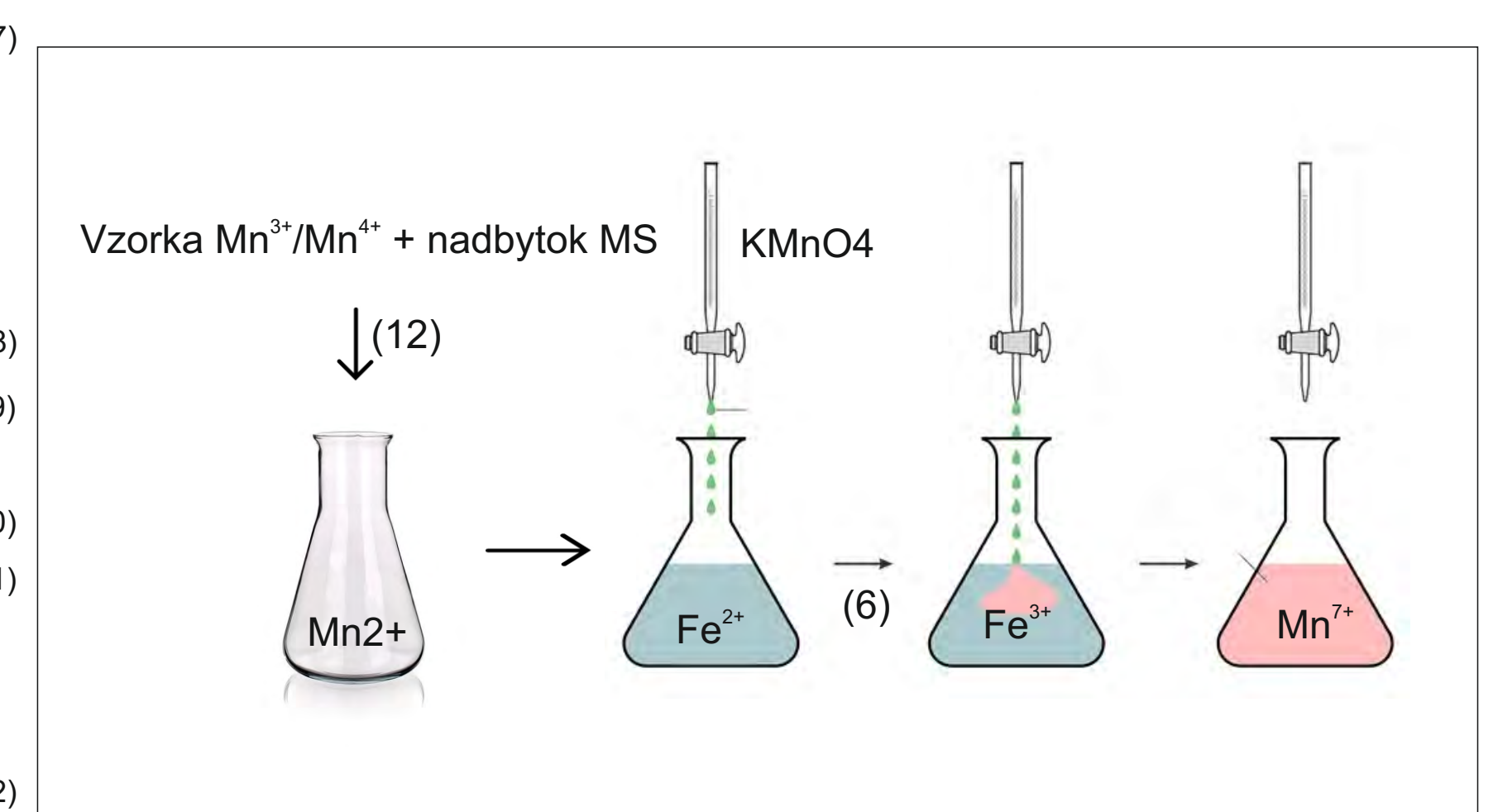
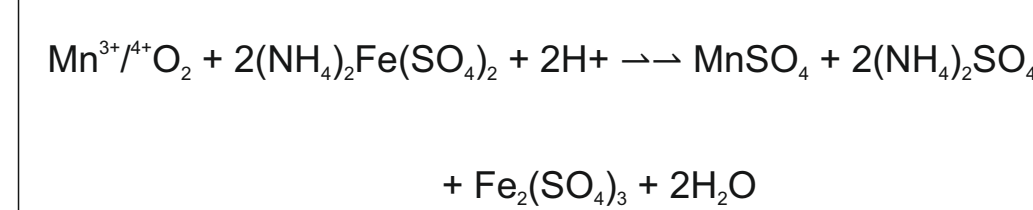
D = V KMnO₄ použitý na sítovanie vzorky
E = V KMnO₄ použitý na sítovanie titru
F = normalita KMnO₄ (g/l)

$$x + y = \text{Mn}$$

$$x/54,94 + y/27,47 = \text{Fe}$$

$$x = 2\text{Mn} - 54,94\text{Fe}$$

$$y = 54,94\text{Fe} - \text{Mn}$$

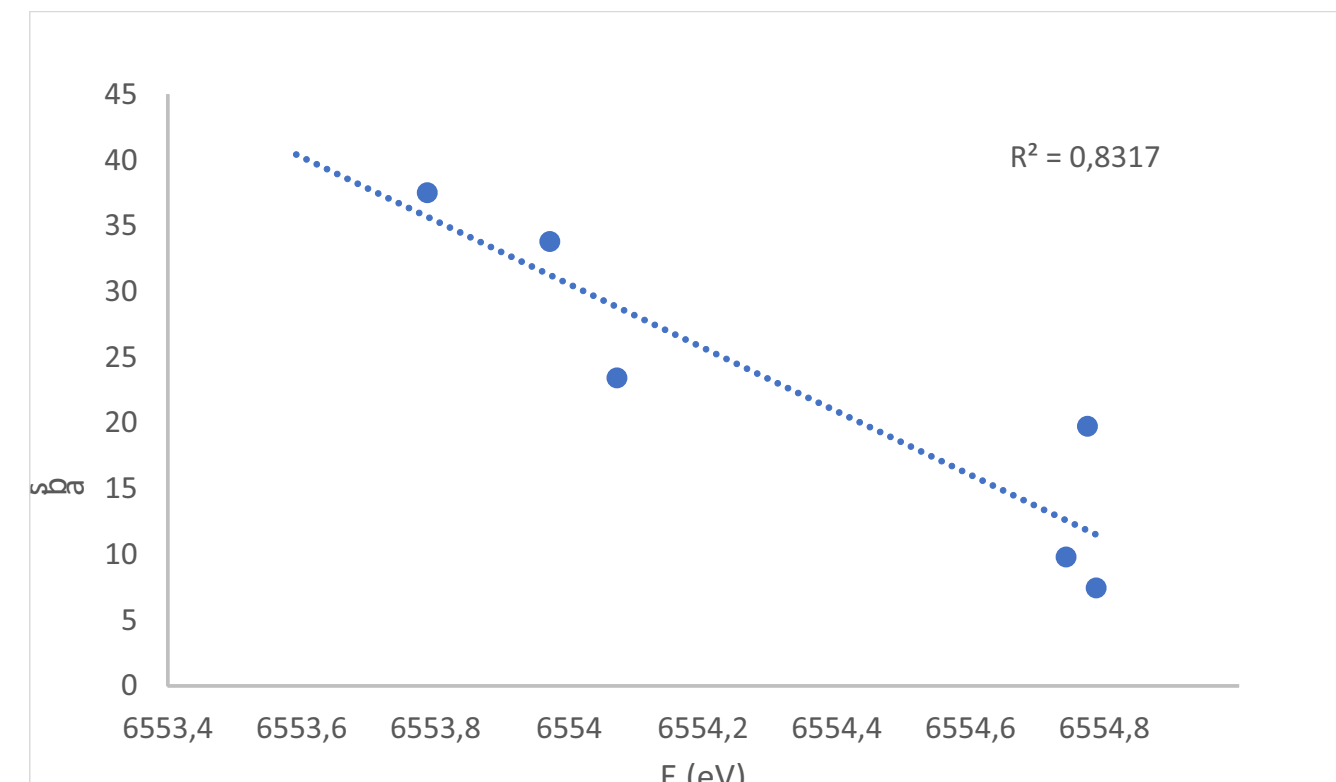


Obr.5: schéma stanovenia obsahu hm.% Mn³⁺ a Mn⁴⁺ vo vzorkách sekundárných MnO₂

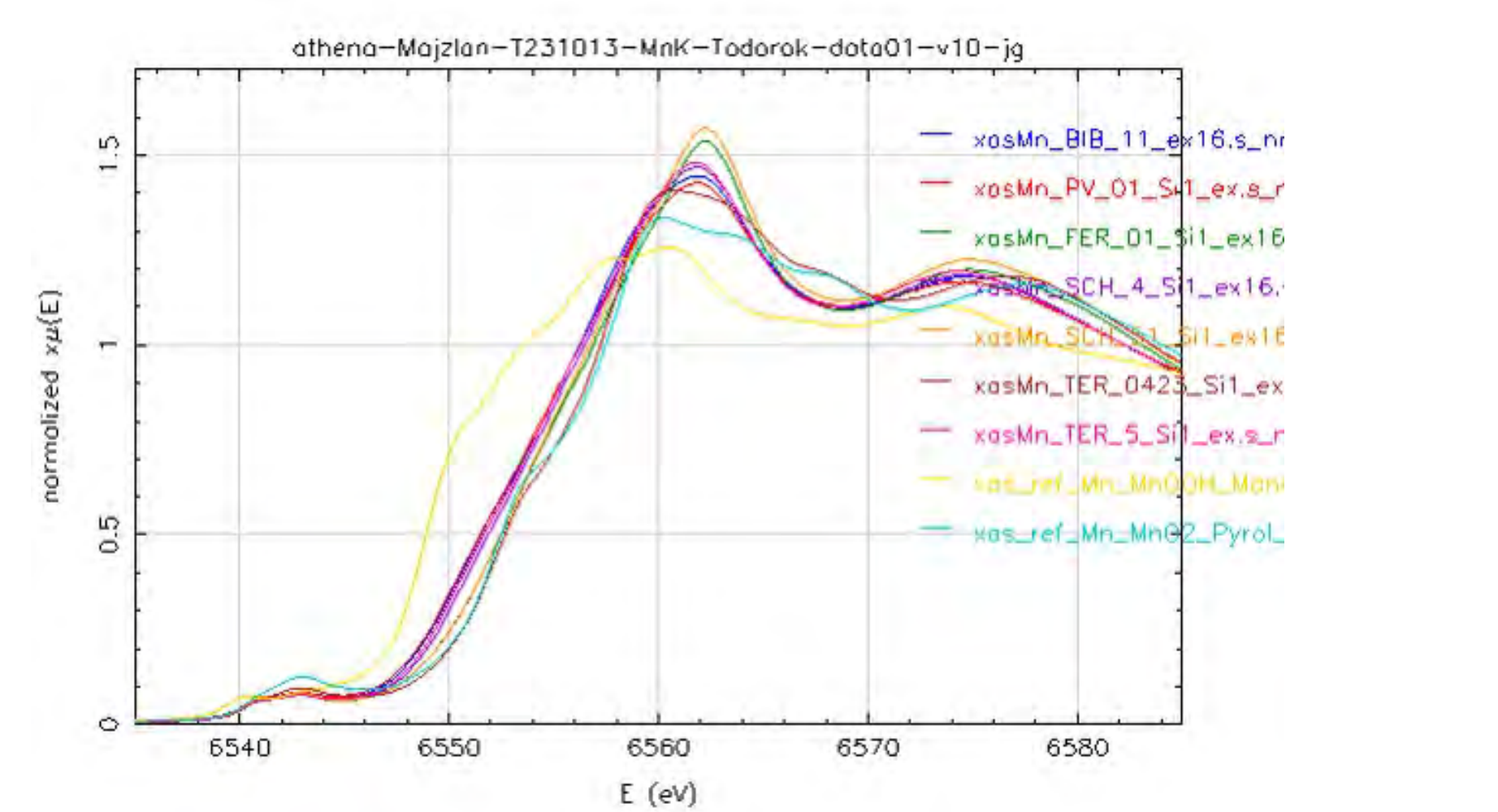
VÝSLEDKY A DISKUSIA

	TER-5	Sch-4	Bib-11	Sch-51	FER-01 (BM03)	TER-0423
Mn% total	49,48	49,06	50,61	58,98	41,02	56,26
Mn ³⁺ %	16,73	11,5	18,99	11,65	4,03	4,19
Mn ⁴⁺ %	32,74	37,56	31,62	47,33	36,99	51,89
abs.Mn ³⁺ %	33,81	23,44	37,52223	19,75246	9,824476	7,447565
abs.Mn ⁴⁺ %	66,17	76,56	62,47777	80,24754	90,17552	92,23249
AOS	3,6611	3,7656	3,624778	3,802475	3,901755	3,912727

Tab. 1: Stanovenie celkového Mn, Mn³⁺ a Mn⁴⁺, vyjadrené v hm.%, optimalizovanou titračnou metódou



Obr.6: korelácia XAS a titračného stanovenia Mn³⁺ série vzoriek MnO₂



Obr.7: XAS spektrá štandardov MnO₂ a MnOOH a série vzoriek MnO₂

Podmienky presnosti titračnej metódy

1. vzorka musí obsahovať Mn iba v ox. stavoch Mn³⁺ a/alebo Mn⁴⁺
2. absencia Mn²⁺ alebo Mn⁷⁺
2. absencia výraznejšieho množstva redukovateľných prvkov vo vzorke
3. dobrá znalosť titrovanej vzorky, modálny pomer minerálnych fáz, EMPA

Literatúra

Bloom Jr, E., Kometski, T.Y., Mitchell, J.W., 1978. Manganese (III) to (IV) ratios in mixed compounds of the type La_{1-x}MxMnO₃ (x < 1). Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 40, 3403-405.
Ghosh, S.K., 2020. Diversity in the Family of Manganese Oxides at the Nanoscale: From Fundamentals to Applications. ACS Omega 5, 25493-25504.
Huang, P.M., 2015. Kinetics of Redox Reactions on Manganese Oxides and Its Impact on Environmental Quality. In: Sparks, D.L., Suarez, D.L. (Eds.), SSSA Special Publications. Soil Science Society of America, Madison, WI, USA, pp. 191-230.
Konhauser, K., 2007. Introduction to geomicrobiology. Blackwell Science, 425 pp. ISBN 978-0-632-05454-1.
Marnocha, C.L., 2017. Rock Coatings and the Potential for Life on Mars. Elements 13, 187-191.
Post, J.E., 1999. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. Proc. Natl. Acad. Sci. 96, 3447-3454.
Post, J.E., McKeown, D.A., Heaney, P.J., 2020. Raman spectroscopy study of manganese oxides: Tunnel structures. Am. Mineral. 105, 1175-1190.
Tebo, B.M., Johnson, H.A., McCarthy, J.K., Templeton, A.S., 2005. Geomicrobiology of manganese(II) oxidation. Trends Microbiol. 13, 421-428.
Xia, Y., Yoshio, M., 1996. An Investigation of Lithium Ion Insertion into Spinel Structure Li-Mn-O Compounds. J.Electrochem.Soc. 143, 825.

PodĎakovanie

Práca bola podporená vedeckou grantovou agentúrou MŠVVaŠ SR, grantom VEGA 2/0029/23 a APVV-22-0041.