

# KROMATOGRAAFIA RAKENDATAVUSEST KOOBALTI MÄÄRAMISEL MULLAS

A. H. Suit ja L. Sööde

Anorgaanilise keemia kateeder

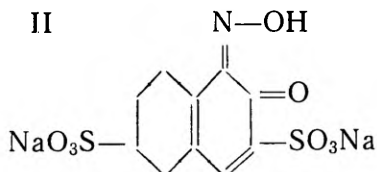
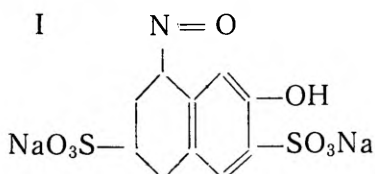
Mitmesuguste looduslike produktide uurimisel tekib sageli lähedaste omadustega katioonide eraldamise probleem. Sellistel juhtudel on kromatograafiline meetod andnud tavaliselt kõige paremaid tulemusi.

Üldiselt on katioonide eraldamist kationiitide abil raskem teostada nende väikese selektiivsuse tõttu [1], eriti aga siis, kui katioonid esinevad mikrohulkades.

Perspektiivsem on vastavate katioonide üleviimine mingisuguste kompleksanioonide koostisse, järgnevalt kromatografeerides. Näiteks on anioniitsel alumiiniumoksüüdil isegi lähedaste omadustega anioonid küllaltki erineva adsorbeeritavusega.

Koobalti mikrohulkade määramist on kõige otstarbekam teostada nitrooso-R-soola abil, nagu seda näitasid mitmete välismaiste ja nõukogude teadlaste tööd [2—6], sest reaktsioon on üsna spetsiifiline, moodustuv kompleksühend kõrge molaarse neeldumiskoeffitsiendiga ja ajaliselt püsiva värvusega. Segavaks on siinjuures ainult 1) reaktiivi liig oma värvusega ja 2) asjaolu, et ka teised katioonid (Cu<sup>2+</sup> Ni<sup>2+</sup> Fe<sup>2+</sup>) annavad komplekse, kuigi vähem stabiilseid.

Nitrooso-R-sool esineb kahel isomeersel kujul [2]:



Ainult kinoonoksiimne vorm (II) on võimeline reageerima raskete metallidega. Tautomeerne muundumine toimub kiiresti ja täielikult lahuse väiksemalgi leelistamisel. Neutraalses ja nõrgalt



Saadud leotistest sadestati  $\text{SO}_4^{2-}$ -ioonid baariumkloriidiga, filtriti, filtraat aurutati peaaegu kuivaks, lisati vett ja lahjendati mõõtkolvis märgini.

## II. Analüüsi käik

Saadud leotisest võeti ühekordseks kromatografeerimiseks 15 ml koonilisse kolbi, lisati tsitraatpuhvrit, indikaatorina broom-tümoosinise lahust ja tilkhaaval naatriumhüdrosüüdi kuni nõrgalt leelise reaktsioonini. Nüüd lisati 0,5% nitrooso-R-soola lahust ja kuumutati keeval vesivannil 20 minuti vältel. Teiste metallide (Cu, Ni, Fe) komplekside lagundamiseks lisati lahjendatud lämmastikhapet (1:1) värvuse muutumiseni rohekaspruunist oranžiks, keedeti 45 sekundit, jahutati kohe külmas vees ja jäeti valguse eest kaitstult tunniks ajaks külma vette.

Kolonnina kasutati lihvitud klaaskraaniga büretti, mille läbimõõt oli 12 mm ja kõrgus 250 mm.

Ioniidina kasutati alumiiniumoksüüdi (kromatograafia jaoks, osakeste läbimõõduga 0,03—0,1 mm), mida aktiveeriti 1 N perkloorhappega. Peen fraktsioon eemaldati eelnevalt dekanteerimisega. Ioniidi kihi kõrgus kolonnis oli 5 cm.

Uuritav lahus voolutati läbi kolonni ja pesti seejärel veega. Reaktiivi liia eemaldamiseks pesti kuuma lämmastikhappega (1 N, temperatuur  $80^\circ\text{C}$ ) ja järgnevalt veega. Voolutamiskiirus oli umbes 2,6 ml/min.

Tuleb mainida, et kirjeldatud tingimustes ei õnnestu reaktiivi liiga täielikult eemaldada. Ka annab koobalti kompleks veidi hajunud tsooni.

Orienteerivad katsed näitasid, et tunduvalt parema kvaliteediga tsoon saadakse kloriidide muutmisel enne kompleksi valmistamist nitraatideks. Selleks aurutati kloriide sisaldav jääk vesivannil kolm korda 2—3 ml kontsentreeritud lämmastikhappega kuivaks ja lahustati kindla hulga lämmastikhappe manulusel vees. Vajaliku pH saavutamiseks kuluvat puhverlahuse hulka määrati eelkatsetega, katsetes indikaatorit ei kasutatud.

Soolhappelist leotist ei ole võimalik päris kuivaks aurutada, sest tekkiv magneesiumoksükloriid nõuab lahustamiseks liiga suurt happeliiga. Töös toodud katsete andmed saadi soolhappelise lahuse kasutamisel.

Koobalti kompleksi punane tsoon elueeriti 2 N väävelhappega, kasutamata vaakuumi. Eluaat koguti 10-milliliitrisesse mõõtkolbi ja täideti märgini.

Saadud eluaadist võeti 5 ml fotometreerimiseks. Fotometreeriti tavalisel viisil fotomeetriga  $\Phi\text{M}$ , kasutades rohelist valgusfiltrit M-50 ( $496 \pm 20 \text{ m}\mu$ ).

Kaliibrimisgraafik koostati standardlahuse alusel, mis valmistati veevabast koobaltsulfaadist (anal. p. niklivaba, firma «Schering-Kahlbaum»).

Meetodi reprodutseeritavuse selgitamiseks määrati koobalti-sisaldus kahest Eesti NSV tüüpilisest mullast valmistatud mulla-leotises: I — nõrgalt leetunud kamarleetmuld A<sub>1</sub> 0—20 cm, proovi võtmise koht Kauksi; II — tugevasti leetunud kamarleetmuld A<sub>1</sub> 0—15 cm Võhandu jõe silla juurest.

Andmed katse tulemuste kohta on toodud tabelis 2.

Tabel 2 2

Muld	Katse nr.	Kaalutts g	Co $\mu$ g arvest. mulla kaaluti-se	Keskmine <sup>3</sup> happe lahustuvat Co %-des p 10 <sup>4</sup>	Happes lahustuva Co sisaldus % p. 10 <sup>4</sup>	Hälve keskmisest sisaldusest % 10 <sup>4</sup>	Keskmine hälve $\bar{\Delta} \cdot 10^4$ ja keskmine ruut hälve $\sigma \cdot 10^4$
I	1.	10,1562	37,13	3,647	3,66	+0,01	$\bar{\Delta} \cdot 10^4 = 0,0267$
	2.		37,13		3,68	+0,03	
	3.		37,33		3,68	+0,03	
	4.	10,2109	37,33		3,64	-0,01	$\sigma \cdot 10^4 = \pm 0,0334$ suhteline hälve = $\pm 0,92\%$
	5.		37,17		3,64	-0,02	
	6.		36,67		3,58	-0,07	
II	7.	7,5362	26,00	3,457	3,45	-0,01	$\bar{\Delta} \cdot 10^4 = 0,019$
	8.		26,33		3,49	+0,03	
	9.	10,0930	34,67		3,44	-0,02	$\sigma \cdot 10^4 = \pm 0,023$
	10.		34,67		3,44	-0,02	
	11.	10,0632	35,60		3,48	+0,02	suhteline hälve = $\pm 0,69\%$
	12.		34,67		3,44	-0,02	

Tabel 3

Mulla nimetus	Leitud Co ( $\mu$ g) 15 ml leotises		Erinevus $\mu$ g	Suhteline viga %-des lisandist
	Lisandiga 3 $\mu$ g	Lisandita		
III	14,60	11,65	2,95	-1,7
	14,60	11,65	2,95	-1,7
IV	15,60	12,65	2,95	-1,7
	15,60	12,65	2,95	-1,7

<sup>2</sup> Tabelis toodud andmed on arvatatud vastavalt A. M. Dõmovi ja teiste ettepanekule [10].

<sup>3</sup> p — tõeline protsentuaalne sisaldus.

Mõninga kujutluse saamiseks meetodi tundlikkusest määrati koobaltisisaldus kahes mullaleotises ja samades leotistes, millele oli lisatud 3  $\mu\text{g}$  koobaltit standardlahusena. Tulemused on antud tabelis 3, kusjuures muld III on nõrgalt leetunud kamarleetmuld  $A_1$  0—28 cm Viluste ja muld IV — keskmiselt leetunud kamarleetmuld  $A_2B_1$  18—37 cm Laiuse. Kõigil juhtudel saadi väiksemad tulemused.

Orienteerivad katsed näitasid, et karbonaatsetele muldadele ei ole meetod sellisel kujul rakendatav, sest kromatografeeritav lahus on liiga suure ioonse võimsusega.

## Järeldused

1. Kromatografeerimine on rakendatav koobalti määramisel nitrooso-R-soola kompleksina soolhappelises mullaleotises.

2. Kromatografeerimine võimaldab fotometreerida koobalti kompleksi väikese, alati praktiliselt ühesuguse nitrooso-R-soola liia manulusel.

3. Kromatografeerimisest tingitud viga ei ületa fotometreerimisviga.

4. Kõikide operatsioonide puhul tuleb kasutada hoolikalt eelpuhastatud reaktiive.

5. Mõned partiid tööstuslikku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (kromatograafia jaoks) on kirjeldatud katsete teostamiseks kõlbmatud, sest nad sisaldavad vees lahustuvaid sulfaate.

6. Karbonaatsete muldade puhul vajab meetodika teisendamist.

Saabunud  
13. I 1958

## Kirjandus

1. Александрова Л. С., Гапон Г. Б., Чмутов К. В., Теория и практика применения ионообменных материалов (сб. ст.), Москва, Изд. АН СССР, 1955, 16—27.
2. Малюга Д. П., Ж. аналит. химии, 1946, 1, 3, 176—185.
3. Малюга Д. П., Ж. аналит. химии, 1947, 2, 6, 323—327.
4. Толмачев В. Н., Автореф. дисс. канд. хим. н., ХГУ, 1950.
5. Длугач Р. Е., Дисс. канд. хим. н., Днепропетровск, 1954.
6. Сендел Э. В., Колориметрическое определение следов металлов, Госхимиздат, 1949, 271—274.
7. Verkhout, H. W., Jongen G. H., Chem. Weekbl., 1953, 49, 29, 506—508.
8. Jensen E., Anal. Chim. Acta, 1952, 7, 5, 561.
9. Пейве Я. В., Тр. конф. по микроэлементам 15—19. 03. 1950 г., Москва, Изд. АН СССР, 1952, 466—472.
10. Дымов А. М., Гусинская С. А., (Жорицкий В. Г., Шрейдер Ю. А. Зав. лаб., 1955, 21, 4, 504—506.

## О ПРИМЕНИМОСТИ ХРОМАТОГРАФИИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КОБАЛЬТА В ПОЧВАХ

А. Х. Суйт и Л. Сээде

Кафедра неорганической химии

### Резюме

В работе исследована применимость хроматографического отделения при определении кобальта в солянокислых вытяжках из почв с помощью нитрозо-Р-соли. В качестве анионита в работе использована окись алюминия. Реактив элюируется из колонки горячей азотной кислотой почти полностью. Зона кобальтового комплекса остается при этом без изменения и элюируется впоследствии раствором серной кислоты. Элюат фотометрируется.

Ошибка хроматографирования не превышает ошибок фотометрирования. Обнаружена непригодность здесь некоторых партий промышленной окиси алюминия (для хроматографии) вследствие содержания в них воднорастворимого сульфата.

Примененная методика нуждается в видоизменении в случае карбонатных почв.

## ÜBER DIE ANWENDBARKEIT DER CHROMATOGRAPHIE ZUR BESTIMMUNG VON KOBALT IN BODENPROBEN

A. H. Suit und L. Sööde

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Anwendbarkeit der Chromatographie zur Bestimmung von Kobalt in salzsauerem Extrakten einiger Böden mit Hilfe von Nitroso-R-salz untersucht. Als Anionit wurde das Aluminiumoxyd für chromatographische Zwecke verwendet.

Der Reagenzüberschuss lässt sich beinahe völlig aus der Kolonne mittels heisser Salpetersäure entfernen. Die rote Zone des Kobaltkomplexes wird dabei nicht angegriffen und lässt sich mit einer Schwefelsäurelösung ohne merklicher Verluste eluieren. Zur Bestimmung der Extinktion bediente man sich des Stufenphotometers  $\Phi M$  (entspricht der Pulfrichschen Anordnung).

Die durch das Chromatographieren bedingten Fehler überschreiten nicht die Fehler des Photometrierens.

Die beschriebene Analysenmethode bedürft einer entsprechenden Modifizierung im Falle von karbonathaltigen Böden wegen zu grosser Ionenstärke der erhaltenen Untersuchungslösungen.