

MIKROELEMENTIDE TSIINGI, KADMIUMI JA PLII ERALDAMISE VÕIMALUSTEST VESINIKUGA TAANDAMISE MEE- TODIL KÕRGETEL TEMPERatuurIDEL

R. Tani, M. Vint

Anorgaanilise keemia kateeder

Geokeemia seisukohalt alustati mullastiku tundmaõppimist juba 1911. a. akadeemik V. I. Vernadski poolt, kes pööras erilist tähelepanu haruldaste ja hajutatud keemiliste elementide geokeemilisele tundmaõppimisele muldades. Muld aga on tähtsaks lüliks suures looduslikus süsteemis «kivim—muld—vesilahused—organismid» (1).

Käesolevaks ajaks on selgitatud terve rea mikroelementide suur tähtsus paljudes bioloogilistes protsessides. Sellest tingituna on välja töötatud mitmesuguseid mikroelementide muldadest eraldamise meetodeid ning eriti rohkesti nende määramise meetodeid. Enamik mikroelementide muldadest eraldamise meetodeid põhineb mulla töötlemisel mitmesuguste hapetega või kokkusulatamisel vastavate ainetega, mille puhul on aga alati oht, et mitte küllalt puhaste keemiliste reaktiividega viiakse sisse ka mikroelemente.

Viimati mainitud puudusest on vaba W. Geilmanni ja R. Neebi (2) poolt 1955. a. antud meetod tsiingi otseseks eraldamiseks boksiitidest, värvimuldadest, alumiiniumist, pinnasest ja teistest ainetest, taandades neis leiduva tsiingi vesiniku voolus kõrgel temperatuuril. Ühtlasi vihjatakse asjaolule, et kaasa võivad lenduda ka mõningad teised metallid, nende seas kadmium ja osaliselt plii.

Käesoleva töö eesmärgiks oli kontrollida eeltoodud meetodi sobivust Eesti NSV muldades leiduva tsiingi eraldamiseks, selgitada kadmiumi ning plii eraldamist, selle meetodi rakendatavust, reprodutseeritavust, täpsust ja saada mõningate Eesti NSV tüüpiliste muldade tsiingisisalduse kohta esmaseid andmeid.

W. Geilmanni ja R. Neebi meetodit rakendati käesolevas töös järgnevalt: täpselt kaalutud mullaproov (ca 1,0—1,2 g) viidi glasuurimata laevukeses kvartstorusse, mis ühest otsast oli tõmmatud kapillaariks. Samasse torusse asetati difusioonikeha ja juhiti läbi toru vesinikku. Temperatuurini 700°C üleskoetud standardssesse toruahju Электродело, 1951, 220 V, 1200 W viidi kvarts-

toru laevukesega, nii et kapillaarne osa ulatus ahjust välja. Temperatuur tõsteti kuni 1050°C ja kuumutati proovi vesiniku voolusel temperatuuril ühe tunni vältel. Peale kuumutamist võeti toru ahjust ja lasti vesiniku voolus jahtuda. Proovis olev tsink moodustas kvartstoru kapillaarse osa alguses kirmetise. Hiljem kirmetis lahustati vähese hulga kuuma soolhappega (1:1) ja lisati mõni tilk perhüdrooli. Seda lahustamisprotsessi korrati. Kui kirmetis antud viisil täielikult ei lahustunud, kasutati lahustamiseks kuuma lämmastikhapet (1:1) ja vett vaheldumisi. Lõpuks loputati kapillaar vähese hulga veega ja saadud lahus aurutati kvartstiiglis vesivannil kuivaks. Kogu proovi töötlemine antud meetodil ühes abitöödega kestab ligikaudu 2 tundi. Seeriaviisilisel määramisel ja töötamisel mitme kuumutustoruga lüheneb nimetatud aeg peaaegu poole võrra.

Et selgitada kadmiumi ja plii eraldamist, võeti mullaproovid nr. 28 A₁ (leostunud kamarkarbonaatmuld Saaremaa keskkõrgustikult) ja nr. 49 A₁ (leostunud kamarkarbonaatmuld Pajusilt) ning võeti neist spektrogrammid ИСП-22 abil. Samuti võeti spektrogrammid peale nimetatud muldade kuumutamist vesiniku voolus tekkinud kirmetistest. Orienteeriv spektrogrammide võrdlemine näitas, et esialgsetes muldades leidus pliid tugevate, kadmiumi aga vaevumärgatavate jälgedena. Kirmetiste spektrogrammides esines plii vaevumärgatavates jälgedes, kadmiumi aga üldse mitte. Et kadmium ja plii ei eraldunud täielikult, nagu analüüsist järeldus, pole meetod sobiv nimetatud metallide eraldamiseks muldadest. Tsingi kohta W. Geilmanni ja R. Neebi poolt (2) antud andmeist nähtub, et ühe tunni vältel temperatuuril 1050°C toimub tsingi täielik eraldumine.

Edasi uuriti antud meetodi reprodutseeritavust ja täpsust tsingi suhtes, milleks võeti mullaproov nr. 7 A₁ (keskmise sügavusega tüüpiline kamarkarbonaatmuld Eesti NSV rähkmuldade valdkonnast). Tsink eraldati eespool kirjeldatud meetodil ja määrati ditisoonimeetodil, mis on antud G. G. Bergmanni poolt (3). Teostati neli paralleelkatset. Saadud tulemuste põhjal isoleerustati meetodi reprodutseeritavust ja täpsust vastavalt A. M. Dõmovi, S. A. Gussinskaja jt. poolt antud matemaatilisele meetodile (4).

Katsete tulemused on antud alljärgnevas tabelis.

Katse nr.	Zn-sisaldus %	Hälbe suurus aritmeetilisest keskmisest
1	0,0018	0,00012
2	0,0019	0,00002
3	0,0019	0,00002
4	0,0021	0,00018
Keskmine 4-st katsest	0,00192	Hälbe keskmine suurus aritmeetilisest keskmisest $\Delta = 0,000085$

Arvutati reprodutseeritavus (σ) valemi järgi

$$\sigma = 1,25 \cdot \Delta$$

$$\sigma = 1,25 \cdot 0,000085 = \pm 0,000106.$$

Nüüd leiti ruutkeskmine hälve aritmeetilisest keskmisest

$$S = \frac{\sigma}{\sqrt{n}},$$

kusjuures n oli teostatud katsete arv.

$$S = \frac{0,000106}{\sqrt{4}} = \pm 0,000053.$$

Tõenäoline ruuthälve aritmeetilisest keskmisest ehk täpsus arvutati valemist $\varepsilon = S \cdot T_{\alpha}$, kus T_{α} on normeeritud kõrvalekallete koefitsient väikesel katsete valikul.

T_{α} leidmiseks kasutati A. M. Dlini poolt antud tabelit (5), võttes $\alpha = 0,95$, mis paljude praktiliste määramiste jaoks on täiesti küllaldane. Tabelis vajalik K leitakse valemi abil $K = n - 1$, on seega käesoleval juhul 3 ning nende andmete alusel saadi tabelist T_{α} väärtuseks 3,18.

$$\varepsilon = 0,000053 \cdot 3,18 = \pm 0,00017\%.$$

Siit näeme, et tõeline Zn-sisaldus mullas asub antud analüüsi andmeil 0,00175 kuni 0,00209% piirides.

Andmeist lähtudes võib öelda, et reprodutseeritavus ja täpsus antud meetodil on rahuldavad.

Et toodud meetod meid rahuldab, siis kasutati seda tsingi eraldamiseks mõningatest tüüpilistest Eesti NSV muldadest ning määrati tsink ditisoonimeetodil.

Resultaadid on esitatud alljärgnevas tabelis.

Mullaproovi nr. ja horisont	Mulla tüüp	Mullastiku valdkond	Keskmine Zn-sisaldus proovis %
7 A ₁	keskmise sügavusega tüüpiline kamarkarbonaatmuld	rähkmuldade valdkond	$1,9 \cdot 10^{-3}$
15 A ₁	gleistunud leetunud kamarkarbonaatmuld	jääkkarbonaatne	$4,3 \cdot 10^{-4}$
18 A ₁	leetunud kamargleimuld	settealade	$3,8 \cdot 10^{-3}$
21 A ₀ A ₁	karbonaatne kamargleimuld	jääkkarbonaatne	$2,9 \cdot 10^{-4}$
38 A ₁	nõrgalt leetunud kamarleetmuld	Peipsi-äärne	$2,4 \cdot 10^{-4}$

KOKKUVÕTE

1. Kõrgel temperatuuril vesinikuga taandamise meetod tsingi otseseks eraldamiseks on Eesti NSV muldadel rakendatav, kiiresti teostatav ning eraldamisprotsessil on välditud mikroelementide sisseviimine.

2. Katsete reprodutseeritavus antud meetodil on $\pm 0,000106$ ja täpsus $\pm 0,00017\%$ kasutatud kaalutiste suhtes.

3. Töö tulemusena on saadud esmakordselt andmed tsiingi kui mikroelemendi sisalduse kohta mõningates tüüpilistes Eesti NSV muldades, kusjuures tsiingisisaldus kõikus $2,4 \cdot 10^{-4}$ kuni $3,8 \cdot 10^{-3}\%$ piirides.

4. Nimetatud meetod pole sobiv plii ja kadmiumi otseseks eraldamiseks Eesti NSV muldadest.

KIRJANDUS

1. Виноградов А. П., Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах, Изд. АН СССР, 1957.
2. Geilmann, W. ja Neeb, R., *Angew. Chem.*, 1, (1955).
3. Бергман Г. Г. Сб.: Методы определения микроэлементов, Изд. АН СССР, 1950.
4. Дымов А. М., Гусинская С. А., Корнцкий О. Г., Шрейдер Ю. А., *Зав. лаб.* 21, 504—506, (1955).
5. Длин А. М., *Математическая статистика в технике*. Изд. Сов. наука, 1951.

Поступило
29. 10. 1959.

О ВЫДЕЛЕНИИ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ЦИНКА, КАДМИЯ И СВИНЦА С ПОМОЩЬЮ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВОДОРОДОМ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Р. Тая и М. Винт

Резюме

Целью данной работы было исследование возможности выделения цинка из почв Эстонской ССР путем непосредственного восстановления в струе водорода при высоких температурах и выяснение репродуктивности и точности этого метода.

Установлено, что

1. Указанный метод хорошо применим для выделения цинка из почв Эстонской ССР, причем основными преимуществами этого метода является быстрота и то, что этим путем исключается возможность введения цинка извне в течение самого процесса.

2. Репродуктивность этого метода равна $\pm 0,000106$ и точность $\pm 0,00017\%$ от навески почвы.

3. Содержание цинка в ряде типичных почвенных разностей Эстонской ССР определено впервые и колеблется в пределах от $2,4 \cdot 10^{-4}$ до $3,8 \cdot 10^{-3} \%$.

4. Данный метод не применим для прямого выделения свинца и кадмия из почв ЭССР.

DIE MÖGLICHKEITEN DES AUSSCHIEDENS DER MIKRO-ELEMENTE ZINK, KADMIUM UND BLEI MITTELS REDUZIERUNGSVERFAHREN MIT WASSERSTOFF BEI HOHEN TEMPERATUREN

R. Tani und M. Vint

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit ist das Reduzierungsverfahren mit Wasserstoff bei hohen Temperaturen zwecks unmittelbarer Ausscheidung des Mikroelements Zink aus den Erden der Estnischen SSR erfolgreich angewandt worden.

Die Reproduktivität war $\pm 0,000106$, und die Genauigkeit $\pm 0,00017\%$ in bezug auf die angewandten Erdmengen.

Als Ergebnis der Arbeit erhielt man über den Zinkgehalt einiger in der Estnischen SSR typischen Erden vorläufige Angaben, welche Schwankungen von $2,4 \cdot 10^{-4}$ bis $3,8 \cdot 10^{-3}\%$ aufwiesen.

Die angeführte Methode ist zur direkten Ausscheidung von Blei und Kadmium aus Erden nicht geeignet.