

<https://doi.org/10.3176/biol.1963.1.08>

ANORGAANILISTE KOMPONENTIDE MÄÄRAMINE TURVASMULLAS

A. LINDPERE

Et lahendada soostunud alade meisastamise probleemi, uuritakse ENSV TA Zooloogia ja Botaanika Instituudis 1954. aastast alates turvasmuldade keemilist koostist, mille määramiseks kiire, täpse ja lihtsa meetodika leidmine on selle töö üheks olulisemaks etapiks.

Kirjanduses seni avaldatud meetodika töötasid Zooloogia ja Botaanika Instituudi geobiokeemia laboratooriumi töötajad katseliselt ja kriitiliselt läbi ning selgitasid välja kõige sobivamad keemilise määramise meetodid. Enamikku meetodeist täiendati ja modifitseeriti.

Käesolevas artiklis esitatakse turvasmuldade anorgaaniliste komponentide kvantitatiivse analüüsi meetodika, mis on kasutusel Zooloogia ja Botaanika Instituudi geobiokeemia laboratooriumis. Käsitletakse turba kuivtuhastamisel saadud tuha soolhappes lahustumatu osa (SiO_2) määramist ja Ca, Mg, Fe, Al, P ning Mn määramist tuha soolhappelises lahuses. Anorgaanilisi komponente määrati turvasmuldades järgmistes sisaldustes: CaO 0,2–5%, MgO 0,02–0,5%, Fe_2O_3 0,05–4%, Al_2O_3 0,1–1,5%, P_2O_5 0,01–0,3%, MnO 0,001–0,1%.

Töös kirjeldatakse ka nimetatud määramistega seoses olevaid menetlusi, nagu proovide ettevalmistamist analüüsiks, niiskuse ja tuhasuse määramist ning tuha soolhappelise lahuse valmistamist.

Turvasmulla ettevalmistamine analüüsiks. Märg turvasmuld asetatakse õhukese kihina pergamentpaberile ja kuivatatakse toatemperatuuris õhukuivaks. Seejärel peenestatakse ja sõelutakse läbi 1 mm² avaustega sõela. Proovid säilitatakse niiskuskindlates nõudes.

Niiskuse määramine. Keemilise analüüsi tulemused arvutatakse turvasmulla kuivaine kohta. Seetõttu on vajalik määrata õhukuiva materjali niiskus- või kuivainesisaldus.

Kaaluklaasidesse, mida on kuumutatud konstantse kaaluni, kaalutakse analüütilistel kaaludel 2–4 g turvasmulda ja kuivatatakse termostaadis 100–105°C temperatuuris kolme tunni vältel. Pärast seda asetatakse kaaluklaasid suletult pooleks tunniks eksikaatorisse jahtuma, seejärel kaalutakse. Kaalu konstantsust kontrollitakse pärast ühetunnist kuumutamist ülaltoodud temperatuuril.

$$\text{Arvutus: } k = \frac{Q \cdot 100}{P}$$

k — kuivaine %-des,

P — kuivatamiseks võetud õhukuiva turvasmulla kaal grammides,

Q — turvasmulla kaal grammides pärast kuivatamist.

Tuhasuse määramine. Ohukuiv turvasmuld kaalutakse analüütilistel kaaludel portselantiiglitesse, mida eelnevalt on kuumutatud konstantse kaaluni. Rabaturba sobivaks kaalutiseks on 15–20 g, madalsoo- ja siirdesooturba korral 7–10 g. Igast turvasmulla proovist kaalutakse võrdluseks kaks kaalutist. Tiigid asetatakse muhvelahju, kus temperatuur tõstetakse aeglaselt 500°C-ni, milles jätkatakse tuhastamist konstantse kaaluni. Pärast pooletunnist eksikaatoris jahtumist tuhad kaalutakse ja säilitatakse.

$$\text{Arvutus: } t = \frac{s \cdot 100}{q}$$

q — tuhastamiseks võetud turvasmulla kuivaine kaal grammides,
 s — tuhastamisel saadud tuha kaal grammides,
 t — tuhasus %-des,

$$q = \frac{p \cdot k}{100}$$

k — kuivaine %-des,
 p — tuhastamiseks võetud õhukuiva turvasmulla kaal grammides.

Turvasmullatuha soolhappelise lahuse valmistamine ja SiO_2 määramine. Tuhastamisel saadud tuhk kantakse lendumise vältimiseks destilleeritud vee abil kvantitatiivselt 500-milliliitrisse kuumuskindlasse keeduklaasi ja aurutatakse kuivaks. Kuivale jahtunud tuhale valatakse ettevaatlikult 30 ml kontsentreeritud HCl ja 5 ml kontsentreeritud HNO_3 , keedetakse 30 minutit ja aurutatakse kuivaks. Et muuta soolhappes lahustunud ränihapet lahustumatuks, niisutatakse kuivjääki kolm korda HCl-ga (2:1) (HCl, mille $d = 1,19$, võib muuta osa ränihappet lahustuvaks) ja aurutatakse, klaaspulgaga ettevaatlikult segades, iga kord täielikult kuivaks. Lõpuks kuumutatakse kuivalt 110° juures 1 tund. Temperatuuril üle 110° moodustavad paljud kloriidid (FeCl_3 , AlCl_3 jt.) raskesti lahustuvaid aluselisi sooli. Nende arvel suureneb SiO_2 kaal, põhjustades määramisel positiivse vea. Seda teatud määral kompenseerib lahustuvate silikaatide tekkimine ränihappe reageerimisel leelismetallidega, kuid üldanalüüs ei tule täpne (Бабко, Пятницкий, 1956; Гиллебранд, 1957; Пономарев, 1951).

Kuivjäägi lahustamiseks valatakse keeduklaasi 6 ml HCl (2:1), lastakse umbes 5 minutit seista, lisatakse 15–20 ml kuuma 1%-list HCl, kuumutatakse lahus keemiseni ja filtreeritakse läbi tuhavaba filtri 250-milliliitrisse mõõtkolbi. Lahustumatu ränihape viiakse 1%-lise HCl-ga pestes ning keeduklaasi seinu klaaspulga abil filterpaberi tükikesega puhastades filtrile. Ka filterpaberi tükike asetatakse filtrile. Filtrit pestakse kuuma 1%-lise HCl-ga, kuni filtraadis on kadunud Fe^{3+} jäljed (filtraat peab mõne tilga KCNS või NH_4CNS lisamisel jääma värvituks). Lõpuks pestakse filtril olevat sadet destilleeritud veega üks kord. Kolb filtraadi ja pesuvelega täidetakse destilleeritud veega ($t^\circ 20^\circ \text{C}$) kuni märgini, segatakse ja saadud turvasmullatuha soolhappelisest lahusest määratakse Ca, Mg, Fe, Al, P ja Mn.

Niisked filtrid koos ränihappesega asetatakse tiiglitesse ja paigutatakse elektri ahju. Viimase temperatuur tõstetakse aeglaselt, nii et filtrid ei süttiks, 900° -ni, milles kuumutatakse tiigleid 20–30 minutit. Selles temperatuuris ei muutu ränihape veel täielikult veevabaks, mille tõttu on soovitatav lõpuks 10–15 minutit kuumutada veel 1000 – 1050° juures (Бабко, Пятницкий, 1956). Kuumutamist korratakse kaalu konstantsuse kontrollimiseks. Tiiglid jahutatakse eksikaatoris ja kaalutakse kiirelt $\pm 0,2$ mg täpsusega. Tühja tiiglit võib kaaluda kas pärast SiO_2 kaalumist või konstantse kaaluni kuumutatult enne ränihappe kuumutamist.

$$\text{Arvutus: } \text{SiO}_2\% = \frac{y \cdot 100}{q}$$

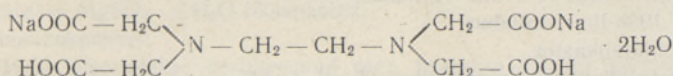
q — tuhastamiseks võetud turvasmulla kuivaine kaal grammides,
 y — SiO_2 kaal grammides.

REAKTIIVID

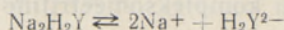
1. Kontsentreeritud HNO_3 .
2. HCl, $d = 1,19$.
3. HCl 1%-line lahus.
4. HCl (2:1), $d = 1,12$.
5. KCNS või NH_4CNS 10%-line vesilahus.

Kaltsiumi kompleksomeetiline määramine

Katioonide kompleksomeetrisel määramisel kasutatakse sageli kompleksi tekitajana etüleendiamiintetraäädikhappe dinaatriumisoola, valemiga

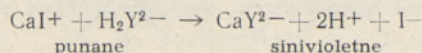


Uhend on tuntud ka kompleksioon III, triloon-B, helatoon-3 jt. nimede all. Vesilahuses kulgeb dissotsiatsioon võrrandi järgi



Anioon H_2Y^{2-} moodustab katioonidega teatud pH-del tugevaid kompleksühendeid. Üks grammioon kompleksioon III seob, sõltumata metalli valentsist, ühe grammiooni metalli. Tiitrimise lõpptäpi määramiseks kasutatakse metallindikaatoreid. Indikaatorite kompleksühendid määratavate katioonidega on vähem püsivad, võrreldes kompleksioon III vastavate kompleksühenditega. Tiitritav katioon tõrjutakse tiitrimise lõpul indikaator-kompleksist välja ja seotakse kompleksioon-kompleksi. Ekvivalentpunktis vabaneb indikaator, millega kaasneb lahuse värvuse muutus (Schwarzenbach, 1955; Пришибил, 1960; Комплексометрия, 1958).

Kaltsium moodustab kompleksioon III-ga püsiva kompleksühendi aluselises keskkonnas. Tiitrimise lõpptäpi määramiseks kasutatakse kõige sagedamini mureksiidindikaatorit. Indikaator on leelises keskkonnas sinivioletne, kompleksühend kaltsiumiga on punane.



Tiitrimine viiakse läbi lahuses, mille pH on 12. Tuha soolhappelises lahuses esinevate peamiste segajate raua ja mangaani sidumiseks kasutatakse trietanoolamiini. Viimase lisamisel võib kaltsiumi määrata kuni 50 mg raua, 3 mg mangaani ja 50 mg alumiiniumi juuresolekul (Ilmoja jt., 1958).

Määramise juhend (Ilmoja jt., 1958). 250 ml mahuga koonilisse kolbi pipeteeritakse 5—25 ml turvasmullatuha soolhappelist lahust, mis sisaldab 2—14 mg CaO, lisatakse 2 ml trietanoolamiini, 10 ml NaOH-lahust ja täiendatakse kogu lahuse maht destilleeritud veega umbes 100 ml-ni. Tiitritakse 2 ml mureksiidindikaatori juuresolekul kompleksioon III lahusega roosast lilla värvuseni. Võrdluslahusena on soovitatav kasutada ületitiitritud proovi. Tiitrida on võimalik ühe tilga täpsusega.

$$\text{Arvutus: CaO } \% = \frac{a \cdot b \cdot 100 \cdot 250}{q \cdot c \cdot 1000}$$

- a — kaltsiumi standardlahuse tiitrimisel määratud 1 ml kompleksioon III lahusele vastav CaO hulk milligrammides,
- b — kaltsiumi tiitrimiseks kulunud kompleksioon III milliliitrites,
- c — tiitrimiseks võetud turvasmullatuha soolhappeline lahus milliliitrites,
- q — 250 ml tuha soolhappelise lahuse valmistamiseks võetud turvasmulla kuivaine kaal grammides.

REAKTIIVID

1. Kompleksioon III 0,01 M lahus.

3,7 g kompleksioon III lahustatakse 1 liitris destilleeritud vees. Lahuse tiiter määratakse kaltsiumi standardlahuse alusel. Kompleksioon III lahus säilib muutumatuna polüetüleenist pudelis (klaasnõus säilitamisel kaltsium aja jooksul lahustub).

2. Kaltsiumi standardlahus.

Kaalutakse 1,7848 g 105° temperatuuris läbikuumutatud CaCO₃ (x. ч.). Reaktiiv viiakse destilleeritud vee abil 1000 ml mahuga mõõtkolbi, lisatakse 5 ml kontsentreeritud HCl ja täidetakse kolb destilleeritud veega kuni märgini. 1 ml lahust sisaldab 1,00 mg CaO.

3. Trietanoolamiini 10%-line vesilahus.

4. NaOH 10%-line vesilahus.

5. Mureksiidindikaator.

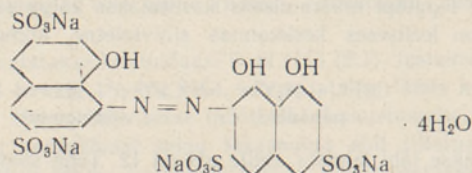
0,2 g mureksiidi lahustatakse umbes 25 ml destilleeritud vees. Lahustumatu indikaator lastakse settida. Tiitrimisel kasutatakse sademe pealt dekanteeritud lahust.

Magneesiumi kompleksomeetriline määramine

Magneesium moodustab kompleksoon III-ga kompleksühendi samuti nagu kaltsium aluselises keskkonnas. Magneesiumi kompleksoonkompleksühend on vähem püsiv, võrreldes kaltsiumi kompleksoonkompleksühendiga.

Magneesiumi määramiseks tiitritakse lahust, mille pH on 10, erikroom-must-T indikaatori juuresolekul. Lahustest, kus raud on trietanoolamiiniga viidud kompleksühendisse, pole võimalik antud indikaatoriga tiitrida magneesiumi (Комплексометрия, 1958). Häid tulemusi andis turvasmullatuha soolhappeliste lahuste tiitrimine berüllooni II indikaatoriga, kui raua sidumisel kompleksühendisse kasutati trietanoolamiini ja rauasisaldus tiitritavas lahuses ei ületanud 10 mg Fe₂O₃.

Berüllooni II, valemiga



on vesilahuses roosa. Kompleksühend magneesiumiga on sinine.

Määramise juhend. 250 ml mahuga koonilisse kolbi pipeteeritakse turvasmullatuha soolhappelist lahust niisama palju või poole vähem kui kaltsiumi määramisel (Fe₂O₃-sisaldus alla 10 mg). Lisatakse 2 ml trietanoolamiini ja 15 ml ammoniaakpuhvit. Lahus täiendatakse destilleeritud veega umbes 100 ml-ni ja tiitritakse kompleksoon III lahusega 5—8 tilga berüllooniindikaatori juuresolekul sinisest roosa värvuseni. Tiitrimise täpsus on ±0,05 ml. Tiitrimisel määratakse kaltsiumi ja magneesiumi summa. Kui määramiseks on tuhalahust pipeteeritud niisama palju kui kaltsiumi määramisel, arvutatakse magneesiumisisaldus järgmiselt:

$$\text{MgO \%} = \frac{a \cdot (b' - b) \cdot 100 \cdot 250}{q \cdot c \cdot 1000}$$

a — magneesiumi standardlahuse tiitrimisel määratud 1 ml kompleksoon III lahusele vastav MgO hulk milligrammides,

b — kaltsiumi tiitrimiseks kulunud kompleksoon III lahuse milliliitrites,

b' — kaltsiumi ja magneesiumi summa tiitrimiseks kulunud kompleksoon III milliliitrites,

c — tiitrimiseks võetud turvasmullatuha soolhappelise lahuse milliliitrites,

q — 250 ml tuha soolhappelise lahuse valmistamiseks võetud turvasmulla kuivaine kaal grammides.

Kui määramiseks pipeteeriti turvasmullatuha soolhappelist lahust poole vähem kui kaltsiumi määramisel, arvutatakse magneesiumisisaldus järgmise valemi põhjal:

$$\text{MgO \%} = \frac{a \cdot (2b' - b) \cdot 100 \cdot 250}{q \cdot 2c \cdot 1000}$$

REAKTIIVID

1. Kompleksoon III 0,01 M lahus.

Kasutatakse sama lahust mida kaltsiumi määramisel.

2. Magneesiumi standardlahus.

Valmistatakse $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$ fiksaanalist.

3. Ammoniaakpuhver.

54 g NH_4Cl lahustatakse destilleeritud vees, lisatakse 350 ml 25%-list NH_4OH ja destilleeritud vett kuni 1 liitrini.

4. Berüloonindikaator.

0,2 g berülooni lahustatakse 50 ml destilleeritud vees.

5. Trietanoolamiini 10%-line vesilahus.

Raua kompleksomeetriline määramine

Raud* moodustab happelises keskkonnas (pH 1,4—4) kompleksoon III-ga püsivama kompleksühendi, võrreldes teiste kationidega, ja viimased ei avalda tiitrimisel segavat mõju. Sobiv tiitrimiskeskkonna pH on 1,4—2. Indikaatorina kasutatakse sulfosalitsüülhapet (Ilmoja jt., 1958).

Määramise juhend. 50 ml mahuga koonilisse kolbi pipeteeritakse 5—25 ml madal- või siirdesooturvasmulla tuha soolhappelist lahust, mis sisaldab 2—20 mg Fe_2O_3 . Lisatakse tilkhaaval NaOH kuni kollakaspruuni värvuse tekkimiseni (värvuse üleminekut võib jälgida ka kongo paberil). Lahuse maht täiendatakse destilleeritud veega umbes 45 ml-ni, lisatakse 3 ml 1 n HCl, 3 tilka sulfosalitsüülhapet ja tiitritakse kompleksoon III lahusega, kuni värvus muutub punasest kollaseks. Tiitrimise täpsus on $\pm 0,04$ ml. Arvutus on analoogiline kaltsiumisisalduse arvutamisega kompleksomeetrilisel määramisel (vt. lk. 83).

REAKTIIVID

1. Kompleksoon III 0,01 M lahus (vt. lk. 83).

2. Raua standardlahus.

6,039 g $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ (x. u.) lahustatakse 1000 ml mahuga mõõtkolvis H_2SO_4 -ga hapustatud destilleeritud vees ja täidetakse kolb märgini. 1 ml lahust sisaldab 1,00 mg Fe_2O_3 .

3. NaOH 10%-line vesilahus.

4. HCl 1 n lahus (100 ml lahust sisaldab 8 ml kontsentreeritud HCl).

5. Sulfosalitsüülhappe 20%-line vesilahus.

6. Kongo paber.

Raua kolorimeetriline määramine

Raua kolorimeetriliseks määramiseks kasutatavatest orgaanilistest reaktiividest (salitsüülhape, sulfosalitsüülhape, pürokatehhiinhape, o-fenantroliin, ferroon, o-oksikinoliin, atsetüülratsetoon, gallushape, tioglükoolhape, tifroon jne.) on laiemat rakendamist leidnud sulfosalitsüülhape. Babko (Бабко, Пилипенко, 1951) järgi moodustab raud sulfosalitsüülhappes erinevatel pH-del kolm kompleksühendit: monosalitsüülaadi (pH 1,8—2,8), disalitsüülaadi (pH 4—8) ja trisalitsüülaadi (pH 8—11,5). Püsivamad on raua di- ja trisalitsüülaad. Valguse maksimaalset neeldumist võimaldab punakaspruuni värvusega disalitsüülatkompleksühend, millena määratakse raud ka TA ZBI geobiokeemia laboratooriumis. Kolorimeetrimine toimub lainepikkustel 450—500 nm. Et aga paljud katioonid (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} jt.) moodustavad sulfosalitsüülhappes värvituid kompleksühendeid, tuleb lisada reaktiivi (sulfosalitsüülhapet) liias.

* Raua määrab TA ZBI geobiokeemia laboratoorium kompleksomeetriliselt suurema sisalduse puhul. Näit. määratakse raud madal- ja siirdesooturvasmullades kompleksomeetriliselt, rabaturvasmullades kolorimeetriliselt.

Määramise juhend. 50 ml mahuga mõõtkolbidesse pipeteeritakse 2—10 ml rabalurvasmulla tuha soolhappelist lahust, mis sisaldab 0,02—0,50 mg Fe_2O_3 , lisatakse 10 ml sulfosalitsüülhapet, 5 ml atsetaatpuhvrit ja täidetakse kolvid destilleeritud veega kuni märgini. Uuritavatel lahustel lastakse 5 minutit seista ja kolorimeeritakse kolorimeetriga ФЭК-М 2 cm läbimõõduga küvetis, kasutades sinist valgusfiltrit. Kompleksiühendi värvuse intensiivsus püsib muutumatuna vähemalt kaks tundi. Võrdluslahusena kasutatakse destilleeritud vett, millele on lisatud reaktiivid analoogiliselt uuritavale proovile.

Kaliibrimiskõvera koostamiseks valmistatakse seeria kindla rauasisaldusega etaloonlahuseid. Selleks mõõdetakse 50-milliliitristesse mõõtkolbidesse büretist 1, 3, 5...25 ml raua standardlahust ja lisatakse juhendis ettenähtud reaktiivid samas järjekorras. Etaloonide kolorimeetrimise andmete põhjal koostatakse kõver, mis on aluseks rauasisalduse arvutamisele uuritavates proovides.

$$\text{Arvutus: } \text{Fe}_2\text{O}_3 \% = \frac{a \cdot 250 \cdot 100}{c \cdot q \cdot 1000}$$

- a — kaliibrimiskõvera järgi leitud Fe_2O_3 (milligrammides) määratavas lahuses,
 c — määramiseks pipeteeritud turvasmullatuha soolhappeline lahus milliliitrites,
 q — 250 ml tuha soolhappelise lahuse valmistamiseks võetud turvasmulla kuivaine kaal grammides.

REAKTIIVID

1. Raua standardlahus.

10 ml raua kompleksomeetrisel määramisel kasutatud standardlahust pipeteeritakse 500 ml mahuga mõõtkolbi. Kolb täidetakse destilleeritud veega kuni märgini. 1 ml saadud lahust sisaldab 0,02 mg Fe_2O_3 .

2. Sulfosalitsüülhape.

100 g sulfosalitsüülhapet lahustatakse 900 ml destilleeritud vees. Lisatakse kontsentreeritud NH_4OH , kuni lahuse pH on 4,5—7.

3. Atsetaatpuhver.

a) Valmistatakse 380 ml 50%-list naatriumatsetaadilahust.

b) 35 ml kontsentreeritud HCl ($d=1,19$) valatakse destilleeritud vette ja lahuse maht täiendatakse 100 ml-ni.

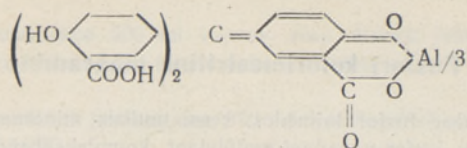
Mõlemad lahused liidetakse.

Alumiiniumi kolorimeetrisel määramine

Alumiiniumi kolorimeetrisel määramine sisekompleksiühendite nn. lakkidena põhineb orgaaniliste reaktiivide vahetel reageerimisel alumiiniumiga tekkinud värvunud ühendite optiliste tiheduste mõõtmisel. Lakkide moodustumise reaktsioonid ei kulge praktiliselt lõpuni. Tekkinud värvilised lahused ei allu peaaegu üldse Bugeri-Lamberti-Beer'i seadusele. Kasutatavad orgaanilised reaktiivid on värvilised ja indikaatorite omadustega, mis muudavad värvuse intensiivsust pH muutumisel. See raskendab reaktsiooni tingimuste valikut (Кускова, 1947).

Alumiiniumi määramiseks kasutatakse mitmeid reaktiive, nagu aluminoon, alisariin S, alisariinpunane PS, kinalisariin, alisariinkollane G ja GG, hematoksiliin, oksiantrakinoon, erikroomtsüaniin, moriin, arsenaso jt. 1950. aastal määras Kuznetsov (Кузнецов jt., 1950) alumiiniumi kolorimeetriselt uue reaktiivi stilbasoga. Stilbasomeetodil on tundlikkus kahekordne, võrreldes aluminoonmeetodiga (Агниская, Петрашень, 1958). Kader (Кадер, 1950) määras alumiiniumi mulla vesi- ja soolaleolistest alisariin S, erikroomtsüaniini, hematoksiliini, o-oksikinoliini ja aluminooniga. Sobivaimaks osutus aluminoon.

Esimestena võtsid aluminooni kasutusele Hammet ja Sottery 1925. aastal. Nõrgalt happelises või neutraalses keskkonnas moodustab alumiinium aluminooniga intensiivset punast värvust sisekompleksiühendi, mille valem Sandelli (Сендэл, 1949) järgi on



Aluminoonlaki püsivus ja värvuse intensiivsus sõltuvad lahuse pH-st, temperatuurist, kaitsekolloididest ja reaktiivide puhtusest. Eriti oluline on aluminooni kvaliteet (Гиллебранд, 1957). Laki stabilisaatoriteks võib kasutada lahustuvat tärklist, želatiini või kummiaraabikut (Гиллебранд, 1957; Бабко, Пилипенко, 1951). TA ZBI geobiokeemia laboratooriumis andis häid tulemusi kummiaraabik.

Aluminoon pole spetsiifiline reagent alumiiniumile. Määramist segavad raud, räni, fosfor, suured kaltsiumi- ja magneesiumihulgad jne. Fe^{3+} ja PO_4^{3-} segavat mõju soovitab Shull Kenneth (1960) kõrvaldada tioglükoolhappega.

Turvasmullatuha soolhappelises lahuses esinevad segajatena raud, kaltsium ja fosfor, kui nende sisaldused 50 ml-s kolorimeetritavas lahuses ületavad vastavalt 3 mg Fe_2O_3 , 3 mg CaO ja 0,6 mg P_2O_5 .

Määramise juhend. 50 ml mahuga mõõtkolbi pipeteeritakse 0,5–2 ml turvasmullatuha soolhappelist lahust, mis sisaldab 0,02–0,28 mg Al_2O_3 . Lisatakse 2 ml 5 n HCl, 4 ml tioglükoolhapet, 2 ml kummiaraabikulahust ja 5 ml ammooniumatsetaati. Lahus lahjendatakse destilleeritud veega umbes 45 ml-ni ja lisatakse 3 ml aluminoonreaktiivi. Kolb täidetakse destilleeritud veega kuni märgini ja kuumutatakse keevas vees 5 minutit. Värvilistel lahustel lastakse poolteist tundi toatemperatuuris jahtuda ja kolorimeetritakse kolorimeetriga ФЭК-М 1 cm läbimõõduga küvetis, kasutades rohelist valgusfiltrit. Võrdluseks kasutatakse destilleeritud vett, millele on lisatud reaktiivid (ka aluminoon) analoogiliselt uuritavale proovile.

Kaliibrimiskõvera koostamiseks mõõdetakse 50-milliliitristesse mõõtkolbidesse büretist 1, 2,5, 4, 5,5... 11,5 ml alumiiniumi standardlahust ja toimitakse nii nagu raua määramise puhul (vt. lk. 86). Ka alumiiniumisisalduse väljaarvutamine on analoogiline arvutusega raua kolorimeetrisel määramisel (vt. lk. 86).

REAKTIIVID

1. Alumiiniumi standardlahus.

0,2326 g $\cdot \text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.) lahustatakse destilleeritud vees 1000 ml mahuga mõõtkolvis, lisatakse 2 ml kontsenteeritud H_2SO_4 ja täidetakse kolb märgini. 1 ml lahust sisaldab 0,025 mg Al_2O_3 .

2. Aluminoonreaktiiv.

2 g aluminooni lahustatakse umbes 500 ml destilleeritud vees ja jäetakse seisma. Järgmisel päeval lahus filtreeritakse ja täiendatakse destilleeritud veega kuni 1 liitrini.

3. Ammooniumatsetaadi 3,5 n lahus.

269 g reaktiivi lahustatakse destilleeritud vees ja lahuse maht täiendatakse 1 liitrini.

4. HCl 5 n lahus.

350 ml destilleeritud veele lisatakse 250 ml kontsenteeritud HCl.

5. Tioglükoolhape.

2 ml 90%-list tioglükoolhapet lahjendatakse destilleeritud veega 100 ml-ni. Lahus on püsiv 5 päeva.

6. Kummiaraabikulahus.

0,3 g kummiaraabikut lahustatakse 100 ml destilleeritud vees. Lahus filtreeritakse enne tarvitamist.

Fosfori kolorimeetriline määramine

Sagedasti määratakse fosfor taimedes, vees, mullas, mineraalides jne. kolorimeetriselt kollase lahustuva fosfor-vanadaat-molüüdaat kompleksühendina. Viinase koostist on uurinud Maksimova (Максимова, Козловский, 1947). Fosfor-vanadaat-molüüdaat kompleksühendina on võimalik määrata nii suuri kui ka suhteliselt väikesi fosforhappeühki: Meltseri (Мельцер, 1960) järgi 0,046—0,504 mg, Kitsoni ja Melloni (1944) järgi 0,23—23 mg P_2O_5 100 ml lahuses. Fosfor-vanadaat-molüüdaat kompleksühendi värvus on väga püsiv, kuid intensiivsus sõltub keskkonna pH-st. Kitson ja Mellon (1944) on teinud kindlaks, et ühendi värvuse intensiivsus püsib muutumatuna seitse nädalat, kui fosforisisaldus 100 ml-s on 1,15 mg; väiksema P_2O_5 -sisalduse puhul tõuseb värvuse intensiivsus kahe nädala jooksul umbes 2%. Eelistatud on fosfori määramine 0,5 n HNO_3 keskkonnas, kuid võib kasutada ka 0,7 n H_2SO_4 , 0,1 n $HClO_4$ või 1 n HCl keskkonda.

Kirjelatud meetodi kasutamise võimalust agrookeemias on uurinud Rauterberg (1951), kes Kitsoni ja Melloni järgi määras P_2O_5 , sisaldusega 0,25—12 mg 100 ml-s. Autor uuris ka reaktiivide liia mõju fosforisisalduse määramisele ja tegi kindlaks, et kui lisada ettenähtud kogusest 10% rohkem või vähem lämmastikhapet, ammooniummolüüdaati ja ammooniumvanadaati, ei mõjusta see määramise tulemusi. Ammooniumvanadaadi suuremate hulkade lisamisel intensiivistus kompleksühendi värvus ja erinevused kolorimeetri väljalöökidest vahel suurenesid. See võimaldas määrata fosforit, sisaldusega 15 mg 100 ml-s. Mitmete ionide mõju uurimisel selgus, et 5 ja 10 mg P_2O_5 -sisalduse puhul 100 ml uuritavas lahuses ei mõjutanud määramise tulemusi 10 mg Fe^{3+} , 10 mg SiO_2 ($NaSiO_3$ kujul) ega oksüdeerijad. Kui P_2O_5 -sisaldus 100 ml-s oli 10 mg, ei seganud 5—160 mg klõriidioonisisaldus (KCl kujul).

TA ZBI geobiokeemia laboratooriumis määratakse fosfor Kitsoni ja Melloni järgi. HNO_3 mõju uurimisel selgus, et alates kahekordsest HNO_3 hulgast vähenesid kolorimeetri väljalöögid. Fosfori määramist turvasmullatuhalahustes segab raud, kui Fe_2O_3 -sisaldus ületab 25 mg. Kuni 10 mg Fe_2O_3 juuresolekul võib fosforit määrata soolhappelisest lahusest. Suurema rauasisalduse korral (10—25 mg Fe_2O_3) määratakse fosfor pärast rauakloriidi muutmist rauanitraadiks, mille värvus on madalama intensiivsusega.

M ä ä r a m i s e j u h e n d. Määramiseks pipeteeritakse 15—20 ml turvasmullatuhaga soolhappelisest lahusest, mis sisaldab 0,15—3,45 mg P_2O_5 . Kui uuritavas lahuses on alla 10 mg Fe_2O_3 , pipeteeritakse see 50-milliliitrisse mõõtkolbi ja lisatakse 5 ml lahuseid A, B, C. Kolb täidetakse destilleeritud veega kuni märgini. Kui Fe_2O_3 -sisaldus ületab 10 mg (kuni 25 mg), pipeteeritakse uuritav lahuse 100 ml mahuga keeduklaasi, aurutatakse kuivaks, niisutatakse kontsentreeritud HNO_3 -ga kaks korda, aurutades iga kord kuivaks. Kuivjääk lahustatakse 2,5 ml kontsentreeritud HNO_3 -s soojendades, lahjendatakse destilleeritud veega ja filtreeritakse 50-milliliitrisse mõõtkolbi. Filter pestakse ja filtraadile lisatakse 5 ml lahuseid B ja C ning täidetakse kolb destilleeritud veega kuni märgini. Värvilistel lahustel lastakse 5 minutit seista ja kolorimeetritakse kolorimeetriga ФЭК-М 2 cm läbimõõduga küvetis, kasutades sinist valgusfiltrit. Võrdluseks kasutatakse destilleeritud vett, millele on lisatud reaktiivid analoogiliselt uuritavale proovile.

Kaliibrimiskõvera koostamiseks mõõdetakse 50-milliliitristesse mõõtkolbidesse büretist 1, 3, 5...23 ml fosfori standardlahust ja toimitakse nii nagu raua määramise puhul (vt. lk. 86). Ka fosforisisalduse väljaarvutamine on analoogiline arvutusega raua kolorimeetrisel määramisel (vt. lk. 86).

REAKTIIVID

1. Fosfori standardlahus.
0,2876 g KH_2PO_4 (x. ч.) lahustatakse destilleeritud vees 1000 ml mahuga mõõtkolvis ja täidetakse kolb märgini. 1 ml lahust sisaldab 0,15 mg P_2O_5 .
2. Lahus A.
 HNO_3 (1 : 2).
3. Lahus B.

2,5 g NH_4VO_3 lahustatakse 500 ml keevas vees. Pärast jahtumist lisatakse 20 ml kontsentreeritud HNO_3 ja lahuse maht täiendatakse 1 liitri.

4. Lahus C.

50 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ lahustatakse 950 ml destilleeritud vees (t° 50 $^\circ$).

5. Kontsentreeritud HNO_3 .

Mangaani kolorimeetriline määramine

Mitmed mangaani määramise meetodid põhinevad permanganaatiooniks oksüdeeritud mangaani kolorimeetrimisel. Oksüdeerijana kasutatakse PbO_2 , NaBiO_3 , KJO_4 või $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Добрицкая, 1958). Häid tulemusi annab oksüdeerimine KJO_4 -ga, kuid selle defitsiitsuse tõttu kasutatakse sagedamini $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, millele lisatakse AgNO_3 katalüsaatorina. Paljude autorite järgi toimub oksüdatsioon $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -ga kõige paremini H_2SO_4 keskkonnas, kusjuures vajalik pH sõltub uuritava lahuse mangaanisaldusest (Добрицкая, 1958). Kolloidse MnO_2 tekkimise vältimiseks tuleb oksüdeerida kiiresti (Бабко, Пятницкий, 1956). Seepärast soovitab Snell (1955) lisada $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ lahusena. Ka soojendamine kiirendab reaktsiooni (Добрицкая, 1958), kuid tekkinud MnO_4^- taandumise vältimiseks tuleb lahust pärast oksüdeerimist kiiresti jahutada (Бабко, Пятницкий, 1956). MnO_2 teket takistab ka fosforhape. Fosforhappe juuresolekul moodustub oksüdatsiooniprotsessi vaheproduktina lahustuv mangaani ja fosforhappe kompleksühend (Бабко, Пятницкий, 1956). Kui oksüdatsiooniprotsessis on siiski tekkinud neljavalentne mangaan (lahusel on pruunikas toon), soovitatakse selle taandamiseks lisada mõni kristall naatriumformiaati. Oksüdeerimine MnO_4^- -ks toimub lahuses oleva ammooniumpersulfaadiga (Пономарев, 1951; Анализ минерального сырья, 1956).

Mn^{2+} oksüdatsiooni segavad värvilised ioonid, oksüdeerijad ja taandajad. Turvasmullatuha soolhappelises lahuses on segajateks Cl^- ja Fe^{3+} . Cl^- eraldatakse väävelhappega kuumutamisel, Fe^{3+} seostatakse kompleksühendisse fosforhappega.

ТА ZBI geobiokeemia laboratooriumis lähtuti mangaani määramisel Dobritskaja (Добрицкая, 1958) ja Kaderi (Кадер, 1950) esitatud meetoditest.

Määramise juhend. 20–50 ml turvasmullatuha soolhappelise lahust, mis sisaldab 0,05–0,80 mg MnO , aurutatakse 100 ml mahuga keeduklaasis kuivaks. Lisatakse 6 ml kontsentreeritud H_2SO_4 ja aurutatakse uuesti kuivaks. Jahtunud kuivjäägile valatakse 10 ml H_2SO_4 (1:4) ja kuumutatakse keemiseni. Lisatakse 2 ml AgNO_3 , 2 ml H_3PO_4 ja filtreeritakse lahust 50-milliliitrisesse mõõtkolbi. Jääki filtril pestakse mõned korrad väävelhappega hapustatud destilleeritud veega*, kuni filtraadi maht on umbes 70 ml. Filtraat kuumutatakse 60–70 $^\circ$ -ni ja lisatakse 3 ml $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -lahust. Mn^{2+} täielikuks oksüdeerimiseks ja persulfaadi lagundamiseks keedetakse lahust 1–3 minutit. Jahutatakse kiiresti toatemperatuurini. Kolb täidetakse destilleeritud veega kuni märgini ja kolorimeetritakse kolorimeetril ФЭК-М 3 cm läbimõõduga küvetis, kasutades rohelist valgusfiltrit. Võrdluslahuseks on destilleeritud vesi.

Kaliibrimiskõvera koostamiseks mõõdetakse 50-milliliitristesse mõõtkolbidesse büretist 1, 3, 5... 15 ml mangaani standardlahust ja toimitakse nii nagu raua määramise puhul (vt. lk. 86). Ka mangaanisalduse väljaarvutamine on analoogiline arvutusega raua kolorimeetrilisel määramisel (vt. lk. 86).

REAKTIIVID

1. Mangaani standardlahus.

KMnO_4 -st valmistatud lahuse värvus erineb sageli oksüdeerimisel saadud lahuse värvusest (Добрицкая, 1958). Sobiva standardlahuse saamiseks mõõdetakse büretist 500 ml mahuga keeduklaasi 17,60 ml KMnO_4 0,1 n lahust, lisatakse 200 ml destilleeritud vett ja 10 ml kontsentreeritud H_2SO_4 . Lahus valastatakse mõne milliliitri 10%-lise Na_2SO_3 -lahuse toimel ja keedetakse SO_2 kadumiseni (kontroll joodilahusega). Lahus jahutatakse, valatakse ümber 500-milliliitrisesse mõõtkolbi ja täiendatakse destilleeritud veega kuni märgini. 1 ml saadud lahust sisaldab 0,05 mg MnO .

* Mangaani määramisel kasutatakse destilleeritud vett, mis on vaba orgaanilistest lisanditest ja kloriidioonist.

2. KMnO_4 0,1 n lahus.
3. Kongsentreeritud H_2SO_4 .
4. H_2SO_4 (1:4).
5. AgNO_3 2%₀-line lahus.
6. H_3PO_4 85%₀-line lahus.
7. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ värskelt valmistatud küllastatud lahus.
8. Na_2SO_3 10%₀-line lahus.

KIRJANDUS

- Hammet L., Sottery C., 1925. J. Amer. Chem. Soc., 47, 142.
- Ilmoja K., Jaaska V., Tuulmets A., 1958. Kaltsiumi ja raua määramine turvasmuldades kompleksoon III-ga. ENSV TA Toimet. Biol. Seeria, 1, 40.
- Kitson R. E., Mellon M. S., 1944. Colorimetric determination of phosphorus as molybdivanadophosphoric acid. Industr. and Engng Chem. Analyt. Ed. 16, 379.
- Rauterberg E., 1951. Eine kolorimetrische Makromethode zur Phosphorsäurebestimmung. Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde, 53, 149.
- Schwarzenbach G., 1955. Die komplexometrische Titration. Stuttgart.
- Shull Kenneth E., 1960. Suggested modified aluminon method for aluminium determination. J. Amer. Water Works Assoc., 52, 779.
- Snell S. D., Snell C. T., 1955. Colorimetric methods of analysis. Vol. II. Toronto—New York—London.
- Агинская Н. А., Петрашень В. И., 1958 (1959). Сравнительное изучение колориметрических методов определения алюминия с алюминоном и стильбазо. Тр. Новочерк. политехн. ин-та, 72, 13.
- Анализ минерального сырья. Л., 1956.
- Бабко А. К., Пилипенко А. Т., 1951. Колориметрический анализ. М.
- Бабко А. К., Пятницкий И. В., 1956. Количественный анализ. М.
- Гиллебранд В. Ф. jt., 1957. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.
- Добрицкая Ю. И., 1958. Определение валового содержания марганца в почвах и растениях. Методы определения микроэлементов в почвах и растениях. М.
- Кадер Г. М., 1950. Количественные микрохимические методы анализа некоторых компонентов водных и солевых вытяжек из почв. Тр. Почв. АН СССР, 33, 300.
- Комплексометрия. М., 1958.
- Кузнецов В. И., Каранович Т. Т., Трапкина Д. А., 1950. Колориметрическое определение алюминия с новым реагентом «стильбазо». Заводск. лаборатория, 16, 787.
- Кускова Н. К., 1947. Колориметрическое определение малых количеств алюминия в стали. Ж. аналит. химии, II, 7.
- Максимова Н. И., Козловский М. Т., 1947. О составе фосфоро-ванадиево-молибдатного комплекса, получаемого при колориметрическом определении фосфора по методу Миссона. Ж. аналит. химии, II, 353.
- Мельцер Р. А., 1960. Колориметрический метод определения фосфора в почвах и растениях. Почвоведение, 6, 103.
- Пономарев А. В., 1951. Методы химического анализа минералов и горных пород. I. М.
- Пршибил Р., 1960. Комплексоны в химическом анализе. М.
- Сендэл Е. Б., 1949. Колориметрическое определение следов металлов. М.—Л.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Zooloogia ja Botaanika Instituut

Saabus toimetusse
2. II 1962

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ В ТОРФЯНЫХ ПОЧВАХ

А. Линдпере

Резюме

В статье приведена методика количественного определения неорганических компонентов торфяных почв, которую применяют в гео-биохимической лаборатории Института зоологии и ботаники АН Эстонской ССР.

Торфяные почвы озоляют при температуре 500°C. Зола растворяют в нескольких миллилитрах концентрированной HCl, и объем раствора доводят до 250 мл.

Из солянокислого раствора определяют трилонометрическим методом в присутствии мурексида — кальций, в присутствии бериллона — магний и в почвах низинных и переходных болот в присутствии сульфосалициловой кислоты — железо.

Фотоколориметрическим методом определяют алюминий алюминоном, фосфор — в виде желтого ванадиево-молибденового комплекса, марганец — путем окисления персульфатом аммония и железо (в почвах верховых болот) — сульфосалициловой кислотой.

В статье описаны также подготовка материала к анализу, определение влажности, зольности и нерастворимого в кислоте остатка.

*Институт зоологии и ботаники
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
2. II 1962

BESTIMMUNG DER ANORGANISCHEN KOMPONENTEN IM MOORTORF

A. Lindpere

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird eine im Institut für Zoologie und Botanik der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR eingeführte Analysenmethode der im Moortorf enthaltenen anorganischen Komponenten beschrieben.

Der beim Veraschen erhaltene Rückstand wird in einer geringeren Menge konzentrierter HCl aufgelöst und mit destilliertem Wasser auf 250 ccm ergänzt.

Aus der Aschenlösung werden mittels Komplexon III Kalzium unter Zusatz des Murexid-Indikators, Magnesium unter Zusatz des Berüllon-Indikators und Eisen (im Übergangsmoortorf, im Niedermoortorf) unter Zusatz der Sulfo-salicylsäure-Wasserlösung bestimmt.

Photokolorimetrisch werden folgende Komponenten bestimmt: Eisen — mit Sulfo-salicylsäure (im Hochmoortorf), Aluminium — mit Aluminon, Phosphor — mit Ammonium-Vanadat-Molybdat-Reaktive und Mangan — mit Ammoniumpersulfat (Oxydationsmittel).

Es werden auch einige mit der Vorbereitung der Proben zusammenhängende Fragen (Feuchtigkeitsgehalt, Aschengehalt) erläutert.

*Institut für Zoologie und Botanik
der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR*

Eingegangen
am 2. Febr. 1962