



Ana Topalović

**PRAKTIKUM  
IZ AGROHEMIJE  
Metode hemijske analize  
i obrada podataka**





**UCG**

Univerzitet Crne Gore

**Docent dr Ana Topalović**  
**PRAKTIKUM IZ AGROHEMIJE**  
**Metode hemijske analize i obrada podataka**  
Prvo izdanje

*Izdavač*  
Univerzitet Crne Gore  
Cetinjska br. 2, Podgorica  
www.ucg.ac.me

*Za izdavača*  
Prof. dr Vladimir Božović, rektor

*Glavni i odgovorni urednik*  
Prof. dr Stevo Popović

*Urednik izdanja*  
Prof. dr Anđelka Šćepanović

*Recenzije*  
Dr Snežana S. Trifunović  
Prof. dr Gordana Šebek  
Prof. dr Petar A. Pfendt

*Lektura*  
Sonja Živaljević

*Slog*  
Docent mr Adela Zejnilović

*Tehnički urednik*  
Ivan Živković

Objavljivanje ove univerzitetske publikacije odobrio je Senat Univerziteta Crne Gore odlukom br. 03-32/1 od 21. januara 2021. godine.

© Univerzitet Crne Gore, 2022.

Sva prava zadržana. Zabranjeno je svako neovlašćeno umnožavanje, fotokopiranje ili reprodukovanje publikacije, odnosno njenog dijela, bilo kojim sredstvom ili na bilo koji način.

CIP - Каталогизација у публикацији  
Национална библиотека Црне Горе, Цетиње

ISBN 978-86-7664-234-2  
COBISS.CG-ID 24785924



**Ana Topalović**

**PRAKTIKUM IZ AGROHEMIJE**  
**Metode hemijske analize i obrada podataka**

Podgorica, 2022.



# SADRŽAJ

<i>Zahvalnost</i> .....	9
<i>Sažetak</i> .....	11
<i>Summary</i> .....	13
<b>1 UVOD</b> .....	15
<b>1.1 Opšta uputstva i osnovna pravila za bezbjedan rad u laboratoriji</b> .....	15
<b>1.2 Mjere opreza i zaštite (bezbjednosti)</b> .....	17
<b>1.3 Prva pomoć u laboratoriji</b> .....	18
<b>1.4 Klasifikacija hemikalija prema opasnosti i toksičnosti</b> .....	19
<b>1.5 Etikete na hemikalijama</b> .....	22
<b>1.6 Laboratorijsko posude i pribor</b> .....	25
<b>1.7 Pranje laboratorijskog posuđa</b> .....	32
<b>2 NEKE INSTRUMENTALNE METODE HEMIJSKE ANALIZE</b> .....	35
<b>2.1 Kolorimetrija</b> .....	35
<b>2.2 Spektrofotometrija</b> .....	36
<b>2.3 Plamena fotometrija</b> .....	38
2.3.1 Kvantitativna analiza .....	40
2.3.2 Metoda standardnog dodatka .....	41
<b>2.4 Atomska apsorpciona spektrofotometrija</b> .....	43
2.4.1. Kvantitativna analiza .....	49
<b>3 ANALIZA ZEMLJIŠTA</b> .....	51
<b>3.1 Uzimanje uzoraka zemljišta i priprema za analizu</b> .....	52
<b>3.2 pH zemljišta</b> .....	56

3.2.1 Aktivna i izmjenljiva kiselost zemljišta .....	60
3.2.2 Hidrolitička kiselost zemljišta .....	61
<b>3.3 Suma adsorbovnih baznih katjona zemljišta .....</b>	<b>62</b>
<b>3.4 Kapacitet izmjene katjona zemljišta (CEC) .....</b>	<b>64</b>
<b>3.5 Elekrolitička provodljivost zemljišta .....</b>	<b>65</b>
<b>3.6 Ukupni karbonati u zemljištu .....</b>	<b>67</b>
<b>3.7 Aktivni karbonati u zemljištu .....</b>	<b>71</b>
<b>3.8 Humus u zemljištu .....</b>	<b>74</b>
<b>3.9 Kvalitet humusa .....</b>	<b>79</b>
<b>3.10 Ekstrakcija i frakcionisanje huminskih i fulvo kiselina .....</b>	<b>80</b>
<b>3.11 Ukupni Kjeldalov azot zemljišta .....</b>	<b>83</b>
<b>3.12 Pristupačna frakcija hranljivih elemenata u zemljištu .....</b>	<b>86</b>
3.12.1 Pristupačni azot u zemljištu .....	86
3.12.2 Pristupačni fosfor i kalijum u zemljištu .....	89
3.12.2.1 Ekstrakcija fosfora i kalijuma iz zemljišta .....	89
3.12.2.2 Spektrofotometrijsko određivanje sadržaja fosfora u AL-ekstraktu .....	91
3.12.2.3 Plamenofotometrijsko određivanje sadržaja kalijuma u AL-ekstraktu .....	95
3.12.3 Izmjenljivi kalcijum i magnezijum u zemljištu .....	97
3.12.4 Pristupačni bor u zemljištu .....	99
3.12.5 Pristupačni mikroelementi (Fe, Mn, Zn i Cu) u zemljištu .....	101
3.12.5.1 DTPA metoda .....	101
3.12.5.2 Amonijum bikarbonat-DTPA metoda .....	103
<b>4 ANALIZA BILJNOG MATERIJALA .....</b>	<b>107</b>
<b>4.1 Uzimanje uzoraka biljnog materijala .....</b>	<b>109</b>
<b>4.2 Priprema uzoraka biljnog materijala za analizu .....</b>	<b>115</b>
<b>4.3 Ukupni Kjeldalov N u biljnom materijalu .....</b>	<b>115</b>
<b>4.4 Elementalna analiza biljnog materijala .....</b>	<b>117</b>
4.4.1 Suvo spaljivanje .....	118
4.4.2 Mokro spaljivanje .....	119
4.4.3 Ubrzano mokro spaljivanje .....	120
<b>4.5 Ukupni fosfor u biljnom materijalu .....</b>	<b>121</b>
<b>4.6 Pigmenti hloroplasta – hlorofil a, hlorofil b i karotenoidi .....</b>	<b>122</b>
<b>4.7 Pigmenti hloroplasta – hlorofil a, hlorofil b i karotenoidi .....</b>	<b>123</b>
<b>5 ANALIZA TRESETA .....</b>	<b>127</b>



<b>5.1 Uzimanje uzorka treseta za analizu</b> .....	127
<b>5.2 Stepen dekompozicije</b> .....	128
5.2.1 Von Postova metoda pritiska .....	128
5.2.2 Kolorimetrijska metoda .....	129
<b>5.3 Vlaga treseta</b> .....	130
<b>5.4 Aktivna i potencijalna kiselost treseta</b> .....	130
<b>5.5 Pepeo treseta</b> .....	131
<b>5.6 Organska materija treseta</b> .....	114
<b>6 ANALIZA KOMPOSTA</b> .....	133
<b>6.1 Uzimanje uzoraka komposta</b> .....	133
6.1.1 Uzimanje uzoraka slučajnim izborom .....	134
6.1.2 Sistematsko uzimanje uzoraka .....	134
6.1.3 Uzimanje uzoraka iz slojeva .....	134
6.1.4 Uzimanje kompozitnog uzorka .....	134
<b>6.2 Vlaga komposta</b> .....	135
<b>6.3 pH komposta</b> .....	135
<b>6.4 Elektrolitička provodljivost komposta</b> .....	136
<b>6.5 Ukupni ugljenik i azot – C/N odnos</b> .....	137
<b>6.6 Nivo fitotoksičnosti komposta</b> .....	137
<b>7 ANALIZA MINERALNOG ĐUBRIVA</b> .....	139
<b>7.1 Granulometrijski sastav đubriva</b> .....	139
<b>7.2 Priprema uzorka đubriva za analizu</b> .....	140
<b>7.3 Vlaga u đubrivu</b> .....	140
<b>7.4 Ukupni (amonijačni i nitratni) azot u đubrivu</b> .....	141
<b>7.5 Ukupni (amonijačni, amidni i nitratni) azot u đubrivu</b> .....	144
<b>7.6 Ukupni azot u urei</b> .....	146
<b>7.7 Ukupni fosfor (rastvorljiv u limunskoj kiselini) u đubrivu</b> .....	148
<b>7.8 Ukupni kalijum u đubrivu</b> .....	151
<b>8 OSNOVNA STATISTIČKA OBRADA PODATAKA</b> .....	155
<b>8.1 Greška</b> .....	155
<b>8.2 Nesigurnost pri mjerenju</b> .....	156
<b>8.3 Distribucija rezultata</b> .....	157
8.3.1 Gausova ili normalna raspodjela .....	158
<b>8.4 Deskriptivna statistika</b> .....	160

8.4.1 Srednja vrijednost i tačnost .....	160
8.4.2 Aritmetička sredina .....	160
8.4.3 Geometrijska srednja vrijednost .....	161
8.4.4 Kvartili .....	162
8.4.5 Medijana .....	163
8.4.6 Standardna devijacija pojedinačnog mjerenja .....	163
8.4.7 Odbacivanje mjerenja sa velikom greškom .....	164
8.4.8 Postupanje sa rezultatima ispod granice detekcije .....	165
8.4.9 Grafičko prikazivanje rezultata .....	166
8.4.10 Primjeri statističke obrade rezultata .....	166
<b>9 ZADACI SA RJEŠENJEM .....</b>	<b>171</b>
<b>BIBLIOGRAFIJA .....</b>	<b>187</b>
<b>INDEKS .....</b>	<b>193</b>
<b>POJMOVNIK .....</b>	<b>197</b>
<b>PRILOZI .....</b>	<b>203</b>
<b>A. Osnovne fizičke veličine i osnovne SI jedinice .....</b>	<b>203</b>
<b>B. Temperatura .....</b>	<b>204</b>
<b>C. Pritisak .....</b>	<b>204</b>
<b>D. Koncentracija rastvora .....</b>	<b>205</b>
<b>E. Faktori konverzije za nutrijente .....</b>	<b>207</b>
<b>F. pH indikatori .....</b>	<b>208</b>
<b>G. Vrste filter papira .....</b>	<b>209</b>
<b>H. Osobine elemenata i Periodni sistem elemenata .....</b>	<b>209</b>

# ZAHVALNOST

Zahvaljujem svima koji su na različite načine doprinijeli izradi ovog Praktikuma.

Neizmjereno hvala prof. dr Petru Pfendtu, redovnom profesoru u penziji Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, koji me je naučio stručnom i naučnom pisanju, a u svakom razgovoru otvarao nove stranice znanja i nauke. Od samog početka rada na Praktikum, profesor Pfendt mi je pružao nesebičnu pomoć – njegovi predlozi, savjeti i korekcije su mnogo uticali na sadržaj i strukturu Praktikuma. Kao poznavalac sedam svjetskih jezika, profesor je uradio transkripciju imena naučnika i autora metoda.

Zahvaljujem se kolegini dr Jeleni Lazarević koja me je podstakla na pisanje Praktikuma, te sugestijama i savjetima znatno doprinijela njegovom kvalitetu. Hvala kolegama iz Centra za zemljište i Marijani Maksimović, IT administratoru, na tehničkoj pomoći.

Veliku zahvalnost dugujem recenzentima Praktikuma.

Posebno se zahvaljujem na uspješnoj saradnji mojim asistentkinjama na vježbama iz hemije i agrohemije, mr Stoji Ljutici i dipl. ing. Daliborki Lekić. Veliko hvala kolegi dr Mirku Kneževiću na dugogodišnjoj saradnji, pomoći i prijateljskoj podršci.

Svojoj porodici želim i ovdje da se zahvalim na trajnoj podršci.

Biću zahvalna čitaocima i korisnicima Praktikuma na svim komentarima i sugestijama.



## Sažetak

Ovaj Praktikum je pomoćni udžbenik za izvođenje laboratorijskih i računskih vježbi iz agrohemije, koje su predviđene nastavnim programima na osnovnim akademskim i primijenjenim studijama na Biotehničkom fakultetu Univerziteta Crne Gore. Praktikum sadrži veliki broj raznovrsnih postupaka/vježbi sa mnogo slika, ilustracija, tabela i primjera, kao i objašnjenja važnih pojmova, u cilju boljeg razumijevanja i učenja.

U uvodnom dijelu Praktikuma data su opšta uputstva i osnovna pravila rada u laboratoriji, mjere opreza i zaštite, osnove pružanja prve pomoći, prikazano je i opisano laboratorijsko posuđe i pribor, i objašnjen je princip nekih instrumentalnih metoda koji se koriste u agrohemijskoj analizi. Dio koji se odnosi na laboratorijske (eksperimentalne) vježbe obuhvata pet poglavlja u okviru kojih su predstavljene metode hemijske analize zemljišta, biljnog materijala, treseta, komposta i mineralnih đubriva. U posljednjim poglavljima Praktikuma su osnovna statistička obrada podataka sa primjerima i zadaci sa rješenjima – a koji se odnose na metode hemijske analize. U prilogu praktikuma se nalaze podaci o osnovnim fizičkim veličinama, prefiksima, koeficijenti konverzije, te podaci o osobinama elemenata i druge informacije korisne za rad u laboratoriji.

U pripremi Praktikuma korišćene su starije i novije knjige fundamentalne i analitičke hemije i agrohemije. Teorijska osnova nekih metoda analize izvedena je iz originalnih naučnih radova. U cilju dobijanja najnovijih informacija i preporuka, konsultovana je literatura dostupna na internetu. Metode agrohemijske analize prilagođene su namjeni Praktikuma dodatnim objašnjenjima, hemijskim jednačinama, reakcionim šemama, dijagnostičkim razmatranjima,

praktičnim primjerima, kao i detaljnijim uputstvima za rad i formulama za izračunavanje rezultata. Predstavljene su mnoge standardizovane metode, kako starije, ali vrlo raširene u praksi, tako i novije, koje su se već pokazale neophodnim u savremenoj agrohemijskoj analizi.

Ovaj Praktikum bi mogao da posluži i studentima poslijediplomskih studija, kao i korisnicima u praksi.

## Summary

This Practicum is designed to meet the scope and sequence requirements of laboratory and computational exercises in the course of Agrochemistry at the Biotechnical Faculty of University of Montenegro. The book contains a wide variety of procedures/exercises with many figures, illustrations, tables and examples, as well as explanations of important terms, departing from the desire to enhance student's understanding and learning.

The introductory part of the Practicum gives general instructions and basic rules for work in laboratory, precautions and protection rules, basics of first aid. Also, laboratory glassware, tools and accessories are shown and described. In addition, the principles of some instrumental methods (mostly used in agrochemical analysis) are explained. The part of Practicum related to laboratory (experimental) exercises comprises five chapters, presenting systematically the methods of chemical analysis of soil, plant material, peat, compost and mineral fertilizers. The final chapters provide procedures for basic statistical data processing with practical examples, and tasks with solutions regarding the methods of chemical analysis. The appendix of the Practicum comprises informations about basic physical quantities, prefixes, conversion rates, and chemical element characteristics as well as other informations useful for laboratory work.

In Practicum preparation, numerous older and more recent books of Fundamental and Analytical chemistry and Agrochemistry have been used. The theoretical basis of some of the methods of analysis was drawn from the original scientific papers. In order to obtain the latest information and recommendations, online literature has been consulted. The methods of agrochemical analysis described

in the used literature have been adapted for the purpose of the Practicum through additional explanations, chemical equations, reaction schemes, diagnostic considerations, practical examples, as well as more detailed instructions for work and formulas for calculating results. Many standardized methods, both older but very widespread in practice and newer ones, which have already proven necessary in modern agrochemical analytics, are presented.

This Practicum could also serve both postgraduate students and professional staff in their work.



# 1 UVOD

Za uspješno izvođenje laboratorijskih vježbi i eksperimenata, studenti treba da budu upoznati o opštim uputstvima i imaju obavezu da savladaju osnovna pravila za bezbjedan rad. Važno je poznavanje laboratorijskog posuđa i pribora (kako bi ih mogli pravilno upotrebljavati), kao i temeljno razumijevanje principa i tehnika instrumentalnih analitičkih metoda koje se najčešće koriste u agrohemiji (kolorimetrija, spektrofotometrija, plamena fotometrija, atomska apsorpciona spektrofotometrija).

## 1.1 Opšta uputstva i osnovna pravila za bezbjedan rad u laboratoriji

- Na vježbama se moraju nositi laboratorijski mantili i po potrebi kecelje, zaštitne rukavice i naočare. Nositi zatvorenu obuću, izbjegavati lepršavu odjeću i nakit. Skupiti dugu kosu da ne dođe u kontakt sa hemikalijama, plamenom i električnim tijelima za grijanje.
- Prije početka izvođenja vježbi, mora se provjeriti inventar laboratorijskog stola i prijaviti mogući nedostaci i oštećenja laborantu/tehničkom saradniku.
- Studenti će biti unaprijed obaviješteni o programu sljedeće vježbe, da bi proučili odgovarajuće gradivo i mogli uspješno obaviti svoj zadatak i maksimalno iskoristiti vrijeme.
- Na početku časa, saradnik u nastavi studentima daje kratka uputstva s upozorenjima koja su važna za rad.
- Nakon završenog eksperimenta, prema uputstvu saradnika u nastavi ili laboranta, sav pribor i posuđe se moraju očistiti, oprati, isprati dejonizovanom vodom i odložiti na odgovarajuća mjesta.
- Pri izvođenju eksperimenta, studenti se moraju strogo pridržavati ovih pravila:

- Uzimati što manje količine reagensa, ukoliko količina nije navedena u uputstvu.
- Čvrste hemikalije uzimati čistom i suvom kašikom.
- Ne koristiti istu pipetu ili špatulu za različite hemikalije. Uvijek ih dobro oprati i osušiti prije ponovne upotrebe.
- Tečni reagens sipati/ulijevati u čaše i epruvete pažljivo i polako.
- Boce sa zajedničkim reagensima odmah nakon upotrebe vratiti na odgovarajuće mjesto na zajedničkoj polici.
- Začepiti bocu, odmah nakon upotrebe. Paziti da se ne zamijene čepovi na bocama dviju različitih hemikalija.
- Upotrijebljene organske rastvarače ne prosipati u laboratorijsko korito, već isključivo u za to predviđene kontejnere.
- Jake kiseline i baze nakon razblaživanja smiju se izliti u laboratorijsko korito, s tim da se isperu pod jakim mlazom vode.
- Pipeta se nikada ne smije uranjati u bocu za reagense, već se to čini iz čaše.
- Višak reagensa se nikada ne vraća u bocu.
- Eksperiment sa agresivnim, toksičnim i isparljivim reagensima obavezno izvoditi u digestoru/kapeli.
- Pare i gasovi se ne smiju direktno udisati.
- Ako se mora ispitati miris hemikalije, mahnuti šakom iznad boce sa hemikalijom kako bi približili pare i gasove do nosa.
- Za pipetiranje koristiti propipetu i ni u kom slučaju ne pipetirati ustima.
- Pri razblaživanju kiselina nikada ne sipati vodu u kiselinu, već obratno i to uz stalno miješanje.
- Otvor epruvete pri zagrijavanju ne smije biti okrenut prema sebi ili kolegi.
- Zapaljive hemikalije držati što dalje od otvorenog plamena.
- Vrele i tople predmete ne uzimati rukama, već pomoću drvene štikaljke, kliješta ili silikonske hvataljke.
- Posuđe uglavnom prati razblaženim rastvorom deterdženta, dobro isprati česmenskom, a zatim dejonizovanom vodom.
- Radno mjesto mora biti uredno i čisto.
- Oprati ruke vodom i sapunom neposredno poslije urađenog eksperimenta.
- Pri svakoj povredi obavezno odmah zatražiti pomoć.

## 1.2 Mjere opreza i zaštite (bezbjednosti)

Studenti i osoblje laboratorije, bez obzira na vještine i status, prije početka stupanja na posao moraju biti upoznati o svim aspektima bezbjednosti na radu. Povremeno podsjećanje na ova pravila i mjere je neophodno, jer povrede i nesreće se mogu dogoditi u svakoj laboratoriji. Iako su pravila koja se odnose na bezbjednost veoma opširna, u nastavku će biti predstavljena lista najvažnijih.

- Tokom rada u laboratoriji moraju biti prisutne najmanje dvije osobe.
- Nikada ne izvoditi eksperimente za koje nema detaljnih uputstava, ili čije izvođenje nije potpuno jasno.
- Po završetku rada sa Bunzenovim plamenikom, obavezno zatvoriti dovod gasa.
- Goruća šibica se ne smije baciti u korpu za otpatke.
- Ne zagrijavati predmete od običnog stakla, jer lako pucaju. Predmete od hemijskog stakla zagrijavati preko keramičke mrežice.
- Posude se ne smiju naglo napuniti vrućim rastvorom.
- Svako lomljenje posuđa, prosipanje hemikalija, izlaganje opasnim hemikalijama ili hemijski akcident prijaviti saradniku u nastavi/laborantu.
- Slomljeno staklo, porcelan i drugi čvrst otpadni materijal ne smije se sakupljati rukama. Krhotine odložiti u kutije/kontejnere posebno pripremljene za tu svrhu, odvojeno od papira i mekog otpada.
- U slučaju prosipanja hemikalija po radnoj površini/podu, strogo se pridržavati pisanih procedura za njihov tretman u skladu sa etiketom i/ili bezbjednosnim listom. Mehanički pokupiti prosutu hemikaliju i odložiti na bezbjedno mjesto (kontejneri). Kontaminirano mjesto oprati velikom količinom vode i kontaminiranu vodu odložiti na propisan način.
- U slučaju prosipanja hemikalija po odjeći, kontaminiranu odjeću skinuti. Ukoliko je došlo do oštećenja kože, postupiti na način opisan u dijelu Prva pomoć u laboratoriji.
- Ne raditi na instrumentima bez nadzora stručnog osoblja.
- Pažljivo pročitati naziv hemikalije koji je napisan na ambalaži, jer pogrešno uzeta hemikalija može uzrokovati povrede.
- Naučiti šta raditi u hitnom slučaju (vatra, izlivanje hemikalija itd).
- Ako se zapali odjeća, ne trčati (jer se trčanjem raspiruje plamen i povećava opasnost od ozbiljnijih povreda), zaustaviti se i valjati se po podu, kako

- bi se ugasio plamen. Pokriti lice rukama da bi se zaštili lice i pluća.
- Potrebno je poznavati mjesto gdje se nalazi aparat za gašenje požara, te sredstva za zaštitu i prvu pomoć.
  - Aparat za gašenje požara koristi samo osoba koja je prošla obuku.
  - U slučaju požara zatvoriti prozore i vrata, jer promaja dovodi kiseonik i podstiče vatru.
  - Naučiti se pružanju prve pomoći.
  - Ne smije se jesti, piti, niti pušiti u laboratoriji.
  - Ne upotrebljavati laboratorijsko posuđe za hranu i piće.

### 1.3 Prva pomoć u laboratoriji

Prvu pomoć pruža najbliža prisutna osoba, laborant ili saradnik u nastavi. U slučaju težih povreda, odmah pozvati ljekara ili povrijeđenu osobu prebaciti u bolnicu ili ambulantu.

Osobi bez svijesti se ne smije davati tečnost, već je položiti na bok i u tom položaju transportovati. U slučaju prestanka disanja odmah dati vještačko disanje.

**Povrede oštrim predmetima.** Veće posjekotine, koje obilno krvare, ne smiju se ispirati vodom. Okolina rane se može ispirati antiseptičkim sredstvom. Strano tijelo iz rane uklanja ljekar. Na ranu se stavlja zavoj za prvu pomoć.

**Opekotine.** Na opečeno mjesto ne smije se stavljati voda, ulje ili mast, niti se smiju otvarati plikovi, već se rana prekriva suvim zavojem.

**Oštećenje kože zbog nagrivanja agresivnim supstancama.** U slučaju oštećenja jakim bazama – ispirati s mnogo vode, a potom 1% rastvorom sirćetne kiseline, a kod jakih kiselina – vodom i potom 1–3% rastvorom natrijum hidrogen karbonata.

**Oštećenje očiju.** U slučaju oštećenja očiju – ispirati sa mnogo hladne vode (3–4 minuta pod laganim mlazom), a potom bornom vodom. U slučaju povreda krhotinama, ne ispirati vodom već prekriti zavojem. U svakom slučaju, kod povreda oka neophodno je zatražiti medicinsku pomoć.

**Nagrizanje usta, jednjaka i želuca.** U slučaju kiseline – popiti razblaženi rastvor magnezijum oksida ili mlijeko. U slučaju nagrizanja bazama, preporučuje se sirće, razblaženi rastvor limunske ili vinske kiseline ili mlijeko.

**Trovanje parama i gasovima.** Omogućiti dovod svježeg vazduha i mirovanje na ravnoj podlozi. Ako je potrebno primijeniti vještačko disanje (osim u slučaju trovanja hlorom). Naročito opasni gasovi su:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , oksidi azota.

**Trovanje čvrstim otrovima.** Osobi koja je progutala otrov, a ne gubi svijest, pokušati izazvati povraćanje.

#### **1.4 Klasifikacija hemikalija prema opasnosti i toksičnosti**

Usljed brzog napretka u svim sferama, sve veći broj ljudi dolazi u kontakt sa hemikalijama. Pošto je većina hemikalija opasna po ljudsko zdravlje, ozbiljno i sistematski se pristupilo proučavanju njihovog štetnog dejstva, kako bi se ustanovili standardi i definisali propisi o bezbjednom rukovanju hemikalijama. Rezultati, zaključci i preporuke tima stručnjaka iz raznih disciplina se stalno koriguju, dopunjuju i razrađuju na nivou nacionalnih, regionalnih i svjetskih organizacija kao što su npr. Administracija za sigurnost i zdravlje na radu (Occupational Safety and Health Administration – OSHA) u SAD-u, Evropska agencija za sigurnost i zdravlje na radu (European Agency for Safety and Health at Work – EU-OSHA) u Evropskoj uniji i Svjetska zdravstvena organizacija (World Health Organization – WHO).

Prema Direktivi br. 548 Evropske ekonomske zajednice (European Economic Community – EEC) iz 1967. godine, postoji deset standardnih piktograma za hemikalije na osnovu štetnog dejstva ili opasnosti po ljudsko zdravlje. Njima su dodata još dva – za radioaktivne supstance i biološki opasne supstance (slika 1). Na slici 1 je prikazano devet, s tim da kod iritantnih supstanci, izuzetno zapaljivih i izuzetno toksičnih, na piktogramu se nalazi još i oznaka Xi, F<sup>+</sup> i T<sup>+</sup>, respektivno.



a



b



c



d



e



f



g



h



i

**Slika 1.** Piktogrami za hemikalije prema Direktivi br. 548 EEC: a) Škodljiva supstanca u najširem smislu (Xn), Iritantna (nadražujuća) supstanca (Xi); b) Korozivna supstanca (C); c) Oksidaciono sredstvo, oksidans, potpomaže gorenje (O); d) Lako zapaljiva supstanca (F), Izuzetno lako zapaljiva supstanca (F+); e) Eksplozivna supstanca (E); f) Toksična supstanca (T), Izuzetno toksična supstanca (T+); g) Supstanca sa štetnim dejstvom na životnu sredinu (N); h) Radioaktivna supstanca; i) Biološki opasna supstanca

Lista od oko 50 standardnih fraza (rečenica) kojima se opisuje štetno dejstvo hemikalija (R-fraze), kao i lista od oko 60 standardnih fraza sa uputstvima za čuvanje i rukovanje štetnim supstancama (S-fraze) su sadržane u Direktivi 2001/59/EC Evropske zajednice, tzv. EUR-Lex 32001L0059 dokumentu. Spisak R- i S-fraza je dostupan na internetu [[https://en.wikipedia.org/wiki/List\\_of\\_R-phrases](https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_R-phrases), [https://en.wikipedia.org/wiki/List\\_of\\_S-phrases](https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_S-phrases)].

U SAD-u je u upotrebi standardna oznaka Nacionalne asocijacije za protivpožarnu zaštitu (National Fire Protection Association – NFPA) 704, tzv. dijamant opasnosti [[https://en.wikipedia.org/wiki/NFPA\\_704](https://en.wikipedia.org/wiki/NFPA_704)], gdje se u svakom od obojenih polja nalaze cifre od 0 do 4, koje označavaju rastuću opasnost (0 – nema opasnosti, 4 – najveća moguća opasnost, slika 2). Posebna upozorenja se odnose npr. na reagovanje sa vodom, oksidaciono sredstvo i sl.



**Slika 2.** Dijamant opasnosti prema NFPA

Toksikološka klasifikacija (tabela 1) daje još jedan vid upozorenja na opasnosti hemijskih supstanci, sa pet klasa od 1 do 5 po opadajućoj toksičnosti.

**Tabela 1.** Toksikološka klasifikacija hemikalija

KATEGORIJA	Letalna doza LD <sub>50</sub> (mg/kg)	Smrtonosna doza za čovjeka prosječne težine
1 izuzetno toksično	<5	na vrh noža
2 visoko toksično	5–50	do jedne kafene kašičice ili veličine kocke šećera
3 umjereno toksično	50–500	do 50 g
4 malo toksično	500–2000	više od 50 g
5 slabo toksično	2000–5000	
- neklasifikovano	>5000	

Supstance iz prve i druge klase toksičnosti obično se pakuju u boce sa crnim etiketama (sa bijelim slovima), dok se za supstance iz treće klase koriste žute etikete.

### 1.5 Etikete na hemikalijama

OSHA koristi Globalno harmonizovani sistem (GHS) za klasifikaciju i označavanje hemikalija (informacije i druge oznake koje moraju biti na etiketi). U vezi sa tim, etikete (slika 3) moraju sadržavati 6 različitih stavki:

**Identifikator proizvoda.** Obično se nalazi u gornjem lijevom uglu etikete i odgovara Sekciji 1 Bezbjednosnog lista. Identifikuje opasnu hemikaliju odgovarajućim izrazom i može sadržati hemijsko ime, broj šifre i/ili serijski broj.

**Signalna riječ.** Postoje dvije vrste signalnih riječi: „opasnost“ ili „upozorenje“. Na etiketi može biti samo jedna riječ, a pošto opasnosti postoje u raznim klasama, riječ „opasnost“ se koristi ako postoji u bilo kojoj klasi.





Slika 3. Etiketa za vodeni rastvor amonijaka  $\text{NH}_3(\text{aq})$  prema GHS

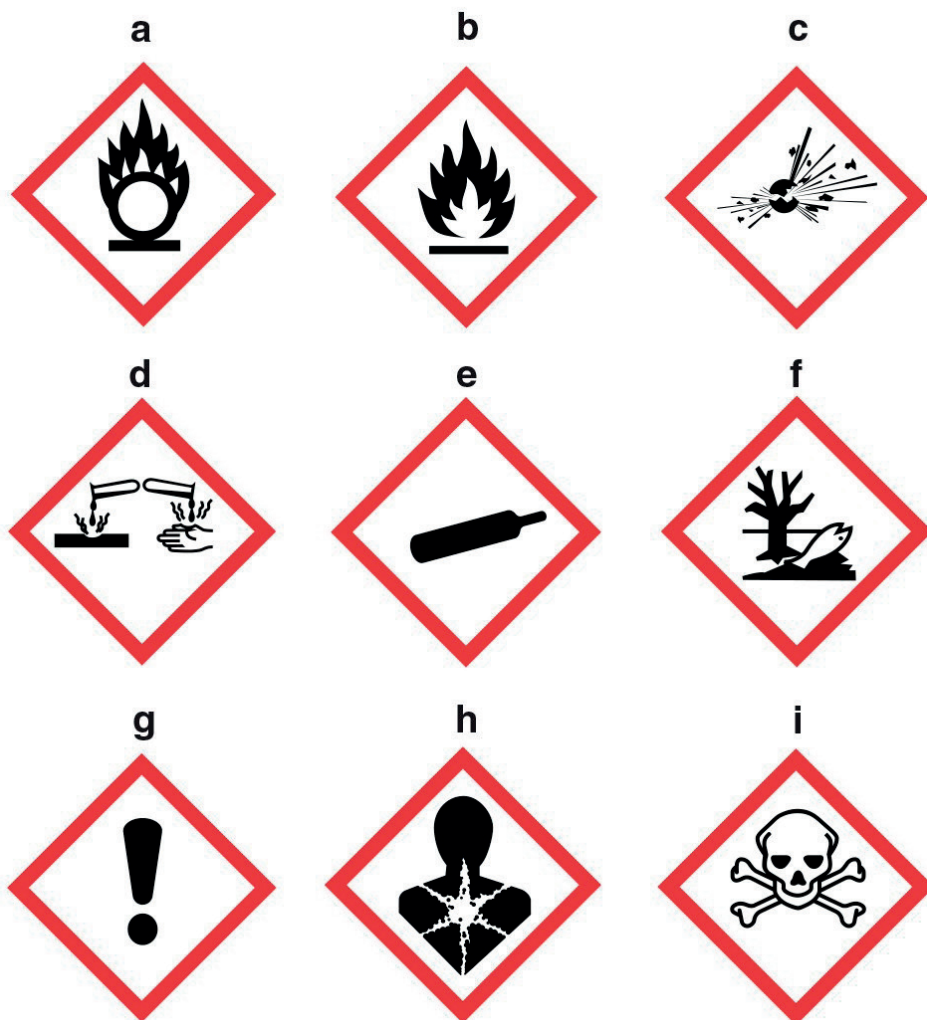
**Izjava o opasnosti.** Opisuje prirodu i stepen opasnosti. Etikete mogu sadržavati višestruke izjave o opasnosti i trebalo bi uvijek da budu standardizovane i konzistentne unutar svake kategorije klasifikacije.

**Izjave o oprezu.** Upućuje korisnike na mjere kako bi se smanjilo izlaganje i smanjio rizik od štete/povrede. Postoje četiri različita tipa izjave o predostrožnosti:

- izjava o prevenciji koja opisuje kako minimizovati izloženost,
- izjava koja opisuje šta treba raditi u slučaju izloženosti,
- izjava o čuvanju hemikalije i
- izjava o odlaganju sa uputstvima za pravilno odlaganje hemikalije.

**Informacije o dobavljaču.** Uključuje ime, adresu i telefonski broj proizvođača, dobavljača ili uvoznika hemikalija.

**Piktogrami.** Sastoji se od simbola opasnosti, okruženog crvenom linijom, koji vizuelno ilustruje opasnost od hemikalije (slika 4). U zavisnosti od hemikalije, etiketa može sadržati više piktograma u slučaju višestruke opasnosti.



**Slika 4.** GHS piktogrami: a) oksidans, b) zapaljiva, c) eksplozivna, d) korozivna, e) komprimovani gas, f) sa štetnim dejstvom na životnu sredinu, g) iritantna, h) štetna/opasna po zdravlje, i) toksična supstanca

Mnoge kompanije ispunjavaju ili su u fazi pripreme kako bi ispunile pomenute zahtjeve.

## 1.6 Laboratorijsko posuđe i pribor

Za pravilan rad u laboratoriji potrebno je poznavati i koristiti odgovarajuće laboratorijsko posuđe i pribor. Najčešće se koristi posuđe od stakla, zato što je otporno na većinu hemikalija, lako se čisti i omogućava rad u širokom opsegu eksperimentalnih uslova. Razlikujemo obično, hemijsko i staklo za specijalne svrhe. Posuđe i pribor od običnog stakla se ne smiju zagrijavati, jer nisu otporni na temperaturne promjene. To su reagens boce, boce kapaljke, zdjelice za kristalizaciju, lijevkovci za filtriranje, sahatna stakla, menzure itd.

Posuđe od hemijskog ili laboratorijskog stakla, čija su svojstva poboljšana dodavanjem  $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  i  $SiO_2$ , ima mali koeficijent širenja i otpornije je na termalni stres. Ipak, zagrijavanje se izvodi oprezno i postepeno, da ne bi došlo do pucanja zbog naglog i neravnomjernog zagrijavanja. Kalibrisano posuđe (normalni sudovi, pipete, birete) se ne smije zagrijavati niti sušiti na povišenim temperaturama, jer širenje i stezanje stakla nije reverzibilan proces, pa se može promijeniti zapremina.

Pored toga, često je u upotrebi posuđe od porcelana ili plastike, kao i pribor od različitih materijala. Od plastičnih materijala najpoznatiji je teflon® (zaštićeni naziv za politetrafluoroeten, PTFE) koji je otporan na različite agresivne hemikalije. Pored toga, u upotrebi su i perfluoroalkoksi kopolimer (PFA), i perfluoroeten-propen kopolimer (FEP).

U nastavku je dat kratak opis posuđa, pribora i sitne opreme koji se koriste u agrohemijskoj laboratoriji redom kojim su predstavljeni na slici 5:

**Reagens boca** – za čuvanje supstanci. Drži se tako da etiketa sa nazivom bude okrenuta prema dlanu da se ne bi zaprljala od supstance koja se uzima. Pri uzimanju supstance iz reagens boce, čep, koji je obično od teflona ili stakleni brušeni, odlaže se na sto okrenut ka gore.

**Epruveta** – za izvođenje reakcija sa malim količinama reaktanata na sobnoj ili povišenoj temperaturi.

**Čaša** – za rad sa većim količinama supstanci, za grubo odmjeravanje zapremine, za zagrijavanje i sl.

**Balon** – za zagrijavanje i čuvanje tečnosti (sa ravnim dnom) i kao dio aparature za destilaciju (sa okruglim dnom).

**Erlenmajer** – za izvođenje hemijskih reakcija, najčešće u volumetrijskoj analizi.

**Sahatno staklo** – za izvođenje reakcija sa malom količinom supstance, a može biti i poklopac za čaše i erlenmajere.

**Stakleni štapić** – za miješanje rastvora i suspenzija.

**Normalni (odmjerni) sud** – za pripremu rastvora određene koncentracije. Sipa se rastvorak i dodaje rastvarač na oko 2 cm ispod graduisane crte. Zatvara se teflonskim ili brušenim staklenim čepom, dobro promućka do potpunog rastvaranja, a potom se pažljivo iz špric boce ili pomoću Pasterove pipete dopuni rastvaračem sve dok donji menisk tečnosti ne dođe do crte. Ponovi se mućkanje i ostavi rastvor da stoji u normalnom sudu, a zatim ponovo provjeri nivo tečnosti.

**Menzura** – za odmjeravanje zapremine tečnosti.

**Pipeta** – za odmjeravanje zapremine tečnosti (tačnije nego menzutom). Pomoću graduisane pipete se odmjeravaju različite zapremine tečnosti, dok se trbušastom pipetom odmjerava isključivo određena zapremina. Tečnost se uvlači pomoću propipete, tako da donji menisk bude na crti. Tokom ispuštanja tečnosti, vrh pipete mora biti uz zid suda u koji se sipa tečnost. Nikada se zadnja kap ne istiskuje, jer njena zapremina nije uzeta u obzir prilikom kalibracije. Pipete mogu biti i automatske.

**Dispenser** – za sigurnije i praktičnije doziranje tečnosti.

**Bireta** – graduisana staklena cijev sa staklenom ili teflonskom slavinom na dnu. Pomoću hvataljki bireta se fiksira za stativ u vertikalnom položaju. Puni se standardnim rastvorom, ali u njoj ne smije biti vazduha, zato se prilikom punjenja određena zapremina tečnosti mora ispustiti preko slavine, čime se istiskuju mjehurići vazduha. Postoji Morova (Mohr) i Šelbahova (Schellbach) bireta. Kod Morove se nivo tečnosti očitava isto kao kod menzure i pipete.

Kod Šelbahove, kod koje je zadnji zid obojen u bijelo sa plavom vertikalnom crtom na sredini, nivo tečnosti se očitava tamo gdje donji menisk stvara prekid na plavoj crti.

**Lijevak** – za presipanje tečnosti i filtriranje pomoću filter papira. Pored običnih, postoje i lijevčkovi sa staklenom poroznom pločom (tzv. „sinterom“) za filtriranje pod smanjenim pritiskom ili za filtriranje agresivnih rastvora koji razaraju filter papir.

**Bihnerov lijevak** – izrađen od porcelana sa perforiranim dnom na koji se stavlja filter papir. Ovaj lijevak se postavlja na konusnu bocu (tzv. „guč-bocu“) povezanu sa vakuum pumpom.

**Hladnjak (kondenzator)** – za hlađenje tj. kondenzovanje pare. Dio je aparature za destilaciju. Najpoznatiji je Libigov hladnjak.

**Epruvete za centrifugiranje** – epruvete obično sa konusnim dnom, koje se koriste za odvajanje čvrste faze od tečne centrifugiranjem.

**Šolja za uparavanje** – za uparavanje rastvora (obično od porcelana).

**Lončić za žarenje** – od porcelana, nikla ili platine, za žarenje na visokim temperaturama.

**Avan sa tučkom** – za usitnjavanje i homogenizaciju čvrstih supstanci.

**Vegeglas** – posuda od stakla, za čuvanje i mjerenje malih količina supstanci. Vegeglas je pri vrhu šlifovan i zatvara se šlifovanim poklopcem.

**Eksikator** – za sušenje supstanci i za hlađenje prethodno sušenih i žarenih supstanci, kako bi se spriječila apsorpcija vlage iz vazduha. Brušeni dio na poklopcu i donjem dijelu eksikatora se podmazuju određenim mazivom. Poklopac se skida i stavlja horizontalnim pomjeranjem. U užu dio ispod perforirane porcelanske ploče stavlja se sredstvo za sušenje (obično silika-gel). Postoji i vakuum eksikator sa slavinom na poklopcu koja omogućava povezivanje sa vakuum pumpom. Kada se stavljaju vrela predmeta u eksikator, ne smije se odmah potpuno zatvoriti, jer će zagrijani vazduh odbaciti poklopac.

**Petrijeva šolja ili petrijeva posuda** – plitka staklena ili plastična cilindrična posuda koju biolozi koriste za ćelijske kulture. Koristi se za posmatranje germinacije biljaka, kao i za ostale laboratorijske potrebe kao što su sušenje u pećnici, prenošenje i skladištenje uzoraka.

**Špric-boca** – za čuvanje destilovane ili dejonizovane vode, a i uobičajenih rastvarača (etanola, metanola, acetona itd.) od FEP, PFA ili polietilena (PE). Rastvarač se kroz usku cjevčicu istiskuje stiskanjem zidova boce.

**Propipeta** – postavlja se na pipetu kojom se odmjerava određena zapremina tečnosti. Ima tri ventila. Istovremenim stiskanjem ventila A i mjehura istiskuje se vazduh iz propipete, potom se stiskanjem ventila S usisava tečnost, a ventila E istiskuje tečnost – bilo da se podešava nivo tečnosti u pipeti (da bude na crti) ili se cjelokupna zapremina prenosi u odgovarajući sud.

**Parafilm** – plastični parafinski film za pokrivanje ili zatvaranje posuda da bi se spriječila kontaminacija. Odlikuje ga rastegljivost, vodootpornost, bez mirisa je i proziran. Isparljivi organski rastvarači ga mogu rastvoriti.

**Silikonska hvataljka** – za hvatanje vrelog posuđa.

**Termometar** – za mjerenje temperature. Stakleni je najčešće punjen živom, a koristi se u naznačenom temperaturskom intervalu. U upotrebi su termometri sa raznim intervalima od minimalne temperature  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  do maksimalne  $+510\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Pored zadovoljavajućeg radnog opsega, živa pokazuje male varijacije u koeficijentu širenja u funkciji od temperature, tako da je skala živinog termometra potpuno linearna. Za mjerenje nižih temperatura koriste se termometri punjeni organskim tečnostima niskih tački mržnjenja, kao npr. toluen do  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , koji se boje različitim pigmentima.



i



ii



iii



iv



v



vi



vii



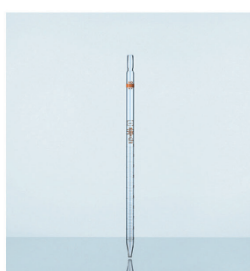
viii



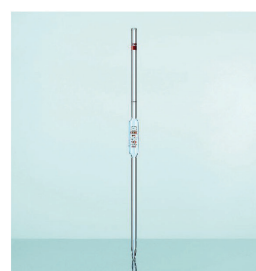
ix



x



xi



xii



xiii



xiv



xv



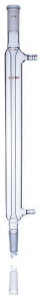
xvi



xvii



xviii



xix



xx



xxi



xxii



xxiii



xxiv





xxv



xxvi



xxvii



xxviii



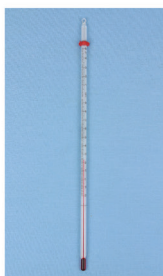
xxix



xxx



xxxi



xxxii



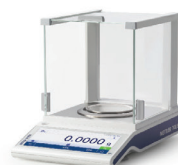
xxxiii



xxxiv



xxxv



xxxvi

**Slika 5.** Laboratorijsko posuđe, pribor i sitna oprema: i) reagens boca, ii) epruveta, iii) čaša, iv) balon sa ravnim dnom, v) balon sa okruglim dnom, vi) erlenmajer, vii)

sahatno staklo, viii) stakleni štapići, ix) normalni sud, x) menzura, xi) graduisana pipeta, xii) trbušasta pipeta, xiii) dispenzer, xiv) bireta, xv) automatska bireta, xvi) lijevak, xvii) Bihnerov lijevak, xviii) Bihnerov lijevak sa guč-bocom, xix) hladnjak, xx) epruveta za centrifugiranje, xxi) graduisana epruveta za centrifugiranje, xxii) šolja za uparavanje, xxiii) lončić za žarenje, xxiv) avan sa tučkom, xxv) vegglas, xxvi) eksikator, xxvii) petri posude, xxviii) špric-boce za etil alkohol i destilovanu vode, xxix) propipeta, xxx) parafilm, xxxi) silikonske hvataljke, xxxii) termometar, xxxiii) Bunzenov plamenik, xxxiv) vodeno kupatilo sa četiri radna mjesta, xxxv) tehnička vaga, xxxvi) analitička vaga

**Bunzenov plamenik** – za zagrijavanje reakcionih smješa, žarenje supstanci, uparavanje rastvora i sl. Moguće je kontrolisati dovod gasa i dovod vazduha. Kao gas se koristi smješa propana i butana, čijim sagorijevanjem sa kiseonikom iz vazduha se može postići temperatura do oko 1200 °C. Kada je dovod vazduha nedovoljan, plamen je žute boje, svijetleći zbog izdvajanja ugljenika odnosno njegovih svijetlih čestica, dok na predmetu koji se zagrijava dolazi do izdvajanja čađi. Najveća količina toplote se dobija kada je plamen bezbojan, jer tada dolazi do potpunog sagorijevanja gasa. U bezbojnom plamenu se uočavaju tri zone: unutrašnja zona u kojoj dolazi do miješanja gasa sa vazduhom i u kojoj nema sagorijevanja gasa, središnja redukciona zona u kojoj je sagorijevanje gasa nepotpuno i spoljašnja oksidaciona zona u kojoj je sagorijevanje gasa potpuno. Pri radu sa plamenikom voditi računa da se nekoliko sekundi nakon puštanja gasa uz mali dovod vazduha pali plamen, pa tek onda postepeno reguliše dovod vazduha kako bi plamen postao bezbojan.

**Vodeno kupatilo** – za zagrijavanje rastvora do 80 °C.

**Automatska (elektronska) vaga** – različitog opsega mjerenja i tačnosti omogućava komforniji i brži rad u odnosu na mehaničku vagu. Ima jedan tas, a masa se očitava direktno na displeju.

## 1.7 Pranje laboratorijskog posuda

Posuđe se pere u razblaženom rastvoru deterdženta, pomoću četke i sunđera. Ispira se česmenskom vodom i na kraju destilovanom ili dejonizovanom vodom. Suši se na za to predviđenim stativima ili u sušnicama na 100–120 °C, ili se može i odmah upotrebljavati, zavisno od potrebnih uslova za eksperimen-

mentalni rad. Ukoliko se na ovaj način ne mogu ukloniti nečistoće, koriste se agresivnija sredstva (ali bez upotrebe četke), kao što su:

6 M HCl – za uklanjanje neorganskih nečistoća, dovoljno dugim dejstvom;

KOH/EtOH – zasićen rastvor KOH (ili NaOH) u etanolu za uklanjanje organskih nečistoća;

Hromna kiselina – rastvor natrijum dihromata u koncentrovanoj sumpornoj kiselini (87 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se dodaje rastvoru od 10 g Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O u 50 mL vode) za uklanjanje nečistoća od organskih supstanci;

Carska voda – smješa HCl i HNO<sub>3</sub> u odnosu 3:1. Snažno oksidaciono sredstvo, rastvara i plemenite metale.



## 2 NEKE INSTRUMENTALNE METODE HEMIJSKE ANALIZE

### 2.1 Kolorimetrija

Kolorimetrijskim metodama se određuju koncentracije obojenih rastvora koji apsorbuju u vidljivom ili bliskom ultraljubičastom dijelu spektra. Intenzitet obojenja zavisi od koncentracije posmatrane supstance u rastvoru. Naime, ukoliko rastvor sadrži veću količinu posmatrane supstance biće intenzivnije obojen. Boja rastvora posmatrane supstance komplementarna je boji koju ta supstanca apsorbuje (tabela 2).

**Tabela 2.** Talasne dužine vidljivog dijela spektra

$\lambda$ (nm)	Apsorbovana boja	Propuštena boja
380–435	ljubičasta	žuto-zelena
435–480	plava	žuta
480–490	zeleno-plava	narandžasta
490–500	plavo-zelena	crvena
500–560	zeleno	purpurna
560–580	žuto-zelena	ljubičasta
580–595	žuta	plava
595–650	narandžasta	zeleno-plava
650–780	crvena	plavo-zelena

U kolorimetriji se radi sa polihromatskim zračenjem, što isključuje mogućnost kvalitativne analize. Kolorimetrijski se može odrediti supstanca čiji je intenzitet boje stabilan u dužem vremenskom intervalu, boja intenzivna, a apsorpcija zračenja se pokorava Lambert-Berovom (Lambert-Beer) zakonu. Intenzivnije obojen rastvor apsorbuje veći dio upadne svjetlosti u poređenju sa rastvorom slabijeg intenziteta boje (povećanjem koncentracije smanjuje se intenzitet propuštene svjetlosti).

Male promjene temperature, pH i drugih faktora ne smiju bitno da utiču na intenzitet boje.

Pri kolorimetrijskom određivanju koncentracije nepoznatog rastvora, intenzitet boje nepoznatog rastvora obično se upoređuje sa jednim ili više standardnih rastvora poznate koncentracije.

Kolorimetri su jednostavne konstrukcije i kao izvor svjetlosti koriste bijelu svjetlost. Tipični kolorimetrijski aparati su Heligeov (Hellige) komparator (slika 6) i Diboskov (Duboscq) kolorimetar.



**Slika 6.** Heligeov komparator (nekad i sad)

## 2.2 Spektrofotometrija

Spektrofotometrija je apsorpciona metoda. Zasniva se na praćenju zavisnosti apsorpcije od talasne dužine zračenja koje je prošlo kroz analiziranu supstancu. Apsorpcija se može pratiti u ultraljubičastoj, vidljivoj, infracrvenoj, mikrotalasnoj i radiofrekventnoj oblasti.

U analitičkoj hemiji se obično izvode mjerenja u oblasti 200–1000 nm. Spektrofotometrija je metoda kvalitativne i kvantitativne analize. Može se primijeniti u kvalitativnoj analizi zato što apsorpcioni spektar supstance zavisi od njenog sastava i strukture. Snop svjetlosti koji pada na uzorak može biti apsorbovan, transmitovan i raspršen. Što je veći broj atoma/molekula koji apsorbuju zračenje, to je veća i apsorpcija. Iz ovoga svega proizilazi **Lambert-Berov zakon** na kome se zasniva kvantitativna analiza.

$$I_p = I_0 \times 10^{-k \times b \times N_0}$$

$I_0$  – intenzitet upadnog zračenja,  $I_p$  – intenzitet propuštenog zračenja,  $N_0$  – broj atoma u osnovnom nepobuđenom stanju,  $b$  – dužina puta zračenja i  $k$  – koeficijent apsorpcije.

$$\frac{I_p}{I_0} = 10^{-k \times b \times N_0}$$

$$\log \frac{I_0}{I_p} = k \times b \times N_0$$

$$A = \log \frac{I_0}{I_p}$$

$A$  – apsorbancija

Kada su eksperimentalni uslovi konstantni,  $N_0$  je proporcionalan koncentraciji elementa u uzorku.

$$A = a \times b \times c$$

$a$  – molarni koeficijent apsorpcije,  $b$  – dužina optičkog puta (širina kivete) i  $c$  – koncentracija

Prema Lambert-Berovom zakonu, apsorbancija je proporcionalna koncentraciji apsorbujuće vrste.

Mjerenje se obično izvodi na talasnoj dužini maksimalne apsorbancije ( $\lambda_{\max}$ ) ili na talasnoj dužini optimalne apsorbancije ( $\lambda_{\text{opt}}$ ).

Za kvantitativnu analizu, neophodno je imati odgovarajuće standardne rastvore (najmanje pet), tj. rastvore sa poznatom koncentracijom supstance koju određujemo. Koncentracija supstance u ispitivanom uzorku može se veoma jednostavno odrediti pomoću kalibracione krive. Kalibraciona kriva se crta nanošenjem na apscisu koncentracija standardnih rastvora, a na ordinatu odgovarajućih vrijednosti apsorbancija.

### 2.3 Plamena fotometrija

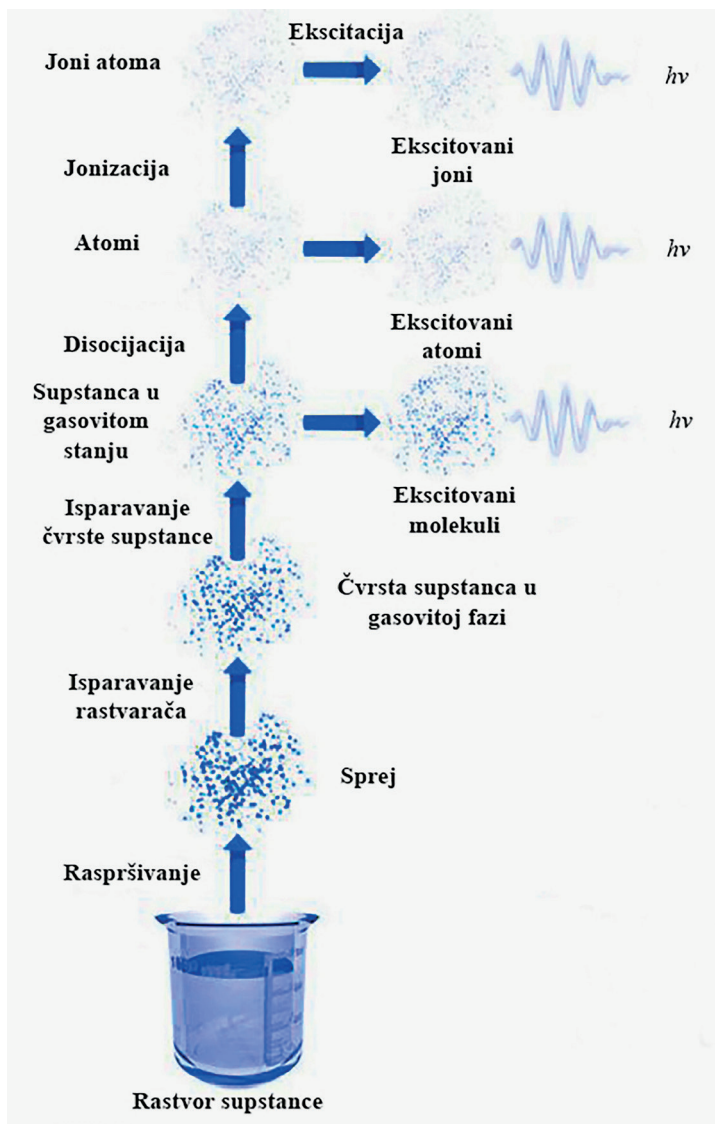
Plamena fotometrija je atomska emisiona metoda kod koje se kao sredstvo pobuđivanja koristi plamen dobijen oksidacijom gorivog gasa (butan, acetylen, vodonik itd.) kiseonikom ili vazduhom. Na taj način se mogu pobuditi atomi alkalnih i zemnoalkalnih metala (Na, K, Li, Ca, Sr i Ba) i neki drugi elementi sa malom energijom ekscitacije, što je ukupno oko 40 elemenata. Tačnost plamenofotometrijskih određivanja iznosi 2–4%.

Pomoću sistema raspršivača, rastvor supstance koja se određuje raspršuje se u plamenu u vidu fine magle (aerosola). Nakon isparavanja rastvarača, zaostaje fini prah čvrste supstance koja prelazi u gasovito stanje. Zatim procesom disocijacije nastaju neutralni molekuli odnosno atomi. Usljed visoke temperature plamena, dolazi do ekscitacije molekula i atoma i na kraju jonizacije i ekscitacije jona. Vraćanje iz pobuđenog (ekscitovanog) u osnovno stanje praćeno je emisijom spektralne linije atoma tj. zračenja karakterističnog za atome prethodno navedenih elemenata (slika 7).

Emisija plamena, osim linijskog spektra koji potiče od atoma i jona, sastoji se i od trakastog spektra zbog pobuđivanja nedisosovanih molekula. Na rezultate plamenofotometrijske analize utiče veći broj faktora koji dovode do sistematskih grešaka. Na proces isparavanja utiče gustina i površinski napon analiziranog rastvora, koji zavise od sastava rastvora i temperature. Površinski aktivne supstance koje smanjuju površinski napon obezbjeđuju efikasnije raspršivanje, čime se povećava i intenzitet emitovane svjetlosti. Suprotan efekat se javlja u prisustvu tečnosti koje povećavaju površinski napon, kao što su glicerol, šećer, proteini itd.

U plamenu je moguće i odigravanje procesa jonizacije, zavisno od temperature plamena, što utiče na intenzitet emitovane svjetlosti. Većina elemenata





**Slika 7.** Raspršivanje rastvora supstance u plamenu

se plamenofotometrijski određuje pomoću spektralnih linija koje potiču od neutralnih atoma. Jonizacija ispitivanog elementa dovodi do smanjenja intenziteta spektralnih linija.

Ako je u plazmi prisutno više elemenata, proces jonizacije može dovesti do povećanja intenziteta spektralnih linija analiziranog elementa. Jonizacijom se povećava broj elektrona u plamenu, što dovodi do pomjeranja ravnoteže u pravcu stvaranja neutralnih atoma. Efekat suzbijanja jonizacije objašnjava pojačivačko dejstvo alkalnih metala. U vezi sa tim, intenzitet emitovane svjetlosti karakteristične za Rb u prisustvu K biće veći zbog povećanog broja elektrona koji suzbijaju jonizaciju Rb, odnosno povećavaju broj neutralnih atoma Rb. Intenzitet emitovane svjetlosti biće manji usljed nastajanja teško rastvornih soli ili slabo disosovanih jedinjenja u plamenu. U plamenu se stvaraju stabilni oksidi i hidroksidi metala (najstabilniji su oksidi zemnoalkalnih metala, npr. stepen termičke disocijacije CaO iznosi svega 4,7% i ovi elementi se često određuju preko molekulskih traka njihovih oksida). Intenzitet emitovane svjetlosti mnogo zavisi i od anjonskog sastava rastvora. U većini slučajeva (izuzimajući anjone organskih kiselina) prisustvo anjona dovodi do smanjenja intenziteta emitovane svjetlosti. Anjonski efekat je najjači efekat u prisustvu sulfatnog i fosfatnog jona. U suštini prisustvo anjona onemogućava proces isparavanja čvrste supstance, što izaziva opadanje broja neutralnih atoma u plamenu. Sličan efekat pokazuju i neki katjoni. Tako npr. aluminijum će ometati plamenofotometrijsko određivanje Ca i Sr zbog stvaranja aluminaata ovih elemenata.

Plamenofotometrijska kvalitativna analiza uzorka se izvodi zahvaljujući činjenici da svaki element u uzorku emituje karakterističnu svjetlost. Naime, prvo se očitava fotostruja za kontrolnu probu, pri čemu se svjetlosni snop propušta kroz odgovarajuće filtre karakteristične za određeni element. Potom se na isti način očitava fotostruja za ispitivani rastvor.

### **2.3.1 Kvantitativna analiza**

Intenzitet spektralnih linija nekog elementa proporcionalan je njegovoj koncentraciji. U manjem opsegu koncentracija, zavisnost intenziteta od koncentracije je linearna. Odstupanje od linearnosti se javlja pri:

- niskim koncentracijama ispitivanog elementa, zbog nedovoljne osjetljivosti određivanja;
- visokim temperaturama plamena, zbog procesa jonizacije;
- visokim koncentracijama ispitivanog elementa, zbog pojave samoapsorpcije.

Koncentracija neke ispitivane vrste se ne može izmjeriti direktno mjerenjem fotostruje, zbog niza ometajućih faktora. Neophodno je imati standardne rastvore različite koncentracije ispitivanog elementa, a koji sadrže sve ostale komponente kao i ispitivani rastvor. U tom slučaju, koncentracija ispitivanog elementa u ispitivanom uzorku može se odrediti pomoću kalibracione krive, tako što se na apscisu nanose koncentracije standardnih rastvora, a na ordinatu odgovarajuće vrijednosti intenziteta emitovane svjetlosti.

### 2.3.2 Metoda standardnog dodatka

Sušтина metode standardnog dodatka se sastoji u tome da se od rastvora nepoznate koncentracije ( $c_x$ ) uzmu tri (do pet) jednake zapremine ( $V_x$ ). U dvije (do četiri) zapremine  $V_x$  se dodaju određene zapremine ( $V$ ) rastvora sa poznatom koncentracijom ispitivanog elementa ( $c$ ). Zatim se dodavanjem dejonizovane vode podesi da sva tri rastvora imaju istu zapreminu, tj. zapreminu normalnog suda ( $V_{ns}$ ). Nakon očitavanja fotostruje ( $I_a$ ) za svaki ovako pripremljeni rastvor (koncentracije ispitivanog elementa  $c_a$ ) crta se grafik.

Postupak za izračunavanje nepoznate koncentracije zasniva se na proporcionalnosti između vrijednosti odgovora aparata tj. fotostruje i koncentracije. Zbog toga je neophodno da koncentracija standardnog dodatka leži u oblasti gdje je analitička kriva linearna.

$$I_a = k \times c_a$$

$$n_a = c \times V + c_x \times V_x$$

$$c_a = \frac{c \times V + c_x \times V_x}{V_{ns}}$$

$$I_a = k \times \frac{c \times V}{V_{ns}} + k \times \frac{c_x \times V_x}{V_{ns}}$$

$$y = a \times x + b$$

$$y = I_a$$

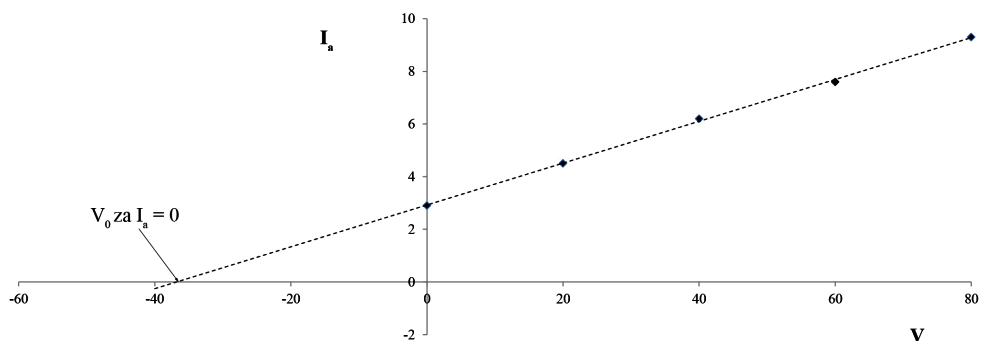
$$x = V$$

Jedan način određivanja koncentracije elementa u ispitivanom rastvoru je izračunavanjem uz korišćenje odnosa odsjeka i nagiba prave (vrijednosti  $c$  i  $V_x$  su poznate).

$$\frac{b}{a} = \frac{k \times \frac{c_x \times V_x}{V_{ns}}}{k \times \frac{c}{V_{ns}}}$$

$$c_x = \frac{b \times c}{a \times V_x}$$

Drugi način određivanja koncentracije elementa u ispitivanom rastvoru je ekstrapolacijom kalibracione krive do presjeka sa apscisom, što je vrijednost  $V_0$  za  $I_a = 0$  (slika 8).



**Slika 8.** Ekstrapolacija kalibracione krive

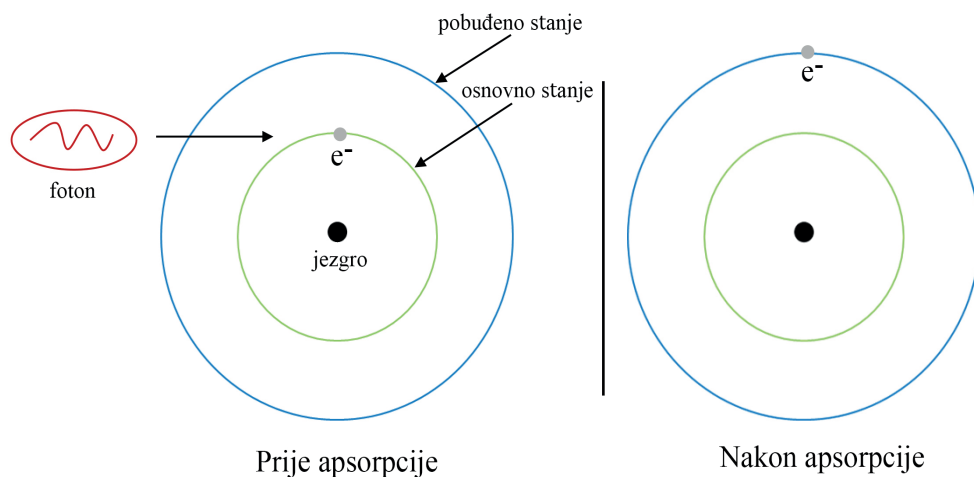
$$0 = k \times \frac{c \times V_0}{V_{ns}} + k \times \frac{c_x \times V_x}{V_{ns}}$$

$$k \times \frac{c \times V_0}{V_{ns}} = -k \times \frac{c_x \times V_x}{V_{ns}}$$

$$c_x = -\frac{V_0 \times c}{V_x}$$

## 2.4 Atomska apsorpciona spektrofotometrija

Atomska apsorpciona spektrofotometrija (AAS) je apsorpciona metoda koja mjeri smanjenje intenziteta monohromatskog zračenja pri prolasku kroz atomsku paru uzorka. Atomi nekog elementa apsorbuju samo onu energiju koja im omogućava prelaz sa nižeg na više energetske stanje (slika 9).

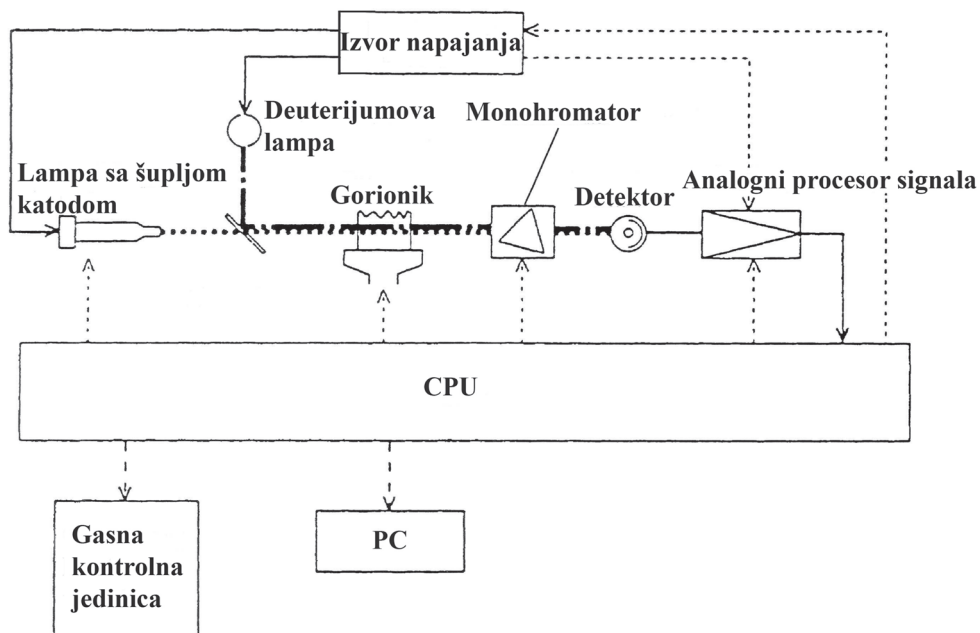


**Slika 9.** Prelazak elektrona iz osnovnog u pobuđeno stanje apsorpcijom fotona

Apsorbovana energija je strogo selektivna i zavisi od vrste ispitivanih atoma, zbog čega je AAS danas veoma često korišćena optička metoda, a razvojem elektromagnetne atomizacije, ona je postala jedna od najosetljivijih metoda elementne analize zajedno sa masenom spektrometrijom (MS) i induktivno spregnutom plazmom sa masenom spektrometrijom (ICP-MS). Jedan od razloga široke primjene AAS-a je mogućnost korišćenja jednog uzorka za određivanje koncentracije više elemenata i relativno niska cijena koštanja.

Fenomen atomske apsorpcije poznat je još od XIX vijeka, mada primjena AAS-a počinje tek 1955. g. kada se uvodi kao izvor zračenja lampa sa šupljom katodom.

U svakom atomskom apsorpcionom spektrofotometru moraju biti zastupljeni: emisijski, apsorpcioni, selekcion i fotometrijski sistem (slika 10).



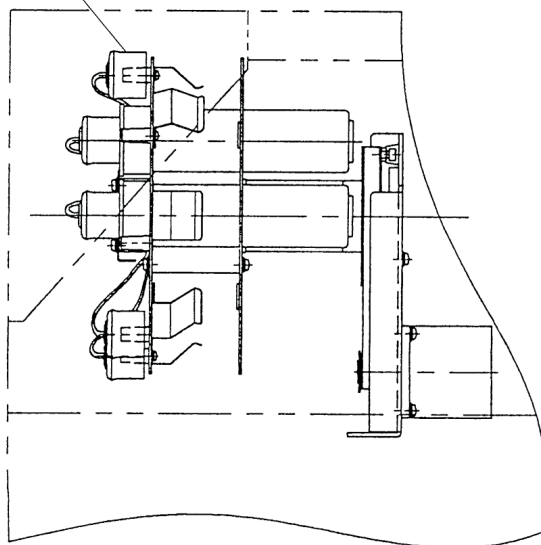
**Slika 10.** Opšta šema atomskog apsorpcionog spektrofotometra (CPU – centralna procesorska jedinica)

**Emisioni sistem** predstavlja lampa sa šupljom katodom (slika 11) koja emituje intenzivno monohromatsko zračenje, veoma usku (najosjetljiviju) liniju ispitivanog elementa. Za svaki element koji se određuje postoji lampa, koja je napunjena argonom ili neonom pod vrlo niskim pritiskom od nekoliko mm Hg stuba.

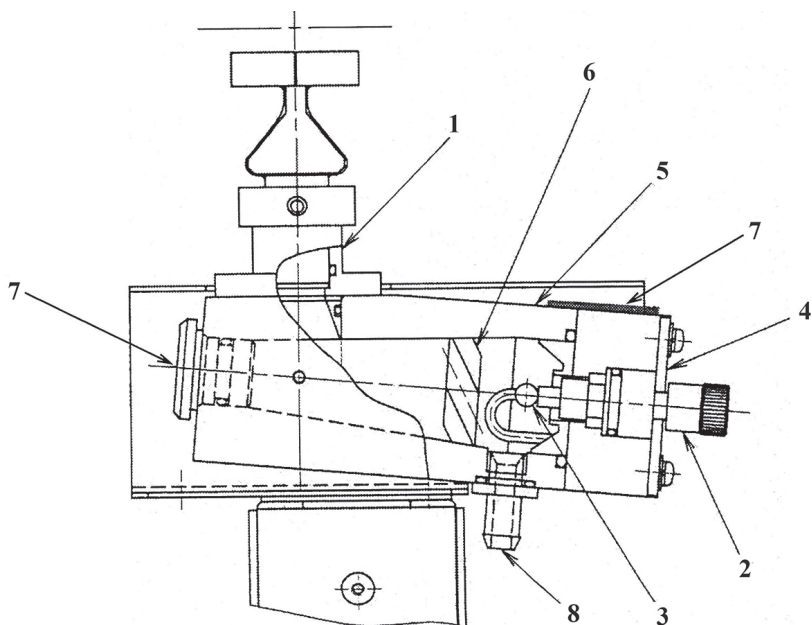
**Apsorpcioni sistem** obuhvata atomizer koji obezbjeđuje atomizaciju uzorka (pobuđivanje atoma je minimalno). Danas se uglavnom koriste plameni i elektrotermalni atomizeri.

**Plameni atomizeri** (slika 12) uključuju injekcioni sistem, regulator protoka i pritiska gasova, plamenik i sl.

čашica (utičnica)

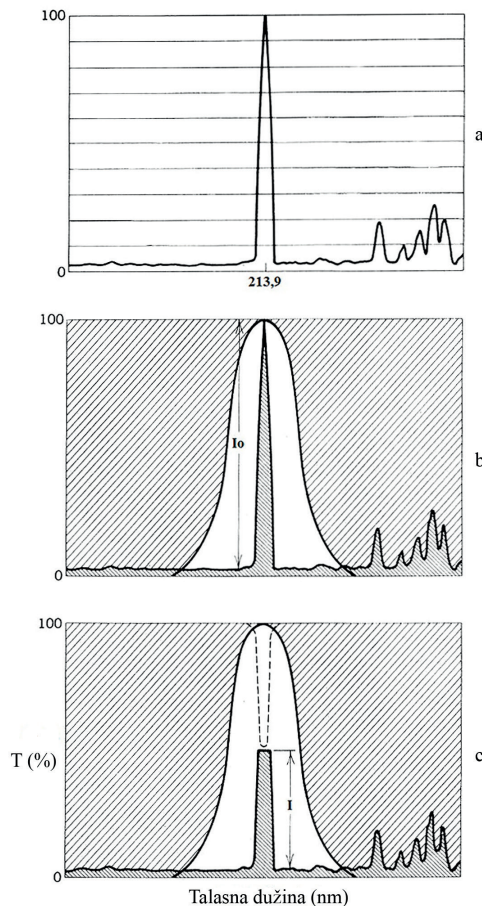


**Slika 11.** Šuplje katode na držaču (presjek)



**Slika 12.** Plameni atomizer: 1) gorionik, 2) raspršivač, 3) perla, 4) ploča i navrtanj za fiksiranje raspršivača, 5) sprej-komora, 6) mješalica, 7) sigurnosni čep i pločica, 8) odvod za drenažnu tečnost

Atomska apsorpciona spektrofotometrija koristi termalnu energiju plamena za dobijanje slobodnih atoma, koji su sposobni da apsorbuju zračenje. Gasovi koji se koriste u atomskoj apsorpcionoj spektrofotometriji mogu biti različiti, ali se najčešće koriste smješa acetilen – vazduh (temperatura plamena 2200–2300 °C) i smješa acetilen – N<sub>2</sub>O (temperatura plamena 2750 °C). Rastvor ispitivanog elementa u obliku fino raspršenog aerosola uvodi se u plamen i izloži dejstvu svjetlosti talasne dužine na kojoj je maksimalna apsorpcija ispitivanog elementa, a koju daje lampa sa šupljom katodom. Pri prolasku kroz plamen dolazi do smanjenja intenziteta svjetlosti kao rezultat apsorpcije atoma ispitivanog elementa. Apsorpcija uzorka je jednaka razlici intenziteta zračenja prije i poslije apsorpcije (slika 13).

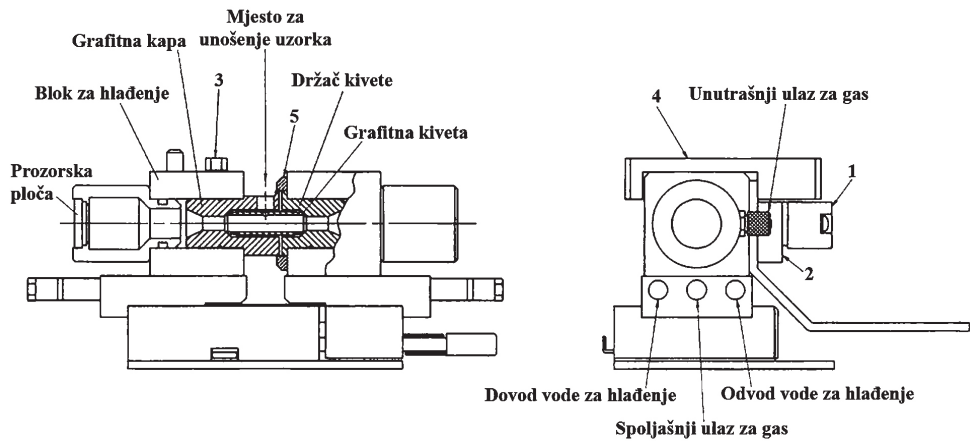


**Slika 13.** Atomska apsorpcija: a) spektar cinkove katodne lampe sa linijom na 213,9 nm, b) izdvajanje izbrane linije Zn monohromatorima, c) apsorbovano zračenje u plamenu



Iako je plameni atomizer najpogodniji i najreproduktivniji za atomizaciju, najmanje je efikasan jer se samo 0,1% ukupne mase uzorka atomizuje u plamenu, a maksimalno 10% se unese u plamen.

**Elektrotermalni atomizer** (slika 14) predstavlja mini peć, a efikasnost atomizacije je oko 100%, što povećava osjetljivost odnosno snižava granicu detekcije više od 100 puta. Postoje različite konstrukcije elektrotermalnih atomizera i mogu biti u obliku kivete napravljene od grafita prevučenog piro-litičkim grafitom, koji se zagrijava pomoću električne struje.

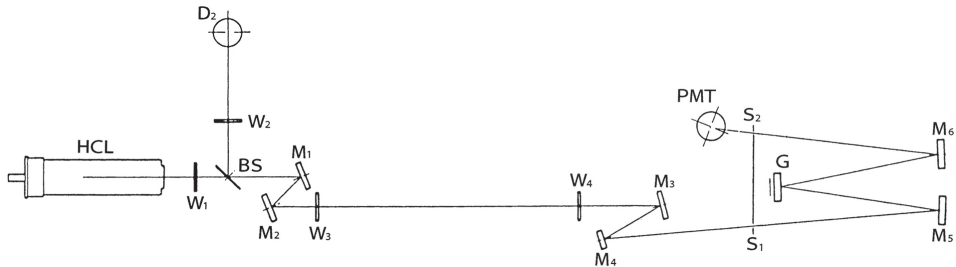


**Slika 14.** Elektrotermalni atomizer: 1) i 2) temperaturni senzor, 3) termistor tj. otpornik, 4) zaštitna ploča, 5) zaptivač

Uzorak se ručno ili automatski postavlja u atomizer, suši se na temperaturi od 100 °C nekoliko sekundi, a zatim se na 500–1400 °C razaraju organske supstance, a neorganske pirolizuju. Dim koji nastaje razaranjem organske supstance odvodi se strujom inertnog gasa (Ar) čime se sprečava rasipanje svjetlosti. Na kraju se uzorak brzo termički atomizuje na visokoj temperaturi od 3000 °C.

**Selekциони sistem** čine optički uređaji za spektralnu selekciju (filteri, monohromatori) i mehanički dodaci (slika 15). Monohromator izdvaja rezonantnu liniju (analiziranu liniju) od linije nečistoća iz katodne lampe ili gasa punioca kao i od emisije komponenata uzorka i emisije pozadine. Za ovu svr-

hu se uglavnom koriste spektrofotometri sa rešetkom čija je širina propusne trake od 0,1 do 0,2 nm.



**Slika 15.** Šematski prikaz svjetlosnog zraka od izvora do detektora: HCL – lampa sa šupljom katodom,  $D_2$  – deuterijumova lampa, BS – djelilac zraka,  $W_1$ – $W_4$  – prozori,  $M_1$ – $M_6$  – ogledala,  $S_1$  i  $S_2$  – prorezi, G – difrakciona rešetka, PMT – fotomultiplikator

**Fotometrijski sistem** obuhvata detektor (fotomultiplikator) i indikatorski uređaj (pisač ili računar). Svjetlost određene talasne dužine izdvojena na monohromatoru, vodi se na detektor i mjeri fotoelektričnom metodom.

**Hidridna tehnika** je razrađena za određivanje elemenata koji grade isparljive hidride: Ge, Sn, Pb, As, Bi, Se i Te, jer je njihovo određivanje plamenom atomskom apsorpcionom spektrofotometrijom slabo osjetljivo (npr. granica detekcije za As je  $1 \text{ mg/cm}^3$ ). Ovom tehnikom se pored stotrukog povećanja osjetljivosti određivanja postiže i izdvajanje elemenata iz složenog matriksa. Hidrid se gradi hemijskom redukcijom u kiseloj sredini, a kao redukciono sredstvo najviše se koristi natrijum-borhidrid,  $\text{NaBH}_4$ .

**Tehnika hladnih para** se primjenjuje za određivanje žive, a zasniva se na osobini žive da ima jako visok napon pare na sobnoj temperaturi i da je para stabilna.  $\text{Hg(II)}$  ili  $\text{Hg(I)}$  se redukuje do metala, a onda se strujom inertnog gasa ili vazduha para unosi u atomizer.

AAS može da posluži i kao plameni fotometar, ako se isključi izvor primarnog zračenja, podesi visina plamena i pređe na mjerenje emisije.

### 2.4.1. Kvantitativna analiza

Intenzitet zračenja lampe sa šupljom katodom pri prolasku kroz atomsku paru uzorka, slabi usljed apsorpcije od atoma uzorka, u saglasnosti sa već pomenutim Lambert-Berovim zakonom.

Intenzitet zračenja se ne mijenja samo usljed apsorpcije od atoma analita, nego i od drugih procesa u plazmi. Atomi analita koji su apsorbovali zračenje prelaze u pobuđeno stanje, a pri povratku u osnovno emituju zračenje  $I_e$ , koje uglavnom ima istu talasnu dužinu kao i apsorbovano zračenje ( $I_p$  se povećava za dio  $I_e$  koji dolazi do monohromatora). Zračenje koje potiče od radikala i molekula u plazmi takođe može da poveća emisiju. S druge strane, može se pojaviti rasipanje svjetlosti na česticama ( $I_r$ ), ali i apsorpcija u plazmi ili apsorpcija izazvana prirodom uzorka ( $I_b$ ). S tim u vezi modifikovana jednačina Lambert-Berovog zakona je:

$$I_p = I_0 \times 10^{-k \times b \times N_0} + I_e - I_r - I_b$$

Veličina pozadinskog signala zavisi od talasne dužine na kojoj se mjeri i tipa primijenjenog atomizera. Po pravilu, signal pozadine je veći u UV oblasti, ispod 430 nm, djelimično zato jer je rasipanje svjetlosti jače što je talasna dužina manja. Potreba za korekcijom pozadinskog signala mnogo je veća kod elektrotermalne atomizacije nego kod plamene.

Smetnje u plamenu koje se javljaju na pojedinim talasnim dužinama potiču od gasne smješe (jer i molekuli gasova mogu da apsorbuju zračenje) i lako se mogu eliminisati podešavanjem  $A = 0$  kada je u plamenu kontrolna proba. Smetnje koje potiču od rasipanja svjetlosti i osnove uzorka ne mogu se ukloniti. U plamenu se smetnje osnove uzorka često mogu izbjeći promjenom analitičkih parametara, kao što su temperatura i odnos goriva i oksidansa.

Tehnike za korekciju pozadinskog zračenja su: metoda dvije linije, metoda sa kontinualnim izvorom zračenja, metoda sa Zemanovom (Zeeman) kivetom i Smit-Hiftjeova (Smith & Hieftje) korekcija. Prve dvije metode se koriste uglavnom u plamenoj AAS, dok se druge dvije koriste uglavnom u elektrotermalnoj AAS.

Kod metode sa kontinualnim spektrom (deuterijumova lampa), svjetlost lampe sa šupljom katodom i svjetlost izvora kontinualnog zračenja prolaze alternativno kroz atomsku paru. Signal koji se dobija od apsorpcije svjetlosti iz kontinualnog izvora od atomske pare (atoma u osnovnom stanju) može se zanemariti, ali apsorpcija pozadine biće ista kao i apsorpcija kod lampe sa šupljom katodom.

Odnos intenziteta dva snopa se obrađuje i apsorpcija pozadine se automatski kompenzuje i može se korigovati do 1,0 jedinice apsorpcije. Korekcija se može izvoditi na talasnim dužinama manjim od 350 nm. Korekcija ovom metodom biće zadovoljavajuća ukoliko u pozadini nema molekulske (apsorpcije u trakama), jer apsorpcija može biti previše ili nedovoljno korigovana. Drugi nedostatak ove metode su dva svjetlosna izvora, zbog čega postoji vremenska razlika u mjerenju, a i samo mjerenje se ne izvodi u istoj tački.

Na osnovu svega do sada izloženog jasno je da se kvantitativna metoda može primjenjivati samo pomoću standardnih rastvora, kao i kod drugih metoda spektralne analize. Neophodno je, pogotovo kod plamene AAS, često provjeravanje uslova u plamenu unošenjem standardnog rastvora u pravilnim vremenskim intervalima i upoređivanje njegove apsorpcije sa prethodno izmjerenom. Promjene u odnosu gasova, brzina unošenja uzorka i zapušena kapilara mogu potpuno da obezvrijede analizu.

### 3 ANALIZA ZEMLJIŠTA

Ideja o ispitivanju zemljišta radi dobijanja informacija o njegovim karakteristikama potiče od davnina. Iako vizuelna dijagnostika stanja biljke seže još iz antičke Grčke, analiziranje biljke je počelo da se primjenjuje u skorije vrijeme. Posljednih nekoliko decenija, usljed komercijalizacije poljoprivrede i potreba za većom proizvodnjom, čak i na ograničenim i smanjenim zemljišnim resursima, razvijene su mnoge metode analize zemljišta i biljke.

Potreba za poznavanjem statusa hranljivih elemenata (nutrijenata) u zemljištu postaje od krucijalnog značaja sa pojavom vještačkih đubriva, zbog njihove optimalne i efikasnije upotrebe. Sposobnost zemljišta da obezbijedi biljkama neophodna hraniva može se procijeniti na nekoliko načina:

- ogledima u polju,
- eksperimentima u posudama u zatvorenom prostoru (stakleniku ili plaste-  
niku),
- uočavanjem simptoma nedostatka nutrijenata na biljci,
- analizom biljnog materijala,
- brzom analizom biljnog tkiva ili soka,
- biološkim testovima i
- analizom zemljišta prije sadnje.

Od navedenog, najviše se pribjegava analizi zemljišta. Pošto ponašanje hranljivih elemenata zavisi od osobina zemljišta i uslova životne sredine, obično se određuju pH, organska materija, ukupni karbonati i mehanički sastav (tekstura) zemljišta.

Ispitivanje zemljišta uključuje tri faze:

- 1) uzimanje uzoraka
- 2) ekstrakciju ili spaljivanje i određivanje koncentracije hranjivih elemenata i
- 3) interpretaciju rezultata analize.

Na osnovu rezultata analize zemljišta, a u zavisnosti od potreba kulture za nutrijentima, planiranog prinosa, tipa zemljišta, uslova proizvodnje itd. pravi se preporuka za đubrenje.

### **3.1 Uzimanje uzoraka zemljišta i priprema za analizu**

Uzorcima zemljišta za analizu se uzimaju na različite načine, zavisno od cilja ispitivanja. Za pedološka ispitivanja se uzimaju pojedinačni uzorci po horizontima, dok se za agrohemijska ispitivanja za potrebe procjene plodnosti zemljišta uzimaju prosječni uzorci, sastavljeni od većeg broja pojedinačnih uzoraka.

**Pravilno uzimanje uzoraka zemljišta** je veoma važno, jer od toga zavise rezultati analize, ispravnost zaključaka i mjere koje se predlažu. Na osnovu analize uzorka od samo nekoliko desetina grama procjenjuje se plodnost zemljišta neke parcele velike površine.

Površina sa koje se uzima prosječni uzorak zavisi od karakteristika terena (nagiba, teksture zemljišta, boje zemljišta, vegetacionog pokrivača itd.), načina obrade i vrste kulture. Ako su uslovi relativno isti i zemljište je pod istom kulturom, sa površine od najviše 2 ha, uzima se jedan prosječan uzorak. U suprotnom, ako se utvrde različitosti, sa znatno manjih površina se uzimaju prosječni uzorci (slika 16).

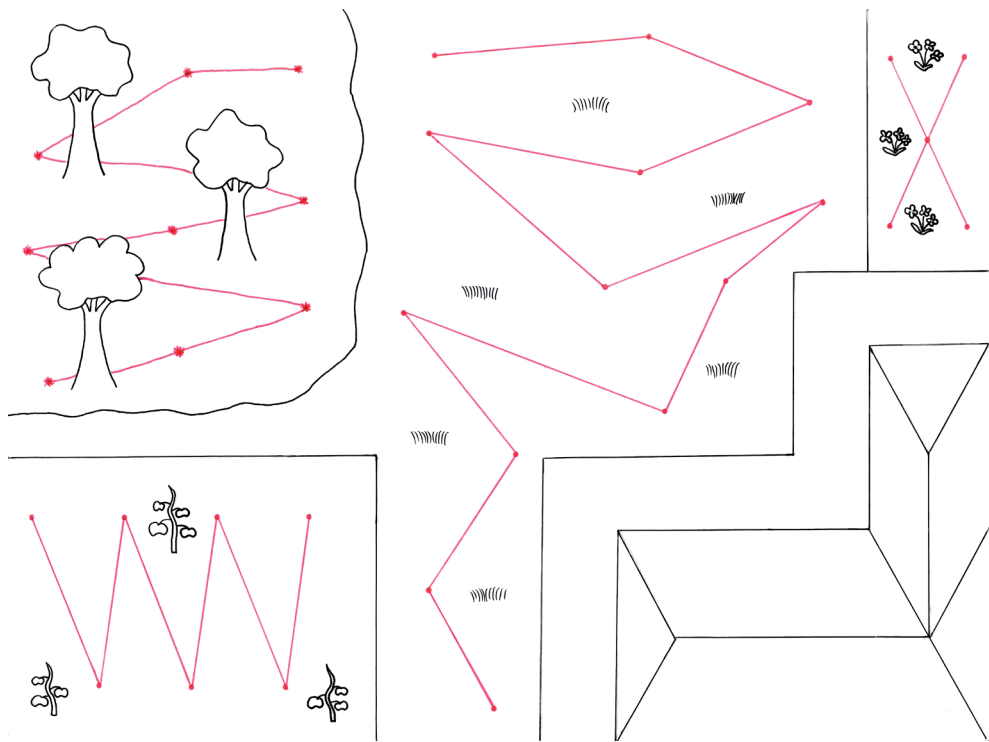
Dubina tj. debljina sloja iz kojeg se uzimaju uzorci zemljišta zavisi od kulture: na oranicama iz sloja 0–30 cm, na travnjacima 0–15 cm, a kod vinograda, voćnjaka i lucerke obično iz dva sloja, 0–30 cm i 30–60 cm.

Vrijeme uzimanja uzoraka zemljišta se obično odnosi na period kada je zemljište slobodno tj. poslije žetve raznih kultura, pa do pripreme zemljišta za sljedeći usjev. Međutim, uzorci se mogu uzeti i u vegetaciji, ali uz obavezno vođenje računa da zemljište prethodno nije đubreno najmanje 60 dana

za vlažniji period, odnosno 60 do 90 dana za sušni period godine. Za određivanje sadržaja lakopromjenljivih i pokretljivih oblika elemenata, kao što su na primjer mineralni oblici azota, uzorci se obično uzimaju i analiziraju neposredno pred đubrenje.

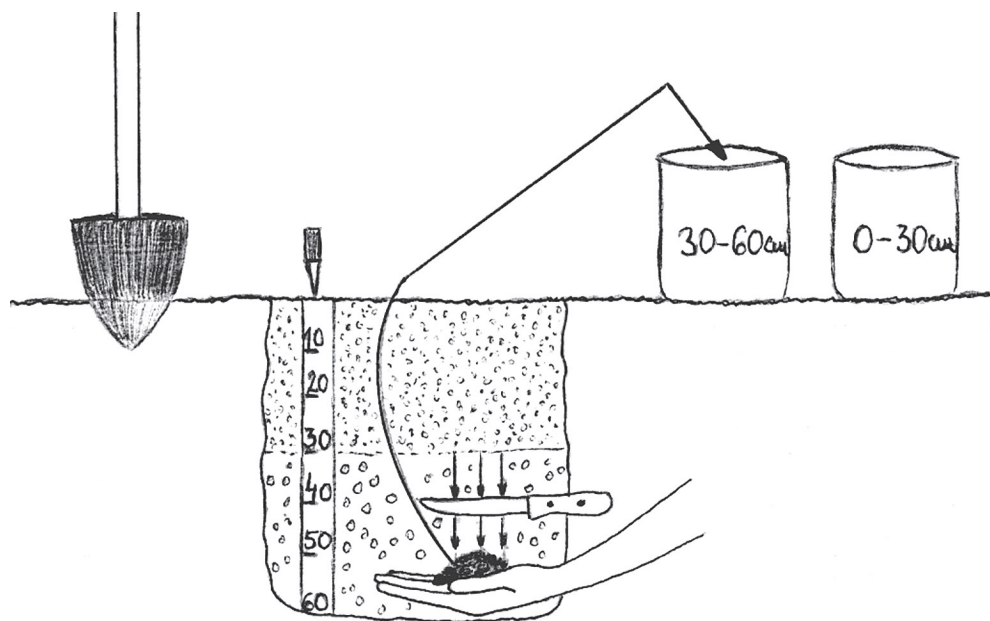
Način i postupak uzimanja uzorka je od izuzetne važnosti, kako zbog njegove reprezentativnosti, tako i zbog interpretacije rezultata analize i pravljenja preporuka. Jedan prosječan uzorak zemljišta, koji karakteriše parcelu manje površine, pravi se od najmanje 5 do 7 pojedinačnih uzoraka uzetih prema dijagonalnom ili šahovskom (cik-cak) rasporedu (slika 16). Za parcelu veće površine se preporučuje uzimanje najmanje 15 do 20 pojedinačnih uzoraka. Pojedinačni uzorci zemljišta najčešće se uzimaju sondom, ravnim ašovom i nožem. Ako se uzorci uzimaju pomoću sonde, sonda se postavlja u zemljište do odgovarajuće dubine, zatim se vadi i zemlja iz nje istresa u platnene ili plastične kese. Ako se uzorci uzimaju ravnim ašovom, onda se na određenom mjestu prethodno očisti zemljište po površini, pa se iskopa manja rupa do željene dubine, a potom se sa čeonu strane nožem odsijeca po dubini manja količina zemljišta (slika 17), koja se stavlja u kese za pripremanje prosječnog uzorka. Potom se pristupa pripremi uzorka na terenu, koja se sastoji od miješanja sakupljene količine zemljišta i odstranjivanja biljnih ostataka, kamenčica i sl. Prosječan uzorak ne bi trebalo da ima veću masu od 1 do 1,5 kg. Ukoliko je uzeta količina zemljišta mnogo veća, što se najčešće dešava, pristupa se dijagonalnom eliminisanju jednog dijela uzorka. Zemljište se poslije miješanja rasporedi na papir ili foliju u obliku kvadrata ili pravougaonika, povuku dijagonale, pa se količina iz dva suprotna trougla odbaci. Ovaj postupak dijagonalnog eliminisanja se ponavlja sve do svođenja uzorka na željenu masu. Tako dobijeni uzorak stavlja se u platnenu ili polivinilsku kesu na koju se stavlja ceduljica sa imenom vlasnika, nazivom parcele i oznakom dubine. Ceduljica se ne smije stavljati (bez prethodnog obezbjeđenja od vlaženja) u sam uzorak zemljišta, jer se stajanjem može vrlo brzo raspasti, a takav uzorak postaje neupotrebljiv za dalja laboratorijska ispitivanja. Uz to, popunjava se i odgovarajući zahtjev za analizu, gdje je važno navesti tip proizvodnje, vrstu kulture, planirani prinos, površinu parcele, starost zasada, broj sadnica u zasadu, način navodnjavanja, nadmorsku visinu parcele i način đubrenja (naziv đubriva i količina).

Uzimanje uzoraka je najbolje obavljati po lijepom, sunčanom vremenu, kad je zemljište prosušeno. Za potrebe sistematske kontrole plodnosti zemljišta, uzimanje uzoraka se ponavlja svakih 4–5 godina (za sve analize sem pristupačnog azota). Kod pakovanja uzoraka najbolje je koristiti čiste polivinilske kese (obavezno izbjegavati vreće od đubriva, kartonske, drvene i slične kutije). Uzorci se dostavljaju agrohemijskoj laboratoriji na analizu.



**Slika 16.** Šema uzimanja uzoraka zemljišta





**Slika 17.** Šema uzimanja uzoraka iz dva sloja zemljišta

**Priprema uzoraka za analizu** obuhvata sušenje i usitnjavanje. Samo za specifična određivanja, kao što su oblici hranljivih elemenata čija je transformacija usko vezana za mikrobiološke procese u zemljištu (mineralni oblici azota), uzorci se pripremaju usitnjavanjem zemljišta bez prethodnog sušenja (kako bi se spriječile promjene u koncentraciji mineralnih oblika N).

Sušenje uzoraka do vazdušno suvog stanja se obavlja u provjetrenim, čistim prostorijama, obično na policama (slika 18). Uzorci zemljišta ne smiju biti u dodiru sa isparljivim i praškastim materijama, koje mogu uticati na promjenu njihovog sastava. Ovaj način sušenja se obavlja na sobnoj temperaturi, 2 do 3 dana, zavisno od vlažnosti uzoraka. Uzorci se mogu sušiti i u sušnici sa ventilatorom na 35 °C, za kraće vrijeme (24 h).

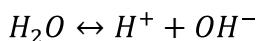


**Slika 18.** Sušenje uzoraka zemljišta na policama

Nakon sušenja, zemljište se usitnjava i propušta kroz sito sa otvorima 2 mm. Usitnjavanje uzoraka se obavlja ručno (u ahatnim avanima) ili pomoću specijalnih mlinova za zemljište. Važno je da cjelokupna količina koja je uzeta za prosijavanje prođe kroz sito, što znači da je potrebno ponavljati usitnjavanje sve dok se to ne postigne. Za potrebe pojedinih analiza (pH, humus, azot itd), za prosijavanje se koriste sita sa otvorima npr. 1 mm i 0,25 mm. Ovako pripremljeni uzorci se obično čuvaju u papirnim kesama.

### **3.2 pH zemljišta**

Koncept pH se zasniva na jonskom proizvodu vode. Voda vrlo slabo disosuje na vodonikove i hidroksilne jone.



Prema zakonu o dejstvu masa, konstanta disocijacije vode,  $K$ , predstavlja odnos proizvoda koncentracije vodonikovih i hidroksilnih jona i koncentracije nedisosovanih molekula vode.

$$K = \frac{[H^+] \times [OH^-]}{[H_2O]}$$

Jonski proizvod vode,  $K_w$ , proizvod je konstante disocijacije vode i koncentracije nedisosovanih molekula voda.

$$K_w = K \times [H_2O],$$

$$K_w = 1 \times 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{dm}^6} \text{ (na } 22 \text{ }^\circ\text{C)}$$

$$K_w = [H^+] \times [OH^-]$$

$$-\log K_w = -\log[H^+] - \log[OH^-]$$

Parametar pH predstavlja negativni logaritam koncentracije vodonikovih jona u rastvoru, a pOH negativni logaritam koncentracije hidroksilnih jona u rastvoru.

$$pK_w = pH + pOH$$

$$pH + pOH = 14$$

Ako je koncentracija vodonikovih i hidroksilnih jona jednaka, rastvor je neutralan, koncentracija  $[H^+] = 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$  odnosno  $pH = 7$ .

U zemljištu se određuje aktivna (aktuelna) i potencijalna kiselost.

**Aktivna kiselost** potiče od vodonikovih jona u zemljišnom rastvoru, a njihova količina zavisi od prisustva mineralnih i organskih kiselina, i hidrolitički kiselih soli i stepena disocijacije.

**Potencijalnu kiselost** zemljišta karakterišu adsorbovani joni vodonika, aluminijuma i gvožđa (vezani za adsorptivni kompleks zemljišta – AKZ). Određuje se iz sonog ekstrakta zemljišta. Razlikuju se izmjenljiva i hidrolitička kiselost.

Izmjenljiva kiselost se određuje tretiranjem zemljišta rastvorom neutralne soli (1 M KCl). Pri tome se dešavaju sljedeće reakcije.



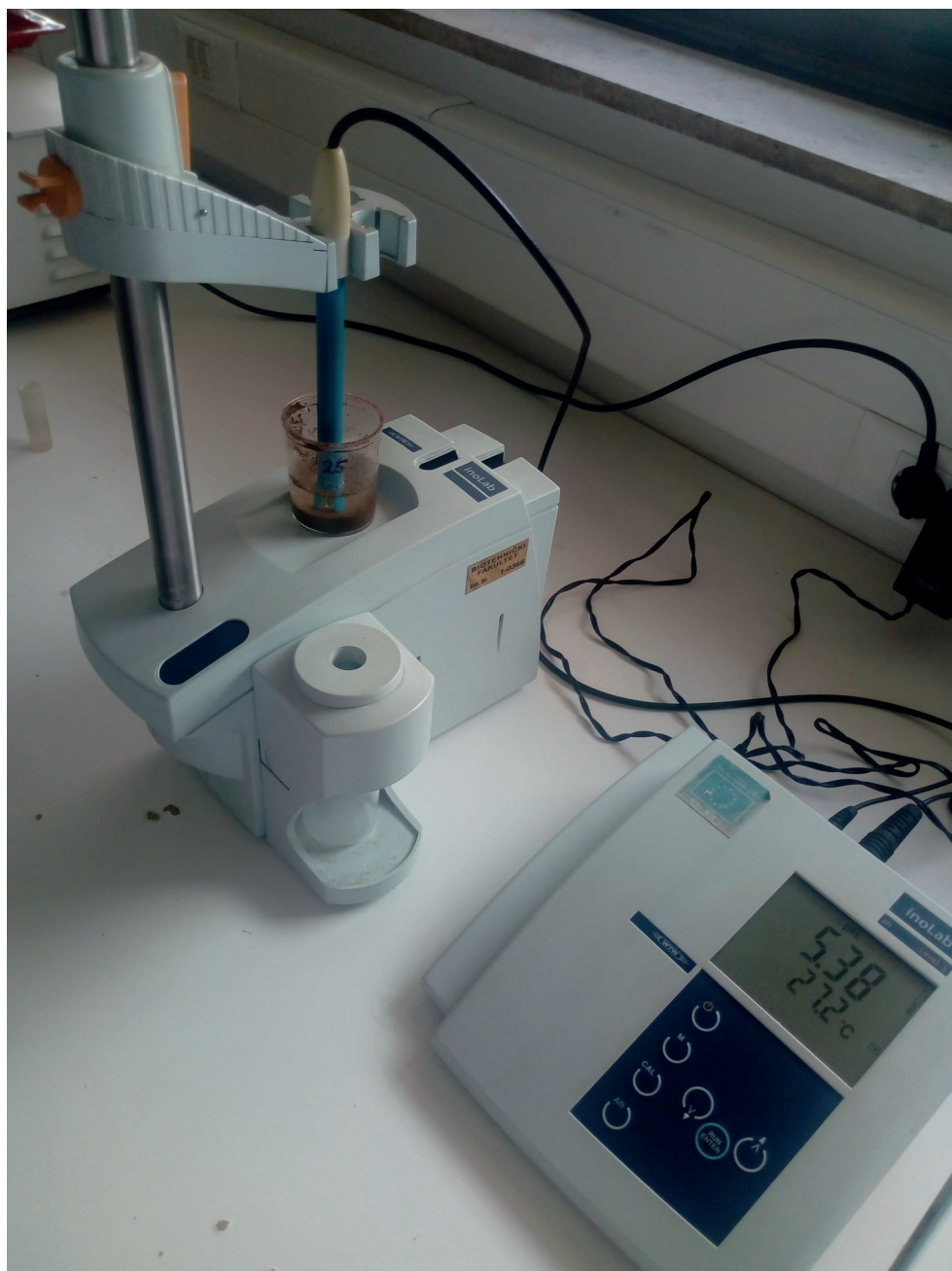
U slučaju adsorbovanog  $Al^{3+}$ , desiće se izmjena sa trostrukom količinom  $K^+$ .  $AlCl_3$  je hidrolitički kiselina, i doprinosi porastu koncentracije  $H^+$ .



Hidrolitička kiselost se određuje tretiranjem zemljišta rastvorima soli jakih baza i slabih kiselina (1 M  $CH_3COONa$ ). Budući da je rastvor  $CH_3COONa$  alkalni (pH 8,2), veća količina vodonikovih jona će biti oslobođena iz adsorptivnog kompleksa zemljišta, u odnosu na rastvor KCl (čiji je pH podešen na 5,6). Zato je hidrolitička kiselost veća od izmjenljive.

Da bi se donio zaključak o kiselosti zemljišta, određuje se pH vrijednost vodenog (aktivna) i sonog ekstrakta zemljišta (potencijalna).

Generalno, pH se određuje kolorimetrijski i potenciometrijski (mjerenjem elektromotorne sile). Zbog boje i mutnoće suspenzije u kojoj se mjeri pH zemljišta, pribjegava se potenciometrijskoj metodi, tj. koristi se pH-metar (slika 19).



Slika 19. Mjerenje pH u sonoj suspenziji zemljišta

### 3.2.1 Aktivna i izmjenljiva kiselost zemljišta

#### *Reagensi i oprema*

1 M KCl. 74,55 g KCl rastvoriti u dejonizovanoj vodi i dopuniti normalni sud do 1 L.

Čaše od 50 ili 100 mL visoke forme, stakleni štapići, menzure od 25 mL (dispenzeri), pH-metar sa standardnim puferskim rastvorima, tehnička vaga.

#### *Postupak*

Aktivna kiselost – pH(H<sub>2</sub>O). Odvagati 10,00 g zemljišta i staviti u čaše od 50 mL. Sipati 25 mL prethodno prokuvane i ohlađene dejonizovane vode pomoću menzure (ili dispenzera), i povremeno miješati staklenim štapićem u toku 30 minuta. Nakon toga, ostaviti 15 minuta da odstoji i izmjeriti pH vrijednost u vodenoj suspenziji na pH-metru.

Izmjenljiva kiselost – pH(KCl). Postupak je isti kao kod određivanja aktivne kiselosti zemljišta, samo što se umjesto vode sipa 1 M KCl.

Kalibracija pH metra. pH elektroda se radi očuvanja osjetljivosti čuva u 3 M ili 4 M KCl (zavisno od preporuke proizvođača). Prije kalibrisanja aparata, ali i nakon svakog mjerenja, ispere se dejonizovanim vodom i posuši. Za kalibrisanje pH-metra se koriste puferi pH 4, 7 i 10. Obično se kalibracija izvodi sa puferima pH 4 i 7, i to se prvo postavlja neutralni, a potom kiseli.

**Tabela 3.** Klasifikacija zemljišta prema pH(KCl)

KLASA	pH(KCl)
alkalno	>7,2
neutralno	6,5–7,2
slabo kiselo	5,5–6,5
kiselo	4,5–5,5
jako kiselo	<4,5

### 3.2.2 Hidrolitička kiselost zemljišta

Hidrolitička kiselost se uglavnom određuje kod beskarbonatnih, a naročito kiselih zemljišta, za procjenu stepena acidifikacije adsorptivnog kompleksa zemljišta [Kappen, 1929; Kapen]. Zajedno sa sumom adsorbovanih baznih katjona služi za izračunavanje kapaciteta za adsorpciju katjona. Koristi se i kod izračunavanja potrebnih količina materijala za kalcifikaciju (kreča) kiselih zemljišta.

Određivanje se zasniva na reakciji rastvora  $\text{CH}_3\text{COONa}$  sa zemljištem, pri čemu se oslobađaju  $\text{H}^+$  joni, koji se potom neutralizuju sa  $\text{NaOH}$ . Na osnovu utroška  $\text{NaOH}$  izračunava se hidrolitička kiselost.



S obzirom na to da se joni  $\text{Na}^+$  vezuju za AKZ, hidroliza  $\text{CH}_3\text{COONa}$  se pomjera udesno. Određivanje hidrolitičke kiselosti je u stvari određivanje ukupne kiselosti zemljišta (aktivne i potencijalne).

#### *Reagensi i oprema*

1 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Rastvoriti 136 g  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  u 950 mL dejonizovane vode, i ostaviti da se ohladi. Podesiti pH rastvora na 8,2 pomoću  $\text{NaOH}$  i sirćetne kiseline. Dopuniti vodom do 1 L.

1% fenolftalein. 1 g fenolftaleina rastvoriti u 100 mL 96% etanola.

0,1 M  $\text{NaOH}$ , standardni rastvor.

Boce od 200 mL sa čepom, filter papir, erlenmajeri od 100 mL, pipeta od 25 mL ili 20 mL, bireta od 25 mL, tehnička vaga, rotaciona mućkalica.

#### *Postupak*

Odvagati 20,00 g zemljišta prosijanog kroz sito sa otvorima 1 mm, staviti u

bocu za mućkanje, dodati 50 mL 1 M CH<sub>3</sub>COONa, i mućkati 1 čas. Profiltrirati kroz filter papir prenoseći što više zemljišta. Prvi mutni dio filtrata ponovo vratiti na filtraciju. Od filtrata otpipetirati 25 mL u erlenmajer, dodati 2–3 kapi fenolftaleina i titrirati sa 0,1 M NaOH do pojave postojane svijetloružičaste boje.

### *Izračunavanje*

$$H = \frac{V \times F \times 0,1 \times 1,75 \times 100}{m}$$

H – hidrolitička kiselost, u mekv H<sup>+</sup>/100 g zemljišta

V – zapremina 0,1 M NaOH za titraciju, u mL

F – faktor koncentracije 0,1 M NaOH

0,1 – koeficijent za prevođenje 1 mL 0,1 M NaOH, u mekv H<sup>+</sup>

1,75 – koeficijent popravke za nepotpunu zamjenu vodonikovih jona tokom jednokratne obrade zemljišta CH<sub>3</sub>COONa

100 – koeficijent za preračunavanje na 100 g zemljišta

m – odvaga zemljišta u g, koja odgovara zapremini filtrata uzetog za titraciju (25 mL odgovara 10 g zemljišta)

Na osnovu vrijednosti hidrolitičke kiselosti (H) izračunava se doza krečnog đubriva.

$$m = \frac{H \times 10 \times 50 \times 3 \times 10^6}{10^9}$$

m – masa CaCO<sub>3</sub> u t/ha

10 – koeficijent za prevođenje 100 g na 1 kg

50 – koeficijent za prevođenje mekv u mg CaCO<sub>3</sub>

3 x 10<sup>6</sup> – masa 1 ha oraničnog sloja dubine 20 cm u kg

10<sup>9</sup> – koeficijent za prevođenje mg CaCO<sub>3</sub> u t

### **3.3 Suma adsorbovnih baznih katjona zemljišta**

Određivanje ovog parametra se zasniva na tretiranju beskarbonatnih zemljišta sa 0,1 M HCl, pri čemu dolazi do supstitucije adsorbovanih baznih katjona sa H<sup>+</sup> [Kappen, 1931; Kapen]. Po završenoj reakciji, višak (neproreagovana) HCl se određuje titracijom sa 0,1 M NaOH. Na osnovu razlike između po-



četne količine i neproreagovane količine HCl izračunava se vrijednost ovog parametra.

### *Reagensi i oprema*

0,1 M HCl i 0,1 M NaOH, standardni rastvori.

1% fenolftalein (navedeno kod određivanja hidrolitičke kiselosti).

Boce od 200 mL sa čepom, filter papir, erlenmajeri od 100 mL, pipeta od 100 mL, 25 mL ili 20 mL, bireta od 25 mL, tehnička vaga, rotaciona mućkalica, laboratorijski rešo.

### *Postupak*

Odvagati 10,00 g zemljišta prosijanog kroz sito sa otvorima 1 mm, staviti u bocu za mućkanje, dodati 100 mL 0,1 M HCl, i mućkati 1 čas. Profiltrirati kroz filter papir prenoseći što više zemljišta. Prvi mutni dio filtrata ponovo vratiti na filtraciju. Od filtrata otpipetirati 25 mL u erlenmajer, dodati 2–3 kapi fenolftaleina, rastvor zagrijati na rešou da ključa 1–2 minuta, titrirati sa 0,1 M NaOH do pojave postojane svijetloružičaste boje.

### *Izračunavanje*

$$S = \frac{(V_1 \times F_1 - V_2 \times F_2) \times 0,1 \times 100}{m}$$

S – suma adsorbovanih baznih katjona, u mekv /100 g zemljišta

V<sub>1</sub> – 25 mL 0,1 M HCl (odgovara zapremini filtrata za titraciju)

F<sub>1</sub> – faktor koncentracije 0,1 M HCl

V<sub>2</sub> – količina 0,1 M NaOH za titraciju 25 mL ekstrakta, u mL

F<sub>2</sub> – faktor koncentracije 0,1 M NaOH

0,1 – koeficijent za prevođenje, u mekv

100 – koeficijent za preračunavanje na 100 g zemljišta

m – odvaga zemljišta u g, koja odgovara zapremini filtrata uzetog za titraciju (25 mL filtrata odgovara masi od 2,5 g zemljišta)

### 3.4 Kapacitet izmjene katjona zemljišta (CEC)

Mnogi minerali u zemljištu su negativno naelektrisani, tako da mogu privući i zadržati katjone kao što su:  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^+$  itd. Određena organska jedinjenja takođe imaju tu sposobnost. Na taj način se sprečava ispiranje, i ova hraniva postaju dostupna biljkama. Na kapacitet izmjene katjona može uticati pH zemljišta. Određeni udio u tom kapacitetu je stalan, a određeni je promjenljiv i zavisi od pH. Mnogi postupci za određivanje CEC-a su modifikovani zbog velike rastvorljivosti Ca u krečnjačkim i zemljištima bogatim gipsom [Bower *et al.*, 1952; Bauer]. CEC se izražava u meq/100 g, a u novije vrijeme u cmol (+)/kg. Brojne vrijednosti su iste jer je 1 meq/100 g = 1 cmol (+)/kg. Vrijednosti se kreću od 1 do 100 cmol (+)/kg. Najniže su kod pjeskovitih zemljišta, a najviše kod glinovitih. Više vrijednosti ukazuju na veću zastupljenost minerala gline 2:1, a niže vrijednosti CEC-a na veću zastupljenost minerala gline 1:1.

#### *Reagensi i oprema*

1 M  $CH_3COONa$ . Rastvoriti 136 g  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$  u 950 mL dejonizovane vode, i ostaviti da se ohladi. Podesiti pH rastvora na 8,2 pomoću NaOH i sirćetne kiseline. Dopuniti vodom do 1 L.

Etanol, 96%.

1 M  $CH_3COONH_4$ . Rastvoriti 77,08 g amonijum acetata u dejonizovanoj vodi i podesiti pH na 7 pomoću  $NH_4OH$  ili  $CH_3COOH$ . Dopuniti vodom do 1 L.

Osnovni standardni rastvor Na, 1000 ppm.

Razblaženi standardni rastvor Li, 100 ppm.

Radni standardni rastvori. Za pripremu serije standardnih rastvora od 20, 40, 60, 80, 100, 150 i 200 ppm Na koji sadrže po 25 ppm LiCl, sipati 2, 4, 6, 8, 10, 15 i 20 mL osnovnog standardnog rastvora koji ima 1000 ppm Na, zatim 25 mL rastvora LiCl, i dosuti do 100 mL 1 M  $CH_3COONH_4$ . Za kontrolni rastvor tj. 0 ppm koristiti rastvor pripremljen razblaživanjem 25 mL LiCl sa 1 M  $CH_3COONH_4$ .

Epruvete za centrifugiranje sa konusnim dnom od 50 mL, dispencer, normalni sudovi od 100 mL, pipete, tehnička vaga, rotaciona mućkalica ili šejker, centrifuga, plameni fotometar.

### *Postupak*

Odvagati 4,00 g zemljišta (ilovastog do glinovitog) ili 6,00 g (pjeskovitog), prenijeti u epruvetu za centrifugiranje, dodati 33 mL 1 M CH<sub>3</sub>COONa, zatvoriti i mučkati 5 minuta. Centrifugirati na 3000 o/min dok supernatant ne postane bistar. Dekantovati što je moguće više i odbaciti supernatant. Ponoviti postupak još tri puta, svaki put odbacujući supernatant.

Isprati zemljište tri puta sa 33 mL etanola, petominutnim mućkanjem, centrifugiranjem i dekantovanjem. Zadnji put izmjeriti konduktivitet – trebalo bi da je manji od 400 μS/cm.

Nakon toga, tretirati zemljište na isti način samo sa 1 M CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, kako bi se oslobodili adsorbovani joni Na<sup>+</sup>, a supernatant dekantovati u normalni sud od 100 mL. Na kraju dopuniti do crte sa 1 M CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>.

Očitati intenzitet emitovane svjetlosti za seriju radnih standardnih rastvora i uzoraka, i na osnovu kalibracione krive odrediti koncentraciju Na.

### *Izračunavanje*

$$CEC = \frac{c \times 100 \times 100}{m \times 1000}$$

c – koncentracija Na u ekstraktu zemljišta, u mg/L tj. mekv/L

100 – ukupna zapremina ekstrakta (u kome se određuje koncentracija Na) tj. 100 mL

100 – koeficijent za preračunavanje na 100 g

m – masa zemljišta uzeta za analizu, u g

1000 – odnosi se na koncentraciju radnih standardnih rastvora u mg Na na 1000 mL rastvora

### **3.5 Elekrolitička provodljivost zemljišta**

Salinitet tj. elektrolitička provodljivost zemljišta je pokazatelj koncentracije neorganskih soli u zemljištu. Obično se mjeri u vodenoj suspenziji zemljišta pri odnosu 1:1 ili 1:5 (m/v) ili ekstraktu saturisane paste zemljišta. Na osnovu

vrijednosti ovog parametra se procjenjuje pogodnost zemljišta za rast biljke. Ovaj parametar je od posebnog interesa u oblastima koje se navodnjavaju, a posebno gdje su zastupljena zaslanjena zemljišta.

### *Reagensi i oprema*

Voda koja se koristi kod određivanja ovog parametra mora imati elektrolitičku provodljivost  $<1 \mu\text{S}/\text{cm}$  i  $\text{CO}_2$  koncentraciju koja odgovara atmosferskoj ravnoteži.

0,01 M KCl. Rastvoriti 0,746 g KCl (prethodno sušenog na  $105^\circ\text{C}$  2 sata) u dejonizovnoj vodi za pripremu 1 L rastvora.

Čaše visoke forme od 50 mL, boce za ekstrakciju (mućkanje), dispencer, tehnička vaga, rotaciona mućkalica, konduktometar.

### *Postupak*

Odvagati 10,00 g zemljišta i dodati 50 mL dejonizovane vode. Mućkati 1 sat. U suspenziji bez narušavanja nataloženog zemljišta mjeriti elektrolitičku provodljivost (slika 20).

Za kalibraciju konduktometra koristiti 0,01 M KCl, koji ima provodljivost (konduktivitet)  $1,413 \text{ dS}/\text{m}$  na  $25^\circ\text{C}$ . Isprati elektrodu između mjerenja provodljivosti uzoraka dejonizovanom vodom.



**Slika 20.** Mjerenje elektrolitičke provodljivosti u vodenoj suspenziji zemljišta

### *Izračunavanje*

Ako aparat ne izvodi automatsku temperaturnu kompenzaciju, u obračun se uzima provodljivost 0,01 M KCl.

$$EC_{25} = \frac{S \times 1,413}{K}$$

EC<sub>25</sub> – provodljivost zemljišta na 25 °C

S – provodljivost suspenzije na aktuelnoj temperaturi

K – provodljivost 0,01 M KCl na aktuelnoj temperaturi

**Tabela 4.** Klasifikacija zemljišta prema EC<sub>25</sub>

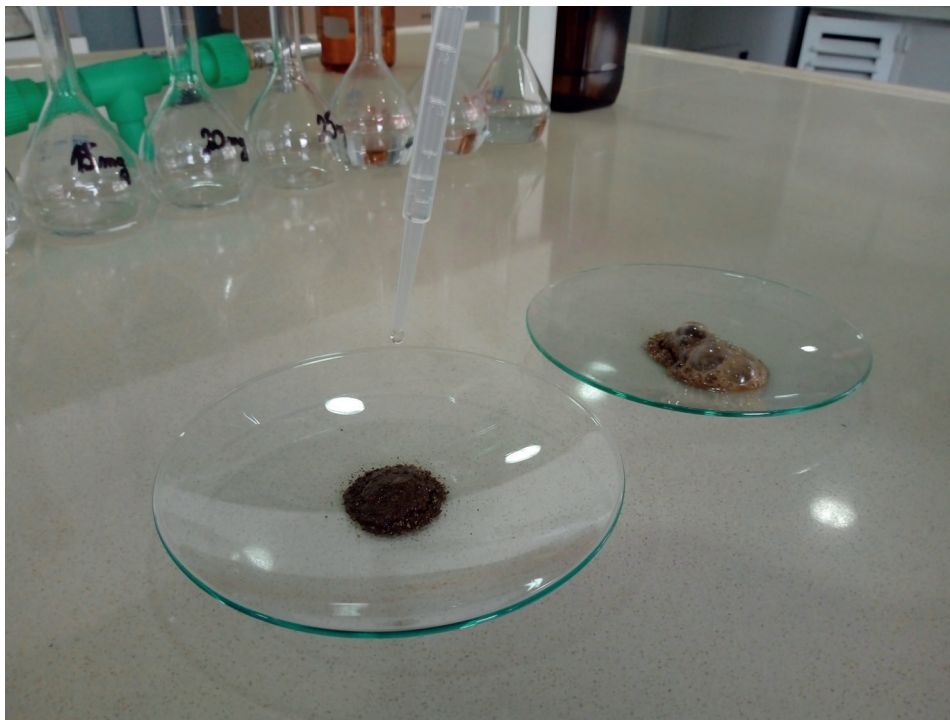
KLASA	EC <sub>25</sub> (dS/m)
neplodna zemljišta niskog CEC	<0,07
plodna zemljišta	0,07–0,23
zaslanjena zemljišta	>0,23

### **3.6 Ukupni karbonati u zemljištu**

Karbonatna zemljišta sadrže veće količine Ca i Mg karbonata (1–10% i više), pri čemu je više zastupljen CaCO<sub>3</sub>. Zato se sadržaj ukupnih karbonata u zemljištu izražava u %CaCO<sub>3</sub>. Određivanje ovog parametra ima veliki značaj, jer prisustvo karbonata utiče na niz značajnih fizičkih i hemijskih svojstava zemljišta, te samim tim utiče i na biljke koje se gaje na takvom zemljištu. Pri podizanju vinograda, kod izbora podloga vinove loze važno je poznavati sadržaj ukupnih karbonata u zemljištu.

Kvalitativno određivanje karbonata zasniva se na utvrđivanju pojave pjenušanja usljed oslobađanja CO<sub>2</sub>, a nakon ukapavanja rastvora hlorovodonične kiseline na malu količinu zemljišta. Ukoliko nema pjenušanja, radi se o beskarbonatnom zemljištu (slika 21).

Volumetrijsko određivanje ukupnih karbonata u zemljištu pomoću kalcimeta (slika 22) zasniva se na njihovoj reakciji sa hlorovodoničnom kiselinom [Allison & Moodie, 1965; Elison i Mudi].



**Slika 21.** Kvalitativno određivanje karbonata u zemljištu ukapavanjem rastvora HCl

Na osnovu zapremine oslobođenog  $\text{CO}_2$ , na aktuелnoj temperaturi i pritisku izračunava se sadržaj ukupnih karbonata.

#### *Reagensi i oprema*

HCl (1:3). Sipati jedan dio koncentrovane HCl u tri dijela vode. Erlenmajer od 250 mL, plastične kivete od 10 mL, tehnička vaga, termometar, barometar, Šajblerov (Scheibler) kalcimetar.

**Šajblerov kalcimetar** se sastoji od tri staklene cijevi, koje su međusobno spojene gumenim crijevima. Cijev A je pokretna i služi za izjednačavanje pritiska tokom rada. Cijev B je graduisana i na vrhu ima trokraku slaviniu (V), koja omogućava povezivanje sa cijevi C, kao i spajanje cijevi C sa spoljašnjim vazduhom. Cijev C je preko gumenog crijeva i zapušača spojena sa



**Slika 22.** Kvantitativno određivanje ukupnih karbonata u zemljištu pomoću Šajble-rovog kalcimetra: A – pokretna cijev, B – graduisana cijev, C – cijev, D – erlenmajer u kome se nalazi uzorak, V – ventil tj. slavina

staklenim sudom D (obično erlenmajer) u koji se stavlja uzorak zemljišta i kiveta sa rastvorom HCl. U cijevima A i B nalazi se rastvor (obično rastvor  $\text{CuSO}_4$  kome je dodata mala količina sumporne kiseline da bi se spriječila apsorpcija  $\text{CO}_2$ ).

## Postupak

Prenijeti 0,500–5,00 g zemljišta (zavisno od količine karbonata) u stakleni sud D (erlenmajer). U sud D se pomoću pincete pažljivo stavlja kiveta sa razblaženom HCl (1:3). Pokretanjem cijevi A se nivo rastvora u graduisanoj cijevi dovede na nulu. Ventil V se okrene tako da spaja cijev C sa spoljašnjim vazduhom, zatim se zatvori sud D zapušačem kalcimetra, pa se okrene ventil V da bi cijevi C i B bile spojene. Stakleni sud D se iskrene tako da rastvor HCl iz kivete prelije uzorak zemljišta. Oslobođeni CO<sub>2</sub> potiskuje vodu u graduisanoj cijevi, a spuštanjem cijevi A tokom oslobađanja CO<sub>2</sub> se izjednačava nivo tečnosti u cijevima A i B. Tokom rada, sud D se više puta laganim kružnim pokretima pomjera da bi se ubrzala reakcija. Poslije 15–20 minuta reakcija je obično završena, i kada se izjednači nivo tečnosti u cijevima A i B, pročita se zapremina CO<sub>2</sub> u mL sa graduisane cijevi. Obavezno zabilježiti vazdušni pritisak i temperaturu u prostoriji gdje se izvodi analiza.

**Tabela 5.** Masa 1 mL CO<sub>2</sub> u mg u zavisnosti od temperature i pritiska

p (kPa)	100,8	101,1	101,3	102,0	102,5	102,8
t (°C)	k					
24	1,842	1,848	1,853	1,862	1,872	1,877
23	1,848	1,854	1,859	1,868	1,878	1,883
22	1,854	1,860	1,865	1,875	1,885	1,890
21	1,861	1,867	1,872	1,882	1,892	1,897
20	1,867	1,873	1,878	1,888	1,898	1,903
19	1,878	1,879	1,884	1,894	1,904	1,909
18	1,879	1,885	1,890	1,900	1,910	1,915
17	1,886	1,892	1,897	1,907	1,917	1,922
16	1,892	1,898	1,903	1,913	1,923	1,928



Izračunavanje

$$\% \text{CaCO}_3 = \frac{V \times k \times 2,274 \times 100}{m}$$

%CaCO<sub>3</sub> – sadržaj ukupnih karbonata (kao CaCO<sub>3</sub>) u zemljištu, u %

V – zapremina oslobođenog CO<sub>2</sub>, u mL

k – masa 1 mL CO<sub>2</sub> u mg na aktuelnoj temperaturi i vazдушnom pritisku (tabela 5)

2,274 – faktor za prevođenje CO<sub>2</sub> u CaCO<sub>3</sub>

m – odvaga zemljišta, u mg

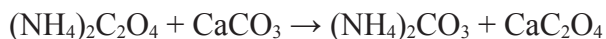
**Tabela 6.** Klasifikacija zemljišta prema sadržaju ukupnih karbonata

KLASA	% CaCO <sub>3</sub>
vrlo slabo karbonatno	0,1–1
slabo karbonatno	1–5
srednje karbonatno	5–10
jako karbonatno	10–20
vrlo jako karbonatno	20–50
“krečuse”	>50

### 3.7 Aktivni karbonati u zemljištu

Pojava hloroze kod pojedinih voćaka i sorti vinove loze primijećena je na zemljištima sa višim sadržajem karbonata. Međutim, često se srijeću karbonatna zemljišta na kojima nema hloroze, što znači da ukupna količina karbonata u zemljištu nije uvijek pravo mjerilo za ovu pojavu. Daleko je važnije odrediti količinu rastvorljivih tj. „aktivnih“ karbonata.

Aktivni karbonati (tzv. aktivni kreč) predstavljaju frakciju ukupnih karbonata koja se veže sa oksalatom za vrijeme dvočasovnog mućkanja. Određuje se na osnovu razlike između početne količine oksalata i količine koja nije proreagovala sa aktivnim karbonatima.



Količina oksalata se određuje pomoću kalijum permanganata u kiseloj sredini.



Prema originalnoj metodi koju je razvio Druino [Drouineau, 1942] uzima se proba od 10 g zemljišta i 250 mL 0,1 M amonijum oksalata. Međutim, ako je za 10 g sitnih čestica kalcita potrebno utrošiti 1000 mL 0,1 M amonijum oksalata, ova metoda bi bila nepogodna za određivanje hlorozirajuće sposobnosti zemljišta koja sadrže veliku količinu fino dispergovanih karbonata. Zato je Gale [Galet, 1947] modifikovao metodu, tako što je u analitički postupak uzeo 2,5 g zemljišta, čime je teoretski omogućeno da se dobiju rezultati koji se kreću između 0 i 100% aktivnih karbonata. Najbolji eksperimentalni rezultati postignuti ovom modifikacijom dostižu 84%, što je za praktične ciljeve zadovoljavajuće.

Modifikovana metoda omogućava da se sa znatno većom preciznošću procijeni hlorozirajuća sposobnost zemljišta sa velikim sadržajem fino dispergovanog kalcita, što je od posebnog značaja u vinogradarstvu. Ova metoda, međutim, nije ni u području nižeg sadržaja fino dispergovanog kalcita manje osjetljiva od originalne metode i zato se može preporučiti kao univerzalna za procjenu hlorozirajuće sposobnosti zemljišta, za sve kulture za koje su utvrđene odgovarajuće granične vrijednosti.

Važno je istaknuti da su metode procjene hlorozirajuće sposobnosti zemljišta korišćenjem oksalata prikladne za primjenu samo kod zemljišta koja sadrže karbonate u obliku kalcita, a nijesu prikladne za zemljišta koja sadrže veće količine dolomita.

### *Reagensi i oprema*

0,1 M  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Rastvoriti 14,2 g  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  u dejonizovanoj vodi za pripremu 1 L rastvora.

0,04 M  $\text{KMnO}_4$ , standardni rastvor.

$\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4). Sipati jedan dio koncentrovane  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u četiri dijela vode.

Boce za ekstrakciju, menzure, automatska bireta, erlenmajer od 500 mL, tehnička vaga, laboratorijski rešo, rotaciona mućkalica.

### *Postupak*

Izvagati 2,500 g zemljišta, dodati 250 mL 0,1 M amonijum oksalata, i mućkati na rotacionoj mućkalici dva sata. Suspenziju filtrirati kroz suvi naborani filter, pri čemu prvih nekoliko mililitara odbaciti.

Otpipetirati 20 mL filtrata u erlenmajer, dodati menzurom 100 mL dejonizovane vode, a zatim još 5 mL rastvora sumporne kiseline (1:4). Zagrijati na rešou do ključanja i potom titrirati sa 0,04 M  $\text{KMnO}_4$  do pojave slabo ružičaste boje (slika 23). Pod istim uslovima titrirati 20 mL rastvora amonijum oksalata.



**Slika 23.** Završna tačka titracije kod određivanja aktivnih karbonata

### *Izračunavanje*

$$IDG = (V_0 - V) \times F \times 5$$

IDG (indeks po Druinou i Galetu) – sadržaj aktivnih karbonata (kao  $\text{CaCO}_3$ ), u %  
 $V_0$  – utrošak 0,04 M  $\text{KMnO}_4$  za titraciju kontrolne probe (od 20 mL ekstrakcionog sredstva), u mL

$V$  – utrošak 0,04 M  $\text{KMnO}_4$  za titraciju uzorka, u mL

$F$  – faktor koncentracije 0,04 M  $\text{KMnO}_4$

### *Granične vrijednosti*

Prema podacima jednog od vodećih svjetskih rasadnika vinogradarskih podloga (Pepinieres), različite podloge vinove loze hloroziraju pri različitim sadržajima aktivnih karbonata. Sve podloge vinove loze su hlorotične kada je  $\text{IDG} > 40\%$ , a breskve su podložne hlorozu ukoliko je  $\text{IDG} > 9\%$ .

Ova metoda se pokazala kao dobra za analizu zemljišta u voćnjacima i vinogradima, s tim da bi trebalo uzeti u obzir da 5% gline veže 1% oksalata.

## **3.8 Humus u zemljištu**

Određivanje sadržaja humusa metodom po Kocmanu [Kotzmann, 1930] sastoji se u oksidaciji organske supstance zemljišta pomoću ključalog rastvora  $\text{KMnO}_4$ , u kiselj sredini, pri čemu se organski C oksiduje u  $\text{CO}_2$ .  $\text{KMnO}_4$  se razara, dolazi do oslobađanja nascentnog kiseonika, koji oksiduje ugljenik iz organske supstance.



Sadržaj organskog C u zemljištu se određuje na osnovu količine  $\text{KMnO}_4$  koja se razori pri toj oksidaciji. U tu svrhu se koristi rastvor oksalne kiseline, pomoću koje se određuje količina  $\text{KMnO}_4$  koja je ostala u višku nakon oksidacije organskog C. Poznato je da 1 mL 0,02 M  $\text{KMnO}_4$  oksiduje 0,514 mg ugljenika do  $\text{CO}_2$ . Smatra se da sadržaj ugljenika u humusu iznosi prosječno 58%. To znači da se sadržaj organskog ugljenika množi sa 1,72 kako bi se izračunao sadržaj humusa, pri čemu se u obračun uzima u obzir masa uzorka zemljišta uzetog za analizu.

### *Reagensi i oprema*

0,02 M  $\text{KMnO}_4$ , standardni rastvor.

0,05 M  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , standardni rastvor oksalne kiseline.

$\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:3). Sipati jedan dio koncentrovane  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u tri dijela vode.

Erlenmajeri uskog grla zapremine od 500 mL, graduisane menzure od 200 mL i 25 mL, lijevkovski prečnika 5 cm, dvije automatske birete od 50 mL, analitička vaga, laboratorijski rešo.

### *Postupak*

Izmjeriti na analitičkoj vagi 200–500 mg zemljišta (dodatno usitnjenog i prosijanog kroz sito sa otvorima 0,25 mm), u zavisnosti od stepena humoznosti, i prenijeti u erlenmajer. Kod jako humoznih uzoraka uzima se 200 mg, ili 100 mg, a kod slabije humoznih uzoraka 300–500 mg (procjenjuje se i na osnovu boje zemljišta – tamnija boja ukazuje na viši sadržaj humusa). Npr. za černoziem, smonicu, ritska i aluvijalna zemljišta (njevjska zemljišta) dovoljno je izmjeriti 300 mg, a za određivanje humusa u gajnjači ili u parapodzolastim zemljištima 500 mg. Kod tresetnih i polutresetnih zemljišta se uzima 100 mg zemljišta i obično se dodaje veća zapremina rastvora  $\text{KMnO}_4$ .

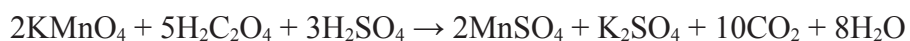
U erlenmajer dodati menzurom 130 mL dejonizovane vode i 20 mL rastvora  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , zatim 50 mL standardnog 0,02 M  $\text{KMnO}_4$  (iz birete ili pipetom). Na erlenmajer se stavlja mali lijevak, koji ima ulogu improvizovanog kondenzatora, jer se veći dio vodene pare na njemu kondenzuje i ponovo vraća u erlenmajer. Na laboratorijskom rešou kuvati 15 minuta (slika 24), računajući vrijeme od momenta početka ključanja. Tiho ključanje pospješuje oksidaciju organskog ugljenika u  $\text{CO}_2$ .



**Slika 24.** Serija uzoraka zemljišta sa dodatim rastvorom  $\text{KMnO}_4$  u fazi ključanja kod određivanja humusa

$\text{KMnO}_4$  će se razarati sve dok u probi ima organske supstance. Ukoliko u uzetoj probi ima više humusa, više će se  $\text{KMnO}_4$  razoriti.

Dok se uzorak kuva napuniti automatske birete – jednu  $0,05 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , a drugu  $0,02 \text{ M KMnO}_4$ . Poslije 15 minuta tihog ključanja, vruć rastvor odmah titirati sa  $0,05 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  do obezbojavanja.





**Slika 25.** Titracija sa rastvorom oksalne kiseline kod određivanja humusa

Pošto je obezbojavanje postepeno, uvijek se mora dodati više oksalne kiseline (slika 25) od količine potrebne da stehiometrijski izreaguje sa  $\text{KMnO}_4$  (koji nije utrošen za oksidaciju organske supstance), zbog čega je potrebno uraditi retitraciju sa  $0,02\text{ M}$   $\text{KMnO}_4$  do pojave stabilne slabo ružičaste boje. Pri retitraciji, rastvor u kome se nalazi oksalna kiselina u višku oboji se slabo ružičasto samo na jednu dodatnu kap  $\text{KMnO}_4$  u višku (slika 26).



**Slika 26.** Retitracija sa rastvorom  $\text{KMnO}_4$  kod određivanja humusa

Korišćenjem zapremine utrošenog  $0,05 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  i  $0,02 \text{ M KMnO}_4$  izračunava se sadržaj humusa.

*Izračunavanje*

$$\% \text{ Humus} = \frac{(V_1 \times F_1 - V_2 \times F_2) \times 0,514 \times 1,72 \times 100}{m}$$

$V_1$  – ukupna zapremina  $0,02 \text{ M KMnO}_4$  utrošena za izvođenje analize (početnih 50 mL i utrošak za retitraciju rastvora oksalne kiseline), u mL

$F_1$  – faktor koncentracije  $0,02 \text{ M KMnO}_4$

$V_2$  – utrošak  $0,05 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  za titraciju neproreagovane količine  $\text{KMnO}_4$ , u mL

$F_2$  – faktor koncentracije  $0,05 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

0,514 – masa organskog C u mg koja se oksiduje u  $\text{CO}_2$  sa 1 mL  $0,02 \text{ M KMnO}_4$

1,72 – koeficijent za prevođenje C u humus

m – uzeta proba zemljišnog uzorka, u mg



Vrijednost humusa za uzorak zemljišta izračunatu prema prethodno navedenoj formuli umanjiti za korektivnu vrijednost koja se odnosi na kontrolnu probu. Kontrolna proba se izvodi sa istim regensima i po istom postupku navedenom za uzorak, samo što se ne uzima zemljište.

**Tabela 7.** Klasifikacija zemljišta prema sadržaju humusa

KLASA	Humus (%)
vrlo slabo humozna	<1
slabo humozna	1–3
srednje humozna	3–5
jako humozna	5–10
vrlo jako humozna	>10

### 3.9 Kvalitet humusa

Humus je važan satojak zemljišta. Indikator kvaliteta humusa u zemljištu je odnos huminskih kiselina (HK) i fulvo kiselina (FK). U slučaju da je odnos HK:FK manji od 1, humus je lošijeg kvaliteta, a ako je odnos viši od 1, u zemljištu dominiraju huminske kiseline, i humus je visokokvalitetni. Da bi se procijenio kvalitet humusa, određuje se količnik boje  $Q_{4/6}$ . Prema Pospišilu [1981] granica između dobrog i lošeg kvaliteta humusa je 4. Ovaj količnik pokazuje stepen zrelosti, kondenzacije i disperzije humusa i može se odrediti spektrofotometrijskom metodom [Kumada, 1987; Kumada]. Prednost spektrofotometrijskog određivanja količnika  $Q_{4/6}$  se ogleda u jednostavnosti, jer nema potrebe za ekstrakcijom sastavnih frakcija humusa. Nedostatak ove metode je što ne pruža dovoljne informacije o pojedinačnim frakcijama humusa.

Kvalitet humusnih supstanci igra važnu ulogu za organizme, i utiče na svojstva i funkcije zemljišta. Zato je važno pratiti promjene u sadržaju, a posebno kvalitet humusa brzim metodama.

Količnik boje humusnih supstanci se određuje prema Pospišilu [1981] kao odnos vrijednosti apsorbancije izmjerene na talasnim dužinama 400 nm i 600 nm ( $Q_{4/6} = A_{400}/A_{600}$ ). Humusne supstance se ekstrahuju pomoću 0,05 M  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (pH 12, podešeno sa 1 M NaOH) pri odnosu 1:20 (m:v) tokom mućkanja u trajanju od 45 minuta. U drugom pristupu, količnik boje humusnih supstanci određuje se kao odnos vrijednosti apsorbancije na 465 nm i 665 nm [Orlov & Grišina, 1985]. Humusne supstance se ekstrahuju pomoću 0,1 M  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (pH 13) nakon stajanja od 24 sata. UV/Vis spektri se snimaju za opseg talasnih dužina od 300 nm do 700 nm. Odnos huminskih i fulvo kiselina izračunava se pomoću formule  $HK:FK=17,2 \times Q_{4/6}^{-2,19}$ .

### 3.10 Ekstrakcija i frakcionisanje huminskih i fulvo kiselina

Princip modifikovane metode prema Danebergu [Danneberg, 2001] zasniva se na ekstrakciji huminskih supstanci pomoću alkalnog rastvora, koje se frakcionišu na različitim pH vrijednostima. Materijal se ekstrahuje četiri puta, radi što bolje ekstrakcije huminskih supstanci.

Frakcije huminskih i fulvo kiselina se određuju preko vrijednosti optičke gustine na 400 nm i 600 nm. Zbog bolje uporedivosti rezultat se izražava na 1 g organske suve materije, zbog čega je važno odrediti sadržaj vode u vazdušno suvom uzorku.

Ekstrahovane humusne supstance, naročito frakcija fulvo kiselina, interaguju sa kiseonikom, i zato je potrebno izvoditi analizu bez prekida, uz zatvaranje odmjernog balona. Ponekad se analiza huminskih supstanci izvodi u atmosferi azota i na niskim temperaturama.

Određuju se četiri frakcije: inicijalni (nefrakcionisani) ekstrakt, fulvo kiseline (FK), smeđe huminske kiseline (BHK) i sive huminske kiseline (SHK).

#### *Reagensi i oprema*

0,1 M  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Rastvoriti 26,59 g anhidrovanog natrijum pirofosfata u vodi, uz zagrijavanje na magnetnoj mješalici. Prenijeti u normalni sud od 1 L i dopuniti vodom do crte.

Koncentrovana HCl, 37%.

0,1 M HCl. Za pripremanje 1 L ovog rastvora, potrebno je razblažiti 8,3 mL koncentrovane hlorovodonične kiseline u vodi.

40% NaOH. Rastvoriti 40 g natrijum hidroksida u 60 mL vode. Prenijeti u plastičnu bocu.

Puferski rastvor. Rastvor A: 7,5 g glicina i 5,8 g NaCl dopuniti vodom do litra; Rastvor B: 0,1 M NaOH. Pomiješati 310 mL rastvora A i 190 mL rastvora B. 24% NaCl. Rastvoriti 24 g natrijum hlorida u 76 mL vode.

Pipete, plastične flaše za ekstrakciju (mućkanje), epruvete za centrifugiranje, normalni sudovi od 50 mL i 100 mL, sito sa otvorima 0,63 mm, rotaciona mućkalica, tehnička vaga, centrifuga, spektrofotometar.

### *Postupak*

**Inicijalni ekstrakt.** Vazdušno suvi uzorak zemljišta samljeti u ahatnom mlinu (izbjegavati zagrijavanje) i prosijati kroz sito sa otvorima 0,63 mm. 10,00 g ovako pripremljenog uzorka ekstrahovati sa 50 mL 0,1 M  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  u plastičnim flašama preko noći uz korišćenje mućkalice ili šejkera. Ekstrakt odvojiti od čvrstog ostatka centrifugiranjem 15 minuta na 5000 o/min. Supernatant ponovo centrifugirati 15 minuta na 13500 o/min. Nakon centrifugiranja, supernatant dopuniti destilovanom vodom do 100 ml. To je prvi ekstrakt. Postupak ekstrakcije i centrifugiranja ponavljati i tek nakon četvrte ekstrakcije čvrsti ostatak se može baciti.

Prvi ekstrakt je obično veoma taman (npr. kod kompostiranog biološkog otpada) i mora se razblaživati (puferskim rastvorom) prije očitavanja. Za početne ekstrakte (prvi i drugi) se preporučuje razblaženje 1:25. Kasnije može biti 1:5. Važno je da se kod izračunavanja optičke gustine po gramu organske suve materije uzme u obzir faktor razblaženja.

**Frakcija fulvo kiselina (FK).** 25 mL inicijalnog ekstrakta pomiješati sa 0,3 mL 37% HCl ili 0,5 mL ako je visok sadržaj karbonata (pH bi trebalo da bude oko 2, u protivnom smeđe huminske kiseline se ne talože). Taloženje traje nekoliko minuta. Radi razdvajanja nataloženih smeđih huminskih kiselina centrifugirati 5 minuta na 7000 o/min. Nakon centrifugiranja, supernatant sipati u odmjerni balon od 50 mL. Talog ispirati sa 0,1 M HCl i ponovo centrifugirati 5 minuta na 7000 o/min. Supernatant dodati prethodnom, a talog

odbaciti. Pošto se optička gustina određuje pri pH vrijednosti 10, dodati oko 0,5–0,6 mL NaOH (40%). Nakon toga dopunjavati puferkim rastvorom do 50 mL i mjeriti optičku gustinu.

**Frakcija sivih huminskih kiselina (SHK)** – odvajanje iz frakcije smeđih huminskih/ fulvo kiselina (BHK/FK). 10 mL inicijalnog ekstrakta pomiješati sa 10 mL rastvora NaCl. Poslije centrifugiranja 20 minuta na 13500 o/min supernatant, koji sadrži frakciju smeđih huminskih i fulvo kiselina, dekantovati u odmjerni balon od 50 mL i dopuniti puferkim rastvorom do 50 ml. Frakcija smeđih huminskih i fulvo kiselina (BHK/FK) je spremna za spektrofotometrijsko mjerenje. U većini slučajeva potrebno je razblažiti ovu frakciju, jer može biti previše tamna za mjerenje. Zbog toga se mora pomnožiti vrijednost ekstinkcije (apsorbancije) BHK/FK frakcije sa faktorom razblaženja.

Precipitirane sive huminske kiseline (sadržaj je obično veoma nizak u otpadnim materijalima) rastvoriti u 25 mL destilovane vode, prenijeti u normalni sud od 50 mL i dopuniti do crte puferkim rastvorom, nakon čega očitavati apsorbciju.

**Frakcija smeđih huminskih kiselina (BHK).** Frakciju smeđih huminskih kiselina odrediti oduzimanjem optičke gustine frakcije fulvo kiselina od optičke gustine BHK/FK frakcije.

*Izračunavanje*

$$IE_{400} = \frac{A \times d \times 100}{m}$$

$$FK_{400} = \frac{A \times d \times 100 \times 2}{m}$$

$$BHK/FK_{400} = \frac{A \times d \times 100 \times 5}{m}$$

$$SHK_{400} = \frac{A \times d \times 100 \times 5}{m}$$

$IE_{400}$  – optička gustina inicijalnog ekstrakta po gramu suve organske supstance  
 $FK_{400}$  – optička gustina frakcije fulvo kiselina po gramu suve organske supstance

BHK/FK<sub>400</sub> – optička gustina frakcije smeđih huminskih kiselina i fulvo kiselina po gramu suve organske supstance

SHK<sub>400</sub> – optička gustina frakcije sivih huminskih kiselina po gramu suve organske supstance

A – apsorbancija očitana na 400 nm

d – faktor razblaženja

m – masa suve organske supstance

### 3.11 Ukupni Kjeldalov azot zemljišta

Ukupni azot zemljišta se sastoji od mineralnog azota koga ima do 10% (izmjenjivi NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> i NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N i fiksirani NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N), i organskog azota sa preko 90%.

Određivanje ukupnog azota (semimikro) Kjeldalovom (Kjeldahl) metodom modifikovanom po Bremneru [Bremner, 1960] zasniva se na razaranju uzorka zemljišta koncentrovanom sumpornom kiselinom uz dodatak K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i katalizatorske smješe (CuSO<sub>4</sub>+Se) na temperaturi ključanja. Nakon završenog razaranja, pristupa se destilaciji u jako baznoj sredini, pri čemu se azot (kao amonijak) iz uzorka hvata u bornoj kiselini, i rastvor (koji sadrži amonijumborat) se direktno titrira sa standardnim rastvorom sumporne kiseline.

Uzorak zemljišta vlaži se vodom da bi se izazvalo širenje slojeva gline, zbog lakšeg oslobađanja fiksiranog amonijačnog jona, koji u nekim zemljištima predstavlja i do 20% od ukupnog azota. Dodavanje K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u koncentrovanu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> povećava tačku ključanja smješe, te se na taj način ubrzava razlaganje organske materije zemljišta, a u istu svrhu dodaju se i katalizatori Se i CuSO<sub>4</sub>.

Kod ovog postupka nepotpuno se određuju nitratni i nitritni azot, iako se neka količina i redukuje do amonijaka u redukcionoj sredini stvorenoj u smješi organskog ugljenika i koncentrovane H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ipak, kod većine zemljišta udio nitrata i nitrita u ukupnom azotu je veoma mali.

#### *Reagensi i oprema*

Koncentrovana H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 96%.

K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sa katalizatorskom smješom. Usitniti u porcelanskom avanu i dobro promiješati 100 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10 g CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O i 1 g Se.

Rastvor NaOH, približno 10 N. Staviti 420 g NaOH u čašu zapremine 1 L i dodati oko 400 mL vode, miješati staklenim štapićem do rastvaranja. Poslije hlađenja razblažiti vodom do 1 L i čuvati u plastičnom kontejneru.

Rastvor borne kiseline i indikatora. Rastvoriti 20 g  $H_3BO_3$  u 700 mL vruće vode i poslije hlađenja prenijeti ovaj rastvor u normalni sud zapremine od 1 L. Zatim dodati 200 mL etanola (96%) i 20 mL rastvora miješanog indikatora (priprema se rastvaranjem 0,330 g bromkrezolzelenog i 0,165 g metilcrvenog u 500 mL etanola uz zagrijavanje). Poslije mućkanja dodati pažljivo 0,05 M NaOH sve dok se pri miješanju 1 mL ovako pripremljenog rastvora i 1 mL vode ne dobije prelaz boje iz ljubičaste u jedva vidljivu zelenu (pH oko 5). Na kraju razblažiti vodom do 1 L i dobro promućkati prije upotrebe. Nije potrebno određivati tačnu koncentraciju borne kiseline, jer je za izračunavanje važna utrošena zapremina 0,005 M  $H_2SO_4$  za titraciju amonijumborata.

0,005 M  $H_2SO_4$ , standardni rastvor.

Kivete od 100 mL, pipete, automatska bireta zapremine od 10 mL sa podjelom od 0,01 mL, erlenmajeri od 100 mL, analitička vaga, blok-digestor, aparatura za destilaciju azota.

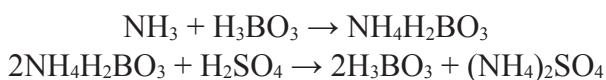
### *Postupak*

Izmjerenu količinu zemljišta (fino usitnjenu u ahatnom avanu i prosijanu kroz sito sa otvorima 0,2 mm), koja sadrži oko 1 mg N (0,2000–1,000 g) prenijeti u kivetu zapremine 100 mL. Dodati 2 mL vode, promućkati da se ovlaži cio uzorak i ostaviti da stoji 30 minuta. Poslije toga dodati 1,1 g smješe  $K_2SO_4$  sa katalizatorom ( $CuSO_4+Se$ ) i 3 mL koncentrovane  $H_2SO_4$ , postepeno zagrijavati u blok-digestoru. Pošto se udalji voda i prestane pjenušanje, regulisati temperaturu da bi se omogućilo blago ključanje. U većini slučajeva minimalno vrijeme ključanja je dva časa.

Poslije završenog razaranja ostaviti kolbu da se ohladi, pa dodati oko 20 mL vode, laganim okretanjem izmiješati sadržaj u kiveti i postaviti je u aparat za destilaciju (slika 27). Postaviti erlenmajer sa 5 mL borne kiseline sa miješanim indikatorom. U kolbu sa razorenim uzorkom dodati 20 mL 10 M NaOH, sačekati 15 minuta i krenuti sa destilacijom u trajanju od pet minuta. Vodena para iz balona za destilovanu vodu se uvodi u uzorak, kako bi se omogućilo ključanje

i oslobađanje amonijaka iz uzorka. Na taj način se skraćuje vrijeme destilacije. Kod destilacije, važno je da temperatura destilata ne pređe 30 °C jer može da dođe do gubitka amonijaka. Zato je važno obezbijediti dobro hlađenje, odgovarajućim protokom vode kroz hladnjak.

Po završenoj destilaciji pristupiti titraciji stvorenog amonijumborata sa 0,005 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> upotrebom birete od 10 mL sa podjelom od 0,01 mL. Promjena boje na završnoj tački titracije je iz zelene u ljubičastu.



Sa svakom serijom uzoraka priprema se i kontrolna proba (dodaju se sve hemikalije i čitav postupak je isti samo nema uzorka zemljišta). Postupak se izvodi u tri koraka: razaranje, destilacija i titracija.

#### *Izračunavanje*

$$\%N = \frac{(V - V_0) \times 0,14 \times 100}{m}$$

V – utrošak 0,005 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> za titraciju uzorka, u mL

V<sub>0</sub> – utrošak 0,005 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> za titraciju kontrolne probe, u mL

0,14 – masa NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N u mg ekvivalentna sa 1 mL 0,005 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

100 – koeficijent za preračunavanje na 100 g

m – masa uzorka zemljišta, u mg

**Tabela 8.** Klasifikacija zemljišta prema sadržaju ukupnog azota

KLASA	% N
ograničeno pogodno za gajenje	<0,02
vrlo siromašno	0,02–0,03
siromašno	0,03–0,06
srednje obezbijedeno	0,06–0,1
dobro obezbijedeno	0,1–0,2
bogato	0,2–0,3
vrlo bogato	>0,3

### 3.12 Pristupačna frakcija hranljivih elemenata u zemljištu

Pristupačna frakcija hranljivih elemenata obuhvata lakše rastvorljiva jedinjenja ili izmjenljive oblike hraniva koje biljke mogu lako da iskorišćavaju, pošto se najveći dio ovih elemenata u zemljištu nalazi u oblicima koje biljke ne mogu direktno koristiti za svoju ishranu. Za određivanje pristupačne frakcije nutrijenata razrađen je veliki broj hemijskih metoda, kod kojih se kao ekstrakciono sredstvo koriste razne razblažene organske i mineralne kiseline i puferski kiseli rastvori soli itd. Prilikom razrade ovih metoda, naučnici su upoređivali dobijene rezultate sa rezultatima poljskih i vegetacionih oglada, te na osnovu toga utvrdili granične vrijednosti, koje karakterišu stepen obezbijeđenosti zemljišta ovim elementima. Na osnovu rezultata o pristupačnoj frakciji hranljivih elemenata preporučuje se količina đubriva za određene usjeve i planirane prinose.

Kao što su pokazala mnoga istraživanja, jasno je da nije moguće postaviti striktne granice snabdjevenosti koje bi odgovarale za sve tipove zemljišta, uslove i kulture. Zbog različitosti pojedinih kultura u pogledu usvajanja hraniva, različite pokretljivosti hraniva u pojedinim zemljištima, ali i klimatskih uslova, sadržaj hraniva ne mora uvijek odgovarati nivou snabdjevenosti kultura određenim hranivom. Kod niskog sadržaja uglavnom se postiže najbolje djelovanje đubriva, dok je kod visokog sadržaja znatno manji efekat ili ga uopšte nema. Kod srednjeg sadržaja, pri upotrebi optimalnih količina đubriva postižu se visoki prinosi, a u većini slučajeva djelovanje đubriva je značajno, iako slabije nego u slučaju niskog sadržaja. Kod zemljišta sa nižim sadržajem hraniva moraju se đubrenjem unositi veće količine hraniva od onih koje se iznose prinosom. Navedeno ukazuje na potrebu provjeravanja i prilagođavanja graničnih vrijednosti metoda za određivanje pristupačnih hraniva specifičnostima zemljišta, ali i klimatskih uslova užih rejonu i područja.

#### 3.12.1 Pristupačni azot u zemljištu

Pristupačni azot u zemljištu čine  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ , koje je moguće ekstrahovati po principu jonske izmjene sa 2 M KCl, nakon čega se izvodi destilacija azota (slika 27) iz sonog ekstrakta zemljišta vrelom vodenom parom [Bremner & Keeney, 1965; Bremner i Kini].



## *Reagensi i oprema*

2 M KCl rastvor. Rastvoriti u vodi 149,12 g KCl za pripremu 1 L rastvora. MgO, prah. Zagrijavati MgO u prahu u električnoj peći na 600–700 °C dva časa, da bi se razorili prisutni karbonati. Čuvati u dobro zatvorenom sudu, u eksikatoru pored KOH.

Rastvor borne kiseline i indikatora. Postupak pripreme naveden kod metode za određivanje ukupnog azota.

Devardova legura (Cu 50%, Al 45% i Zn 5%). Prah sa veličinom čestica 0,2 mm. 0,0025 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, standardni rastvor.

Standardni rastvor (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)-N. Rastvoriti 0,236 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, zatim 0,123 g NaNO<sub>2</sub> i 0,361 g KNO<sub>3</sub> u vodi, razblažiti do 1 L i dobro promućkati. Rastvor čuvati u frižideru, a koncentracije su 50 µg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, 25 µg NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N i 50 µg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N na 1 mL rastvora.

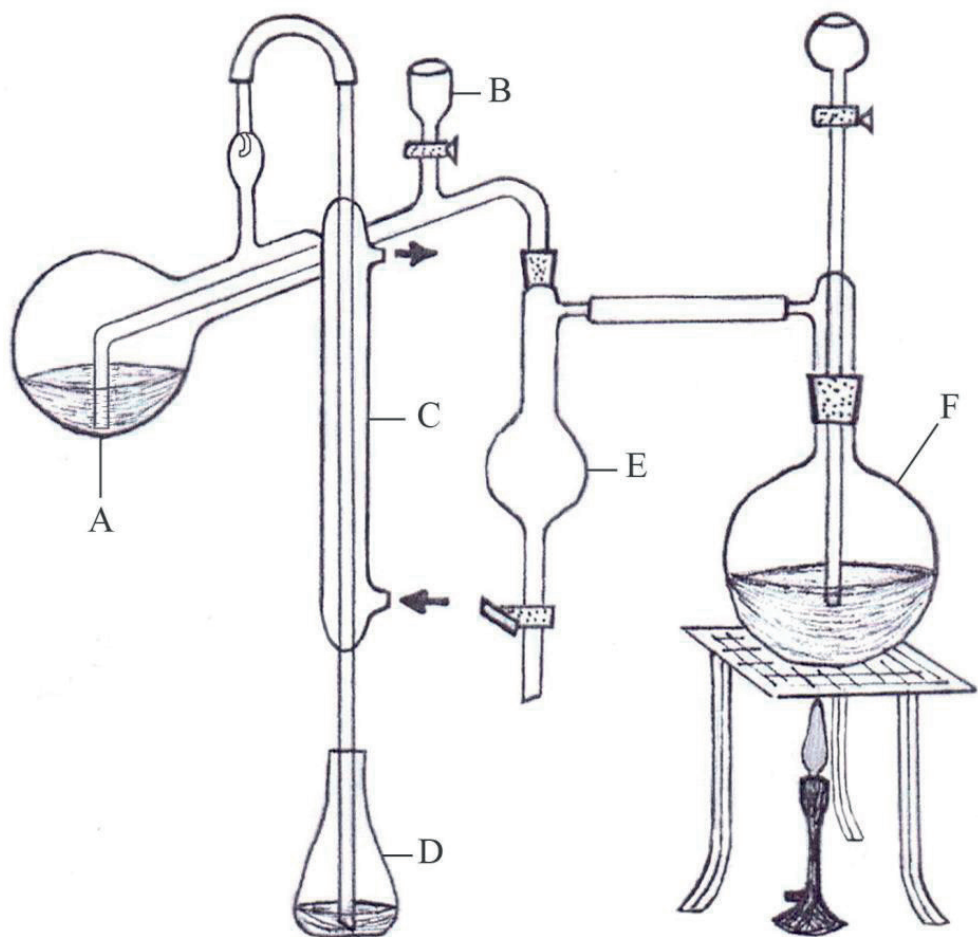
Boce za ekstrakciju, pipete, erlenmajeri od 100 mL, automatska bireta zapremine 10 mL sa podjelom od 0,01 mL, rotaciona mućkalica, tehnička vaga, aparat za destilaciju.

## *Postupak*

U flašu zapremine 200–250 mL staviti 10,00 g zemljišta i 100 mL 2 M KCl, zatvoriti gumenim zapušačem i mućkati jedan sat i filtrirati. Filtrat se može čuvati u reagens bocama u frižideru.

Dio ekstrakta (10 ili 20 mL) pipetom prenijeti u kivetu ili Kjeldalov balon (A). Dodati 0,2 g praha MgO (da bi se spriječilo raspadanje glutamina i drugih nestabilnih organskih jedinjenja azota u prisustvu jakih baza kao što je NaOH) i 0,2 g Devardove legure (da bi se redukovao nitratni i nitritni azot) u prahu i brzo postaviti u aparat za destilaciju. Prethodno postaviti erlenmajer sa 5 mL rastvora borne kiseline (E). Krenuti sa destilacijom. Po završenoj destilaciji, uraditi titraciju sa 0,0025 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> do prve pojave postojane ljubičaste boje. 1 mL 0,0025 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ekvivalentan je sa 70 µg amonijačnog azota.

Uraditi kontrolnu probu sa ekstrakcionim rastvorom (2 M KCl) po istom postupku.



**Slika 27.** Kjeldalova aparatura za destilaciju azota: A – Kjeldalov balon, B – lijevak snabdjeven slavinom za uvođenje uzorka i rastvora NaOH u Kjeldalov balon, C – hladnjak, D – erlenmajer za hvatanje destilata, E – hvatač kapi, F – balon za destilovanu vodu

### *Izračunavanje*

$$\text{Pristupačni N} = \frac{(V - V_0) \times 70}{m}$$

Pristupačni N – ukupni sadržaj pristupačnog azota (amonijačni, nitratni i nitritni) u  $\mu\text{g N/g}$  zemljišta odnosno  $\text{mg/kg}$

$V$  – utrošak  $0,0025\text{ M H}_2\text{SO}_4$  za titraciju uzorka, u mL

$V_0$  – utrošak  $0,0025\text{ M H}_2\text{SO}_4$  za titraciju kontrolne probe, u mL

$70$  – masa  $N$  u  $\mu\text{g}$  ekvivalentna sa  $1\text{ mL } 0,0025\text{ M H}_2\text{SO}_4$

$m$  – masa zemljišta u g, koja odgovara zapremini ekstrakta uzetog za destilaciju ( $10\text{ mL}$  odgovara masi od  $1\text{ g}$  zemljišta)

Ukupni pristupačni azot se može odrediti i direktnom destilacionom metodom, koja je znatno brža od ekstrakcije, i daje dobre rezultate kada se radi sa probama zemljišta do  $2\text{ g}$ , koji su fino samljeveni (čestice  $0,2\text{ mm}$ ). Naime, zemljište se stavlja direktno u kivetu za destilaciju, dodaje  $20\text{ mL } 2\text{ M KCl}$  i  $0,1\text{ g MgO}$  i  $0,2\text{ g}$  Devardove legure. Ostalo je sve isto kao kod prethodno opisane metode.

### *Klasifikacija*

Smatra se da su optimalne koncentracije izmjenljivog  $\text{NO}_3^-$  u opsegu  $10\text{--}50\text{ mg/kg}$ , a  $\text{NH}_4^+$  do  $5\text{ mg/kg}$ .

## **3.12.2 Pristupačni fosfor i kalijum u zemljištu**

Određivanje se zasniva na ekstrakciji pristupačnog fosfora i kalijuma iz zemljišta sa AL-rastvorom koji je po sastavu  $0,1\text{ M}$  amonijum laktat i  $0,4\text{ M}$  sirćetna kiselina. Metodu su razvili Egner, Rim i Domingo [Egner, Riehm & Domingo, 1960] – skraćeno se zove AL-metoda. Prednost u odnosu na ostale metode ogleda se u mogućnosti da se iz istog ekstrakta određuju fosfor i kalijum, i zbog puferskih osobina ekstrakcionog sredstva, pa se zbog toga ova metoda koristi u većem broju država istočne Evrope, i u državama nastalim iz SFRJ.

### **3.12.2.1 Ekstrakcija fosfora i kalijuma iz zemljišta**

#### *Reagensi i oprema*

Koncentrovani AL rastvor.  $1\text{ kg}$  mliječne kiseline staviti u erlenmajer sa  $2\text{ L}$  dejonizovane vode i ostaviti u sušnici na  $95\text{ }^\circ\text{C}$   $48$  časova. Dodati isparenu količinu vode. Nakon hlađenja odrediti molaritet rastvora titracijom sa  $0,1\text{ M}$  NaOH uz indikator fenoltalein (molaritet razblažene kiseline je oko  $3\text{ M}$ ). Ako se priprema  $10\text{ L}$  koncentrovanog AL rastvora, onda masu (u gramima) razblažene mliječne kiseline izračunati tako što se  $10000$  podijeli sa molari-

tetom mliječne kiseline (npr. 3,2 M, pa se dobija 3125 g). Ovako određenu količinu mliječne kiseline pomiješati sa 1785 mL 96% sirćetne kiseline, 770 g amonijum acetata, i dopuniti dejonizovanom vodom do 10 L.

Ekstrakcioni AL rastvor. 1 L koncentrovanog AL rastvora razblažiti vodom do 10 L. Ovaj puferski rastvor (pH 3,75) upotrebljavati za ekstrakciju pristupačnog fosfora i kalijuma.

Boce za ekstrakciju od 250 mL, lijevkovski, erlenmajeri od 100 mL, filter papir, tehnička vaga, rotaciona mućkalica.

### *Postupak*

Prenijeti u bocu od 250 mL 5,00 g vazdušno suvog zemljišta, koje je prosijano kroz sito sa otvorima 2 mm i dodati 100 mL ekstrakcionog rastvora. Boce dobro zatvoriti, staviti na rotacionu mućkalicu (30–40 o/min) i mućkati dva sata (slika 28). Ekstrakt profiltrirati kroz gusti filter papir (plava traka) u erlenmajere (slika 29) i filtrat koristiti za određivanje fosfora i kalijuma.



**Slika 28.** Rotaciona mućkalica za ekstrakciju većih uzoraka zemljišta i drugih čvrstih materijala



**Slika 29.** Filtracija AL-ekstrakta

### **3.12.2.2 Spektrofotometrijsko određivanje sadržaja fosfora u AL-ekstraktu**

U dobijenom filtratu fosfor se može odrediti različitim postupcima. Jedan od postupaka se zasniva na stvaranju fosformolibdenskog kompleksa koji se redukuje mješavinom kalaj(II) hlorida i askorbinske kiseline. Postupak su razradili Sarkadi i saradnici [Sarkadi *et al.*, 1965]. Veoma je pogodan za serijska određivanja, kako zbog lakog izvođenja, tako i zbog postojanosti plave boje. Spektrofotometrijsko određivanje sadržaja fosfora je moguće u intervalu između 30 minuta i 16 časova, kada je boja postojana (stabilna).

### *Reagensi i oprema*

Molibdenov reagens.

15 g fino usitnjenog amonijum molibdata ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) rastvoriti u 200 mL dejonizovane vode uz slabo zagrijavanje do 50 °C. Rastvor profiltrirati i u malim porcijama, uz miješanje, dodati 200 mL 10 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Poslije hlađenja rastvor prenijeti u balon sa šlifovanim zapašaćem od 5 litara i dopuniti vodom do crte. Rastvor čuvati na tamnom.

Rastvor kalaj(II) hlorida u HCl.

U čašu staviti 1 g  $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , dodati 15 mL koncentrovane HCl i malo zagrijati. Nakon hlađenja prenijeti u normalni sud od 100 mL i dopuniti do crte dejonizovanom vodom. Rastvor se može čuvati u frižideru najviše sedam dana.

Rastvor kalaj(II) hlorida u askorbinskoj kiselini.

U normalni sud od 50 mL staviti 0,5 g askorbinske kiseline i dopuniti do crte rastvorom kalaj(II) hlorida u HCl (postupak pripreme rastvora prethodno naveden). Rastvor pripremati pred samu upotrebu.

Standardni rastvori. Za pripremanje serije standardnih rastvora potrebno je pripremiti osnovni standardni rastvor i radni standardni rastvor.

Osnovni standardni rastvor.

Za pripremu rastvora koji u 1 L sadrži 1000 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$  i 1000 mg  $\text{K}_2\text{O}$ , odvagati 1,917 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  i 0,534 g KCl prethodno sušenih na 105 °C, i u normalnom sudu od 1000 mL rastvoriti dejonizovanom vodom. Da bi se spriječio razvoj gljivica dodati nekoliko kapi toluola. Ovaj rastvor razblažiti dejonizovanom vodom 10 puta, kako bi se dobio rastvor koji u 1 L sadrži 100 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$  i 100 mg  $\text{K}_2\text{O}$ .

Seriju radnih standardnih rastvora za kolorimetriiranje tj. spektrofotometrijsko određivanje pripremiti u normalnim sudovima od 200 mL prema prikazanom uputstvu (tabela 9).

**Tabela 9.** Uputstvo za pripremanje serije radnih standardnih rastvora za određivanje fosfora i kalijuma u AL-ekstraktu u normalnim sudovima od 200 mL

EKVIVALENT SADRŽAJU FOSFORA I KALIJUMA (mg/100 g zemljišta)	0	1	3	5	10	15	20	25	30	35	40
Oznaka normalnog suda	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
Broj mL standardnog rastvora koncentracije 0,1 mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (tj. K <sub>2</sub> O)/mL	0	1	3	5	10	15	20	25	30	35	40
Koncentrovani AL rastvor	po 20 mL u svaki normalni sud										
Dejonizovana voda	dopuniti do crte										
Toluol	po 2 kapi u svaki normalni sud										

Pipete, erlenmajeri, normalni sudovi od 100 i 200 mL, čaša od 150 mL, staklene kivete od 1 cm, spektrofotometar.

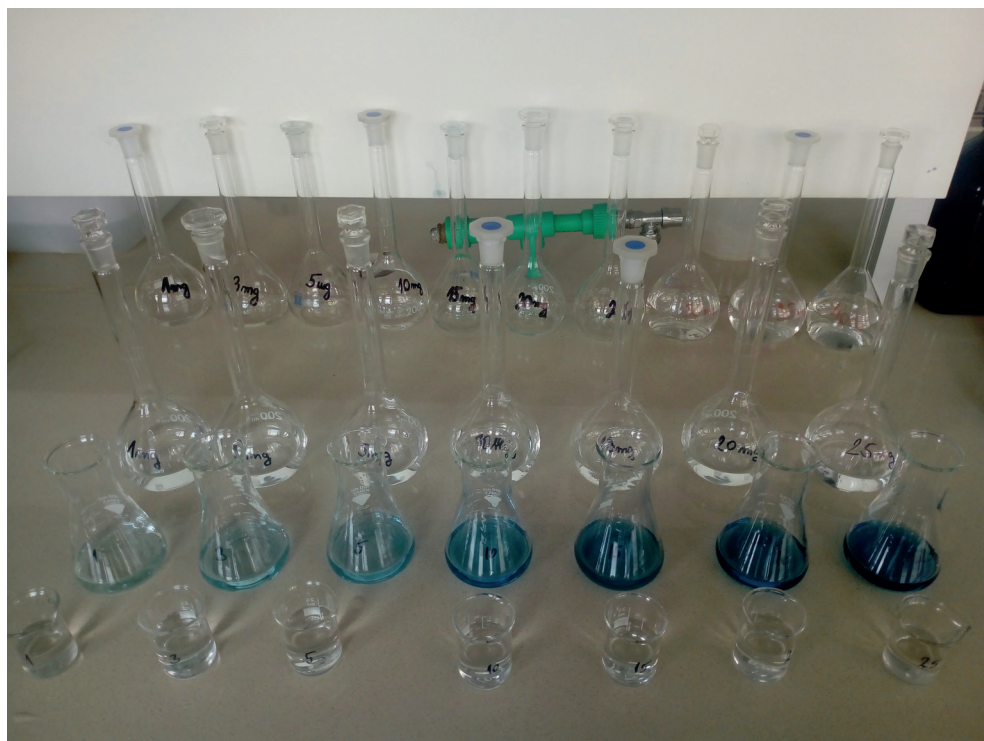
### *Postupak*

10 mL ekstrakta ili radnog standardnog rastvora sipati u erlenmajer, dodati po 15 mL molibdenskog reagensa, blagim okretanjem promiješati i dodati po 1 mL reagensa kalaj(II) hlorida u askorbinskoj kiselini i opet dobro promućkati. Ostaviti da odstoji 30 minuta u mraku. Amonijum molibdat u kiseljoj sredini gradi sa prisutnim fosforom u rastvoru fosfor-molibdenski kompleks

$H_7[P(Mo_2O_7)_6] \cdot nH_2O$ . Ovaj kompleks sa rastvorom kalaj(II) hlorida daje proizvod plave boje čiji intenzitet zavisi od koncentracije fosfora u rastvoru (slika 30). Intenzitet obojenja odnosno intenzitet propuštene svjetlosti mjeri se kolorimetrijski odnosno spektrofotometrijski na talasnoj dužini od 580 nm (slika 31).

Pri svim mjerenjima uzima se “kontrolna proba”, u ovom slučaju ekstrakcioni rastvor i tretira po istom postupku kao i uzorci i standardni rastvori.

Na osnovu vrijednosti apsorbancije za seriju standardnih rastvora konstruisati kalibracionu krivu (u ovom slučaju linearna zavisnost), i prema vrijednosti apsorbancije za uzorke odrediti koncentraciju u mg  $P_2O_5/100$  g zemljišta.



**Slika 30.** Serija obojenih standardnih rastvora za određivanje fosfora u zemljištu





Slika 31. Spektrofotometar za mjerenje apsorbancije uzorka

### 3.12.2.3 Plamenofotometrijsko određivanje sadržaja kalijuma u AL-ekstraktu

Na plamenom fotometru očitavaju se vrijednosti intenziteta emitovane svjetlosti za seriju standardnih rastvora, koji se pripremaju onako kako je opisano kod postupka određivanja sadržaja fosfora u AL-ekstraktu. Potom se očitavaju vrijednosti intenziteta za seriju ekstrakata uzoraka zemljišta (slika 32).

Princip određivanja koncentracije kalijuma pomoću kalibracione krive je isti kao u slučaju fosfora (primjer je dat u poglavlju *Zadaci i rješenja*).



**Slika 32.** Određivanje koncentracije pristupačnog kalijuma u zemljištu na plamenom fotometru

**Tabela 10.** Klasifikacija zemljišta prema sadržaju pristupačnog fosfora i kalijuma

KLASA	Pristupačni $P_2O_5$ i $K_2O$ (mg/100 g)
siromašno	<10
srednje snabdjeveno	10–20
bogato snabdjeveno	>20

Granične vrijednosti predložene od autora AL-metode su korigovane u zavisnosti od potencijalne kiselosti zemljišta (pH u KCl) kod fosfora, odnosno mehaničkog sastava zemljišta i humusa kod kalijuma.

**Tabela 11.** Klasifikacija zemljišta prema sadržaju pristupačnog fosfora u zavisnosti od pH(KCl)

KLASA/SADRŽAJ	pH(KCl)<6	pH(KCl)>6
	mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /100 g zemljišta	mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /100 g zemljišta
vrlo nizak	<6	<10
nizak	6–10	10–15
srednji	10–16	15–20
visok	>16	>20

**Tabela 12.** Klasifikacija zemljišta prema sadržaju pristupačnog kalijuma u zavisnosti od teksture

KLASA/SADRŽAJ	Humus do 5%		
	Glinovito zemljište	Ilovasto zemljište	Pjeskovito zemljište
	mg K <sub>2</sub> O/100 g zemljišta		
nizak	<15	<12	<8
srednji	15–24	12–20	8–12
visok	>24	>20	>12

Za zemljišta sa sadržajem humusa iznad 5%, za svaki procenat humusa granice pojedinih grupa sadržaja kalijuma povećavaju se za 1 mg K<sub>2</sub>O/100 g.

### 3.12.3 Izmjenljivi kalcijum i magnezijum u zemljištu

Izmjenljivi Ca i Mg se ekstrahuju pomoću rastvora amonijum acetata, tokom polučasovnog mućkanja. Ako se Ca i Mg određuju atomskom apsorpcionom spektrofotometrijom u plamenu vazduh-acetilen, Si, Al, fosfati i sulfati mogu umanjiti apsorpciju pomenutih elemenata, te se njihov efekat može spriječiti dodatkom lantana.

### *Reagensi i oprema*

1 M CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>. Rastvoriti 77,08 g amonijum acetata u dejonizovanoj vodi i podesiti pH na 7 pomoću NH<sub>4</sub>OH ili CH<sub>3</sub>COOH.

10% La. Ako su standardni rastvori pripremani u hlorovodoničnoj kiselini, za pripremu ovog rastvora odvagati 26,74 g LaCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O, rastvoriti u destilovanoj vodi i dopuniti do 100 mL. Ako su standardni rastvori pripremani u azotnoj kiselini, 31,17 g La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O rastvoriti u 2% (v/v) HNO<sub>3</sub> i dopuniti do 100 mL istim rastvorom. Kada se čuva u polietilenskoj boci, rastvor je stabilan godinu dana.

Osnovni standardni rastvor Ca i Mg.

Radni standardni rastvori Ca i Mg.

Boce za mućkanje, lijevčkovi, filter papir, normalni sudovi od 50 mL ili 100 mL, pipete, tehnička vaga, rotaciona mućkalica, atomski apsorpcioni spektrofotometar.

### *Postupak*

1,000 g zemljišta prenijeti u bocu, dodati 50 mL 1 M CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> i mućkati pola sata. Filtrirati i u filtratu odrediti koncentraciju Ca i Mg plamenom atomskom apsorpcionom spektrofotometrijom. Zbog relativno visoke koncentracije ovih elemenata u filtratu, obično je potrebno razblaživanje – desetstruko ili stostruko (naročito kod krečnjačkih zemljišta). Za razblaživanje se koristi ekstrakciono sredstvo – 1 M CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>.

Zbog već navedenih razloga obavezno dodati rastvor lantana. Rastvor lantana se dodaje standardnim rastvorima i ekstraktima uzoraka zemljišta, kako bi konačna koncentracija bila 0,1% La.

### *Izračunavanje*

$$\text{Izmjenljivi } M = \frac{c \times V}{10 \times m}$$

Izmjenljivi M – koncentracija izmjenljivog Ca ili Mg u zemljištu, u mg/100 g

c – koncentracija Ca ili Mg u ekstraktu zemljišta (sa kalibracione krive), u mg/L  
V – ukupna zapremina ekstrakta, u mL (prema gore navedenom postupku 50 mL)  
m – masa zemljišta uzeta za ekstrakciju, u g (prema gore navedenom postupku 1 g)

### *Klasifikacija*

Smatra se da je sadržaj izmjenljivih Ca i Mg nizak ukoliko je ispod 100 mg Ca/100 g i 10 mg Mg/100 g zemljišta

### **3.12.4 Pristupačni bor u zemljištu**

Iako je metoda ekstrakcije pristupačnog bora vrelom vodom prilično pogodna za alkalna zemljišta, postupak ima nedostataka, npr. teškoće u održavanju istog vremena ključanja. U nastojanju da prevaziđu nedostatke ove metode, istraživači su otkrili da je metoda ekstrakcije razblaženom kiselinom, prvobitno dizajnirana za kiselo zemljište, jednako efikasna u dijagnostici nedostatka bora u alkalnim i karbonatnim zemljištima [Ponnamperuma *et al.*, 1981; Ponnamperuma].

### *Reagensi i oprema*

Puferski rastvor. Rastvoriti 250 g amonijum acetata ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) i 15 g dinatrijumove soli etilen-diamin-tetrasirćetne kiseline (dinatrijum EDTA) u 400 mL dejonizovane vode. Polako dodati 125 mL glacijalne sirćetne kiseline ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) i dobro promiješati.

Aktivni ugalj (bez bora). Priprema aktivnog uglja vrši se višestrukim ispiranjem (8–9 puta) dejonizovanom vodom (uz ključanje, ugalj i voda u odnosu 1:5) nakon čega slijedi filtriranje. Prisustvo bora u filtratu provjeriti rastvorom azometina-H (ako se razvije boja, nastaviti sa ispiranjem sve dok reakcija ne bude negativna).

Azometin-H rastvor ( $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{NNaO}_8\text{S}_2$ ). Rastvoriti 0,45 g azometina-H u 100 mL 1% rastvora L-askorbinske kiseline. Svježi reagens se može čuvati u frižideru najviše 7 dana.

Osnovni standardni rastvor bora. Rastvoriti 0,114 g borne kiseline ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) u dejonizovanoj vodi za pripremu 1 L rastvora, koji sadrži 20 ppm B.

Radni standardni rastvori bora. Razblažiti 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5 i 15,0 mL osnovnog standardnog rastvora sa dejonizovanom vodom u normalnim sudovima od 100 mL. Ovi rastvori sadrže 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 i 3,0 ppm, respektivno.

Hlorovodonična kiselina (HCl), 0,05 M. Razblažiti 4,14 mL koncentrovane hlorovodonične kiseline (37%) dejonizovanom vodom za pripremu 1 L rastvora.

Boce za ekstrakciju, pipete, filter papir, rotaciona mućkalica, kivete od 1 cm, spektrofotometar.

Napomena: Kod određivanja bora koristi se laboratorijsko posuđe od bezbor-nog stakla ili polipropilena.

### *Postupak*

Ekstrakcija. Izmjeriti 10,00 g zemljišta (prosijanog kroz sito sa otvorima 2 mm) u kivetu od polipropilena. Dodati oko 0,2 g aktivnog uglja (bez B), potom 20 mL 0,05 M HCl. Mućkati 5 minuta, a zatim filtrirati.

**Mjerenje (metodom Azometin-H).** Otpipetirati 1 mL ekstrakta u polipropilensku epruvetu od 10 mL. Dodati 2 mL puferskog rastvora, 2 mL azometin-H rastvora i dobro izmiješati.

Za pripremu rastvora za kalibracionu krivu potrebno je otpipetirati 1 mL od svakog standardnog rastvora (0,5–3,0 ppm) i nastaviti po istom postupku kao kod uzoraka. Takođe pripremiti kontrolnu probu sa 1 mL dejonizovane vode.

Očitati apsorbanciju kontrolne probe, standardnih rastvora i uzoraka nakon 30 minuta na talasnoj dužini 420 nm. Na osnovu kalibracione krive odrediti koncentraciju bora.

### *Izračunavanje*

$$\text{Pristupačni } B = \frac{c \times V}{m}$$

Pristupačni B – koncentracija pristupačnog bora u zemljištu, u mg/kg

c – koncentracija bora u ekstraktu zemljišta (sa kalibracione krive), u mg/L

V – ukupna zapremina ekstrakta, u mL (prema gore navedenom postupku 10 mL)  
m – masa zemljišta uzeta za ekstrakciju, u g (prema gore navedenom postupku 10 g)

### *Klasifikacija*

Koncentracije pristupačnog bora u zemljištu iznad 4 mg/kg smatraju se toksičnim.

### **3.12.5 Pristupačni mikroelementi (Fe, Mn, Zn i Cu) u zemljištu**

Postoji više analitičkih tehnika pomoću kojih se može odrediti sadržaj mikroelemenata u različitim ekstraktima zemljišta. Kolorimetrija je dugotrajna i iziskuje veliki utrošak hemikalija, zato se obično primjenjuju druge tehnike kao npr. atomska apsorpciona spektrofotometrija. Lindzi i Norvell [Lindsay & Norvell, 1978] su razvili metodu za određivanje pristupačne frakcije Fe, Mn, Zn i Cu koja se zasniva na ekstrakciji sa rastvorom dietilen-triamin-pentasilicetne kiseline (DTPA).

#### **3.12.5.1 DTPA metoda**

##### *Reagensi i oprema*

0,005 M DTPA. Izmjeriti 14,9 g TEA (trietanolamin), 1,97 g DTPA i 1,47 g  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , i rastvoriti u oko 200 mL dejonizovane vode. Poslije rastvaranja razblažiti dejonizovanom vodom do oko 900 mL i podesiti pH na 7,3 pomoću 1M HCl, i dopuniti vodom do 1 L. Dobijeni rastvor je: 0,005 M DTPA, 0,01 M  $\text{CaCl}_2$  i 0,1 M TEA.

Boce za ekstrakciju, pipete, normalni sudovi od 50 mL ili 100 mL, filter papir, rotaciona mućkalica, atomski apsorpcioni spektrofotometar.

##### *Postupak*

Ekstrakcija. Odmjeriti 20,00 g zemljišta (<2 mm) i prenijeti u odgovarajuće plastične boce, dodati 40 mL rastvora DTPA i mućkati 2 sata. Filtrirati kroz papir Whatman br. 42 (ili sličan njemu). Filtrati se mogu čuvati nekoliko dana

u pogodnim plastičnim ili staklenim sudovima (reagens boce, epruvete) do određivanja koncentracije na AAS-u (slika 33).



**Slika 33.** Atomski apsorpcioni spektrofotometar

Za navedeno ekstrakciono sredstvo mogu se naći različite granične vrijednosti koje daju razni autori, što ukazuje na potrebu daljih provjeravanja.

*Izračunavanje*

$$\text{Pristupačni } M = \frac{c \times V}{m}$$

Pristupačni  $M$  – koncentracija pristupačnih mikroelemenata (Fe, Mn, Zn i Cu) u zemljištu, u mg/kg

$c$  – koncentracija mikroelemenata (Fe, Mn, Zn i Cu) u ekstraktu zemljišta (sa kalibracione krive), u mg/L



V – ukupna zapremina ekstrakta, u mL (prema gore navedenom postupku, to je 40 mL)

m – masa zemljišta uzeta za ekstrakciju, u g (prema gore navedenom postupku, to je 20 g)

### Klasifikacija

Klasifikacija zemljišta se izvodi prema graničnim vrijednostima po Enkermenu i Lardžu [Ankerman & Large, 1977] na osnovu sadržaja pristupačne frakcije mikroelemenata ekstrahovanih sa 0,005 M DTPA (tabela 13).

**Tabela 13.** Klasifikacija zemljišta prema sadržaju pristupačnih mikroelemenata ekstrahovanih sa 0,005 M DTPA

KLASA/SADRŽAJ	Fe	Mn	Zn	Cu
	mg/kg			
vrlo nizak	<5	<4	<0,5	<0,3
nizak	5–10	4–8	0,5–1,0	0,3–0,8
srednji	10–16	8–12	1–3	0,8–1,2
visok	16–25	12–30	3–6	1,2–2,5
vrlo visok	>25	>30	>6	>2,5

### 3.12.5.2 Amonijum bikarbonat-DTPA metoda

AB-DTPA metoda se primjenjuje za određivanje više elemenata u alkalnim zemljištima. Metodu su razvili Soltanpour i Švab [Soltanpour & Schwab, 1977], a kasnije su modifikovali Soltanpour i Uorkman [Soltanpour & Workman, 1979]. Rastvor za ekstrakciju je 1 M  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  i 0,005 M DTPA sa pH 7,6. Iz istog ekstrakta se mogu odrediti mikroelementi,  $\text{NO}_3^-$ -N, P i K. Određivanje nitrata se zasniva na redukciji u nitrit pomoću hidrazin sulfata, uz Cu kao katalizator, i kasnijem bojenju prema metodi za nitrite. AB-DTPA metoda je značajno korelisana sa metodom za određivanje P natrijum bikarbonatom, metodom za K sa amonijum acetatom i DTPA metodom za Zn, Fe, Mn i Cu. Opseg i osjetljivost su isti kao kod pomenutih metoda.

### *Reagensi i oprema*

Ekstrakcioni rastvor. 0,005 M DTPA – rastvoriti 1,97 g DTPA u 800 mL dejonizovane vode. Dodati oko 2 mL 1:1 amonijum hidroksida ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) kako bi se olakšalo rastvaranje i spriječila eksplozija kada se doda bikarbonat. Kada se veći dio DTPA rastvori, dodati 79,06 g amonijum bikarbonata ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) i blago miješati dok se ne rastvori. Potom podesiti pH na 7,6 sa amonijum hidroksidom. Dopuniti do 1 L dejonizovanom vodom i odmah koristiti.

Miješani reagens za fosfor. Rastvoriti 12 g amonijum heptamolibdata [ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] u 250 mL dejonizovane vode. Rastvoriti 0,2908 g antimon kalijum tartarata [ $\text{KSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ] u 1 L 2,5 M sumporne kiseline (148 mL koncentrovane  $\text{H}_2\text{SO}_4$  za pripremu 1 L rastvora), pomiješati ova dva rastvora, dodati dejonizovane vode do 2 L. Čuvati na tamnom i hladnom mjestu.

Rastvor za bojenje kod određivanja fosfora. Dodati 0,739 g L-askorbinske kiseline u 140 mL miješanog reagensa za P. Ovaj rastvor bi trebalo pripremati po potrebi, jer može da stoji najviše 24 sata.

Hidrazin sulfatni rastvor. Rastvoriti 27 g hidrazin sulfata ( $\text{NH}_2\text{NH}_2\cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $M_r = 130,12$ ) u 750 mL dejonizovane vode, dopuniti do 1 L zapremine i dobro izmiješati. Pripremite radni rastvor hidrazin sulfata razblaživanjem 22,5 mL osnovnog rastvora do 1 L sa dejonizovanom vodom. Rastvor je stabilan 6 mjeseci.

Osnovni rastvor bakar sulfata. Rastvoriti 3,9 g  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  u 800 mL dejonizovane vode, dopuniti do 1 L i dobro promiješati. Pripremiti radni rastvor bakar sulfata razblaživanjem 6,25 mL osnovnog standardnog rastvora sa dejonizovanom vodom do 1 L.

1,5 M NaOH. Rastvoriti 60 g natrijum hidroksida u 500 mL dejonizovane vode, ohladiti i dopuniti dejonizovanom vodom do 1 L. Pripremiti radni rastvor 0,3 M NaOH razblaživanjem 200 mL 1,5 M NaOH sa dejonizovanom vodom do 1 L.

Rastvor za razvijanje boje kod određivanja  $\text{NO}_3^-$ -N. Dodati 5 g sulfanilamida ( $M_r = 172,21$ ) i 0,25 g N-(1-naftil)-etilendiamina dihidrohlorida ( $M_r = 259,17$ ) i oko 300 mL dejonizovane vode. Polako dodati 50 mL 85% ortofosforne kise-

line ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) uz miješanje i dopuniti dejonizovanom vodom do 500 mL. Ovaj reagens se priprema po potrebi, jer se ne može koristiti nakon pojave roze boje.

Radni standardni rastvori.

Azot: 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 ppm  $\text{NO}_3^-$ -N.

Fosfor: 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 ppm P.

Kalijum: 0, 5 i 10 ppm K.

Gvožđe: 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 ppm Fe.

Bakar: 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 ppm Cu.

Mangan: 0; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 ppm Mn.

Cink: 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 ppm Zn.

Boce za ekstrakciju, pipete, normalni sudovi od 50 mL i 100 mL, vodeno kupatilo, staklena kivetna od 1 cm, mućkalica, atomski apsorpcioni spektrofotometar, spektrofotometar, plameni fotometar.

### *Postupak*

Ekstrakcija. Izmjeriti 10,00 g zemljišta (<2 mm) u 100 mL kivetu. Dodati 20 mL ekstrakcionog rastvora i mućkati 15 minuta na 180 ciklusa/min u otvorenim kivetama. Ekstrakt se filtrira kroz filter papir Whatman br. 42.

**Određivanje sadržaja  $\text{NO}_3^-$ -N.** Prenijeti 1 mL ekstrakta zemljišta u epruvetu (testnu tubu) od 25 mL, dodati 3 mL radnog rastvora bakar sulfata, dodati 2 mL radnog rastvora hidrazin sulfata i 3 mL radnog rastvora natrijum hidroksida. Promiješati i zagrijavati u vodenom kupatilu (38 °C) 20 minuta. Nakon toga, skloniti sa vodenog kupatila i dodati 3 mL reagensa za bojenje, miješati i pustiti da odstoji na sobnoj temperaturi 20 minuta. Očitati apsorbanciju na talasnoj dužini od 540 nm na spektrofotometru.

Rastvori za konstrukciju kalibracione krive pripremaju se na isti način kao i uzorci.

**Određivanje sadržaja fosfora.** Razblažiti 1 mL ekstrakta zemljišta do 10 mL dejonizovanom vodom. Dodati 2,5 mL reagensa za bojenje, pažljivo da bi se spriječio gubitak uzorka zbog prekomjerne pjene. Miješati, pustiti da

odstoji 30 minuta i izmjeriti intenzitet boje na talasnoj dužini 880 nm korišćenjem spektrofotometra.

Kod pripreme rastvora za konstruisanje kalibracione krive radi se po istom postupku kao što je gore opisano za uzorke, samo što se uzima umjesto ekstrakta zemljišta radni standardni rastvor.

**Određivanje sadržaja kalijuma.** Kalijum u ekstraktima zemljišta se određuje direktno plamenom fotometrijom.

Standardni rastvori se pripremaju sa ekstrakcionim sredstvom.

**Određivanje sadržaja mikroelemenata.** Fe, Mn, Zn i Cu se određuju atomskom apsorpcionom spektrofotometrijom. Standardni rastvori se pripremaju sa ekstrakcionim sredstvom.

## 4 ANALIZA BILJNOG MATERIJALA

Zelene biljke su jedne od glavnih učesnika u hemijskoj transformaciji životne sredine, usljed sposobnosti da vrše fotosintezu i sintezu raznovrsnih organskih supstanci (ugljeni hidrati, hlorofili, alkoholi, kiseline, terpeni, alkaloidi, fenolna jedinjenja, enzimi, vitamini i sl.) i transformacije raznih organskih jedinjenja koja iz spoljašnje sredine preko korijena i lista ulaze u biljku. Sastav i biosinteza raznih jedinjenja u biljkama, interakcije biljke i životne sredine izučavaju se u mnogim naučnim disciplinama.

Analiza biljke postala je jedan od važnih i gotovo nezaobilaznih koraka u biljnoj proizvodnji. To je proces u kome se uzorci biljaka (djelova biljaka) sakupljaju u određeno vrijeme tokom vegetacije i analiziraju radi određivanja koncentracija raznih hranljivih elemenata. Koncentracija hranljivih elemenata može se mjeriti u biljnim ekstraktima dobijenim iz svježeg biljnog materijala (npr. analiza tkiva ili soka), kao i u cjelokupnom suvom biljnom materijalu. Elementi od primarnog interesa su: ugljenik, vodonik, azot, fosfor, kalijum, kalcijum, magnezijum, sumpor, bor, gvožđe, mangan, cink, bakar, molibden i hlor (tabela 14). Na osnovu rezultata analize procjenjuje se snabdjevenost (niska, srednja/dovoljna, visoka) i na kraju se pravi preporuka za đubrenje (najbolje je korisiti i rezultate analize zemljišta).

**Tabela 14.** Koncentracija, funkcija i primarni izvor esencijalnih elemenata za biljku

ELEMENT	Okvirna koncentracija	Glavna funkcija	Primarni izvor
Ugljenik	45%	Ulazi u sastav svih organskih jedinjenja	CO <sub>2</sub> iz vazduha
Vodonik	6%	Ulazi u sastav glavnih stukturalnih komponenti	Voda
Kiseonik	43%	Ulazi u sastav glavnih stukturalnih komponenti	Voda, vazduh
Azot	1–6%	Sastavni element proteina, hlorofila i nukleinskih kiselina	Organska materija zemljišta, fiksacija atmosferskog azota (leguminoze)
Fosfor	0,05–1%	Transfer energije, metabolizam, ulazi u sastav nukleinskih kiselina i nukleoproteina	Organska materija zemljišta, minerali u zemljištu
Kalijum	0,3–6%	Sinteza proteina, translokacija ugljenih hidrata, aktivacija enzima	Minerali u zemljištu
Kalcijum	0,1–3%	Strukturalna komponenta ćelijskih zidova, rast ćelije, utiče na permeabilnost ćelije	Minerali u zemljištu, krečnjak
Magnezijum	0,05–1%	Komponenta hlorofila, aktivator enzima, metabolizam, dioba ćelije	Minerali u zemljištu, dolomit
Sumpor	0,05–1,5%	Konstituent proteina, disanje i formiranje kvržica	Organska materija zemljišta, kišnica
Gvožđe	10–1000 ppm	Sinteza hlorofila, reakcije oksidacije i redukcije, aktivacija enzima	Minerali u zemljištu
Mangan	5–500 ppm	Reakcije oksidacije i redukcije, redukcija nitrata, aktivacija enzima	Minerali u zemljištu

Bakar	2–50 ppm	Aktivator enzima, redukcija nitrata, disanje	Minerali u zemljištu, organska materija zemljišta
Cink	5–100 ppm	Aktivator enzima, reguliše pH ćelijskog soka	Minerali u zemljištu, organska materija zemljišta
Bor	2–75 ppm	Maturacija ćelije i diferencijacija, translokacija ugljenih hidrata	Organska materija zemljišta, minerali u zemljištu
Molibden	0,01–10 ppm	Redukcija nitrata, fiksacija atmosferskog azota leguminozama	Organska materija zemljišta, minerali u zemljištu
Hlor	0,05–3 ppm	Fotohemijske reakcije	Kišnica

#### 4.1 Uzimanje uzoraka biljnog materijala

Uzimanje uzoraka biljnog materijala je prvi važan korak i od posebnog je značaja sprovesti ga na najbolji mogući način. Pravilno uzet prosječni uzorak biljnog materijala sa svim svojim karakteristikama predstavlja svoju populaciju.

Ako se na osnovu vizuelne dijagnostike pretpostavi poremećaj u ishrani biljke, pristupa se uzimanju uzoraka biljnog materijala. Važno je temeljito provjeriti svaki dio biljke i zabilježiti neobičan rast, boju, simptome nedostatka, odloženu zrelost, kvalitet usjeva, mehanička oštećenja i povrede insektima (ako je moguće trebalo bi ispitati i korijenov sistem – na povrede ili specifične načine rasta). Ne smiju se uzimati uzorci od biljaka oštećenih usljed primjene hemijskih sredstava, napadnutih bolestima i insektima, mladi i stari listovi (zbog translokacije biogenih elemenata), osim ako je to cilj istraživanja. Preporučuje se i istovremeno uzimanje uzoraka kod zdravih biljaka sa istog područja.

Generalno, trebalo bi uzimati uzorke nakon završetka intenzivnog rasta. Poznato je da se sadržaj hranljivih elemenata mijenja tokom vegetacije, tako da se za potrebe ispitivanja mogu uzimati uzorci više puta, zavisno od fenoloških faza razvoja biljke. Uzorci se uzimaju po dijagonali zasada, kod povrtarskih

kultura sa površina najviše do 0,5 ha, a kod voćarskih se može ići i do 3–5 ha, što zavisi od heterogenosti i genetske ujednačenosti biljaka. Uzorci se mogu uzimati i na drugi način, zavisno od uslova na terenu i vrste kulture, ali nikako po rubnim djelovima. Uputstvo o vremenu uzimanja uzoraka, dijelu biljke i broju biljaka (tabela 15) je potrebno pažljivo pratiti.

**Tabela 15.** Uputstvo za uzimanje uzoraka biljnog materijala [Ankerman & Large, 2013; Enkermen i Lardž]

KULTURA	Stadijum rasta	Dio biljke	Broj biljaka
Kukuruz	Pri rasađivanju	Sav nadzemni dio	20–30
Ječam, ovas, pirinač, pšenica, raž	Prije formiranja glavice	Četiri vršna lista	40–50
Trave (krmno bilje)	Stadijum najboljeg kvaliteta	Listovi sa gornje trećine biljke	30–40
Celer	Srednja faza vegetacije	Mladi zreli list	20–30
Krastavac	Prije formiranja ploda	Zreli list blizu rastućeg vršnog dijela biljke	20–30
Glavičasto povrće (kupus, karfiol i sl)	Prije formiranja glavice	Mladi zreli list iz centralnog dijela	10–20
Lisnato povrće (kelj, raštan, salata)	Središnji stadijum rasta	Upravo sazreli listovi	30–50
Dinje (lubenica, bundeva, pipun)	Prije zametanja ploda	Zreli list blizu rastućeg vršnog dijela biljke	20–30
Mahunarke	Prije cvjetanja	Listovi između 3. i 5. članka od vrha	40–60
Paprika	Srednja faza vegetacije	Mladi zreli list	40–50
Krompir	Prije ili tokom ranog cvjetanja	Treći do šesti list sa peteljkom iz rastućeg vršnog dijela	20–30
Korjenasto povrće	Srednja faza vegetacije prije porasta korijena	Centralni zreli listovi	20–30



Paradajz	Prije ili tokom ranog cvjetanja	Treći ili četvrti list iz vršnog rastućeg dijela	20–30
Badem, jabuka, kajsija, višnja, smokva, maslina, breskva, kruška, šljiva	Pet do osam sedmica nakon punog cvjetanja	Četiri do osam listova blizu baze rasta	20–30
Citrusi (limun, narandža, grejpfrut itd.)	Srednja faza vegetacije	Upravo sazreli listovi iz terminalnih nerodnih grana	30–40
Orah	Šest do osam sedmica nakon punog cvjetanja	Središnji par listova sa terminalnih grana	30–40
Malina	Srednja faza vegetacije	Mladi zreli listovi na lateralima ili “primo” granama	30–40
Jagoda	Srednja faza vegetacije	Mladi zreli listovi, koristi se liska	40–50
Vinova loza	Kraj cvjetanja ili u vrijeme šarka (slika 34)	Peteljke ili listovi naspram grozdova	80–100

**Tabela 16.** Opseg optimalnih koncentracija hranljivih elemenata kod ratarskih i povrtarskih kultura

KULTURA	K o n c	N	S	P	K	Mg	Ca	Na	B	Zn	Mn	Fe	Cu	Al
		%								ppm				
Kukuruz (metličenje)	od	2,80	0,20	0,25	1,80	0,20	0,30	0,01	6	25	30	50	6	20
	do	3,50	0,50	0,40	3,00	0,50	0,70	0,03	20	50	100	250	20	300
Sitnozrna žita	od	2,20	0,20	0,30	1,80	0,20	0,25	0,01	8	20	30	35	6	20
	do	3,50	0,30	0,50	3,00	0,40	0,45	0,03	20	50	60	120	15	300
Trave	od	2,00	0,20	0,30	2,00	0,20	0,40	0,02	10	25	30	50	5	25
	do	3,00	0,50	0,60	4,00	0,40	0,80	0,15	20	60	200	300	20	250
Duvan	od	3,00	0,25	0,25	2,50	0,40	2,20	0,01	20	30	50	100	9	20
	do	5,00	0,80	0,60	5,00	0,80	4,00	0,10	40	50	200	250	30	200

Pšenica (vis. prinos)	od	4,00	0,20	0,24	2,00	0,20	0,28	0,01	6	22	32	36	6	20
	do	5,00	0,30	0,36	3,00	0,30	0,42	0,03	10	34	48	54	10	300
Celer	od	3,00	0,60	0,40	4,00	0,30	1,50	0,01	25	30	50	60	8	20
	do	4,80	1,20	0,80	6,00	0,50	4,00	0,25	50	80	150	200	20	300
Krastavac	od	3,50	0,30	0,30	2,50	0,60	1,25	0,01	25	30	50	50	10	20
	do	5,50	1,00	0,70	6,00	1,50	5,00	0,20	80	70	200	200	25	200
Glavičasto povrče	od	2,50	0,30	0,40	3,50	0,30	1,50	0,01	25	25	50	50	5	20
	do	4,50	1,50	1,00	5,00	0,50	2,50	0,10	50	45	100	200	10	200
Lisnato povrče	od	3,50	0,30	0,40	3,50	0,30	1,25	0,01	25	30	25	60	6	50
	do	6,00	0,75	1,00	8,00	1,00	2,50	0,20	50	50	40	200	20	150
Dinje	od	2,00	0,30	0,20	2,50	0,50	2,00	0,01	25	20	50	60	5	20
	do	6,00	1,00	0,80	5,00	1,00	3,50	0,20	75	80	100	120	20	150
Mahunarke	od	4,50	0,20	0,30	1,80	0,35	1,10	0,01	15	40	40	50	10	10
	do	6,00	0,60	0,60	2,50	0,80	1,80	0,20	45	80	70	150	30	80
Paprika	od	3,00	0,30	0,40	4,00	0,50	0,75	0,01	30	30	60	100	15	50
	do	6,00	0,60	0,80	6,50	1,00	2,50	0,50	75	60	200	250	50	200
Krompir	od	4,00	0,25	0,30	3,50	0,50	0,70	0,01	25	30	60	100	10	50
	do	6,00	0,50	0,70	6,50	1,10	2,00	0,15	60	70	200	200	25	250
Korjenasto povrče	od	3,50	0,30	0,25	3,00	0,25	1,50	0,01	20	25	50	75	5	20
	do	6,00	0,75	0,80	7,00	1,00	4,00	0,20	80	60	200	250	20	300
Paradajz	od	3,00	0,50	0,30	2,50	0,50	2,00	0,01	40	35	100	100	8	20
	do	6,00	0,90	0,80	5,00	1,00	6,00	0,10	60	50	200	200	20	200

**Tabela 17.** Opseg optimalnih koncentracija hranljivih elemenata kod voćarskih kultura i vinove loze

KULTURA	K o n c	N	S	P	K	Mg	Ca	Na	B	Zn	Mn	Fe	Cu
		%							ppm				
Badem	od	2,20	0,20	0,10	1,50	0,30	2,25	0,01	30	20	30	100	6
	do	2,70	0,30	0,40	3,00	0,40	4,00	0,10	65	40	80	200	20

Jabuka	od	1,75	0,15	0,15	1,20	0,20	1,00	0,01	25	15	30	100	6
	do	2,75	0,30	0,40	2,00	0,35	1,60	0,15	50	60	100	200	25
Kajsija	od	2,00	0,15	0,20	2,50	0,60	3,00	0,01	25	20	35	100	6
	do	3,00	0,30	0,40	3,50	0,90	4,50	0,10	50	60	100	200	30
Trešnja Višnja	od	2,00	0,15	0,25	2,00	0,50	2,00	0,01	25	25	50	50	10
	do	3,00	0,25	0,40	3,00	0,90	3,00	0,10	40	40	70	100	20
Citrus	od	2,40	0,20	0,15	1,00	0,25	3,50	0,01	30	25	30	60	10
	do	3,00	0,40	0,30	2,00	0,70	5,50	0,10	60	70	100	150	20
Smokva	od	1,50	0,20	0,10	1,00	0,25	3,25	0,01	25	15	20	50	6
	do	2,50	0,50	0,50	2,50	0,50	5,00	0,10	50	50	70	200	20
Maslina	od	1,50	0,20	0,10	0,75	0,25	2,00	0,01	20	15	50	45	5
	do	2,20	0,35	0,20	1,50	0,50	2,50	0,10	35	20	100	100	20
Breskva	od	3,50	0,15	0,20	2,00	0,35	1,50	0,01	25	20	35	100	6
	do	4,50	0,40	0,50	3,50	0,60	2,50	0,10	50	50	80	250	20
Kruška	od	2,00	0,15	0,15	1,25	0,25	1,30	0,01	25	25	30	60	10
	do	3,00	0,40	0,50	2,25	0,50	2,00	0,15	70	50	100	150	25
Šljiva	od	2,25	0,15	0,15	1,60	0,35	1,50	0,01	25	20	40	100	6
	do	3,00	0,30	0,50	2,80	0,75	3,00	0,10	50	60	100	200	25
Orah	od	2,20	0,20	0,15	1,20	0,25	0,60	0,01	35	20	20	75	6
	do	3,00	0,50	0,60	3,00	1,00	2,50	0,10	150	60	60	150	15
Malina	od	2,75	0,15	0,25	1,50	0,30	0,60	0,01	30	25	50	50	5
	do	4,00	0,25	0,60	3,00	1,00	2,50	0,05	80	80	150	200	50
Jagoda	od	2,25	0,15	0,25	1,75	0,25	0,60	0,01	20	25	50	80	6
	do	3,00	0,30	0,50	2,50	0,50	1,50	0,05	50	50	100	200	20
Vinova loza (list)	od	1,50	0,15	0,25	1,50	0,25	0,80	0,01	30	25	40	40	10
	do	3,50	0,35	0,60	2,50	0,80	3,00	0,10	50	40	100	100	30
Vinova loza (peteljka)	od	0,80	0,08	0,20	1,50	0,30	1,00	0,01	25	25	35	15	10
	do	1,50	0,12	0,30	2,50	0,80	3,00	0,05	40	50	100	75	30



**Slika 34.** Grožđe autohtone crnogorske sorte ‘vranac’ u fazi šarka – period za uzimanje uzoraka biljnog materijala

Ako je moguće, svježi biljni materijal bi trebalo osušiti na vazduhu, kako bi se spriječilo razlaganje prije nego što se pošalje laboratoriji na analizu. U slučaju velikih listova, kao u kasnijim fazama rasta kukuruza, preporučljivo je odvojiti srednji dio (25–30 cm) za uzorak. To može znatno smanjiti masu uzorka i kasnije troškove.

Uz uzorak se uzimaju i informacije važne za kasnije tumačenje: vrstu kulture i sortu, fazu rasta, slike i opis vizuelnih simptoma, uslove gajenja, kao i o usjevima koji su prethodno gajeni na terenu itd.

Poređenje rezultata analize biljnog materijala sa vrijednostima optimalnih koncentracija hranljivih elemenata (tabele 16 i 17) u velikoj mjeri povećava konačnu pouzdanost tumačenja i preporučenih mjera.

## 4.2 Priprema uzoraka biljnog materijala za analizu

Biljni materijal mora biti čist i bez prljavštine, uključujući čestice zemljišta i prašine (zbog kontaminacije sa Fe, Al, Si i Mn) i ostataka folijarnih prskanja koji mogu uticati na analitičke rezultate. Dekontaminacija mora biti temeljna, a da se očuva integritet uzorka. Ukoliko Al, Si, Mn i Fe nisu od primarnog interesa, četkanjem se mogu ukloniti vidljive čestice zemljišta i prašine. Kada biljni uzorci pokazuju vidljive ostatke od primjene prskanja i kada su Al, Si, Fe i Mn elementi od interesa, biljni materijal je potrebno oprati u 0,1–0,3% rastvora deterdženta (bez fosfata), nakon čega slijedi ispiranje dejonizovanim vodom. Periodi pranja i ispiranja trebalo bi da su što kraći kako bi se izbjegla opasnost od gubljenja N, B, K i Cl iz tkiva. Nakon dekontaminacije, uzorci se suše da bi se zaustavile enzimske reakcije.

Uzorci biljnog materijala se suše u sušnicama na 80 °C 12–24 h, zavisno od uslova i veličine uzorka. Sušenje na temperaturama ispod 80 °C ne može ukloniti svu kombinovanu vodu i može rezultirati lošom homogenizacijom i netačnim analitičkim rezultatima, dok sušenje iznad 80 °C može dovesti do termičkog raspadanja i smanjenja suve mase.

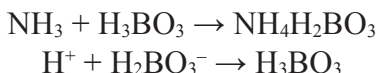
Nakon sušenja, uzorci se melju i sitne da bi prošli kroz sito sa otvorima 1,0 mm, što odgovara za analize kod kojih se uzima više od 0,5 g. U suprotnom se moraju dodatno usitnjavati.

Uzorci se čuvaju u hermetički zatvorenim posudama, u hladnim, suvim i mračnim prostorijama ili u frižideru.

## 4.3 Ukupni Kjeldalov N u biljnom materijalu

Određivanje ukupnog azota (N) po Kjeldalu obuhvata transformaciju organskog N u amonijačni azot razaranjem uzorka koncentrovanom sumpornom kiselinom, a zatim određivanje količine  $\text{NH}_4^+$  u digestu. Za povećanje temperature ključanja se obično koriste kalijum sulfat ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) ili natrijum sulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), koji zajedno sa bakrom (Cu) i selenom (Se), služe za ubrzanje reakcija konverzije. Postupkom destilacije vodenom parom uz dodatak rastvora jake baze (NaOH), iz digesta se istjeruje amonijak ( $\text{NH}_3$ ) i hvata u bornoj kiselini (kojoj je dodat bojeni indikator).

Standardni rastvor jake kiseline se koristi kod određivanja sadržaja amonijaka.



Kjeldalova metoda za određivanje ukupnog N je predmet mnogih modifikacija, zavisno od vrste materijala koji se analizira. Na primjer, neki biljni uzorci ne zahtijevaju temperature više od 375 °C za potpunu digestiju. Za posebne namjene, analitičar može promijeniti vrijeme digestije, temperature ili proporcije reagenasa.

#### *Reagensi i oprema*

Koncentrovana  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 96%.

0,01 M HCl ili 0,005 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , standardni rastvor.

Smješa soli/katalizatora. Dobro usitniti i izmiješati 200 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,

20 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  i 2 g Se.

10 M NaOH. Rastvoriti 1600 g NaOH sa 2 L prokuvane dejonizovane vode u kontejneru (sa crtom) od polipropilena uskog grla zapremine 4 L. Nakon hlađenja dopuniti do zapremine od 4 L.

Miješani indikator. Rastvoriti 0,01 g bromokrezol zelenog i 0,07 g metil crvenog u 100 mL etil alkohola (90%).

Rastvor borne kiseline sa indikatorom, 4%. Rastvoriti 40 g  $\text{H}_3\text{BO}_3$  u 800 mL ključale dejonizovane vode u normalnom sudu od 2 L. Ohladiti rastvor i razblažiti do oko 1900 mL. Dodati 40 mL rastvora miješanog indikatora.

Pažljivo podesiti pH ovog rastvora pomoću 0,1 M NaOH i 0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dok rastvor ne dobije crvenkasto ljubičastu boju (pH 5), a zatim dopuniti dejonizovanom vodom do 2 L.

Kivete od 100 mL, pipete, automatska bireta zapremine 50 mL, erlenmajeri od 100 mL, analitička vaga, blok-digestor, aparatura za destilaciju azota.

### *Postupak*

Postaviti kontrolnu probu sa svakom serijom uzoraka.

Odvagati 250–400 mg (zavisno od sadržaja, ne više od 5 mg N u probi) i dodati 1,1 g katalizatorske smješe. Dodati 3 mL koncentrovane H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Polako zagrijavati do 200 °C. Kad se reakcija stiša, povećati temperaturu najviše do 350–375 °C i zagrijavati dok se digest ne izbistri. Nakon toga kuvati još 35 minuta do sat. Ohladiti digest i dodati 20 mL dejonizovane vode. Ako se javi očvršćavanje, koristiti vorteks.

U erlenmajer od 100 mL dodati 5 mL rastvora borne kiseline sa indikatorom. Postaviti kivetu sa digestom u Kjeldalov aparat za destilaciju. Dodati 20 mL 10 M NaOH u uzorak i krenuti sa destilacijom u trajanju od pet minuta. Po završetku destilacije uraditi titraciju sa standardnim rastvorom kiseline do promjene boje rastvora u svijetloljubičastu. Za kalibraciju koristiti standardne referentne materijale.

### *Izračunavanje*

$$\%N = \frac{(V_1 - V_0) \times c \times 1,401}{m}$$

V<sub>0</sub> – utrošak standardnog rastvora HCl za titraciju kontrolne probe, u mL

V<sub>1</sub> – utrošak standardnog rastvora HCl za titraciju uzorka, u mL

c – normalitet kiseline koja se koristi za titraciju (ako se koristi 0,01 M HCl onda je 0,01 N, a ako se koristi 0,005 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> takođe 0,01 N)

1,401 – koeficijent za konverziju utroška kiseline u N

m – masa biljnog materijala uzetog za analizu, u g

## **4.4 Elementalna analiza biljnog materijala**

Suvim ili mokrim spaljivanjem se uzorci biljnog materijala pripremaju za elementalnu analizu. Obje metode se zasnivaju na oksidaciji organske supstance korišćenjem toplote i/ili kiseline.

#### 4.4.1 Suvo spaljivanje

Suvo spaljivanje se izvodi na temperaturi 500–550 °C u trajanju od 4 do 8 sati. Kod biljnog materijala bogatog ugljenim hidratima i uljima, potrebna su pomoćna sredstva kako bi se postigla potpuna razgradnja organske supstance. Po završetku spaljivanja pepeo se rastvara u azotnoj ( $\text{HNO}_3$ ) i/ili hlorovodoničnoj ( $\text{HCl}$ ) kiselini, a zatim razblažuje da bi se zadovoljili zahtjevi analitičkog opsega instrumenta.

Suvo spaljivanje je jednostavan, bezopasan i jeftiniji postupak u poređenju sa mokrom digestijom. Pogodno je za analizu P, K, Ca, Mg i Na, ali i mikroelemenata Fe, Zn, Cu i Mn u biljnim tkivima koja imaju nizak sadržaj silicijuma. Ako se planira određivanje B, trebalo bi izbjegavati upotrebu staklenog posuđa.

##### *Reagensi i oprema*

2 M HCl. Razblažiti 165,5 mL koncentrovane HCl (37%), laganim dodavanjem u dejonizovanu vodu, uz hlađenje, za pripremu 1 L rastvora.

Porcelanski lončići (30–50 mL), plastični štapići, normalni sudovi od 50 mL i 100 mL (stakleni i polipropilenski), filter papir, analitička vaga, peć za žarenje.

##### *Postupak*

Odmjeriti 0,5000–1,000 g biljnog materijala i prenijeti u porcelanski lončić. Postaviti porcelanske lončice u hladnu peć za žarenje i postepeno povećavati temperaturu do 550 °C. Nastaviti žarenje 5 sati nakon dostizanja 550 °C. Nakon hlađenja pažljivo izvaditi porcelanske lončice i rastvoriti pepeo u 2 M HCl, miješajući plastičnim štapićem. Nakon 15–20 minuta, kvantitativno prenijeti u odgovarajući normalni sud. Dobro izmuckati, ostaviti da odstoji oko 30 minuta i koristiti supernatant ili filtrirati (Whatman br. 42), odbacivši prve djelove filtrata.

Kod pripreme za određivanje bora, postupak je sličan, samo što se uzima 1,0 g biljnog materijala, žarenje na 485 °C traje najmanje 4 sata, pepeo se navlaži sa nekoliko kapi dejonizovane vode, doda 1 mL 10 M HCl, dejonizovana voda, promiješa plastičnim štapićem i nakon čekanja prenese u polipropilenski normalni sud od 100 mL.



#### 4.4.2 Mokro spaljivanje

Mokro spaljivanje podrazumijeva razaranje organske supstance (biljnog materijala) upotrebom toplote i kiseline. Kiseline koje se koriste u ovim postupcima uključuju  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  i  $HClO_4$ , pojedinačno ili u kombinaciji. Vodonik-peroksid ( $H_2O_2$ ) takođe se koristi za ubrzavanje reakcije i radi potpune digestije. Većina laboratorija je eliminisala upotrebu  $HClO_4$  zbog rizika od eksplozije. Sigurnosni propisi zahtijevaju specijalno dizajnirane kapele kada se koristi  $HClO_4$ . Laboratorijske ploče ili blok-digestori (slika 35) se koriste za održavanje temperature od 80 do 125 °C. Po završenoj digestiji uzorak se ohladi, rastvori i razblaži prema analitičkim zahtjevima. Mnogi elementi, kao što su P, K, Ca, Mg, Na, Zn, Fe, Mn i Cu mogu se odrediti iz istog digesta.



Slika 35. Mokro spaljivanje uzoraka biljnog materijala u blok-digestoru

U biljnom materijalu bogatom silicijumom (kao što su pšenica, ječam, pirinač, šećerna trska, itd.) ne preporučuje se suvo spaljivanje, zbog nemogućnosti potpunog izolovanja mikronutrijenata, već se preporučuje razaranje sa  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ .

### *Regensi i oprema*

Azotna kiselina i perhlorna kiselina ( $\text{HNO}_3$  i  $\text{HClO}_4$ ), odnos 2:1. U 1 L koncentrovane azotne kiseline dodati 500 mL koncentrovane perhlorne kiseline.

Kivete od 100 mL, tehnička vaga, blok-digestor, vorteks mješalica, plameni fotometar, atomski apsorpcioni spektrofotometar.

### *Postupak*

Odmjeriti 1,000 g suvog biljnog materijala, a zatim kvantitativno prenijeti u digestione kivete od 100 mL. Dodati 10 mL smješe  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$  i ostaviti da odstoji preko noći ili dok se ne završi snažna faza reakcije. Postaviti u hladni blok-digestor i poklopiti. Za 1 sat postepeno podići temperaturu na 150 °C. Polako povećavati temperaturu dok svi tragovi azotne kiseline (slika 35) ne nestanu, a zatim podići temperaturu na 235 °C. Nakon pojave gustih bijelih para perhlorne kiseline nastaviti digestiju još 30 minuta. Skloniti kivete iz blok-digestora, ostaviti da se ohlade nekoliko minuta, a zatim uz lagano dodavanje dejonizovane vode u malim porcijama, spirajući zidove kiveta kvantitativno prenijeti sadržaj u odgovarajuće normalne sudove.

Uz svaku seriju uzoraka potrebno je uraditi i kontrolnu probu (bez biljnog materijala).

Iz dobijenog digesta se mogu određivati Ca, Mg, Fe, Mn, Zn i Cu metodom plamene atomske apsorpcione spektrofotometrije, K i Na plamenom fotometrijom, a P spektrofotometrijski.

### **4.4.3 Ubrzano mokro spaljivanje**

Da bi se skratilo vrijeme razaranja biljnog materijala, razvijeni su novi alternativni načini mokrog spaljivanja koji koriste pritisak i/ili visoku temperaturu. Određeni postupci koriste mikrotalasnu peć kao izvor toplote. Kod

postupaka zatvorenih posuda koristi se toplota i pritisak da bi se povećala brzina reakcije i smanjilo vrijeme razaranja, a gubitak elemenata se kontroliše pomoću refluksnog ventila. Kod postupaka otvorenih posuda, koji se zasniva na primjeni visokih temperatura, mora se voditi računa da ne dođe do prevelikog pjenušanja i gubitka uzorka.

### *Reagensi i oprema*

Koncentrovana  $\text{HNO}_3$ , 70%.

Vodonik peroksid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), 30%.

Pipete, normalni sudovi od 50 mL i 100 mL, analitička vaga, teflonske posude, mikrotalasna peć, optički emisioni spektrometar sa induktivno-kuplovanom plazmom (ICP-OES).

### *Postupak*

U zavisnosti od postupka koji se primjenjuje, odmjeriti odgovarajuću masu biljnog materijala (pripremljenog na prethodno opisan način) i prenijeti u teflonske posude. Dodati odgovarajuću zapreminu koncentrovane  $\text{HNO}_3$  na svaki uzorak. Staviti u mikrotalasnu peć i razarati 30 minuta na 30% snage (210 W). Nakon hlađenja dodati 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  i razarati 5 minuta sa 60% snage (390 W). Nakon hlađenja lagano dodati dejonizovanu vodu, kvantitativno prenijeti u normalni sud zapremine 50 mL sa dejonizovanim vodom. Ako je potrebno, digest se može filtrirati. Digest je spreman za analizu sa ili bez daljeg razblaživanja. Procedura je dizajnirana za analizu digesta na ICP-OES-u.

Kod rada sa mikrotalasnom peći, potrebno je pratiti uputstva proizvođača u pogledu mjera predostrožnosti.

## **4.5 Ukupni fosfor u biljnom materijalu**

### *Reagensi i oprema*

Amonijum heptamolibdat-amonijum vanadat u azotnoj kiselini. Rastvoriti 22,5 g amonijum heptamolibdata  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  u 400 mL dejonizovane vode (a). Rastvoriti 1,25 g amonijum metavanadata ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) u 300 mL tople dejonizovane vode (b). U normalni sud od 1 L, sipati (b) u (a) i ostaviti

smješu na sobnoj temperaturi. Lagano dodati 250 mL koncentrovane  $\text{HNO}_3$  i ostaviti da se ohladi, a zatim dodati dejonizovane vode do crte.

Osnovni standardni rastvor P. Rastvoriti 0,2197 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  u dejonizovanoj vodi i dopuniti do litra. Ovaj rastvor sadrži 50 ppm P.

Serijski radni standardni rastvori P. Sipati 1, 2, 3, 4 i 5 mL osnovnog standardnog rastvora, dodati 10 mL amonijum vanadomolibdatnog reagensa i dopuniti dejonizovanom vodom do 100 mL. Ovi rastvori sadrže po 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 i 2,5 ppm P.

Pipete, normalni sudovi od 100 mL, staklene kivete od 1 cm, spektrofotometar.

### *Postupak*

Otpipetirati 10 mL digesta i prenijeti u normalni sud od 100 mL. Dodati 10 mL amonijum vanadomolibdatnog reagensa i dopuniti dejonizovanom vodom do crte.

Za kontrolnu probu koja se odnosi na standardne rastvore, sipati 10 mL amonijum vanadomolibdatnog reagensa i dopuniti dejonizovanom vodom do 100 mL. Posebno pripremiti kontrolnu probu koja se odnosi na uzorke.

Nakon pola sata očitavati apsorbanciju na 410 nm.

## **4.6. Ukupni bor u biljnom materijalu**

Metoda Viknera i Upstrema [Wikner & Uppstrom, 1980] predstavlja modifikovanu tradicionalnu metodu Vira [Wear, 1965] koja se zasniva na korišćenju kurkumina. Brža je i zahtijeva manje specijalizovane opreme.

### *Reagensi i oprema*

Rastvor kurkumina. Rastvoriti 2 g kurkumina u 1 L metilizobutil ketona (raditi u digestoru). Koristiti plastičnu bocu i prije upotrebe filtrirati reagens. Smješa  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (1:1). Pomiješati 500 mL koncentrovane  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sa 500 mL koncentrovane sirćetne kiseline u plastičnoj boci.

Standardni rastvor B koncentracije 100 mg/L. Rastvoriti 0,5716 g borne kiseline u 1 L dejonizovane vode. Ne sušiti bornu kiselinu u sušnici, jer to može prouzrokovati polimerizaciju.

Serijski radnih standardnih rastvora B koncentracije od 0 do 1 mg/L. Razblažiti odgovarajuće zapremine 100 mg B/L sa dejonizovanom vodom.

Plastični erlenmajeri od 50 mL sa teflonskim zatvaračima, plastične pipete, spektrofotometar sa staklenim kivetama koje se zatvaraju (plastične kivete za jednokratnu upotrebu ne koristiti jer se mogu rastvoriti u metilzobutil ketonu).

### *Postupak*

Otpipetirati 1 mL uzorka, kontrolne probe ili radnog standardnog rastvora i prenijeti u plastični erlenmajer. Dodati 10 mL smjese kiselina, zatim 10 mL reagensa kurkumina i ostaviti 10 minuta da se razvije boja. Potom dodati 30 mL dejonizovane vode da bi se zaustavilo bojenje, zatvoriti i ostaviti da se ohladi 45 minuta. Prenijeti u staklene kivete dio gornje (organske) faze pipetom i očitati apsorbanciju na 550 nm.

### *Izračunavanje*

$$B(\text{ppm}) = \text{ppm } B \text{ (sa kalibracione krive)} \times A/m$$

A – ukupna zapremina ekstrakta, u mL

m – masa biljnog materijala, u g

## **4.7 Pigmenti hloroplasta – hlorofil a, hlorofil b i karotenoidi**

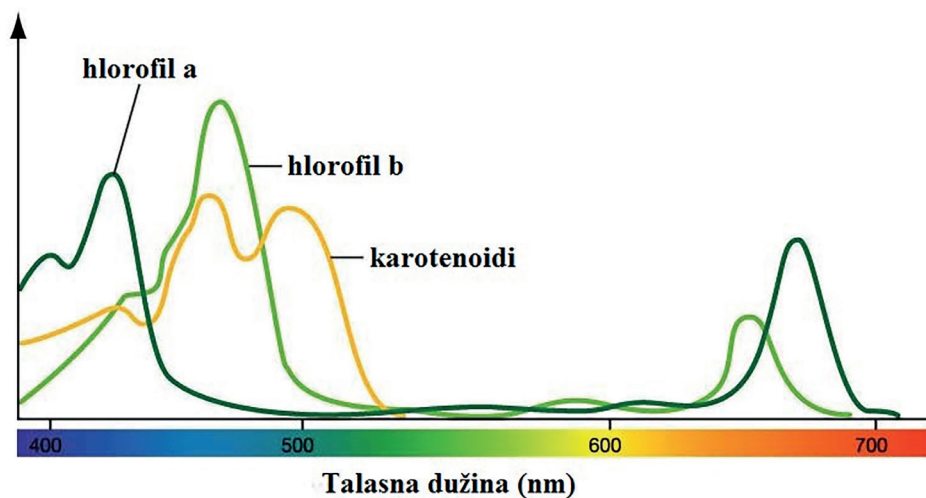
Fotosintetički pigmenti su kompleksna organska jedinjenja koja apsorbuju svjetlost i imaju nezamjenljivu ulogu u životnim procesima biljaka.

Hlorofili su zeleni pigmenti, koji kao komponenta hloroplasta učestvuju u procesu fotosinteze. Sadržaj hlorofila je pokazatelj snabdjevenosti biljke azotom.

Karotenoidi su pigmenti crvene, narandžaste ili žute boje, koji su kao i hlorofili povezani sa hidrofobnim proteinima i ugrađeni u tilakoidne membrane

u hloroplastu. Dije se na dvije grupe – karotene i ksantofile. Karotenoidi kao antioksidansi sprečavaju oksidativno oštećenje molekula hlorofila koje bi moglo da nastane usljed uticaja svjetlosti jakog intenziteta.

Na slici 36 prikazan je apsorpcioni spektar hlorofila a i b i karotenoida. Hlorofil jako apsorbuje ljubičasto i crveno područje spektra, dok zelene i infracrvene zrake reflektuje. Karoteni apsorbuju ljubičastu i plavu svjetlost, a reflektuju crvenu i narandžastu.



**Slika 36.** Apсорpcioni spektar hlorofila i karotenoida

#### *Reagensi i oprema*

Aceton 100%

Epruvete, lijevak, pipete, normalni sud od 25 mL, stakleni filter, avan sa tučkom, kvarcni pijesak, staklena kiveta od 1 cm, nožić, analitička vaga, spektrofotometar.

#### *Postupak*

Usitniti listove spanaća (*Spinacia oleracea*) i odvagati 0,5000 g. Materijal homogenizovati u avanu sa tučkom uz dodatak 5-10 mL acetona. Aceton (može

i etanol) se dodaje zbog ekstrakcije pigmenata, jer su pigmenti u hloroplastima vezani za proteinski kompleks. Dodati malo kvarcnog pijeska zbog bolje homogenizacije. Nakon otprilike pet minuta homogenizovani uzorak filtrirati kroz stakleni filter ili centrifugirati. Avani i tučak isprati nekoliko puta sa 2–3 mL acetona i takođe profiltrirati. Dobijeni filtrat, koji predstavlja ekstrakt pigmenata, preli u normalni sud od 25 mL, dopuniti acetonom do crte i promućkati. Pošto je koncentracija pigmenata najčešće visoka, dobijeni ekstrakt treba razblažiti (1 mL ekstrakta i 9 mL čistog acetona).

Na spektrofotometru na talasnim dužinama 662, 644 i 440 nm, na kojima maksimalno apsorbuju hlorofil a, hlorofil b i karotenoidi, očitati apsorbancije u razblaženom ekstraktu.

#### *Izračunavanje*

$$c_{\text{hlorofil a}} = 9,784 \times A_{662} - 0,990 \times A_{644}$$

$$c_{\text{hlorofil b}} = 21,426 \times A_{644} - 4,650 \times A_{662}$$

$$c_{\text{karotenoidi}} = 4,695 \times A_{440} - 0,268 \times (c_{\text{hlorofil a}} + c_{\text{hlorofil b}})$$

c – koncentracija pigmenata (mg/mL) u uzorku

$A_{662}$ ,  $A_{644}$ ,  $A_{440}$  – vrijednost apsorbancije na odgovarajućoj talasnoj dužini

9,784; 0,990; 21,426; 4,650; 0,268 – molarni apsorpcioni koeficijenti po Holumu i Vetštajnu (Holum & Wettstein) za apsolutni aceton i optički put od 1 cm





## 5 ANALIZA TRESETA

Treset je odumrla, nerazložena ili polurazložena supstanca koja se stvara nagomilavanjem uglavnom mahovina i trava u anaerobnim uslovima. Mjesta na kojima se stvara treset su tresetišta, a mogu biti otvorene ili zatvorene površine koje su veći dio godine pod vodom. Pod ovakvim uslovima raspadanje organskog materijala je spriječeno zbog nedostatka kiseonika. Stepenn razgradnje ili humifikacije (stvaranja humusa) zavisi od njegovog sastava i režima vlaženja. Treset se akumulira mnogo brže, i manje je razložen u uslovima visoke vlažnosti.

Prosječne karakteristike treseta su: organska materija 87–93%, pepeo 7–13%, pH 3,9–5,0, maseni odnos C/N 25/1–27/1 (dosta dobro razgrađen i stabilan), lignin 40–42% (umjereno visok sadržaj ukazuje da bi ovaj treset bio stabilan u mješavini).

### 5.1 Uzimanje uzorka treseta za analizu

Prosječan uzorak mase 2–3 kg sastavlja se od manjih poduzoraka uzetih pomoću sonde tj. svrdla sa različitih mjesta tresetišta. Ako se uzme veća količina, metodom dijagonalnog eliminisanja se uklanja višak materijala (već opisano kod uzorka zemljišta). Uzeti uzorak se u tankom sloju rasprostire i suši do vazdušno suvog stanja. Nakon prosijavanja kroz sito sa otvorima 2 mm, metodom dijagonalnog eliminisanja se uzima proba od 200 g, dodatno isitni i prosije kroz sito sa otvorima 0,25 mm.

## 5.2 Stepen dekompozicije

Fizičke osobine treseta su od primarnog značaja za njegovu upotrebu u hortikulturi. Fizičke osobine i stepen dekompozicije treseta imaju takođe značaja i za hidrološka proučavanja.

Stepen dekompozicije treseta je dobro korelisan sa brojnim fizičkim i hemijskim osobinama treseta, tako da predstavlja važnu karakteristiku vezano za klasifikaciju i procjenu kvaliteta treseta.

Stepen dekompozicije treseta se procjenjuje na osnovu sadržaja vlakana ili humusa. Vlakna i humus se mogu odvojiti prosijavanjem kroz sita sa otvorima 0,25 mm i 0,15 mm, respektivno. Obično se stepen dekompozicije određuje na terenu Von Postovom metodom pritiska, ali i raznim laboratorijskim metodama.

### 5.2.1 Von Postova metoda pritiska

Prema metodi koju je uveo švedski naučnik Lenart fon Post [Lennart von Post] 1922. godine, svježi treset se presuje (sabija) u ruci. Boja ili turbiditet istisnute tečnosti ili mulja, kao i udio tog materijala su kriterijum za klasifikaciju tresetnog materijala. Postoji deset stepena humifikacije na Lenart fon Postovoj skali (tabela 18): H1–H3 predstavljaju vlaknasti, H5 i H6 prelazni (vlaknasto-humozni), H7–H10 humozni materijal, dok se H4 klasifikuje u vlaknasti, odnosno vlaknasto-humozni materijal prema kanadskoj odnosno njemačkoj šemi Ova metoda se ne preporučuje za relativno suv treset, ili gornje drenirane tresetne slojeve.

**Tabela 18.** Lenart fon Postova skala stepena humifikacije treseta

H	Biljni ostaci	Istisnuti materijal	Ostaci nakon istiskanja
1	nepromijenjeni	bistra tečnost	nisu pastozni
2	jasni	smeđe-žut, bistra tečnost	nisu pastozni
3	jasni	smeđa, mutna tečnost	nisu pastozni
4	jasni	smeđa, veoma mutna tečnost	nisu pastozni
5	jasni	smeđa, veoma mutna tečnost sa biljnim ostacima	donekle pastozni

6	donekle nejasni	1/3 tresetnog materijala istisnuta	veoma pastozni
7	nejasni, ali prepoznatljivi	1/2 tresetnog materijala istisnuta	veoma pastozni
8	veoma nejasni	2/3 tresetnog materijala istisnuto	nekoliko vlakana
9	skoro neprepoznatljivi	skoro sav tresetni materijal istisnut	nekoliko vlakana
10	neprepoznatljivi	sav tresetni materijal istisnut	nema ostatka

### 5.2.2 Kolorimetrijska metoda

#### *Reagensi i oprema*

0,025 M  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Za pripremu 1 L rastvora, rastvoriti 6,6 g natrijum pirofosfata.

Boce za mućkanje, pipeta, centrifuga, spektrofotometar.

#### *Postupak*

Odmjeriti 500 mg vazdušno suvog treseta (frakcija <2 mm) i prenijeti u bocu od 100 mL. Dodati 50 mL 0,025 M Na-pirofosfata i mućkati 18 h na 300 o/min na sobnoj temperaturi. Centrifugirati na 2000 o/min 30 minuta prije filtracije. Filtrirati (Whatman br. 1) i razblažiti filtrat dejonizovanom vodom do 250 ml. Očitati apsorbanciju na 550 nm na spektrofotometru i pomnožiti sa 100 da bi se dobio procenat apsorbancije (PA). Takođe očitati apsorbanciju na 465 nm i 665 nm. Ako je  $\text{PA} < 40$  to je treset, a ako je  $\text{PA} > 60$  klasifikuje se kao jako razgrađeni treset. Odnos optičkih gustina na 465 nm i 665 nm (E4/E6) između 2 i 5 ukazuje na visoko molekularnu kondenzovanu strukturu, dok veće vrijednosti ukazuju na više otvorene strukture.

Kolorimetrijske metode su semikvantitativne, i najbolje ih je primjenjivati kod poređenja tresetnog materijala sličnog porijekla i botaničkog sastava (jer proces humifikacije i sadržaj polifenola zavise od geneze treseta i biljnog materijala od kojih se formira treset).

### 5.3 Vlaga treseta

#### *Oprema*

Aluminijumske posude sa poklopcem, sušnica, tehnička vaga, eksikator.

#### *Postupak*

Izmjeriti 10,000 g svježeg treseta, sušiti u posudi poznate mase na 60–80 °C 4–6 časova, a potom na 105 °C do konstantne mase. Ohladiti u eksikatoru i izmjeriti masu.

#### *Izračunavanje*

$$\%vlage = \frac{m_1 \times 100}{m_0}$$

$m_1$  – masa vlage, u g

$m_0$  – masa treseta, u g

### 5.4 Aktivna i potencijalna kiselost treseta

#### *Reagensi i oprema*

Navedeno u postupku određivanja pH zemljišta.

#### *Postupak*

Kod određivanja aktivne kiselosti, 1,000 g vazdušno suvog treseta (može i 2,5 g svježeg treseta) staviti u čašu zapremine 50–100 mL, dodati 25 mL prokuvane dejonizovane vode, promućkati i ostaviti da odstoji 24 časa. Nakon toga očitati pH. Postupak je isti i kod određivanja potencijalne kiselosti, samo što se umjesto dejonizovane vode koristi 1 M KCl (pH rastvora mora biti između 5,5 i 6,0).

## 5.5 Pepeo treseta

### *Oprema*

Porcelanski lončići, eksikator, peć za žarenje.

### *Postupak*

Dio uzorka koji je sušen za potrebe određivanja vlage prenijeti u porcelanski lončić i žariti u peći za žarenje na 440 °C (postepeno povećavati temperaturu) dok se kompletan uzorak ne pretvori u pepeo. Hladiti u eksikatoru i izmjeriti masu. Ako se treset namjerava koristiti kao gorivo, onda se postupak žarenja izvodi na 750 °C.

### *Izračunavanje*

$$\%pepela = \frac{m_2 \times 100}{m_3}$$

$m_2$  – masa pepela, u g

$m_3$  – masa treseta suvog na 105 °C, u g

## 5.6 Organska materija treseta

Sadržaj organske materije se izračunava na sljedeći način:

$$\%organske\ materije = 100 - \%pepela$$



## 6 ANALIZA KOMPOSTA

Kompost je organsko đubrivo dobijeno razlaganjem raznog otpadnog materijala iz domaćinstva, poljoprivrede i industrije i radom mikroorganizama. Biljni materijal se veoma brzo razlaže, dok se neki drugi materijali poput kostiju vrlo sporo razlažu. Na rad mikroorganizama utiču temperatura, vlažnost i aerisanost. Kvalitet komposta zavisi od sastava polaznih sirovina, kao i uslova kompostiranja. Da bi se procijenio kvalitet proizvedenog komposta neophodno je poznavati njegove karakteristike. U nastavku su predstavljeni osnovni principi uzimanja uzoraka komposta, kao i metode ispitivanja. Hemijska analiza komposta se smatra ključnom. Metode ispitivanja uključuju određivanje sadržaja vlage, pH, elektrolitičke provodljivosti i sadržaja organske materije, makroelemenata (ukupno N, P, K, Na, Ca, Mg) i mikroelemenata (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn), kao i postupak ispitivanja fitotoksičnosti.

Tipični zreli kompost dobrog kvaliteta bi trebalo da ima sljedeće karakteristike: pH 6–8, ukupni N 1%, C:N odnos 15–20:1, elektrolitičku provodljivost <3500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (<2000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  za primjenu u plastenicima), organsku materiju 30–70% i sadržaj vlage 40–50%.

### 6.1 Uzimanje uzoraka komposta

Uzimanje reprezentativnog uzorka komposta nije jednostavan zadatak i obično su greške u ovoj fazi rada mnogo veće od grešaka koje nastaju tokom analitičkog postupka. U kojoj mjeri rezultat analize opisuje stvarnu karakteristiku cjelokupnog komposta, zavisi od tačnosti uzimanja uzoraka. Razlike u sastavu i svojstvima se javljaju čak i u kompostu porijeklom od istog sirovog materijala. Veličina tj. masa uzorka zavisi od tri faktora: (1) strukture materijala, (2) cilja

analize i (3) željene tačnosti. Uopšteno, materijal krupnije/grublje strukture povećava veličinu uzorka. S druge strane, broj uzoraka zavisi od cilja ispitivanja i troškova. Ako se radi o kompostu heterogenog sastava, broj uzoraka mora biti veći da bi se postigla odgovarajuća tačnost. Što je veći broj uzoraka, a manja zapremina pojedinačnih uzoraka, to će rezultati analize omogućiti bolju ocjenu karakteristika komposta. Ekonomski razlozi često ograničavaju i količinu i broj uzetih uzoraka.

### **6.1.1 Uzimanje uzoraka slučajnim izborom**

Od svih predloženih postupaka, slučajno uzimanje uzoraka se smatra najjednostavnijim (izbor mjesta za uzimanje uzoraka je slučajan). To je često zadovoljavajući metod, kada su u pitanju homogene gomile/površine. Međutim, kod heterogenijih materijala, jedan od sljedećih postupaka se smatra odgovarajućim.

### **6.1.2 Sistematsko uzimanje uzoraka**

Sistematsko uzimanje uzoraka često može pružiti preciznije rezultate od slučajnog, jer se uzorci raspoređuju ravnomjernije u odnosu na populaciju.

### **6.1.3 Uzimanje uzoraka iz slojeva**

Ovaj način uzimanja uzoraka se obično primjenjuje kod heterogenog komposta. Preciznije uzimanje uzoraka može se postići ako se heterogeni materijal izdijeli na prilično homogene slojeve, odakle se uzimaju uzorci.

### **6.1.4 Uzimanje kompozitnog uzorka**

Kompozitni uzorak se priprema od više pojedinačnih manjih uzoraka. Osnovna pretpostavka je da analiza kompozitnog uzorka daje validnu procjenu tzv. srednjeg stanja. Ova pretpostavka važi samo ako je svaki pojedinačni uzorak uzet iz homogene mase, ako su mase pojedinačnih uzoraka približno jednake i ne dešavaju se nikakve promjene u uzorku prije analize (koje bi uticale na analitičke rezultate).



## 6.2 Vlaga komposta

Sadržaj vlage komposta utiče na rast kultura, ne samo zbog uticaja na pristupačnost nutrijenata, već i na promjene nutrijenata i biološko ponašanje komposta. Zbog toga se u većini ispitivanja određuje vlaga komposta. Sadržaj vlage se može procijeniti *in situ* pomoću neutronske sonde, međutim, gravimetrijski pristup je fleksibilniji.

### Oprema

Aluminijumske posude sa poklopcem, eksikator, tehnička vaga, sušnica.

### Postupak

Odmjeriti 10,00 g komposta (<10 mm) u prethodno osušenoj metalnoj posudi sa poklopcem (na 105 °C). Sušiti u pećnici (pomjeriti poklopac kako bi se omogućilo sušenje) na 105 °C 24 časa. Ohladiti u eksikatoru najmanje 30 minuta i izvagati.

### Izračunavanje

$$\% \text{ Vlaga} = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100$$

$$\% \text{ SM} = \frac{m_1}{m_0} \times 100$$

$m_0$  – masa vlažnog uzorka komposta

$m_1$  – masa suvog uzorka komposta

## 6.3 pH komposta

Optimalni pH komposta za većinu bakterija je 6–7,5, a za gljive i aktinomicete 5,5–8,0 [Thompson, 2001; Tompson]. pH komposta se može odrediti na način kako je to opisano u postupku za treset. Prema nekim predloženim metodama, pH se mjeri u sonoj (0,01 M CaCl<sub>2</sub>) suspenziji odnosa 1:10 (dobijenoj od svježeg komposta prosijanog kroz sito sa otvorima 10 mm), nakon

jednočasovnog mućkanja. Smatra se da bi odnos 1:2,5 najbolje odgovarao situaciji u zemljišnom rastvoru.

#### **6.4 Elektrolitička provodljivost komposta**

Salinitet komposta zavisi od koncentracije rastvorljivih neorganskih soli u kompostu. Mjeri se u vodenom ekstraktu komposta (odnos 1:1, 1:5 ili 1:10, kompost i voda, m/v) ili ekstraktu zasićene paste. Odnos komposta i vode od 1:1 ili veći je pogodniji kada je uzorak komposta ograničen. Ukupni sadržaj soli u kompostu se može procijeniti na osnovu provodljivosti izmjerene u takvom ekstraktu. Precizniji metod uključuje uparavanje vodenog ekstrakta i vaganje ostatka. Salinitet odražava stepen pogodnosti komposta za gajenje usjeva. Visoka koncentracija soli može ukazivati na visoku koncentraciju biljnih hraniva, a niska na nisku plodnost komposta, posebno zbog niskog sadržaja kalijuma, kalcijuma i magnezijuma. Visoka provodljivost može štetno djelovati na biljke, naročito na korijen klijanaca zaustavljanjem i usporavanjem klijanja. Pretjerano visoka provodljivost smanjuje pristupačnost vode i usvajanje hranljivih elemenata. Elison [Allison, 1973] navodi da fitotoksičnost komposta može biti izazvana provodljivošću iznad 4 dS/m.

##### *Oprema*

Pipeta, menzura, Bihnerov lijevak, filter papir, sistem za vakuum filtraciju, konduktometar.

##### *Postupak*

Pripremiti suspenziju komposta i vode u odnosu 1:1. Koristiti svježi kompost prosijan kroz sito sa otvorima 10 mm. Mućkati dva sata. Filtrirati suspenziju korišćenjem sistema za vakuum filtraciju, preko Bihnerovog lijevka i filter papira Whatman br. 42, sve dok kompost na lijevku ne počne pucati. Ako filtrat nije bistar, procedura se mora ponoviti. U filtratu izmjeriti provodljivost. Postupci očitavanja i izračunavanja su već opisani u dijelu koji se odnosi na zemljište.

## 6.5 Ukupni ugljenik i azot – C/N odnos

C/N odnos je značajan pokazatelj stabilnosti komposta. Vukadinović i Lončarić [1988] navode da je optimalan C/N odnos u masi za kompostiranje 25–30:1, a u gotovom kompostu 10:1.

Određivanje ukupnog sadržaja C i N pomoću elementalne analize je jednostavan i racionalan način analize sa malom upotrebom hemikalija koje mogu kontaminirati životnu sredinu. Svježi neprosijani uzorak se suši na 105 °C, od čega se 30 g usitnjava do praha veličine čestica <250 µm.

Za analizu se može uzeti do 100 mg uzorka pripremljenog na prethodno opisan način. Ova proba se spaljuje u struji čistog kiseonika (minimum 99,9995%) na temperaturi najviše do 1050 °C u CN analizatoru. Gasovi sagorijevanja prolaze kroz termoelektrični hladnjak do posude zvane balast. Homogenizovani gasovi iz balasta preko petlje za alikvot prelaze u noseći gas (helijum). Pomoću nosećeg gasa se alikvot gasa dovodi do infracrvene ćelije za određivanje ugljenika (kod CHN analizatora postoji i infracrvena ćelija za određivanje vodonika). Nakon prolaska preko redukcionog sredstva (najčešće Cu visoke čistoće), alikvotni gas se dovodi do ćelije toplotne provodljivosti za određivanje azota.

## 6.6 Nivo fitotoksičnosti komposta

Na klijanje sjemena mogu uticati neorganska i organska hemijska jedinjenja u kompostu. Njihov uticaj može biti negativan (kompost može biti fitotoksičan), što se direktno odražava na opstanak biljke. Pogodnost za korišćenje komposta u biljnoj proizvodnji zavisi od njegove fitotoksičnosti, koja se određuje na osnovu indeksa klijanja.

### *Oprema*

Sertifikovano sjeme zelene salate sa klijavošću iznad 90%, petri posude, filter papir (Whatman br. 1 i 41), lenjir, tehnička vaga, menzura, mućkalica, centrifuga, inkubator.

### *Postupak*

Izmjeriti 10,00 g komposta. Dodati 100 mL dejonizovane vode i mućkati 30 minuta. Centrifugirati rastvor na 3000 o/min 10 minuta, a zatim profiltrirati koristeći Whatman br. 41 (20–25 µm). Dodati 10 mL ekstrakta u petrijevu posudu u kojoj se nalazi filter papir Whatman br. 1 i staviti 20 sjemenki. Uraditi u triplikatu za svaki uzorak.

Za kontrolnu probu, sve isto uraditi, samo umjesto ekstrakta koristiti dejonizovanu vodu.

Inkubirati na 25 °C u mraku 5 dana.

Klijanje sjemena i dužinu korijena mjeriti nakon 5 dana.

### *Izračunavanje*

$$RKS = \frac{x_1}{x_0} \times 100$$

$$RRK = \frac{y_1}{y_0} \times 100$$

$$IK = \frac{RKS \times RRK}{100}$$

RKS – relativna klijavost sjemena, u %

$x_1$  – broj proklijalih sjemenki u probi sa ekstraktom komposta

$x_0$  – broj proklijalih sjemenki u kontrolnoj probi

RRK – relativni rast korijena, u %

$y_1$  – prosječna dužina korijena u probi sa ekstraktom komposta

$y_0$  – prosječna dužina korijena u kontrolnoj probi

IK – indeks klijanja

### *Klasifikacija*

Vrijednost IK ispod 50% uzima se kao visoki nivo fitotoksičnosti, između 50 i 80% kao umjeren, a iznad 80% ukazuje na odsustvo fitotoksičnosti. Ukoliko IK prelazi 100% onda se kompost kategoriše kao fitonutrijent ili fitostimulans [Barral & Paradelo, 2011; Baral i Paradelo].

## 7 ANALIZA MINERALNOG ĐUBRIVA

Đubriva su materije mineralnog ili organskog porijekla i njihove smješe, kao i neki mikroorganizmi, koje se koristi za direktnu ili indirektnu ishranu bilja i poboljšanje plodnosti zemljišta. U mineralnom (neorganskom) đubrivu se hranjivi elementi nalaze u obliku neorganskih soli dobijenih ekstrakcijom, industrijskim postupcima koji mogu biti fizički ili hemijski.

### 7.1 Granulometrijski sastav đubriva

Granulometrijski sastav đubriva određuje se prosijavanjem pravilno uzetog dijela uzorka đubriva kroz sita sa otvorima 0,5 mm (ili 1 mm) i 5 mm.

#### *Oprema*

Čaša od 600 mL, tačna, sita (1 i 5 mm) sa poklopcem i dnom, tehnička vaga (tačnost 0,01 g).

#### *Postupak*

Postavi se set koji se sastoji od dna, sita sa otvorima 0,5 mm i sita sa otvorima 5 mm. Dijagonalnim eliminisanjem se od cjelokupnog uzorka dostavljenog laboratoriji za ispitivanje, priprema prosječni uzorak mase 200 g. Alternativno, nakon miješanja uzorka đubriva (ravnomjerno raspoređenog na papiru ili tacni) kašikom se uzmu manje količine sa što više mjesta dok se ne sakupi uzorak mase 200 g. Odmjereni uzorak stavi se na gornje sito, poklopi i prosijava. Poslije završenog prosijavanja izmjeri se ostatak na situ sa otvorima 0,5 mm i na situ sa otvorima 5 mm.

### *Izračunavanje*

$$\%A = \frac{a \times 100}{200}$$

$$\%B = \frac{b \times 100}{200}$$

A – maseni udio granula većih od 5 mm

a – masa ostatka granula na situ sa otvorima 5 mm, u g

B – maseni udio granula između 0,5 mm i 5 mm, u g

b – masa ostatka granula na situ sa otvorima 0,5 mm, u g

Masa granula manjih od 0,5 mm izračunava se iz razlike  $100 - (A+B)$ .

## **7.2 Priprema uzorka đubriva za analizu**

Nakon određivanja granulometrijskog sastava, uzorak đubriva dobro promiješati i kašikom uzeti prosječan uzorak mase oko 50 g. Ova količina se usitnjava u avanu, i cjelokupna količina mora da prođe kroz sito sa otvorima 0,5 mm. Ukoliko to nije slučaj, ponovo se usitnjava. Ovu operaciju bi trebalo raditi što brže, naročito kod jako higroskopnih đubriva (zbog apsorpcije vlage iz vazduha). Ovako pripremljeni prosječni uzorak se stavlja u dobro zatvorene posude ili kese. Od njega se uzimaju odgovarajuće probe za hemijsku analizu.

## **7.3 Vlaga u đubrivu**

### *Oprema*

Vegeglas, analitička vaga, sušnica.

### *Postupak*

Od uzorka pripremljenog za analizu, odvagati 5,0000 g na analitičkoj vagi i kvantitativno prenijeti u vegeglas koji je prethodno tariran. Zatim uzorak sušiti na 105 °C 2 sata, ohladiti u eksikatoru (45–50 minuta) i izmjeriti.

### *Izračunavanje*

$$\%vлага = \frac{(m_1 - m_2) \times 100}{5}$$

$m_1$  – masa vegeglasa sa uzorkom prije sušenja, u g

$m_2$  – masa vegeglasa sa uzorkom poslije sušenja, u g

### **7.4 Ukupni (amonijačni i nitratni) azot u đubrivu**

Za određivanje ukupnog azota u kompleksnim i miješanim vještačkim đubrivima koja sadrže azot u amonijačnom i nitratnom obliku primjenjuje se Devardova klasična metoda. Nitratni azot se redukuje u baznoj sredini pomoću Devardove legure do amonijačnog azota koji se destiluje metodom po Kjeldalu. Destilat se hvata u određenoj poznatoj zapremini standardnog rastvora sumporne kiseline i višak kiseline titrira sa standardnim rastvorom natrijum hidroksida u prisustvu miješanog indikatora.

#### *Reagensi i oprema*

Rastvor NaOH 400 g/L.

0,5 M NaOH, standardni rastvor.

Etanol, 96% (v/v) rastvor.

0,25 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, standardni rastvor.

Devardova legura (Cu 50%, Al 45% i Zn 5%), prah.

Taširoov (Taschiro) miješani indikator. Za pripremu rastvora A, odmjeriti 0,1 g indikatora metil crvenog i rastvoriti u 100 mL 96% etanola. Za pripremu rastvora B, otpipetirati 4 mL 1% vodenog rastvora indikatora metilen plavog i razblažiti do 100 mL dodatkom 96% etanola. Pomiješati rastvore A i B. Ovako pripremljeni Taširoov miješani indikator mijenja boju pri pH 5,4 od ljubičaste u kiseloj sredini do zelene u baznoj sredini, dok je boja na prelazu sivo-zelena.

Boce za mućkanje, menzura od 500 mL, staklene kuglice, erlenmajeri od 500 mL, filter papir, analitička vaga, rotaciona mućkalica, aparat za destilaciju azota, bireta.

## Postupak

**Pripremanje rastvora uzorka za ispitivanje.** Odmjeriti oko 5 g uzorka (sa tačnošću od 0,001 g), prenijeti u bocu za mućkanje zapremine 500 mL i dodati oko 300 mL vode. Bocu zatvoriti gumenim zaptivačem i mućkati 30 minuta da bi se uzorak rastvorio. Poslije toga, bocu dopuniti vodom do 500 mL, promiješati i filtrirati kroz filter papir (bijela traka) u suhu čašu. Prvih 30 mL filtrata odbaciti, a u bistrom filtratu odrediti sadržaj ukupnog azota.

**Destilacija i titracija.** U Kjeldalov balon (A) zapremine 700 mL, prenijeti pipetom 50 mL bistrog filtrata uzorka, dodati oko 300 mL vode, 5 mL etanola, nekoliko staklenih kuglica za bolje ključanje i 2–2,5 g Devardove legure u prahu. Kjeldalov balon uklopiti u aparaturu za destilaciju. Ili sve to sipati preko lijevka za doziranje (B). Izlaznu cijev hladnjaka postaviti u erlenmajer (D), koji služi za prikupljanje destilata u koji se prethodno unese 30 mL standardnog rastvora sumporne kiseline i doda 10–15 kapi miješanog indikatora.



**Slika 37.** Destilacija azota iz amonijum nitatnog đubriva



Vrh izlazne cijevi hladnjaka (ili nastavka izlazne cijevi) mora biti uronjen u rastvor sumporne kiseline. Kroz lijevak za doziranje (B), koji je povezan sa Kjeldalovim balonom, dodati 20 mL 40% NaOH. Odmah poslije dodavanja rastvora natrijum hidroksida započinje veoma burna reakcija.

Poslije 15 minuta, kada se reakcija stiša, početi sa postepenim zagrijavanjem rastvora do temperature ključanja. Destilacija je završena kada izdestiluje 1/2 do 2/3 zapremine Kjeldalovog balona, obično nakon 40–50 minuta (završetak destilacije utvrditi univerzalnim pH indikatorskim papirom). Osim u staklenoj aparaturi (slika 27), destilacija azota se izvodi za kraće vrijeme u poluautomatskim (slika 37) ili automatskim jedinicama. Kod automatske jedinice, i operacija titracije viška kiseline u destilatu (sa standardnim rastvorom NaOH) je automatizovana. Inače se titracija izvodi posebno, a završna tačka uočava nakon što jedna kap rastvora NaOH promijeni boju indikatora (slika 38).



**Slika 38.** Određivanje azota u đubrivu (prije i nakon titracije sa standardnim rastvorom NaOH)

Uraditi i kontrolnu probu bez uzorka za ispitivanje, istim postupkom i uz upotrebu istih količina svih reagenasa kao i kod određivanja azota u uzorku.

Na sličan način se može odrediti sadržaj azota u krečnom amonijum nitratu (KAN), s tim da se 0,5–1 g uzorka izmjenog na analitičkoj vagi sa tačnošću od 0,0002 g prenese u Kjeldalov balon, doda 300 mL dejonizovane vode i 2–3 g Devardove legure. Ako se za analizu uzima 0,5 g uzorka đubriva, sipa se 30 mL standardnog rastvora sumporne kiseline u erlenmajer za prikupljanje destilata, a za 1 g 50 mL standardnog rastvora sumporne kiseline. Kod izračunavanja sadržaja azota (prema formuli ispod)  $D = 1$ .

*Izračunavanje*

$$\%N = \frac{(V_0 - V) \times F \times 7,004 \times D \times 100}{m}$$

$V_0$  – zapremina standardnog rastvora NaOH utrošena za titraciju standardnog rastvora sumporne kiseline u destilatu alikvotnog dijela rastvora kontrolne probe, u mL

$V$  – zapremina standardnog rastvora NaOH utrošena za titraciju viška standardnog rastvora sumporne kiseline u destilatu alikvotnog dijela rastvora uzorka za ispitivanje, u mL

$F$  – faktor koncentracije 0,5 M NaOH

$D$  – odnos ukupne zapremine rastvora uzorka đubriva za ispitivanje prema zapremini alikvotnog dijela ovog rastvora uzetog za destilaciju

7,004 – masa azota koja odgovara 1 mL standardnog 0,5 M NaOH, u mg

$m$  – početna masa uzorka đubriva za ispitivanje, u mg

## **7.5 Ukupni (amonijačni, amidni i nitratni) azot u đubrivu**

Devardova modifikovana metoda zasniva se na redukciji nitratnog azota pomoću Devardove legure u kiseloj sredini (hlorovodonična kiselina) i razgradnji amidnog azota u kiseloj sredini (sumporna kiselina) uz dodatak kalijum sulfata radi povećavanja temperature i bakar sulfata kao katalizatora. Nastali amonijačni azot se destiluje metodom po Kjeldalu. Destilat se hvata u određenoj poznatoj zapremini standardnog rastvora sumporne kiseline i višak kiseline titrira sa standardnim rastvorom natrijum hidroksida u prisustvu miješanog indikatora.

## *Reagensi i oprema*

Koncentrovana  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 96%.

Koncentrovana  $\text{HCl}$ , 36%.

Rastvor  $\text{NaOH}$ , 400 g/L.

0,5 M  $\text{NaOH}$ , standardni rastvor.

0,25 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , standardni rastvor.

Devardova legura, prah.

$\text{K}_2\text{SO}_4$ , čvrsti.

Rastvor  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 20 g/L.

Taširoov miješani indikator. Prethodno je opisan postupak za pripremu.

Kivete od 250 mL, pipete, erlenmajeri od 500 mL, analitička vaga, aparat za destilaciju azota, bireta.

## *Postupak*

Uzorak đubriva za ispitivanje priprema se prema prethodno opisanom postupku.

**Redukcija i razaranje.** Sa tačnošću od 0,001 g odmjeriti masu uzorka koji sadrži najviše 50 mg nitratnog azota i prenijeti u Kjeldalov balon ili kivetu za digestiju od 250 mL. Dodati 2 g Devardove legure i 15 mL koncentrovane hlorovodonične kiseline i isprati grlo kivete sa 50 mL dejonizovane vode. Lagano zagrijavati, jer je početak redukcije prilično buran (jako pjenušanje). Nakon redukcije isprati grlo kivete za digestiju, dodati 2 mL rastvora bakar sulfata i 10 g kalijum sulfata i 25 mL koncentrovane sumporne kiseline (isprati grlo vodom). Zagrijavati, a kad se pojave bijele pare nastaviti sa zagrijavanjem još pola sata. Ako se u toku razaranja masa u balonu stvrdne dodati još 10 mL sumporne kiseline i nastaviti sa razaranjem.

**Destilacija i titracija.** Razoreni uzorak nakon hlađenja rastvoriti u dejonizovanoj vodi (oko 300 mL vode) i prenijeti u aparat za destilaciju (slika 27) da bi se spriječilo prelaženje kapi u hladnjak, između hladnjaka i balona postaviti hvatač. Izlaznu cijev hladnjaka postaviti u erlenmajer od 500 mL, koji služi za prikupljanje destilata u koji se prethodno unese 30–50 mL standardnog rastvora sumporne kiseline i doda 10–15 kapi miješanog indikatora. Vrh nastavka izlazne cijevi hladnjaka mora biti uronjen u rastvor sumporne kiseline.

Kroz lijevak za doziranje, koji prolazi kroz čep na grlu Kjeldalovog balona, dodati 20 mL 40% NaOH. Odmah poslije dodavanja rastvora natrijum hidroksida započinje veoma burna reakcija. Poslije 15 minuta, kada se reakcija stiša, početi sa postepenim zagrijavanjem rastvora do temperature ključanja. Destilacija je završena kada izdestiluje 1/2 do 2/3 zapremine Kjeldalovog balona, obično nakon 40–50 minuta. Višak kiseline u destilatu titrirati standardnim rastvorom natrijum hidroksida.

Uraditi kontrolnu probu bez uzorka za ispitivanje, istim postupkom i uz upotrebu istih količina svih reagenasa kao i kod određivanja azota u uzorku.

#### *Izračunavanje*

$$\%N = \frac{(V_0 - V) \times F \times 7,004 \times 100}{m}$$

$V_0$  – zapremina standardnog rastvora NaOH utrošena za titraciju standardnog rastvora sumporne kiseline u destilatu rastvora kontrolne probe, u mL

$V$  – zapremina standardnog rastvora NaOH utrošena za titraciju viška standardnog rastvora sumporne kiseline u destilatu rastvora uzorka za ispitivanje, u mL

$F$  – faktor koncentracije 0,5 M NaOH

7,004 – masa azota koja odgovara 1 mL standardnog 0,5 M NaOH, u mg

$m$  – početna masa uzorka đubriva za ispitivanje, u mg

### **7.6 Ukupni azot u urei**

Za određivanje azota u urei neophodno je razgraditi cjelokupnu količinu amidnog azota u kiseloj sredini (sumporna kiselina) uz dodatak kalijum sulfata i bakar sulfata. Nastali amonijačni azot se destiluje metodom po Kjeldalu. Destilat se hvata u određenoj poznatoj zapremini standardnog rastvora sumporne kiseline i višak kiseline titrira sa standardnim rastvorom natrijum hidroksida u prisustvu miješanog indikatora.

#### *Reagensi i oprema*

Koncentrovana  $H_2SO_4$ , 96%.

$K_2SO_4$ , čvrsti.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , čvrsti.

Rastvor NaOH, 30% (m/m), gustine oko 1,33 g/mL.

0,01 M NaOH, standardni rastvor.

0,005 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , standardni rastvor.

Taširoov miješani indikator. Prethodno je opisan postupak za pripremu.

Kivete od 250 mL, pipete, normalni sudovi od 100 mL, erlenmajeri od 500 mL, analitička vaga, aparat za destilaciju azota, bireta.

### *Postupak*

Kod analiziranja uree, rastvoriti 5 g uzorka odmjerenog sa tačnošću od 0,001 g u normalnom sudu od 500 mL. Od dobijenog rastvora uree otpipetirati 10 mL i razblažiti vodom do 100 mL. Zatim, 10 mL razblaženog rastvora prenijeti u kivetu za digestiju. Dodati 2 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$  i 0,2 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  i lagano razarati. Nakon pojave bijelih para, nastaviti sa kuvanjem još pola sata (najviše do sat). Ohladiti, rastvoriti vodom do 100 mL, prenijeti 20 mL od pomenutog razblaženog rastvora u Kjeldalov balon (slika 27). Dodati 10 mL 30% NaOH. U erlenmajer za prihvatanje destilata sipati 50 mL standardnog rastvora 0,005 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Destilovati i titrirati sa 0,01 M NaOH.

### *Izračunavanje*

$$\%N = \frac{(V_0 - V) \times F \times 0,01 \times 14,008 \times 100}{m}$$

$V_0$  – zapremina standardnog rastvora NaOH utrošena za titraciju standardnog rastvora sumporne kiseline u destilatu alikvotnog dijela rastvora kontrolne probe, u mL

$V$  – zapremina standardnog rastvora NaOH utrošena za titraciju viška standardnog rastvora sumporne kiseline u destilatu alikvotnog dijela rastvora uzorka za ispitivanje, u mL

$F$  – faktor koncentracije 0,01 M NaOH

0,01 – molarna koncentracija standardnog rastvora NaOH korišćenog za titraciju

14,008 – masa azota koja odgovara 1 mL standardnog 1 M NaOH, u mg

$m$  – masa uzorka đubriva koja odgovara alikvotu rastvora đubriva uzetom za

destilaciju, u mg (uzimajući u obzir postupak rastvaranja uree i razblaživanja, u ovom slučaju to je 2 mg)

### 7.7 Ukupni fosfor (rastvorljiv u limunskoj kiselini) u đubrivu

Za određivanje sadržaja fosfora rastvorljivog u dvopostotnoj limunskoj kiselini, u vještačkim đubrivima: superfosfatu, trostrukom superfosfatu, monoamonijum fosfatu (MAP), diamonijum fosfatu (DAP), miješanim i kompleksnim đubrivima koristi se spektrofotometrijska metoda. Metoda se zasniva na stvaranju kompleksnog žuto obojenog jedinjenja fosfor vanadijum molibdata i mjerenju apsorpcije na talasnoj dužini od 430 do 465 nm.

#### *Reagensi i oprema*

Limunska kiselina, rastvor koncentracije 2%.

HNO<sub>3</sub>, zapreminske mase približno 1,38 g/mL, oko 63% (m/m).

Vanadijum-molibdenski reagens. Dobija se miješanjem jednakih količina rastvora A, B i C i to:

Rastvor A: U dva zapreminska dijela vode dodati jedan zapreminski dio koncentrovane azotne kiseline;

Rastvor B: 50 g amonijum molibdata tetrahidrata (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O rastvoriti u 950 mL vruće vode (50 °C);

Rastvor C: 2,5 g amonijum vanadata (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) rastvoriti u 500 mL vruće vode; poslije hlađenja ovog rastvora dodati 20 mL rastvora azotne kiseline, prenijeti u normalni sud od 1000 mL i dopuniti vodom do crte.

Standardni rastvori fosfora koji sadrže 1 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/L. Odmjeriti 1,9170 g kalijum-dihidrogen fosfata (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), prethodno osušenog u sušnici na 105 °C do konstantne mase i ohlađenog u eksikatoru do sobne temperature. Odmjerenu količinu prenijeti u normalni sud od 1 L, rastvoriti u vodi, dopuniti vodom do crte i promiješati (1 mL ovog rastvora sadrži 1 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Boce za ekstrakciju od 500 mL, pipete, normalni sudovi od 100 mL, 250 mL i 500 mL, bireta, filter papir, analitička vaga, rotaciona mućkalica, staklene kivete od 1 cm, spektrofotometar.

## Postupak

**Priprema rastvora uzorka za ispitivanje.** Iz mase uzorka, pripremljenog na propisan način, odmjeriti 5 g sa tačnošću od 0,001 g i prenijeti u bocu za ekstrakciju, dodati 500 mL 2% limunske kiseline, zatvoriti čepom i mućkati 30 minuta. Filtrirati kroz suvi filter papir (bijela traka) u suhu čašu. Prvih 30 mL filtrata odbaciti, a iz ostalog dijela odrediti sadržaj fosfora rastvorljivog u limunskoj kiselinu.

Uporedo uraditi kontrolnu probu, bez uzorka za ispitivanje, istim postupkom i uz upotrebu istih količina svih reagenasa.

**Pripremanje radnih standardnih rastvora za spektrofotometrijsko određivanje.** Potrebno je sipati pomoću birete određene zapremine standardnog rastvora fosfora (1 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/L) u normalne sudove od 100 mL (tabela 19) .

**Tabela 19.** Zapremine standardnog rastvora fosfora (1 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/L) i odgovarajuće mase P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

V (mL)	m (mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
0*	0*
0,5	0,5
1,0	1,0
1,5	1,5
2,0	2,0
2,5	2,5
3,0	3,0

\*Kompenzacioni rastvor

Napomena: Ovaj raspon koncentracija standardnog rastvora P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> odgovara za rad na talasnoj dužini od 430 nm do 465 nm. Ukoliko se radi na drugoj talasnoj dužini, koncentracije standardnih rastvora se moraju prilagoditi.

**Razvijanje boje radnih standardnih rastvora.** U normalne sudove od 100 mL, u kojima se već nalaze određene zapremine standardnog rastvora, prema tabeli 19, dodati po 25 mL vanadijum-molibdenskog reagensa, dopuniti

vodom do crte i dobro promiješati. Ostaviti da odstoje u mraku 30 minuta. Nakon toga očitavati apsorbanciju na talasnoj dužini od 430 do 465 nm (obično 450 nm). Na osnovu vrijednosti apsorbancija i koncentracija standardnih rastvora konstruisati kalibracionu krivu.

**Razvijanje boje rastvora uzorka đubriva.** Od bistrog rastvora uzorka đubriva, zavisno od sadržaja  $P_2O_5$ , uraditi razblaživanje na način prikazan u tabeli 20.

**Tabela 20.** Uputstvo za pripremanje alikvota đubriva za spektrofotometrijsko određivanje u zavisnosti od sadržaja fosfora u đubrivu i D vrijednost (objašnjeno kod formule za izračunavanje)

SADRŽAJ FOSFORA U ĐUBRIVU (% $P_2O_5$ )	Redosljed rastvaranja i razblaživanja	D
<10	5 g – 500 mL – 25 mL – 250 mL – 25 mL	200
10–20	5 g – 500 mL – 25 mL – 250 mL – 10 mL	500
20–30	5 g – 500 mL – 25 mL – 250 mL – 5 mL	1000
>30	5 g – 500 mL – 25 mL – 250 mL – 2,5 mL	2000

Otpipetirati alikvotni dio rastvora uzorka za ispitivanje (25 mL ili 10 mL ili 5 mL ili 2,5 mL) i usuti u normalni sud od 100 mL, dodati 25 mL vanadijum-molibdenskog reagensa dopuniti vodom do crte i promiješati. Rastvor ostaviti da odstoje 30 minuta i zatim uraditi spektrofotometrijsko mjerenje isto kao i kod radnih standardnih rastvora.

#### *Izračunavanje*

Pomoću kalibracione krive (primjer dat u poglavlju Zadaci i rješenja) odrediti masu fosfora u alikvotu rastvora uzorka đubriva za ispitivanje i rastvora kontrolne probe. Sadržaj fosfora u đubrivu izračunava se po formuli:



$$\%P_2O_5 = \frac{m_1 \times D \times 100}{1000 \times m_0}$$

$m_0$  – masa uzorka za ispitivanje, u g

$m_1$  – masa  $P_2O_5$  određena u alikvotnom dijelu rastvora uzorka đubriva uzetog za pripremu rastvora za spektrofotometrijsko određivanje, u mg

$D$  – odnos zapremine rastvora uzorka za ispitivanje prema zapremini alikvotnog dijela ovog rastvora uzetog za razvijanje boje (vrijednosti su navedene u tabeli 20)

Po istom postupku se određuje sadržaj fosfora rastvorljivog u vodi, samo što se umjesto rastvora limunske kiseline za rastvaranje tj. ekstrakciju fosfora iz đubriva uzima dejonizovana voda.

## 7.8 Ukupni kalijum u đubrivu

Za određivanje u vodi rastvorljivog kalijuma u miješanim i kompleksnim vještačkim đubrivima primjenjuje se plameno fotometrijska metoda.

### *Reagensi i oprema*

Standardni rastvor kalijuma koji sadrži 1 g  $K_2O/L$ . Sa tačnošću od 0,0002 g odmjeriti 1,5829 g kalijum hlorida (KCl), prethodno sušenog na temperaturi 150 °C do konstantne mase i ohlađenog u eksikatoru do sobne temperature. Odmjerenu masu prenijeti u normalni sud od 1 L, razblažiti vodom do crte, dobro promiješati – 1 mL ovog rastvora odgovara 1 mg  $K_2O$ .

Čaša od 500 mL, pipete, normalni sudovi od 100 mL, 250 mL i 500 mL, bireta, filter papir, analitička vaga, rotaciona mućkalica, laboratorijski rešo, plameni fotometar.

### *Postupak*

**Priprema rastvora đubriva za ispitivanje.** Odmjeriti oko 5 g uzorka za ispitivanje sa tačnošću 0,001 g i prenijeti u čašu od 600 mL, dodati oko 300 mL vode, zagrijati do ključanja i ostaviti da ključa 15 minuta. Zatim ohladiti do sobne temperature, prenijeti u normalni sud od 500 mL, dopuniti vodom do

crte, dobro promiješati i filtrirati kroz filter-papir (bijela traka). Odbaciti prvih 30 mL filtrata, a iz ostalog dijela filtrata odrediti sadržaj kalijuma plamenom fotometrijom. Od bistrog filtrata pipetom prenijeti 20 mL u normalni sud od 250 mL, dopuniti vodom do crte i dobro promiješati. Iz ovog razblaženog rastvora pipetom prenijeti 5 mL u normalni sud od 100 mL, dopuniti vodom do crte i promiješati. Ovako pripremljen rastvor uzorka đubriva je spreman za plameno-fotometrijsko očitavanje. Ako je sadržaj kalijuma u đubrivu veći od 20%  $K_2O$ , prilagoditi postupak razblaživanja.

Uporedo sa određivanjem uraditi kontrolnu probu, bez uzorka za ispitivanje, istim postupkom i uz upotrebu istih količina svih reagenasa kao kod određivanja kalijuma u uzorku đubriva.

**Pripremanje radnih standardnih rastvora za plameno-fotometrijsko očitavanje.** U normalni sud od 1 L otpipetirati 100 mL osnovnog standardnog rastvora dopuniti vodom do crte i promiješati. Razblaženi rastvor sadrži 100 mg  $K_2O/L$  tj. 0,1 mg  $K_2O$  u 1 mL rastvora.

Za pripremanje radnih standardnih rastvora za očitavanje, potrebno je iz birete sipati odgovarajuće zapremine razblaženog rastvora (100 mg  $K_2O/L$ ) u normalne sudove od 100 mL (tabela 21). Potom svaku dopuniti vodom do crte i promiješati.

**Tabela 21.** Zapremine razblaženog standardnog rastvora (100 mg  $K_2O/L$ ) i odgovarajuće mase  $K_2O$

V (mL)	m (mg $K_2O$ )
0*	0*
2,5	0,25
5	0,5
7,5	0,75
10	1

\* Kontrolna proba za kalibracionu krivu

**Plameno-fotometrijska mjerenja.** Aparat uključiti i podesiti parametre očitavanja (protok gasa, plamen) 20–30 minuta prije početka očitavanja, radi stabilizacije.

Radni standardni rastvori se usisavaju u plamen i za svaki se izmjeri intenzitet emitovane svjetlosti. Brzina usisavanja rastvora u plamen mora da bude konstantna za vrijeme mjerenja (obično 4–5 mL/min). Poslije svakog mjerenja usisava se dejonizovana voda. Na osnovu vrijednosti intenziteta emitovane svjetlosti za seriju radnih standardnih rastvora konstruisati kalibracionu krivu. Na osnovu kalibracione krive i očitavanja za uzorak, određuje se masa kalijuma u odgovarajućem alikvotu uzorka đubriva.

#### *Izračunavanje*

Pomoću kalibracione krive odrediti masu kalijuma koja odgovara izmjerenim vrijednostima intenziteta emitovane svjetlosti rastvora uzorka za ispitivanje. Sadržaj kalijuma u đubrivu izračunava se po formuli:

$$\%K_2O = \frac{m_1 \times D \times 100}{1000 \times m_0}$$

$m_0$  – masa uzorka uzetog za ispitivanje, u g

$m_1$  – masa kalijuma (izraženog kao  $K_2O$ ), određena u alikvotnom dijelu rastvora uzorka đubriva uzetog za plameno-fotometrijsko određivanje, u mg

$D$  – odnos zapremine rastvora uzorka za ispitivanje prema zapremini alikvotnog dijela rastvora uzetog za plameno-fotometrijsko određivanje



## 8 OSNOVNA STATISTIČKA OBRADA PODATAKA

U hemiji i drugim naukama neizbježna je primjena statističkih metoda. Kada se mjerenje ponavlja, statistička analiza je obavezna. Bez obzira da li se radi o kalibracionoj krivoj ili rezultatima proste analize, interpretacija rezultata je moguća samo ukoliko su poznate granice greške. U ovom poglavlju su prikazani osnovni principi statistike i opisane greške koje se javljaju kod najčešće korišćenih testova u hemiji.

### 8.1 Greška

Pri svakom mjerenju moguće je napraviti grešku. Greška je mjera odstupanja izmjerene vrijednosti od prave vrijednosti. Prema prirodi može biti apsolutna i relativna greška, a prema tipu sistematska i slučajna.

**Apsolutna greška** je brojna vrijednost koja opisuje razliku između prave (stvarne) i izmjerene vrijednosti. Izražava se u istim jedinicama kao i mjerena vrijednost. Ako je npr. stvarni sadržaj Zn u listu biljke 20 mg/kg, a izmjerena vrijednost 18 mg/kg, tada je apsolutna greška 2 mg/kg.

**Relativna greška** se iskazuje kao udio apsolutne greške u veličini stvarne vrijednosti ili srednje vrijednosti više mjerenja. Uzimajući u obzir prethodni primjer, relativna greška iznosi:

$$\frac{2 \times 100}{20} = 10\%$$

**Sistematska greška** predstavlja specifičan tip greške. Ova greška mijenja vrijednost određenog niza mjerenja za neku određenu vrijednost, koja ima isti

znak i veličinu (ovo odstupanje se naziva i “bias”). Tipičan primjer je vaga koja sistematski griješi, dodavajući uvijek 50 g. Tako npr. ako je očitana vrijednost 500 g, stvarna je 450 g. Sistematska greška može da bude vrlo kompleksna, ali ako je prepoznata, svaki rezultat se može uspješno korigovati tj. preračunati i tako dobiti prava vrijednost.

**Slučajna greška** je prisutna pri svakom mjerenju. Kod njih se ne može ustanoviti veličina niti predznak. Slučajna greška se umanjuje samo povećanjem broja mjerenja iste veličine ili probe.

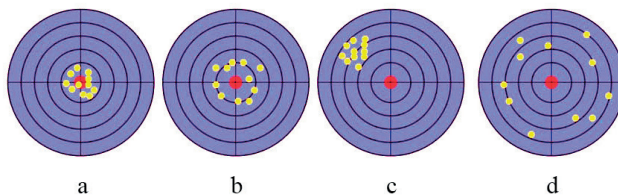
## 8.2 Nesigurnost pri mjerenju

Nesigurnost pri mjerenju se javlja iz više razloga. To mogu biti individualni i tehnički razlozi. Individualni razlozi su promjenljivi – sticanjem iskustva operater postaje sve sigurniji u radu i time utiče na smanjenje greške. Tehnički razlozi su vezani za performanse uređaja i stabilnost ili reproduktivnost uslova rada.

Kada smo svjesni da nesigurnost u mjerenju postoji, tada se određena veličina daje u nekom intervalu mjernih vrijednosti, prije nego kao pojedinačna vrijednost.

**Preciznost** je mjera ukupne slučajne greške ili dokaz o visokoj reproduktivnosti mjerenja. Veoma precizno mjerenje ima veoma malu slučajnu grešku. Niz preciznih mjerenja pokazuje da se takva mjerenja veoma malo međusobno razlikuju. Precizna mjerenja ne moraju uvijek da budu i tačna (slika 39). Ako mjerni instrument pravi stalnu sistematsku grešku, onda su i rezultati mjerenja precizni, ali i netačni jer odstupaju od prave vrijednosti za sistematsku grešku mjernog instrumenta.

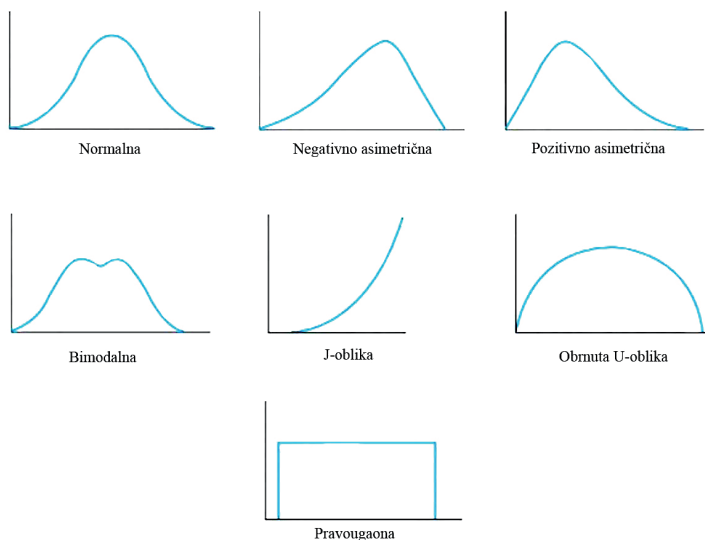
**Tačnost** opisuje ukupno odstupanje niza mjerenih vrijednosti od prave vrijednosti. Niz mjerenja može da se samo neznatno razlikuje od prave vrijednosti, ali u pogledu preciznosti može da bude i precizan i neprecizan. Kod tačnog i preciznog niza mjerenja sva pojedinačna mjerenja se neznatno razlikuju od prave vrijednosti, za razliku od tačnog i nepreciznog koji ima vidnu disperziju rezultata oko prave vrijednosti, sa relativno ujednačenim pozitivnim i negativnim odstupanjima u odnosu na pravu vrijednost.



**Slika 39.** Preciznost i tačnost: a) precizno i tačno, b) neprecizno i tačno, c) precizno i netačno, d) neprecizno i netačno

### 8.3 Distribucija rezultata

Tokom analiziranja neke pojave ili mjerenja neke veličine može se dobiti niz različitih rezultata koji se mogu svrstati u određeni niz mjerenja. U zavisnosti od toga šta se analizira ili mjeri, raspodjela rezultata u datom nizu mjerenja može biti nesimetrična – deformisana i simetrična – nedeformisana (slika 40).



**Slika 40.** Simetrična i nesimetrična raspodjela rezultata mjerenja

Nesimetrična raspodjela karakteristična je uglavnom za suviše mali broj mjerenja.

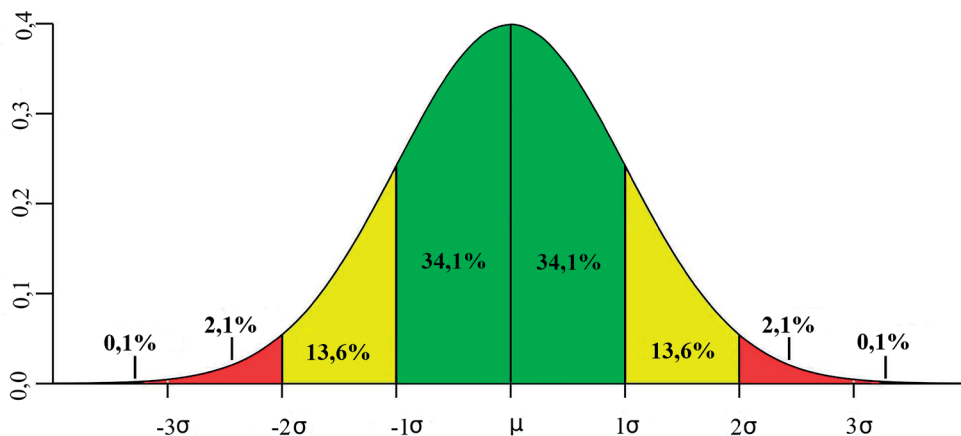
Simetrična ili normalna raspodjela je karakteristična za mjerenje jedne te iste veličine u više navrata. Za takav niz mjerenja se može primijeniti odgovaraju-

ća statistička obrada koja se bazira na normalnoj tj. Gausovoj raspodjeli. Nosi naziv po njemačkom matematičaru i naučniku Gausu [Gauss, 1777–1855], i zauzima centralno mjesto u teoriji vjerovatnoće i njenim primjenama.

### 8.3.1 Gausova ili normalna raspodjela

Prilikom izvođenja nekog niza mjerenja (istim aparatom, sa istom preciznošću) u svaki rezultat ugrađuje se slučajna greška (uticaj faktora koji se ne mogu kontrolisati). Te greške se razlikuju od mjerenja do mjerenja. Kod velikog broja mjerenja uočava se određena zakonitost u pojavljivanju i veličini slučajnih grešaka. Distribuciju grešaka izvanredno opisuje Gausov zakon distribucije.

Dovoljno veliki broj mjerenja određene nepoznate veličine simetrično se raspodjeljuje oko neke srednje vrijednosti, što znači da su greške sa pozitivnim i negativnim odstupanjima jednako zastupljene (slika 41).



**Slika 41.** Gausova kriva – matematička kriva koja opisuje simetričnu ili normalnu raspodjelu

Gausovu krivu definišu dva osnovna parametra  $\sigma$  (standardna devijacija) i  $\mu$  (matematičko očekivanje), prvi definiše širinu zvona funkcije, a drugi položaj u odnosu na x osu.



Iz tablica za standardnu normalnu raspodjelu nalazimo da je:

$$(\mu - \sigma < x < \mu + \sigma) = 0,68$$

$$(\mu - 2\sigma < x < \mu + 2\sigma) = 0,955$$

$$(\mu - 3\sigma < x < \mu + 3\sigma) = 0,997$$

Ovo znači da možemo očekivati da će:

- oko 68% svih vrijednosti naći se u intervalu  $\mu - \sigma, \mu + \sigma$ ;
- oko 95% u intervalu  $\mu - 2\sigma, \mu + 2\sigma$  i
- oko 99% svih vrijednosti u intervalu  $\mu - 3\sigma, \mu + 3\sigma$ .

Dakle, skoro sve vrijednosti slučajne promjenljive će se naći u trećem intervalu, a ova osobina normalne raspodjele poznata je pod nazivom „tri sigme“.

Učestalost pojavljivanja mjernih rezultata sa malom devijacijom daleko je veća od učestalosti pojavljivanja mjernih rezultata sa velikom devijacijom.

Nije uvijek moguće uraditi veliki broj mjerenja ili sakupiti veliki broj proba da bi se sa veoma visokom pouzdanošću dati set mjerenja ili set proba (statistički „uzorak“) izjednačio sa populacijom. Pokazalo se da statistika koja se odnosi na populaciju daje neke drugačije rezultate od statistike za dati set mjerenja koji vodi porijeklo iz te populacije. Te su razlike bile utoliko veće ukoliko je broj proba ili mjerenja bio manji. Uzrok tome bila je smanjena reprezentativnost broja mjerenja ili proba za datu populaciju, a to je naravno imalo za posljedicu da su slučajne greške odstupale od zakonitosti normalne raspodjele i u takvim slučajevima se povinovale Studentovoj ili T raspodjeli.

Sušтина Studentove raspodjele je što se kod malog broja mjerenja ili za mali broj proba distribucija greške širi više lateralno i nagomilava na marginama krive raspodjele. Pored toga, ova raspodjela se razlikuje kada je veoma mali broj mjerenja od relativno velikog broja. Naime, ova raspodjela se približava po svojim karakteristikama normalnoj raspodjeli sa porastom broja mjerenja, odnosno proba. Iskustva su pokazala da se sa brojem od trideset mjerenja ili proba postiže izjednačenost statističkih podataka pri Studentovoj i normalnoj raspodjeli.

Studentova raspodjela se koristi u testiranju srednjih vrijednosti, definisanju intervala povjerenja ocjene srednjih vrijednosti, ocjeni grubih grešaka u setu mjerenja („uzorku“) i sl.

## 8.4 Deskriptivna statistika

Deskriptivna statistika obuhvata poseban vid matematičke obrade mjernih podataka i bavi se mjerama centralne tendencije (srednja vrijednost, medijana) i mjerama varijabiliteta (raspon, standardna devijacija, i sl.), kao i grafičkim i tabelarnim prikazivanjem osnovnih statističkih vrijednosti.

### 8.4.1 Srednja vrijednost i tačnost

Niz varijabilnih rezultata mjerenja se iskazuje kroz srednju vrijednost: aritmetičku ili geometrijsku sredinu u zavisnosti od raspodjele.

### 8.4.2 Aritmetička sredina

Ako se eksperimentalno mjerenje ponavlja nekoliko puta ( $n$ ) na istom uzorku, javljaju se male razlike u pojedinačnim vrijednostima. Umjesto pojedinačnih vrijednosti, rezultat se predstavlja kao aritmetička sredina, koja predstavlja sumu svih pojedinačnih vrijednosti (mjerenja) podijeljenu s ukupnim brojem mjerenja.

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum x_i}{n}$$

Svako mjerenje  $x_i$  se posmatra kao tačna vrijednost,  $x_0$ , uvećana za vrijednost apsolutne eksperimentalne greške  $\varepsilon_i$  (greška  $i$ -tog mjerenja).

$$\varepsilon_i = x_i - x_0$$

Ako je broj mjerenja veliki, onda bi srednja vrijednost bila jednaka tačnoj vrijednosti ako ne bi postojale sistematske greške, uz pretpostavku da mjerenja prate normalnu ili Gausovu raspodjelu.

Ako je stvarna (tačna) vrijednost poznata (kao npr. analiza supstance poznatog sastava), ukupna eksperimentalna greška  $\varepsilon$  je karakteristika tačnosti serije mjerenja urađenih prema datoj metodi.

### 8.4.3 Geometrijska srednja vrijednost

Geometrijska srednja vrijednost (geometrijska sredina) predstavlja n-ti korijen proizvoda pojedinačnih vrijednosti n mjerenja.

$$\text{Geometrijska srednja vrijednost} = \sqrt[n]{x_1 \times x_2 \times x_i \times x_n}$$

Geometrijska sredina dobijena prema prethodno navedenoj formuli korišćenjem proizvoda prosječnih vrijednosti niza mjerenja, jednaka je onoj dobijenoj korišćenjem proizvoda pojedinačnih vrijednosti mjerenja.

Na geometrijsku sredinu se daleko manje odražavaju ekstremne vrijednosti nego na aritmetičku sredinu. Izuzetno je korisna kada se želi odrediti srednja vrijednost nekog seta koji ima deformisanu raspodjelu, kao npr. na slici 40.

Geometrijska sredina se upotrebljava kada je potrebno pronaći prosječnu stopu neke promjene, a ne prosječnu promjenu.

Na primjer, da se sa porastom poljoprivredne proizvodnje nekog gazdinstva mijenjala količina korišćenih đubriva u odnosu na prethodnu godinu. Ako je prve godine prosječni porast iznosio 10%, druge godine 50%, a treće 30%, koliki je ukupan porast količine đubriva?

Prve godine porast je iznosio 1,1, druge godine 1,5, a treće 1,3 puta veći u odnosu na prethodnu godinu. Kolika je prosječna stopa promjene količine korišćenih đubriva godišnje u ove tri godine?

Geometrijska sredina  $\sqrt[3]{1,1 \times 1,5 \times 1,3}$  je što je 1,289 ili 28,9% porasta godišnje.

Aritmetička sredina je  $(10\% + 50\% + 30\%)/3$  ili 30% porasta godišnje.

Ako je startna vrijednost iznosila 1 t, onda je primijenjeno:

- prve godine  $1 t \times 1,1 = 1,1 t$
- druge godine:  $1,1 t \times 1,5 = 1,65 t$
- treće godine:  $1,65 t \times 1,3 = 2,15 t$

Polazeći od aritmetičke sredine bilo bi

- prve godine  $1 t \times 1,3 = 1,3 t$
- druge godine:  $1,3 t \times 1,3 = 1,69 t$
- treće godine:  $1,69 t \times 1,3 = 2,20 t$

Polazeći od geometrijske sredine bilo bi

- prve godine  $1 t \times 1,289 = 1,289 t$
- druge godine:  $1,289 t \times 1,289 = 1,662 t$
- treće godine:  $1,662 t \times 1,289 = 2,142 t$

Na osnovu dobijenih rezultata vidi se da je upotreba geometrijske sredine ispravnija nego upotreba aritmetičke sredine.

#### 8.4.4 Kvartili

Kvantili su vrijednosti statističkog obilježja koje statistički niz dijele na  $q$  jednakih djelova. Kvantili četvrtog reda ili kvartili su vrijednosti statističkog obilježja koje statistički niz dijele na četiri jednaka dijela. Mogu se podijeliti na donji i gornji kvartil.

Donji kvartil dijeli statistički niz na dva dijela u odnosu 1:3, odnosno preciznije 25% elemenata statističkog skupa ima vrijednost manju ili jednaku donjem kvartilu.

Gornji kvartil dijeli statistički niz na dva dijela u odnosu 3:1, odnosno preciznije 75% elemenata statističkog skupa ima vrijednost manju ili jednaku gornjem kvartilu.

Srednji kvartil je često medijana i dijeli statistički niz u dva jednaka dijela 1:1, odnosno 50% elemenata statističkog skupa ima vrijednost manju ili jednaku srednjem kvartilu, a 50% elemenata statističkog skupa ima vrijednost veću od srednjeg kvartila.

Vrlo često se koristi interkvartilna razlika tj. razlika između donjeg i gornjeg kvartila, koja predstavlja raspon unutar kojeg se nalazi središnjih 50% elemenata statističkog niza.

### 8.4.5 Medijana

Medijana je vrijednost središnjeg mjerenja. Naime, podaci o mjerenjima poređani po veličini dijele se u dva jednako brojna dijela. Ako je broj podataka neparan, medijana je vrijednost središnjeg podatka, a ako je broj podataka paran, medijana predstavlja srednju vrijednost dva središnja podatka. Ako uzmemo vrijednosti 12,01; 12,03; 12,05 i 12,68 za koje je aritmetička sredina 12,19, medijana je 12,04. Dakle, medijana bolje reprezentuje skup podataka u odnosu na srednju vrijednost, jer na medijanu znatno manje utiču veliki ili mali granični podaci.

### 8.4.6 Standardna devijacija pojedinačnog mjerenja

Ako stvarna vrijednost  $x_0$  nije poznata u eksperimentu, kao što je obično slučaj u hemijskim analizama, onda se eksperimentalna greška  $e_i$  (koja predstavlja algebarsku devijaciju od prosječne vrijednosti kod  $i$ -tog mjerenja) dobija zamjenom  $x_0$  sa  $\bar{x}$ .

$$e_i = x_i - \bar{x}$$

Najčešće korišćeni način da se kvantifikuje preciznost tj. predstavi disperzija podataka mjerenja (ako je broj mjerenja manji od 30) je da se izračuna standardna devijacija pojedinačnog mjerenja,  $s$ , koja je pozitivna vrijednost drugog korijena varijanse uzorka  $s^2$ .

$$s^2 = \frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}$$

$$s = \sqrt{s^2}$$

Obično se kod poređenja rezultata prikazuje relativna standardna devijacija (RSD) tj. koeficijent varijacije uzorka koji predstavlja odnos vrijednosti standardne devijacije uzorka sa srednjom vrijednosti podataka u uzorku.

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$

Kod većeg broja mjerenja (ako je broj mjerenja veći od 30) standardna devijacija pojedinačnog mjerenja,  $\sigma$ , izračunava se prema formuli u kojoj je djelilac broj mjerenja,  $n$ .

$$\sigma^2 = \frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n}$$

### 8.4.7 Odbacivanje mjerenja sa velikom greškom

Postoje dva načina da se odbace mjerenja sa velikom greškom. Prvi način se odnosi direktno na prepoznavanje neuobičajene vrijednosti u laboratoriji, koji zahtijeva da se postupak ponovi. Drugi način se odnosi na korišćenje statističkih metoda.

Postoje dvije proste metode za prepoznavanje mjerenja sa velikom greškom, a to su: **test z rezultata** i **modifikovani test z rezultata**.

Kod testa z rezultata, ukoliko je apsolutna devijacija pojedinačnog mjerenja sa velikom greškom tri puta veća od standardne devijacije ( $z > 3$ ), onda se dato mjerenje odbacuje. Test z rezultata, iako korišćen, ima svoje mane jer standardna devijacija obuhvata i mjerenje sa velikom greškom,  $x_{vg}$ , koje ujedno utiče i na z rezultat.

$$z = \frac{|x_{vg} - \bar{x}|}{s}$$

Modifikovani test z rezultata ne podliježe uticaju mjerenja sa velikom greškom i zato je pouzdaniji. Kod ovog testa se koristi medijana apsolutnih devijacija (MAD). Kada se napravi skup svih apsolutnih vrijednosti i kada se te vrijednosti poređaju po veličini, tada se za taj skup pronade medijana prema već poznatom postupku.

$$MAD = \text{Medijan} \{|x_i - \bar{x}|\}$$

$$z_m = \frac{|x_{vg} - \bar{x}|}{MAD}$$

Ukoliko je apsolutna vrijednost devijacije mjerenja sa velikom greškom tri i po puta veća od MAD ( $z_m > 3,5$ ), tada se to mjerenje odbacuje.

### 8.4.8 Postupanje sa rezultatima ispod granice detekcije

Upotreba vrijednosti mjerenja koje su objektivno ispod granice detekcije (GD) neke metode značajno može da utiče na konačne rezultate, o čemu se mora voditi računa kod poređenja podataka ili niza podataka. Postoji nekoliko različitih načina za postupanje sa ovakvim podacima:

- 1) Izmjerena vrijednost se uzima u razmatranje iako je nepouzdana. Ovaj način se primjenjuje samo u posebnim slučajevima, kada nema drugog izbora i kada analitičar iskustveno procijeni da je ovaj način prihvatljiv, kada ne postoje uslovi za npr. mjerenja osjetljivijom metodom.
- 2) Numerička vrijednost za granicu detekcije se koristi umjesto dobijene vrijednosti i prikazuje se kao <GD (manje od GD), što utiče na srednju vrijednost i standardnu devijaciju. U ovakvim slučajevima postoji opasnost da se ovakvi rezultati precijene u daljim razmatranjima.
- 3) Polovina vrijednosti za granicu detekcije se koristi umjesto dobijene vrijednosti ukoliko se ne raspolaže nekom drugom vrijednošću koja je ustanovljena nekom drugom metodom.
- 4) Izračunava se procijenjena vrijednost na osnovu sljedeće formule:

$$\text{Procijenjena vrijednost} = (100 - A) \times GD$$

gdje je: A – procenat broja mjerenja od ukupnog broja mjerenja koja su ispod GD.

- 5) Umjesto dobijene vrijednosti stavlja se nula. U ovakvim slučajevima postoji opasnost da se ovakvi rezultati potcijene u daljim razmatranjima, jer utiču na srednju vrijednost i na standardnu devijaciju.

### 8.4.9 Grafičko prikazivanje rezultata

Rezultati mjerenja i odgovarajuće statistike mogu se predstavljati na različite načine. Za grafičko predstavljanje važne su sljedeće veličine: pojedinačne vrijednosti, srednja vrijednost, medijan, kvartili, standardna devijacija pojedinačnog mjerenja i standardna devijacija srednje vrijednosti, minimalna i maksimalna vrijednost, itd.

Obično se statističke vrijednosti crtaju sa tačkama, „kućicama“ i graničnicima kako je to prikazano na slici 44. Vrijednosti ispod i iznad graničnika ne moraju da se crtaju. Posebno je važno sagledati kako su postavljene vrijednosti za „kućicu“ koja definiše užu interval vjerovatnoće pojavljivanja mjernih vrijednosti. Prve dvije naspramne stranice kućice mogu biti definisane, npr. kvartilima, a graničnici nekim drugim vrijednostima koje definišu širi interval, na primjer, minimalna i maksimalna vrijednost.

### 8.4.10 Primjeri statističke obrade rezultata

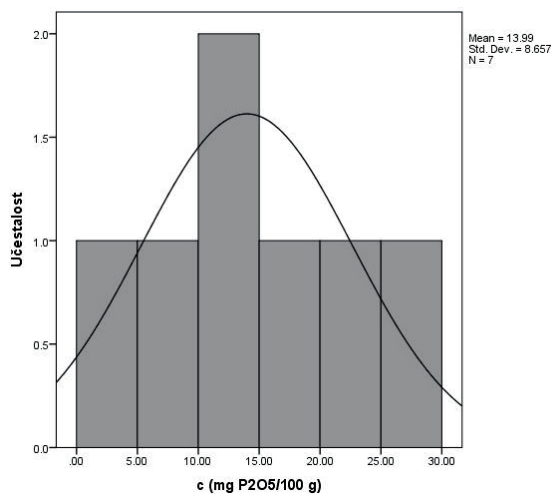
Potrebno je uraditi osnovnu statističku obradu podataka koji se odnose na sadržaj pristupačnog fosfora u zemljištu koje se koristi za poljoprivrednu proizvodnju. Raspolaze se sa sedam (primjer 1) i četrnaest (primjer 2) mjerenja. Broj mjerenja je znatno manji od 30, što znači da će se statistika raditi prema Studentovoj raspodjeli, a ne prema normalnoj raspodjeli. Važni rezultati statističke obrade su: srednja vrijednost, medijana, standardna devijacija ( $s$ ) i varijansa ( $s^2$ ). Rezultati statističke obrade su prikazani u tabelama 22 i 23, kao i na slikama 42, 43 i 44.

**Tabela 22.** Rezultati statističke obrade za primjer 1

BROJ MJERENJA	Rezultati mjerenja	Sortirano mjerenje	$ x_i - \bar{x} $	$(x_i - \bar{x})^2$	$z$	$z_m$
1	22,10	1,9	12,09	146,17	1,40	1,49
2	5,20	5,2	8,79	77,26	1,02	1,08
3	14,50	10,3	3,69	13,62	0,43	0,45
4	10,30	14,5	0,51	0,26	0,06	0,06



5	25,10	18,8	4,81	23,14	0,56	0,59
6	1,90	22,1	8,11	65,77	0,94	1,00
7	18,80	25,1	11,11	123,43	1,28	1,37
$\Sigma$	97,9			449,65		
	13,99					
M		14,5				
s				8,66		
Varijansa, $s^2$				74,94		

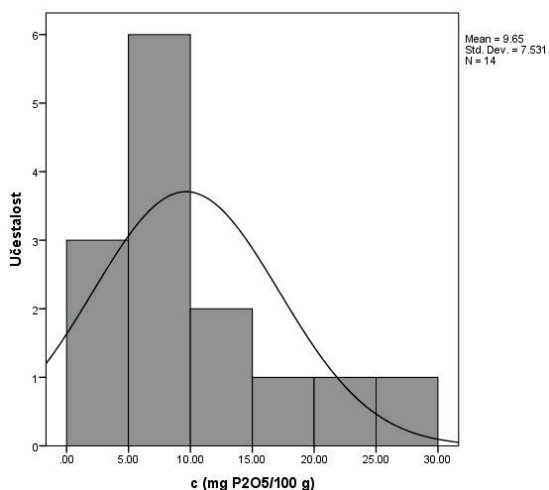


Slika 42. Histogram (raspodjela rezultata mjerenja) za primjer 1

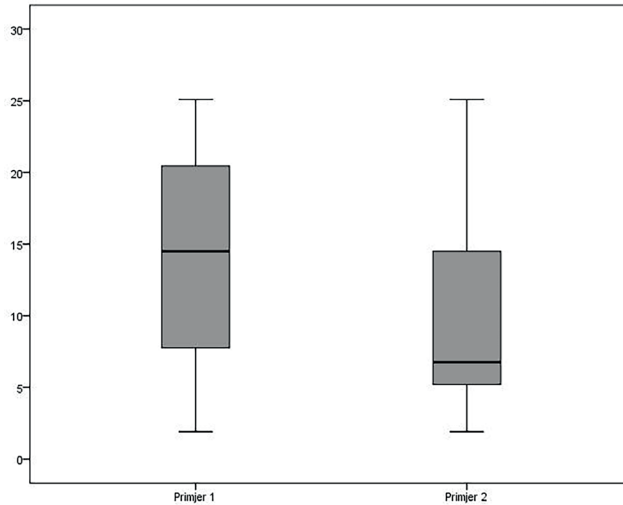
Tabela 23. Rezultati statističke obrade za primjer 2

BROJ MJERENJA	Rezultati mjerenja	Sortirano mjerenje	$ x_i - \bar{x} $	$(x_i - \bar{x})^2$	z	$Z_m$
1	2,30	1,9	7,75	60,06	1,03	1,67
2	2,90	2,3	7,35	54,02	0,98	1,58
3	5,40	2,9	6,75	45,56	0,90	1,45
4	6,20	5,2	4,45	19,80	0,59	0,96

5	5,60	5,4	4,25	18,06	0,56	0,91
6	7,30	5,6	4,05	16,40	0,54	0,87
7	7,50	6,2	3,45	11,90	0,46	0,74
8	22,10	7,3	2,35	5,52	0,31	0,51
9	5,20	7,5	2,15	4,62	0,29	0,46
10	14,50	10,3	0,65	0,42	0,09	0,14
11	10,30	14,5	4,85	23,52	0,64	1,04
12	25,10	18,8	9,15	83,72	1,22	1,97
13	1,90	22,1	12,45	155,00	1,65	2,68
14	18,80	25,1	15,45	238,70	2,05	3,32
Σ	135,1			737,34		
	9,65					
M		6,75				
s				7,53		
Varijansa, s <sup>2</sup>				56,72		



**Slika 43.** Histogram (raspodjela rezultata mjerenja) za primjer 2



**Slika 44.** Grafički prikaz rezultata mjerenja primjera 1 i 2 (medijana i interkvartilni raspon – interval koji obuhvata 50% svih mjerenja, tj. razliku između III i I kvartila)

Kao što se vidi u tabelama 22 i 23, vrijednosti modificiranog  $z$  rezultata,  $z_m$ , manji su od 3,5, tako da nije bilo potrebe za odbacivanjem nijednog mjerenja kod oba primjera.



## 9 ZADACI SA RJEŠENJEM

1. Izračunati masu zemljišnog sloja od 0 do 30 cm, površine 1 ha, za prosječnu specifičnu masu zemljišta  $1,5 \text{ g/cm}^3$ .

$$V = 10000 \text{ m}^2 \times 0,3 \text{ m}$$
$$V = 3000 \text{ m}^3$$

Masa zemljišnog sloja se dobija množenjem specifične mase zemljišta i zapremine sloja.

$$m = 1,5 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times 3 \times 10^9 \text{ cm}^3$$
$$m = 4,5 \times 10^9 \text{ g}$$
$$m = 4,5 \times 10^6 \text{ kg}$$

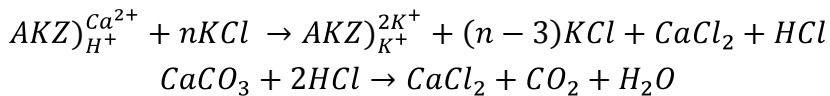
2. Kolika je pH vrijednost vodene suspenzije zemljišta ako je koncentracija hidroksilnih jona  $10^{-8}$ ?

$$pH + pOH = 14$$
$$pH = 14 - (-\log[OH^-])$$
$$pH = 14 + \log 10^{-8}$$
$$pH = 6$$

3. Kolika je koncentracija vodonikovih jona u zemljišnom rastvoru, ako je  $pOH = 9$ ?

$$\begin{aligned} pH &= 14 - 9 \\ -\log[H^+] &= 5 \\ [H^+] &= 10^{-5} \end{aligned}$$

4. Hemijskom jednačinom prikazati promjene koje se dešavaju prilikom tretiranja karbonatnog zemljišta sa 1 M KCl?



5. Izračunati hidrolitičku kiselost u mekv/100 g ukoliko je utrošak 0,1 M NaOH (faktora koncentracije 1,002) iznosio 5 mL, a za titraciju je otpipetirano 20 mL ekstrakta (filtrata).

$$H = \frac{V \times F \times 0,1 \times 1,75 \times 100}{m}$$

50 mL ekstrakta : 20 g zemljišta = 20 mL ekstrakta : x g zemljišta

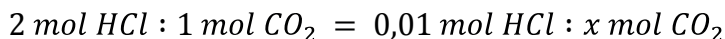
$$\begin{aligned} x &= \frac{20 \text{ g} \times 20 \text{ mL}}{50 \text{ mL}} \\ x &= 8 \text{ g zemljišta} \end{aligned}$$

$$H = \frac{5 \times 1,002 \times 0,1 \times 1,75 \times 100}{8}$$

$$H = 10,96 \text{ mekv } H^+ / 100 \text{ g zemljišta}$$

6. Koliko mg CO<sub>2</sub> će se osloboditi u reakciji karbonata sa 0,01 mol HCl?  
M(CO<sub>2</sub>) = 44,01 g/mol





$$x = \frac{1 \text{ mol} \times 0,01 \text{ mol}}{2 \text{ mol}}$$

$$x = 0,005 \text{ mol CO}_2$$

$$m = n \times M$$

$$m = 0,005 \text{ mol CO}_2 \times 44,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$m = 220 \text{ mg}$$

7. Tretiranjem zemljišta sa hlorovodoničnom kiselinom oslobođeno je 35 mL CO<sub>2</sub> na temperaturi 25 °C i pritisku 101,3 kPa. Izračunati sadržaj ukupnih karbonata u zemljištu, ako je za kvantitativnu analizu izvagano 500 mg zemljišta.

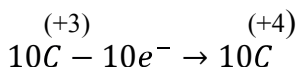
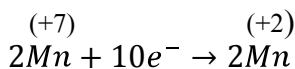
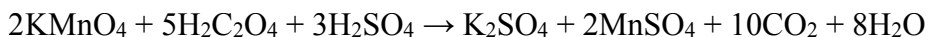
$$\% \text{ CaCO}_3 = \frac{V \times k \times 2,274 \times 100}{m}$$

Na osnovu pritiska i temperature, iz tabele 5 se očitava k, koje je u ovom slučaju 1,859.

$$\% \text{ CaCO}_3 = \frac{35 \times 1,859 \times 2,274 \times 100}{500}$$

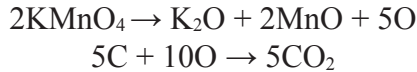
$$\% \text{ CaCO}_3 = 29,6$$

8. Objasniti oksido-redukcionu hemijsku reakciju kalijum permanganata i oksalne kiseline u kiseloj sredini. Šta je oksidaciono, a šta redukciono sredstvo? Koliko elektrona učestvuje u razmjeni?



Mangan se redukuje od oksidacionog stanja (+7) do (+2), a ugljenik oksiduje od oksidacionog stanja (+3) do (+4). To znači da je Mn oksidaciono sredstvo, a ugljenik redukciono. U razmjeni učestvuje deset elektrona.

9. Izračunati masu ugljenika koja se oksiduje do  $\text{CO}_2$  pomoću 1 mmol  $\text{KMnO}_4$ .  
 $M(\text{C}) = 12,01 \text{ g/mol}$



Prema hemijskoj reakciji, razlaganjem 4 mol  $\text{KMnO}_4$  u kiseljoj sredini nastaje 10 mol O. Pomenuta količina nascentnog kiseonika će oksidovati 5 mol C.

$$4 \text{ mol } \text{KMnO}_4 : 5 \text{ mol } \text{C} = 1 \text{ mmol } \text{KMnO}_4 : x \text{ mmol } \text{C}$$

$$x = \frac{5 \text{ mol} \times 1 \text{ mmol}}{4 \text{ mol}}$$

$$x = 1,25 \text{ mmol } \text{C}$$

$$m = 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 12,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$m = 0,015 \text{ g } \text{C}$$

10. Izračunajte koliko mg  $\text{KMnO}_4$  će da oksiduje 10 mg  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  u kiseljoj sredini. Koliko mL 0,02 M  $\text{KMnO}_4$  sadrži tu masu?  $M(\text{KMnO}_4) = 158,03 \text{ g/mol}$ ;  $M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 90,03 \text{ g/mol}$



$$(2 \times 158,03 \text{ g}) \text{KMnO}_4 : (5 \times 90,03 \text{ g}) \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = x \text{ mg } \text{KMnO}_4 : 10 \text{ mg } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

$$x = \frac{316,06 \text{ g} \times 10 \text{ mg}}{450,15 \text{ g}}$$

$$x = 7,02 \text{ mg } \text{KMnO}_4$$

$$n = \frac{m}{M}$$

$$n = \frac{7,02 \times 10^{-3} \text{ g}}{158,03 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}$$

$$n = 4,44 \times 10^{-5} \text{ mol } \text{KMnO}_4$$



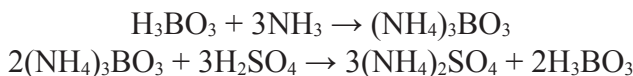
$$V = \frac{n}{c}$$

$$V = \frac{4,44 \times 10^{-5} \text{ mol}}{0,02 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}$$

$$V = 2,22 \times 10^{-3} \text{ L}$$

$$V = 2,22 \text{ mL}$$

11. Za određivanje sadržaja ukupnog N u zemljištu uzeto je 1 g zemljišta. Nakon razaranja sumpornom kiselinom uz prisustvo katalizatora uzorak je kvantitativno prelijet u normalni sud od 50 mL. Iz alikvota zapremine 15 mL destilovan je azot. Za prihvatanje destilata korišćena je borna kiselina. Utrošak standardnog rastvora 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> faktora koncentracije 1,000 iznosio je za kontrolnu probu 0,15 mL, a za uzorak 9,50 mL. Izračunati sadržaj ukupnog N u zemljištu? M(N) = 14,01 g/mol



$$V = 9,50 \text{ mL} - 0,15 \text{ mL}$$

$$V = 9,35 \text{ mL}$$

Na osnovu hemijskih reakcija hvatanja amonijaka u bornoj kiselini i titracije sa sumpornom kiselinom, utvrđuje se da je 3 mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ekvivalentno sa 2 mol H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> odnosno 6 mol NH<sub>3</sub>. To znači da 1 mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> odgovara količini od 2 mol NH<sub>3</sub>.

$$n = c \times V$$

$$n = 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \times 0,00935 \text{ dm}^3$$

$$n = 0,4675 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4$$

To je ekvivalentno sa 0,935 mmol NH<sub>3</sub>, odnosno istom tolikom količinom N.

$$m = n \times M$$

$$m = 0,935 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 14,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$m = 0,0131 \text{ g N}$$

$$50 \text{ mL rastvora} : 15 \text{ mL} = 1 \text{ g} : x \text{ g}$$

$$x = \frac{15 \text{ mL} \times 1 \text{ g}}{50 \text{ mL}}$$

$$x = 0,3 \text{ g}$$

$$0,0131 \text{ g N} : 0,3 \text{ g zemljišta} = x \text{ g N} : 100 \text{ g zemljišta}$$

$$x = \frac{0,0131 \text{ g} \times 100 \text{ g}}{0,3 \text{ g}}$$

$$x = 4,37\%$$

12. Odrediti maseni odnos C i N u smješi za kompostiranje koja se sastoji od 25 kg opalog lišća, 5 kg kuhinjskih ostataka i 1 kg taloga od kafe.

Za izračunavanje mase C i N u smješi koriste se vrijednosti sadržaja C i N u navedenim materijalima za kompostiranje (tabela 24).

**Tabela 24.** Sadržaj ugljenika i azota u materijalima za kompostiranje

MATERIJAL	C (%)	N(%)
Leguminozno sijeno, suvo	40	2,0–2,5
Neguminozno sijeno, suvo	40	1,0–1,5
Govedi stajnjak, svježi	12–20	0,6–1,0
Konjski stajnjak, svježi	20–35	0,5–1,0
Kokošiji stajnjak, svježi	10,5–20	1,5–3,0
Kokošiji stajnjak (tovni pilići), svježi	20–32,5	1,3–2,0
Pšenična ili ovsena slama, suva	48	0,5
Pokošena trava, svježa	10–15	1–2
Opalo lišće	20–35	0,4–1,0
Novine ili karton, suvi	40	0,1
Piljevina	25–50	0,1
Talog od kafe	25	1,0
Ostaci/otpad od lisnatog povrća, svježi	10	1,0
Ostaci/otpad od škrobnog povrća	15	1,0

Kuhinjski otpad	10–20	1–2
Otpad od voća	8	0,5
Morske alge, svježe	10	1,0
Korovi, svježiji	10	1–4

Opalo lišće

$$25 \text{ kg} \times 0,2 = 5 \text{ kg C}$$

$$25 \text{ kg} \times 0,004 = 0,1 \text{ kg N}$$

Kuhinjski ostaci

$$5 \text{ kg} \times 0,1 = 0,5 \text{ kg C}$$

$$5 \text{ kg} \times 0,01 = 0,05 \text{ kg N}$$

Talog od kafe

$$1 \text{ kg} \times 0,25 = 0,25 \text{ kg C}$$

$$1 \text{ kg} \times 0,01 = 0,01 \text{ kg N}$$

Smješa za kompostiranje sadrži  $5 \text{ kg} + 0,5 \text{ kg} + 0,25 \text{ kg} = 5,75 \text{ kg}$  ugljenika i  $0,1 \text{ kg} + 0,05 \text{ kg} + 0,01 \text{ kg} = 0,16 \text{ kg}$  azota.

Odnos C/N

$$\frac{5,75 \text{ kg}}{0,16 \text{ kg}} = 35,94 \approx 36 \text{ dijelova C prema 1 dijelu N}$$

13. Izračunati masu NaOH potrebnu za pripremanje 500 g 20% (m/m) rastvora.

$$20 \text{ g NaOH} : 100 \text{ g R} = x \text{ g NaOH} : 500 \text{ g R}$$

$$x = \frac{20 \text{ g} \times 500 \text{ g}}{100 \text{ g}}$$

$$x = 100 \text{ g}$$

14. Izračunati masu NaOH potrebnu za pripremanje 2L 20% (m/v) rastvora.

$$20 \text{ g NaOH} : 100 \text{ mL R} = x \text{ g NaOH} : 2000 \text{ mL R}$$

$$x = \frac{20 \text{ g} \times 2000 \text{ mL}}{100 \text{ mL}}$$

$$x = 400 \text{ g NaOH}$$

15. Izračunati masu NaOH potrebnu za pripremanje 250 mL 1 M NaOH.

$M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g/mol}$

$$n = c \times V$$
$$n = 1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \times 0,25 \text{ dm}^3$$
$$n = 0,25 \text{ mol}$$

$$m = 0,25 \text{ mol} \times 40 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$
$$m = 10 \text{ g}$$

16. Koliko g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  je potrebno za pripremu 0,5 L osnovnog standardnog rastvora koji sadrži 1000 mg  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{dm}^3$ ?  $M(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 136,09 \text{ g/mol}$ ;

$M(\text{P}_2\text{O}_5) = 283,89 \text{ g/mol}$

$$m = 1000 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 0,5 \text{ L}$$
$$m = 500 \text{ mg } \text{P}_2\text{O}_5$$

2 mol  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  je ekvivalentno sa 1 mol  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

$(2 \times 136,09 \text{ g}) \text{KH}_2\text{PO}_4 : 283,89 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5 = x \text{ mg } \text{KH}_2\text{PO}_4 : 500 \text{ mg } \text{P}_2\text{O}_5$

$$x = \frac{272,18 \text{ g} \times 500 \text{ mg}}{283,89 \text{ g}}$$

$$x = 479,38 \text{ mg } \text{KH}_2\text{PO}_4$$

17. Izračunati sadržaj  $\text{K}_2\text{O}$  u rastvoru koncentracije 5,5% (m/v)  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  i 4,5% (m/v) KCl.

U 100 mL rastvora nalazi se 5,5 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  i 4,5 g KCl.  $M(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 136,09 \text{ g/mol}$ ;  $M(\text{KCl}) = 74,55 \text{ g/mol}$ ;  $M(\text{K}_2\text{O}) = 94,2 \text{ g/mol}$

$$136,09 \text{ g } \text{KH}_2\text{PO}_4 : 39,1 \text{ g } \text{K} = 5,5 \text{ g } \text{KH}_2\text{PO}_4 : x \text{ g } \text{K}$$

$$x = \frac{39,1 \text{ g} \times 5,5 \text{ g}}{136,09 \text{ g}}$$

$$x = 1,58 \text{ g K}$$

$$74,55 \text{ g KCl} : 39,1 \text{ g K} = 4,5 \text{ g KCl} : x \text{ g K}$$

$$x = \frac{39,1 \text{ g} \times 4,5 \text{ g}}{74,55 \text{ g}}$$

$$x = 2,36 \text{ g K}$$

Ukupno je  $1,58 \text{ g} + 2,36 \text{ g} = 3,94 \text{ g}$ .

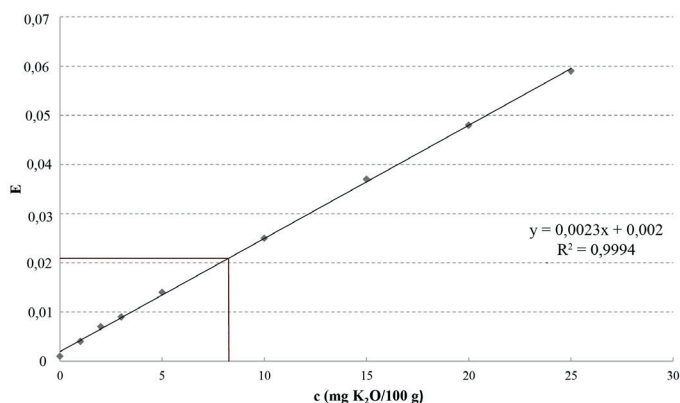
$$94,2 \text{ g K}_2\text{O} : 78,2 \text{ g K} = x \text{ g K}_2\text{O} : 3,94 \text{ g K}$$

$$x = \frac{94,2 \text{ g} \times 3,94 \text{ g}}{78,2 \text{ g}}$$

$$x = 4,75 \text{ g K}$$

To znači da je koncentracija  $\text{K}_2\text{O}$  4,75% (m/v).

18. Očitavanja intenziteta emitovane svjetlosti na plamenom fotometru za seriju radnih standardnih rastvora kalijuma sa koncentracijama koje odgovaraju ekvivalentu od 1; 2; 3; 5; 10; 15 i 20 mg/100 g zemljišta iznosila su: 0,004; 0,007; 0,009; 0,014; 0,025 i 0,037; 0,048 i 0,059; dok je za ekstrakciono sredstvo (AL rastvor) očitavanje bilo 0,001. Kod uzorka je izmjerena vrijednost 0,021. Količina je koncentracija kalijuma u tom uzorku izražena u mg  $\text{K}_2\text{O}/100 \text{ g}$ ?



**Slika 45.** Kalibraciona kriva za određivanje sadržaja pristupačnog kalijuma u zemljištu

Na osnovu linearne zavisnosti prikazane na slici 45, a koristeći vrijednost intenziteta emitovane svjetlosti za uzorak se izračunava koncentracija kalijuma u zemljištu.

$$c = \frac{0,021 - 0,002}{0,0023}$$

$$c = 8,3 \text{ mg } K_2O/100 \text{ g}$$

19. Koliko g  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  je potrebno za pripremanje 1 L osnovnog standardnog rastvora koncentracije 1000 ppm Cu?  $M(CuSO_4 \cdot 5H_2O) = 249,69 \text{ g/mol}$ ;  $M(Cu) = 63,55 \text{ g/mol}$

$$249,69 \text{ g } CuSO_4 \cdot 5H_2O : 63,55 \text{ g } Cu = x \text{ mg } CuSO_4 \cdot 5H_2O : 1000 \text{ mg } Cu$$

$$x = \frac{249,69 \text{ g} \times 1000 \text{ mg}}{63,55 \text{ g}}$$

$$x = 3929 \text{ mg } CuSO_4 \cdot 5H_2O$$

20. Koliku zapreminu standardnog rastvora Fe koncentracije 100 ppm je potrebno uzeti za pripremanje serije radnih standardnih rastvora koji sadrže 1 ppm, 2 ppm, 3 ppm, 5 ppm, 7 ppm i 10 ppm Fe u normalnim sudovima od 50 mL?

$$m_1 = c_1 \times V$$

$$m_1 = 1 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 0,05 \text{ L}$$

$$m_1 = 0,05 \text{ mg}$$

Analogno tome,  $m_2=0,1 \text{ mg}$ ,  $m_3=0,15 \text{ mg}$ ,  $m_4=0,25 \text{ mg}$ ,  $m_5=0,35 \text{ mg}$  i  $m_6=0,5 \text{ mg}$

$$V_1 = \frac{0,05 \text{ mg}}{100 \frac{\text{mg}}{\text{L}}}$$

$$V_1 = 5 \times 10^{-4} \text{ L}$$

$$V_1 = 0,5 \text{ mL}$$

Analogno tome,  $V_2=1 \text{ mL}$ ,  $V_3=1,5 \text{ mL}$ ,  $V_4=2,5 \text{ mL}$ ,  $V_5=3,5 \text{ mL}$  i  $V_6=5 \text{ mL}$ .

21. Mokrim postupkom sa kiselinama je razoreno 0,5 g suve peteljke vinove loze i kvantitativno prenjeto u normalni sud od 100 mL. Metodom plamene atomske apsorpcione spektrofotometrije je izmjerena koncentracija Zn u dobijenom digestu od 0,3 ppm. Izračunati sadržaj Zn u peteljci u mg/kg.

Na osnovu koncentracije Zn u digestu izračunati masu Zn koja se nalazi u 100 mL digesta.

$$0,3 \text{ mg Zn} : 1000 \text{ mL rastvora} = x \text{ mg Zn} : 100 \text{ mL rastvora}$$

$$x = \frac{0,3 \text{ mg} \times 100 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}}$$

$$x = 0,03 \text{ mg Zn}$$

S obzirom da 0,5 g suve peteljke sadrži 0,03 mg Zn, izračunati koliko se Zn nalazi u 1 kg peteljke.

$$0,03 \text{ mg Zn} : 0,5 \text{ g peteljke} = x \text{ mg Zn} : 1000 \text{ g peteljke}$$

$$x = \frac{0,03 \text{ mg} \times 1000 \text{ g}}{0,5 \text{ g}}$$

$$x = 60 \text{ mg Zn/kg}$$

22. Koliko kg N, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i K<sub>2</sub>O se nalazi u 2 t NPK đubriva 6:18:24?

U 100 kg đubriva navedene formulacije se nalazi 6 kg N, 18 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i 24 kg K<sub>2</sub>O. To znači da će u 2000 kg biti 20 puta više i to: 120 kg N, 360 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i 480 kg K<sub>2</sub>O.

23. Izračunati sadržaj N u đubrivu koje sadrži 77% NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> i 23% CaCO<sub>3</sub>.  
M(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) = 80,04 g/mol; M(N) = 14,01 g/mol

$$80,04 \text{ g NH}_4\text{NO}_3 : 28,02 \text{ g N} = 77 \text{ g NH}_4\text{NO}_3 : x \text{ g N}$$

$$x = \frac{28,02 \text{ g} \times 77 \text{ g}}{80,04 \text{ g}}$$

$$x = 26,96 \text{ g N}$$

To znači da je koncentracija N 26,96% (m/m).

24. Izračunati masu NPK đubriva 8:16:24 koja sadrži 500 kg  $P_2O_5$ . Takođe, izračunati koliko kg N i  $K_2O$  se nalazi u toj masi đubriva.

$$16 \text{ kg } P_2O_5 : 100 \text{ kg đubriva} = 500 \text{ kg } P_2O_5 : x \text{ kg đubriva}$$

$$x = \frac{100 \text{ kg} \times 500 \text{ kg}}{16 \text{ kg}}$$

$$x = 3125 \text{ kg đubriva}$$

$$8 \text{ kg N} : 100 \text{ kg đubriva} = x \text{ kg N} : 3125 \text{ kg đubriva}$$

$$x = \frac{8 \text{ kg} \times 3125 \text{ kg}}{100 \text{ kg}}$$

$$x = 250 \text{ kg N}$$

$$24 \text{ kg } K_2O : 100 \text{ kg đubriva} = x \text{ kg } K_2O : 3125 \text{ kg đubriva}$$

$$x = \frac{24 \text{ kg} \times 3125 \text{ kg}}{100 \text{ kg}}$$

$$x = 750 \text{ kg } K_2O$$

25. Tečno PK đubrivo sastava 21% (m/v)  $P_2O_5$  i 28% (m/v)  $K_2O$  preporučuje se za primjenu u vinogradima u koncentraciji od 350 do 600 mL/hL. Koliko g  $P_2O_5$  tj.  $K_2O$  se nalazi u 1000 L?

Ako u obzir uzmemo maksimalnu koncentraciju od 600 mL/hL, tj. 6 mL/L, to znači da će za pripremu 1000 L rastvora biti potrebno 6000 mL tečnog đubriva.

$$21 \text{ g } P_2O_5 : 100 \text{ mL đubriva} = x \text{ g } P_2O_5 : 6000 \text{ mL đubriva}$$

$$x = \frac{21 \text{ g} \times 6000 \text{ mL}}{100 \text{ mL}}$$

$$x = 1260 \text{ g } P_2O_5$$

$$28 \text{ g } K_2O : 100 \text{ mL đubriva} = x \text{ g } K_2O : 6000 \text{ mL đubriva}$$

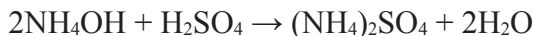
$$x = \frac{28 \text{ g} \times 6000 \text{ mL}}{100 \text{ mL}}$$

$$x = 1680 \text{ g } K_2O$$

Koncentracija rastvora za folijarno prihranjivanje bi bila 1,26 g  $P_2O_5$ /L odnosno 1,68 g  $K_2O$ /L.



26. Koliko mg  $\text{NH}_4\text{OH}$  će se neutralizovati sa 1 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?  $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,08$  g/mol;  $M(\text{NH}_4\text{OH}) = 35,04$  g/mol

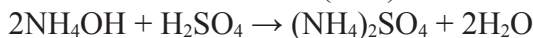
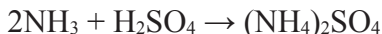


$$(2 \times 35,04 \text{ g}) \text{NH}_4\text{OH} : 98,08 \text{ g H}_2\text{SO}_4 = x \text{ mg NH}_4\text{OH} : 1000 \text{ mg H}_2\text{SO}_4$$

$$x = \frac{70,08 \text{ g} \times 1000 \text{ mg}}{98,08 \text{ g}}$$

$$x = 714,52 \text{ mg NH}_4\text{OH}$$

27. Nakon završene destilacije azota i hvatanja amonijaka u 0,25 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  faktora koncentracije 1,007, višak (nepreoregovana količina) kiseline je neutralizovan sa 15 mL 0,5 M NaOH faktora koncentracije 1,000. Kolika količina (mol)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  je bila u višku? Koliko azota je bilo u alikvotu uzorka?  $M(\text{N}) = 14,01$  g/mol



$$n = c \times V$$

$$n = 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \times 0,015 \text{ dm}^3$$

$$n = 0,0075 \text{ mol NaOH}$$

$$1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 : 2 \text{ mol NaOH} = x \text{ mol H}_2\text{SO}_4 : 0,0075 \text{ mol NaOH}$$

$$x = \frac{1 \text{ mol} \times 0,0075 \text{ mol}}{2 \text{ mol}}$$

$$x = 0,00375 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

$$x = 3,75 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4$$

Dakle, količina od 3,75 mmol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bila je u višku.

Imajući u vidu standardnu proceduru rada, 50 mL 0,25 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se sipa u erlenmajer za hvatanje amonijaka. Koristeći ovaj podatak može se izračunati početna količina  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

$$n = c \times V$$

$$n = 0,25 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \times 1,007 \times 0,05 \text{ dm}^3$$

$$n = 0,0126 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

Proreagovana  $\text{H}_2\text{SO}_4$  je  $0,0126 \text{ mol} - 0,00375 \text{ mol} = 0,00885 \text{ mol}$

Na osnovu hemijske reakcije vidi se da je količina  $\text{NH}_3$  (isto tako i N) dvostruko veća od količine proreagovane  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i iznosi  $0,0177 \text{ mol}$ .

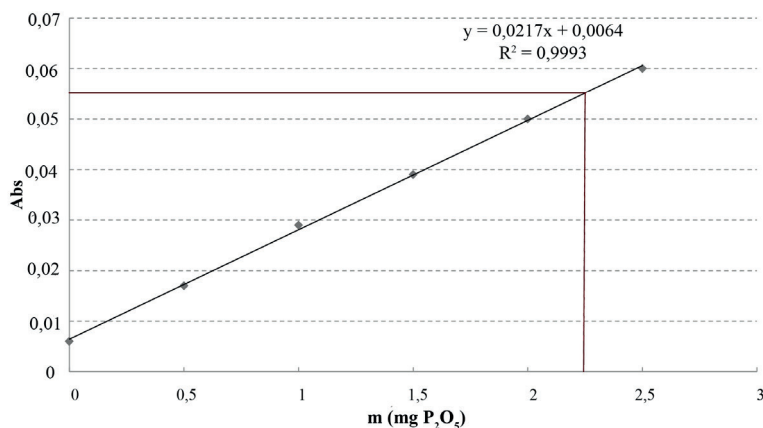
$$m = n \times M$$

$$m = 0,0177 \text{ mol} \times 14,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$m = 0,248 \text{ g N}$$

$$m = 248 \text{ mg N}$$

28. Izračunati sadržaj u vodi rastvorljivog fosfora (izraženog kao  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) u NPK đubrivu (određivanog prema metodi opisanoj u ovom praktikumu), ako su vrijednosti apsorbancije za seriju standardnih rastvora koji u 100 mL sadrže po 0,5; 1; 1,5; 2 i 2,5 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$  iznosile 0,017; 0,029; 0,039; 0,050 i 0,060. Očitavanje za kontrolnu probu je iznosilo 0,006. Redosljed razblaživanja je bio sljedeći: 4,99955 g – 500 mL – 25 mL – 250 mL – 25 mL. Vrijednost apsorbancije u odgovarajućem alikvotu rastvora đubriva je iznosila 0,055.



**Slika 46.** Kalibraciona kriva za određivanje sadržaja fosfora u alikvotu đubriva

Na osnovu linearne zavisnosti prikazane na slici 46, a koristeći vrijednost apsorbancije za uzorak se izračunava masa  $P_2O_5$  u alikvotu đubriva.

$$m = \frac{0,055 - 0,0064}{0,0217}$$
$$m = 2,24 \text{ mg } P_2O_5$$

Uzimajući u obzir redosljed razblaživanja izračunava se D.

$$D = \frac{500 \times 250}{25 \times 25}$$
$$D = 200$$

$$\%P_2O_5 = \frac{m \times D \times 100}{1000 \times m_0}$$

$$\%P_2O_5 = \frac{2,24 \times 200 \times 100}{1000 \times 4,99955}$$

$$\%P_2O_5 = 8,96$$



## BIBLIOGRAFIJA

1. Allison F.E.: *Soil Organic Matter and Its Role in Crop Production*. Elsevier, Amsterdam, 1973.
2. Allison L.E., Moodie C.D.: Carbonate methods of soil analysis, Part 2. *Agronomy Monograph* **9**, Second edition, ASA, CSSA and SSSA, 1965, pp. 1379–1400.
3. American Society for Testing and Materials: Standard test methods for moisture, ash, and organic matter of peat and other organic soils. *ASTM D Standards*, 2974–2987 (2003).
4. Anđelković, K., Vučković, G., Zarić, S., Hodžić, I., Milosavljević, E., Juranić, N.: *Zbirka zadataka iz opšte hemije sa rešenim primerima*. Izdavački centar Hemijskog fakulteta, Beograd, 2004.
5. Ankerman, D., Large, R.: *Agronomy Handbook*. Midwest Laboratories Inc., Omaha, NE, 2013.
6. Ankerman, D., Large, R.: *Minor elements. Soil and Plant Analysis*. Soil Science Society of America, Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1977, pp. 34–45.
7. Bach-Dragutinović, B., Mayer, B.: *Praktikum opće i anorganske kemije*. Četvrto izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
8. Barral, M.T., Paradelo, R.: A review on the use of phytotoxicity as a compost quality indicator. *Dynamic Soil, Dynamic Plant* **5**, 36–44 (2011).
9. Bazne hemikalije. Karbamid (urea). Određivanje sadržaja azota. Volumetrijska metoda. JUS H.B8.150, 1985.
10. Blakemore, L.C., Searle, P.L., Daly, B.K.: *Methods for chemical analyses of soils*. N.Z. Soil Bureau Sci. Rep. IOA, 1972.
11. Bower, C.A., Reitemeier, R.F., Fireman, M.: Exchangeable cation analysis of saline and alkali soils. *Soil Sci.* **73**, 251–261 (1952).
12. Bremner, J.M., Keeney, D.R.: Steam distillation methods for determination of ammonium, nitrate, and nitrite. *Anal. Chim. Acta* **32**, 485–495 (1965).

13. Bremner, J.M.: Determination of nitrogen in soil by the Kjeldahl method. *The Journal of Agricultural Science* **55**(1), 11–33 (1960).
14. Bunzenov plamenik. <https://www.deltaed.co.nz/product/bunsen-burner-lpg/>
15. Carter, M.R., Gregorich, E.G.: *Soil Sampling and Methods of Analysis*. Second Edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2007.
16. Čivić, H., Šaćiragić, B., Elezi, Dž.: *Agrohemija sa ishranom biljaka*. Graforad, Travnik, 2004.
17. Danneberg, O.H.: Huminstoffextraktion mit Chelex 100. Standardverfahren. Bodenuntersuchungen A. 4.4.1.1. Grobfraktionierung der Extrakte und Herstellung von wasserlöslichen Trockenpräparaten durch Gefriertrocknung. Bodenuntersuchungen A. 4.4.2.1. Optische Analyse von Huminstoffextrakten. Bodenuntersuchungen A. 4.4.3.1. Chromatographie von Huminstoffen. Bodenuntersuchungen A. 4.4.4.1. In: *Methodenbuch, Band I: Die Untersuchung von Böden*. VDLUFA-Verlag, Darmstadt, Germany, 2001.
18. *Dijamant opasnosti*. National Fire Protection Association (NFPA) 704. [https://en.wikipedia.org/wiki/NFPA\\_704](https://en.wikipedia.org/wiki/NFPA_704)
19. Drouineau, G.: Dosage rapide du calcaire actif des sols. Nouvelles données sur la repetition et la nature des fractions calcaires. *Ann. Agron.* **2**, 441–450 (1942).
20. Džamić, R., Stevanović, D., Jakovljević, M.: *Praktikum iz agrohemije*. Poljoprivredni fakultet, Beograd-Zemun, 1996.
21. Egner, H., Riehm, H., Domingo, W.R.: Untersuchungen über die chemische Bodenanalyse als Grundlage für die Beurteilung des Nährstoffzustandes der Böden II. Chemische Extraktionsmethoden zur Phosphor und Kaliumbestimmung. *Kungl. Lantbrukshögskolans Annaler*. Vol 26, Upsala, Sweden, 1960.
22. Galet, M.P.: Resistance des porte-greffes a la chlorose. *Progres Agric. Vitic.* **36**, 128 (1947).
23. Gruden-Pavlović, M., Grgurić-Šipka, S., Grubišić, S., Niketić, S.R.: *Praktikum iz opšte hemije*. Četvrto izdanje, Hemijski fakultet, Beograd, 2016.
24. Gržetić, I.: Analitičke greške i statistička analiza greške. *Hemija životne sredine*, Hemijski fakultet, Beograd. <https://www.chem.bg.ac.rs/~grzetic/predavanja/Hemija%20zivotne%20sredine%20II/ANALITICKE%20GRESKE%20I%20ANALIZA%20GRESKA.pdf>
25. Hanić, E., Čivić, H., Murtić, S.: *Osnovi ishrane biljaka sa praktikumom*. Agromediteranski fakultet, Mostar, 2009.
26. Heligeov komparator (nekad). <https://www.worthpoint.com/worthopedia/hellige-comparator-vintage-testor-408540295>

27. Heligeov komparator (sada). <http://www.orbeco.com/color/products-color/orbeco-hellige-comparator-705>
28. Jakovljević, M., Pantović, M., Blagojević, S.: *Praktikum iz hemije zemljišta i voda*. Poljoprivredni fakultet, Beograd-Zemun, 1985.
29. Kappen, H.: *Die Bodenazidität in ihrer Bedeutung für den Bodenfruchtbarkeit Zustand sowie die Methoden ihrer Erkennung und der Bestimmung des Kalkbedarfes der sauren Böden*, Berlin, 1931.
30. Kappen, H.: *Die Bodenazidität*. Springer-Verlag, Berlin, 1929, p. 363.
31. Kotzmann, L.: Vergleichende Prüfung der verschiedenen Humusbestimmungsmethoden. *Ref. Dtsch. landw. Rdsch.* **5**, 377 (1930).
32. Kumada, K.: *Chemistry of Soil Organic Matter*. Elsevier, Amsterdam, 1987, p 240.
33. Laboratorijsko posude i pribor. <http://www.duran-group.com/en/products-solutions/laboratory-glassware.html>
34. Lindsay, W.L., Norvell, W.A.: Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **42**, 421–428 (1978).
35. Manojlović, D.: Atomska apsorpciona spektrofotometrija. *Instrumentalna analiza*, Hemijski fakultet, Beograd. [http://helix.chem.bg.ac.rs/~manojlo/Instrumentalna\\_analiza-PH/TEMA%209g-ATOMSKA%20APSORPCIONA%20SPEKTROFOTOMETRIJA.ppt](http://helix.chem.bg.ac.rs/~manojlo/Instrumentalna_analiza-PH/TEMA%209g-ATOMSKA%20APSORPCIONA%20SPEKTROFOTOMETRIJA.ppt)
36. Manojlović, D.: Kolorimetrija i spektrofotometrija. *Instrumentalna analiza*, Hemijski fakultet, Beograd. [https://www.chem.bg.ac.rs/~manojlo/Instrumentalna\\_analiza-PH/TEMA%209f-KOLORIMETRIJA%20I%20SPEKTROFOTOMETRIJA.ppt](https://www.chem.bg.ac.rs/~manojlo/Instrumentalna_analiza-PH/TEMA%209f-KOLORIMETRIJA%20I%20SPEKTROFOTOMETRIJA.ppt)
37. Manojlović, D.: Plamenofotometrijska analiza. *Instrumentalna analiza*, Hemijski fakultet, Beograd. [https://www.chem.bg.ac.rs/~manojlo/Instrumentalna\\_analiza-PH/TEMA%209i-PLAMENA%20FOTOMETRIJA-ispisano.ppt](https://www.chem.bg.ac.rs/~manojlo/Instrumentalna_analiza-PH/TEMA%209i-PLAMENA%20FOTOMETRIJA-ispisano.ppt)
38. *Methods Book for the Analysis of Compost*. Third edition, Federal Compost Quality Assurance Organisation (FCQAO), Bundesgütegemeinschaft Kompost e.V. (BGK), 2003.
39. MOROCOMP: Design and Application of an Innovative Composting Unit for the Effective Treatment of Sludge and other Biodegradable Organic Waste in Morocco. In: *Deliverable 18C: Development of manuals for testing and analysis of compost*. LIFE TCY05/MA000141, Project, 2008.
40. Mutić, J., Manojlović, D.: *Praktikum iz instrumentalne analitičke hemije*. Hemijski fakultet, Beograd, 2017.
41. Orlov D.S., Grišina L.A.: Chimija počv. In: *Soil Chemistry*. MGU, Moscow, 1985, p. 376.

42. Pfenndt, P.: *Hemija životne sredine*. I deo, Zavod za udžbenike, Beograd, 2009.
43. Plank, C.O.: *Plant analysis reference procedures for the Southern region of the United States*. Southern Cooperative Series Bulletin 368, University of Georgia, Athens, 1992.
44. Ponnampereuma, F.N, Cayton, M.T.C, Lantin, R.S.: Dilute hydrochloric acid as an extractant for available Zn, Cu and B in rice. *Plant and Soil* 61, 297–310 (1981).
45. Pospíšil, F.: Group and fractional – composition of the humus of different soils. In: *Trans. 5th Int. Soil Sci. Conf.* Vol. 1, RISI, Prague, 1981, pp. 135–138.
46. *Regulation (EC) No 2003/2003 of the European Parliament and of the Council of 13 October 2003 relating to fertilisers*. Official Journal of the European Union, European Union, 2003.
47. Rouessac, F., Rouessac, A.: *Chemical Analysis Modern Instrumentation Methods and Techniques*. Wiley, Chichester, UK, 2000.
48. Ryan, J., Estefan, G., Rashid, A.: *Soil and Plant Analysis Laboratory Manual*. Second Edition, International Center for Agricultural Research in the Dry Areas (ICARDA) and National Agricultural Research Center (NARC), Aleppo, Syria, 2001.
49. Sarkadi, J., Krámer, M., Thamm, B.: Determination of P-content of calcium and ammonium lactate soil extracts with the ascorbic acid-tin chlorid method without heating. *Agrokémia és Talajtan* 14, 75–86 (1965).
50. Shimadzu Atomic Absorption Spectrophotometer. AA-6800. Instruction manual. Shimadzu Corporation, ©2000–2007.
51. Shimadzu Graphite Furnace Atomizer. GFA-EX7. GFA-EX7i. Instruction manual. Shimadzu Corporation, ©1999–2006.
52. Soltanpour, P.N., Schwab, A.P.: A New Soil Test for Simultaneous Extraction of Macro- and Micro-Nutrients in Alkaline Soils. *Communications in Soil Science & Plant Analysis* 8(3), 195–207 (1977).
53. Soltanpour, P.N., Workman, S.: Modification of the  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ -DTPA soil test to omit carbon black. *Commun. Soil Sci. Plant Analysis* 10, 1411–1420 (1979).
54. *Spisak R-fraza*. Direktiva 2001/59/EC Evropske zajednice, EUR-Lex 32001L0059. [https://en.wikipedia.org/wiki/List\\_of\\_R-phrases](https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_R-phrases).
55. *Spisak S-fraza*. Direktiva 2001/59/EC Evropske zajednice, EUR-Lex 32001L0059. [https://en.wikipedia.org/wiki/List\\_of\\_S-phrases](https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_S-phrases).
56. *Tables for laboratory use*. [www.merckmillipore.com/labtools](http://www.merckmillipore.com/labtools), Darmstadt, Germany, 2013.
57. Thompson, W.H. (Ed.): *Test Methods for the Examination of Composting and Compost*. The United States Composting Council Research and Education Fo-



- undation, The United States Department of Agriculture, 2001.
58. Tomljanović, M.: *Instrumentalne kemijske metode*. I dio, Hijatus, Zenica, 2000.
  59. *Uputstva za rad studenata u laboratorijama*. Farmaceutski fakultet, Beograd, 2015.  
<http://pharmacy.bg.ac.rs/studije/integrisane-akademske-studije/2476/uputstva-za-bezbedan-rad-u-laboratorijama/>
  60. Vage. <https://www.fishersci.ca/shop/products>
  61. Veštačka đubriva. Krečni amonijum nitrat. Metode ispitivanja. JUS H.B8.284, 1981.
  62. Veštačka đubriva. Određivanje sadržaja fosfora rastvorljivog u 2%-tnoj limunskoj kiselini. Spektrofotometrijska metoda. JUS H.B8.292, 1983.
  63. Veštačka đubriva. Određivanje sadržaja fosfora rastvorljivog u vodi. Spektrofotometrijska metoda. JUS H.B8.290, 1983.
  64. Veštačka đubriva. Određivanje sadržaja kalijuma. Plamenofotometrijska metoda. JUS H.B8.294, 1986.
  65. Veštačka đubriva. Određivanje sadržaja ukupnog azota. Volumetrijska metoda. JUS H.B8.288, 1983.
  66. Vukadinović, V., Lončarić, Z.: *Ishrana bilja*. Poljoprivredni fakultet, Osijek, 1998.
  67. Wear, J.I.: Boron. In: (Black, C.A., Ed.) *Methods of soil analysis*. Part 2, Agronomy 9, 1965, pp. 1059–1063.
  68. Wikner, B., Uppström, L.: Determination of boron in plants and soils with a rapid modification of the curcumin method utilizing different 1,3-diols to eliminate interferences. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 11, 105–126 (1980).
  69. Zakon o sredstvima za ishranu bilja (“Sl. list RCG”, br. 48/07 od 09.08.2007, 76/08 od 12.12.2008, 73/10 od 10.12.2010, 40/11 od 08.08.2011)

Autorka praktikuma je izradila tri ilustracije (slike 16, 17 i 27) i snimila fotografije u agrohemijskoj laboratoriji (slike 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 35, 37 i 38) i na oglednom imanju (slika 34) Biotehničkog fakulteta u Podgorici.



# INDEKS

## A

Acetilen, 38, 46, 97  
Administracija za sigurnost i zdravlje na radu, OSHA, 19  
Analit, 49  
Aparat za gašenje požara, 18  
Apsolutna greška, 155  
Apsorbancija, 37, 38, 50, 82, 83, 100, 105, 150, 200  
Apsorpcioni sistem, 44  
Atomska apsorpciona spektrofotometrija, 43, 46, 101

## B

Bezbjednost, 17

## C

Centrifugiranje, 27, 32, 64, 65, 81

## D

Dekantovanje, 65  
Destilacija, 85, 86, 142, 143, 145  
Detektor, 48  
Deuterijumova lampa, 48, 50

Devardova legura, 87, 141, 145  
Diamonijum fosfat, DAP, 148  
Digestija, 116, 120, 145, 147, 197  
Digestor, 16, 84, 119, 120, 124, 197  
Dijamant opasnosti, 21  
Disocijacija, 38, 40, 57, 58, 198  
DTPA, 101, 103, 104

## E

Ekscitacija, 38  
Ekstrapolacija, 42  
Elektrotermalni atomizer, 44, 47  
Emisioni sistem, 44  
Esencijalni elementi za biljku, 108  
Etiketa, 22, 23, 24  
Evropska agencija za sigurnost i zdravlje na radu, EU-OSHA, 19

## F

Faktor koncentracije, 62, 63, 74, 78, 144, 146, 147  
Fenolftalein, 61, 62, 63, 89  
FEP, posuđe i pribor, 25, 28  
Fitotoksičan, 137  
Folijarno prihranjivanje, 182

Fotometrijski sistem, 43, 48

Fotostruja, 40

## G

Gausova kriva, 158

Globalno harmonizovani sistem,

GHS, 22

Grafit, 47

Granica detekcije, 48

## H

Hemikalije, toksikološka klasifikacija, 22

Hidridna tehnika, 48

Hidroliza, 61

Histogram, 167, 168

Hranljivi elementi,

optimalne koncentracije

ratarske i povrtarske kulture, 111

voćarske kulture i vinova loza, 112

## I

ICP-MS, 43

ICP-OES, 121

IDG, 74

## J

Jonizacija, 38, 39, 40

## K

Kalcifikacija, 61

Kalibraciona kriva, 38, 41, 42, 65, 95, 99, 100, 102, 105, 106, 150, 153, 179, 184

KAN, 144

Katalizator, 103, 116, 144, 175

Kjeldalova aparatura za destilaciju

azota, 88

Kolorimetrija, 15, 35, 101

Kompost

klasifikacija prema indeksu klijanja, 138

zreli, 133

Konduktivitet, 65, 66

Kontrola plodnosti zemljišta, 61

Kvalitativna analiza, 36, 40

Kvantitativna analiza, 49

## L

Lambert-Berov zakon, 36, 37, 49

Lampa sa šupljom katodom, 44, 46, 48

## M

Modifikovani test z rezultata, 164

Monoamonijum fosfat, MAP, 148

Monohromator, 46, 47, 48, 49

## N

Nacionalna asocijacija za protivpožarnu zaštitu, NFPA, 21

Nascentni kiseonik, 74, 174

Neutronska sonda, 135

## O

Oksidacija, 38, 74, 75, 77, 108

Oprema

aparatus za destilaciju azota, 84, 88, 116, 141, 145, 147

atomska apsorpcioni spektrofotometar, 98, 101, 102, 105, 120

blok-digestor, 84, 116, 119, 120

centrifuga, 64, 81, 129, 137

CHN analizator, 137  
inkubator, 137  
kolorimetar, 36  
konduktometar, 66, 136  
mikrotalasna peć, 121  
peć za žarenje, 118, 131  
pH-metar, 58, 60  
plameni fotometar, 48, 64, 105,  
120, 154  
rotaciona mućkalica, 61, 63, 64, 66,  
73, 81, 87, 90, 98, 100, 101, 141,  
148, 151  
šejker, 64, 81  
spektrofotometar, 81, 93, 95, 98,  
100, 102, 105, 120, 122, 123, 124,  
129, 148  
sušnica, 32, 115, 130, 135, 140  
Optička gustina, 82, 83

## P

PE, posuđe i pribor, 28  
PFA, posuđe i pribor, 25, 28  
Pigmenti, 28, 123, 125  
Piktogram, 20, 24  
Plamena fotometrija, 15, 38  
Plameni atomizer, 45, 47  
Plazma, 40, 49  
Plodnost zemljišta, 52, 54, 139  
Polipropilen, posuđe, 100, 116, 118  
Preciznost, 156  
Prosječan uzorak, 52, 53, 127, 140  
Puferski rastvor, 81, 90, 99

## R

Redukcija, 108, 109, 145  
Relativna greška, 155  
Relativna standardna devijacija, 163

Retitracija, 78,

## S

Šajblerov kalcimetar, 68  
Salinitet, 65, 136  
Selekcionni sistem, 47  
Sistematska greška, 155  
Slučajna greška, 156, 158  
Spektralne linije, 38  
Spektrofotometrija, 36, 37  
Stadijum rasta, 110  
Standardna devijacija, 158, 160, 163,  
164, 166  
Standardni dodatak, 41  
Studentova raspodjela, 159  
Supernatant, 65, 81, 82  
Suspenzija, 60, 65, 66, 135  
Svjetska zdravstvena organizacija,  
WHO, 19

## T

Tačnost, statistika, 156, 160  
Talasne dužine, vidljivi spektar, 35  
Taširoov miješani indikator, 141, 145,  
147  
Teflon, PTFE, 25  
Tehnika hladnih para, 48  
Tekstura, 51, 52  
Test z rezultata, 164  
Treset  
    Lenart fon Postova skala stepena  
    humifikacije, 128  
    prosječne karakteristike, 127  
Triplikat, 138  
Turbiditet, 128

## U

Uputstvo, P u đubrivu, razblaženja, 150

Uputstvo, radni standardni rastvori, AL metoda, 89

Urea, 146

Uzimanje uzoraka

biljni materijal, 109

vinova loza, šarak, 111

zemljište, 52

zemljište, dva sloja, 55

## V

Varijansa, 166

## Z

Završna tačka titracije, 73, 85

Zemljište, klasifikacija prema parametrima

elektolitička provodljivost, 65

humus, 74

izmjenljivi Ca i Mg, 97

nitratni i amonijačni azot, 88

pH(KCl), 97

pristupačni B, 100

pristupačni K u zavisnosti od teksture, 97

pristupačni mikroelementi, DTPA metoda, 101

pristupačni P i K, 96

pristupačni P u zavisnosti od pH(KCl), 97

ukupni azot, 83

ukupni karbonati, 67

## POJMOVNIK

**Alikvot** – Zapremina tečnosti koja se obično uzima pipetom iz normalnog suda, a koristi se u daljoj analizi.

**Analit** – Supstanca ili hemijski konstituent koji se ispituje (analizira).

**Blok-digestor** – Blok za mokro razaranje (digestiju) uzoraka, napravljen od aluminijuma sa 6, 8, 20 ili 40 pozicija za kivete. Omogućava homogeno zagrijavanje, sa maksimalnom radnom temperaturom od 450° C. Temperatura bloka se kontroliše preko mikroprocesorske elektronike.

**Centrifugiranje** – Taloženje supstance pod uticajem centrifugalne sile.

**Dekantovanje (odlivanje)** – Postupak koji služi za grubo odvajanje supstance čvrstog agregatnog stanja iz tečne heterogene smješe.

**Destilacija** – Postupak odvajanja (ili prečišćavanja) komponenti iz njihovih smješa na osnovu razlika u tački ključanja.

**Digestija (mokra)** – Postupak prevođenja komponenata iz kompleksnog matriksa (npr. zemljišta, biljnog materijala i đubriva) u jednostavnije hemijske forme, najčešće pomoću jakih kiselina i uz zagrijavanje. Obično se izvodi u blok-digestorima ili mikrotalasnim pećnicama.

**Digestor (kapela)** – Ugrađeni ormar sa ventilatorom, koji se koristi za izvođenje hemijskih postupaka i eksperimenata koji mogu biti opasni za

zdravlje čovjeka. Napravljen je od materijala otpornih na korozivne i otrovne hemikalije. Prednja pokretna vrata digestora su napravljena od stakla, kako bi se mogle pratiti hemijske reakcije.

**Disocijacija (elektrolitička)** – Razlaganje elektrolita na pozitivne i negativne jone pod uticajem molekula rastvarača (npr. disocijacija kiselina, baza i soli u vodenim rastvorima).

**Ekstrakcija** – Postupak za potpuno ili delimično odvajanje supstanci iz smjese na osnovu njihove različite rastvorljivosti. Ekstrakt je supstanca koja u postupku ekstrakcije prelazi u rastvor.

**Ekstrapolacija** – Određivanje vrijednosti neke veličine izvan intervala poznatih podataka, na osnovu poznate zavisnosti.

**Ekvivalent** – stvarna ili uslovna čestica koja dovodi ili spaja jedan katjon vodonika u kiselinsko-baznim reakcijama, jedan elektron u redoks reakcijama ili je u interakciji s jednim ekvivalentom bilo koje druge supstance u reakcijama razmjene. Ekvivalentna masa supstance je molarna masa njenog ekvivalenta.

**Ekvivalentan** – koji potpuno odgovara nečemu tj. odgovarajući.

**Elektronska ekscitacija** – Prelazak elektrona na viši energetski nivo.

**Faktor koncentracije rastvora** – Odnos između tačne i nazivne koncentracije rastvora. Tačna koncentracija rastvora određuje se titracijom sa primarnim standardnim rastvorom (standardizacija).

**Faktor razblaženja rastvora** – Odnos zapremine konačnog razblaženog rastvora i zapremine osnovnog rastvora uzetog za razblaživanje.

**Fitotoksičnost** – Osobina pojedinih preparata koji se koriste u poljoprivredi (sredstava za zaštitu bilja, đubriva i drugih hemikalija) da u određenim koncentracijama i uslovima mogu izazvati oštećenje lišća, zaostajanje u rastu biljaka i sl.



**Folijarno prihranjivanje** – Dopunsko đubrenje preko lista.

**Frakcija** – Supstanca koja se pomoću određenog rastvora ekstrahuje iz uzorka. Proizvod nastao razlaganjem neke smješe, najčešće dobijen destilacijom. Pristupačna frakcija hranljivog elementa se odnosi na sve oblike tog elementa koje biljka može lako da usvoji. U mehaničkoj analizi zemljišta se određuju frakcije pijeska i gline na osnovu vremena taloženja.

**Granica detekcije** – Najniža koncentracija analita u probi koja se može pouzdano detektovati datom metodom pod datim uslovima.

**Hemijska interferencija (smetnja)** – Ometajući uticaj neke hemijske supstance pri analiziranju druge hemijske supstance.

**Hidroliza** – Hemijska reakcija raspadanja (razlaganja) hemijskih jedinjenja pod uticajem vode ili vodene pare. Hidroliza soli se zasniva na reakciji jona, koji ulaze u sastav soli, sa vodom.

**Histogram** – Grafički prikaz raspodjele podataka.

**Indikator** – Pokazatelj stanja neke pojave. Supstanca koja promjenom neke osobine (boje) ukazuje na završetak titracije.

**Jonizacija** – Proces u kojem iz neutralnih čestica (atoma ili molekula) nastaju joni.

**Kalibraciona kriva** – Omogućava određivanje koncentracije analita u rastvoru uzorka poređenjem rezultata nepoznatog uzorka sa serijom poznatih standardnih rastvora, odnosno korišćenjem matematičke zavisnosti (može biti zavisnost prvog, drugog ili trećeg reda). Ako je koncentracija analita u rastvoru suviše visoka za detekcioni opseg date tehnike, pristupa se razblaživanju korišćenjem istog rastvarača.

**Katalizator** – Supstanca koja se dodaje reakcionom sistemu da bi ubrzala reakciju.

**Kontrola plodnosti zemljišta** – Periodično praćenje promjena fizičkih, hemijskih i bioloških osobina zemljišta sa ciljem njihove zaštite, očuvanja ili popravljanja.

**Kontrolna proba (slijepa proba ili blank)** – U analizi se paralelno sa uzorkom obavezno izvodi i kontrolna proba. Za kontrolnu probu se primenjuje isti postupak i koriste iste količine svih reagensa kao kod uzorka.

**Monohromator** – optički uređaj koji vrši selekciju svjetlosti po talasnim dužinama iz šireg opsega talasnih dužina na svom ulazu. Propušta samo jednu talasnu dužinu svjetlosti koja predstavlja monohromatsku svjetlost.

**Nascentni kiseonik** – Kiseonik u atomskom stanju.

**Neutronska sonda** – Sonda za mjerenje vlažnosti (npr. zemljišta i komposta) *in situ*, na osnovu gustine neutrona usporenih prilikom sudara sa atomima vodonika, koji većinom potiču iz vode. Neutronska metoda bazirana je na emisiji visokoenergetske neutronske radijacije od radioaktivnog izvora (radijum-berilijum, plutonijum-berilijum, američijum-berilijum) u pravcu zemljišta.

**Oksidacija** – Proces otpuštanja elektrona pri čemu se povećava oksidacioni broj atoma elementa. Hemijska reakcija sjedinjavanja kiseonika sa drugim supstancama.

**Optička gustina** – Apsorbancija, koja predstavlja logaritamski odnos intenziteta upadnog zračenja i propuštenog zračenja kroz uzorak.

**Piktogram** – Simbol upozorenja koji pruža informacije o štetnosti hemikalija i njihovog uticaja na ljudsko zdravlje ili životnu sredinu.

**Plazma** – Jonizovani gas koji se zbog jedinstvenih osobina smatra posebnim agregatnim stanjem materije (uz čvrsto, tečno i gasovito). Bitni sastojci plazme su elektroni, pozitivni i negativni joni i neutralne čestice, čije prisustvo zavisi od stepena jonizacije. Čestice plazme mogu biti u svojim osnovnim kao i u pobuđenim stanjima.

**Plodnost zemljišta** – Sposobnost zemljišta da podržava rast biljaka na taj način što ih snabdijeva nutrijentima i vodom u adekvatnim količinama i odnosima, u odsustvu toksičnih supstanci (koje mogu da uspore ili spriječe rast biljaka).

**Proba** – Dio uzorka (određene mase) uzetog za analizu.

**Prosječan uzorak** – Dobija se miješanjem više pojedinačnih uzoraka u svrhu dobijanja prosječne vrijednosti analiziranog parametra. U slučaju zemljišta, prosječan uzorak ima sastav i osobine koje reprezentuju (predstavljaju) zemljište parcele sa koje su uzeti pojedinačni uzorci.

**Pufer** – Rastvor koji prilikom dodatka male količine kiseline ili baze, ili prilikom razblaženja, održava kiselost (pH vrijednost) konstantnom. Obično se satoji od slabe kiseline (baze) i njene soli, odnosno slabe kiseline/baze i njene konjugovane baze/kiseline.

**Redukcija** – Proces primanja elektrona pri čemu se smanjuje oksidacioni broj atoma elementa.

**Retitracija (povratna titracija)** – U slučaju da reakcija ima malu brzinu, postoje sporedne reakcije ili ne postoji pogodan indikator, izvodi se retitracija. Tada se višak supstance koja nije izreagovala sa ispitivanim supstancom određuje titracijom sa drugim pogodnim standardnim rastvorom.

**Spektralne linije** – Rezultat su interakcije između kvantnog sistema (obično atoma, ali ponekad i molekula ili atomskog jezgra) i jednog fotona.

**Standardni rastvor** – Rastvor poznate koncentracije analita.

**Supernatant** – Tečnost iznad taloga izdvojena tokom taloženja ili centrifugiranja.

**Suspenzija** – Heterogena smješa najčešće čvrstih čestica i tečnosti.

**Tačka ekvivalencije (ekvivalentna tačka titracije)** – Zapremina standardnog

rastvora (samim tim količina standardne supstance) koju je potrebno dodati, da stehiometrijski (potpuno) izreaguje sa analitom. Teorijska tačka ekvivalencije se uvijek ne podudara sa završnom tačkom titracije. Zato je važno izabrati pogodan indikator, da razlika između tačke ekvivalencije i završne tačke bude što manja.

**Titracija** – U volumetrijskoj hemijskoj analizi, mjerni postupak za određivanje koncentracije poznate supstance. Supstanca (analit) kojoj se određuje koncentracija je titrovana supstanca ili titrand. Titraciono sredstvo ili titrant (titrator) je standardni rastvor (dodaje se iz birete) kojim se titruje rastvor analita do promjene boje indikatora (npr. kod kiselin-sko-baznih titracija), što predstavlja završnu tačku titracije. Na osnovu poznate koncentracije i zapremine utrošenog titranta određuje se koncentracija analita.

**Triplikat** – Jedan uzorak analiziran u tri ponavljanja (tri probe) radi pouzdanosti mjerenja (pojedinačnih vrijednosti).

**Turbiditet** – Zamućenost rastvora, koji zavisi od količine suspendovanih i koloidnih čestica i njihove osobine da rasipaju i apsorbuju svjetlost.

**Završna tačka titracije** – Zapremina standardnog rastvora kojom se titrira rastvor analita do promjene boje indikatora.

# PRILOZI

## A. Osnovne fizičke veličine i osnovne SI jedinice

Međunarodni sistem jedinica (SI) se temelji na sedam osnovnih i nezavisnih fizičkih veličina kojima odgovara sedam osnovnih jedinica mjere (tabela 25).

**Tabela 25.** Osnovne fizičke veličine i osnovne SI jedinice

OSNOVNA FIZIČKA VELIČINA	Naziv osnovne jedinice	Simbol jedinice
Dužina	metar	m
Masa	kilogram	kg
Vrijeme	sekunda	s
Intenzitet električne struje	amper	A
Temperatura	kelvin	K
Jačina svjetlosti	kandela	cd
Količina supstance	mol	mol

**Tabela 26.** Prefiksi SI jedinica

PREFIKS	Oznaka	Faktor
eksa	E	$10^{18}$
peta	P	$10^{15}$

tera	T	$10^{12}$
giga	G	$10^9$
mega	M	$10^6$
kilo	k	$10^3$
hekto	h	$10^2$
deka	da	$10^1$
deci	d	$10^{-1}$
centi	c	$10^{-2}$
mili	m	$10^{-3}$
mikro	$\mu$	$10^{-6}$
nano	n	$10^{-9}$
piko	p	$10^{-12}$
femto	f	$10^{-15}$
ato	a	$10^{-18}$

## B. Temperatura

Jednačine za pretvaranje brojnih vrijednosti uobičajenih temperaturnih skala

$$K = ^\circ C + 273,15$$

$$^\circ F = ^\circ C \times 1,8000 + 32,00$$

## C. Pritisak

Pritisak je odnos sile koja normalno djeluje na određenu površinu i te površine.

U SI sistemu pritisak se izražava u paskalima  $Pa = N/m^2$ .

Jedinice za pritisak koje nisu u SI sistemu, ali su u upotrebi su: mm Hg, bar, tehnička atmosfera (1 at), fizička atmosfera (1 atm), tor i psi (tabela 27)

Normalni atmosferski pritisak iznosi  $101325 Pa = 1013,25 mbar = 760 tora = 760 mm Hg$ .

**Tabela 27.** Mjerne jedinice za pritisak

PRI-TI-SAK	Paskal (Pa)	Bar (bar)	Tehnička atmosfera	Atmosfera	Torr	Funta sile po kvadratn. inču
			(at)	(atm)	(Torr)	(psi)
1 Pa	1 N/m <sup>2</sup>	10 <sup>-5</sup>	1,0197×10 <sup>-5</sup>	9,8692×10 <sup>-6</sup>	7,5006×10 <sup>-3</sup>	145,04×10 <sup>-6</sup>
1 bar	10 <sup>5</sup>	106 dyn/cm <sup>2</sup>	1,0197	0,98692	750,06	14,5037744
1 at	0,980665 ×10 <sup>5</sup>	0,980665	1 kgf/cm <sup>2</sup>	0,96784	735,56	14,223
1 atm	1,01325 ×10 <sup>5</sup>	1,01325	1,0332	1 atm	760	14,696
1 Torr	133,322	1,3332×10 <sup>-3</sup>	1,3595×10 <sup>-3</sup>	1,3158×10 <sup>-3</sup>	1 Torr; ≈1 mm Hg	19,337×10 <sup>-3</sup>
1 psi	6,895×10 <sup>3</sup>	68,948×10 <sup>-3</sup>	70,307×10 <sup>-3</sup>	68,046×10 <sup>-3</sup>	51,715	1 lbf/in <sup>2</sup>

#### D. Koncentracija rastvora

Koncentracija rastvora može biti predstavljena na različite načine (tabela 28).

**Tabela 28.** Načini izražavanja koncentracija

ODNOS	Eksponent	%	g/kg	ppm	ppb	ppt
			mg/g μg/mg	mg/kg μg/g ng/mg	μg/kg ng/g pg/mg	ng/kg pg/g fg/mg
1:100	1×10 <sup>-2</sup>	1	10	10000		
1:1000	1×10 <sup>-3</sup>	0,1	1	1000		
1:10000	1×10 <sup>-4</sup>	0,01	0,1	100		
1:100000	1×10 <sup>-5</sup>	0,001	0,01	10		
1:1000000	1×10 <sup>-6</sup>	0,0001	0,001	1	1000	
1:10000000	1×10 <sup>-7</sup>	0,00001	0,0001	0,1	100	

1:100000000	$1 \times 10^{-8}$	0,000001	0,00001	0,01	10	
1:1000000000	$1 \times 10^{-9}$	0,0000001	0,000001	0,001	1	1000
1:10000000000	$1 \times 10^{-10}$				0,1	100
1:100000000000	$1 \times 10^{-11}$				0,001	10
1:1000000000000	$1 \times 10^{-12}$				0,001	1

Normalna koncentracija ili normalitet se najviše koristio u analitičkoj hemiji, jer se time izražavala ekvivalentnost rastvora. Međunarodna unija za čistu i primijenjenu hemiju (IUPAC) ne preporučuje upotrebu normaliteta, mada se u starijoj literaturi može naći.

Normalitet je količinska koncentracija ekvivalentnih jedinica. Ekvivalent predstavlja onu količinu supstance koja stehiometrijski odgovara jednom molu protona ili jednom molu elektrona.

Disocijacijom sumporne kiseline nastaje dvostruko veća količina vodonikovih jona. To znači da je 1 *M* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> isto što i 2 *N* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Ekvivalent Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> odgovara 1/6 njegove molekulske (molarne) mase, zato što tri sulfatne grupe mogu biti zamijenjene sa tri kiseonika koji mogu da vežu 6 mol H<sup>+</sup>.

Ekvivalenti KMnO<sub>4</sub> mogu biti različiti, što zavisi da li će biti redukovano u kiseljoj ili baznoj sredini. U kiseljoj sredini, ekvivalent KMnO<sub>4</sub> predstavlja 1/5 njegove molekulske (molarne) mase, zato što MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> jon prima 5 elektrona. U baznoj sredini, ekvivalent KMnO<sub>4</sub> predstavlja 1/3 njegove molekulske (molarne) mase, zato što MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> jon prima 3 elektrona.

Kod oksido-redukcijske reakcije određivanja organskog ugljenika odnosno humusa, radi se o kiseljoj sredini, tako da možemo uzeti da je 0,1 *N* KMnO<sub>4</sub> u stvari 0,02 *M*.

U starijoj literaturi za metode navedene u ovom praktikumu mogu se naći sljedeće normalne koncentracije:

1 *N* KCl (1 *M* KCl); 0,1 *N* NaOH (0,1 *M* NaOH); 1 *N* CH<sub>3</sub>COONa (1 *M* CH<sub>3</sub>COONa); 0,1 *N* HCl (0,1 *M* HCl); 0,2 *N* (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0,1 *M* (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>); 0,2 *N* KMnO<sub>4</sub> (0,04 *M* KMnO<sub>4</sub>); 0,1 *N* KMnO<sub>4</sub> (0,02 *M* KMnO<sub>4</sub>); 0,1 *N*



H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0,05 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>); 0,01 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,005 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); 10 N NaOH (10 M NaOH); 2 N KCl (2 M KCl); 0,005 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,0025 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); 0,1 N CH<sub>3</sub>CHOHCOONH<sub>4</sub> (0,1 M CH<sub>3</sub>CHOHCOONH<sub>4</sub>); 0,05 N HCl (0,05 M HCl), 0,01 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,005 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) itd.

### E. Faktori konverzije za nutrijente

Navedeni su faktori koji bi se mogli koristiti za konverziju mase nutrijenta iz jednog oblika u drugi (tabela 29). To je potrebno kod korišćenja dopunske literature, jer koncentracije nutrijenata mogu biti izražene na različite načine.

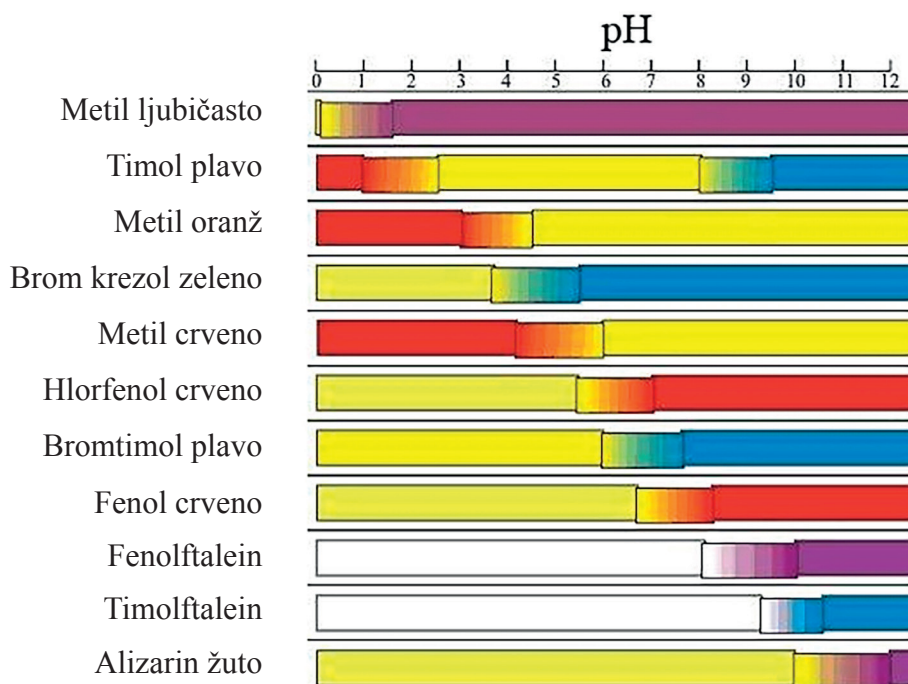
**Tabela 29.** Faktori konverzije za različite oblike nutrijenata

NUTRIJENT	1.	2.	Faktor konverzije 1. oblika u 2.
Azot	N	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,4266
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	N	0,22591
Fosfor	P	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,2951
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P	0,43646
Kalijum	K	K <sub>2</sub> O	1,2046
	K <sub>2</sub> O	K	0,83013
Magnezijum	Mg	MgO	1,6579
	MgO	Mg	0,60317
	Mg	MgCO <sub>3</sub>	3,4675
	MgCO <sub>3</sub>	Mg	0,28839
Kalcijum	Ca	CaO	1,3992
	CaO	Ca	0,71469
	Ca	CaCO <sub>3</sub>	2,4973
	CaCO <sub>3</sub>	Ca	0,40044
Bor	B	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,2181
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B	0,31074
Cink	Zn	ZnO	1,2447
	ZnO	Zn	0,80339

Mangan	Mn	MnO	1,2913
	MnO	Mn	0,77443
Gvožđe	Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,4298
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	0,69940
Bakar	Cu	CuO	1,2517
	CuO	Cu	0,79892

## F. pH indikatori

Na slici 47 prikazana je promjena boje najčešće korišćenih indikatora pri različitim pH vrijednostima rastvora.



**Slika 47.** Zavisnost boje indikatora od pH rastvora

## G. Vrste filter papira

U upotrebi su različite vrste kvalitativnog i kvantitativnog filter papira sa različitim brzinom filtracije i različitim poroznošću (tabela 30).

**Tabela 30.** Vrste kvantitativnog filter papira

OZNAKA KVANTITATIVNOG FILTER PAPIRA	Poroznost	Upotreba
Crna traka Schleicher & Schuell, S&S 589-1 Whatman br. 41	velika	želatinozni talozi
Bijela traka Schleicher & Schuell, S&S 589-2 Whatman br. 40	srednja	kristalni talozi
Plava traka Schleicher & Schuell, S&S 589-3 Whatman br. 42	mala	vrlo sitnozrnasti kristalni talozi

Kvalitativni Whatman br. 1 sa srednjim protokom, najviše se koristi za razne rutinske namjene.

## H. Osobine elemenata i Periodni sistem elemenata

Tabela 31 sadrži gustinu ( $\rho$ ) u g/mL, osim za gasove za koje je vrijednost navedena u g/L (*kurziv*); tačke topljenja (TT) i ključanja (TK) u °C; atomske ( $r_A$ ), kovalentne ( $r_K$ ) i jonske poluprečnike ( $r_J$ ) u Å; elektronegativnost (EN) po Pauling-ovoj skali; prvi jonizacioni potencijal (IP) u eV. Tačke topljenja (TT) i ključanja (TK) za H, He i Ne su zaokružene. Vrijednosti za jonski poluprečnik ( $r_J$ ) i za jonizacioni potencijal (IP) su zaokružene na dvije decimale.

**Tabela 31.** Osobine hemijskih elemenata

SIMBOL ATOMA	Z	Ime	IUPAC ime	$\rho$ (g/mL)	TT (°C)	TK (°C)	$r_A$ (Å)	$r_K$ (Å)	$r_L$ (Å)	EN	IE (eV)
Ac	89	Aktinijum	Actinium	10,07	1050	3200	1,88		1,12	1,1	5,17
Ag	47	Srebro	Silver	10,5	961	2163	1,75	1,34	1,26	1,93	7,58
Al	13	Aluminijum	Aluminium	2,702	660,25	2467	1,82	1,18	0,54	1,61	5,99
Am	95	Americijum	Americium	13,67	994	2607			0,98	1,3	6,00
Ar	18	Argon	Argon	1,7824	-189,19	-185,7	0,88	0,98			15,76
As	33	Arsen	Arsenic	5,72	808	603	1,33	1,2	0,58	2,18	9,81
At	85	Astat	Astatine		302	337	1,43	1,45		2,2	9,65
Au	79	Zlato	Gold	19,32	1064,58	2807	1,79	1,34	0,85	2,54	9,22
B	5	Bor	Boron	2,34	2300	4002	1,17	0,82	0,23	2,04	8,30
Ba	56	Barijum	Barium	3,59	729	1898	2,78	1,98	1,35	0,89	5,21
Be	4	Berilijum	Beryllium	1,848	1278	2970	1,4	0,9	0,35	1,57	9,32
Bh	107	Borijum	Bohrium								
Bi	83	Bizmut	Bismuth	9,75	271,52	1564	1,63	1,46	1,03	2,02	7,29
Bk	97	Berkelijum	Berkelium	14,78	986				0,95	1,3	6,23
Br	35	Brom	Bromine	3,119	-7,1	59,25	1,12	1,14	1,96	2,96	11,81
C	6	Ugljenik	Carbon	2,26	3500	4827	0,91	0,77		2,55	11,26
Ca	20	Kalcijum	Calcium	1,55	839	1484	2,23	1,74	0,99	1	6,11
Cd	48	Kadmijum	Cadmium	8,65	321,18	765	1,71	1,48	0,97	1,69	8,99
Ce	58	Cerijum	Cerium	6,77	798	3426	2,7	1,65	1,03	1,12	5,54
Cf	98	Kalifornijum	Californium	15,1	900				0,93	1,3	6,3
Cl	17	Hlor	Chlorine	3,214	-100,84	-33,9	0,97	0,99	1,81	3,16	12,97
Cm	96	Kirijum	Curium	13,5	1067	3110			0,97	1,3	6,02
Co	27	Kobalt	Cobalt	8,9	1495	2870	1,67	1,16	0,74	1,88	7,86
Cr	24	Hrom	Chromium	7,19	1857	2672	1,85	1,18	0,52	1,66	6,77
Cs	55	Cezijum	Caesium	1,873	28,55	671	3,34	2,35	1,67	0,79	3,89
Cu	29	Bakar	Copper	8,96	1084,6	2567	1,57	1,17	0,73	1,9	7,73
Db	105	Dubnijum	Dubnium								
Ds	110	Darmštati- jum	Darmstadtium								
Dy	66	Disprozijum	Dysprosium	8,55	1412	2562	2,49	1,59	0,91	1,22	5,94
Er	68	Erbijum	Erbium	9,07	1522	2863	2,45	1,57	0,88	1,24	6,10
Es	99	Ajnštajnijum	Einsteinium		860				0,92	1,3	6,42
Eu	63	Europijum	Europium	5,24	822	1597	2,56	1,85	0,95	1,2	5,67

<b>F</b>	9	Fluor	Fluorine	1,696	-219,52	-188,05	0,57	0,72	1,33	3,98	17,42
<b>Fe</b>	26	Gvožđe	Iron	7,874	1535	2750	1,72	1,17	0,64	1,83	7,87
<b>Fm</b>	100	Fermijum	Fermium							1,3	6,5
<b>Fr</b>	87	Francijum	Francium		27	677			1,8	0,7	3,83
<b>Ga</b>	31	Galijum	Gallium	5,907	29,9	2403	1,81	1,26	0,62	1,81	6,00
<b>Gd</b>	64	Gadolinijum	Gadolinium	7,895	1312	3266	2,54	1,61	0,94	1,2	6,15
<b>Ge</b>	32	Germanijum	Germanium	5,323	937,4	2830	1,52	1,22	0,53	2,01	7,90
<b>H</b>	1	Vodonik	Hydrogen	0,0899	-258,98	-252,73	0,79	0,32	0,01	2,2	13,60
<b>He</b>	2	Helijum	Helium	0,1785	-272,05	-268,78	0,49	0,93			24,59
<b>Hf</b>	72	Hafnijum	Hafnium	13,31	2227	4603	2,16	1,44	0,71	1,3	6,65
<b>Hg</b>	80	Živa	Mercury	13,546	-38,72	357	1,76	1,49	1,02	2	10,44
<b>Ho</b>	67	Holmijum	Holmium	8,8	1470	2695	2,47	1,58	0,90	1,23	6,02
<b>Hs</b>	108	Hasijum	Hassium								
<b>I</b>	53	Jod	Iodine	4,93	113,5	185,4	1,32	1,33	2,2	2,66	10,45
<b>In</b>	49	Indijum	Indium	7,31	156,76	2073	2,0	1,44	0,8	1,78	5,79
<b>Ir</b>	77	Iridijum	Iridium	22,4	2443	4428	1,87	1,27	0,62	2,2	9,1
<b>K</b>	19	Kalijum	Potassium	0,862	63,35	759	2,77	2,03	1,38	0,82	4,34
<b>Kr</b>	36	Kripton	Krypton	3,75	-157,22	-153,2	1,03	1,12			14,00
<b>La</b>	57	Lantan	Lanthanum	6,15	920	3457	2,74	1,69	1,06	1,1	5,58
<b>Li</b>	3	Litijum	Lithium	0,534	180,7	1342	2,05	1,23	0,76	0,98	5,39
<b>Lr</b>	103	Lorencijum	Lawrencium							1,3	
<b>Lu</b>	71	Lutecijum	Lutetium	9,84	1663	3395	2,25	1,56	0,85	1,27	5,43
<b>Md</b>	101	Mendeljevi- jum	Mendelevium							1,3	6,58
<b>Mg</b>	12	Magnezijum	Magnesium	1,738	649	1090	1,72	1,36	0,72	1,31	7,65
<b>Mn</b>	25	Mangan	Manganese	7,43	1244	1962	1,79	1,17	0,46	1,55	7,44
<b>Mo</b>	42	Molibden	Molybdenum	10,22	2617	4612	2,01	1,3	0,65	2,16	7,10
<b>Mt</b>	109	Majtnerijum	Meitnerium								
<b>N</b>	7	Azot	Nitrogen	1,2506	-209,86	-195,65	0,75	0,75	0,13	3,04	14,53
<b>Na</b>	11	Natrijum	Sodium	0,971	98	883	2,23	1,54	1,02	0,93	5,14
<b>Nb</b>	41	Niobijum	Niobium	8,57	2468	4744	2,08	1,34	0,69	1,6	6,88
<b>Nd</b>	60	Neodim	Neodymium	7,01	1016	3068	2,64	1,64	1,00	1,14	5,53
<b>Ne</b>	10	Neon	Neon	0,9	-248,45	-245,90	0,51	0,71			21,56
<b>Ni</b>	28	Nikal	Nickel	8,9	1453	2732	1,62	1,15	0,69	1,91	7,64
<b>No</b>	102	Nobelijum	Nobelium						1,1	1,3	6,65
<b>Np</b>	93	Neptunijum	Neptunium	20,2	640	3902			0,75	1,36	6,19

<b>O</b>	8	Kiseonik	Oxygen	1,429	-222,65	-182,82	0,65	0,73	1,4	3,44	13,62
<b>Os</b>	76	Osmijum	Osmium	22,6	3027	5012	1,92	1,26	0,63	2,2	8,7
<b>P</b>	15	Fosfor	Phosphorus	1,82	44,3	280	1,23	1,06	0,38	2,19	10,49
<b>Pa</b>	91	Protaktinijum	Protactinium	15,4	1600	4027			0,78	1,5	5,89
<b>Pb</b>	82	Olovo	Lead	11,35	327,6	1740	1,81	1,47	1,19	2,33	7,42
<b>Pd</b>	46	Paladijum	Palladium	12,02	1552	2964	1,79	1,28	0,86	2,2	8,34
<b>Pm</b>	61	Promecijum	Promethium	7,3	931	3512	2,62	1,63	0,98	1,13	5,55
<b>Po</b>	84	Polonijum	Polonium	9,3	254	962	1,53	1,46	2,3	2	8,42
<b>Pr</b>	59	Prazeodim	Praseodymium	6,77	931	3512	2,67	1,65	1,01	1,13	5,46
<b>Pt</b>	78	Platina	Platinum	21,45	1772	3827	1,83	1,3	0,62	2,28	9
<b>Pu</b>	94	Plutonijum	Plutonium	19,84	640	3230			0,89	1,28	6,06
<b>Ra</b>	88	Radijum	Radium	5,5	700	1536			1,43	0,9	5,28
<b>Rb</b>	37	Rubidijum	Rubidium	1,63	39,64	688	2,98	2,16	1,52	0,82	4,18
<b>Re</b>	75	Renijum	Rhenium	21,04	3180	5627	1,97	1,28	0,56	1,9	7,88
<b>Rf</b>	104	Raderfordijum	Rutherfordium								
<b>Rg</b>	111	Rendgenijum	Roentgenium								
<b>Rh</b>	45	Rodijum	Rhodium	12,41	1966	3727	1,83	1,25	0,68		7,46
<b>Rn</b>	86	Radon	Radon	9,73	-71	-62	1,34				10,75
<b>Ru</b>	44	Rutenijum	Ruthenium	12,37	2250	3900	1,89	1,25	0,68	2,2	7,37
<b>S</b>	16	Sumpor	Sulfur	2,07	115,36	445	1,09	1,02	0,37	2,58	10,36
<b>Sb</b>	51	Antimon	Antimony	6,684	630,9	1587	1,53	1,41	0,76	2,05	8,64
<b>Sc</b>	21	Skandijum	Scandium	2,99	1539	2831	2,09	1,44	0,74	1,36	6,54
<b>Se</b>	34	Selen	Selenium	4,79	221	685	1,22	1,16	0,5	2,55	9,75
<b>Sg</b>	106	Siborgijum	Seaborgium				6				
<b>Si</b>	14	Silicijum	Silicon	2,33	1410	2355	1,46	1,11	0,4	1,9	8,15
<b>Sm</b>	62	Samarijum	Samarium	7,52	1072	1791	2,59	1,62	0,96	1,17	5,64
<b>Sn</b>	50	Kalaj	Tin	7,31	232,06	2270	1,72	1,41	0,69	1,96	7,34
<b>Sr</b>	38	Stroncijum	Strontium	2,54	769	1384	2,45	1,91	1,12	0,95	5,70
<b>Ta</b>	73	Tantal	Tantalum	16,65	2996	5425	2,09	1,34	0,64	1,5	7,89
<b>Tb</b>	65	Terbijum	Terbium	8,23	1357	3023	2,51	1,59	0,92	1,2	5,86
<b>Tc</b>	43	Tehnecijum	Technetium	11,5	2200	4877	1,95	1,27	0,56	1,9	7,28
<b>Te</b>	52	Telur	Tellurium	6,24	449,65	988	1,42	1,36	0,97	2,1	9,01
<b>Th</b>	90	Torijum	Thorium	11,724	1755	4788		1,65	0,97	1,3	6,08
<b>Ti</b>	22	Titan	Titanium	4,54	1660	3287	2,0	1,32	0,61	1,54	6,82
<b>Tl</b>	81	Talijum	Thallium	11,85	304	1473	2,08	1,48	1,5	2,04	6,19

<b>Tm</b>	69	Tulijum	Thulium	9,32	1545	1947	2,42	1,56	0,87	1,25	6,18
<b>U</b>	92	Uran	Uranium	18,95	1132	4134		1,42	0,52	1,38	6,05
<b>V</b>	23	Vanadijum	Vanadium	6,11	1902	3409	1,92	1,22	0,59	1,63	6,74
<b>W</b>	74	Volfram	Tungsten	19,35	3407	5655	2,02	1,3	0,62	2,36	7,98
<b>Xe</b>	54	Ksenon	Xenon	5,9	-111,7	-107,97	1,24	1,31		0	12,13
<b>Y</b>	39	Itrijum	Yttrium	4,47	1526	3338	2,27	1,62	0,9	1,22	6,38
<b>Yb</b>	70	Iterbijum	Ytterbium	6,9	824	1194	2,4	1,74	0,86	1,1	6,25
<b>Zn</b>	30	Cink	Zinc	7,13	419,73	907	1,53	1,25	0,74	1,65	9,39
<b>Zr</b>	40	Cirkonijum	Zirconium	6,51	1852	4377	2,16	1,45	0,72	1,33	6,84











ISBN 978-86-7664-234-2



9 788676 642342 >

Ana Topalović

**PRAKTIKUM IZ AGROHEMIJE**  
Metode hemijske analize  
i obrada podataka