

DR MILUTIN PANTOVIĆ
DR MILORAD PETROVIĆ

DR RUŽICA DŽAMIĆ
DR MIODRAG JAKOVLJEVIĆ

PRAKTIKUM IZ AGROHEMIJE

Naučna Knjiga

B E O G R A D, 1989.

POLJOPRIVREDNI FAKULTET

BEOGRAD — ZEMUN

Dr Milutin Pantović, dr Ružica Džamić,
Dr Milorad Petrović, dr Miodrag Jakovljević
PRAKTIKUM IZ AGROHEMIJE

Izdavač
IRO »Naučna knjiga«
Beograd, Uzun-Mirkova 5

Recenzenti
Prof. dr Života Popović
Prof. dr Dragi Stevanović

Za izdavača
Dr Blažo Perović

Urednik
Nikola Dončev

Tehnički urednik
Gradimir Savić

Korice
Miloš Majstorović

Korektor
Ranka Gvozdenović

Tiraž 1.000 primeraka

ISBN 86-23-47016-8

Štampa
Beogradski izdavačko-grafički zavod,
Beograd, Bulevar vojvode Mišića 17

SADRŽAJ

I. Z E M L J I Š T E

	Strana
Uzimanje prosečnih uzoraka zemljišta za agrohemijske analize — — —	(1)
Određivanje azota u zemljištu — — — — —	(3)
Određivanje ukupnog azota u zemljištu semimikro-Kjeldahl-ovom metodom — modifikacija po Bremner-u (1960) — — — — —	8
Modifikacija Kjeldahlove metode sa salicilnom kiselinom — — — —	12
Metoda Olsena modifikacija od Bremnera i Shaw-a (1958) — — — —	12
Neorganski oblici azota — — — — —	13
Određivanje amonijačnog i nitratnog azota u sonom ekstraktu iz zemljišta	17
Određivanje nitratnog azota u zemljištu metodom po Riehm-u — — —	20
Određivanje fiksiranog amonijačnog azota u zemljištu po Bremner-u — —	23
Određivanje lakohidrolizujućeg azota u zemljištu — metoda I. V. Tjurina i M. M. Kononove — — — — —	25
Određivanje nitrifikacione sposobnosti zemljišta — — — — —	28
Određivanje ukupnog fosfora u zemljištu — — — — —	32
Određivanje ukupnog kalijuma u zemljištu — — — — —	37
Određivanje lakopristupačnog fosfora i kalijuma u zemljištu — — —	39
Određivanje lakopristupačnog fosfora u zemljištu laktatnom metodom po Egner-u — — — — —	40
Određivanje lakopristupačnog kalijuma u zemljištu metodom po Schachtschabel-u — — — — —	44
Određivanje lakopristupačnog fosfora i kalijuma u zemljištu AL-metodom po Egner-Riehm-u — — — — —	(47)
Određivanje lakopristupačnog fosfora metodom po Olsen-u — — — — —	55
Određivanje kapaciteta za fiksaciju kalijumovog, amonijačnog i fosfatnog jona — — — — —	56
Reakcija zemljišta — — — — —	60
Određivanje zemno-alkalnih karbonata u zemljištu — — — — —	65
Određivanje aktivnog kreča po P. Galet-u — — — — —	68
Određivanje aktivnog kreča po Drouineau-u — — — — —	69
Određivanje razmenljive kiselosti i razmenljivog — pokretnog aluminijuma po metodi A. Sokolov-a — — — — —	72
Metoda za brzo ispitivanje plodnosti zemljišta — — — — —	(76)
Određivanje sadržaja razmenljivog Ca i Mg u zemljištu metodom atomske apsorpcije — — — — —	80
Određivanje pristupačnih oblika mikroelemenata u zemljištu — — —	81
Određivanje »Aktivnog« mangana po Schachtschabel-u — — — — —	82
Određivanje vodnorastvorljivog mangana u zemljištu — — — — —	83
Određivanje vodnorastvorljivog bora karminom — — — — —	84
Određivanje biljci pristupačnog bora hinalizarinom — — — — —	85

	Strana
Određivanje biljci pristupačnog bora curcuminom — — — — —	87
Određivanje cinka u 10% sonom ekstraktu zemljišta — — — — —	89
Određivanje rastvorljivog bakra u razblaženoj azotnoj kiselini po Westerhoff-u — — — — —	90
Određivanje pristupačnog molibdena (Mo) u zemljištu kolorimetrijskom metodom — — — — —	91
Određivanje pristupačnog kobalta (Co) u zemljištu kolorimetrijskom metodom — — — — —	93
Određivanje pristupačnih oblika mikroelemenata (Mn, Zn, Cu i Co) i gvožđa metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije — — —	94

II. ĐUBRIVA

Kvalitativno dokazivanje jonova u rastvoru nepoznatog đubriva u cilju njegove determinacije — — — — —	103
Azotna đubriva — — — — —	108
Određivanje azota u nitratnim đubrivima — — — — —	108
Određivanje azota u amonijačnim đubrivima — — — — —	111
Određivanje azota u amidnim đubrivima — — — — —	113
Određivanje u vodi rastvorljivog fosfora u superfosfatu — — — — —	115
Određivanje pristupačnog fosfora u superfosfatu — — — — —	118
Određivanje sadržaja kalijuma u kalijumovim đubrivima — — — — —	112
Mešana đubriva — — — — —	124
Određivanje potrebnih količina đubriva — — — — —	129
Određivanje sadržaja hranljivih elemenata u stajnjaku — — — — —	133
Metode analize treseta — — — — —	137
Kvantitativno određivanje elemenata u tečnim đubrivima — — — — —	143
Poljski ogledi — — — — —	(144)

Prilози

I Jedinice mere — — — — —	155
II Agrohemiske karakteristike nekih naših zemljišta — — — — —	161
Literatura — — — — —	165

PREDGOVOR

Ovaj Praktikum namenjen je studentima kao pomoćni priručnik za eksperimentalni rad u oblasti predmeta AGROHEMIJA.

Materijal je po svom sadržaju i obimu prilagođen nastavnom predmetu Agrohemije na Poljoprivrednom fakultetu, za studente Ratarskog odseka, Odseka za hortikulturu, Odseka za vodoprivredne melioracije. U praktikumu su prikazane i određene metode koje su namenjene studentima poslediplomskih studija, kao i studentima na specijalizaciji iz Agrohemije.

U Praktikumu su opisane osnovne metode koje se odnose na eksperimentalno izučavanje pojedinih poglavlja Agrohemije (zemljište i đubriva) i materijal je izložen prema određenom planu i programu.

U prvom delu Praktikuma prikazane su metode za agrohemijsko ispitivanje zemljišta (metode za određivanje azota, fosfora, kalijuma, kalcijuma, magnezijuma, gvožđa, kao i mikroelemenata — bakar, mangan, cink, bor, molibden i kobalt), a u drugom delu prikazane su metode za ispitivanje organskih i mineralnih đubriva.

Pri izboru gradiva i metodičke nastojalo se da se studentu omogući što samostalniji eksperimentalni rad u laboratoriji. Zbog toga je u svakoj eksperimentalnoj vežbi opisan princip odgovarajuće metode, opisani su reagensi, pričvor i materijal neophodan za rad, a potom je opisan postupak rada, tok analize kao i obrada podataka.

Korišćenje ovog materijala od strane studenata pretpostavlja kod studenata prethodno stečeno znanje i eksperimentalno iskustvo iz neorganske i organske hemije, biohemije i fiziologije biljaka.

Nadamo se da će ovaj Praktikum korisno poslužiti studentima u njihovom eksperimentalnom radu, što je i bio osnovni cilj i obaveza autora da pruže studentima potreban materijal za blagovremeno savladavanje nastavnog programa.

Autori

I. ZEMLJIŠTE

UZIMANJE PROSEČNIH UZORAKA ZEMLJIŠTA ZA AGROHEMIJSKA ISPITIVANJA

U cilju hemijskog ispitivanja zemljišta neophodno potrebnog za određivanje potreba u đubrenju uzimaju se srednji ili prosečni uzorci. Srednji uzorak treba da u maloj masi predstavlja prosečan sastav zemljišta na parceli sa koje je uzet. Stoga je uzimanje uzorka zemljišta odgovoran posao koji se poverava licima koja shvataju značaj pravilnog uzimanja uzorka i poznaju tehniku uzimanja uzorka.

Srednji uzorak se uzima samo sa delova zemljišta koji su homogeni (jednoobrazni) u svakom pogledu (isti tip zemljišta, isti mehanički sastav zemljišta, ista prethodna obrada i tretiranje zemljišta u toku nekoliko poslednjih godina itd.). Stoga se pre pristupanja uzimanju uzorka vrši izdvajanje homogenih delova sa kojih će se uzeti srednji uzorak.

Veličina parcele sa koje se uzima srednji uzorak zavisi od homogenosti terena. Prosečno se uzima da ona iznosi oko dva hektara, ali će na heterogenim terenima biti znatno manja i obratno na homogenim terenima kod velikih plodorednih polja biće veća i iznosiće 5 do 10 hektara.

Dubina do koje se uzimaju uzorci zavisi od načina iskorišćavanja zemljišta. Kod oranica uzorci se uzimaju do dubine orničnog sloja, kod livada i pašnjaka do 10 cm (s tim da se poseban srednji uzorak uzima i sa dubine od 10 do 20 ili 30 cm), a kod dugogodišnjih zasada ide se na veće dubine tj. do dubine rigolovanja i to tako što se uzimaju posebni prosečni uzorci po slojevima od 20 cm (0—20, 20—40, 40—60 cm itd.).

Što se tiče vremena kada se uzimaju uzorci, najpodesnije je da se oni uzimaju kada je zemljište slobodno, tj. posle žetve pa do pripreme zemljišta za sledeći usev. Međutim, oni se mogu uzimati i u drugo vreme, pazeci pri tome da se ne uzimaju sa parcela koje su pre nekoliko meseci đubrene.

U pogledu stanja vlažnosti zemljišta najpodesnije je da se uzorci uzimaju onda kada je zemljište toliko vlažno da je podesno za oranje, jer se tada ne lepi za oruđa, niti se rasipa i praši.

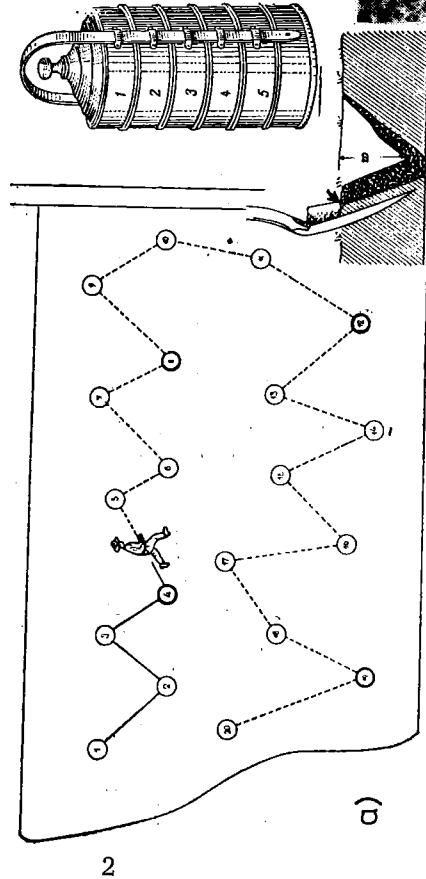
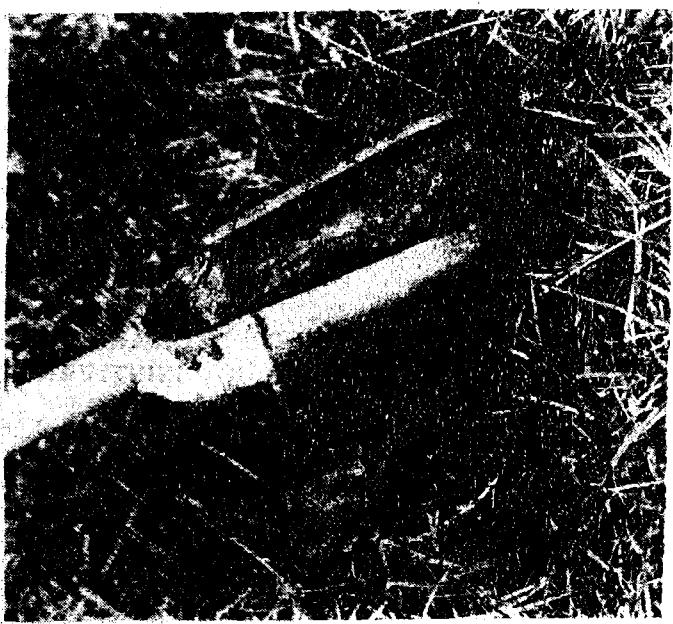
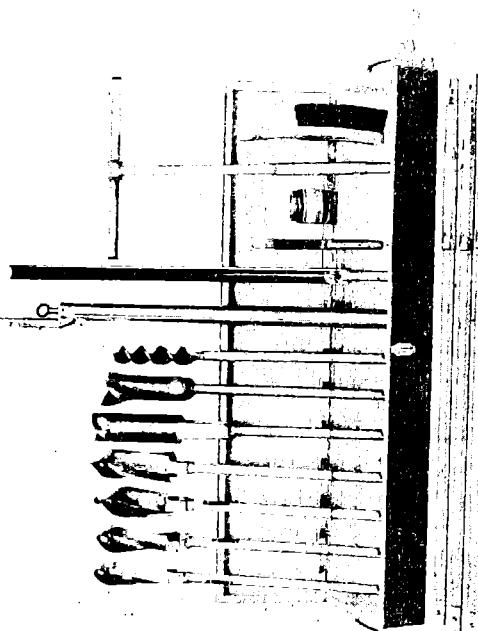
Pre nego što se pristupi uzimanju uzorka vrši se prvo na karti izdvajanje parcela sa kojih će se uzeti uzorak, vodeći računa o gore

a) Raspored mesta sa kojih su uzete probe i način uzimanja proba; b) Kolekcija sita različitog promera, porculanski avan za sitnjenje zemlje i sito za prosejavanje zemlje;

c) Šila za uzimanje uzorka; d) Uzimanje uzorka

c)

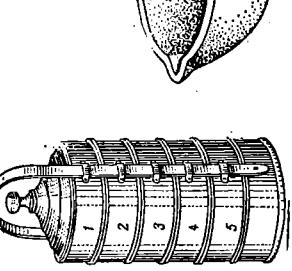
d)



a)

b)

2



navedenim principima — homogenost, veličina i dr., a zatim se na samom terenu vrši uzimanje pojedinih uzoraka sa tako određenih parcela.

Svaki srednji uzorak sastavljen je iz većeg broja pojedinačnih uzoraka, koji su uzeti sa mesta ravnomerno raspoređenih po celoj površini parcele sa koje se uzima srednji uzorak. Pri tome treba izbegavati blizinu puteva, zgrada, ekonomskih dvorišta, kao i mesta na kojima je prethodnih godina stajala gomila stajskog ili mineralnog đubriva ili materijala za kalcifikaciju. Ako je veličina parcele sa koje se uzima srednji uzorak do dva hektara, onda srednji uzorak obuhvata 20—25 pojedinačnih uzoraka, a ako je parcella veća, onda se broj pojedinačnih uzoraka u srednjem uzorku srazmerno povećava.

Kada se na terenu izdvoji parcella sa koje će se uzimati srednji uzorak onda se pristupa samom uzimanju uzorka. Za uzimanje uzorka služe nam razna šila, svrdla, a najčešće zato služi ašov. Ako se uzorci uzimaju ašovom onda se kod uzimanja svakog pojedinačnog uzorka ašovom napravi rupa veličine otprilike 30×40 cm, a dubine do koje se uzorak uzima, pa se tada vertikalno zaseče jedna strana. Zatim se ašovom iseca vertikalno sloj debljine 3—5 cm. Od ovog sloja iseca se vertikalno po sredini prizma širine 3—5 cm, dok se delovi sa strane odbacuju. Tako dobijena prizma zemljišta predstavlja pojedinačni uzorak koji se stavlja u kofu ili neki drugi podesan sud, pa se zatim odlazi na drugo mesto, uzima drugi pojedinačni uzorak koji se stavlja u istu kofu i postupak ponavlja sve dok se uzme odgovarajući potreban broj pojedinačnih uzoraka. Po završenom uzimanju sadržaj kofe se dobro izmeša i to nam predstavlja srednji ili prosečan uzorak. Kako je uzeta količina zemlje obično suviše velika da bi se slala u laboratoriju na analize to se pristupa smanjivanju srednjeg uzorka na samom terenu i to metodom dijagonala. Uzorak se smanjuje do oko 1 kilograma. On se zatim stavlja u platnenu kesu u koju se stavlja i ceduljica na koju su grafitnom olovkom obeleženi podaci o uzorku: broj uzorka, naziv dobra, broj parcele, tip zemljišta, dubina uzimanja uzorka, datum kao i ime lica koje je uzimalo uzorak. Kese se zatim šalju ili direktno nose u laboratoriju gde se uzorci prvo suše, ili se sušenje obavlja na samom imanju. U svakom slučaju sušenje se obavlja rasprostiranjem uzoraka u tankom sloju u čistoj i dobro provetrenoj prostoriji. Sušenje se vrši na sobnoj temperaturi do vazdušno suvog stanja.

Pošto je uzorak osušen, on se sitni u avanu tučkom i prosejava kroz sito sa otvorima od 2 mm. Tako pripremljeni uzorak se čuva u staklenim bocama za uzorke ili u papirnim kesama i služi za razne hemijske analize.

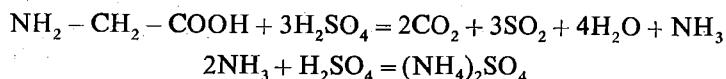
ODREĐIVANJE AZOTA U ZEMLJIŠTU

1. ODREĐIVANJE UKUPNOG AZOTA U ZEMLJIŠTU MIKRO-METODOM PO KJELDAHL-U

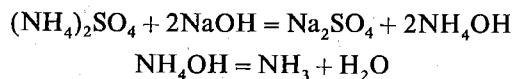
Od ukupne količine azota u zemljištu u organskom obliku se nalazi 97—98%, a u neorganiskom obliku 2—3%. Biljke asimiluju nitratni i amonijačni azot, mada po nekim najnovijim istraživanjima biljke iskorističavaju i azot nekih organskih jedinjenja, kao što su asparagin, urea i

neka druga jedinjenja. Sadržaj amonijačnog oblika azota u zemljištu je neznatan, a količina nitrata mala, a osim toga podložna velikim promenama u toku godine, te se pri ocenjivanju rezerve azota u zemljištu uzima organski azot i ukupni azot. Količine ukupnog azota ne mogu nam dati pravu sliku obezbeđenosti zemljišta pristupačnom azotnom hranom — nitratima i amon — solima, Ipak, u većini slučajeva veći sadržaj ukupnog azota u zemljištu znak je boljeg obezbeđenja biljaka ovim hranljivim elementom. Poznavanje sadržaja azota u zemljištu veoma je značajno za pravilno doziranje veštačkih đubriva (azotnih).

Princip određivanja. Ukupni azot, koji obuhvata kako organski tako i mineralni, određuje se u zemljištu metodom po Kjeldahlu. Metoda se zasniva na razaranju uzorka zemljišta koncentrovanom fenol-sumporom kiselinom u prisustvu katalizatora i uz zagrevanje. Koncentrovana sumporna kiselina razara organsku materiju zemljišta pri čemu se organski azot redukuje do amonijaka. Zemljišni nitrati, koji su obično u zemljištu zastupljeni u relativno malim količinama prelaze takođe u amonijačni oblik pomoću fenol-sumporne kiseline. Oslobođeni amonijak se odmah vezuje za sumpornu kiselinu dajući amon sulfat.



Nitratni azot vezuje se za fenol-sumpornu kiselinu, pa se zatim i on redukuje do amonijaka koji se sa sumpornom kiselinom vezuje u amonsulfat. Na amonsulfat koji je nastao na gore opisani način, deluje se koncentrovanim bazom, koja iz njega isteruje amonijak.



Oslobođeni amonijak se pri destilaciji hvata u određenu količinu sumporne kiseline poznatog normaliteta. Iz količine kiseline koja se veže sa amonijakom, određuje se sadržaj azota u uzorku zemljišta i izražava u %.

Pribor. Balon za razaranje po Kjeldahl-u, aparat za destilaciju sa vodenim ili vazdušnim hladnjakom (aparat se sastoji od balona za destilaciju zapremine 750 ili 1000 ml, nastavka za destilaciju, hladnjaka i Erlenmajera za hvatanje destilata, (a može se upotrebiti i aparatura po Parnas-Wagner-u), levak, birete od 50 ml, menzure od 25 ml, pipeta, kapalica.

Reagensi. Kalijum sulfat p.a. 2. Natrijum tiosulfat, ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) p.a. 3. Fenol-sumporna kiselina. 40 g fenola rastvoriti se u izvesnoj količini koncentrovane sumporne kiseline i dopuni do 1 litra tom istom kiselinom. 5. 33% natrijum hidroksid. 330 g NaOH rastvoriti se uz stalno hlađenje u 670 ml destilovane vode. 6. 0,02 N natrijum hidroksid. 7. 0,02 N sumporna kiselina. 8. Taširo indikator. 0,04 g metilen crvenog rastvoriti se u 20 ml apsolutnog alkohola, pa se oba rastvora pomešaju. U kiseloj sredini indikator je ljubičaste boje, a u alkalnoj zelene. Prelaz je prljavo sive boje.

Postupak. a. *Obrađivanje zemlje sa fenol-sumpornom kiselinom.* Odmeri se 0,2—0,5 g zemlje isitnjene u ahatnom avanu i prosejane kroz

sito od 0,5 mm i kvantitativno prenese u mikro Kjeldahl-ovu tikvicu za razaranje. Zatim se zemlja prelije sa 5 ml fenol-sumporne kiseline, sadržina tikvice promučka i ostavi da stoji 15 minuta. Po isteku ovog vremena dodaje se oko 0,2 g natrijum tiosulfata, ponovo se promučka i ostavi da stoji daljih 15 minuta. Konačno po isteku ovog vremena dodaje se oko 0,6 g (od oka) kalijum sulfata i na vrh noža selena u prahu (oko 0,05 g). Sadržaj se dobro promučka i stavlja na električni rešo gde se vrši razaranje. Razaranje se vrši u početku uz slabo zagrevanje, koje se kasnije pojačava. Pre početka razaranja na tikvice se stavljuju mali levkovi kako bi se za vreme razaranja regulisalo izlaženje gasova iz tikvice. Kada je razaranje zemljишnog uzorka gotovo, a to se poznaće po sivkastobeloj boji sadržaja tikvice, ostavi se da se ohladi i ispere levak destilovanom vodom direktno u tikvicu.

b. *Destilacija amonijaka razorene probe.* Rastvor razorene supstance se kvantitativno prenosi u Kjeldahl-ov balon za destilaciju. Tikvica za razaranje se nekoliko puta ispere destilovanom vodom koja se dodaje rastvoru u balonu za destilaciju. Na drugoj strani aparata za destilaciju namešta se erlenmajer sa 25 ml 0,02 N sumporne kiseline kojoj je dodano nekoliko kapi Taširo indikatora. Nameštanje se vrši tako da cev hladnjaka bude uronjena u sumpornu kiselinu. Zatim se balonu za destilaciju dodaje 25 ml 33% natrijum hidroksida i balon odmah zatvori i njegov sadržaj zagreva. Destilacija se vrši 10 minuta računajući vreme od polaska prve kapi destilata kroz hladnjak. Posle ovoga, ne prekidajući zagrevanje, izvlači se izlazna cev hladnjaka iz sumporne kiseline, a zatim se ta cev destilovanom vodom ispere sa spoljne strane. Pošto se erlenmajerova tikvica skine sa destilacionog aparata vrši se titracija preostale sumporne kiseline 0,02 N natrijum hidroksidom. Na taj se način, dakle, odredi količina sumporne kiseline koja je ostala slobodna, a iz razlike se dobija i ona količina koju je neutralisao amonijak u toku destilacije. Odatle se može izračunati sadržaj azota u ispitivanom zemljištu.

Izračunavanje. Poznato je da 1 mol-ekv. H_2SO_4 odgovara 14 mg azota. Tako se može doći pomoću dobivenih podataka računskim putem do količine azota u ispitivanom uzorku zemljišta ili primenom sledećeg obrasca:

$$\%N = \frac{(a \cdot N_1 - b \cdot N_2) \cdot 14}{P} \cdot 100$$

gde je: a = količina 0,02 N sumporne kiseline uzeta za hvatanje amonijaka u ml; N_1 = normalitet sumporne kiseline; b = količina 0,02 N natrijum hidroksida u ml utrošena za titraciju preostale sumporne kiseline; N_2 = normalitet natrijum hidroksida; P = odmerena količina zemlje za analizu izražena u mg.

Primer:

$$a = 20 \text{ ml } 0,02 \text{ N } H_2SO_4; N_1 = 0,02221; b = 19,7 \text{ ml } 0,02 \text{ N } NaOH$$

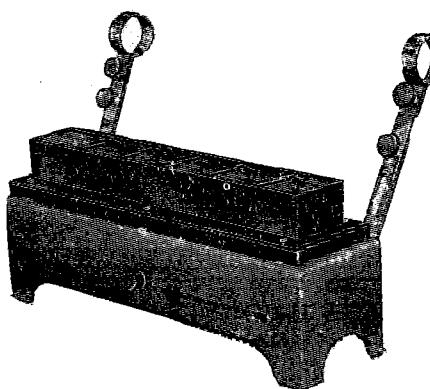
$$N_2 = 0,02040; P = 200 \text{ mg.}$$

$$\%N = \frac{(20 \cdot 0,02221 - 19,7 \cdot 0,02040) \cdot 14}{200} \cdot 100$$

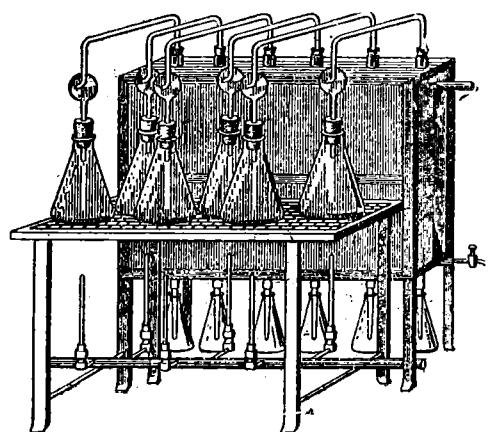
$$\%N = 0,296$$

Granične vrednosti analiza. U pogledu sadržaja ukupnog azota Wohltmann deli zemljište na:

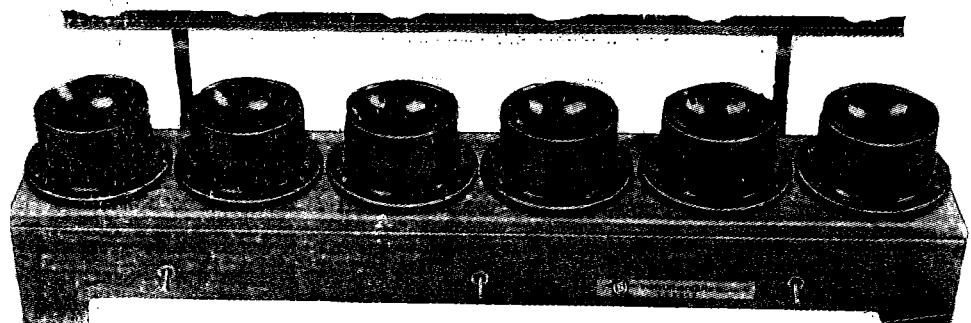
A.	I vrlo bogata ako sadrže	više od 0,3% N
	II bogata ako sadrže	0,3—0,2% N
	III dobro obezbeđene ako sadrže	0,2—0,1% N
	IV srednje ako sadrže	0,1—0,06% N
	V siromašne ako sadrže	0,06—0,03% N
	VI vrlo siromašne ako sadrže	0,03—0,02% N
	VII ograničeno sposobna za gajenje biljaka ako sadrže manje od	0,02% N
B.	I Visok sadržaj	> 0,2% N
	II srednji sadržaj	0,1—0,2% N
	III nizak sadržaj	< 0,1% N



a) Mikrokjeldahl



c) Aparat za određivanje azota (destilovanje s vodenim hlađenjem)



b) Makrokjeldahl

VEŽBA

Određivanje ukupnog azota u zemljištu po metodi Kjeldahla.

Uzorak zemljišta br. _____

Tip zemljišta _____

(Ime i prezime studenta)

_____ (Datum)

Masa uzorka u mg (P) _____

Uzeto ml 0,02 N H₂SO₄ (a) _____

Normalitet H₂SO₄ (N₁) _____

Utrošeno ml 0,02 N NaOH (b) _____

Normalitet NaOH (N₂) _____

% ukupnog azota _____

Klasa obvezbenosti zemljišta u ukupnom azotu:

I

II

III

IV

V

VI

VII

**ODREĐIVANJE UKUPNOG AZOTA U ZEMLJIŠTU
SEMIMIKRO-KJELDAHL-ovom METODOM — MODIFIKACIJA
PO BREMNER-u (1960)**

Princip određivanja. Metoda se zasniva na razaranju uzorka zemljišta koncentrovanim sumpornom kiselinom uz dodatak K_2SO_4 i katalizatorske smeše ($CuSO_4 + Se$) i zagrevanju do ključanja. Posle određenog vremena digestije sav azot iz uzorka prevede se u amonijačni ion, koji se oslobođa destilacijom u prisustvu viška $NaOH$. Destilat se hvata u bornoj kiselini, a amonijumborat koji se dobija ima baznu reakciju, i direktno se titruje sa sumpornom kiselinom poznatog normaliteta.

Postupak. Staviti odmerenu količinu zemlje, koja sadrži oko 1 mgN (od 0,2—1,0 g) u kolbu zapremine 50 ml. Uzorak vazdušno suve zemlje treba da bude fino usitnjen u ahatnom avanu i prosejan kroz sito sa veličinom otrova 0,2 mm. Onda dodati 2 ml vode, promučati da se ovlaži ceo uzorak i ostavi da stoji 30 minuta. Posle toga dodaje se 1,1 g smeše K_2SO_4 sa katalizatorima ($CuSO_4 + Se$) i 3 ml koncentrovane H_2SO_4 , pa se vrši postepeno zagrevanje na električnom rešou sa regulacijom temperature. Pošto se udalji voda i prestane penuštanje pojačati zagrevanje da bi smeša u kolbi postala bistrica, pa nastaviti još 5 časova sa blagim ključanjem. Pare sumporne kiseline, koje se pri tome oslobođaju, treba da se kondenzuju u prvoj trećini grla kolbe u kojoj se vrši razaranje. U većini slučajeva vreme ključanja može da se smanji na 2 časa bez negativnog uticaja na rezultat analize.

Posle završenog razaranja ostaviti kolbu da se ohladi, pa dodati oko 20 ml vode (lagano uz mučkanje). Zatim mučkati da bi se preveo sav nerastvorljiv materijal u suspenziju, pa se pomoću ispiranja vodom izvrši kvantitativno prenošenje razorenog uzorka iz kolbe u balon za destilaciju. Zapremina celokupnog rastvora u balonu za destilaciju treba da iznosi do 50 ml na kraju prenošenja. Onda se doda 20 ml 10 N $NaOH$ i balon za destilaciju spoji sa aparaturom. Kraj hladnjaka uroniti u 5 ml rastvora borne kiseline i mešanog indikatora, koji se nalazi u erlenmajer kolbi zapremine 50 ml (na kolbi se obeleži zapremina od 35 ml). Zatim početi destilaciju uvođenjem vrele vodene pare u sadržinu balona za destilaciju. Pošto destilat dostigne oznaku za zapreminu od 35 ml izvaditi kraj hladnjaka iz rastvora i po njegovom pražnjenju isprati ga sa malo vode.

Na kraju se vrši titracija stvorenog amonijumborata sa 0,01 N H_2SO_4 , upotrebljajući birete od 10 ml sa podelom od 0,01 ml. Promena boje na završnoj tački titracije je iz zelene u ljubičastu. Za izračunavanje koristi se činjenica da je 1 ml 0,01 N H_2SO_4 ekvivalentan količini od 0,14 mg amonijačnog azota. Upotrebljava se sumporna kiselina tačnog normaliteta ($F_{kis.} = 1,000$).

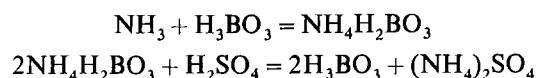
Na isti način kao i uzorak priprema se slepa proba (dodaju se sve hemikalije i čitav postupak je isti samo nema uzorka zemlje). I ovde se vrši razaranje, destilacija i titracija, pa se ta vrednost u ml 0,01 N rastvora H_2SO_4 odbija od titracione vrednosti za uzorak. Posle toga izračunava se % ukupnog azota u zemljištu po formuli:

$$\%N = \frac{(a-b) \cdot 0,14}{P} \cdot 100$$

gde je: $a = \text{ml } 0,01 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ utrošeni za titraciju uzorka;
 $b = \text{ml } 0,01 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ utrošeni za titraciju slepe probe;
 $P = \text{masa uzorka zemlje u mg};$
 $0,14 = 1 \text{ ml } 0,01 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ ekvivalentan je sa $0,14 \text{ mg NH}_4\text{-N}$.

U opisanom postupku uzorak zemlje vlaži se vodom da bi se izazvalo širenje slojeva kristalne rešetke minerala gline, pa se tako lakše oslobođa fiksirani amonijačni ion, koji u nekim zemljistiima predstavlja i do 20% od ukupnog azota. Dodavanje K_2SO_4 u koncentrovani H_2SO_4 povišava tačku ključanja smeše, te se na taj način ubrzava razlaganje organske materije zemljišta, a u istu svrhu dodaju se i katalizatori Se i Cu. Kod ovog postupka nepotpuno se određuju nitratni i nitritni azot. Međutim, ti oblici kod većine zemljista čine vrlo mali deo od ukupnog azota, a osim toga jedan njihov deo redukuje se do amonijaka usled stvaranja redukcione sredine u smeši organskog ugljenika i koncentrovane H_2SO_4 .

Za hvatanje amonijaka oslobođenog u toku destilacije koristi se rastvor borne kiseline (H_3BO_3) u smeši sa indikatorima metilcrveno i bromkrezolzeleno. Ovde se upotrebljava metoda direktnе titracije dobijenog ammonijumborata ($(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{BO}_3$) sa standardnim rastvorom H_2SO_4 , što se predstavlja sledećim reakcijama:



Rastvor borne kiseline podešava se tako da ima $\text{pH} = 5$, a ammonijumborat čim se dobije daje rastvoru alkalnu reakciju. Pri ovome nije potrebno određivati tačnu zapreminu i koncentraciju borne kiseline. Ustvari, kod ove analize treba tačno meriti samo masu uzorka zemlje i utrošenu zapreminu $0,01 \text{ N}$ rastvora H_2SO_4 za titraciju ammonijumborata.

Za pravljenje rastvora, kao i za proizvodnju vrele vodene pare, najbolje je koristiti sveže deionizovanu vodu, koja ne sadrži CO_2 . U rezervoar za dobijanje vodene pare dobro je dodati nekoliko ml koncentrovane H_2SO_4 na 5 lit. vode da bi se vezali eventualno prisutni tragovi amonijaka. Važno je i to da hlađenje pri ovoj destilaciji treba da bude dobro, inače ako temperatura destilata pređe 30°C može da dođe do gubitka amonijaka.

Reagensi i pribor

1. Sumporna kiselina, koncentrovana.
2. Kalijumsulfat — katalizatorska smeša. Usitniti u porcelanskom avanu i dobro pomešati $100 \text{ g K}_2\text{SO}_4$, $10 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i 1 g Se .
3. Natrijumhidroksid (NaOH), približno 10 N . — Staviti 420 g NaOH u čašu zapremine 1 l od Pyrex stakla i dodati oko 400 ml vode, pa mešati staklenim štapićem do rastvaranja. Posle hlađenja razblažiti vodom do 1 lit. i čuvati u staklenoj flaši zatvorenoj gumenim zatvaračem.
4. Rastvor borne kiseline i indikatora. Staviti 100 g borne kiseline (H_3BO_3) u reagens bocu zapremine 5 lit. (sa markom za zapreminu od

5 l). Dodati oko 4,5 l zagrejane vode pa muókati do rastvaranja borne kiseline. Kada se rastvor ohladi dodati 100 ml rastvora mešanog indikatora (priprema se rastvaranjem 0,099 g bromkrezolzelenog i 0,066 g metilcrvenog u 100 ml etanola uz zagrevanje). Zatim se rastvor promućka i dodaje se 0,1 N NaOH dok rastvor ne dobije crveno-purpurnu boju (pH oko 5), pa se dopuni vodom do 5 l. Pre upotrebe rastvor snažno promućkati.

5. Standardni rastvor H_2SO_4 za titraciju — 0,01 N rastvor. Pravi se rastvor tačnog normaliteta, upotrebom gotovih koncentrovanih rastvora iz »Titrival« ampule.

6. Aparatura za destilaciju amonijačnog azota sa električnim rešoom i rezervoarom za dobijanje vrele vodene pare.

7. Bireta automatska zapremine od 10 ml sa podelom od 0,01 ml.

VEŽBA

Određivanje ukupnog azota u zemljištu.

Uzorak zemljišta br. _____

Tip zemljišta _____

(Ime i prezime studenta)

(Datum)

Masa uzorka zemlje u mg (P) _____

Utrošeno ml 0,01 N H₂SO₄ za uzorak (a) _____

Utrošeno ml 0,01 N H₂SO₄ za slepu probu (b) _____

% ukupnog azota _____

Klasa obezbeđenosti zemljišta u ukupnom azotu:

I

II

III

IV

V

VI

VII

MODIFIKACIJA KJELDAHL-ove METODE SA SALICILNOM KISELINOM

U prethodno opisanom postupku može da dođe do gubitka nitratnog i nitritnog azota. Da bi se to izbeglo potrebno je da se pre početka razaranja uzorka zemlje nitratni azot redukcijom prevede u amonijačni.

Jedna od metoda koje se često koriste jeste tretiranje uzorka zemlje sa smešom koncentrovane sumporne i salicilne kiseline, pri čemu se sa nitratima grade nitro jedinjenja, koja se dodavanjem natrijumtiosulfata redukuju do amino jedinjenja. Kod ovog postupka treba raditi sa suvim uzorcima zemlje, jer prisustvo vode dovodi do nepotpune redukcije nitrata.

Postupak. Odmeri se 0,2—1,0 g fino usitnjene (čestice < 0,2 mm), vazdušno suve zemlje i stavi u kolbu za razaranje, kao u prethodno opisanom postupku. Zatim se dodaje 3 ml koncentrovane H_2SO_4 i 0,1 g salicilne kiseline, promućka se da dođe do kontakta kiseline i zemlje, pa se ostavi da stoji preko noći. Dodati 0,5 g natrijumtiosulfata ($Na_2S_2O_3$) kroz suvi stakleni levak, pa se stavi na rešo i pažljivo zagreva smeša u kolbi do prestanka punošanja (oko 20 min.). Posle toga se ohladi, doda 2 ml vode i 1,1 g K_2SO_4 — katalizatorske smeše, i produži dalji rad po prethodno opisanom postupku.

Reagnsi i pribor

1. Isti reagensi kao u prethodnom postupku (od 1—5), ista destilaciona aparatura i bireta.
2. Salicilna kiselina.
3. Natrijumtiosulfat. Usitniti kristalni $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$.

METODA OLSEN-a (1929) MODIFIKOVANA OD BREMNER-a I SHAW-a (1958)

Ova metoda se redje koristi, ali ona daje tačne rezultate, a može da se upotrebi i za vlažne uzorke zemlje. Prvo se nitriti oksiduju do nitrata sa $KMnO_4$, pa se u kiseloj sredini uz dodatak redukovanih gvožđa vrši redukcija nitrata do amonijaka. Zatim se dodaje koncentrovana sumporna kiselina i K_2SO_4 — katalizatorska smeša i nastavlja razaranje uzorka zemlje po uobičajenom Kjeldalovom postupku.

Postupak. Odmeri se oko 0,2—1,0 g zemlje u Kjeldahlovu bočicu za razaranje, doda se 1 ml vode, promućka i stavi da stoji 30 minuta. Zatim dodati 1 ml $KMnO_4$, mučkati oko 30 sek., pa lagano dodati 2 ml razblažene (1 : 1) H_2SO_4 . Za vreme dodavanja kiseline stalno mučkati smešu u bočici, pa ostaviti da stoji 5 minuta. Onda dodati 0,5 g praha redukovanih gvožđa kroz suvi levak, postaviti mali stakleni levak u grlić boce za razaranje (da bi se smanjio gubitak vode), i ostaviti oko 15 min. da se smiri punošanje. Sada se postave bočice na električne rešoe, i zagreva se pažljivo 45 minuta, pa se ohladi i skinu se levčići. Dodaje se 1,1 g K_2SO_4 — katalizatorske smeše i 3 ml konc. H_2SO_4 ,

boćice se stave na rešoe i postepeno podiže temperatura zagrevanja do blagog ključanja smeše, pa se tako ostavi 5 sati. Zatim se radi kao što je prethodno opisano po postupku Bremner-a (1960).

Reagensi i pribor

1. Reagensi isti kao u prethodnom postupku (1—5), ista aparatura za destilaciju i bireta.
2. Kalijumppermanganat. Rastvoriti 50 g $KMnO_4$ u 1 lit. vode i čuvati rastvor u tamnoj boci.
3. Razblažena sumporna škiselina (1 : 1). U flašu zapremine 2 lit. od Pyrex stakla stavi se 0,5 l vode i lagano uz stalno mučkanje dodati 0,5 l konc. H_2SO_4 .
4. Redukovano gvožđe. Upotrebiti fino usitnjeni materijal sa veličinom čestica 0,2 mm.

NEORGANSKI OBЛИCI AZOTA U ZEMLJIŠTU

Dugo se smatralo da je samo oko 2—3% od ukupnog azota zemljišta u obliku neorganskih jedinjenja (NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^-). Ovi oblici azota nalaze se u rastvoru zemljišta i u adsorbovanom stanju, ali u izmenljivom obliku. Biljke usvajaju ove oblike azota i oni se često mazivaju pristupačni azot zemljišta.

Sada je dobro poznato da mnoga zemljišta imaju sposobnost da fiksiraju amonijačni jon, tj. da ga apsorbuju na takav način da on postaje teško izmenljiv (fiksirani NH_4^+ — ion). Sadržaj ovog dela ukupnog azota kreće se najčešće do 5%, ali ga kod nekih zemljišta može biti i oko 10—20%, naročito u dubljim slojevima.

Pored toga, u novijim radovima pokazano je da se i jedan deo nitrata može naći u adsorbovanom stanju u zemljištima gde je povećan sadržaj seskvioksida prema SiO_2 .

Pošto je dokazano da pored izmenljivog u zemljištu imamo i neizmenljivi amonijačni jon, potrebno je dati njihovu tačnu definiciju, i hemijski postupak za njihovo određivanje.

Sada imamo tačniju predstavu o sastavu azota zemljišta. Tako, najčešće mineralnog azota ima do 10% (pristupačni N, odnosno izmenljivi NH_4^+ —, NO_3^- i NO_2^- — N i fiksirani NH_4^+ — N), a organskog azota preko 90% od ukupnog azota zemljišta.

ODREĐIVANJE IZMENLJIVOG AMONIJAČNOG, NITRATNOG I NITRITNOG AZOTA U ZEMLJIŠTU

Pod izmenljivim NH_4^+ —, NO_3^- — i NO_2^- — azotom u zemljištu smatra se količina ovih oblika azota, koja se ekstrahuje sa 2 N KCl , kada se primeni 10 ml rastvora na 1 g zemlje i jednočasovno mučkanje.

a) *Metoda destilacije vrelom vodenom parom sonog ekstrakta zemljišta*

Princip određivanja. Prvo se vrši ekstrakcija jednočasovnim mučkanjem zemlje sa 2N rastvorom KCl, koji se pomešaju u odnosu 1 : 10. Posle filtriranja u odmernom delu rastvora određuju se NH_4^+ — N kratkotrajnom destilacijom (2—4 min.) u prisustvu male količine MgO kao baze. Destilat se hvata u bornoj kiselini i vrši se direktna titracija sa standardnim rastvorom sumporne kiseline (0,005 N). Kada se odredi amonijačni azot, dodaje se Devardova legura, vrši nova destilacija, oslobođeni amonijak se hvata u novoj količini borne kiseline, i titracijom se odredi nitratni + nitritni azot.

Radi određivanja nitratnog azota (u prisustvu nitrita) koristi se činjenica da sulfaminska kiselina brzo i kvantitativno razlaže nitrite na sobnoj temperaturi ($\text{HNO}_2 + \text{NH}_2\text{SO}_3\text{H} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$), a da pri tome ne reaguje sa amonijačnim i nitratnim azotom, i ne smeta pri njihovom destilovanju vrelom vodenom parom uz dodatak MgO i Devardove legure.

Kao alkalijska u ovim destilacijama upotrebljava se MgO da bi se sprečilo raspadanje glutamina i drugih nestabilnih organskih jedinjenja azota u prisustvu jakih baza (NaOH).

Postupak

— Pripremanje ekstrakta. U flašu zapremine 200—250 ml staviti 10 g zemlje i 100 ml 2N KCl, zatvoriti gumenim zapašaćem, i mučkati 1 sat. Zatim se filtrira da bi dobili bistar rastvor i čuva u reagens bocama u frižideru.

— Određivanje NH_4^+ — N. Deo ekstrakta (10 ili 20 ml) pipetom preneti u balon za destilaciju. Tu se još doda 0,2 g praha MgO, i spoji balon za destilaciju sa aparatom. Kraj hladnjaka uroniti u rastvor borne kiseline sa indikatorom (5 ml), koji se nalazi u erlenmajer-kolbi zapremine 50 ml (sa markom, koja označava zapreminu od 30 ml). Zatim se vrši destilacija uvođenjem vrele vodene pare u sadržinu balona za destilaciju i destilat se hvata do marke koja označava 30 ml. Tada se kraj hladnjaka vadi iz borne kiseline, i ispere vodom, pa se titruje sa 0,005 N H_2SO_4 do prve pojave postojane ljubičaste boje. 1 ml 0,005 N H_2SO_4 ekvivalentan je 70 µg amonijačnog azota. Za titraciju se upotrebljava automatska bireta zapremine 10 ml, sa podelom od 0,01 ml.

— Određivanje ($\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$) — N. Posle završene destilacije za amonijačni azot zaustavlja se dovođenje vodene pare u balon za destilaciju, doda se 0,2 g Devardove legure u prahu i brzo spoji sa aparatom za destilaciju. Kraj hladnjaka uroniti u novih 5 ml borne kiseline, i vršiti destilaciju i titraciju na isti način kao i za NH_4^+ — N.

— Određivanje ($\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$) — N. Postupak je isti kao za određivanje NH_4^+ — N, samo što se odmah po dodavanju MgO doda i Devardova legura i vrši se destilacija.

— Određivanje ($\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$) — N. Postupak je isti kao za određivanje ($\text{NH}_3^+ + \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$) — N, samo pre dodavanja MgO i Devar-

dove legure treba dodati 1 ml rastvora sulfaminske kiseline i mučkati nekoliko sekundi da bi se razorili nitriti.

— Određivanje NO_3^- — N. U balon za destilaciju uneti 10 ili 20 ml ekstrakta, dodati 1 ml rastvora sulfaminske kiseline i mučkati nekoliko sekundi da se razore nitriti. Zatim dodati 0,2 g MgO i destilovati amonijačni azot. Pre druge destilacije dodaje se 0,2 g Devardove legure pa se odredi nitratni azot.

Za sva ova određivanja utvrđuje se titraciona vrednost slepe probe, kod koje se umesto sonog ekstrakta zemlje uzima ista količina rastvora za ekstrakciju (2N KCl), dodaju sve ostale hemikalije kao kod analize uzorka i vrši destilacija, pa titracija sa 0,005 N H_2SO_4 . Ova vrednost za titraciju slepe probe oduzima se od iste vrednosti kod uzorka, i ostatak se množi sa 70, pa se dobijaju mikrogrami (μg) azota na masu zemlje koja odgovara zapremini ekstrakta uzetoj za destilaciju (10 ml = 1 g zemlje). Rezultati se izražavaju u ppm-ima azota ($\mu\text{g N}/1 \text{ g zemlje}$, odnosno mg/1 kg zemlje).

Reagensi i pribor

1. 2N KCl rastvor. Rastvoriti u vodi 149,12 g KCl pa razblažiti do 1 l.

2. Magnezijum oksid (MgO). Zagrevati MgO u prahu u električnoj peći na 600—700°C 2 časa, da bi se udaljili prisutni karbonati. Čuvati ga u dobro zatvorenom sudu, koji se stavi u eksikator pored KOH.

3. Rastvor borne kiseline i indikatora. Rastvoriti 20 g H_3BO_3 u 700 ml vruće vode i posle hlađenja preneti ovaj rastvor u normalni sud zapremine od 1 l. Zatim dodati 200 ml etanola (96%) i 20 ml rastvora mešanog indikatora (priprema se rastvaranjem 0,330 g bromkrezol-zelenog i 0,165 g metilencrvenog u 500 ml etanola uz zagrevanje). Posle mučkanja dodati pažljivo 0,05 N rastvora NaOH sve dok se pri mešanju 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 promučkati pre upotrebe.

4. Devardova legura. Prah sa veličinom čestica 0,2 mm.

5. Sulfaminska kiselina ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$). Prečistiti sulfaminsku kiselinu kristalizacijom iz tople vode, pa rastvoriti 2 g prečišćenog reagensa u 100 ml vode. Čuvati rastvor u frižideru.

6. Sumporna kiselina (H_2SO_4) — 0,005 N standardni rastvor. Praviti rastvor tačnog normaliteta (»titrival«-ampule).

7. Standardni rastvor ($\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$) — N. Rastvoriti 0,236 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i 0,361 g KNO_3 u vodi, razblažiti do 1 l i dobro promučkati. Rastvor čuvati u frižideru, a koncentracije su $50 \mu\text{g NH}_4^+$ — N/1 ml i $50 \mu\text{g NO}_3^-$ — N/1 ml.

8. Standardni rastvor ($\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$) — N. Rastvoriti 0,236 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, zatim 0,123 g NaNO_2 i 0,361 g KNO_3 u vodi, razblažiti do

1 l i dobro promučkati. Rastvor čuvati u frižideru, a koncentracije su $50 \mu\text{g NH}_4^+ - \text{N}$, $25 \mu\text{g NO}_2^- - \text{N}$ i $50 \mu\text{g NO}_3^- - \text{N}$ na 1 ml rastvora.

9. Aparat za destilaciju isti kao kod određivanja ukupnog azota, a sastoji se od balona za destilaciju, kapalice, hladnjaka i većeg balona sa električnim rešoom za proizvodnju vrele vodene pare.

10. Bireta automatska, zapremine 10 ml sa podelom od 0,01 ml.

b) *Direktna destilaciona metoda*

Ova metoda je dosta brža od ekstrakcione, i daje dobre rezultate kada se radi sa malim uzorcima zemlje (do 2 g), koji su fino samleveni (čestice 0,2 mm).

— Određivanje $\text{NH}_4^+ - \text{N}$. Staviti 2 g zemlje u balon za destilaciju, dodati 20 ml 2N KCl i 0,1 g MgO, pa spojiti sa aparatom za destilaciju i dalje se radi isto kao kod ekstrakcione metode.

— Određivanje $(\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-) - \text{N}$. Posle uklanjanja amonijačnog — N u prvoj destilaciji dodati 0,2 g Devardove legure i uraditi drugu destilaciju (kao kod ekstrakcione metode).

— Određivanje $(\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-) - \text{N}$. Raditi kao kod određivanja $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, samo što se posle dodavanja MgO odmah doda i Devardova legura pa se vrši samo jedna destilacija.

— Određivanje $(\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-) - \text{N}$. Raditi isto kao pri određivanju $(\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-) - \text{N}$, samo se pre dodavanja MgO i Devardove legure dodaje 1 ml rastvora sulfaminske kiseline i mučka nekoliko sekundi radi razaranja nitrita.

— Određivanje $\text{NO}_3^- - \text{N}$. Postupak je isti kao za određivanje $(\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-) - \text{N}$, samo pre dodavanja MgO treba dodati 1 ml rastvora sulfaminske kiseline radi razaranja nitrita. Zatim se određuje $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ u prvoj destilaciji i u drugoj destilaciji $\text{NO}_3^- - \text{N}$.

Za sve ove frakcije radi se slepa proba na isti način kao što se rade uzorci samo se ne dodaje zemlja. Vrednost slepe probe oduzima se od ml 0,005 N H_2SO_4 utrošenih za titraciju uzorka, pa se ostatak množi sa 70 i dobijaju se μg na 2 g zemlje, a zatim se preračuna u ppm — N kao kod ekstrakcione metode.

Za određivanje potreba poljoprivrednih kultura za azotnim đubrivima, a u zavisnosti od sadržaja nitratnog azota u zemljištu može se koristiti sledeća klasifikacija:

Količina nitrata (mg/kg zemlje)	Potrebe za azotnim đubrivima
1—3	Vrlo visoka
4—10	Visoka
11—20	Srednja
21—70	Slaba

ODREĐIVANJE AMONIJAČNOG I NITRATNOG AZOTA U SONOM EKSTRAKTU IZ ZEMLJIŠTA

Biljke iskorišćavaju iz zemljišta mineralni azot, koji može biti u nitratnom i amonijačnom obliku. Nitrati se nalaze u zemljištu samo u rastvorenom stanju, u zemljišnom rastvoru. Međutim, amonijačni azot može da se nalazi kako u zemljišnom rastvoru, tako i u adsorbovanom stanju, pri čemu se uvek najveći deo nalazi u adsorbovanom stanju, a samo neznatno u rastvoru.

Celokupna količina nitratnog azota iz zemljišta lako se ekstrahuje vodom. Međutim, amonijačni azot ekstrahuje se vodom samo delimično. Potpuna ekstrakcija amonijačnog azota moguća je samo pri obradi zemljišta rastvorima nekih soli. Određivanjem nitratnog i amonijačnog azota dolazimo do podataka o sadržaju pristupačnih oblika azota za biljku.

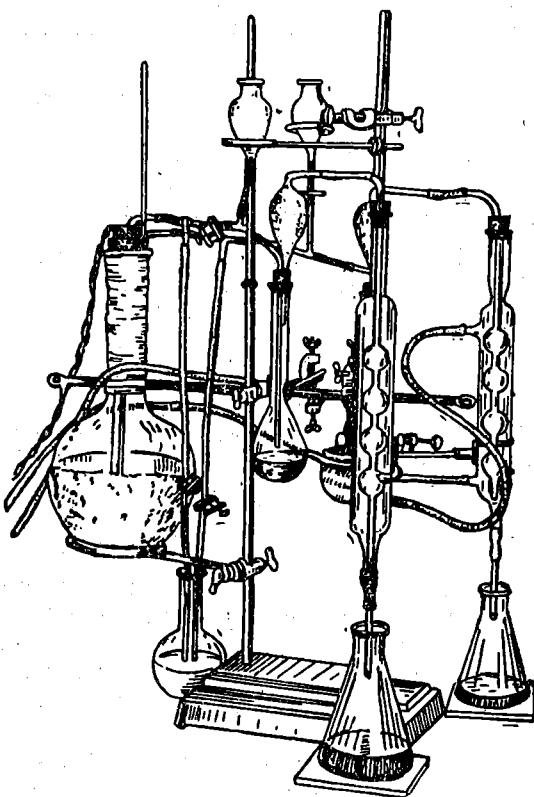
Princip određivanja. Adsorbovani amonijak ekstrahuje se iz zemljišta 0,1 N KCl, pri čemu prelazi u rastvor celokupna količina nitratnog azota, kao i amonijačni azot koji se nalazi u adsorbovanom stanju. Iz nagrađenog amonijum hlorida, koji se obrazuje u ravnotežnom rastvoru, može kvantitativno da se odredi količina azota destilacijom u prisustvu jake baze, a potom da se u prisustvu nekog redukcionog sredstva (Devardova legura) izvrši redukcija nitratnog azota u amonijačni i destilacijom odredi azot iz nagrađenog amonijaka.

Postupak. Odmeri se 20 g vazdušno suve zemlje, prelije sa 50 ml 0,1 N KCl i podvrgne jednočasovnom mučkanju. Suspenzija se zatim profiltira u merni balon od 100 ml, filtrat začiseli sa 2 ml koncentrovane sumporne kiseline, a kolba u kojoj je vršeno mučkanje ispere 2—3 puta sa još 50 ml KCl. Koliba se dopuni destilovanom vodom do markice, a potom se od toga rastvora uzima 50 ml i prenese u balon za destilaciju. Dalje, kolbi u kojoj se nalazi 10 ml 0,01 N H₂SO₄, dodaje se 2—3 kapi Taširo indikatora i završna cev hladnjaka uroni u ovu kiselinu. Najzad sadržaju balona za destilaciju dodaje se 20 ml 33% NaOH i balon brzo spoji sa hladnjakom. Destilacija traje 10 minuta, računajući vreme kada prva kap destilata prođe kroz hladnjak. Posle vremena od 10 minuta skloni se erlenmajer u koji je hvatan destilat, ali uz prethodno ispiranje cevi destilovanom vodom (sa spoljne strane) u erlenmajer. Posle toga postavi se nova kolbica sa 10 ml 0,01 N H₂SO₄ za hvatanje destilata, a balonu za destilaciju dodaje se oko 1 g Devar-dove legure ili nekog drugog redukcionog sredstva i produži destilaciju sledećih 10 minuta.

Titracijom obe probe sa 0,01 N NaOH odredi se broj ml preostale slobodne sumporne kiseline u erlenmajerima za hvatanje destilata. Razlika u količini između uzete kiseline za hvatanje destilata i utrošene baze za titraciju predstavlja broj ml te kiseline koja se vezala sa slobodnim amonijakom u amonijum sulfat. Iz ovih podataka izračunava se količina amonijačnog, odnosno nitratnog azota u ispitivanom uzorku po sledećoj formuli:

$$N\% = \frac{(a \cdot N_1 - b \cdot N_2) \cdot 0,14}{P} \cdot 100$$

gde je: a = količina 0,01 N sumporne kiseline uzeta za hvatanje amonijaka u ml; N₁ = normalitet sumporne kiseline; b = količina 0,01 N NaOH u ml utrošena za titraciju preostale sumporne kiseline; N₂ = normalitet hidroksida; P = odmerena količina zemlje za analizu izražena u mg.



Jedna varijanta aparata za destilaciju

VEŽBA

Određivanje amonijačnog i nitratnog azota u zemljištu.

Uzorak zemljišta br. _____

Tip zemljišta _____

(Ime i prezime studenta)

(Datum)

Masa uzorka zemlje u mg (P) _____

Amonijačni — NH₄ azot

Uzeto ml 0,01 N H₂SO₄ (a) _____

Normalitet H₂SO₄ (N₁) _____

Utrošeno ml 0,01 N NaOH (b) _____

Normalitet NaOH (N₂) _____

% NH₄ — azota _____

Nitratni — NO₃ azot

Uzeto ml 0,01 N H₂SO₄ (a) _____

Normalitet H₂SO₄ (N₁) _____

Utrošeno ml 0,01 NaOH (b) _____

Normalitet NaOH (N₂) _____

% NO₃ — azota _____

**ODREĐIVANJE NITRATNOG AZOTA U ZEMLJIŠTU
METODOM PO RIEHM-u**

Princip određivanja. Određivanje nitratnog azota u zemljištu zasniva se na njegovoj ekstrakciji razblaženim rastvorima natrijum hlorida i reakciji sa rastvorom difenilamina, pri čemu se nagradi kompleks plave boje. Intenzitet plave boje je direktno proporcionalan količini nitrata. Dobijena plava boja upoređuje se sa bojom standardnih rastvora koji sadrže poznate količine nitratnog azota, pa se na taj način utvrđuje sadržaj nitrata u ispitivanom zemljištu. Sadržaj nitrata se izražava u mg na 100 g zemljišta.

Pribor. Čaše zapremine 100 ml, stakleni štapići, pribor za filtriranje, pipeta od 5 ml, pipeta od 2 ml.

Reagensi. 1. *Ledena sirćetna kiselina p.a.* 2. *Koncentrovana sumporna kiselina, gustine 1,84, p.a.* 3. *Zasićeni rastvor natrijum hlorida.* Natrijum hlorid rastvara se u destilovanoj vodi sve do pojave taloga koji nastaje usled zasićavanja rastvora. Rastvor se može čuvati neograničeno dugo. 4. *Rastvor za ekstrakciju nitratnog azota.* Uzima se 40 ml zasićenog rastvora natrijum hlorida i prenosi u kolbu zapremine 1000 ml, a potom se dopuni destilovanom vodom do markice. 5. *Rastvor difenilamina.* Odmeri se 0,170 g hemijski čistog difenilamina i rastvari u 330 ml destilovane vode u kolbi od 1000 ml, a zatim se uz neprestano hlađenje dodaje u malim količinama hemijski čista koncentrovana sumporna kiselina sve do markice u sudu. Reakcija između vode i sumporne kiseline je veoma burna i egzotermna i potrebno je dodavati male količine uz lagano mučkanje i hlađenje. Rastvor difenilamina čuva se u boci mrke boje. Rastvor mora biti bistar i bezbojan. Pojava plave boje govori o prisustvu nitrata u rastvoru difenilamina i takav reaktiv ne sme se upotrebljavati. Rastvor difenilamina može se čuvati dugo. 6. *Osnovni nitratni rastvor.* Odmeri se 0,163 g hemijski čistog kalijum nitrata i rastvari u 1000 ml destilovane vode. 1 ml ovog rastvora sadrži 0,1 mg nitratnog jona. 7. *Serija standardnih rastvora.* Uzima se osam odmerenih kolbi čija je zapremina 100 ml, pa se svakoj kolbi dodaje po 4 ml rastvora za ekstrakciju i sledeće količine osnovnog nitratnog rastvora 0,0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 ml. Posle dodavanja osnovnog nitratnog rastvora kolbe se dopune do markice ledenom sirćetnom kiselinom. U 100 ml spravljenih standardnih rastvora nalazi se od 0,00 do 0,50 mg nitratnog azota (tablica 1).

Postupak. 1. *Ekstrakcija nitratnog azota iz zemljišta.* Odmeri se 25 g sveže zemlje i stavi u čašu zapremine 100 ml, a potom doda 50 ml rastvora za ekstrakciju. Sadržaj čaše se povremeno meša staklenim štapićem u toku 30 minuta, a zatim se filtrira. Od dobivenog filtrata uzima se pipetom 2 ml, što odgovara 1 g zemlje i stavlja u epruvetu.

Spremanje serije standardnih rastvora

	Broj standarda							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Rastvor za ekstrakciju u ml		po 4 ml	u svaku odmernu kolbu					
Osnovni standardni rastvor u ml	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0
Ledena sirćetna kiselina			odmerne kolbe	dopune do markice				
Sadržaj NO ₃ u mg	0,00	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30	0,40	0,50

2. *Spremanje serije standardnih rastvora.* Istovremeno sa spremenjem zemljišnog ekstrakta spremi se i serija standardnih rastvora. Standardni rastvori se spremaju tako što se u osam epruveta uzima po dva ml rastvora (rastvori br. 7). U 2 ml pojedinih rastvora nalazi se od 0,0 do 0,01 mg NO_3^- .

3. *Bojenje i homogeniziranje rastvora.* Epruvetama u kojima se nalazi ekstrakt zemljišta i standardni rastvori dodaje se 5 ml rastvora difenilamina. Kada se radi serijski, dodavanje rastvora difenilamina treba obaviti brzo, a najkasnije za 5 minuta. Epruvete se dobro promućaju i stave u hladnu vodu. Posle 15 minuta epruvete se još jednom promućaju, pa se ponovo ostave da stoje u vodi još 45 minuta. Za to vreme boja rastvora razvija se u potpunosti.

4. *Poređenje rastvora.* Po isteku vremena od jednog časa pristupa se upoređivanju boje ispitivanih rastvora sa bojom standardnih rastvora. Kada se utvrdi kome standardnom rastvoru po boji odgovara ispitivani rastvor zemljišta onda se pristupa izračunavanju sadržaja nitratnog azota u ekstraktu, odnosu u zemljištu.

U slučaju da je boja ispitivanog rastvora jača od boje poslednjeg standarda (standard 8), što znači da je sadržaj nitrata veći od 10,0 mg po jednom kilogramu zemlje, pristupa se razblaživanju ekstrakta zemljišta. Razblaživanje se vrši tako što se uzima 2 ml ekstrakta zemljišta i stavi u epruvetu kojoj se dodaje 2 ml rastvora za ekstrakciju (razblaženi rastvor natrijumhlorida). Sadržaj epruvete se dobro promučka i od njega pipetom uzima 2 ml i prenosi u novu epruvetu, kojoj se potom dodaje 5 ml rastvora difenilamina i dalje postupa na napred izneti način. Dobiveni rezultati množe se brojem 2 zbog razblaživanja.

Izračunavanje. U 2 ml zemljišnog ekstrakta nalazi se količina nitratnog azota iz 1 g zemlje. U 2 ml svakog standardnog rastvora nalazi se određena količina nitratnog azota. U rastvorima čiji je intenzitet plave boje isti nalaze se ekvivalentne količine nitratnog azota.

Primer. Boja rastvora ekstrakta odgovara boji standardnog rastvora broj 4. U 2 ml standardnog rastvora broj 4 ima 0,003 mg NO_3^- , a isto toliko i u jednom gramu ispitivanog zemljišta. Jedan kg zemljišta imaće 1000 puta više tj. 3 mg.

Broj standarda							
1	2	3	4	5	6	7	8
Sadržaj NO_3^- u mg u 2 ml, odnosno u 1 g zemlje	0,000	0,001	0,002	0,003	0,004	0,006	0,008
Sadržaj NO_3^- u mg u 1 kg zemlje	0,00	1,00	2,00	3,00	4,00	6,00	8,00

VEŽBA

Određivanje nitratnog azota u zemljištu po Riehm-u.

Uzorak zemljišta br. _____

Tip zemljišta _____

(Ime i prezime studenta)

_____ (Datum)

Uzorak odgovara standardu broj _____

Sadržaj NO_3 — jona u $\text{mg}/2 \text{ ml}$, odnosno u 1 g zemlje _____

Sadržaj — NO_3 — jona u $\text{mg}/1 \text{ kg}$ zemlje _____

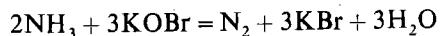
**ODREĐIVANJE FIKSIRANOG AMONIJAČNOG AZOTA U ZEMLJIŠTU
PO BREMNER-u**

Fiksirani (neizmenljivi) amonijačni azot se definiše kao azot koji se oslobođa tretiranjem zemlje rastvorom 5N HF — 1N HCl, uz pret-hodno uklanjanje izmenljivog amonijačnog azota i organskih jedinjenja azota reakcijom sa alkalnim rastvorom kalijumhipobromita (KBr — KOH).

Fiksirani NH_4^+ -jon se nalazi u teško izmenljivom obliku vezan između slojeva silikatnih minerala (troslojne građe, kao montmorionit) zemljišta, slično kao K^+ -jon. Obično se u ovom obliku nalazi do 5% od ukupnog azota zemljišta, ali ga može biti i 10—20% kod nekih zemljišta (gajinjača i smonica), naročito u dubljim slojevima, a u literaturi ima podataka da je nađeno i do 30%.

Princip određivanja. Uzorak zemljišta se tretira alkalnim rastvorom kalijumhipobromita (KBr — KOH) da bi se razorili izmenljivi amonijačni azot i organska materija, ostatak uzorka se ispira rastvorom 0,5N KCl, pa se onda tretira rastvorom 5N HF — 1N HCl radi razaranja minerala gline, koji sadrže fiksirani NH_4^+ -azot. Zatim se vrši destilacija vremenom vodenom parom u višku KOH, pa se titracijom sa 0,005N H_2SO_4 odredi količina neizmenljivog (fiksiranog) NH_4^+ -jona.

Alkalni hipobromitni rastvor je pogodan za uklanjanje organskih jedinjenja azota, jer potpuno oksiduje organsku materiju zemljišta, prevođenjem u NH_3 i na kraju u N_2 .



Mogućnost da se pri ovom postupku fiksiraju nove količine NH_4^+ -jona je sprečena usled prisustva visoke koncentracije K^+ -jona.

Postupak. Odmeri se 1,000 g fino usitnjene zemlje (čestice manje od 0,2 mm) i stavi u čašu visoke forme, zapremine 200 ml. Doda se 20 ml rastvora kalijumhipobromita, pažljivo promučka kružnim kretanjem, pokrije čaša sahatnim stakлом i ostavi da stoji 2 sata u digestoru. Zatim se doda 60 ml vode, zagreje na rešou i ostavi da umereno ključa 5 minuta. Smeša se ostavi u pokrivenoj čaši da se ohladi i istaloži (najbolje preko noći), pa se bistar rastvor odbaci dekantiranjem (zgodno je usisati ga vodenom vakuum pumpom).

Ostatak zemlje preneti ispiranjem rastvorom 0,5N KCl u plastičnu epruvetu za centrifugiranje (zapremine 100 ml), koju onda treba dopuniti istim rastvorom do marke koja označava zapreminu od 80 ml. Onda se epruveta zapuši gumenim zapušaćem i promučka, zapušać se ukloni i vrši se centrifugiranje 10 minuta pri 2000 obrtaja na minut. Bistar rastvor se odbaci i još jednom se ponovi postupak ispiranja rastvorom 0,5N KCl.

Posle toga se plastičnom menzurom doda 20 ml rastvora 5N HF — 1N HCl, zapuši epruveta i dobro promučka. Sadržaj epruve se onda mučka na električnoj mučkalici za vreme od 24 časa. Umesto ovog postupka dugotrajnog mučkanja može da se radi i tako što se epruveta otvori, u otvor se postavi mali plastični levak, i ona se uroni u vodu

koja ključa. Tako se drži 1/2 časa uz povremeno mučkanje kružnim pokretima, pa se onda epruveta izvadi i ostavi da se ohladi.

Po završetku jedne od dve navedene operacije u stakleni balon za destilaciju, zapremine 250 ml sa markom koja označava 60 ml, doda se 15 ml 1ON KOH. Poslednji rastvor pre upotrebe treba ohladiti u frižideru, da bi se isključila mogućnost gubitka amonijaka usled zagrevanja pri mešanju jače baze i kiseline. Onda se u balon za destilaciju stavlja plastični levak, tako da je njegov kraj uronjen u rastvor hidroksida (navući plastično crevo). Zatim se pažljivo uz blago mučkanje prenese preko levka sadržina plastične epruvete u balon za destilaciju. Epruvetu i levak treba dobro isprati destilovanom vodom i pri tome paziti da se ne pređe oznaka za 60 ml u balonu za destilaciju. Onda se balon zapuši, promučka i ostavi da stoji zatvoren nekoliko minuta. Za to vreme u erlenmajer koštu zapremine 250 ml (sa markom za zapreminu od 100 ml) dodati 10 ml borne kiseline sa mešanim indikatorom i uroniti kraj hladnjaka deštilacionog aparata u ovaj rastvor. Onda se balon sa uzorkom spaja sa destilacionim aparatom i počinje destilacija uvođenjem vrele vodene pare. Destiluje se dok destilat dostigne oznaku za zapreminu od 100 ml (oko 12 minuta), pa se kraj hladnjaka ispere i u destilatu se odredi sadržaj amonijačnog azota titracijom rastvorom 0,005N H_2SO_4 .

Kao slepa proba koristi se smeša od 15 ml 1ON KOH i 20 ml 5N HF — 1N HCl, koja se priprema i destiluje na isti način kao i uzorak, pa se titruje istom kiselinom. Titraciona vrednost slepe probe (»blank« — B) oduzima se od vrednosti dobijene za titraciju uzorka (A), a ostatak se množi sa 70, pa se dobiju mikrogrami (μg) fiksiranog $NH_4^+ — N$ na 1 g zemlje. Faktor 70 se koristi jer je 1 ml 0,005N H_2SO_4 ekvivalentan sa 70 μg $NH_4^+ — N$.

Fiksirani $NH_4^+ — N$ se najčešće izražava u mg ili m mol-ekv. na 100 g zemlje.

Reagensi i pribor

1. Rastvor kalijumhipobromita. Ovaj reagens se pravi neposredno pred upotrebu, mešanjem 6 ml broma i 200 ml 2N KOH. Brom se dodaje postepeno (oko 1 ml za 2 min.) uz stalno mešanje i hlađenje rastvora KOH u kupatilu sa ledom.

2. 0,5N KCl. Rastvoriti 186 g KCl u vodi i razblažiti vodom do zapreminе od 5 litara.

3. Rastvor fluorovodonične i hlorovodonične kiseline (pričvršćeno 5NHF — 1N HCl). Staviti oko 1,5 l destilovane vode u polietilenski balon (zapremine 2,5 l sa markom za zapreminu od 2 l), pa dodati 167 ml konc. HCl ($d = 1,19$) i 325 ml 52% HF (31 N). Onda razblažiti vodom do 2 l i dobro promučati.

4. 1ON KOH. Rastvoriti 2800 g KOH u 4 l vode, pa ohlađeni rastvor razblažiti vodom do 5 l. Čuvati rastvor u dobro zatvorenoj boci.

5. Rastvor borne kiseline i indikatora. Pravi se na isti način kao pri određivanju pristupačnog azota u zemljištu.

6. 0,005N H_2SO_4 . Praviti rastvor tačnog normaliteta upotrebom gotovih standardnih rastvora — »titrival« ampule.
7. Bireta automatska zapremine 10 ml sa podelom od 0,01 ml.
8. Aparat za destilaciju isti kao za određivanje pristupačnog azota zemljišta.

**ODREĐIVANJE LAKO HIDROLIZUJUĆEG AZOTA U ZEMLJIŠTU
METODA I. V. TJURINA I M. M. KONONOYE**

Poznavanje sadržaja nitratnog i amonijačnog azota u zemljištu omogućuje nam donošenje suda o stepenu obezbedenosti biljaka azotom. Količina mineralnog azota (NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+) u zemljištu iznosi svega 1—3% od njegove ukupne količine. Azot se nalazi u zemljištu uglavnom u formi organskih materija. Pri povoljnim uslovima deo organskih jedinjenja se mineralizuje i deo azota postaje dostupan biljkama. Azot koji može u kraćem vremenskom periodu da pređe u pristupačne oblike za biljku naziva se lako hidrolizujućim azotom. Lako hidrolizujućem azotu pripada sav mineralni azot i onaj organski azot koji se može lako hidrolizovati. Količina lako hidrolizujućeg azota zavisi u prvom redu od sadržaja u zemljištu ukupnog azota. Tako, u zemljištima koja su siromašna humusom, ukupna količina nitratnog i amonijačnog azota približna je količini hidrolizujućeg azota određenog metodom I. V. Tjurina i M. M. Kononove.

Princip metode. — Metod se zasniva na tretiranju zemljišta 0,5N rastvorom sumporne kiseline u cilju određivanja ukupne količine azota koji prelazi u rastvor. U tim uslovima u rastvor prelazi sav mineralni azot (NH_4^+ i NO_3^-), kao i lako hidrolizujući organski azot (aminokiseline, amidi, lako hidrolizujuće grupe belančevinastih materija), koji se smatra neposrednim izvorom obrazovanja mineralnih formi azota u zemljištu u bliskoj budućnosti. Znači, metodom Tjurina i Kononove određuje se ne samo količina mineralnog azota (NH_4^+ , NO_3^-), koja se nalazi u određenom momentu u zemljištu, već i deo organskog azota koji se u kraćem vremenskom periodu može mineralizovati. Hidroliza organskih materija zemljišta vrši se kao što je istaknuto 0,5N H_2SO_4 na niskoj temperaturi. Tom prilikom u rastvor prelaze amonijačni i nitratni azot zemljišta, a takođe i određene količine azota organskih materija (aminokiseline, amidi).

Postupak određivanja. — 20 g vazdušno suvog zemljišta, prosejanog kroz sito čiji je promer otvora 1 mm, pažljivo izmešati sa 100 ml 0,5N H_2SO_4 u kolbi zapremine 250—300 ml i ostaviti da stoji preko noći (16—18 časova). Posle toga filtrirati rastvor kroz suvi filter u suvu kolbu zapremine 200—250 ml. 25—50 ml bistrog filtrata preliti pipetom u konusnu kolbu zapremine 100—150 ml, dodati 0,5 g smeše metalnog cinka i gvožđa (9Zn : 1Fe), radi redukcije nitrata do amonijaka. Sadržaj se zatim zagreva do ključanja i potpunog rastvaranja dodate smeše. Za vreme zagrevanja i ključanja na kolbu treba staviti levak da bi se izbeglo prskanje rastvora.

Posle hlađenja iz birete dodati 5 ml H_2SO_4 (gustine 1,84) i pažljivo uparavati sadržaj košte do pojave belih para (koje sadrže SO_2) i mrke boje tečnosti.

Zatim dodati 2 ml 20% rastvora hromne kiseline ili 2,5 ml 10% rastvora $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, polkriti kolbu malim levikom i energično kuvati ne manje od 10 minuta do pojave zelene boje rastvora.

Posle toga ohladiti kolbu i njen sadržaj preneti u destilacioni balon zapremine 300—500 ml (Kjeldahlov aparat) ispirajući prvu kolbu nekoliko puta destilovanom vodom, tako da ukupna količina tečnosti (rastvora) bude 100—120 ml. Istovremeno u erlenmajer zapremine 250—300 ml naliva se 15 ml 0,02N sumporne kiseline, dodaje 5 kapi indikatora kongo crvenog. Ova posuda služi za hvatanje oslobođenog amonijačka pri destilaciji.

U destilacioni balon dodati 20 ml 50% NaOH , dodati parče cinka radi ravnomernog kuvanja i pripojiti kolbu aparatu za destilaciju. U toku 30 minuta do jednog časa destiliše se NH_3 . Jedan deo 0,02N H_2SO_4 veže se sa oslobođenim amonijakom, a ostatak nevezane — slobodne 0,02N sumporne kiseline titrira se sa 0,02N NaOH . Pre no što se pristupi titraciji sadržaj erlenmajera (destilat) treba zagrevati do ključanja radi odstranjivanja H_2CO_3 . Izračunati količinu pokretljivog (hidrolizujućeg) azota u zemljištu, imajući u vidu da 1 m. ekv. H_2SO_4 veže 14 mg N.

Izračunavanje rezultata. — Sadržaj lako hidrolizujućeg azota u mg na 1 kg absolutno suvog zemljišta može se izračunati po sledećoj formuli:

$$X = \frac{(15 \cdot N_1 - a \cdot N_2) \cdot 14 \cdot 1000}{P}$$

gde je: 15 — broj ml 0,02 N H_2SO_4 uzete za hvatanje oslobođenog NH_3 pri destilaciji;

N_1 — normalitet H_2SO_4 ;

a — broj ml 0,02 N NaOH utrošenog za titraciju slobodne nevezane sa NH_3 sumporne kiseline;

N_2 — normalitet NaOH ;

14 — miligrami azota koji odgovaraju 1 m mol-ekv. H_2SO_4 ;

P — količina zemlje u g koja odgovara zapremini ispitivanog filtrata;

1000 — koeficijent za preračunavanje rezultata analize na 1 kg zemlje.

Sadržaj azota u mg/100 g zemlje izračunava se po formuli:

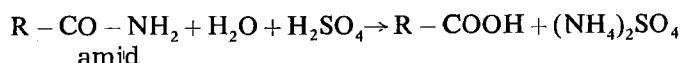
$$X = \frac{(15 \cdot N_1 - a - N_2) \cdot 14 \cdot 1000}{P}$$

gde je: 15 — količina 0,02 N H_2SO_4 uzete za vezivanje NH_3 pri destilaciji u ml;

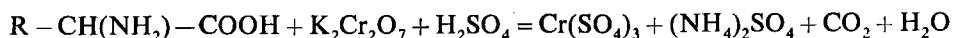
N_1 — normalitet H_2SO_4 ;
 a — količina 0,02 N rastvora $NaOH$ utrošenog na vezivanje slobođene 0,02 N H_2SO_4 u ml;
 N_2 — normalitet $NaOH$;
 14 — količina N u mg koja odgovara 1 m mol-ekv. H_2SO_4 ;
 100 — koeficijent za preračunavanje na 100 g zemlje;
 P — količina zemlje u g koja odgovara uzetoj zapremini filtrat.

Reagensi. — 1. 0,5 N rastvor H_2SO_4 . 2. Smeša gvožđa i cinka u odnosu 1 : 9. 3. Koncentrovana H_2SO_4 p.a. (gustina 1,84). 4. 10% -ni rastvor $K_2Cr_2O_7$. 10 g soli rastvori se u destilovanoj vodi u sudu zapremine 100 ml i isti dopuni vodom do marke. 5. 0,02 N H_2SO_4 . 6. metil crveno, metil plavo, indikator kongo-crveno. 7. 50% $NaOH$ (ne sadrži N). 8. Granulice cinka. 9. 0,02 N $NaOH$.

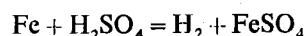
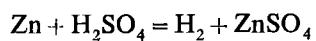
Reakcije koje se odvijaju pri hidrolizi i destilaciji amonijaka. — Pri tretiraju zemlje 0,5 N H_2SO_4 , u rastvor prelaze NO_4^+ i NH_4^+ oblici azota i određene količine amino — i amidnog azota. Pod uticajem sumporne kiseline dolazi do hidrolize složenih organskih jedinjenja u zemljištu, a u rezultatu ovih reakcija u rastvor prelaze amidi i amino kiseline. Pri ovoj reakciji dolazi do izdvajanja NH_3 i organskih kiselina, a NH_3 se veže sa viškom sumporne kiseline:



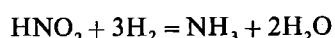
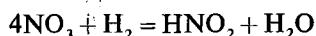
Organiske kiseline dalje sa $K_2Cr_2O_7$ se oksidišu do CO_2 i H_2O . $K_2Cr_2O_7$ oksidišu takođe i aminokiseline i pri tome istovremeno odvijaju se reakcije dezaminacije:



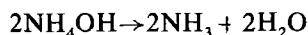
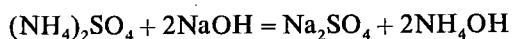
Hrom se redukuje do trovalentnog, a to dovodi do promene oranž boje (prisustvo jedinjenja šestovalentnog hroma) u zelenu. Cink i gvožđe istiskuju vodonik iz kiseline:



Vodonik u momentu izdvajanja redukuje nitrate, koji su prešli iz zemljišta u rastvor:



Amonijak izdvojen iz ammonijum sulfata u destilacionom balonu pomoću baze, ponovo se veže za kiselinu (0,02 N H_2SO_4) koja se nalazi u erlenmajeru:



Korišćenje analitičkih rezultata. — Dobijeni rezultati omogućuju nam da ocenimo obezbeđenost zemljišta pokretljivim azotom, a to je od velikog značaja za razradu sistema đubrenja.

Prema sadržaju lakohidrolizujućeg azota u zemljištu orijentaciono se može suditi o reagovanju biljaka na uneta azotna đubriva.

Sadržaj lakohidrolizujućeg azota mgN/kg zemlje	Uсловно reagovanje biljaka na azotna đubriva
do 40—50	do 4,0—5,0 jako
od 40—50 do 60	od 4,0—5,0 do 6,0 srednje
više od 60	više od 6,0 slabo

Klasificiranje zemljišta prema brojnim vrednostima sadržaja lakohidrolizujućeg azota ima uslovno značenje, jer efektivnost azotnih đubriva zavisi ne samo od sadržaja ovog oblika azota u zemljištu, već i od bioloških osobina samih biljaka, fizičkih svojstava zemljišta, aktivnosti mikroorganizama, snabdevenosti zemljišta vodom, fosforom, kalijumom i drugim hranljivim elementima.

ODREĐIVANJE NITRIFIKACIONE SPOSOBNOSTI ZEMLJIŠTA

U većini naših zemljišta biljkama u prvom redu nedostaje azot, pa se bez azotnih đubriva ne može postići dobar efekat od ostalih đubriva. Radi upoznavanja sposobnosti zemljišta za mobilizaciju azotnih rezervi samog zemljišta određuje se njegova sposobnost za nitrifikaciju.

Princip metode. — Da bi se odredilo koliki deo azota u zemljištu može biti mobiliziran zemlja se određeno vreme drži u optimalnim uslovima za proticanje procesa nitrifikacije.

Za ovo su pre svega potreбni optimalni uslovi temperature (25—28°) i vlažnost (60% maksimalnog vodnog kapaciteta) i slobodan pristup kiseonika. Ovakvi uslovi se postižu u termostatu sa dobrom ventilacijom u koji se stave čaše sa nesabijenom zemljom navlaženom do navedenog stanja vlažnosti. Ceo ovaj proces naziva se **kompostiranje**.

U poljskim uslovima, iako ne uvek u optimalnom stanju ovakvi uslovi su u letnjem periodu. Dosta intenzivna nitrifikacija se odvija u crnom ugaru. U tim uslovima u veoma plodnom zemljištu se godišnje može nakupiti i po nekoliko stotina kilograma nitratnog azota. Međutim, nitrati nastaju i u zemljištima pod usevima. Oni se ovde ne mogu dokazati u znatnijim količinama zbog toga što ih usevi iskorišćavaju u raznim sintetičkim procesima. Prema tome obezbeđujući u termostatu optimalne uslove za nitrifikaciju, mi u kraćem vremenskom periodu nego u polju možemo dobiti predstavu o mogućem intenzitetu tog procesa, a možda i obezbeđenosti prinosa azotom na račun zemljišnih rezervi. Podaci dobijeni u laboratoriji mogu poslužiti kao kriterijum za procenu neophodnosti i stepena primene azotnih đubriva za određene useve. Međutim, on je pouzdan samo u onoj meri u kojoj se rezultati laboratorijske analize slažu sa podacima poljskih ogleda. To znači da

se podaci laboratorijskih analiza moraju slagati sa zaključcima koji se mogu dobiti u poljskim ogledima o uticaju azotnih đubriva na prinos useva u ogledu. Npr. ako ogledni usev jako reaguje na azotna đubriva podaci laboratorijske analize moraju pokazati nizak sadržaj nitrata u zemljištu, ili obrnuto — kada je obezbeđenost azotom iz samog zemljišta dovoljna, sadržaj nitrata u zemljištu mora biti visok. Logično je da ovaj princip važi ne samo za azot već i za sve druge hranljive elemente koje biljke iskorišćavaju iz zemljišta.

Polazeći od toga da je mnogo jednostavnije, brže i jeftinije izvršiti određeni broj analiza u laboratoriji nego izvoditi dugotrajne poljske oglede sa đubrenjem, to je i određivanje sposobnosti nekog zemljišta za nitrifikaciju uz uslov da se odrede brojne vrednosti (odgovarajući indeksi) snabdevenosti konkretnih zemljišta azotom (kao i ostalim biogenim elementima) daleko brži i lakši postupak nego da se do tog zaključka dođe na osnovu rezultata poljskih ogleda.

Tok analize. Od srednje probe uzme se u 2 čaše po 100 g zemlje. U jednoj od njih se određuje sadržaj nitrata pre kompostiranja, a druga se stavlja u termostat radi kompostiranja u toku određenog vremena i u njoj se odredi sadržaj nitrata. Razlika u sadržaju nitrata u uzorku pre i posle kompostiranja pokazuje sposobnost za nitrifikaciju analiziranog zemljišta.

Istovremeno sa uzimanjem uzoraka na analitičkoj vagi se odmeri 5—7 g zemlje u posude za određivanje higroskopne vlage.

Tehnika kompostiranja. U određenu čašu za kompostiranje postavi se uspravno mala staklena cevčica koja se podupre usitnjениm stakлом (ili ispranim krupnjim kvarcnim peskom) radi bolje izmene gasova za vreme kompostiranja. Masa čaše, cevčice i stakla ili peska čini taru (i ako se rade serijske analize tara svih čaša se izjednači). Kada se tara izjednači tada se u čaše doda po 100 g zemlje koja se lagano nabije. Zatim se vlažnost zemlje doveđe na 60% kapilarnog vodnog kapaciteta (vodni kapacitet se mora prethodno odrediti). Izračunavanje potrebne količine vode radi dovođenja na 60% kapilarnog kapaciteta vrši se na sledeći način:

Ako na pr. uzorak zemlje ima kapacitet 40% (preračunato na apsolutno suv uzorak), tada 60% iznosi $(40 \times 60) : 100 = 24\%$. To znači da na 100 g zemlje treba dodati 24 ml H₂O. Međutim, pošto uzorak već sadrži izvesnu količinu higroskopne vode, na pr. 6% to ne treba dodati 24 ml, već $24 - 6 = 18$ ml. Održavanje na toj vlažnosti čini 60% kapilarnog vodnog kapaciteta.

Sa takvom vlažnošću kompost se stavi u termostat na 28—30 stepeni i drži 12 dana. Tokom tog vremena održava se konstantna temperatura i vlažnost. Svakog dana čaše se mere i doliva isparena voda, i to jednog dana se doliva po površini zemlje, a drugog kroz cevčicu radi bolje aeracije u čaši sa zemljom.

Na primer težine čaše sa kompostom radi zalivanja se sastoje iz:

- | | |
|--|-------|
| 1. Tara (prazna čaša, staklena cevčica, kvarčni pesak) | 190 g |
| 2. Masa zemlje (sa vlažnošću 6%) | 106 g |
| 3. Masa vode pri vlažnosti 60% kapil. kapaciteta | 18 g |

Kontrolna težina 314 g

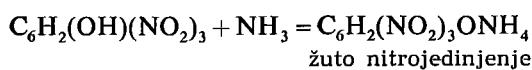
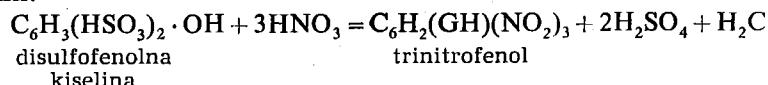
Temperaturu u termostatu reguliše termoregulator.

Posle 12 dana kompostiranja zemlje u vodnom ekstraktu se odredi sadržaj nitrata. Na osnovu upoređenja sadržaja nitrata u početnom uzorku i posle kompostiranja zaključuje se o nitrifikacionoj sposobnosti ispitivanog zemljišta.

Priprema i analiza vodnog ekstrakta. Zemlju iz čaše kontrolnog uzorka ili onu posle kompostiranja treba kvantitativno preneti u litar-ske boce za mučkanje, dodati 500 ml destilovane vode i mučkati na mučkalici ili rukom u toku 3 minuta. U kompostirani uzorak se ne dodaje 500 ml već manje za onu količinu koja je dodata za kompostiranje, tj. $500 - x$, ili za napred navedeni slučaj $500 - 18 = 482$ ml. Za vreme mučkanja pripremi se levak sa gušćim filtrom i čaša za hvananje filtrata. Filtracija se vrši posle mučkanja. Da bi se dobio sasvim bistar filtrat treba na levak preneti ekstrakt zajedno sa zemljom (koja zadržava koloidne čestice). Prve porcije filtrata se ponovo preliju na filter dok ne poteknu sasvim bistre kapljice tečnosti. Ako se ne dobije bezbojan i sasvim bistar filtrat tada se obezbojavanje vrši na razne načine. Obezbojavanje se može postići dodavanjem u profiltrirani ekstrakt aluminijum sulfata (reakтив 4) 0,6—2 ml na 100 ml filtrata i 0,4—1,6 ml KOH (reakтив 5). Nagrađeni talog se odvoji filtriranjem. Obezbojavanje se može izvršiti i dodavanjem 3 g aktivnog uglja na 500 ml vodenog ekstrakta uz naknadno filtriranje.

Za određivanje nitrata uzme se pipetom 50 ml bistrog ekstrakta (što odgovara 10 g zemlje), prenese u porcelansku posudu za uparavanje i upari na vodenom kupatilu do suva. Na suvi ostatak u posudi doda se 1 ml disulfofenolne kiseline (reakтив 1) i staklenim štapićem ona rasporedi u tankom sloju po celoj unutrašnjoj površini posude. Posle 10 minuta u posudu se doda 10 ml vode i sadržaj u njoj neutrališe 10%-nim rastvorom amonijaka (reakтив 2). Pri kraju neutralizacije, ako rastvor sadrži nitrato, pojaviće se žuta boja koja ne isčezava pri mešanju staklenim štapićem. Tada se doda još jedna kap baze i time završi neutralisanje. Umesto amonijača može se uzeti 10%-ni rastvor NaOH ili KOH.

Žuto obojenje potiče od nitro jedinjenja koje nastaje po sledećoj jednačini:



Obojeni rastvori se prenose u normalne sudove od 50 ili 100 ml. Posuda se ispere 3—5 puta destilovanom vodom i kolbice dopune do crte vodom. Istovremeno sa pripremom uzorka pripremaju se i standardni rastvori od kojih se za uparavanje uzme 10 i 20 ml (reakтив 3).

Za kolorimetrijsko određivanje razlika u boji uzorka i standardnog rastvora treba da bude što manja. Radi tačnijeg određivanja odnos boja treba da bude oko jedinice. Ako je boja uzorka intenzivnija od boje standarda tada se vrši razblaživanje koje se kod obračuna sadržaja nitrata uzima u obzir. Intenzitet boje se određuje na kolorimetru.

Izračunavanje rezultata. Izračunavanje rezultata se vrši po sledećoj jednačini:

$$X = \frac{a \cdot b \cdot c \cdot 100}{l \cdot n} \text{ mg } \text{NO}_3^- \text{ na } 100 \text{ g suve zemlje}$$

gde je:

- a — sadržaj NO_3^- u 1 ml u miligramima;
- b — količina standardnog rastvora u ml koja je uzeta za uparavanje;
- c — visina (očitavanja) standardnog rastvora na kolorimetru;
- l — visina uzorka koji se ispituje;
- n — količina u gramima apsolutno suve zemlje, koja odgovara zapremini ekstrakta uzetog za analizu;
- 100 — radi prevođenja na 100 g zemlje.

Pretpostavimo da je početna vlažnost zemlje našeg uzorka bila 5,60%. To znači da u uzorku nije bilo uzeto 100, već 94,4 g suve zemlje.

Pri vlažnosti zemlje u časi, koja odgovara 60% kapilarnog kapaciteta, dodato je 18,4 ml vode, u samom uzorku je bilo 5,6 ml i za pripremanje ekstrakta dodato je još 476 ml. Prema tome 500 ml tečnosti odgovara 94,6 g zemlje, a 50 ml — X_1 g.

$$\text{Prema tome } X_1 = \frac{50 \cdot 94,6}{500} = 9,46 \text{ g} = n$$

Ako je vršeno izbistranje i obezbojavanje rastvora pre uparavanja, tada se mora uzeti u obzir razblaženje. Na primer u 100 ml ekstrakta dodato je po 1 ml aluminijum sulfata i KOH. Zatim je talog profiltriran i za uparavanje uzeto 50 ml. Tada ta popravka iznosi 2%. Da se ona unese treba rezultat analize uvećati za 2%, tj. na x mg

$$\text{NO}_3^- \text{ treba dodati } \frac{x}{100} \cdot 2.$$

U vodnom ekstraktu zaslanjenih zemljišta višak Cl^- jona može prouzrokovati gubitak azotnih oksida. Zbog toga se posebnim postupkom, dodatkom srebro sulfata izdvaja hlor i dobijaju tačni podaci sadržaja nitrata i u zaslanjenim zemljištima.

Reagensi. 1. Disulfofenolna kiselina priprema se na sledeći način: 5 g čistog fenola pomeša se sa 37 g (20,1 ml) H_2SO_4 gustine 1,84 i zagreva 6 sati na ključalom vodenom kupatilu, u kolibi sa povratnim hladnjakom. Kiselina se uzima automatskom pipetom; 2. 10%-ni NH_3 ; 3. Standardni rastvor nitrata — 0,1631 g hemijski čistog KNO_3 se rastvori u destilovanoj vodi i zapremina dopuni do 1 litra. Od toga rastvora uzima se 100 ml i razblaži do 1 litra. Poslednji rastvor je standardni rastvor i on sadrži 0,01 mg NO_3^- u 1 ml; 4. Aluminijum sulfat $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. 13 g ove soli rastvori se u destilovanoj vodi i dopuni u normalnom sudu do 100 ml; 5. KOH (7 g KOH rastvori se u 100 ml destilovane vode).

ODREĐIVANJE UKUPNOG FOSFORA U ZEMLJIŠTU

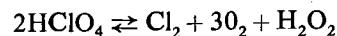
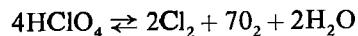
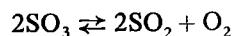
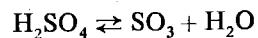
Fosfor kao vrlo važan biogeni element od velikog je značaja za plodnost zemljišta. Ukupna količina fosfora u zemljaju obično iznosi 0,05 do 0,25% P_2O_5 . Količina ukupnog P_2O_5 ne stoji uvek u korelaciji sa količinama koje su biljci pristupačne. Ipak zemljija bogatija ukupnim fosforom obično su i bogatija njegovim pristupačnim oblicima.

U zemljijama se fosfor uglavnom nalazi vezan u organskim i mineralnim jedinjenjima, pri različitom odnosu te dve grupe jedinjenja u raznim zemljijama, zatim u obliku slobodnih i na površinama Al- i Fe-hidroksida, minerala gline i nekih drugih minerala adsorbovanih fosfatnih jona.

Sadržaj ukupnog fosfora u zemljiju se može odrediti posle topljenja zemljije sa alkalijama ili posle razaranja sa raznim kiselinama (perhlorna kiselina, smeša perhlorne i sumporne kiseline, smeša fluorovodonične i azotne kiseline i dr.).

Mi ćemo ovde opisati postupak razaranja sa smešom sumporne i perhlorne kiseline po metodi Ginzburga i saradnika.

Odmerena količina zemlje sagoreva se u sumpornoj kiselini u prisustvu perhlorne kiseline kao katalizatora. U tim uslovima se razlaganje sumporne kiseline ubrzava i dešava se već na oko 215°C , a ne na 338°C . Osim toga, perhlorna kiselina aktivno učestvuje u oksidaciji organskih jedinjenja zemljije. Razlaganje obeju kiselina se odvija po sledećim ravnotežnim reakcijama:



Ovim postupkom se značajno skraćuje vreme razaranja zemlje. Tako je za razaranje jednog uzorka zemlje potrebno između 15 i 30 minuta.

Postupak. Odmeri se 0,5 g vazdušno suve, fino usitnjene (0,25 mm) zemlje, stavi u kolbu od 100 (50) ml, ovlaži vodom, dolije se 8 ml konc. H_2SO_4 i 0,5—0,8 ml HClO_4 — 50%, pa se ostavi da stoji 30—60 min. (ili preko noći). Posle toga kolbe se zatvore malim levcima, stave se na rešoe, i zagreju do ključanja pri temperaturi većoj od 200°C i drže do potpunog obezbojavanja rastvora, posle čega se ključanje produži još 5—10 minuta.

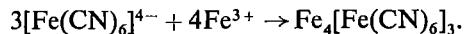
Posle spaljivanja smeša se ohladi, zatim se dolije 20—30 ml destilovane vode i prenese u normalni sud od 100 (200, 250) ml. Rastvor se opet ohladi, dovede do manke dodavanjem destilovane vode, promučka i filtrira.

Reagensi i pribor

1. Koncentrovana sumporna kiselina;
2. 50% perhlorna kiselina;
3. Sudovi po Erlenmajeru zapremine 50 ml ili 100 ml, mali levkovi, električni rešo, normalni sudovi od 100 ml, filter papir, reagens bočice.

Taloženje Fe^{3+} -jona

Pošto Fe^{3+} -jon smeta pri kolorimetrijskom određivanju fosfora u rastvoru, to je neophodno da se udalji iz sistema. Za ovo postoji nekoliko načina, no najpouzdaniji je metod Warren-a i Pugh-a. Princip ove metode je u tome da se iz neutralne ili kisele sredine gvožđe taloži rastvorom $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ u vidu taloga intenzivno plave boje (berlinsko plavo). Reakcija taloženja se može prikazati sledećom jednačinom:



Višak $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ u rastvoru se vezuje rastvorom soli dvovalentnog mangana, pri čemu se obrazuje beli talog $\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. U alkalnoj sredini obe soli su nerastvorljive, pa zato za alkaličivanje smese amonijakom omogućava potpunije izdvajanje taloga iz rastvora.

Postupak. U normalni sud od 100 ml se stavi 10—20 ml gornjeg filtrata, doda se vode do 30 ml, pa se doda u kapima i uz mešanje 3 ml 10% -nog rastvora kalijum ferocijanida. Kroz 5 minuta se doda 2,5 ml 10% -nog rastvora MnSO_4 . Posle čekanja od nekoliko minuta smesu titrovati 10% -nim rastvorom amonijaka do oštrog prelaza otvoreno plave boje u plavo-ljužičastu. Reakcija rastvora treba da bude 6,8—6,9, pri čemu se kompleksna jedinjenja gvožđa i mangana nalaze u talogu. Kako se pri toj reakciji taloži i fosfor, za njegovo rastvaranje se doda 3,5 ml 2N rastvora H_2SO_4 , dolije se zatim voda do crte, promučka i filtrira kroz gusti filter.

Reagensi i pribor

1. 10%-ni rastvor $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. $3\text{H}_2\text{O}$. Traje 6 meseci.
2. 10%-ni rastvor mangan sulfata — MnSO_4 . $7\text{H}_2\text{O}$. Traje 6 meseci.
3. 10%-ni rastvor NH_4OH . Koncentrovani amonijak razblažiti vodom u odnosu 1 : 1 (zapreminski).
4. 2N H_2SO_4 . 56 ml konc. polako se dolije u 700 ml destilovane vode, ohladi i razblaži do 1 litar.
5. Normalni sudovi od 100 ml, pipete od 3 i 10 ml, menzure od 5 ml, birete od 50 ml, reagens boce, pribor za filtriranje, filter papir Wathman No. 40.

Kolorimetrijsko određivanje fosfora

U dobivenom rastvoru se, posle taloženja gvožđa, vrši određivanje sadržaja fosfora primenom kolorimetrijske metode. Međutim, pre nego što opišemo postupak kolorimetrijskog određivanja fosfora, upoznaćemo se ukratko sa glavnim principima kolorimetrije kao dosta važne metode kvantitativne hemijske analize.

Kolorimetrija se zasniva na tome da mnoge supstance, kada se rastvore u nekom rastvaraču, daju intenzivno obojene rastvore, ili to obojenje nastaje kao rezultat reakcije između date supstance i odgovarajućeg reagensa. Intenzitet nastalog obojenja zavisi od koncentracije posmatrane supstance u rastvoru. Naime, ukoliko rastvor sadrži veću

količinu posmatrane supstance dobiće se intenzivnije obojen rastvor. Ako smo dakle u stanju da izmerimo jačinu obojenja, odnosno jačinu propuštene svetlosti, možemo odrediti kolika je koncentracija rastvorene supstance, tj. možemo istu kvantitativno odrediti. Ovde je vrlo važno istaći da intenzivnije obojen rastvor apsorbuje veći deo upadne svetlosti u poređenju sa rastvorom slabijeg intenziteta. Prema tome, sa povećanjem koncentracije smanjuje se intenzitet propuštene svetlosti.

Aparat koji se koristi u kolorimetriji naziva se kolorimetar, a njezini najvažniji delovi su: izvor svetlosti, filteri raznih boja, kiveta u koju se sipa obojeni rastvor, detektor koji služi za merenje intenziteta propuštene svetlosti (fotoćelija) i skala za očitavanje. Dole je prikazana šema jednog kolorimetra.

Pri radu sa kolorimetrom važi pravilo da se, prilikom merenja jačine obojenja, odnosno jačine propuštene svetlosti, upotrebi takav filter koji će da propusti svetlost takve boje koju ispitivani rastvor najbolje apsorbuje. Tako, na primer, ako vršimo merenje žutih rastvora onda ćemo upotrebiti plavi filter, pošto žuto obojeni rastvori najbolje apsorbuju plavu svetlost. Ovde, možemo da primenimo Lambert-Beerov zakon, koji kaže da je logaritam apsorpcije svetlosti, koja prolazi kroz rastvor (odnosno jačina obojenja), proporcionalan debljini sloja rastvora i koncentraciji rastvorene obojene supstance.

$$\frac{P}{P_0} = e^{-abc}$$

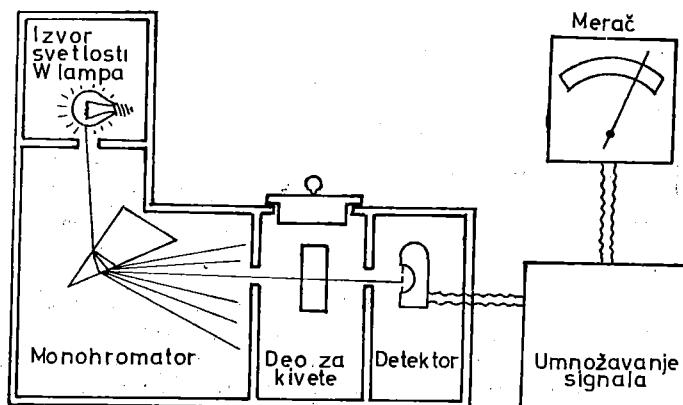
gde je: P_0 — jačina (intenzitet) upadne svetlosti ili upadna snaga zračenja;

P — jačina propuštene svetlosti ili propuštena snaga zračenja;

a — apsorpcioni koeficijent (konstanta karakteristična za supstancu i talasnu dužinu upotrebljene svetlosti);

b — debljina sloja rastvora kroz koji prolazi svetlost;

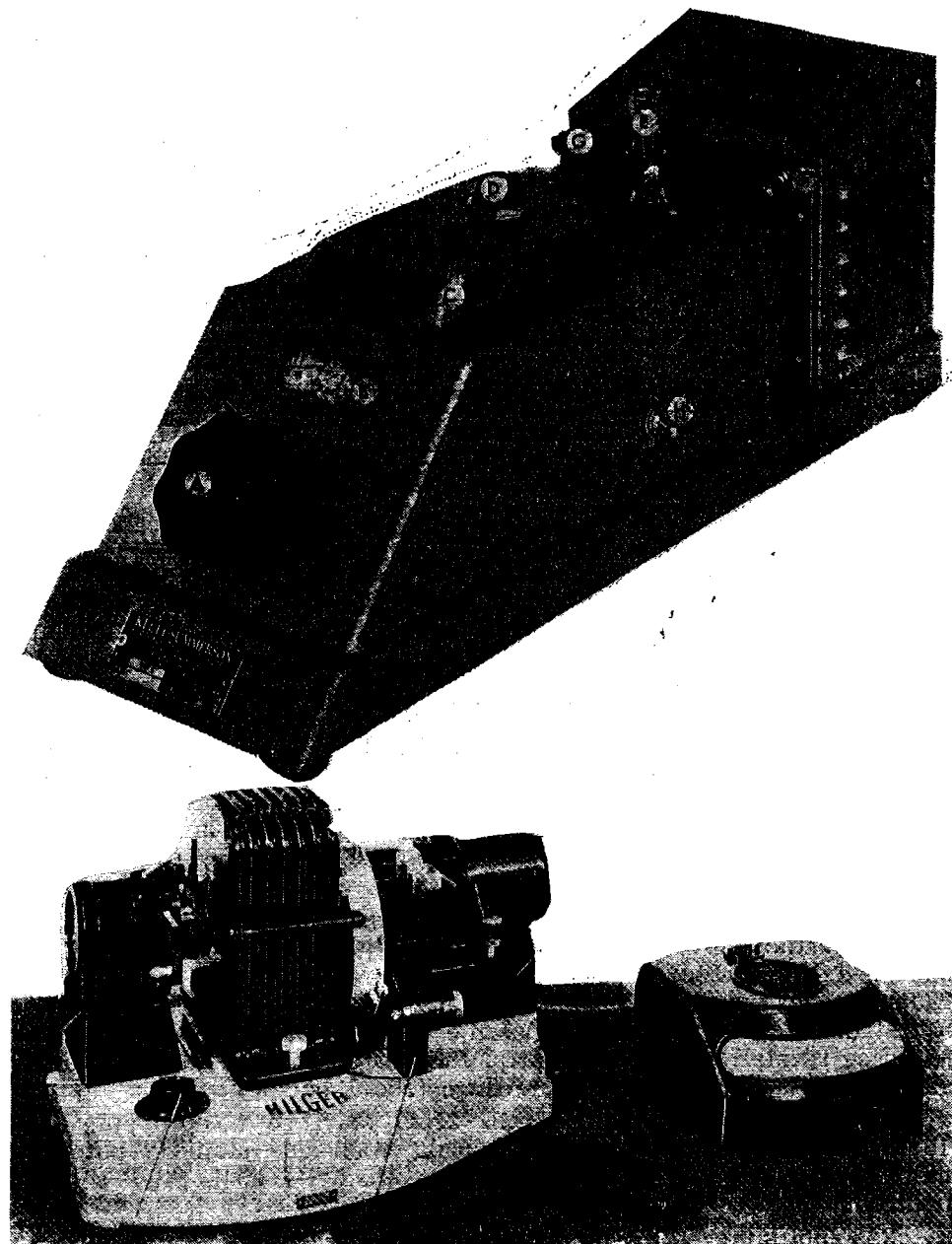
c — koncentracija obojene supstance.



Šema kolorimetra

Izraz $\ln \frac{P}{P_0}$ nazivamo apsorbancijom (ili ekstinkcijom), otuda gornji izraz može da se napiše u obliku:

$$A = a \cdot b \cdot c,$$



tj.: apsorbancija ispitivanog rastvora je utoliko veća ukoliko je debljina sloja rastvora veća i ukoliko je koncentracija obojene supstance veća. Međutim, ukoliko debljinu sloja rastvora održavamo konstantnom, što se postiže upotrebljom jedne kivete prilikom kolorimetiranja, onda će apsorbancija isključivo zavisiti od koncentracije.

Prilikom kolorimetrijskog određivanja fosfora obično kao reagens za dobijanje boje koristimo amonijum molibdat ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$) i stano hlorid — $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Amonijum molibdat gradi sa prisutnim fosforom u rastvoru fosfor molibdenski kompleks sledećeg sastava — $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Ovaj kompleks će zatim sa rastvorom stano hlorida nagraditi proizvod plave boje čiji intenzitet zavisi od koncentracije fosfora u rastvoru. Jačina obojenja odnosno intenzitet propuštene svetlosti meri se na kolorimetru uz korišćenje crvenog filtra.

Međutim, da bi se odredio sadržaj fosfora u ispitivanom uzorku, neophodno je imati seriju standardnih rastvora fosfora (rastvori sa tačno određenom koncentracijom ovog elementa). Pomoću njih se konstruiše kalibraciona kriva, koja pokazuje zavisnost intenziteta propuštene svetlosti od koncentracije. Standardni rastvori se boje na isti način kao i uzorci, tj. dodavanjem rastvora amonijum molibdata i stano hlorida. Kada se očita vrednost za intenzitet propuštene svetlosti kod ispitivanog uzorka onda se sa kalibracione krive može lako odrediti sadržaj fosfora u tom uzorku. Mi ćemo u tekstu koji dalje detaljno opisati kolorimetrijsko određivanje fosfora po metodi T ro ug-a i M e y e r-a.

Postupak. Od dobivenog filtrata, posle odvajanja gvožđa po metodi Warren-a i Pugha uzima se pipetom 10 ml i prenosi u normalni sud od 50 ml, zatim se razblažuje vodom do 30—40 ml i vrši neutralizacija upotrebom 10%-nog ili NaOH ili HCl i fenolftaleina kao indikatora. Crvena boja se skida dodatkom 1—3 kapi 10% HCl kiseline. Posle toga u kolbe se doda 2 ml kiselog rastvora amonijum molibdata, doveđe se vodom do markice, promučka, dodaju se 3 kapi 2,5%-nog SnCl_2 , opet promučka i ostavi 5—7 minuta, pa se za vreme od 15—20 minuta vrši kolorimetriranje sa crvenim filterom (talasna dužina 650 nm). Ako se koriste normalni sudovi od 100 ml sve mere povećati za dva puta.

Reagensi i pribor

1. Amonijum molibdat. 25 g amonijum molibdata rastvori se u 200 ml destilovane vode uz blago zagrevanje. Istovremeno u normalni sud od 1 litra dolije se 500 ml vode, pa se doda lagano i uz mešanje 280 ml konc. sumporne kiseline. Kada se oba rastvora ohlade, onda se u rastvor kiseline polako i uz mešanje dodaje rastvor molibdata, ohladi se pa se razblaži vodom do 1 litra. Rastvor se čuva u flaši od tamnog stakla i može da se koristi dosta dugo (oko 1 godine).

2. Stano hlorid. 0,25 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ stavi se u epruvetu, doda 10 ml 10%-ne HCl i uroni u ključalu vodu gde stoji do potpunog rastvaranja SnCl_2 . Posle toga se rastvor ohladi i koristi. Pravi se pred upotrebu.

3. Fenolftalein. 0,1%-ni rastvor u etanolu.

4. Osnovni standardni rastvor fosfata. 0,1917 g KH_2PO_4 rastvori se u destilovanoj vodi i prenese u normalni sud od 1 litra, doda se nekoliko kapi toluola, razblaži vodom do marke, promučka i rastvor se čuva u flaši od tamnog stakla. Koncentracija ovog rastvora je 0,1 mg $\text{P}_2\text{O}_5/\text{ml}$.

5. Radni standardni rastvor fosfata. 20 ml osnovnog standardnog rastvora razblaži se vodom u normalnom sudu od 200 ml (10x). Koncentracija je 0,01 mg $\text{P}_2\text{O}_5/\text{ml}$. Od njega se priprema serija standardnih rastvora. Zapremine ovog rastvora, koje odgovaraju količinama P_2O_5 u mg: 0,005; 0,01; 0,02; 0,03 i 0,04 prenesu se u normalne sudove od 50 ml i u njima razvije boja na isti način kao sa uzorcima. Onda se crta kalibracioni grafik — na apscisu se nanose mg P_2O_5 , a na ordinatu apsorpcija ili % transmisije.

6. Pipete od 10 ml, normalni sudovi od 50 ml, kapalice, fotoelektrični kolorimetar.

ODREĐIVANJE UKUPNOG KALIJUMA U ZEMLJIŠTU

Sadržaj ukupnog kalijuma u našim zemljištima najčešće iznosi oko 2%. Kalijum se izražava kao K_2O ali u poslednje vreme i kao elementarni kalijum. Za prevodenje vrednosti K_2O u elementarni kalijum potrebno je vrednosti K_2O u %-tima podeliti sa 1,21. Najveći deo kalijuma u zemljištima je u obliku silikata. To su različiti feldspati kalijuma, zatim liskuni i neki minerali gline. Sadržaj biljkama pristupačnog kalijuma je vrlo mali u odnosu na ukupni i on je obično reda veličine 10—20 ppm (mg/kg zemlje). U lakopristupačne oblike kalijuma spadaju vodno-rastvorljivi i razmenljivo adsorbovani kalijum. Fiksirani ili nerazmenljivo adsorbovani kalijum je teško pristupačan biljkama i on je od značaja za njihovu ishranu jedino kada se posmatra na duži period.

Princip i postupak određivanja. — Pored postupka gde se vrši topljenje zemlje sa Na_2CO_3 sadržaj ukupnog kalijuma se može odrediti i posle razaranja zemlje sa smešom fluorovodonične i sumporne kiseline. Detaljan opis ovog postupka je dat u delu materijala gde se opisuje određivanje ukupnog sadržaja mikroelemenata i gvožđa. Međutim, da bi se odredio sadržaj kalijuma u dobivenom rastvoru posle razaranja (nalazi se u normalnom sudu od 50 ml) neophodno je taj rastvor razblažiti 10 puta. U tu svrhu uzima se 10 ml pomenutog rastvora i prenosi u normalni sud od 100 ml gde se zatim razblaži do crte. Kalijum se određuje plamen-fotometrijski uz primenu odgovarajućih standarda. Princip metode plamene fotometrije i način rada na plamenom fotometru prikazan je u narednom tekstu.

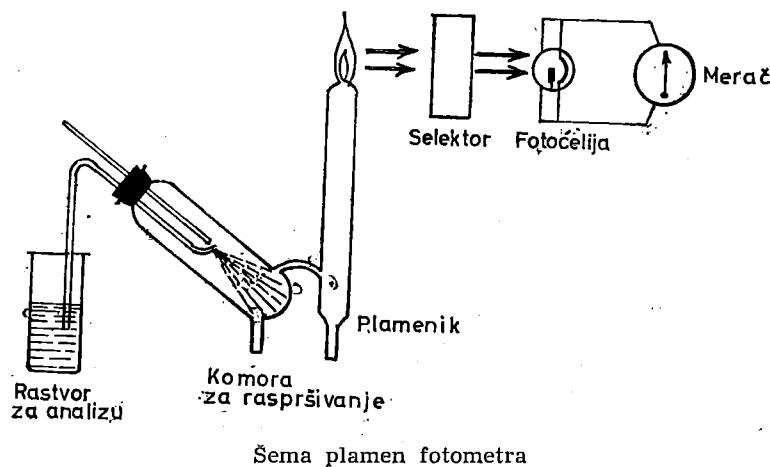
Princip plamene fotometrije

Plamena fotometrija je jedna od metoda iz oblasti emisione spektroskopije. Emisiona spektroskopija se zasniva na osobini da atomi hemijskih elemenata, a naročito atomi metala, emituju svetlost kada im se dovede dovoljno energije da bi mogli da se pobude njihovi spoljni elektroni. Pošto elektroni mogu da egzistiraju u određenim energetskim stanjima, koja su specifična za atom svakog elementa, i same talasne dužine emitovane svetlosti su karakteristične za dati elemenat.

Glavna razlika između plamene fotometrije i drugih emisionih metoda je u izvoru energije koja se koristi za pobuđivanje spoljnih elektrona. Osim plamena, u emisionim metodama upotrebljavaju se lučni i varnični izvori koji proizvode mnogo jaču energiju od plamena. Plamen kao izvor za pobuđivanje, naročito je koristan kao jednostavan izvor pri analizama alkalnih i zemno-alkalnih metala za koje nije potrebna velika energija da bi se pobudili spoljni elektroni, tako da se oni lako određuju metodom plamene fotometrije. Za određivanje ovih elemenata nije neophodno imati jače izvore i skuplje instrumente.

Pomoću plamene eksicitacije emitovano zračenje se dobija na sledeći način: rastvor soli alkaličnog ili zemno-alkalnog metala koji se određuje rasprši se u plamenu, i rastvarač otpari ostavljući fino sprašenu so. So zatim prelazi u paru, atomizira se i valentni elektroni prelaze na više energetske nivo. Energija koja se oslobađa pri povratku elektrona na osnovni energetski nivo emituje se u vidu elektromagnetskog zračenja određene talasne dužine. Intenzitet emitovanog zračenja zavisi od koncentracije prisutnog elementa u plamenu. Što je više atoma tog elementa u plamenu samim tim biće i jači intenzitet emitovanog zračenja. Na ovome se zasniva korišćenje plamene fotometrije u svrhu kvantitativnog određivanja alkalnih i zemnoalkalnih metala. Da bi odnos između jačine emitovanog zračenja i koncentracije bio veran, potrebno je održavati konstantnom jačinu plamena, kao i brzinu atomiziranja.

Aparat koji se koristi u plamenoj fotometriji naziva se plameni fotometar. Obično se kao gorivo za dobijanje plamena koristi butan, a kao oksidans vazduh. Princip rada plamenog fotometra bazira se na merenju intenziteta karakteristične emitovane svetlosti, koju emisuje rastvor ispitivanog elementa raspršen u obliku magle u plamenu. Bilo koje karakteristično zračenje, kada se izoluje pogodnim monohromatom ili filtrima i kada se usmeri da padne na fotoćeliju daje električni impuls koji je proporcionalan koncentraciji prisutnog elementa u plamenu. Prilikom određivanja nepoznate koncentracije ispitivanog alkaličnog ili zemno-alkalnog metala u rastvoru se prvo očitaju vrednosti za intenzitet emitovane svetlosti (obično se izražavaju u %) kod serije



Šema plamen fotometra

standardnih rastvora ispitivanog elementa (rastvori sa tačno poznatom koncentracijom datog elementa). Na osnovu vrednosti čitanja za seriju standardnih rastvora kasnije se crta grafik gde se na ordinatu nanose vrednosti za intenzitet emitovane svetlosti, a na apscisu vrednosti za koncentraciju. Zatim se na plamenom fotometru očita vrednost za intenzitet emitovane svetlosti pri unošenju u njega rastvora sa nepoznatom koncentracijom ispitivanog elementa. Na osnovu ovih vrednosti i dobivenog grafika lako se može odrediti koncentracija ispitivanog elementa u nepoznatom rastvoru.

Reagensi i pribor

1. Koncentrovana sumporna kiselina p.a.
2. 48%-ni rastvor fluorovodonične kiseline.
3. 22%-na hlorovodonična kiselina.
4. Osnovni standardni rastvor kalijuma. U normalnom sudu od 1 litra odmeri se 1,585 g KCl p.a. Dopuni se destilovanom vodom do crte i posle toga dobro promućka. 1 ml ovog rastvora sadrži 1 mg K₂O.
5. Razblaženi standardni rastvor kalijuma. U normalni sud od 1 litra pipetira se 100 ml osnovnog standardnog rastvora, doda se 30 ml koncentrovane hlorovodonične kiseline i dopuni destilovanom vodom do crte. 1 ml ovog rastvora sadrži 0,1 mg K₂O.
6. Rastvori za kalibraciju plamenog fotometra. U seriju normalnih sudova od 100 ml pipetira se redom 0,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0 i 60,0 ml razblaženog standardnog rastvora. Normalne sudove dopunimo do crte sa 0,3N rastvorom HCl-a i promešamo. Ovako pripremljeni rastvori sadrže u 100 ml po 0,0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 i 6,0 mg K₂O.
7. Platinske teglice, električni rešo, normalni sudovi od 50, 100 i 1000 ml, levci za ceđenje, filter papiri srednje gustine (Whatman No-40), pipete od 10 i 100 ml, plameni fotometar.

ODREĐIVANJE LAKO PRISTUPAČNOG FOSFORA I KALIJUMA U ZEMLJIŠTU

Dok se pri ocenjivanju obezbeđenosti zemljišta azotom vrši određivanje ukupnog sadržaja azota u zemljištu, kod ocenjivanja obezbeđenosti zemljišta fosforom i kalijumom vrši se određivanje »pristupačnog« fosfora i kalijuma u zemljištu. U tom cilju razrađen je niz hemijskih, fizičko-hemijskih i fizioloških metoda. Od ovih metoda najviše se upotrebljavaju hemijske metode, čiju osnovu čini ekstrakcija fosfora i kalijuma iz uzorka zemljišta raznim ekstraktacionim sredstvima. Kao ekstraktaciono sredstvo koriste se razne razblažene organske i mineralne kiseline i buferni kiseli rastvori soli, za koje se smatra da iz zemljišta ekstrahuju količine fosfora i kalijuma srazmerne količini ova dva elementa koja je pristupačna biljkama. Prilikom razrade ovih metoda njihovi autori su vršili upoređivanje rezultata sa rezultatima poljskih i vegetacionih ogleda, te na osnovu toga utvrdili granične vrednosti koje karakterizuju zemljište.

terišu stepen obezbeđenosti zemljišta ovim elementima. Pošto su dobivenе vrednosti uslovne, potrebno je da se pri primeni ovih metoda strogo pridržava uslova ekstrakcije i određivanja koje su propisali njihovi autori.

ODREĐIVANJE LAKO PRISTUPAČNOG FOSFORA U ZEMLJIŠTU LAKTATNOM METODOM PO EGNER-u

Princip metode. Uzorak zemljišta ekstrahuje se rastvorom kalcijum laktata i u dobivenom ekstraktu kolorimetrijski određuje sadržaj fosfora. Sadržaj fosfora u ekstraktu u određenoj je korelaciji sa biljkama pristupačnim fosforom.

Rastvor za ekstrakciju je 0,02 N rastvor kalcijum laktata u 0,01 N hlorovodoničnoj kiselini. pH vrednost ovog rastvora je 3,7. Ekstrakcija se obavlja u toku 2 časa na temperaturi od 18—22°C.

Postupak. Odmeri se 2,5 g zemljišnog uzorka, isitnjene i prosejane kroz sito sa otvorima od 2 mm, i prenese u bocu za mučkanje od 250—300 ml. Zatim se u bocu sipa 125 ml ekstrakcionog laktatnog rastvora (reag. 2), boca zatvara i mučka na rotacionoj mučkalici u toku 2 časa na temperaturi 18—22°C. Po završenom mučkanju rastvor se filtrira, pri čemu se prve količine filtrata odbacuju kako bi se dobio bistar filtrat. U dobivenom ekstraktu se odmah, najkasnije posle 3—4 časa, kolorimetrijski određuje sadržaj fosfora.

Za kolorimetrijsko određivanje fosfora u ekstraktu koristi se metoda sa amonijum-molibdatom uz primenu rastvora stano hlorida kao redukcionog sredstva. Amonijum-molibdat u kiseloj sredini, u prisustvu redukcionog sredstva, daje sa fosforom iz rastvora redukovani fosfor-molibdatski kompleks plave boje. Intenzitet obrazovane plave boje, u određenom rasponu koncentracija fosfora, direktno je zavisan od koncentracije fosfora u rastvoru.

Da bi se izvršilo kolorimetrijsko određivanje fosfora u dobivenom ekstraktu, od bistrog ekstrakta se u epruvete kolorimetra, koje su označene na 25 ml, uzima po 25 ml i tome zatim dodaje 1 ml rastvora amonijum-molibdata (reag. 3). Epruvete se zatvore gumenim zapušaćima i njihov sadržaj dobro promučka. Zatim se u epruvete dodaje po 0,5 ml rastvora stano hlorida (reag. 4), one ponovo zatvore i njihov sadržaj promučka, te ostave da stoje u mraku 15 minuta kako bi se u potpunosti razvila plava boja.

U isto vreme se u nizu od 5 epruveta kolorimetra, označenih brojevima 1—5, sipa po 25 ml odgovarajućeg standardnog rastvora (reag. 6), dodaje po 1 ml rastvora amonijum molibdata (reag. 3) i 0,5 ml rastvora stano hlorida (reag. 4) na isti način kako je to učinjeno i kod ekstrakta zemljišta. Te epruvete se takođe ostavljaju da stoje u mraku 15 minuta. Po isteku toga vremena vrši se čitanje intenziteta razvijene plave boje, kako kod standardnih rastvora, tako i kod ispitivanih ekstrakta, na fotoelektričnom kolorimetru.

Dobivene vrednosti čitanja za standarde unose se u koordinatni sistem (na milimetarski papir) nasuprot vrednostima količina fosfora u mg P₂O₅ na 100 g zemlje, kojima oni odgovaraju (vidi reag. 6 — tabela).

Kroz dobivene tačke povlači se kalibraciona kriva sa koje se zatim čitaju vrednosti u mg P₂O₅ na 100 g zemljišta za ispitivane uzorke na osnovu čitanja koja su oni dali na kolorimetru.

Pošto su utvrđene vrednosti sadržaja fosfora za ispitivane uzorke zemljišta, vrši se određivanje kategorije obezbeđenosti zemljišta fosforom. Po Egneru se zemljišta prema sadržaju lakopristupačnog fosfora svrstavaju u 3 klase obezbeđenosti fosforom. Pri tome se pored sadržaja fosfora u mg P₂O₅ na 100 g zemljišta, vodi računa i o pH vrednosti i mehaničkom sastavu zemljišta. Srvstavanje zemljišta se vrši prema sledećoj tabeli:

Mehanički sastav zemljišta	pH vrednost zemljišta	Klasa obezbeđenosti zemljišta		
		III nedovoljno obezbeđeno	II srednje obezbeđeno	I dobro obezbeđeno
		mg P ₂ O ₅ u 100 g zemljišta		
Peskovita zemljišta	do 5,5	do 5,5	5,6 do 11,0	preko 11,0
	5,6 do 6,0	do 6,0	6,1 do 12,0	preko 12,0
	6,1 do 6,5	do 6,5	6,6 do 13,0	preko 13,0
	6,6 i preko	do 7,5	7,6 do 15,0	preko 15,0
Ilovaste peskuše i peskovite ilovače	do 5,5	do 3,5	3,6 do 7,0	preko 7,0
	5,6 do 6,0	do 4,0	4,1 do 8,0	preko 8,0
	6,1 do 6,5	do 4,5	4,6 do 9,0	preko 9,0
	6,6 i preko	do 5,0	5,1 do 10,0	preko 10,0
Ilovače i glinuše	do 5,5	do 2,5	2,6 do 5,0	preko 5,0
	5,6 do 6,0	do 3,0	3,1 do 6,0	preko 6,0
	6,1 do 6,5	do 3,5	3,6 do 7,0	preko 7,0
	6,6 i preko	do 4,0	4,1 do 8,0	preko 8,0

Pribor. Boce za mućkanje od 250—300 ml, pribor za filtriranje, fotoelektrični kolorimetar sa epruvetama označenim na 25 ml.

Reagensi. 1. *Koncentrovani laktatni rastvor.* 77,06 g kalcijum laktata rastvori se u 500 ml destilovane vode uz zagrevanje. Zatim se dodaje 50 ml 5 N HCl, promeša i profiltrira u odmerni balon od 1000 ml. Pošto se rastvor ohladi, dopuni se vodom do crte. Da bi se sprečilo kvarenje rastvora dodaje se nekoliko kapi hloroformra. Rastvor se čuva na hladnom mestu i može da se očuva oko nedelju dana. 2. *Ekstrakcionni rastvor laktata.* Ekstrakcionni rastvor se spremi razblaživanjem koncentrovanog laktatnog rastvora (reag. 1) i to 25 puta sa destilovanom vodom. U odmerni balon od 1000 ml otpipetira se 40 ml koncentrovanog laktatnog rastvora i dopuni destilovanom vodom do crte. Ovaj rastvor se uvek pravi svež pred upotrebu. 3. *Rastvor amonijum molibdata.* Rastvor A: 50 g amonijum molibdata p.a. rastvori se u 500 ml destilovane vode zagrejane najviše na 60°C. Rastvor B: 500 ml koncentrovane sumporne kiseline meša se sa 500 ml destilovane vode i ohladi.

Rastvori A i B se pomešaju i posle hlađenja do sobne temperature dopune do 2000 ml. Rastvor se čuva u boci od tamnog stakla i upotreb-

ljiv je neograničeno dugo vreme. 4. *Rastvor stano hlorida*. 0,5 g stano hlorida rastvori se u 15 ml 5 N HCl uz dodatak male količine vode i zagrevanje. Pošto se rastvor ohladi dopuni se destilovanom vodom do 50 ml. Ovaj rastvor je nepostojan pa se spremi pred samu upotrebu. 5. *Osnovni rastvor za standarde* 0,1917 g KO₂PO₄ prenese se u odmerni balon od 1000 ml, rastvori u nešto destilovane vode i zatim njom dopuni do crte. Radi konzervisanja ovog rastvora dodaje se oko 0,25 ml hloroforma. Ako je dobro zatvoren i ako se čuva na hladnom mestu ovaj rastvor je upotrebljiv oko 4 nedelje. Osnovni rastvor sadrži 0,1 mg P₂O₅ u 1 ml i služi za spremanje serije standardnih rastvora. 6. *Serija standardnih rastvora*. Ovi se rastvori pripremaju pred upotrebu. U nizu od 5 odmerenih balona od 100 ml otpipetiraju se količine osnovnog rastvora za standarde (reag. 5) navedene u sledećoj tabeli:

Broj standarda	Uzeti ml osnovnog rastvora	Standard odgovara količini mg P ₂ O ₅ na 100 g zemljišta
1	0,4	2,0
2	1,2	6,0
3	2,0	10,0
4	3,0	15,0
5	4,0	20,0

U odmerne kolbe se zatim dodaje po 4 ml koncentrovanog laktatnog rastvora (reag. 1) i one dopune do crte. Količine fosfora izražene u mg P₂O₅ na 100 g zemljišta koje odgovaraju pojediniim standardima navedene su u gornjoj tabeli.

Kao blanko proba služi razblaženi laktatni rastvor (reag. 2) koji se određuje na isti način kao i ekstrakti uzorka zemljišta.

VEŽBA

Određivanje lakopristupačnog fosfora i kalijuma u zemljištu.

Uzorak zemljišta br. _____

Tip zemljišta _____

(Ime i prezime studenta)

(Datum)

Mehanički sastav _____

pH vrednost zemljišta _____

Vrednosti čitanja na kolorimetru:

Standardi	1	_____	Uzorak br.	_____
	2	_____		
	3	_____		
	4	_____		
	5	_____		

Na osnovi dobivenih vrednosti čitanja na kolorimetru za standarde konstruisati kalibracionu krivu. Sa krive pročitati vrednosti ispitivanog uzorka u mg P₂O₅ na 100 g zemljišta.

Sadržaj lakopristupačnog fosfora u ispitivanom uzorku zemljišta = _____ mg P₂O₅/100 g zemljišta

Na osnovi sadržaja fosfora mehaničkog sastava i pH vrednosti ispitivano zemljište spada u sledeću kategoriju po obezbeđenosti lakopristupačnim fosforom:

I — dobro obezbeđeno

II — srednje obezbeđeno

III — nedovoljno obezbeđeno

**ODREĐIVANJE LAKOPRISTUPAČNOG KALIJUMA U ZEMLJIŠTU
METODOM PO SCHACHTSHABEL-u**

Princip metode. Uzorak zemljišta ekstrahuje se rastvorom amonijum acetata i amonijum oksalata, pri čemu u ekstrakt pored u vodi rastvorljivog kalijuma prelazi i najveći deo adsorbovanog kalijuma iz adsorptivnog kompleksa zemljišta (70—90% u zavisnosti od zemljišta) zamenom za amonijum ion iz ekstrakcionog rastvora. U dobivenom ekstraktu plamenfotometrijski se određuje sadržaj kalijuma.

Rastvor za ekstrakciju je 0,8 N rastvor amonijum acetata i 0,2 N rastvor amonijum oksalata, tako da je koncentracija amonijum jona 1 N. pH vrednost ovog rastvora je 5,8—6,2. Odnos zemljište : rastvor pri ekstrakciji je 1 : 2,5, a ekstrakcija se odvija u toku 2 časa na sobnoj temperaturi.

Postupak. Odmeri se 10 g uzorka zemljišta, prenese u bocu za mućkanje od 250—300 ml i prelije sa 25 ml ekstrakcionog rastvora (reag. 1). Boce se stavljuju na rotacionu mućkalicu i ekstrakcija vrši u toku 2 časa. Po završenoj ekstrakciji rastvor se filtrira. Usled sadržaja amonijum humata rastvor može da bude obojen, ali mora da bude potpuno bistar. U dobivenom filtratu se plamenfotometrijski određuje sadržaj kalijuma na talasnoj dužini od 768 nm.

Plamenfotometar se podešava na raspon standarda time što se za poslednji standard dovede vrednost čitanja na skali na 100. Zatim se vrši čitanje vrednosti za seriju standardnih rastvora, posle čega sledi čitanje vrednosti za filtrate dobivene ekstrakcijom uzorka zemljišta. Na osnovu vrednosti čitanja za standardne rastvore i njihovog sadržaja kalijuma, konstruiše se kalibraciona kriva sa koje se zatim određuje količina lakopristupačnog kalijuma u ispitivanim uzorcima u skladu sa vrednostima koje su oni dali pri čitanju na plamenfotometru.

Prema dobivenim vrednostima zemljišta se po Schachtschabelu svrstaju u 3 klase obezbeđenosti lakopristupačnim kalijumom: siromašna sa sadržajem ispod 9 mg K₂O na 100 g zemljišta, srednje obezbeđena sa sadržajem od 9 do 18 mg K₂O/100 g i dobro obezbeđena sa sadržajem preko 18 mg K₂O/100 g zemljišta.

Pribor. Boce za mućkanje, rotaciona mućkalica, pribor za filtriranje, plamenfotometar.

Reagensi. 1. *Ekstrakcioni rastvor.* 15,2 g amonijum oksalata rastvara se u oko 200 ml vruće vode, dok se istovremeno u oko 500 ml hladne vode rastvara 61,6 g amonijum acetata. Oba rastvora se pomešaju u odmernom balonu od 1000 ml i zatim dopuni destilovanom vodom do crte. Pošto je rastvor pripremljen, vrši se kontrolisanje njegove pH vrednosti. Ukoliko odstupa od vrednosti u rasponu od 5,8—6,2 onda se vrši doterivanje pH vrednosti dodavanjem potrebnih količina amonijaka ili sirćetne kiseline. 2. *Osnovni rastvor za standarde.* 1,583 g kalijum hlorida rastvori se u maloj količini destilovane vode u odmernom balonu od 1000 ml, a zatim dopuni vodom do crte. 1 ml rastvora

sadrži 1 mg K₂O. 3. Serija standardnih rastvora. U nizu od 7 odmerenih balona od 100 ml uzimaju se količine osnovnog rastvora za standarde (reag. 2) navedene u sledećoj tabeli:

Broj standarda	Uzeti ml osnovnog rastvora za standarde	Standard odgovara mg K ₂ O na 100 g zemljišta
1	1	2,5
2	3	7,5
3	5	12,5
4	8	20,0
5	10	25,0
6	15	37,5
7	20	50,0

Odmerni baloni se dopune destilovanom vodom do crte, i dobro promičkaju. Vrednosti u mg K₂O na 100 g zemljišta kojima pojedini standardi odgovaraju navedene su u gornjoj tabeli.

VEŽBA

Određivanje lakopristupačnog kalijuma u zemljištu.

Uzorak zemljišta br. _____

Tip zemljišta _____

(Ime i prezime studenta)

(Datum)

Vrednosti čitanja na plamenfotometru:

Standardi 1 _____

Uzorak br. _____

2 _____

3 _____

4 _____

5 _____

6 _____

7 _____

Na osnovi dobivenih vrednosti čitanja na plamenfotometru za standarde konstrui-sati kalibracionu krivu. Sa krive pročitati vrednost ispitivanog uzorka u mg K₂O na 100 g zemljišta.

Sadržaj lakopristupačnog kalijuma

u ispitivanom uzorku zemljišta = _____ mg K₂O/100 g zemljišta

Prema sadržaju lakopristupačnog kalijuma ispitivano zemljište spada u sledeću kategoriju po obezbeđenosti lakopristupačnim kalijumom:

I — dobro obezbeđeno

II — srednje obezbeđeno

III — siromašno

ODREĐIVANJE LAKO PRISTUPAČNOG FOSFORA I KALIJUMA U ZEMLJIŠTU AL-METODOM PO EGNER-RIEHM-u

Pod »lakopristupačnim« fosforom i kalijumom podrazumeva se onaj deo ukupnog sadržaja fosfora i kalijuma koji se nalaze u lakše rastvorljivim jedinjenjima ili zamenljivom obliku iz kojih biljke mogu lako da ih iskorišćavaju, pošto se najveći deo ovih, kao i drugih, biogenih elemenata u zemljištu nalazi u takvom obliku iz kojih biljke ne mogu direktno da ih koriste za svoju ishranu.

Za određivanje lakopristupačnog fosfora i kalijuma razrađen je veći broj metoda i analitičkih postupaka. Zajednički princip skoro svih metoda za određivanje fosfora jeste ekstrakcija — prevodenje u rastvor lakorastvorljivog dela fosfora i kolorimetrijsko određivanje fosfora u dobivenom ekstraktu. Razlika, pak, između pojedinih metoda je uglavnom u ekstrakcionom sredstvu. Za ekstrakciju lakopristupačnog fosfora primenjuju se razblaženi rastvori raznih kiselina (hlorovodonične, sumporne, limunske, sirčetne), buferni rastvori nekih soli i kiselina (sirčetna kiselina i natrijum acetat, amonijum fluorid i hlorovodonična kiselina, sumporna kiselina i amonijum sulfat) kao i rastvori nekih soli (kalcijum laktat) ili AL rastvor (po metodi Enger-Riehm-a).

Logično je da će ovako različiti ekstrakcioni rastvori ekstrahovati različite količine fosfora čak i iz istog uzorka zemljišta. Zbog toga su za svaku metodu na osnovu upoređivanja analitičkih vrednosti i reakcije useva na fosforna đubriva u poljskim vegetacionim ogledima određeni »granični brojevi« koji karakterišu analizirana zemljišta u pogledu njihove snabdevenosti pristupačnim fosforom. Na osnovu tih »graničnih brojeva« zemljišta se svrstavaju u određene kategorije i zaključuje o neophodnosti đubriva i potrebnim količinama đubriva za određene useve i planirane prinose.

Za određivanje lakopristupačnog kalijuma u zemljištu takođe postoji više metoda. Lakopristupačni kalijum obuhvata kalijum u zemljišnom rastvoru i razmenljivi u adsorptivnom kompleksu, tj. onaj deo kalijuma koji prelazi u rastvor pri tretiranju zemljišta neutralnim solima (amonijum oksalat, amonijum acetat i dr.). Kalijum u ekstraktu se uglavnom određuje plamenfotometrijski.

AL-metoda Egner-Reihma je pogodnija od svih ostalih jer se iz istog ekstrakta određuju lakopristupačni fosfor i kalijum, pa se zbog toga ova metoda koristi u većem broju zemalja, a u Jugoslaviji je usvojena kao zvanična metoda za određivanje lakopristupačnog fosfora i kalijuma.

Princip određivanja. Određivanje lakopristupačnog fosfora i kalijuma sastoјi se u njegovoj ekstrakciji tzv. »AL-rastvorom« koji je po sastavu 0,1 N. amonijum laktat i 0,4 N. sirčetna kiselina. U ekstraktu fosfor se određuje kolorimetrijski, a kalijum plamenfotometrijski.

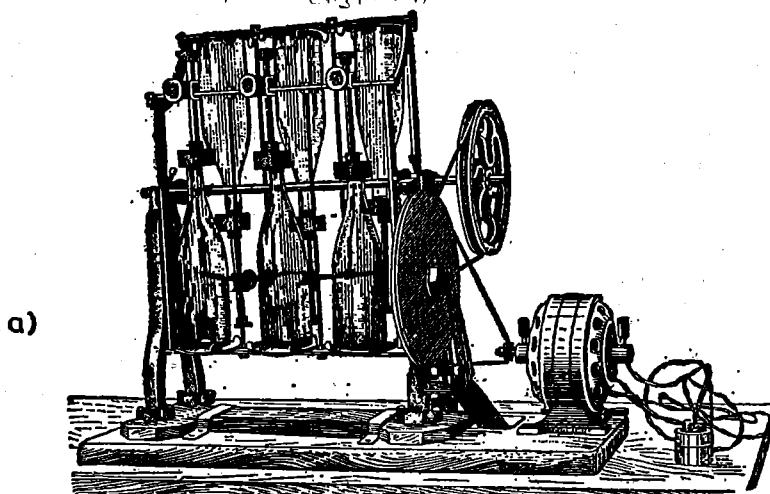
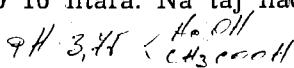
Ekstrakcija fosfora i kalijuma iz zemljišta

Pribor. 1. Reagens boce od 250 ml, 2. muškalice, 3. stalak za filtriranje, 4. čaše od 100 ml, 5. odmerni cilindri od 100 ml.

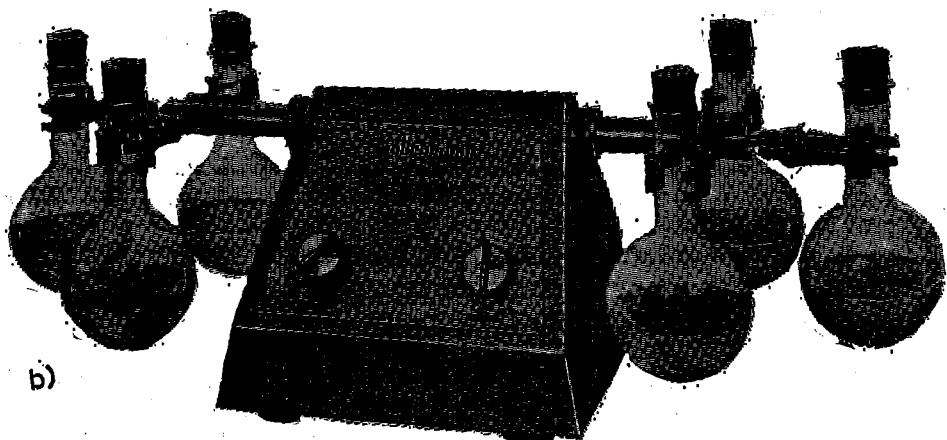
Reagensi. 1. Koncentrovani AL rastvor. 1000 g mlečne kiseline p.a. stavi se u kolbu sa 2000 ml destilovane vode i ostavi u termostatu ili

sušnici da se hidrolizira na 95°C 48 časova. Isparena količina vode se doda. Posle hlađenja odredi se normalitet rastvora titracijom sa natrijum hidroksidom uz indikator fenolftalein. Normalitet razblažene kiseline je oko 3 N. Ako se priprema 10 litara koncentrovanih AL-rastvora, onda se broj grama razblažene mlečne kiseline, koje treba uzeti za pripremanje 10 litara rastvora, izračuna tako što se 10.000 podeli sa normalitetom mlečne kiseline. Na primer: određeni normalitet razblažene mlečne kiseline iznosi 3,2 N. Broj grama razblažene mlečne kiseline koji treba uzeti za pripremanje 10 litara rastvora je $10.000 : 3,2 = 3.125$ (grama). Ovakvo određena količina mlečne kiseline pomeša se sa 1.785 ml 96% sirćetne kiseline p.a. 770 g amonijum acetata p.a. i dopuni destilovanom vodom do 10 litara. Na taj način pripremljen je koncentrovani AL-rastvor.

-111 H. OH
FIG. 2.



Rotaciona mučkalica



Rotaciona mučkalica

2. Ekstrakcioni AL-rastvor. Jedan litar koncentrovanog AL-rastvora razblaži se do 10 litara. Ovaj rastvor upotrebljava se za ekstrakciju i njegov pH je 3,75.

Postupak ekstrakcije. Odmeri se 5 grama vazdušno suvog zemljišta, koje je prosejano kroz sito sa otvorima 2 mm, i prenese u reagens bocu od 250 ml. Uzorak se prelije sa 100 ml ekstrakcionog rastvora (rastvor 2), boce dobro zatvore, stave na rotacionu mučkalicu i mučkaju 2 sata (na temperaturi $20^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ pri 30—40 obrtaja na minut).

Po završenom mučkanju ekstrakt se profiltrira kroz gust filter papir (sa plavom trakom) u čaše od 100 ml ili specijalne epruvete za kolorimetriranje. Pošto su prve porcije filtrata obično zamućene, bacaju se a hvata se samo bistar rastvor. Ovako dobiveni filtrat služi za određivanje fosfora i kalijuma.

Određivanje fosfora u filtratu

U dobivenom filtratu fosfor se može odrediti različitim kolorimetrijskim postupcima. Razlika između pojedinih postupaka je u primenjenim reagensima za kolorimetrijsko određivanje fosfora u rastvoru. Svi su podjednako tačni, ali neki od njih su manje pogodni ili zbog samog postupka bojenja ili zbog nepostojanosti dobijene boje, pa se manje mogu koristiti za serijska određivanja. Ovde se navodi samo postupak sa askorbinskom kiselinom bez zagrevanja.

Kod ovog postupka fosformolibdenski kompleks redukuje se mešavinom stanohlorida i askorbinske kiseline. Postupak su razradili 1966. godine *Sarkadi* i sar. Veoma je pogodan za serijska određivanja, kako zbog lakog izvođenja, tako i zbog postojanosti plave boje. Kolorimetiranje je prema autorima, moguće između 30 minuta i 16 časova, za koje se vreme boja ne menja.

Za određivanje fosfora po ovom postupku su potrebni sledeći reagensi:

1. *Molibdenov reagens.* Odmeri se 15 g fino usitnjenoj amonijum molibdata u čašu, doda oko 200 ml destilovane vode i uz slabo zagrevanje do 50°C rastvori. Ako je potrebno rastvor se profiltrira i u malim porcijama, uz mešanje, doda 200 ml 20 N H_2SO_4 . Posle hlađenja rastvor se prenese u odmerni balon sa šlifovanim zapušaćem od 5 litara i dopuni vodom do crte. Rastvor se čuva u boci mrke boje.

2. *Rastvor stanohlorida u HCl.* U normalni sud od 100 ml stavi se 1 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ doda 15 ml koncentrovane HCl i ako je potrebno malo zgreje. Posle hlađenja balon se dopuni do crte destilovanom vodom. Ako se rastvor prespe u bocu mrke boje (sa šlifom), i drži u frižideru može se koristiti u toku jedne nedelje.

3. *Rastvor stanohlorida u askorbinskoj kiselini.* Ovo je rastvor stanohlorida u HCl , kome se doda askorbinska kiselina u količini od 1%. To se priprema tako što se na primer, u odmerni balon od 50 ml stavi 0,5 grama askorbinske kiseline i balon dopuni do crte rastvorom stanohlorida u HCl (rastvor 2). Ovaj rastvor se priprema pred samu upotrebu.

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

a) *Osnovni standardni rastvor.* Odmeri se 1,917 g KH_2PO_4 i 0,534 g KCl p.a. prethodno sušenih na 105°C , i u balonu od 1000 ml rastvor destilovanom vodom.

Ovakо pripremljen rastvor u 1 ml sadrži 1 mg P_2O_5 i 1 mg K_2O i služi za pripremanje razblaženog standardnog rastvora, tzv. radnog standardnog rastvora. Radi sprečavanja razvića gljivica doda se nekoliko kapi toluola.

b) *Radni standardni rastvor.* Ovaj rastvor priprema se tako što se osnovni standardni rastvor (reaktiv 4a) razblaži vodom 10 puta. Tako na primer: 50 ml osnovnog standardnog rastvora prenese se u odmerni balon od 500 ml i ovaj dopuni vodom.

c) *Serija standardnih rastvora.* Serija standardnih rastvora priprema se u odmernim balonima od 200 ml prema sledećoj tabeli:

Tabela za pripremanje serije standardnih rastvora za određivanje fosfora i kalijuma u AL-ekstraktu

O p i s	Broj balona od 200 ml										
	0	1	3	5	10	15	20	25	30	35	40
Radni standardni rastvor od 0,1 mg P_2O_5 i K_2O u 1 ml (r. 4 b) — ml	0	1	3	5	10	15	20	25	30	35	40
Koncentrovani AL rastvor					— po 20 ml —						
Destilovana voda					dopuni do crte						
Toluol					— po 2 kapi —						
Sadržaj u 100 grama zemlje mg P_2O_5 i K_2O	0	1	3	5	10	15	20	25	30	35	40

Postupak određivanja

a) *Razvijanje boje.* Razvijanje boje i kolorimetriranje na odgovarajućim kolorimetrima vrši se u epruvetama za kolorimetriranje prečnika 20 i dužine 180 mm, koje su označene na 10 i 25 ml. Razumljivo je da se razvijanje boje može vršiti i u odmernim balonima od 50 ml, vodeći računa o odnosima rektiva. Ovde će se opisati postupak rada sa epruvetama od 25 ml.

Dobiveni filtrati AL-ekstrakta zemljišta sipaju se u kivete označene na 10 i 25 ml. Višak filtrata iznad crte od 10 ml odsisa se vodenom vakum pumpom. Istovremeno se od svakog člana serije standardnih rastvora uzme po 10 ml i stavi u epruvete za kolorimetriranje. Zatim se u sve epruvete (sa rastvorima za ispitivanje i serije standarda) doda

5.6.1.2.1.1

po 15 ml molibdenskog reagensa (rastvor 1), dobro promučka pa doda po 1,0 ml reagensa stanohlorida u askorbinskoj kiselini (reagens 3) i opet dobro promučka.

b) *Kolorimetriranje obojenih rastvora.* Kolorimetriranje se vrši u vremenu od 30 minuta do 16 časova posle dodavanja svih reaktiva. Za kolorimetriranje se koriste spektrofotometri ili kolorimetri. Na spektrofotometru merenja se vrše na talasnoj dužini od 580 nm (crvena fotoćelija), ili na kolorimetru Lango (ili drugom) sa crvenim filtrom.

Pri svim merenjima uzima se »Slepa proba« tj. prvi član serije standarda, koji nosi oznaku »O«.

Od vrednosti čitanja za seriju standardnih rastvora na milimetarskom papiru konstruiše se standardna kriva i na njoj pročitaju vrednosti fosfora u ispitivanim uzorcima zemlje.

Određivanje kalijuma u filtratu

Postupak plamenfotometrijskog određivanja. U dobivenim filtratima sadržaj kalijuma se određuje plamenfotometrijski. Najpre se na plamenfotometru pročitaju vrednosti za seriju standardnih rastvora, koja se priprema na način kako je opisano kod postupka određivanja fosfora u AL-ekstraktu, a zatim za seriju zemljišta koja se ispituju.

Za baždarenje aparata koristi se »Slepa proba«, tj. prvi član serije standarda sa oznakom »O« i poslednji standard sa 40 mg K₂O/100 g zemlje. Sa prvim standardom se igla galvanometra doveđe u nulli položaj, a sa najjačim standardom na položaj 100. Ova operacija se ponovi 2—3 puta. Potom se pristupa čitanju vrednosti svih standardnih rastvora i nazad ispitivanih proba. Po završenom čitanju, kao i u prethodnom slučaju, konstruiše se standardna kriva i na njoj pročitaju vrednosti sadržaja kalijuma u miligramima na 100 g zemlje.

Na bazi dobivenih analitičkih podataka o sadržaju lako-pristupačnog fosfora i kalijuma (u mg P₂O₅, odnosno K₂O/100 g zemlje) zemljišta se svrstavaju u sledeće klase snabdevenosti:

- 0—18 mg P₂O₅, odnosno K₂O/100 g zemlje — siromašno;
- 10—20 mg P₂O₅, odnosno K₂O/100 g zemlje — srednje snabdeveno;
- 20 mg P₂O₅, odnosno K₂O/100 g zemlje — dobro snabdeveno.

Prema navedenim graničnim vrednostima (koje daju autori ove metode) zemljišta koja sadrže do 10 mg P₂O₅ ili K₂O/100 g zemlje tretiraju se kao siromašna ili slabo snabdevena ovim hranivima, i na takvima zemljištima se uvek očekivao dobar efekat fosfornih i kalijumovih đubriva. Kod zemljišta sa preko 20 mg, koja se označavaju kao dobro snabdevena, nije se očekivalo delovanje odgovarajućih đubriva. Međutim, brojna istraživanja su pokazala da nije moguće postaviti stroge brojčane granice snabdevenosti koje bi odgovarale za sve slučajevе i uslove. Radi toga se u novije vreme odstupa od pojma »klasa obezbeđenosti« koja predstavlja loše, srednje i dobro snabdevanje useva tim hranivom za svaki konkretni slučaj. Brojna istraživanja izvedena u mnogim zemljama pokazala su da analizom određeni sadržaj ne mora

u svakom slučaju dati pravu ocenu snabdevanja useva određenim hranivom, već da u pojedinim slučajevima usled delovanja drugih faktora, dolazi do drugačije reakcije đubriva nego što se prema podacima analize očekivalo.

Umesto pojma »klasa obezbeđenosti« u novije vreme se uvodi pojam »sadržaj hraniva« (nizak, srednji i visok). Prema ovoj konцепцији, analizom utvrđeni sadržaj hraniva ne označava precizno ovakvo ili onakvo snabdevanje useva ispitivanim hranivom. Otuda se danas govori o »niskom«, »srednjem« i »visokom« sadržaju određenih hraniva u zemljištu. Pri tome se ima u vidu, da zbog različitih sposobnosti pojedinih useva za usvajanje hraniva i različite mobilizacije hraniva u pojedinim zemljištima, nizak sadržaj hraniva ne mora uvek označiti i nedovoljno snabdevanje usevima određenim hranivom, ili pak obrnuto — visok sadržaj hraniva ne znači da u pojedinim (nepovoljnim) uslovima (suša, niska temperatura itd.) upotrebljena đubriva neće delovati. Ipak, skoro u svim slučajevima, pri niskom sadržaju postiže se najbolje delovanje đubriva, dok je kod visokog znatno manje ili ga uopšte nema. Kod srednjeg sadržaja, pri upotrebi normalnih količina đubriva postižu se visoki prinosi, a u većini slučajeva njihovo delovanje je značajno, mada slabije nego kod niskog. Srednji sadržaj omogućava postizanje visokih prinosa i rentabilno ulaganje u đubriva. Zato se kod zemljišta sa nižim sadržajem moraju unositi nešto veće količine đubriva od onih koje se iznose žetvom. Kod zemljišta sa visokim sadržajem fosfora đubrjenje se vrši u količinama koje odgovaraju njihovom iznošenju žetvom, čime se održava taj nivo hraniva kao preduslov za postizanje visokih prinosa. Ovo ukazuje na potrebu proveravanja i prilagođavanja graničnih vrednosti ove ili drugih metoda određivanja fosfora i kalijuma za zemljišne i klimatske uslove užih rejonâ i područja.

Granične vrednosti za AL metodu koje su predložili njeni autori moglo bi se, prema do sada izvršenim proveravanjima poljskim kalibracionim ogledima za naša zemljišta nešto izmeniti. Mada još nije završena kalibracija ove metode analize zemljišta, pa nije moguće dati sasvim pouzdane granične vrednosti, ipak dosadašnja istraživanja i iskustva daju osnova da se pri interpretaciji rezultata analize za fosfor pravi razlika između karbonatnih i bezkarbonatnih zemljišta tj. zemljišta čija pH vrednost (u KCl) iznosi 6,01 i zemljišta sa nižim pH vrednostima.

Za zemljišta sa pH vrednošću iznad 6 treba izvršiti grupisanje prema sledećim graničnim vrednostima za AL metodu:

mg P ₂ O ₅ /100 g zemlje	Sadržaj fosfora
10	vrlo nizak
10—15	nizak
15—20	srednji — minimalno potreban
25	visok

Za zemljišta pak sa pH vrednošću ispod 6 grupisanje se vrši prema sledećim vrednostima:

mg P ₂ O ₅ /100 g zemlje	Sadržaj fosfora
6	vrlo nizak
6—10	nizak
10—16	srednji maksimalno potreban
16	visok

Pri grupisanju zemljišta prema sadržaju kalijuma treba uzimati u obzir mehanički sastav i sadržaj humusa, jer je ustanovljeno da postoji određena zavisnost između sadržaja humusa i mehaničkog sastava zemljišta i pristupačnosti kalijuma za biljke. Privremene granične vrednosti za zemljišta sa sadržajem humusa do 5% su sledeće:

Sadržaj kalijuma	Zemljište		
	glinovita	ilovasta	peskovita
Nizak	15	12	8
Srednji maksimalno potreban	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 K₂O/100 g.

VEŽBA

Određivanje lakopristupačnog fasfora i kalijuma u zemljištu AL-metodom.

Uzorak zemljišta br. _____

Tip zemljišta _____

(Ime i prezime studenta)

(Datum)

Mehanički sastav zemljišta _____

pH vrednost zemljišta _____

Sadržaj humusa _____

Vrednosti čitanja na kolorimetru: Vrednosti čitanja na plamenfotometru:

P₂O₅

K₂O

Standardi Uzorak br. _____ Standardi Uzorak br. _____

1

1

2

2

3

3

4

4

5

5

6

6

7

7

8

8

Na osnovu dobivenih vrednosti čitanja na kolorimetru i plamenfotometru za standarde konstruisati kalibracionu krivu, i sa nje pročitati sadržaj P₂O₅ i K₂O u mg/100 g zemlje.

Sadržaj lakopristupačnog fosfora u ispitivanom uzorku zemljišta = _____ mg P₂O₅/100 g. Sadržaj lakopristupačnog kalijuma u uzorku zemljišta = _____ mg K₂O/100 g.

Na osnovu mehaničkog sastava, pH vrednosti i humusa sadržaj lakopristupačnog fosfora i kalijuma je:

P₂O₅

K₂O

1. vrlo nizak

1. nizak

2. nizak

2. srednji

3. srednji

3. visok

4. visok

ODREĐIVANJE LAKO PRISTUPAČNOG FOSFORA METODOM PO OLSENU

Iako je AL-metoda pogodna za određivanje lakopristupačnog fosfora kako u kiselim tako i u neutralnim ili alkalnim zemljишima (a iz istog ekstrakta se određuje i lakopristupačni kalijum) mnogi istraživači su konstatovali da je ekstrakcija alkalnim ekstrakcionim sredstvima (K_2CO_3 , $NaHCO_3$, $(NH_4)_2CO_3$, NH_4HCO_3 , smešom $(NH_4)_2C_2O_4$ sa NH_4HCO_3 i dr.) pogodnija za karbonatna zemljisha, jer karbonatni i bikarbonatni joni potiskuju aktivnost jona kalcijuma u rastvoru, što omogućava prelazak u rastvor fosfatnih jona vezanih za kalcijum. Sem toga u rastvor prelazi i deo fosfata gvožđa i aluminijuma zbog nastanka aluminata i hidratisanih oksida gvožđa. Izvesnu teškoću određivanja fosfora u alkalnim ekstraktima pričinjava to što oni ekstrahuju iz zemljisha i organske materije pa se dobijaju obojeni ekstrakti, koji se za određivanje fosfora moraju obezbojavati. Od svih ovih postupaka najviše se primenjuje metoda Olsena, koju ćemo ukratko opisati.

Metoda Olsena se zasniva na ekstrakciji pristupačnog fosfora sa 0,5N rastvorom $NaHCO_3$ (pH 8,5), odnos zemlja : rastvor je 5 : 100, vreme ekstrakcije 30 minuta, temperatura $25 \pm 1^\circ C$.

Postupak. 5 g vazdušno suve zemlje (prosejane kroz sito 1—2 mm) prenese se u reagens bocu od 200 (250) ml, doda 100 ml 0,5N rastvora $NaHCO_3$ (reaktiv 1), doda 1—3 g (kašičicom) aktivnog uglja (reaktiv 2), mučka 30 minuta i zatim profiltrira. Ako filtrat nije potpuno bezbojan doda se u njega ista količina uglja, izmeša, ostavi 10—15 minuta i ponovo filtrira. Da se smanji utrošak uglja nije potrebno da se obezbojava cela količina ekstrakta već samo jedan deo koji je potreban za analizu.

5—40 ml bezbojno bistrog filtrata prenese se u meskolbu od 50—100 ml, pažljivo neutrališe sa 10% HCl prema beta dinitrofenolu, ostavi da postoji uz povremeno mučkanje rukom radi što potpunijeg udaljavanja mehurića CO_2 koji se izdvajaju, i dodaju reagensi za kolorimetrijsko određivanje fosfora, pri čemu treba opet nastojati da se odstrane mehurići CO_2 kako se pri mešanju rastvora ne bi zlepili na zidove kiveta od fotokolorimetra, što može umanjiti tačnost analize.

Pribor. Reagens boce od 200—250 ml, mučkalica, stalak za filtriranje, čaše od 100 ml, normalni sudovi od 50 ili 100 ml, pipete.

Reagensi. 1. 0,5 N rastvor $NaHCO_3$, pH 8,5.— 42 g $NaHCO_3$ rastvori se u 500 do 600 ml tople vode, ohladi i dopuni vodom do 1 l, promučka, proveri pH i ako je potrebno dovede na tu vrednost sa 0,1—0,5 N $NaOH$; 2. Aktivni ugalj (prečišćen). Aktivni ugalj — trgovачki preparat često sadrži fosfora i nije direktno pogodan za ovu analizu već se mora prečistiti. Različiti uzorci uglja se prečišćavaju na različite načine. Ako ugalj sadrži neznatnu količinu fosfora treba ga isprati nekoliko puta (2—4) 1%-tnim rastvorom $(NH_4)_2CO_3$ (ili drugog ekstrakcionog sredstva) kontrolišući filtrat na sadržaj fosfora. Ugalj iz kog je ispran fosfor proсуши se na filteru, usitni do praha i takav koristi za obezbojavanje ekstrakta.

Ako ugalj sadrži mnogo fosfora tada se njegovo prečišćavanje vrši obradom sa HCl na sledeći način: ugalj se prenese u porcelanske ili

staklene čaše 1—3 litra, prelije koncentrovanom HCl, prekrije sahatnim stakлом i ostavi u digestoru da stoji 1—2 dana uz povremeno mešanje staklenim štapićem. Zatim se kiselina prethodno razblažena vodom, odlije dekantiranjem. Ugalj u čaši se preliva više puta jako zagrejanom destilovanom vodom i dekantira rastvor na veći levak sa filtrom ili kroz Bihnerov levak. Ugalj se ispira do odsustva hlora u filtratu (proba sa AgNO_3). Isprani ugalj se zatim prosuši između listova filter papira na sobnoj temperaturi ili u termostatu na $30—40^{\circ}\text{C}$, zatim usitni u avanu do sitnog praha. U ovako ispranom uglju proveri se njegova sposobnost da otpušta ili adsorbuje fosfate iz rastvora. Provera otsustva fosfata koji prelaze u ekstrakt 0,5N NaHCO_3 (ili drugi alkalni ekstrakt): Odmeri se 0,1—0,2 g uglja, prelije u reagens boci sa 50 ml odgovarajućeg rastvora, mučka 1 čas, ostavi da stoji 18—20 časova i profiltrira. 15—40 ml filtrata prenese se u meskolbu od 50 ml i odredi fosfor kolorimetrijski. Ako se rastvor ne oboji znači da je ugalj prečišćen i pogodan za analize. Ako još uvek sadrži fosfora prečišćava se ponovo na opisani način.

Neki uzorci uglja poseduju moć adsorpcije fosfata iz rastvora. Zbog toga se mora proveriti i njegova sposobnost da adsorbuje fosfate iz zemljишnog ekstrakta. Ta provera se vrši na sledeći način: u 50 ml bilo koga od napred navedenih ekstrakcionih sredstava doda se 1, 2, 3, 4 ml standardnih rastvora koji sadrže 0,01, . . . 0,04 mg P_2O_5 i u jednu seriju kolbi doda po 0,1—0,3 — 1 g uglja, mučka 1 čas, ostavi da stoji 18—20 časova i profiltrira. Druga partija kolbi podvrgava se istoj obradi ali bez dodatka uglja. U filtratu se odredi fosfor kolorimetrijski, kao i kod određivanja fosfora AL-metodom. Ako je sadržaj fosfora u kolbama sa i bez uglja jednak, takav ugalj se može koristiti u analizama za obezbojavanje ekstrakta.

Reagensi i postupak za kolorimetrijsko određivanje fosfora u obezbojenom ekstraktu je isti kao i kod određivanja fosfora AL-metodom.

Granične vrednosti snabdevenosti zemljишta po ovoj metodi su drugačije od graničnih vrednosti po AL-metodi. Prema autoru metode (Olsen, et al., 1954) one su sledeće (mg $\text{P}_2\text{O}_5/100$ g zemlje): < 2,5 — niska; 2,5—5,0 — srednja; 5—9 — dobra i > 9 — visoka.

ODREĐIVANJE KAPACITETA ZA FIKSACIJU KALIJUMOVOG, AMONIJAČNOG I FOSFATNOG JONA

Prvo ćemo razmotriti fiksaciju kalijumovog i amonijačnog jona pošto se ovde radi o sasvim drugom mehanizmu vezivanja za zemljишte u odnosu na fosfatne jone.

Pored razmenljive adsorpcije katjoni podležu i nerazmenljivoj adsorpciji, tj. katjoni neutralnih soli ih ne mogu zameniti. Nerazmenljivoj adsorpciji ili fiksaciji podležu svi katjoni u zemljишtu, ali najveću fiksacionu sposobnost imaju kalijumov i amonijačni jon, koji se odlikuju bliskim i dosta većim jonskim radijusima (K^+ — 0,133 nm, NH_4^+ — 0,143 nm, 1 nm = 10^{-9} m) od drugih katjona u zemljisu: Ca^{2+} , Mg^{2+} i Na^+ čiji su jonski radijusi 0,106, 0,078 i 0,098 nm.

Sposobnost da fiksiraju katjone imaju troslojni minerali gline sa promenljivim međuslojnim rastojanjima — grupa hidroliskuna i mont-

po pravilu ne poseduju moć fiksacije katjona. Mehanizam fiksacije katjona ima vermiculit. Kaolinit i ostali minerali sa dvoslojnom rešetkom po pravilu ne poseduju moć fiksacije katjona. Mehanizam fiksacije katjona se može objasniti na sledeći način. Katjoni prodiru u međuslojne prostore, kada su oni najveći (u stanju bubrežnja) i zauzimaju heksagonalne praznine u mreži kiseonikovih atoma tetraedarskog sloja. Pri tome oni privlače k sebi oba negativno nanelektrisana kiseonična sloja i kao rezultat toga oni će se naći u zatvorenim prostorima, koji predstavljaju sferu sa približnim radijusom od 0,130—0,160 nm. Fiksaciji najviše podležu katjoni čiji su radijusi bliski ili neznatno veći od radijusa heksagonalnih praznina, a takvi su K^+ sa radijusom 0,133 nm, NH_4^+ sa 0,143 nm a takođe Rb^+ i Cs sa radijusima 0,149 i 0,165 nm.

Fiksirani katjoni su manje pristupačni biljkama od ostalih adsorbovanih katjona, te je ova pojava u zemljištu nepoželjna sa stanovišta ishrane biljaka. Pošto su fiksaciji naročito podložni kalijumov i amonijačni jon — dva važna hranljiva elementa — to je vrlo važno utvrditi sposobnost raznih zemljišta da fiksiraju (nerazmenljivo adsorbuju) ova dva katjona. Ova sposobnost se može utvrditi određivanjem kapaciteta za fiksaciju, koji predstavlja količinu kalijumovog odnosno amonijačnog jona, koja se fiksirala na 100 g zemlje, a obično se izražava u mili-mol ekvivalentima. Prema tome, uobičajena jedinica za kapacet fiksacije su mili-mol ekvivalenti datog jona na 100 g zemlje.

Kao što smo na početku istakli kod fiksacije fosfatnih jona se radi o sasvim drugaćijem mehanizmu vezivanja za zemljište u odnosu na kalijumov i amonijačni jon. Naime, kada se fosfatni joni unesu u zemljište doći će do hemijske reakcije gde će se oni vezati za jone aluminijuma, gvožđa i kalcijuma pri čemu nastaju fosfati ova tri elementa. Da li pri tome nastaju fosfati aluminijuma i gvožđa ili fosfati kalcijuma zavisi od pH-vrednosti datog zemljišta. Pri niskim pH-vrednostima nastaju uglavnom fosfati aluminijuma i gvožđa, dok, pri visokim pH vrednostima nastaju prvenstveno fosfati kalcijuma. Ovako fiksirani fosfatni joni su slabije pristupačni za biljke. Zbog toga je i u slučaju fosfatnih jona važno utvrditi sposobnost nekog zemljišta za njihovu fiksaciju.

U tekstu koji dalje sledi opisacemo postupke za određivanje kapaciteta fiksacije za kalijum, amonijačni i fosfatni jon.

1. Određivanje kapaciteta fiksacije kalijumovog jona

Postupak. U bočicu za ekstrakciju se odmeri 10 g zemlje i prelije sa 10 ml rastvora KCl koji sadrži 10 mg kalijuma. Ostavi se da stoji 24 časa uz povremeno mučkanje. Posle toga ekstrahuje se sa 1N amonijum acetatom po sledećem postupku. Sipa se 50 ml 1N rastvora amonijum acetata (pH-7), zatvori bočica i stavi da se mučka na rotacionoj mučkalici za vremenski period od 45 minuta. Posle toga se filtrira (kroz 2 kvalitativna filter papira) u normalni sud od 100 ml. Bočica se ispere sa 40 ml rastvora amonijum acetata i dopuni do crte. Istovremeno se postavlja i druga proba od 10 g zemlje i 10 ml rastvora KCl s tim što se ona odmah ekstrahuje rastvorom amon acetata. Postupak ekstrakcije i dalje obrade je isti kao i kod prve probe. U dobivenim rastvorima

koji se nalaze u normalnim sudovima od 100 ml određuje se sadržaj kalijuma plamenofotometrijski uz korišćenje odgovarajućih standarda.

Kapacitet fiksacije kalijuma se izražava u mili-mol ekvivalentima na 100 g zemlje. On se izračunava tako što se prvo odredi razlika (izražena u mg) u sadržaju kalijuma između probe koja je odmah ekstrahovana sa amonijum acetatom i one koja je ekstrahovana posle 24 časa od dodatka KCl-a. Ta razlika predstavlja mg kalijuma koji su se fiksirali u zemljijuštu. Posle toga se ta razlika podeli sa mol ekvivalentom kalijuma (39,10) i pomnoži sa 10 da bi se dobili mili-mol ekvivalenti kalijuma koji su fiksirani na 100 g zemlje.

Reagensi i pribor

1. Rastvor kalijum hlorida koji sadrži 1 mg K u 1 ml. Rastvori se 1,9066 g KCl p.a. u 1 litru destilovane vode. Dodaje se nekoliko kapi hloroform-a.
2. 1N rastvor amonijum acetata. 77 g amonijum acetata se rastvori u vodi i razblaži do 1 litra. Ako je potrebno dotera se pH na 7 dodavanjem CH₃COOH ili NH₄OH.
3. Serija stanardnih rastvora kalijuma koji sadrže 0, 2, 4, 6, 8, 10, 15 i 20 mg K u 100 ml.
4. Boce za ekstrakciju, pipete, menzure od 50 ml, normalni sudovi od 100 ml, rotaciona mučkalica, plameni fotometar.

2. Određivanje kapaciteta fiksacije amonijačnog jona

Za određivanje fiksacije amonijačnog azota postoji više postupaka. Mi smo odabrali jedan od postupaka, koji preporučuje poznati američki naučnik B r e m n e r.

Postupak. Odmeri se 2 g zemlje (fino isitnjene — čestice manje od 0,2 mm) i stavi u času od 50 ml visoke forme, pa se zatim doda 2 ml rastvora amonijum sulfata koji sadrži 560 µg amonijačnog azota. Čaša se pokrije sahatnim stakлом i ostavi da stoji 24 časa (na hladnom mestu) uz povremeno blago mučkanje. Po isteku ovog vremena sadržaj u časi se prelije sa 10 ml 2N KCl i prenese u balon za destilaciju. Čašu isprati destilovanom vodom, pri čemu se voda od ispiranja takođe sipa u destilacioni balon. Zatim se doda 0,1—0,2 g MgO i 0,1 g CaCl₂, pa se onda vrši destilacija vrelom vodenom parom. 25 ml destilata se hvata u sud u kome se nalazi 5 ml borne kiseline sa indikatorom i ovo se zatim titruje sa 0,005 N H₂SO₄.

Pored ovoga postavlja se kontrolna proba. Ona se spravlja tako što se u poseban destilacioni balon odmeri 2 g istog uzorka zemlje, doda se 10 ml 2N KCl, 2 ml (NH₄)₂SO₄ koji sadrže 560 µg amonijačnog azota, 0,1—0,2 g MgO kao i CaCl₂, i stavi na parnu destilaciju. Postupak destilacije i daljeg rada je isti kao i kod probe. Za slepu probu (blank) se u poseban destilacioni balon odmeri 10 ml 2N KCl, 0,1—0,2 g MgO i manja količina CaCl₂, pa se na isti način vrši destilacija i titracija.

Kapacitet za fiksaciju amonijačnog jona izražava se u mili-mol ekvivalentima na 100 g zemlje. On se izračunava iz razlike u sadržaju amonijačnog jona u kontrolnoj probi i probi.

$$\text{Količina } \text{NH}_4^+ - \text{N u kontrolnoj probi} = a \cdot 70 \text{ } \mu\text{g.}$$

$$\text{Količina } \text{NH}_4^+ - \text{N u probi} = b \cdot 70 \text{ } \mu\text{g.}$$

$$\text{Količina fiksiranog } \text{NH}_4^+ - \text{N u } \mu\text{g na 2 g zemlje} = (a - b) \cdot 70.$$

$$\text{Količina fiksiranog } \text{NH}_4^+ - \text{N u } \mu\text{g na 100 g zemlje} =$$

$$= \frac{(a - b) \cdot 70 \cdot 100}{2}$$

$$\text{Količina fiksiranog } \text{NH}_4^+ - \text{N u mg na 100 g zemlje} =$$

$$= \frac{(a - b) \cdot 70 \cdot 100}{2 \cdot 1000}$$

$$\text{Količina fiksiranog } \text{NH}_4^+ - \text{jona u mg na 100 g zemlje} =$$

$$= \frac{(a - b) \cdot 70 \cdot 100 \cdot 18}{2 \cdot 100 \cdot 14}$$

Konačni obračun se vrši na sledeći način: Količina fiksiranog NH_4^+ -jona u mili-mol ekvivalentima na 100 g zemlje

$$= \frac{(a - b) \cdot 70 \cdot 100 \cdot 18}{2 \cdot 1000 \cdot 14 \cdot 18} = \frac{(a - b) \cdot 7}{28} = \frac{(a - b)}{4}$$

gde je: a — ml 0,005 N H_2SO_4 utrošeni za titraciju kontrolne probe posle oduzimanja vrednosti za blank; b — ml 0,005 N H_2SO_4 utrošeni za titraciju probe posle oduzimanja vrednosti za blank; 70 — količina amonijačnog azota u μg koja je ekvivalentna 1 ml 0,005 N H_2SO_4 ; 14 — atomska masa azota; 18 — mol ekvivalent amonijačnog jona.

Reagensi i pribor

1. 2 N rastvor KCl. U destilovanoj vodi se rastvori 149,12 g KCl p.a. pa se posle toga razblaži do 1 litra.
2. Rastvor $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ koji sadrži 280 μg $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ u 1 ml. Odmeri se i rastvori u destilovanoj vodi 1,320 g amonijum sulfata. Posle toga se razblaži do 1 litra.
3. Magnezijum oksid p.a.
4. Rastvor borne kiseline i indikatora. Spravlja se na isti način kao i kod određivanja mineralnih oblika azota.
5. Sumporna kiselina (H_2SO_4) — 0,005 N standardni rastvor. Pravi se rastvor tačnog normaliteta sa »fitival« ampulama.
6. Čaše od 50 ml visoke forme, pipete od 2 ml, sahatna stakla, menzure od 10 ml, aparat za destilaciju (isti kao kod određivanja ukupnog azota i njegovih mineralnih oblika), automatska bireta zapremine 10 ml sa podelom od 0,01 ml.

3. Određivanje kapaciteta adsorpcije fosfora u zemljištu po metodi Askina i Hinzburg-a (1957)

Metoda se zasniva na reakciji uzorka zemlje sa rastvorom monokalcijum fosfata ili 0,01 N fosforne kiseline. Odnos zemlja : rastvor — 1 : 10, vreme reagovanja — 1 čas mučkanja i 24 časa stajanja na temperaturi od $20 \pm 5^{\circ}\text{C}$.

Veličina kapaciteta adsorpcije fosfatnih jona se izračunava iz razlike između količine dodatog fosfora u zemljištu i nađenog fosfora u filtratu. Izražava se u mili-mol ekvivalentima P_2O_5 na 100 g zemlje, pri čemu 1 mmol-ekv. fosfora (po PO_4^{3-}) = 23,7 mg P_2O_5 .

U tekstu koji dalje sledi opisaćemo postupak obrade zemljišta sa 0,01 N rastvorom fosforne kiseline.

Postupak. 2,5 g vazdušno suve zemlje (sito 0,25 mm) prenese se u kolbu od 50—100 ml, doda 25 ml 0,01 N rastvora H_3PO_4 (reaktiv 2), koji sadrži oko 21 mg P_2O_5 . Smeša se mučka 1 čas, ostavi da stoji 24 časa i profiltrira. U filtratu se fosfor određuje kolorimetrijski. Kolorimetrijsko određivanje fosfora vrši se istovremeno i u početnom rastvoru fosfata (reaktiv 2).

Da bi se izbegle analitičke greške, uslovljene višestrukim razblaživanjem osnovnih i rastvora koji se ispituju, koji sadrže visoke koncentracije fosfora, preporučuje se da se za kolorimetrijsko određivanje fosfora koristi manje osetljiva vanadatno-molibdatna metoda.

Reagensi i pribor

1. 1N rastvor H_3PO_4 . 7 ml koncentrovane H_3PO_4 (gustine 1,7) prenese se pažljivo u 500 ml destilovane vode, ohladi, i dopuni vodom do 1 litra i promučka.

2. Radni rastvor 0,01 N H_3PO_4 . 20 ml rastvora — 1. dopuni se do 2 litra vodom i promučka. 25 ml tog rastvora doda se ispitivanom uzorku zemljišta. Tu se nalazi približno 21 mg P_2O_5 , ili 35,3 mmol ekv. P_2O_5 na 100 g zemlje. Sadržaj fosfora proveri se kolorimetrijski.

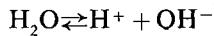
3. Kolbe od 50—100 ml, pipete od 25 ml, pribor za filtriranje, rotaciona mučkalica. Ostali pribor i reagensi su dati u odeljku »kolorimetrijsko određivanje fosfora«.

REAKCIJA ZEMLJIŠTA

Reakcija zemljišta se karakteriše koncentracijom vodonikovih jona u zemljišnom rastvoru, koja se obično izražava ne u gramima ili mol-ekvivalentima na 1 litar rastvora (kako je to prihvaćeno za izražavanje bilo kog jona iz rastvora zemljišta), već u jedinicama pH. Simbol pH predstavlja negativni logaritam koncentracije vodonikovih jona u rastvoru.

$$\text{pH} = -\log (\text{H}^+)$$

Koncept pH zasniva se na jonskom proizvodu vode. Voda kao što je poznato, vrlo slabo disosuje na jone prema sledećoj jednačini:



Po zakonu o dejstvu mase proizilazi:

$$\frac{(H^+) \cdot (OH^-)}{(H_2O)} = K \text{ ili } (H^+) \cdot (OH^-) = K \cdot (H_2O),$$

gde je: K = konstanta disocijacije vode, a srednje zgrade označavaju koncentraciju jona i nedisociranih molekula vode. Količina nedisociranih molekula za čistu vodu smatra se postojanom veličinom, pa se proizvod $K \cdot (H_2O)$ može da zameni konstantom K_w (K vode). Ovo je jonski proizvod vode i ima vrlo malu vrednost $1 \cdot 10^{-14}$ g-mol/l za temperaturu od $22^\circ C$.

$$[(H^+) \cdot (OH^-) = K_w = 1 \cdot 10^{-14} \text{ g-mol/l}].$$

Pošto je u čistoj vodi, koja ima neutralnu reakciju, koncentracija vodonikovih i hidroksilnih jona jednaka, to imamo:

$$(H^+) = (OH^-) = 10^{-7} \text{ g-mol/l}$$

Pri kiseloj reakciji rastvora koncentracija jona vodonika je veća od 10^{-7} i od koncentracije OH^- -jona; pri baznoj reakciji koncentracija H^+ -jona je manja od 10^{-7} i manja od koncentracije OH^- -jona.

Zbog toga što koncentracija H^+ -jona predstavlja vrlo male brojne vrednosti (na primer, pri neutralnoj reakciji $(H^+) = 10^{-7} = 0,0000001$ g-mol/l), koje je nezgodno upotrebljavati u praksi, uvedeno je izražavanje u obliku negativnog logaritma koncentracije vodonikovih jona (pH-jedinica). Na primer: $(H^+) = 10^{-6}$, $\log(H^+) = -6$, ili $-\log(H^+) = 6$, pa je $pH = 6$.

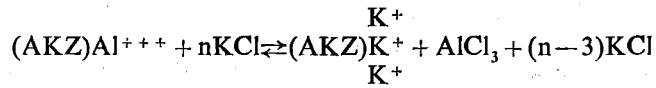
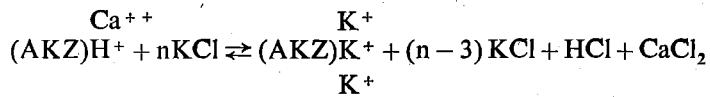
Pri neutralnoj reakciji pH rastvora zemljišta jednak je 7, pri kiseloj manji od 7, a pri baznoj veći od 7.

U zavisnosti od toga, u kakvom se stanju nalaze joni vodonika u zemljištu, razlikuju se sledeće forme kiselosti: *aktivna (aktuvelna)* i *potencijalna*.

Aktivnu kiselost čine joni vodonika koji se nalaze u rastvoru zemljišta, a njihova količina zavisi od prisustva mineralnih i organskih kiselina i hidrolitički kiselih soli i stepena njihove disocijacije.

Potencijalna kiselost uslovljena je adsorbovanim jonom vodonika i aluminijuma. Pri reakciji adsorptivnog kompleksa zemljišta (AKZ) sa katjonima iz rastvora zemljišta ili sa rastvorima dodatih soli joni vodonika i aluminijuma prelaze u rastvor, i na taj način čine potencijalnu kiselost zemljišta. Potencijalna kiselost se određuje iz sonog ekstrakta zemljišta. U zavisnosti od toga, kakvom soli se zamenjuju adsorbovani joni, koji određuju kiselost, razlikuju se dve njene forme: *razmenljiva* i *hidrolitička*.

Razmenljiva kiselost određuje se tretiranjem uzorka zemlje rastvrom neutralne soli (na primer, 1 N KCl). Pri tom se dešavaju sledeće reakcije:



AlCl_3 je hidrolitički kisela so i pri njenoj hidrolizi obrazuje se sona kiselina:



Hidrolitička kiselost se određuje tretiranjem zemljišta rastvorima soli jakih baza i slabih kiselina (na primer, 1 N CH_3COONa).

Rastvor 1 N KCl, koji se primenjuje za određivanje razmenljive kiselosti, ima pH 5,6, a rastvor 1 N CH_3COONa (za određivanje hidrolitičke kiselosti) ima pH 8,2. Zbog toga, što je rastvor CH_3COONa alkalan, on istjeruje iz adsorptivnog kompleksa više jona vodonika, nego što čini kiseli rastvor KCl. Zato je obično veličina hidrolitičke kiselosti veća od razmenljive.

Da bi se doneo zaključak o kiselosti zemljišta određuje se pH vrednost vodnog i sonog ekstrakta zemljišta. Veličina pH vodnog ekstrakta karakteriše *aktivnu*, a sonog — *potencijalnu* kiselost. Ako je rastvor soli kojim se tretira zemljište neutralan, onda je to razmenljiva kiselost, a ako je rastvor soli alkalan to je hidrolitička kiselost. Za deo razmenljive kiselosti može da dođe do povećanja aktivne kiselosti zemljišta. Obično pH vrednost sonog ekstrakta je niža od pH vrednosti vodnog ekstrakta zemljišta. Veličina pH vrednosti sonog ekstrakta zemljišta ima veliki praktičan značaj za rešavanje pitanja kalcifikacije i pri primenjivanju đubriva.

Veličinu pH moguće je odrediti kolorimetrijski i potenciometrijski. Kolorimetrijske metode koriste rastvore različitih indikatorskih smeša i mogu da se primenjuju samo kod bezbojnih i bistroih rastvora. Elektrometrijske metode omogućavaju merenje pH vrednosti i u bistrim i u mutnim rastvorima, kao i neposredno u suspenzijama zemljišta.

Određivanje reakcije zemljišta (pH)

a) *Kolorimetrijska metoda.* Ovo određivanje se zasniva na upoređivanju boje univerzalnog indikatora u sonom ekstraktu zemljišta sa tabelom boja ovog indikatora pri različitim pH-vrednostima.

Sipa se jedna kašičica zemlje (oko 4 g) u veću epruvetu pa se zatim doda 10 ml 1 N KCl pomoću pipete. Epruveta sa rastvorom KCl se snažno promučka 1 minut i ostavi da stoji dok se tečnost iznad zemlje ne izbistri. Zatim se doda 0,5 ml univerzalnog indikatora i kružnim pokretima lako promučka da se boja izjednači (zemlja se ne sme dizati). Na kraju se dobivena boja upoređuje sa tabelom boja za ocenjivanje pH-vrednosti.

Važno je napomenuti da su vrednosti za pH određene na ovaj način manje precizne i tačne nego u slučaju potenciometrijskog određivanja.

b) *Potenciometrijska metoda.* U sadašnje vreme se najviše koristi potenciometrijska metoda za merenje pH vrednosti zemljišta. Ova metoda se zasniva na merenju elektromotorne sile (EMS), koja nastaje pri unošenju u suspenziju zemljišta (vodni ili soni ekstrakt) dve različite elektrode (indikatorska i referentna). Potencijal referentne elektrode ne zavisi od pH vrednosti ispitivanog rastvora, dok je potencijal indika-

torske elektrode u direktnoj zavisnosti od pH rastvora ili zemljišta. Kao referentna elektroda najčešće se koristi kalomelova, a kao indikatorske elektrode platinska i staklena.

Staklena elektroda ima prednost, jer na tačnost merenja pH sa njom ne utiču oksidaciona i redukciona sredstva, koloidne supstance i teški metali. Merenje se može izvoditi u širokom rasponu pH vrednosti. Radni deo staklene elektrode čini tanka staklena membrana. Pri merenju pH između membrane i rastvora (suspenzije) javlja se razlika potencijala, čija veličina zavisi od aktivnosti vodonikovih jona u rastvoru. Po razlici potencijala između staklene i kalomelove elektrode određuje se pH. Merenja se vrše na aparatu koji se naziva pH-metar. Za određivanje pH zemljišta potrebno je izvršiti sledeće radnje:

1. *Priprema uzorka zemlje za merenje pH.* Izmeri se dva puta po 100 grama zemlje i stavi u čaše od 50 ml. U jednu čašu se unese pipetom 25 ml destilovane vode (prethodno prokuvjane), a u drugu 25 ml 1 N KCl. Zatim se povremeno vrši mešanje staklenim štapićem u toku 30 minuta, pa se urone staklena i kalomelova elektroda u suspenziju i pročita pH vrednost na pH-metru.

2. *Priprema elektrode za merenje.* Staklena elektroda se pre upotrebe uranja u 0,1 N rastvor HCl i drži nekoliko dana. Zatim se dobro ispere destilovanom vodom i onda može da se koristi za merenje pH, a u toku dalje upotrebe drži se uronjena u vodi zajedno sa kalomelovom elektrodom.

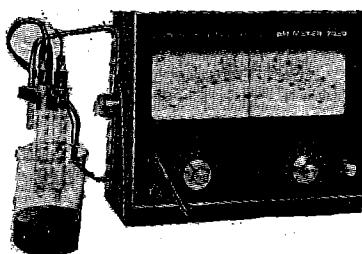
3. *Priprema pribora za merenje.* Aparat (pH-metar) se prvo uključi u mrežu električne struje, zatim se postave kalomelova i staklena elektroda, odredi temperaturska kompenzacija, pa se pristupa kalibriranju aparata prema pufernim rastvorima. Puferni rastvori se obično dobivaju od proizvođača aparata, a mogu se napraviti i prema uputstvu. Za kalibraciju se koriste oni koji su najbliži pH vrednostima pojedinih grupa uzorka zemlje. Na kraju se odredi pH vrednost suspenzije zemlje sa vodom i 1 N rastvorom KCl.

Reagensi i pribor

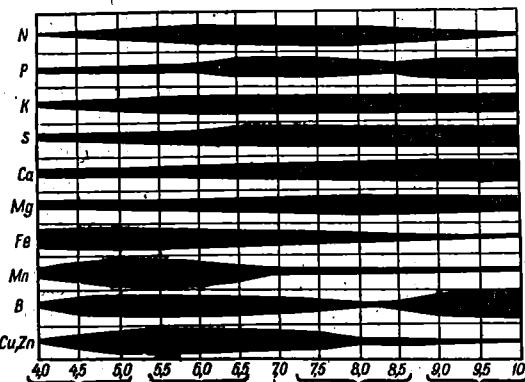
1. 1 N KCl. 58 g KCl se rastvori u vodi i dopuni do 1 litra.
2. Univerzalni indikator. a) 1,0 g brom timol plavog se rastvori u 125 ml alkohola uz zagrevanje. b) 0,1 g metil rota se rastvori u 500 ml alkohola uz zagrevanje. c) 0,25 g metil oranža se rastvori u 2,5 litara vrele destilovane vode, koja se prethodno duže vremena prokuva. Onda se rastvoru (c) dodaje smeša rastvora (a) i (b) i pošto se mešavina ohladi, dodaje se iz birete pažljivo i polako rastvor 0,05 N KOH ili NaOH do zelenkasto žute boje. Posle mučkanja dopuni se smeša do zapremine od 3 litra dodavanjem destilovane vode.
3. pH-metar sa staklenom i kalomelovom elektrodom i standardnim pufernim rastvorima, čaše od 50 ili 100 ml visoke forme, stakleni štapići, široke epruvete, menzure od 25 ml.

*Klasifikacija zemljišta prema pH vrednosti u N KCl
(klasifikacija po Thrun-u)*

Klasa	pH zemljište u supstanciji N KCl	Reakcija
I	7,2	alkalna
II	6,51—7,20	neutralna
III	5,51—6,50	slabo kisela
IV	4,51—5,50	kisela
V	4,5	jako kisela



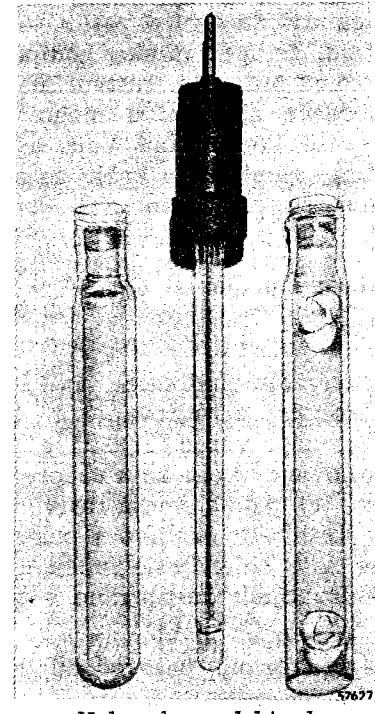
pH-metar



Uticaj pH na pristupačnost hranljivih elemenata



Staklena elektroda



Kalomelova elektroda

ODREĐIVANJE ZEMNO-ALKALNIH KARBONATA U ZEMLJIŠTU

Karbonatna zemljišta (koja se penušaju pri dodatku HCl) sadrže veće količine Ca i Mg karbonata (1—10% i više), pri čemu preovlađuje CaCO_3 . Zato se karbonati u zemljištu predstavljaju najčešće preko sadržaja CaCO_3 . Određivanje CaCO_3 u zemljištu ima veliki značaj, jer prisustvo karbonata utiče na niz veoma značajnih fizičkih i hemijskih svojstava zemljišta, a ima uticaja i na biljke, koje se gaje na takvom zemljištu. Tako, pri podizanju vinograda, izbor podloga vinove loze se vrši prema sadržaju CaCO_3 u zemljištu.

1. Volumetrijsko određivanje pomoću kalcimetra

Princip određivanja. Zemno-alkalni karbonati u zemljištu reaguju sa hlorovodoničnom kiselinom prema jednačini:



Oslobođeni CO_2 hvata se i meri u graduisanoj cevi kalcimetra i preračunava na CaCO_3 u %.

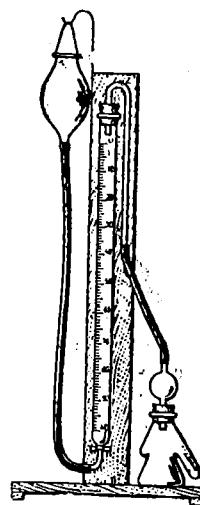
Za određivanje količine izdvojenog CO_2 , pri navedenoj reakciji karbonata zemljišta sa HCl, najviše se upotrebljava Scheibler-ov kalcimetar (slika). On se sastoji od tri staklene cevi, koje su međusobno spojene gumenim crevima. Cev A je pokretna i služi za izjednačavanje pritiska tokom rada, cev B je graduisana i na vrhu ima trokraku slavinu (V), koja omogućava povezivanje sa cevi C, kao i spajanje cevi C sa spoljašnjim vazduhom. Cev C je preko gumenog creva i zapušaća spojena sa staklenim sudom D u koji se stavlja uzorak zemlje i HCl. U cevima A i B nalazi se rastvor (voda zakiseljena sumpornom kiselinom radi sprečavanja apsorpcije CO_2) koji je obojen u crveno dodatkom nekoliko kapi metil crvenog.

Postupak. Odmeri se 0,5—5 g zemlje (zavisi od količine karbonata) i stavi u stakleni sud D. U isti sud se stavi mala epruveta sa razblaženom HCl (1 : 3). Pokretanjem cevi A izravna se nivo rastvora u graduisanoj cevi na nulu. Ventil V se okreće tako da spaja cev C sa spoljašnjim vazduhom, zatim se zatvori sud D zapušaćem kalcimetra, pa se okreće ventil V tako da cevi C i B budu spojene. Stakleni sud D se iskrene tako da HCl iz epruvete prelije uzorak zemljišta. Razvijeni CO_2 potiskuje vodu u graduisanoj cevi, a spuštanjem cevi A izjednači se nivo tečnosti u cevima A i B. Tokom rada treba sud sa uzorkom više puta pokretati da se ubrza reakcija. Posle 15—20 min. reakcija je obično završena, i kada se izjednači nivo tečnosti u cevi A i B, pročita se zapremina oslobođenog CO_2 u ml graduisane cevi, zatim se pročita vazdušni pritisak na barometru i temperatura na termometru.

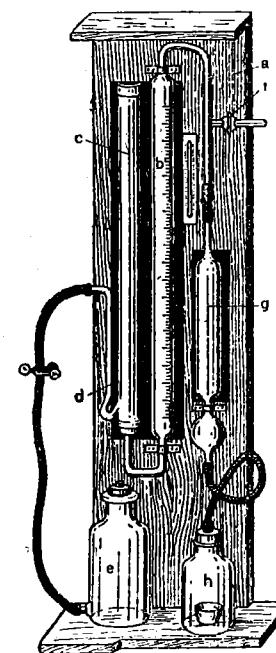
Izračunavanje. Procenat CaCO_3 izračunava se po formuli:

$$\% \text{CaCO}_3 = \frac{A \cdot B \cdot 2,274 \cdot 100}{P},$$

gde je: A = zapremina oslobođenog CO_2 u ml; B = masa 1 cm^3 CO_2 u mg, pri određenoj temperaturi i vazdušnom pritisku (pročitati iz tablice); 2,274 = faktor za prevođenje CO_2 u CaCO_3 ; P = odvaga zemljišta u mg.



Kalcimetar za određivanje CO₂ po Scheibler-ovoj metodi



Kalcimetar za određivanje CO₂ po Bernard-ovoj metodi (po zapremini)

Primer za izračunavanje. Za analizu je uzet 1 g zemlje, pročitana zapremina oslobođenog CO₂ je 50 ml, pritisak vazduha 101,1 kPa, temperatura 20°C.

$$\% \text{CaCO}_3 = \frac{50 \cdot 1,873 \cdot 2,274 \cdot 100}{1000} = 21,30$$

Tablica za izračunavanje težine 1 ml CO₂ (u mg) u zavisnosti od temperature i pritiska

Temperatura u °C	Barometarski pritisak u kPa					
	100,8	101,1	101,3	102,0	102,5	102,8
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

Reagensi i pribor

1. Hlorovodonična kiselina (1 : 3).
2. Kalcimetar, termometar i barometar.

Klasifikacija zemljišta prema sadržaju karbonata

Vrlo slabo krečna zemljišta	0,1—1,0% CaCO ₃
Slabo krečna zemljišta	1,0—5,0% CaCO ₃
Srednje krečna zemljišta	5,0—10,0% CaCO ₃
Jako krečna zemljišta	10,0—20,0% CaCO ₃
Vrlo jako krečna zemljišta	20,0—50,0% CaCO ₃
Krečna zemljišta »krečušek«	preko 50,0% CaCO ₃

2. Titrimetrijsko određivanje CaCO₃

Princip određivanja. Za zemljišta koja pored CaCO₃ sadrže i veće količine MgCO₃ bolje je primeniti titrimetrijsko određivanje, jer HCl na običnoj temperaturi sporo rastvara MgCO₃ pa analiza sa kalcimetrom dugo traje i daje niske rezultate. Kod titrimetrijske metode razlaganje karbonata vrši se vrućom HCl, a količina neutrošene kiseline se utvrdi titracijom sa NaOH. Prema utrošenoj HCl izračunava se % CaCO₃.

Postupak. 2 g usitnjene zemlje (čestice 0,2 mm) stavi se u normalni sud od 500 ml, prelije se sa 50 ml 1 N HCl, zagreje do blagog ključanja i kuva dok se ne razore karbonati. Posle hlađenja se razblaži vodom do crte, promučka, ostavi da se slegne zemlja i otpipetira 50 ml rastvora u erlenmajer bocu od 250 ml. Zatim se titruje sa 0,1 N NaOH uz metiloranž kao indikator.

Izračunavanje. 50 ml uzetog rastvora odgovara 0,2 g zemlje, a 1 ml 1 N HCl je ekvivalentan sa 5 mg CaCO₃, pa se izračunavanje vrši po formuli:

$$\% \text{CaCO}_3 = \frac{(a \cdot N_1 - b \cdot N_2) \cdot 5 \cdot 100}{P}$$

gde je: a — 50 ml 0,1 N HCl; N_1 — normalitet kiseline; b — zapremina 0,1 N NaOH utrošena za titraciju u ml; N_2 — normalitet baze; 5—1 ml mol HCl je ekvivalentan sa 5 mg CaCO₃; P — masa uzorka zemlje u mg koja odgovara uzetoj zapremini rastvora.

Reagensi i pribor

1. 1 N HCl, standardizovan.
2. 0,1 N NaOH, standardizovan.
3. Indikator — metiloranž.
4. Normalni sudovi od 500 ml, pipete od 50 ml, birete od 50 ml, erlenmajer boce od 250 ml.

3. Gravimetrijsko određivanje CaCO₃

Princip određivanja. Gravimetrijsko određivanje karbonata u zemljištu se zasniva na merenju uzorka zemlje na analitičkoj vagi, pre i posle tretiranja rastvorom 5 N HCl. Ova metoda može da se koristi za zemljišta koja sadrže od 0—70% CaCO₃, a njena greška iznosi ±1% CaCO₃ (od mase zemljišta).

Postupak. U staklenu čašu zapremine 25—50 ml ulije se 7 ml 5 N HCl, pokrije sahatnim stakлом i na njega stavi mala porcelanska teglica, pa se sve to izmeri na vagi sa tačnošću od 1 mg (P₁). Zatim se u teglicu stavi oko 1 g vazdušno suve zemlje, pa se opet izmeri na vagi (P₂). Onda se izmereni uzorak zemlje pažljivo prenese u čašu, izbegavajući gubitke usled prskanja pri suviše burnom penušanju. Čaša se pokrije sahatnim stakлом, na njega se opet stavi teglica, i ostavi da stoji 30 minuta uz povremeno pažljivo mešanje sadržine čaše. Na kraju se vrši treće merenje na vagi (P₃).

U rastvor HCl se dodaje mala količina SnCl₂ ili FeCl₂ da bi se sprečili gubici CO₂ iz organske materije.

Izračunavanje. Količina CaCO₃ u zemljištu se izračunava prema sledećoj formuli:

$$\% \text{CaCO}_3 = \frac{(P_2 - P_3) \cdot 2,27 \cdot 100}{(P_2 - P_1)},$$

gde su: (P₂ — P₁) — masa uzorka zemlje (g); (P₂ — P₃) — masa CO₂ u uzorku zemlje (g); 2,27 — koeficijent za preračunavanje na 100 g zemlje.

Reagensi i pribor

1. Rastvor 5 N HCl uz dodatak male količine SnCl₂.
2. Analitička vaga.
3. Čaše od 25—50 ml, sahatna stakla, porcelanske teglice.

ODREĐIVANJE AKTIVNOG KREĆA PO P. GALET-u

Značaj i princip određivanja. U okviru analitičke metode G. Drouineau određivanja »aktivnog kreča«, ne dolazi do kvantitativne reakcije sorpcije oksalne kiseline od strane sitnih čestica kalcita, ukoliko tlo sadrži vrlo veliku količinu takvih čestica, i to stoga što bi za kvantitativnu reakciju 10 g sitnih čestica kalcita bila potrebna količina od 1000 ml 0,2 N amonijum oksalata, dok sama metoda G. Drouineau predviđa upotrebu od svega 250 ml amonijum oksalata. S tog razloga metoda G. Drouineau nije prikladna za određivanje hlorozirajuće sposobnosti zemljišta koja sadrže veliku količinu fino dispergiranog kalcita. Zbog toga je P. Galet (1951) modificirao ovu metodu tako da je u analitički postupak uzeo četvrtinu odvage zemljišta predložene od G. Drouineau, čime je teoretski omogućeno da se dobiju rezultati koji se kreću između 0 i 100% aktivnog kreča. Međutim, najveći eksperimentalni postignuti

rezultati ovom modifikacijom dostiže u stvari 84% što je za praktične ciljeve dovoljno.

P. Galet-ova modifikacija metode G. Drouineau, omogućava dakle da se sa znatno većom preciznošću proceni hlorozirajuća sposobnost zemljišta sa velikim sadržajem fino dispergiranog kalcita, što je od osobitoг značaja u vinogradarstvu. Zbog toga je modifikacija P. Galet-a danas u upotrebi u velikom broju vinogradarskih zemalja (isp. A. Jelavić, analitičar A. Čolak, 1952, G. Brussine, 1953, R. Thun i dr. 1955, A. Škorić, 1961). Modifikacija P. Galet-a nije međutim ni u području nižih sadržina fino dispergiranog kalcita, manje osetljiva od originalne metode G. Drouineau-a pa se stoga ova modifikacija može preporučiti kao univerzalna metoda za procenu hlorozirajuće sposobnosti zemljišta, za sve kulture za koje su ovom modifikacijom utvrđene odgovarajuće granične vrednosti.

Potrebno je istaknuti da su metode procene hlorozirajuće sposobnosti zemljišta putem određivanja sorpcije oksalne kiseline, prikladne za primenu samo kod zemljišta koja sadrže karbonate u obliku kalcita, a nisu prikladne za zemljišta koja sadrže veće količine dolomita.

Pribor i reagensi. Isto kao i kod originalne metode G. Drouineau.

Postupak. Isti kao i kod originalne metode G. Drouineau, s tom razlikom da se u analitički postupak uzima masa od 2,5 g.

Izračunavanje. Ako se upotrebljeni amonijum oksalat i kalijum permanganat tačno 0,2 N normaliteta te ako sa »n« označimo utrošak kalijum permanganata za titraciju 20 ml filtrata, a sa »N« utrošak kalijum permanganata za titraciju 20 ml amonijum oksalata, onda I.D.G. (Index Drouineau-Galet — % aktivnog kreča) izračunavamo prema formuli:

$$I.D.G. = (N - n) \cdot 5$$

Ukoliko je dakle u tom slučaju za titriranje 20 ml filtrata utrošeno 15,2 ml 0,2 N kalijum permanganata, to I.D.G., izračunavamo kako sledi: I.D.G. = $(20 - 15,2) \cdot 5 = 24\%$.

Granične vrednosti. Prema podacima jednog od vodećih svetskih rasadnika vinogradarskih podloga (Pépinières Richter) različite podloge vinove loze hloroziraju kod sledećih sadržina I.D.G.: Riparia Gloire de Montpellier i Riparia Grand Glabre — 6%; Rupestris du Lot — 14%; Riparia x Rupestris 101/14 M.G.; Riparia x Rupestris 3309 C. i Riparia x Rupestris 3306 C. — 11%; Riparia x Berlandieri 420/A M.G.; Riparia x Berlandieri 5 BB T.K., Riparia x Berlandieri 8 B.T., Riparia x Berlandieri S.O.4, i Riparia x Berlandieri 5 C.T. — 20%; Riparia x Berlandieri 161-49 C. — 25%; Solinis x Riparia 1616 C. — 12%, Rupestris x Berlandieri R. 57 — 15%, Rupestris x Berlandieri R. 99, Rupestris x Berlandieri R. 110 i Rupestris x Berlandieri V. 15 — 17%; Aramon-Rupestris G. — Berlandieri 150 — 15 M. — 35%; Chasselas x Berlandieri 41 B. M.G., i Cabernet x Berlandieri 333 E.M. — 40%.

ODREĐIVANJE AKTIVNOG KREČA PO DROUINEAU-u

Pojava hloroze u pojedinih voćaka i nekih sorata vinove loze primenjena je na zemljištima sa većim sadržajem karbonata, mada ona nije posledica isključivog dejstva kreča.

U prirodi se dosta često sreću karbonatna zemljišta na kojima nema hloroze, pa se na osnovu toga zaključuje da i vrednosti koje predstavljaju ukupnu količinu karbonata u zemljištu nisu uvek pravo merilo za ovu pojavu. U vezi sa tim je daleko važnije odrediti količinu rastvorljivog »aktivnog« kalcijuma.

Princip određivanja. Prema autoru aktivni kreč je onaj koji se veže sa oksalatom za vreme dvočasovnog muókanja, a određuje se iz razlike suvišne količine oksalata.

Postupak. 10 grama sitno mlevenog uzorka zemljišta muóka se dva sata sa 250 ml 0,2 N amonijum oksalatá. Posle toga se suspenzija filtrira kroz suvi naborani filter, pri čemu se prvih nekoliko militara odbaci.

Prema očekivanoj količini kreča u zemljištu, odpipetira se obično 25 ml filtrata u čašu od 400 ml ili u erlenmajer posudu. Ovome se doda 100 ml destilovane vode, a zatim još 5 ml sumporne kiseline (1 + 4), zagreje se do ključanja i potom titrira sa 0,2 N rastvorom permanganata. Pod istim uslovima treba titrirati 25 ml rastvora amonijum oksalata.

Obračun. Od volumena rastvora kalijum permanganata koji je utrošen kod titracije čistog rastvora amonijum oksalata treba oduzeti volumen kalijum permanganata, koji je utrošen kod titracije ekvivalentne količine filtrata. Iz dobijene razlike izračunava se »aktivan« kreč.

Jedan m. mol-ekv. kalijum permanganata odgovara:

4,008 mg Ca,

5,608 mg CaO ili

10,009 mg CaCO₃.

$$\% \text{CaO} = \frac{\text{ml } \text{KMnO}_4 \cdot F \cdot 5,608}{\text{odvaga} \cdot 10}$$

N = Normalitet kalijum permanganata.

Odvaga = količina uzorka u volumenu titrovanog rastvora: ako je 10 g na 250 ml, onda je 25 ml 1 g. Sa 10 g se još deli zbog promene mg u g-postotke.

Prema rezultatima dobivenim u našoj zemlji ova metoda se pokazala kao dobra za analizu zemljišta u voćnjacima i vinogradima sa napomenom da treba uzeti u obzir sadržaj gline u zemljištu, pošto se smatra da 5% gline vežu 1% oksalata.

Prema Cärtelu sve podloge vinove loze su hlorotične pri sadržaju većem od 40% aktivnog kreča; osetljivost različitih uzgoja je promenljiva. Breskve su podložne hlorozu ako je sadržaj aktivnog kreča u zemljištu iznad 9%.

Rastvori

1. 0,2 N rastvor amonijum oksalata.
2. 0,2 N rastvor kalijum permanganata.
3. Sumporna kiselina (1 + 4) — jedan deo koncentrovane H₂SO₄ i četiri dela vode.

VEŽBA

Određivanje aktivnog kreča u zemljištu po metodi Drouineau-a.

Uzorak zemljišta br. _____

Tip zemljišta _____

(Ime i prezime studenta)

(Datum)

Težina uzorka _____

Utrošeno ml 0,2 N KMnO₄ _____

Normalitet KMnO₄ _____

Utrošeno ml 0,2 N KMnO₄ — kontrola _____

% Ca _____

% CaO _____

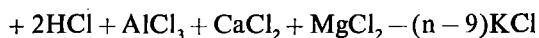
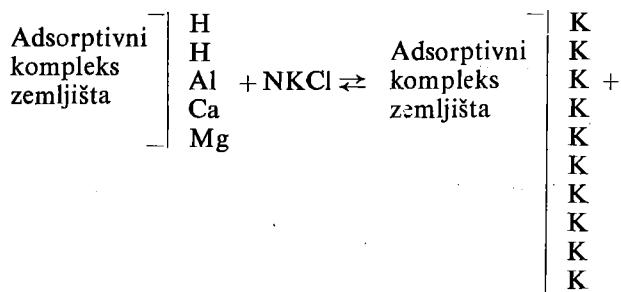
% CaCO₃ _____

**ODREĐIVANJE RAZMENLJIVE KISELOSTI I RAZMENLJIVOOG — POKRETNOG
ALUMINIJUMA PO METODI A. SOKOLOVA**

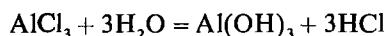
Pored H-jona razmenljivu — supsticacionu kiselost zemljišta mogu činiti i Al, a delom i Fe joni. Pokretni Al-joni javljaju se u nešto većim količinama samo u zemljištima prilično velike supsticione — razmenljive kiselosti, ispod pH 5,0 u N KCl, i njihov sadržaj se povećava sa povećanjem ove kiselosti. Tako prema mnogim ispitivanjima, provedenim tokom zadnjih decenija, u svetu pa i kod nas, kod ekstremno kiselih zemljišta udeo ovih jona može iznositi preko 90% od vrednosti supsticione kiselosti.

Za uspevanje biljaka na kiselim zemljištima od značaja je ne samo veličina ukupne kiselosti zemljišta, već i sadržaj u njima lako pokretnih odnosno fiziološki aktivnih Al-jona. Jer, Al-joni ako se nađu u većim količinama u zemljištu pokazuju mnogo jače toksično delovanje na biljke nego K-joni; pri njihovom sadržaju preko 10 mg/100 g zemlje jako je otezan razvoj većine poljoprivrednih kultura pa i divljih, samoniklih biljaka. Zato je pri karakterisanju kiselih zemljišta kao objekta biljne proizvodnje i za donošenje preporuka za povećanje njihovih produktivnih sposobnosti potrebno odrediti njihovu ne samo ukupnu supsticionu kiselost, već i udeo u njoj Al-jona.

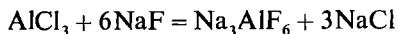
Princip određivanja. Ekstrakcija zemljišta se vrši sa 1,0 N KCl-om i u ekstraktu se određuje ukupna količina H-jona (razmenljiva kiselost). Taj proces se može prikazati na sledeći način:



Ovim postupkom se u kiselim zemljištima obrazuju HCl i AlCl₃. Aluminijum hlorid hidrolizuje po sledećoj jednačini:



U zemljišnom ekstraktu aluminijum se taloži sa NaF pri čemu se obrazuje kriolit — Na₃AlF₆:



Na ovaj način se pruža mogućnost za obračun kako H-jona, tako i Al-jona.

Postupak. 1. *Određivanje ukupne razmenljive kiselosti.* Odmeri se 100 g vazdušno suve zemlje na tehničkoj vagi i nalije sa 250 ml 1,0 N

rastvora KCl. Mućka se u rotacionoj mućkalici 1 čas. Filtrira se kroz suvi naborani filter papir (bezpeplni). Pre pipetiranja izvrši se proba na gvožđe, jer u prisustvu gvožđa rezultati aluminijuma nisu sasvim tačni. U tu svrhu uzme se 2—3 ml filtrata u epruvetu, zakiseli sa nekoliko kapi HCl, kapalicom se doda 2—3 kapi amonijum rodanida i nekoliko se pojavi crvenkasto roza boja znak je da nema gvožđa. Ukoliko nema gvožđa (po pravilu gvožđe ne prelazi iz zemljišta u ovaj filtrat), 50 ml filtrata se prenosi pipetom u erlenmajer bocu od 250—300 ml, zagreva i posle 5 minuta titrira se u vrućem stanju sa 0,01 N rastvorom NaOH u prisustvu 3—5 kapi fenolftaleina do slabo roze boje. Utrošena količina 0,01 N NaOH odgovara ukupnom sadržaju H-jona u 50 ml uzetog filtrata.

2. *Određivanje slobodne kiselosti* — (H-jona). Za ovo određivanje se uzima nova količina filtrata — 50 ml, (ako je zemljište lakog mehaničkog sastava preporučuje se uzeti 100 ml filtrata), prenosi se u erlenmajer bocu od 200 ml, ključa u trajanju od 5 minuta radi odstranjivanja CO₂, dodaje se 3 ml 3,5% rastvora NaF radi taloženja Al-jona, hlađa se i titrira na hladno sa 0,01 N rastvorom NaOH u prisustvu fenolftaleina do slabo roze boje. Ovom prilikom treba da se utroši manje 0,01 N NaOH nego pri prvoj titraciji. Utrošena količina baze za ovu titraciju odgovara sadržaju slobodne kiselosti (H-jona), bez aluminijuma.

Obračun. Sadržaj aluminijuma u mol-ekv./100 g zemlje obračunava se na osnovu razlike između prve i druge titracije izražene u mol-ekv. Za izražavanje razmenljive kiselosti u mol-ekv./100 g zemlje, količina utrošenog 0,01 N NaOH u toku titracije množi se koeficijentom 0,05 (koeficijent 0,05 se dobija na sledeći način: 50 ml uzetog filtrata odgovara 20 g zemlje). Za obračun na 100 g zemlje se množi sa 5. Međutim, pošto je za titraciju upotrebljen 0,01 N NaOH, to za preračunavanje na normalni rastvor dobiveni rezultat treba podeliti sa 100. Za izračunavanje sadržaja aluminijuma u mg/100 g zemlje količina aluminijuma u mol-ekv./100 g se množi sa 9 mol-ekv. Al iznosi 8,99).

Primer. Neka je u toku prve titracije utrošeno 56 ml 0,01 N NaOH. Ova količina se množi njegovim normalitetom i kako on iznosi 0,01 onda je ukupna razmenljiva kiselost jednaka:

$$56 \cdot 0,05 = 2,80 \text{ m mol-ekv./100 g zemlje.}$$

Ako je za drugu titraciju utrošeno 30 ml 0,01 N NaOH, to je razmenljiva kiselost uslovljena samo adsorbovanim H-jonima jednaka:

$$30 \cdot 0,05 = 1,50 \text{ m mol-ekv./100 g zemlje.}$$

Napomena. Ako je za drugu titraciju umesto 50 ml filtrata, uzeto 100 ml onda će koeficijent umesto 0,05 biti 0,025.

$$\text{Al-jon u m mol-ekv./100 g zemlje} = 2,80 - 1,50 = 1,30.$$

$$\text{Al u mg/100 g zemlje} = 1,30 \cdot 9 = 11,70$$

Reagensi

1. 0,01 N rastvor NaOH.
2. 1,0 N rastvor KCl, 74,56 g na 1000 ml destilovane vode. Reakcija 1,0 N KCl treba da bude 5,5—6,0 pH. Ukoliko se pojavi odstupanje, reakcija se doteruje dodavanjem razblažene HCl ili KOH.
3. 3,5% rastvor NaF, 3,5 g NaF na 100 ml destilovane vode. NaF treba da je hemijski čist. pH rastvora NaF treba da je 8. Ako je pH niži od 8 doteruje se titriranjem sa NaOH u prisustvu fenolftaleina do jedva vidljive roza boje.
4. Fenolftalein — 1% rastvor u spiritusu.
5. HCl — 10% rastvor za doterivanje KCl.
6. Amonijum rodanid, 1% rastvor u destilovanoj vodi.

VEŽBA

Određivanje izmenljive kiselosti i izmenljivog — pokretnog aluminijuma po metodi Sokolov-a.

Uzorak zemljišta br. _____

Tip zemljišta _____

(Ime i prezime studenta)

(Datum)

Masa uzorka _____

I titracija — utrošeno ml 0,01 N NaOH _____

Normalitet NaOH _____

m mol-ekv. Al/100 g zemlje _____

II titracija — utrošeno ml 0,01 N NaOH _____

Normalitet NaOH _____

m mol-ekv. H/100 g zemlje _____

m mol-ekv. Al/100 g zemlje _____

mg Al/100 g zemlje _____

METODA ZA BRZO ISPITIVANJE PLODNOŠTI ZEMLJIŠTA

Kako se plodnost zemljišta, uglavnom, pored ostalog, karakteriše sadržajem lako pristupačnih oblika najvažnijih hranljivih elemenata — azota, fosfora i kalijuma, to i postupak za brzo ispitivanje zemljišta obuhvata određivanje baš ovih oblika N, P, K u zemljištu. Pored toga određuje se i sadržaj karbonata — CaCO_3 , kao i pH vrednosti odnosno reakcije zemljišta.

Postupak za određivanje N, P, K, CaCO_3 i pH

1. Pripremanje ekstrakta zemljišta za određivanje N, P, K
 - a) Od pripremljenog uzorka za analizu uzima se jedna kašičica zemlje i stavi na prethodno pripremljen filter papir na levku i malo prisne kašičicom.
 - b) Zatim se u levak sa zemljom pipetom dodaje 10 ml rastvora za ekstrakciju zemlje, kojim se zemlja postepeno nakvasi. Filtrirati se mora do kraja. Ako je filtrata malo doda se još rastvora. Zatim se filtrat ponovo iscedi u podmetnutu čašu ili epruvetu, skloni levak i pomoću kapalice promeša (uštricavanjem).
 2. Određivanje nitratnog azota NO_3^-
 - a) Jedna kap ekstrakta zemljišta pomoću kapalice se prenese na belu porculansku ploču i doda
 - b) 4 kapi difenilamina, zatim se ostavi 2 minuta da stoji, posle čega se
 - c) promeša i najzad se
 - d) upoređuje sa tabelom boja za ocenjivanje sadržaja nitratnog azota, koja se daje u priručniku i na osnovu toga
 - e) zaključuje da li je zemljište neobezbeđeno, srednje obezbeđeno ili obezbeđeno u azotu.
 3. Određivanje fosforne kiseline — P_2O_5
 - a) 20 kapi (1 ml) ekstrakta zemljišta pomoću kapalice se prenese u manju epruvetu i doda
 - b) 2 kapi amonijum ili natrijum molibdata i
 - c) 4 kapi rastvora stanohlorida, pomoću kapalice, a zatim
 - d) promučka i ostavi
 - e) jedan minut da stoji, posle čega se
 - f) uporedi sa tabelom boja za ocenjivanje sadržaja fosfora, i najzad
 - g) zaključuje o obezbeđenosti zemljišta u fosforu pristupačnom za biljke.
 4. Određivanje kalijuma — K_2O
 - a) 10 kapi ekstrakta zemljišta (0,5 ml) kapalicom se prenese u manju epruvetu i doda se
 - b) 1 kap smeše rastvora kobalt nitrata i natrijum nitrita (1 : 1) i
 - c) 12 kapi izopropil alkohola. Zatim se
 - d) 1 minut ostavi da stoji, ponovo

- e) lagano promučka i ponovo ostavi
 - f) 2 minuta da stoji, posle čega se upoređuje sa tabelom boja za ocenjivanje sadržaja kalijuma i
 - g) na osnovu toga ocenjuje obezbeđenost zemljišta lako pristupačnim kalijumom.
5. Određivanje kreča — CaCO_3
- a) mala količina zemlje uzme se kašičicom i stavi na porcelansku ploču i doda
 - b) 4 kapi 10% hlorovodonične kiseline i posmatra
 - c) ako zemljište ne penuša ono je bezkarbonatno; ako se pojavi jedva primetno penušanje zemljište je slabo karbonatno; a ako je penušanje intenzivno zemljište je jako karbonatno.
6. Određivanje pH u N KCl-u
- a) Jedna kašičica zemlje (oko 4 grama) stavi se u veću epruvetu, a zatim doda
 - b) 10 ml N KCl ($\text{pH} = 7,00$) pomoću pipete i
 - c) snažno promučka 1 minuta i ostavi
 - d) 10 minuta da stoji dok se ne izbistri. Zatim se doda
 - e) 0,5 ml univerzalnog indikatora i kružnim pokretima lako promučka da se boja izjednači (zemlja se ne sme dizati) i nazad
 - f) poredi sa tabelom boja i pročita pH vrednost.

Reagensi

1. *Rastvor za ekstrakciju.* Rastvori se 100 g natrijum acetata u 500 ml destilovane vode, zatim se doda 30 ml ledene sirčetne kiseline i sve dopuni do 1000 ml destilovane vode.
2. *Rastvor difenilamina.* 2 grama difenilamina rastvori se u koncentrovanoj H_2SO_4 i dopuni tom kiselinom do 1000 ml. Rastvor mora da bude bezbojan.
3. *Rastvor amonijum ili natrijum molibdata:* rastvori se 12,5 grama natrijum ili amonijum molibdata u 100 ml destilovane vode uz slabo zagrevanje. U drugoj većoj boci 50 ml ledene sirčetne kiseline pomeša se sa 350 ml destilovane vode i u taj rastvor dodaje amonijum ili natrijum molibdata pri postepenom mešanju.
4. *Rastvor stanohlorida:* rastvori se onoliko stanohlorida — SnCl_2 koliko može da stane na vrh džepnog nožića u 10 ml rastvora za ekstrakciju zemljišta, dobro promeša i sačeka da se dobro rastvori. Ovaj rastvor uvek se spremi svež pred upotrebu.
5. *Rastvor natrijum kobalt nitrita:* 6,9 grama $\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6$ rastvori se u 100 ml rastvora za ekstrakciju.
6. *Rastvor izopropil alkohola:* ovaj rastvor se spremi od 90 ml izopropil alkohola i 10 ml neutralnog formaldehida.
7. *Normalni rastvor KCl:* 74,56 g KCl rastvori se u nešto destilovane vode i dopuni njome do 1000 ml.

8. Univerzalni indikator:

- a) 1,0 grama brom timol plavog rastvori se u 125 ml alkohola pri zagrevanju.
- b) 0,1 grama metil rota rastvori se u 500 ml alkohola pri zagrevanju.
- c) 0,25 grama metil oranža rastvori se u 2,5 litara vrele destilovane vode koja se prethodno duže vremena prokuva. Rastvoru pod (c) dodaje se smeša rastvora pod (a) i (b) i pošto se mešavina ohladi, dodaje se iz birete pažljivo i polako 0,05 N KOH ili NaOH do zelenkasto žute boje. Posle mučkanja dopuni se smeša do zapreme od 3 litra destilovanom vodom.



Terenska laboratorijska

VEŽBA

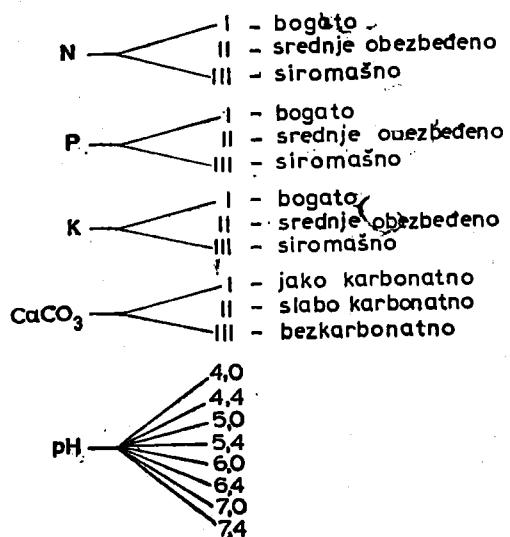
Metoda za brzo ispitivanje plodnosti zemljišta.

Uzorak zemljišta br. _____

Tip zemljišta _____

(Ime i prezime studenta)

(Datum)



**ODREĐIVANJE SADRŽAJA RAZMENLJIVOOG Ca I Mg U ZEMLJIŠTU
METODOM ATOMSKE APSORPCIJE**

*74/11 =
77,087*

Princip metode. — Razmenljivi Ca i Mg se ekstrahuju iz uzorka zemljišta rastvorom 1 N amonijumacetata, tehnikom višestrukog mućanja i centrifugiranja. U dobijenom bistrom rastvoru sadržaj Ca i Mg se najčešće određuje metodom kompleksometrijske tiracije ili, kao što je ovde opisano, metodom atomske apsorpcije. Razmenljivi Ca i Mg se obično ne određuju u zemljištima koja sadrže slobodne karbonate, gips i veće količine rastvorljivih soli.

*✓ 1 m v
1g + 50 ml
Naljuti 1 L*

Postupak. — Odmeri se 2 g suvog zemljišta, samlevenog do veličine čestica od 1 mm, i stavi u plastičnu epruvetu za centrifugiranje zapremine 50—100 ml. Zatim se menzurom doda 33 ml 1 N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, zapiši se i mućka 10 minuta na rotacionoj mućkalici. Onda se centrifugira 5 min. pri 2000 obrtaja/min., a bistra tečnost iznad taloga odlije u normalni sud od 100 ml. Isti postupak se ponovi još dva puta. Na kraju se razblaži do 100 ml rastvorom 1 N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.

*94/11 =
SrCl₂,
S₁, S₂, S₃,
+
Poslednja 11/11*

Od ovog rastvora se uzima 2 ml (ili po potrebi neka druga zapremina) i prenosi u normalni sud od 50 ml, doda se 1 ml rastvora SrCl_2 (ili LaCl_2), razblaži vodom do 50 ml i čita vrednost apsorpcije za Ca ili Mg na atomskom apsorberu. Standardna serija se priprema razblaživanjem osnovnih standardnih rastvora, koji imaju koncentraciju od 1 mg Ca i Mg na 1 ml. U sve standarde se dodaje ista količina rastvora SrCl_2 (1 ml) kao i u uzorke. Ovaj rastvor se dodaje da bi se umanjio depresivni uticaj fosfata, sulfata, silikata i aluminijuma na apsorpciju Ca i Mg, kao i da se spreči njihova delimična ionizacija. Radi toga, stroncijum se dodaje u velikom višku — 1000 ppm.

- Za kalcijum se pravi standardna serija sa sledećim koncentracijama: 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 i 4,0 $\mu\text{g Ca/ml}$.
- Standardna serija za magnezijum ima sledeće koncentracije: 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 i 1,0 $\mu\text{g Mg/ml}$.

Uslovi rada na apsorberu su propisani i nalaze se u tehničkom uputstvu uz svaki aparat.

— Posle pročitanih apsorpcija standardne serije i uzorka, pristupa se konstruisanju kalibracione krive za Ca i Mg, pri čemu se na apscisu nanose njihove koncentracije, a na ordinatu pročitane apsorpcije. Sa krivih se pročita koncentracija Ca ili Mg u uzorku u $\mu\text{g/ml}$. Ova vrednost se preračunava u mg Ca (Mg) na 100 g zemljišta. Radi toga se množi sa 125 zbog razblaženja i prevođenja mikrograma u miligrame. Dobijeni rezultat se još deli sa mol-ekv. za Ca (20,04) odnosno Mg (12,15) pa se dobija sadržaj razmenljivog Ca i Mg u mol-ekv./100 g zemljišta, kako se najčešće izražava.

Što se tiče ishrane biljaka nedostatak Ca u zemljištu se vrlo retko sreće, jedino u slučaju zemljišta sa vrlo niskim kapacitetom za adsorpciju katjona ($< 2 \text{ m mol-ekv./100 g zemlje}$), i koja sadrže višak K i Mg.

Deficit Mg je zapažen kod kiselih, peskovitih zemljišta, koja sadrže $< 0,2 \text{ m mol-ekv.}$ razmenljivog Mg na 100 g zemljišta.

Reagensi. 1. 1 N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Odmeriti 77,08 g amonijumacetata, rastvoriti u vodi i dopuniti do 1 litra. Onda se dotera pH na 7. uz pomoć

pH-metra, dodavanjem NH₄OH ili CH₃COOH. 2. Rastvor stroncijuma (ili La) — 50 mg Sr (La) na 1 ml. Uzima se vrlo čista hemikalija, čistoće 99,999%, zbog toga što ima dosta Ca u reagensima manje čistoće. Ako se ima SrCl₂, onda se odmerava 12,5 g, rastvori u malo vode, doda 10 ml konc. HCl i razblaži vodom do 100 ml. Ovaj rastvor ima koncentraciju od 50 mg Sr/1 ml. 3. Koncentrovana HCl. 4. Osnovni standardni rastvor za Ca (1 mg/ml). Izmeriti 2,4972 CaCO₃ preneti u normalni sud od 1 litra, dodati 100 ml (1 : 1) HCl, rastvoriti CaCO₃ i razblažiti vodom do 1 litra. 5. Osnovni standardni rastvor za Mg (1 mg/ml). Izmeriti 1,6583 g MgO, preneti u normalni sud od 1 litra, dodati 100 ml (1 : 1) HCl i razblažiti vodom do marke.

Pribor. 1. Centrifuga, 2. plastične epruvete za centrifugiranje (50—100 ml), 3. Normalni sudovi od 50, 100 i 1000 ml, 4. Menzure od 50 ml, 5. Vaga (0,01 g), 6. Atomski apsorber.

ODREĐIVANJE PRISTUPAČNIH OBLIKA MIKROELEMENATA U ZEMLJIŠTU

Određivanje sadržaja mikroelemenata u zemljištu predstavlja veoma značajno pitanje, jer na osnovu njihovog sadržaja može se suditi o obezbeđenosti biljaka u ovim elementima. Mikroelementi se nalaze u zemljištu u različitim formama, te su u različitom stepenu pristupačni za biljke. Sem toga na pokretljivost mikroelemenata u zemljištu i njihovu pristupačnost za biljke veliki uticaj ima reakcija zemljišta, sadržaj organskih materija, količina fosfata, nitrata i mehanički sastav zemljišta, oksidoreduktioni uslovi, vlažnost zemljišta i dr.

Mikroelementi se u zemljištu nalaze u sledećim formama: 1. u sastavu kristalne rešetke primarnih i sekundarnih minerala, 2. u izmenljivoj formi (adsorbovani na organskim i mineralnim koloidima), 3. u vidu vodnorastvorljivih jedinjenja, 4. u sastavu organske materije, uglavnom u obliku kompleksnih organskih jedinjenja.

Ukupan sadržaj mikroelemenata može biti indikacija njihovog stanja u zemljištu. Za neke ovaj sadržaj može varirati od zemljišta do zemljišta, zavisno od njihovog porekla i to za hiljadu i više puta, a variranje oko sto puta je normalno. Iz ovoga proizilazi da ukupni sadržaj mikroelemenata predstavlja pokazatelj potencijalne pristupačnosti. Prema tome za ocenu snabdevenosti zemljišta mikroelementima treba uzeti u obzir ne samo sadržaj lakopristupačnih oblika mikroelemenata već i ukupni sadržaj, kao i faktore koji utiču na dinamiku mikroelemenata (pH, sadržaj karbonata, oksidoreduktioni uslovi, vlažnost zemljišta).

Postoje metode za određivanje ukupnih količina mikroelemenata i metode za određivanje sadržaja pristupačnih oblika ovih elemenata. U ovom materijalu prikazaće se metode za određivanje sadržaja pristupačnih oblika mikroelemenata, kao i granične vrednosti kretanja sadržaja ovih elemenata u zemljištu. Na bazi ovih rezultata sudi se o snabdevenosti zemljišta mikroelementima direktno pristupačnih za ishranu biljaka.

Za određivanje sadržaja mikroelemenata postoji veliki broj metoda. Svaka metoda predviđa za ekstrakciju poseban ekstraktionski rastvor

određenog sastava i koncentracije (KCl , HCl , HNO_3 , $\text{NH}_4\text{-acetat}$). Pri određivanju mikroelemenata koriste se kolorimetrijske i spektrofotometrijske metode, a zadnjih godina našla je primenu i metoda atomske apsorpcione spektrofotometrije.

Određivanje pristupačnih oblika mikroelemenata u zemljištu se sastoji u njihovoј ekstrakciji iz zemljišta odgovarajućim ekstrakcionim rastvorom. U dobijenom ekstraktu sadržaj elemenata određuje se kolorimetrijskom ili spektrofotometrijskom metodom, kao i atomskom apsorpcionom spektrofotometrijom. U literaturi se sreće veliki broj ekstrakcionih sredstava, koja se razlikuju po jačini svog dejstva na zemljište i po tome što se ponekada ekstrakcioni reagensi primenjuje kao zajedničko ekstrakciono sredstvo za veći broj mikroelemenata.

Sa gledišta ishrane biljaka najveći značaj pridaje se ishrani borom, manganom, bakrom, cinkom, molibdenom i kobaltom, te će se dalje prikazati metode određivanja pristupačnih oblika navedenih mikroelemenata.

ODREĐIVANJE MANGANA U ZEMLJIŠTU

ODREĐIVANJE »AKTIVNOG« MANGANA PO SCHACHTSCHABEL-u

Princip određivanja. Pod »aktivnim manganom podrazumeva se suma izmenljivog i lakoredukujućeg mangana. Zemljište se ekstrahuje rastvorom koji služi za supstituciju i redukciju. Filtriranje ekstrakta zemljišta mora se prekinuti posle 30 minuta da bi se izbegla redukcija viših manganovih oksida, do koje bi moglo doći, mada samo u manjoj meri. Aktivni ugalj služi kao sorbent za organska jedinjenja koja prelaze u rastvor, a AgNO_3 taloži jone hlora. Fosfornom kiselinom maskira se gvožđe. Mangan se određuje kolorimetrijski.

Reagensi. 1. Rastvor za zamenu i redukciju: rastvor se 123 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ p.a. (približno 1N rastvor), 2 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ p.a. i 1 g NaHSO_4 p.a. u 1 litru; 2. Rastvor 2 — rastvor se 25 g crvenog HgO p.a. u 100 ml $\text{H}_2\text{O} + 200$ ml koncentrovane HNO_3 , zatim se doda 100 ml fosforne kiseline p.a. ($d = 1,7$) i 0,2 g AgNO_3 . Posle potpunog rastvaranja razredi se destilovanom vodom do 500 ml; 3. Rastvor 3 — zagreje se do kratkog vrenja 1 litar vode sa 10 g kalijum-peroksidsulfata p.a., 10 ml N H_2SO_4 i oko 0,1 g AgNO_3 .

Pribor. Mućkalica i kolorimetar.

Postupak određivanja. Izmeri se 5 g zemlje i mućka 1 sat sa 50 ml rastvora 1. uz dodatak oko 0,2 g aktivnog uglja p.a. Da bi se izbegla greška do koje bi moglo doći zbog nečistoće rastvora za supstituciju, potrebno je napraviti slepu probu. Posle završenog mućkanja pristupa se filtriranju kroz suvi našborani filter u suvu tikvicu. Dalje se ispituje rastvor koji se isfiltrira prvih 30 minuta (bilo je reći ranije). Potom se otpipetira 20 ml filtrata u epruvetu za kolorimetriranje od 25 ml. Doda se 2,5 ml rastvora 2. i oko 1 g kalijum ili amonijum peroksidsulfata i prenese u epruvetu, stavi na vodeno kupatilo i zagreva 15—20 minuta na temperaturi 90—100°C. Ukoliko rastvor dobije pri oksidaciji smeđu boju, mora se određivanje ponoviti sa 100 ml filtrata. Posle hlađenja dopuni se do marke rastvorom 3. i meri ekstinkcija rastvora permanga-

nata upoređujući sa vodom kod debljine sloja od 1—5 cm i talasne dužine 530 nm.

Za pravljenje baždarne — standardne krive uzima se 5, 10 i 20 ml 0,001 N rastvora KMnO_4 (1 ml odgovara 0,011 mg Mn) i dopuni do 25 ml rastvorom br. 3. Ekstinkcija se određuje u upoređenju sa vodom. Od svake vrednosti odbija se ekstinkcija slepe probe (sve reagencije osim zemlje). Ukoliko se koriste nove hemikalije mora se odrediti ponovo slepa proba.

Količina mangana u mg/100 g zemlje dobija se tako što se množi vrednost mangana pročitana na standardnoj krivi (posle odbijanja slepe probe) sa 0,050.

Granične vrednosti. Prema Schachtschabel-u granične vrednosti su:

pH zemljište	6,0	6,1	6,3	6,5	6,7	6,9
mg Mn/100 g zemlje	2,5	3	4	5	6	7 i više

Kod pH 5,7 i manje ne postoji opasnost deficijencije mangana bez obzira na njegov sadržaj. Kod pH 5,8 do 5,9 pojavljuje se samo slab nedostatak mangana kada je sadržaj mangana manji od 1,5 mg.

ODREĐIVANJE VODNORASTVORLJIVOGL MANGANA U ZEMLJIŠTU

Princip određivanja. Određivanje lakopristupačnog (vodnorastvorljivog) mangana u zemljištu sastoји se u tome što se acetatnim puferom (pH-4) iz zemljišta ekstrahuju vodnorastvorljivi oblici mangana, a zatim se kolorimetrijski uz pomoć specifične bojene reakcije određuje mangan.

Potrebni rastvori. 1. Acetatni pufer — 20 g amonijum acetata p.a. i 66 g amonijum sulfata p.a. rastvaraju se u odmernom balonu od 1000 ml i to u oko 200—300 ml destilovane vode. Zatim se dodaje 62,5 g ledene sirčetne kiseline i potom dopuni destilovanom vodom do crte; 2. Sumporna kiselina p.a. — gustine 1,84; 3. HNO_3 p.a., gustine 1,4; 4. 5% rastvor AgNO_3 ; 5. 40% amonijum persulfat — 40 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ rastvori se u 100 ml destilovane vode; 6. Razblaženi oksidativni rastvor za dolivanje — 1 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 1 ml 5% AgNO_3 i 1 ml konc. H_2SO_4 stave se u sud zapremine 100 ml i isti dopuni destilovanom vodom do crte; 7. Standardni rastvor — izmeri se 0,1538 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i rastvori u 1000 ml 1N H_2SO_4 . Ovaj rastvor sadrži 50 µg mangana u 1 ml. Za konstruisanje standardne krive uzima se: 0,1, 2, 3 i 4 ml osnovnog standardnog rastvora i dalje obrađuje kao i ispitivani uzorci.

Način određivanja. Izmeri se 50 g zemljišnog uzorka prosejanog kroz sito čiji je promer otvora 1 mm i prenese u reagens boce od 500 ml (može se uzeti 10 g zemlje i 50 ml acetatnog pufera), a zatim dodaje 250 ml acetatnog pufera i mučka na električnoj mučkalici 2 sata. Posle toga ekstrakt se filtrira kroz filter papir, koji je prethodno ispran sonom kiselinom. Zemljišta koja sadrže CaCO_3 pri dodatku acetatnog pufera oslobađaju CO_2 , koji može prouzrokovati penuštanje rastvora u boci. Zbog toga se pufer dodaje oprezno i boce zatvaraju čepovima.

Za određivanje mangana od dobijenog ekstrakta uzima se 5 ml i stavlja u erlenmajerovu kolbu — tikvicu od 100 ml, dodaje 3 ml koncentrovane sumporne kiseline i 5 ml azotne kiseline (gustine 1,4). Posude se zatim stavljaju na peščano kupatilo i drže na njemu sve do izdvajanja belih parā sumpor-trioksida. Kada se dobije prozračni smeđi rastvor dodaje se malo (na vrh noža) amonijum-persulfat i ponovo se vrši zagrevanje. Kada se sadržaj ohladi prenosi se pomoću destilovane vode u odmernu tikvicu od 50 ml i tome dodaje 0,5 ml 5% rastvora srebrornitrita i 10 ml 40% rastvora persulfata. Tikvice se zatim stavljaju u termostat na temperaturu od 80°C, da bi se Mn⁺⁺ oksidisao u MnO₄, posle čega se tikvice sa sadržajem hlađe i dopune do markice rastvorom br. 6. (Razblaženim oksidativnim rastvorom za dolivanje). Posle mučkanja rastvor se filtrira i kolorimetriра u kiveti od 2 ml uz korišćenje zelenog filtra na talasnoj dužini od 530 nm.

Prvo se čitaju vrednosti za standardne, a zatim za ispitivane rastvore. Na ordinatu se nanose ekstinkcije, a na apscisu sadržaj mangana u standardima i na taj način konstruiše standardna kriva, pomoću koje se pročitaju vrednosti mangana za analizirane uzorke.

ODREĐIVANJE VODORASTVORLJIVOOG BORA KARMINOM

Princip određivanja. — Zemljište se ekstrahuje vrućom vodom. Suspenzija se centrifugira ili filtrira. Alikvotni deo filtrata uparava se na vodenom kupatilu ili zagrevnoj ploči uz dodatak rastvora NaOH i žari u peći na temperaturi 450°C da bi se razorili nitrati i organska supstanca. Ostatak se rastvara u 0,5 N HCl. U alikvotnom delu ovog rastvora razvija se obojeni kompleks bora sa karminom. Rastvor karmina u koncentrovanoj H₂SO₄ oboji se crveno, a u prisustvu bora prelazi u ljubičastoplavu boju. Intenzitet boje meri se na spektrofotometru na talasnoj dužini 585 nm.

Rastvori. 1. NaOH — izmeri se 4 g NaOH i prenese u kolbu od 100 ml, doda malo vode da se natrijum hidroksid rastvari, a potom i dopuni vodom do crte; 2. 0,5N HCl — 42,40 ml HCl/1 l vode, 3. Koncentrovana HCl; 4. Rastvor Karmina — rastvori se 0,92 g karmina u 1 l Konc. H₂SO₄; Δ 5. Koncentrovana H₂SO₄; 6. Osnovni standardni rastvor — rastvori se 0,5716 g H₃BO₃ u 1 l destilovane vode. 1 ml ovog rastvora sadrži 0,1 mg B; 7. Serija standardnih rastvora. — Od osnovnog standardnog rastvora pravi se serija standardnih rastvora tako što se uzima: 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 i 6,0 ml osnovnog standardnog rastvora i prenosi u kolbe od 100 ml. Kolbe se dopune do marke destilovanom vodom. Od ovih rastvora uzima se po 2 ml i dalji postupak isti je kao i kod uzoraka.

Pribor. 1. Tikvice i levkovi od polietilena ili bezbornog stakla; 2. Kolbe od kvarenog stakla; 3. Porcelanske ili kvarcne šolje; 4. Spektrofotometar.

Postupak rada. — Izmeri se 15 g zemlje i stavi u erlenmayer kolbu od kvarenog stakla, doda 30 ml redestilovane vode (odnos zemlje—voda treba da bude 1 : 2) i kuva sa povratnim hladnjakom 5 minuta. Sadržaj u posudici treba povremeno promučati. Kada se suspenzija ohladi prvo se centrifugira, a zatim filtrira kroz kvantitativni filter. Pre kuwanja

sadržaju se dodaje 0,25 ml 10% rastvora BaCl_2 , a potom se vrši filtriranje kroz gusti filter papir.

Od filtrata se uzima 5 ml (može i 10 ml) i prenese u porcelansku šolju, doda tri kapi N NaOH (potrebno je da sredina bude bazna) i stavi na zagrevnu ploču radi uparavanja. Posle završenog uparavanja posude se stavljaju u mufolne peći i vrši žarenje 2 sata na temperaturi 500—550°C da bi se razorili nitrati i organska supstanca. Posle žarenja dodaje se 5 ml 0,5 N HCl i vrši rastvaranje ostatka u porcelanskim šoljama. Zatim se meša staklenim štapićem i filtrira.

Od filtrata uzima se 2 ml i prenosi u polietilenske flašice, dodaju se 2 kapi koncentrovane HCl, 10 ml koncentrovane H_2SO_4 , promučka, ohladi i doda 10 ml rastvora karmina. Pripremljeni uzorci stave se da stoje najmanje 45 minuta da bi se boja u potpunosti razvila i stabilizovala. Čitanje se vrši na spektrofotometru na talasnoj dužini 585 nm.

Ukoliko je koncentracija veća, razblažiti uzorak vodom do poznate zapremine, uzeti zatim 2 ml i postupiti dalje na opisani način.

Istovremeno sa pripremanjem ispitivanih uzoraka i standarda priprema se i blank proba, na potpuno isti način kao što se čini sa uzorcima, samo se ne uzima zemlja. Blank proba služi da bi se sa njom na spektrofotometru doterala 0.

ODREĐIVANJE BILJCI PRISTUPAČNOG BORA HINALIZARINOM

Princip određivanja. Zemljište se ekstrahuje vrućom vodom, a zatim se suspenzija centrifugira ili filtrira. Alikvotni deo filtrata upari se na vodenom kupatilu uz dodatak rastvora kalijum karbonata ili kalcijum hidroksida i žari na 450°C da bi se razorili nitrati i organska materija. Ostatak se rastvara u 0,36 N H_2SO_4 . U alikvotnom delu ovog rastvora razvija se obojeni kompleks bora sa hinalizarinom. Intenzitet boje meri se na spektrofotometru (talasna dužina 600 nm).

Pribor. — Kvarcna tikvica od 125 ml, povratni hladnjak, platinse ili porculanske šoljice, široke epruvete, automatska bireta od 10 ml za rastvor hinalizamina na koju se pričvrsti U cev napunjena kalcijum hloridom da bi se sprečio pristup vlage i da ne dođe do promene koncentracije rastvora hinalizarina, vodeno kupatilo, električna peć, spektrofotometar.

Reagensi. — 1. 0,36 N H_2SO_4 . Razblaži se 10 ml konc. H_2SO_4 destilovanom vodom do 1 l; 2. 10% rastvor K_2CO_3 . Rastvori se 10 grama kalijum karbonata u destilованoj vodi u tikvici od 100 ml; 3. $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 4. hinalizarin (chinalizarin) indikator. Rastvori se 5 mg hinalizarina u 1 litru koncentrovane sumporne kiseline; 5. Primarni standardni rastvor bora. Rastvori se 2,857 g borne kiseline (H_3BO_3) u jednom litru destilovane vode. Ovaj rastvor sadrži 0,5 mg bora u 1 ml. Od ovog rastvora prave se rastvori većeg razređenja; 6. Sekundarni standardni rastvor bora. Ovaj rastvor priprema se tako što se uzima 20 ml primarnog standardnog rastvora i razblaži destilovanom vodom do jednog litra. Ovaj rastvor sadrži 0,01 mg bora u 1 ml; 7. Tercijarni rastvor bora priprema se tako što se razređuje 100 ml sekundarnog rastvora destilovanom vodom u sudu zapremine 1000 ml. Ovaj rastvor sadrži 0,001 mg bora u jednom ml, odnosno 1 μg B u jednom mililitru.

Postupak. — Odmeri se 20 g zemlje prosejane kroz sito promera otvora od 2 mm, prenese u odmernu tikvicu od kvarcnog stakla zapremine 125 ml, doda 40 ml destilovane vode i kuva 5 minuta na povratnom hladnjaku. Sadržaj u tikvici treba povremeno mučkati. Kada se suspenzija ohladi, dodaje se 0,05 g kalcijum hlorida, potom se promučka i zatim filtrira ili centrifugira. Filtrat se hvata u tikvicu od 100 ml i dopuni destilovanom vodom do crte. Alikvotni deo filtrata 20 ml prenese se u platinsku posudicu i doda 5 kapi rastvora K_2CO_3 , ili se prenese u porcelansku posudicu i doda 2 ml zasićenog $Ca(OH)_2$.

Rastvor treba upariti do suva na vodenom kupatilu, a zatim žariti na temperaturi 450—500°C radi razaranja nitrata i organske supstance. Posle hlađenja dodati 5 ml 0,36 N H_2SO_4 , a staklenim štapićem trljati ostatak do potpunog rastvaranja. Dobijeni rastvor filtrirati kroz filter papir Ø 9 cm. Uzeti 1 ml filtrata, staviti u epruvetu od mekog stakla sa brušenim staklenim čepom. Iz birete dodati 10 ml rastvora hinalizarina i odmah zatvoriti epruvetu da sumporna kiselina ne bi apsorbovala vlagu iz vazduha. Usled nagle promene temperature koja nastaje posle dodavanja koncentrovane sumporne kiseline, povećava se pritisak u epruveti. Da ne bi došlo do izbacivanja čepa, sadržaj u epruveti oprezno promučkati, čep malo popustiti, a potom ohladiti u vodi. Hladan rastvor posle još jednog mučkanja preneti u suve kivete za kolorimetriranje, koje moraju biti počuvane staklenim poklopцима. Spektrofotometriranje se vrši na talasnoj dužini od 600 nm.

Priprema standarda za baždarenje fotometra. — U seriju od 9 epruveta unose se destilovana voda i odgovarajući standardni rastvori kako je to prikazano u tabeli:

Stand. br.	Dest. H_2O ml	Sek. stand. (6) ml	Terc. stand. (7) ml	Konc. B u $\mu\text{g}/\text{ml}$
1	1	—	—	0
2	0,80	—	0,20	0,2
3	0,60	—	0,40	0,4
4	0,40	—	0,60	0,6
5	0,20	—	0,80	0,8
6	0	—	1,00	1,0
7	0,80	0,20	—	2,0
8	0,70	0,30	—	3,0
9	0,60	0,40	—	4,0

Pripremljenim standardima čija je zapremina podešena tačno na 1 ml, treba dodati 10 ml hinalizarina iz automatske birete, zatim zatvoriti epruvete, promučkati i ohladiti. Posle 30 minuta očitati intenzitet boje na spektrofotometru.

Uvek i kod svake serije određivanja bora pripremiti i slepu probu.

Izračunavanje rezultata. — Vrednosti dobijene na baždarnom dijagramu pomnožiti sa 0,5 i tako se izračunavaju ppm B u zemljištu.

Granične vrednosti. — Po Schachtschabel-u smatra se da su laka zemljišta dovoljno obezbeđena borom ako sadrže 0,3 ppm, a teška zemljišta 0,6 ppm bora.

Na kiselim zemljištima bor može delovati toksično ako se nalazi 1,2 ppm bora u zemljištu, a na neutralnim zemljištima toksično delovanje javlja se kod nešto većih količina bora.

ODREĐIVANJE BILJCI PRISTUPAČNOG BORA CURCUMINOM

Princip određivanja. — Određivanje pristupačnog bora curcuminom ima određene prednosti nad metodama baziranim na antrahinonima (hinalizarin i karmin), jer oksalna kiselina ima manje korozivno delovanje od koncentrovane sumporne kiseline koja se koristi za rastvaranje hinalizarina, a sem toga postupak je manje osetljiv na promene temperature.

Postupak ekstrakcije bora iz zemljišta je isti kao i kod metode sa hinalizarinom. Obojena supstanca rosecyanina razvija se za vreme rastvaranja i sušenja. Intenzitet boje meri se na spektrofotometru (talasna dužina 540 nm).

Pribor. — kvarcna tirkvica od 125 ml i povratni hladnjak, posudice za uparavanje od 50 ml, centrifuga sa epruvetama za centrifugiranje od 100 ml, vodeno kupatilo, električna peć, spektrofotometar.

Reagensi. — 1. Etanol 95% (prethodno predestilisan radi oslobađanja od bora); 2. Rastvor curcumina. Izmeri se 0,04 g fino samlevenog curcumina i 5 g oksalne kiseline $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. Sve se to rastvori u 100 ml 95% alkohola — etanola. Rastvor se čuva u tamnoj boci. Ovaj reagens se postepeno raspada, pa je potrebno pripremiti ga svežeg svakih nekoliko dana. Reagens se može čuvati u frižideru jednu nedelju; 3. 0,1 N HCl; 4. 10% rastvor K_2CO_3 ; 5. Kalcijum hlorid.

Postupak. — Izmeri se 20 g zemlje i kuva se u povratnom hladnjaku sa 40 ml destilovane vode u tirkvici od 125 ml od kvarcnog stakla (slepa proba priprema se na isti način samo bez uzorka zemljišta). Kuvanje traje 5 minuta, a sadržaj u tirkvici se povremeno promučka. Posle hlađenja rastvoru se dodaje 0,1 g kalcijum hlorida ili dve do četiri kapi jednonormalnog rastvora kalcijum hlorida koji služi kao elektrolit za brže bistrenje rastvora. Suspenzija se centrifugira 10—15 minuta. U nedostatuču centrifuge treba suspenziju profiltrirati kroz suvi filter papir u suvu posudicu.

a) Ukoliko se u zemljištu očekuje manje od 20 ppm nitrata, pipetira se 1 ml filtrata koji sadrži 0,2 do 5 µg bora u posudicu od 50 ml (istovremeno se pripremaju i standardni rastvori). Zatim se dodaje 4 ml rastvora curcumina. Okrećući posudicu u horizontalnom smeru dolazi do mešanja oba rastvora. Potom se rastvor uparava do suva na vodenom kupatilu ili rešou na 55°C. Da bi rastvor postao potpuno suv ostavlja se na ovoj temperaturi 10 do 15 minuta. Obojena supstanca rosecyanina razvija se za vreme rastvaranja i sušenja.

Posudicu u kojoj se nalazi suvi ostatak, potrebno je ohladiti do sobne temperature, a zatim dodati pipetom 25 ml 95% etanola. Zatim rastvor filtrirati kroz filter papir Whatman No. 2 direktno u kivetu za kolorimetriranje. Boja se očitava kod talasne dužine 540 nm u vremenском intervalu do 2 sata. Posle dva sata stajanja može se primetiti da

nosecyanin postepeno hidrolizira u curcumin. Ako dobijemo u rastvoru preko 1,5 µg bora, uzorke moramo ponovo očitati kod talasne dužine 580 ili 600 nm.

b) Ako količina nitrata prelazi 20 ppm, onda se treba pridržavati sledećeg postupka. Otpipetira se 5 ml rastvora koga smo dobili centrifugiranjem ili filtriranjem. Doda se 5 kapi rastvora kalijum karbonata ako koristimo platske posudice ili 2 ml zasićenog rastvora kalcijum hidroksida, ako upotrebljavamo porcelanske posudice i upari do suva na vodenom kupatilu. Uzorak se stavlja u peć na temperaturu 400—450°C i ostavi 2 sata da bi se razorili nitrati i organske materije. Ohlađenom uzorku dodaje se 5 ml 0,1 N HCl. Ostatak se dobro istare staklenim štapićem, rastvor se profiltrira kroz filter papir Ø 9 cm. Jedan ml bistrog filtrata se prenese u posudu za uparavanje od 50 ml i postupak se dalje nastavlja, kao što je opisano pod a).

Pripremanje standarda. — Osnovni standardi su isti kao i kod hinalizarin metode. Priprema standarda (curcumin) prikazana je u sledećoj tabeli:

Redni broj stand.	Sekundarni stand. 6 razređen na 50 ml	Koncentrac. bora µg/ml	Talasna dužina	
			540 nm	580—600 nm
0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	1,0	0,2	0,2	—
2	2,0	0,4	0,4	—
3	2,5	0,5	0,5	—
4	3,0	0,6	0,6	—
5	4,0	0,8	0,8	—
6	5,0	1,0	1,0	1,0
7	7,5	1,5	1,5	1,5
8	10,0	2,0	—	2,0
9	12,5	2,5	—	2,5
10	15,0	3,0	—	3,0
11	17,5	3,5	—	—
12	20,0	4,0	—	4,0
13	22,5	4,5	—	—
14	25,0	5,0	—	5,0
15	27,5	5,5	—	—
16	30,0	6,0	—	6,0
17	35,0	7,0	—	7,0

Da bi se rad kod pripreme standarda pojednostavio, sekundarni standard 6. otpipetira se u odmernu tikvicu od 50 ml prema navedenoj tabeli. ZapremINU do 50 ml dopuniti destilovanom vodom. Od tako pripremljenih i dobro promučanih standarda uzima se po 1 ml da bi se dobila različita količina bora od 1—7 µg/ml.

Ovim postupkom otpada dodavanje destilovane vode i podešavanje standarda na 1 ml kako je to opisano kod hinalizarin metode.

Vrednosti dobijene na baždarnom dijagramu (standardnoj krivi) množe se sa dva i dobija količina bora u zemljištu u ppm.

ODREĐIVANJE CINKA U 10% SONOM EKSTRAKTU ZEMLJIŠTA

Princip određivanja. Cink se iz zemljišta ekstrahuje sa 10% HCl, a zatim se dodavanjem ditizona rastvorenog u toluolu stvara kompleks Zn-ditizon malinasto crvene boje. Posle ispiranja toluol faze rastvorom Na₂S i redestilovanom vodom, dodaje se razblažena HCl koja razara kompleks Zn i ditizona i cink se prevodi u vodenu fazu. U alikvotni deo filtrata dodaje se indo-oksin rastvor, a intenzitet boje meri se na spektrofotometru.

Reagensi. 1. Acetat pufer pH 6. Rastvori se 300 g Na-acetata p.a. ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) uz dodatak 10 ml sircetne kiseline p.a. i 30 g limunske kiseline p.a. ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) u 1000 ml redestilovane vode. Da bi se odstranili tragovi teških metala treba na svakih 200 ml acetat pufera dodati 30 ml ditizona, mučkati 5 minuta u levku za odvajanje i vodenim sloj acetat pufera pustiti kroz filter papir u polietilenšku bocu. U bocu se zatim dodaje 30 ml NH₃ (d — 0,91); 2. 0,05% rastvora ditizona. 1 g ditizona p.a. rastvoriti u 2330 ml toluola. Ostavi se da stoji nekoliko dana i pre upotrebe filtrira kroz naborani filter; 3. Rastvor natrijum-sulfida. 40 g Na₂S · 9H₂O p.a. rastvori se u 1 litru bidestilovane vode. Pre upotrebe se filtrira kroz naborani filter; 4. Razblažena HCl 0,08 N; 5. Fosfat pufer pH 6,7 — 73 g monokalijum fosfata (KH_2PO_4) + + 12 g Na OH p.a. rastvori se u litru bidestilovane vode; 6. Rastvor indo-oksina. 200 mg indo-oksina rastvori se u 1 litru etil alkohola. Ostavi se da stoji oko 14 dana i filtrira pre upotrebe kroz naborani filter papir; 7. Zn u koncentraciji 1 µg/1 ml pravi se rastvaranjem 43,9 mg ZnSO₄ · 7H₂O u 1000 ml 0,08 N HCl.

Postupak. Pošto zemljjište sadrži bazične sastojke koji neutrališu jedan deo razblažene HCl, treba ustanoviti koju količinu kiseline HCl treba dodati u višku. Uzima se 5 g suve, sitne zemlje i navlaži sa nešto vode u čaši od 300 ml i doda višak HCl poznatog titra. Ostavi se da sona kiselina deluje na zemlju oko pola sata, a potom se filtrira i ispira dok ne isčezne reakcija na hloride i titrira filtrat sa NaOH uz primenu fenolftaleina kao indikatora.

Količina HCl neutralizirana sa 5 g zemlje povećava se s obzirom na količinu zemlje od 200 g i preračuna koncentracija na 10% HCl koja se koristi za ekstrakciju Zn. Priprema ekstrakta zemlje se sastoji u sledećem: 200 g suve i sitne zemlje prelije se u Erlenmayer tikvici od 1 l sa 400 ml 10% HCl, uz dodatak za neutralizaciju bazičnih delova. Taj sadržaj se zabeleži na spoljnoj strani tikvice. Tikvica se potom stavi na vodeno kupatilo i u toku 3 sata povremeno se promučka. Za vreme zagrevanja tikvica je pokrivena malim levkom. Posle hlađenja zapremina rastvora dovede se do zabeležene oznake i još doda toliko da ukupna zapremina rastvora iznosi 500 ml, filtrira kroz naborani filter papir. U filtratu se zatim određuje količina Zn.

Određivanje Zn. — Alikvotni deo filtrata u kome se kreće sadržaj Zn od 1—80 µg prenese se u levak za odvajanje od 100 ml. U levak se dodaje toliko acetatnog pufera (1) da se postigne pH = 5,0, a zatim se dopuni redestilovanom vodom do 50 ml. Posle toga se dodaje 30 ml ditizona (2) i mučka 2 minuta. Vodena faza se odbacuje, a u levak dodaje 20 ml Na₂S (3) i mučka jedan minut. Tamna i mutna faza Na₂S se odbacuje, a ostaje maslinasto crvena faza koja se u cilju potpuno

nog uklanjanja Na₂S ispira tri puta sa 15—20 ml redestilovanom vodom. Ispiranje treba da bude pažljivo jer se na granici fenol i vodene faze pojavljuju mehurići, te je potrebno pre svakog otpuštanja vodene faze pričekati da se pojavi oštra granica. Toluol faza mora biti sasvim bistra. Na bazi slabije ili jače izražene maslinasto-crvene boje toluol faze može se suditi o sadržaju pristupačnog Zn. Ukoliko se pojavi violetna boja probu treba prosuti. Prema proceni sadržaja u levak se dodaje 20 ml, 10 ml i 6 ml (najčešće 10 ml) razblažene HCl (4) iz birete i dobro mučka 2 minuta. Bistra vodena faza ispusti se u čašu od 50 ml. Od toga se uzima 5 ml u odmernu tikvicu od 50 ml i doda 5 ml fosfatnog pufera (5) i 4 ml indo-oksin rastvora (6). Posle 30 minuta tikvica se dopuni redestilovanom vodom i fotometriira u roku od 30 minuta na talasnoj dužini 661 nm.

Slepa proba se priprema tako što se stavi 5 ml razblažene HCl (4), 5 ml fosfatnog pufera (5) i 4 ml indo-oksin rastvora (6) u odmernu tikvicu od 50 ml i dopuni do marke posle 30 minuta.

Standardi se pripremaju pod istim uslovima uz korišćenje ZnSO₄ · 7H₂O (7). Ekstinkcije standarda se povećavaju sa porastom koncentracije.

Koncentracija standarda iznosi 2 do 30 µg. Ukoliko probe imaju veću ekstinkciju od najvećeg standarda treba pripremiti nove probe uz dodavanje veće količine 0,08 N HCl.

Izračunavanje. — Vrednosti koncentracija proba treba množiti sa 2, ako je dodato 10 ml 0,08 N HCl. Tu koncentraciju preračunavamo na uzetu težinu i zapreminu ekstrakta.

Ukoliko se radi po propisu i uzima 20 g zemljišta i dopunjaje do 500 ml posle ekstrakcije onda je računica sledeća: uzima se 20 ml ekstrakta i dodaje u toluol fazu 10 ml 0,08 N HCl, a od toga se uzima 5 ml u tikvicu od 50 ml i posle dodavanja ostalih reagencija i razvijanja boje, dobije se koncentracija 4 µg. Ovu vrednost pomnožimo sa 2 i to iznosi 8 µg. Ova se količina Zn nalazi u 20 ml. U 500 ml ekstrakta nalazi se 25 puta više (200 µg). Pošto je uzeto 200 g zemljišta, a rezultat treba izraziti na 100 g, dobijena vrednost deli se sa 2 i dobija se 100 µg Zn/100 g zemljišta.

ODREĐIVANJE RASTVORLJIVOOG BAKRA U RAZBLAŽENOJ AZOTNOJ KISELINI PO WESTERHOFF-u

Princip određivanja. Kao ekstrakciono sredstvo primenjuje se razblažena azotna kiselina. Ovom kiselinom rastvor se veći deo bakra u zemljištu. Organsku materiju zemljišta treba razoriti, a to se postiže kuvanjem ekstrakta zemljišta sa rasatvorom kalijum permaganata. Dodavanjem oksalne kiseline rastvor se obezbojava. Bakar se određuje kolorimetrijski, a kao reagens služi Na-dietilditiokarbamat. Priprema kompleksa sa rastvorom Na-dietilditiokarbamata vrši se prema modificiranom postupku N y d a h i a. Za određivanje ovog elementa neophodno je potrebno koristiti hemikalije i vodu koje ne sadrže bakar.

Pribor. — Aparat za mučkanje, levkovi za odvajanje od 100 ml, kolorimetar.

Reagensi. — 1. Razblažena azotna kiselina (HNO_3) — 30 ml HNO_3 p.a. razblažiti redestilovanom vodom do 1000 ml; 2. 0,5% rastvor KMnO_4 ; 3. 5% rastvor oksalne kiseline; 4. Zasićeni rastvor Na_3PO_4 ; 5. 50% rastvor Na-citrata p.a.; 6. Amonijak d = 0,910; 7. Ugljentetrahlodid p.a.; 8. Rastvor reagensa. 1 g Na-dietilditiokarbamata rastvoriti u 100 ml 0,01 N NaOH ; 9. Standardni rastvor. 1,9650 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ u 500 ml H_2O (1 ml = 1 mg Cu), od toga razrediti 10 ml na 500 ml (1 ml = 2 μg Cu), od toga 50 ml razrediti na 500 ml (1 ml = 2 μg), ili 0,3928 g rastvoriti u jednom litru, a od toga razrediti 20 ml u 1 litru (1 ml = 2 μg Cu).

Postupak. — Izmeriti 10 g zemlje i mučkati sa 100 ml razblažene HNO_3 dva sata (koristiti mučkalicu). Otpipetirati 25 ml filtrata u erlenmayerice i dodati 2 ml KMnO_4 i zatim zagrevati do ključanja. Dodavanjem 0,5 ml oksalne kiseline rastvor se obezbojava. Posle hlađenja pomoću 15 ml redestilovane vode rastvor se prenosi u levak za odvajanje i razredi vodom do 100 ml. Potom se ovom sadržaju u levku dodaje 1 ml rastvora Na_3PO_4 , 4 ml rastvora Na-citrata, 1 ml reagensa Na-dietilditiokarbamata i 15 ml rastvora ugljentetrahlorida. Posle svakog dodavanja potrebno je sadržaj dobro promučkati, a posle dodavanja ugljentetrahlorida mučka se jedan minut. Zatim se CCl_4 -faza filtrira kroz suvi filter i kolorimetriira sa S_{45} svetlosnim filtrom kod debljine sloja od 3 cm. Boja se ne menja nekoliko sati. Standardni rastvor pravi se na isti način sa količinama Cu od 0—40 μg . Vrednosti dobijene analizom izražavaju se u ppm.

Izračunavanje. — Vrednosti dobijene na standardnoj krivoj (na milimetarskom papiru) množe se sa 0,4 i tako se dobije količina Cu u ppm u uzorku zemljišta.

Granične vrednosti. — Kod opisane metode mora se prema Vesterhoffu, kod graničnih vrednosti uzeti u obzir i vrsta zemljišta. Kod peskuša i humoznih peskuša nađeno je prosečno 70% u HCl-u rastvorljivog bakra, dok kod ilovastih peskuša — peščanih ilovača, ilovača i glina samo 50%. Što je sadržaj gline u zemljištu veći, to je rastvorljivost bakra manja. Peskuše i humozne peskuše: nedovoljna obezbeđenost bakrom u zemljištu — 0—0,20 mg/100 g zemlje; slaba obezbeđenost kod 0,21—0,35 mg/100 g zemlje. Teška zemljišta: nedovoljna obezbeđenost od 0—0,15 mg Cu na 100 g zemlje, slaba obezbeđenost od 0,16—0,25 mg Cu na 100 g zemlje.

ODREĐIVANJE PRISTUPAČNOG MOLIBDENA (Mo) U ZEMLJIŠTU KOLORIMETRIJSKOM METODOM

Princip metode. — Uzorak zemljišta se tretira oksalnim rastvorom Griga (pH 3,3). Pri tome, pristupačni Mo prelazi u rastvor, pa se u njemu određuje kolorimetrijskom metodom, posle dobijanja Mo-tiocijanatnog kompleksa, koji ima slabu oranž-žutu boju. Ovaj kompleks se stvara u kiseloj sredini u prisustvu KSCN i redukcionog sredstva (SnCl_2).

Reagensi. — 1. Puferni rastvor Griga. 25 g amonijum oksalata i 12,6 g oksalne kiseline se rastvara u vodi i dovodi do zapremine od 1 l (pH 3,3); 2. KMnO_4 , 1%-ni. 1 g KMnO_4 se rastvara u 60—70 ml vode,

doda se 2 ml koncentrovane HNO_3 i dovede vodom do zapremine od 100 ml; 3. HCl , koncentrovana; 4. NH_4O_3 konc.; 5. H_2O_2 , 30%ni; 6. Amonijum persulfat, kristalni; 7. FeCl_3 , 5%ni. 5 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se rastvara u 5 ml konc. HCl i razblaži vodom do 100 ml; 8. KSCN , 10%ni. 10 g KSCN se rastvara u vodi i razblaži do 100 ml; 9. SnCl_2 , 10%ni. 10 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se rastvara uz zagrevanje u 20 ml konc. HCl i dovede vodom do zapremine od 100 ml; 10. Izoamilalkohol. Čuvati reagens u tamnoj boci; 11. Osnovni standardni rastvor Mo. Rastvara se 1,500 g hemijski čistog MoO_3 u 10 ml 1N NaOH , doda se 10 ml 22%ni HCl i razblaži vodom do 1 litra. Ovaj rastvor sadrži 1 mg Mo/1 ml; 12. Radni standardni rastvor Mo. Pravi se od osnovnog razblaživanjem 1000 puta i ima koncentraciju od 1 μg Mo/1 ml. Služi za spravljanje serije standardnih rastvora sa koncentracijom Mo od 0,5—5 μg .

Pribor. 1. Rotaciona mućkalica, 2. boce za mućkanje od 250 ml, 3. pribor za filtriranje, 4. stalak za epruvete, kalibrisane epruvete sa šlifovanim zapušaćem od 10—15 ml, 5. levci za odvajanje od 100 ml, 6. pipete od 50, 25, 10 i 5 ml.

Postupak. — 10 g vazdušno suvo zemljишta prenese se u kolbu od 250 ml, dolije se u nju 100 ml oksalatnog pufernog rastvora Griga, mućka se 1 sat, pa se filtrira. 75 ml filtrata se prenese u erlenmajer kolbu sa širokim grlom (zapremine 200 ml), doda se 2 ml konc. HNO_3 i 1 ml 30%ni H_2O_2 i uparava do obrazovanja penasto-sirupaste žućkaste mase. Ovaj tretman se ponovi 1—2 puta. Zatim se u kolbu doda 1 ml konc. HNO_3 i oko 0,2 g amonijumpersulfata, pa se uparava do momenta kada počinje kristalizacija soli. Odmah se doda 5 ml vode, zakišljene azotnom kiselinom (100 : 1). Rastvor se zagreje do ključanja i radi okončanja oksidacije dodaje se u kapima 1%ni KMnO_4 dok rastvor ne dobiće crvenu boju. Onda se doda 3 ml konc. HCl i opet zagreje do ključanja.

Čitav rastvor iz erlenmajer kolbe se sada prenosi u levak za odvajanje od 100 ml sa oznakom za zapreminu od 50 ml. Kolba se ispere vodom i ukupna zapremina u levku se dovede na 50 ml. Rastvoru u levku se doda 5 ml 10%ni KSCN i promućka, pa 4—5 ml 10%ni SnCl_2 , dobro se promućka i čeka da se postepeno izgubi crvena boja Fe-tiocijanata. Onda se doda 6 ml izoamilalkohola za ekstrakciju Mo-tiocijanatnog kompleksa, pa se snažno mućka 30—40 sekundi.

Posle razdvajanja slojeva, veći deo vodene faze se izlije i odbaci, a alkoholni ekstrakt, zajedno sa 5—6 ml vodene faze, se prenese u kalibriranu epruvetu sa šlifom (zapremine 10—15 ml). Boja ekstrakta uzoraka se vizuelno upoređuje sa bojama standardne skale. Ako se u ekstraktu pojavi roza boja (zbog oksidacije dela Fe) doda se 0,2—0,3 ml rastvora SnCl_2 i promućka, pa se posle razdvajanja slojeva vrši upoređivanje boja.

U seriju istih epruveta se unesu razne količine radnog standardnog rastvora Mo (1 $\mu\text{g}/\text{ml}$), i to: 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 i 5,0 ml, zatim se u svaku epruvetu doda po 1 ml konc. HCl i 3 kapi 5%ni FeCl_3 ; pa se razblaži vodom do 8 ml. Posle toga u svaku epruvetu se doda 1 ml 10%ni KSCN, promućka se, pa 1 ml 10%ni SnCl_2 i ponovo promućka. Kada sasvim nestane crvena boja doda se 5,2 ml izoamil alkohola (0,2 ml se rastvara u 10 ml vode) i snažno se mućka 30—40 sekundi, radi ekstrak-

cije Mo-tiocijanatnog kompleksa. Ako je posle razdvajanja slojeva organski sloj obojen roza bojom, onda je neophodno opet dodati rastvor SnCl_2 . Posle isčezavanja te boje standardna serija je spremna za upoređivanje sa bojama organskih slojeva ispitivanih rastvora.

Obračun. — Rezultati se izračunavaju po formuli:

$$x = \frac{a}{b},$$

gde su: x — sadržaj pristupačnog Mo u zemljištu u mg/kg; a — sadržaj Mo u uzorku određen prema boji standarda sa kojim se slaže (μg); b — masa uzorka zemljišta, koja odgovara uzetoj zapremini ekstrakta (75 ml = 7,5 g).

Granične vrednosti za sadržaj pristupačnog Mo u zemljištu, određenog ekstrakcijom oksalatnim rastvorom po Grigu, dali su Pejve i Rinkis.

1. nizak sadržaj Mo u zemljištu < 0,05 mg/kg
2. srednji „ „ 0,05—0,5 mg/kg
3. visok „ „ > 0,5 mg/kg

ODREĐIVANJE PRISTUPAČNOG KOBALTA (Co) U ZEMLJIŠTU KOLORIMETRIJSKOM METODOM

Princip određivanja. — Metoda se zasniva na ekstrakciji pristupačnog kobalta iz zemljišta rastvorom 1 N HNO_3 . Pri tome je odnos zemljište : rastvor = 1 : 10, a vreme mučkanja 1 sat. Na kraju se kobalt određuje kolorimetrijskom metodom u vidu obojenog kompleksa s nitrozo-R-soli.

Reagensi. — 1. HNO_3 , 1 N. Uzima se 68,9 ml HNO_3 ($d = 1,40$) i razblaži redestilovanom vodom do 1 litra. 2. Na-citrat, 20%-ni rastvor u vodi. 3. Na-acetat, 40%-ni rastvor u vodi. 4. Nitrozo-R-so, 0,05%-ni rastvor u vodi. 5. Smeša ortofosforne i azotne kiseline. Pomešati 100 ml H_3PO_4 i 20 ml HNO_3 . 6. Vodonik peroksid, 30%-ni. 7. Papirni indikator, univerzalni. 8. Osnovni standardni rastvor kobalta (0,1 mg/ml). Odmeri se 0,4770 g $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, stavi u čašu i rastvori u redestilованoj vodi. Zatim se prenese u normalni sud od 1 litra, doda 1 ml konc. H_2SO_4 i razblaži vodom do marke. 9. Radni standardni rastvor kobalta. Od osnovnog standardnog rastvora Co uzima se 50 ml i razblaži vodom do 500 ml. Ovaj rastvor sadrži 10 μg Co/ml.

Pribor. — 1. Kolbe od 250 ml za mučkanje, 2. menzure od 100 ml, 3. rotaciona mučkalica, 4. pribor za filtriranje, 5. čaše od 100 ml, 6. građuisane epruvete sa šlifovanim zapušaćem od 20 ml, 7. fotokolorimetar, 8. vaga (0,01 g).

Postupak. — Odmerava se 10 g vazdušno suvog zemljišta, prosejanog kroz sito sa otvorima od 1 mm. Odvaga se stavlja u kolbu (flašu) zapremine 250 ml, doda se menzurom 10 ml 1 N HNO_3 , mučka 1 sat i filtrira kroz gusti filter papir.

25—50 ml ekstrakta se prenosi u čašu zapremine 100 ml, dodaje se 1 ml konc. HNO_3 i 1 ml H_2O_2 , pa se upari do suva na rešou sa termostatom. Tretiranje azotnom kiselinom i vodonikperoksidom ponav-

lja se još jednom, ali se sada uparava do početka kristalizacije soli. Zatim se u čašu dolije 6 ml redestilovane vode, zakiseljene sonom kiselinom (1 : 100) i rastvor dovede do ključanja. Onda se dolije 1 ml 20%-nog Na-citrata i 1 ml 40%-nog Na-acetata pa se stavi na ključanje oko 1 minut. pH rastvora treba da bude veće od 5,5, što se provrava pomoću indikatorskog papira. U slučaju kada je to neophodno pH rastvora se dovodi do potrebine vrednosti dodavanjem Na-acetata.

Zatim se rastvoru dodaje 1 ml 0,05%-nog vodnog rastvora nitrozo-R-soli i 5 ml redestilovane vode pa se dovede do ključanja. Ako rastvor pri tome postane žuto-crven, doda se još 1 ml 0,05%-nog rastvora nitrozo-R-soli i 5 ml redestilovane vode, pa se dovede do ključanja. Posle hlađenja u rastvor se doda 3 ml smese H_3PO_4 — HNO_3 i odmah pažljivo promeša. Zatim se rastvor prenosi u graduisane epruvete sa šlifom (od 20 ml) i vrši se razblaživanje redestilovanom vodom, tako da 1 ml nitrozo-R-soli odgovara 10 ml rastvora. Znači, razblažuje se do 10 ili 20 ml (ako je dodato 2 ml nitrozo-R-soli). Kompleks Co s nitrozo-R-soli se kolorimetriira prema vodi, u kivetama širine 2 cm ili sa zelenim filtrom (536 nm).

Serija standardnih rastvora se priprema od radnog standardnog rastvora kobalta, čija je koncentracija 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$. Radi toga se u normalne sudove od 100 ml pipetom ulije 0,5; 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 i 9 ml radnog standardnog rastvora Co. Onda se u svaki sud ulije redestilovane vode do oko 50 ml, doda se 5 ml 20%-nog Na-citrata i 5 ml 40%-nog Na-acetata, pa 10 ml 0,05%-nog rastvora nitrozo-R-soli i zagreje se do ključanja. Zatim se hlađi, doda 5 ml smese H_3PO_4 i HNO_3 i dovede do zapremine od 100 ml redestilovanom vodom. Serija standardnih rastvora se, zatim, kolorimetriira, kao što je rečeno za ispitivane rastvore. Prema dobijenim podacima pravi se kalibracioni grafik. Na apscisu se nanosi sadržaj Co u $\mu\text{g}/\text{ml}$, a na ordinatu odgovarajući procenat propuštene svetlosti, ili apsorpcija. Koncentracije standardne serije su 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8 i 0,9 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

Sadržaj Co u ispitivanim rastvorima nalazi se prema kalibracionom grafiku. Izračunavanje rezultata se vrši po formulii:

$$x = \frac{a \cdot v}{c},$$

gde su: X — sadržaj Co u zemljištu (mg/kg); a — količina Co u ispitivanom rastvoru, nađena prema kalibracionom grafiku ($\mu\text{g}/\text{ml}$); v — zapremina rastvora koji se kolorimetriira (ml); c — odvaga zemljišta, koja odgovara uzetoj zapremini ispitivanog rastvora (g).

ODREĐIVANJE PRISTUPAČNIH OBЛИKA MIKROELEMENATA (Mn, Zn, Cu i Co) I GVOŽĐA METODOM APSORPCIONE SPEKTROFOTOMETRIJE

Određivanje sadržaja mikroelemenata, kao što je već naglašeno, može se vršiti kolorimetrijskim metodama i metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije. Kolorimetrijske metode su dugotrajne i iziskuju veliki utrošak hemikalija, te se danas sve više koristi metoda atomske apsorpcione spektrofotometrije.

Atomska apsorpciona spektrofotometrija (AAS) je metoda, koja je za relativno kratko vreme (od 1955. god. kada je Walch dao osnovne principe) prihvaćena u velikom broju laboratorijskih, koje se bave problemom određivanja elemenata. Razlozi zbog kojih je ova metoda našla široku primenu su sledeći: osetljivost (mnogi se elementi mogu odrediti u koncentracijama od 10^{-6} g i manje), preciznost (oko 1%), selektivnost i mogućnost primene za određivanje sadržaja većeg broja elemenata (metodom se može odrediti preko 20 elemenata — Zn, Cu, Mn, Ni, Fe, Ca, Mg, K, Na, Al, Pb, Si itd.).

Jedan od razloga zbog koga je ova metoda našla tako široku primenu jeste mogućnost korišćenja jedinstvenog uzorka za analizu više elemenata i relativno jeftina analiza po jednom uzorku.

Princip metode atomske apsorpcione spektrofotometrije. — Princip metode je jednostavan. To je proces suprotan procesu plamene fotometrije. Kod plamene fotometrije princip je sledeći: rastvor se analizira tako što se u obliku fino raspršenih čestica (aerosola), posredstvom specijalnog raspršivača ili atomizera (koji radi pod pritiskom vazduha) doveđe u plamen. U plamenu tečnost ispari, a ostaju soli. Usled visoke temperature plamena dolazi do disocijacije soli na atome. Delovanjem toplotne energije plamena deo atoma se dovodi u pobuđeno stanje. Povratkom u osnovno energetsko stanje, atomi emituju karakteristična zračenja. Posredstvom filtera ovo karakteristično zračenje se odvaja od zračenja drugih elemenata, pada na foto celiiju, izaziva fotostruru, koja se meri galvanometrom. Skretanje kazaljke na galvanometru je proporcionalno koncentraciji elementa koji se određuje. Znači, princip metode je stvaranje i merenje emisionog spektra.

Atomska apsorpciona spektrofotometrija koristi termalnu energiju plamena za dobijanje slobodnih atoma, koji su sposobni da apsorbuju zračenje. Znači, ova metoda analize zasniva se na apsorpciji svetla atoma mima hemijskog elementa čiji sadržaj se određuje. Zračenje koje oni apsorbuju obezbeđuje se specijalnim svetlosnim izvorima — šupljom katodom, koja je napravljena od elemenata koji se analiziraju, pa prema tome emituje svetlost karakteristične talasne dužine, upravo one koja odgovara energiji pobuđenog atoma elementa koji se određuje. Ovo je bitna razlika između plamene fotometrije i atomske apsorpcione spektrofotometrije.

Rastvor ispitivanog elementa u obliku fino raspršenog aerosola (raspršivač radi uz pritisak vazduha) ubaci se u plamen i izloži dejstvu svetlosti talasne dužine koju ispitivani element najbolje apsorbuje. Pri prolasku kroz plamen dolazi do smanjenja intenziteta svetlosti što je rezultat apsorpcije atoma ispitivanog elementa.

Gasovi koji se koriste u atomskoj apsorpcionoj spektrofotometriji mogu biti različiti, ali se najčešće koriste smeša acetilen—vazduh (temperatura plamena 2.200—2.300°C) i smeša acetilen—N₂O (temperatura plamena 2.750°C). Visoka termička energija plamena obezbeđuje pojavu atoma. Na monohromatoru izdvaja se svetlo određene talasne dužine i vodi na detektor i merenje vrši fotoelektričnom metodom. Apsorpcija uzorka je jednaka razlici intenziteta zračenja pre i posle apsorpcije.

Dalje, treba naglasiti da se kod ove metode meri optička gustina plamena pri uvođenju u njega rastvora sa elementima koji se određuju. Optička gustina plamena predstavlja logaritam odnosa intenziteta upadne

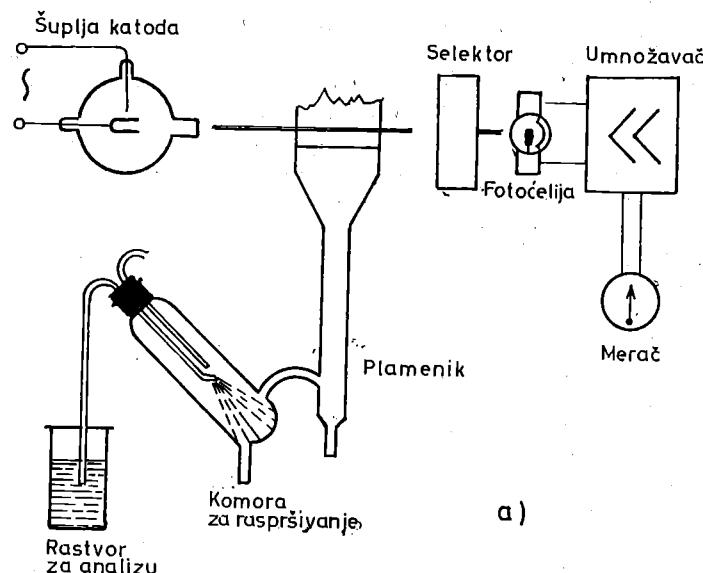
svetlosti (pre prolaska kroz plamen) prema intenzitetu propuštenе светlosti (posle prolaska kroz plamen).

$$D = \log I_o/I_p$$

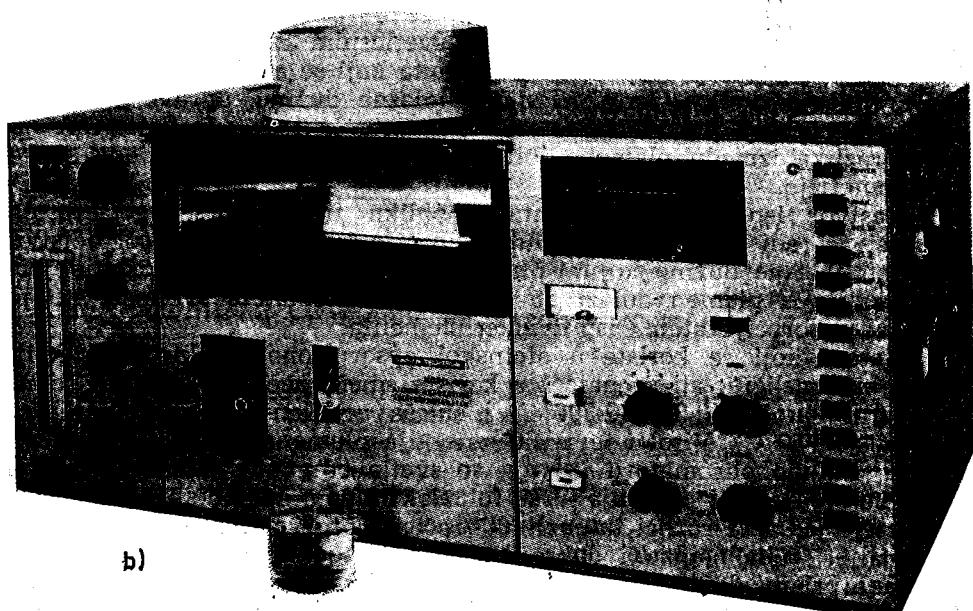
D = optička gustina;

I_o = intenzitet upadne svetlosti;

I_p = intenzitet propuštenе светlosti.



a)



96

Atomski absorber

Gasne lampe sa niskim pritiskom koje daju zračenje svetlosti u čijem spektru preovlađuju uske rezonantne linije elemenata koji se određuju, koriste se kao spoljašnji izvori svetlosti, koji upravo osvetljavaju plamen. Kod ovih lampi katoda (šuplja) je napravljena kao što je već rečeno od elementa koji se određuje. Ovakva konstrukcija katode proizilazi iz opšte poznate činjenice da svaki elemenat apsorbuje svetlost one talasne dužine koju on emituje. Prema tome za svaki elemenat koji se određuje postoji lampa. Ove lampe su napunjene argonom ili neonom pod vrlo niskim pritiskom (nekoliko mm Hg stuba).

Molekulska i atomska apsorpcija svetlosti podvrgavaju se zakonu Lambert - Beer-a:

$$D = 0,43 \cdot k \cdot c \cdot l$$

k = koeficijent apsorpcije koji zavisi od talasne dužine korišćene svetlosti,

c = koncentracije elementa koji se određuje u plamenu,

l = dužina apsorpcionog sloja,

D = optička gustina plamena.

O koncentraciji ispitivanog elementa u određenoj zapremini sudi se na bazi veličine optičke gustine. Iz jednačine $D = 0,43 \cdot k \cdot c \cdot l$ može se videti da je optička gustina plamena (apsorpcionog sloja) proporcionalna koncentraciji elementa koji dolazi iz rastvora u plamen pri odgovarajućoj talasnoj dužini apsorpcije.

Pri određivanju nepoznate koncentracije ispitivanog elementa u rastvoru prvo se čitaju vrednosti za optičku gustinu plamena kod serije standardnih rastvora ispitivanog elementa. Na bazi vrednosti čitanja za seriju standardnih rastvora dobija se standardna kriva (na ordinatu nanose se vrednosti za optičku gustinu, a na apscisu vrednosti za koncentraciju). Posle čitanja vrednosti za seriju standardnih rastvora, čitaju se vrednosti za optičku gustinu plamena pri unošenju u njega rastvora sa nepoznatom koncentracijom ispitivanog elementa. Na osnovu ovih vrednosti i standardne krive može se odrediti koncentracija ispitivanog elementa u rastvoru nepoznate koncentracije.

Postupci za određivanje pristupačnih oblika mikroelemenata i gvožđa u zemljištu metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije

Da bi se odredila količina lakopristupačnih oblika mikroelemenata potrebno je izvršiti ekstrakciju elemenata iz uzorka zemljišta odgovarajućim ekstrakcionim rastvorima, a potom se njihovo kvantitativno određivanje u rastvoru vrši atomskom apsorpcionom spektrofotometrijom.

Za ekstrakciju mikroelemenata iz zemljišta koristi se veći broj raznih rastvora. Kod nas se koriste sledeći rastvori za ekstrakciju mikroelemenata i gvožđa iz zemljišta: za Zn i Fe — 1 N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ($\text{pH} = 4,8$), za Mn = 0,1 N H_2SO_4 , za Cu — 1 N HCl , za Co — 1 N HNO_3 .

Postupak za određivanje bakra. — Izmeri se 5 g zemlje i prenese u flašicu za mućkanje, a zatim doda 50 ml 1 N rastvora HCl , koji je prethodno prečišćen ditizonom. Mućkanje, naime ekstrakcija traje jedan sat. Ekstrakt se filtrira kroz suvi filter papir, koji je očišćen od

tragova cinka ispiranjem sa 1 N HCl i redestilovanom vodom (ispiranje papira se može izostaviti).

Pripremanje normalnog rastvora HCl. — Za pripremanje 1 N HCl treba uzeti dva puta destilisanu HCl p.a. Destilaciju vršiti na sledeći način: 550 ml koncentrovane HCl (d = 1,19) izmeša se sa 450 ml destilovane vode, i destiliše u aparatu dva puta. Predestilovana HCl je 22%. Za pripremanje 1 N HCl treba uzeti 163,6 ml dva puta predestilisane HCl staviti u sud od 1000 ml i isti dopuniti redestilovanom vodom do 1 litra.

Postupak za određivanje cinka i gvožđa. — Izmeri se 5 g zemlje, prenese u flašicu za mućkanje, doda 50 ml 1 N rastvora amonijum acetata (koji je prethodno prečišćen ditizonom i ima pH = 4,8) i mućka — ekstrahuje jedan sat. Pri mućkanju koristiti plastične sudove ili gumene zapušače uviti u plastičnu foliju. Suspenzija se filtrira kroz suvi filter, koji je prethodno ispran od tragova cinka pomoću 1 N HCl i redestilovane vode. Dobijeni filtrat služi za određivanje cinka i gvožđa na atomskom absorberu.

Pripremanje amonijum acetata. — Izmeri se 77 g amonijum acetata i rastvori u oko 600 ml redestilovane vode u sudu od 1000 ml. Posle rastvaranja amonijum acetata u sud se dolije 50 ml glacijalne CH₃COOH i dopuni vodom nešto ispod marke. Zatim se podesi pH na 4,8 pomoću CH₃COOH i NH₄OH i dopuni vodom do marke. U levku za odvajanje prečistiti ovaj rastvor dva puta sa po 50 ml ditizona i 50 ml CCl₄ (ugljentetrahlorid). Prečišćavanje se vrši sve do odsustva reakcije na cink sa ditizonom (vidi pripremanje ditizona kod određivanja cinka).

Postupak za određivanje kobalta. — Izmeriti 5 g zemlje, preneti u flašicu za mućkanje, dodati 50 ml 1 N HNO₃ i mućkati (ekstrahovati) jedan čas. Po završenom mućkanju suspenziju profiltrirati. Dobijeni filtrat služi za određivanje kobalta.

Postupak za određivanje mangana. — Izmeri se 5 g zemlje, prenese u flašicu za mućkanje, doda 50 ml 0,1 N H₂SO₄. Mućkanje, naime ekstrakcija mangana vrši se jedan sat, posle čega se pristupa filtriranju. Dobijeni filtrat služi za određivanje mangana.

Rastvor za ekstrakciju. — 0,1 N rastvor H₂SO₄. Uzeti 3 ml koncentrovane H₂SO₄ i razblažiti redestilovanom vodom do jednog litra.

Standardni rastvori

1) *Standardni rastvor za određivanje bakra.* — 1,000 g čistog metalnog bakra rastvoriti u što manje 1 : 1 HNO₃ i razblažiti vodom do 1 litra. Ovaj rastvor ima koncentraciju od 1 mg Cu/1 ml, odnosno 1000 ppm Cu.

2) *Standardni rastvor za određivanje mangana.* — 1,000 g čistog metalnog mangana rastvoriti u što manje 1 : 1 HNO₃ i razblažiti vodom do 1 litra. Ovaj rastvor ima koncentraciju od 1 mg/1 ml odnosno 1000 ppm Mn.

3) *Standardni rastvor za određivanje kobalta.* — 1 g čistog metalnog kobalta rastvoriti u što manje 1 : 1 HNO₃ i razblažiti vodom do 1 litra. 1 ml ovog rastvora sadrži 1 mg Co.

4) *Standardni rastvor za gvožđe.* — Rastvoriti 1,000 g čistog metalnog gvožđa u 20 ml 1:1 HCl i razblažiti vodom do 1 litra. 1 ml ovog rastvora sadrži 1 mg Fe.

5) *Standardni rastvor za cink.* — Rastvoriti 1,000 g čistog metalnog cinka u 40 ml 1:1 HCl i razblažiti vodom do 1 litra; 1 ml ovog rastvora sadrži 1 mg Zn.

Standardni rastvori za određivanje mikroelemenata mogu se praviti ne samo od čistog metalnog Zn, Cu, Fe, Co ili Mn, već se mogu koristiti i određene soli koje u sebi sadrže ispitivani element.

1. *Standardni rastvor za određivanje gvožđa.* — Izmeri se 0,7023 g $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i rastvori u vodi, u sudu od 1000 ml, a zatim dodaje 20 ml 0,6 N HCl i razblaži vodom do 1 litra. Ovaj rastvor sadrži 100 ppm Fe, odnosno 1 ml ima u sebi 0,1 mg Fe.

2. *Standardni rastvor za određivanje mangana.* — Izmeri se 0,2877 g KMnO_4 i rastvori u oko 100 ml vode u sudu od 1000 ml, zatim se dodaje 2 ml H_2SO_4 i malo čvrstog natrijum sulfita (Na_2SO_3) da bi se izgubila boja permanganata. Posle toga rastvor se zagreva do ključanja da bi se isterao višak SO_2 . Posle hlađenja sud se dopuni do crte destilovanom vodom. Jedan mililitar ovog rastvora sadrži 0,1 mg Mn.

3. *Standardni rastvor za određivanje bakra.* — Izmeri se 3,9300 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i rastvori u izvesnoj količini vode u sudu od 1000 ml. Sud se dopuni vodom do markice. Jedan mililitar rastvora sadrži 1 mg Cu, odnosno 1000 ppm Cu.

4. *Standardni rastvor za određivanje cinka.* — Izmeri se 4,3900 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i rastvori u izvesnoj količini vode u sudu od 1000 ml. Sud se do markice dopuni destilovanom vodom. Jedan mililitar ovog rastvora sadrži 1 mg Zn, odnosno 1000 ppm Zn.

Sadržaj mikroelemenata izražava se u ppm (mg/kg zemljišta).

Prema sadržaju mikroelemenata zemljišta se grupisu u određene klase, na bazi kojih može da se суди о obezbeđenosti biljaka u mikroelementima. Poznavanje graničnih vrednosti sadržaja mikroelemenata ima veliki značaj sa gledišta ishrane biljaka i primene đubriva.

Granične vrednosti sadržaja pristupačnih oblika mikroelemenata u zemljištu

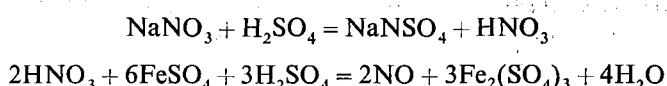
Element	Ekstrakc. sredstvo	Obezbeđenost — ppm		
		Visoka obezbed.	Srednja obezbed.	Niska obezbed.
Mn	0,1 N H_2SO_4	> 100	40—100	< 40
Co	1 N HNO_3	> 3	1—3	< 1
Cu	1 N HCl	> 7	3—7	< 3
Mo	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	> 0,5	0,05—0,5	< 0,05
B	u vreloj vodi	> 1	0,3—1	< 0,3
Zn	1 N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ pH = 4,8	> 5,0	0,2—5,0	< 0,2
Fe	1 N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (pH = 4,8)	nema hloroze 2,0—32,0	pojava slabe hloroze 0,3—2,0	pojava jake hloroze 0,01—0,3

II. Đ U B R I V A

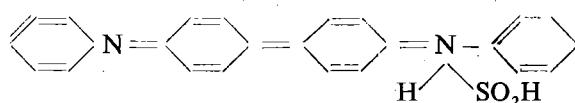
KVALITATIVNO DOKAZIVANJE JONOVA U RASTVORU NEPOZNATOG ĐUBRIVA U CILJU NJEGOVE DETERMINACIJE

Prema svojoj rastvorljivosti (Peterburgskij) đubriva se dele na sledeće grupe: potpuno rastvorljiva, znatno rastvorljiva (rastvara se više od polovine uzete količine đubriva), slabo rastvorljiva (rastvara se manje od polovine uzete količine đubriva) i nerastvorljiva kod kojih nije došlo do vidljivog smanjenja količine đubriva. Ukoliko je đubrivo potpuno ili znatno rastvorljivo dobiveni rastvor se uz prethodno filtriranje, direktno koristi za kvalitativnu analizu pojedinih ionova u rastvoru nepoznatog đubriva. Ukoliko se neko đubrivo uopšte ne rastvara onda se dodaje izvesna količina 10% hlorovodonične kiseline, rastvor filtrira i u dobivenom filtratu đubriva kvalitativno se dokazuju pojedini jonovi uz korišćenje svih reagenasa koji se upotrebljavaju i kod vodenog rastvora đubriva, izuzev reagensa srebro nitrata. U priprenim rastvorima nepoznatih đubriva dokazuju se pojedini jonovi, pa se na osnovu toga i na osnovu dobrog poznавања osobina đubriva donosi zaključak o njegovom identitetu.

Dokazivanje nitratnog jona (NO_3^-). 1. Rastvoru đubriva u epruveti dodaje se fero sulfat i držeći epruvetu u kosom položaju dodaje se kap po kap sumporne kiselinske (koncentrovane) koja kao gušća pada na dno epruvete i pri tome potiskuje nitratni rastvor. Tada se na dodirnom sloju različitih gustina, a u prisustvu azotne kiseline nagnadi mrko obojeni prsten:



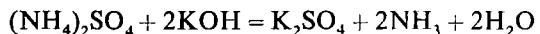
2. Rastvoru đubriva dodaje se difenilamin koji sa koncentrovanom sumpornom kiselinskom i nitratnim jonom daje hinoidnu so difenilbenzidin:



Ova reakcija je vrlo cestljiva

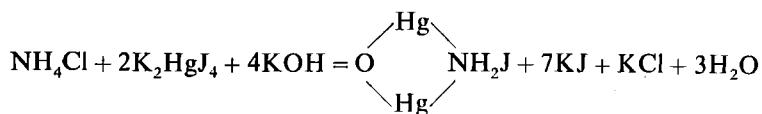
Dokazivanje ammonijum jona (NH_4^+). 1. Uzima se 3—4 ml rastvora đubriva i dodaje 1—2 ml 10% rastvora kalijum ili natrijum hidroksida,

epruveta promućka i osetiće se miris amonijaka koji se ovom prilikom izdvaja:



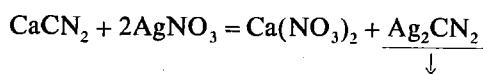
Oslobađanje amonijaka se ubrzava ako se epruveta zagreva na plamenu. Amonijak se dokazuje mirisom, a takođe i lakmus papirom (crveni lakmus poplavi).

2. Uzima se 3—4 ml rastvora đubriva stavi u epruvetu, a zatim se dodaje nekoliko kapi Neslerovog reagensa i pri tome se javlja naranđasto mrki talog merkuri amonijum jodid (di merkuri jodid):

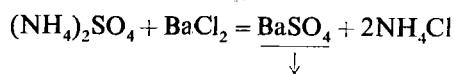


Ovo je specifična i vrlo osetljiva reakcija na amonijum ion. Ovom reakcijom mogu se dokazati veoma male količine amonijum jona, te zbog toga ova reakcija nije podesna za dokazivanje NH_4^+ jona u đubrivilima jer se amonijum ion može dokazati i u onim đubrivima koja nisu azotna — amonijačna, ali ga sadrže u tragovima.

Dokazivanje cijanamida. Uzima se 2—3 ml filtrata stavi u epruvetu i doda nekoliko kapi srebro nitrata. Nagradiće se žuti talog srebro cijanamida (Ag_2CN_2) koji se ne rastvara u amonijaku, a rastvara se u azotnoj kiselini:



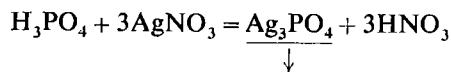
Dokazivanje sulfatnog jona. Epruveti u kojoj se nalazi 2—3 ml rastvora đubriva dodati nekoliko kapi rastvora barijum hlorida. U prisustvu sulfatnog jona nagradiće se beli talog barijum sulfata:



Sa barijum hloridom daju beli talog sem sulfata i karbonati, ali talog barijum karbonata rastvara se u sirćetnoj kiselini, a talog barijum sulfata nije rastvorljiv ni u vodi, ni u razblaženim kiselinama (HCl , HNO_3 , sirćetna kiselina).

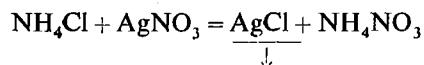
Dokazivanje fosfatnog jona. 1. Jedan ml rastvora đubriva stavi se u epruvetu i doda nekoliko kapi amonijum molibdata i nekoliko kapi stano hlorida ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). U prisustvu fosfornog jona pojaviće se plava boja, koja nastaje kao rezultat stvaranja fosfor-molibdenskog kompleksa plave boje.

2. Uzima se 2—3 ml rastvora đubriva, stavi u epruvetu i doda nekoliko kapi srebro nitrata. U prisustvu fosfatnog jona nagradiće se žuti talog srebro fosfata:



Talog srebro fosfata rastvara se u azotnoj kiselini i amonijum hidroksidu za razliku od žutog taloga srebro cijanamida koji se ne rastvara u amonijum hidroksidu, ali se kao i talog srebro fosfata rastvara u azotnoj kiselini.

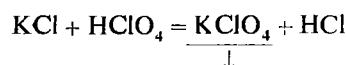
Dokazivanje hloridnog jona. Uzima se 2—3 ml rastvora đubriva, prenese u epruvetu, a potom doda nekoliko kapi srebro nitrata. U prisustvu Cl^- -jona nagradiće se beo sirast talog srebro hlorida:



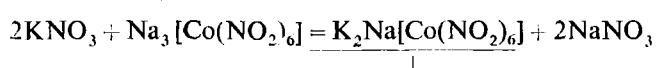
Talog srebro hlorida rastvara se u amonijum hidroksidu, jer sa amonijakom gradi lako rastvorljivo jedinjenje di-amino srebro hlorid. Talog AgCl ne rastvara se u azotnoj kiselini. Ovo je specifična reakcija na hlorid ion.

Dokazivanje natrijum jona. Uzima se plavinska igla, zamoći u rastvor nepoznatog đubriva i unese u plamen gasne grejalice. Ako se radi o đubriva koje u sebi sadrži natrijuma plamen će se obojiti žutom bojom. Poznato je da alkalni i zemnoalkalni metali podvrgnuti visokim temperaturama (1700 — 2000°C) daju spektralno svetlo odgovarajuće talasne dužine i boje. Koristeći ovo mogu se kvalitativno dokazati pojedini elementi. Ova reakcija je specifična i osetljiva na natrijum ion, te se njome mogu otkriti i najmanji tragovi natrijuma.

Dokazivanje kalijum jona. 1. Uzima se 2—3 ml rastvora đubriva i stavi u epruvetu, a zatim se dodaje 1—2 ml alkohola, 2—3 kapi hlorovodonične kiseline i nekoliko kapi perhlorne kiseline. U prisustvu kalijum jona nagradiće se beli kristalni talog kalijum perhlorata:



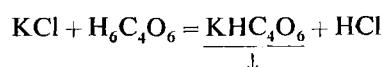
2. Dva do tri ml rastvora đubriva prenosi se u epruvetu i dodaje nekoliko kapi rastvora natrijum kobalt nitrita. U prisustvu kalijum jona nagradiće se žuti kristalni talog kalijum natrijum kobalt nitrita:



Ovo je vrlo osetljiva reakcija, ali nije specifična pošto istu daje i amonijum ion.

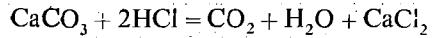
3. Kalijum se može kvalitativno dokazati i tako, što se plavinska igla umoći u rastvor nepoznatog đubriva i unese u plamen gasne grejalice i ukoliko ima kalijuma plamen će se obojiti ljubičastom bojom.

4. Uzima se 2—3 ml rastvora đubriva stavi u epruvetu i doda nekoliko kapi vinske kiseline. U prisustvu kalijum jona nagradi se beli talog (kristalni) hidro-tartarata, koji se rastvara u mineralnim kiselinama i alkalnim hidroksidima.



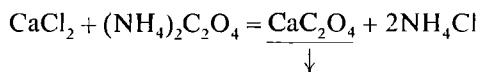
Amonijum ion takođe daje ovu reakciju.

Dokazivanje karbonatnog jona. Dva do tri g đubriva staviti na sahatno staklo i prelitи sa 2—3 kapi 10% hlorovodonиčne kiseline. Penušanje je znak prisustva karbonata, karbonatnog jona.



Dokazivanje kalcijum jona. Platinska igla namoči se u rastvor đubriva i unese u plamen gasne grejalice. U prisustvu kalcijuma u đubriva plamen će se obojiti cigla crvenom bojom.

2. Uzima se 2—3 ml rastvora đubriva i stavi u epruvetu, a zatim doda 2—3 ml amonijum oksalata. Ako ima kalcijumovog jona nagradiće se beo talog kalcijum oksalata.



VEŽBA

Kvalitativna analiza đubriva.

Uzorak đubriva br. _____

Tip zemljišta _____

(Ime i prezime studenta) _____

(Datum) _____

Reagensi

Vrsta đubriva	Difenil- amin	NaOH	HCl	BaCl ₂	AgNO ₃	(NH ₄) ₂ Mo ₇ O ₂₄	SnCl ₂ HClO ₄
------------------	------------------	------	-----	-------------------	-------------------	---	-------------------------------------

I. Azotna:

1. Čilska šalitra
— NaNO₃

2. KAN
NH₄NO₃ + CaCO₃

3. Amonijumsulfat
(NH₄)₂SO₄

4. Kalcijumcijan-
amid CaCN₂

II. Fosforna:

1. Superfosfat
Ca(H₂PO₄)₂CaSO₄

2. Tomasovo brašno
Ca₃P₂O₁₀

III. Kalijumova:

1. 40% kalijumova
so KCl

2. Kalijum-sulfat
K₂SO₄

AZOTNA ĐUBRIVA

1. Određivanje azota u nitratnim đubrivima

Princip određivanja. Određivanje azota u nitratnim đubrivima zasniva se na redukciji nitratnog azota u amonijak, koji se hvata u 0,1 N sumpornoj kiselini i dalje određuje titrovanjem. Redukcija nitratnog azota u amonijačni oblik vrši se u prisustvu Devardove legure i natrijum hidroksida.

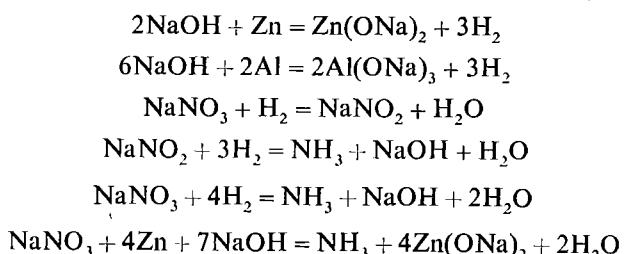
Reagensi. 1. 0,1 N NaOH. 2. 0,1 N H₂SO₄. 3. 96% etil alkohol. 4. Taširov indikator. 5. Devard-ova legura. 6. 33% NaOH.

Postupak. Odmeri se 10 g nitratnog đubriva (čilska šalitra) i rastvor u toploj vodi. Posle rastvaranja đubriva tečnost se filtrira i filtrat hvata u balon od 1000 ml, dopuni se vodom do crte i dobro promućka. Zatim se pipetom uzima 25 ml rastvora i prenosi u destilacioni balon. Rastvor u destilacionom balonu razblažuje se sa još 200—250 ml destilovane vode. Posle toga dodaje se 5 ml 96% etil alkohola i 40 ml 33% natrijum hidroksida i najzad 2,0—2,5 g sitnog praha Devard-ove legure. Odmah posle toga balon za destilaciju spoji se sa destilacionim aparatom.

S druge strane destilacionog aparata namešta se erlenmajer sa 50 ml 0,1 N H₂SO₄ (može se dodati odmah i indikator radi kontrole viška sumporne kiseline u toku destilacije). Posle toga pusti se voda kroz kondenzator.

Odmah posle dodatka Devardove legure počinju burne reakcije i zagrevanje balona treba vršiti postepeno (neki autori preporučuju da se zagrevanje vrši tek posle jednog časa), i najzad do ključanja.

Za redukciju nitrata mogu se upotrebiti razna sredstva ali je ovde našla primenu Devardova legura. Reakcije koje se ovde dešavaju mogu se predstaviti sledećim jednačinama:

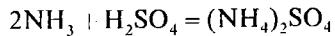


Devardova legura sastavljena je od 50 delova bakra, 5 delova cinka i 45 delova aluminijuma.

Bakar služi kao katalizator.

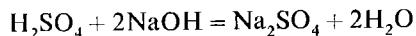
Kao što se vidi iz ovih reakcija vodonik potreban za redukciju nitratnog azota u amonijačni dobija se reagovanjem Zn i Al iz legure sa natrijum hidroksidom. Odvajanje amonijaka je relativno brzo. Smatra se da je destilacija završena kada je predestilovana jedna polovina do dve trećine sadržine balona, a to je otprilike posle jednog časa zagrevanja.

Amonijak, koji nastaje redukcijom nitratnog oblika azota iz azotnog đubriva u destilacionom balonu prelazi u sud za hvatanje u kome se jedini sa 0,1 N sumpornom kiselinom prema jednačini:



Jedan deo sumporne kiseline ostaje slobodan i sada ga treba odrediti. Određivanje količine slobodne sumporne kiseline koja se nije vezala sa oslobođenim amonijakom vrši se titriranjem sa 0,1 N natrijum hidroksidom.

Po završetku destilacije ispira se pažljivo završna cev destilacionog aparata koja je bila uronjena vrhom u 0,1 N sumpornu kiselinu u sudu za hvatanje amonijaka, i to tako što tečnost od ispiranja ide u sud za hvatanje amonijaka. Zatim se u sudu za hvatanje titruje višak slobodne kiseline 0,1 N natrijum hidroksidom:



Izračunavanje. Iz podataka koji su dobijeni u toku ove analize može se običnim računskim putem doći do količine azota u nitratnim đubriva ili se za izračunavanje može upotrebiti gotov obrazac.

$$\% \text{N} = \frac{(a \cdot N_1 - b \cdot N_2) \cdot 14}{P} \times 100$$

gde je: a = broj ml 0,1 N sumporne kiseline; N_1 = normalitet sumporne kiseline; b = broj ml 0,1 N natrijum hidroksida utrošenih za neutralisanje slobodne sumporne kiseline; N_2 = normalitet natrijum hidroksida; P = masa odmerene supstance koja je upotrebljena za određivanje azota u mg; 14 = 1 m mol-ekv. sumporne kiseline odgovara 14 mg azota.

VEŽBA

Određivanje sadržaja azota u nitratima dubrivima.

Uzorak dubriva br. _____

Tip zemljišta _____

(Ime i prezime studenta)

(Datum)

Masa uzorka u mg (P) _____

Uzeto ml 0,1 N H₂SO₄ (a) _____

Normalitet H₂SO₄ (N₁) _____

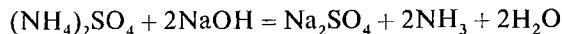
Utrošeno ml 0,1 N NaOH (b) _____

Normalitet NaOH (N₂) _____

% ukupnog NO₃ — azota _____

2. Određivanje azota u amonijačnim đubrivima

Princip određivanja. Određivanje amonijačnog oblika azota u azotnim đubrivima sastoji se u oslobađanju amonijaka dejstvom natrijum hidroksida:



Oslobodeni amonijak vezuje se sa sumpornom kiselinom, posle čega se količina slobodne sumporne kiseline određuje titriranjem sa natrijum hidroksidom.

Postupak. Odmeri se 10 g amonijačnog đubriva $[(NH_4)_2SO_4]$ i rastvari u 200—250 ml destilovane vode u sudu od 1000 ml. Posle potpunog rastvaranja đubriva balon dopuniti do crte vodom. Od ovako pripremljenog rastvora đubriva uzima se pipetom 25 ml, što odgovara 0,25 g supstance, odnosno amonijum sulfata i stavi u destilacioni balon. Sadržaju destilacionog balona dodaje se 200 ml destilovane vode.

S druge strane destilacionog aparata stavi se erlenmajer u kome se nalazi 50 ml 0,1 N sumporne kiseline u čiji je površinski deo zaronjen vrh cevčice destilacionog aparata. Sumporna kiselina ima zadatak da vezuje oslobođeni amonijak pri destilaciji.

Kada je sve ovako pripremljeno, onda se u destilacioni balon sipa 20 ml 33% NaOH i odmah posle toga balon spaja sa ostalim delovima destilacionog aparata i zagreva. Destilovanje traje sve dotle dok tečnost u balonu bude iznosila 1/3 ili polovinu od prvobitne zapreme. Trajanje destilacije zavisi od jačine zagrevanja. Destilacija obično traje 1—3 časa i smatra se da je za to vreme celokupna količina amonijaka vezana za sumpornu kiselinu.

Višak slobodne sumporne kiseline određuje se titriranjem sa 0,1 N NaOH u prisustvu Taširovog indikatora. Podatak dobijen pri titraciji uvršćuje se u već poznatu formulu po kojoj se izračunava količina azota u amonijačnim đubrivima:

$$N\% = \frac{(a \cdot N_1 - b \cdot N_2) \cdot 14}{P} \cdot 100$$

gde je: a = broj ml 0,1 N sumporne kiseline koja služi za vezivanje amonijaka; N_1 = normalitet kiseline; b = broj ml 0,1 N NaOH utrošenih na neutralisanje slobodne sumporne kiseline; N_2 = normalitet natrijum hidroksida; P = masa odmerene supstance koja je uzeta za određivanje azota u mg.

VEŽBA

Određivanje sadržaja azota u amonijačnim đubrivima.

Uzorak đubriva br. _____

Tip zemljišta _____

(Ime i prezime studenta)

(Datum)

Masa uzorka u mg (P) _____

Uzeto ml 0,1 N H₂SO₄ (a) _____

Normalitet H₂SO₄ (N₁) _____

Utrošeno ml 0,1 N NaOH (b) _____

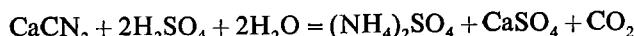
Normalitet NaOH (N₂) _____

% ukupnog NH₄ — azota _____

3. Određivanje azota u amidnim đubrivima

Princip određivanja. Za određivanje ukupne količine azota u amidnim đubrivima (CaCN_2), neophodno je prevesti celokupnu količinu azota koji se u njima nalazi, kako u obliku kalcijum cijanamida, tako i u nekim drugim jedinjenjima u amonijačnu so i potom odrediti količinu azota destilacijom.

Postupak. Odmeri se 0,1 g đubriva i stavi u suv Kjeldalov balon i ovlaži malo vodom. Zatim se doda 10 g kalijum sulfata i 20—25 ml sumporne kiseline gustine 1,84. Sadržaj balona se dobro promučka. Zatim se Kjeldalov balon sa sadržajem stavlja u određeno ležište (kosi položaj), posle čega se zagreva i to u početku slabo, a potom do jakog i ujednačenog ključanja. Zagrevanje traje 1— $1\frac{1}{2}$ časa. U toku zagrevanja odigravaju se razne promene. Promene se mogu predstaviti sledećim jednačinama:



Poslednja reakcija ne teče brzo i lako kao prethodne, te se teško dobiva potpuno sagorevanje ugljenika. Radi ubrzanja reakcije dodaje se često puta živa ili kuprisulfat koji ima ulogu katalizatora, a takođe se dodaju oksidaciona sredstva kao što su KMnO_4 i CrO_3 . Upotreba KMnO_4 može dovesti do gubitka u azotu (amonijak se može oksidovati):



Iz ove jednačine se vidi da na račun amonijaka može postati azot monoksid što dovodi do gubitka u azotu.

Posle razlaganja azotnih jedinjenja odmerene supstance, balon sa sadržajem se hlađi. Posle hlađenja sadržaj balona razblažuje se oprezno vodom i prenosi u destilacioni balon. Sud se ispere nekoliko puta malim količinama vode, a zatim dodaje 100 ml natrijum hiroksida gustine 1,35. Posle ovoga balon za destilaciju se spoji sa kondenzatorom kroz koji teče voda i zagreva se, pri čemu predestiluje oko 2/3 tečnosti u sud za hvatanje u kome se nalazi 50 ml 0,1 N sumporne kiseline.

Posle završetka destilacije erlenmajer se skida sa svoga mesta uz prethodno ispiranje cevčice destilovanom vodom, a zatim se pristupa titraciji sa 0,1 N NaOH radi utvrđivanja količine slobodne sumporne kiseline. Dobijeni podatak pri titraciji uvršćuje se u sledeći obrazac i izračunava količina azota u amidnim đubrivima:

$$\% \text{N} = \frac{(a \cdot N_1 - b \cdot N_2) \cdot 14}{P} \cdot 100$$

gde je: a = broj ml upotrebljene 0,1 N sumporne kiseline; N_1 = normalitet kiseline; b = broj ml 0,1 N NaOH utrošenog na neutralizaciju sumporne kiseline; N_2 = normalitet NaOH; P = masa odmerene supstance (100 mg).

VEŽBA

Određivanje azota u amidnim đubrивима.

Uzorak đubriva br. _____

Tip zemljišta _____

(Ime i prezime studenta)

(Datum)

Masa uzorka u mg (P) _____

Uzeto ml 0,1 N H₂SO₄ (a) _____

Normalitet H₂SO₄ (N₁) _____

Utrošeno ml 0,1 N NaOH (b) _____

Normalitet NaOH (N₂) _____

% ukupnog NH₄ — azota _____

ODREĐIVANJE U VODI RASTVORLJIVOOG FOSFORA U SUPERFOSFATU

Princip određivanja. Uzorak superfosfata tretira se destilovanom vodom i u dobivenom rastvoru gravimetrijski određuje sadržaj u vodi rastvorljivog fosfora. Ova metoda služi za kontrolu kvaliteta superfosfata u našoj zemlji.

Postupak. Odmeri se 5 g superfosfata i prenese u odmerni balon od 250 ml, te dodaje 200 ml destilovane vode. Pri dodavanju vode sadržaj balona treba snažno mučkati kako se superfosfat ne bi lepio za unutrašnje zidove balona i sprečilo njegovo zgruduvanje. Zatim se balon stavlja na rotacionu mučkalicu (300 o/min) i vrši mučkanje u toku pola časa. Po isteku toga vremena balon se skida sa mučkalice i dopunjava do crte destilovanom vodom. Ukoliko se pri tome pojavi pena, ona može da se ukloni dodavanjem nekoliko kapi alkohola. Sadržaj balona se dobro promučka i zatim profiltrira.

Od dobivenog bistrog filtera uzima se pipetom 50 ml i prenosi u čašu od 400—500 ml. U tom alikvotu se vrši taloženje fosfora. U tom cilju se prvo dodaje 50 ml rastvora amonijum citrata (reag. 1), promeša, pa se zatim dodaje 25 ml mešanog rastvora amonijum i magnezijum hlorida (reag. 2). Sadržaj čaše se meša staklenim štapićem sa gumom, u toku 10—15 minuta. U tom vremenu dolazi do taloženja belog kristalnog taloga magnezijum amonijum fosfata. Čaša se ostavlja da stoji još 12 časova ili do sledećeg dana da bi taloženje bilo potpuno. Posle tog vremena talog se prenosi na filter papir (plava traka) uz pomoć amonijačnog rastvora za ispiranje (reag. 3) i staklenog štapića sa gumom.

Po završenom prenošenju i ispiranju taloga, filter papir sa talogom se prenosi u prethodno ižarenu i izmerenu porcelansku teglicu za žarenje te suši u sušnici na 80—90°C. Pošto se papir i talog osuše, vrši se lagano spaljivanje filter papira na slabom plamenu. Pri tome treba paziti da to spaljivanje ne bude naglo kako čestice uglja ne bi onečistile talog. Po završenom spaljivanju papira, teglica sa talogom se stavlja u mufolnu peć i u toku 1—1,5 časa žari na 1000—1100°C. Za to vreme na toj temperaturi istaloženi magnezijum amonijum fosfat ($MgNH_4PO_4$) prelazi u magnezijum pirofosfat ($Mg_2P_2O_7$). Po završenom žarenju teglica sa $Mg_2P_2O_7$ se ohladi u eksikatoru i meri njegova masa.

Pošto se on mase teglice sa ižarenim talogom odbije masa prazne teglice dobije se masa taloga magnezijum pirofosfata. Na osnovu ove mase izračunava se sadržaj P_2O_5 u ispitivanom uzorku superfosfata pomoću sledeće formule:

$$\%P_2O_5 = \frac{a \cdot 0,6379 \cdot 100}{p}$$

gde je: a = masa ižarenog taloga $Mg_2P_2O_7$,

0,6379 = koeficijent za prevodenje $Mg_2P_2O_7$ u P_2O_5 ,

p = masa superfosfata u g koja odgovara delu rastvora uzetom za taloženje fosfora (= 1 g).

Pribor. Čaša od 500 ml, odmerni balon od 250 ml, pipete od 50 i 25 ml, pribor za filtriranje, stakleni štapić sa gumom, mufolna peć, teglice za žarenje.

Reagensi. 1. *Rastvor amonijum citrata*. 100 g limunske kiseline prenese se u čašu od 400 ml, doda 200 ml destilovane vode i dobro meša dok se kiselina ne rastvori.

U odmerni balon od 1000 ml stavi se 350 ml koncentrovanog amonijaka (gustine 0,910) i balon zatvori gumenim zapušačem kroz koji je provučen levak za odvajanje.

Rastvor limunske kiseline se u tankom mlazu pušta kroz levak za odvajanje u amonijak, pri čemu se sadržaj odmerenog balona stalno mučka i hlađi. Na kraju se čaša i levak dobro isperu destilovanom vodom, a zatim odmerni balon dopuni do 1000 ml vodom i dobro promučka. Ovako spremljeni rastvor se stavi da stoji do idućeg dana i pre upotrebe filtrira.

2. *Amonijačni rastvor amonijum hlorida i magnezijum hlorida*. 55 g magnezijum hlorida i 70 g amonijum hlorida rastvore se u destilovanoj vodi i prenesu u odmerni balon od 1000 ml. Ovoj smeši rastvora se dodaje 100 ml koncentrovanog amonijaka. Pošto se rastvor ohlađi, balon se dopunjava do 1000 ml vodom i dobro promučka. Rastvor se ostavi da stoji 24 časa, a zatim filtrira.

3. *Rastvor za ispiranje*. 105 ml koncentrovanog amonijaka stavi se u odmerni balon od 1000 ml, u koji je prethodno uneto oko 0,5 l destilovane vode i na kraju balon dopuni vodom do crte i dobro promučka.

VEŽBA

Određivanje u vodi rastvorljivog fosfora u superfosfatu.

Uzorak đubriva br. _____

Tip zemljišta _____

(Ime i prezime studenta)

(Datum)

Masa teglice za žarenje sa ižarenim talogom $Mg_2P_2O_7$ _____ g

Masa prazne teglice za žarenje br. _____ g

Masa ižarenog taloga $Mg_2P_2O_7$ _____ g

% P_2O_5 u ispitivanom superfosfatu = _____

ODREĐIVANJE PRISTUPAČNOG FOSFORA U SUPERFOSFATU

Pored u vodi rastvorljivog fosfora u superfosfatu, danas se u nekim zemljama određuje i pristupačni fosfor koji predstavlja zbir sadržaja fosfora rastvorljivog u vodi i u rastvoru amonijum citrata. Taj postupak predviđa i sovjetski standard za superfosfat GOST 8382-57, koji se postupak ovde iznosi.

Princip određivanja. Uzorak superfosfata se tretira prvo destilovanom vodom, a zatim rastvorom amonijum citrata (Petermanov rastvor) i u dobijenom ekstraktu zajednički kolorimetrijski određuje sadržaj fosfora.

Postupak. Odmeri se 2,5 g superfosfata sa tačnošću od 0,001 g i prenese u porcelanski avan prečnika 6—10 cm. Grudve se rasumljuju tučkom, dodaje se 25 ml destilovane vode i ponovi trljanje. Tečnost u avanu se ostavi da stoji neko vreme, posle čega se, bez prenošenja ostatka, preliva preko levka sa filter papirom prečnika 11—13 cm (bela traka) u odmerni balon od 250 ml, u koji je prethodno bilo stavljeno 20—25 ml 10% rastvora HCl. Ostatak se u avanu obrađuje destilovanom vodom još tri puta, dodajući svaki put po 20—25 ml destilovane vode uz trljanje ostatka u avanu. Zatim se ostatak prenosi na filter papir i ispira destilovanom vodom sve dok se u odmernom balonu ne sakupi ukupno 200—230 ml filtrata. Rastvor se dopuni do crte destilovanom vodom i promućka (balon 1).

Filtar papir sa ostatkom se prenosi u drugi odmerni balon od 250 ml (balon 2) i doliva 100 ml Petermanovog rastvora (reag. 1) i mućka dok se filter papir ne raspade na vlakna. Balon 2 se zatim uroni u termostat sa vodom regulisan na temperaturi $60 \pm 1^{\circ}\text{C}$. Po isteku 15 minuta sadržaj balona se promućka i on uroni daljih 15 minuta u termostat. Posle toga se balon vadi iz termostata i ohladi do sobne temperature. Sadržaj balona se dopuni destilovanom vodom do crte, promućka i profiltrira kroz suvi filter papir u suvi balon (balon 3), odbacujući prve količine filtrata koje su mutne.

Za kolorimetrijsko određivanje pristupačnog P_2O_5 iz balona 1 i 3 se uzima po jedan mililitar rastvora i prenosi u odmerni balon od 100 ml. Zapremina tečnosti u balonu se dovodi približno do 50 ml destilovanom vodom, a zatim dodaje 5 ml rastvora za redukciju (reag. 2), 10 ml rastvora amonijum molibdata (reag. 3), pomeša i ostavi da stoji 10 minuta. Zatim se dodaje 20 ml rastvora natrijum acetata (reag. 4), dopuni destilovanom vodom do crte i pažljivo promućka. Posle toga se vrši merenje intenziteta razvijene boje na kolorimetru sa zelenim filtrom pri debljini sloja od 10 mm.

Sadržaj pristupačnog P_2O_5 u procentima izražava se po formuli:

$$\% \text{P}_2\text{O}_5 = \frac{G_1 \cdot 500 \cdot 100}{100 \cdot 2 \cdot G}$$

gde je G_1 = količina mg P_2O_5 nađena sa kalibracione krive,
 G = masa uzorka superfosfata (= 2,5 g).

Pribor. Avan \varnothing 6—10 cm, odmerni balon od 250 ml, pribor za filtriranje, kolorimetar.

Reagensi. 1. *Petermanov rastvor.* Ovaj rastvor sadrži 173 limunske kiseline i 42 g amonijačnog azota u jednom litru.

Pre pripremanja ovog rastvora spreme se približno 10—12 procentni rastvor amonijaka (rastvor A) i u njemu tačno odredi sadržaj azota. U tom cilju se uzima 10 ml rastvora A i prenosi u odmerni balon, dopuni vodom do crte i dobro promuća.

Iz tog balona se pipetom uzima (u 2 ponavljanja) 25 ml rastvora, prenosi u erlenmajerovu tikvicu od 200—250 ml u koju je prethodno stavljeno 25—30 ml destilovane vode, te posle dodavanja 3—4 kapi indikatora metil crvenog titrira sa 0,1 N rastvorom sumporne kiseline do pojave ružičaste boje.

Sadržaj azota u g/l rastvora amonijaka (rastvor A) izračunava se po formuli:

$$N_2 = \frac{V \cdot 0,0014 \cdot 500 \cdot 1000}{10 \cdot 25} = 2,8V$$

gde je: V = zapremina tačno 0,1 N rastvora sumporne kiseline utrošene na titraciju, ml,

0,0014 = koeficijent za preračunavanje tačno 0,1 N rastvora amonijaka na azot.

Količina rastvora amonijaka (rastvor A) u litrima koja je potrebna za spremanje V₁ litara Petermanovog rastvora, izračunava se po formuli:

$$\frac{42 \cdot V_1}{2,8 \cdot V} = \frac{15 \cdot V_1}{V}$$

gde je V₁ = zapremina Petermanovog rastvora koji se želi spremiti izražena u litrima,

V = zapremina tačno 0,1 N rastvora sumporne kiseline za titraciju, u ml.

Tako izračunata zapremina rastvora amonijaka stavlja se u bocu na kojoj je označena zapremina Petermanovog rastvora koja se želi spremiti (V₁). Boca se zatim ohladi.

U jednoj tikvici ili čaši rastvara se kristalna limunska kiselina i to po 173 g za svaki litar Petermanovog rastvora. Za rastvaranje svakih 173 g limunske kiseline potrebno je oko 200—250 ml destilovane vode. Pošto se ovaj rastvor ohladi on se polako, u malim količinama sipa preko levka u bocu sa rastvorom amonijaka vodeći računa da temperatura rastvora u boci pri neutralizaciji ne pređe 20°C. Zatim se levak ispere vodom u tu istu bocu. Dobiveni rastvor se na sobnoj temperaturi dopuni vodom do označene zapreme (V₁), promuća i ostavi da stoji 48 časova.

2. *Rastvor za redukciju.* 2,5 g bezvodnog natrijum sulfata p.a. (ili 5 g kristalnog) stavlja se u čašu od 500—600 ml i rastvara u 400 ml vode. Zatim se dodaje 1 g metola (para-metil-aminofenolsulfata) i pošto se rastvari, dodaje se 150 g natrijum pirosulfata (natrijum metabisulfit). Sadržaj čaše se prenosi u odmerni balon od 500 ml, dopuni vodom do crte, promuća i profiltrira.

3. *Rastvor amonijum molibdata u sumpornoj kiselini.* 50 g amonijum molibdata stavi se u čašu od 700—800 ml i rastvara u 500 ml 10 N rastvora sumporne kiseline. Sadržaj čaše se prenosi u odmerni balon od 100 ml i dopuni do crte vodom, promućka i profiltrira.

4. *Rastvor natrijumacetata.* 680 g natrijum acetata rastvara se u 2 litra vode i profiltrira.

5. *Osnovni rastvor za standarde.* 1,9167 g KH_2PO_4 p.a. rastvara se u vodi u odmernom balonu od 1000 ml, dodaje 10 ml sumporne kiseline (gustine 1,835), dopuni vodom do crte i promućka. 1 ml ovog rastvora sadrži 1 mg P_2O_5 .

6. *Radni rastvor za standarde.* 50 ml osnovnog rastvora za standarde (reag. 5) prenose se u odmerni balon od 1000 ml dopuni vodom do crte i promućka. 1 ml ovog rastvora sadrži 0,05 mg P_2O_5 .

7. *Serija standardnih rastvora.* U niz od 6 odmernih balona od 100 ml uzimaju se količine radnog rastvora za standarde (reag. 6) navedene u tabeli, u kojoj su takođe date i vrednosti u mg P_2O_5 koje im odgovaraju.

Broj standarda	Uzeti ml radnog rastvora za standarde	Sadržaj mg P_2O_5
1	20	1,00
2	25	1,25
3	30	1,50
4	35	1,75
5	40	2,00
6	45	2,25

Zapremina se u svim balonima dovede destilovanom vodom do 50 ml, dodaje 5 ml rastvora za redukciju (reag. 2) i 10 ml rastvora amonijum molibdata (reag. 3), promućka i ostavi da stoji na miru 10 minuta. Zatim se doliva 20 ml rastvora natrijum acetata (reag. 4), dopuni vodom do crte i pažljivo promućka. Posle toga se vrši merenje intenziteta razvijene boje na kolorimetru, uz zeleni filter i debljinu sloja od 10 mm.

Na osnovu vrednosti čitanja na kolorimetru i sadržaja P_2O_5 u standardima, konstruiše se kalibraciona kriva, sa koje se onda određuje sadržaj u mg P_2O_5 u ispitivanom rastvoru superfosfata (G_1) u skladu sa vrednostima čitanja na kolorimetru koje je on dao.

VEŽBA

Određivanje pristupačnog fosfora u superfosfatu.

Uzorak đubriva br. _____

Tip zemljišta _____

(Ime i prezime studenta)

(Datum)

Vrednosti čitanja na kolorimetru:

Standardi 1 _____

Uzorak br. _____

2 _____

3 _____

4 _____

5 _____

6 _____

Na osnovi vrednosti čitanja na kolorimetru za standarde konstruisati kalibracionu krivu i sa nje odrediti vrednosti G_1 za ispitivani uzorak.

Vrednosti G_1 za ispitivani
uzorak iznosi _____ mg P_2O_5

Masa uzorka superfosfata _____ g

% pristupačnog P_2O_5 u
ispitivanom superfosfatu _____

ODREĐIVANJE SADRŽAJA KALIJUMA U KALIJUMOVIM ĐUBRIVIMA

Princip metode. Uzorak đubriva rastvara se razblaženim rastvorom hlorovodonične kiseline uz zagrevanje i u dobivenom rastvoru plamen-fotometrijski određuje sadržaj kalijuma.

Postupak. 10 g kalijumovog đubriva stavi se u čašu od 500 ml, doda 200 ml destilovane vode i 20 ml koncentrovane hlorovodonične kiseline, zgreje do ključanja i kuva u toku pola časa. Po završenom kuhanju sadržaj čaše se ohladi i kvantitativno prenosi u odmerni balon od 1000 ml. Čaša se ispere nekoliko puta destilovanom vodom i sadržaj balona dopuni do crte, dobro promučka i profiltrira.

Od dobivenog filtrata uzima se pipetom 2 ml i prenosi u odmerni balon od 100 ml, dopuni vodom do crte te dobro promučka. U tako dobivenom rastvoru plamenfotometrijski se određuje sadržaj kalijuma.

U tom cilju se na osnovu vrednosti čitanja na plamenfotometru za seriju standardnih rastvora i njihove koncentracije kalijuma konstruiše kalibraciona kriva, sa koje se zatim utvrđuje koncentracija K_2O u 100 ml u ispitivanom uzorku na osnovu vrednosti čitanja na plamenfotometru koju je on dao. Kada se dobije koncentracija K_2O u 100 ml ispitivanog rastvora, vrši se izračunavanje procenta K_2O u ispitivanom kalijumovom đubriva pomoću sledeće formule:

$$\%K_2O = \frac{k \cdot 1000 \cdot 100}{2 \cdot g \cdot 1000} = \frac{k \cdot 50}{g}$$

gde je: k = koncentracija K_2O u mg na 100 ml, nađena na kalibracionoj krivi,
 g = masa uzorka kalijumovog đubriva, u g (= 10 g).

Pribor. Vatrostalna čaša od 500 ml, odmerni balon od 1000 ml, i 100 ml, pipeta od 2 ml, plamenfotometar.

Reagensi. 1. Koncentracija hlorovodonične kiseline ($d = 1,19$).

2. Osnovni rastvor za standarde. Odmeri se 1,583 g kalijum hlorida p.a. prenese u odmerni balon od 1000 ml, rastvori u nešto destilovane vode i dopuni do crte. 1 ml rastvora sadrži 1 mg K_2O i služi za spremanje serije standardnih rastvora.

3. Serija standardnih rastvora. U 7 odmernih balona od 100 ml otpipetiraju se količine osnovnog rastvora za standarde (reag. 2) navedene u sledećoj tabeli:

Broj standarda	Uzeti ml osnovnog rastvora za standarde	Koncentracija mg K_2O u 100 ml
1	1	1
2	2,5	2,5
3	5	5
4	7,5	7,5
5	10	10
6	15	15
7	20	20

Odmerni baloni se dopune do crte vodom i dobro promučkaju. Dobivene koncentracije u mg K_2O u 100 ml u svakom pojedinom standardu navedene su u gornjoj tabeli.

VEŽBA

Određivanje sadržaja kalijuma u kalijumovim đubrivima.

Uzorak đubriva br. _____

Tip zemljišta _____

(Ime i prezime studenta)

(Datum)

Kalijumovo đubrivo _____

Vrednosti čitanja na plamenfotometru:

Standardi 1 _____ Uzorak br. _____
2 _____
3 _____
4 _____
5 _____
6 _____
7 _____

Na osnovi vrednosti čitanja na plamenfotometru za standarde konstruisati kalibracionu krivu i sa nje odrediti koncentraciju K_2O u ispitivanom rastvoru đubriva (k).

Koncentracija K_2O u ispitivanom rastvoru đubriva (k) = _____ mg $K_2O/100\ ml$

Masa uzorka đubriva (g) = _____ g
% K_2O u ispitivanom kalijumovom đubriva = _____

MEŠANA ĐUBRIVA

Mineralna đubriva mogu biti prosta (azotna, fosforna, kalijumova, krečna), složena ili kompleksna i mešana. Mešana đubriva sadrže azot, fosfor i kalijum u obliku odvojenih soli, naime ovi elementi ne stupaju međusobno u reakciju i ne grade nikakva hemijska jedinjenja, dok kod kompleksnih đubriva azot, fosfor i kalijum stupaju u reakciju stvarajući soli.

Mešavina dva ili više đubriva naziva se mešano đubrivo, naime pod mešanim đubrivima smatraju se mešavine vrlo promenljivog sastava i one se označavaju formulom koja pokazuje odnos između elemenata ili procenat njihovog sadržaja:

$$N : P_2O_5 : K_2O = 5 : 10 : 10 \text{ (procencki sadržaj aktivne materije)}$$

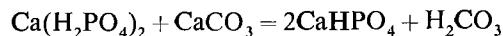
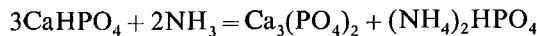
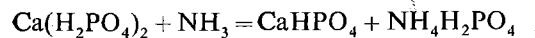
$$N : P_2O_5 : K_2O = 1 : 2 : 2 \text{ (odnos između sadržaja aktivnih materija).}$$

Mešana đubriva nalaze veliku primenu kako u predsetvenom đubrenju, tako isto i za prihranjivanje poljoprivrednih kultura. Primena mešanih đubriva ima svojih pozitivnih strana. Poznato je da pojedina mineralna đubriva imaju nepovoljne fizičke osobine ($Hgroskopno - NH_4NO_3$, nepodesno za rasturanje — $CaCN_2$) i mešanjem sa drugim đubrivima te negativne osobine se otklanjavaju (na primer NH_4NO_3 meša se sa $CaCO_3$). Dalje, mešanjem đubriva postiže se da se istovremeno unesu u zemljište dva ili tri đubriva, naime otklanja se nepovoljan uticaj jednostranog đubrenja što može dovesti do težih posledica. Primenom mešanih đubriva povećava se efekat delovanja i stepen iskorišćavanja hranljivih materija unetih u formi mešanih đubriva. Primenom mešanih đubriva postiže se da je u jedinici mase mešanih đubriva količina aktivne materije veća, tako da se smanjuju troškovi transporta, kao i troškovi oko skladištenja.

Mešanje đubriva vrši se u fabrici, tako da ga proizvođač može odmah koristiti, ali mešanje đubriva može se obaviti i na samom gazdinstvu. Odnos između pojedinih hranljivih materija određuje se tako, što se vodi računa o zahtevima biljaka i osobinama zemljišta. Odnos između azota, fosfora i kalijuma u smeši zavisi od stepena iskorišćavanja hranljivih elemenata u pojedinim godinama. Što se tiče unošenja fosfora i kalijuma u zemljište u obliku mešanih đubriva ne postoji opasnost od gubitka ukoliko su unete veće količine đubriva. Poznato je da, ako se ne iskoristi celokupna količina kalijuma i fosfora u godini primene, onda se može iskoristiti naredne godine. Kada se radi o azotu tu treba biti oprezniji i uneti onu količinu koja se može u godini unošenja iskoristiti, jer je poznato da je azot podložan ispiranju i procesima denitrifikacije. O svemu ovome treba voditi računa pri sastavljanju odnosa azota, fosfora i kalijuma u mešanim đubrивima.

Sva se đubriva ne mogu međusobno mešati jer može doći do promene fizičkih i hemijskih osobina i inaktivacije hranljivih materija. Pri mešanju prostih đubriva može doći do njihovih međusobnih reagovanja i nastaju reakcije *neutralizacija, razlaganje, hidrolize i dvostruke dekompozicije*.

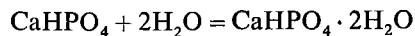
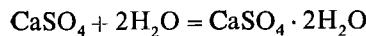
Neutralizacija. Pri mešanju superfosfata sa amonijakom i kalcijum karbonatom slobodna fosforna kiselina stupa sa njima u reakciju stvarajući pri tome soli:



Ove reakcije su štetne jer se smanjuje rastvorljivost fosforne kiseline koja gradi sa kalcijumom ne primarne već sekundarne i tercijarne soli. Brzina ovih reakcija je velika. Do smanjivanja količine pristupačnog fosfora dolazi ako se superfosfat meša sa kalcijum karbonatom.

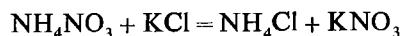
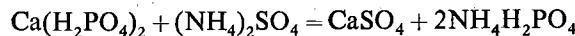
Može se reći da đubriva koja sadrže kalcijum ne treba mešati sa đubrivima koja sadrže rastvorljivu fosfornu kiselinu.

Hidratacija. Neka anhidrovana jedinjenja koja se nađu u smeši mogu da vežu vodu:



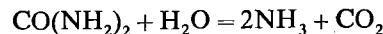
Kvalitet smeše se može smanjiti ako se norveška šalitra / $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ / meša sa nekim kalijumovim đubrivima koja sadrži hlor, jer se obrazuje CaCl_2 koji je vrlo higroskopan.

Dvostruka dekompozicija. Mešanjem đubriva u vlažnom stanju, a koja nemaju zajedničke jone dovodi do sledećih promena:



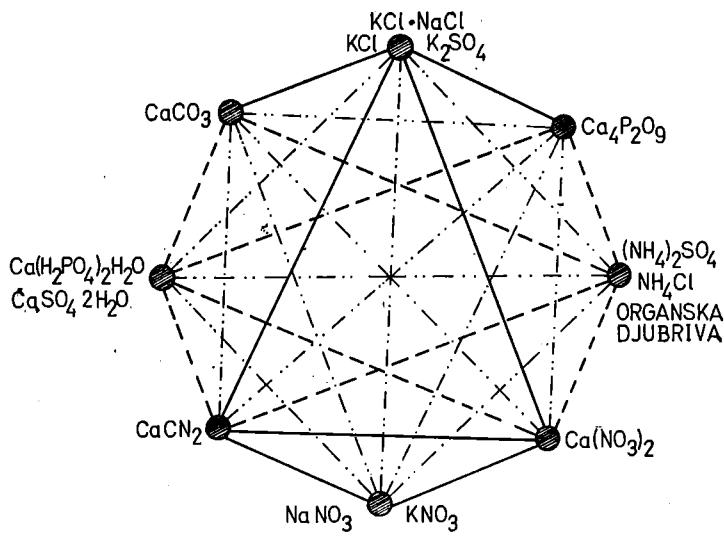
Novonastala jedinjenja imaju lošije osobine, povećanu sklonost ka zgruduvanju, te o ovome treba voditi računa pri spremanju smeše.

Razlaganje. Ako se u smeši nađu diamonijum fosfat i karbamid onda dolazi do razlaganja:



Dalje, treba voditi računa da ne treba mešati đubriva koja se koriste u različito vreme, bez obzira što mešanjem ne dolazi do negativnih posledica (čilska šalitra i tomasovo brašno).

Prema napred rečenom ne bi se moglo preporučiti mešanje đubriva u slučaju kada prosta đubriva prelaze u teže pristupačne oblike za biljke, dalje, ako mešano đubrivo dobija nepovoljne fizičke osobine i kada se mešanjem oslabi dejstvo mešanog đubriva u poređenju sa pojedinim prostim đubrivima koja čine dotičnu smešu (fosf. brašno sa CaCN_2).



- - - - NIKADA SE NE SMEJU MEŠATI.
 - - - MOGU SE MEŠATI PRE SAME UPOTREBE
 - - - - MOGU SE MEŠATI I RANIJE

Šema o mešanju i nemešanju đubriva

Da bi se olakšao rad pri izboru đubriva za pravljenje smeša i time izbegle neželjene posledice do kojih može doći ako se ne vodi računa o ovom momentu postoje specijalne tabele iz kojih se može videti koje đubrivo se može sa kojim mešati, a da ne dođe do negativnih posledica. Tabele se treba pridržavati.

Izračunavanje. U cilju dobijanja mešanog đubriva tačno poznatog sastava potrebno je izračunati potrebnu količinu đubriva koja ulazi u smešu. Izračunavanje potrebne količine pojedinih đubriva vrši se prostom računicom ili po sledećoj formuli:

$$X = \frac{a \cdot 100}{b}$$

gde je: x = količina prostog đubriva za dobijanje 100 kg mešanog đubriva određenog sastava;

a = procentni udeo aktivne materije (N , P_2O_5 i K_2O) u mešanom đubrиву;

b = procenat aktivne materije (N , P_2O_5 i K_2O) prostog đubriva.

Zadatak. Napraviti 100 kg mešanog đubriva u kome će sadržaj biljnih hraniva biti 5 : 8 : 8, što znači mešavinu u kojoj ima 5% azota, 8% fosfora i 8% kalijuma. Za pripremanje smeše uzeti čilsku šaltru ($NaNO_3$ — 16% N), superfosfat ($Ca(H_2PO_4)_2 + H_2O$ — 18% P_2O_5) i 40% KCl .

Izračunavanje potrebnih količina đubriva pojedinih vrsti po dатoj formuli

$$\text{Čilska šalitra} = \frac{5 \cdot 100}{16} = 31,2 \text{ kg}$$

$$\text{Superfosfat} = \frac{8 \cdot 100}{18} = 42,2 \text{ kg}$$

$$40\% \text{ kalijeva so} = \frac{8 \cdot 100}{40} = 20,0 \text{ kg}$$

Ukupna količina iznosi 93,4 kg. Pojavljuje se razlika u težini i ona se popunjava dodavanjem inaktivnih materija (dolomitni krečnjak, gips, treset, strugotina). Znači zadatak inertne materije jeste da se težina smeše doveđe do određene vrednosti, do 100, a sem toga filer može biti značajan za fizičke osobine đubriva, može da doprinese smanjenju stvrdnjavanja i vlaženja đubriva. U konkretnom slučaju težina dodatih materija (filera) iznosi 6,6 kg.

VEŽBA

Mešanje đubriva.

Uzorak đubriva br. _____

Tip zemljišta _____

(Ime i prezime studenta)

(Datum)

Zadatak: Izračunati potrebne količine pojedinih đubriva u mešanom đubrиву при одређеном односу aktivnih materija.

I. Odnos aktivnih materija u mešanom đubrivu:

N : P₂O₅ : K₂O jeste _____

II. 1. Potrebna količina azotnih đubriva u kg _____

2. Potrebna količina fosfornih đubriva u kg _____

3. Potrebna količina kalijumovih đubriva u kg _____

ODREĐIVANJE POTREBNIH KOLIČINA ĐUBRIVA

Racionalna upotreba đubriva moguća je jedino uz primenu diferenciranih količina vodeći računa o potrebama gajenih biljaka, osobinama zemljišta i osobinama đubriva.

Određivanje potrebnih količina đubriva za postizanje odgovarajućih visokih priloga už odgovarajuću ekonomičnost, zasniva se, s jedne strane na utvrđivanju potreba gajenih biljaka u hranljivim elementima, a s druge strane na utvrđivanju sposobnosti zemljišta da snabdeva biljke potrebnim količinama hraniwa. Poznavajući ova dva činioca moguće nam je da izračunamo količine đubriva koje omogućavaju njihovu racionalnu primenu.

Utvrdavanje potreba pojedinih kultura za hranivima vrši se na osnovu količina hraniwa koje one iznose iz zemljišta prinosom. Veličina iznošenja izračunava se na osnovu planiranog priloga dotične kulture i količine hraniwa koja se iznosi iz zemljišta sa 100 kg priloga.

Podaci o iznošenju hraniwa u kg na 100 kg priloga, uz odgovarajuće količine nuzprodukata, za važnije kulture navedeni su u tabeli 1. Ove vrednosti su dobivene na osnovu prosečnog sadržaja odgovarajućeg hranljivog elementa u pojedinim kulturama.

Iznošenje hranljivih elemenata prilosima

100 kg priloga iznosi iz zemljišta kilograma:

Kultura	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
Pšenica	2,37	1,20	2,00
Ječam ozimi	2,77	0,97	2,67
Ječam jari	1,80	0,90	1,60
Raž	2,54	1,50	3,08
Ovas	2,77	1,37	2,90
Kukuruz	2,84	1,07	3,11
Pirinač	1,44	0,44	1,67
Rani krompir	0,45	0,17	0,78
Kasni krompir	0,40	0,18	0,81
Šećera repa	0,35	0,09	0,53
Luk	0,27	0,13	0,40
Kupus	0,36	0,13	0,43
Krastavci	0,17	0,13	0,27
Paradajz	0,27	0,08	0,40
Salata	0,22	0,08	0,48
Spanać	0,47	0,17	0,50
Pasulj čučavac	0,75	0,19	0,62
Pasulj pritkaš	0,92	0,21	0,70
Soja	6,30	1,45	1,90
Crvena detelina (seno)	2,69	0,67	1,87
Lucerka (seno)	2,69	0,69	1,87
Livade (seno) — 2 otkosa	1,70	0,80	1,40
Zeleni grašak	1,25	0,45	0,90
Duvan	6,50	2,00	12,00
Vinova loza	0,80	0,30	1,00
Jabuka	0,11	0,03	0,12

Kultura	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
20 t/ha - Kruška	0,15	0,04	0,17
20 - 30 t/ha - Breskva	0,37	0,13	0,35
Šljiva	0,35	0,10	0,44
Crna ribizla	0,86	0,34	0,47
Crvena ribizla	0,66	0,25	0,40
Ogrozd	0,44	0,22	0,68
Jagoda	1,44	0,32	1,71

Potrebe pojedinih kulturnih biljaka dobijaju se množenjem planiranog prinosa u stotinama kg sa količinom hraniva koja se iznosi sa 100 kg prinosa. Tako na primer ako je planiran prinos pšenice od 4600 kg/ha onda će iznošenje tim prinosom biti $46 \times 2,37 = 109,02$ kg N/ha, $46 \times 1,20 = 55,2$ kg P₂O₅/ha i $46 \times 2,00 = 92,0$ kg K₂O/ha. To su količine hraniva koje treba biljkama obezbediti za postizanje planiranog prinosa od 4600 kg pšenice po ha.

Sposobnost zemljišta za snabdevanje biljaka pojedinim hranivima određuje se raznim metodama, uglavnom hemijskim, o kojima je ranije govoren. Prema rezultatima koje ove metode daju, ispitivana zemljišta se po obezbeđenosti hranivima dele u 3 kategorije: siromašna, srednje obezbeđena i dobro obezbeđena pojedinim hranivima. Na osnovu podataka o obezbeđenosti zemljišta pojedinim hranivom određuje se procenat od količine hraniva koja se iznosi žetvom, a koji treba uneti u obliku đubriva da bi se obezbedila odgovarajuća ishrana i postizanje odgovarajućeg prinosa. Izračunavanje količine hraniva koje treba uneti u obliku đubriva vrši se pomoću procenta od količine koje se iznose prinosom, koji su navedeni u sledećoj tabeli:

Klasa obezbeđenosti zemljišta	Od količine hraniva koje se iznose prinosom treba uneti %		
	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
Siromašno	80—100	150	100
Srednje obezbeđeno	70—80	125	60—70
Dobro obezbeđeno	60—70	100	60—70*

* Može se povremeno izostaviti đubrenje.

Množenjem količine hraniva koja se iznosi prinosom, sa procentom koji od toga treba primeniti dobija se količina čistih hraniva u kg koju treba uneti u zemljište u obliku đubriva.

Pošto je na taj način dobivena potrebna količina čistih hraniva, vrši se proračunavanje na potrebnu količinu đubriva na osnovu procenta čistih hraniva koje đubrivo sadrži. Za ovo preračunavanje koristimo se sledećom formulom:

$$\text{kg đubriva/ha} = \frac{a \cdot 100}{b}$$

gde je: a = potrebna količina čistog hraniva u kg,

b = procenat čistog hraniva u đubrivi koju će se primeniti.

Primer. Ako je zemljište siromašno fosforom, a planiran je prinos od 4600 kg/ha pšenice, onda se potrebna količina superfosfata sa 18% P₂O₅ izračunava na sledeći način:

1. Iznošenje fosfora sa 4600 kg pšenice
2. Pošto je zemljište siromašno u fosforu to treba u zemljište uneti 150% od količine P₂O₅ koja se iznosi pri-nosom
3. Primjenjivaće se superfosfat sa 18% P₂O₅, pa će potrebna količina po ha biti

$$46 \times 1,20 = 55,2 \text{ kg P}_2\text{O}_5$$

$$55,2 \times 1,5 = 82,8 \text{ kg P}_2\text{O}_5$$

$$\frac{82,8 \times 100}{18} = 460 \text{ kg super-} \\ \text{fosfata po ha.}$$

VEZBA

Određivanje potrebnih količina đubriva.

Uzorak đubriva br. _____

(Ime i prezime studenta)

(Datum)

Kultura _____

Planirani prinos _____ kg/ha

Zemljište _____ po sadržaju _____ spada u kategoriju
_____ zemljišta.

Đubrivo koje će se primenjivati: _____ sa _____ %

Iznošenje planiranim prinosom: _____ kg _____ /ha.

Potrebno je u zemljište uneti _____ % od količine koja se iznosi prinosom, a to je ukupno _____ kg _____ /ha.

Potrebna količina đubriva kojom se unosi u zemljište ta količina čistog hraniva iznosi _____ kg/ha.

ODREĐIVANJE SADRŽAJA HRANLJIVIH ELEMENATA U STAJNJAKU

Stajnjak je organsko đubrivo, koje u svom sastavu sadrži sve hranljive elemente potrebne biljkama. U zavisnosti od vrste životinja, hrane i prostirke, načina ishrane, stepena razloženosti i drugih uslova stajnjak sadrži razne količine hranljivih materija i po svom sastavu odlikuje se velikom promenljivošću. Zbog toga pri izvođenju analiza tog đubriva neophodno je pažljivo odabrati uzorke. Praktično se to izvodi tako, što se sa raznih mesta gomile stajnjaka uzima što više malih uzorka, koji se dobro izmešaju u nekom sudu. Od ove mase se uzima srednji uzorak, stavlja u teglu sa šlifovanim zapušaćem i koristi za analizu.

1. Određivanje sadržaja amonijačnog azota

Količina amonijačnog azota u stajnjaku je jedan od važnih pokazatelja fertilizacione vrednosti stajnjaka, jer je upravo taj oblik azota neposredno pristupačan za biljke kada se stajnjak unese u zemljište. Amonijačni azot u stajnjaku se nalazi u obliku slobodnog amonijaka, amonijumkarbonata, soli organskih i mineralnih kiselina i u adsorbovanom stanju.

Princip metode. Uzorak stajnjaka se obrađuje rastvorom sone kiseline, koja ekstrahuje i vezuje amonijak, prema reakciji:



NH_4^+ — ion se određuje u ekstraktu na osnovu reakcije amonijačnih soli s Neslerovim reagensom, s kojim se obrazuje jedinjenje žute boje. Prema jačini žute boje rastvora, što se određuje na kolorimetru, kao i upoređivanjem sa bojama standardnih rastvora, određuje se sadržaj amonijačnog jona u ispitivanom rastvoru.

Određivanje amonijačnog jona ometaju prisutni joni Ca, Mg i drugi u rastvoru, koji obrazuju taloge s Neslerovim reagensom. Ove smetnje se uklanjaju dodavanjem senjetove soli, koja vezuje jone Ca i Mg u nedisociiranu jedinjenja.

Postupak. U kolbu zapremine 250 ml stavlja se 10 g svežeg stajnjaka, dolje se 200 ml 0,05 N HCl, mučka se 30 minuta i profiltrira.

Deo bistrog filtrata (10 ml) prenosi se u normalni sud od 250 ml, doda se destilovane vode do marke i dobro promučka. Od tog razblaženog rastvora uzima se 25 ml, ulije u normalni sud od 100 ml, doda 4 ml 25%-nog rastvora senjetove soli, dolje se voda do zapremine od 80—90 ml, pa se promučka i doda 4 ml Neslerovog reagensa. Zatim se razblaži vodom do crte i nekoliko puta promučka.

Istovremeno se pripreme i standardni rastvori. U normalne sudove od 100 ml stavi se 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 i 50 ml radnog standardnog rastvora i dalje se radi isto kao sa ispitivanim rastvorom, samo bez dodavanja senjetove soli.

Upoređivanje ispitivanog rastvora sa standardnim vrši se pomoću fotoelektričnog kolorimetra i može se raditi za vreme od 15—60 minuta posle dodavanja Neslerovog reagensa.

Izračunavanje rezultata. Prvo se konstruiše kalibracioni grafik, tako što se na apscisu nanose koncentracije amonijačnog jona u mg/100 ml, a na ordinatu % transmisije ili apsorpcija. Sa grafikona se pročita koncentracija NH_4^+ -jona u ispitivanom rastvoru (mg/100 ml). Zatim se računa sadržaj amonijačnog jona u stajnjaku (u %), prema formuli:

$$X = \frac{k \cdot 100}{c},$$

gde su: k = pročitana vrednost sa krive za ispitivani uzorak (mg NH_4^+ /100 ml);

c = odvaga stajnjaka u mg, koja odgovara količini ispitivanog rastvora uzetog za razvijanje boje (40 mg);

100 = koeficijent za preračunavanje u %.

Reagensi. 1. 0,05 N rastvor HCl; 2. 25%-ni rastvor senjetove soli. 25 g reagensa rastvori se u destilovanoj vodi i razblaži do 100 ml; 3. Neslerov reagens, $\text{K}_2(\text{HgJ}_4)$. Korišti kupovni reagens, koji se čuva na tamnom mestu; 4. Osnovni standardni rastvor amonijačnog jona 0,7405 g NH_4Cl se rastvara u destilovanoj vodi i razblaži do 1 litra. Ovaj rastvor ima koncentraciju od 0,25 mg NH_4^+ /ml; 5. Radni standardni rastvor amonijačnog jona. Od osnovnog standardnog rastvora se uzme 20 ml i razblaži do 1 litra. Ovaj rastvor ima koncentraciju od 0,005 mg NH_4^+ /ml.

Pribor. 1. Kolba za mućkanje od 100 i 250 ml; 2. Normalni sudovi od 250 ml; 3. pipete od 5, 10 i 25 ml; 4. fotoelektrični kolorimetar.

2. Određivanje ukupnog sadržaja azota

Princip metode. Organska materija stajnjaka se spaljuje koncentrovanim sumpornom kiselinom u prisustvu fenola, katalizatora i cinkovog praha. Azot iz stajnjaka prelazi u amonijačni oblik, koji sa sumpornom kiselinom gradi amonijum sulfat. Amonjak se destiliše u aparatu Kjelida i hvata u standardizovanoj sumpornoj kiselini. Višak kiseline se titruje bazom.

Uloga fenola je da prevede nitrate u organski oblik (nitrofenoli), a cink da redukuje nitrofenole do aminofenola. U procesu spaljivanja amino grupe aminofenola prelaze u amonjak, koji se vezuje u amonijum sulfat.

Postupak. 10 g stajnjaka odmeri se na filter papiru, uvije u njega i tako unese u kolbu za razaranje od 500 ml. Onda se doda 30 ml fenol sumporne kiseline i ostavi da se sadržaj kolbe ohladi. Zatim se pažljivo promeša i ostavi preko noći. Posle toga u kolbu se unese 1—3 g cinkovog praha, sadržaj kolbe se postepeno zagreje, i onda ostavi da ključa, dok tečnost u kolbi ne dobije crvenkastu boju. Kolba se ohladi, doda 0,1 g Se (prah) ili 0,5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i stavi da ključa sve do potpunog obezbojavanja. Kada se kolba ohladi doda se pažljivo 150—200 ml destilovane vode i 1—2 kapi fenolftaleina. Posle ponovnog hlađenja smeše u balonu doda se 60 ml 40%-nog NaOH i ako je rastvor crven (ima

viška baze) kolba se spoji sa aparatom za destilaciju. Pre toga se kraj hladnjaka uroni u 40 ml 0,1 N rastvora H_2SO_4 , koji se nalazi u erlenmajer kolbi zapremine 300—500 ml. U rastvor kiseline se doda 3—4 kapi mešanog indikatora.

Onda se vrši zagrevanje tečnosti u kolbi sa uzorkom do ključanja i destiliše se amonijak dok ne pređe oko 100 ml destilata (oko 1/2 časa). Ako pri destilaciji boja indikatora pređe iz ljubičaste u zelenu, onda treba brzo dodati još 20 ml 0,1 N H_2SO_4 , da bi kiselina opet bila u višku. Posle završene destilacije titruje se višak sumporne kiseline 0,1 N rastvorom NaOH do prelaska ljubičaste boje u zelenu.

Izračunavanje rezultata. Izračunavanje se vrši po formuli:

$$X = \frac{(a \cdot N_1 - b \cdot N_2) \cdot 14 \cdot 100}{c}$$

gde su: X = sadržaj ukupnog azota u % na masu svežeg uzorka;

c = odvaga uzorka stajnjaka (10 000 mg);

a = ml 0,1 N H_2SO_4 uzeti za hvatanje amonijaka;

N_1 = normalitet sumporne kiseline;

b = utrošak 0,1 N NaOH (u ml) za titraciju viška kiseline;

N_2 = normalitet natrijum hidroksida;

14 = 1 m mol-ekv. H_2SO_4 odgovara 14 mg azota;

100 = koeficijent za preračunavanje u %.

Reagensi. 1. Fenolsumporna kiselina. 40 g fenola (C_6H_5OH) rastvara se u koncentrovanoj sumpornoj kiselini i njome se dopuni rastvor do 1 litra; 2. Cink u prahu; 3. Metalni Se u prahu; 4. Bakarsulfat ($CuSO_4$, kristalni); 5. 0,1 N rastvor H_2SO_4 standardizovan; 6. 0,1 N rastvor NaOH, standardizovan; 7. Mešani indikator. 0,15 g metilcrvenog rastvara se u 100 ml etanola. 0,05 g metilen plavog rastvari se u 5 ml destilovane vode. 100 ml prvog rastvora pomeša se sa 4 ml drugog rastvora i čuva u tamnoj boci; 8. 40%-ni rastvor NaOH.

Pribor. 1. Kolba za razaranje od 500 ml; 2. aparat za destilaciju po Kjeldahl-u; 3. rešoi za razaranje po Kjeldahl-u; 4. erlenmajer kolbe od 300—500 ml; 5. Birete od 50 ml.

3. Određivanje ukupnog sadržaja fosfora i kalijuma

Princip metode. Uzorak stajnjaka se spaljuje mokrim putem, ključanjem sa smešom sumporne kiseline i perhlorne kiseline. Ohlađeni rastvor se razblaži vodom i profiltrira, radi odvajanja silicijumove kiseline. U bistrom filtratu fosfor se određuje kolorimetrijskom metodom, preko plavog kompleksa sa amonijum molibdatom. Kalijum se određuje direktno iz rastvora metodom plamene fotometrije.

Postupak. Odmerava se 5 g uzorka svežeg stajnjaka na filter papir, uvije se i unese u kolbu za razaranje od 250 ml. Onda se doda 20 ml

konz. H_2SO_4 , zagreje postepeno na rešou do ključanja i ostavi oko 1/2 časa dok se smeša u kolbi ne homogenizuje. Onda se ohladi, pa se doda 3—5 ml smeše H_2SO_4 — $HClO_4$ (1 : 1), opet zagreje do ključanja i ostavi tako dok se ne obezboji. Povremeno se sadržaj kolbe promučka da se speru delovi uzorka sa zidova kolbe. Kada se rastvor obezboji nastavi se sa ključanjem još 15 minuta. Ako se uzorak ne obezboji onda se ohladi, pa doda 1 ml smeše H_2SO_4 — $HClO_4$ i opet zagreva.

Posle toga, uzorak se ohladi, pažljivo razblaži destilovanom vodom i prenese u normalni sud od 250 ml. Onda se razblaži vodom do marke, promučka i filtrira kroz gusti filter.

Za određivanje fosfora, od filtrata se uzima 2—5 ml i prenese u normalni sud od 100 ml. U njega se doda 1—2 kapi fenolftaleina, razblaži se sa 10—15 ml vode i vrši se neutralizacija upotrebom rastvora 0,1 N NaOH i HCl. Onda se doda 1 ml rastvora amonijum molibdata i 0,5 ml rastvora $SnCl_2$, pa se razblaži vodom do marke i promučka. Istovremeno se pripremi standardna serija od radnog standardnog rastvora fosfora, gde se na isti način razvije plava boja. Obojeni rastvori se čuvaju u tami 1/2 sata, pa se na fotoelektričnom kolorimetru pročitaju vrednosti za % transmisije svetlosti. Od radnog standardnog rastvora uzima se 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 i 8 pa je u standardnoj seriji koncentracija fosfora od 0,01 do 0,08 mg P_2O_5 na 100 ml obojenih rastvora.

Posle čitanja na aparatu crta se kalibracioni grafik, gde se na apscisu nanosi koncentracija fosfora u mg P_2O_5 /100 ml, a na ordinatu % transmisije ili apsorpcija. Sa krive se pročita sadržaj fosfora u mg P_2O_5 na 100 ml obojenog rastvora, što odgovara zapremini od 2—5 ml početnog rastvora. Izračunavanje se vrši po formuli:

$$X = \frac{K \cdot 250 \cdot 100}{V \cdot C}$$

gde su: X — % P_2O_5 u stajnjaku; K — pročitana vrednost sa kalibracionog grafika (mg P_2O_5); C — odvaga uzorka stajnjaka u mg (5000); 250 — ukupno razblaženje uzorka; V — zapremina uzorka (ml) uzeta za razvijanje boje; 100 — koeficijent za preračunavanje u %.

Za određivanje kalijuma koristi se metoda plamene fotometrije. U plamenofotometar se direktno usisava ispitivani rastvor, ili se on pretvodno razblažuje. Na isti način se postupa i sa serijom standardnih rastvora sa poznatim koncentracijama kalijuma u mg/100 ml. Na aparatu se čita intenzitet zračenja plamena u relativnim jedinicama od 0—100. Onda se konstruiše kalibracioni grafik, pri čemu se na apscisu nanose koncentracije kalijuma, a na ordinatu intenzitet zračenja plamena.

Serija standardnih rastvora se priprema od osnovnog standardnog rastvora kalijuma (1 mg K_2O /ml). Od ovog rastvora se ulije u normalne sudove od 100 ml 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 i 8 ml, pa se vodom dopuni do marke, tako da su koncentracije kalijuma od 1—8 mg K_2O /100 ml. Pročitane vrednosti na aparatu za ispitivane rastvore prevode se pomoću kalibracionog grafika u mg K_2O /100 ml. Onda se izračunava % K_2O u stajnjaku prema formuli:

$$X = \frac{K \cdot 250 \cdot 100}{C},$$

gde su: X — ‰ K₂O u stajnjaku; K — pročitana vrednost sa grafikona (mg K₂O/100 ml); C — odvaga stajnjaka u mg (5000); 2,5 — koeficijent zbog razblaženja uzorka; 100 — koeficijent za proračun u ‰.

Reagensi. 1. Konc. H₂SO₄; 2. Smeša konc. H₂SO₄ i konc. HClO₄ 1 : 1; 3. Fenolftalein, indikatorski rastvor; 4. 0,1 N NaOH; 5. 0,1 N HCl; 6. Amonijum molibdat. Rastvori se 50 g amonijum molibdata u 500 ml destilovane vode zagrejane do 60°C. Koncentrovana sumporna kiselina u količini od 500 ml se razblaži sa 500 ml destilovane vode. Oba ova rastvora se ohlade, pa se pomešaju i dopune vodom do 2 litra. Ovaj rastvor može da se čuva duže vremena u tamnoj boci; 7. Rastvor stanohlorida. Priprema se tako, što se odmeri 0,5 g SnCl₂ · 2H₂O i rastvori u 15 ml 5 N HCl uz zagrevanje, da bi se dobio potpuno bistar rastvor. Posle hlađenja dopuni se vodom do marke; 8. Osnovni standardni rastvor fosfora — 0,1 mg P₂O₅/ml. Rastvara se 0,1917 g KH₂PO₄ u vodi i dopuni do 1 litra. Da bi se sprečila mikrobiološka aktivnost doda se nekoliko kapi hloroform-a; 9. Radni standardni rastvor fosfora — 0,01 mg P₂O₅/ml. Od osnovnog standardnog rastvora fosfora uzima se 25 ml i razblaži vodom do 250 ml; 10. Osnovni standardni rastvor kalijuma — 1 mg K₂O/ml. Odmeri se 1,5830 g KCl, rastvori u vodi i razblaži do 1 litra.

Pribor. 1. Kolba za razaranje od 250 ml; 2. Električni rešoi za razaranje; 3. Normalni sudovi od 100, 250 i 1000 ml; 4. Reagens boce od 100, 250 i 1000 ml; 5. Pribor za filtriranje; 6. Birete od 50 ml; 7. Razne pipete, zapremine od 1—10 ml; 8. Fotoelektrični kolorimetar. 9. Plamenfotometar.

METODE ANALIZE TRESETA

Uzimanje uzorka treseta za analizu. — Manju količinu treseta uzeti sa raznih mesta tresetišta pomoću šila ili svrdla, sve to dobro izmešati i smanjiti količinu uzorka na 2—3 kg metodom dijagonalnog eliminisanja viška materijala. Od ovog materijala uzeti uzorak za određivanje vlage i drugih analiza. Za dobijanje analitičke probe treset treba rasprostreti u tankom sloju, dovesti ga do vazdušno suvog stanja, isitniti u mlinu i prosejati kroz sito sa promerom otvora 2 mm. Zatim probu smanjiti metodom kvadratnog eliminisanja viška na 200 g, još jedanput dobro isitniti i prosejati kroz sito čiji je promer otvora 0,25 mm.

Određivanje vlage. — U posudu poznate mase izmeriti 10 g svežeg treseta (na tehničkoj vagi) i staviti u hladnu sušnicu i postepeno povećavati temperaturu do 60—80°C. Na ovoj temperaturi treset se susi 4—6 časova. Zatim temperaturu povećati do 100—105°C i uzorak sušiti do konstantne težine.

Pri analiziranju vazdušno suvog treseta treba odrediti higroskopnu vlagu tako što se izmeri 3—5 g treseta na analitičkoj vagi i postupa dalje isto kao i sa sirovim (svežim) tresetom.

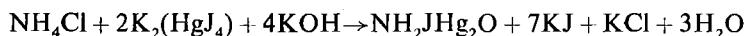
$$\% \text{H}_2\text{O} = \frac{A}{H} \cdot 100$$

A — sadržaj vlage u g; H — uzorak treseta u g.

Određivanje sadržaja amonijačnog azota u tresetu

Sadržaj amonijačnog azota predstavlja važnu karakteristiku treseta.

Princip određivanja. — Određivanje amonijačnog azota u tresetu zasniva se na uzajamnom dejstvu amonijačnih soli sa alkalnim rastvrom $K_2(HgJ_4)$, a u rezultatu ove reakcije obrazuje se NH_2JHg_2O :



NH_2JHg_2O (jodomerkuro amonijum) daje rastvoru žutu boju različitog intenziteta u zavisnosti od sadržaja NH_4 -jona.

Boja ispitivanog rastvora upoređuje se sa bojom standardnih rastvora u kojima se nalazi poznata koncentracija NH_4 -jona. Pri ovom određivanju koristi se kolorimetar.

Određivanju sadržaja amonijačnog azota prethodi priprema rastvora. Amonijačni azot koji potiče iz treseta veže se sa 0,05 N rastvorom HCl:



Joni Ca^{++} , Mg^{++} i drugi koji smetaju pri određivanju amonijačnog oblika azota, vežu se u jedinjenja koja ne disociiraju, pomoću senjetove soli i na taj način onemogućeno je njihovo delovanje sa alkalnim rastvorm $K_2(HgJ_4)$.

Pripremanje rastvora. — 100 ml dobijenog filtrata preneti u odmernu kolbu zapremine 250 ml, dodati vodu (koja ne sadrži NH_3) do crte i promućkati.

25 ml dobijenog rastvora preneti u odmernu kolbu zapremine 100 ml, dodati 4 ml 25% rastvora senjetove soli, dodati destilovane vode do obima 80—90 ml, zatim dodati 4 ml alkalnog rastvora $K_2(HgJ_4)$ i dovesti vodom (koja ne sadrži NH_3) do crte. Sadržaj dobro promućkati.

Istovremeno sa pripremanjem ispitivanih rastvora, pripremaju se i standardni rastvori. Uzimaju se tri odmerne kolbe zapremine 100 ml i u njih dodaje 10, 20 i 25 ml osnovnog standardnog rastvora, koji sadrži 0,005 g NH_4^+ -jona u 1 ml. Svakoj kolbi dodati destilovane vode do 80—90 ml, dodati dalje 4 ml alkalnog rastvora $K_2(HgJ_4)$, a potom dodati vode do crte. Sadržaj kolbi dobro promućkati.

Ovako pripremljene standarde i ispitivane rastvore ostaviti da stoje 15 minuta, a zatim pristupiti čitanju na kolorimetru. Kolorimetriranje treba završiti najkasnije do jednog časa računajući vreme od momenta dodavanja baznog rastvora $K_2(HgJ_4)$.

Sadržaj amonijačnog azota (preračunat na NH_4^+) izračunava se po sledećoj formuli:

$$\% NH_4^+ = \frac{A \cdot T \cdot B}{H \cdot B_1} \cdot 100$$

A — zapremina osnovnog standardnog rastvora uzetog u odmernu kolbu zapremine 100 ml, u ml; T — sadržaj NH_4^+ u 1 ml osnovnog standardnog rastvora, u mg; B — čitanje na kolorimetru za standardni rastvor; B_1 — čitanje na kolorimetru za ispitivani rastvor; H — uzorak treseta u g.

Reagensi. 1. Alkalni rastvor $K_2(HgJ_4)$ — reaktiv N e s s l e r-a. 17 g $HgCl_2$ rastvoriti u 300 ml vode (rastvor 1). 35 g KJ rastvoriti u 100 ml vode (rastvor 2). Dodavati rastvor 1 rastvoru 2 sve dole dok obojeni talog ne prestane da se rastvara. Dobijenom rastvoru dodati 20% rastvor NaOH (koji ne sadrži NH_3) dok se ne postigne zapremina 1 litra. Posle toga ponovo dodati rastvor 1 do pojave taloga. Rastvor ostaviti da stoji do potpunog bistrenja i čuvati ga u tami; 2. Standardni rastvor NH_4Cl . 0,7405 g hemijski čistog amonijum hlorida preneti u odmernu kolbu zapremine 1 litra, rastvoriti i destilovanom vodom dovesti do crte. 20 ml dobijenog rastvora preneti u odmernu kolbu zapremine 1 litra i ponovo doterati vodom do crte. Osnovni standardni rastvor sadrži 0,005 mg NH_4^+ u 1 ml; 3. Senjetova so ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$), 25% rastvor. 50 g $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ rastvoriti u 100 ml destilovane vode, koja ne sadrži amonijak; 4. HCl, 0,05 N rastvor.

Određivanje stepena razloženosti treseta

Kvalitet treseta određuje se prema sadržaju vlage, količini amoniјачnog azota, stepenu razloženosti, spôsobnosti držanja vlage, kiselosti, sadržaju mineralnih materija (pepela), količini kalcijuma i gvožđa.

Stepen razloženosti treseta karakteriše se sadržajem humusa i izražava u procentima.

Postoji mikroskopski metod određivanja stepena razloženosti treseta. Smatra se da se posmatranjem pod mikroskopom mogu razlikovati ostaci biljaka koji služe za obrazovanje treseta, jer isti imaju čelijsku strukturu od humusnih čestica koje nemaju određenu formu.

Način određivanja razloženosti treseta. — Pripremiti tanak preparat sirovog treseta na predmetnom staklu i posmatrati pod mikroskopom pri povećanju 100—140 puta. Pažljivo na preparatu odrediti 10—20 polja posmatranja i videti koliko dolazi na humusne čestice, a koliko pripada nerezloženim ostacima biljaka. Na primer, ako humusne čestice zauzimaju polovicu polja posmatranja, onda je stepen razloženosti 50%. Pošto se posmatra 10—20 polja, onda se pri izračunavanju srednje vrednosti razloženosti treseta uzima u obzir rezultat posmatranja i ocenjivanja svakog polja.

Sem ovog načina određivanja stepena razloženosti treseta može se vršiti i *približno određivanje* stepena razloženosti treseta prema spoljašnjim pokazateljima. Ocenvivanje se vrši na sledeći način: 1. Posmatrati treset, da bi se odredilo koliko se u njemu sačuvalo biljnih ostataka; 2. Ispitati plastično-elastična svojstva treseta, tj. odrediti koji deo treseta ostaje u ruci posle stiskanja (stezanja); 3. Odrediti količinu i boju vode, iscedene iz treseta. 4. Napraviti četkicom namaz treseta na hartiji.

Stepen razloženosti treseta prema ovim pokazateljima ustanoviti pomoću tabele.

Određivanje aktivne kiselosti treseta. — Pod aktuelnom kiselošću podrazumeva se slobodna kiselost treseta. Izražava se u jedinicama pH, a meri se u vodenom rastvoru. Za pripremanje rastvora uzima se proba svežeg treseta. Suvi treset nije pogodan za određivanje pH, jer se on vrlo teško kvasi (vlaži).

OCENJIVANJE STEPENA RAZLOŽENOSTI TRESETA

Ostaci biljaka	Plastičnost treseta	Karakter namaza	Iscđena voda	Stepen razloženosti u %
Preovlađuju i dobro su očuvani delovi biljaka, nije zapažen humus	Nije izražena plastičnost, izgrjećena masa brzo dobija velikom količinom lepljivih vlakana	Bezbojan ili svetlo žuti sa velikom količinom lepljivih vlakana	Cedi se lako, bezbojna ili slabo bezbojna	5—10
Preovlađuju i dobro su očuvani delovi biljaka, izdrobljeni u velikom stepenu, humusa malo	Skoro odsustvuje, pri stiskanju u ruci ne zadržava se među prstima, primetna elastičnost u stisnutom tresetu	Zuti ili braon, svetlo sivi	Cedi se lako, mutna, žuta, mrka ili svetlosiva	10—20
Dobro se vide, ali otežano je njihovo raspoznavanje, humus se vidi dobro	Donekle plastičan, pri stiskanju rukama deo treseta zadržava se među prstima, treset prija prste	Braon i sivo braon (nizinski treset), lepljivih vlakana nema	Cedi se sa odredenim naporom, mutna, mrka ili mrka	20—35
Primetni, raspoznavanje je teško, humusa mnogo	Pri stiskanju rukama zadržava se među prstima znatan deo treseta, treset prija ruke	Od braon do tamno braon	Cedi se sa znatnim naporom, mutna, mrka ili braon	35—50
Preovlađuju jedva primetne čestice humusa	Treset se lako zadržava među prstima i jako prija prste	Tamno ili tamno braon, dobro se vide otisci prstiju	Skoro da se ne cedi	50—75
Skoro nisu primetni	Treset se skoro u potpunosti zadržava među prstima	Tamno ili crno braon	Ne cedi se	više od 75

Poznavanje kiselosti treseta omogućuje nam donošenje suda o njegovoj pogodnosti kao organskog đubriva.

Način određivanja. — 2—3 g sirovog treseta (odgovara 1 g suvog treseta) stavi u kolbu zapremine 50—100 ml i prelije sa 25 ml destilovane vode. Kolbu pokriti levkom, pažljivo promućati i ostaviti da stoji do sledećeg dana.

Posle ovog vremena, ne muteći talog, odliti tečnost u drugu kolbu i citati pH na aparatu pH-metru. Može se pH odrediti i tako što se uzima 10 ml rastvora, dodaje 0,6 ml indikatora, dobro promučka i upoređuje boja ispitivanog rastvora sa tabelom boja.

Određivanje izmenljive kiselosti treseta. — Pri određivanju izmenljive kiselosti treseta određuje se ne samo slobodna kiselost već i potencijalna — izmenljiva. Izmenljiva kiselost određuje se u sonom rastvoru treseta.

Prema veličini izmenljive kiselosti sudi se o potrebi tresetnih zemljišta za kalcifikacijom.

Način određivanja. — Određivanje izmenljive kiselosti razlikuje se od postupka određivanja aktuelne kiselosti u načinu pripremanja rastvora. U kolbu u kojoj se nalazi uzorak treseta ne dodaje se destilovana voda, već 25 ml 1 N rastvora KCl (potrebno je da rastvor ima pH u intervalu 5,5—6,0). Određivanje pH u sonom rastvoru vrši se na pH-metru ili posle dodavanja indikatora upoređuje boja rastvora sa tabelom boja.

Određivanje sadržaja pepela (mineralnih materija) u tresetu. — Sadržaj pepela u tresetu zajedno sa drugim pokazateljima omogućuju donošenju sudova o tresetu kao organskom đubriva.

Za određivanje sadržaja pepela potrebno je uzorak treseta staviti u porcelansku posudicu i žariti na temperaturi tamnocrvenog usijanja do konstantne mase.

Istovremeno sa određivanjem sadržaja pepela, određuje se i vlažnost treseta.

Način određivanja. — Od probe suvog treseta (prosejanog kroz sito otvora 1 mm) uzeti 1—2 g, staviti u porculansku posudu, koja je pretходno ižarena i dovedena do konstantne mase. Treba izabrati takvu posudu u kojoj bi uzorak zauzeo ne više od 2/3 obima.

Posudicu sa uzorkom staviti u hladnu peć za žarenje i postepeno povećavati temperaturu. Žarenje se vrši na temperaturi tamno-crvenog usijanja do konstantne mase.

Pošto je poznata vlažnost treseta, sada se vrši preračunavanje na apsolutno suvu materiju po formuli:

$$H_1 = \frac{100 - V}{100}$$

Sadržaj pepela u procentima izračunava se po sledećoj formuli:

$$X = \frac{B \cdot 100}{H_1}$$

H₁ — uzorak apsolutno suvog treseta u g; V — vlažnost treseta u %; B — masa pepela u g.

Održavanje vododržeće sposobnosti treseta

Pod vododržećom sposobnošću treseta podrazumeva se njegova sposobnost da apsorbuje vodu. Određivanje vododržeće sposobnosti treseta ima značaj za donošenje ocene o njegovoj pogodnosti kao prostirke za stoku.

Razlikuje se potpuna i relativna vododržeća sposobnost treseta. Potpuna vododržeća sposobnost to je sposobnost absolutno suvog treseta da apsorbuje vodu, a relativna — osobina vlažnog treseta da određenu količinu vode upija.

Vododržeća sposobnost izražava se u procentima.

Pre određivanja vododržeće sposobnosti neophodno je odrediti vlažnost treseta.

Način određivanja. — Izmeriti 15—20 g treseta, staviti u jedan sud i dodati 750—1000 ml vode, promešati staklenim štapićem i kuvati u toku 30 minuta. Sadržaj suda ohladiti i propustiti ga kroz veliki levak (dijametar 13—15 cm) sa vlažnim filter papirom. Potrebno je da levak sa vlažnim filter papirom bude prethodno izmeren. Može se levak zamenniti sa prethodno izmerenim mrežastim kubikom, čiji su zidovi obloženi vlažnim filter papirom.

Posle toga, kada voda oteče, levak ili mrežasti kubik sa tresetom izmeriti.

Po što se zna vlažnost treseta, treba preračunati na absolutno suvu materiju prema sledećoj formuli:

$$H_1 = \frac{H(100 - V)}{100}$$

Količina vode, koju apsorbuje absolutno suva supstanca izračunava se po sledećoj formuli:

$$H = B_1 - H_1 - B$$

Ukupna vododržeća sposobnost (u procentima) izračunava se po formuli:

$$X_1 = \frac{A \cdot 100}{H_1}$$

Relativna vododržeća sposobnost (u procentima) izračunava se po formuli:

$$X_2 = \frac{A \cdot 100}{H_1 + A}$$

H_1 — uzorak absolutno suvog treseta, u g; V — vlažnost treseta, u procentima; H — uzorak ispitivanog treseta, u g; A — količina vode, koju apsorbuje absolutno suv uzorak u g; V_1 — težina levka ili kubika sa tresetom posle zasićenja sa vodom, u g; B — težina levka ili kubika (sa filter papirom) bez treseta, u g.

KVANTITATIVNO ODREĐIVANJE ELEMENATA U TEČNIM ĐUBRIVIMA

Pripremanje rastvora za analizu. — Izmeri se 1 g tečnog đubriva i prenese u porcelansku ili kvarcnu posudicu, doda 10 ml konc. HCl i upari na zagrejanoj ploči do suva. Posle završenog uparavanja posudicama se dodaje 20 ml 2 N HCl, filtrira i dopuni vodom do zapremine od 100 ml. Treba naglasiti da ukoliko tečno đubrivo sadrži organsku supstancu onda se ista mora eliminisati spaljivanjem uzorka na 500°C.

Ukoliko tečna đubriva sadrže mikroelemente u obliku čvrstih čestica onda treba primeniti sledeće postupke: 1) 1 g đubriva rastvoriti u 5 ml HClO_4 i 5 ml HF (koristiti platiniku posudicu). Posle ključanja do pojave belih para HClO_4 , uzorak se ohladi i razblaži vodom do zapremine od 100 ml; 2) 1 g đubriva rastvara se u 10 ml HCl, 5 ml HF i 10 ml CH_3OH (koristiti platske posudice), a potom se upare do suva. Zatim se još dva puta dodaje po 5 ml HCl i ponovo uparava. Ostatak se rastvara u 20 ml 2 N HCl i razblaži vodom do 100 ml.

U tako pripremljenom rastvoru mogu da se odrede K, Na, Ca, Mg, Fe, Cu, Mn, Zn, Co, Mo i drugi elementi pomoću određenih metoda kvantitativne hemijske analize (plamen fotometrija, kolorimetrija, atomska apsorpciona spektrofotometrija).

Određivanje sadržaja kalijuma u tečnim đubrivima metodom plamene fotometrije

Princip metode. — Pomoću koncentrovane HCl uzorak đubriva se prevodi u rastvor, kao što je ranije opisano, a ovaj rastvor se razblažuje do potrebne koncentracije i sadržaj kalijuma određuje metodom plamené fotometrije.

Reagensi i pribor. — 1. Konc. HCl (gustine 1,19); 2. 2 N HCl; 3. Osnovni standardni rastvor kalijuma. Izmeri se 1,583 g osušenog KCl , prenese u normalni sud od 1000 ml i rastvori u vodi. Sud se zatim dopuni vodom do 1000 ml; 1 ml ovog rastvora sadrži 1 mg K_2O ; 4. Serija standardnih rastvora. Od osnovnog standardnog rastvora kalijuma uzima se pipetom 1; 2,5; 5; 7,5; 10; 15 i 20 ml i prenosi u normalne sudove od 100 ml i dopuni vodom do crte. Koncentracije ovih rastvora su: 1; 2,5; 5; 7,5; 10; 15 i 20 mg $\text{K}_2\text{O}/100$ ml rastvora; 5. Porcelanske ili kvarcene posude, normalni sudovi od 100 ml, plamen fotometar.

Postupak. — Od pripremljenog rastvora uzima se 2 ml, prenese u normalni sud od 100 ml, dopuni vodom do marke i promučka. Ovaj rastvor se usisava u raspršivač plamenog fotometra i na aparatu se meri intenzitet zračenja plamena. U zavisnosti od intenziteta zračenja plamena dobije se i odgovarajuća fotostruja u fotoćeliji na koju pada svetlost, a čita se na galvanometru na kome se nalaze vrednosti od 0—100.

Na plamenfotometru se prvo čitaju vrednosti za seriju standardnih rastvora (1—20 mg $\text{K}_2\text{O}/100$ ml). Pre čitanja vrednosti za seriju standardnih rastvora otklon igle galvanometra za čistu vodu dotera se na

nulu, a za najjači standard na 100. Na aparatu se zatim pročitaju vrednosti za ispitivani rastvor đubriva. Pomoću vrednosti pročitanih na aparatu za seriju standardnih rastvora konstruiše se na milimetarskom papiru standardna kriva. Na apscisu se nanosi koncentracija serije standardnih rastvora kalijuma u mg/100 ml, a na ordinatu čitanje sa galvanometra od 0—100. Sa grafikona se pročita sadržaj kalijuma u mg K₂O/100 ml razblaženog rastvora za analizu (za 2 ml). Izračunavanje se vrši po sledećoj formuli:

$$\% \text{K}_2\text{O} = \frac{\text{K} \cdot 50 \cdot 100}{\text{g} \cdot 1000} = \frac{\text{K} \cdot 5}{\text{g}}$$

K — sadržaj K₂O u mg/100 ml pročitan sa standardne krive;
g — masa uzorka ispitivanog đubriva u gramima (1 g).

Određivanje Fe, Mn, Cu i Zn u tečnim đubrivima metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije

Postupak određivanja. — Rastvor đubriva za određivanje Fe, Mn, Cu i Zn metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije priprema se na način kako je opisano na početku poglavlja »Kvantitativno određivanje elemenata u tečnim đubrivima«. Elementi se određuju direktno iz rastvora ili se vrše određena razređenja. Potrebno je da se koncentracije ispitivanih rastvora i standardnih rastvora kreću u sledećim intervalima: Fe — 0,5 do 20; Mn — 0,5—6,0; Cu — 0,2—5,0 i Zn — 0,1—3,0 µg/ml.

Pripremanje standardnih rastvora najčešće se vrši rastvaranjem čistih metala u razblaženim kiselinama (HNO₃, HCl) ili se uzimaju soli poznatog sastava sa kristalnom vodom ili posle sušenja. Osnovni standardni rastvori sadrže 1 mg metala na 1 ml. Od njih se prave razblaženi standardni rastvori. Serije standardnih rastvora razblažuju se sa 0,5 N HCl.

Vrednosti apsorpcije standardnih i ispitivanih uzoraka pročitaju se na atomskom apsorpcionom spektrofotometru. Posle toga nacrtu se standardna kriva (apscisa — vrednosti koncentracije standardnih rastvora u µg/1 ml; ordinata — vrednosti apsorpcije). Sa standardne krive pročitaju se koncentracije elemenata u µg/1 ml ispitivanog rastvora, a potom se izračuna sadržaj elemenata u đubriva, uzimajući u obzir razblaženje i odmerenu količinu đubriva. Rezultati se izražavaju u mg/kg đubriva (ppm).

POLJSKI OGLEDI

Pored hemijskih metoda za određivanje plodnosti zemljišta u agrohemiji se široko primenjuju i biološke metode, u čijoj osnovi leži reakcija samih biljaka na uslove njihovog gajenja. U ovu grupu spadaju metode poljskih i vegetacionih ogleda. Prvi se izvode u prirodnim uslovima — u polju, a drugi u vegetacionim kućama — staklarama. Prednost ovih metoda je u tome što se u njima ispituje reakcija samih biljaka na uslove gajenja. U poljskim i vegetacionim ogledima reagujući organizam — indikator je sama biljka, i to najčešće određena vrsta ili

usev za koji se ispituje efekat određenih đubriva, njihovih količina ili odnosa hranljivih elemenata, vremena primene itd.

Poljski ogled daje kvantitativne karakteristike uticaja đubriva u proizvodnim uslovima, pa se on s pravom može smatrati krajnjom karikom u sistemu agrohemijskih ispitivanja. On je zbog toga ne samo krajnja etapa ispitivanja, već i onaj most koji povezuje poljoprivrednu nauku sa poljoprivrednom praksom.

Međutim, kao i kod hemijskih metoda ispitivanja plodnosti zemljišta tako i kod ovih bioloških postoje izvesna ograničenja i uslovljenosti. Tako se na primer rezultati poljskog ogleda bez tačnih podataka o osobinama zemljišta na kome je izведен i potpunih meteoroloških uslova strogo uzevši mogu odnositi samo na onu parcelu na kojoj su i dobijeni.

Drugi ograničavajući momenat je teškoća, a po nekada i nemogućnost, detaljnog analitičkog raščlanjivanja i razdvajanja prirodnih faktora rastenja i razvića biljaka i njihovog regulisanja kao što je to moguće npr. u vegetacionim ogledima (vlažnost zemljišta, temperatura i dr.). Zbog toga je najcelishodnije i najpouzdanoće da se poljski ogledi kombinuju sa drugim metodama ispitivanja — pedološkim, hemijskim i biološkim.

Pedološka ispitivanja omogućavaju da se utvrdi tipičnost ili reprezentativnost oglednog polja za određeni region ili tip zemljišta na kome će se izvoditi ogledi. Hemijske metode (analize zemljišta i biljnog materijala) omogućavaju da se zaključuje ne samo o krajnjim rezultatima hranidbenog režima zemljišta, koji se ocenjuju visinom prinosa, već i o samim promenama oblika i količina pojedinih hranljivih elemenata u zemljištu, kao i o uticaju đubriva na kvalitet prinosa. Na kraju vegetacioni metod zbog mogućnosti detaljnijeg razdvajanja pojedinih činilaca i njihovog regulisanja omogućava da se brže uoče određene zakonitosti, koje se kvantitativno proveravaju u prirodnim uslovima poljskog ogleda.

U zavisnosti od cilja istraživanja, mesta postavljanja, dužine trajanja ogleda kao i veličine oglednih parcela razlikuje se nekoliko vrsta poljskih ogleda: 1) istraživački, 2) demonstracioni i 3) proizvodni.

1) **Istraživački — egzaktni ogledi.** — Ovi ogledi se postavljaju i izvode duži niz godina na istom mestu pa se nazivaju stacionarni ogledi. Pomoću ovih ogleda se može utvrditi najpovoljnija vrsta, oblik i količina đubriva, kao i vreme i način njihovog unošenja za određeni tip zemljišta i mikroklimat. Provereni rezultati istraživačkih poljskih ogleda se dalje mogu prenositi u široku poljoprivrednu praksu putem demonstracionih ogleda i većih proizvodnih ogleda kod poljoprivrednih organizacija kao i na imanjima naprednih poljoprivrednih proizvođača.

2) **Demonstracioni ogledi.** — Ovi ogledi imaju za cilj propagiranje neke nove agrotehničke mere, nove vrste đubriva, sorte useva i dr. s namerom da se proizvođačima skrene pažnja na prednosti koje ta nova mera ima nad starom. Zbog toga se takav ogled postavlja na vidnom i pristupačnom mestu: kraj puta, pored mesta okupljanja građana, pokraj staza i slično. Obzirom na namenjeni cilj ogled se postavlja bez ponavljanja. Ogled se vidno obeležava tablom na kojoj su napisani podaci o ogledu.

3) Proizvodni ogled. — On prethodi uvođenju neke agrotehničke mere (nekog đubriva, sorte i dr.) u široku poljoprivrednu praksu. Ovim ogledom se još jednom proveravaju u uslovima široke proizvodnje rezultati naučnog — egzaktnog i preciznog ogleda. Ogled se postavlja na proizvodnoj parceli (10—20—50 ha) i na njemu se izvode svi radovi i sve agrotehničke mere, uključujući žetvu i vršidbu, istim sredstvima (mašinama i oruđima) kao i u široj poljoprivrednoj praksi. Na ovom ogledu se vrše sva potrebna opažanja i merenja, tako da se i na taj način još jednom u uslovima široke proizvodne prakse proveravaju rezultati egzaktnog naučnog ogleda i donosi odluka o uvođenju određene mere u široku poljoprivrednu proizvodnju.

Metodika i tehnika postavljanja poljskih ogleda

Da bi se dobili reprezentativni i što tačniji rezultati u poljskim ogledima sa đubrивимa mora se pri njihovom postavljanju pridržavati određenih pravila i postupaka. Kada se govori o metodici i tehnici postavljanja poljskog ogleda tada se ovo uglavnom odnosi na metodiku postavljanja ogleda na stacionarnom oglednom polju, mada skoro isti principi važe i za sve vrste poljskih ogleda.

Izbor zemljišta. — Za izvođenje poljskih ogleda i dobijanje pouzdanih rezultata, koji bi se mogli primeniti u široj praksi potrebno je pravilno izabrati ogledno polje.

Zemljište za ogledno polje mora da ispunjava određene uslove:

1. Da je tipično za određeni rejon (smonica, gajnjača, crvenica, černozem itd.).

2. Da je što ravnije, jer ovo obezbeđuje ravnomernu raspodelu vlage, hranljivih materija, svetlosti i topote.

Kod zemljišta na nagibima pojedine parcele imaju nejednak zemljišni sastav i vlažnost. Pri većem nagibu zemljište se spira kao i uneta đubriva sa viših parcela na niže. Ako se ogled mora postaviti na blagom nagibu, usled tipičnosti reljefa dotičnog reona, tada se parcele postavljaju u pravcu nagiba, a ne preko njega.

3. Da nije blizu puta i naselja, jer se mogu izazvati direktnе povrede biljaka, a put može takođe uticati na strukturu zemljišta i njegovo bogatstvo u hranljivim materijama

4. Da nije u blizini drvoreda i šume, jer se time narušava ravnomernost osvetljenja i vlage na oglednoj parceli.

Ogledno polje mora biti udaljeno najmanje 200 m od vodene akumulacije, 40—50 metara od šume i drvoreda, 20—30 m od pojedinačnih stabala i najmanje 10 metara od žive ograde. Da bi se izbeglo oštećenje ogleda i uticaj drumske prašine ogled se postavlja na 10—20 metara od puta i od njega se izoluje zasejanim zaštitnim pojasmom.

5. Da je ujednačeno po svom sastavu, odnosno da je iste plodnosti.

Da bismo se uverili u ujednačenost zemljišta treba postaviti »rekognoscirajuće ogledе«, odnosno potrebno je zasejati bez đubrenja na oglednom polju neku kulturu koja je osetljiva na plodnost zemljišta.

U ovu svrhu se koriste žita i korenaste kulture, a najčešće konoplja. Iz porasta i prinosa ove »rekognoscirajuće« kulture sudi se o homogenosti i ujednačenosti oglednog polja. Ako se putem ovog ispitivanja utvrdi da je neki deo oglednog polja slabije plodnosti, o tome se vodi računa, ili se on izbacuje iz ogleda.

Homogenost zemljišta se može utvrditi i u laboratoriji preko hemijskih analiza zemljišta uzetih iz znatno gušće mreže uzoraka. Najbolje je kombinovati obe ove metode.

Ako se neko zemljište posle rekognoscirajućeg ogleda i laboratorijskih ispitivanja pokaže kao neujednačeno, a na njemu se ipak želi organizovati ogledno polje, tada se isti »izjednačavajući usev« gaji više godina (3—4). Ovaj »izjednačavajući usev« može u znatnoj meri ukloniti; neujednačenost zemljišta, ako je ista izazvana nejednakom obradom, đubrenjem i drugim ranijim merama.

Veličina oglednih parcela. Prema veličini osnovnih oglednih parcela ogled može biti: 1) normalni ogled, 2) mikroogled i 3) makroogled.

1. *Normalan ogled.* Veličina oglednih parcela u ovom ogledu kreće se od 25—100, i više kvadratnih metara, što zavisi od kulture, agrotehničke i drugih faktora.

2. *Mikroogled.* Osnovne parcelice kod ovog ogleda su vrlo male i iznose 1 pa do 10—15 m². Ovaj ogled se koristi u slučajevima kada se ima veliki broj varijanti istraživanja, a raspolaže sa malom površinom za ogled i kada nema dovoljno semenskog ili drugog materijala, ili kada je nemoguće izvesnu meru izvesti na većoj površini.

3. *Makroogled.* Kod makrogleda površina osnovne parcele je veća nego kod normalnog ogleda i može iznositi 200, 500, 1000, 2000 i više kvadratnih metara. Makroogled se primenjuje kod demonstracija novih mera (demonstracioni ogled) i u slučajevima kada obrada zemljišta zbog specifičnosti rada mašina zahteva veću površinu.

Prema broju faktora koji se ispituju ogled može biti: 1. monofaktorijalan (prost) i 2. polifaktorijalan (sintetički ili kompleksan).

1. Monofaktorijalan je onaj ogled u kome se ispituje samo jedan činilac na jednom konstantnom agrotehničkom frontu (na primer utvrđivanje najpovoljnije doze nekog đubriva, istraživanje najpovoljnije dubine unošenja đubriva itd.).

2. Kod polifaktorijalnih ogleda istovremeno se ispituju dva ili više faktora: doza đubriva i vreme unošenja (2 faktora); doza, dubina i vreme unošenja đubriva (3 faktora) i slično.

U zavisnosti od dužine izvođenja poljski ogledi se dele na *jednogodišnje* i *višegodišnje*. U *jednogodišnje* oglede spadaju oni ogledi gde se uticaj određenog načina gajenja ili drugog faktora ispituje samo u toku jednog vegetacionog perioda. Sa đubrivima su to ogledi gde se određuje samo direktni uticaj đubriva unetog pod taj usev, na određenoj parcelli. U *višegodišnje* oglede spadaju oni u kojima se ispituje uticaj đubriva, unetih jedanput ili primenjivanih sistematski, na nekoliko kultura u toku nekoliko godina. Ovi ogledi se uglavnom postavljaju u specijalnim plodoredima, ili potpunim ili samo sa nekim parcelama.

Elementi ogleda

U elemente ogleda koji moraju da odgovaraju izvesnim utvrđenim uslovima spadaju osnovne parcelice u pogledu veličine i oblika, kombinacije (varijante) ogleda, ponavljanje ili repeticija ogleda, zaštitni pojas i staza:

1. *Osnovna parcelica.* Osnovna parcelica je najmanja površinska zemljišna jedinica ogleda. Na jednoj parcelici ogleda dolazi jedna kombinacija (varijanta) ogleda.

Veličina ogledne parcelice je različita i iznosi od 10—2000 m² što zavisi od: kulture, načina obrade (ručna ili mašinska), agrotehnike i dr. Ako se primenjuje mašinska obrada veličina parcelice se povećava i može iznositi od 2—3 i više hiljada kvadratnih metara.

Oblik osnovne parcelice je najčešće pravougaoni. Treba težiti da odnos dužine parcelice prema širini bude veći, po mogućnosti 1 : 5, pa i 1 : 10. Kod novih metoda postavljanja ogleda teži se da ceo ogled ima kvadratni oblik.

2. *Kombinacije — varijante ogleda.* Prema broju raznih elemenata i faktora koji ulaze u ispitivanje, jedan ogled obuhvata tačno utvrđen broj kombinacija — varijanata, koje se pojedinačno primenjuju na svakoj određenoj parcelici ogleda. Tako, ako se, na primer ispituje najpotrebnija doza superfosfata za đubrenje pšenice pri osnovi od N-60 kg/ha i K₂O-60 kg/ha, kombinacije — varijante koje treba postaviti na pojedinačnim parcelicama su sledeće:

1. Ø (neđubreno)
2. N₆₀K₆₀ (osnova, fon)
3. N₆₀K₆₀ — P₁ (30 kg P₂O₅/ha)
4. N₆₀K₆₀ — P₂ (60 kg P₂O₅/ha)
5. N₆₀K₆₀ — P₃ (90 kg P₂O₅/ha)

Šematski prikaz ovog ogleda sa 5 kombinacija — varijanti izgleda ovako:

1	2	3	4	5
Ø	NK	NK-P ₁	NK-P ₂	NK-P ₃

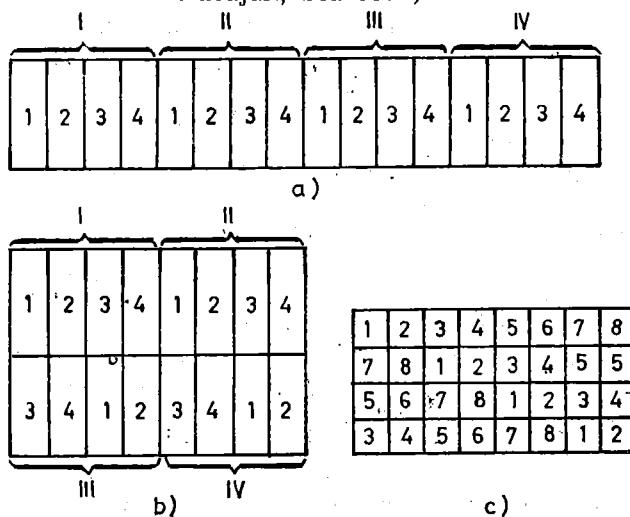
3. *Ponavljanja ili repeticije ogleda.* Radi povećanja tačnosti ogleda, zbog odsustva idealne ujednačenosti zemljišta celog oglednog polja, kao i mogućih nepreciznosti u postavljanju i izvođenju ogleda od setve do njegovog sredivanja, svaka varijanta šeme ogleda ponavlja se nekoliko puta. Ponavljanja se prema tome mogu smatrati delovima iste varijante koji su raspoređeni na raznim mestima oglednog polja. Takav raspored omogućava da svaka varijanta obuhvati neujednačenost oglednog polja. Povećanje broja ponavljanja zbog toga daje veću tačnost ogleda nego povećanje ukupne površine svake varijante ogleda, što se može videti iz sledećeg obračuna Remera:

Uticaj površine oglednih parcela i broja ponavljanja na veličinu greške po Remeru

Ukupna površina jedne varijante, m ²	Povećanje površine bez povećanja broja ponavljanja		Povećanje broja ponavljanja bez promene površine parcelica (20 m ²)	
	Površina parcele, m ²	Greška m, %	Broj ponavljanja	Greška m, %
25	25	10,0	1	10,0
50	50	8,3	2	7,1
75	75	7,6	3	5,8
100	100	7,1	4	5,0
125	125	6,7	5	4,5
150	150	6,4	6	4,1
175	175	6,1	7	3,8
200	200	5,9	8	3,5
225	225	5,7	9	3,3
250	225	5,6	10	3,2

Pošto se smatra da se razlike manje od 5% između kontrolnih varijanti i onih koje se izučavaju teško mogu ustanoviti, to u stacionarnim istraživačkim ogledima po pravilu mora biti najmanje 4 ponavljanja. Kako se iz navedene tabele vidi sa smanjivanjem površine pojedinih varijanti broj ponavljanja se povećava.

U zavisnosti od oblika parcele, broja ponavljanja, planirane agrotehnike i dr. raspored varijanti na oglednom polju može biti različit. Raspored varijanata u ogledu može biti postavljen u jednom ili više redova. I u jednom i u drugom slučaju varijante mogu biti poređane po njihovom redosledu (sistematski) ili slučajno (randomizirano, od engleske reči rendom — slučajan, bez reda).

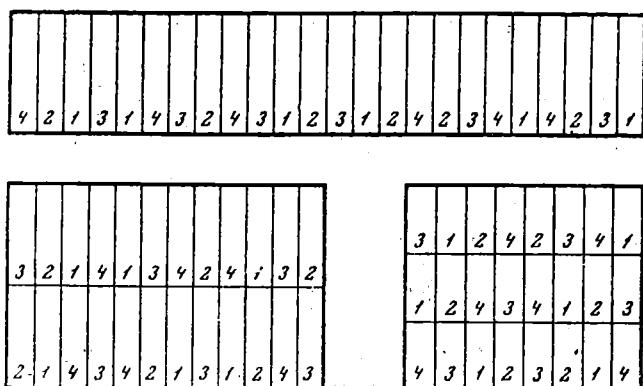


Šema sistematskog rasporeda varijanti i ponavljanja u ogledu:

- a — linearni raspored
- b — raspored u 2 reda
- c — raspored u više redova
- 1—8 varijanti
- I—IV ponavljanja

Prema tome varijante ogleda mogu biti postavljene u jednom redu (linearno) ili pak u dva ili više redova. Linearni raspored je veoma pogodan kada u ogledu ima manje varijanti kao i na parcelama izduženog oblika. Ovakav raspored je veoma pogodan za sve radove oko postavljanja i izvođenja ogleda. On je čak obavezan u ogledima u kojima se izučava primena đubriva mašinama ili kombinovanim sejalicama sa mašinama za đubriva, kada se npr. planira odvojena setva i obrada svake varijante.

Kod većeg broja varijanti i manjih i kraćih oglednih polja pogodnije je razmeštaj u dva ili više redova (b i c). Kod rasporeda varijanti u dva ili više redova u istom redu moraju biti postavljene sve varijante ogleda.



Šema rasporeda varijanata metodom slučajnih blokova (ponavljanja)

4. *Zaštitni pojas.* Zaštitni pojas oglednog polja predstavlja površinu zemljišta koje se prostire i obuhvata ceo prostor oko ogledne površine u širini 3—4 metra sa bočnih i 10—15 metara sa čeone strane, a zasejana je istom ili nekom drugom kulturom. Ovim zaštitnim pojasom se štiti ogled od oštećenja ljudi, stoke, ptica i dr.

Kao zaštitni pojas između pojedinih parcelica je prostor između njih. Ovim međuprostorom se izoluje uticaj đubriva s jedne na drugu susednu parcelicu. Širina ovog pojasa iznosi — 1—2 m. I on je zasejan istom oglednom kulturom, samo što se ona prilikom žetve prethodno uklanja. Žetva se vrši posebno sa zaštitnih pojaseva, a posebno sa ostalih parcelica, a za preračunavanje prinosa uzima se u obzir samo ono što se nalazi na parcelicama.

5. *Staze.* Staze su neophodne i služe za komuniciranje po ogledu, radi prenosa đubriva, vršenja zapažanja i dr. One su obično širine 0,75—2 m.

—Ako ogled ima linearan raspored, onda se ostave staze i s jedne i s druge strane ogleda po dužini. Kod ogleda postavljenog po bloksistemu staze su između pojedinih blokova, koji se nalaze jedan pored drugog.

Metode postavljanja poljskih ogleda

Postoji veći broj metoda za postavljanje poljskih ogleda, koje se svode na posebne rasporede kombinacije — varijanti na oglednoj površini, kao što su na primer: metode standarda; metode Zade; Mičerlihova metoda — linearan raspored kombinacija — varijanata; metoda — latinskih kvadrata; blok sistem; metoda Bogoslovskog i dr.

Od navedenih metoda — blok sistem ima najveću primenu u naučno-istraživačkom radu u poljoprivredi. Kod ove metode postoje dva slučaja: 1. Blok sistem sa sistematskim rasporedom varijanata i 2. Randomizirani blok sistem sa nesistematskim rasporedom varijanata.

1. Blok sistem sa sistematskim rasporedom varijanata.

Blok sistem sa sistematskim rasporedom kombinacija — varijanata opterećen je greškama sistematskog rasporeda kojim nije otklonjena konkurenca varijanata.

2. Randomizirani blok sistem (blok sistem sa nesistematskim rasporedom varijanata). Kod ovog sistema imamo sve prednosti nesistematskog rasporeda kombinacija — varijanata.

Randomizirani blok sistem ima veliku primenu u naučno-istraživačkom radu u poljoprivredi. Njegova prednost u odnosu na druge metode se ogleda u tome što se može primeniti veći broj kombinacija — varijanti i što se kod obrade rezultata koristi metoda analize varijante. Treba nastojati da se ogledi sa đubrivima postavljaju po ovoj metodi, ukoliko se zbog većeg broja kombinacija — varijanata ne može koristiti metoda latinskog kvadrata ili se zbog složenog izvođenja ne može koristiti neka savremena metoda (npr. metoda Bogoslovskog).

Vrste agrohemijskih ogleda

Među mnogobrojnim problemima iz oblasti agrohemije, koji se izučavaju metodom poljskih ogleda, naročito se ističu sledeći:

1. Utvrđivanje nedostatka hranljivih elemenata u zemljištu, odnosno utvrđivanje potrebe za đubrenjem.
2. Utvrđivanje najpovoljnijeg oblika nekog elementa koji se dodaje đubrivima.
3. Utvrđivanje najpovoljnije doze đubriva.
4. Utvrđivanje nedostatka mikroelemenata i njihovog uticaja na prinos gajenih biljaka.
5. Utvrđivanje najpovoljnijeg vremena primene đubriva.
6. Utvrđivanje najpovoljnijeg načina primene đubriva.
7. Utvrđivanje raznih agrotehničkih mera na prinos gajenih kultura primenjenih istovremeno sa đubrenjem.

P R I L O Z I

I. JEDINICE MERE

**II. AGROHEMIJSKE KARAKTERISTIKE NEKIH
NAŠIH ZEMLJIŠTA**

JEDINICE MERE

Dužina

(stare)

Simbol	Definicija	Sinonim
m	Metar (Osnovna jedinica, MKS-sistem)	
mm	Milimetar 1.10^{-3} m	
μm	Mikrometar 1.10^{-6} m = 1.10^{-3} mm	= 1 Mikron (μ)
nm	Nanometar 1.10^{-9} m = 1.10^{-6} mm = 1.10^{-3} μm	= 1 Milimikron (m μ)
\AA	Angstrem 1.10^{-10} m = 0,1 nm	= 0,1 m μ

Masa

Simbol	Definicija	Sinonim
kg	Kilogram (= osnovna jedinica, MKS-sistem)	
g	Gram 1.10^{-3} kg	
mg	Miligram 1.10^{-6} kg = 1.10^{-3} g	
μg	Mikrogram 1.10^{-9} kg = 1.10^{-6} g	= gama (γ)
ng	Nanogram 1.10^{-12} kg = 1.10^{-9} = 1.10^{-6} g	

Zapremina (volumen)

Simbol	Definicija	Sinonim
	Litar $0,001$ m 3 (tačno: 1000 l = $1,000028$ m 3)	
ml	Mililitar = 1.10^{-3} litra	
μl	Mikrolitar = 1.10^{-6} litra = 1.10^{-3} ml Lambda (λ)	

JEDINICE KONCENTRACIJE
Mortalitet

Simbol	Definicija
Mol	Gram-molekul
M	Molaran
mM	Milimolaran
μM	Mikromolaran

Normalitet

Simbol	Definicija
Val	Gram — ekvivalent Ekvivalentna težina u g = Gram-molekul
N	Valentnost
	Normalan (rastvor) = Val/litar = mVal/ml

OSTALE JEDINICE KONCENTRACIJE

Simbol	Definicija
Vol. %	Volumni procenat
Tež. %	Težinski procenat
mg/100 ml	Miligram-procenat (nekorektno mg%)
Y/100 ml	Gama-procenat (nekorektno mg%)
ppm	parts per million

VAŽNIJE MATEMATIČKE I FIZIČKE KONSTANTE

e	Osnova prirodnih logaritama = 2,718
log	Dekadni logaritam; In Prirodni logaritam $\log a = 0,434 \cdot \ln a; \ln a = 2,302 \cdot \log a$
R	Gasna konstanta; R = 1,987 cal Mol ⁻¹ stepen ⁻¹

**NEKE VAŽNIJE OSNOVNE I IZVEDENE SI JEDINICE
KOJE SE PRIMENJUJU U BIOHEMIJI I AGROHEMIJI**

Od 1. januara 1981. godine počela je u našoj zemlji zakonska primena novog Međunarodnog sistema jedinica (Système International d'Unités, SI), koji se temelji na sedam osnovnih i nezavisnih fizičkih veličina kojima odgovara sedam osnovnih mernih jedinica. Ovaj logički dosledan i jasan sistem jedinica zadovoljava potrebe svih egzaktnih prirodnih nauka, uz određene izuzetke u sferi atomske fizike.

Tablica 1. *Osnovne fizičke veličine i osnovne jedinice u SI*

Osnovna fizička veličina	Naziv osnovne jedinice	Simbol osnovne jedinice
Dužina	metar	m
Masa	kilogram	kg
Vreme	sekunda	s
Električna struja (intenzitet)	amper	A
Termodinamička temperatura	kelvin	K
Količina materije (supstancije)	mol	mol
Jačina svetlosti	kandela	cd

Iz osnovnih veličina u SI jedinicama grade se veće i manje veličine pomoću odgovarajućih prefiksa i simbola, koji su standardni. To su decimalni umnošci (multipli) i decimalni delovi (submultipli osnovnih jedinica).

Tablica 2. *Standardni prefiksi (predmeci) SI jedinica*

Prefiks	Simbol (oznaka)	Faktor	Prefiks	Simbol (oznaka)	Faktor
eksa	E	10^{18}	deci	d	10^{-1}
peta	P	10^{15}	centi	c	10^{-2}
tera	T	10^{12}	milli	m	10^{-3}
giga	G	10^9	mikro	μ	10^{-6}
mega	M	10^6	nano	n	10^{-9}
kilo	k	10^3	piko	p	10^{-12}
hekto	h	10^2	femto	f	10^{-15}
deka	da	10^1	ato	a	10^{-18}

U sastavu ili strukturi SI prisutna su tri tipa jedinica: a) osnovne (prethodno navedene), izvedene i dopunske jedinice.

Izvedene jedinice SI obrazuju se bilo množenjem jedne osnovne jedinice same sobom (na primer izvedena jedinica površine je m^2 (kvadratni metar); bilo množenjem ili delenjem dve ili više osnovnih

jedinica [na primer: koncentracija količine materije (substance) je: mol/m^3 ili $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, odnosno mol po kubnom metru].

Tablica 3. Neke izvedene jedinice SI

Veličina	Naziv	Oznaka (simbol)
Površina	kvadratni metar	m^2
Zapremina	kubni metar	m^3
Brzina	metar u sekundi	m/s ili $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
Ubrzanje	metar u sekundi na kvadrat	m/s^2 ili $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$
Koncentracija količine suspenzije (materije)	mol po kubnom metru	mol/m^3 ili $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

U biohemiji se mogu često naći u upotrebi razne izvedene jedinice SI sa posebnim nazivima i oznakama, a koje se odnose na razne fizičke veličine (na primer sila, pritisak, električni potencijal i dr. Njihove definicije date su u tablici 3).

Tablica 4. Izvedene jedinice SI sa posebnim nazivima i oznakama

Fizička veličina	Naziv	Oznaka	Definicija
Sila	njutn (newton)	N	$1\text{N} = 1\text{kg} \cdot \text{m}/\text{s}^2$
Pritisak	paskal (pascal)	Pa	$1\text{Pa} = 1\text{N}/\text{m}^2$
Energija, količina topline, rad	džul (joule)	J	$1\text{J} = 1\text{N} \cdot \text{m}$
Snaga	wat (watt)	W	$1\text{W} = \text{j}/\text{s}$
Naelektrisanje (količina elektriciteta)	kulon (coulon)	C	$1\text{C} = 1\text{A} \cdot \text{s}$
Električni napon, električni potencijal, elektromotorna sila	volt	V	$1\text{V} = 1\text{W}/\text{A} = 1\text{J}/\text{C}$
Električni otpor	om (ohm)	Ω	$1\Omega = 1\text{V}/\text{A}$
Električni kapacitet	farad (farady)	F	$1\text{F} = 1\text{C}/\text{V}$
Električna provodljivost	simens (siemens)	S	$1\text{S} = 1\Omega^{-1}$
Svetlosni fluks	lumen	lm	$1\text{ lm} = 1\text{ ed} \cdot \text{sr}$
Osvetljenost	luks	lx	$1\text{ lx} = 1\text{ lm}/\text{m}^2$
Frekvencija (učestalost)	herc	Hz	$1\text{Hz} = 1\text{s}^{-1}$
Jačina radioaktivnog izvora	bekarel	Bq	$1\text{Bq} = 1\text{s}^{-1}$
Ekvivalentna doza ionizujućeg zračenja	sivert	Sv	$1\text{Sv} = 1\text{J}/\text{kg}$
Apsorbovana doza ionizujućeg zračenja	grej (gray)	Gy	$1\text{Gy} = 1\text{J}/\text{kg}$

Uz SI mogu se upotrebljavati određene jedinice. Tako se za vreme koristi kao jedinica minut (min, 60 s); sat (h, 3600 s). Za zapreminu se može upotrebiti litar (l ili L = 1 dm³ = 10⁻³ m³); za pritisak se može koristiti jedinica bar (bar = 10⁵ Pa).

Za potrebe elektrohemije, radiologije i elektrобiohemije zadržana je izvan SI jedinica eV (elektron-volt).

NEOPHODNE I KRATKE NAPOMENE O PRIMENI SI U BIOHEMIJI I AGROHEMIJI

1. Koncentracija količine materije (supstancije)

Osnovna jedinica za koločinu materije ili supstancije je *mol*. Njegova definicija je sledeća: *Mol je količina materije (supstancije) nekog sistema koja sadrži onoliko osnovnih jedinki (elementarnih čestica) koliko ima atoma u 0,012 kilograma ugljenika-12 (C-12).* Drugim rečima, to je količina materije (supstancija, gradivo) koja sadrži toliki broj osnovnih elementarnih jedinki (atoma, molekula, jonova, elektrona) koji je jednak broju atoma ugljenika u 0,012 kg (12 g) izotopa C-12.

Mol se upotrebljava u prvom redu kod materija poznate relativne atomske i relativne molekulske mase, a jedinica atomske mase (=m) predstavlja 1/12 deo mase atoma ugljenika 12 (izotop C-12) i iznosi $1,66053 \cdot 10^{-27}$ kg. U hemiji ova jedinica mase ima naziv dalton.

U vezi sa prednjim, pri upotrebi mola mora se precizno navesti o kojim se jedinkama ili elementarnim česticama radi. Na primer, mol atoma, mol jona, mol elektrona.

Pojam mol isključuje iz upotrebe pojmove gram-atom, gram-jon, gram-ekvivalent, gram-molekul i normalitet. Prema SI, 15,9994 g kiseonika (relativna atomska masa kiseonika prema relativnoj atomskoj masi ugljenika Ar(¹²C) = 12 iznosi 15,9994) predstavlja 1 mol atoma kiseonika jer sadrži $6,023 \cdot 10^{23}$ atoma (jedinki), i ne naziva se više 1 gram-atom. Ovde 1 gram-atom odgovara 1 mol atoma. Relativna atomska masa kalijuma iznosi 39,098, a 39,098 gr ovog elementa predstavlja 1 mol atoma. Ako je kalijum u obliku jona, onda je to 1 mol jona kalijuma.

Koncentracija količine neke supstancije može se izraziti, po SI, brojem molova po litru (mol/m³ i mol/l). Mol/l je za biohemijske potrebe vrlo praktična jedinica. Koriste se i manji decimalni delovi mola po litru, npr. milimol/l i mikromol/l.

Izraze molaritet, normalitet i simbole M(=mol), mM/l i nM ne treba upotrebljavati.

Masena koncentracija. Ona se izražava brojem grama ili miligramma na litar (g/l i mg/l). Ovako se može izražavati koncentracija nekih sastojaka biohemijskih tečnosti ili sistema, kad se, zbog nesigurnosti njihove relativne molekulske mase ne može upotrebiti koncentracija količine supstancije.

Masena koncentracija se obično koristi za makromolekulska jedinjenja (proteini) čije su relativne molekulske mase velike ili vrlo velike.

Na primer, ako je u 10 ml krvne plazme nađeno 0,45 g albumina, onda je njegova masena koncentracija 45 g/l. Koncentracija količine albumina u mol/l iznosi 0,000652 mol/l, a dobija se podelom masene koncentracije sa relativnom molekulskom masom (Mr) albumina koja iznosi 69000. Mol/l može se izraziti kao nmol/l (0,652 nmol/l) ili kao μ mol/l (652 μ mol/l).

Aktivnost fermenta (enzima)

Mol nekog supstrata promjenjen u sekundi putem katalize ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$) predstavlja jedinicu SI katalitičke aktivnosti. Za jedinicu enzimske aktivnosti Iupac je uveo (privremeno) naziv 1 katal (oznaka: kat), 1 katal = 1 mol/S. On može privremeno da zameni staru internacionalnu jedinicu enzimske aktivnosti označenu sa U. Za sada se aktivnost enzima može izražavati sa U/l. Konverzionalni faktori prevođenja jedinice U u katal su sledeći 1 U = 1 μ mol/min = 16,67 nmol/S = 16,67 nkat.

Prevođenje masene koncentracije (g/l) neke materije (supstancije) u koncentraciju količine materije (mol/l) ostvareno je sa podelom masene koncentracije sa relativnom atomskom masom (Ar), odnosno relativnom molekulskom masom (Mr).

Jedinica za energiju, rad i količinu topline — džul (J)

Prema SI, dugo odomaćena dosadašnja jedinica za energiju, *kalorija* zamenjuje se džulom (simbol = J). Prema SI džul (joule) je jedinica za energiju, rad i količinu topline (1 J = N · m). Džul je jednak radu koji izvrši sila od 1 njutna kad se njena napadna tačka pomeri u pravcu i smeru sile za 1 metar.

Konverzionalni faktori za preračunavanje kalorija u džule i obratno:

$$a) 1 \text{ cal}_{\text{th}} = 4,1868 \text{ J}$$

$$1 \text{ kcal}_{\text{th}} (1 \text{ Cal}_{\text{th}}) = 4,1868 \text{ kJ}$$

Konverzionalni faktor iznosi 4,1868. Obično se koristi 4,186.

$$b) 1 \text{ J} = \frac{1}{4,1868} \text{ cal}_{\text{th}} = 0,239 \text{ cal}_{\text{th}}$$

Za prevođenje džula u kalorije faktor je 0,239.

Jedinica za pritisak

Dosadašnja jedinica za pritisak bila je mmHg. Nju zamenjuje nova SI jedinica *paskal* (oznaka Pa). Konverzionalni faktor za prevođenje mmHg u kPa (kPa = kilopaskal) je 0,33322, što znači:

$$1 \text{ mm Hg} = 0,133322 \text{ kPa}$$

Obratno:

$$1 \text{ kPa} = 7,5 \text{ mm Hg}$$

Paskal je pritisak koji proizvodi sila od jednog njutna koja je ravnomerno raspoređena i deluje upravo na ravnu površinu od jednog kvadratnog metra ($\text{Pa} = \text{N/m}^2$).

Paskal je skoro stohiljaditi deo jedne atmosfere (1 fizička atmosfera = 101325 Pa a 1 tehnička atmosfera = 98066,5 Pa); te je zamena ovde dosta jednostavna (1 bar = 10^5 Pa).

Jedinica za temperaturu

[kelvin (K) i Celzijusov stepen ($^{\circ}\text{C}$)]

Jedinica za termodinamičku temperaturu je kelvin (simbol K). Kelvin je termodinamička temperatura koja je jednaka $1/273,16$ deo termodinamičke temperature, trojne tačke vode. To je temperatura na kojoj su sve tri faze vode (čvrsta, tečna i gasovita) u ravnoteži.

Dozvoljena je upotreba Celzijusove jedinice za merenje temperaturе ($^{\circ}\text{C}$). Celzijusovoj temperaturi od 0°C odgovara termodinamička temperatura koja iznosi 273,15 K.

AGRAHEMIJSKE KARAKTERISTIKE NEKIH NAŠIH ZEMLJIŠTA

Pseudogley

Oznaka uzorka	Dubina cm	Način istraživanja	Lokacija	pH		Lakopristupačni P i K — AL-metoda		Ukupni N %	Organiski C %	C/N
				u vodi	u nKCl	mg $\text{P}_2\text{O}_5/100$ g z.	mg $\text{K}_2\text{O}/100$ g z.			
1	0—20			5,00	3,80	20,0	24,2	0,089	0,786	8,8
2	20—40	njiva		5,20	3,90	25,6	14,3	0,068	0,564	8,3
3	0—20		Prnjavor	5,10	3,70	4,6	6,3	0,200	2,034	10,2
4	20—40	livada	kod Šapca	4,90	3,60	8,5	9,8	0,116	1,008	8,7
5	0—20			4,60	3,50	6,6	16,3	0,197	2,256	11,5
6	20—40	šuma		5,10	3,70	6,3	18,3	0,088	1,452	16,5
7	0—20			5,10	3,80	6,6	12,8	0,129	1,146	8,9
8	20—40	njiva		5,20	3,70	1,4	6,9	0,088	0,798	9,1
9	0—20		Samaila	5,10	3,80	0,6	9,0	0,133	1,278	9,6
10	20—40	livada	kod Čačka	5,00	3,60	0,3	8,1	0,062	0,438	7,1
11	0—20			5,20	3,90	2,8	13,7	0,194	2,340	12,1
12	20—40	šuma		5,20	3,90	0,9	10,7	0,085	0,720	8,5
13	0—20			5,40	4,30	0,3	16,6	0,115	1,086	9,4
14	20—40	njiva	Gornje Trnjane	5,20	4,00	0,3	19,0	0,054	0,498	9,2
15	0—20		Trnjane	5,40	4,40	2,2	26,1	0,147	1,332	9,5
16	20—40	livada	kod Leskovca	4,50	3,30	3,0	16,3	0,092	0,756	8,2
17	0—20			4,90	3,60	3,5	14,0	0,202	2,136	10,6
18	20—40	šuma		4,90	3,50	1,6	11,3	0,049	0,444	9,1

S m o n i c a

Broj uzorka	Dubina u cm	Mesto uzimanja uzoraka	Način isko- riščavanja zemljišta	pH		u nKCl	Lakopristupačni			Ukupni N %	Organiski C %	C/N
				u H ₂ O	u nKCl		P ₂ O ₅	K ₂ O	mg/100 g z.			
1	0—20	Kalu- đerevo	njiva	6,20	5,35	2,4	18,6	0,216	1,62	7,5		
2	20—40	(Bela Crkva)	"	6,30	5,45	0,5	15,6	0,199	1,70	8,5		
3	0—20		livada	6,00	5,10	1,4	17,8	0,191	1,64	8,6		
4	20—40		"	6,30	5,20	0,5	12,2	0,143	1,05	7,3		
5	0—20		Šuma	5,55	4,60	0,6	14,4	0,186	1,53	8,2		
6	20—40		"	5,55	4,50	0,5	10,7	0,124	0,86	6,9		
7	0—20	Trnava	njiva	7,75	6,75	1,3	23,4	0,185	1,25	6,8		
8	20—40	(Kragu- jevac)	"	7,80	6,65	2,7	25,2	0,178	1,12	6,3		
9	0—20		livada	7,85	6,80	9,3	20,8	0,151	0,86	5,7		
10	20—40		"	8,05	6,85	9,1	17,8	0,096	0,49	5,1		
11	0—20		šuma	7,10	6,20	1,3	35,6	0,353	2,96	8,4		
12	20—40		"	6,95	5,95	0,5	27,8	0,176	1,41	8,0		

G a j n j a č a

Broj uzorka	Dubina u sm	Način iskoriš- ćavanja	Lokacija	pH		u nKCl	Lakopristupačni			Ukupni N %	Organiski C %	C/N
				u H ₂ O	u nKCl		P ₂ O ₅	K ₂ O	mg/100 g			
1	0—20	njiva		7,45	5,90	14,5	22,0	0,155	1,266	8,2		
2	20—40			7,70	6,20	17,5	21,4	0,162	1,374	8,5		
3	0—20	livada	Obrenovac	6,40	5,10	0,3	16,6	0,203	2,100	10,3		
4	20—40		(Stubline)	6,60	5,10	0,2	13,6	0,196	1,284	10,7		
5	0—20	šuma		6,50	5,30	1,9	19,0	0,295	3,456	11,7		
6	20—40			5,70	4,30	0,2	16,2	0,159	1,530	9,6		
7	0—20	njiva		6,60	5,15	0,5	20,1	0,137	1,536	11,2		
8	20—40			6,50	5,15	0,0	19,4	0,109	1,206	11,1		
9	0—20	livada	Sveto- zarevo	6,55	5,20	0,2	22,0	0,165	1,938	11,7		
10	20—40			6,50	5,15	0,0	21,4	0,129	1,680	13,0		
11	0—20	šuma		6,60	5,25	0,1	21,4	0,193	1,745	9,0		
12	20—40			6,70	5,10	0,0	24,0	0,135	1,002	7,4		
13	0—20	njiva		5,70	4,30	0,2	9,1	0,080	0,642	8,0		
14	20—40			5,95	4,55	0,2	11,7	0,065	0,468	7,2		
15	0—20	livada	Lipovica	5,90	4,70	0,3	11,0	0,147	1,134	7,7		
16	20—40			5,80	4,50	0,2	9,8	0,101	0,714	7,1		
17	0—20	šuma		5,50	4,50	4,1	11,0	0,169	1,710	10,1		
18	20—40			5,05	3,65	4,1	9,1	0,065	0,606	9,4		
19	0—20	njiva		6,00	4,60	0,5	16,2	0,132	1,404	10,6		
20	20—40		Mlade- novac	5,80	4,40	1,0	17,3	0,107	0,948	8,8		
21	0—20	šuma		5,20	3,80	1,4	16,6	0,194	2,154	11,1		
22	20—40			5,45	3,85	3,6	18,4	0,103	0,846	8,2		

Č e r n o z e m

Lokacija	Dubina cm	pH		% C	% N	C/N
		u n KCl	u vodi			
Zemun	0—20	6,40	7,95	1,75	0,21	8,33
	20—40	6,70	8,15	1,68	0,19	8,84
Batajnica	0—20	7,15	8,28	2,14	0,24	8,91
	20—40	7,40	8,60	2,10	0,23	9,13

R i t s k a c r n i c a

Lokacija	Dubina cm	pH		% C	% N	C/N
		u n KCl	u vodi			
Čenta	0—20	6,73	7,92	2,59	0,29	8,92
	20—40	7,22	8,40	1,51	0,14	10,78
Bašair (Kikinda)	0—20	7,30	7,90	1,61	0,17	9,46
	20—40	7,40	8,30	2,10	0,23	9,13

AGROHEMIJSKE KARAKTERISTIKE SMONICA VRANJSKE KOTLINE

Redni broj	Lokacija	Dubina cm	pH	CaCO ₃ (%)	Humus (%)	Ukupni N (%)	C/N	
		H ₂ O	n KCl					
1	Neradovac	0—20	6,15	4,90	—	2,20	0,12	10,6
		20—40	6,62	5,34	—	1,69	0,11	9,1
		40—60	7,01	5,68	—	1,59	0,08	11,3
		60—80	7,90	6,48	1,3	1,41	0,08	10,0
		80—100	8,41	6,90	11,6	0,76	0,05	9,0
		100—120	8,56	6,92	12,0	0,74	0,04	10,0
7	Pavlovac	0—20	6,64	5,72	—	2,37	0,12	11,2
		20—40	6,84	5,51	—	1,69	0,09	11,4
		40—60	7,17	5,66	—	1,61	0,08	11,5
		60—80	7,45	6,16	0,9	1,48	0,07	12,8
		80—100	8,26	6,76	12,1	0,82	0,04	12,2
		100—120	8,39	6,94	13,3	0,60	0,03	11,9

AGROHEMIJSKE KARAKTERISTIKE NEKIH NAŠIH ZEMLIŠTA

Tip zemljišta	Mesto uzimanja uzoraka	Dubina cm	Fristupačni azot ppm		Ukupni N %	Organjski ugļjenik %	C/N	pH		Lakopristupačni P ₂ O ₅ mg/100 g zemlje
			NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻				u H ₂ O	u KCl	
Pseudoglej	Svirce (Leskovac)	0—20 20—40	12,6 9,8	31,5 7,0	0,151 0,115	1,368 0,690	9,06 6,00	5,20 5,95	4,20 4,60	1,7 0,0
"	Šabac	0—20 20—40	11,9 10,9	27,0 12,3	0,151 0,149	1,250 1,280	8,30 8,60	6,35 6,65	5,45 5,60	20,0 19,0
"	Prnjavor (Šabac)	0—20 20—40	12,2 13,0	20,3 15,1	0,077 0,067	0,730 0,540	9,5 8,1	5,00 5,25	3,90 4,00	20,3 19,2
Černozem	Zemun	0—20 20—40	11,2 9,1	14,0 18,2	0,214 0,202	1,866 1,740	8,72 8,61	7,65 7,80	6,50 6,80	23,8 27,0
"	Zemun Polje	0—20 20—40	8,8 10,5	18,2 13,0	0,241 0,232	1,970 1,990	8,20 8,60	7,95 7,90	6,55 6,60	9,1 15,2
"	Radinci (S. Mitrovica)	0—20 20—40	8,2 0,4	17,1 15,7	0,154 0,141	1,330 1,330	8,60 9,40	8,10 8,20	6,70 6,70	22,7 16,9

LITERATURA

- Atanasov, Penkov, Stefanov, Penev, Dimitrov, Tašev (1972): *Rukovodstvo za praktičeski upražnenija po počvoznanie*. Plovdiv.
- Black, C. A. (1965): *Methods of soil analysis*, Part 2., Number 9 in the series "Agronomy", USA.
- Bojko, V. F., Citović, I. K. (1959): *Agronomičeskaja laboratorija*, Moskva.
- Kuljskij, L. A., Levčenko, T. M., Petrova, M. V. (1976): *Himija i mikrobiologija vodi — praktikum*, Kijev.
- Nikolić, S. (1948): *Praktikum iz agrikulturne hemije*, Beograd.
- Metodi opredelenija mikroelementov v počvah, rastenijah i vodah* (red. G. Voženin), Moskva, »Kolos«, 1974.
- Pantović, M., Džamić, R., Petrović, M., Jakovljević, M. (1982): *Praktikum iz agrohemije*, Beograd.
- Peterburgskij, A. V. (1968): *Praktikum po agronomičeskoj hemiji*, Moskva.
- Priručnik za ispitivanje zemljišta*, knjiga IV, *Metodika terenskog ispitivanja zemljišta i izrada pedoloških karata*, Beograd, 1967.
- Priručnik za ispitivanje zemljišta*, Knjiga I, *Hemiske metode ispitivanja zemljišta* (grupa autora), Beograd, 1966.
- Priručnik za sistematsku kontrolu plodnosti zemljišta i upotrebu đubriva* (grupa autora), Beograd, 1969.
- Radov, A. S., Pustovoj, I. V., Koroljkov, A. V. (1971): *Praktikum po agrohemiji*, Moskva.
- Stančev, L., Boboševska, D. (1970): *Rukovodstvo za laboratorijski upražnenija po agrohemiji*, Plovdiv.