

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Diplomski studij Primijenjena kemija

Zavod za analitičku kemiju

Kolegij

KEMIJSKI I BIOKEMIJSKI PROCESI U TLU I SEDIMENTU

Vježbe

Fizikalna i kemijska svojstva tla i njihovo određivanje

Interna skripta

Priredila:

Izv.prof. dr.sc. Dragana Mutavdžić Pavlović

Pregledala:

dr.sc. Marija Kaštelan-Macan, prof. emeritus

Zagreb 2014.

Akademski godina 2013./2014.

SADRŽAJ:

Tlo	3
Analiza tla	4
1. Određivanje teksture ili mehaničkog sastava tla	4
2. Određivanje higroskopnosti po <i>Mitscherlichu</i>	8
3. Elektrokemijsko određivanje reakcije (pH) tla	10
4. Određivanje specifične provodnosti tla	13
5. Određivanje puferskog kapaciteta tla	15
6. Određivanje kapaciteta i stanja zasićenosti adsorpcijskog kompleksa	16
7. Izmjenjivačka svojstva tla	18
8. Određivanje zamjenjivog aluminija u tlu metodom po <i>Sokolovu</i>	20
9. Određivanje humusa	21
7.1. Određivanje udjela humusa	22
7.1.1. Metoda po <i>Tjurinu</i>	22
7.1.2. Metoda po <i>Kocmanu</i>	23
7.2. Određivanje kvalitete humusa	24
10. Određivanje karbonata	24
10.1. Kvalitativno određivanje CaCO_3	24
10.2. Kvantitativno određivanje CaCO_3	25
10.2.1. Volumetrijsko određivanje kalcimetrom	25
10.2.2. Volumetrijsko određivanje neutralizacijskom titracijom	27
11. Određivanje lakopristupačnog fosfora i kalija <i>AL</i> -metodom	28
12. Određivanje izmjenjivih dvovalentnih kationa	30
13. Određivanje pristupačnih mikroelemenata (Cu, Fe, Zn i Mn)	30
Literatura	31

TLO

Tlo je rahli, površinski dio Zemljine kore koji nastaje trošenjem svih vrsta stijena. Odlikuje se nizom karakterističnih svojstava poput morfologije, mehaničke građe, kemijskoga sastava, te fizikalnih, kemijskih i bioloških svojstava.

Većini tala zajedničko je da se sastoje od organskog i anorganskog kompleksa. Anorganski kompleks čini glavninu (> 90% mineralnih čestica) većine tala. Za anorganski kompleks je značajno da je dosta stabilan te se veoma sporo troši. Organski kompleks je, nasuprot tome, puno dinamičniji. Neprekidno se raspada i mineralizira, znatno brže od anorganskog kompleksa. Oba kompleksa ulaze i u međusobne reakcije, pa se njihova aktivnost i mnoge promjene u njima uzajamno uvjetuju.

Anorganski spojevi dolaze pretežno u obliku grubih mehaničkih raspršenja, manje u koloidnom obliku, a samo manji dio u obliku molekula i iona. Dok je organski kompleks tla izgrađen od oko 15-16 kemijskih elemenata, u sastav anorganskoga kompleksa ulaze svi elementi koji dolaze u litosferi, točnije njih preko 90. Ti elementi vezani su najčešće u spojeve od kojih su najvažniji: alumosilikati, silikati, karbonati, oksidi i hidroksidi.

Tla nisu izgrađena samo od mrtve mineralne i organske tvari već i od velikog broja živih organizama. Veliko značenje imaju mikroorganizmi koji su odgovorni za biološku sorpciju. Biološka sorpcija je vezanje molekula i iona na žive stanice, pri čemu se one obično ugrađuju u organske molekule.

Tlo je temelj za proizvodnju hrane, organskih tvari, spremište hranjivih tvari za biljke i oborinsku vodu. Ono djeluje kao filter i pufer te obnavlja i čisti podzemnu pitku vodu. Tlo je dio kopnenoga ekosustava i važna je komponenta čovjekova okoliša.

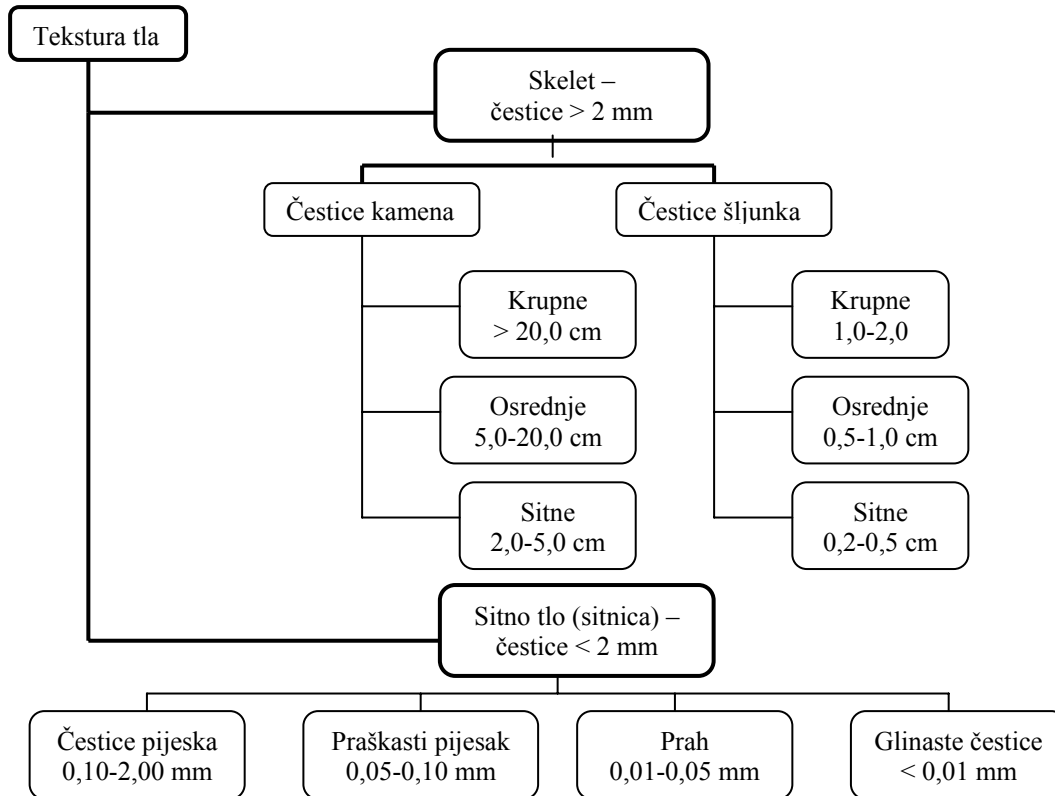
Temeljni pokazatelji održivosti gospodarenja tlom jesu: fizikalne (tekstura, poroznost, kapacitet za vodu i zrak), kemijske (reakcija tla, sadržaj humusa, kapacitet izmjene kationa, sadržaj makroelemenata i mikroelemenata, sadržaj teških metala) i biološke značajke tla (broj i vrsta mikroorganizama). Osnovna prednost ovih indikatora jest u mogućnosti njihova kvantificiranja.

Za praćenje promjene stanja tla važno je voditi računa o sljedećim indikatorima: promjeni sadržaja organske tvari tla, zbijanju tla i poremećaju strukture, zakiseljavanju i eutrofikaciji.

ANALIZA TLA

1. Određivanje teksture ili mehaničkog sastava tla

Tekstura ili mehanički sastav tla predstavlja kvantitativni udio mehaničkih elemenata (čestica) tla. U korelaciji je s vodo-zračno-toplinskim, mehaničkim i kemijskim svojstvima tla. Te elemente tla dijelimo prema shemi prikazanoj na slici 1:



Slika 1. Sastav elementarnog mehaničkog sastava (teksture) tla

Za određivanje mehaničkoga sastava, potrebno je tlo posebno pripremiti dezagregacijom, tj. razaranjem strukturnih nakupina. Na taj način su pojedini mehanički elementi međusobno razdvojeni u suspenziji te ih je moguće razdvojiti po veličini. Postoji nekoliko načina pripreme tla za mehaničku analizu: Internacionalna A-metoda, Internacionalna B-metoda, priprema tla s Na-pirofosfatom i dr. U tu svrhu koristi se sitnica tla do koje se dolazi prosijavanjem suhoga, usitnjenog tla kroz sito od 2 mm. Među njima najpoznatija je Internacionalna B-metoda.

Grubo koloidni karakter tla određuju čestice manje od 0,002 mm.

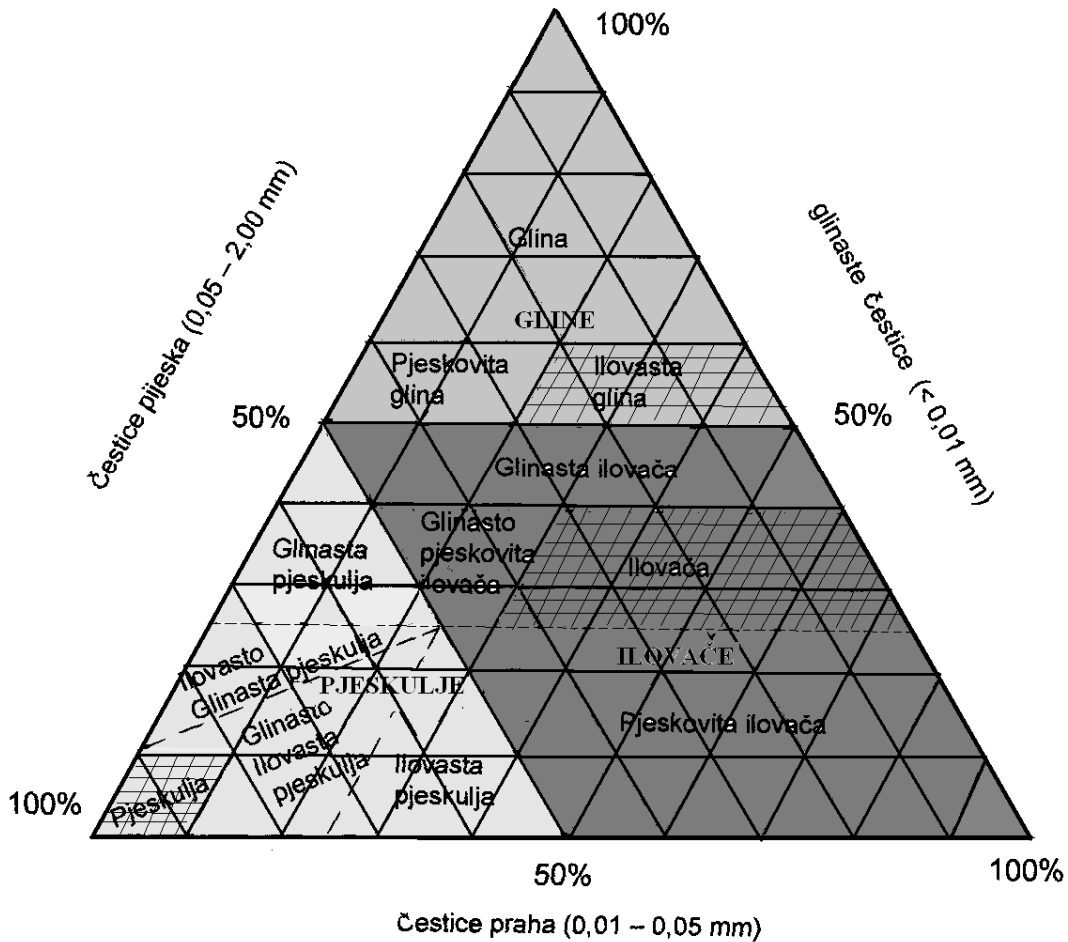
Ako tlo sadrži > 50% čestica skeleta onda govorimo o skeletnim tlima, a ako je taj udio < 50% govorimo o skeletoidnim tlima.

Sitnicu tla prema stupnju raspršenja i kvantitativnom odnosu njihovih čestica dijelimo na gline, ilovače i pjeskulje (slika 2).



Slika 2. Shematski prikaz razlike između pjeskulja, ilovače i glinenih tala

Za njihovu daljnju podjelu prema teksturi pa prema tome i za klasifikaciju tla koristi se trokomponentni dijagram po *Gračaninu* (slika 3) koji je u našoj zemlji prihvaćen od 1939. godine.



Slika 3. Trokomponentni dijagram za određivanje teksture tla

Postupak:

Internacionalna B metoda

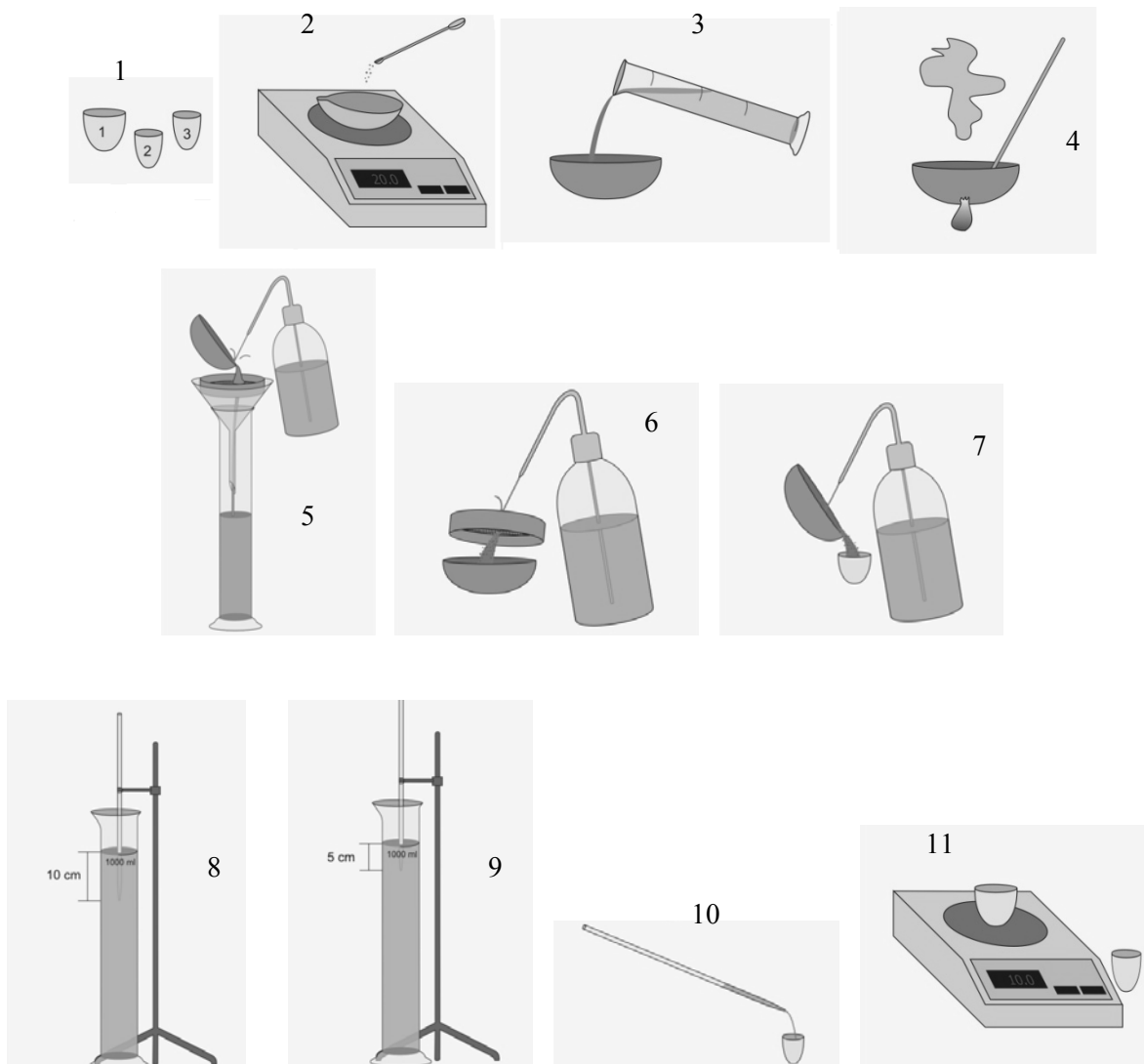
20,0 g osušene sitnice tla u porculanskoj zdjelici prelije se sa 200 mL destilirane vode. Tako dobivena suspenzija tla stavi se kuhati na plamenik 15 minuta uz neprestano miješanje staklenim štapićem. Poslije hlađenja suspenzija se prenese preko sita 0,2 mm u Novakov cilindar (cilindar za sedimentaciju) koji se nadopuni destiliranom vodom do 1000 mL.

Tijekom prebacivanja suspenzije tla u cilindar za sedimentaciju na situ od 0,2 mm zaostaje krupni pijesak (KP), a glina (G), prah (P) te sitni pijesak (SP) kao ostale frakcije tla prolaze u cilindar. Krupni pijesak (KP) sa sita ispiranjem se prebaci u prethodno izvagani porculanski lončić ($m_1(1)$) i suši otparavanjem na pješčanoj kupelji. Osušeni krupni pijesak važe se ($m_2(1)$) te izračuna masa krupnoga pijeska $m(KP)$ odnosno njegov maseni udio (%KP) u uzorku sitnice tla.

Cilindar za sedimentaciju zatvori se staklenim čepom te intenzivno mućka 1 minutu u vodoravnom položaju. Za to vrijeme se postiže potpuna homogenizacija suspenzije jer su čestice tla jednolično raspodijeljene po cijelom volumenu. Nakon mućkanja cilindar se ostavi mirovati točno 4 minute i 48 sekundi. Naime, u stanju mirovanja čestice tla se počinju taložiti, a to vrijeme je dovoljno da čestice veličine manje od 0,2 mm prijeđu put od 10 cm. Za to vrijeme pripremi se i izvaži porculanski lončić ($m_1(2)$) i odmjerna pipeta od 10 mL. 15 sekunda prije isteka vremena pipeta se pažljivo uroni u cilindar do dubine od 10 cm te po isteku vremena otpipetira odgovarajući alikvot suspenzije čestica praha (P) i gline (G). Sadržaj pipete ispusti se u pripremljeni porculanski lončić ($m_1(2)$) te postupak otparavanja i vaganja ponovi kao pri određivanju krupnoga pijeska te odredi %(P, G).

Za određivanje mase čestica gline (G) potrebno je cilindar ponovno intenzivno mućkati 1 minutu. Nakon 4h (8h) mirovanja na identičan se način pipetom uzme alikvot suspenzije gline (G) s dubine od 5 cm (10 cm). Uzeti alikvot ispusti se u prethodno izvagani porculanski lončić ($m_1(3)$) postupak ponovi kao u prethodnim slučajevima te izračuna % (G).

Maseni udio sitnoga pijeska (SP), odnosno praha (P) odredi se iz razlike masa pojedinih frakcija.



Slika 4. Shematski prikaz opisanog postupka određivanja mehaničkoga sastava tla

Račun:

m_1 = masa praznoga lončića, g

m_2 = masa punoga lončića nakon otparavanja na pješčanoj kupelji, g

Krupni pijesak (KP):

$$m(\text{KP}) = m_2 (1) - m_1 (1)$$

$$\% \text{KP} = \frac{m(\text{KP})}{m(\text{sitnice tla})} \cdot 100$$

Prah i glina (P,G - 1. pipetiranje):

$$m(P, G) = m_2 (2) - m_1 (2)$$

$$\%(P, G) = \frac{m(P, G)}{m(\text{sitnice tla})} \cdot 100$$

Glina (G – 2. pipetiranje):

$$m(G) = m_2 (3) - m_1 (3)$$

$$\%G = \frac{m(G)}{m(\text{sitnice tla})} \cdot 100$$

Prah (P)

$$\%P = \%(P, G) - \%G$$

Sitni pijesak (SP):

$$\%SP = 100\% - \%KP - \%(P, G)$$

Očitati teksturnu oznaku tla (osnovni ulaz je sadržaj glinene frakcije) iz trokomponentnog dijagrama (slika 3).

2. Određivanje higroskopnosti po *Mitscherlichu*

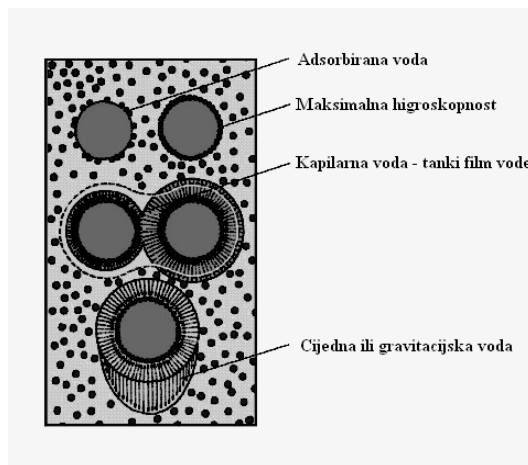
Između čvrstih čestica tla, mehaničkih elemenata i strukturnih agregata nalaze se slobodni prostori, šupljine ili pore, koje zauzima tekuća ili plinovita faza tla.

Pore tla, ako nisu zauzete zrakom ili plinovima, zauzima voda. Voda u tlu – kao «medij života» izuzetno je važna za sva živa bića. Količina vode u tlu ovisi najviše o teksturi i sadržaju organskih tvari u njemu.

Sva voda tla nema jednaku ekološku vrijednost. Ona ovisi o oblicima u kojima dolazi. Pojavljuje se u obliku *pare* u svim porama tla ako nisu ispunjene tekućom vodom, kao *konstitucijska* voda u kristalima minerala, kao *adsorbirana* voda vezana na površini čestica tla jakim adsorpcijskim silama, te povrhu adsorbirane vode molekularnim snagama vezan *tanki film vode*, koji se, za razliku od adsorbirane vode može kretati, ali je kretanje neovisno o gravitaciji.

Ako poraste sloj vode na površini čestice tla tako da je vezana površinskom napetošću, onda se govori o *kapilarnoj* vodi na čije kretanje utječe i gravitacija. Ta voda je smještena u kapilarnim šupljinama tla i vezana je silom koja je jača od gravitacijske sile.

U širokim nekapilarnim porama voda se obično ne zadržava već se cijedi u dublje slojeve pod utjecajem gravitacije pa govorimo o *cijednoj* ili *gravitacijskoj* vodi.



Slika 5. Različiti oblici u kojima se voda pojavljuje u tlu

Adsorbirana voda važan je element za izračunavanje količine biljkama nepristupačne (inertne) vlage u tlu (dvostruka vrijednost H_y po *Mitscherlichu*). Ovisi o mehaničkom sastavu pa se s priličnom točnošću tekstura može izraziti pomoću higroskopnosti.

Teksturna oznaka	% H_y
1. pijesak	<2
2. ilovasta pjeskulja	2 – 5
3. pjeskovita ilovača	5 – 7
4. ilovača	7 – 9
5. glinasta ilovača	9 – 12
6. teška glina	> 13

Postupak:

Odvaže se 5,00 g sitnice tla i stavi u prethodno izvagane petrijeve zdjelice. Petrijeve zdjelice zajedno s uzorkom tla ponovno se važu i suše u sušioniku prethodno zagrijanom na 105 °C (sušiti do konstantne mase!). Nakon sušenja ohlade se i ponovno važu. Iz razlike masa odredi se masa higroskopne vode u uzorku tla.

Račun:

a = masa prazne Petrijeve zdjelice, g

b = masa Petrijeve zdjelice + tlo + adsorbirana voda (odvagnutih 5,00 g tla sušenog na zraku), g

c = masa Petrijeve zdjelice + suho tlo (nakon sušenja na 105 °C), g

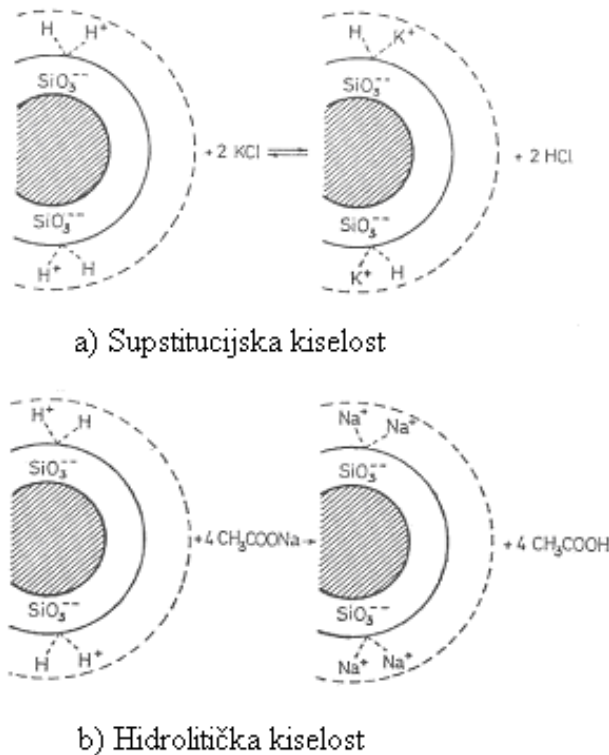
$$\%H_y = \frac{(b - c)}{(c - a)} \cdot 100$$

3. Elektrokemijsko određivanje reakcije (pH) tla

Reakcija tla određena je odnosom koncentracije H^+ i OH^- iona, a izražava se kao pH-vrijednost. Reakcija tla može biti kisela, neutralna ili alkalna i neobično je važna za procese u tlu, posebno za iskoristivost hranjivih kemijskih elemenata. Prema podrijetlu vodikovih iona ukupna pH reakcija (titracijom tla određena kiselost ili bazičnost) razvrstava se u dvije kategorije, i to: aktivna kiselost ili aktualna pH reakcija, potencijalna kiselost ili izmjenjiva pH reakcija tla.

Pod aktivnom kiselosti podrazumijeva se suma kiselosti u vodi topljivih kiselina i kiselih soli tla, a pod potencijalnom kiselosti smatra se suma vodikovih iona sorbiranih na površini adsorpcijskog kompleksa kao i njegova sposobnost da slabe baze toga kompleksa zamjenjuje za katione neutralnih soli i soli jakih baza i slabih kiselina.

Aktivna kiselost određuje se u vodenoj suspenziji tla, a potencijalna u suspenziji tla u 1M KCl ili 0,01M $CaCl_2$ (supstitucijska kiselost) ili pak u suspenziji tla u CH_3COONa (hidrolitička kiselost).



Slika 6. Potencijalna kiselost tla (po M. Gračaninu)

U vodenoj suspenziji tla određuju se slobodni ioni, najviše H^+ i OH^- , koji su se oslobodili s adsorpcijskog kompleksa uslijed zamjene s različitim topljivim anorganskim (H_2CO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 itd.) i organskim kiselinama (huminske kiseline) te solima slabih baza i jakih kiselina ($FeCl_3$, $AlCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ itd.). Mućkanjem tla s otopinom KCl određuju se, ne samo slobodni H^+ -ioni, nego i H^+ -ioni vezani u adsorpcijski kompleks u tlu koji se istiskuju s K^+ -ionima. Na taj način potencijalna kiselost daje neposredan uvid u stanje adsorpcijskog kompleksa.

Hidrolitička kiselost tla utvrđuje se neutralizacijom tla baznim solima (CH_3COONa), pri čemu se H^+ ioni ne zamjenjuju s OH^- ionima kod iste pH vrijednosti sredine. Ona predstavlja nezasićenost adsorpcijskog kompleksa lužnatim ionima. Najčešća primjena hidrolitičke kiselosti je pri utvrđivanju potreba za dodavanjem CaCO_3 ili kada je potrebno poznavati ukupnu potencijalnu kiselost nekog tla. Izražava se u $\text{mmol}/100 \text{ g}$ tla.

Bazičnost tla uvjetovana je obično baznim solima, najčešće CaCO_3 i MgCO_3 , a u alkalijskim tlima i Na_2CO_3 i NaHCO_3 . Ako se vrijednost pH tla kreće između 7,2 i 7,9 onda je to posljedica utjecaja samo CaCO_3 , a ako je pak pH veći od 8,4 onda je to uvjetovano MgCO_3 , Na_2CO_3 i NaHCO_3 .

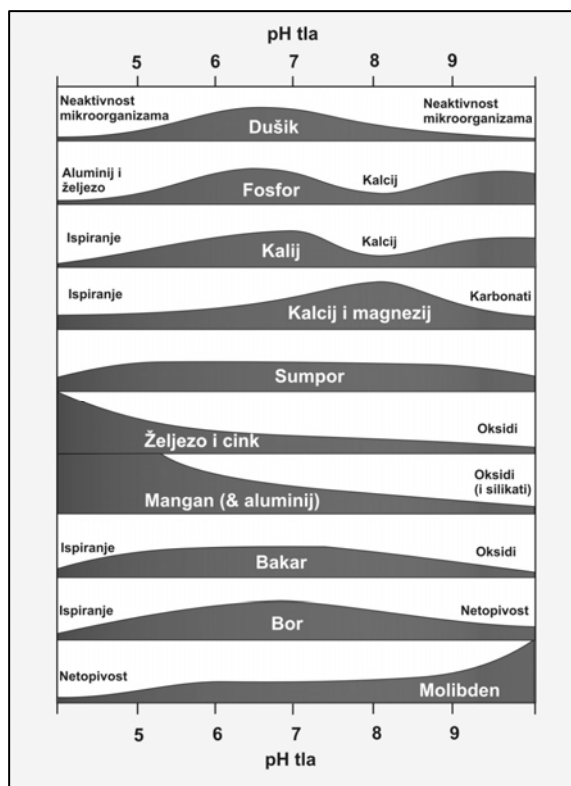
Poznavanjem pH reakcije tla dobije se uvid u mehanizme koji se odvijaju u tlu što je i prikazano u tablici 1.

Tablica 1. Utjecaj pH reakcije tla na mehanizme u tlu

pH tla	Mehanizmi u tlu
2,0 – 4,0	oksidacija pirita i redukcija S-minerala; otapanje minerala
4,0 – 5,5	aluminijevi spojevi
5,5 – 6,8	izmjena kationa
6,8 – 7,2	organska tvar i minerali
7,2 – 8,5	Ca i Mg-karbonati
8,5 – 10,5	izmjenjivi Na^+ ; otapanje krutog Na_2CO_3

Reakcija tla (stupanj kiselosti odnosno bazičnosti) ima veliki utjecaj na kemijska, fizikalna i biološka svojstva tla, tj. na kemijsko trošenje minerala, tvorbu sekundarnih minerala, proces humifikacije, pokretljivosti hranjivih tvari kao i na aktiviranje ekološki aktivnih elemenata (Al, Mn, Fe i dr.) odnosno elemenata koji su u normalnim količinama više ili manje prisutni u tlu. Tako npr. procesom zakiseljavanja nastaje niz problema u ishrani bilja gdje najčešće suvišak H^+ iona na adsorpcijskom kompleksu aktivira ione aluminija i željeza koji u većim količinama djeluju otrovno na biljke tako što blokiraju snabdjevanje fosforom i drugim elementima. Iz tog razloga vrlo je važno poznavanje stanja toga vrlo bitnog ekološkog faktora. Poznavanje samo aktivne kiselosti daje informaciju o osnovnoj pH reakciji tla koja utječe na adsorpcijski kompleks, a preko njega i na strukturu tla i njegova biološka svojstva.

Posredan utjecaj pH reakcije tla ogleda se u promjeni raspoloživosti biogenih (C, O, H, N, P, K, S, Ca, Mg, Fe, Al, B, Mn, Zn, Cu, Mo, Cl i Ni), tj. za biljku neophodnih kemijskih elemenata (slika 7) ili u promjeni aktivnosti mikroorganizama tla.



Slika 7. Utjecaj reakcije tla na primanje biogenih elemenata

Postupak:

Odvaže se 2x 20,0 g sitnice tla i stavi u dvije Erlenmeyerove tikvice. U jednoj tikvici se tlo prelije s 50 mL prokuhane destilirane vode (bez CO₂), a u drugoj s 50 mL 1M KCl ili 0,01M CaCl₂. Tikvice se sa suspenzijama tla mučkaju 1 sat na sobnoj temperaturi te se ostave mirovati dok se tlo ne slegne ili do drugoga dana.

Prije mjerenja pH vrijednosti suspenzija tla, potrebno je umjeriti pH-metar s dvjema otopinama pufera poznate pH vrijednosti. Između uranjanja elektrode u otopine pufera kao i u suspenzije, elektrode se ispiru destiliranom vodom.

Nakon očitavanja i zapisivanja dobivenih pH- vrijednosti može se zaključiti o kakvoj je vrsti tla riječ.

Budući da biljci ne smetaju samo slobodni H⁺ ioni već i H⁺ ioni vezani u adsorpcijski kompleks, tlo se klasificira prema pH vrijednosti određenoj u otopini KCl ili CaCl₂.

pH u KCl (CaCl₂):

< 4,5	jako kiselo tlo
4,5 – 5,5	kiselo tlo
5,5 – 6,5	slabo kiselo tlo
6,5 – 7,2	neutralno tlo
> 7,2	alkalno tlo



Slika 8. Mikroprocesorski laboratorijski pH-metar (Mettler Toledo) s kombiniranom staklenom elektrodom

4. Određivanje specifične provodnosti tla

Mjerenjem specifične provodnosti procjenjuje se ukupna mineralizacija tla, kao posljedica prisutnih slobodnih iona, tj. topljivih soli u tlu. Koncentracija spomenutih soli tla (otopina tla) jako ovisi o intenzitetu primanja iona, a njezino povećanje nerijetko je uzrokovano gnojidbom. Najčešće se razlikuju slana od alkalnih tala. Slana tla sadržavaju visoke koncentracije kationa vodotopljivih soli, primjerice K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} ili Na^+ ionu. U alkalnim tlima > 15% od ukupno zamjenjivih kationa zasićeno je Na^+ ionima. Enormno velika koncentracija Na^+ iona nije poželjna jer njihova prisutnost u tlu razbija strukturu tla.

Tla se mogu klasificirati prema tipu i količini soli (tablica 2).

Tablica 2. Karakteristike zaslanjenih i alkalnih tala

Tlo	Provodnost, dS/m	Zamjenjivi Na, %	pH	Struktura
zaslanjeno	> 4	< 15	< 8,5	flokulacija
zaslanjeno-alkalno	> 4	> 15	< 8,5	flokulacija
nezaslanjeno-alkalno	< 4	> 15	> 8,5	raspršenje

Zakiseljavanje tla generira Al^{3+} i H^+ ione u tlu, a zaluživanje tla povećava sadržaj Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ i Na^+ iona. Porastom karbonatnih i hidrogenkarbonatnih aniona raste pH reakcija tla jer s njima raste i količina baznih kationa. Koncentracija ukupno otopljenih soli (TDS)^{*} ili stupanj zaslanjenosti tla utvrđuje se mjerenjem specifične (električne) provodnosti (EC)^{**} ekstrakta tla, a može se procijeniti empirijskim izrazom:

$$TDS \text{ (mg/L)} = EC \text{ (mS/cm)} \cdot 640$$

* eng. Total Dissolved Solids

** eng. Electrical Conductivity

Za mjerenje specifične provodnosti primjenjuje se metoda izravnog mjerenja pomoću konduktometrijske ćelije. Konduktometrijska ćelija reagira na prisutnost svih iona prisutnih u uzorku, jer svi oni sudjeluju u provodnosti naboja.

Ćelije za mjerenje provodnosti moraju biti od netopljivog materijala. Elektrode su najčešće od platine ili legure platine i iridija. Ako otopine nisu jako kisele i nije prisutna HNO_3 , elektrode mogu biti i od srebra. U alkalnim otopinama se upotrebljavaju elektrode od V2A čelika, te ugljena i grafita. Ipak, platinske elektrode su najčešće u upotrebi.

U konduktometrijskim mjerenjima treba poznavati vrijednost specifične provodnosti κ . Vrijednost κ je proporcionalna provodnosti otopine, a ovisi o površini elektroda i njihovoj međusobnoj udaljenosti. Taj odnos elektroda, konstantan za svaku konduktometrijsku ćeliju, naziva se konstanta ćelije. Konstanta ćelije (CC) određuje se eksperimentalno pomoću otopina poznate koncentracije pri određenoj temperaturi čija je specifična provodnost poznata iz literature. Za tu svrhu najčešće se koristi otopina KCl.

Budući da je prisutnost odgovarajućih iona povezana s pH reakcijom tla, za određivanje specifične provodnosti tla uzima se ista vodena suspenzija tla kao za određivanje pH.

Postupak:

Neposredno prije mjerenja specifične provodnosti tla, potrebno je umjeriti instrument, tj. odrediti konstantu konduktometrijske ćelije.



Slika 9. Mikroprocesorski laboratorijski konduktometar MA 5964 (Iskra Kranj, Slovenija) i ćelija za mjerenje vodljivosti

Određivanje konstante konduktometrijske ćelije

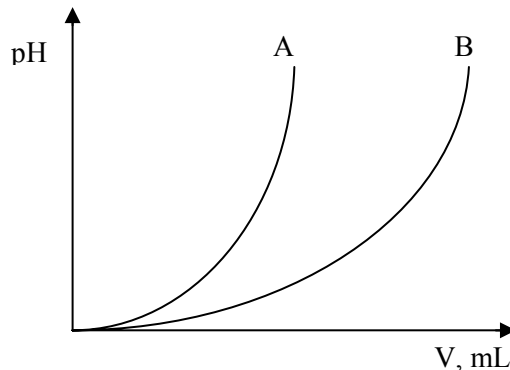
Otopina KCl poznate koncentracije (termostatirana na zadanu temperaturu) stavi se u čašu te miješa na magnetskoj miješalici. U tu se otopinu uroni konduktometrijska ćelija te se, prema uputi za određivanje konstante ćelije (CC), specifična provodnost te otopine^{***} unese u program konduktometra i očita konstanta ćelije.

Sva se daljnja mjerenja provode uz tu određenu konstantu ćelije te se očita specifična provodnost tla.

^{***} prije umjeravanja pronaći u tablicama njezinu specifičnu provodnost κ

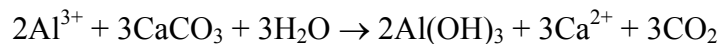
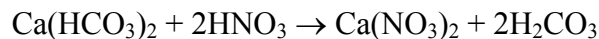
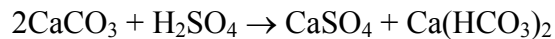
5. Određivanje puferskog kapaciteta tla

Pod puferskim kapacitetom tla podrazumjeva se njegova sposobnost da se odupire promjeni pH reakcije pri unošenju kiselina ili baza kao i različitih iona.

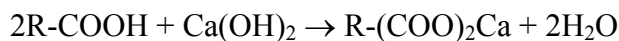
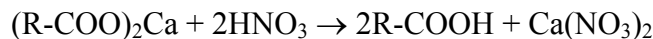


Slika 10. Krivulje puferskog kapaciteta tla: a) nizak; b) visok puferski kapacitet

Tlo se odupire promjeni pH reakcije na više načina. Jedan od najznačajnijih mehanizama je vezanje iona na adsorpcijski kompleks, ali ništa manje zanemariva je i prisutnost slobodnoga kalcijeva karbonata u tlu koji djeluje protiv zakiseljavanja.



Različite huminske i organske kiseline tvorbom neutralnih soli također potpomažu pufersku sposobnost tla. Spomenuti mehanizam podjednako sprječava promjenu pH prema lužnatost i kiselost reakciji.



Tla s visokim puferskim kapacitetom uspješno se odupiru promjeni pH zbog dodavanja kiselina, baza ili iona, pa je krivulja titracije položenijeg oblika. Nizak puferski kapacitet karakteriziran je strmim krivuljama.

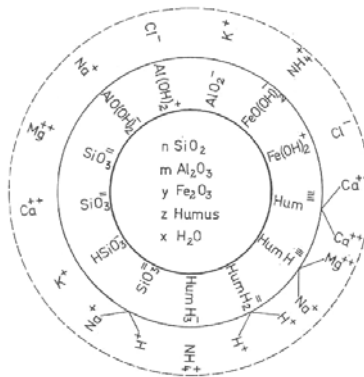
Postupak:

Odvaži se 2x 10,0 g osušene sitnice tla u dvije Erlenmeyerove tikvice, doda 100 mL destilirane vode te dobivena suspenzija tla dobro promiješa na magnetnoj miješalici. Izmjere se početne pH vrijednosti. U prvu tikvicu dodaje se po 1 mL 0,1M HCl (do 20 mL) uz neprestano očitavanje i zapisivanje promjene pH vrijednosti. Postupak se ponovi u drugoj Erlenmeyerovoj tikvicom, ali uz dodatak 0,1M NaOH. Rezultati mjerenja pH vrijednosti prikazu se grafički u ovisnosti o dodanom volumenu kiseline, odnosno baze.

6. Određivanje kapaciteta i stanja zasićenosti adsorpcijskoga kompleksa

Adsorpcijski kompleks tla predstavlja skup organskih i mineralnih koloida koji mogu na svojoj površini adsorbirati katione, ali na takav način da se ti kationi mogu u jednostavnim kemijskim reakcijama zamijenjivati s drugim kationima iz otopine tla odnosno s tvarima kojima dolazi u dodir. Anorganske i organske čestice, u prvom redu glineni minerali i humusne tvari, imaju to veću sorptivnu sposobnost za molekule i ione što je stupanj njihove raspršenosti veći. Budući da o vrsti kationa koji prevladavaju na adsorpcijskom kompleksu tla ovisi i čitav niz fizikalno-kemijskih značajki tla, sorptivna sposobnost tla pripada među ekološki značajna svojstva tla. Razlikujemo mehaničku, fizikalnu, fizikalno-kemijsku, kemijsku i biološku sorpciju. Posebnu pažnju zaslužuje fizikalno vezanje vode i plinova (CO_2 , O_2 , N_2), te fizikalno-kemijsko vezanje iona.

Sorpcija kationa u tlu je proces koji se uglavnom odvija vrlo brzo. (Ad)sorbirani ioni ili molekule dipolnog karaktera mogu se zamjenjivati na adsorpcijskom kompleksu s drugim ionima po zakonu o djelovanju masa. Tako se npr. ioni vezani u sekundarno adsorbiranom sloju koloidne čestice (H^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NH_4^+ , Al^{3+} i sl.) mogu potisnuti i zamjenjivati s ionima primarno adsorbiranog sloja koloidne čestice (slika 11). U tom slučaju govorimo o supstitucijskoj sposobnosti adsorpcijskog kompleksa.



Slika 11. Shematski prikaz koloidne čestice (po M. Gračaninu)

Adsorpcijski kompleks može biti različit i u kvalitativnom pogledu. Kod nekih tipova tla adsorpcijski kompleks je zasićen bazama (Ca , Mg , K) pa to ima veoma povoljan utjecaj i na fizikalna svojstva (npr. struktura i stabilnost agregata). Kod nekih drugih tipova tla prevladavaju H^+ ili Al^{3+} ioni, što nepovoljno utječe na reakciju tla (pH), kao i na niz drugih kemijskih i bioloških svojstava. Postoje i takva tla u čijem adsorpcijskom kompleksu dominiraju Na^+ ioni, koji podržavaju koloidne tla u peptiziranom stanju i na taj način utječu nepovoljno na fizikalna svojstva tla.

Adsorpcijski izmjenjivački kompleks neutralnog tla pretežito je popunjen ionima Ca^{2+} (oko 80%), Mg^{2+} (10-15%), a ostatak zauzimaju K^+ , Na^+ i drugi ioni. U kiselim tlima H^+ i Al^{3+} (često Fe^{3+} , Mn^{2+} i dr.) mogu zauzimati veći dio mineralne i organske koloidne frakcije tla (glina i humus). Anionska sorpcija uvjetovana je pozitivnim nabojem različitih oksida u tlu, humusnih tvari i minerala gline i to samo kod niskih pH - vrijednosti. Sorpcija ovisi o naboju sorbiranih kationa i aniona. Tako npr. veću sposobnost sorpcije imaju anioni većeg naboja kao PO_4^{3-} , dok se slabije sorbira SO_4^{2-} , a pogotovo NO_3^- i Cl^- . Iznimka su jedino OH^- ioni čija je sposobnost

sorpcije čak veća i od sorpcije PO_4^{3-} iona. Sorpcija kationa analogna je sorpciji aniona, tj. jače se sorbira Ca^{2+} ion nego npr. Na^+ uz iznimku H^+ iona.

Budući da adsorpcijski kompleks tla ima pretežno negativan električni naboj, on ima posebno značenje za vezanje i izmjenu kationa, dok je za sorpciju aniona od malog utjecaja. Adsorpcijski kompleks se još naziva izmjenjivački kompleks jer je to sustav izmjenjivanja čestica čvrsta faza - tekuća faza, a u nekim slučajevima umjesto tekuće i plinovita faza.

Adsorpcijski kompleks tla, ovisno o sastavu, može imati znatan utjecaj na niz fizikalnih, kemijskih i bioloških svojstava, pa tako i na plodnost tla. Kako bi se dobio uvid u adsorpcijski kompleks, obično se određuju sljedeće vrijednosti:

- maksimalni adsorpcijski kapacitet za baze (T),
- stupanj zasićenosti adsorpcijskog kompleksa bazama (V),
- suma zamjene sposobnih baza (S) i
- nezasićenost adsorpcijskog kompleksa tla (T-S).

Dobivene vrijednosti S i T klasificiraju se po *Gračaninu* na način prikazan u tablici 3.

Tablica 3. Klasifikacija po *Gračaninu*

oznaka	S-vrijednost (mmol/100 g tla)	T-vrijednost (mmol/100 g tla)
vrlo niska	< 8	< 15
niska	8-15	15-20
osrednja	15-22	20-30
visoka	22-35	30-40
vrlo visoka	> 35	> 40

Stupanj zasićenosti adsorpcijskog kompleksa V:

- < 35% - nizak stupanj zasićenosti adsorpcijskog kompleksa
- 35-65% - osrednji stupanj zasićenosti adsorpcijskog kompleksa
- > 65% - visok stupanj zasićenosti adsorpcijskog kompleksa

Postupak:

Odvaži se 20,0 g sitnice tla i stavi u Erlenmeyerovu tikvicu, koju smo prethodno označili sa S, te se prelije sa 100 mL 0,1M HCl. U drugu Erlenmeyerovu tikvicu, prethodno označenu sa H, stavi se 40,0 g sitnice tla te se prelije sa 100 mL 1M CH_3COONa .

Obje tikvice treba mućkati 1 sat. Nakon mućkanja, suspenzije se profiltriraju u dvije odmjerne tikvice od 100 mL, označene istim oznakama. Od 100 mL filtrata iz svake tikvice treba uzeti alikvot od 50 mL, ispustiti u druge dvije Erlenmeyerove tikvice istih oznaka, dodati po 3 kapi fenolftaleina te titirati s 0,1M NaOH do pojave ružičastog obojenja.

Račun:

S – suma baza sposobnih za zamjenu, mmol/100g tla

H – hidrolitička kiselost, mmol/100g tla

b – utrošak 0,1M NaOH za filtrat s oznakom S, mL

y - utrošak 0,1M NaOH za filtrat s oznakom H, mL

Hidrolitička kiselost:

$$H = y \cdot 2,5 \cdot c(\text{NaOH}) \cdot 10$$

Suma za zamjenu sposobnih baza (S):

$$S = 10 \cdot (50 \text{ ml HCl} \cdot c(\text{HCl}) - b \cdot c(\text{NaOH}))$$

Nezasićenost adsorpcijskog kompleksa (T-S):

$$(T - S) = \frac{6,5}{10} \cdot H$$

Maksimalni adsorpcijski kapacitet za baze (T):

$$T = (T-S) + S$$

Stupanj zasićenosti adsorpcijskog kompleksa bazama (V%):

$$V = \frac{S}{T} \cdot 100$$

7. Izmjenjivačka svojstva tla

Sposobnost sorpcije i zamjene iona organomineralnog adsorpcijskog kompleksa tla povezano je s njegovim koloidnim dijelom. Budući da u većini tala prevladava negativan naboj (sekundarni minerali i humusne materije), uglavnom se zamjenjuju kationi. Zamjena iona (kationa) omogućava zadržavanje hranjivih tvari u pristupačnom obliku, određuje pufersku sposobnost tla te iskoristivost hranjivih tvari unesenih gnojivom.

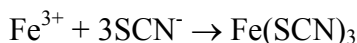
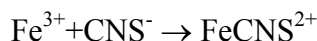
Proces sorpcije i zamjene iona u tlu može se neposredno promatrati uz pomoć obojenih reakcija.

Tla s višim sadržajem humusa intenzivno vežu teške metale, posebno bakar koji pokazuje visok afinitet vezivanja na organske tvari, pa se pri određivanju izmjenjivačkih svojstava takvih tala mora kroz kolonu propustiti veća količina metalnih iona. Adsorpcijski kompleks većine

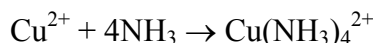
poljoprivrednih tala sadrži oko 80% kalcija te su i zamijenjene količine kod njegove zamjene s kalijem ponekad vrlo visoke.

Postupak:

Kromatografska se kolona napuni sa suhom sitnicom tla i kroz nju se propusti otopinu FeCl_3 poznate koncentracije. Budući da se Fe^{3+} ioni sorbiraju na koloidne čestice tla, u eluatu se koncentracija nesorbiranoga željeza utvrđuje na sljedeći način: u 1 mL otopine prije i poslije prolaska kroz kolonu doda se 1 mL otopine KSCN i dvije kapi konc. HCl. Prema promijeni intenziteta crvene boje nastalog kompleksa (zavisno o omjeru količine iona kompleksi mogu biti od FeSCN^+ do $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$) može se vizualno utvrditi pojava sorpcije željeza. Kvantitativan iznos sorpcije odredi se nakon mjerenja na spektrofotometru.



Identičan eksperiment se može napraviti i s otopinom CuSO_4 . U tom slučaju 1 mL otopine prije i poslije prolaska kroz kolonu treba pomiješati s istom količinom koncentriranog NH_4OH pri čemu nastaje plavo obojeni kompleks ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$) pogodan za kolorimetrijsko mjerenje.



Priprema otopina za određivanje Fe^{3+} -iona spektrofotometrijski

Radne standardne otopine pripremaju se razrijeđenjem temeljne standardne otopine masene koncentracije $\gamma = 10 \text{ mg/L Fe}^{3+}$.

U odmjerne tikvice za određivanje Fe^{3+} iona dodaje se do polovice volumena deionizirana voda, 1,0 mL HCl konc., 0,5 mL 3% H_2O_2 (obavezno prije dodatka reagens!) te 2,5 mL otopine 15% KSCN. Sve se tikvice nadopune do oznake s deioniziranom vodom te se pristupi mjerenju. Masene koncentracije Fe^{3+} iona u standardima i uzorcima određuju se na spektrofotometru pri 478 nm (λ_{max} za $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$ je 478 nm). Slijepi uzorak pripremi se na identičan način, samo bez dodatka otopine Fe^{3+} iona.

Priprema otopina za određivanje Cu^{2+} -iona kolorimetrijski

Paralelno s uzorkom treba pripremiti niz otopina poznate koncentracije potrebnih za izradu umjernog dijagrama, te slijepi uzorak. Otopine za umjerni dijagram priređuju se na sljedeći način: 0; 5; 10; 15 i 20 mL standardne otopine $\gamma = 10 \text{ mg/L Cu}^{2+}$ dodaje se u odmjerne tikvice te isto toliko otopine konc. NH_4OH i nadopuni se sve do 25 mL destiliranom vodom. Svaka od priređenih otopina prebaci se epruvete te se mjerenja provode na kolorimetru primjenom žutog filtra (630 nm).

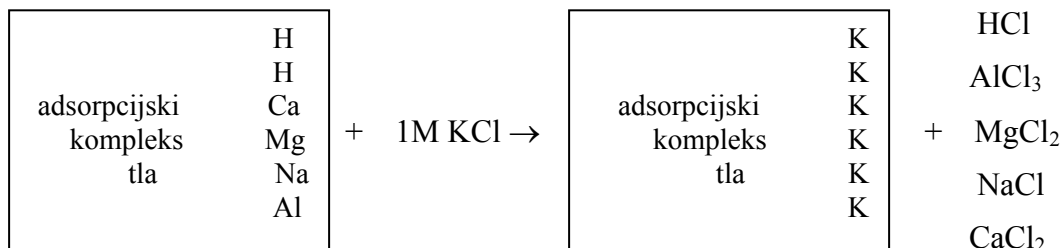
Na osnovu izmjerenih apsorbancija za standardne otopine nacrtat će se umjerni dijagram te iz njega očita koncentracija ispitivanog iona, odnosno kvantitativno utvrdi količina vezanih kationa.

Zamjena kationa s adsorpcijskog kompleksa tla može se izvesti i propuštanjem 1% otopine KCl kroz kolonu s tlom. Tada će ioni kalija zamjenjivati sorbirane ione kalcija koji se u filtratu određuju metodom plamene fotometrije.

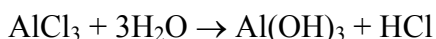
Sva tri postupka mogu se izvesti u Erlenmeyerovoj tikvici pri čemu se 10,0 g suhoga tla ili sedimenta prelije s 50 mL otopine (FeCl₃, CuSO₄ ili KCl). Nakon 10 minuta intenzivnog mućkanja uzorak se centrifugira ili filtrira pri čemu se u odvojenom bistrom dijelu određuje iznos sorpcije ili zamjene kationa po opisanim postupcima.

8. Određivanje zamjenjivog aluminija u tlu metodom po Sokolovu

Ekstrakcija tla se provodi s 1M KCl-om. U dobivenom ekstraktu tla određuje se ukupna količina H-iona i Al-iona (zamjenjiva kiselost).



Nastali AlCl₃ hidrolizira se dajući Al(OH)₃ prema sljedećoj reakciji:



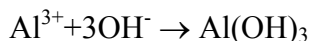
U dobivenom ekstraktu tla aluminij se taloži s NaF pri čemu nastaje kriolit, Na₃AlF₆:



Postupak:

Odvaže se 40,0 g suhoga tla i prelije sa 100 mL 1M KCl. Uzorak se mućka na mućkalici 1 sat, nakon čega se preko naboranog filter papira (crna vrpca) prenosi u Erlenmeyerovu tikvicu volumena 250 mL. Prije pipetiranja treba provesti ispitivanje na prisutnost željeza. U tu svrhu treba uzeti 2-3 mL filtrata u epruvetu, zakiseliti s nekoliko kapi HCl, kapaljkom dodati 2-3 kapi NH₄CNS i ukoliko se ne pojavi ružičasta boja, što je znak da nema željeza, može se pristupiti određivanju aluminija. Za određivanje aluminija otpipetira se 25 mL filtrata u Erlenmeyerovu tikvicu te sadržaj tikvice zagrijava. Poslije 5 minuta kuhanja, u vrelu se otopinu filtrata doda 3-5 kapi indikatora fenolftaleina te se uzorak titrira s 0,01M NaOH do pojave ružičaste boje. Utrošena količina 0,01M NaOH odgovara ukupnoj masi H-iona i Al-iona.

Račun:



$$n(1/3 \text{Al}^{3+}) = n(\text{OH}^-)$$

$$E.j(\text{Al}) = 1/3 M(\text{Al}) = 9 \text{ g/mol} = 9 \text{ mg/mmol}$$

$$\text{mg}(\text{Al})/100 \text{ g tla} = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot f(\text{NaOH}) \cdot E.j(\text{Al})}{100 \text{ g tla}} \cdot 4 \cdot 2,5$$

4 je faktor koji uzima u obzir razrijeđenje (25 mL u 100 mL)

2,5 je faktor za izražavanje mase aluminija na 100 g tla

9. Određivanje humusa

Humus je kompleks organskih tvari tla nastao procesom nepotpunog razlaganja izumrlih biljnih i životinjskih ostataka. On nije tvar definiranog kemijskog sastava niti grupa sličnih lako definiranih spojeva, već je to kompleks različitih proizvoda humifikacije primarnih organskih tvari (ugljikohidrata, aminokiselina i sl.) i njihove interakcije, koje mnogi autori označuju kao huminske tvari. Humus se odlikuje smeđom do tamnom bojom, većim postotkom ugljika (55-58% C) nego u neotopljenim biljnim i životinjskim ostacima, a znatno je bogatiji i dušikom (3-6% N). Predstavlja dinamičku komponentu tla koja se neprekidno stvara i u obliku visokomolekularnih spojeva ulazi u različite reakcije s mineralnim dijelom. Netopljiv je u vodi, ali se dijelom može koloidno dispergirati.

Huminske tvari se međusobno dosta razlikuju pa se prema topljivosti u različitim otapalima dijele u tri skupine: *humine*, *huminske kiseline* i *fulvinske kiseline*. *Humini* su najinertniji dio humusa koji se ne može ni koloidno dispergirati. Smatra se da su to reducirani anhidridi huminskih kiselina, a mogu se otopiti u toploj NaOH. *Huminske kiseline* mogu se iz tla ekstrahirati lužinama kao tamno obojene otopine, talože se s kiselinama u obliku gela, a s baznim kationima (Ca, Mg, Fe, Al) tvore teško topljive spojeve, tzv. humate. *Fulvinske kiseline* su žućkaste ili crvenkaste boje, relativno niske molekularne mase, a zaostaju u otopini nakon taloženja huminskih kiselina. Pripadaju fenolnim i kinoidnim spojevima koji su, kao i njihove soli, topljivi u vodi. Puno su kiselije i topljivije u vodi od huminskih kiselina, a ujedno su i kemijski najaktivniji sastojak huminskih tvari.

Velik broj važnih kemijskih svojstava tla vezan je uz prisutnost humusa. Humus znatno povećava kapacitet tla za sorpciju iona i tako poboljšava njegova puferstva regulirajući ravnotežu između iona u vodenoj fazi tla i onih koji su izmjenjivo vezani na koloidnim česticama tla. Iznos sorpcije u tlu koji opada na organsku tvar može se procijeniti empirijskim izrazom:

$$\text{KIK}^* (\text{mmol}/100 \text{ g org.tvari}) = -60 + 50 \cdot \text{pH}$$

Tablica 4. Klasifikacija tla prema vrijednosti izmjenjivačkog kapaciteta

Sastojak tla	KIK* (po Gračaninu)	KIK*	KIA**
kaolinit (1:1)	5-15	3-15	3-5
ilit (2:1)	20-50	10-40	1
smektit (2:1)	80-120	90-120	1
vermikulit (2:1)	100-150	100-150	1
oksidi/hidroksidi	nije	< 5	5
organska tvar	100-500	200-400	0

*kationski izmjenjivački kapacitet

**anionski izmjenjivački kapacitet

Budući da tla s većim sadržajem humusa (H) i gline (G) redovito imaju veći sorpcijski kapacitet od lakših i manje humoznih tala, kationski izmjenjivački kapacitet (sorpcijski kapacitet) KIK može se procijeniti s još dva empirijska izraza:

$$\text{KIK} = 0,6 \cdot \%G \cdot 2,0 \cdot \%H$$

ili

$$\text{KIK} = cf \cdot (2 \cdot \%H + 0,5 \cdot \%G + 0,15 \cdot \%P)$$

Vrijednost empirijskog koeficijenta *cf* ovisi o reakciji tla (pH) i očitava se iz tablice 5.

Tablica 5. Ovisnost *cf* o reakciji tla

pH	< 3	3-4	4-5	5-6	6-7	> 7
<i>cf</i>	0,25	0,3	0,5	0,7	0,9	1,0

KIK se izražava u mmol/100 g tla

9.1. Određivanje udjela humusa

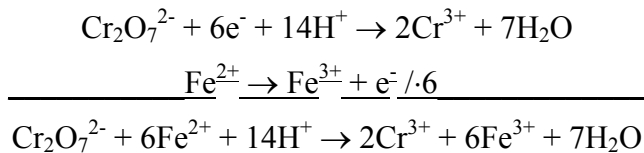
Određivanje udjela humusa u tlu po *Tjurinu* zasniva se na potpunoj oksidaciji humusa s kalijским dikromatom u sumporno kiselom mediju. Retitracijom suviška dikromata sa standardnom otopinom Mohrove soli ($\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) odredi se preostala količina dikromata koja nije utrošena za oksidaciju humusa u tlu.

Osim spomenute metode, postoji i metoda po *Kochmanu*. Ona se zasniva na oksidaciji s kalijским permanganatom, te retitraciji suviška kalijskog permanganata s oksalnom kiselinom.

Prema dobivenom udjelu humusa, tlo se interpretira prema *Gračaninu* na sljedeći način:

- < 1% - vrlo slabo humozno tlo
- 1-3% – slabo humozno tlo
- 3-5% – dosta humozno tlo
- 5-10% - jako humozno tlo
- > 10% - vrlo jako humozno tlo

9.1.1. Metoda po Tjurinu



Postupak:

Izvaže se 0,1-0,5 g sitnice tla, ovisno o sadržaju humusa (ako je tlo tamne boje uzeti manju odvagu i obratno), stavi se u Erlenmeyerovu tikvicu, prelije s 10 mL $c(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,1\text{M}$ te doda 0,1 g Ag_2SO_4 . Tikvica se pokrije lijevkom i ostavi kuhati 5 minuta nakon pojave prvoga mjehurića. Nakon što se tikvica ohladi, sadržaj se iz nje prebaci uz pomoć boce štrcaljke u veću

tikvicu i nadopuni s destiliranom vodom do 150 mL. U tako pripremljenu suspenziju tla doda se 2 mL smjese koncentriranih kiselina H_3PO_4 i H_2SO_4 te 8 kapi indikatora difenilamin-sulfonske kiseline. Sadržaj tikvice titrira se sa standardnom otopinom 0,1M Mohrove soli ($\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) do pojave zelene boje.

Uz svaku seriju uzoraka obvezno je napraviti i tzv. slijepi uzorak gdje se cijeli postupak provodi s kvarcnim pijeskom ili bez uzorka tla. Na taj je način moguće iz razlike utrošaka Mohrove soli dobiti utrošak $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ za oksidaciju organske tvari tla.

Račun:

0,0003 g C ili 0,0005172 g humusa

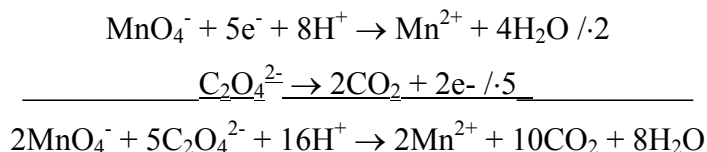
ekvivalentno je s 1 mL otopine $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $c(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,1 \text{ M}$

$a = V(\text{Mohrove soli utrošene za titraciju slijepog uzorka}) \cdot c(\text{Mohrove soli}) \cdot 10$

$b = V(\text{Mohrove soli utrošene za titraciju otopine uzorka tla}) \cdot c(\text{Mohrove soli}) \cdot 10$

$$\% \text{humusa(H)} = \frac{(a - b) \cdot 0,0005172}{m(\text{sitnice tla})} \cdot 100$$

9.1.2. Metoda po Kochmanu



Postupak:

Izvaži se 0,2-0,5 g sitnice tla, ovisno o sadržaju humusa i prenese u Erlenmayerovu tikvicu od 300 mL. Na to se doda 100 mL destilirane vode, 20 mL razrijeđene sumporne kiseline (1:3) i 50,00 mL otopine KMnO_4 , $c(1/5\text{KMnO}_4) = 0,1\text{M}$ (obvezno odmjernom pipetom!). Tikvica se pokrije malim lijevkom te pusti kuhati 15 minuta nakon što sadržaj u tikvici zavrije. Nakon kuhanja otopina se titrira sa standardnom otopinom $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $c(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,1\text{M}$ dok se ne obezboji (ako se troši manje od 25 mL, postupak se ponavlja s manjom odvagom tla). Bezbojnu otopinu treba retitrirati standardnom otopinom KMnO_4 iste koncentracije do pojave slabe ružičaste boje. Postotak humusa računa se iz empirijskog odnosa.

Račun:

0,000514 g C ili 0,0008841 g humusa

ekvivalentno je s 1 mL otopine KMnO_4 , $c(1/5\text{KMnO}_4) = 0,1 \text{ M}$

$$a = V(\text{ukupni KMnO}_4) \cdot c(1/5\text{KMnO}_4) \cdot 10$$

$$b = V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ utrošen za titraciju}) \cdot c(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 10$$

$$\% \text{humusa(H)} = \frac{(a - b) \cdot 0,0008841}{m(\text{sitnice tla})} \cdot 100$$

9.2. Određivanje kvalitete humusa

Osim količine humusa u tlu važno je poznavati i njegovu kvalitetu. Naime, humus po kvaliteti može biti kiseo, što znači da sadržava slobodne humusne kiseline ili blag, ako je u obliku svojih soli (humata). Ako u tlu ima puno slobodnih humusnih kiselina one peptiziraju s OH^- ionima jer su negativnoga naboja, pri čemu se otopina oboji smeđe. Malo slobodnih humusnih kiselina obojit će otopinu žuto, a ako je sav humus u obliku svojih soli nema reakcije i otopina je bezbojna.

Postupak:

U veliku kušalicu odvaži se 2–3 g tla (otprilike stupac 1 cm visine) te doda 3 puta veća količina 2%-tne otopine NH_4OH (6-9 ml ili stupac visok 3 cm). Uzorak se dobro promućka, nakon 2-3 sata se profiltrira te se prema boji odredi kvaliteta humusa.

Prema zapažanjima, zaključuje se o kvaliteti humusa:

1. bezbojan filtrat *humus je blag*
2. žućkasti filtrat *humus je slabo kiseo*
3. smeđi filtrat *humus je kiseo*

10. Određivanje karbonata

U tlu ima slobodnih karbonata, i to naročito u sušnim i/ili polusušnim područjima zemlje, tj. u tlima čija je pH-vrijednost iznad 7. To su soli kalcija ili drugih elemenata koji se akumuliraju u tlu kao posljedica male količine oborina. Isto tako, uglavnom su ostatak trošenja vapnenaca. U vrlo suhim klimatskim zonama mogu se formirati vrlo tvrdi i gusti profili tla, slični cementnoj masi, koji sprječavaju prolazak korijenja.

10.1. Kvalitativno dokazivanje CaCO₃

U ovom se testu ispituje prisutnost karbonata, tj. da li je tlo karbonatno ili nije. Ako tlo koje sadrži CaCO₃ prelijemo s razrijeđenom HCl (1:3), oslobađat će se CO₂ uz pojavu šumljenja i pjenušanja. Po jakosti i trajanju šumljenja može se približno odrediti CaCO₃ u tlu. Reakcija HCl i CaCO₃ je vrlo burna.

Postupak:

Suhi uzorak tla prenese se u staklenu čašu ili epruvetu i prelije razrijeđenom HCl (1:3) po cijelom uzorku (uzorak tla ne smije biti potopljen već samo dobro navlažen). Promatrajte reakciju te zapišite rezultate!

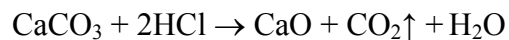
Prema zapažanjima, možete zaključiti o približnom udjelu karbonata u tlu :

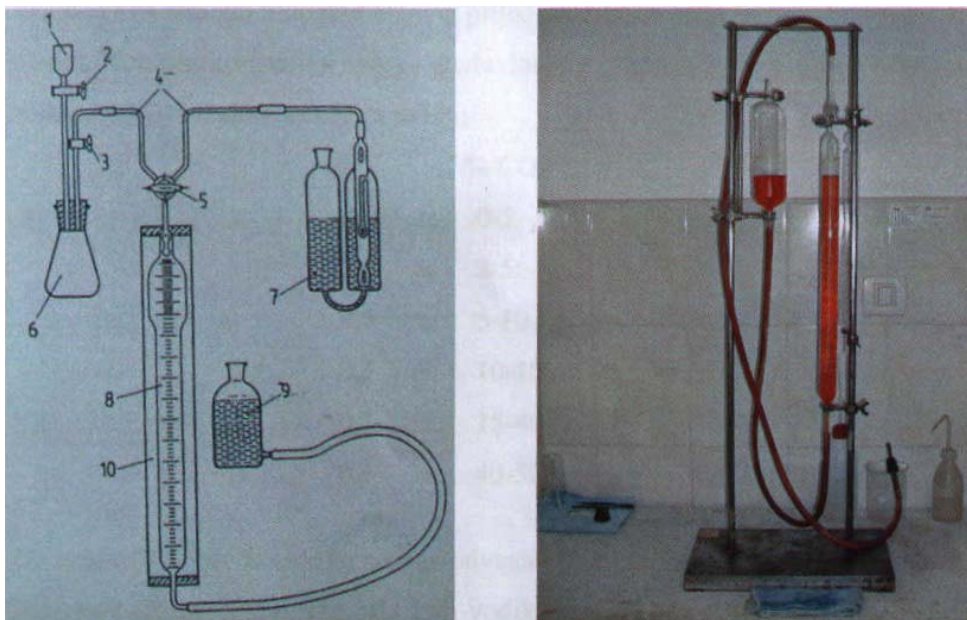
- | | |
|-------------------------------------|--|
| 1. <i>bez karbonata;</i> | nema mjehurića, nema reakcije |
| 2. <i>neznan sadržaj karbonata;</i> | slaba reakcija, puno mjehurića i pjene |
| 3. <i>znatan sadržaj karbonata;</i> | jaka reakcija, puno mjehurića i pjene |

10.2. Kvantitativno određivanje CaCO₃

10.2.1. Volumetrijsko određivanje kalcimetrom

Kvantitativno određivanje sadržaja CaCO₃ ostvaruje se pomoću kalcimetra, koji omogućuje mjerenje volumena, ili težine oslobođenoga CO₂ pri reakciji karbonatnog tla i solne kiseline.





Slika 12. Aparatura za određivanje CO₂ – kalcimetar;

1-dovodni lijevak, 2-pipac 1, 3-pipac 2, 4-tanke cijevčice, 5-trorogi pipac, 6-tikvica volumena 50 mL, 7-posuda za upijanje s otopinom KOH, 8-bireta, 9-posuda za niveliranje sa zapornom tekućinom, 10-obložna cijev ispunjena vodom

Postupak:

Masu uzorka tla za kvantitativno određivanje karbonata treba odrediti na osnovu preliminarnih ispitivanja (kvalitativno određivanje) provedenih na satnom stakalcu. Sadržaj karbonata u tako ispitivanoj maloj količini tla procijeni se na osnovu intenziteta reakcije između uzorka tla i solne kiseline (1:3) te se iz tablice 6 očitava masa tla potrebna za analizu.

Tablica 6. Određivanje mase uzorka tla za kvantitativno određivanje karbonata na bazi intenziteta reakcije

Intenzitet reakcije	Sadržaj karbonata, g/kg	Masa uzorka za analizu, g
Nema reakcije ili je reakcija vrlo, vrlo slaba	< 20	10,0
Slaba i kratkotrajna reakcija	20-80	5,0
Jaka i dugotrajna reakcija	80-160	2,5
Vrlo jaka i dugotrajna reakcija	> 160	< 1,0 ¹

¹ korišteni uzorak tla mora obavezno imati čestice manje od 0,250 mm

Odvaži se potrebna masa sitnice tla (tablica 6), prebaci u reakcijsku posudu te doda 20 mL deionizirane vode. Plastična posudica sa 7mL solne kiseline (1:3) također se stavi u spomenutu reakcijsku posudu. Treba pripaziti da prilikom stavljanja plastične posudice, kao i prije povezivanja reakcijske posude s kalcimetrom, ne dođe do kontakta između solne kiseline i uzorka tla. Reakcijsku posudu prije povezivanja s kalcimetrom treba lagano zagrijati rukama.

Nakon povezivanja s kalcimetrom i izjednačavanja razina zaporne tekućine, laganim mućkanjem reakcijske posude uzorak tla se prelije solnom kiselinom. U trenutku izlijevanja solne kiseline po izvaganom tlu, nastupa reakcija pri kojoj oslobođeni CO₂ povećava razinu zaporne tekućine u lijevoj cijevi za onoliko koliko je istisnuo zaporne tekućine iz desne cijevi. Sadržaj reakcijske posude treba lagano mućkati toliko dugo dok se ne primijeti da razina u cijevima ne varira (ali ne duže od 1 h). Kad se razina zapornih tekućina ustali, treba izjednačiti razine u obje cijevi te očitati istisnuti volumen zaporne tekućine u graduiranoj desnoj cijevi (bireti). Očitani volumen odgovara oslobođenom volumenu CO₂.

Maseni udio CaCO₃ u ispitivanom uzorku tla izračunava se prema izrazu:

$$w(\text{CaCO}_3) = \frac{V(\text{CO}_2) \cdot \gamma(\text{CO}_2) \cdot 2,28}{1000 \cdot m(\text{uzorka tla})} \cdot 100 = \frac{V(\text{CO}_2) \cdot 1,964 \cdot 2,28}{1000 \cdot m(\text{uzorka tla})} \cdot 100 = \frac{0,0445 \cdot V(\text{CO}_2)}{m(\text{uzorka tla})} \cdot 100$$

gdje je:

2,28 faktor koji odgovara omjeru molnih masa CaCO₃ i CO₂

$$\gamma(\text{CO}_2) \text{ je masa CO}_2 \text{ u g/L pri s.u.} \quad \gamma(\text{CO}_2) = \frac{M(\text{CO}_2)}{V_m(\text{CO}_2)} = \frac{44\text{g/mol}}{22,4\text{L/mol}} = 1,964\text{ g/L}$$

1000 je faktor preračunavanja dm³ (L) u cm³ (mL)

Na ovaj način izbjegava se upotreba tablice ovisnosti mase CO₂ u g/L o trenutnom tlaku i temperaturi koja je pri primjeni ove metode određivanja karbonata neophodna.

Spomenuti eksperiment može se provesti i usporedbom sadržaja karbonata u slijepom uzorku, uzorku analiziranog tla te u čistom CaCO₃ kao standardnom uzorku uz preduvjet da temperatura i tlak laboratorija u kojem se provodi analiza budu konstantni.

Za određivanje sadržaja karbonata u standardnom uzorku treba odvagati 0,2000g CaCO₃, prebaciti odvagano masu u reakcijsku posudu te dodati 20 mL deionizirane vode. Daljnji postupak je identičan onom opisanom za uzorak tla. Postupak sa standardnim uzorkom treba ponoviti i za masu od 0,4000 g.

Za određivanje sadržaja karbonata u slijepom uzorku u reakcijsku posudu se doda samo 20 mL deionizirane vode, a ostalo je sve isto.

Proračun za određivanje sadržaja karbonata u tom slučaju provodi se na temelju sljedećeg izraza:

$$w(\text{CaCO}_3) = 1000 \cdot \frac{m_2(V_1 - V_3)}{m_1(V_2 - V_3)}$$

gdje je: $w(\text{CaCO}_3)$ = sadržaj karbonata u uzorku određenog na bazi suhog tla, g/kg

m_1 = masa uzorka tla, g

m_2 = srednja masa standardnog uzorka, g

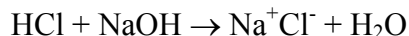
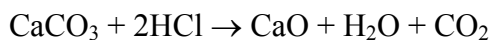
V_1 = volumen CO₂ oslobođenog iz uzorka tla, mL

V_2 = srednji volumen CO₂ oslobođenog iz standardnog uzorka, mL

V_3 = promjena volumena u slijepom uzorku (može biti negativna), mL

10.2.2. Volumetrijsko određivanje neutralizacijskom titracijom

Određivanje se također zasniva na otapanju uzorka sitnice tla u solnoj kiselini. Suvišak neizreagirane solne kiseline titrira se s otopinom natrijeve lužine.



Postupak:

Odvaži se 5,0 g sitnice tla, prebaci u Erlenmeyerovu tikvicu, doda 100 mL 1M HCl i pažljivo promućka. Suspenzija se ostavi preko noći, sljedeći dan mućka 2 sata i ostavi da se slegne. Alikvot od 5 mL prebaci se u drugu Erlenmeyerovu tikvicu, doda 10 mL destilirane vode, 2-3 kapi fenolftaleina te pažljivo titrira s 0,25M NaOH do pojave ljubičastog obojenja.

Uz svaku seriju uzoraka obavezno napraviti i tzv. slijepi uzorak gdje se cijeli postupak provodi bez uzorka tla.

Račun:

B = volumen NaOH za titraciju slijepog uzorka, mL

S = volumen NaOH za titraciju uzorka tla, mL

E.j.(CaCO₃) = 50,04 mg/mmol = 50,04 g/mol

$$\% \text{CaCO}_3 = \frac{(B - S) \cdot c(\text{NaOH}) \cdot \text{E.j.}(\text{CaCO}_3) \cdot 20}{m(\text{sitnice tla})} \cdot 100$$

11. Određivanje lakopristupačnoga fosfora i kalija AL-metodom

Fosfor u tlu potječe iz procesa razgradnje matičnih stijena, najviše apatita. Njegov sadržaj u tlu vrlo je promjenjiv (0,02-0,15%) jer ulazi u sastav velikog broja različito topljivih minerala, ali se nalazi i vezan u organskoj tvari tla. Većina poljoprivrednih tala sadrži između 40 i 80% anorganski vezanoga i 20-60% organski vezanoga fosfora. Kalij u tlu potječe iz primarnih minerala. Njihovim raspadanjem oslobađa se kalij koji se najvećim dijelom odmah veže na adsorpcijski kompleks tla te mu je pokretljivost i opasnost od ispiranja iz tla mala.

AL-metoda je najčešći postupak ispitivanja biljkama pristupačnog fosfora i kalija u tlu. Autori *Egner-Riehm-Domingo* razvili su metodu ekstrakcije fosfora i kalija iz tla kiselom otopinom amonijeva laktata. Navedena otopina razlaže sekundarne kalcijeve i druge fosfate, ali i svježe istaložene tercijarne fosfate koji tada sadrže dosta kristalne vode ili su u amorfnom stanju.

Tlo se prema količini AL-raspoloživog fosfora i kalija može podijeliti u tri različite grupe opskrbljenosti, prema kojima se preporučuje gnojidba. Grupe (klase) opskrbljenosti su sljedeće:

1. klasa *dobro opskrbljeno tlo* (20 mg P₂O₅ ili K₂O na 100 g tla)
2. klasa *srednje opskrbljeno tlo* (11-20 mg P₂O₅ ili K₂O na 100 g tla)

3. klasa *slabo opskrbljeno tlo* (0-10 mg P₂O₅ ili K₂O na 100 g tla)

Kod klasifikacije tla prema količini fosfora treba uzeti u obzir i pH - vrijednost tla, a kod pristupačnosti kalija vrlo je važan mehanički sastav tla.

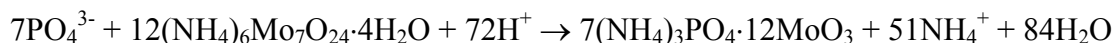
Danas se često koriste modificirane *AL*-metode za određivanje lakopristupačnoga fosfora i kalija. U jednom slučaju se koristi *AL*-otopina prema *Egner-Riehm* (0,02M otopina kalcijskog laktata čija je pH- vrijednost podešena s HCl na pH 3,6), a u drugom slučaju se za sva tla čiji je pH > 6,8 koristi *AL*-otopina prema *Schulleru* (smjesa otopina 0,1M kalcijskog laktata, 0,1M kalcijskog acetata i HAc (pH 4,1)).

Postupak:

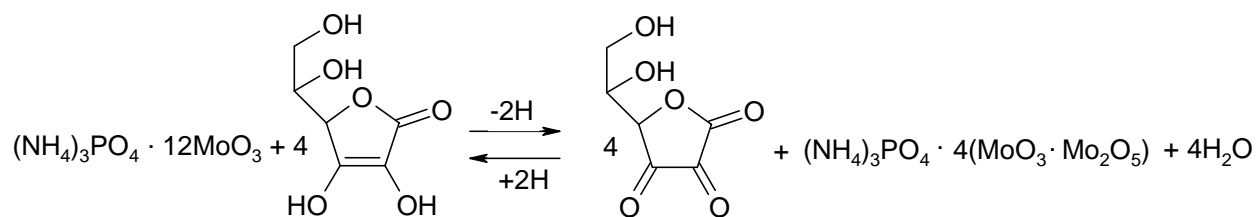
Izvaže se 5,0 g osušene sitnice tla i prenese u plastične boce za izmućkavanje. Svaki uzorak prelije se sa 100 mL ekstrakcijske *AL*-otopine prema *Egner-Riehm* i mućka 2-4 sata pri 20°C na rotacijskoj mućkalici brzinom 30–40 okr/min. Dobiveni ekstrakt tla profiltrira se kroz naborani filtar - papir u čašu tako da se prva, mutna količina baci. Ukoliko je filtrat i dalje mutan, treba ga izbistriti dodatkom 0,5 g aktivnog ugljena te ponovnom filtracijom. Rezultat se izražava u mg P₂O₅ ili K₂O na 100 g tla.

a) Fosfor

Pristupačnost fosfora određuje se tzv. metodom molibdenskog modrila. Od dobivenoga filtrata otpipetira se 10 mL u tikvicu od 100 mL, doda 9 mL 4M H₂SO₄ i destilirane vode do pola tikvice. Tikvicu treba zagrijavati na pješčanoj kupelji te dodati 10 mL 1,44% amonijskog molibdata ((NH₄)₆Mo₇O₂₄) i 2 mL 2,5% askorbinske kiseline. Nakon 30 minuta grijanja tikvice na uzavreloj pješčanoj kupelji razvija se kompleks modre boje približnog sastava (MoO₃·Mo₂O₅).



Redukcija s askorbinskom kiselinom:



Mo(VI)

fosformolibdensko modriilo

(Mo(VI), Mo(V))

Kada se tikvice ohlade, nadopune se destiliranom vodom. Koncentracije P_2O_5 u uzorcima i standardima odrede se spektrofotometrijski pri 680 nm.

Priprema standardnih otopina za određivanje kalija i fosfora:

0,1917 g KH_2PO_4 i 0,0534 g KCl otopi se u 1000 mL razrijeđene *AL*-otopine. 1 mL tako pripremljene temeljne standardne otopine sadrži 0,1 mg P_2O_5 i 0,1 mg K_2O .

Niz radnih standardnih otopina pripremi se pipetiranjem 0, 1, 5, 10, 20, 30, 40 i 50 mL temeljnog standarda u odmjerne tikvice od 250 mL, doda se 9 mL 4M H_2SO_4 te se sa razrijeđenom *AL*-otopinom nadopuni do pola tikvice. Nakon zagrijavanja tikvica na pješčanoj kupelji doda se 10 mL 1,44% amonijskog molibdata ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}$) te 2 mL 2,5% askorbinske kiseline. Nakon 30 minuta grijanja tikvica na uzavreloj pješčanoj kupelji razvija se kompleks modre boje. Ohlađene tikvice se nadopune destiliranom vodom.

Tako pripremljeni standardi odgovaraju masi od 0, 0,8, 4, 8, 16, 24, 32 i 40 mg $P_2O_5/100$ g tla odnosno istoj masi K_2O . Rezultat se izražava u mg $P_2O_5/100$ g tla.

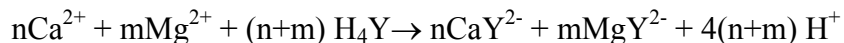
b) Kalij

Pristupačnost kalija utvrđuje se izravno iz ekstrakta tla emisijskom tehnikom na atomskom apsorpcijskom spektrofotometru (AAS) kod 766,5 nm uz prethodno umjeravanje uređaja standardnim otopinama koncentracija unutar kojih se nalaze koncentracije uzoraka. Rezultat se izražava u mg $K_2O/100$ g tla.

12. Određivanje izmjenjivih dvovalentnih kationa

Suspenzija dobivena mućkanjem tla s 50 mL 1M KCl profiltrira se kroz filtarski papir (plava vrpca). Otpipetira se 20 mL matične otopine (filtrata) u Erlenmeyerovu tikvicu i doda 5 mL otopine trietanolamina (1:1). Otopina se dobro promiješa, te joj se izmjeri pH. Zatim se doda 5 mL puferske otopine NH_4OH/NH_4Cl (pH= 10) te nekoliko kapi indikatora eriokrom crno T. Tako pripremljena otopina titrira se otopinom kompleksona III, $c(Na_2H_2Y) = 0,01M$ do prelaska boje iz vinsko crvene u plavu.

Reakcija Ca^{2+} i Mg^{2+} iona s kompleksonom III prikazana je sljedećom kemijskom jednačbom:



Udio izmjenjivih dvovalentnih kationa prisutnih u tlu određen je prema Ca^{2+} ionu.

13. Određivanje pristupačnih mikroelemenata (Cu, Fe, Zn i Mn)

Željezo je u hrvatskim tlima zastupljeno s priličnom velikim postotkom, obično 3-10% pa čak i više. Skoro sve željezo vezano je u anorganskim spojevima, a potječe od različitih minerala kao što su silikati i alumosilikati, oksidi, hidroksidi i sl. Njegova mobilnost ovisi i o reakciji tla; ona raste sa smanjenjem vrijednosti pH.

Bakar dolazi pretežito u anorganskom obliku, a potječe iz primarnih i sekundarnih minerala bakra. Javlja se u stabilnim spojevima i adsorbiran, a također i u ionskom obliku. Nađene količine bakra kreću se obično između 0,1-10 mg /100 g tla (1-100 ppm).

Mangan ponajčešće dolazi u obliku grubih mineralnih raspršenja, te je kao takav veoma stabilan. Njegova mobilnost u tlu ovisi o reducijskim procesima i H^+ ionima. Što je intenzitet reducijskih procesa veći, a pH vrijednosti niže, to je aktiviranje mangana jače. U tlima je zastupljen u različitim udjelima; od 0,03-3 %.

Cinka u tlu ima razmjerno malo i to od 0,001-0,03%. Vezan je na alumosilikate i silikate, sekundarne minerale (kao sulfid, fosfat, karbonat i oksid), a sorbiran je i u koloidnom kompleksu i u organskom obliku.

Osim navedenih elemenata koji imaju biološko značenje, u tlu su još zastupljeni i sljedeći elementi: kisik, ugljik, dušik, silicij, fosfor, sumpor, kalij, kalcij, magnezij, molibden, kobalt, aluminij, natrij, titan, klor, bor, jod, fluor, selen, olovo i krom.

Pristupačni mikroelementi u tlu određuju se titracijom s EDTA. Zamjena lakopristupačnih mikroelemenata s adsorpcijskog kompleksa obavlja se s NH_4^+ , dok kompleksom III kao ligand gradi stabilne komplekse s mikroelementima, tj. prevodi ih u kelatizirano stanje.

Postupak:

Odvaže se 10,0 g suhe sitnice tla i stavi u plastičnu bocu od oko 200 mL. Odvagani uzorak tla prelije se iz odmjerne pipete s 20 mL EDTA-otopine (smjesa 1 M $(NH_4)_2CO_3$ i 0,01 M EDTA dobivena otapanjem 96 g $(NH_4)_2CO_3$ i 3,723 g EDTA u 1 L deionizirane vode čiji je pH pomoću HCl ili NH_4OH podešen na 8,6), mućka na mućkalici 2 sata te profiltrira kroz filtarski papir («plava vrpca»). U bistrom filtratu kvantitativno (atomsom adsorpcijskom spektrofotometrijom) se odredi prisutnost Fe, Zn, Mn i Cu. Za spomenuto određivanje uzima se alikvot od 10 mL ekstrakta koji se mora zakiseliti s 0,2 mL HNO_3 (1:1), a ukupni volumen do 25 mL nadopunjava se s EDTA otopinom. Ukoliko izmjerene vrijednosti izlaze iz linearnog područja metode, potrebno je raditi dodatna razrjeđenja.

Temeljne standardne otopine za Cu imaju koncentraciju 0,2; 2,0 i 3,0 mg/L, za Fe 0,5; 3,0 i 5,0 mg/L, za Zn 0,1; 0,3 i 0,6 mg/L te za Mn 0,2; 1,0 i 3,0 mg/L. Za pripremu radnog standarda uzima se alikvot od 100 mL, zakiseljava dodavanjem 2 mL HNO_3 (1:1) te nadopunjava prethodno spomenutom EDTA-otopinom.

LITERATURA:

1. M. Ilijanić, Lj. Gračanin, Uvod u ekologiju bilja, Školska knjiga, Zagreb 1977.
2. V. Vukadinović, Z. Lončarić, Ishrana bilja, Poljoprivredni fakultet, Osijek, 1997.
3. A. Škorić, Pedološki praktikum, Poljoprivredni fakultet, Zagreb, 1973.
4. M. Sraka, Pedološka istraživanja, Agronomski fakultet, Zagreb, 2008.
5. V. Vukadinović, B. Bertić, Praktikum iz agrokemije i ishrane bilja, Poljoprivredni fakultet, Osijek, 1989.
6. T. Ćosić, L. Čoga, I. Pavlović, M. Petek, S. Slunjski, Interni materijali za vježbe iz ishrane bilja, Agronomski fakultet, Zagreb, 2007.
7. Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests, Part IIIa – Sampling and Analysis of soil, Methods for Soil Analysis, Internet ([www.icp-forests.org/pdf/Chapt_3a_2006\(1\).pdf](http://www.icp-forests.org/pdf/Chapt_3a_2006(1).pdf))
8. M. Pansu, J. Gautheyrou, Handbook of Soil Analysis – Mineralogical, Organic and Inorganic Methods, Springer, New York, 2006.