Sjetvena grbica (Lepidium sativum L.) kao potencijalni hiperakumulator bakra

Baletić, Ina

Master's thesis / Diplomski rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:212565

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

SJETVENA GRBICA (*LEPIDIUM SATIVUM* L.) KAO POTENCIJALNI HIPERAKUMULATOR BAKRA

DIPLOMSKI RAD

INA BALETIĆ

Matični broj: 167

Split, Srpanj 2017.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

Smjer: ZAŠTITA OKOLIŠA

SJETVENA GRBICA (*LEPIDIUM SATIVUM* L.) KAO POTENCIJALNI HIPERAKUMULATOR BAKRA

DIPLOMSKI RAD

INA BALETIĆ

Matični broj: 167

Split, Srpanj 2017.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

ENVIRONMENTAL PROTECTION

SJETVENA GRBICA (*LEPIDIUM SATIVUM* L.) AS A POTENTIAL HYPERACUMULATOR OF COPPER

DIPLOMA THESIS

INA BALETIĆ

Parent number: 167

Split, July 2017.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet

Diplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Tema rada je prihvaćena na XXI. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta.

Mentor: doc. dr. sc. Maša Buljac

Pomoć pri izradi: doc. dr. sc. Marijo Buzuk; dr. sc. Mario Nikola Mužek

SJETVENA GRBICA (*LEPIDIUM SATIVUM* L.) KAO POTENCIJALNI HIPERAKUMULATOR BAKRA

Ina Baletić, broj indeksa: 167

Sažetak: U ovom radu provedena je kemijska analiza organsko mineralnog supstrata (HUMOKOMPOVIT H-3), prije i nakon sadnje *Lepidium Sativum* L. Ispitivana je i uspješnost hiperakumulacije bakra od strane sjetvene grbice (*Lepidium sativum* L.) Također je određivana kiselost i puferska sposobnost supstrata, sadržaj ukupnih karbonata, količina fiziološki aktivnog vapna, količina humusa, sadržaj zamjenjivog aluminija, amonijačnog dušika i fosfora. Količina bakra u biljci i supstratu je određena potenciometrijski i spektrofotometrijski.
Uzorak organsko mineralnog supstrata spada u grupu neutralnih do slabo alkaličnih tala. Nije opskrbljen karbonatima, niti sadrži fiziološki aktivno vapno. Rezultati pokazuju da ima bolju pufersku sposobnost u kiselim medijima. Nije utvrđena prisutnost aluminija. Dokazano je da se sadržaj dušika i fosfora snizio prije i nakon sadnje. Biljka ih je iskoristila kao biljno hranjivo.

Rad je financiran od HRZZ projekta BioSMe (IP-2016-06-1316).

Ključne riječi: *Lepidium Sativum* L., sjetvena grbica; hiperakumulacija; bakar; kiselost; organsko mineralni supstrat

Rad sadrži: 86 stranica, 39 slika, 19 tablica, 0 priloga, 22 literaturne reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. doc. dr. sc. Marijo Buzuk	**Predsjednik**
2. izv. prof. dr. sc. Marija Bralić	**Član**
3. doc. dr. sc. Maša Buljac	**Mentor**

Datum obrane: 12.7.2017.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology

Graduate study of chemical technology

Scientific area: Natural sciences

Scinetific field: Chemistry

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Cemistry and Technology, session no.XXI.

Mentor: Maša Buljac,PhD, assistant prof.

Technical assistance: Marijo Buzuk, PhD, assistant prof.; dr. sc. Mario Nikola Mužek

SJETVENA GRBICA (*LEPIDIUM SATIVUM* L.) AS A POTENTIAL HYPERACUMULATOR OF COPPER

Ina Baletić, index number: 167

Abstract: In this graduate thesis it has been carried out chemical analysis of the organic mineral substratum (HUMOKOMPOVIT H-3), before and after planting of the *Lepidium Sativum* L. plant. It has also been researched the efficiency of the hyperaccumulation of the copper from „sjetvena grbica". It has also been determined acidity and puffer ability of the substratum, contents of the carbonate, quantity of physiological active lime, quantity of humus, contents of the exchangeable aluminium, ammonium nitrogen and phosphorus. Quantity of cooper in the plant has been determinate by potentiometric and spectrophotometric method.

The sample of the organic mineral substratum belongs to neutral or slightly alkaline soil. It is not provided with carbonate and physiological active lime. The results show that it has got better puffer ability in the sour soil. Aluminium has not been found. It has been proved that the amount of phosphorus and nitrogen has been decreasing before and after planting. The plant uses it as its plant food.

The research was funded by CSF project BioSMe (IP-2016-06-1316)

Key words: *Lepidium Sativum* L., „sjetvena grbica"; hyper accumulator; copper; acidity; organic mineral substrate

Thesis contains: 86 pages, 39 figures, 19 tables, 0 insets, 22 literature references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. doc. dr. sc. Marijo Buzuk	**Chair person**
2. izv. prof. dr. sc. Marija Bralić	**Member**
3. doc. dr. sc. Maša Buljac	**Supervisor**

Defence date: 12.7.2017.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split**,** Ruđera Boškovića 35.

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za Kemiju okoliša Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Maše Buljac u razdoblju od travnja do srpnja 2017. godine.

Rad je financiran od HRZZ projekta BioSMe (IP-2016-06-1316).

Zahvaljujem doc. dr. sc. Maši Buljac na stručnoj pomoći i susretljivosti tijekom izrade diplomskog rada.

Hvala asistentu Josipu Radiću na pomoći i savjetima tijekom izrade eksperimentalnog dijela diplomskog rada.

Također se zahvaljujem ostalom osoblju Zavoda za kemiju okoliša, koji su svojim znanjem i savjetima pridonijeli izradi ovog diplomskog rada.

Hvala doc. dr. sc. Mariju Buzuku na strpljenju i prenesenom znanju tijekom izrade ovog diplomskog rada.

Hvala mag. ing. chem. ing. Maji Biočić na pozitivnoj energiji koju je prenosila na mene tijekom izrade eksperimentalnog dijela diplomskog rada.

Hvala dr. sc. Mariu Nikoli Mužeku na razumijevanju i stručnim objašnjenjima tijekom izrade ovog diplomskog rada.

Hvala svim djelatnicima Kemijsko- tehnološkog fakulteta koji su na bilo koji način pomogli i doprinijeli stjecanju mog znanja.

I ono, najveće hvala mojoj obitelji i prijateljima, bez čije potpore ovo ništa ne bi bilo moguće.

Ina Baletić

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

U ovom diplomskom radu određivano je:

- Kiselost organsko mineralnog supstrata
- Ukupni karbonati u organsko mineralnom supstratu
- Fiziološki aktivno vapno
- Puferska sposobnost
- Sadržaj amonijačnog dušika i zamjenjivog aluminija u organsko mineralnom supstratu
- Količina humusa u organsko mineralnom supstratu
- Spektrofotometrijski i potenciometrijski koncentracija bakra u organsko mineralnom supstratu i ispitivanoj biljci

SAŽETAK

SJETVENA GRBICA (*LEPIDIUM SATIVUM* L.) KAO POTENCIJALNI HIPERAKUMULATOR BAKRA

U ovom radu provedena je kemijska analiza organsko mineralnog supstrata (HUMOKOMPOVIT H-3), prije i nakon sadnje *Lepidium Sativum* L. Ispitivana je i uspješnost hiperakumulacije bakra od strane sjetvene grbice (*Lepidium sativum* L.) Također je određivana kiselost i puferska sposobnost supstrata, sadržaj ukupnih karbonata, količina fiziološki aktivnog vapna, količina humusa, sadržaj zamjenjivog aluminija, amonijačnog dušika i fosfora. Količina bakra u biljci i supstratu je određena potenciometrijski i spektrofotometrijski.

Uzorak organsko mineralnog supstrata spada u grupu neutralnih do slabo alkaličnih tala, Nije opskrbljen karbonatima, niti sadrži fiziološki aktivno vapno. Rezultati pokazuju da ima bolju pufersku sposobnost u kiselim medijima. Nije utvrđena prisutnost aluminija. Dokazano je da se sadržaj dušika i fosfora snizio prije i nakon sadnje. Biljka ih je iskoristila kao biljno hranjivo.

Ključne riječi:

Lepidium Sativum L., sjetvena grbica; hiperakumulacija; bakar; kiselost; organsko mineralni supstrat

ABSTRACT

SJETVENA GRBICA (*LEPIDIUM SATIVUM* L.) KAO POTENCIJALNI HIPERAKUMULATOR BAKRA

In this graduate thesis it has been carried out chemical analysis of the organic mineral substratum (HUMOKOMPOVIT H-3), before and after planting of the *Lepidium Sativum* L. plant. It has also been researched the efficiency of the hyperaccumulation of the copper from „sjetvena grbica“. It has also been determined acidity and puffer ability of the substratum, contents of the carbonate, quantity of physiological active lime, quantity of humus, contents of the exchangeable aluminium, ammonium nitrogen and phosphorus. Quantity of cooper in the plant has been determinate by potentiometric and spectrophotometric method.

The sample of the organic mineral substratum belongs to neutral or slightly alkaline soil. It is not provided with carbonate and physiological active lime. The results show that it has got better puffer ability in the sour soil. Aluminium has not been found. It has been proved that the amount of phosphorus and nitrogen has been decreasing before and after planting. The plant uses it as its plant food.

Keywords:

Lepidium Sativum L., “sjetvena grbica”; hyperaccumulator; copper; acidity; organic mineral substrate

SADRŽAJ

UVOD 1

1. OPĆI DIO 2

1.1. KARAKTERISTIKE BILJKE *LEPIDIUM SATIVUM* L. 3

1.2. TLO 4

1.2.1. SASTAV TLA 5

1.2.2. PLODNOST TLA 9

1.3. KISELOST I LUŽNATOST TLA 10

1.4. MIKROELEMENTI I MAKROELEMENTI TLA 11

1.6. TEŠKI METALI U TLU 14

1.6.1. BAKAR 15

1.7. BILJKE KAO HIPERAKUMULATORI TEŠKIH METALA 17

1.8. SPEKTROSKOPIJA 18

1.9. POTENCIOMETRIJA 21

1.9.1. SELEKTIVNE ELEKTRODE 22

1.9.2. ION – SELEKTIVNE ELEKTRODE S ČVRSTOM MEMBRANOM 23

1.10. UZORKOVANJE TLA 25

2. EKSPERIMENTALNI DIO 26

2.1. PRIPREMA HUMUSA 27

2.2. KEMIJSKA ANALIZA 28

2.2.1. KEMIKALIJE 28

2.2.2. ODREĐIVANJE KISELOSTI ORGANSKO MINERALNOG SUPSTRATA 29

2.2.3. ODREĐIVANJE UKUPNIH KARBONATA U ORGANSKO MINERALNOM SUPSTRATU (% $CaCO_3$) 31

2.2.4. ODREĐIVANJE FIZIOLOŠKI AKTIVNOG VAPNA (% CaO) METODOM PO GALLET-U 31

2.2.5. ODREĐIVANJE PUFERSKE SPOSOBNOSTI ORGANSKO MINERALNOG SUPSTRATA 32
2.2.6. ODREĐIVANJE ZAMJENJIVOG ALUMINIJA U ORGANSKO MINERALNOM SUPSTRATU METODOM PO SOKOLOV-U 33
2.2.7. ODREĐIVANJE KOLIČINE HUMUSA PO KOTZMAN-U 34
2.2.8. ODREĐIVANJE SADRŽAJA AMONIJAČNOG DUŠIKA U ORGANSKO MINERALNOM SUPSTRATU 36
2.2.9. ODREĐIVANJE LAKOPRISTUPAČNOG FOSFORA AL-METODOM .. 37
2.2.10. PRIPREMA ORGANSKO MINERALNOG SUPSTRATA ZA SADNJU 40
2.2.11. PRIPREMA UZORKA ORGANSKO MINERALNOG SUPSTRATA 42
2.2.12. SPEKTROFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE BAKRA U UZORKU ORGANSKO MINERALNOG SUPSTRATA 42
2.2.13. POTENCIOMETRIJSKO ODREĐIVANJE BAKRA U UZORKU ORGANSKO MINERALNOG SUPSTRATA 44
2.2.14. PRIPREMA UZORKA BILJKE 49
3. REZULTATI I RASPRAVA 51
3.1. KISELOST ORGANSKO MINERALNOG SUPSTRATA 52
3.2. KARBONATI 54
3.3. FIZIOLOŠKI AKTIVNO VAPNO CaO (%) 55
3.4. PUFERSKA SPOSOBNOST 56
3.5. ALUMINIJ U ORGANSKO MINERALNOM SUPSTRATU 57
3.6. HUMUS 57
3.7. AMONIJAČNI DUŠIK U ORGANSKO MINERALNOM SUPSTRATU 60
3.8. LAKOPRISTUPAČNI FOSFOR U ORGANSKO MINERALNOM SUPSTRATU 64
3.9. SADRŽAJ BAKRA U UZORKU ORGANSKO MINERALNOG SUPSTRATA ODREĐIVAN SPEKTROFOTOMETRIJSKI 67

3.10. SADRŽAJ BAKRA U UZORKU ORGANSKO MINERALNOG SUPSTRATA ODREĐIVAN POTENCIOMETRIJSKI 70
3.11. SADRŽAJ BAKRA U UZORKU BILJKE 77
3.11.1. ODREĐIVANJE SADRŽAJA BAKRA U UZORKU BILJKE SPEKTROFOTOMETRIJSKI 77
3.11.2. ODREĐIVANJE SADRŽAJA BAKRA U UZORKU BILJKE POTENCIOMETRIJSKI 79
4. ZAKLJUČAK 82
5. LITERATURA 84

UVOD

U ovom diplomskom radu ispitivana je uspješnost hiperakumulacije biljke, kres salate na metal bakar.

Grbica, kreša, vrtna grbica, kres salata (lat. *Lepidium sativum* L.) je jednogodišnja biljka visoka 20-60 cm s tankom i čvrstom stabljikom. Listovi su rijetki, različito i nepravilno perasto urezani u sitne, uske sivozelene listiće. Sitni bijeli ili crvenkasti cvjetići složeni u grozdaste cvatove javljaju se od svibnja do srpnja pri vrhu stabljike i ogranka.[1]

Osim biljke, provedena je i kemijska analiza organsko mineralnog supstrata (HUMOKOMPOVIT H-3), prije i nakon sadnje *Lepidium Sativum* L., te spektrofotometrijski i potenciometrijski određena koncentracija bakra u ispitivanom supstratu i biljci. Humus (lat. zemlja) je gornji sloj zemlje koji je sastavljen od razgrađenih organskih tvari. Nastaje uglavnom djelovanjem organizama u tlu. Tamna, organska tvar, nastala humifikacijom biljaka i životinja. Nije kemijski spoj, nego smjesa različitih organskih tvari.[2]

Bakar je kemijski element koji u periodnom sustavu elemenata nosi simbol Cu, atomski (redni) broj mu je 29, a atomska masa mu iznosi 63,546 g/mol.[3]

Fitoremedijacija je metoda remedijacije, sanacije, čišćenja tla (vode,zraka) pomoću biljaka. Koristi se za remedijaciju raznih štetnih tvari: (teški metali, ugljikovodici, pesticidi, radionukleidi, višak hranjivih tvari,...). Najbolji rezultati se postižu kod uklanjanja teških metala. Fitoremedijacija pokazuje mnoge prednosti u odnosu na druge metode remedijacije tla kao što su to fizikalne i kemijske metode.

Biljke fitoakumulatori – biljke koje imaju sposobnost akumuliranja štetnih tvari iz medija (zrak, voda, tlo).[4]

1. OPĆI DIO

1.1. KARAKTERISTIKE BILJKE *LEPIDIUM SATIVUM* L.

Sjetvena grbica ili kres salata (*Lepidium Sativum* L.) je jednogodišnja biljka iz porodice kupusnjača (*Brassicaceae*). Stabljika uspravna, tanka, u gornjem dijelu razgranata, naraste do 60 cm visine. Listovi su nepravilno perasti, čine ih brojni uski, svijetlozeleni listići različitih oblika. Cvjetovi su dvospolni, sitni, bijeli, skupljeni u grozdaste cvatove na vrhovima stabljika. Cvatu od svibnja do srpnja. Plod je komuška koja sadrži sitne svijetlosmeđe sjemenke.



Slika 1. Izgled biljke *Lepidium sativum* L.

Latinsko ime roda *Lepidium* potječe od grčke riječi *lepis,* dem. *Lepidion* (ljuska), zbog izgleda plodova nekih vrsta. Ime *sativum* znači sjetven, kultiviran.

Smatra se da je porijeklom iz jugozapadne Azije. Kod nas rijetko raste samoniklo uz puteve, rijeke i na travnjacima.

Uzgaja se u vrtovima, premda se još češće uzgajaju klice na prozorima. Sjeme se sije na male tanjuriće ili u specijalizirana klijališta, i uz dvokratno prskanje vodom salata za tjedan dana naraste do nekoliko centimetara visine.[5]

1.2. TLO

Tlo je površinski dio Zemljine kore.

Tlo kao rastresiti sloj je prostor između litosfere i atmosfere, koji je istovremeno u jakoj interakciji s biosferom i hidrosferom.

Tlo čine:

-mineralne čestice različitih oblika, veličina i kemijskog sastava;

-organska tvar u različitim fazama raspadanja;

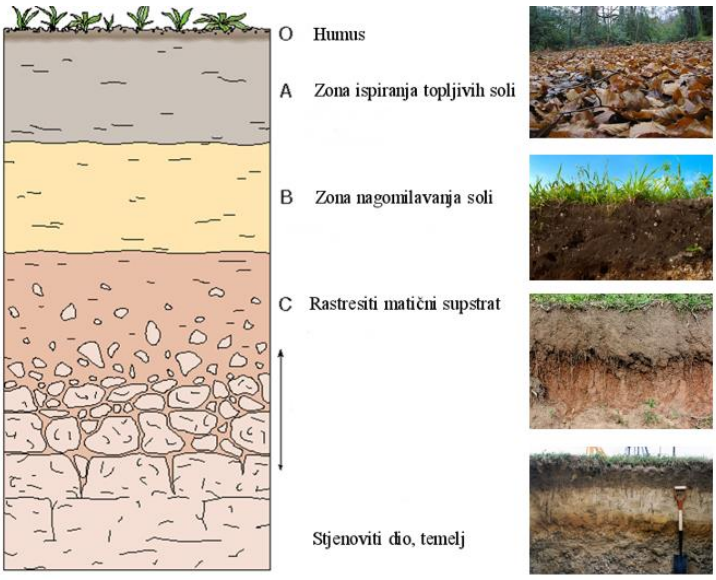
-plinovi u tlu;

-voda u tlu;

-otopljeni minerali;

-korijenje biljaka;

-organizmi tla.[6]



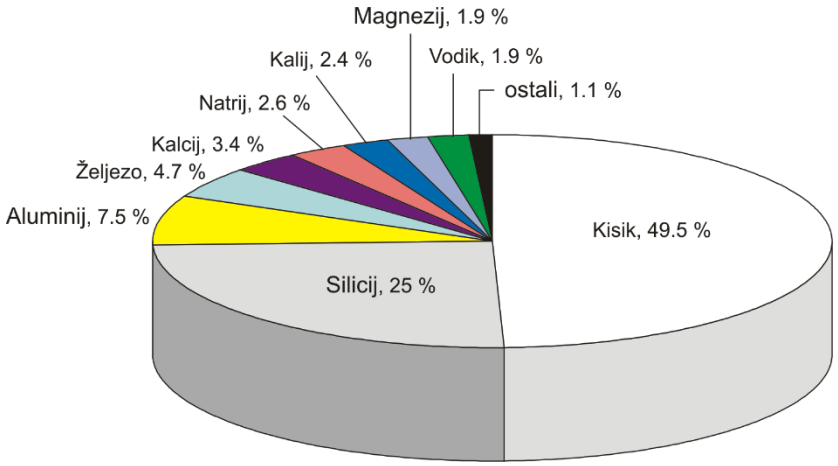
Slika 2. Horizonti tla

1.2.1. SASTAV TLA

Sastav tla ovisi o nizu čimbenika, posebice o geološkim i klimatskim uvjetima. Mineraloški sastav tla ovisi prvenstveno o vrsti tla, ali njegova kemijska svojstva variraju u skladu s dinamikom procesa u tlu. Ona su važna zbog poticanja plodnosti tla koje nas hrani pa treba nastojati da se prirodna ravnoteža ne remeti nerazboritim antropogenim utjecajima. Stoga je potrebno pratiti i poznavati ne samo bitne elemente i minerale tla nego i brojne fizikalno-kemijske procese koji se u njemu zbivaju i razborito njima upravljati da bismo tlo obogaćivali, a ne iscrpljivali. U tlu su zastupljeni svi elementi Zemljine kore, ali i mnogi drugi. Udjel čvrste faze u tlu je 50%, a čini je mineralni (anorganski) dio (45%) i organski dio (5%) ukupnog sastava tla. Njegovu tekuću fazu čini voda s otopljenim sastojcima (25%), a plinovitu zrak (25%).[7]

1.2.1.1. MINERALNI DIO TLA

Mineralni dio tla nastaje iz litosfere (magmatske, metamorfne i sedimentne stijene), njenim raspadanjem pod utjecajem fizikalnih, kemijskih i bioloških čimbenika. Kao rezultat tih reakcija na površini litosfere, nastaje nova sfera – pedosfera. Njena prosječna debljina je oko 2 m. U građi litosfere sudjeluje 92 različita elementa.



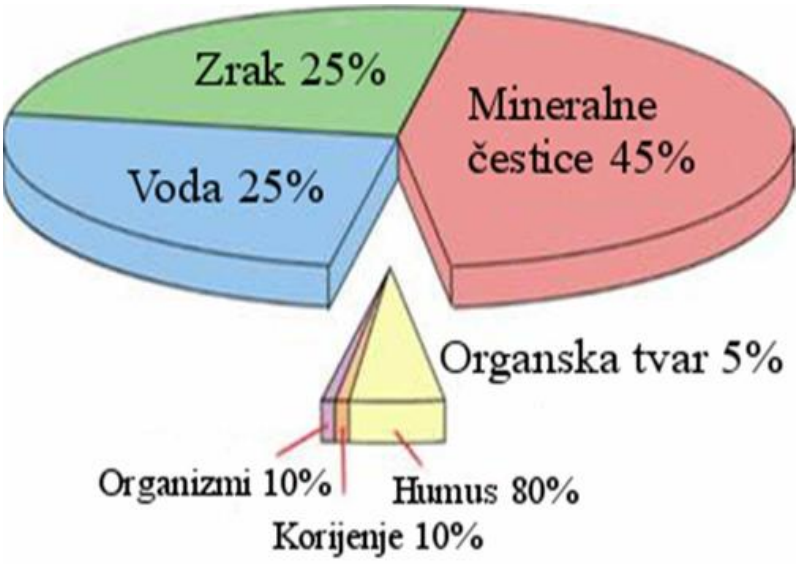
Slika 3. Kemijski sastav litosfere

Skoro polovicu udjela litosfere zauzima kisik (47,2%), slijedi ga silicij (27,6%), zatim aluminij i željezo koji zajedno sudjeluju u udjelu sa oko 14%. Grupa elemenata:

Ca, Na, K i Mg od kojih svaki pojedinačno u litosferi sudjeluje sa 2-3%. Preostalih elemenata zajedno ima u količini manjoj od 1%. U tu grupu ulaze i elementi neophodni za prehranu biljaka: C, H, N, S, P, Mn. Mikroelementi u sastavu litosfere su: Cu, Zn,Co, B, Mo i dr.[8]

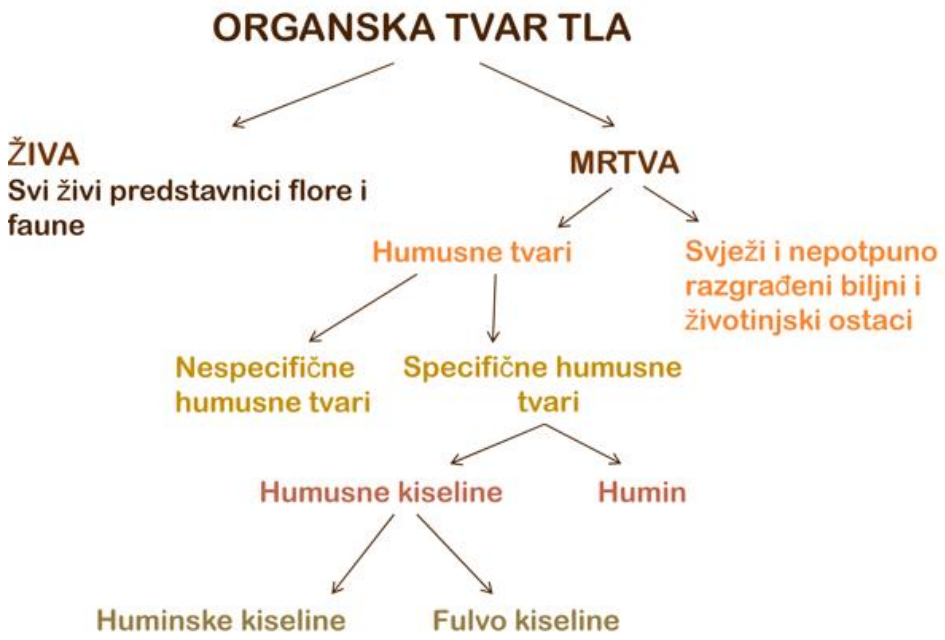
1.2.1.2. ORGANSKI DIO TLA

Organski dio tla je ona komponenta tla koja ga čini različitim od matičnog supstrata.



Slika 4. Komponente tla

Akumulacija organske tvari na stijenama započinje aktivnošću nižih organizama (bakterije, lišajevi, mahovine) koji naseljavaju stijene. Organska tvar utječe na fizikalna i kemijska svojstva tla, kao što su struktura tla, kapacitet za vodu, sorpcija iona, sadržaj hranjivih elemenata. Ona je osnovni izvor energije za životnu aktivnost mikroorganizama tla.[6]



Slika 5. Podjela organske tvari tla

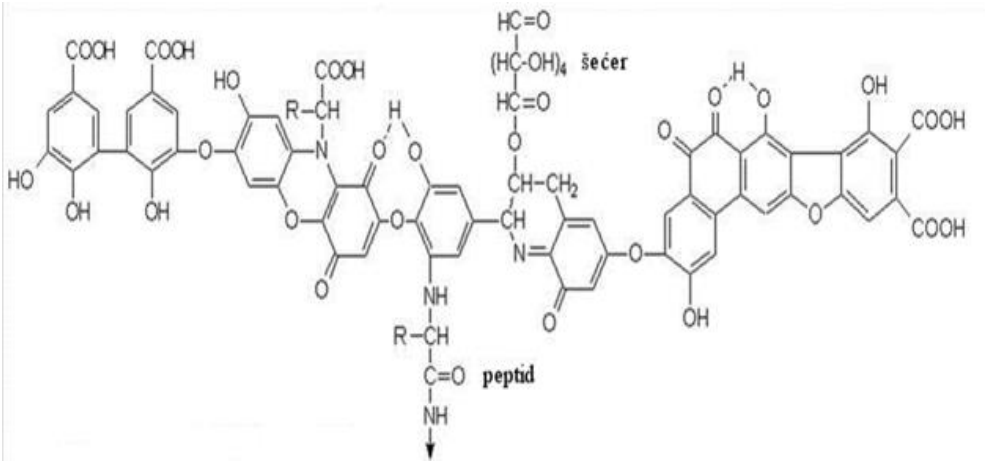
U tlima pod prirodnim biocenozama intenzitet nastanka i razgradnje organske tvari je uravnotežen, što rezultira stabilnim sadržajem humusa. Uključivanjem tla u poljoprivrednu proizvodnju neizbježno se intenziviraju procesi razgradnje te otuda sklonost svih poljoprivrednih tala smanjivanju sadržaja organske tvari u antropogenim tlima.[9]

1.2.1.2.1. HUMUS

Humus je heterogena organska tvar nastala razgradnjom primarnih organskih tvari i sintezom novih, složenijih spojeva pod utjecajem mikroorganizama u tlu. Zbog koloidnog karaktera, on je, uz glinu, najaktivnija sastavnica tla. S obzirom na stupanj humificiranosti razlikujemo tri funkcijski različite sastavnice humusa: huminske kiseline, fulvinske kiseline i humin, koji je nehidrolizirajući ostatak ugljika u humusu. Elementarni sastav humusa je 51-62% C, 2,8-6,6% H, 31-36% O, 3,6-5,5 N. Pretpostavljenu strukturu huminske kiseline čine složene aromatske makromolekule povezane peptidnim i alifatskim lancima, mostovima kisika i dušika te slobodnim i

vezanim fenolhidroksilnim (-OH), kinonskim (-C=O), karboksilnim (-COOH), metoksilnim ($-OCH_3$) i karbonimlnim (-CO) skupinama, koje se vezuju na ostale sastojke tla. Humus je, zbog velikog kapaciteta sorpcije kationa, među glavnim izvorima biljnih hranjiva, osobito dušika, utječe na njihovu pokretljivost u tlu i na rast biljaka. Oko 50% opasnih zagađivala koja dospiju u tlo (npr. pesticidi) ostaje vezano za humus, što onemogućuje njihovo migriranje u biljno korijenje i podzemne vode.

Huminske kiseline su stabilne otporne na razgradnju, zadržavaju veliku količinu vode, zbog tamne boje upijaju toplinu i izvrsni su adsorbensi.[7]



Slika 6. Struktura huminske kiseline

S mineralnim dijelom tla huminske kiseline tvore složene spojeve koji mogu nastati ionskom vezom minerala gline s organskim kationima i anionima, reakcijom s jakim lužinama, izmjenom anorganskih kationa s organskima u glinama s ionsko-izmjenjivačkim svojstvima, povezivanjem organske i anorganske molekule Ca, Mg, Fe, Al mostovima, zamjenom kationa metala s dipolnom organskom molekulom, stvaranjem ion-dipolne veze preko kisikovih mostova, vodikovom i kelatnom vezom.

Alkalijski (Na^+, K^+) i zemnoalkalijski (Ca^{2+}, Mg^{2+}) ioni vežu se s huminskim kiselinama kationskom izmjenom s vodikom u –COOH skupini.

Zbog visokog sorpcijskog kapaciteta huminske kiseline stabiliziraju tlo. S dvovalentnim i trovalentnim ionima daju teško topljive koloidne taloge, koji se ne ispiru

s oborinama i zadržavaju se u površinskome sloju tla. One sorbiraju i zadržavaju vodu, adsorbiraju i izmjenjuju ione, rezervoar su biogenih elemenata (N, B, P, S) te zadržavanjem sprječavaju potencijalno opasne tvari da ne otječu u podzemne vode.

Fulvinske kiseline sadržavaju znatno manji udjel aromatskih jezgri, više alifatskih lanaca i niži sadržaj ugljika. One i njihove soli topljive su u vodi i stoga mnogo pokretljivije od huminskih kiselina. Vodene otopine fulvinskih kiselina su kisele (pH=2,6-2,8). otapaju minerale, a s Fe i Al tvore topljive komplekse, koji se lako ispiru iz tla.

Humin je dio humusa koji se ne može ekstrahirati slabim alkalnim otopinama. Najveći dio humina (80%) je stabilno vezan s mineralima gline.[7]

1.2.2. PLODNOST TLA

Plodnost tla je stanje tla koje označava njegovu sposobnost da biljkama osigura smještaj uz odgovarajuće toplinske uvjete, povoljne odnose vode i zraka i dovoljnu opskrbu biogenim (neophodnim) elementima ishrane.[10] Ovisi o tipu tla, teksturi, vodnom i toplinskom režimu, sadržaju humusa, biogenosti i primjeni agrotehnike (obrada, gnojidba, mogućnost odvoda viška vode itd.).[11] Najlakše se može definirirati preko količine organske tvari koju biljke mogu sintetizirati na nekom prirodnom ili djelomično uređenom staništu tijekom vegetacijskog razdoblja (dio godine kada je rast biljaka moguć). Plodna tla su neutralne ili blizu neutralne pH reakcije, bogata hranjivima koje biljke mogu usvojiti, povoljnih fizikalno kemijskih svojstava i ne sadrže štetne tvari.[12]

1.3. KISELOST I LUŽNATOST TLA

Kiselost i lužnatost tla važni su čimbenici za život biljaka. Razlikujemo:

-aktivnu kiselost koja ovisi o slobodnim vodikovim ionima u vodi tla i potječe uglavnom od anorganskih (H_2CO_3, H_3PO_4, HNO_3) i fulvinskih kiselina, ali i od hidrolize soli slabih lužina i jakih kiselina;

-potencijalnu kiselost, odnosno vezane vodikove ione koji mogu prijeći u otopinu tla, bilo da je riječ o supstitucijskoj ili hidrolitičkoj kiselosti.

Lužnatost tla prvenstveno ovisi o hidrolizi kalcijeva i magnezijeva karbonata:

$2CaCO_3 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2$ (1)

Budući da je $Ca(OH)_2$ slaba lužina, pH-vrijednost tla je 7,2-7,9. u tlima koja sadržavaju natrijev karbonat i hidrogenkarbonat hidrolizom se oslobađa jaka lužina NaOH, pa je pH>8,5, što štetno djeluje na biljke i čini tlo neplodnim.

Unošenje kiselina u tlo pojačano je u proteklim desetljećima do zabrinjavajućih razmjera. Tlo se protiv toga bori puferiranjem postižući prirodnu ravnotežu. U tlu kao puferi djeluju smjese ugljične kiseline i karbonata te drugih organskih kiselina i njihovih soli. Pritom se oslobađa amfoterni HCO_3^- koji ima puferski učinak. U humusnim tlima ulogu pufera igra dio tla koji veže vodikove ione.

Jedno od najvažnijih svojstava tla je njegova sorptivna moć, odnosno sposobnost vezanja i zadržavanja tvari mehanički, fizikalnim silama, adsorpcijom, kemisorpcijom i biosorpcijom koja se zbiva pod utjecajem viših biljaka i mikroorganizama. Kemisorpcija je kemijska reakcija kojom nastaju novi, netopljivi spojevi, ali za životne procese u tlu i na njegovoj površini najvažnije su izmjena iona i adsorpcija koje se zbivaju na organskim i mineralnim koloidima, prvenstveno nekim mineralima glina, amorfnim željezovim i alumijevim hidroksidima te humusnim tvarima.

Struktura tla ovisi o načinu nakupljanja čestica u aglomerate, a na njihovo nastajanje najviše utječu humusne tvari, vapnenac, spojevi željeza te korijenje biljnog pokrova.

Poroznost ta uvjetovana je rasporedom strukturnih agregata i obujmom pora. Veličina i oblik pora uvjetuju količinu vode i zraka u tlu. Voda u tlu može se nalaziti u

porama tla ili šupljinama stijena ispod površine tla. Na poljodjelstvo utječe samo voda u površinskim slojevima tla.

Zračni kapacitet tla je količina zraka koja zaostaje u porama tla zasićenoga vodom. Najveći zračni kapacitet imaju pješčana, a najmanji glinena tla. Zračni se kapacitet tla može povećati dodatkom organskih tvari, pepela, pijeska te polimera. Sastav zraka u tlu mijenja se s dubinom. Zbog aktivnosti mikroorganizama pri razgradnji organskih tvari, u tlu ima manje kisika i više ugljičnog dioksida nego u atmosferi.[7]

1.4. MIKROELEMENTI I MAKROELEMENTI TLA

Svi mikroelementi i makroelementi se nazivaju bioegeni elementi.
Osnovna razlika je u količini pojedinog biogenog elementa koji je potreban biljkama. Ukoliko se radi o većoj količini koje biljka zahtjeva tijekom svog životnog ciklusa, govorimo o makroelementima, odnosno ako biljka zahtjeva biogene elemente u malim količinama govorimo o mikroelementima. Međutim, prema važnosti nema razlike; i jedni i drugi su neophodni za pravilan rast i razvoj biljke.
Makroelementi: Dušik (N), Fosfor (P), Kalij (K), Kalcij (Ca), Sumpor (S) i Magnezij (Mg)
Mikroelementi: Željezo (Fe), Cink (Zn), Bakar (Cu), Mangan (Mn), Molibden (Mo) i Bor (B).[6]

Makro i mikro elemente biljka uzima iz otopine tla kao :

-Katione (K^+, NH_4^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+},Zn^{2+}…)

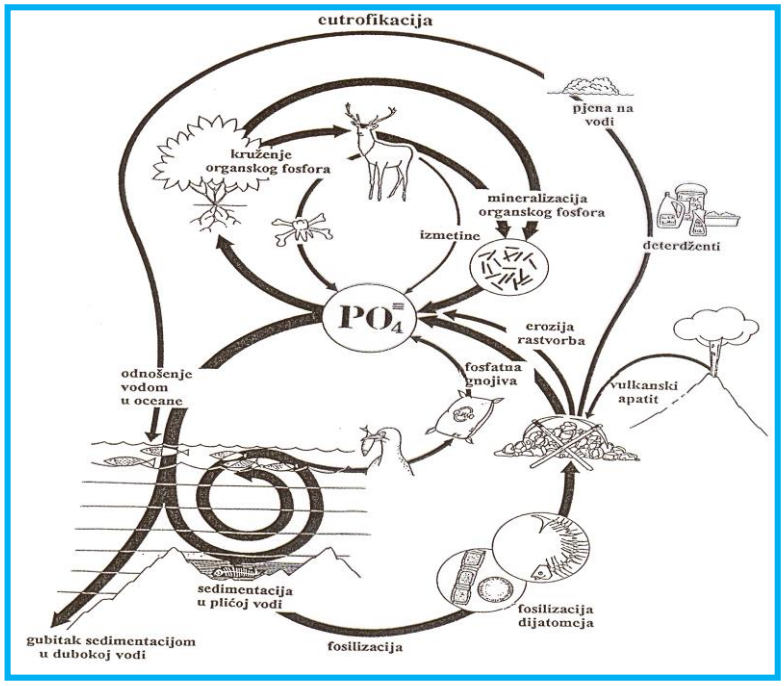
-Anione (NO_2^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}…).

1.5. SPOJEVI U TLU

Karbonati su oni minerali koji sadrže anion $(CO_3)^{2-}$. To su kalcit, aragonit (kalcijevi karbonati), dolomit (mješavina- magnezijeva i kalcijeva karbonata) i siderit (željezo(III)-karbonat). Karbonati se najčešće talože u morima kao ostaci ljuštura morskih organizama. Nalaze se i u evaporitnim stijenama i krševitim predjelima, u kojima otapanje karbonatnih stijena stvara špilje, stalaktitei stalagmite.[13]

$CaCO_3$ nalazimo pri standardnim uvjetima u obliku bijele krutine. Osim karbonata, nalazimo i sedimente kalcija u obliku gipsa – $CaSO_4 \times 2H_2O$.

Fosfor se javlja u obliku fosfata s masenim udjelom 0,08%. U tlu se može nalaziti u obliku fosforne kiseline, soli fosforne kiseline (Mg, Fe i Al), te nastaje kao produkt djelovanja fosforne kiseline iz organskog ostatka na kalcit; nastaje i trošenjem apatita (fosfati Ca-apatita).
Može se podijeliti s obzirom na topljivost tih spojeva u različitim otapalima: vodotopivi fosfati, fosfor topiv u kiselinama, fosfor topiv u lužnatim otopinama, teško topivi fosfor, organski fosfor tla.



Slika 7. Globalno kruženje fosfora na Zemlji

Maseni udio *sumpora* u tlu je 0,02 – 2,0 %. Javlja se u obliku sulfata, sulfida,... Na zemljinoj površini reducirani oblici sumpora oksidiraju se u sumpornu kiselinu, prema jednadžbi:

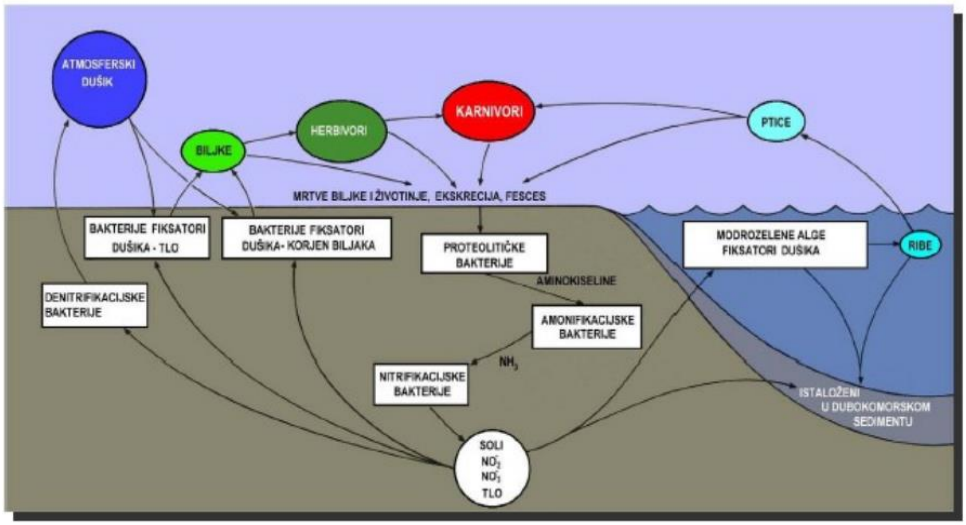
$$2S + 3O_2 + 2H_2O \leftrightarrows 2H_2SO_4 \qquad (2)$$

Nastala sumporna kiselina može reagirati s drugim mineralima tvoreći sulfate.

Biljke apsorbiraju sulfatni ion i reduciraju ga, pri dugotrajnijem iskorištavanju tla S je potrebno dodati.
Glavni izvor nadoknade sumpora u tlu su sulfati iz mineralnih gnojiva (poljoprivredna tla), ali i atmosfera (šumska tla).[6]

U zemljinoj atmosferi nalazimo velike količine *dušika* u obliku molekule N_2. U tom obliku se ne može iskoristiti, jer ga trostruka veza čini inertnim među atomima.

Mikroorganizmi mogu vezati dušik i pretvoriti ga u amonijak, iz kojeg nastaju organske tvari: aminokiseline, proteini, i sl. Može se naći u obliku organskih i anorganskih spojeva u tlu. Mineralni dio se u potpunosti može apsorbirati. Mineralni oblici dušika u zemlji su: NH_3, NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , NH_2OH, NO, N_2O i NO_2. organski dio se nalazi u humusu i nepotpuno razloženim biljnim i životinjskim ostatcima.



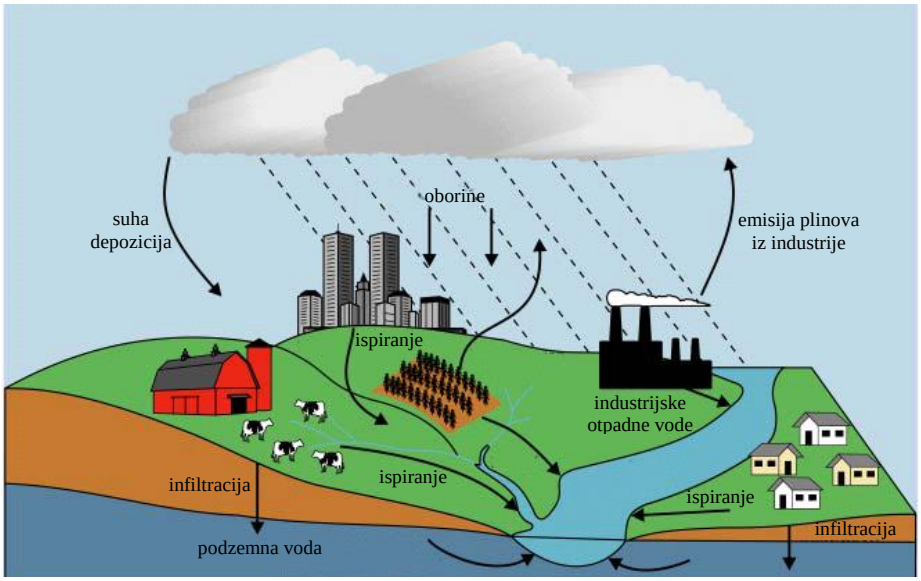
Slika 8. Kružni ciklus dušika u prirodi

1.6. TEŠKI METALI U TLU

„Teški metali“ su grupa metala i polumetala koji uzrokuju onečišćenja i izazivaju toksične posljedice.Obuhvaćaju Cd, Cu, Cr, Hg, Zn, Mn, As, Se i Pb. Esencijalni teški metali su neophodni za mnogobrojne funkcije u ljudskom organizmu, a obuhvaćaju Fe, Cu, Mn, Zn, Cr i Se. Njihov nedostatak u organizmu može uzrokovati ozbiljne zdravstvene probleme. Nedostatak željeza uzrokuje anemiju, manjak kroma dijabetes, male količine nikla uzrokuju nizak rast (nanizam) itd.

Neesencijalni teški metali, često nazvani toksični metali, obuhvaćaju Pb, Cd, Hg i As. Nepotrebni su za ljudski organizam te su toksični pri svim koncentracijama.
Izvori teških metala mogu biti prirodnog i antropogenog porijekla. Prirodni izvori su najčešće geokemijskog postanka, stijene, rastaljeni ostatci goruće magme, plinovi koji izlaze tijekom erupcije vulkana i dr.

Antropogeni izvori onečišćenja su uzrokovani ljudskim aktivnostima, a posebno se povezuju s razvojem industrije početkom prvog svjetskog rata te neodgovornim odlaganjem štetnog otpada. Metalurška industrija i rudarstvo (obrada i taljenje metala), industrija boja i lakova, industrija prerade plastike, tekstilna industrija, industrija obrade drva i proizvodnje papira kao i izgaranje fosilnih goriva u termoelektranama, glavni su antropogeni izvori teških metala. Ostali izvori teških metala iz ovih izvora uključuju zbrinjavanje i spaljivanje otpada kao i onečišćenje iz prometa.[14]



Slika 9. Antropogeni izvori teških metala u okolišu

1.6.1. BAKAR

Bakar je metal svijetle crvenosmeđe boje, kubične plošno centrirane kristalne rešetke. Nije polimorfan. U čistom stanju relativno je mekan, ali vrlo žilav i rastezljiv. Lako se kuje, valja (na hladno i vruće) i izvlači u vrlo tanke žice. Može se meko i tvrdo lemiti i zavarivati. Odlično provodi električnu struju i toplinu. Relativno je postojan na zraku, a izlaganjem utjecaju atmosferilija dobiva zeleno-bijelu patinu (malahit) koja ga štiti od daljnje oksidacije. Patina može biti i drukčijeg kemijskog sastava (hidroksisulfat, hidroksiklorid), ovisno o čistoćama u atmosferi. Patina se često i umjetno stvara na raznim predmetima (npr. bakrenim krovovima i skulpturama) radi zaštite od utjecaja atmosfere.[15]



Slika 10. Bakar

Zbog pozitivnoga redoks potencijala bakar se ne otapa u kiselinama koje nemaju oksidacijsko djelovanje.Zagrijan na zraku lako prelazi u crni bakrov(II)-oksid (CuO) i obrnuto; zagrijani CuO u prisutnosti reducensa lako otpušta kisik pa ova reakcija može služiti za određivanje vodika (nastaje voda) i ugljika (nastaje CO_2) u elementarnoj analizi organskih spojeva.Zbog izuzetno visoke električne i toplinske vodljivosti, otpornosti prema koroziji i dobrih mehaničkih svojstava bakar ima vrlo široku primjenu, naročito u elektrotehnici. Većina eletričnih vodova (osim dalekovoda gdje se koriste aluminij i čelik (struja teče samo površinom vodiča radi skin efekta do kojega dolazi pri visokom naponu) bakar je preskup i ne odgovara namjeni) izrađuje se od bakra. Služi za izradu grijača, uparivača, cijevi i kotlova u prehrambenoj industriji. U građevinarstvu se

primjenjuje za izradu velikih pokrova koji, zbog svojstava bakrene patine, imaju veliku trajnost i specifičan izgled. U metalurgiji ima veliku primjenu kao legirajući metal.[15]

1.6.1.1. BAKAR U BILJKAMA I TLU

Povišena koncentracija bakra u tlu djeluje depresivno na rast biljaka, smanjuje klijanje sjemena i antagonistički djeluje na druge mikrolemente. Općenito se može reći da pokretljivost bakra u tlu raste sa zakiseljavanjem tla, a smanjuje povećanjem pH vrijednosti (npr. kalcizacijom). Pokretljivost bakra u biljkama je osrednja. Ako ga nema dovoljno, kretanje iz korjena u gornje dijelove biljke (poviše zemlje), kao i iz starijih listova u mlade, neznatno je. Koncentracija bakra u biljkama kreće se od 3 do 15 mg/kg u suhoj materiji. Sadržaj preko 15 mg/kg ukazuje na veliku koncentraciju ovog elementa. Osjetljivost biljnih vrsta na njegov nedostatak je različita. U izrazito osjetljive biljke ubrajaju se pšenica, ječam, duhan. Tipični znaci nedostatka bakra su uvenuće, uvijanje listova, odumiranje mladih listova, smanjenje porasta. Do toksičnog djelovanja ovog elementa dolazi ako je njegov ukupan sadržaj u zemljištu od 25 do 40 mg/kg i ako je pri tome pH vrijednost zemljišta ispod 5,5. Može se reći da se velika količina bakra javlja u kiselim zemljištima. Bakru, kao ekološkom čimbeniku, treba pokloniti odgovarajuću pažnju imajući u vidu ne samo potrebe biljaka i životinja za ovim elementom, već i činjenicu da je u većim koncentracijama veoma toksičan.[16]

Visoki sadržaji bakra mogu prouzročiti deficit željeza, a interakcija između bakra i molibdena je dokazana u prehrani živih bića. Kod promatranja problema odlaganja različitih materijala na tlo, za uspoređivanje toksičnosti raznih metala uvedeno je da je toksičnost cinka za biljke jednaka jedan. Tako je utvrđeno da je bakar dva puta toksičniji od cinka. Ovaj faktor može se koristiti za grubu usporedbu, jer na toksičnost utječe organska tvar, količina fosfata i pH-vrijednost. Očekivani sadržaj bakra u tlu je oko 20 ppm. Pri pH vrijednostima i sadržaju molekularnog kisika koji prevladavaju u većini tala, dominantna ionska forma bakra je dvovalentni kation Cu^{2+}. Pokretljivost bakra u tlima je niska. Veže se s organskim tvarima, mineralima gline, a opisana je adsorpcija i za čisti kvarc. Sve reakcije bakra u tlu se mogu predstaviti preko reakcije:

$$Cu^{2+} + H_2\text{- tlo} \leftrightarrow \text{Cu-tlo} + 2H^{+} \qquad (3)$$

Ovo vezanje bakra za zemljište može se nazvati adsorpcijska izmjena.[8]

1.7. BILJKE KAO HIPERAKUMULATORI TEŠKIH METALA

Onečišćenje tla metalima značajno se razlikuje od onečišćenja zraka ili voda u tome što se teški metali u tlu zadržavaju znatno dulje nego u ostalim dijelovima biosfere. Tlima koja su kontaminirana teškim metalima može se povratiti funkcija kemijskim, fizičkim i biološkim tehnikama. Međutim, kemijski i fizički tretmani tla uzrokuju ireverzibilne promjene tla, uništavaju biološku raznolikost tla, ali uspješne su u vraćanju gotovo svih uloga tla osim za poljoprivrednu upotrebu, tj. ulogu tla kao supstrata za uzgoj bilja. Ove metode remedijacije, uz navedeno, pokazale su se i vrlo skupima. Zbog toga se javlja težnja za razvojem novih, manje skupih tehnologija kojima bi se mogla povratiti uloga tla bez da se utječe na plodnost tla. Fitoremedijacija se pokazala upravo takvom metodom. Ona uključuje upotrebu biljaka u uklanjanju, prijenosu, stabilizaciji i/ili degradaciji kontaminanata u tlu, sedimentu ili vodi. Riječju fitoremedijacija (lat. phyto - biljka i remedium - čistiti, obnoviti) označava se čitav niz tehnologija temeljenih na sposobnosti biljaka za akumuliranje velikih količina metala koji su i prirodno prisutni u njihovim tkivima bez da uzrokuju simptome toksičnosti.Ovisno o vrsti kontaminanta, mjestu kontaminacije, količini potrebnog pročišćavanja i tipu biljke, tehnologije fitoremedijacije mogu se koristiti za pohranjivanje (fitoimobilizacija i fitostabilizacija) ili uklanjanje (fitoekstrakcija i fitovolatizacija) kontaminanta. Svaka od četiri navedene metode ima različiti mehanizam obnavljanja teškim metalima onešišćenog tla:

1.) Fitostabilizacija - metoda u kojoj se biljkama stabilizira kontaminant na način da se korijenskim sustavom metal zadrži na lokaliziranom području;

2.) Fitofiltracija – metoda kojom se biljkama vrši pročišćavanje u vodenom okolišu;

3.) Fitovolatizacija – korištenje biljaka za ekstrakciju metala iz tla i oslobađanje u atmosferu u hlapivoj fazi;

4.) Fitoekstrakcija – biljke absorbiraju metale iz tla te ih translociraju u izdanak gdje se metal pohranjuje do žetve.

Bioremedijacijska paradigma „korištenje mikroorganizama kojima se degradiraju polutanti in situ“ u posljednje vrijeme privukla je veliku pažnju i počela se primjenjivati u bioobnovi okoliša. Međutim teški metali i radionuklidi ne mogu se kemijski degradirati. Sve biljke imaju mogućnost akumuliranja, iz tla i vode, onih metala koji su

esencijalni za njihov rast i razvoj. Neke biljke također imaju mogućnost akumulacije teških metala koji nemaju poznatu biološku funkciju. Mogućnost da toleriraju povišene koncentracije teških metala te da ih akumuliraju u neobično visokim koncentracijama ima znatan broj biljaka.[17]

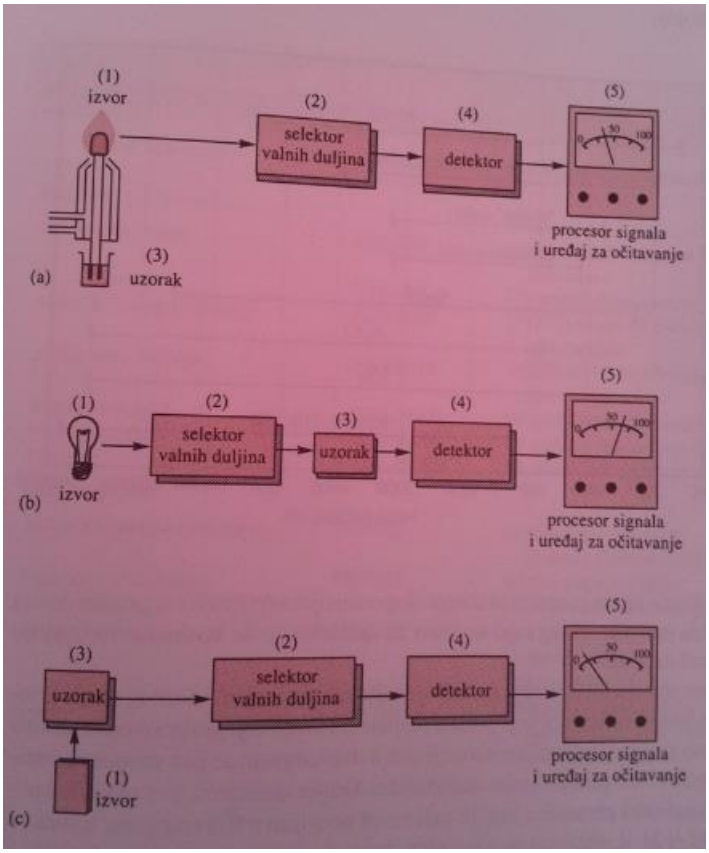
1.8. SPEKTROSKOPIJA

Izraz *spektroskopija* s povijesnog gledišta se odnosio na granu znanosti koja se bavila svjetlošću (tj. vidljivim zračenjem) razlučenome u komponente, valne duljine, koje tvore spektre. Spektar je imao najvažniju ulogu u razvoju suvremene atomske teorije. Nadalje, spektroskopija se pokazala snažnim sredstvom kako u kvalitativnoj, tako i u kvantitativnoj analitičkoj kemiji. Tijekom vremena značenje spektroskopije se proširilo, uz proučavanje svjetlosti uključujući i druge vrste elektromagnetskog zračenja kao što su X-zrake, zatim ultraljubičasto, infracrveno, mikrovalno i radiofrekvencijsko zračenje. Elektromagnetsko zračenje je vrsta energije koja ogromnom brzinom prolazi prostorom.

Postoji emisijska, apsorpcijska i fluorescencijska spektroskopija. Osnovni dijelovi analitičkih instrumenata za emisijsku, apsorpcijsku i fluorescencijsku spektroskopiju međusobno su vrlo slični kako u funkciji tako i u izvedbi bez obzira na to jesu li predviđeni za rad u ultraljubičastom, vidljivu ili infracrvenom dijelu spektra. Upravo zbog te sličnosti ti se uređaji često nazivaju *optičkim instrumentima*, čak i kad su namijenjeni primjeni u području zračenja koje ne opaža ljudsko oko.

Većina je spektroskopskih uređaja sastavljena od pet osnovnih dijelova: (1) stabilnog izvora energije zračenja, (2) selektora valnih duljina koji omogućuje izdvajanje određenog valnog područja, (3) jednoga ili više spremnika za uzorke, (4) detektora zračenja ili pretvornika energije zračenja u mjerljiv signal te (5) procesora signala i uređaja za njegovo očitanje. Emisijski se instrumenti od ostala dva tipa razlikuju utoliko što su u njih prvi i treći navedeni dio zajedno. To znači da električni luk, iskra, zagrijana površina ili plamen ujedno i spremnici uzorka i uzročnici emisije karakterističnog zračenja. Nasuprot tome, apsorpcijska i fluorescencijska spektroskopija zahtijevaju odvojenost izvora energije zračenja i spremnika uzorka. U apsorpcijskim mjerenjima snop koji dolazi iz izvora prolazi uzorkom tek nakon izlaza iz selektora valnih duljina.

Neki instrumenti, imaju obrnute položaje spremnika i selektora. U fluorescenciji izvor inducira emisiju karakterističnog zračenja uzorka, koja se najčešće mjeri pod kutem od 90 stupnjeva u odnosu prema snopu iz izvora.



Slika 11. Sastavni dijelovi različitih tipova instrumenata za optičku spektroskopiju: (a) emisijska spektroskopija; (b) apsorpcijska spektroskopija; (c) fluorescencijska i spektroskopija raspršivanja

Za izradu prozora, leća, kiveta i prizama u spektroskopskim instrumentima primjenjuju se materijali različite spektralne prozirnosti. Obično silikatno staklo se uglavnom rabi u uređajima za primjenu samo u vidljivom dijelu spektra. Taljeni silicijev dioksid i kvarc proširuju područje spektroskopskih instrumenata do 180 i 200 nm u ultraljubičastom dijelu spektra. Infracrvena spektroskopija zahtjeva primjenu prozora načinjenih od tvari kao što su polirani natrijev, kalijev ili srebrov klorid. Sve tvari prozirne u infracrvenom dijelu spektra jako apsorbiraju vlagu, te ih je potrebno redovito laštiti do ponovne potpune prozirnosti.

Apsorpcijska i fluorescencijska spektroskopija zahtijevaju vanjski izvor konstantnog i dovoljno snažnog zračenja koje omogućuje jednostavnu detekciju i mjerenje. Najčešće se snaga zračenja izvora eksponencijalno mijenja s naponom izvora električne energije. Zbog toga se često uz spektroskopske izvore upotrebljavaju regulatori napona. Spektroskopski instrumenti uglavnom sadrže uređaj koji suzuje mjereno zračenje do uske vrpce koju uzorak apsorbira ili emitira. Takva sredstva bitno utječu na selektivnost i osjetljivost instrumenta. Nadalje, u apsorpcijskim mjerenjima uske vrpce povećavaju vjerojatnost slaganja s Beerovim zakonom.

$$A = log\, {}^{P_0}/_{P} = abc \qquad (1)$$

A – apsorbancija

P, P_0 – snaga zračenja

a – konstanta proporcionalnosti, apsorptivnost

b – duljina puta zračenja kroz uzorak

c – koncentracija

Kada se koncentracija izražava u molovima po litri (mol/L), a b u centimetrima (cm), konstanta proporcionalnosti naziva se molarnom apsorptivnošću i označava se s ε.

$$A = \varepsilon bc \qquad (2)$$

gdje se ε izražava u L cm^{-1} mol^{-1}.

Nema selektora koji bi mogao izdvojiti zračenje samo jedne valne duljine. Umjesto toga, izdvaja se skupina susjednih valnih duljina, koja se naziva vrpcom. Te su valne duljine raspoređene više ili manje simetrično oko središnje, nominalne valne duljine.

Detektor je naprava koja pokazuje postojanje neke fizičke pojave. Poznati primjeri detektora uključuju fotografski film za određivanje prisutnosti elektromagnetskog ili radioaktivnog zračenja, kazaljku vage za mjerenje razlike masa, te stupac žive u termometru za pokazivanje temperaturnih promjena. Ljudsko oko je također detektor. Ono pretvara vidljivo zračenje u električni signal koji dolazi do mozga preko lanca neurona u optičkom živcu. Pretvornik je posebna vrsta detektora koji pretvara signale kao što su svjetlosni intenzitet, pH, masa, temperatura, u električne signale koji se

nakon toga mogu pojačavati, prilagođavati i konačno pretvoriti u broj koji označava veličinu početnog sastava.

Procesor signala obično je elektronička naprava koja pojačava električni signal iz detektora. Osim toga, ona može promijeniti signal od istosmjernoga u izmjeničan, ili obrnuto, mijenjati fazu signala te ga filtrirati zbog uklanjanja neželjenih komponenata. Procesor signala može izvoditi neke matematičke operacije na signalu, kao što su diferenciranje, integriranje ili logaritmiranje.

Spremnici za uzorke, ćelije ili kivete, moraju imati prozore načinjene od materijala prozirnoga u određenom spektralnom području. Najbolje su kivete prozori koji su okomiti na smjer snopa, čime se smanjuju gubitci refleksije. Najčešća debljina kiveta za rad u ultraljubičastom i vidljivom području iznosi 1 cm. Kalibrirane i međusobno spojene kivete te veličine mogu se nabaviti iz više komercijalnih izvora.[18]

1.9. POTENCIOMETRIJA

Potenciometrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između elektroda elektrokemijske ćelije uz ravnotežne uvjete. Mjerenje napona ćelije provodi se tako da kroz ćeliju ne teče struja, odnosno teče tako malena električna struja da ne utječe mjerljivo na stanje ravnoteže na elektrodama. Uz uvjet da su reakcije na elektrodama elektrokemijski reverzibilne, potenciometrija omogućuje određivanje promjene slobodne entalpije i konstante ravnoteže kemijskih reakcija, te aktiviteta odnosno koncentracija i koeficijenata aktiviteta velikog broja molekulskih vrsta u otopinama. Razliku potencijala između elektroda ćelije mjerimo s pomoću osjetljivih mjernih uređaja potenciometara i voltmetara s velikom ulaznom impedancijom, tzv. pH - odnosno pIon – metara. Ove mjerne naprave omogućuju mjerenje razlike potencijala uz minimalni tok struje kroz elektrokemijsku ćeliju.

Potenciometrijska mjerenja provodimo uz upotrebu dviju elektroda. Najčešće je jedna od njih referentna elektroda. Potencijal referentne elektrode ne ovisi o aktivitetima aktivnih molekulskih vrsta u potenciometrijskoj ćeliji. Zato se potencijal referentne elektrode tijekom mjerenja ne mijenja. Druga je elektroda indikatorska elektroda. Njezin potencijal ovisi o aktivitetu (koncentraciji) jedne ili više molekulskih vrsta u ćeliji.

Uređaj za mjerenje potencijala zove se potenciometar, ujedno i pH – metar (Slika 13.).

1.9.1. SELEKTIVNE ELEKTRODE

Selektivne membranske elektrode imaju vrlo široku primjenu u potenciometriji. Idealno, to su osjetne naprave potencijal kojih ovisi o aktivitetu samo jedne molekulske vrste prisutne u potenciometrijskoj ćeliji. U većini membranskih elektroda razlika potencijala na dodirnoj površini elektroda – otopina posljedica je zamjena iona iz otopine i iona u površinskom dijelu materijala membrane. Osim na taj način potencijal selektivne elektrode može se uspostaviti i na druge načine. Na dodirnoj površini dviju elektrolitnih otopina različitog sastava nastaje difuzijski potencijal. On je posljedica razlike u brzini difuzije iona elektrolita kroz graničnu površinu između dviju otopina. Pritom kroz dodirnu površinu difundiraju svi ioni prisutni u jednoj odnosno drugoj otopini. Pretpostavimo li graničnu površinu između dviju elektrolitnih faza kroz koju može prolaziti samo jedna vrsta iona, tada se, ovisno o aktivitetu tih aktivnih iona s jedne odnosno s druge strane, na graničnoj površini pojavljuje razlika potencijala. Razdvajanja naboja odnosno razlika potencijala posljedica je razlike u broju aktivnih iona koji prelaze granicu faza u jednom odnosno drugom smjeru. Veći broj aktivnih iona prelazi iz faze u kojoj im je aktivitet veći u fazu gdje im je aktivitet manji, nego obrnuto. Razlika potencijala koja tako nastaje utječe na brzinu prijelaza. Ona zapravo smanjuje brzinu prijelaza aktivnih iona u jednom smjeru, a ubrzava prijelaz istih iona u suprotnom smjeru. Kada je ta razlika potencijala tolika da uzrokuje iste brzine prijelaza aktivnih iona, tada se uspostavlja dinamička ravnoteža. Tu ravnotežnu razliku potencijala nazivamo *Donnanov* potencijal. Pretpostavimo li da je selektivno ponašanje granične površine ostvareno s pomoću idealne membrane, razlika se potencijala na membrani (E_m), pri kojoj je uspostavljena dinamička ravnoteža na graničnoj površini, iskazuje relacijom:

$$E_m = \frac{R \cdot T}{z_i \cdot F} \ln \frac{a_i}{a_{i,r}} \qquad (3)$$

gdje je a_i aktivitet iona na jednoj strani, a $a_{i,r}$ istih iona na drugoj strani membrane. z_i je broj aktivnih iona.

Pretpostavimo li da je $a_{i,r}$ konstantan, onda E_m ovisi samo o a_i i iskazan je relacijom:

$$E_m = K + \frac{R \cdot T}{z_i \cdot F} \ln a_i \qquad (4)$$

Potencijal membrane iskazan je relacijom istog oblika kao i Nerstova jednadžba za redoks – sustav, premda je način uspostavljanja potencijala na membrani različit od načina kovinske elektrode. Na membrani potencijal nastaje zbog zamjene iona, a na kovinskoj elektrodi zbog redoks – reakcije u kojoj sudjeluju i elektroni. Za membranske elektrode kojima se potencijal mijenja u skladu s gore navedenom relacijom kažemo da imaju *Nernstov odziv.* Praktična primjena velikog broja selektivnih elektroda temelji se upravo na ionskoj izmjeni, i to na graničnoj površini membrana – otopina. Membrane koje se koriste za izradu selektivnih elektroda nisu dvodimenzionalna sita koja propuštaju samo jednu vrstu iona. To su tijela koja imaju određenu debljinu. Zato na membrani postavljenoj između dva elektrolita dolazi do zamjene iona na objema stranama membrane. Zbog toga se pojavljuje razlika potencijala na jednoj i na drugoj strani membrane. Da bi membrana mogla služiti kao električno osjetilo u materijalu same membrane moraju postojati pokretljivi nosioci električnog naboja koje prenose električnu struju kroz membranu.

1.9.2. ION – SELEKTIVNE ELEKTRODE S ČVRSTOM MEMBRANOM

Osim stakla kao aktivni element upotrebljavaju se i drugi materijali u izradi membranskih elektroda odnosno potencimetrijskih osjetnih naprava za mjerenje aktiviteta određene molekulske vrste.

Već su 1973. god. Kolthoff i Sanders[19] pokazali da se čvrsta pločica rastaljenog srebrovog – klorida može uporabiti kao membrana elektrode selektivne za ion Ag^+ i Cl^- ion. Istražen je velik broj materijala iz kojih se mogu prirediti homogene čvrste membrane s Nerstovim odzivom za određeni kation odnosno anion. To su u vodi teško topljive soli. Često se izrađuju membrane od smjese dviju kristalnih tvari od kojih je, redovito, samo jedna elektrokemijski aktivna tvar membrane. Primjenom homogenih čvrstih membrana izrađene su ion – selektivne elektrode za ione Ag^+, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, S^{2-}, F^-, Cl^-, I^-, SCN^-i CN^-. Potencijal kristalnih membranskih elektroda posljedica je stanja ravnoteže reakcije zamjene iona u otopini i u čvrstoj fazi membrane. Dakle, te su elektrode selektivne za ione sadržane u kristalu membrane. Potencijal tih elektroda dan je slijedećim izrazom:

$$E = konst. \pm \frac{2{,}303 \cdot R \cdot T}{z_A \cdot F} \log a_A \qquad (5)$$

gdje je a_A aktivitet aktivnog iona, z_A je njegov naboj. Predznak + u relaciji odnosi se na katione, a – na anione. Površina elektrode selektivna je i na druge molekulske vrste koje s ionima membrane tvore teško topljive soli ili stabilne topljive komplekse. Tako da je membrana izrađena od Ag_2S selektivna za ione Ag^+, Cl^- i Hg^{2+} jer ion jednovalentne žive tvori teško topljiv talog.

Utjecaj drugih iona na potencijal membrane iskazuje se s pomoću odnosnih potenciometrijskih koeficijenata selektivnosti. Općenito potencijal ion – selektivne elektrode, s Nernstovim odzivom za određeni ion (A), u prisutnosti drugih iona (B)s kojima aktivna tvar membrane također može reagirati, dan je relacijom

$$E = konst. \pm \frac{2{,}303 \cdot R \cdot T}{z_A \cdot F} \log(a_A + \sum_{B=!}^{S} k_{A,B} \cdot a_B^{\frac{z_A}{z_B}}) \qquad (6)$$

gdje je a_A aktivitet iona za koji je elektroda selektivna, z_A njegov naboj, $k_{A,B}$ potenciometrijski koeficijent selektivnosti elektrode za ion B u odnosu prema ionu A, a_B aktivitet iona B, a z_B njegov naboj. Pozitivni predznak ispred drugog člana u relaciji odnosi se na kationsku, a negativan na anionsku elektrodu.

Čvrste homogene membrane izrađuju se kao pločice monokristala ili polikristalne prešane pločice debljine ≈ 3 mm. Od pločice monokristala izrađuje se pF – elektroda. Aktivna je tvar membrane monokristal LaF_3 koji je dopiran s malom količinom Eu^{2+} iona. Tako se u kristalnoj strukturi ostvaruju fluoridne šupljine, odnosno elektrode. Elektroda ima izvanrednu selektivnost za F^- ione. Ostali anioni, osim OH^- iona, utječu vrlo slabo na potencijal elektrode. Ta elektroda koristi se i za neizravno određivanje velikog broja kationa koji s F^- ionom tvore stabilne komplekse (Al^{3+}, Fe^{3+}, Ce^{4+}, Li^+, Th^{4+} i drugi). Druge homogene čvrste membrane izrađuju se od taloga odnosno polikristalnog praha AgCl, AgBr, AgI, Ag_2S, CuS, CdS, PbS, AgSCN u obliku prešane pločice.

Elektrode se izrađuju cementiranjem pločice membrane u stakleni ili plastični (PVC, epoksi – smola, teflon) nosač elektrode. Ako i u staklene elektrode, električni kontakt s unutrašnjom stranom membrane ostvaruje se preko elektrolitne otopine u koju se uranja unutrašnja referentna elektroda. Kod membrana izgrađenih od Ag – soli električni kontakt s unutrašnjom stranom membrane može se ostvariti izravno preko metalnog (elektronskog) vodiča. To je moguće zbog pokretljivosti Ag^+ iona kroz tijelo membrane.

Redovito, prije upotrebe te elektrode nije potrebno kondicionirati uranjanjem u otopinu iona za koji su selektivne. Elektrokemijska svojstva homogenih elektroda s čvrstom membranom, posebice brzine odziva, ovise o mehaničkom stanju površine. Brži odziv imaju elektrode s fino poliranom površinom membrane. Stoga se oštećene (izgrebene) površine membrane bruse finim brusnim papirom i na kraju finim dijamantnim ili Al_2O_3 prahom na vlažnoj vunenoj krpici.[19]

1.10. UZORKOVANJE TLA

Na pripravu plana uzorkovanja i izbor mjesta uzorkovanja utjecat će poznavanje fizikalno-kemijskih svojstava zagađivala, klimatski uvjeti na mjestu uzorkovanja, dubina prodiranja zagađivala u tlo, vrsta tla te intenzivnost njegove odradbe i vegetacije. Uzorkovanjem treba obuhvatiti što veći dio zagađene površine. U nuždi se uzorci tla mogu uzimati priručnim sredstvima, ali se preporučuje uzorkovanje sondama u obliku cilindričnih i stožastih svrdla od materijala koji neće dodatno onečistiti uzorak.

Tekuća zagađivala s površine tla ili biljnog pokrova se uzorkuju filter papirom ili vatom, a čvrsta hvataljkom ili lopaticom. Za analizu tla je potrebno uzeti najmanje 1 kg uzorka koji se sprema u dobro zatvorene plastične vrećice, čime se sprječava utjecaj atmosfere. Dubina uzorkovanja tla ovisi o svojstvima zagađivala, načinu zagađenja, vremenu koje je prošlo od trenutka njegova ispuštanja u okoliš i vrsti tla. Dokumentacija o uzorkovanju mora biti precizna i jasna.[7]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada provedena je kemijska analiza organsko mineralnog supstrata (HUMOKOMPOVIT H-3), prije i nakon sadnje *Lepidium Sativum* L., te spektrofotometrijski i potenciometrijski određena koncentracija bakra u ispitivanom supstratu i biljci.

2.1. PRIPREMA HUMUSA

Prije provođenja kemijske analize, organsko mineralni supstrat je ostavljen da se osuši u laboratoriju na zraku, na sobnoj temperaturi. Nakon sušenja, humus smo prosijali kroz sito veličine pora 50 μm. Tako prosijan uzorak je spreman za kemijsku analizu.



Slika 12. Organsko mineralni supstrat

2.2. KEMIJSKA ANALIZA

2.2.1. KEMIKALIJE

Pri izradi ovog rada korištene su sljedeće kemikalije:

- kalijev klorid (KCl), Kemika, p.a., CAS:7447-40-7
- klorovodična kiselina (HCl), (w=36,5 %), Kemika, p.a., CAS: 7647-01-02
- amonijev oksalat monohidrat ($(NH_4)_2C_2O_4$ x H_2O), Kemika, p.a., CAS:6009-70-7
- sumporna kiselina 96 % (H_2SO_4), Kemika, CAS:7664-93-9
- kalijev permanganat ($KMnO_4$), Kemika p.a., CAS:7722-64-7
- natrijev hidroksid (NaOH), Kemika p.a., CAS:1310-73-2
- oksalna kiselina ($H_2C_2O_4$), Kemika p.a., CAS:6153-56-6
- kalijev natrij tartarat tetrahidrat 25 % ($C_4H_4KNaO_6 \times 4H_2O$), Kemika p.a.

  CAS:6381-59-5
- Nesslerov reagens, Kemika, CAS:7783-33-7
- dušična kiselina 65%, (HNO_3), Suprapur, Merck KGaA, Batch: Z0362141
- amonijev laktat, ($C_3H_9O_3N$), Sigma–AL DRICH chemie GmbH, Njemačka CAS:515-98-0
- octena kiselina 99,5%, (CH_3COOH), Kemika p.a.
- natrijev acetat 98,5%, (NaAc), Gram mol d.o.o. p.a.
- kalijev dihidrogenfosfat 99%, (KH_2PO_4), Merck p.a.
- amonijski molibdat 99%, ($(NH_4)_6MoO_{24}$), Kemika p.a.
- askorbinska kiselina 99,5%, ($C_6H_8O_6$), T.T.T. d.o.o.: Sveta Nedjelja, industrijski odvojak 8, Novaki
- hidroskilamin hidroklorid 10%, ($NH_2OH \cdot HCl$), Merck – Alkaloid, CAS: 5470-11–1
- bakrov (II) sulfat pentahidrat, ($CuSO_4$ x $5H_2O$), Kemika standard, CAS:7758–99-8
- neokuproin (Nc), Sigma – AL DRICH, St-Louis Missouri USA
- natrijev klorid (NaCl), krist. p.a., Kemika, CAS:7647-14-5

2.2.2. ODREĐIVANJE KISELOSTI ORGANSKO MINERALNOG SUPSTRATA

Metoda se provodi radi utvrđivanja pH - reakcije tla koja je pokazatelj niza agrokemijskih svojstava bitnih za prehranu bilja. pH-reakciju tla određujemo pH-metrom pomoću kombinirane elektrode, a određuju se aktualni i supstitucijski aciditet (slika 12.). Aktualni aciditet je aciditet tla suspendiranog u destiliranoj vodi. Supstitucijski aciditet je aciditet tla suspendiranog u otopini KCl-a. Uvjetovan je sposobnošću tla da vodikove ione iz slabe baze svoga adsorpcijskog kompleksa zamjenjuje kationima neutralnih soli. Vrijednost supstitucijskog aciditeta trebala bi biti niža od vrijednosti aktualnog aciditeta.

Postupak:

1. U dvije čašice od 50 mL izvagano je po 10 g na zraku osušenog tla.
2. U jednu čašicu je dodano 25 mL prokuhane destilirane vode, a u drugu 25 mL 0,1 M otopine KCl-a. Destilirana voda koja se koristi u eksperimentu treba biti zagrijana do vrenja, a zatim ohlađena do sobne temperature, radi odstranjivanja otopljenog CO_2 koji snižava pH-reakcije.
3. Suspenzije u obje čašice trebaju odstajati najmanje 30 min, uz povremeno miješanje, a čašice trebaju biti pokrivene satnim staklom.
4. Reakcija tla se mjeri pH-metrom pomoću kombinirane elektrode. Prije mjerenja potrebno je baždariti pH-metar pomoću pufera poznatog pH i profiltrirati.
5. Prema izmjerenoj pH-reakciji tlo se svrstava u jednu od grupa.

Potrebni materijal:

· Tehnička vaga

· pH-metar i kombinirana elektroda

· Dvije čašice od 50 ml

· Puferi za baždarenje (pH=4 i pH=9)

· 0,1 M otopina KCl (74,56 g KCl otopljenog u 1 L prokuhane destilirane vode)

· Prokuhana destilirana voda

· organsko mineralni supstrat



Slika 13. pH-metar

Tablica 1. Podjela tla prema pH-vrijednosti izmjerenoj u destiliranoj vodi

Grupa tla	***pH – vrijednost***
vrlo jako kisela	< 4
jako kisela	4-5
umjereno kisela	5-6
slabo kisela do neutralna	6-7
neutralna do slabo kisela	7-8
umjereno alkalična	8-9
jako alkalična	9-10
vrlo jako alkalična	>10

2.2.3. ODREĐIVANJE UKUPNIH KARBONATA U ORGANSKO MINERALNOM SUPSTRATU (% $CaCO_3$)

Udio karbonata u sedimentu određen je gravimetrijski. U prethodno izvaganu Erlenmayerovu tikvicu od 250 mL je stavljeno oko 1 g suhog uzorka. U tikvicu je stavljena posudica s 5 mL 4M HCl-a. Tikvica je zatvorena gumenim čepom, kroz koji prolazi staklena cjevčica. Staklena cjevčica je s obje strane zatvorena vatom, a u njoj se nalazi $CaCl_2$. Tikvica je izvagana. Na staklenu cjevčicu je stavljena plastična cjevčica i još jedna staklena cjevčica, koja je također napunjena s $CaCl_2$. Tikvica se nagne, tako da se HCl prelije preko tla. U iduća dva sata, tikvica biva češće miješana da uzorak bude u dodiru s kiselinom. Nakon dva sata skine se gornja staklena cjevčica i plastična cjevčica, te se tikvica ponovno izvaže. Izračuna se razlika u masi u gramima i označi s P. Cijeli postupak se ponovi s 0,1 g $CaCO_3$, a razlika u masi u gramima se označi s Q. Postotak karbonata se izračuna prema jednadžbi:

$$(\%)CaCO_3 = \frac{P/Q}{m} \cdot 100 \qquad (7)$$

2.2.4. ODREĐIVANJE FIZIOLOŠKI AKTIVNOG VAPNA (% CaO) METODOM PO GALLET-U

U čaši od 400 mL izvagano je 2,5 g na zraku osušenog tla i preliveno s 250 mL 0,2 M amonijevog oksalata. Uzorak je mućkan na rotacijskoj mućkalici 2 sata, nakon čega je kvantitativno preko filter papira prenesen u Erlenmayerove tikvice volumena 250 mL. Prvih nekoliko mL uzorka se baci. Od bistrog filtrata uzeto je u postupak 20 mL i preneseno u Erlenmayerovu tikvicu volumena 250 mL. Zatim je dodano 5 mL koncentrirane H_2SO_4 i 100 mL destilirane vode. Proba je zagrijana do pojave mjehurića, nakon čega je vruća titrirana s 0,2 M otopinom $KMnO_4$ (kalijevog permanganata) do pojave konstantne ružičaste boje. Utrošak kalijevog permanganata u ml označavamo s "n".

Paralelno s pripremom uzorka je pripremana i slijepa proba (nula, 0). U Erlenmayerovu tikvicu volumena 250 mL otpipetirano je 20 mL amonijevog oksalata, 5 mL koncentrirane sumporne kiseline i 100 mL destilirane vode. Zagrijavano je do pojave mjehurića, nakon čega je vruće titrirano s 0,2 M otopinom $KMnO_4$ (kalijevog

permanganata) do pojave konstantne ružičaste boje. Utrošak kalijevog permanganata u mL označavamo s "N".

$$CaO\ (\%) = (N - n) \times 5 \qquad (8)$$

N- utrošak $KMnO_4$ za titraciju 20 ml amonijevog oksalata

n- utrošak $KMnO_4$ za titraciju 20 ml filtrata

Potrebni materijal:

1. 0,2 M amonijev oksalat
2. 0,2 M kalijev permanganat

2.2.5. ODREĐIVANJE PUFERSKE SPOSOBNOSTI ORGANSKO MINERALNOG SUPSTRATA

Puferska sposobnost tla podrazumijeva njegovu sposobnost da se opire promjeni pH-vrijednosti dodatkom kiseline ili lužine. Ova sposobnost ovisi o tome da li u tlu postoje tvari sa svojstvima pufera (karbonati, bikarbonati, ugljična kiselina, primarni, sekundarni, tercijarni fosfati, huminske kiseline, humati i dr.).

Postupak:

1. U deset odmjernih tikvica volumena 100 mL pripremljene su otopine kiseline i lužine različitih koncentracija, tako da je u pet odmjernih tikvica pipetirano 1, 2, 4, 8 i 16 mL 0,1 M otopine HCl-a, a u drugih pet odmjernih tikvica iste količine 0,1 M otopine NaOH (tikvice su nadopunjene destiliranom vodom do 100 mL). Odmjerne tikvice s odgovarajućim koncentracijama kiseline i lužine potrebno je označiti flomasterom.
2. U deset čašica od 100 mL na tehničkoj vagi izvagano je po 5 g na zraku osušenog tla. Čašice je također potrebno označiti flomasterom, istim oznakama kao i odmjerne tikvice.
3. Iz odmjernih tikvica (može i uz pomoć čašice) mjereno je po 25 mL odgovarajuće otopine kiseline ili lužine i preliveno po tlu u čašicama. Suspenzije trebaju odstajati najmanje 30 minuta uz povremeno miješanje.

4. U deset praznih čašica (potrebno ih je označiti flomasterom istim oznakama kao i odmjerne tikvice) dodano je preostalih 50 mL kiseline i lužine iz odmjernih tikvica.

5. Nakon 30 min. pomoću pH-metra se mjeri pH-vrijednost suspenzija u čašicama, te pH-vrijednost kiseline/lužine u čašicama s oznakama. Kod mjerenja se počinje s najnižim koncentracijama kiseline ili lužine.

6. Izmjerena pH-vrijednost upisana je u tablici, a zatim su rezultati prikazani grafički.

2.2.6. ODREĐIVANJE ZAMJENJIVOG ALUMINIJA U TLU METODOM PO SOKOLOV-U

Postupak ekstrakcije tla: ekstrakcija tla se provodi s 1 M KCl-om. U dobivenom ekstraktu tla određuje se ukupna količina H^+-iona i Al^{3+}-iona (zamjenjiva kiselost).

	H			K		
	H			K		HCI
	Ca			K		$CaCl_2$
adsorpcijski	Mg	+ 1 M KCl →	adsorpcijski	K	+	$MgCl_2$
kompleks	Na		kompleks	K		NaCl
tla	Al		tla	K		$AlCl_3$

Nastali aluminijev klorid dalje se hidrolizira i nastaje aluminijev hidroksid:

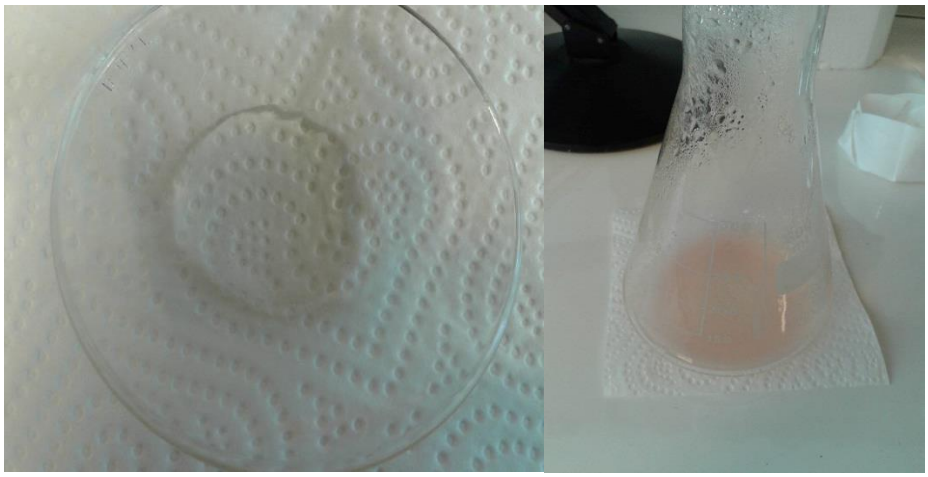
$$AlCl_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3H^+ + 3Cl^- \quad (4)$$

U dobivenom ekstraktu tla aluminij se taloži s NaF pri čemu nastaje kriolit Na_3AlF_6 :

$$AlCl_3 + 6NaF \rightarrow Na_3AlF_6 + 3Na^+ + 3Cl^- \quad (5)$$

Postupak:

Odvagano je 20 g na zraku osušenog tla i preliveno s 50 mL 1 M KCI-om. Uzorak je mućkan na rotacijskoj mućkalici 1 sat, nakon čega je preko naboranog filter papira (žuta vrpca) prenesen u Erlenmayerovu tikvicu volumena 250 mL. Prije pipetiranja izvršen je test na prisutnost željeza. U tu svrhu je uzeto 2-3 mL filtrata u epruvetu, zakiseljeno s nekoliko kapi HCl-a, kapaljkom je dodano 2-3 kapi amonijevog rodanida. Ukoliko se ne pojavi ružičasta boja znak je da nema željeza, te se može pristupiti određivanju aluminija. Otpipetirano je 25 mL filtrata u Erlenmayerovu tikvicu volumena 250 mL i zagrijavano. Poslije 5 minuta kuhanja u vruću probu je dodano 3-5 kapi indikatora fenolftaleina i uzorak je titriran s 0,01 M NaOH do pojave ružičaste boje. Utrošena količina 0,01 M NaOH odgovara ukupnom sadržaju H-iona i Al-iona.



Slika 14. Određivanje prisustva željeza i aluminija

2.2.7. ODREĐIVANJE KOLIČINE HUMUSA PO KOTZMAN-U

Humus je mrtva organska tvar koju biljke mogu iskoristiti samo ako se mineralizira, a mineralizaciju obavljaju mikroorganizmi iz tla.

U ovom eksperimentu količina humusa je određena tako da se humusna tvar iz tla oksidira s jakim oksidansom- $KMnO_4$ (kalijevim permanganatom). Iz utroška $KMnO_4$ može se odrediti prisutna količina humusa. Obzirom da se $KMnO_4$ dodaje u suvišku, višak se titrira s oksalnom kiselinom.

Postupak rada:

1. Na analitičkog vagi je izvagano 200 mg na zraku osušenog tla. Ako je tlo jako humozno, izvaže se manja masa, a ako je slabije humozno izvaže se veća masa.
2. Tlo je u potpunosti preneseno u veću Erlenmeyerovu tikvicu (500 mL). U tikvicu je, uz pomoć menzure, dodano 130 mL destilirane vode i 20 mL H_2SO_4 (koja je prethodno razrijeđena u volumnom udjelu 1 : 3 – 1 volumni udio kiseline i 3 volumna udjela destilirane vode). Zatim je biretom dodano 50 mL 0,02 M otopine $KMnO_4$.
3. Sadržaj tikvice je kuhan tako da lagano vrije 10 minuta. Na otvor tikvice potrebno je staviti lijevak koji sprječava prskanje kapljica otopine za vrijeme kuhanja.
4. Tijekom kuhanja oslobađa se kisik, prema sljedećoj reakciji:

$$4\ KMnO_4 \rightarrow 2\ K_2O + 4\ MnO + 5\ O_2 \qquad (6)$$

Budući da je redukcija mangana od stupnja oksidacije od +7 do +2 moguća tek u jako kiseloj otopini, u tikvicu je dodana H_2SO_4. Ukoliko bi se oksidacija odvijala bez H_2SO_4, mangan bi se reducirao samo do stupnja oksidacije +4.
Kisik oslobođen u ovoj reakciji oksidira organske tvari u humusu do CO_2, koji se oslobađa iz tikvice. Što je više humusa u tlu, to je veća potrošnja $KMnO_4$.

5. Nakon što je sadržaj tikvice vrio 10 min., odmah se titrira višak $KMnO_4$ korištenjem 0,05 M otopine oksalne kiseline ($H_2C_2O_4$), iz birete do obezbojenja. Budući da je reakcija obezbojenja spora, u tikvicu je dodan suvišak $H_2C_2O_4$, koji je zatim retitriran s 0,02 M otopinom $KMnO_4$ iz birete, do pojave ružičastog obojenja. Ova je reakcija prilično brza, stoga je potrebno pripaziti kod dodavanja $KMnO_4$, budući da se sadržaj tikvice oboji ružičasto dodatkom samo jedne suvišne kapi $KMnO_4$.

2.2.8. ODREĐIVANJE SADRŽAJA AMONIJAČNOG DUŠIKA U ORGANSKO MINERALNOM SUPSTRATU

Postupak:

Izvagano je 50 g prirodno-vlažnog tla i preliveno sa 100 mL ekstraktivne otopine (0,2 M K_2SO_4). Uzorak je mućkan 1 sat na rotacijskoj mućkalici i profiltriran. Od dobivenog filtrata otpipetiran je određeni alikvot (10 mL) u odmjernu tikvicu volumena 100 mL. U probe je dodano 5 mL 25 % kalijev natrijevog tartarata i destilirana voda do približno 40 % volumena tikvice. Nakon toga je dodano 5 mL Nesslerovog reagensa i tikvica je nadopunjena do volumena 100 mL. Nakon razvijanja boje, koncentracija pripremljene otopine očitana je na spektrofotometru, na valnoj duljini 436 nm (slika 15).

Potrebni materijal:

-ekstraktivna otopina: 0,2M K_2SO_4

-KNT (kalijsko-natrijev tartarat); 25%-tna otopina

-Nessler-ov reagens

-STANDARDI:

Osnovna standardna otopina (1000 mg NH_4 /L) ili 1 mg NH_4 /1 ml

Razrijeđena standardna otopina (100 mg/L) ili 0,1 mg NH_4 / 1ml

Radne serijske otopine standarda: 0;0,1; 0,2 mg NH_4

2.2.8.1. ODREĐIVANJE SADRŽAJA AMONIJAČNOG DUŠIKA METODOM STANDARDNOG DODATKA

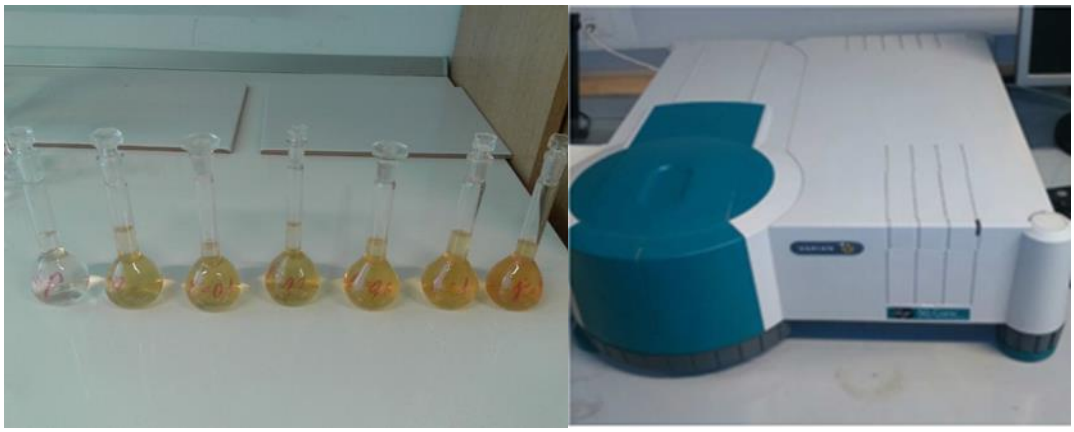
Postupak:

Izvagano je 20 g prirodno osušenog tla i preliveno sa 100 mL ekstraktivne otopine (0,2 M K_2SO_4). Uzorak je mućkan 1 sat na rotacijskoj mućkalici i profiltriran. Od dobivenog filtrata je otpipetiran određeni alikvot (5 mL) u odmjerne tikvice (7) volumena 50 mL. U probe je dodano 2,5 mL 25 % kalijev natrijevog tartarata, 2,5 mL Nesslerovog reagensa, te određeni volumen standardne otopine (0 mL, 5 mL, 10 mL, 3 mL, 5 mL, 10 mL). Tikvica je nadopunjena do volumena 50 mL. Nakon razvijanja boje

(45 minuta), koncentracije pripremljene otopine očitana je na spektrofotometru, na valnoj duljini 436 nm

Priprema standardnih otopina za određivanje dušika:

1,10 mL amonijaka je pipetirano u odmjernu tikvicu od 25 mL, te nadopunjeno do oznake s destiliranom vodom (osnovni standard). Otpipetirano je 5 mL osnovnog standarda i preneseno u odmjernu tikvicu od 50 ml. Nadopunjeno je destiliranom vodom do oznake. Nadalje, tako pripremljena otopina je tri puta razrijeđena na isti način. Tako pripremljeni standardi odgovaraju koncentraciji od 1000, 100, 10 i 1 mg NH_3/L.



Slika 15. Određivanje amonijačnog dušika u tlu

2.2.9. ODREĐIVANJE LAKOPRISTUPAČNOG FOSFORA 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 vezan u organskoj tvari tla. Većina poljoprivrednih tala sadrži između 40 i 80% anorganski vezanog i 20-60% organski vezanog fosfora.

AL-metoda je najčešći postupak ispitivanja biljkama pristupačnog fosfora. Autori *Egner-Riehm-Domingo*[20] razvili su metodu ekstrakcije fosfora iz tla kiselom otopinom amonijevog 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.

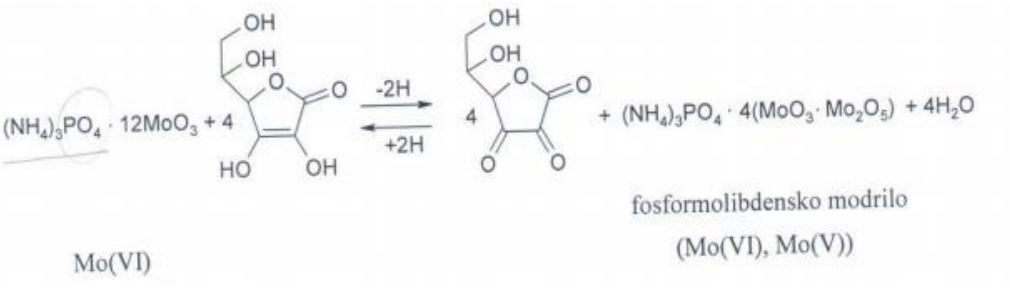
Postupak:

Izvagano je 5 g osušenog tla i preneseno u čaše. Uzorak je preliven sa 100 mL ekstrakcijske AL-otopine prema *Schulleru*[20] i miješan 2 sata pri 20°C na rotacijskoj miješalici brzinom 30-40 okr/min. Dobiveni ekstrakt tla profiltriran je 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 ponovno filtrirati. Rezultat se izražava u mg P_2O_5 na 100 g tla.

Pristupačnost fosfora određuje se tzv. metodom molibdenskog modrila. Od dobivenog filtrata otpipetirano je 10 mL u tikvicu od 50 mL, dodano 9 mL 4 M H_2SO_4 i destilirane vode do oznake. Sadržaj tikvice je prebačen u čašu koja se zagrijava 15 minuta u vodenoj kupelji pri temperaturi od 60°C. Nakon zagrijavanja dodano je 10 mL 1,44% amonijskog molibdata ($(NH_4)_6MoO_{24}$) i 2 mL 2.5% askorbinske kiseline. Nakon 30 minuta grijanja čaše u vodenoj kupelji razvija se kompleks modre boje približnog sastava ($MoO_3 \cdot Mo_2O_5$).

$$7PO_4^{2-}+12(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O+72H^+ \rightarrow 7(NH_4)_3PO_4\cdot 12MoO_3+51NH_4^++84H_2O \qquad (7)$$

Redukcija s askorbinskom kiselinom:



(8)

Ohlađeni sadržaj čaše je prebačen u tikvicu od 100 mL i nadopunjen sa destiliranom vodom do oznake. Koncentracije P_2O_5 u uzorcima i standardima su određene spektrofotometrijski pri 680 nm.

<u>Priprema acetatnog pufera</u>

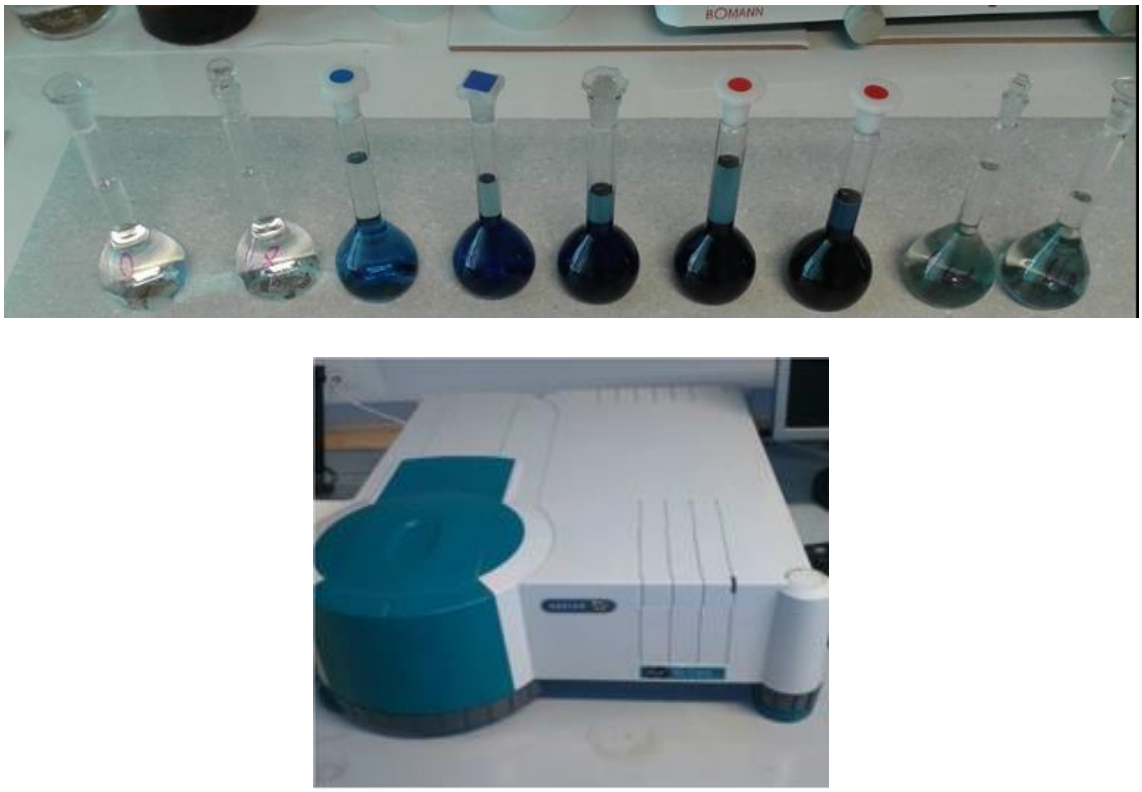
U čašu od 800 mL je dodano oko 500 mL 0,1 M HAc i oko 100 mL NaAc te je stavljeno na magnetsku miješalicu. Izmjeri se pH – vrijednost i postepeno se dodaje ili kiselina ili sol dok se ne postigne pH = 4,1.

Priprema 0,1 M AL – otopine

U tikvicu od 500 mL je otpipetirano 25,4 mL AL – otopine (osnovne, kupovne). Razrijeđeno je s acetatnim puferom (pH = 4,1) do oznake.

Priprema standardnih otopina za određivanje fosfora:

0,047925 g KH_2PO_4 je stavljeno u tikvicu od 250 mL, te nadopunjeno do oznake sa 0,1 M AL-otopinom (osnovni standard). Niz radnih standardnih otopina pripremljeno je pipetiranjem 0, 0,400 mL, 2 mL, 3 mL, 4 mL, 6 mL, 8 mL, 12 mL osnovnog standarda u odmjerne tikvice od 50 mL, te je u svaku tikvicu dodano 9 mL H_2SO_4 te s 0,1 M AL-otopinom nadopunjeno do oznake. Sadržaj tikvice je prebačen u čašu koja je zagrijavana 15 minuta u vodenoj kupelji pri temperaturi od 60 ^oC. Nakon zagrijavanja dodano je 10 mL 1,44% amonijskog molibdata ($(NH_4)_6MoO_{24}$) i 2 mL 2.5% askorbinske kiseline. Nakon 30 minuta grijanja čaše u vodenoj kupelji razvijen je kompleks modre boje približnog sastava ($MoO_3 \cdot Mo_2O_5$). Ohlađeni sadržaj čaše je prebačen u tikvicu od 100 ml i nadopunjeno je destiliranom vodom do oznake. Tako pripremljeni standardi odgovaraju masi od 0, 0,8, 4, 6, 8, 12, 16, 24 mg P_2O_5 / 100 g tla.

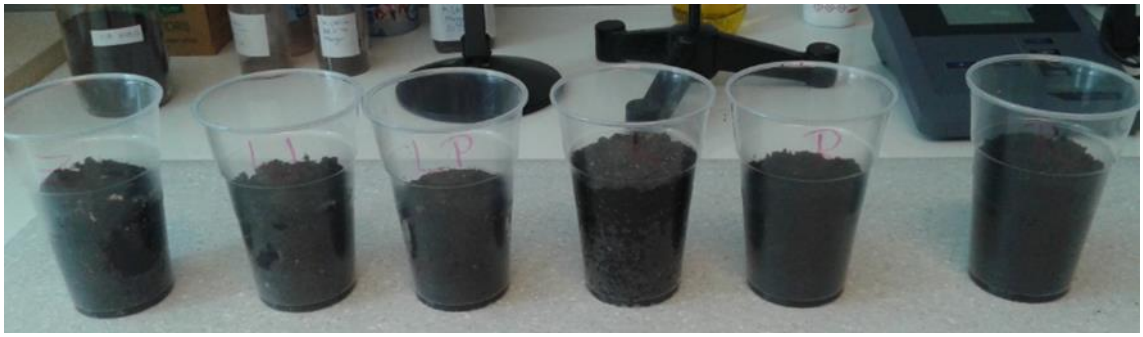


Slika 16. Određivanje lakopristupačnog fosfora AL-metodom

Izvagano je 20 g oklaska, ljuske od jaja, zeolita i letećeg pepela te stavljeno u čaše. Preliveno je s 500 mL otopine $CuSO_4$ x $5H_2O$ i ostavljeno na treskalici 7 dana. Nakon 7 dana otopina je odekantirana.

2.2.10. PRIPREMA ORGANSKO MINERALNOG SUPSTRATA ZA SADNJU

Nakon provedene kemijske analize, u šest posudica (čaša) je izvagano oko 300 grama organsko mineralnog supstrata. Prva čaša je sadržavala organsko mineralni supstrat. U drugoj čaši je humus pomiješan s usitnjenim oklaskom, u trećoj čaši izmješan je humus i samljevene ljuske jaja. Četvrta čaša je sadržavala humus i zeolit, te peta čaša humus i leteći pepeo. U zadnjoj, šestoj čaši se nalazio humus. U tako pripremljene čaše smo posijali *Lepidium Sativum* L.U periodu od 23.5.2017. godine do 12.6.2017. godine povremeno se zalijevalo, prvih pet čaša s vodom, dok zadnja šesta s otopinom $CuSO_4$ x $5H_2O$ (8 mM). Svi dodatci humusu su se prethodno tjedan dana miješali s 8 mM otopinom $CuSO_4$ x $5H_2O$ kako bi se što je više moguće bakra (Cu) sorbiralo na sorbens (usitnjeno oklasje, samljevene ljuske jaja, zeolit te leteći pepeo).



Slika 17. Prvi dan sijanja biljke (23.5.2017.)



Slika 18. Sjeme u tlu



Slika 19. Biljke prije branja (12.6.2017.)



Slika 20. Ubrane biljke

Nakon što su biljke izvađene iz supstrata, supstrat je ponovno analiziran. Provele su se analize određivanja kiselosti tla, određivanja sadržaja amonijačnog dušika u tlu Nessler-ovim reagensom te određivanja lakopristupačnog fosfora AL-metodom. Smatrano je da će se te vrijednosti umanjiti s obzirom da su to hranjiva biljci.

Nadalje su supstrat i biljka pripremljene za spektrofotometrijsko i potenciometrijsko određivanje bakra. Količina bakra je određivana u uzorku koji je zalijevan vodom (Uzorak 1), u uzorku koji je zalijevan s $CuSO_4$ x $5H_2O$ (Uzorak 2), te u uzorku koji sadrži humus i leteći pepeo (Uzorak 3).

2.2.11. PRIPREMA UZORKA ORGANSKO MINERALNOG SUPSTRATA

Uzorak je sušen na zraku, te usitnjen i prosijan kroz sito promjera 0,15 μm. Nakon prosijavanja uzorak je osušen na zraku 24 sata. Izvagano je 1 g u porculanski lončić, preliveno sa 6 mL HCl i 2 mL HNO_3 (zlatotopka 3:1). Tako pripremljena smjesa zagrijana je do vrenja, a zatim su lončići skinuti i poklopljenim satnim stakalcem. Držani su 2 sata poklopljeni, te ponovno vraćeni na kuhalo da se zagriju. Zagrijana smjesa filtrirana je kroz filter papir, crna vrpca, u odmjernu tikvicu od 50 mL. Ohlađena tikvica je do oznake nadopunjena ultračistom vodom. Tako pripremljene otopine su korištene za spektrofotometrijsko i potenciometrijsko određivanje bakra u ispitivanim uzorcima.

2.2.12. SPEKTROFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE BAKRA U UZORKU ORGANSKO MINERALNOG SUPSTRATA

Spektrofotometrijska metoda za određivanje ukupnog Cu s neokuproinom (Nc), ne dopušta razdvajanje Cu(I) i Cu(II). Upotreba razrijeđenog Nc (koncentracija $3x10^{-3}$ mol/L) u slabo kiselim ili neutralnim otopinama omogućuje određivanje Cu(I). Cu(II) koncentracije 1 mol/L se može zamaskirati NH_3NH_4Cl puferom pri pH=10, te ima istu molarnu apsorptivnost kao Cu(I). Prisutnost viška Cu(II) se uzima kao osnova svih metoda za određivanje redukcijskih sredstava u tragovima. Spektrofotometrija odrađena na ovaj način je brza i omogućava kvantifikaciju biološki važnih redukcijskih sredstava.[21]

Priprema otopine 0,04M acetatno-boratno-fosfatnog pufera:

Uzeto je 4,946 g borne kiseline, otopljeno u 4,6 mL ledene octene kiseline uz dodatak 3,2 mL fosfatne kiseline. pH – vrijednost tako pripremljene otopine je 2. Uz pomoć zasićene otopine NaOH pH – vrijednost je povećana na 3.

Priprema 10^{-4} M $CuSO_4$ x $5H_2O$ otopine:

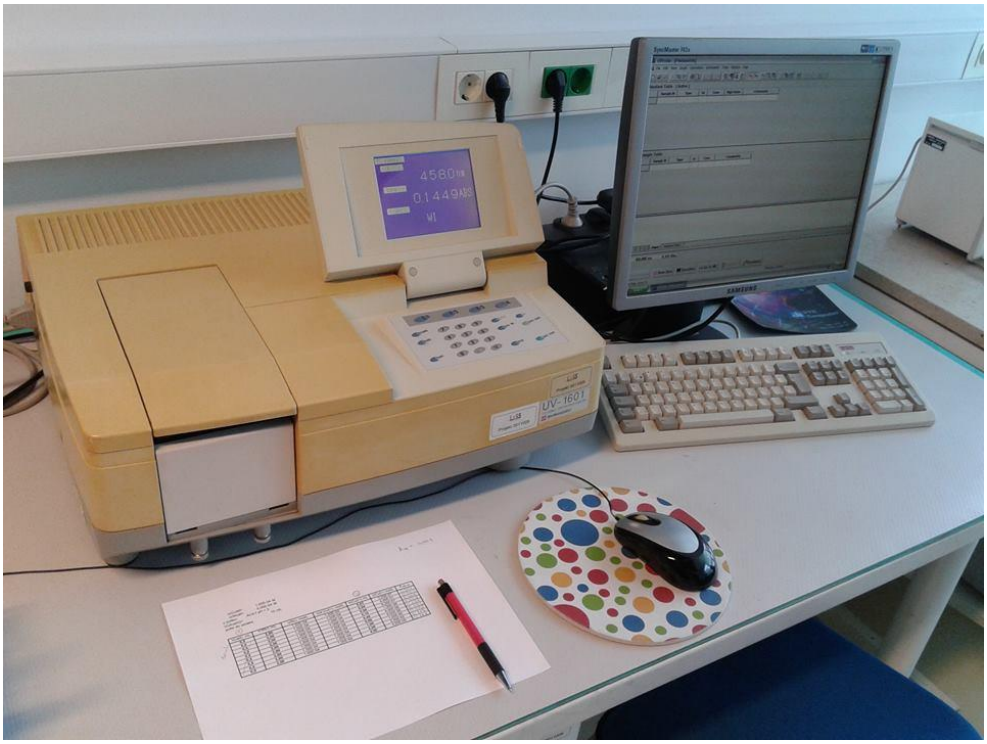
Izvagano je 0,0250 g $CuSO_4$ x $5H_2O$ i stavljeno u odmjernu tikvicu od 100 mL. Nadopunjeno je acetatno-boratno-fosfatnim puferom do oznake.

Priprema otopine neokuproina:

Izvagano je 0,0104 g neokuproina (koncentracija $5 \cdot 10^{-4}$ M), stavljeno u odmjernu tikvicu od 100 mL. Nadopunjeno acetatno-boratno-fosfatnim puferom do oznake.

Priprema otopine reducensa, hidroksilamin hidroklorid (10%):

Izvagano je 100 g hidroksilamin hidroklorida i otopljeno u destiliranoj vodi u odmjernoj tikvici od 1 L.



Slika 21. Spektrofotometrijsko određivanje bakra

U tikvice od 10 mL (8) su dodani 1 mL reducensa, određeni volumen otopine bakra (0,02 mL, 0,04 mL, 0,08 mL, 0,10 mL, 0,40 mL, 0,80 mL, 1,00 mL, 2,00 mL), te 2 mL

neokuproina. Potrebno je reducirati bakar od Cu^{2+} do Cu^{+}, kako bi Cu^{+} reagirao s ligandom Nc. Reakcijom Cu^{+} i liganda formira se kompleks koji daje žuto obojenje. Tako pripremljenim otopinama je očitana apsorbancija pri valnoj duljini 458 nm.

Primijenjena metoda se temelji na kompleksometrijskoj reakciji :

$$Cu^{+} + 2Nc \rightarrow Cu(Nc)_2^{+} \text{ (žuto obojenje)} \qquad (9)$$

Na temelju predložene metode provedeno je mjerenje u kojem se mijenjala koncentracija bakra kako bi se konstruirala krivulja umjeravanja.

U tri tikvice je dodano 1 mL reducensa, 2 mL neokuproina te u svaku tikvicu po 1 mL uzorka koji je ispitivan. Nadopunjeno je acetatno-boratno-fosfatnim puferom do oznake. Tako pripremljenim otopinama je izmjerena apsorbancija pri valnoj duljini od 458 nm.

2.2.13. POTENCIOMETRIJSKO ODREĐIVANJE BAKRA U UZORKU ORGANSKO MINERALNOG SUPSTRATA

Priprema 0,1 M $Cu(NO_3)_2$ otopine:

Izvagano je 1,208 g $Cu(NO_3)_2$ i dodano u odmjernu tikvicu od 50 mL. Nadopunjeno je destiliranom vodom do oznake.

Priprema 0,01 M $Cu(NO_3)_2$ otopine:

Uzeto je 5 mL pripremljene 0,1 M $Cu(NO_3)_2$ otopine u tikvicu od 50 mL i nadopunjeno destiliranom vodom do oznake.

Priprema HNO_3 otopina:

Izračun koncentracije osnovne otopine HNO_3

$\rho(HNO_3) = 1{,}4 \cdot 10^3 \text{ g L}^{-1}$

$w = 65\% = 0{,}65$

$M(HNO_3) = 63{,}01 \text{ g mol}^{-1}$

$$c_{kis.} = \frac{n_{kis.}}{V_{otop.}} = \frac{m_{kis.}}{M_{kis.} \cdot V_{otop.}} = \frac{m_{otop.} \cdot w}{M_{kis.} \cdot V_{otop.}} = \frac{\rho \cdot w}{M_{kis.}}$$

$$c_{kis.} = \frac{1{,}4 \cdot 10^3\ gL^{-1} \cdot 0{,}65}{63{,}01 gmol^{-1}} = 14{,}44\ M$$

- *Priprema 1 M HNO_3*

1,74 mL osnovne otopine HNO_3 koncentracije 14,44 M dodano je u odmjernu tikvicu od 25 mL. Tikvica je nadopunjena destiliranom vodom do oznake.

- *Priprema 10^{-2} M HNO_3*

1 mL 1 M HNO_3 je dodano u odmjernu tikvicu od 100 mL i nadopunjeno destiliranom vodom do oznake.

- *Priprema 10^{-4} M HNO_3*

U odmjernu tikvicu od 100 mL je dodano 1 mL 10^{-2} M HNO_3 i razrijeđeno sa destiliranom vodom do oznake.

Priprema 0,1 M KNO_3 otopine:

U odmjernu tikvicu od 1000 mL izvagano je 10,111 g KNO_3 i razrijeđeno sa destiliranom vodom do oznake. pH-vrijednost otopine iznosi 6.

Prije potenciometrijskog određivanja bakrovih iona u ispitivanim uzorcima tla i biljke, testirana je bakar ion-selektivna elektroda prema bakrovim (II) ionima u svrhu provjere odziva.

Tijekom mjerenja temperatura je bila konstantna (25°C), kao i miješanje pomoću magnetske miješalice koja je bila namještena na 200 okretaja u minuti.

1. Testiranje bakar ion-selektivne elektrode je provedeno u 0,1 M otopini KNO_3 pri pH-vrijednosti 6. Ispitivan je odziv elektrode u neutralnom mediju. Dodano je 50 mL otopine u ćeliju, te je u nju dodavana određena količina 0,01 M i 0,1 M otopine $Cu(NO_3)_2$. Mjeren je potencijal svakih 20 sekundi.
2. Utjecaj pH na odziv elektrode. U ćeliju je dodano 50 mL 0,1 M KNO_3 (pH=6) i dodavano 10^{-4} M HNO_3 kako bi smanjili pH-vrijednost. S obzirom da se vrijednost pH dodatkom HNO_3 ove koncentracije sporo smanjivala, dodavana je 1 M HNO_3. Nakon provedenih ispitivanja, odlučeno je da će se sva mjerenja provoditi pri pH 2.

3. Testiranje bakar ion-selektvine elektrode pri pH=2. U ćeliju je dodano 50 mL HNO_3 (koncentracije 0,01 M), dodavane su određene količine 0,01 M i 0,1 M otopine $Cu(NO_3)_2$. Potencijal se mjeri svakih 20 sekundi.

4. Obzirom da je uzorak organsko mineralnog supstrata raščinjavan u otopini zlatotopke, teoretski je utvrđeno da će prisustvo klorida ometati daljnja ispitivanja. Zato su dalje vršena testiranja elektrode uz dodatak i uz eliminaciju kloridnih iona.

5. Testiranje bakar ion-selektivne elektrode uz dodatak Cl^- iona. U ćeliju je dodano 50 mL 0,01 M otopine HNO_3. Izvagano je 4,15 g NaCl, (dobiveno proračunom), te otopljeno. Pripremljenoj otopini su dodane određene količine 0,01 M i 0,1 M otopine $Cu(NO_3)_2$. Potencijal je mjeren svakih 20 sekundi.

Izračun potrebne količine kloridnih iona:

$\rho(HCl) = 1{,}18 \cdot 10^3\ gL^{-1}$

$M(HCl) = 36{,}46\ gmol^{-1}$

w = 36,5% = 0,365

c(HCl) iz zlatotopke

$$c_{kis.} = \frac{n_{kis.}}{V_{otop.}} = \frac{m_{kis.}}{M_{kis.} \cdot V_{otop.}} = \frac{m_{otop.} \cdot w}{M_{kis.} \cdot V_{otop.}} = \frac{\rho \cdot w}{M_{kis.}}$$

$$c_{kis.} = \frac{1{,}15 \cdot 10^3\ gL^{-1} \cdot 0{,}365}{36{,}46 gmol^{-1}} = 11{,}81\ M$$

$HCl:HNO_3 = 3:1$

$V(HCl)_{zlatotopka} = 6\ mL = 6 \cdot 10^{-3}\ L$

$$c = \frac{n}{V} \rightarrow n = c \cdot V$$

$$n(HCl)_{zlatotpka} = c(HCl)_{zlatotopka} \cdot V(HCl)_{zlatotopka}$$

$$n(HCl)_{zlatotopka} = 11{,}81\ M \cdot 6 \cdot 10^{-3} L = 0{,}07086\ mol$$

$V(HCl)_{50mL} = 50\ mL = 50 \cdot 10^{-3}\ L$ (odmjerna tikvica od 50 mL)

$$c(HCl)_{50mL} = \frac{n(HCl)_{50mL}}{V(HCl)_{50mL}}$$

$$c(HCl)_{50mL} = \frac{0{,}07086\ mol}{50 \cdot 10^3 L} = 1{,}42\ \frac{mol}{L}$$

n(Cl^-)=?

$$n(Cl^-) = c(HCl)_{50mL} \cdot V(HCl)_{50mL}$$

$$n(Cl^-) = 1{,}42\ \frac{mol}{L} \cdot 50 \cdot 10^{-3} L = 0{,}071\ mol$$

$$n(Cl^-) = n(NaCl) = 0{,}071 mol$$

$$n(NaCl) = \frac{m(NaCl)}{m(NaCl)} \rightarrow m(NaCl) = n(NaCl) \cdot M(NaCl)$$

$$m(NaCl) = 0{,}071 mol \cdot 58{,}442 \frac{g}{mol} = 4{,}15\ g$$

Ova mjerenja su ponovljena 3 puta. Podaci dobiveni drugim i trećim mjerenjem su se podudarali s prethodnim, što znači da elektroda ima dobar odziv pri radnim uvjetima.

6. U prethodno pripremljene realne uzorke dodani su kloridni ioni (iz NaCl). Dodatkom krutog NaOH i zasićene otopine NaOH pH-vrijednost je spuštena na 2. Tako pripremljenim uzorcima je izmjeren potencijal.
7. 2 mL realnih uzoraka je stavljeno u kivete te dodan određen volumen 0,1 M $AgNO_3$ (izračunat iz stehiometrije). Otopina je centrifugirana. Dekantiranjem je odvojen filtrat od taloga. Dobiveni talog je osušen i izvagan.

   Izračun količine $AgNO_3$, potrebne za taloženje kloridnih iona

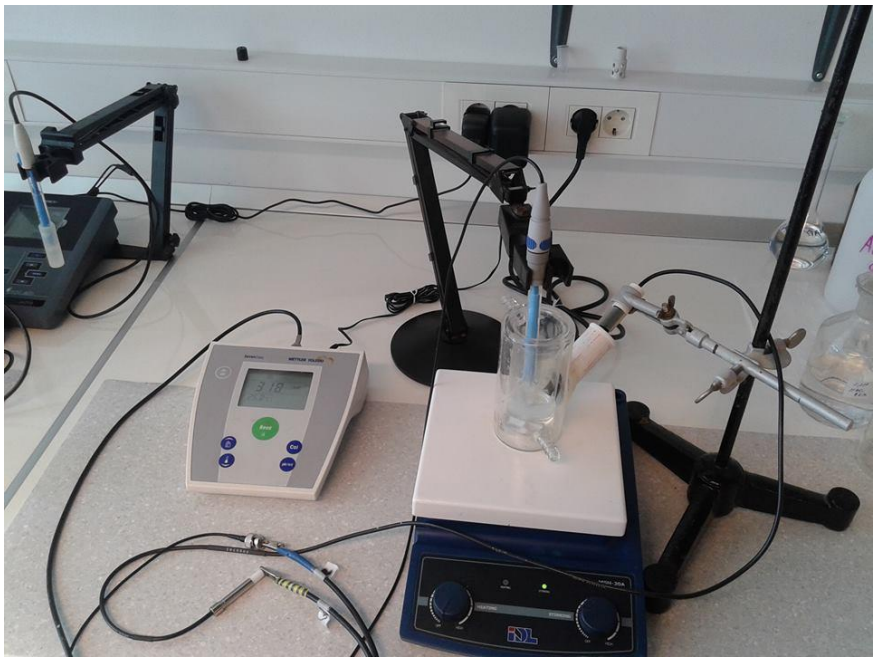
$$c(AgNO_3) \cdot V(AgNO_3) = c(HCl) \cdot V(HCl)$$

$$V(AgNO_3) = \frac{c(HCl) \cdot V(HCl)}{c(AgNO_3)} = \frac{1{,}42 gmoL^{-1} \cdot 2 \cdot 10^{-3} L}{0{,}1\ molL^{-1}} = 0{,}0284\ L = 28{,}4 mL$$



Slika 22. Centrifuga

8. Iz mase izvaganih taloga izračunati su volumeni $AgNO_3$ koje je potrebno dodavati filtratima kako bi se uklonili kloridni ioni. Nakon što je $AgNO_3$ dodan, otopina je izmiješana te filtrirana, a talog je stavljen na sušenje. Osušen talog je potrebno izvagati. Filtratu je dodatkom kristalnog NaOH i zasićene otopine NaOH pH-vrijednost spuštena na 2. Pripremljenim uzorcima je izmjeren potencijal. Masa taloga je ostala ista.



Slika 23. Elektrokemijska ćelija sa elektrodama za mjerenje potencijala

2.2.14. PRIPREMA UZORKA BILJKE

Biljke su deset dana sušene na sobnoj temperaturi. Izvagane su određene mase biljnog materijala (list, stabljika i korijen) i stavljene u porculanski lončić. Mase su 0,1327g, 0,4900g te 0,2846g. Nakon toga je porculanski lončić s biljnim materijalom stavljen u žarnu peć preko noći na temperaturi od 500°C. Ostavljeno je da se ohladi. Koncentracija bakra (Cu) je određivana u uzorku biljke koja je zalijevana samo s vodom, u uzorku biljke koja je zalijevana samo s otopinom bakra te u uzorku biljke koja je rasla u humusu s dodanim letećim pepelom. U humusu s ostalim dodatcima (oklasak, ljuska od jaja i zeolit) nije se razvila biljka u dovoljnoj količini za analizu.



Slika 24. Biljke u porculanskim lončićima



Slika 25. Peć s uzorcima

2.2.14.1. POTENCIOMETRIJSKO ODREĐIVANJE BAKRA U UZORKU BILJKE

Ohlađeni sadržaj je otopljen u 5 mL 20 % HNO_3 (po potrebi zagrijavati dok se sve ne otopi) i profiltriran. Filtrat je razrijeđen s destiliranom vodom u odmjernoj tikvici od 25 mL. Tako pripremljenoj otopini je očitan potencijal.

2.2.14.2. SPEKTROFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE BAKRA U UZORKU BILJKE

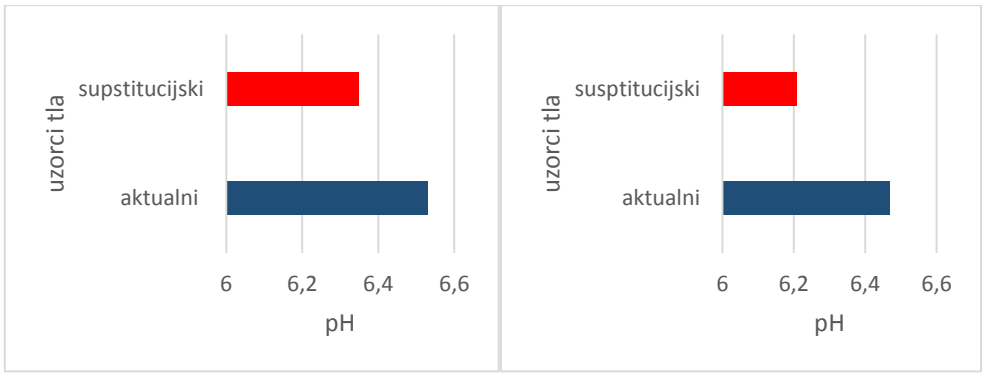
Pripremljene su otopine različitih koncentracija bakra ($2x10^{-7}$ $molL^{-1}$, $4x10^{-7}$ $molL^{-1}$, $8x10^{-7}$ $molL^{-1}$, $1x10^{-6}$ $molL^{-1}$, $4x10^{-6}$ $molL^{-1}$, $8x10^{-6}$ $molL^{-1}$, $1x10^{-5}$ $molL^{-1}$, $2x10^{-5}$ $molL^{-1}$). Izmjerena je apsorbancija tako pripremljenih otopina pri valnoj duljini od 458 nm kako bi se dobila krivulja umjeravanja. Otopina uzoraka je pripremljena na isti način (postupak opisan u poglavlju 2.2.12).

1. REZULTATI I RASPRAVA

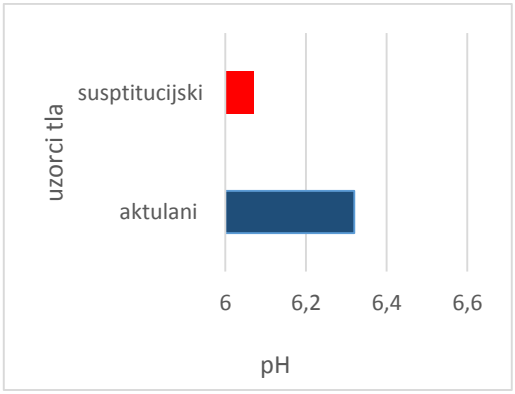
3.1. KISELOST ORGANSKO MINERALNOG SUPSTRATA

Tablica 2. Aktualni i supstitucijski aciditet različitih uzoraka

Uzorak	**Aktualni aciditet**	**Grupa tla**	**Supstitucijski aciditet**	**Grupa tla**
organsko mineralni supstrat prije sadnje biljke (1)	6,53	slabo kisela do neutralna	6,35	slabo kisela do neutralna
Organsko mineralni supstrat nakon sadnje biljke (2)	6,47	slabo kisela do neutralna	6,21	slabo kisela do neutralna
Organsko mineralni supstrat nakon sadnje biljke zalijevan otopinom $CuSO_4$ (3)	6,32	slabo kisela do neutralna	6,02	slabo kisela do neutralna



Slika 26. Aktualni i supstitucijski aciditet organsko mineralnog supstrata prije i nakon sadnje biljke



Slika 27. Aktualni i supstitucijski aciditet organsko mineralnog supstrata zalijevanog otopinom $CuSO_4$

Prema dobivenim rezultatima analize pH-vrijednosti, organsko mineralni supstrat pripada grupi slabo kiselih do neutralnih tla. U tablici 2. je prikazano koliko iznosi aktualni (uzorci tretirani destiliranom vodom) i supstitucijski aciditet (uzorci tretirani 0,1 M KCl). Vrijednosti pH nakon sadnje biljke su se smanjili, ali ispitivani humusni supstrat još uvijek pripada istoj grupi tala. Uvidom u literaturu, dobiveni pH ukazuje da je ispitivani organsko mineralni supstrat pogodan za rast i razvoj biljke koju smo posadili.

3.2. KARBONATI

Tablica 3. Prikaz udjela karbonata u uzorcima

Karbonati	**Interpretacijske vrijednosti**
<10%	slabo karbonatno
10-30%	srednje karbonatno
<30%	jako karbonatno

Izračun udjela karbonata u organsko mineralnom supstratu:

1. put: 15.5.2017.

m(uzorka):1,0065g

m_1: 128,5718 g

m_2: 128,5746g

$CaCO_3$ (%) : (m1-m2)/m ×100

$CaCO_3$:(128,5718-128,5746) / 1,0065 ×100 =-0,278%

$CaCO_3$: -0,278%

Zbog dobivene negativne vrijednosti za udjele karbonata u uzorku, ponovno je provedeno ispitivanje na karbonate. Masa dobivena nakon 2 sata je veća nego masa na početku.

2.put: 17.5.2017.

m(uzorka):1,0053g

m_1: 118,2323 g

m_2: 118,2352g

$CaCO_3$ (%) : (m1-m2)/m ×100

$CaCO_3$:(118,2323 g -118,2352 g) / 1,0053 g × 100 =-0,2884%

$CaCO_3$: -0,2884%

Napomena: m_1 – masa Erlenmeyer tikvice, HCl, uzorak, staklena cjevčica na početku; m_2 - masa Erlenmayer tikvice, HCl, uzorak, staklena cjevčica nakon 2 sata

I nakon drugog mjerenja, rezultat je negativan. Masa nakon 2 sata veća je od mase na početku. Količina karbonata je neznatno mala, što je i očekivano s obzirom da se radi o organsko mineralnom supstratu, kod kojeg na deklaraciji nije naveden udio karbonata. Obzirom da su karbonati u tlu uglavnom porijeklom od trošenja vapnenaca, ne može se ni očekivati velika količina u ispitivanom uzorku.

3.3. FIZIOLOŠKI AKTIVNO VAPNO CaO (%)

Tablica 4. Razine opskrbljenosti tla fiziološki aktivnim vapnom (%)

A	**<10,0**	**niska razina**
B	10,0-15,0	srednje umjerena razina
C	15,1-20,0	umjerena razina
D	20,1-25,0	povišena razina
E	>25,0	visoka razina

Izračun fiziološki aktivnog vapna CaO (%) u organsko mineralnom supstratu:

1. put:
N : 8 mL
n : 8 mL

%CaO = (N-n) · 5
%CaO = (8 mL – 8 mL) = 0

2.put:
N : 8 mL
N : 8 mL

%CaO = (N-n) · 5
%CaO = (8 mL – 8 mL) = 0

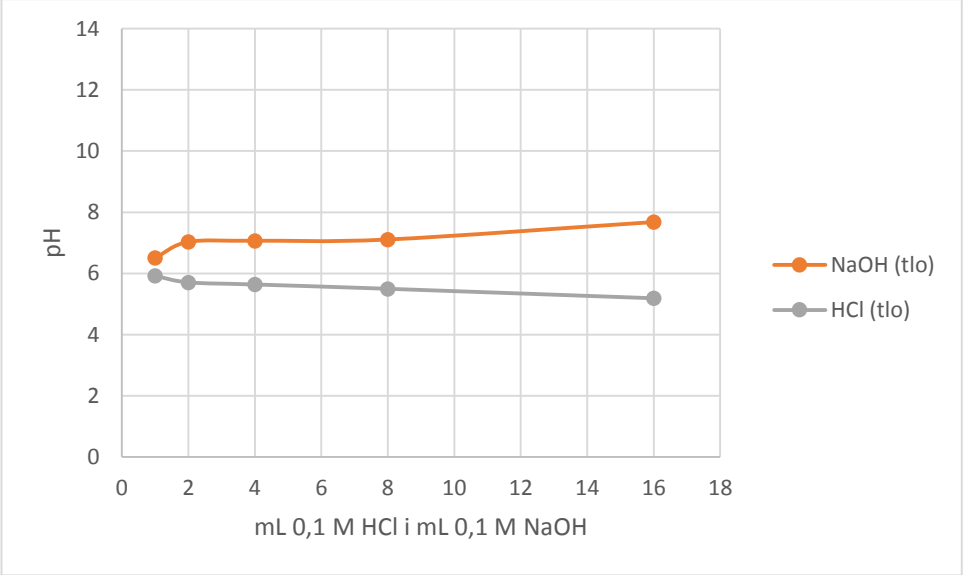
Dokazano je da organsko mineralni supstrat nije „opskrbljen“ vapnom.

Vapno se dodaje tlu kako bi se osigurala odgovarajuća kiselost za rast biljaka. S obzirom na rezultate dobivene pri određivanje pH vrijednosti organsko mineralnog supstrata, tlo je pogodno za rast biljaka, pa mu nije potrebno dodavati vapno.

3.4. PUFERSKA SPOSOBNOST

Tablica 5. pH – vrijednost kiseline/lužine u organsko mineralnom supstratu

	pH				
	V(mL)	NaOH	NaOH (tlo)	HCl	HCl (tlo)
Organsko mineralni supstrat	1	10,65	6,51	3,00	5,92
	2	11,03	7,03	2,73	5,71
	4	11,40	7,07	2,46	5,64
	16	12,04	7,68	1,89	5,19



Slika 28. Puferska sposobnost mineralno organskog supstrata prilikom dodatka 0,1 M NaOH i 0,1 M HCl

Sa slike se može uočiti da u uzorku postoji bolja puferska sposobnost u kiselim medijima.

3.5. ALUMINIJ U ORGANSKO MINERALNOM SUPSTRATU

Prema postupku koji je opisan u poglavlju 2.2.6., izvršen je test na prisustvo željeza. Nije došlo do pojave rozog obojenja, što je znak da nema željeza.

Daljnjom analizom organsko mineralnog supstrata utvrđena je izrazito mala količina aluminija.

Kako je toksičnost aluminija najvažniji limitirajući faktor rasta biljke, koji uzrokuje slab razvoj korijena i spor rast biljke, dobivene vrijednosti aluminija ukazuju da je ispitivani organsko mineralni supstrat povoljan za sadnju i rast odabrane biljke.

Izračun količine aluminija u organsko mineralnom supstratu:

V(0,1 M NaOH) = 0,05 mL

f(0,1 M NaOH) = 0,9828

m.e. Al/100 g tla = V(0,1 M NaOH) · f(0,1 M NaOH) · 0,05

m.e. Al/100 g tla = 0,05 mL · 0,9828 · 0,05 = 0,00246

mg Al/100 g tla = m.e. Al/100 g tla · 9

mg Al/100 g tla = 0,00246 · 9 = 0,0221

3.6. HUMUS

Humus je najznačajniji izvor dušika u tlu, ali i drugih elemenata (fosfor, sumpor, bor, molibden) neophodnih za rast i razvoj biljaka.

Tablica 6. Klasifikacija tala prema udjelu humusa (prema Gračaninu)

Tlo	**Humus (%)**
vrlo slabo humozno	<1
slabo humozno	1-3
dosta humozno	3-5
jako humozno	5-10
vrlo jako humozno	>10

Izračun količine humusa u organsko mineralnom supstratu:

1. put:

m(tla) = 0,2633 g

V_1 (0,1 M $KMnO_4$) = 50 mL

V_2 (0,1 M $KMnO_4$) = 5,5 mL

V_3 (0,1 M $H_2C_2O_4$) = 5,5 mL

V_{1+2} = 50 mL + 5,5 mL = 55,5 mL

V_3 = 37,8 mL

$V_{1+2} - V_3$ = 55,5 mL – 5,5 mL = 50 mL

$$\omega(C) = \frac{V \times 0{,}000514\ g}{m\ (tla)} \times 100$$

$$\omega(C) = \frac{50 \times 0{,}000514\ g}{0{,}2633\ g} \times 100$$

ω (C) = 9,76%

Poznato je da na 100 dijelova humusa ima oko 58 dijelova ugljika (100 : 58 = 1,72), što znači da maseni udio ugljika treba pomnožiti s 1,72 da bi se dobio maseni udio humusa u uzetoj probi.

9,76% × 1,72 = 16,79%

Izrazito velika količina humusa je prisutna te se analiza provodi još jednom.

2. put:

m(tla) = 0,2657 g

V_1 (0,1 M $KMnO_4$) = 50 mL

V_2 (0,1 M $KMnO_4$) = 0,4 mL

V_3 (0,1 M $H_2C_2O_4$) = 1,7 mL

V_{1+2} = 50 mL + 0,4 mL = 50,4 mL

V_3 = 1,7 mL

$V_{1+2} - V_3$ = 50,4 mL – 1,7 mL = 48,7 mL

$$\omega(C) = \frac{V \times 0{,}000514\ g}{m\ (tla)} \times 100$$

$$\omega(C) = \frac{48{,}7 \times 0{,}000514\ g}{0{,}2657\ g} \times 100$$

ω (C) = 9,42%

Poznato je da na 100 dijelova humusa ima oko 58 dijelova ugljika (100 : 58 = 1,72), što znači da maseni udio ugljika treba pomnožiti s 1,72 da bi se dobio maseni udio humusa u uzetoj probi.

9,42% × 1,72 = 16,20%

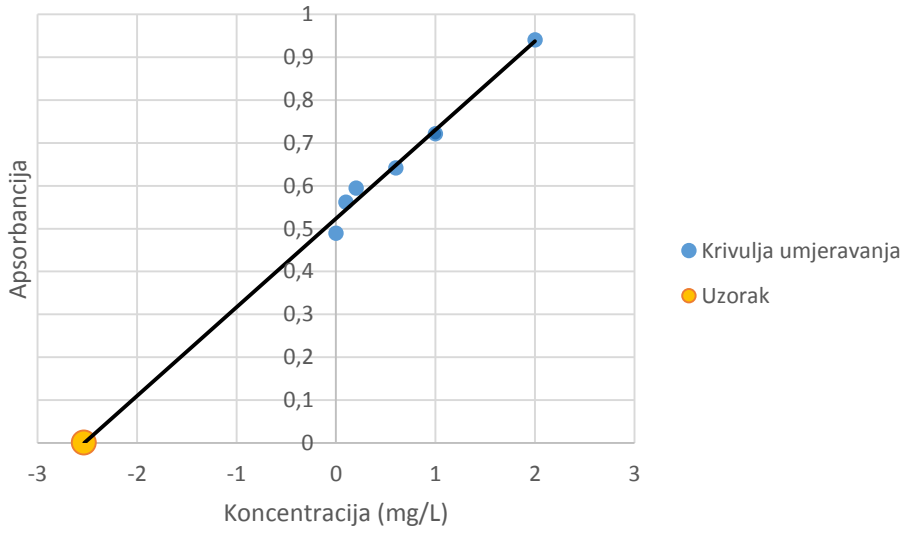
S obzirom na dobivene vrijednosti udjela humusa u uzorcima (16,20% i 16,79%) ovaj organsko mineralni supstrat spada u grupu vrlo jako humoznog tla. Ovakav rezultat je i bio očekivan jer je ovo supstrat obogaćen humusom.

3.7. AMONIJAČNI DUŠIK U ORGANSKO MINERALNOM SUPSTRATU

Provedena spektrofotometrijska metoda nije pogodna za određivanje količine amonijačnog dušika u organsko mineralnom supstratu. Naime, otpipetirani su volumeni od 1mL i 5mL alikvota. Slijedom toga očekivala se i pet puta veća koncentracija amonijačnog dušika u tikvici u kojoj je otpipetirano 5 mL alikvota. Kako dobiveni rezultati nisu odgovarali očekivanim, zaključeno je da će se provesti metoda standardnog dodatka.

Tablica 7. Apsorbancija dušika u supstratu prije i nakon sadnje biljke

Koncentracija, mg/L	**Apsorbancija prije sadnje biljke**	**Apsorbancija nakon biljke**
0,000	0,4893	0,2393
0,100	0,5618	0,3212
0,200	0,5943	0,3084
0,600	0,6420	0,4203
1,000	0,7210	0,5102
2,000	0,9407	0,7845



Slika 29. Sadržaj dušika u organsko mineralnom supstratu prije sadnje biljke

Izračun sadržaja dušika u organsko mineralnom supstratu prije sadnje biljke:

Koncentracija dušika iz jednadžbe pravca pri apsorbanciji, A = 0:

Abs = 0,20721·koncentracija + 0,52350

0=0,20721·koncentracija + 0,52350

$\text{Koncentracija(dušika)}_{\text{tikvica 50mL}} = 2{,}526 \text{ mg/L} = c(N_2)_{\text{tikvica}}$

To je koncentracija koja se nalazi u našem uzorku u odmjernoj tikvici.

Koncentracija dušika u filtratu:

$\text{Koncentracija(dušika)}_{\text{filtrat}} = c(N_2)_{\text{tikvica}} \cdot 10 = 2{,}526 \text{ mg/L} \cdot 10 = 25{,}26 \text{ mg/L} = c(N_2)_{\text{filtrat}}$

Masa dušika u tikvici od 100 mL:

$V_{\text{tikvice}} = 100 \text{ mL} = 0{,}1 \text{ L}$

$m(N_2) = c(N_2)_{\text{filtrat}} \cdot V_{\text{tikvice}} = 25{,}26 \text{ mg/L} \cdot 0{,}1 \text{ L} = 2{,}526 \text{ mg}$

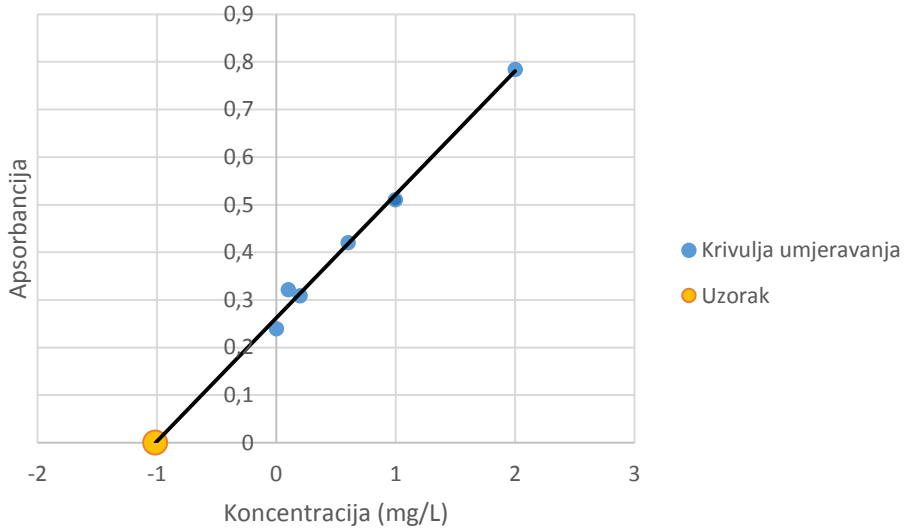
Količina dušika po 1 kilogramu organsko mineralnog supstrata:

2,526 mg ~ 20 g

$m(N_2)$ ~ 1000 g (1 kg)

$m(N_2)$ = (1000 g · 2,526 mg) / 20 g = 126,3 mg / 1000 g organsko mineralnog supstrata

$m(N_2)$ = 126,3 mg N_2 /1 kg organsko mineralnog supstrata



Slika 30. Sadržaj dušika u organsko mineralnom supstratu nakon sadnje biljke

Izračun sadržaja dušika u organsko mineralnom supstratu nakon sadnje biljke:

Koncentracija dušika iz jednadžbe pravca pri apsorbanciji, A = 0:

Abs = 0,25933·koncentracija + 0,26210

0=0,25933·koncentracija + 0,26210

Koncentracija(dušika)$_{\text{tikvica 50mL}}$ = 1,011 mg/L = c$(N_2)_{\text{tikvica}}$

To je koncentracija koja se nalazi u našem uzorku u odmjernoj tikvici.

Koncentracija dušika u filtratu:

$\text{Koncentracija(dušika)}_{\text{filtrat}} = c(N_2)_{\text{tikvica}} \cdot 10 = 1{,}011 \text{ mg/L} \cdot 10 = 10{,}11 \text{ mg/L} = c(N_2)_{\text{filtrat}}$

Masa dušika u tikvici od 100 mL:

$V_{\text{tikvice}} = 100 \text{ mL} = 0{,}1 \text{ L}$

$m(N_2) = c(N_2)_{\text{filtrat}} \cdot V_{\text{tikvice}} = 10{,}11 \text{ mg/L} \cdot 0{,}1 \text{ L} = 1{,}011 \text{ mg}$

Količina dušika po 1 kg organsko mineralnog supstrata:

1,011 mg ~ 20 g

$m(N_2)$ ~ 1000 g (1 kg)

$m(N_2) = (1000 \text{ g} \cdot 1{,}011 \text{ mg}) / 20 \text{ g} = 50{,}55 \text{ mg} / 1000 \text{ g}$ organsko mineralnog supstrata

$m(N_2) = 50{,}55$ mg N_2 / 1 kg organsko mineralnog supstrata

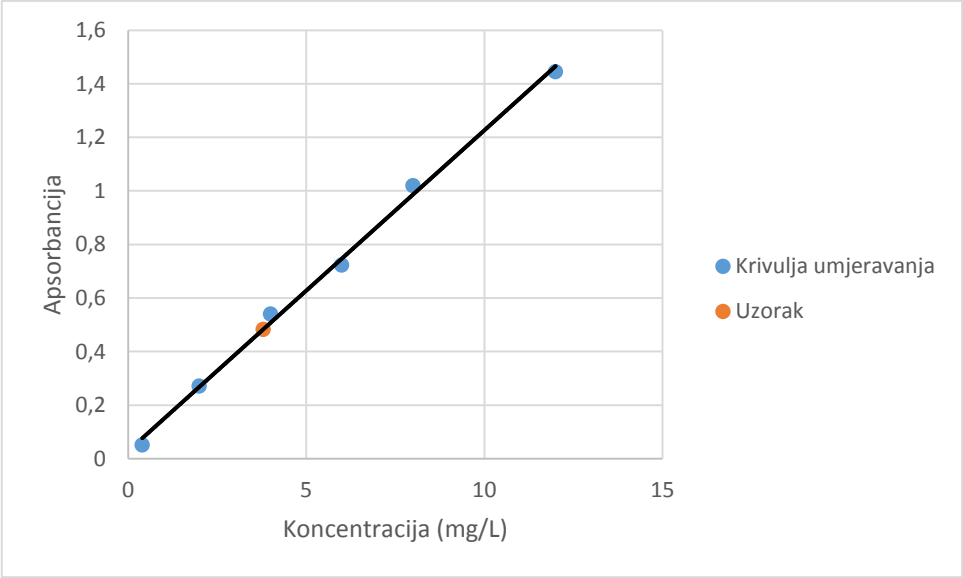
Iz rezultata se može zaključiti da se količina dušika smanjila. Takvi rezultati su i očekivani s obzirom da je dušik jedno od biljnih hranjiva, pa ga je biljka iskoristila za svoj rast.

3.8. LAKOPRISTUPAČNI FOSFOR U ORGANSKO MINERALNOM SUPSTRATU

Pripravljanjem standardnih otopina za ovu metodu dobili smo krivulju umjeravanja. Na spektrofotometru pri valnoj duljini od 680 nm je očitana apsorbancija.

Tablica 8. Apsorbancija fosfora u supstratu prije i nakon sadnje biljke

Koncentracija, mg/L	**Apsorbancija prije sadnje biljke**	**Apsorbancija nakon biljke**
0,4	0,0516	0,0145
2	0,2711	0,1852
4	0,5397	0,3765
6	0,7232	0,5821
8	1,0202	0,7678
12	1,4452	1,0230



Slika 31. Sadržaj P_2O_5 u uzorku organsko mineralnog supstrata prije sadnje biljke

Izračun sadržaja P_2O_5 u organsko mineralnom supstratu prije sadnje biljke:

Koncentracija P_2O_5 iz jednadžbe pravca pri apsorbanciji, A = 0,4828:

Abs = 0,1198·koncentracija + 0,028

0,4828 = 0,1198·koncentracija + 0,028

Koncentracija$(P_2O_5)_{tikvica\ 50mL}$ = 3,796 mg/L = $c(P_2O_5)_{tikvica}$

To je koncentracija koja se nalazi u našem uzorku, u tikvici (razrijeđeno 10 puta).

Koncentracija P_2O_5 u filtratu:

Koncentracija$(P_2O_5)_{filtrat}$ = $c(P_2O_5)_{tikvica}$ · 10 =3,796 mg/L · 10 = 37,96 mg/L = $c(N_2)_{filtrat}$

Masa dušika u tikvici od 100 mL:

$V_{tikvice}$ =100 mL = 0,1 L

$m(P_2O_5) = c(P_2O_5)_{filtrat} \cdot V_{tikvice}$ = 37,96 mg/L · 0,1 L = 3,796 mg

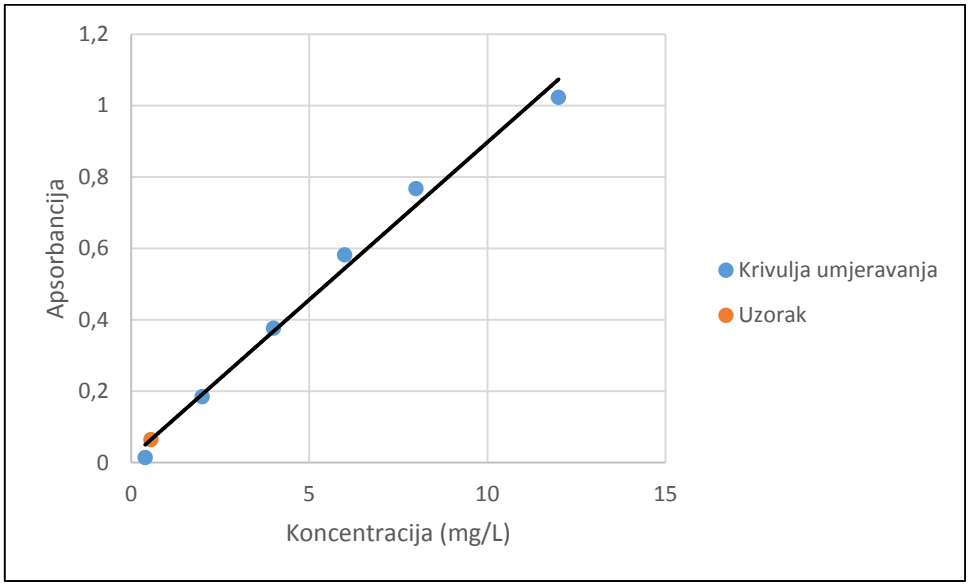
Količina P_2O_5 po 1 kilogramu organsko mineralnog supstrata:

3,796 mg ~ 5 g

$m(P_2O_5)$ ~ 1000 g (1 kg)

$m(P_2O_5)$ = (1000 g · 3,796 mg) / 5 g = 759,2 mg / 1000 g organsko mineralnog supstrata

$m(P_2O_5)$ = 759,2 mg P_2O_5 /1 kg organsko mineralnog supstrata



Slika 32. Sadržaj P_2O_5 u uzorku organsko mineralnog supstrata nakon sadnje biljke

Izračun sadržaja P_2O_5 u organsko mineralnom supstratu prije sadnje biljke:

Koncentracija P_2O_5 iz jednadžbe pravca pri apsorbanciji, A = 0,0645:

Abs = 0,0882·koncentracija + 0,0152

0,0645 = 0,0882·koncentracija + 0,0152

Koncentracija$(P_2O_5)_{\text{tikvica 50mL}}$ = 0,559 mg/L = $c(P_2O_5)_{\text{tikvica}}$

To je koncentracija koja se nalazi u našem uzorku, u tikvici (razrijeđeno 10 puta).

Koncentracija P_2O_5 u filtratu:

Koncentracija$(P_2O_5)_{\text{filtrat}}$ = $c(P_2O_5)_{\text{tikvica}}$ · 10 = 0,559 mg/L · 10 = 5,59 mg/L = $c(N_2)_{\text{filtrat}}$

Masa P_2O_5 u tikvici od 100 mL:

V_{tikvice} =100 mL = 0,1 L

$m(P_2O_5) = c(P_2O_5)_{\text{filtrat}} \cdot V_{\text{tikvice}}$ = 5,59 mg/L · 0,1 L = 0,559 mg

Količina P_2O_5 po 1 kilogramu organsko mineralnog supstrata:

0,559 mg ~ 5 g

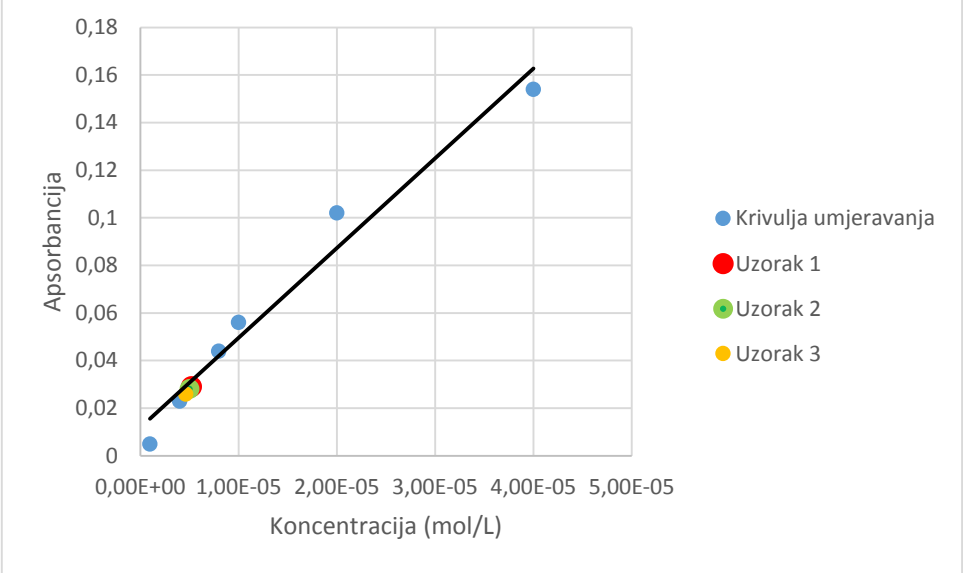
$m(P_2O_5)$ ~ 1000 g (1 kg)

$m(P_2O_5)$ = (1000 g · 0,559 mg) / 5 g = 111,8 mg / 1000 g organsko mineralnog supstrata

$m(P_2O_5)$ = 111,8 mg P_2O_5 /1 kg organsko mineralnog supstrata

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da se količina fosfora smanjila prije i nakon sadnje biljke u organsko mineralnom supstratu. Dokazano je da je biljka iskoristila fosfor za svoj rast i razvoj.

3.9. SADRŽAJ BAKRA U UZORKU ORGANSKO MINERALNOG SUPSTRATA ODREĐIVAN SPEKTROFOTOMETRIJSKI



Slika 33. Grafički prikaz sadržaja bakra u uzorku organsko mineralnog supstrata, bez eliminacije klorida, određen spektrofotometrijski

Primjer izračuna količine bakra u uzorku organsko mineralnog supstrata zalijevanog s vodom, bez eliminacije klorida (Cl^-), (Uzorak 1):

V_1 = 10 mL = 10 x 10^3 dm^3 (1 mL uzorka razrijeđen na način opisan u poglavlju 2.2.12.)

V_2 = 50 mL = 50 x 10^3 dm^3 (1 mL uzorka za tikvicu volumena 10 mL uzet iz tikvice od 50 mL, filtrat iz poglavlja 2.2.11. razrijeđen u tikvici od 50 mL)

V = 1 mL uzorka = 1 x 10^3 dm^3

Koncentracija izračunata iz grafa (označavamo sa 1):

c_1 = 5,25 x 10^{-6} mol Cu^{2+} dm^{-3}

Množina bakra u 10 mL:

$n_1 = c_1 \cdot V_1$ = 5,25 x 10^{-6} mol Cu^{2+} dm^{-3} · 10 x 10^{-3} dm^3 = 52,5 x 10^{-9} mol Cu^{2+}

Koncentracija 1 mL uzorka koji je uzet iz tikvice od 50 mL (označavamo sa 2):

c_2 (Cu^{2+}) = n_1 / V = 52,5 x 10^{-9} mol / 1 x 10^{-3} dm^3 = 52,5 x 10^{-6} mol Cu^{2+} dm^{-3}

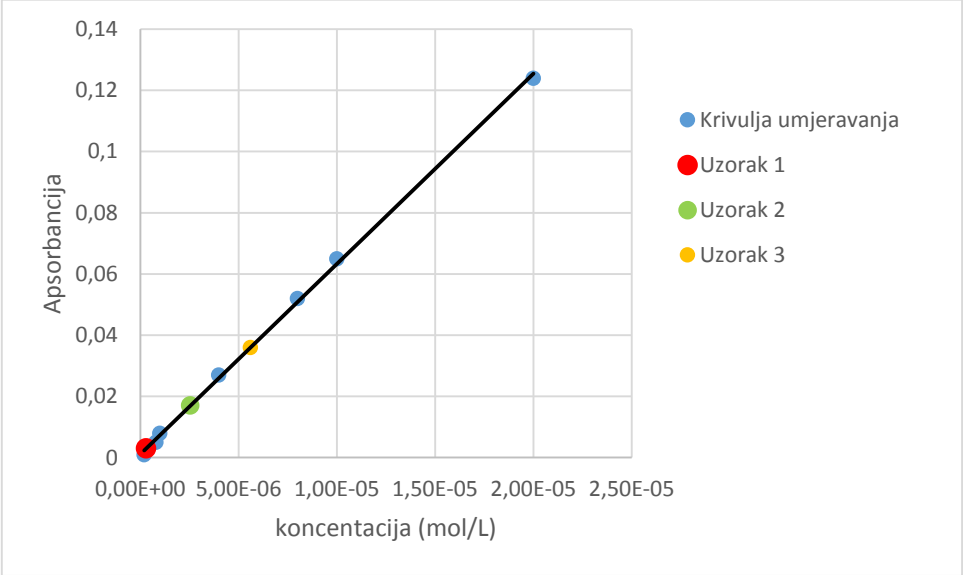
Množina bakra u 50 mL, odnosno u 1 gramu organsko mineralnog supstrata:

$n_2 = c_2$ (Cu^{2+}) · V_2 = 52,5 x 10^{-6} mol Cu^{2+} dm^{-3} · 50 x 10^{-3} dm^3 = 2625 x 10^{-9} mol Cu^{2+}

$$\frac{2625\ x\ 10^{-9} mol(Cu^{2+})}{1\ g\ organsko\ mineralnog\ susptrata} = \frac{2625\ x\ 10^{-6} mol\ (Cu^{2+})}{1\ kg\ zemlje}$$

m (Cu^{2+}) = n_2 · M(Cu^{2+}) = 2625 x 10^{-6} mol Cu^{2+} · 63,55 g mol^{-1} = 166818,75 x 10^{-6} g = 166,82 mg

m(Cu^{2+}) = 166,82 mg Cu^{2+} /1 kg organsko mineralnog supstrata



Slika 34. Grafički prikaz sadržaja bakra u uzorku organsko mineralnog supstrata, s eliminacijom klorida, određen spektrofotometrijski

Primjer izračuna količine bakra u uzorku organsko mineralnog supstrata zalijevanog s vodom, s eliminacijom klorida (Cl^-), (Uzorak 1):

V_1 = 13 mL = 13 x 10^3 dm^3 (1 mL uzorka razrijeđen na način opisan u poglavlju 2.2.12.)

V_2 = 50 mL = 50 x 10^3 dm^3 (1 mL uzorka za tikvicu volumena 10 mL uzet iz tikvice od 50 mL, filtrat iz poglavlja 2.2.11. razrijeđen u tikvici od 50 mL)

Koncentracija izračunata iz grafa (označavamo sa 1):

c_1 = 0,305 x 10^{-6} mol Cu^{2+} dm^{-3}

Množina bakra u 10 mL:

$n_1 = c_1 \cdot V_1 = 0{,}305 \times 10^{-6}$ mol Cu^{2+} $dm^{-3} \cdot 13 \times 10^{-3}$ $dm^3 = 3{,}965 \times 10^{-9}$ mol Cu^{2+}

Koncentracija 1 mL uzorka koji je uzet iz tikvice od 50 mL (označavamo sa 2):

$c_2 (Cu^{2+}) = n_1 / V = 3{,}965 \times 10^{-9}$ mol $/ 1 \times 10^{-3}$ $dm^3 = 3{,}965 \times 10^{-6}$ mol Cu^{2+} dm^{-3}

Množina bakra u 50 mL, odnosno u 1 gramu organsko mineralnog supstrata:

$n_2 = c_2 (Cu^{2+}) \cdot V_2 = 3{,}9654 \times 10^{-6}$ mol Cu^{2+} $dm^{-3} \cdot 50 \times 10^{-3}$ $dm^3 = 198{,}25 \times 10^{-9}$ mol Cu^{2+}

$$\frac{198{,}25\ x\ 10^{-9} mol(Cu^{2+})}{1\ g\ organsko\ mineralnog\ susptrata} = \frac{198{,}25\ x\ 10^{-6} mol\ (Cu^{2+})}{1\ kg\ zemlje}$$

$m (Cu^{2+}) = n_2 \cdot M(Cu^{2+}) = 198{,}25 \times 10^{-6}$ mol $Cu^{2+} \cdot 63{,}55$ g $mol^{-1} = 12598{,}79 \times 10^{-6}$ g = 12,59 mg

$m(Cu^{2+})$ = 12,59 mg Cu^{2+} /1 kg organsko mineralnog supstrata

Tablica 9. Sadržaj bakra u uzorku organsko mineralnog supstrata određen spektrofotometrijski

	$m(Cu^{2+})$ / 1 kg organsko mineralnog supstrata (mg Cu^{2+} / 1 kg), bez eliminacije klorida	**$m(Cu^{2+})$ / 1 kg organsko mineralnog supstrata (mg Cu^{2+} / 1 kg), eliminacija klorida**
Uzorak 1	166,82	12,59
Uzorak 2	160,46	85,41
Uzorak 3	147,75	222,82

Uzorak 1 – biljka u humusu zalijevana samo s vodom; Uzorak 2 – biljka u humusu zalijevana samo s otopinom bakra; Uzorak 3 – biljka u humusu s dodatkom letećeg pepela zalijevana samo s vodom

Kod uzoraka gdje nije provedena eliminacija klorida (Cl^-) vidljive su veće brojčane vrijednosti. Uzrok tome je prisutnost kloridnih iona. Dobivena vrijednost ne nalazi se u području očekivanog intervala, 20 – 100 mg C^{2+} / 1 kg, koji je dan na deklaraciji.

Uzorak 1 gdje je eliminiran klorid ima malu brojčanu vrijednost, koja nije unutar očekivanog intervala. Uzorak nije tretiran s otopinom $CuSO_4$ x 5 H_2O, već je zalijevan vodom. Nije bio u doticaju s Cu^{2+} ionima.

Uzorak 2 ima vrijednost unutar očekivanog intervala, organsko mineralni supstrat je pokupio Cu^{2+} ione iz otopine $CuSO_4$ x 5 H_2O kojom je bio zalijevan.

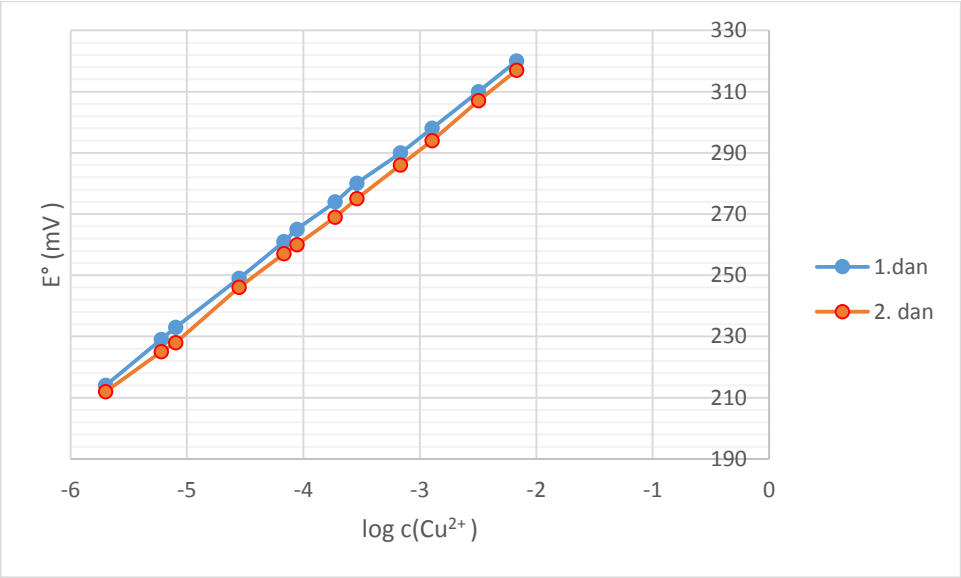
3.10. SADRŽAJ BAKRA U UZORKU ORGANSKO MINERALNOG SUPSTRATA ODREĐIVAN POTENCIOMETRIJSKI

Tablica 10. Testiranje elektrode (Cu^{2+}) u 0,1 M KNO_3 (pH = 6) →1.dan

V(Cu(NO₃)₂), µL	**c(Cu(NO₃)₂), M**	**$c(Cu^{2+})_{otopina}$, molL^{-1}**	**E° , Mv**
0	0,0		192
10	0,01	$1x10^{-6}$	214
20	0,01	$1x10^{-6}$	229
10	0,01	$1x10^{-6}$	233
10	0,1	$1x10^{-5}$	249
20	0,1	$1x10^{-5}$	261
10	0,1	$1x10^{-5}$	265
50	0,1	$1x10^{-4}$	274
50	0,1	$1x10^{-4}$	280
200	0,1	$1x10^{-4}$	290
300	0,1	$1x10^{-3}$	298
0,001	0,1	$1x10^{-3}$	310
0,002	0,1	$1x10^{-3}$	320

Tablica 11. Testiranje elektrode (Cu^{2+}) u 0,1 M KNO_3 (pH = 6) →2.dan

V(Cu(NO₃)₂), µL	**c(Cu(NO₃)₂), M**	**$c(Cu^{2+})_{otopina}$, molL^{-1}**	**E° , mV**
0	0,0		181
10	0,01	**$1x10^{-6}$**	212
20	0,01	**$1x10^{-6}$**	225
10	0,01	**$1x10^{-6}$**	228
10	0,1	**$1x10^{-5}$**	246
20	0,1	**$1x10^{-5}$**	257
10	0,1	**$1x10^{-5}$**	260
50	0,1	**$1x10^{-4}$**	269
50	0,1	**$1x10^{-4}$**	275
200	0,1	**$1x10^{-4}$**	286
300	0,1	**$1x10^{-3}$**	294
0,001	0,1	**$1x10^{-3}$**	307
0,002	0,1	$1x10^{-3}$	317



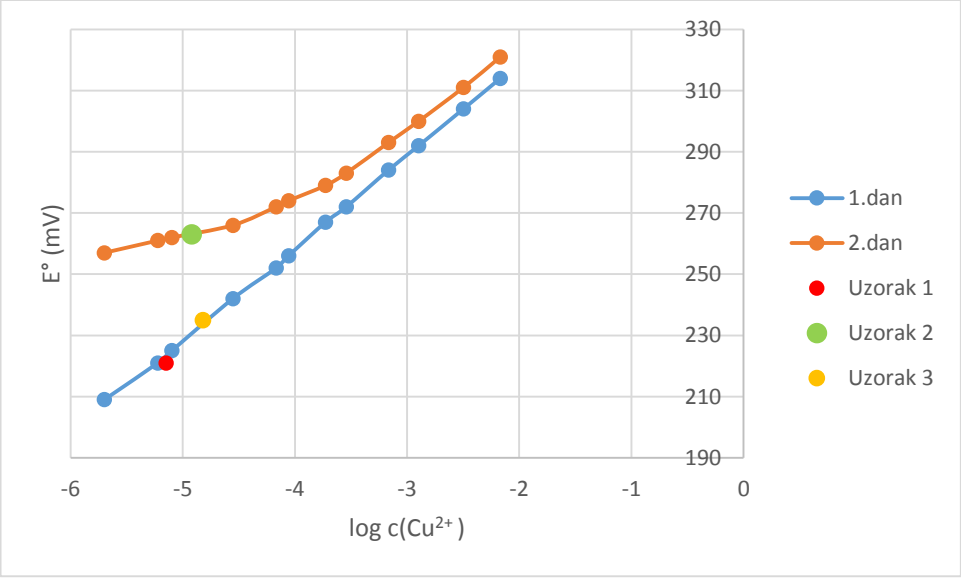
Slika 35. Grafički prikaz ovisnosti log c(Cu^{2+}) o E°

Tablica 12. Testiranje elektrode (Cu^{2+}) u 0,01 M HNO_3 (pH = 2) →1.dan

V(Cu(NO₃)₂), µL	**c(Cu(NO₃)₂), M**	**$c(Cu^{2+})_{otopina}$, molL^{-1}**	**E° , mV**
0	0,0		191
10	0,01	$1x10^{-6}$	209
20	0,01	$1x10^{-6}$	221
10	0,01	$1x10^{-6}$	225
10	0,1	$1x10^{-5}$	242
20	0,1	$1x10^{-5}$	252
10	0,1	$1x10^{-5}$	256
50	0,1	$1x10^{-4}$	267
50	0,1	$1x10^{-4}$	272
200	0,1	$1x10^{-4}$	284
300	0,1	$1x10^{-3}$	292
0,001	0,1	$1x10^{-3}$	304
0,002	0,1	$1x10^{-3}$	314

Tablica 13. Testiranje elektrode (Cu^{2+}) u 0,01 M HNO_3 (pH=2) → 2.dan

V(Cu(NO₃)₂), μL	**c(Cu(NO₃)₂), M**	**$c(Cu^{2+})_{otopina}$, $molL^{-1}$**	**E° , mV**
0	0,0		253
10	0,01	$1x10^{-6}$	257
20	0,01	$1x10^{-6}$	261
10	0,01	$1x10^{-6}$	262
10	0,1	$1x10^{-5}$	266
20	0,1	$1x10^{-5}$	272
10	0,1	$1x10^{-5}$	274
50	0,1	$1x10^{-4}$	279
50	0,1	$1x10^{-4}$	283
200	0,1	$1x10^{-4}$	293
300	0,1	$1x10^{-3}$	300
0,001	0,1	$1x10^{-3}$	311
0,002	0,1	$1x10^{-3}$	321



Slika 36. Grafički prikaz ovisnosti log $c(Cu^{2+})$ o E°

Primjer izračuna količine bakra u uzorku organsko mineralnog supstrata zalijevanog s vodom, s eliminacijom klorida (Cl^-), (Uzorak 1):

V_1 = 13 mL = 13 x 10^3 dm^3 (1 mL uzorka razrijeđen na način opisan u poglavlju 2.2.12.)

V_2 = 50 mL = 50 x 10^3 dm^3 (1 mL uzorka za tikvicu volumena 10 mL uzet iz tikvice od 50 mL, filtrat iz poglavlja 2.2.11. razrijeđen u tikvici od 50 mL)

Koncentracija izračunata iz grafa (označavamo sa 1):

c_1 = 1,2 x 10^{-5} mol Cu^{2+} dm^{-3}

Množina bakra u 10 mL:

$n_1 = c_1 \cdot V_1$ = 1,2 x 10^{-5} mol Cu^{2+} dm^{-3} · 13 x 10^{-3} dm^3 = 12,6 x 10^{-8} mol Cu^{2+}

Koncentracija 2 mL uzorka koji je uzet iz tikvice od 50 mL (označavamo sa 2):

$c_2 (Cu^{2+}) = n_1 / V$ = 12,6 x 10^{-8} mol / 2 x 10^{-3} dm^3 = 8,45 x 10^{-5} mol Cu^{2+} dm^{-3}

Množina bakra u 50 mL, odnosno u 1 gramu organsko mineralnog supstrata:

$n_2 = c_2 (Cu^{2+}) \cdot V_2$ = 8,45 x 10^{-5} mol Cu^{2+} dm^{-3} · 50 x 10^{-3} dm^3 = 422,5 x 10^{-8} mol Cu^{2+}

$$\frac{422{,}5\ x\ 10^{-8} mol(Cu^{2+})}{1\ g\ organsko\ mineralnog\ susptrata} = \frac{422{,}5\ x\ 10^{-5} mol\ (Cu^{2+})}{1\ kg\ zemlje}$$

$m (Cu^{2+}) = n_2 \cdot M(Cu^{2+})$ = 422,5 x 10^{-5} mol Cu^{2+} · 63,55 g mol^{-1} = 26849,88 x 10^{-5} g = 268,49 mg

$m(Cu^{2+})$ = 268,49 mg Cu^{2+} /1 kg organsko mineralnog supstrata

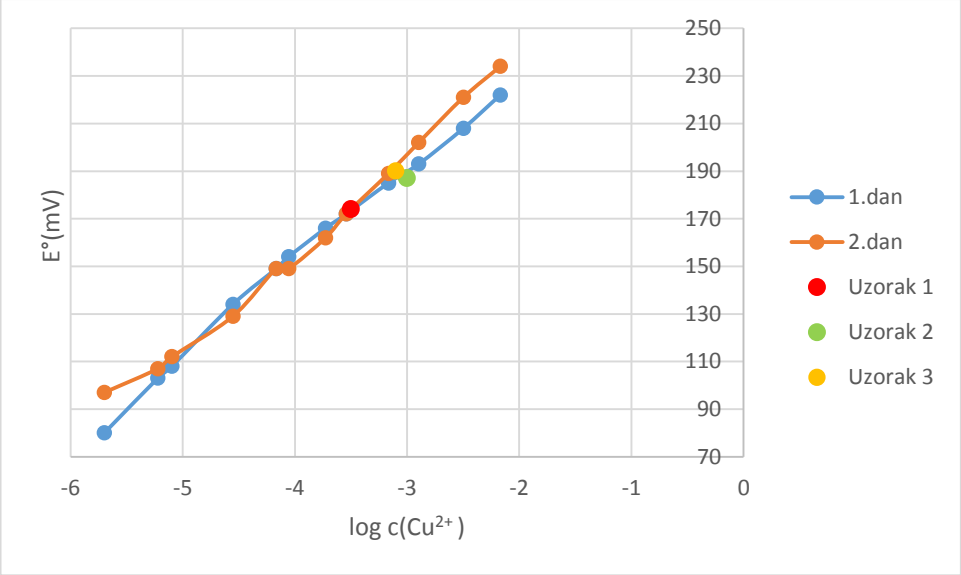
Tablica 14. Testiranje elektrode (Cu^{2+}) u 0,01 M HNO_3 + 4,15 g NaCl (pH = 2) →1.dan

V(Cu(NO₃)₂), μL	**c(Cu(NO₃)₂), M**	**$c(Cu^{2+})_{otopina}$, molL^{-1}**	**E° , mV**
0	0,0		60
10	0,01	$1x10^{-6}$	80
20	0,01	$1x10^{-6}$	103
10	0,01	$1x10^{-6}$	108
10	0,1	$1x10^{-5}$	134
20	0,1	$1x10^{-5}$	149
10	0,1	$1x10^{-5}$	154
50	0,1	$1x10^{-4}$	166
50	0,1	$1x10^{-4}$	172
200	0,1	$1x10^{-4}$	185
300	0,1	$1x10^{-3}$	193
0,001	0,1	$1x10^{-3}$	208
0,002	0,1	$1x10^{-3}$	222

Tablica 15. Testiranje elektrode (Cu^{2+}) u 0,01 M HNO_3 + 4,15 g NaCl (pH = 2) →2.dan

V(Cu(NO₃)₂), μL	**c(Cu(NO₃)₂), M**	**$c(Cu^{2+})_{otopina}$, molL^{-1}**	**E° , mV**
0	0,0		87
10	0,01	$1x10^{-6}$	97
20	0,01	$1x10^{-6}$	107
10	0,01	$1x10^{-6}$	112
10	0,1	$1x10^{-5}$	129
20	0,1	$1x10^{-5}$	149
10	0,1	$1x10^{-5}$	149
50	0,1	$1x10^{-4}$	162
50	0,1	$1x10^{-4}$	172
200	0,1	$1x10^{-4}$	189
300	0,1	$1x10^{-3}$	202
0,001	0,1	$1x10^{-3}$	221
0,002	0,1	$1x10^{-3}$	234

Niske vrijednosti potencijala, E° u otopinama HNO_3 + NaCl sugeriraju niže koncentracije slobodnih Cu^{2+} iona. Poznato je da se nalaze kloridni ioni u otopini, što Cu^{2+} ionima omogućuje da se veže za Cl^- ione tvoreći komplekse. Potencijal je u takvim uvjetima osjetljiv.



Slika 37. Grafički prikaz ovisnosti log c(Cu^{2+}) o E°

Primjer izračuna količine bakra u uzorku organsko mineralnog supstrata zalijevanog s vodom, bez eliminacije klorida (Cl^-), (Uzorak 1):

V_1 = 50 mL = 50 x 10^3 dm^3

Koncentracija izračunata iz grafa (označavamo sa 1):

c_1 = 3,16 x 10^{-4} mol Cu^{2+} dm^{-3}

Množina bakra u 10 mL:

$n_1 = c_1 \cdot V_1$ = 3,16 x 10^{-4} mol Cu^{2+} dm^{-3} · 50 x 10^{-3} dm^3 = 158 x 10^{-7} mol Cu^{2+}

$$\frac{158\ x\ 10^{-7} mol(Cu^{2+})}{1\ g\ organsko\ mineralnog\ susptrata} = \frac{2625\ x\ 10^{-4} mol\ (Cu^{2+})}{1\ kg\ zemlje}$$

m (Cu^{2+}) = n_2 · M(Cu^{2+}) = 158 x 10^{-4} mol Cu^{2+} · 63,55 g mol^{-1} = 10040,9 x 10^{-4} g = 1004,09 mg

m(Cu^{2+}) = 1004,09 mg Cu^{2+} /1 kg organsko mineralnog supstrata

Tablica 16. Sadržaj bakra u uzorku organsko mineralnog supstrata određen potenciometrijski

	m(Cu^{2+}) / 1 kg organsko mineralnog supstrata (mg Cu^{2+} / 1 kg), bez eliminacije klorida	**m(Cu^{2+}) / 1 kg organsko mineralnog supstrata (mg Cu^{2+} / 1 kg), eliminacija klorida**
Uzorak 1	1004,09	268,49
Uzorak 2	3177,5	116,77
Uzorak 3	2522,94	297,89

Uzorak 1 – biljka u humusu zalijevana samo s vodom; Uzorak 2 – biljka u humusu zalijevana samo s otopinom bakra; Uzorak 3 – biljka u humusu s dodatkom letećeg pepela zalijevana samo s vodom

Povećane brojčane vrijednosti u uzorcima gdje nisu eliminirani kloridni ioni (Cl^-) posljedica je povećane topljivosti elektrode pri nižim pH-vrijednostima. Nastaje kompleks:

$$\text{npr. } Cu^{2+} + 4Cl^- \rightarrow CuCl_4^{2-} \qquad (10)$$

Ako se odvija pri povišenim pH-vrijednostima, dolazi do stvaranja hidroksidnih kompleksa.

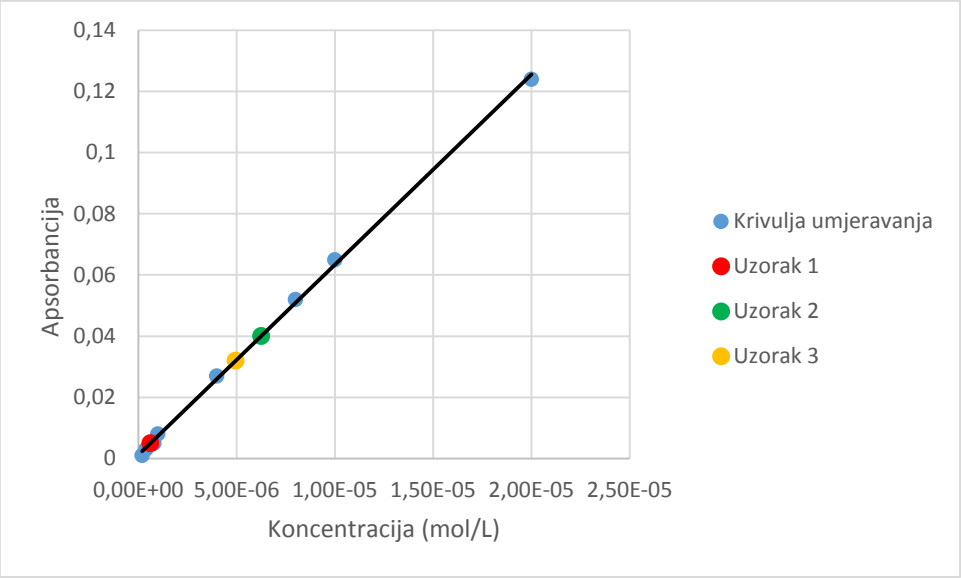
Obzirom na dobivene rezultate primjenom obje metode (spektrofotometrija i potenciometrija) uočeno je veliko odstupanje u rezultatima. Rezultati dobiveni spektrofotometrijom u uzorcima u kojima su eliminirani kloridni ioni se čine nelogičnim zbog toga što je dobivena koncentracija bakra jako niska, a bakar je jedan od važnijih mikrohranjiva koje je biljkama potrebno za rast i razvoj. Naime, prema deklaraciji koncentracija bakra u ispitivanom supstratu trebala bi iznositi od 20-100 mg/kg. Nadalje, rezultati dobiveni za uzorke u kojima nisu eliminirani kloridni ioni su također nelogični s obzirom da izmjerena koncentracija bakra opada, a trebala bi rasti jer je u uzorcima (Uzorak 2 i Uzorak 3) dodana dodatna koncentracija bakra u odnosu na Uzorak 1.

Iako su potenciometrijskom metodom izmjerene visoke vrijednosti koncentracije bakra kod uzoraka u kojima nisu eliminirani kloridni ioni u odnosu na referentne vrijednosti, dobiveni rezultati najviše odgovaraju očekivanim vrijednostima.

3.11. SADRŽAJ BAKRA U UZORKU BILJKE

Koncentracija bakra je određivana u biljkama koje su rasle u Uzorku 1, Uzorku 2, te Uzorku 3.

3.11.1. ODREĐIVANJE SADRŽAJA BAKRA U UZORKU BILJKE SPEKTROFOTOMETRIJSKI



Slika 38. Grafički prikaz količine bakra u uzorku biljke određen spektrofotometrijski

Primjer izračuna količine bakra u uzorku biljke, zasađene u organsko mineralnom supstratu koji je zalijevan s vodom, bez eliminacije klorida (Cl^-), (Uzorak 1):

V_1 = 10 mL = 10 x 10^{-3} dm^3 (1 mL uzorka razrijeđen na način opisan u poglavlju 2.2.12.)

V_2 = 25 mL = 25 x 10^{-3} dm^3 (1 mL uzorka za tikvicu volumena 10 mL uzet iz tikvice od 50 mL, filtrat iz poglavlja 2.2.11. razrijeđen u tikvici od 50 mL)

V = 1 mL uzorka = 1 x 10^{-3} dm^3

Koncentracija izračunata iz grafa (označavamo sa 1):

c_1 = 6,27 x 10^{-7} mol Cu^{2+} dm^{-3}

Množina bakra u 10 mL:

$n_1 = c_1 \cdot V_1$ = 6,27 x 10^{-7} mol Cu^{2+} dm^{-3} · 10 x 10^{-3} dm^3 = 62,7 x 10^{-10} mol Cu^{2+}

Koncentracija 1 mL uzorka koji je uzet iz tikvice od 25 mL (označavamo sa 2):

$c_2 (Cu^{2+}) = n_1 / V = 62,7 \times 10^{-10}$ mol / 1×10^{-3} $dm^3 = 62,7 \times 10^{-7}$ mol Cu^{2+} dm^{-3}

Množina bakra u 25 mL, odnosno u dobivenoj masi biljke

$n_2 = c_2 (Cu^{2+}) \cdot V_2 = 62,7 \times 10^{-7}$ mol Cu^{2+} $dm^{-3} \cdot 25 \times 10^{-3}$ $dm^3 = 1567,5 \times 10^{-10}$ mol Cu^{2+}

$$\frac{1567,5\ x\ 10^{-10} mol(Cu^{2+})}{0,1327\ g\ biljke} = \frac{1567,5\ x\ 10^{-7} mol\ (Cu^{2+})}{1\ kg\ biljke}$$

$m (Cu^{2+}) = n_2 \cdot M(Cu^{2+}) = 1567,5 \times 10^{-7}$ mol $Cu^{2+} \cdot 63,55$ g $mol^{-1} = 75,06 \times 10^{-7}$ g = 75,06 mg

$m(Cu^{2+})$ = 75,06 mg Cu^{2+} /1 kg biljke

Tablica 17. Sadržaj bakra u uzorku biljke određen spektrofotometrijski

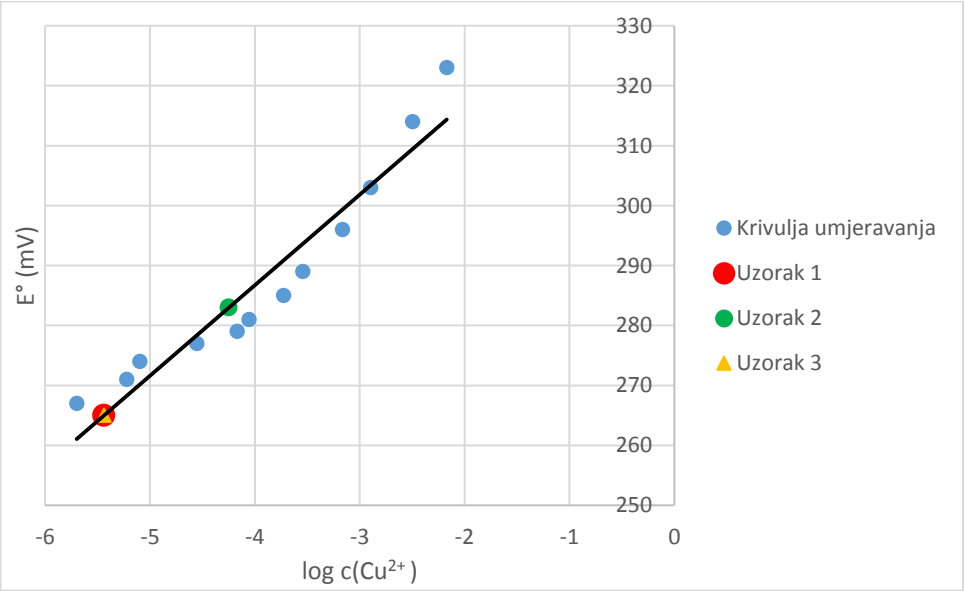
	$m(Cu^{2+})$ / 1 kg
Uzorak 1	75,06
Uzorak 2	202,70
Uzorak 3	277,45

Uzorak 1 – biljka u humusu zalijevana samo s vodom; Uzorak 2 – biljka u humusu zalijevana samo s otopinom bakra; Uzorak 3 – biljka u humusu s dodatkom letećeg pepela zalijevana samo s vodom

3.11.2. ODREĐIVANJE SADRŽAJA BAKRA U UZORKU BILJKE POTENCIOMETRIJSKI

Tablica 18. Testiranje elektrode (Cu^{2+}) u 0,01 M HNO_3 (pH = 2)

V($Cu(NO_3)_2$), µL	c($Cu(NO_3)_2$), M	c(Cu^{2+})$_{otopina}$, $molL^{-1}$	E° , mV
0	**0,0**		**264**
10	**0,01**	$1x10^{-6}$	**267**
20	**0,01**	$1x10^{-6}$	**271**
10	**0,01**	$1x10^{-6}$	**274**
10	**0,1**	$1x10^{-5}$	**277**
20	**0,1**	$1x10^{-5}$	**279**
10	**0,1**	$1x10^{-5}$	**281**
50	**0,1**	$1x10^{-4}$	**285**
50	**0,1**	$1x10^{-4}$	**289**
200	**0,1**	$1x10^{-4}$	**296**
300	**0,1**	$1x10^{-3}$	**303**
0,001	**0,1**	$1x10^{-3}$	**314**
0,002	**0,1**	$1x10^{-3}$	**323**



Slika 39. Grafički prikaz količine bakra u uzorku biljke određen potenciometrijski

Primjer izračuna količine bakra u uzorku biljke, zasađene u organsko mineralnom supstratu koji je zalijevan s vodom, (Uzorak 1):

$V_1 = 25$ mL $= 25 \times 10^3$ dm^3

Koncentracija izračunata iz grafa (označavamo sa 1):

$c_1 = 3{,}64 \times 10^{-6}$ mol Cu^{2+} dm^{-3}

Množina bakra u 25 mL:

$n_1 = c_1 \cdot V_1 = 3{,}64 \times 10^{-6}$ mol Cu^{2+} dm$^{-3} \cdot 25 \times 10^{-3}$ dm$^3 = 91 \times 10^{-9}$ mol Cu^{2+}

$$\frac{91\ x\ 10^{-6} mol(Cu^{2+})}{0{,}1327\ g\ biljke} = \frac{91\ x\ 10^{-6} mol\ (Cu^{2+})}{1\ kg\ biljke}$$

m (Cu^{2+}) = $n_2 \cdot M(Cu^{2+}) = 91 \times 10^{-6}$ mol $Cu^{2+} \cdot 63{,}55$ g mol^{-1} =0,04358 = 43,58 mg

m(Cu^{2+}) = 43,58 mg Cu^{2+} /1 kg biljke

Tablica 19. Sadržaj bakra u uzorku biljke određen potenciometrijski

	m(Cu^{2+}) / 1 kg
Uzorak 1	43,58
Uzorak 2	183,52
Uzorak 3	20,32

Uzorak 1 – biljka u humusu zalijevana samo s vodom; Uzorak 2 – biljka u humusu zalijevana samo s otopinom bakra; Uzorak 3 – biljka u humusu s dodatkom letećeg pepela zalijevana samo s vodom

Rezultati izmjerenih koncentracija bakra u uzorcima biljke, dobiveni spektrofotometrijski i potenciometrijski, se više-manje podudaraju. Koncentracija bakra potrebna biljkama za normalan rast i razvoj se kreće od 5-30 mg/kg u suhoj tvari.[22] Uočava se da su izmjerene vrijednosti koncentracije bakra nešto više od potrebnih, što upućuje na zaključak kako se biljka Lepidium Sativum L. može upotrijebiti kao hipertolerantna biljka, ako ne i kao hiperakumulator bakra. Previsoke koncentracije bakra mogu djelovati toksično. Međutim, vizualnim praćenjem rasta i razvoja biljke, od

sadnje pa sve do sabiranja, nije uočeno štetno djelovanje bakra (nije došlo do uvenuća ili uvijanja listova, odumiranja mladih listova kao ni smanjenja rasta same biljke).

S obzirom da se radi o realnim uzorcima, dobiveni rezultati bi se trebali dodatno provjeriti primjenom neke od osjetljivijih tehnika kao što su induktivno spregnuta plazma spektroskopija ili atomska apsorpcijska spektroskopija.

4. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenog eksperimenta i dobivenih rezultata mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Ispitivani organsko mineralni supstrat je pogodan za rast i razvoj biljaka.
- Količina karbonata u ispitivanom organsko mineralnom supstratu je neznatna. Za rast biljaka potrebno ga je tretirati s nekim mineralnim gnojivima prema preporuci struke kako bi se dodala određena količina kalcija.
- S obzirom na pH-vrijednost spada u grupu blago slabo kiselih do neutralnih tala.
- Organsko mineralni supstrat pokazuje bolju pufersku sposobnost u kiselim medijima.
- Količina amonijačnog dušika se smanjila u organsko mineralnom supstratu prije i nakon sadnje biljke. Biljka ga je iskoristila za svoj rast.
- U ispitivanom organsko mineralnom supstratu prije i nakon sadnje biljke količina lakopristupačnog fosfora se također smanjila. Fosfor je biljno hranjivo.
- Organsko mineralni supstrat nije bogat fiziološki aktivnim vapnom.
- Ispitivani uzorak organsko mineralnog supstrata spada u grupu jako humoznih tala, nije potrebno unošenje dodatnih organskih komponenti za obogaćivanje tla humusom.
- Uočena su velika odstupanja u dobivenim rezultatima, koja se smatraju nelogičnima s obzirom da je bakar jedan od važnijih mikrohranjiva koje je biljkama potrebno za rast i razvoj.
- *Lepidium Sativum* L. može upotrijebiti kao hipertolerantna biljka, ako ne i kao hiperakumulator bakra, zaključuju se na temelju rezultata izmjerenih koncentracija bakra u uzorcima biljke, dobiveni spektrofotometrijski i potenciometrijski.
- S obzirom da se radi o realnim uzorcima, dobiveni rezultati bi se trebali dodatno provjeriti primjenom neke od osjetljivijih tehnika kao što su induktivno spregnuta plazma spektroskopija ili atomska apsorpcijska spektroskopija.

5. LITERATURA

1. https://www.coolinarika.com/forum/kuhanje/gdje-kupiti/48713/ (preuzeto 3.7.2017.)
2. https://hr.wikipedia.org/wiki/Humus (preuzeto 2.7.2017.)
3. https://hr.wikipedia.org/wiki/Bakar_(element) (preuzeto 2.7.2017.)
4. https://www.agroklub.com/eko-proizvodnja/fitoremedijacija-bilje-spasava-covjecanstvo/14210/ (preuzeto 2.7.2017.)
5. http://www.plantea.com.hr/sjetvena-grbica/ (preuzeto 18.5.2017.)
6. M. Buljac, *Interni materijali za predavanja iz kolegija Kemija tla*, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, **2016**.
7. D. Ašperger, S. Babić, T. Bolanča, R.M. Dabra, S. Ferina, A. Ginebreda, A.J.M. Horvat, M. Kaštelan-Macan, G. Klobučar, J. Macan, D.M. Pavlović, M. Petrović, R.S. Klobučar, A. Štambuk, V. Tomašić, Š. Ukić, *Analitika okoliša*, Sveučilište u Zagrebu, FKIT Zagreb,**2013**, str. 44-50., 133-135.
8. Dr. M. Jakovljević, M. Pantović, *Hemija zemljišta i voda*, Beograd, **1991**.
9. M.Landeka, *Određivanje kemijskih karakteristika tla u svrhu podizanja trajnih nasada smilja*, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko- tehnološki fakultet, Split, **2016**.
10. http://ishranabilja.com.hr/literatura/tloznanstvo/Funkcije%20tla.pdf (preuzeto 6.6.2017.)
11. http://ishranabilja.com.hr/literatura/ishrana_bilja/Plodnost%20tla%20IB.pdf6. (preuzeto 6.6.2017.)
12. http://ishranabilja.com.hr/literatura/ishrana_bilja/Plodnost_tla.pdf (preuzeto 6.6.2017.)
13. http://www.wikiwand.com/hr/Karbonati (preuzeto 6.6.2017.)
14. I.Baletić, *Vezivanje olova na prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit – utjecaj početne pH vrijednosti otopine*, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, **2015**.
15. http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/cu/spojevi.html (preuzeto 6.6.2017.)
16. http://www.ekoforumzenica.ba/pdf/teski%20metali%20u%20biljkama%20ZENICA.pdf (preuzeto6.6.2017.)
17. https://bib.irb.hr/datoteka/582661.Hiperakumulatori_tekih_metala.pdf (preuzeto 6.6.2017.)
18. D. A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, *Foundamentals of analytical chemistry*, **1999**.

Prevoditelji: N. Kujundžić, V. Živčić-Alegretti, A. Živković, Osnove analitičke kemije, Zagreb, 1999, str. 489-535.

19. I. Piljac, Elektroanalitičke metode, Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 1995, str. 101-120.
20. M. Buljac, Interni materijali za vježbe iz kolegija Kemija tla, Sveučilište u Splitu, Kemijsko- tehnološki fakultet, Split, 2015.
21. E. Tutem, R.Apak, F.Baykut, Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Copper(I) and Reducing Agents With Neocuproine in the Presence of Copper(II),1991, 116, 89.
22. http://www.buildmagazin.com/index2.aspx?fld=tekstovi&ime=bm1434.htm (preuzeto 10.6.2017.)