

### KOLORIMETRIJSKO ODREĐIVANJE KALIJA U TLU

Kvantitativno određivanje kalija pomoću flamenfotometrije je specijalni oblik spektralne analize. Kalij se u otopini raspršuje u plamen a intenzitet karakterističnih spektralnih linija neposredno se fotometriira. Ova se metoda uglavnom upotrebljava u kvantitativnoj analizi kalija i predstavlja standardnu praksu. Daje i najbrže kvantitativne analitičke podatke, a naročito je podesna za serijske analize uzoraka. Flamenfotometar radi s gradskim plinom ili plinskim bocama sa butanom, propanom, acetilenom i dr. Na plinske boce moraju se ugraditi posebni regulacioni ventili za regulaciju plina na plamenik u flamenfotometru.

U novijoj laboratorijskoj praksi bilo je pokušaja da se kalij odredi metodom turbidimetrije. Turbidimetrijska metoda može se upotrebiti u nekim semikvantitativnim i kvalitativnim analizama (metoda Peech — English, Morgan, King). Kod nas je bila primijenjena u poljoprivrednim stanicama i nekim ispitivačkim terenskim laboratorijima. Turbidimetrijska metoda nije mogla poslužiti za kvantitativno određivanje sadržaja kalija u tlu. Na kolorimetru se nije mogao dovoljno tačno odrediti intenzitet mutnoće jer je raspon koncentracija između prvog i posljednjeg standarda po Peech-Englishu davao vrlo male razlike na adsorpcijskoj alkalni kolorimetra (svega 10-15). Mjerenja su vršena žutim filtrom i bez filtra. Prema nekim američkim literaturnim podacima ova metoda se upotrebljava u kvantitativnoj folijarnoj analizi.

Prije kratkog vremena dr Lange je u priručniku za kolorimetar objavio novu kolorimetrijsku metodu za određivanje kalija. Ova metoda zapravo je razrađena metoda Lindpaintera, a koristi se za određivanje kalija u serumu. Koristili smo boravak dr Langea na kongresu i sajmu kemije u Beogradu krajem mjeseca septembra 1963. god. koji je tom prilikom saopćio, da bi se ova metoda mogla koristiti i za određivanje kalija u ekstraktu tla jer se radi o približno sličnim koncentracijama kalija u našim ekstraktima tala kao i u našim standardima priređenim po Al-metodi.

Ovu novu metodu testirali smo naročito radi mogućnosti adaptacije za AL-metodu. Po nekim sugestijama dr Langea, te uz suradnju sa dr Roginom, profesorom Poljoprivrednog fakulteta u Zagrebu obavili smo višekratna testiranja ove metode u laboratorijima Poljoprivredne stanice u Varaždinu i Poljoprivredne stanice Sisak. U laboratoriju Poljoprivredne stanice Varaždin (rukovodilac inž. Josip Šilec) izvršili smo određivanje kalija tom metodom. Dobivene vrijednosti uporedili smo s vrijednostima dobivenim na flamenfotometru u Poljoprivrednoj stanici Sisak. Nadalje smo testirali ovu metodu na nekoliko uzoraka tla, kojima je sadržaj kalija određen flamenfotometrijski u Zavodu za agroekologiju u Zagrebu i u laboratoriju Poljoprivredne stanice Osijek. Rezultati upoređivanja su se posve slagali i bit će iznijeti dalje u tekstu.

Kako već preko 20 poljoprivrednih stanica u SRH posjeduje kolorimetre i to uglavnom model tipa UK VII, s kojima se već određuje fosfor i humus po metodi Graham-Schoellenberger, to će uvođenje ove kolorimetrijske metode za određivanje kalija omogućiti provođenje kompletne analize fosfora i kalija po Al-metodi.

### PRINCIP METODE

Kalij u serumu odnosno u otopini može se kvantitativno istaložiti pomoću Natriumhexanitrocobaltata (III) —  $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ . Talog otopljen u dušičnoj kiselini, uz dodatak amonijevog rodanida daje stabilno obojenje, koje koristimo za kolorimetrijsko određivanje kalija.

### REAGENSI

#### 1. Reagens-precipitans

25 g Natriumhexanitrocobaltata (III) —  $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  (Merck-2521), odvagane se u odmjernu tikvicu od 100 ml i dopuni destiliranom vodom do oznake. Ovako pripremljen reagens treba spremiti na hladno mjesto ili u hladionik. Reagens je postojan kroz



nekoliko tjedana. Ukoliko osjetimo jak miris po nitratima reagens treba baciti, jer nije za upotrebu.

2. 4% dušična kiselina

U 10 ml 25%-tne dušične kiseline (Merck-440) doda se 60 ml destilirane vode i promiješa.

3. Alkoholna otopina Amonium-rodanida

2,5 g Amonium-rodanida (Amoniumthiocianat) (Merck-1213), odvagne se u odmjernu tikvicu od 100 ml i dopuni apsolutnim alkoholom do oznake.

### POTREBNA APARATURA

1. kolorimetar model UK VII Lange ili drugi (crveni filter ili Gibson filter (560 m
2. centrifuga 3000/okretaja u minuti
3. mućkalica za ekstrakciju uzoraka tla po Quelmalzu.

### POSTUPAK

U epruvetu za centrifugu od 15 ili 10 ml prebaci se alikvotni dio (2 ml) ispitivane otopine i doda 1 ml reagensa 1) (Natriumhexanitrocobaltata). Epruveta se lagano mućka sve dok nestanu pruge na stijenci epruvete. Epruveta se zatim stavi na hladno mjesto ili u hladnjak najmanje 30 minuta, a zatim se epruveta stavi na centrifugu sa 3000 okretaja/minuta.

Nakon 5 minuta centrifugiranja epruveta se izvadi, iskrene tako da se otopina iz epruvete ukloni. Epruveta se ostavi iskrenuta par minuta na glatkoj bugaćici i grlo epruvete se izbriše čistim filter papirom. U epruvete se zatim stavi 4 ml destilirane vode i ponovo stavi na centrifugiranje 5 minuta. Nakon toga se ponovo epruveta iskrene i postupak ponovi kao što je navedeno ali sa 3 ml destilirane vode.

Na talog u epruveti doda se 0,5 ml 4% dušične kiseline i epruveta stavi u kipuću vodu (u vodenoj kupelji) dok se žuti talog ne otopi. Epruveta se izvadi iz vodene kupelji i doda 6,5 ml alkoholne otopine amonijevog rodanida. Epruveta se dobro promućka. Razvije se stabilna plava boja, čiji je intenzitet proporcionalan s količinom kalija u otopini.

Ovako obojena otopina prebaci se u odgovarajuću kivetu i kolorimetra, pri čemu se sa destiliranom vodom podese nul-tačka. Kolorimetiranje se može obaviti i kasnije, jer je stabilnost razvijene plave boje vrlo postojana.

Uz upotrebu crvenog filtra otklon galvanometra očitava se na adsorpcionoj skali.

U originalnom receptu preporučuje se upotreba Gibson filtra (560 m  $\mu$ ). Kako se kod ove metode radi o kvalitativnom obaranju kalija odnosno odvajanju kemijskim i mehaničkim (centrifuga) putem, potrebno je raditi s kemikalijama p. a. a koje preporučuje originalna receptura za ovu metodu. Tokom isprobavanja ove metode i sami smo ustanovili u koliko mjeri mogu interferirati razna onečišćenja u kemikalijama. Najbolje rezultate, koji su se posve slagali s rezultatima analiza na flamenfotometru, dobili smo upotrebom kemikalija Merck. Ovo se naročito odnosi na mliječnu kiselinu i Natriumhexanitrokobaltat. Također je važno napomenuti, da je propisani broj okretaja centrifuge (3000 okretaja/minuta) pokazao najbolje odvajanje taloga. Kod centrifuge s manjim brojem okretaja vrijeme centrifugiranja smo morali produžiti za 3-5 minuta duže od propisanog (5 minuta).

Najbolje postepeno povećavanje intenziteta plave boje dobiva se upravo za koncentracije kalija unutar raspona AL-standarda, kako se vidi iz standardne krivulje i tabele.

### REZULTATI ISPITIVANJA

#### Stabilnost boje

Jedna od prednosti ove metode je stabilnost razvijene plave boje i direktna proporcionalnost s koncentracijom kalija u ispitivanoj otopini odnosno u prirednim standardima. Tokom ispitivanja ustanovili smo da se razvijena plava boja ne mijenja ni nakon 48 sati stajanja, što smo prikazali na tabeli 1.

Tabela 1.

Stalnost razvijene plave boje AL-standarda i nekih ekstrakta tala nakon 1, 6, 12, 24 i 48 sati.

AL standardi	Otkloni na skali (adsorpcija) nakon sati				
	1 sat	6 sati	12 sati	24 sata	48 sati
I	6	6	6	6	6
II	19	19	19	19	19
III	37	37,1	37,1	37,1	37,1
IV	65	65	65	65	65
V	82	82	82,1	82,1	82,1
VI	91	91	91	91,1	91,12
VII	98	98	98	98,2	98,1
Ekstrakti tla					
Daruvar, oranica	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5
Vinkovci, oranica	83	83	83	83	83,1
Slavonski Brod	81,5	81,5	81,5	81,5	81,5
Rijeka, vinograd	85,5	85,5	85,5	85,5	85,5

#### PRIPREMA STANDARDNE KRIVULJE

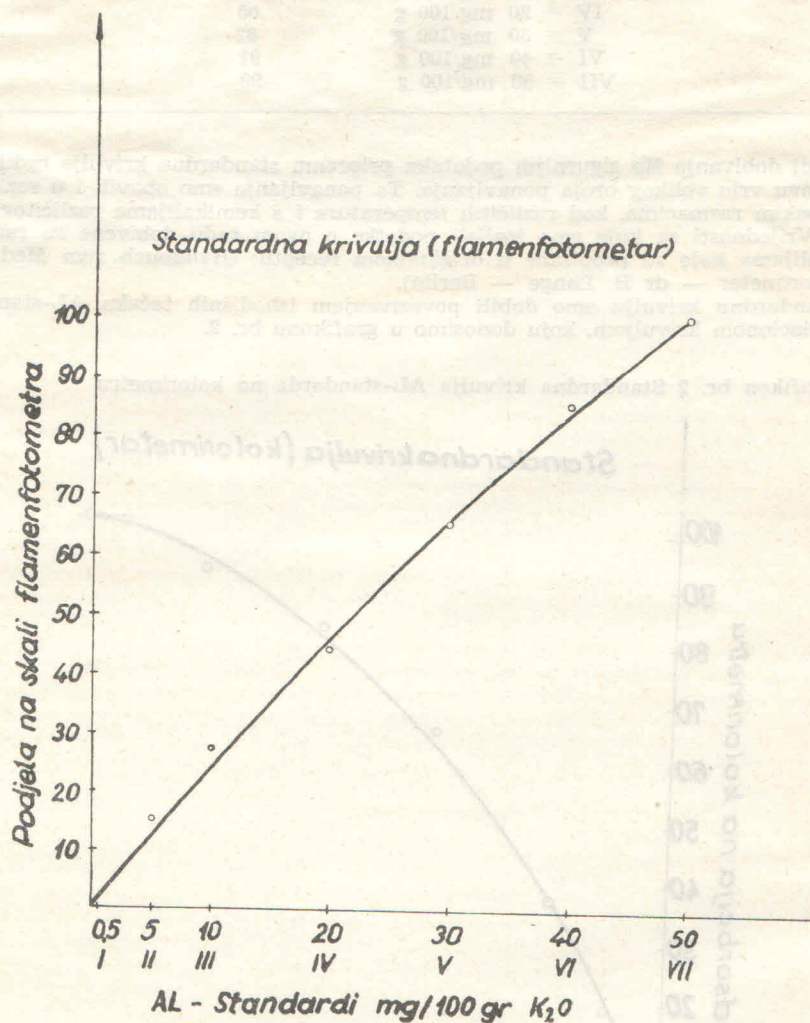
Seriju AI-standarda izmjerili smo na flamenfotometru u laboratoriju Poljoprivredne stanice u Sisku (flamenfotometar model 6-B Lange-Berlin). Nakon višekratnog ponavljanja dobili smo konačne srednje vrijednosti za sve pojedine standarde. Zahvaljujući konstantnom tlaku plina i preciznosti u radu sve vrijednosti su relativno malo odstupale od srednje vrijednosti. Za seriju AL-standarda dobili smo slijedeće vrijednosti na flamenfotometru:

Standardi AL mg/100 g	Otklon skale flamenfotometra
I = 0,5 mg/100 g	3
II = 5 mg/100 g	15
III = 10 mg/100 g	27
IV = 20 mg/100 g	44
V = 30 mg/100 g	66
VI = 40 mg/100 g	87
VII = 50 mg/100 g	100



Nultu vrijednost na skali flamenfotometra izbaždari smo sa čistom AL-otopinom a vrijednost »100« s posljednjim standardom, tj. 50 mg/100 grama. Na osnovu dobivenih vrijednosti za navedene standarde na milimetarskom papiru dobivene tačke povezali smo krivuljom, koja kako se vidi na grafikonu nije linearna.

Grafikon br. 1-Standardna krivulja AL-standarda na flamenfotometru.



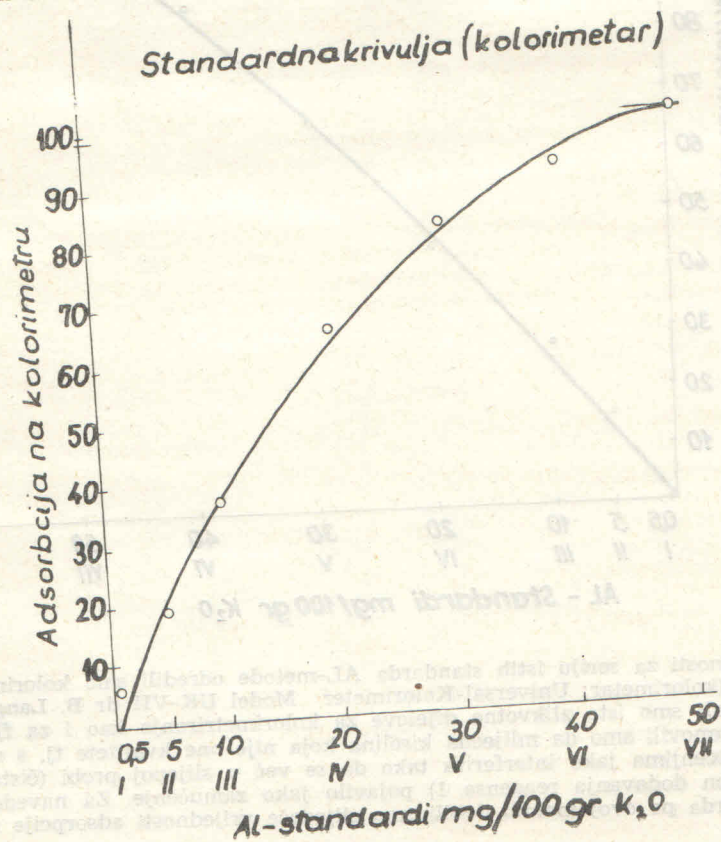
Vrijednosti za seriju istih standarda AL-metode odredili smo kolorimetrijskom metodom (kolorimetar: Universal-Kolorimeter Model UK-VII dr B. Lange — Berlin). Uzimali smo iste alikvotne dijelove za kolorimetriranje kao i za flamenfotometar. Ustanovili smo da mliječna kiselina koja nije one kvalitete tj. s nedopuštenim onečišćenjima jako interferira tako da se već u slijepoj probi (čista AL-otopina) nakon dodavanja reagensa 1) pojavilo jako zamućenje. Za navedenu seriju AL-standarda po ovoj metodi dobili smo slijedeće vrijednosti adsorpcije na kolorimetru;

Teo	Standardi AL	Adsorpcija na kolorimetru
	I = 0,5 mg/100 g	6
	II = 5 mg/100 g	19
	II = 10 mg/100 g	37
	IV = 20 mg/100 g	65
	V = 30 mg/100 g	82
	VI = 40 mg/100 g	91
	VII = 50 mg/100 g	98

Radi dobivanja što sigurnijih podataka pripremu standardne krivulje radili smo na osnovu vrlo velikog broja ponavljanja. Ta ponavljanja smo obavili i u različitim vremenskim razmacima, kod različitih temperatura i s kemikalijama različitog porijekla. Vrijednosti za koje smo iznijeli podatke o ovom radu dobivene su radom s kemikalijama koje su propisane u originalnom receptu: (Handbuch zum Medico — Kolorimeter — dr B. Lange — Berlin).

Standardnu krivulju smo dobili povezivanjem ishodišnih tačaka AL-standarda interpolacionom krivuljom, koju donosimo u grafikonu br. 2.

Grafikon br. 2 Standardna krivulja AL-standarda na kolorimetru





Nadalje smo izvršili uporedna ispitivanja ekstrakta uzoraka nekih tala na kolorimetru i flamenfotometru, nakon propisnog vremena ekstrahiranja (2 sata po AL-metodi) dobili smo posve zadovoljavajuće rezultate, koje možemo koristiti kao još jedan dokaz da se ova metoda može uvesti za rad na ispitivanju kalija, naravno uz uvjet da se radi precizno i da se upotrebljavaju kemikalije, koje preporučuje originalna receptura.

Rezultate ovih uporednih ispitivanja tala na kolorimetru i flamenfotometru donosimo u ovoj tabeli:

Tlo	Flamenfotometar		Kolorimetar	
	Podjela na skali	mg/100 g K <sub>2</sub> O	adsorpcija	mg/100 g K <sub>2</sub> O
Daruvar, oranica	55	21	62,5	19,2
Daruvar, oranica	30	12,5	48	12,9
Vinkovci, oranica	70	31	83	30,2
Sl. Brod, oranica	65	28,4	81	29,1
Bjelovar, oranica	67	30,5	82	30
Pula, oranica	90	43	92	41,5
Rijeka, vinograd	35	14	50	13,8
Samobor, vinograd 0-25 cm	12	4	21	5,6
Samobor, vinograd 25-50 cm	31	12,5	44	12,6
Samobor, vinograd 50-75 cm	25	9,4	38	10,05
Nova Gradiška oranica	55	25,05	73	25
Novska, oranica	32	12,5	49	13,4
Koprivnica, oranica	45	20,8	66	21

Kako se po ovoj metodi na kolorimetru može ispitivati kalij i po AL-metodi to će one stanice i ispitivački laboratoriji na terenu, koji posjeduju kolorimetre moći određivati humus, fosfor i kalij na ovom aparatu bez potrebe nabavke flamenfotometra. Time će se izbjeći jedna poteškoća koja bi nastala, ako bi za čitavog terena morali putovati bezbrojni uzorci u jedan centralni laboratorij, zbog čega bi neminovno došlo do zakašnjenja dobivanja rezultata laboratorijskih analiza a za pojedine gnojidbene rokove.

Osim analitičkog posla u laboratoriju od prvenstvene važnosti je uzimanje stvarnog pravog prosječnog uzorka kao i interpretacija rezultata analize. Interpretacija je opet s druge strane ovisna o čitavom nizu važnih faktora koji svakako moraju biti uzeti u obzir kod obračuna gnojidbe. Sav ovaj najteži i najodgovorniji po-

šao i onako su do sada radile stanice i stručnjaci na terenu, a to se traži od njih i u slučaju kada bi analize obavljao i centralni laboratorij.

Ukoliko laboratoriji na terenu savladaju tehniku rada na određivanju kalija po ovoj metodi, onda će laboratoriji poljoprivrednih stanica kao i drugi analitički laboratoriji moći voditi kompletne analize za najbliže proizvodne table u odgovarajućim rokovima..

### ZAKLJUČAK

Kalij u ispitivanoj otopini određuje se taloženjem pomoću Natriumhexanitrocionalna koncentracija kalija. Plava boja se kolorimetrira a pomoću baždanne kridatak amonijevog tiocianata. Nastala plava boja je po svom intenzitetu proporcionalna koncentracija kalija. Plava boja se kolorimetrira a pomoću baždanne kridulje određuje se isadržaj kalija.

Samu metodu treba povremeno u početku provjeravati na flamenfotometru.

### ZUSAMMENFASSUNG

Über 20 landwirtschaftlichen Beratung-und-Untersuchungsstationen in Kroatien besitzen in ihren Laboratorien Kolorimeter. Da sie keine fremde Devisen für die Beschaffung von Flammenfotometer zur Verfügung haben, versuchten wir die Lindpainter-Lange kolorimetrische Methode der Serum-Kalium Bestimmung zum Zwecke der Feststellung des Kaliumgehaltes in Bodenextrakt zu adaptieren.

Im Laufe des Versuchen haben wir festgestellt dass sich diese Methode zur Bestimmung des Kaliumgehaltes in Bodenextrakt anwenden lässt; der Boden wird mit essigssurem Amoniumlaktat (AL-Methode) extrahiert. Unsere Untersuchungen haben gezeigt, dass die Intensität der blauen Farbe proportional wächst mit der Konzentration des Kaliums in den Extrakten der Böden genau wie in den AL-Standarden.

Dieses Verhältnis sieht man der Tabelle und der Eichkurve, welche wir bei der Bestimmung der AL-Standarde am Kolorimeter erhalten haben. Die Ergebnisse der Analysen derselben Bodenproben, welche am Flammenfotometer erhalten wurden waren die gleichen etwa wie die Ergebnisse von Analysen am Kolorimeter.

### LITERATURA

- 1) Albert Demolon Guide L'Etude experimentale du sol. Gauthier — Villars, Paris, 1952
- 2) G. J. Janeković i dr.: Kolorimetrijsko određivanje humusa, Separat, Poljop. Fakultet, Sarajevo, 1958.
- 3) B. Lange: Handbuch zum Medico-Kolorimeter, Eig. Verlag, Berlin, 1963.
- 4) B. Lange: Universal-Kolorimeter, Eig. Verlag, Berlin, 1959
- 5) B. Lange: Arbeitsanleitung für flammenfotometrische Analysen
- 6) E. Lindpainter: Das Arztliche Laboratorium, Heft 7, 1956.