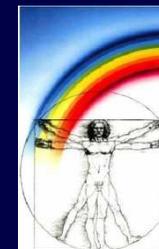




ANALISI DEL SUOLO

Bologna, 31 marzo 2011

LA REVISIONE DEI METODI UFFICIALI DI ANALISI CHIMICHE DEL SUOLO: ASPETTI CHIMICI, AMBIENTALI ED INTERPRETAZIONE AGRONOMICA



Organizzazione scientifica:

Claudio Colombo, Segretario SISS, Teodoro Miano, Presidente commissione chimica del suolo SISS"

Determinazione del Calcare

Giuseppe Lo Papa & Carmelo Dazzi

Dipartimento dei Sistemi Agro-Ambientali



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PALERMO

MINISTERO DELLE POLITICHE AGRICOLE E FORESTALI
Osservatorio Nazionale Pedologico e per la Qualità del suolo

Metodi di **ANALISI CHIMICA DEL SUOLO**

Coordinatore Pietro Violante

In collaborazione con
International Union of Soil Sciences
SOCIETÀ ITALIANA DELLA SCIENZA DEL SUOLO
Commissione II • Chimica del Suolo

Collana di metodi analitici per l'agricoltura
diretta da Paolo Sequi

FrancoAngeli

Overview

V. Carbonati e gesso

V.1 Determinazione del “calcare totale”

V.2 Determinazione del calcio carbonato attivo

V.3 Determinazione del gesso

VI. Correzione dei suoli a reazione anomala

VI.1 Determinazione del fabbisogno in Calce

VI.2 Determinazione del fabbisogno in Gesso

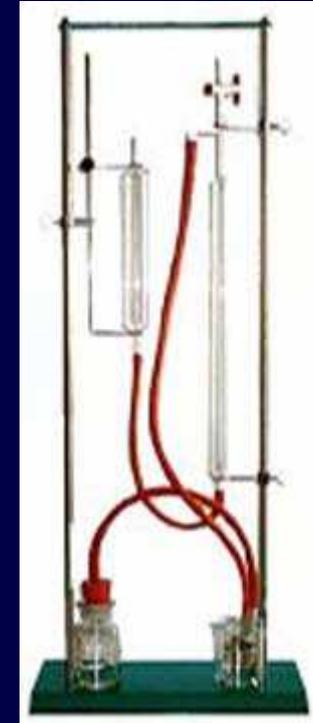
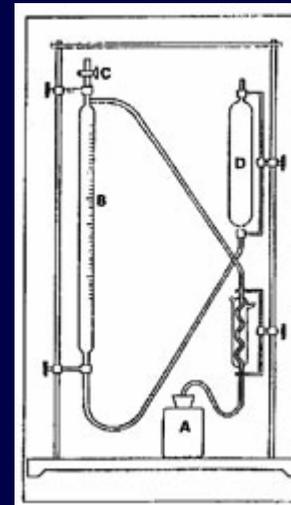
V.1 Determinazione del “calcare totale”

Gas-Volumetrico , Calcimetro di Dietrich-Fruehling

Principio

Calcolo dei Carbonati sul volume di CO_2 sviluppata dal trattamento del campione con HCl .

Il contenuto in carbonati totale è espresso in CaCO_3 equivalente

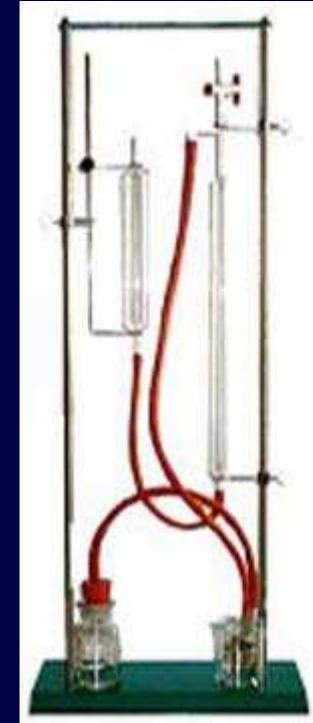
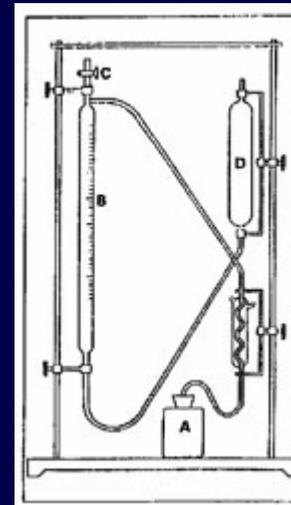


V.1 Determinazione del “calcare totale”

Gas-Volumetrico , Calcimetro di Dietrich-Fruehling

Richiede

- Campione secco all'aria
- Calcimetro contenente acqua satura di CO₂.
- Termometro per misurare la temperatura ambientale
- Barometro



V.1 Determinazione del “calcare totale”

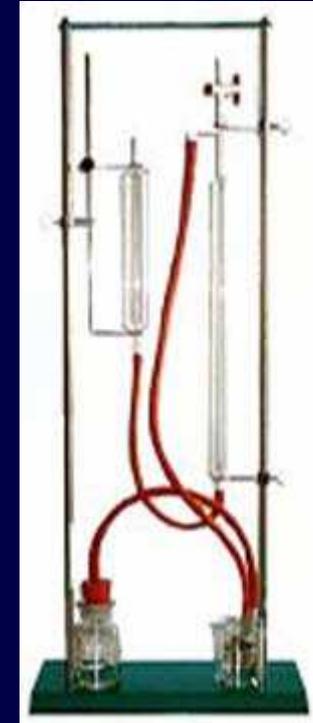
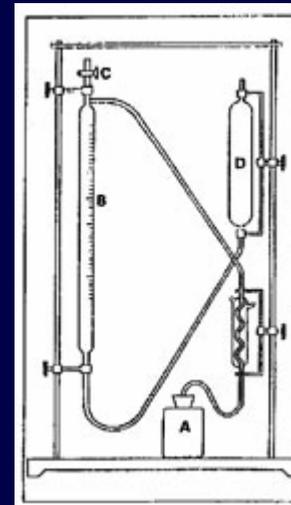
Gas-Volumetrico , Calcimetro di Dietrich-Fruehling

Calcolo

Il volume della CO_2 deve essere standardizzato alla temperatura di 0°C ed alla pressione di 760 mm di Hg (101,325 kPa)

Il metodo fornisce un'espressione di calcolo per la standardizzazione dove le variabili di calcolo sono:

- Il volume della CO_2 determinato
- La pressione atmosferica e la temperatura rilevate al momento della determinazione
- La tensione di vapore dell'acqua alla temperatura di lavoro desunta da una tabella di corrispondenza

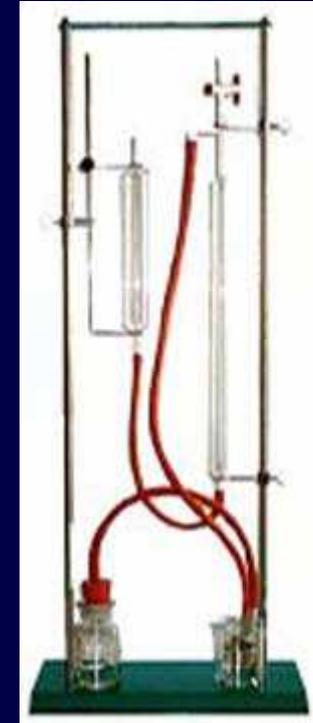
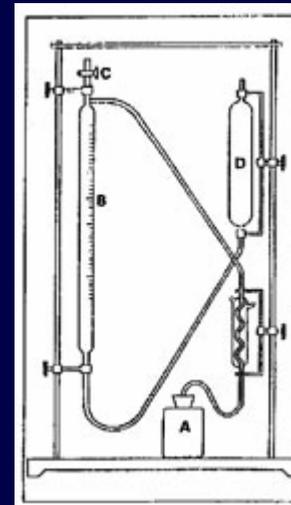


V.1 Determinazione del “calcare totale”

Gas-Volumetrico , Calcimetro di Dietrich-Fruehling

Calcolo

Il valore di carbonato di calcio equivalente viene calcolato dal volume di CO_2 standardizzato e il relativo valore dell'equivalente gas-volumetrico in condizioni standard, il tutto rapportato alla massa del campione analitico.



V.1 Determinazione del “calcare totale”

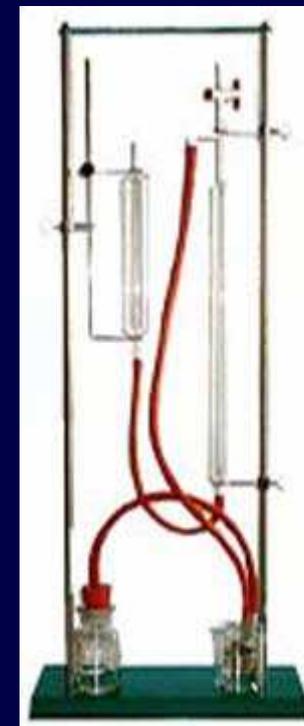
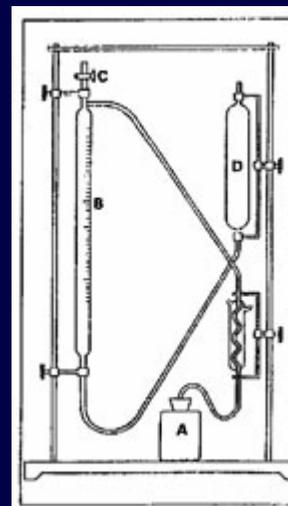
Gas-Volumetrico , Calcimetro di Dietrich-Fruehling

Note

Disponendo di CaCO_3 puro (standard analitico) è possibile costruire una curva di calibrazione. Tale procedura elimina la standardizzazione.

In realtà molti metodi internazionali e laboratori consigliano questa procedura in quanto:

1. Prescinde dalle caratteristiche costruttive del calcimetro
2. Calibra ogni calcimetro in condizioni di lavoro reali (teoricamente riduce eventuali sorgenti di errore dovuti alla misura di temperatura, pressione, calcolo indiretto della tensione di vapore, saturazione di CO_2 del liquido del calcimetro)



V.1 Determinazione del “calcare totale”

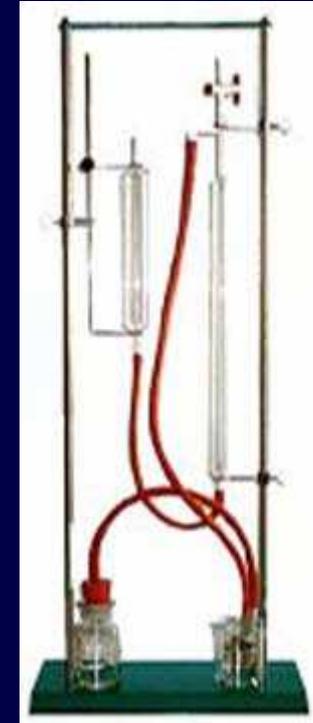
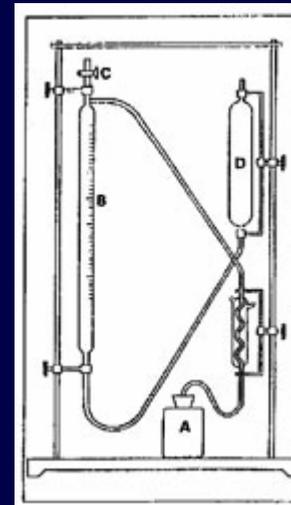
Gas-Volumetrico , Calcimetro di Dietrich-Fruehling

Aspetti critici (non menzionati)

Dovuta alla solubilità di CO_2 in HCl

Dipendente dalla temperatura

Approssimativamente.....



Sottostima di ~10% per campioni di suolo con contenuto in carbonati dal 40 al 60%

Sottostima di ~20% per campioni di suolo con contenuto in carbonati intorno a 2%

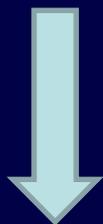
Dubbio significato dell'analisi per campioni di suolo con contenuto < 1- 2%

V.1 Determinazione del “calcare totale”

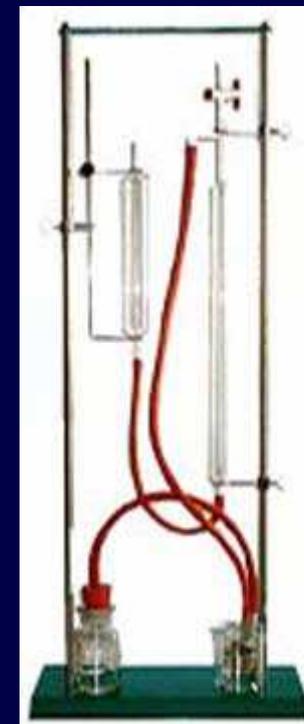
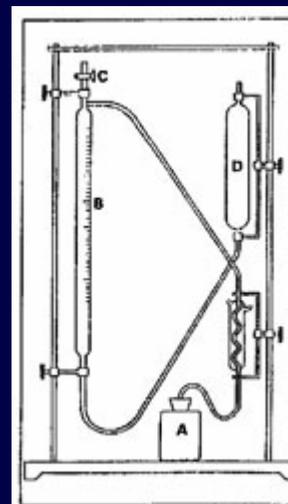
Gas-Volumetrico , Calcimetro di Dietrich-Fruehling

Aspetti critici (non menzionati)

Dovuta alla produzione di CO_2 dalla sostanza organica o altri composti del suolo per trattamento con HCl .



Alcuni autori riportano che.....



In suoli ricchi di sostanza organica può prodursi CO_2 in considerevoli quantità in parte per reazioni di decarbossilazione ed in parte ossidazioni indotte da reazioni tra l'acido ed eventuali MnO_2 presenti.

V.1 Determinazione del “calcare totale”

Gas-Volumetrico , Calcimetro di Dietrich-Fruehling

Altre fonti di errore (*non menzionati*)

Secondo Holmgren (1973) e Soil Survey Staff (2009) le fonti di errore possono essere talvolta non ben controllate.

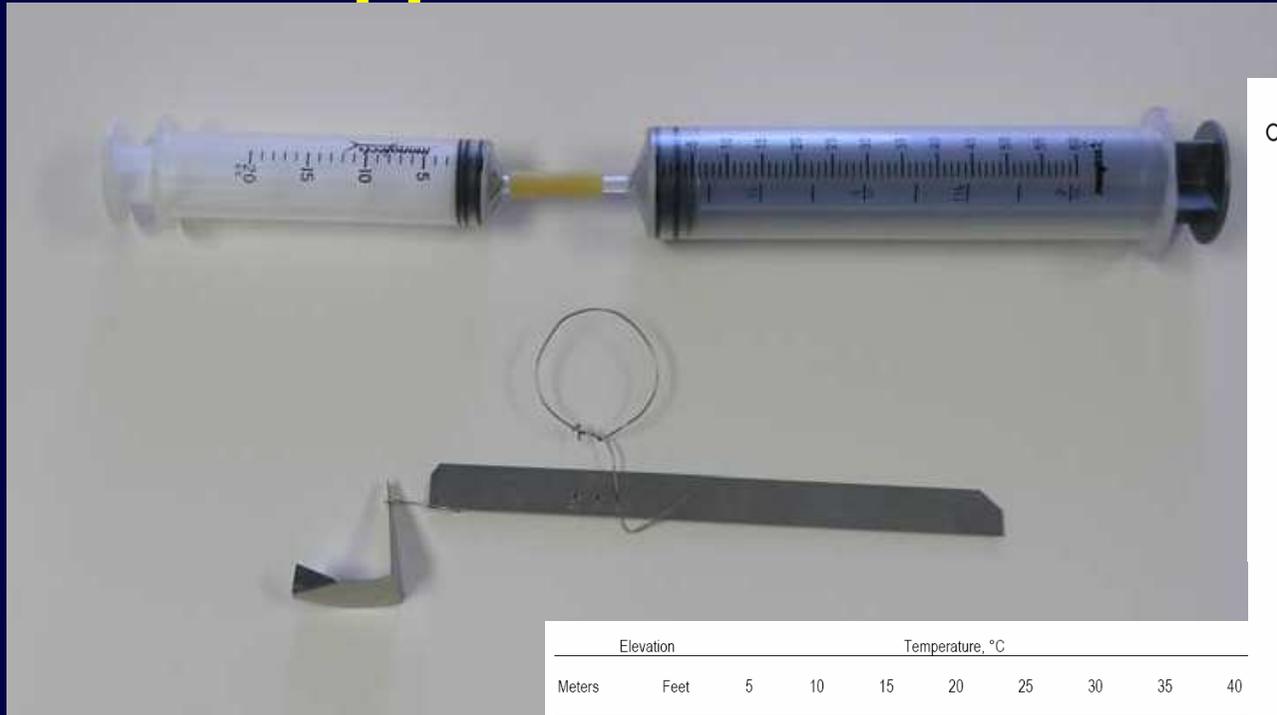
Principali:

- Piccole quantità di campione possono essere non rappresentative**
- Granulometria del campione: campioni setacciati sotto i 0,25 mm assicurano una migliore riproducibilità soprattutto quando i carbonati sono presenti sotto forma di concrezioni dure (noduli)**
- Contenuto idrico del campione**

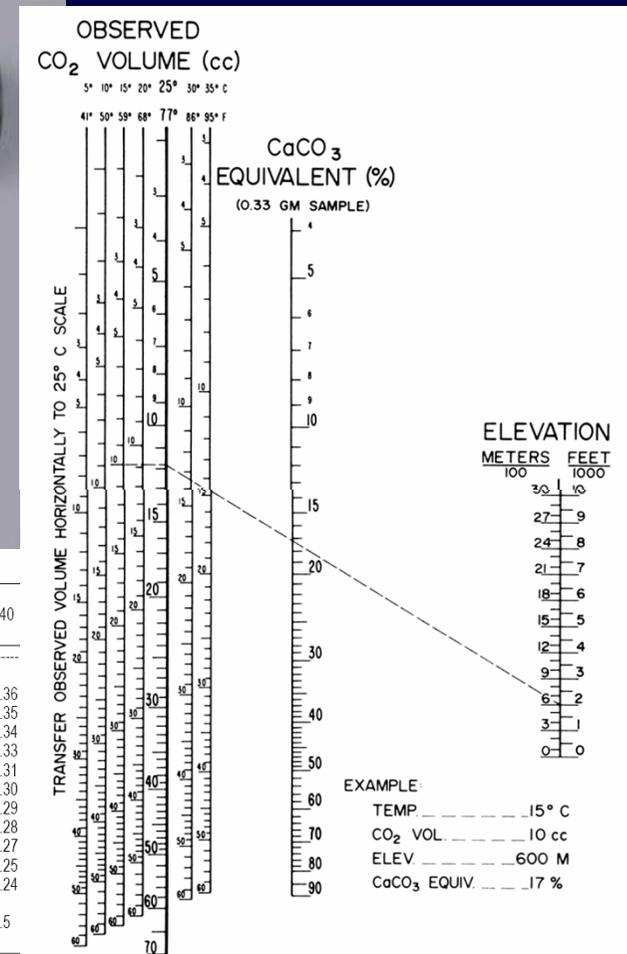
V.1 Determinazione del “calcare totale”

Gas-Volumetrico

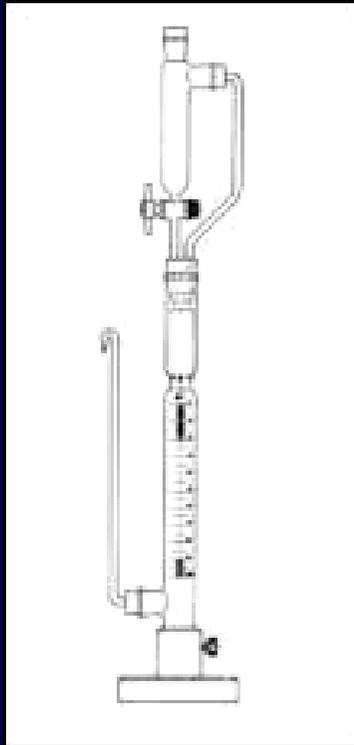
Altre apparecchiature?



Elevation		Temperature, °C							
Meters	Feet	5	10	15	20	25	30	35	40
----- grams -----									
0	0	0.44	0.43	0.42	0.41	0.40	0.39	0.38	0.36
300	1,000	0.42	0.41	0.40	0.39	0.38	0.37	0.36	0.35
600	2,000	0.40	0.40	0.39	0.38	0.37	0.36	0.35	0.34
900	3,000	0.39	0.38	0.37	0.36	0.36	0.35	0.34	0.33
1,200	4,000	0.38	0.37	0.36	0.35	0.34	0.33	0.32	0.31
1,500	5,000	0.36	0.35	0.34	0.34	0.33	0.32	0.31	0.30
1,800	6,000	0.35	0.34	0.33	0.32	0.32	0.31	0.30	0.29
2,100	7,000	0.34	0.33	0.32	0.31	0.30	0.30	0.29	0.28
2,400	8,000	0.32	0.32	0.31	0.30	0.29	0.28	0.28	0.27
2,700	9,000	0.31	0.30	0.29	0.29	0.28	0.27	0.26	0.25
3,000	10,000	0.30	0.29	0.28	0.28	0.27	0.26	0.25	0.24
Correction* cc (add)		6.7	5.7	4.9	4.2	3.6	3.2	2.8	2.5



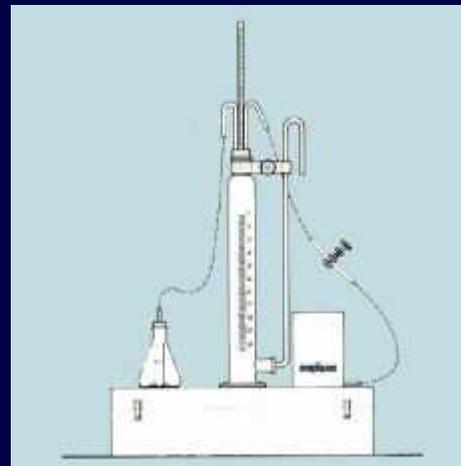
Calcimetro di PIZZARELLI



SCHEIBLER

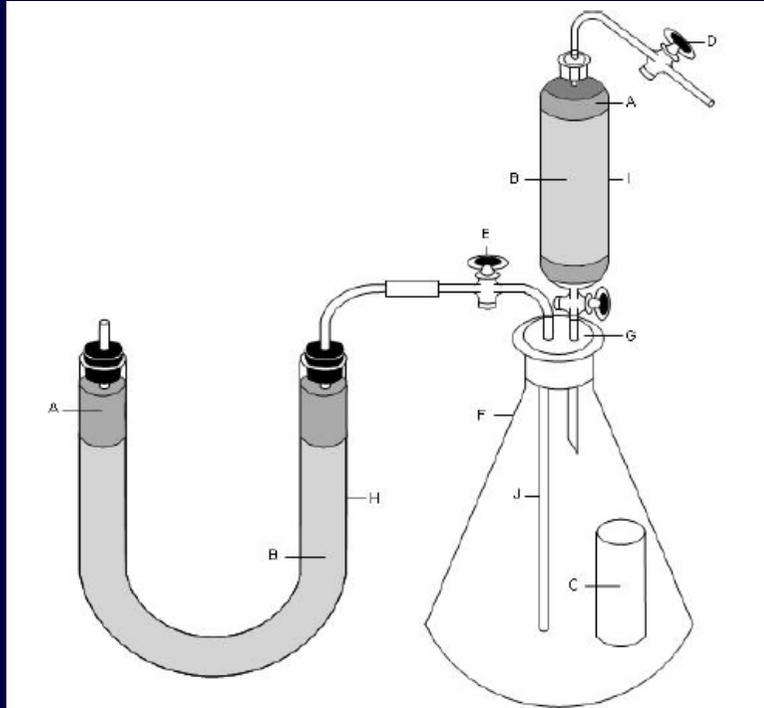


Calcimetro di DE ASTIS



V.1 Determinazione del “calcare totale”

Altri metodi?



- Gravimetrici

Perdita

calcimetro di Mohr, di
Collins, di Geissler

Incremento

- Titrimetrici

Metodi gravimetrici

Si basano sul calcolo della perdita di peso di un campione, di peso noto, dopo averlo fatto reagire con un acido forte. La perdita di peso è dovuta alla CO_2 rilasciata dalla reazione dell'acido con i carbonati.

Il principale fattore di errore può essere il rilascio di vapore acqueo liberato insieme alla CO_2 .

Questo inconveniente può essere limitato usando dell'anidrone (perclorato di magnesio – $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$) con funzione di trappola per il vapore acqueo.

Il metodo più usato fornisce un'accuratezza paragonabile a quella del metodo gas-volumetrico (Tee Boon Goh et al., 1993)

Metodi titrimetrici

Il campione è trattato con una quantità nota di acido diluito (HCl).

L'acido residuo nel sistema, non neutralizzato dai carbonati, è determinato per titolazione con un'idrossido (NaOH) in presenza di un'indicatore (es. fenolftaleina)

Il principale fattore di errore è dovuto alla reazione dell'acido con altre sostanze

Infatti questo metodo tende a sovrastimare sempre il reale contenuto in carbonati. Errore che aumenta col diminuire del contenuto nel campione.

Metodi gas-volumetrici, gravimetrici e titrimetrici

Affetti tutti da elevata
inacuratezza quando il
contenuto dei carbonati è
inferiore all'1% (ISRIC, 1987)

Altri metodi

Nel campo dell'ingegneria civile ed in particolare nel settore costruzioni la determinazione del contenuto di carbonato nel terreno rappresenta un parametro importante.

Un recente lavoro scientifico, **Lamas et al., 2005**, nel campo della geotecnica analizza i più diffusi metodi di laboratorio per la determinazione del carbonato nel suolo. Il lavoro fa una review dei metodi e riporta dei test di laboratorio con lo scopo di selezionare il più appropriato metodo per la determinazione del contenuto di carbonato nei suoli con particolare riferimento alle marne.

Altri metodi

Characteristics of the main methods of determining the carbonate content of the soil					
Method	Precision (error)	Equipment cost	Staff experience	Reagents needed	Observations
Spectrophotometry	Good ($E \leq 5\%$)	High	Great experience	None	Exact at low concentrations. In the same solution Ca and Mg are determined separately.
Complexometry	Good ($E \leq 5\%$)	Low	Some chemical experience	EDTA, ammonium cyanide	Ca and Mg are determined in the same solution separately.
Potentiometry	Good ($E 1-5\%$)	Low	Some chemical experience	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3$	Only Ca determined. Sodium acetate 0.5 N, pH 8.2 should be used to limit the free carbonate.
Vacuum distillation	Good ($E 1-5\%$)	Moderate	Some chemical experience	$\text{Ba}(\text{OH})_2$, ClH , SnCl_2	Foam formation is very frequent, especially in soils of high carbonate content
Flame photometry	Good ($E \leq 5\%$)	High	Chemical experience	Standard solutions	The precision of this method depends on the precision of the standard solutions.
Weight loss in an acid medium	Poor ($E > 5\%$)	Minimum	Minimum skill	HCl	At weights of less than 0.2 g, the precision of the method markedly diminishes.
Bernard calcimeter	Good ($E 1-5\%$)	Low	Chemical experience and skill	HCl; FeCl_2 ; ClNa	The precision depends on skill, temperature, uniformity, and the method of adding the acid
Pressure calcimeter	Good ($E \leq 5\%$)	Low	Some chemical experience and skill	HCl	Mercury normally used for the pressure measurement; calibration range 3-110%.
Carbonate pump	Good-poor ($E 1 \rightarrow 5\%$)	Medium	Skill	HCl	Same as the preceding case.
Gravimetry	Good ($E 1-5\%$)	Low	Minimal skill	HCl H_2SO_4 FeSO_4	Precision depends on the weights. Reduction of CO_2 retained is compressed with water-vapour losses.
Acid neutralization	Good-poor ($E 1 \rightarrow 5\%$)	Minimum	Some experience	HCl Na(OH)	Carbonate estimate would be somewhat higher due to reaction with the acid of others.

Altri metodi

Selezione in base ai seguenti criteri:

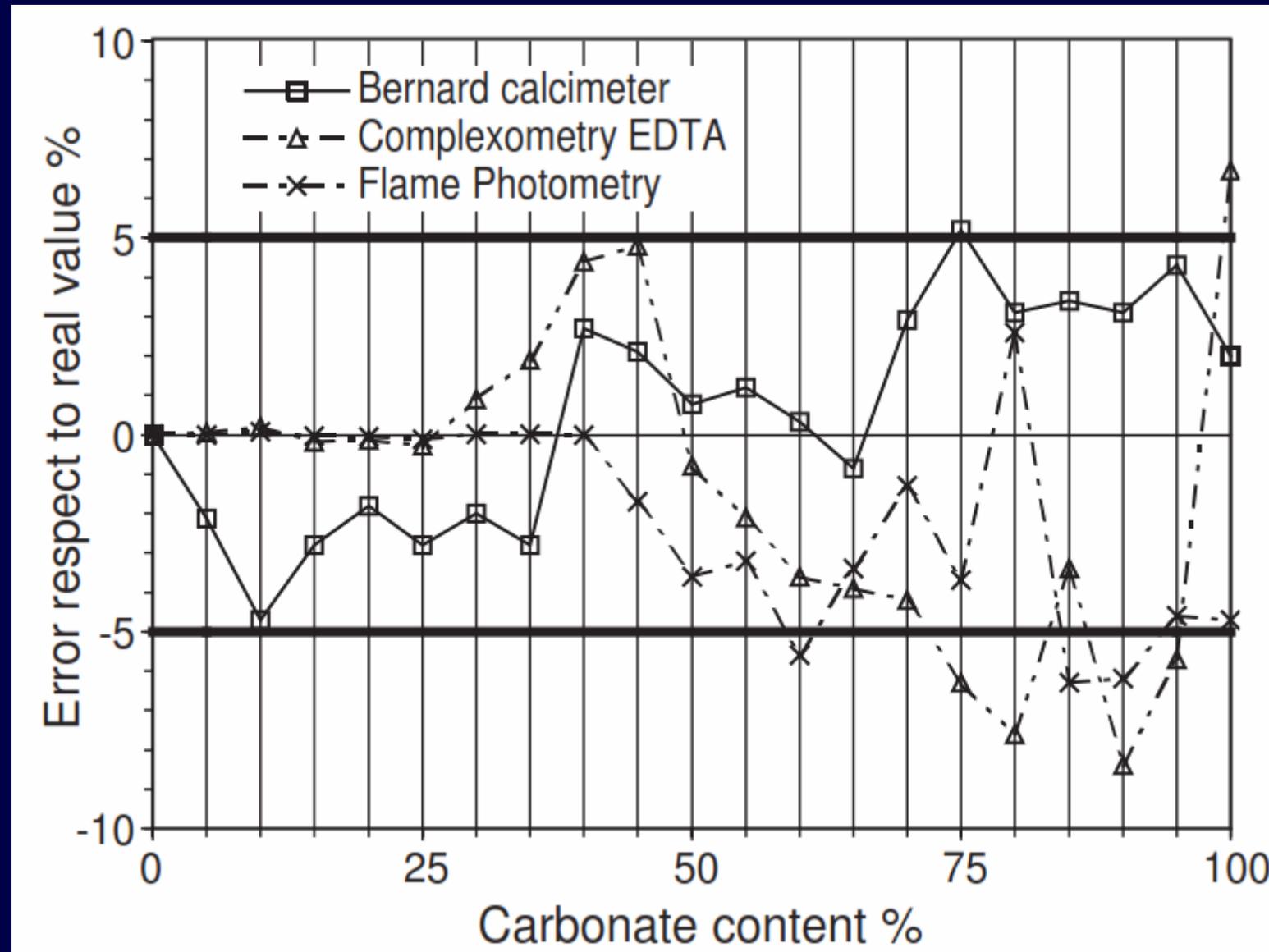
1. Acuratezza (ripetibilità e riproducibilità)
2. Costo delle attrezzature
3. Costi di funzionamento e manutenzione
4. Grado di difficoltà (esperienza richiesta in laboratorio)
5. Performance delle attrezzature in condizioni di operatività

Altri metodi

Real concentration, experimental results and error for each analysis method of carbonate content (Bernard calcimeter, EDTA complexometry and flame photometry)

Sample	Concentration Real (%)	Experimental concentration (%)			Error with respect to real value (%)		
		Bernard	EDTA	Flame	Bernard	EDTA	Flame
1	0	0.00	0.02	0.01	0.00	+0.02	+0.01
2	5	2.87	5.06	5.00	-2.13	+0.06	0.00
3	10	5.30	10.20	10.08	-4.70	+0.20	+0.08
4	15	12.20	14.82	14.97	-2.80	-0.18	-0.03
5	20	18.20	19.86	19.94	-1.80	-0.14	-0.06
6	25	22.20	24.71	24.89	-2.80	-0.29	-0.11
7	30	28.00	30.90	30.01	-2.00	+0.90	+0.01
8	35	32.20	36.90	35.02	-2.80	+1.90	+0.02
9	40	42.70	44.40	39.99	+2.70	+4.40	-0.01
10	45	47.10	49.80	43.30	+2.10	+4.80	-1.70
11	50	50.78	49.21	46.40	+0.78	-0.79	-3.60
12	55	56.20	52.90	51.80	+1.20	-2.10	-3.20
13	60	60.32	56.40	54.40	+0.32	-3.60	-5.60
14	65	64.15	61.10	61.60	-0.85	-3.90	-3.40
15	70	72.90	65.80	68.70	+2.90	-4.20	-1.30
16	75	80.00	68.70	71.30	+5.00	-6.30	-3.70
17	80	83.10	72.40	82.60	+3.10	-7.60	+2.60
18	85	88.40	81.60	78.70	+3.40	-3.40	-6.30
19	90	93.10	81.60	83.80	+3.10	-8.40	-6.20
20	95	99.30	89.30	90.40	+4.30	-5.70	-4.60
21	100	102.00	106.70	95.30	+2.00	+6.70	-4.70

Altri metodi



Stima sensoriale dei carbonati in campo ed in laboratorio

HCl 10% ←

<i>Codice</i>	<i>Descrizione</i>	<i>Carbonati totali stimati (%)</i>	<i>Effetti all'udito</i>	<i>Effetti alla vista</i>
0	Nessuna	0	Nessuno	Nessuno
1	Molto debole	0,5	Scarsamente udibile	Nessuno
2	Debole	2	Moderatamente Udibile	Appena visibile
3	Notevole	5	Facilmente udibile	Bolle fino a 3 mm
4	Violenta	>10	Facilmente udibile	Bolle fino a 7 mm

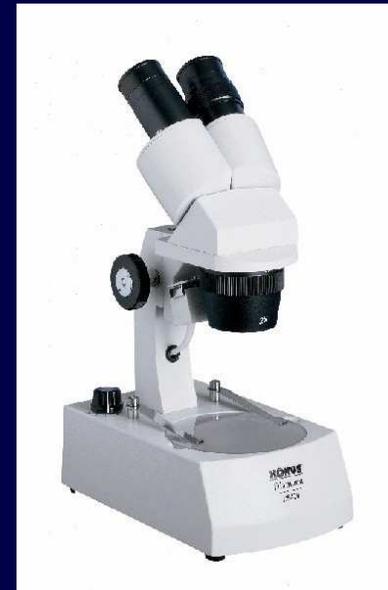
Metodo

5 g per suoli con contenuto di carbonati < 5%

1 g per suoli con contenuto di carbonati 5% - 8%

0,5 g per suoli con contenuto di carbonati > 8%

Nel caso di rilevamento pedologico questo dato viene generalmente fornito.



↓
HCl

V.1 Determinazione del “calcio attivo”

Rilevanti aspetti critici *(menzionati)*

Precisione dipendente dalla preparazione del campione e modalità di agitazione

Ulteriori fonti di errore:

- Calcio del complesso di scambio
- Inabilità dell'Ossalato di Ammonio a reagire con i carbonati di Magnesio

Determinazione degli ioni Ca^{2+}  “Calcio Attivo”

Indice del Potere Clorosante (IPC)

Edizione 2000

V. Carbonati e gesso

Introduzione

- Carbonati
- Carbonato attivo
- Gesso

Bibliografia

V.1 Determinazione del
"calcare totale"

V.2 Determinazione del
calcio carbonato attivo

V.3 Determinazione del
gesso

Bibliografia

Edizione 201x

?. Carbonati

Introduzione

- Carbonati
 - Carbonato attivo
- Bibliografia

?.1. Determinazione dei
Carbonati

?.?.? Stima sensoriale

?.1.1. Metodo gas-
volumetrico

?.1.2. Metodo gravimetrico

?.1.x.....

?.2. Determinazione del
carbonato attivo

?.3.Indice del potere
clorosante

Bibliografia

Edizione 201x

?. Gesso

Introduzione

Bibliografia

?.1. Determinazione del
gesso per FAAS

?.3. Metodo per
conversione a sodio
solfato solubile in acqua

?.2. Metodo
termogravimetrico

Bibliografia

Grazie