

Proposta di revisione del capitolo

COMPLESSO DI SCAMBIO

Paola Adamo e Carmine Amalfitano

DiSSPAPA - Univ. di Napoli Federico II

Manuale di riferimento più recente, Metodi di Analisi Chimica del Suolo, coord. P. Violante, dir. P. Sequi per il MiPAF, 2000-2010, Ed. FrancoAngeli

XIII. Complesso di Scambio (C. Gessa e C. Ciavatta)

- Introduzione generale dei principi dello scambio cationico, riferimenti pratici soprattutto su suoli agrari, illustrazione dei metodi consueti abbastanza particolareggiata delle procedure, cenni sui limiti di applicabilità e precauzioni in relazione soprattutto ai suoli acidi e calcarei.
- Paragrafi successivi delle procedure analitiche articolati in sottoparagrafi: principio, reagenti, apparecchiatura, procedimento, espressione dei dati e eventuali note.

XIII.1 Determinazione della capacità di scambio cationico con ammonio acetato

XIII.2 Determinazione della capacità di scambio cationico con bario cloruro e trietanolammina (ISO 11260).

XIII.3 Determinazione dell'acidità (ISO/FDIS 14254).

XIII.4 Determinazione delle basi di scambio (calcio, magnesio, potassio, e sodio) con ammonio acetato.

XIII.5 Determinazione delle basi di scambio (calcio, magnesio, potassio, e sodio) con bario cloruro e trietanolammina (ISO 11260).

PROPOSTA

- Riduzione della parte introduttiva per quanto riguarda le note procedurali e maggior spazio a definizioni, presentazione organica delle problematiche di applicabilità dei metodi e bibliografia.
- Eventuale eliminazione dei metodi non ISO, ma loro citazione nella parte introduttiva con riferimenti bibliografici e alla G.U. del '99:
 - Determinazione della capacità di scambio cationico con ammonio acetato;
 - Determinazione delle basi di scambio (calcio, magnesio, potassio, e sodio) con ammonio acetato.
- Traduzione dei metodi ufficiali ISO con in aggiunta:
 - commenti introduttivi più estesi con eventuale bibliografia;
 - eventuali note, sia operative che concettuali, per rendere più agevole la comprensione delle procedure e dei calcoli.
- Introduzione metodo internazionalmente riconosciuto con cloruro di esammino cobalto III (ISO 23470:2007).
- Maggiore attenzione sul grado di approssimazione richiesto delle misure e sulle repliche col suggerimento di indicare almeno la deviazione standard, se non già evidenziato nelle norme internazionali.

NORME ISO IN VIGORE

CSC e basi di scambio a pH tamponato

ISO 13536:1995 - Soil quality - Determination of the potential cation exchange capacity and exchangeable cations using barium chloride solution buffered at pH = 8,1

Specifies a method for the determination of the potential cation exchange capacity (CEC) of soil buffered at pH = 8,1 and of the determination of the content of exchangeable sodium, potassium, calcium and magnesium in soil. Applicable to all types of air-dried soil samples.

CSC e basi di scambio al pH del suolo

ISO 11260:1994 - Soil quality - Determination of effective cation exchange capacity and base saturation level using barium chloride solution

Specifies a method for the determination of the cation exchange capacity (CEC) at the pH of the soil and for the determination of the content of exchangeable sodium, potassium, calcium and magnesium in soil. Is applicable to all types of air-dried soil samples; pretreatment according to ISO 11464 is recommended. The determination of CEC as specified here is a modification of the method by Gillman. (ISO 11260:1994/Cor 1:1996)

ISO 23470:2007 - Soil quality - Determination of effective cation exchange capacity (CEC) and exchangeable cations using a hexamminecobalt trichloride solution.

ISO 23470:2007 specifies a method for the determination of the cation exchange capacity (CEC) and the content of exchangeable cations (Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , K^{+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Na^{+}) in soils using a hexamminecobalt trichloride solution as extractant. ISO 23470:2007 is applicable to all types of air-dried soil samples which have been prepared in accordance with ISO 11464.

Determinazione dell'acidità di scambio in riferimento alla soluzione estraente per la CSC e le basi di scambio al pH del suolo con bario cloruro

ISO 14254:2001 - Soil quality - Determination of exchangeable acidity in barium chloride extracts

This International Standard specifies a method for the determination of exchangeable acidity in barium chloride extracts of soil samples obtained according to ISO 11260. The procedure described herein mainly concerns the determination of total exchangeable acidity by means of a fixed-pH end-point titration (see note). Two optional procedures are also given, describing respectively, determinations of free H⁺ acidity and of aluminium in the extracts. This International Standard is applicable to all types of air-dry soil samples which have been pretreated in accordance with ISO 11464. This title may contain less than 24 pages of technical content

Molte delle norme citate sono state anche recepite da organismi di standardizzazione nazionali, nessuna di queste elencate, pare, per quello italiano (UNI).

Alcuni esempi:

DIN DIN ISO 11260:1997 (Germania)

AFNOR NF ISO 14254:2001 (Francia)

DIN ISO 14254:2002 (Germania)

TSE TS ISO 14254: 2003 (Turchia)

Sarebbe opportuno verificare se sia conveniente seguire l'iter di recepimento anche da UNI e eventualmente attrezzarsi per condurlo.

Organizzazione del capitolo

Capacità di scambio cationico (CSC), cationi del complesso di scambio e acidità di scambio

1. Introduzione*
2. Determinazione della CSC effettiva e basi di scambio con soluzione di bario cloruro
3. Determinazione della CSC effettiva e cationi scambiabili con soluzione di esamminocobalto tricloruro
4. Determinazione della CSC potenziale e cationi scambiabili con soluzione di bario cloruro a pH 8.1
5. Determinazione della acidità di scambio in estratti con bario cloruro

* Nell'introduzione va chiarita la trasferibilità dei metodi per la determinazione delle basi di scambio, dei cationi di scambio e dell'acidità di scambio provando poi a descrivere la procedura una sola volta in un metodo e descrivendo nei restanti le variazioni e precauzioni da adottare con riferimenti incrociati

PROPOSTA DI ARTICOLAZIONE DELLE NORME NEL MANUALE IN RIFERIMENTO ALLE ARTICOLAZIONI DI QUELLE ISO

- **Scopi:** obiettivo della misura e note sulle limitazioni, trasferibili in parte nell'introduzione del capitolo
- **Riferimenti normativi:** elenco di norme accessorie essenziali per la misura
- **Principi:** descrizione del metodo, limitazioni e riferimenti bibliografici
- **Reagenti:** lista dei reagenti
- **Apparecchiature:** lista delle strumentazioni
- **Procedura:** ricetta/e per le misure ottenibili e metodi di calcolo
- **Ripetibilità e riproducibilità:** riferimenti ad allegati, trasferibili come sintesi descrittiva nei Principi e con riferimenti alla norma ufficiale ISO
- **Test report:** indicazioni sulle modalità di espressione dei risultati

Caratteristiche salienti dei metodi ISO

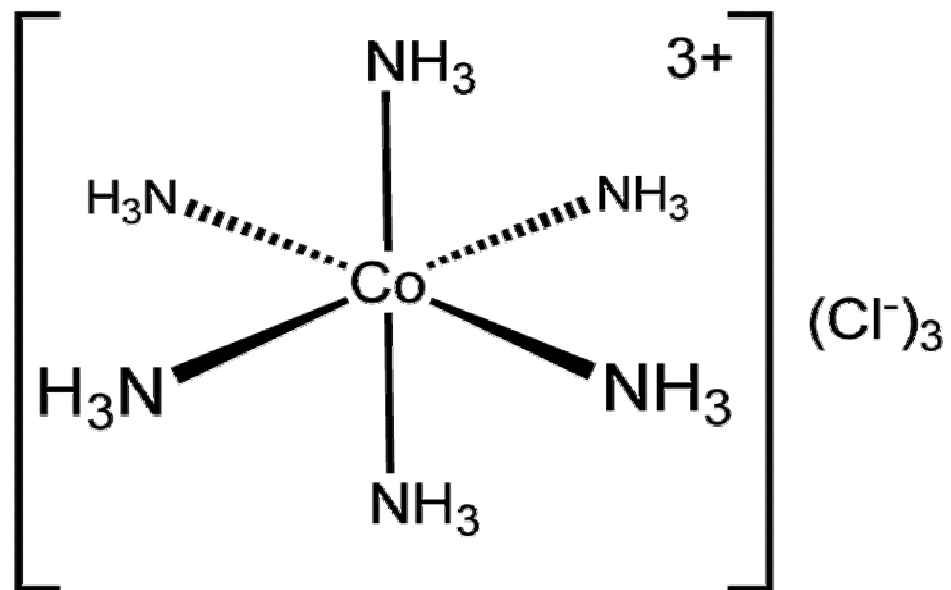
ISO 11260 e ISO 13536, determinazioni con bario cloruro della CSC effettiva e potenziale, e basi di scambio: i metodi prevedono la determinazione del magnesio con spettrometro di assorbimento atomico a fiamma e standardizzazione del magnesio solfato con EDTA. Si potrebbe inserire comunque il metodo titrimetrico come opzione che esula dalle norme ISO

ISO/FDIS 11260, determinazione dell'acidità di scambio in estratti con bario cloruro al pH del suolo: metodica di titolazione a end point fissato a pH 7.8 con NaOH, dell'acidità libera con complessazione dell'alluminio con fluoruro, determinazione dell'alluminio con spettrometro di assorbimento atomico a fiamma

METODO PROPOSTO DA INTRODURRE

Soil quality - Determination of effective cation exchange capacity (CEC) and exchangeable cations using a hexamminecobalt trichloride solution

ISO 23470:2007 specifies a method for the determination of the cation exchange capacity (CEC) and the content of exchangeable cations (Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , K^{+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Na^{+}) in soils using a hexamminecobalt trichloride solution as extractant. ISO 23470:2007 is applicable to all types of air-dried soil samples which have been prepared in accordance with ISO 11464.



Cobalt(3+), hexaammine-, chloride

Bibliographic Information

Use of cobaltihexammine chloride for the simultaneous determination of the [cation] exchange capacity and total exchangeable bases in soils.

Orsini, L.; Remy, J. C. Fr. Bulletin de l'Association Francaise pour l'Etude du Sol (1976), (4), 269-75. CODEN: BUFSAS ISSN: 0335-1653. Journal written in French. CAN 91:160754 AN 1979:560754 CAPLUS

Abstract

Soils treated with aq. solns. contg. a 3- to 7-fold excess of $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ show slightly greater cation exchange and identical base exchange (except for Ca) values relative to results obtained from classical ammonium acetate methods. The $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ solns. induce exchange reactions at a pH close to that in slightly alk.-neutral soils. Relative to classical methods, the title procedure is more rapid and shows greater reproducibility.

Scopo

La norma specifica un metodo per la determinazione della CSC e il contenuto dei cationi scambiabili (Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , K^{+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Na^{+}) in terreni con una soluzione di tricloruro esamminocobalto come estraente.

Poiché il pH di una sospensione di terreno nella soluzione di cloruro di esamminocobalto è vicina al pH della sospensione in acqua, questo metodo è ritenuto di dare l'effettiva CSC, vale a dire la CSC al pH del suolo.

La norma è applicabile a tutti i tipi di campioni di terreno essiccati che siano stati trattati secondo la norma ISO 11.464 (unico riferimento normativo citato: qualità del suolo - Pretrattamento di campioni per analisi fisico-chimiche)

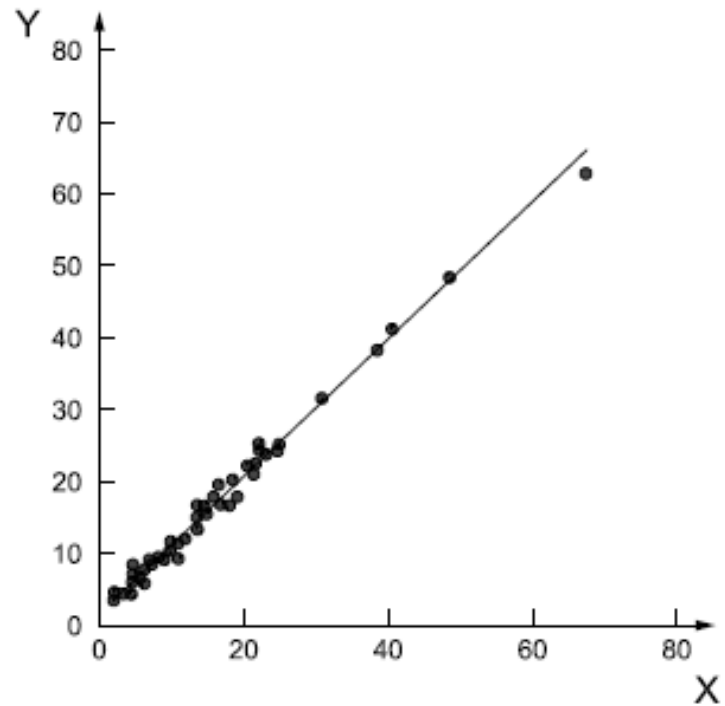
DETERMINAZIONE DELLA CSC

Si misura la variazione del contenuto del complesso dopo lo scambio nella soluzione estraente

- 1.Determinazione dell'azoto ammoniacale per distillazione:** determinazione del legante, essenzialmente col classico metodo kjeldahl
- 2.Determinazione spettrofotometrica:** la determinazione spettrofotometrica dell'esamminocobalto disciolto è effettuata ad una lunghezza d'onda di 475 nm senza alcun pretrattamento della soluzione analizzata.
- 3.Determinazione con spettrometro atomico al plasma ad accoppiamento induttivo in emissione ICP-AES o spettrometro di assorbimento atomico a fiamma:** nella soluzione estraente viene determinato sia il cobalto, per la CSC, che le basi di scambio, l'alluminio etc.

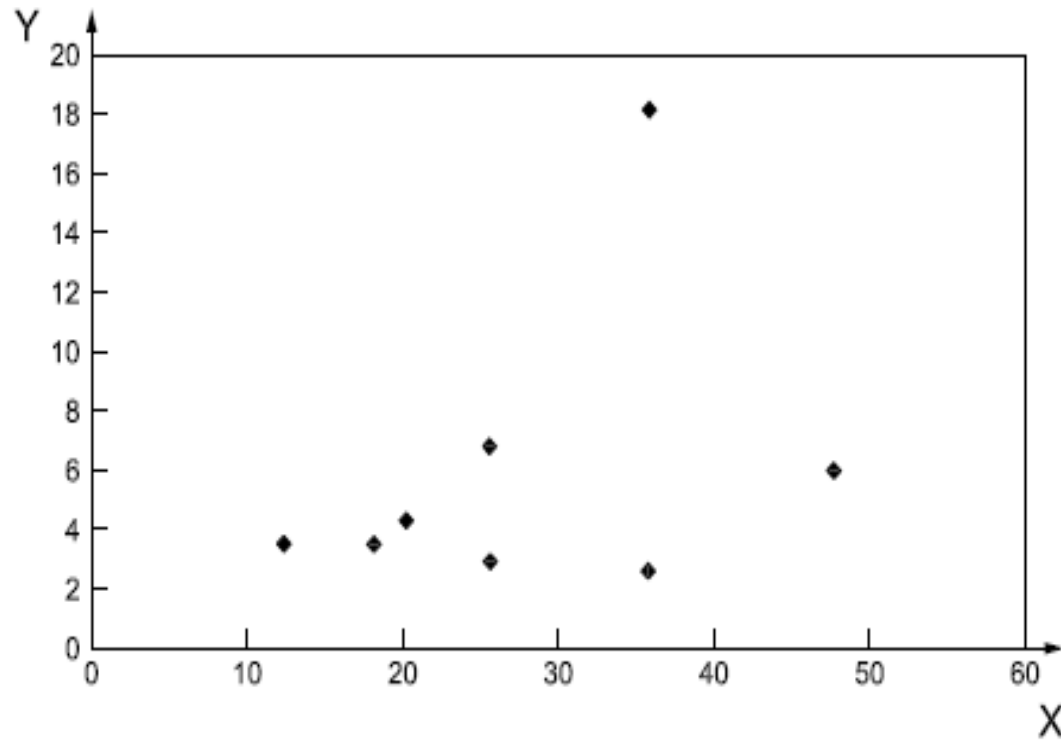
NOTE

- 1. Anche l'acidità di scambio può essere misurata nell'estratto di esamminocobalto.**
- 2. Quando cationi scambiabili sono trattenuti in micropori in cui possono entrare gli ioni ammonio, ma non gli ioni di esamminocobalto, i valori della CSC e dei cationi scambiabili determinati con questo metodo possono essere inferiori a quelli determinati con il metodo di acetato di ammonio. Ciò è stato osservato in alcuni terreni contenenti allofane e imogolite, per esempio in suoli sviluppati su rocce vulcaniche.**



X CEC using hexamminecobalt trichloride, in $\text{cmol}^+\cdot\text{kg}^{-1}$
Y CEC using barium chloride (see ISO 11260), in $\text{cmol}^+\cdot\text{kg}^{-1}$
 $y = 0,977x$

Comparison of the determinations of effective CEC using hexamminecobalt trichloride and barium chloride on 48 cultivated soil samples from France



X CEC AmAC, cmol+/kg
Y CEC Cohex, cmol+/kg

Comparison of the hexamminecobalt trichloride method (Cohex) with the ammonium acetate method (AmAc) for the determination of CEC of some volcanic soils from Japan

Esempi di revisione su cui si sta lavorando

La definizione di CSC:

La capacità di scambio cationico del suolo (CSC) è un parametro operativo di carattere chimico-fisico collegato alla capacità di un suolo di accumulare cationi della soluzione circolante, fondamentalmente sulle superfici micellari, essenzialmente per interazioni elettrostatiche fra componenti di carica opposta in fasi diverse. Essa è regolata dalle leggi dell'equilibrio chimico in fase eterogenea in cui sono fondamentali le attività di superfici assorbenti, associabili operativamente a un ammontare di siti di carica superficiali, e quelle di ioni in soluzione, riconducibili alle concentrazioni ioniche. La CSC è da ritenersi apprezzabile per particelle di diametro $\leq 2 \mu\text{m}$, pertanto dipendente in massima parte dalla frazione dei componenti del suolo con proprietà colloidali elettrocratiche. La CSC pur essendo in relazione alla quantità di colloidali del suolo con cariche negative, come humus e argilla, ne fornisce solo una stima approssimata.

Operativamente la capacità di scambio cationico di un suolo è la misura della capacità del suolo di scambiare cationi, ovvero dell'ammontare delle cariche dei cationi scambiabili per unità di peso della terra fine del suolo, normalmente è espressa in unità internazionali come $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$ (unità correlate frequentemente ancora in uso: $\text{meq g}^{-1} \times 100$).

Evidenziamenti di aspetti sull'utilizzo della CSC

- **Tematiche agronomiche**
permette di valutare la fertilità del suolo, insieme a altri parametri del suolo come il contenuto e mobilità di colloidali e nutrienti.
- **Studi pedologici**
rappresenta un parametro per la classificazione di suoli.
- **Studi ecotossicologici ambientali**
diversi lavori correlano l'ecotossicità di suoli (e sedimenti?) contaminati da metalli e composti organici ai valori della CSC. Anche se non evidenziano che la CSC sia sistematicamente variabile chiave, essi suggeriscono fortemente di quantificare il suo valore quando si tratta di prevedere il destino, il trasferimento e la disponibilità nel suolo di inquinanti.

Formule di calcolo della CSC

$$C = 1/P [250 - 10 \times m/n \times (25 + B - A)] \quad (\text{edizioni '85 SISS e '94 MiPAF})$$

C: CSC di scambio in cmol^+/kg

P: g del campione

n: ml di sol. EDTA nella titolazione del bianco

m: ml di sol. EDTA nella titolazione del campione

A: g suolo + tubo centrifuga

B: g suolo + tubo centrifuga, dopo la centrifugazione

$$\text{CSC} = [(V_B - V_T) \times 0.25 \times (25 + B - A)] \times 2/m \quad (\text{edizione 2000 MiPAF})$$

V_B : n

V_T : m

m: P

È un refuso!

In ogni caso sono entrambe ingestibili operativamente perché manca ogni riferimento alle concentrazioni delle soluzioni di EDTA o MgSO_4

Supponiamo di avere come sol. standard quella di MgSO_4 e quella di EDTA da determinarne il titolo. Allora la prova in bianco non è altro che la determinazione del titolo di EDTA:

$$C_{\text{EDTA}} = C^{\circ}_{\text{MgSO}_4} \cdot 10/n \text{ (prelevati 10 ml di sol. } \text{MgSO}_4 \text{ e titolati con n ml di sol. EDTA)}$$

Dopo lo scambio l' Mg^{2+} scambiato corrisponde alla variazione della concentrazione:

$$\Delta C_{\text{MgSO}_4} = C^i_{\text{MgSO}_4} - C^f_{\text{MgSO}_4} = C^{\circ}_{\text{MgSO}_4} \cdot 25/(25 + B - A) - C^{\circ}_{\text{MgSO}_4} \cdot m/n$$

essendo stata diluita all'inizio la concentrazione di MgSO_4 per la presenza di B-A ml di acqua ritenuti nel suolo e essendo stati titolati 10 ml della soluzione dopo lo scambio con m ml di EDTA ($C^f_{\text{MgSO}_4} = C_{\text{EDTA}} \cdot m/10 = C^{\circ}_{\text{MgSO}_4} \cdot m/n$).

Per cui la CSC sarà data da:

$$\text{CSC} = \Delta C_{\text{MgSO}_4} [\text{mmol/ml}] \cdot 2 [\text{mmol}^+/\text{mmol}] \cdot 1/10 [\text{cmol}^+/\text{mmol}^+] \cdot (25 + B - A) [\text{ml}] \cdot 1/P [\text{g}^{-1}] \cdot 10^3 [\text{g/kg}]$$

Sostituendo la precedente e mettendo a fattore $C^{\circ}_{\text{MgSO}_4}$ rimane:

$$\text{CSC} = 200/P \cdot C^{\circ}_{\text{MgSO}_4} [25 - (25 + B - A) \cdot m/n] *$$

Se $C^{\circ}_{\text{MgSO}_4} = 0.05 \text{ M}$, sostituendo si ha:

$$\text{CSC} = 10/P [25 - (25 + B - A) \cdot m/n] = 1/P [250 - 10 (25 + B - A) \cdot m/n] **$$

Se invece si determina C_{MgSO_4} assumendo che la soluzione di EDTA è quella standard usando le stesse notazioni precedenti:

$$C_{\text{MgSO}_4} = C^{\circ}_{\text{EDTA}} n/10$$

$$\Delta C_{\text{MgSO}_4} = C^i_{\text{MgSO}_4} - C^f_{\text{MgSO}_4} = C^{\circ}_{\text{EDTA}} n/10 \frac{25}{(25 + B - A)} - C^{\circ}_{\text{EDTA}} m/10$$

Mettendo a fattore $C^{\circ}_{\text{EDTA}}/10$, moltiplicando per il volume $(25 + B - A)$ dividendo per i g di suolo e usando gli stessi fattori di conversione precedenti:

$$\text{CSC} = 200/P C^{\circ}_{\text{EDTA}}/10 [n 25 - m (25 + B - A)]$$

Se $C^{\circ}_{\text{EDTA}} = 0.025$:

$$\text{CSC} = 0.5/P [n 25 - m (25 + B - A)] ***$$

Equazione che era nelle intenzioni del manuale del 2000.

Se ad esempio consumiamo $n = 20$ ml di standard EDTA $0,025$ M per la prova in bianco e coincidono quindi i titoli imposti (MgSO_4 0.05 M), e $m = 15$ ml per la determinazione della CSC di 2 g di suolo e supponiamo di avere 1 ml di acqua trattenuta, $(A - B) = 1$ g, si ha per entrambe le equazioni:

$$\text{CSC}^{**} = \text{CSC}^{***} = 27.5$$

Supponiamo che la sol. di EDTA sia ancora effettivamente quella standard preparata esattamente a $0,025$ M (senza alcun errore!?) ma che la soluzione di MgSO_4 per un errore di preparazione, magari dovuto a igroscopicità, abbia un titolo più basso, quindi si consumino ad esempio per la prova in bianco $n = 19.5$ ml di sol. EDTA, supponiamo che siano sempre $n = 15$ ml consumati per la determinazione di CSC su 2 g di suolo e 1 ml l'acqua trattenuta

Il calcolo con la *** , che sarebbe corretto, da:

$$\text{CSC}^{***} = 24.4$$

Mentre dalla **

$$\text{CSC}^{**} = 25.0 \text{ errata}$$

Se usassimo la vera concentrazione di MgSO_4 determinata con lo standard EDTA e cioè $0.025 \cdot 19.5/10 = 0.04875$, sostituendolo nell'equazione * :

$$\text{CSC} = 200/P \cdot C_{\text{MgSO}_4} [25 - (25 + B - A) \cdot m/n] = 24.4$$

Spectrophotometric measurement of soil cation exchange capacity based on cobaltihexamine chloride absorbance

Aran D., Maul A., Masfaraud J.F. Geoscience 340 (2008) 865–871.

As cobaltihexamine chloride solution absorbs at 472 nm, Co concentration in solution can be determined from A_{472} measurements. Considering the A_{472} of a solution of a given normality (i.e. 0.05 N), a $CEC_{A_{472}}$ (meq 100/g or cmol+ /kg) can be calculated as:

$$CEC_{A_{472}} = [(A_{472\ 0.05N} - A_{472\ assay}) / A_{472\ 0.05N}] \times 50 \times V/m \times 100$$

where $A_{472\ 0.05N}$ and $A_{472\ assay}$ correspond respectively to the absorbencies at 472 nm of 0.05 N (= 50 meq/l) cobaltihexamine chloride solution and of sample supernatant; V: volume in l of 0.05 N cobaltihexamine chloride solution added to soil sample (0.04 l); m: soil dry mass used (2 g).

Gli autori concludono che la misura è intercambiabile con la determinazione con AA ma non hanno fatto test approfonditi di confidenza e notano che per bassissime CSC (2.4 cmol+/kg) è poco accurato.