

Università di Bari - DIBCA

# Determinazione del Carbonio Organico

---

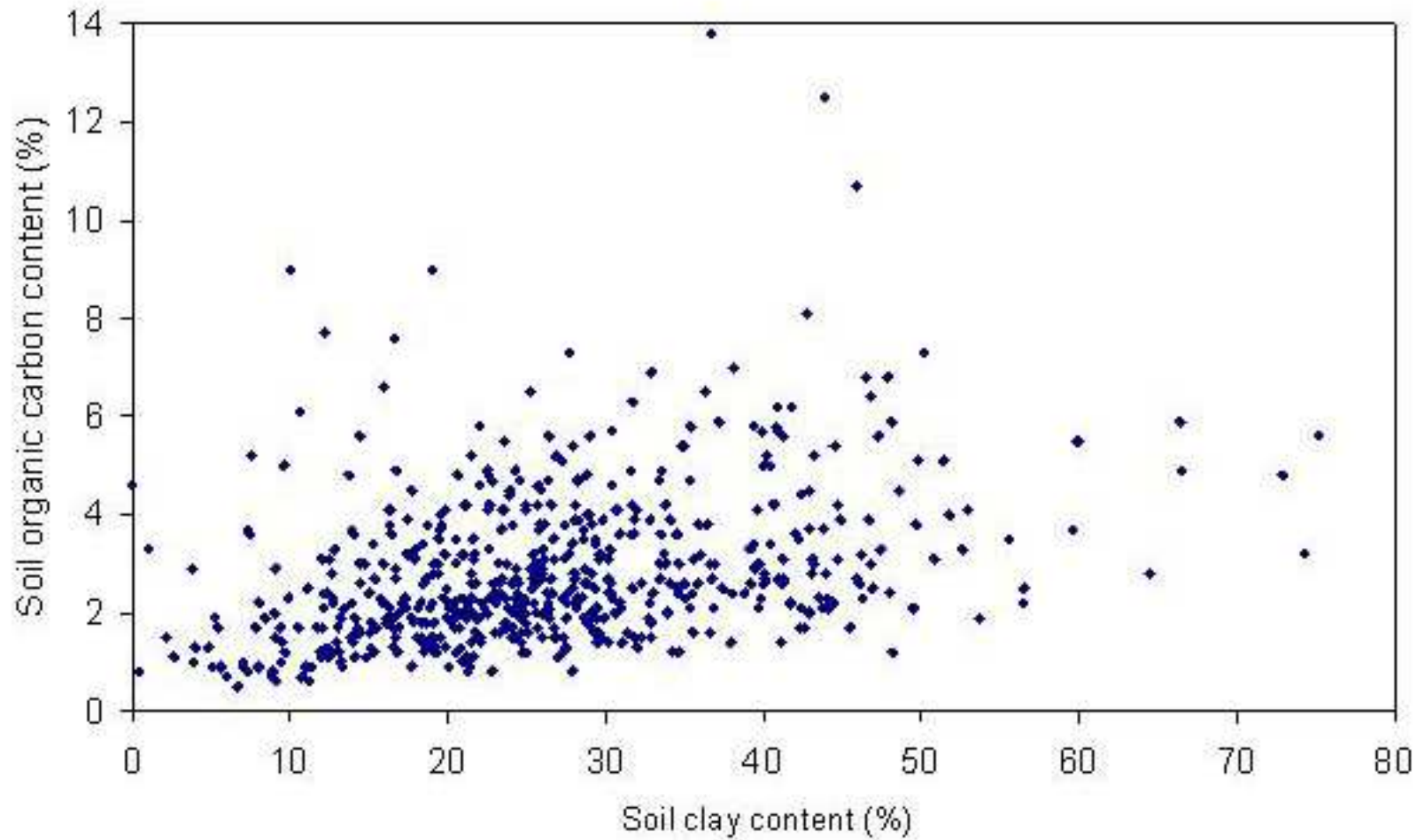
TEODORO MIANO  
DONATO MONDELLI

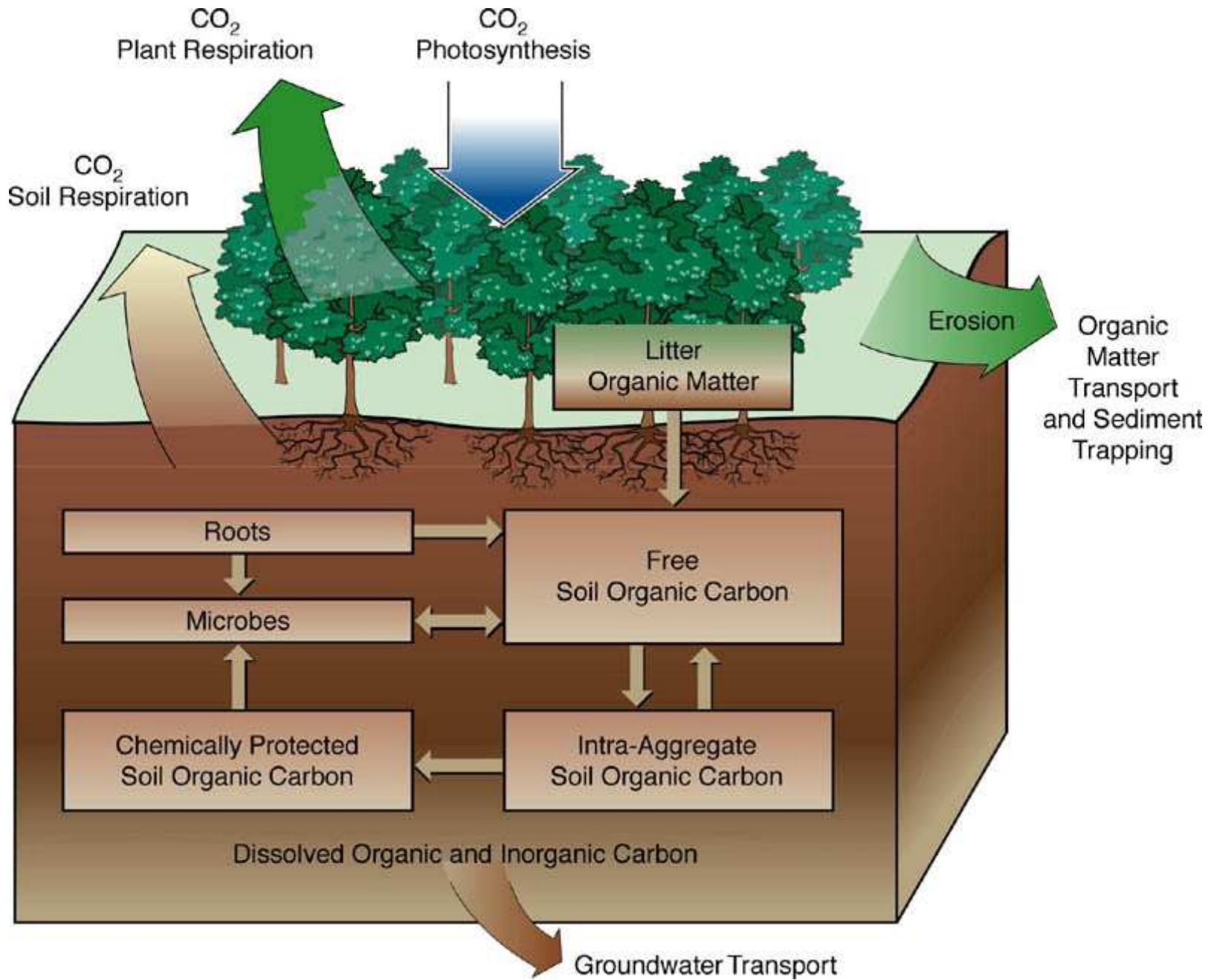
*Convegno SILPA - SISS*, Bologna, 31 marzo 2011

## Distribution of C in main compartments involved in the cycle of C in soil

Compartment	C (x 10 <sup>12</sup> kg)
Atmosphere	700
SOM	2,500
Marine Humus	3,000
Terrestrial living organisms	480
Open ocean living organisms	50
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> dissolved in oceans	3,840
Coal and oil	1 x 10 <sup>4</sup>
Sediments	1 x 10 <sup>7</sup>

# Distribuzione del C organico nel suolo





# Metodi ufficiali

---

- Riscaldamento interno (*Walkley-Black*)
- Riscaldamento esterno (*Springer-Klee*)
- Ossidazione secca (Analizzatore elementare)

# Metodo per riscaldamento interno

---

- Il metodo utilizza il calore di diluizione; la soluzione raggiunge T di 70-80 °C, non sufficienti ad ossidare tutto il C organico.
- Si introduce, quindi, un fattore di correzione per tener conto del C non ossidato. Il valore è funzione del tipo di suolo ed è generalmente compreso tra 1 e 1.4. Il valore più utilizzato è 1.3.

# Principali fonti di errore

---

1. Presenza di ioni  $\text{Fe}^{2+}$  disponibile che riducono il Cr (VI).
2. Presenza di ioni  $\text{Cl}^-$  che formano cloruro di cromile ( $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ). Si impongono pertanto aggiunte di  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  oppure misure di  $\text{Cl}^-$  per la correzione del valore di C ottenuto.

# Principali fonti di errore

---

3. Preparazione del campione (errore di prelievo per frazioni grossolane). Valore di 0.5 mm appare insufficiente in molti casi (frangitura, frantumazione).



4. Procedurale (superficie fredda di appoggio che riduce il calore di diluizione e rallenta l'ossidazione; lente di vetro per chiudere la beuta).



# Proposte di introduzione nei metodi ufficiali

---

1. Preparazione del campione. Si suggerisce di macinare un'aliquota rappresentativa del campione a  $< 0.2$  mm.
2. Utilizzo di una superficie coibentata (semplicemente isolante) per non dissipare il calore di diluizione.

# Metodo per riscaldamento esterno

---

- Conosciuto come metodo Springer Klee, in realtà è una procedura messa a punto da Ciavatta, Vittori Antisari e Sequi (1989).



# Metodo per riscaldamento esterno

---

- Il metodo prevede una fonte esterna di riscaldamento (Bunsen) per raggiungere una T di  $160 \pm 2$  °C, da mantenere per 10 minuti. Si trasferisce quantitativamente in un matraccio da 200 ml da cui si preleva un'aliquota per la determinazione del Cr(VI) che non ha reagito.
- Si assume che il C sia completamente ossidato e pertanto nella formula non si utilizza alcun fattore di correzione.

# Principali fonti di errore

---

1. Preparazione del campione (errore di prelievo per frazioni grossolane). Valore di 0.5 mm appare insufficiente in molti casi (frangitura, frantumazione).
2. Presenza di ioni  $\text{Cl}^-$  che formano cloruro di cromile ( $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ). Si impongono pertanto aggiunte di  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  oppure misure di  $\text{Cl}^-$  per la correzione del valore di C ottenuto.

# Principali fonti di errore

---

3. Decomposizione del  $K_2Cr_2O_7$  a partire da  $136\text{ }^\circ\text{C}$  (problemi di controllo delle condizioni di riscaldamento, quali  $t$ ,  $T$  e rapporto acido/acqua). Utilizzo di bianco a caldo (meglio 2).

# Principali fonti di errore

---

4. Procedura di riscaldamento in matracci d'attacco. Uniformità e controllo dell'operazione. Difficoltà di gestire numerosi campioni contemporaneamente.
5. Mancata uniformità delle T raggiunte in diversi matracci e rapporto col bianco.



# Proposte di introduzione nei metodi ufficiali

---

1. Preparazione del campione. Si suggerisce di macinare un'aliquota rappresentativa del campione a 0.2 mm.
2. Riduzione della quantità di Cr(VI) da utilizzare (costo per lo smaltimento, tossicità ambientale).



# Proposte di introduzione nei metodi ufficiali

---

3. Utilizzo di digestore a blocco, tipo micro-Kjeldahl, con tubi da 100 ml, per migliorare il controllo della T (inferiore ai 160 °C per t più lunghi).



# Metodo per ossidazione secca

---

Utilizzo di analizzatore elementare. I più moderni analizzano altri elementi (N, S, H, O). Principio della *flash combustion* ( $T > 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), praticamente istantanea.



# Metodo per ossidazione secca

---

Prodotti gassosi della combustione attraversano una colonna catalizzatrice (trattiene O, converte altri gas) e, dopo separazione cromatografica, arrivano al *detector*.

Il metodo comporta la determinazione del C Totale (compreso il C inorganico).

# Principali limiti

---

1. Preparazione del campione (omogeneità) data la piccola quantità della pesata (< 0.1 mm).
2. Il metodo ufficiale per il C organico prevede il pretrattamento acido del campione nella capsula. L'operazione è complessa e delicata.

# Principali limiti

---

3. L'alternativa potrebbe essere la determinazione separata dei carbonati totali (calcimetro). Tale determinazione pone comunque problemi di accuratezza in suoli con basse concentrazioni di carbonati.

# Proposte di introduzione nei metodi ufficiali

---

Modifica della procedura per la determinazione dei carbonati:

1. Aliquota di campione prelevata e incenerita in muffola a 500 °C. Calcolo della perdita in peso (per la correzione successiva). Sulle “ceneri”, determinazione con analizzatore elementare per C inorganico. Calcolo del C inorganico totale.

2. In parallelo, determinazione del C totale con analizzatore elementare. Calcolo del C organico per differenza.

# Proposte di introduzione nei metodi ufficiali

---

In alternativa, il campione pesato direttamente in una capsula di argento viene incenerito in muffola a 500 °C. Quindi, la capsula procede per l'analizzatore e per la determinazione del C inorganico. In parallelo, si analizza un campione tal quale per la determinazione di C totale. Calcolo del C organico per differenza.

# Proposte di introduzione nei metodi ufficiali

---

Molti analizzatori di ultima generazione permettono di lavorare anche su 80-100 mg di campione (buona rappresentatività, configurati per analisi del suolo).

Alcuni analizzatori permettono di lavorare a diverse temperature (ad es. 600 e 950 °C) e quindi determinare direttamente il C org.



# Conclusioni

---