



“ OSSERVAZIONI SULLA PROPOSTA DI REVISIONE DEI
METODI DI ANALISI DEL COMPLESSO DI SCAMBIO DEI SUOLI ”

a cura di

Mauro Sbaraglia

Lorenzo Sbaraglia

Giugno 2012



Dott Mauro Sbaraglia (chimico) Pedonlab srl via Carrara 12 Latina scalo tel 0773.631892 mauro.sbaraglia@ pedonlab.it

Dott Lorenzo Sbaraglia (chimico) Pedonlab srl via Carrara 12 Latina scalo tel 0773.631892 lorenzo.sbaraglia@ pedonlab.it

Si ringrazia il dott. Paolo Lorenzoni (Unità di ricerca per i sistemi agropastorali dell'Appennino centrale CRA_APC via Casette 1 Rieti) per la collaborazione prestata

PREFAZIONE

Il seguente documento è la risposta a quanto proposto sulla revisione dei metodi analitici della CSC. Nella proposta gli autori forniscono le linee guida per la revisione dei metodi di analisi del complesso di scambio, vale a dire:

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 ed alla GU del 99:

- Determinazione della CSC con ammonio acetato neutro
- Determinazione delle basi di scambio (calcio magnesio sodio potassio con ammonio acetato)

Traduzione dei metodi ufficiali ISO con 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 del metodo internazionale riconosciuto con cloruro di esammino cobalto III

Maggiore attenzione sul grado di approssimazione richiesto delle misure e sulle repliche con suggerimento di indicare almeno la deviazione standard se non già evidenziato nelle norme internazionali

Le norme ISO proposte sono:

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

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

ISO 23470:2007 determination of effective cation exchange capacity and exchangeable cations using a hexammino cobalt trichloride solution

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

Ndr: questa norma ISO non deve trarre in inganno in quanto determina l'acidità di scambio con bario cloruro non tamponato. I valori dovrebbero essere simili ai valori estratti con il metodo in KCL di cui mantiene inalterati alcuni aspetti chimici come la titolazione con NaF . Rimangono tutti in essere i problemi relativi alla determinazione della acidità di scambio con bario cloruro tamponato.

1. INTRODUZIONE

A seguito della proposta di revisione dei metodi di analisi dei suoli gli autori intendono dare il proprio contributo relativamente al capitolo della determinazione della CSC considerando i seguenti punti:

- Rivedere lo studio del complesso di scambio criticamente introducendo elementi di validazione non solo chimici ma anche agronomici e pedologici
- Valutare il complesso di scambio nel suo insieme CSC, cationi di scambio ,acidità di scambio e definire regole di compatibilità ed esattezza chimica dei risultati .
- Valutare criticamente il metodo ISO con cloruro di esammino cobaltoIII
- Valutare criticamente il metodo al Bario cloruro non tamponato
- Dare piena dignità al metodo in ammonio acetato.

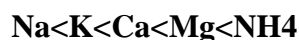
2. DETERMINAZIONI DEI CATIONI DI SCAMBIO

Lo scambio cationico e l'equivalenza tra i cationi di scambio e la CSC è stata definita dal WAY nel 1852. Le leggi che regolano lo scambio ionico e la loro definizione non fanno parte di questa proposta. Tuttavia si vuole ricordare a livello generale come lo scambio ionico sia influenzato da :

- Dallo ione di scambio
- Dalla concentrazione dello ione di scambio
- Dal rapporto di estrazione
- Dalle modalità di estrazione (agitazione,durata del contatto, lisciviazione)

2.1 Ioni di scambio

Way definì nel 1852 che a parità di condizioni i cationi non sono tutti facilmente scambiabili e definì la seguente serie di eluizione:



Questo significa che il calcio sposterà facilmente il sodio ma non il contrario.

In seguito studi vennero fatti per definire le serie liotropiche normali sia dei cationi nonovalenti sia bivalenti. Senza entrare in dettaglio quello che è importante notare è che il raggio ionico idrato dello ione gioca un ruolo importante in quei suoli , in genere di origine vulcanica, nei quali la presenza di zeoliti (che si comportano come setacci molecolari) possono indurre valori assai

discordanti nella determinazione della CSC e dei cationi ,**quando si usano soluzioni di scambio contenenti cationi di raggio ionico elevato.**

2.2 Concentrazione dello ione di scambio

Allo scambio ionico si può applicare in linea generale la legge di massa:



E' chiaro che un aumento della concentrazione dello ione di scambio tende a spostare l'equilibrio verso destra

2.3 Rapporto di estrazione

Sempre rifacendosi alla legge di massa un aumento del rapporto di estrazione fa si che l'equilibrio tende a spostarsi verso destra

2.4 Modalità di estrazione

Le modalità di estrazioni agitazione o lisciviazione, tempo di contatto etc. etc possono indurre variazioni nella determinazione dei cationi di scambio

Di seguito vengono riportare alcune prove fatte dall'autore nel 1978 e riguardanti l'estrazione del potassio di scambio sia con cloruro di sodio .

Estrazione del potassio di scambio con NaCl 1 N

<i>Campione</i>	<i>K ppm dopo 16 ore Estrazione 1:2</i>	<i>K ppm dopo 16 ore Estrazione 1:20</i>	<i>K ppm dopo 1ora Estrazione 1:20</i>
<i>1</i>	<i>192</i>	<i>270</i>	<i>250</i>
<i>2</i>	<i>114</i>	<i>170</i>	<i>150</i>
<i>3</i>	<i>26</i>	<i>50</i>	<i>45</i>
<i>4</i>	<i>102</i>	<i>150</i>	<i>135</i>
<i>5</i>	<i>400</i>	<i>580</i>	<i>550</i>
<i>6</i>	<i>370</i>	<i>520</i>	<i>500</i>
<i>7</i>	<i>92</i>	<i>170</i>	<i>170</i>
<i>8</i>	<i>86</i>	<i>160</i>	<i>160</i>
<i>9</i>	<i>380</i>	<i>620</i>	<i>550</i>
<i>10</i>	<i>168</i>	<i>330</i>	<i>310</i>

Questi dati servono a dimostrare , come è ben noto a chi opera quotidianamente nel settore delle analisi come:

le reazioni di scambio quando si usano soluzioni saline concentrate sono praticamente concluse dopo tempi di contatto / agitazione/ lisciviazione di 1-2 ore. Pertanto mettere nei metodi di analisi tempi maggiori serve solo a complicare le cose senza aggiungere nulla al valore delle analisi .

2.5 Determinazione delle basi di scambio nei suoli acidi

Nei suoli acidi con reazione pH <6,8 in cui generalmente non sono presenti tracce di carbonato di calcio la determinazione delle basi di scambio con qualsiasi soluzione di scambio purché si abbia **una concentrazione adeguata del catione di scambio un rapporto di estrazione di 1:20 ed un tempo di agitazione di circa 1 ora fornisce risultati comparabili**. Il bario cloruro, l'ammonio cloruro, l'ammonio acetato, il sodio cloruro ed altri sono soluzioni saline spesso usate. Quindi la determinazione delle basi di scambio in questi suoli non pone problemi chimici con l'eccezione dei suoli vulcanici:

Nei suoli di origine vulcanica la determinazione delle basi di scambio in bario cloruro porta a risultati diversi per i motivi sopra elencati e lo stesso dicasi per il metodo al cloruro di esammino cobalto III. Pertanto relegare a metodo obsoleto l'unico metodo adeguato su questi suoli (ammonio acetato neutro) significa non avere metodi di analisi per tutto l'apparato vulcanico italiano (colli Euganei, monte Amiata, lago di Vigo e Bolsena, i suoli vulcanici dei Castelli Romani, i suoli vulcanici del distretto del Vesuvio fino al Vulture i suoli dell'Etna e dei suoli delle isole siciliane)

Di seguito vengono riportati alcuni risultati dell'autore e relativi alla comparazione dei cationi di scambio in suoli di origine vulcanica su suoli del distretto dei colli Albani

Basi di scambio estratte in ammonio acetato neutro

<i>Campione</i>	<i>Ca ppm</i>	<i>Mg ppm</i>	<i>Na ppm</i>	<i>K ppm</i>
870	1500	305	75	1110
882	2250	304	55	910
1098	2850	165	85	2400
1102	3400	175	95	3340

Basi di scambio estratte in Bario Cloruro tamponato

<i>Campione</i>	<i>Ca ppm</i>	<i>Mg ppm</i>	<i>Na ppm</i>	<i>K ppm</i>
870	1450	220	50	870
882	2200	290	40	630
1098	2750	130	50	1180
1102	3350	165	70	1555

Come si può vedere le differenze maggiori si hanno sui cationi monovalenti principalmente sul potassio.

2.6 Determinazione delle basi di scambio nei suoli calcarei

La determinazione delle basi di scambio nei suoli calcarei pone molti problemi soprattutto per la determinazione del calcio e, se presente dolomite, per il magnesio anche se in misura ridotta.

I reattivi classici utilizzati per la determinazione delle basi di scambio bario cloruro, ammonio acetato tendono a solubilizzare il carbonato di calcio e pertanto la determinazione del calcio di scambio non risulta essere corretta. I meccanismi di solubilizzazione del carbonato di calcio dei diversi reagenti sono:

Bario cloruro: il prodotto di solubilità del CaCO_3 e del BaCO_3 sono assai simili circa 8×10^{-9} . Tuttavia visto l'eccesso di bario nella soluzione estraente si ha la precipitazione preferenziale del carbonato di bario e formazione del cloruro di calcio assai solubile

Ammonio acetato: a causa del pH tamponato a 7 si ha formazione di bicarbonato di calcio assai più solubile del carbonato e quindi si ha la dissoluzione del calcare presente.

Oltre a questi meccanismi di solubilizzazione specifici, che influenzano la solubilità del carbonato di calcio, è sempre presente quello che viene chiamato effetto sale. Considerando l'equilibrio di un sale poco solubile in cui è presente il corpo di fondo si ha

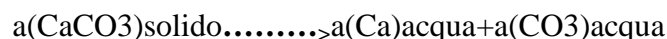


$$K = [\text{Ca}] \cdot [\text{CO}_3] / [\text{CaCO}_3]$$

$$K_s = [\text{Ca}] \cdot [\text{CO}_3]$$

K_s = prodotto di solubilità che è costante a temperatura costante

In presenza di una soluzione salina qualsiasi: NaCl , BaCl_2 , KCl , AcNH_4 tale equilibrio va scritto considerando le attività, in quanto l'equilibrio di sopra vale solo per soluzioni diluite 10^{-2} - 10^{-3} F.



$$a = f \cdot c$$

dove a = attività

f = coefficiente di attività

c = concentrazione

Pertanto in soluzioni molto saline, quali sono le soluzioni di scambio, la salinità fa diminuire il coefficiente di attività delle specie ioniche dell'equilibrio e visto che il K_s deve mantenersi costante dovranno aumentare le concentrazioni delle specie ioniche in soluzione (nel caso specifico Ca e CO_3) per mantenere il K_s costante. In altri termini :

se il terreno contiene carbonato di calcio non è possibile determinare correttamente il calcio di scambio in quanto qualsiasi estraente per effetto della diminuzione del coefficiente di attività

solubilizza il carbonato di calcio. Lo stesso vale(anche se in misura minore) per il magnesio in suoli che contengono dolomite.

Da questo si evince che la determinazione del calcio di scambio nei suoli calcarei, con qualsiasi metodo, impone la scelta di una determinazione indiretta condivisa.

Ndr. Nei suoli calcarei assumendo un tasso di saturazione basica del 100% il calcio di scambio in cmoli/kg puo essere determinato nella seguente maniera:

$$Ca = CSC - (Mg + Na + K)$$

Nelle tabella seguente si riportano alcuni dati relativi alla solubilizzazione del carbonato di calcio da parte del Bario Cloruro(tamponato) e dell'Ammonio Acetato e Cloruro di Sodio .Come si può vedere la solubilizzazione aumenta all'aumentare della concentrazione principalmente per l'effetto dovuto alla salinità che agisce sulla attività delle specie in soluzione. Chiaramente per il bario cloruro e l'ammonio acetato intervengono anche i meccanismi specifici di solubilizzazione di cui sopra.

Solubilizzazione del carbonato di calcio in mg/l

<i>Concentrazione N</i>	<i>Estraente NaCl</i>	<i>Estraente AcNH4</i>	<i>Estraente BaCl2</i>
<i>0,1</i>	<i>14</i>	<i>108</i>	<i>222</i>
<i>0,5</i>	<i>17</i>	<i>244</i>	<i>626</i>
<i>1,0</i>	<i>22</i>	<i>345</i>	<i>1000</i>

2.7 Determinazione delle basi di scambio con cloruro di esammino cobalto III

Al riguardo non sono state eseguite prove con questo estraente pertanto si faranno delle osservazioni riprendendo i dati dell'articolo originale: *A comparison between three methods for the determination of cation exchange capacity and exchangeable cations in soils: H. Ciesielki, T. Sterckeman ;Agronomie (1997)17,9.16*

In riferimento alle prove di confronto con il bario cloruro (non tamponato) i risultati sono riportati nella tabella seguente:

Confronto tra i cationi estratti in BaCl2 e metodo Cohex in tutti i suoli

<i>Regressione</i>	<i>Calcio in meq/100gr</i>	<i>Magnesio in meq/100gr</i>	<i>Potassio in meq/100gr</i>
<i>Y=A x MI</i>	<i>A= 1,142</i>	<i>A= 1,074</i>	<i>A=1.192</i>
	<i>R²=0,977</i>	<i>R²=0,995</i>	<i>R²=0,982</i>

Dove A = coefficiente angolare della retta

R^2 = coefficiente della regressione

M1= quantità estratta con il metodo di Cohex

Da questi dati si nota come il metodo di Cohex estrae meno calcio come media in ragione del 14% e questo potrebbe anche essere corretto in considerazione del fatto che il BaCl₂ estrae calcio dal carbonato; il Potassio, che invece è un elemento importante, viene estratto in ragione del 19% di meno; I coefficienti di correlazione sono comunque buoni.

Confronto tra i cationi estratti in Ammonio Acetato e metodo di Cohex in suoli acidi

<i>Regressione</i>	<i>Calcio in meq/100gr</i>	<i>Magnesio in meq/100gr</i>	<i>Potassio in meq/100gr</i>
$Y=A \times M1$	$A= 1,014$	$A= 1,052$	$A=1.184$
	$R^2=0,986$	$R^2=0,996$	$R^2=0,915$

Confronto tra i cationi estratti in Ammonio Acetato e metodo di Cohex in tutti i suoli

<i>Regressione</i>	<i>Calcio in meq/100gr</i>	<i>Magnesio in meq/100gr</i>	<i>Potassio in meq/100gr</i>
$Y=A \times M1$	$A= 1,374$	$A= 1,084$	$A=1.175$
	$R^2=0,743$	$R^2=0,984$	$R^2=0,917$

Dove A= coefficiente angolare della retta

R^2 = coefficiente della regressione

M1= quantità estratta con il metodo di Cohex

Da questi dati si evince che per i suoli acidi il metodo di Cohex e l'ammonio acetato sono molto correlati in riferimento alla estrazione del calcio e del magnesio. Per il potassio il metodo di Cohex estrae di meno ed è poco correlato. Se poi l'analisi dei dati prende in considerazione tutti i suoli sia acidi che calcarei si vede come il calcio risulta essere poco correlato a causa dei problemi sopra citati per l'ammonio acetato. Il potassio manifesta sempre i soliti problemi in quanto il metodo di Cohex estrae di meno con scarsa correlazione.

La elevata efficacia dell'estrazione del potassio da parte dello ione ammonio è ben nota soprattutto quando si opera con argille di tipo illitico nelle quali l'ammonio ha una azione fortemente competitiva al contrario di altri ioni di scambio.

Pertanto facendo riferimento a quanto riportato dall'autore nel suo articolo "*As shown in this work, the specificities of ammonium acetate method make it less easy to choose an alternative procedure*" si può concludere che l'ammonio acetato neutro sia il migliore estraente per il potassio per tutti i suoli

Lo stesso autore riporta nel suo articolo per l'ammonio acetato la seguente frase: *Widely used through the world the ammonium acetate method was proposed.....*

2.8 Tecniche strumentali

Nei nuovi metodi di analisi vanno considerati come equivalenti i metodi in Assorbimento atomico , e in ICP. Questo può sembrare banale ma se un metodo ISO riporta per esempio che il potassio deve essere determinato con AA in emissione di fiamma se un laboratorio lo determina in assorbimento atomico o con il plasma l'ente di accreditamento può chiedere la validazione del metodo e considerarlo come metodo interno

3 . OSSERVAZIONI SULLA NORMA ISO EN 11260

La norma ENISO 11260 descrive il metodo di analisi: *Determinazione della capacità di scambio cationico effettiva e del tasso di saturazione mediante l'impiego di soluzione di cloruro di bario.*

Il metodo in oggetto prevede l'estrazione dei cationi di scambio e la determinazione della CSC mediante una soluzione *non tamponata* con trietanolammna. L'utilizzo di una soluzione non tamponata fa sì che questo metodo ,pur utilizzando lo stesso estraente (bario cloruro) del metodo riportato in gazzetta ufficiale, non può essere considerato come una variante di quello utilizzato fino ad ora. Pertanto è fondamentale che sia mantenuto il metodo al bario cloruro tamponato

Di fatto quello riportato nella norma EN ISO 11260 è un nuovo metodo di analisi in quanto la reazione pH della soluzione estraente varia in funzione della reazione pH del suolo. Per questo motivo viene definita come CSC effettiva, definizione che si applica in campo internazionale alla estrazione dei cationi e della CSC mediante sali neutri non tamponati. Pertanto questo metodo per ovvie ragioni non può sostituire il vecchio.

3.1 Osservazioni generali

Nelle note del metodo viene scritto: *the method described suffers from interferences from calcium as calcite or gypsum in the sample(Pag 1).The sum of exchangeable cations may give result that is greater than actual CEC due to dissolution oh salts present in soil. However preliminary washing of soil with water to remove these salts should not be employed because it will change the relative proportions of cations in the CEC(Pag2)*

Osservazioni condivisibili ma in questi casi cosa si deve fare? Continuiamo a dare per i suoli calcarei tassi di saturazione superiori al 100% che sono risultati che non fanno certo onore e ai chimici del suolo italiani e costringono troppo spesso i pedologi a lavorare con dati non attendibili? Nella norma ci si interroga sulla ripetibilità, sulla deviazione standard, ed altri elementi statistici

ma non si pone mai l'accento sulla congruità agro-pedologica dei dati. Molto facile applicare elementi di statistica più difficile, molto più difficile, verificare se l'analisi, al di là del dato, è sostanzialmente corretta. *A queste osservazioni andrebbero date soluzioni condivise.*

3.2 Osservazioni sulla metodica

- La metodica si basa sull'utilizzo di una soluzione di scambio di bario cloruro 0,1 M (24,43 g/l).
- *Una concentrazione di 0,2 M potrebbe migliorare l'estrazione e ridurre i tempi che sono molto lunghi.(ndr)*
- La metodica prevede senza entrare nei dettagli
 1. 2,5 g di suolo con 30 ml di estraente sono messi in tubi da centrifuga da 50ml ed agitati per una ora e poi centrifugati
 2. Ripetizione del punto 1 per altre due volte ; mettere tutti gli estratti in un pallone da 100 e portare a volume.
 3. Aggiungere 30ml di una soluzione 0,0025 M di bario cloruro ed agitare una notte. L'idea di fare un lavaggio non con acqua ma con una soluzione di bario cloruro molto diluita è buona in quanto potrebbe ridurre il passaggio del bario adsorbito in soluzione per effetto della legge di massa. ***Non proponibile l'idea di agitare una notte.***
 4. Centrifugare, pesare i tubi aggiungere 30 ml di solfato di magnesio 0,02 molare ***agitare una notte***, filtrare e determinare il magnesio . Dalla quantità di magnesio si risale alla CSC
 5. ***In altri termini per fare il lavaggio del bario in eccesso e per scambiare lo stesso con il solfato di magnesio occorre l'agitazione di due notti cioè 24 ore. (ndr la cosa non è proponibile)***
 6. Per l'estrazione dei cationi di scambio qualora si volesse rispettare la norma si dovrebbero estrarre con 30 ml di estraente per tre volte il che richiederebbe almeno 4 ore. Da un punto di vista operativo, soprattutto per le analisi di routine appare poco proponibile. Bisognerebbe valutare se una singola estrazione con un rapporto 1:20 terreno/ soluzione ed un tempo di agitazione di 60 minuti è sufficiente ad estrarre i cationi. Si nutre qualche dubbio al riguardo in quanto la soluzione estraente ha una bassa concentrazione di bario 0,1 M. Tuttavia così facendo il metodo diventa un metodo non normato e quindi va rivalidato.
- La determinazione dei cationi in spettrofotometria di fiamma prevede per il sodio ed il potassio l'utilizzo di un tampone ionico a base di cesio ed una fiamma fredda aria –propano: per il calcio ed il magnesio una soluzione di lantanio con fiamma aria acetilene. Metodi corretti ma troppo lunghi in quanto sono necessarie due diluizioni per campione ; una per il sodio e potassio e l'altra per il calcio e magnesio. Inoltre se si usa un tampone ionico a base di cesio il sodio e potassio possono essere determinati anche in fiamma aria acetilene.

- La variante che si potrebbe suggerire è quella di preparare una soluzione contenente sia cesio che lantanio (utilizzando prodotti suprapur della Merck) fare una sola diluizione 1:25 mettendo sia il lantanio che il cesio, e leggere in fiamma aria acetilene i quattro cationi utilizzando se necessario il bruciatore di traverso.
- La norma non prevede l'utilizzo dell'ICP e pertanto, nel caso un laboratorio volesse usare questa tecnica, l'ente di accreditamento potrebbe non riconoscere le prove interlaboratorio fatte per la validazione del metodo. Anche utilizzando tecniche di A.A con fiamma aria acetilene per il potassio ed il sodio, (variazioni della tecnica importante) l'ente di accreditamento potrebbe richiedere la rivalidazione dello stesso.

3.3 Formule di calcolo della CSC

Nella formula di calcolo della CSC riportata a pag 3 della norma c'è un refuso di stampa. Vedere pag 3 della norma.

Visto che sulla formula di calcolo della CSC in Bario cloruro sembra aleggiare una "sorta di maledizione" prego i colleghi prima di condividere le mie osservazioni, di ripetere i calcoli.(ndr)

La CSC viene calcolata con la formula

$$CSC = (c_{b1} - c_2) \cdot 3000 / m$$

Dove:

CSC = capacità di scambio cationico in cmoli/kg

c_2 = è la concentrazione di magnesio corretta nel campione in millimole/l

c_{b1} = è la concentrazione di magnesio nel bianco in millimoli/l

m = massa del suolo in grammi

Supponiamo che operando su 2,5 grammi di suolo con una soluzione 0,02 M (20 millimolare) di magnesio solfato la soluzione finale, (escludendo per semplicità le differenze dovute alla diluizione indotte dalla soluzione 0,0025M del bario cloruro utilizzato per il lavaggio circa 2,5 ml) risulti essere 0,01M (10 millimolare) cioè il magnesio viene adsorbito per il 50% applicando la formula si avrebbe:

$$CSC = (20 - 10) \cdot 3000 / 2,5 = 30000 / 2,5 = 12.000$$

Probabilmente trattasi di un refuso di stampa invece che 3000 dovrebbe essere 3,000

Nel caso in oggetto il valore che si ha è :

$$CSC = 10 \cdot 3,000 / 2,5 = 12 \text{ cmoli/kg}$$

Nel caso la soluzione finale di magnesio solfato fosse 0 millimolare, cioè sono state consumate tutte le millimoli di Mg il calcolo sarebbe

$$CSC = 20 * 3,000 / 2,5 = 24 \text{ cmoli/kg}$$

Questo non va d'accordo con quanto detto nella nota 7 di pag 3 della norma in cui si afferma che se la CSC fosse superiore a 40 cmoli/kg la prova andrebbe ripetuta utilizzando meno terra fine. Nel caso in oggetto la massima CSC che si può determinare sarebbe di 24 cmoli/kg

3.4 Controllo delle formule di calcolo

Supponiamo che operando su 2,5 grammi di suolo con una soluzione 0,02 M (20 millimolare) di magnesio solfato la soluzione finale, (escludendo per semplicità le differenze dovute alla diluizione indotte dalla soluzione 0,0025M del bario cloruro utilizzato per il lavaggio circa 2,5 ml) risulti essere 0,01M (10 millimolare) cioè il magnesio viene adsorbito per il 50% la CSC sarebbe:

soluzione 0,02M= 20 millimolare= 0,02 millimoli/ml di Mg

nei 30 ml di magnesio solfato usato sono quindi presenti

$$0,02 * 30 \text{ml} = 0,6 \text{ millimoli di Mg}$$

se la soluzione finale di solfato di magnesio è 10 millimolare significa che sono presenti

$$0,010 * 30 \text{ml} = 0,3 \text{ millimoli di Mg}$$

La rimanente parte $0,6 - 0,3 = 0,3$ millimoli di Mg è quella adsorbita dal suolo ; pertanto si ha:

$$0,3 \text{ millimoli} : 2,5 \text{gr} = X : 1000 \text{gr}$$

$$CSC = 0,3 * 1000 / 2,5 = 120 \text{ mmoli/kg} = 12 \text{ cmoli/kg}$$

Nella formula della Norma ISO pertanto il fattore di calcolo non è 3000 ma 3,000

3.4 Ripetibilità e riproducibilità

I test di ripetibilità e riproducibilità sono stati fatti nel 1990. Quattro suoli(ripeto quattro) di cui almeno due da considerarsi anomali per i nostri terreni in quanto contenenti 86% ed i 33.3% di sostanza organica) furono mandati dal Wageningen Agricultural Laboratory a 10 laboratori . In base a questi risultati il metodo è stato normato. *Mi pare che ring test su quattro suoli non possono dare una valutazione adeguata del metodo.*

3.5 Osservazioni finali

Il metodo proposto nella norma ISO 11260 pur non potendo sostituire il metodo al Bario cloruro tamponato impone certamente delle riflessioni sui metodi di determinazione della CSC con mezzi non tamponati. Tali metodi (secondo il redattore) sono molto interessanti e vanno studiati

soprattutto per il significato agronomico che possono avere. Tra i metodi di determinazione della CSC con sali non tamponati assumono un significato importante:

- Determinazione con bario cloruro non tamponato
- Determinazione con ammonio cloruro non tamponato

Per standardizzare questi metodi bisogna operare su molti suoli italiani utilizzando molarità rapporti di estrazione, tempi di contatto uguali per tutti gli estraenti: solo in questa maniera si possono mettere in evidenza le peculiarità dei diversi cationi usati per lo scambio.

Questo potrebbe essere un lavoro molto importante da svolgere nell'ambito SILPA in quanto questi metodi potrebbero assumere una grande importanza per la routine(ndr)

4. OSSERVAZIONI SULLA NORMA ISO EN 23470

Tale norma descrive la: *Determinazione della capacità di scambio cationico effettiva e dei cationi scambiabili utilizzando una soluzione di tricloruro di cobalto esammina*

Per questo metodo di analisi è stato preso in considerazione l'articolo originale di Cielsienlski e Sterckeman e la norma originale ISO . Dall'analisi di questi documenti si evince:

- Lo studio originale su cui si basa sull'analisi di 48 suoli provenienti dalla Francia di cui alcuni vulcanici
- Il metodo è stato tarato con il metodo al bario cloruro non tamponato e con l'ammonio acetato neutro
- Nella norma ISO viene riportato uno studio fatto in Giappone su suoli vulcanici nel quale si evince chiaramente che su questi suoli il metodo non funziona. Questo è chiaramente scritto nella Nota 2 pag 1 della norma. *When exchangeable cations are held in micropores into which ammonium ions but not hexamine ions can enter, the CEC and exchangeable cations value determined with this methods may be smaller than those determined by ammonium acetate method. This was observed in some soils containing allophone and imogolite for example soils derived on volcanic rocks.* La nota di per se è molto "soft" se si valutano i risultati si vedono chiaramente le notevolissime differenze tra il metodo all'ammonio acetato sin qui usato e quello all'esammino cobalto tricloruro suggerito.
- Le prove di validazione intercomparative tra laboratori sono state eseguite su 4 suoli da 13 laboratori europei. Il numero appare troppo esiguo per una corretta validazione in considerazione della variabilità dei suoli
- ***Il metodo si basa su poche prove per essere considerato affidabile in termini generali (48 campioni)***

- Altre considerazioni sono state fatte precedentemente quando si è affrontata la problematica relativa la determinazione dei cationi di scambio.
- ***Il metodo dovrebbe essere ben validato sui suoli italiani prima di essere proposto in Gazzetta. Avendo già proposto un altro metodo per la CSC effettiva (quello al bario cloruro non tamponato) tale metodo appare essere un doppione.***

6. DETERMINAZIONE DELL'ACIDITA' DI SCAMBIO

In questo documento non viene affrontato la determinazione della acidità di scambio In quanto una trattazione sia chimica sia agro- pedologica richiederebbe molto tempo. Ci sono analisi come la determinazione della acidità di scambio in bario cloruro tamponato con trietanolammina che richiederebbe una radicale revisione sia concettuale sia del metodo chimico adottato.

7. REGOLE DI COMPATIBILITA' CHIMICO-PEDOLOGICA DEI DATI

Vanno definiti delle regole , degli assunti , accettati da tutti per definire la congruità pedologica dei dati. Tale regole andrebbero fissate da un gruppo di persone competenti le quali oltre i metodi di analisi dovrebbero dare linee di condotta sulla espressione dei risultati di analisi. Saturazioni basiche superiori al 100%, oppure presenza di acidità di scambio su suoli calcarei a pH nettamente alcalini, suoli acidi con presenza di calcare attivo, suoli alcalini senza calcare ne sodio si scambio,CSC non compatibili con i valori degli scambiatori del suolo , suoli vulcanici contenenti analcime che vengono definiti sodici solo perchè hanno un ESP > 15 sono errori madornali che spesso ritroviamo anche nelle nostre carte pedologiche.

La compatibilità chimico-pedologica dei dati è più importante delle ripetibilità degli stessi:

- ***Un dato errato da un punto di vista concettuale non ha alibi.***
- ***Un dato non ripetibile è un mero errore analitico.***

8 .CONCLUSIONI

Per concludere si riportano di seguito alcune osservazioni/suggerimenti:

- Il metodi di analisi della CSC vanno proposti non in funzione del fatto che sono normati ISO bensì in base al loro valore storico e tecnico .
- Il metodo di analisi della CSC effettiva al cobalto esameino cloruro appare poco tarato e non applicabile su una parte importante dei suoli italiani.
- Il metodo al bario cloruro non tamponato per la determinazione della CSC effettiva appare interessante per le analisi di routine anche se la metodica proposta non è applicabile per i tempi di analisi troppo lunghi.

- Il metodo all'ammonio acetato neutro mantiene la sua centralità ed indubbia importanza e non deve essere relegato al ruolo di metodo di scorta solo perché non è normato ISO.
- In funzione dei suoli vulcanici italiani potrebbe essere interessante valutare come estraente l'ammonio cloruro non tamponato.
- Rimangono in essere tutte le problematiche inerenti l'acidità di scambio sia da un punto di vista chimico (acidità in bario cloruro tamponato) sia sulla significatività dei dati in ambito agro-pedologico
- Nei nuovi metodi di analisi prevedere per i cationi di scambio solo estrazioni con rapporti suolo/soluzione di 1:20 e tempi di contatto/ agitazione /lisciviazione di 1 max 2 ore. Le variazioni dovute a tempi più lunghi non sono in genere significativi.
- Per i suoli acidi ,a meno di situazioni specifiche riportate di seguito, tutti i metodi che operano per scambio forniscono risultati simili (bario cloruro, ammonio acetato, metodo di Cohex,)
- Per i suoli vulcanici caratterizzati da zeoliti il metodo migliore è quello all'ammonio acetato neutro; Il metodo di Cohex è da escludere in quanto lo ione è troppo grande e non scambia come riportato da diversi autori. Il metodo al bario cloruro potrebbe andare bene solo se il suolo non contiene zeoliti .
- Per i suoli calcarei per motivi chimici legati all'uso di soluzioni di scambio saline concentrate il calcio di scambio non può essere mai determinato correttamente. Gli errori maggiori si hanno in questo caso con l'ammonio acetato neutro ma anche gli altri estraenti forniscono dati in eccesso. Per studi pedologici questo elemento deve essere determinato per via indiretta come riportato precedentemente.
- Il metodo di Cohex fornisce dati del potassio sensibilmente inferiori agli altri metodi in media circa il 17-20%