

**Metodo VII.3**  
**Determinazione del carbonio organico**  
**(Metodo Walkley-Black)**

### VII.3.1. Principio

Il carbonio organico viene ossidato ad anidride carbonica, in condizioni standardizzate, con soluzione di potassio bicromato in presenza di acido solforico.

La velocità della reazione viene favorita dall'innalzamento della temperatura conseguente alla brusca diluizione dell'acido.

Dopo un tempo stabilito, la reazione viene interrotta per aggiunta di un opportuno volume di H<sub>2</sub>O e la quantità di potassio bicromato che non ha reagito viene determinata per titolazione con una soluzione di ferro (II) solfato eptaidrato. Il punto finale della titolazione viene accertato con l'aggiunta di un indicatore di ossidoriduzione o per via potenziometrica utilizzando un elettrodo di platino.

### VII.3.2. Reagenti

**Acido solforico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [96% (p = 1,835)]**

**Acido fosforico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) [85% (p = 1,695)]**

**Soluzione (0,167 moli • L<sup>-1</sup>) di potassio bicromato**

Sciogliere in H<sub>2</sub>O, in matraccio tarato da 1000 mL, 49,032 g di potassio bicromato (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) essiccato in stufa a 105°C. Portare a volume con H<sub>2</sub>O.

**Soluzione (0,5 moli • L<sup>-1</sup>) di ferro (II) solfato eptaidrato**

Sciogliere in H<sub>2</sub>O, in matraccio tarato da 1000 mL, 139 g di ferro (II) solfato eptaidrato (FeSO<sub>4</sub> • 7H<sub>2</sub>O).

Aggiungere lentamente, facendoli scorrere lungo le pareti interne del matraccio, 20 mL di acido solforico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [96% (p = 1,835)]. Mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con H<sub>2</sub>O.

Il titolo della soluzione non è stabile e deve essere controllato per ogni serie di analisi.

### Indicatore ox-red

Sciogliere in 50 mL di acido solforico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [96% (p = 1,835), in matraccio tarato da 100 mL, 0,2 g di sodio 4-difenilamminosolfonato (C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>NaNO<sub>3</sub>S). Portare a volume con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [96% (p = 1,835).

### Argento solfato (Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), cristalli

### VII.3.3. Apparecchiatura

Attrezzatura da laboratorio di uso comune.

In particolare:

- Potenziometro o pHmetro con possibilità' di lettura dei mV. In alternativa, titolatore automatico corredato di elettrodo combinato di platino e buretta automatica da 5 mL.
- Agitatore magnetico
- Buretta automatica di precisione
- Dispensatore da 20 mL
- Dispensatore da 10 mL

### VII.3.4. Procedimento

#### VH.3.4.1. Preparazione del campione

Trasferire in matraccio conico di Erlenmeyer da 250 mL le seguenti quantità del campione di terra fine, secco all'aria e setacciato a 0,5 mm:

- 2 g, per suoli con contenuto di carbonio organico inferiore a 6 g • kg<sup>-1</sup>
- 1g, per suoli con contenuto di carbonio organico compreso tra 6 e 18 g • kg<sup>-1</sup>
- 0,5 g, per suoli con contenuto di carbonio organico superiore a 18 g • Kg<sup>-1</sup>.

Nel caso di suoli torbosi, non si devono impiegare quantità di campione che contengano più di 21 mg di carbonio organico.

#### VII.3.4.2. Ossidazione del carbonio organico ad anidride carbonica

Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio conico di Erlenmeyer 10 mL della soluzione (0,167 moli • L<sup>-1</sup>) di potassio bicromato (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Se necessario aggiungere alcuni cristalli di Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Aggiungere, successivamente, 20 mL di acido solforico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [96% (p = 1,835)], facendoli percolare lentamente lungo le pareti interne del matraccio conico per non sovrarisaldare la miscela. Agitare con cautela evitando che particelle di suolo aderiscano alle pareti della beuta. Coprire con vetro da orologio e lasciare a riposo per 30 minuti.

Interrompere la reazione aggiungendo 200 mL di H<sub>2</sub>O preventivamente raffreddata in frigorifero.

#### **VII. 3.4.3. Titolazione volumetrica**

Aggiungere nel matraccio conico di Erlenmeyer, 10 mL di acido fosforico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) [85% (p = 1,695)] e 0,5 mL dell'indicatore ox-red. Sistemare il matraccio conico di Erlenmeyer sull'agitatore magnetico e titolare con la soluzione (0,5 moli • L<sup>-1</sup>) di ferro (II) solfato eptaidrato (FeSO<sub>4</sub> • 7H<sub>2</sub>O) fino al viraggio dal blu al verde.

Se è stato utilizzato un volume della soluzione di ferro (II) solfato eptaidrato inferiore a 6 mL, ripetere la determinazione con una quantità inferiore di campione.

#### **VII.3.4.4. Titolazione potenziometrica**

Nel caso della titolazione potenziometrica il potenziale varia da circa 900-1000 mV a 650-700 mV oltre il punto di equivalenza.

Se viene utilizzato titolatore automatico, è opportuno operare aggiunte unitarie non superiori ai 3 µL.

#### **VII.3.4.5. Determinazione del titolo effettivo della soluzione di ferro (II) solfato**

Le soluzioni di sali ferrosi non sono stabili a causa dell'ossidazione del ferro (II) da parte dell'ossigeno. Tale processo di ossidazione si verifica, seppur lentamente, anche sul sale allo stato solido. Pertanto, per ogni serie di analisi, è necessario controllare, il titolo esatto della soluzione (0,5 moli • L<sup>-1</sup>) di ferro (II) solfato.

Il metodo prevede di trattare una quantità nota della soluzione di bicromato allo stesso modo del campione per effettuare contemporanea-

mente la correzione relativa alla possibile parziale decomposizione del bicromato a caldo ed il controllo che tale decomposizione non sia stata eccessiva.

Prelevare con buretta di precisione e trasferire in matraccio conico di Erlenmeyer a collo largo da 250 mL 10 mL della soluzione (0,167 moli • L<sup>-1</sup>) di potassio bicromato (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Aggiungere, successivamente, 20 mL di acido solforico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [96% (p = 1,835)], facendoli percolare lentamente lungo le pareti interne del matraccio conico per non sovrarisaldare la miscela.

Coprire con vetro da orologio e lasciare a riposo per 30 minuti.

Interrompere la reazione aggiungendo 200 mL di H<sub>2</sub>O preventivamente raffreddata in frigorifero e, in successione, 10 mL di acido fosforico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) [85% (p = 1,695)] e 0,5 mL dell'indicatore ox-red. Sistemare il matraccio conico di Erlenmeyer sull'agitatore magnetico e titolare con la soluzione (0,5 moli • L<sup>-1</sup>) di ferro (II) solfato eptaidrato (FeSO<sub>4</sub> • 7H<sub>2</sub>O) fino al viraggio dal blu al verde.

#### **VII.3.4.6. Calcolo del titolo effettivo della soluzione di ferro (II) solfato**

Tenuto conto che:

$$M_{Fe(II)} \cdot V_{Fe(II)} = V_{Cr_2O_7^{2-}} \cdot M_{Cr_2O_7^{2-}} \cdot 6$$

si ha:

$$M_{Fe(II)} = 10 / V_{Fe(II)}$$

dove:

$M_{Fe(II)}$  = molarità effettiva della soluzione di ferro (II) solfato

$V_{Fe(II)}$  = volume della soluzione di ferro (II) solfato impiegato per la titolazione di  $V_{Cr_2O_7^{2-}}$  espresso in millilitri

$V_{Cr_2O_7^{2-}}$  = volume della soluzione di potassio bicromato utilizzata per la titolazione, espresso in millilitri (10 mL)

$M_{Cr_2O_7^{2-}}$  = molarità della soluzione (0,167 moli • L<sup>-1</sup>) di potassio bicromato.

### VII. 3.5. Espressione dei risultati

Il contenuto di carbonio organico è espresso in  $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Per il calcolo viene utilizzata l'espressione:

$$C = 3/2 * (B-A) / 1000 * M_{\text{Fe(II)}} / 6 * 12 * 1000 / M * 1,30$$

dove:

- C = contenuto di carbonio organico, espresso in  $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$
- 3/2 = rapporto molare della reazione di ossidoriduzione (2 moli di potassio bicromato reagiscono con 3 moli di C)
- B = volume della soluzione di ferro (II) solfato utilizzato nella titolazione della prova in bianco, espresso in millilitri
- A = volume della soluzione di ferro (II) solfato utilizzato nella titolazione della soluzione del campione, espresso in millilitri
- $M_{\text{Fe(II)}}$  = molarità effettiva della soluzione di ferro (II) solfato
- 12 = peso atomico del carbonio, espressa in  $\text{g} \cdot \text{mole}^{-1}$
- 1,30 = fattore di correzione empirico che tiene conto della parziale ossidazione (70 %) del carbonio organico
- m = massa del campione di terra fine, espressa in grammi

da cui:

$$C = 3,9 * (B-A) / m * M_{\text{Fe(II)}}$$

#### VII. 3.5.1. Correzione in presenza di ioni cloruro

In presenza di una quantità di ioni cloruro superiore a  $2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  il contenuto effettivo di carbonio organico è dato da:

$$C_e = C - (Cl^- / 12)$$

dove:

- $C_e$  = contenuto effettivo di carbonio organico, espresso in  $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$
- C = contenuto di carbonio organico, espresso in  $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$
- $Cl^-$  = contenuto di ioni cloruro presenti nel campione, espresso in  $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$

1/12 = fattore di conversione degli ioni cloruro consumati nella formazione del cloruro di cromile nella corrispondente quantità di C.

### VII.3.6. Valutazione del contenuto di sostanza organica

Considerando pari al 58 % il contenuto medio di carbonio nella sostanza organica del suolo, è possibile utilizzare il fattore 1,724 per trasformare i  $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  di carbonio organico accertati nel corrispondente contenuto di sostanza organica:

$$\text{Sostanza organica} = C \cdot 1,724$$

### VII.3.7. Note

In alternativa alla soluzione ( $0,5 \text{ moli} \cdot \text{L}^{-1}$ ) ferro (II) solfato eptaidrato ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), è possibile utilizzare una soluzione ( $0,5 \text{ moli} \cdot \text{L}^{-1}$ ) di ferro (II) ammonio solfato [ $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ]. In tal caso, sciogliere in  $\text{H}_2\text{O}$ , in matraccio tarato da 1000 mL, 196,06 g di ferro (II) ammonio solfato, aggiungere lentamente, facendoli scorrere lungo le pareti interne del matraccio, 20 mL di acido solforico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) [96% ( $p = 1,835$ )], mescolare e, dopo raffreddamento, portare a volume con  $\text{H}_2\text{O}$ .

Come indicatore può essere utilizzata anche la ferroina [soluzione di o-fenantrolina-ferro (II) solfato ( $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{FeN}_6\text{O}_4\text{S}$ ) in acido solforico]. In questo caso non va aggiunto l'acido fosforico.

Nelle condizioni previste dal metodo, la reazione di ossidazione del carbonio organico non è quantitativa. Deve essere utilizzato, pertanto, un opportuno fattore di correzione (1,30) che tiene conto con buona approssimazione dell'efficienza media di ossidazione del bicromato nei confronti della sostanza organica del suolo. Questa non è la stessa per tutti i composti organici, essendo molto bassa, ad esempio, per i composti aromatici policondensati. In conseguenza, quindi, della differente composizione della sostanza organica dovrebbero essere utilizzati specifici fattori di correzione per suoli ed orizzonti diversi.

La presenza di ossidi superiori di manganese, di composti ferrosi e di cloruri può influire sull'accuratezza dei risultati dell'analisi.

Per la quantità trascurabile degli ossidi superiori di manganese e per la facile ossidabilità dei composti ferrosi durante l'essiccamento

all'aria dei campioni di suolo, le interferenze significative possono derivare esclusivamente dalla presenza di cloruri. Gli ioni cloruro reagiscono, infatti, con il bicromato, con formazione di cloruro di cromile ( $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ). Se presenti in quantità non superiore a  $2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , vanno eliminati preventivamente facendoli precipitare come argento cloruro.

Se i cloruri sono presenti in quantità più elevate, i risultati ottenuti devono essere corretti sulla base del loro contenuto, accertato con specifica determinazione analitica (Paragrafo IV.2.7).

Il contenuto di sostanza organica è correlato positivamente con la capacità di scambio cationico, con la formazione e la stabilità della struttura del suolo, con la quantità di macro- (azoto, fosforo, zolfo) e di micronutrienti.

La dotazione in sostanza organica di un suolo può essere valutata utilizzando gli schemi riportati nelle figure VII.3.1 e VII.3.2 (SOLTNER, 1988).

Nella figura VII.3.1, semplificata, il livello in sostanza organica, in suoli privi di calcare, viene valutato solamente in funzione del contenuto di argilla.

Nella figura VII.3.2, completa, viene preso in considerazione anche il contenuto di calcio carbonato.

### VII.3.8. Bibliografia

Soltner D. 1988. Le bases de la production vegetale. Tome 1: Le sol. 16 edition. Collection Sciences et Techniques Agricoles. Sainte Gemmes Sur Loire, Angers.

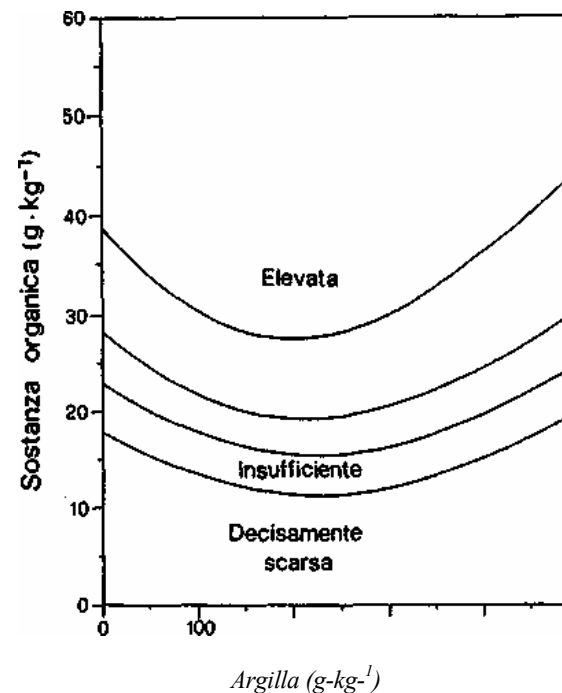


Figura VII.3.1 - Schema per la valutazione della dotazione in sostanza organica in funzione del contenuto di argilla

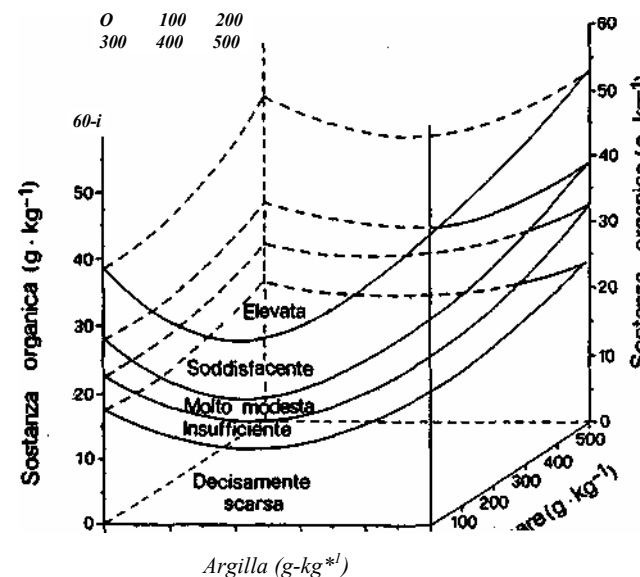


Figura VII.3.2 - Schema per la valutazione della dotazione in sostanza organica in funzione del contenuto di argilla e di calcio carbonato