

KLEIGEHALTE (PIPETMETHODE VAN ROBINSON-KÖHN)

1 PRINCIPE

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/II/A.6 van juni 2002.

Het kleigehalte wordt bepaald door een gedeeltelijke textuuranalyse uit te voeren. De textuuranalyse betreft de scheiding van de minerale bodem in korrelgroottefracties, met name zand, leem en klei, alsook de bepaling van de proporties van de fracties. De analyse wordt uitgevoerd op de fijne aarde (< 2 mm), na afscheiding van de grove elementen. Om een goede dispersie van de kleifractie te bekomen, dienen alle cementerende materialen als organisch materiaal, CaCO_3 , oxiden en aanwezige opgeloste zouten verwijderd te worden.

De fijne fracties (leem en klei) worden gescheiden van het zand door natte zeping op een zeef van 50 μm . De bepaling van het kleigehalte gebeurt met behulp van een pipet van Robinson-Köhn na dispersie van de colloïdale fractie met een dispergerende stof. De tijd en de diepte van de pipetopname worden afgeleid van de Wet van Stokes.

2 REAGENTIA

- 2.1 zoutzuur (HCl 2N)
- 2.2 zoutzuur (HCl 1 N)
- 2.3 geconcentreerd zuurstofwater H_2O_2 (30 %)
- 2.4 ethylalcohol (96%)
- 2.5 dispergeermiddel: 33,0 g natriumhexametafosfaat (Grahamzout) en 7,0 g Na_2CO_3 oplossen in 1 l water. Deze oplossing is één maand houdbaar.
- 2.6 Ultra puur water, voldoende aan de eisen van ISO 3696 grade 2 water (elektrische geleidbaarheid kleiner dan $0,1 \text{ mS m}^{-1}$, equivalent met een weerstand groter dan $0,01 \text{ M}\Omega \text{ m}$ bij 25°C). Het wordt aangeraden water te gebruiken van een waterzuiveringssysteem dat ultra puur water levert met een weerstand groter dan $0,18 \text{ M}\Omega \text{ m}$ (doorgaan door leveranciers uitgedrukt als $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$)

3 APPARATEN

- 3.1 porceleinen mortier, met stamper
- 3.2 inox zeven van 2 mm en 50 μm met bijhorend deksel en opvangschaal (20 cm diameter)
- 3.3 weegschaal met een nauwkeurigheid van 0,1 mg
- 3.4 thermostatisch ultrasoonbad op 70°C
- 3.5 trekkast
- 3.6 centrifugebuizen van 300 ml
- 3.7 centrifuge, voor buizen van 300 ml
- 3.8 geleidbaarheidsmeter
- 3.9 warme luchtoven op 105°C
- 3.10 fles van 250 ml met schroefdop
- 3.11 schudtoestel
- 3.12 thermometer en chronometer
- 3.13 spuitfles met ultra puur water
- 3.14 roertoestel met magnetisch staafje
- 3.15 sedimentatiecilinders van 1 l met afsluitdop (min. diameter 50 mm)
- 3.16 Robinson-Köhn pipet gemonteerd op een staander
- 3.17 weegflesjes van $\pm 30 \text{ ml}$ voor afweging fracties
- 3.18 gethermostatiseerd waterbad op 30°C .

- 3.19 exsiccator
- 3.20 petrischaaltjes
- 3.21 pH-indicator strips
- 3.22 opvangschaal
- 3.23 geventileerde droogstoof

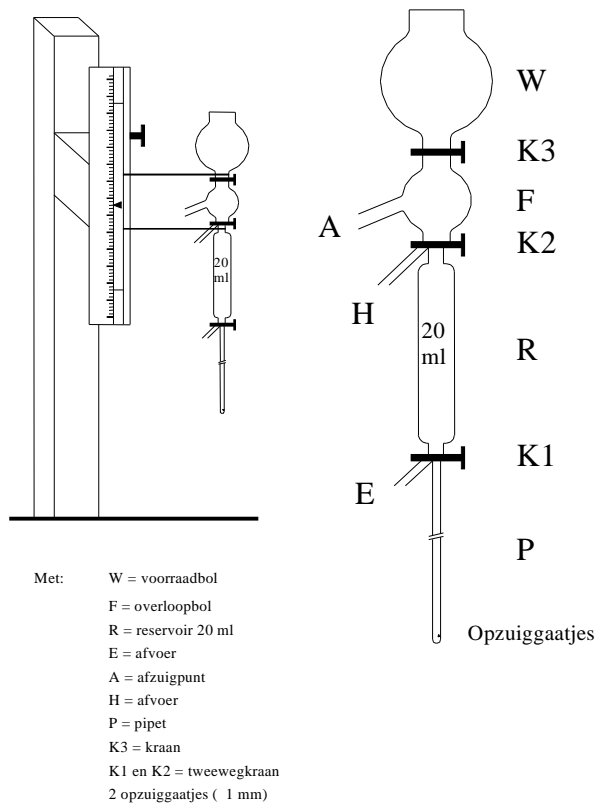
4 VOORBEREIDING

4.1 Weegflesjes

De weegflesjes worden vooraf gedroogd in een warme luchtoven op 105°C gedurende 12 uur en, na afkoelen in een exsiccator, gewogen.

4.2 Robinson-Köhn-pipet

Werking van de Robinson-Köhn pipet



Afbeelding 1 : Robinson-Köhn pipet of Andreasen pipet

In afbeelding 1 is een voorbeeld van een Robinson-Köhn-pipet terug te vinden. Deze pipet wordt gebruikt om een exact volume (in dit geval 20 ml) op te zuigen uit een beker of sedimentatiecilinder vanop een bepaalde diepte.

Het opgezogen monster dat in een weegflesje wordt gedeponneerd moet eenzelfde samenstelling hebben als het staal op die bepaalde diepte in de cilinder. Daarom werd de Robinson-Köhn-pipet voorzien van verschillende reservoirs en kranen. Onderaan de pipet bevinden zich aan weerszijden van de gesloten punt, twee gaatjes van ongeveer 1 mm doorsnede langswaar de suspensie opgezogen wordt. De afstand van de onderkant van de pipet tot aan de opzuiggaatjes is 3 mm.

Bovenaan, in voorraadbol W, zit ultra puur water. Na elke staalname zal dit water het staal kwantitatief in een weegflesje spoelen en de pipet op een snelle en eenvoudige manier schoon spoelen.

Voor de insteekdiepte van de pipet wordt een minimale diepte van 4 cm onder de vloeistofspiegel en een maximale diepte van 4 cm boven de bodem van de maatcilinder aanbevolen. In onze proeven worden monsters genomen op een diepte van 10 cm onder het oppervlak. Om dit op een gemakkelijke en reproduceerbare manier uit te voeren, is de Robinson-Köhn-pipet op een statief met zwenkarm en pipethouder gemonteerd. De pipet wordt boven het staal gehangen; men laat de pipet zakken tot deze het vloeistofoppervlak raakt en men leest de stand van de lat op het statief af. Vervolgens laat men de pipet rustig zakken tot de opzuiggaatjes op een diepte van 10 cm zitten. In praktijk betekent dit dat de pipet 10,3 cm naar beneden gedraaid wordt vanaf het raken van het wateroppervlak.

Men zet kranen K1 en K2 in de juiste stand zodat er enkel een doorgang is vanaf de opzuiggaatjes tot aan het afzuigpunt. Men zuigt eerst 10 seconden via een rubberen slang aan afzuigpunt A en vervolgens 20 seconden tot dat later het peil net in de overloopbol F staat. Op deze wijze komt de gemiddelde bemonsteringstijd overeen met de berekende sedimentatietijd.

Men draait nu snel kraan K2 een halve slag en kraan K1 een kwartslag. Doordat kraan K1 volledig dicht staat, kunnen de deeltjes niet wegzinken uit reservoir R. De overmaat in overloopbol F verdwijnt door afvoer H vervolgens spoelt men overloopbol F en afvoer H door kraan K3 eventjes open te draaien.

Men houdt een weegflesje onder afvoer E en draait K1 nog een kwartslag verder, het monster glijdt nu in het weegflesje. Spoel het reservoir R nog even na zodat het monster zich volledig in het weegflesje bevindt.

De pipet wordt nu voorzichtig omhoog gedraaid en leeggespoeld in een opvangbekertje. Vervolgens wordt de pipet aan de buitenkant gereinigd en is ze weer klaar voor de volgende meting.

De opstelling moet op een trillingsvrij oppervlak geplaatst te worden

IJking van de Robinson-Köhn pipet:

De pipet van Robinson-Köhn dient vooraf geijkt te worden door de inhoud te controleren. Daarvoor laat men ultra puur water in een sedimentatiecilinder thermostatiseren in het waterbad op een welbepaalde temperatuur bv. 30°C of in een gethermostatiseerde ruimte. Men zuigt het reservoir R vol en men laat het vervolgens leeglopen in een op voorhand gewogen weegflesje. Het weegflesje met het water wordt gewogen, en het volume van het reservoir R wordt bepaald (= V_p). Dit doet men drie maal met drie aparte weegflesjes.

Voorbeeld:

De massa's van het water in de weegflesjes zijn:

21,1706 g
21,0801 g
21,1310 g

De gemiddelde massa water = 21,1272 g
De dichtheid van zuiver water bij 30°C = 0,995647 g/ml

Het volume van het reservoir is dan: $V_p = \frac{21,1272g}{0,995647g/ml} = 21,2196 ml$

4.3 Werkwijze

4.3.1 monster drogen

Het staal wordt gedroogd bij 40°C in de droogstoof tot constant gewicht. Om te vermijden dat de droge stalen te harde klompen vormen, wordt het staal in een dunne laag gedroogd in petrischaaltjes. Tussendoor kan er eventueel gemengd worden.

4.3.2 afscheiden van de grove fractie

De grove fractie (> 2 mm) wordt verwijderd door het droge staal te zeven op een zeef van 2 mm maaswijdte. Indien het staal toch aan elkaar gekoekt is, wordt het voor het zeven in een mortier voorzichtig verkruid.

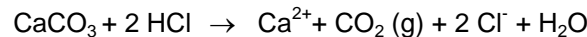
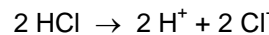
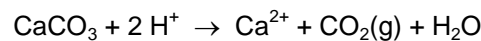
Indien gevraagd, kan het droge staal voor en na het zeven worden gewogen en de massafractie groter dan 2 mm worden gerapporteerd.

Met dit gezeefde monster (< 2 mm) werkt men verder. Men neemt van het gezeefde materiaal ongeveer 20 g voor zanderige bodems en ongeveer 10 g voor kleiige bodems.

Dit wordt in een centrifugebuis van 300 ml gebracht en vervolgens in het gethermostatiseerde ultrasoonbad geplaatst. Alternatief kan de monstervoorbehandeling ook uitgevoerd worden op een zandbad bij 60°C. Er dient dan voldoende geroerd te worden.

4.3.3 vernietiging van de carbonaten

De vernietiging van de carbonaten verloopt volgens volgende reactie:



De fijne fractie (< 2 mm) wordt getest op de aanwezigheid van carbonaten door enkele druppels HCl toe te voegen aan een kleine hoeveelheid van het gezeefde monster.

Indien er geen bruisende reactie plaats vindt met het 2 N HCl, dan zijn er geen carbonaten aanwezig en kan meteen gestart worden met de vernietiging van het organisch materiaal (zie punt 4.3.4).

Indien een bruisende reactie optreedt moeten de carbonaten vernietigd worden in trekkast.

Dit gebeurt als volgt:

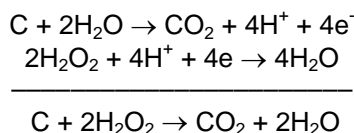
- voeg 50 ml 1 N HCl toe, behandel 1 minuut ultrasoon bij minimale frequentie en laat 2 uur reageren. Af en toe even omroeren of ultrasoon behandelen (1 minuut).

De toegevoegde hoeveelheid 1 N HCl voor het verwijderen van carbonaten komt stoichiometrisch overeen met een gehalte van 1.5% totaal anorganisch koolstof in de bodem. Wanneer een bodem met een hoger gehalte wordt voorbehandeld, is de toegevoegde hoeveelheid HCl onvoldoende en is bijgevolg de pH van de oplossing niet zuur genoeg voor het bekomen van een goede bezinking van de kleideeltjes.

Controleer na 30 minuten de pH van de bovenstaande oplossing in de centrifugebuis met behulp van een pH-indicator strip. Als de pH van de oplossing groter is dan pH 3 was er onvoldoende zuur toegevoegd. Er wordt dan extra 5 ml 1 N HCl aan de centrifugebuis toegevoegd waarna er geroerd of ultrasoon behandeld (1 minuut) wordt. Na 10 minuten wordt de pH van de bovenstaande oplossing weer gecontroleerd. Indien de pH nog steeds groter is dan pH 3 wordt er weer 5 ml 1 N HCl toegevoegd. Dit wordt herhaald totdat de pH van de bovenstaande oplossing kleiner is dan pH 3.

4.3.4 vernietiging van organisch materiaal

De vernietiging van het organisch materiaal verloopt volgens volgende redoxreactie:



Indien er geen carbonaten aanwezig waren, moet het monster in de centrifugebuis wel met een weinig water worden bevochtigd alvorens waterstofperoxide wordt toegevoegd. Ook wordt er 5 ml 1 N HCl toegevoegd. Dit zorgt voor een zuur milieu waardoor de reactie met waterstofperoxide beter zal verlopen. Vervolgens wordt verder gegaan met de procedure zoals hierna beschreven.

Indien er carbonaten aanwezig waren, wordt verder gewerkt met dit voorbehandeld monster. Aan de centrifugebuis die in het ultrasoonbad staat wordt zuurstofwater toegevoegd om het organisch materiaal te vernietigen.

Gespreid over 3 uur wordt er, om het half uur 12,5 ml zuurstofwater toegevoegd. Voeg het zuurstofwater voorzichtig toe opdat de reactie niet te hevig verloopt (zorg ervoor dat er geen monster uit de bus spat). Hevig schuimen kan bedwongen worden door een weinig ethanol toe te voegen. Na toevoegen van het zuurstofwater wordt het monster in de centrifugebuis telkens 1 minuut ultrasoon behandeld bij minimale frequentie. Op die manier wordt er in totaal 75 ml zuurstofwater toegevoegd. Laat na de laatste toevoeging het peroxide wegreageren, af en toe omroeren of ultrasoon behandelen (1 minuut) en leng vervolgens aan met ultra puur water uit de spuitfles tot een volume van ongeveer 200 ml en centrifugeer 15 minuten bij een centrifugaalkracht van ongeveer 1500 g.

De centrifugaalkracht F_c , uitgedrukt in g, wordt berekend uit:

$$F_c = \frac{R * T^2 * 4 * \pi^2}{9.81} \text{ [g]}$$

Waarbij:

R = de straal van het middelpunt van de centrifuge tot het middelpunt van de centrifugebuis, uitgedrukt in meter (m)

T = het toerental van de centrifuge, uitgedrukt in toeren per seconde (t/s)

Bijvoorbeeld:

Bij een straal van 20 cm en een toerental van 2600 t/min wordt een kracht van 1511 g ontwikkeld.

4.3.5 verwijderen van aanwezige oplosbare zouten en gipsen

De oplosbare zouten en gipsen worden verwijderd door te wassen.

Decanteer de bovenstaande vloeistof af en voeg 150 tot 200 ml ultra puur water toe.

Plaats een rubber stop op de centrifugeerbuis en schud een half uur op het schudtoestel.

Centrifugeer 15 minuten bij 1500 g en meet de geleidbaarheid van het supernatant. Is de geleidbaarheid < 0,4 mS/cm dan is er voldoende gewassen, zoniet worden de bovenstaande stappen herhaald.

Decanteer de bovenstaande vloeistof af.

4.3.6 dispersie

Breng het monster kwantitatief over in een fles van 250 ml met schroefdop, voeg 25 ml dispergeermiddel toe leng aan met ongeveer 150 ml ultra puur water.

Plaats deze fles op het schudtoestel en schud minstens 18 uur.

Na het schudden is het monster volledig gedispergeerd en kunnen de zand-, leem- en kleifractionen bepaald worden.

5 BEPALING VAN DE FRACTIES GROTER DAN 50 μM

5.1 Afscheiding van de zandfractie (nat zeven)

Neem de fles met het gedispergeerde monster en breng de inhoud kwantitatief over op een zeef met een maaswijdte van 50 μm .

Zeef de leem- en kleifractie af onder een waterstraal waarbij licht met de vingertoppen over de zeef gewreven wordt (handschoenen dragen is verplicht).

Vang het filtraat op in de opvangschaal.

Het zeven wordt beëindigd zodra het doorstromend water helder is. Het volume filtraat dient < 1 liter te zijn, indien dit niet het geval moet er ingedampt worden.

Breng het filtraat kwantitatief over in de sedimentatiecilinder.

De zandfractie die op de zeef ligt wordt kwantitatief overgebracht in een op voorhand gewogen weegflesje.

Droog het weegflesje in de warme luchtoven tot constant gewicht.

Laat het weegflesje afkoelen in de exsiccator en bepaal de massa van het zand (= m_z).

5.2 Bepaling van de leem- en kleifractie

Breng de inhoud van de sedimentatiecilinder op precies 1000 ml en breng er een magnetische roeder in.

Maak eveneens een getuigecilinder klaar met enkel 25 ml dispergeermiddel en ultra puur water.

De sedimentatiecilinders worden vervolgens afgesloten met rubberen stoppen en in het gethermostatiseerde bad geplaatst. De monsters worden overnacht op temperatuur gebracht.

Alternatief kan gewerkt worden in een gethermostatiseerde ruimte.

5.2.1 eerste staalname: opname van klei en leem (+ dispergeermiddel)

Na temperatuurstabilisatie wordt de suspensie gehomogeniseerd door de sedimentatiecilinder uit het warmwaterbad te halen en op een roerplaat te plaatsen. Terwijl er geroerd wordt, wordt er 20 ml opgezogen met behulp van de Robinson-Köhn pipet op een diepte van 10 cm.

Plaats vervolgens de sedimentatiecilinder terug in het warmwaterbad zodat die niet te veel afkoelt.

De suspensie in de pipet wordt opgevangen in een op voorhand gewogen weegflesje, pipet naspoelen.

Het weegflesje laten drogen in de warme luchtoven tot constant gewicht.

Laat het weegflesje afkoelen in de exsiccator en weeg, bepaal de massa van de inhoud (= m_{k+d}).

5.2.2 tweede staalname: opname van klei (+ dispergeermiddel)

De opname van klei is gebaseerd op de relatie tussen de sedimentatiesnelheid en de korrelgrootte van de partikels en kan gebeuren op een variërende diepte op een vooraf bepaald tijdstip ofwel op een gefixeerde diepte na een bepaalde tijdspanne (zie tabel 1).

30 seconden voor het einde van de sedimentatietijd wordt voorzichtig de Robinson-Köhn pipet (met gesloten opening) in de suspensie gedompeld op de vooraf bepaalde diepte.

Bijvoorbeeld: Bij een temperatuur van 30°C moet men, indien er gekozen is voor een vaste insteekdiepte van 10 cm, na 6 uur en 23 minuten een staalname gebeuren.

De suspensie wordt langzaam opgezogen, zodanig dat het midden van de opnameduur precies samenvalt met het einde van de sedimentatietijd.

De suspensie in de pipet wordt weer opgevangen in een op voorhand gewogen weegflesje.

Laat het weegflesje drogen in de warme luchtoven tot constant gewicht.

Laat het weegflesje afkoelen in de exsiccator, weeg en bepaal de massa van de inhoud (= m_{k+d}).

5.2.3 de getuigecilinder

Van de getuigecilinder worden er 3 stalen genomen. Indien bij 30°C wordt gewerkt, één staal op tijdstip 0 (gelijktijdig dus met de eerste staalname van de andere cilinders), één na 3 uur 11' 30" en één na 6 uur 23'00".

Deze stalen worden opgevangen in drie op voorhand gewogen weegflesjes.

De weegflesjes worden gedroogd bij 105°C en de massa van het residu wordt bepaald. Het gemiddelde van de drie metingen wordt berekend (= m_r).

6 BEREKENING

m_z = massa zand in het weegflesje

m_{k+l+d} = massa klei, leem en dispergeermiddel in één volume-eenheid van de pipet (± 20 ml).

m_{k+d} = massa klei en dispergeermiddel in één volume-eenheid van de pipet (± 20 ml).

m_r = massa dispergeermiddel in één volume-eenheid van de pipet (± 20 ml).

V_c = volume van de suspensie in de sedimentatiecilinder (= 1000 ml).

V_p = werkelijk volume van de pipet (zie kalibratie Robinson-Kohn-pipet).

mf_1 = massa leem, klei en dispergeermiddel in 1 liter suspensie.

mf_2 = massa klei en dispergeermiddel in 1 liter suspensie.

m_d = massa dispergeermiddel in 1 liter suspensie.

$$mf_1 = m_{k+l+d} \cdot (V_c/V_p)$$

$$mf_2 = m_{k+d} \cdot (V_c/V_p)$$

$$m_d = m_r \cdot (V_c/V_p)$$

m_l = massa leem in 1 liter suspensie.

m_k = massa klei in 1 liter suspensie.

$$m_l = mf_1 - mf_2$$

$$m_k = mf_2 - m_d$$

m_t = totaal van de gevonden massa zand, klei en leem.

$$m_t = m_z + m_l + m_k$$

% zand (50 μ m – 2 mm):

$$\% \text{ zand} = (m_z / m_t) \cdot 100\%$$

% leem (2 μ m – 50 μ m):

$$\% \text{ leem} = (m_l / m_t) \cdot 100\%$$

% klei (< 2 μ m):

$$\% \text{ klei} = (m_k / m_t) \cdot 100\%$$

Tabel 1: Sedimentatietijd voor de bepaling van het kleigehalte in functie van temperatuur en opnamediepte (in cm)

Temperatuur °C	Sedimentatietijd (t) (opnamediepte = 5 cm)	Sedimentatietijd (t) (opnamediepte = 10 cm)
18	4u12'	8u24'
19	4u06'	8u12'
20	4u00'	8u00'
21	3u55'	7u49'
22	3u49'	7u38'
23	3u44'	7u27'
24	3u39'	7u17'
25	3u34'	7u07'
26	3u29'	6u57,
27	3u24'	6u48'
28	3u20'	6u39'
29	3u16'	6u31'
30	3u12'	6u23'

De sedimentatietijden en de insteekdieptes worden bepaald vanuit de Wet van Stokes:

$$v = \frac{2 * (\rho_v - \rho_{vl}) * g * r^2}{9 * \eta}$$

Waarbij:

v = bezinkingssnelheid (m/s)

ρ_v = dichtheid van de vaste stof (2600 kg/m³)

ρ_{vl} = dichtheid van de vloeistof (995,647 kg/m³ bij 30°C)

g = 9,81 m/s²

r = straal van het deeltje (1 µm)

η = viscositeit van water (0,0007975 kg/ms, bij 30°C)

Tabel 2: Dichtheid van water in functie van de temperatuur

Temperatuur (°C)	ρ (kg/m ³)	Temperatuur (°C)	ρ (kg/m ³)
15	999.099	23	997.538
16	998.943	24	997.296
17	998.775	25	997.045
18	998.595	26	996.783
19	998.405	27	996.513
20	998.204	28	996.233
21	997.992	29	995.945
22	997.770	30	995.647

Tabel 3: Viscositeit van water in functie van de temperatuur

Temperatuur (°C)	η (g/ms)	Temperatuur (°C)	D (g/ms)
15	1.139	23	0.9325
16	1.109	24	0.9111
17	1.081	25	0.8904
18	1.053	26	0.8705
19	1.027	27	0.8513
20	1.002	28	0.8327
21	0.9779	29	0.8148
22	0.9548	30	0.7975

7 VEILIGHEID

Zoutzuur, HCl

R : 34-37

S : 2-26

- corrosief

Waterstofperoxide, H₂O₂

R : 34

S : 28-39

- corrosief

Ethanol, C₂H₅OH

R : 11

S : 7-16

- licht ontvlambaar

8 REFERENTIES

- ISO 11277 International Standard: Soil quality – Determination of particle size distribution in mineral soil material – Method by sieving and sedimentation (ISO 11277:1998(E)).