

Kleigehalte (pipetmethode van Robinson-Köhn)

INHOUD

1	Principe	3
2	Reagentia	3
3	Apparaten	3
4	Voorbereiding	4
4.1	Weegflesjes	4
4.2	Robinson-Köhn-pipet	4
4.3	Werkwijze	6
4.3.1	Monster drogen	6
4.3.2	Afscheiden van de grove fractie	6
4.3.3	Vernietiging van de carbonaten	6
4.3.4	Vernietiging van organisch materiaal	7
4.3.5	Verwijderen van aanwezige oplosbare zouten en gipsen	7
4.3.6	Dispersie	8
5	Bepaling van de fracties groter dan 50 µm of 63 µm	8
5.1	Afscheiding van de zandfractie (nat zeven)	8
5.2	Bepaling van de leem- en kleifractie	8
5.2.1	Eerste staalname: opname van klei en leem (+ dispergeermiddel)	8
5.2.2	Tweede staalname: opname van klei (+ dispergeermiddel)	9
5.2.3	De getuigecilinder	9
6	Berekening	9
7	Referenties	11

1 PRINCIPE

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/II/A.6 van oktober 2012.

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 zeving op een zeef van $50\text{ }\mu\text{m}$ of $63\text{ }\mu\text{m}$. 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 antischuimmiddel bv. 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.
Opmerking: Andere dispergeermiddelen zijn ook toegelaten mits vergelijkbare resultaten worden verkregen.
- 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 $50\text{ }\mu\text{m}$ of $63\text{ }\mu\text{m}$ en opvangschaal (20 cm diameter)
- 3.3 weegschaal met een nauwkeurigheid van 0,1 mg
- 3.4 gethermostatiseerd ultrasoonbad op 70°C of zandbad op 60°C
- 3.5 centrifuge, met buizen van minimaal 300 ml
- 3.6 geleidbaarheidsmeter
- 3.7 schudtoestel
- 3.8 roertoestel met magnetisch staafje
- 3.9 sedimentatiecilinders van 1 l met afsluitdop (min. diameter 50 mm)
- 3.10 Robinson-Köhn pipet gemonteerd op een staander
- 3.11 weegflesjes van ± 30 ml voor afweging fracties
- 3.12 gethermostatiseerd waterbad of gethermostatiseerde ruimte (tussen 20°C en $30^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$).
- 3.13 exsiccator

3.14 pH-indicator strips

3.15 geventileerde droogstoof instelbaar op een temperatuur van $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ en op 40°C

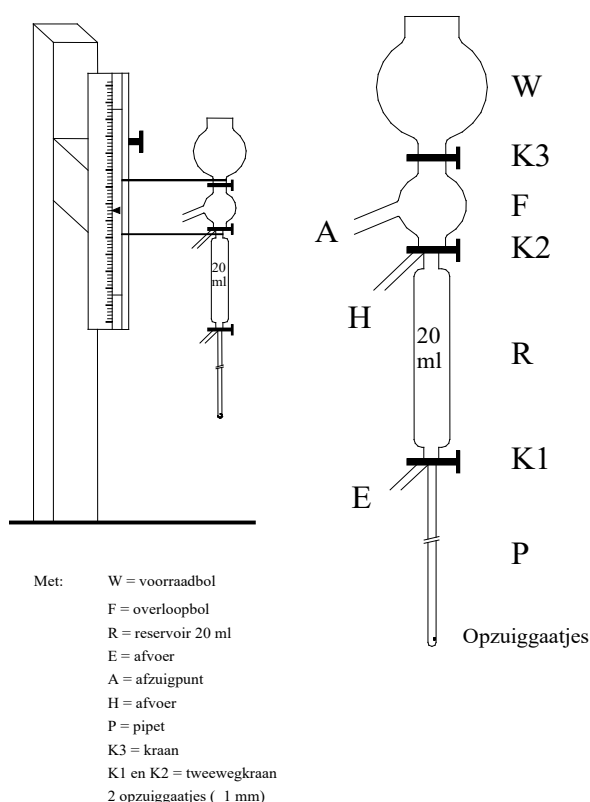
4 VOORBEREIDING

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.

Opmerking: Bij gebruik van een geautomatiseerde opstelling is een nauwkeurige instelling van de insteekdiepte en gepipetteerd volume een vereiste.

Het opgezogen monster dat in een weegflesje wordt gedeponeerd 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. Pipetten met opening onderaan zijn niet toegestaan.

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 deze procedure wordt als voorbeeld 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 gesloten 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 bij gebruik van de hierboven beschreven pipet.

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.

De dichtheid van water is gelegen tussen 0.9982 g/ml en 0.9956 g/ml bij 20°C en 30°C, respectievelijk. Voor de berekening van het volume V_p mag een densiteit van water van 1.0000 g/ml weerhouden worden.

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. 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.

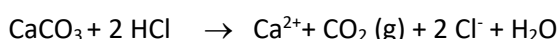
Indien gevraagd, kan het droge staal voor en na het zeven worden gewogen en de massafractie groter dan 2 mm worden gerapporteerd.

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 gebracht en vervolgens in het gethermostatiseerde ultrasoonbad bij 70°C 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 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 bij 70°C en laat 2 uur reageren. Af en toe even omroeren of ultrasoon behandelen bij 70°C (1 minuut).

De toegevoegde hoeveelheid 1 N HCl voor het verwijderen van carbonaten komt stoechiometrisch 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.

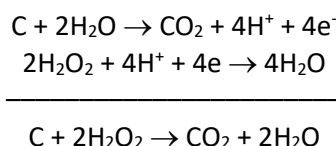
Controleer na 30 minuten de pH van de bovenstaande oplossing in de centrifugebuis met behulp van een pH-indicator strip. Als de pH van de oplossing groter is dan pH 3 was er onvoldoende zuur toegevoegd. Er wordt dan extra 5 ml 1 N HCl aan de centrifugebuis toegevoegd waarna er geroerd of ultrasoon bij 70°C 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.

- Indien er geen bruisende reactie plaats vindt met het 2 N HCl, dan zijn er geen carbonaten aanwezig. In dit geval moet het monster met een weinig water worden bevochtigd. Vervolgens wordt het monster aangezuurd, door 5 ml 1 N HCl toe te voegen. De pH van de bovenstaande oplossing wordt gecontroleerd. Net zoals bij monsters waar wel carbonaten aanwezig zijn, dient de pH kleiner dan 3 te zijn. Er moet eventueel nog zuur worden toegevoegd.

4.3.4 Vernietiging van organisch materiaal

De vernietiging van het organisch materiaal verloopt volgens volgende redoxreactie:



Aan de centrifugebuizen die in het ultrasoonbad **bij 70°C** staan, wordt gespreid over 3 uur, 75 ml zuurstofwater toegevoegd. Voeg het zuurstofwater voorzichtig toe opdat de reactie niet te hevig verloopt (zorg ervoor dat er geen monster uit de buis 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 **bij 70°C** behandeld bij minimale frequentie.

Laat na de laatste toevoeging het peroxide wegreageren, af en toe omroeren of ultrasoon **bij 70°C** behandelen (minimaal 1 minuut) en leng vervolgens aan met ultra puur water tot een volume van ongeveer 200 ml. Centrifugeer om een heldere bovenstaande vloeistof te verkrijgen.

Opmerking: Overmaat waterstofperoxide kan men ook verwijderen door verwarming op een kokend- waterbad of verwarmingsplaat gedurende ca. 5 minuten of zoveel langer als nodig is.

Opmerking: Het is aanbevolen om te centrifugeren gedurende 15 minuten bij een minimale relatieve centrifugaalkracht van minimaal 400 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)

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. Was met ultra puur water en centrifugeer om een heldere bovenstaande vloeistof te verkrijgen. Meet de geleidbaarheid van het supernatant. Is de

geleidbaarheid < 0,4 mS/cm dan is er voldoende gewassen, zoniet wordt de bovenstaande procedure herhaald.

4.3.6 Dispersie

Voeg 25 ml dispergeermiddel toe en leng aan tot een eindvolume van ongeveer 150 ml ultra puur water. Volgende methode voor dispersie kunnen toegepast worden:

1. Plaats het recipiënt op het schudtoestel en schud minstens 18 uur, of
2. Breng het monster aan de kook en laat het monster gedurende 5 minuten doorkoken. Koel het monster af tot op omgevingstemperatuur, of
3. Ultrasonische behandeling van het monster bij 70°C gedurende 10 minuten.

Hierna is het monster volledig gedispergeerd en kunnen de zand-, leem- en kleifracties bepaald worden.

5 BEPALING VAN DE FRACTIES GROTER DAN 50 µM OF 63 µM

5.1 Afscheiding van de zandfractie (nat zeven)

Neem het recipiënt met het gedispergeerde monster en breng de inhoud kwantitatief over op een zeef met een maaswijdte van 50 µm of 63 µm.

Zeef de leem- en kleifractie af onder een waterstraal waarbij licht met de vingertoppen over de zeef gewreven wordt.

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 droogstoof bij 105°C tot constant gewicht.

Opmerking: Indien het monster overnacht (minstens 14 uur) wordt gedroogd op 105°C, mag aangenomen worden dat het drogen volledig is. Voor deze monsters is de controle van het drogen tot constant gewicht niet nodig.

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 bv. 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 een pipet.

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

Het weegflesje laten drogen in de droogstoof bij 105°C tot constant gewicht.

Opmerking: Indien het monster overnacht (minstens 14 uur) wordt gedroogd op 105°C, mag aangenomen worden dat het drogen volledig is. Voor deze monsters is de controle van het drogen tot constant gewicht niet nodig.

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

5.2.2 Tweede staalname: opname van klei (+ disperseermiddel)

Na roeren/opschudden en het plaatsen van de sedimentatiecilinder op de geschikte temperatuur (ev. in warmwaterbad), start het tijdstip voor de tweede opname.

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 tijdsperiode (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 09' 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 droogstoof bij 105°C tot constant gewicht.

Opmerking: Indien het monster overnacht (minstens 14 uur) wordt gedroogd op 105°C, mag aangenomen worden dat het drogen volledig is. Voor deze monsters is de controle van het drogen tot constant gewicht niet nodig.

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

5.2.3 De getuigecilinder

Pipetteer uit de getuigecilinder (blanco) zowel bij de eerste als bij de tweede staalname zoals hierboven beschreven, de inhoud van de pipet in vooraf gewogen weegflesjes. De weegflesjes worden gedroogd bij 105°C en de massa van het residu wordt bepaald.

Het gemiddelde van deze 2 metingen wordt berekend ($= m_r$).

6 BEREKENING

m_z = massa zand in het weegflesje

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

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

m_r = massa disperseermiddel 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 disperseermiddel in 1 liter suspensie.

mf_2 = massa klei en disperseermiddel in 1 liter suspensie.

m_d = massa disperseermiddel in 1 liter suspensie.

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

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

$$m_d = m_r * (V_c/V_p)$$

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.

$$m_t = m_z + m_l + m_k$$

$$\% \text{ zand (50 } \mu\text{m of 63 } \mu\text{m} - 2 \text{ mm): } \% \text{ zand} = (m_z / m_t) * 100\%$$

$$\% \text{ leem (2 } \mu\text{m} - 50 \mu\text{m of 63 } \mu\text{m): } \% \text{ leem} = (m_l / m_t) * 100\%$$

$$\% \text{ klei (< 2 } \mu\text{m): } \% \text{ klei} = (m_k / m_t) * 100\%$$

Temperatuur °C	Sedimentatietijd (t) (opnamediepte = 5 cm)	Sedimentatietijd (t) (opnamediepte = 10 cm)
20	3u52'	7u44'
21	3u47'	7u34'
22	3u42'	7u24'
23	3u37'	7u13'
24	3u32'	7u03'
25	3u27'	6u53'
26	3u22'	6u44,
27	3u18'	6u35'
28	3u13'	6u26'
29	3u09'	6u18'
30	3u05'	6u09'

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

De sedimentatietijd t i.f.v. de temperatuur en de insteekdiepte wordt bepaald vanuit de Wet van Stokes:

$$t = \frac{18 \eta h}{[(\rho_s - \rho_w) g d_p^2]}$$

Waarbij:

- t sedimentatietijd, in seconden, van een deeltje met diameter d_p
- η viscositeit van water (zie tabel 2), in mPa/sec
- h opnamediepte, in cm
- ρ_s dichtheid van de vaste stof, in g/ml (i.e. 2.65 g/ml, zie opmerking)
- ρ_w dichtheid van de vloeistof, in g/ml (i.e. 1.0000 g/ml, zie opmerking)

- g versnelling van de zwaartekracht, in cm/s^2 (i.e. 981 cm/s^2)
 d_p diameter van het deeltje, in mm (i.e. 0.002 mm)

Opmerking: De dichtheid van bodemdeeltjes kan sterk verschillen, maar voor deze analyses wordt een gemiddelde dichtheid van kwarts gehanteerd i.e. 2.65 g/ml . De dichtheid van water is gelegen tussen 0.9982 g/ml en 0.9956 g/ml bij 20°C en 30°C , respectievelijk. Voor de berekening van de sedimentatietijd in deze procedure mag een densiteit van water van 1.0000 g/ml weerhouden worden.

Temperatuur ($^\circ\text{C}$)	η (mPa/s)
20	1.002
21	0.9779
22	0.9548
23	0.9325
24	0.9111
25	0.8904
26	0.8705
27	0.8513
28	0.8327
29	0.8148
30	0.7975

Tabel 2: Viscositeit van water in functie van de temperatuur

7 REFERENTIES

- ISO 11277:2009: Soil quality – Determination of particle size distribution in mineral soil material – Method by sieving and sedimentation