

Beperkte verspreiding

(Contract 061665)

Bepaling van pH in bodem

Finaal rapport

C. Vanhoof, B. Van Hasselt, K. Duysens en K. Tirez

**Studie uitgevoerd in opdracht van
LNE
Afdeling Land en Bodembescherming,
Ondergrond, Natuurlijke Rijkdommen**

2007/MIM/R/023

Milieumetingen

Februari 2007

INHOUDSTAFEL

INHOUDSTAFEL	1
SAMENVATTING	3
OVERZICHT TABELLEN	5
OVERZICHT FIGUREN	5
1 INLEIDING	7
2 BELANG VAN DE PH WAARDE IN BODEM	8
2.1 INVLOED VAN DE VERDUNNING	8
2.2 INVLOED VAN HET ZOUTGEHALTE	9
2.3 INVLOED VAN HET KOOLSTOFDIOXIDEGEHALTE	10
2.4 INVLOED VAN HET SUSPENSIE EFFECT	11
3 BEPALINGSMETHODEN VOOR PH IN BODEM	12
4 BESCHRIJVING EN RESULTATEN ONDERZOEK	16
4.1 BESCHRIJVING METHODEN.....	16
4.2 BESCHRIJVING BODEMMONSTERS.....	17
4.3 RESULTATEN	17
5 BESLUIT	30
6 REFERENTIES	31

SAMENVATTING

De methode voor de bepaling van pH in bodem is beschreven in het compendium *Bemonsterings- en analysemethodes voor mest, bodem en veevoeder in het kader van het mestdecreet (BAM)*¹. Voor deze bepaling worden bodemonsters uitgelooft in 1M KCl waarna de pH in de suspensie wordt gemeten conform ISO 10390 *Soil quality – Determination of pH*. De ISO methode van 1994, zoals momenteel opgenomen in BAM, is in 2005 gereviseerd waarbij wijzigingen in extractieduur zijn doorgevoerd. Bij evaluatie van de methoden die toegepast worden door de erkende laboratoria, werd eveneens een verschil genoteerd in mechanisch mengen (conform ISO 10390) en manueel mengen. Om de invloed van het schudden (manueel/mechanisch) en de extractieduur op het uiteindelijke analyseresultaat na te gaan, werd een beperkt vergelijkend onderzoek uitgevoerd.

Op 29 bodemonsters werden door VITO verschillende methoden uitgetest. De testen werden uitgevoerd op bodemonsters gedroogd bij 40°C en afgezeefd op 2 mm (zoals beschreven in ISO 10390).

Volgende voorbehandelingen werden uitgevoerd:

- 60 minuten mechanisch schudden
- 5 minuten mechanisch schudden
- manueel schudden (kort schudden)

Op basis van de bekomen resultaten kunnen volgende bevindingen geformuleerd worden:

- Bij analyse van 29 bodemonsters (40°C gedroogd en afgezeefd op 2 mm) werden na 2-3 uur uitloging voor 27 bodemonsters gelijkwaardige resultaten (toetsing prestatie-eis ISO 10390, zie Tabel 4) bekomen onafhankelijk van de toegepaste uitlogingsprocedure. Bij 2 bodemonsters (kleimonsters) werd er een verschil in pH waarde bekomen bij toepassing van de 60 minuten mechanische uitloging in vergelijking met deze na manueel schudden en 5 minuten mechanische uitloging. Toetsing van de bekomen resultaten na 24 uur toonde aan dat de 2 kleimonsters resulteerden in gelijkwaardige pH resultaten. Echter van 2 zandleemmonsters die na 2-3 uur wel gelijkwaardig waren, werd aangegeven dat de resultaten na 24 uur niet meer gelijkwaardig waren.
- Bij evaluatie van de pH wijzigingen/uur i.f.v. de tijd van de 29 bodemonsters is waarneembaar dat de tijd om de evenwichtssituatie te benaderen als volgt ligt: 60 minuten mechanisch < 5 minuten mechanisch < manueel schudden. De bekomen meetonzekerheden (absoluut) berekend op deze dataset, ligt veel lager ($\Delta\text{pH} < 0.06$) dan de strengste prestatie-eis ($\Delta\text{pH} < 0.15$) zoals opgenomen in ISO 10390 (zie Tabel 4), mits de opmerking dat de meetonzekerheid van de 29 bodemonsters werd berekend onder herhaalbaarheidscondities (dezelfde uitloging) terwijl in de norm de prestatie-eis werd vastgelegd onder reproduceerbaarheidscondities (verschillende uitlogingen).
- De standaarddeviatie van duplo analyses uitgevoerd onder reproduceerbaarheidscondities (verschillende uitlogingen, zie Tabel 8) liggen significant lager dan de strengste prestatie-eis (< 0.15) beschreven in ISO 10390 (zie Tabel 4).
- Uit de resultaten bekomen bij analyse van de 29 bodemonsters kan afgeleid worden dat een stabilisatieperiode van minimum 2 uur noodzakelijk is om een stabielere pH waarde te bekomen.

OVERZICHT TABELLEN

Tabel 1: Interlaboratorium validatiegegevens pH in bodem (ISO 10390:2005)	10
Tabel 2 : Limietwaarden zuurtegraad	12
Tabel 3: Resultaten van de interlaboratorium ringtest (1990) voor de bepaling van pH in KCl uitloging	13
Tabel 4: Toelaatbare herhaalbaarheid van pH metingen	14
Tabel 5: Resultaten van de interlaboratorium ringtest voor de bepaling van pH in KCl uitloging	14
Tabel 6: Bodemmonster met bijhorende karakteristieken.....	17
Tabel 7: pH resultaten van de bodemmonsters i.f.v. de uitlogingsprocedure en de tijd	18
Tabel 8: Duplo analyse resultaten (onder reproduceerbaarheidscondities).....	24
Tabel 9: Toelaatbare herhaalbaarheid van pH metingen	24
Tabel 10: Willekeurige selectie van pH resultaten voor toetsing aan prestatie-eis binnen 2 à 3 uren	25
Tabel 11: Resultaten van toetsing aan prestatie-eis binnen 2, 3 en 24 uur afzonderlijk	25
Tabel 12: Overzicht gemiddelde waarde van de delta pH/uur i.f.v. tijd	28

OVERZICHT FIGUREN

Figuur 1: Voorbeeld van de invloed van verdunning op de pH waarden in bodem waarbij de standaarddeviatie wordt getoond bij iedere verdunning ²	9
Figuur 2: Vergelijkende pH waarden na uitloging in 1M KCl en in water ²	10
Figuur 3: pH verloop van de bodemmonsters i.f.v. uitlogingsprocedure en tijd	20
Figuur 4: pH wijzigingen per uur i.f.v. de tijd bij manueel schudden	27
Figuur 5: pH wijzigingen per uur i.f.v. de tijd bij 5 min mechanisch schudden.....	27
Figuur 6: pH wijzigingen per uur i.f.v. de tijd bij 60 min mechanisch schudden.....	28

1 INLEIDING

De methode voor de bepaling van pH in bodem is beschreven in het compendium *Bemonsterings- en analysemethodes voor mest, bodem en veevoeder in het kader van het mestdecreet* (BAM)¹. Voor deze bepaling worden bodemmonsters uitgelopen in 1M KCl waarna de pH in de suspensie wordt gemeten conform ISO 10390 *Soil quality – Determination of pH*. De ISO methode van 1994, zoals momenteel opgenomen in BAM, is in 2005 gereviseerd waarbij wijzigingen in extractieduur zijn doorgevoerd. Bij evaluatie van de methoden die toegepast worden door de erkende laboratoria, werd eveneens een verschil genoteerd in mechanisch mengen (conform ISO 10390) en manueel mengen. Om de invloed van het schudden (manueel/mechanisch) en de extractieduur op het uiteindelijke analyseresultaat na te gaan, werd een beperkt vergelijkend onderzoek uitgevoerd.

Beschrijving onderzoek

Op 29 bodemmonsters werden door VITO verschillende methoden uitgetest. De testen werden uitgevoerd op bodemmonsters gedroogd bij 40°C en afgezeefd op 2 mm (zoals beschreven in ISO 10390).

Volgende voorbehandelingen werden uitgevoerd:

- 60 minuten mechanisch schudden
- 5 minuten mechanisch schudden
- manueel schudden (kort schudden)

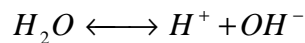
Er werd gewerkt in batchen van maximum 15 monsters. Deze werden voorbehandeld (aanmaak suspensie) en vervolgens in de pH carroussel geplaatst. De pH waarden werden cyclisch gemeten gedurende 4 à 5 uur (analyse van 15 monsters duurt ± 45 minuten) en een laatste maal na 24 uur. Voor de verschillende proeven werden de monsters steeds in dezelfde volgorde in de carroussel geplaatst zodat de tijd van meting vergelijkbaar was tussen de verschillende proeven. Uit deze gegevens werd het pH verloop van de diverse monsters in functie van de tijd opgevolgd.

De bekomen resultaten van de verschillende methoden werden met elkaar vergeleken. De resultaten werden verder aangevuld met literatuurgegevens. Op basis van deze resultaten werden aanbevelingen en/of kritische opmerkingen geformuleerd op de verschillende methoden.

2 BELANG VAN DE PH WAARDE IN BODEM

De pH van de bodem is één van de meest informatieve parameters omtrent de bodemkarakteristieken.² Naast het feit dat de pH een aanduiding geeft of de bodem basis is of zuur, geeft het oa. ook informatie naar de beschikbaarheid van essentiële nutriënten en de toxiciteit van andere elementen kan afgeleid worden omwille van hun gekende relatie met de pH.

De pH is afgeleid van het ionenproduct van water dat zeer traag dissocieert bij 25°C:



$$K_w = [H^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$

waarbij $[H^+]$ en $[OH^-]$ activiteiten zijn.

De pH waarde wordt gedefinieerd als het negatieve logaritme van de waterstofactiviteit.

$$pH = -\log[H^+]$$

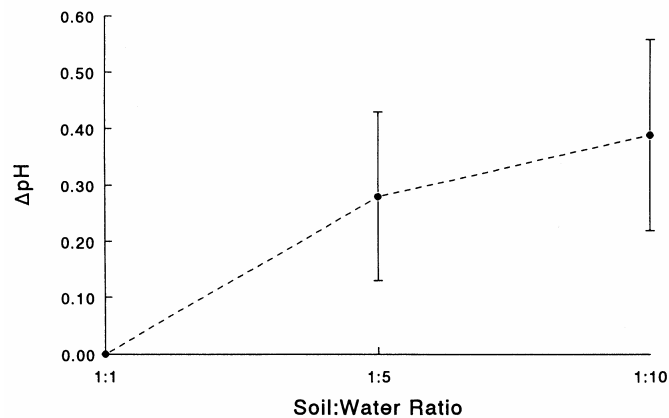
Bij de bepaling van de pH in bodemmonsters kunnen een aantal factoren de pH meting beïnvloeden:

1. Invloed van de verdunning
2. Invloed van het zoutgehalte
3. Invloed van het koolstofdioxidegehalte
4. Invloed van het suspensie effect

2.1 Invloed van de verdunning

Door de verhouding van water t.o.v. bodem in de suspensie te verhogen zal ook de pH verhogen (zie Figuur 1). Bij verdunning van het bodemmonster zal naast een verhoging van de dissociatie van de H^+ ionen van het bodemoppervlak ook een verhoging optreden van de hydrolyse van de diverse Al vormen. Beide effecten zorgen ervoor dat de oplossing wordt gebufferd en daardoor blijft de pH relatief stabiel in zure bodems over een breed gebied aan verdunningen. In bodems met hogere pH waarden zorgt de hydrolyse van de basische kationen tot het behouden van een stabiele pH waarde bij verdunnen.

In de praktijk kan gesteld worden dat de verhouding water:bodem geen belangrijke factor is in het beoordelen van de pH in de suspensie.



Figuur 1: Voorbeeld van de invloed van verdunning op de pH waarden in bodem waarbij de standaarddeviatie wordt getoond bij iedere verdunning²

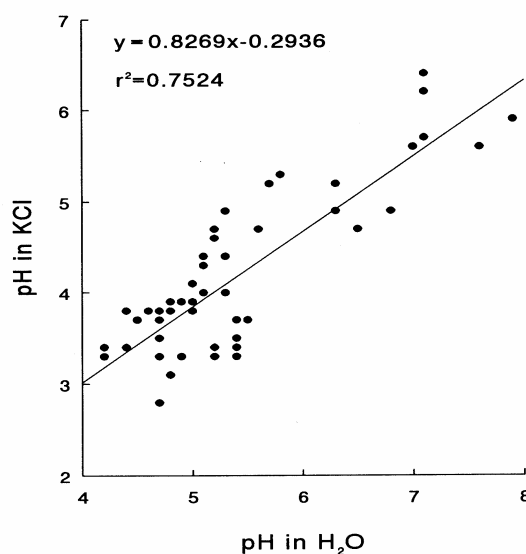
2.2 Invloed van het zoutgehalte

Een belangrijke factor die de pH kan beïnvloeden is het zoutgehalte van de bodem suspensie. Deze zouten kunnen natuurlijk aanwezig zijn (bv. NaCl, Na₂SO₄, Ca(NO₃)₂) of door toevoeging van bodemverbeteraars. Hogere zoutgehalten zullen leiden tot lagere pH waarden. In zure bodems is dit effect toe te schrijven aan de uitwisseling van deze zouten met Al³⁺ en door een verhoogde hydrolyse van de diverse Al species in de aanwezigheid van zouten. Bij kalkrijke bodem wordt een zelfde trend waargenomen en wordt de pH daling toegeschreven aan de uitwisseling van Ca²⁺ met deze zouten.

Het zoutgehalte in de bodem kan variëren afhankelijk van het seizoen en uiteindelijk resulteren in verschillende pH waarde van eenzelfde bodem. Het seizoen effect is een reflectie van het verlies, de vorming en een toename van zouten gedurende de verschillende fasen van het jaar. Onder vochtige omstandigheden zal de bodem in het begin van de lente bijna vrij zijn van zouten omwille van de uitloging tijdens de winter en een gebrek aan nitrificatie. Tijdens het plantseizoen in de lente zal de bodem rijk zijn aan zouten toe te schrijven aan de snelle nitrificatie en de toevoer van bodemverbeteraars. Terwijl de gewassen groeien, zal het zoutgehalte dalen. Na de oogst zal het gehalte aan zouten in de bodem vrij hoog zijn door het tekort aan water, doordat er geen opname optreedt door de gewassen, en door de nitrificatie en mineralisatie van nutriënten in de oogstrestanten. Onderzoek toonde aan dat de laagste pH in de bodem wordt gemeten in de maand juni, dat deze ongeveer gelijk blijft in de maand september en het hoogste is in de maand april.

Om deze variaties in zoutgehalten te ondervangen, kan een uitloging in 1M KCl worden uitgevoerd i.p.v in water. Zoals weergegeven in Figuur 2, resulteert de toevoeging van 1M KCl in een lagere pH waarde van 1 eenheid bij pH 4 en meer dan 2 eenheden bij pH 8.

Daarnaast is het ook mogelijk om de pH te bepalen in een uitloging van 0.01M CaCl₂. Deze methode zal slechts gedeeltelijk natuurlijk veranderlijke zoutconcentraties in bodems kunnen ondervangen. Uitlogingen in KCl en CaCl₂ zullen ook resulteren in een snellere instelling van het evenwicht in vergelijking met uitlogingen in water.



Figuur 2: Vergelijkende pH waarden na uitloging in 1M KCl en in water²

De variatie in pH die veroorzaakt wordt door de toegepaste uitloging, wordt bevestigd in de validatiegegevens welke beschreven staan in ISO 10390:2005. In Tabel 1 is een overzicht gegeven van de pH resultaten van deze interlaboratorium ringtest.

Tabel 1: Interlaboratorium validatiegegevens pH in bodem (ISO 10390:2005)

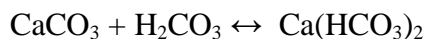
	Monster 1	Monster 2	Monster 3	Monster 4
pH in H ₂ O	5.72	7.60	8.08	6.40
pH in KCl	5.00	7.13	7.38	5.67
pH in 0.01M CaCl ₂	5.15	6.98	7.45	5.81

Monster 1: zandbodem; Monster 2: kleibodem; Monster 3 en 4: leembodems

Belangrijk hierbij te vermelden is dat de diverse methoden kunnen worden toegepast, maar naar vergelijkbaarheid van data moet een eenduidige methode worden vastgelegd. In overleg met LNE, Dienst Land en Bodembescherming is bij consensus voor de analyses van pH in bodem vastgelegd dat de uitloging met 1M KCl wordt weerhouden.

2.3 Invloed van het koolstofdioxidegehalte

Bij kalkrijke bodems, kan het CO₂ gehalte een invloed hebben op de gemeten pH waarde. Volgende reactie is de meest controlerende factor die de pH in kalkrijke bodems bepaalt:



Bij aanwezigheid van veel organisch materiaal in de bodem kan deze afgebroken worden tot CO₂. Koolstofdioxide zal worden geabsorbeerd door de suspensie waardoor de pH zal dalen en er minder snel een evenwicht zal worden bereikt.

Metingen van de pH op bodems die gedroogd en gemalen zijn vooraleer de pH wordt bepaald, zijn minder onderhevig aan het CO₂ effect in tegenstelling tot pH metingen op verse bodems of *in situ* analyses.

2.4 Invloed van het suspensie effect

De reductie van pH (en occasioneel een stijging) die wordt waargenomen wanneer de elektroden in de bodem suspensie worden geplaatst in plaats van in de bovenstaande vloeistof boven de suspensie, wordt het suspensie effect genoemd. Dit suspensie effect treedt voornamelijk bij bodems die elektrisch geladen deeltjes bevatten aan het oppervlak. Dit effect kan geminimaliseerd worden indien de suspensie homogeen wordt gehouden door voorzichtig te roeren.

3 BEPALINGSMETHODEN VOOR PH IN BODEM

In het kader van het Besluit van de Vlaamse Regering van 8 juli 2005 tot instelling van een bedrijfstoeslagregeling en tot vaststelling van bepaalde steunregelingen voor landbouwers en tot toepassing van de randvoorwaarden, werd een code van goede praktijk uitgewerkt. Deze code van goede praktijk bodembescherming geeft enerzijds een invulling aan de in het Besluit van de Vlaamse Regering van 8 juli 2005 vermelde begrippen “te laag koolstofgehalte” en “te lage zuurtegraad”. Daarnaast wordt bij het vaststellen van een te laag koolstofgehalte en/of te lage zuurtegraad in deze code een leidraad gegeven voor het opstellen van het in dit kader bedoelde advies. Een overzicht van de limietwaarden voor de zuurtegraad van de bodem vanaf dewelke de landbouwer actie moet ondernemen om de landbouwgrond in goede landbouw- en milieuconditie te brengen wordt weergegeven in Tabel 2.

Tabel 2 : Limietwaarden zuurtegraad

Type bodem	Limietwaarde zuurtegraad (pH-KCl)
zand	$\leq 4,5$
zandleem	$\leq 5,5$
leem	$\leq 6,0$
klei	$\leq 6,5$

De bepaling van de pH in bodem omvat een extractie in KCl. Na een welbepaalde tijd wordt de pH in de suspensie gemeten. De methode is beschreven in ISO 10390 *Soil quality – Determination of pH*. De ISO methode van 1994 is in 2005 gereviseerd waarbij wijzigingen in extractieduur zijn doorgevoerd. Hieronder worden de methoden in detail beschreven.

In de ISO methoden zijn verschillende uitloogvloeistoffen beschreven voor het bekomen van de suspensie. In overleg met LNE, Dienst Land en Bodembescherming, werden reeds afspraken gemaakt om de uitloog met 1 M KCl te weerhouden als de procedure voor het bekomen van een suspensie.

ISO 10390:1994 Soil quality – Determination of pH³

Toepassingsgebied: Deze Internationale standard beschrijft een methode voor de bepaling van de pH gebruikmakend van een glaselectrode in een 1:5 (volume verhouding) suspensie van bodem in water (pH in H₂O), in 1 mol/l kaliumchloride (pH in KCl) of in 0.01 mol/l calcium chloride oplossing (pH in CaCl₂). De standaard is toepasbaar voor alle types luchtgedroogde bodemmonsters, voorbehandeld conform ISO 11464.⁴

Opmerking 1: Om de procedure toepasbaar te maken voor alle type bodemmonsters, werd geopteerd om te werken met een volume-volume verhouding zodat alle bodemmonsters op dezelfde manier kunnen behandeld worden. Indien een massa-volume verhouding zou geselecteerd zijn, diende het gewicht van het testmonster te worden aangepast bij bodems met lage dichtheid om de suspensie te maken. In het opzet van deze standaard is het voldoende accuraat om het gewenste volume van de testportie te nemen met een lepel.

Vorbereiding bodemmonster: De bodemmonsters, luchtgedroogd of gedroogd bij maximaal 40°C, worden gezeefd over een zeef van 2 mm.

Opmerking 2: Drogen kan de pH van het monster beïnvloeden. In sommige bodemmonsters, voornamelijk deze welke sulfiden bevatten, kan de pH verlagen door het monster te drogen.

Bereiding van de suspensie: 5 ml testportie van het laboratoriummonsters wordt genomen met een lepel. Aan de testportie wordt 5 maal het volume van een 1M KCl oplossing toegevoegd. De oplossing wordt geschud of gemengd gedurende 5 min, gebruikmakend van een mechanische schudder of menger, en vooraleer te meten wordt gewacht gedurende ten minste 2 uur en niet langer dan 24 uur.

Opmerking 3: In de meeste bodems wordt een evenwicht bereikt binnen de 2 uur. In dit geval kan men de pH meten na 2 uur.

Opmerking 4: In recentelijk met kalk bemeste of carbonaat bevattende bodems, zal het evenwicht mogelijk niet bereikt worden binnen 2 uur. Met als gevolg dat men te hoge of te lage pH waarden bekomt t.o.v. een natuurlijk bereikt evenwicht. Om te kunnen nagaan of dit eventueel het geval is, dienen er 2 pH metingen op verschillende tijdstippen, binnen de 2 en 24 uur na het schudden, te gebeuren.

Meting van de pH: Meet de temperatuur van de suspensie en zorg ervoor dat de temperatuur van de bufferoplossing en van de bodem suspensie niet meer dan 1°C van elkaar verschillen. Schud de suspensie net voor de pH meting nogmaals krachtig. Meet de pH in de suspensie na stabilisatie.

Validatie gegevens:

In de Annex van ISO 10390:1994 zijn validatiegegevens opgenomen verkregen uit de resultaten van een interlaboratorium ringtest (1990) voor de bepaling van de pH in 5 verschillende bodems. De resultaten van 30 laboratoria werden hierin verwerkt. In Tabel 3 zijn de bekomen resultaten weergegeven voor de bepaling van pH in een KCl uitloging.

Tabel 3: Resultaten van de interlaboratorium ringtest (1990) voor de bepaling van pH in KCl uitloging

	Bodem 1	Bodem 2	Bodem 3	Bodem 4	Bodem 5
# labs na uitschietertest	30	30	30	30	30
# uitschieters	-	-	-	-	-
# aanvaarde resultaten	60	60	60	60	60
Gemiddelde waarde	7.487	7.683	4.883	7.506	4.159
Herhaalbaarheidslimiet ($r = 2.8 s_r$)	0.212	0.152	0.185	0.187	0.156
Reproduceerbaarheidslimiet ($R = 2.8 s_R$)	0.533	0.502	0.361	0.518	0.356

Bodem 1 en 4: bodem van granietrots; bodem 2: 'löss' bodem; bodem 3: veenbodem; bodem 5: zandbodem

Als kwaliteitscriterium werd in de norm de herhaalbaarheid, uitgedrukt als het verschil tussen 2 pH metingen in 2 afzonderlijk bereide suspensies, beschreven. Het toelaatbare verschil dat pH afhankelijk is, dient gelegen te zijn binnen de eisen zoals vermeld in Tabel 4.

Tabel 4: Toelaatbare herhaalbaarheid van pH metingen

pH gebied	Toelaatbaar verschil
pH ≤ 7,00	0,15
7,00 < pH < 7,50	0,20
7,50 ≤ pH ≤ 8,00	0,30
pH > 8,00	0,40

ISO 10390:2005 Soil quality – Determination of pH⁵

Toepassingsgebied: idem versie 1994.

Vorbereiding bodemonster: idem versie 1994.

Bereiding van de suspensie: 5 ml testportie van het laboratoriummonsters wordt genomen met een lepel. Aan de testportie wordt 5 maal het volume van een 1M KCl oplossing toegevoegd. De oplossing wordt geschud of gemengd gedurende 60 min ± 10 minuten, gebruikmakend van een mechanische schudder of menger, en vooraleer te meten wordt gewacht gedurende ten minste 1 uur en niet langer dan 3 uur.

Meting van de pH: De pH wordt gemeten in de suspensie bij 20°C ± 2°C onmiddellijk na of tijdens het roeren. Het roeren zal zodanig zijn dat een aanvaardbare homogene suspensie van de bodemdeeltjes wordt bekomen, vermijd opname van lucht. Meet de pH in de suspensie na stabilisatie.

Validatie gegevens:

In de Annex van ISO 10390:2005 zijn validatiegegevens opgenomen verkregen uit de resultaten van een interlaboratorium ringtest (2004) voor de bepaling van de pH in 4 verschillende bodems. De resultaten van 35 laboratoria werden hierin verwerkt. In Tabel 5 zijn de bekomen resultaten weergegeven voor de bepaling van pH in een KCl uitloging.

Tabel 5: Resultaten van de interlaboratorium ringtest voor de bepaling van pH in KCl uitloging

	Bodem 1	Bodem 2	Bodem 3	Bodem 4
# labs na uitschietertest	35	35	34	33
# uitschieters	0	0	1	2
# aanvaarde resultaten	70	70	68	66
Gemiddelde waarde	5.00	7.13	7.38	5.67
Herhaalbaarheid ($r = 2.8 s_r$)	0.09	0.08	0.08	0.14
Reproduceerbaarheid ($R = 2.8 s_R$)	0.47	0.37	0.36	0.25

Bodem 1: bewerkte zandbodem; bodem 2: bewerkte kleibodem; bodem 3 en 4: bewerkte leemgrond

Als kwaliteitscriterium werd in de norm de herhaalbaarheid, uitgedrukt als het verschil tussen 2 pH metingen in 2 afzonderlijk bereide suspensies, beschreven (zie ISO 10390:1994).

Verschillen tussen beide methoden

Het meest significante verschil tussen beide methoden is de extractieduur die wordt toegepast bij de bereiding van de suspensie. In de versie van 1994 werd een mechanische menging van 5 minuten toegepast met een wachttijd tussen 2 uur en 24 uur. In de versie 2005 wordt een

mechanische menging van 60 minuten vooropgesteld met een wachttijd tussen 1 uur en 3 uur. Gezien het significante verschil tussen beide werkwijzen is het noodzakelijk om de impact van deze operationele aanpassing van de procedure na te gaan op het uiteindelijke analyseresultaat.

Bijkomende methode

In de beide ISO 10390 normen is beschreven dat voor de uitloging van de bodem met 1M KCl steeds mechanisch dient geschud te worden (ofwel 5 minuten ofwel 60 minuten). In een bijkomende test werd geëvalueerd of dit mechanisch schudden noodzakelijk is. Bijgevolg werden de pH meetwaarden geëvalueerd die bekomen werden na menging van de bodem met de KCl oplossing en manueel schudden.

Vorbereitung bodemmonster: idem ISO 10390

Bereiding van de suspensie: 5 ml testportie van het laboratoriummonsters wordt genomen met een lepel. Aan de testportie wordt 5 maal het volume van een 1M KCl oplossing toegevoegd. De oplossing wordt manueel geschud.

Meting van de pH: De pH wordt gemeten in de suspensie bij $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ onmiddellijk na het roeren.

4 BESCHRIJVING EN RESULTATEN ONDERZOEK

Op 29 bodemmonsters werden door VITO verschillende methoden uitgetest. Hiervoor werden de bodemmonsters die gebruikt werden in het kader van het TOC onderzoek, weerhouden. De testen werden uitgevoerd op bodemmonsters gedroogd bij 40°C en afgezeefd op 2 mm (zoals beschreven in ISO 10390).

Volgende voorbehandelingen werden uitgevoerd en de bekomen pH waarden hiervan werden geëvalueerd:

- 60 minuten mechanisch schudden
- 5 minuten mechanisch schudden
- manueel schudden (kort schudden)

4.1 Beschrijving methoden

Voorbehandeling monsters:

Alle (29) bodemmonsters werden gedroogd bij 40°C en afgezeefd op 2 mm.

Bereiden van de suspensie:

Van elk bodemmonster werd met een lepel 5 ml monster in een recipiënt gebracht. Hieraan werd 25 ml 1M KCl toegevoegd. Eén van volgende voorbehandelingsmethoden werd vervolgens uitgevoerd:

- 60 minuten mechanisch schudden
- 5 minuten mechanisch schudden
- manueel schudden (kort schudden)

Na deze voorbehandelingsstap werd het monster in suspensie in de pH carroussel geplaatst. Er werd gewerkt in batchen van 15 monsters. Bij manueel schudden en 5 minuten mechanisch schudden werden steeds 2 suspensies per keer aangemaakt. Na schudden werden de suspensies in de pH carroussel geplaatst en de pH metingen werden gestart. Aansluitend werden telkens de 2 volgende suspensies bereid en in de pH carroussel geplaatst en gemeten, en dit tot alle analyses van de 15 monsters zijn opgestart.

Bij de test met 60 minuten mechanisch schudden werden telkens 5 suspensies aangemaakt en op de schudtafel gezet. Telkens na 20 minuten werd de volgende reeks van 5 suspensies opgezet en dit tot alle 15 monsters zijn opgestart.

Op deze manier werd getracht om de starttijden van de pH meting voor de verschillende monsters zo vergelijkbaar mogelijk te houden.

pH kalibratie:

De pH meter wordt gekalibreerd gebruikmakend van 3 bufferoplossingen pH 4.01, pH 7.00 en pH 10.00. Na analyse van deze oplossingen wordt de helling berekend door deze 3 punten; deze dient binnen de specificaties te liggen. De juistheid van de kalibratie wordt gecontroleerd door meting van 2 bufferoplossingen van pH 6.00 en pH 8.00.

pH meting:

Vóór elke pH meting werd gedurende 1 minuut geroerd in de suspensie. Tijdens de pH meting werd in de suspensie niet geroerd. De pH waarden werden cyclisch gemeten gedurende 4 à 5 uur (analyse van 15 monsters duurt ± 45 minuten) en een laatste maal na 24 uur. Voor de verschillende proeven werden de monsters steeds in dezelfde volgorde in de

carroussel geplaatst zodat de tijd van meting vergelijkbaar is tussen de verschillende proeven. Uit deze gegevens kan het pH verloop van de diverse monsters in functie van de tijd opgevolgd worden.

4.2 Beschrijving bodemmonsters

De bodemmonsters werden geselecteerd op basis van hun textuur (bepaald met de pipetmethode conform CMA/2/II A.6⁶) alsook op basis van het TOC gehalte (bepaald met TOC analyser bij 1200°C conform BAM¹). Een overzicht van de weerhouden bodemmonsters met de bijhorende karakteristieken wordt gegeven in Tabel 6. Alle pH metingen in dit onderzoek werden uitgevoerd op bodemmonsters gedroogd bij 40°C en afgezeefd op 2 mm.

Tabel 6: Bodemmonster met bijhorende karakteristieken

Staalnr.	Zand %	Leem %	Klei %	Textuur	TC % ds	TIC % ds	TOC %ds
20062921	59	4,1	37	klei	0,31	<0.01	0,31
20053557	63	26	11	zandleem	1,33	0,73	0,60
20062918	1,4	80	18	leem	0,62	<0.01	0,62
20053559	99	0,5	0,2	zand	0,96	0,15	0,81
20062915	26	47	27	klei	1,27	0,44	0,83
20052357	9,2	57	34	klei	0,90	<0.01	0,90
20062920	14	48	38	klei	1,24	0,23	1,01
20053541	90	5,2	4,7	zand	1,58	0,5	1,08
20053555	87	8,5	4,4	zand	1,09	<0.01	1,09
20062924	10	49	40	klei	1,76	0,63	1,13
20053218	14	56	30	klei	1,39	<0.01	1,39
20052872	59	29	12	zandleem	1,40	<0.01	1,40
20062912	55	37	7,9	zandleem	1,48	<0.01	1,48
20052342	23	50	26	klei	1,53	<0.01	1,53
20062910	73	23	5,0	zand	1,56	<0.01	1,56
20052866	36	55	8,8	zandleem	1,71	<0.01	1,71
20062925	55	36	8,8	zandleem	1,91	0,02	1,89
20062916	63	28	8,6	zandleem	1,90	<0.01	1,90
20062923	14	53	33	klei	2,08	0,05	2,03
20053543	83	12	5,6	zand	2,13	0,03	2,10
20054968	90	5,9	3,9	zand	2,87	0,75	2,12
20054036	15	75	10	leem	2,28	0,02	2,26
20053547	97	1,2	2,1	zand	2,90	0,47	2,43
20062914	53	35	13	zandleem	2,78	0,11	2,66
20062917	2,0	78	21	leem	2,78	<0.01	2,78
20053544	28	49	23	klei	4,52	0,71	3,81
20062913	51	30	19	klei	4,18	0,33	3,86
20062919	11	48	41	klei	4,61	<0.01	4,61
20062922	16	44	40	klei	5,98	0,01	5,97

4.3 Resultaten

Een overzicht van de bekomen resultaten is weergegeven in Tabel 7 en een grafische weergave van het pH verloop per monster in functie van de tijd en in functie van de uitlogingsprocedure wordt getoond in Figuur 3.

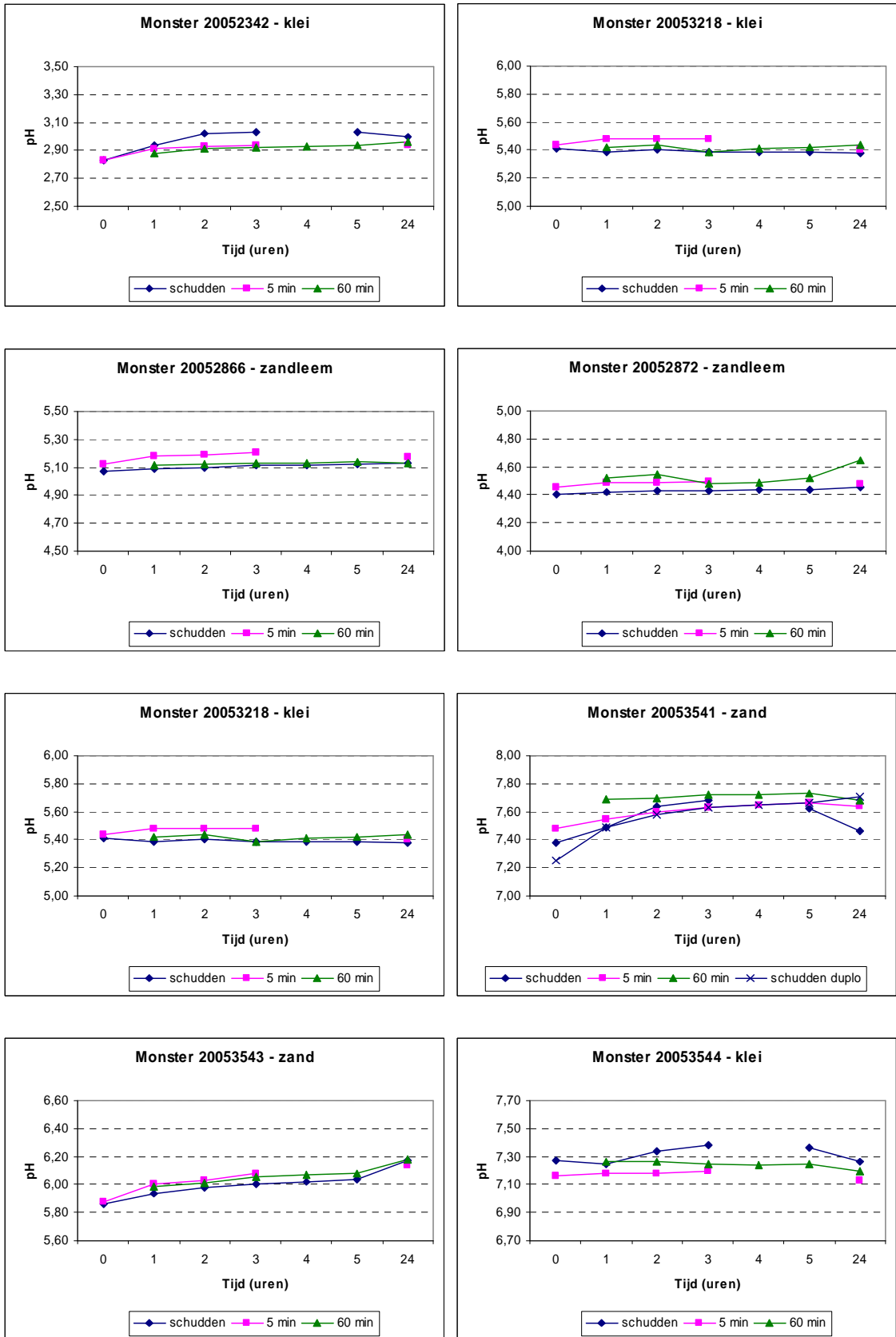
In deze dataset en figuren zijn de pH waarden weergegeven bekomen na manueel schudden, 5 minuten mechanisch schudden en 60 minuten mechanisch schudden. Bij de pH resultaten bekomen na manueel schudden en na 5 minuten mechanisch schudden, wordt gesteld dat de eerste pH meting uitgevoerd wordt na 0 minuten omdat de duur van de schudstap beperkt is. Bij de pH resultaten na 60 minuten manueel schudden, wordt de eerste pH meting uitgevoerd wordt na 60 minuten.

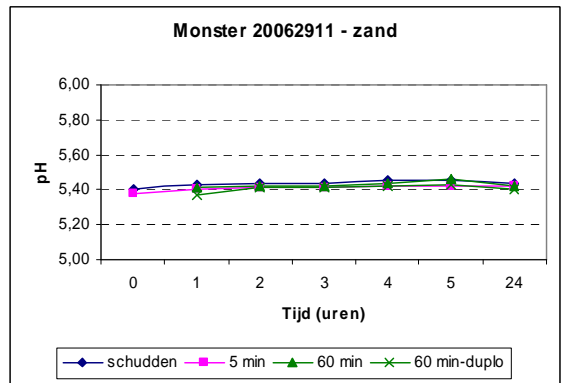
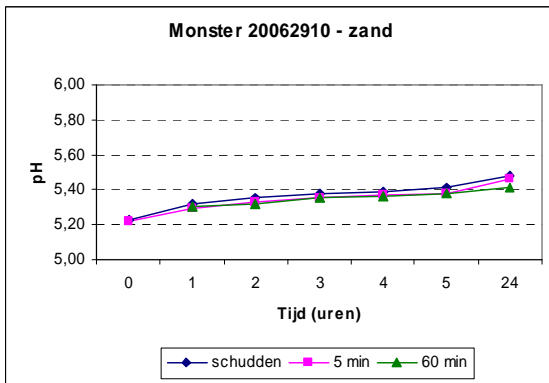
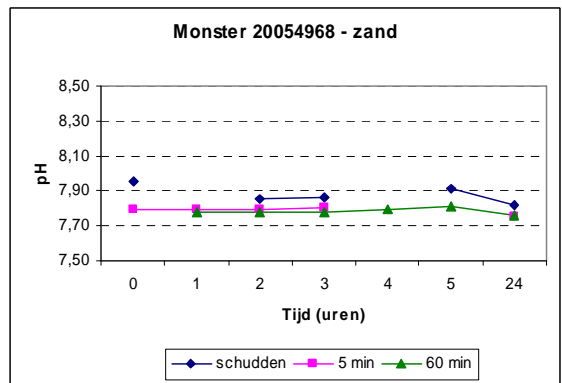
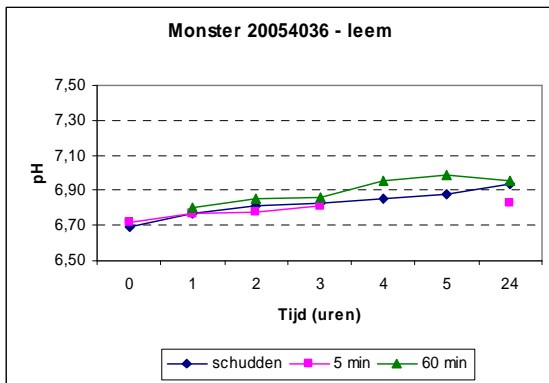
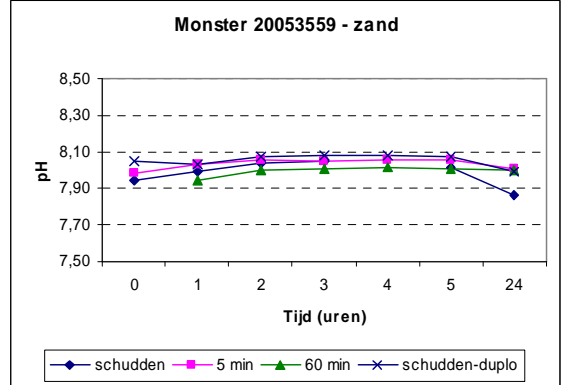
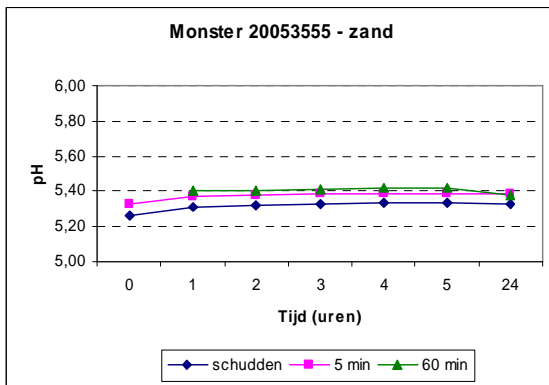
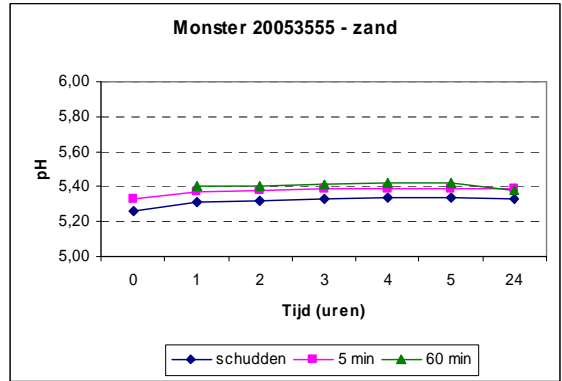
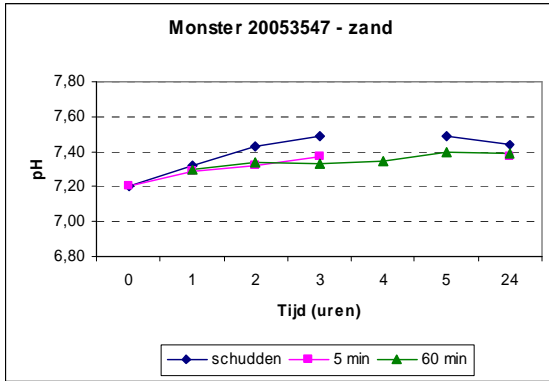
Tabel 7: pH resultaten van de bodemonsters i.f.v. de uitlogingsprocedure en de tijd

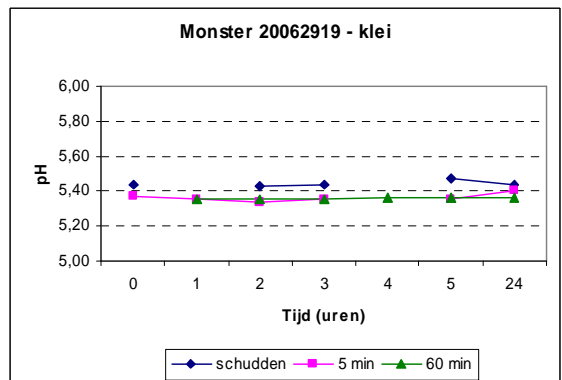
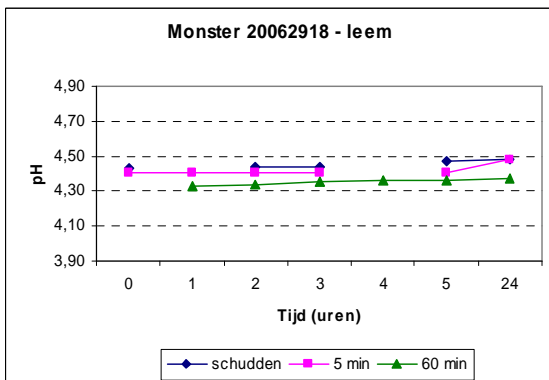
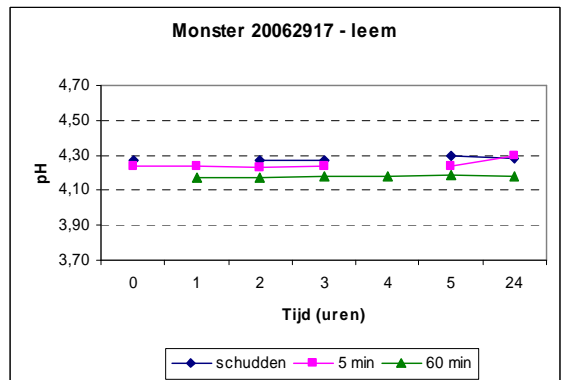
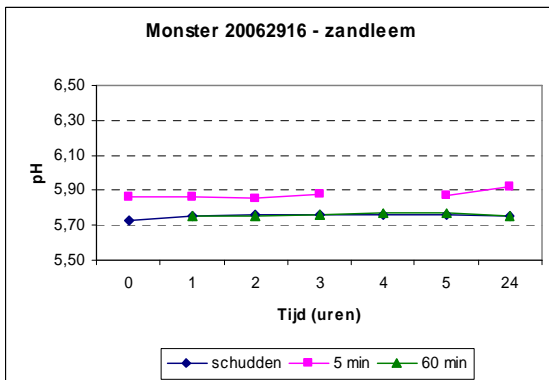
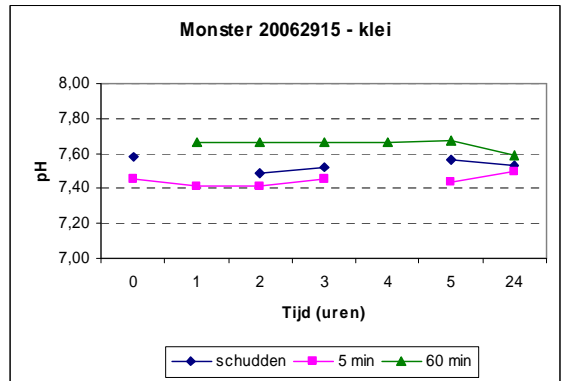
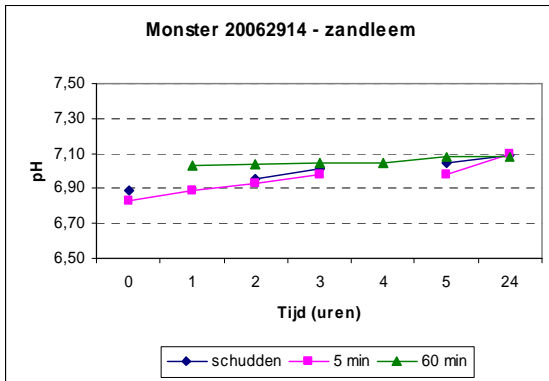
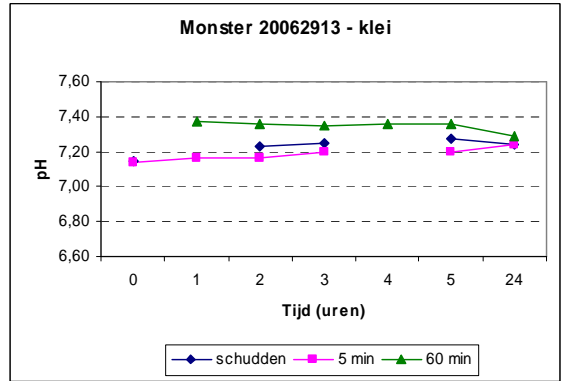
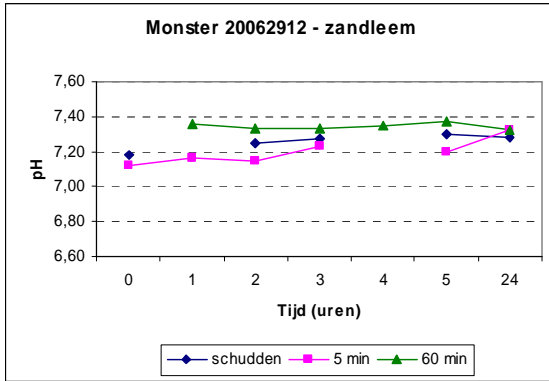
		0 uur	1 uur	2 uur	3 uur	4 uur	5 uur	24 uur
20052342	schudden	2,83	2,94	3,02	3,03	-	3,03	3,00
	5 min	2,83	2,91	2,93	2,94	-	-	2,94
	60 min		2,88	2,91	2,92	2,93	2,94	2,96
20052866	schudden	5,07	5,09	5,10	5,11	5,11	5,12	5,13
	5 min	5,12	5,18	5,19	5,21	-	-	5,17
	60 min		5,11	5,12	5,13	5,13	5,14	5,13
20052872	schudden	4,40	4,42	4,43	4,43	4,44	4,44	4,45
	5 min	4,45	4,49	4,49	4,50	-	-	4,48
	60 min		4,52	4,55	4,48	4,49	4,52	4,65
20053218	schudden	5,41	5,39	5,40	5,39	5,39	5,39	5,38
	5 min	5,44	5,48	5,48	5,48	-	-	5,40
	60 min		5,42	5,44	5,39	5,41	5,42	5,44
20053541	schudden	7,38	7,49	7,64	7,68	-	7,62	7,46
	5 min	7,48	7,55	7,60	7,63	7,65	7,66	7,64
	60 min		7,69	7,70	7,72	7,72	7,73	7,68
	schudden duplo	7,25	7,49	7,58	7,63	7,65	7,66	7,71
20053543	schudden	5,86	5,94	5,98	6,00	6,02	6,04	6,17
	5 min	5,88	6,00	6,03	6,08	-	-	6,14
	60 min		5,99	6,01	6,05	6,07	6,08	6,18
20053544	schudden	7,27	7,25	7,34	7,38	-	7,36	7,26
	5 min	7,16	7,18	7,18	7,20	-	-	7,13
	60 min		7,26	7,26	7,25	7,24	7,25	7,20
20053547	schudden	7,20	7,32	7,43	7,49	-	7,49	7,44
	5 min	7,20	7,29	7,32	7,37	-	-	7,37
	60 min		7,30	7,34	7,33	7,35	7,40	7,39
20053555	schudden	5,26	5,31	5,32	5,33	5,34	5,34	5,33
	5 min	5,33	5,37	5,38	5,39	5,39	5,39	5,39
	60 min		5,40	5,40	5,41	5,42	5,42	5,38
20053557	schudden	7,73	7,69	7,75	7,75	-	7,70	7,61
	5 min	7,59	7,58	7,59	7,61	-	-	7,56
	60 min		7,60	7,60	7,62	7,60	7,62	7,58
20053559	schudden	7,94	7,99	8,04	8,05	-	8,02	7,86
	5 min	7,98	8,03	8,06	8,05	8,06	8,06	8,01
	60 min		7,94	8,00	8,01	8,02	8,01	8,00
	schudden-duplo	8,05	8,03	8,07	8,08	8,08	8,07	7,99
20054036	schudden	6,69	6,77	6,81	6,83	6,85	6,88	6,94
	5 min	6,72	6,77	6,78	6,81	-	-	6,83
	60 min		6,80	6,85	6,86	6,95	6,99	6,95
20054968	schudden	7,95	-	7,85	7,86	-	7,91	7,82
	5 min	7,79	7,79	7,79	7,80	-	-	7,75
	60 min		7,78	7,78	7,78	7,79	7,81	7,76

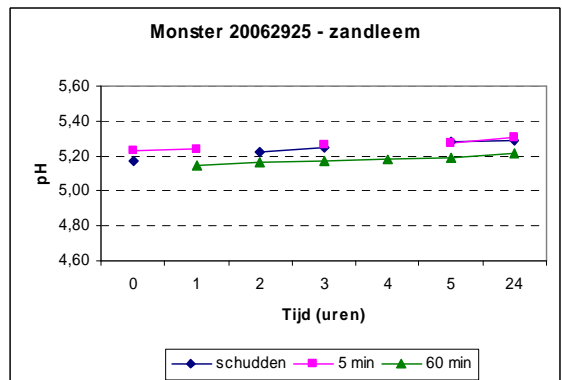
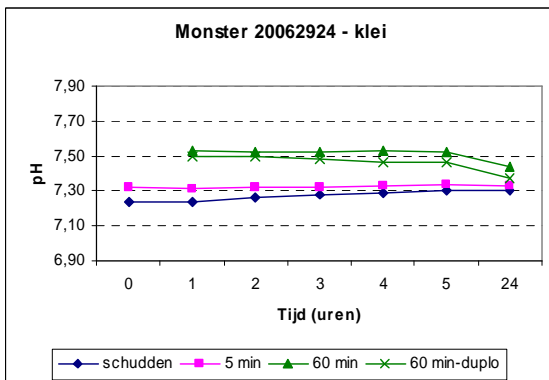
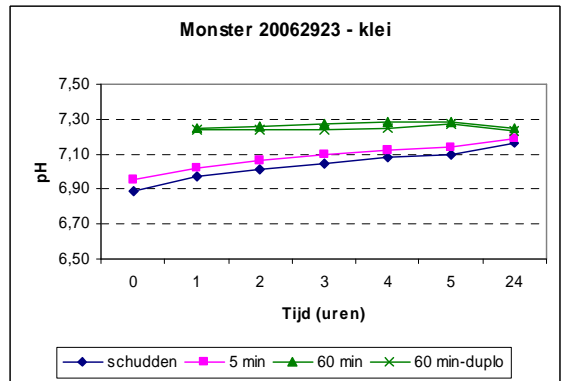
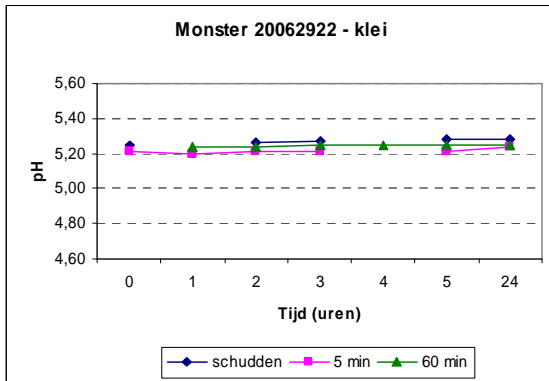
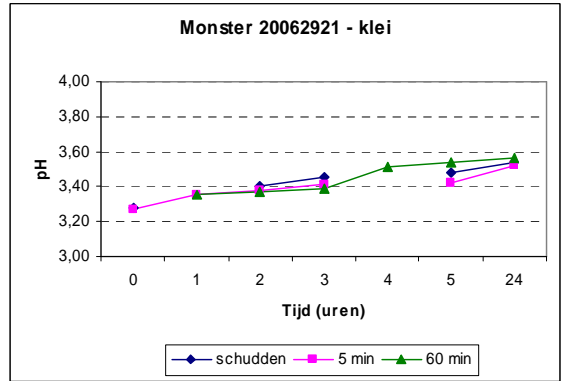
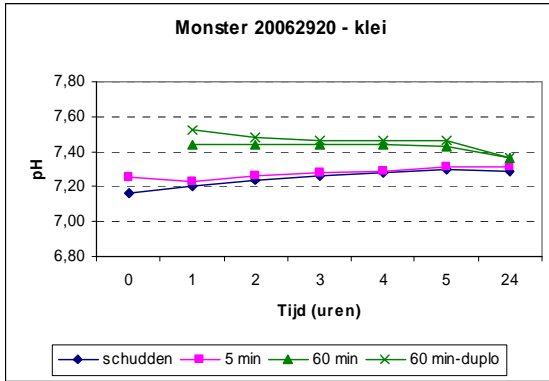
		0 uur	1 uur	2 uur	3 uur	4 uur	5 uur	24 uur
20062910	schudden	5,23	5,32	5,35	5,38	5,39	5,41	5,48
	5 min	5,22	5,29	5,33	5,35	5,37	5,38	5,46
	60 min		5,30	5,32	5,35	5,36	5,38	5,41
20062911	schudden	5,40	5,43	5,44	5,44	5,45	5,45	5,44
	5 min	5,38	5,4	5,41	5,41	5,42	5,42	5,42
	60 min		5,41	5,42	5,42	5,44	5,46	5,42
	60 min-duplo		5,37	5,41	5,41	5,42	5,43	5,40
20062912	schudden	7,18	-	7,25	7,27	-	7,30	7,28
	5 min	7,12	7,16	7,15	7,23	-	7,20	7,32
	60 min		7,36	7,33	7,33	7,35	7,37	7,32
20062913	schudden	7,15	-	7,23	7,25	-	7,27	7,24
	5 min	7,14	7,16	7,16	7,20	-	7,20	7,24
	60 min		7,37	7,36	7,35	7,36	7,36	7,29
20062914	schudden	6,89	-	6,95	7,01	-	7,05	7,09
	5 min	6,83	6,89	6,93	6,98	-	6,98	7,10
	60 min		7,03	7,04	7,05	7,05	7,08	7,08
20062915	schudden	7,58	-	7,49	7,52	-	7,56	7,53
	5 min	7,45	7,41	7,41	7,45	-	7,44	7,50
	60 min		7,66	7,66	7,66	7,66	7,67	7,59
20062916	schudden	5,73	5,75	5,76	5,76	5,76	5,76	5,75
	5 min	5,86	5,86	5,85	5,88	-	5,87	5,92
	60 min		5,75	5,75	5,76	5,77	5,77	5,75
20062917	schudden	4,27	-	4,27	4,27	-	4,30	4,28
	5 min	4,24	4,24	4,23	4,24	-	4,24	4,30
	60 min		4,17	4,17	4,18	4,18	4,19	4,18
20062918	schudden	4,43	-	4,44	4,44	-	4,47	4,48
	5 min	4,40	4,40	4,40	4,40	-	4,40	4,48
	60 min		4,33	4,34	4,35	4,36	4,36	4,37
20062919	schudden	5,44	-	5,43	5,44	-	5,47	5,44
	5 min	5,37	5,35	5,34	5,35	-	5,35	5,40
	60 min		5,35	5,35	5,35	5,36	5,36	5,36
20062920	schudden	7,16	7,20	7,24	7,26	7,28	7,30	7,29
	5 min	7,25	7,23	7,26	7,28	7,29	7,31	7,31
	60 min		7,44	7,44	7,44	7,44	7,43	7,36
	60 min-duplo		7,52	7,48	7,46	7,46	7,46	7,36
20062921	schudden	3,28	-	3,40	3,45	-	3,48	3,54
	5 min	3,27	3,35	3,38	3,41	-	3,42	3,52
	60 min		3,35	3,37	3,39	3,51	3,54	3,56
20062922	schudden	5,25	-	5,26	5,27	-	5,28	5,28
	5 min	5,21	5,20	5,21	5,21	-	5,21	5,24
	60 min		5,24	5,24	5,25	5,25	5,25	5,25
20062923	schudden	6,89	6,97	7,01	7,05	7,08	7,10	7,16
	5 min	6,95	7,02	7,06	7,10	7,12	7,14	7,19
	60 min		7,25	7,26	7,27	7,28	7,28	7,25
	60 min-duplo		7,24	7,24	7,24	7,25	7,27	7,23
20062924	schudden	7,24	7,24	7,26	7,28	7,29	7,30	7,30
	5 min	7,32	7,31	7,32	7,32	7,33	7,34	7,33
	60 min		7,53	7,52	7,52	7,53	7,52	7,44
	60 min-duplo		7,50	7,50	7,48	7,46	7,46	7,37
20062925	schudden	5,17	-	5,22	5,25	-	5,28	5,29
	5 min	5,23	5,24	-	5,26	-	5,27	5,31
	60 min		5,15	5,16	5,17	5,18	5,19	5,21

Figuur 3: pH verloop van de bodemmonsters i.f.v. uitlogingsprocedure en tijd









Van een aantal monsters werden duplo analyses uitgevoerd onder reproduceerbaarheidscondities. De duplo uitlogingen van de bodemmonsters met de bijhorende pH metingen werden steeds op verschillende dagen uitgevoerd. De resultaten van deze duplo metingen worden weergegeven in Tabel 8 en tonen voor de diverse monsters een grote mate van overeenkomst. Berekening van de standaarddeviatie op de duplo metingen (van 2-3 uur) bij manueel schudden resulteert in een absolute waarde van 0.03 Δ pH eenheden (4 duplo-resultaten), en bij 60 minuten mechanisch schudden van 0.02 Δ pH eenheden (8 duplo-resultaten). Deze waarden liggen significant lager dan de strengste prestatie-eis (Δ pH < 0.15) beschreven in ISO 10390 (zie Tabel 4).

Tabel 8: Duplo analyse resultaten (onder reproduceerbaarheidscondities)

		0 uur	1 uur	2 uur	3 uur	4 uur	5 uur	24 uur
20053541	schudden	7,38	7,49	7,64	7,68		7,62	7,46
(zand)	schudden duplo	7,25	7,49	7,58	7,63	7,65	7,66	7,71
20053559	schudden	7,94	7,99	8,04	8,05		8,02	7,86
(zand)	schudden-duplo	8,05	8,03	8,07	8,08	8,08	8,07	7,99
20062911	60 min		5,41	5,42	5,42	5,44	5,46	5,42
(zand)	60 min-duplo		5,37	5,41	5,41	5,42	5,43	5,40
20062920	60 min		7,44	7,44	7,44	7,44	7,43	7,36
(klei)	60 min-duplo		7,52	7,48	7,46	7,46	7,46	7,36
20062923	60 min		7,25	7,26	7,27	7,28	7,28	7,25
(klei)	60 min-duplo		7,24	7,24	7,24	7,25	7,27	7,23
20062924	60 min		7,53	7,52	7,52	7,53	7,52	7,44
(klei)	60 min-duplo		7,50	7,50	7,48	7,46	7,46	7,37

Bespreking resultaten

Bespreking verschil in uitlogingsprocedure

Om uit de bekomen resultaten te kunnen afleiden of er significante verschillen optreden tussen de verschillende uitlogingsprocedures, werden de bekomen resultaten getoetst aan de prestatie-eis zoals beschreven in ISO 10390:2005.

ISO 10390:2005 beschrijft dat de herhaalbaarheid, uitgedrukt als het verschil tussen 2 pH metingen in 2 afzonderlijk bereide suspensies, gelegen moet zijn binnen de eisen zoals beschreven in Tabel 9. Het toelaatbaar verschil is pH afhankelijk.

Tabel 9: Toelaatbare herhaalbaarheid van pH metingen

pH gebied	Toelaatbaar verschil
pH \leq 7,00	0,15
7,00 < pH < 7,50	0,20
7,50 \leq pH \leq 8,00	0,30
pH > 8,00	0,40

Van de bekomen resultaten werden per monster alle pH waarden gemeten na 2 uur en na 3 uur weerhouden (ervan uitgaande dat op deze tijdstippen een evenwicht in de suspensie is bereikt). Uit de laagste en de hoogste pH waarde werd het verschil berekend. Dit verschil werd getoetst aan de prestatie-eis zoals beschreven in Tabel 9. Indien het verschil lager is dan het toelaatbare verschil, kan gesteld worden dat de verschillende uitlogingsmethoden resulteren in gelijkwaardige resultaten. In Tabel 10 is een willekeurige selectie gegeven van

een aantal monsters waarbij de pH resultaten worden getoetst aan de prestatie-eis. Van de 29 onderzochte monsters voldoen 2 monsters niet aan de prestatie-eis. Voor beide monsters wordt een hogere pH waarde (0.2 pH eenheden) bekomen indien gedurende 60 minuten mechanisch wordt uitgelooft in vergelijking met de andere uitlogingen. Duplo analyses van de 60 minuten uitloging bevestigen de bekomen meetwaarden.

Indien dezelfde test werd uitgevoerd op de bekomen pH analyseresultaten van 2 uur, 3 uur en 24 uur afzonderlijk (zie Tabel 11), wordt bevestigd dat de monsters 20062923 en 20062924 zowel voor 2 uur als voor 3 uur niet voldoen aan de vooropgestelde prestatie-eis, echter na 24 uur voldoen ze wel aan deze prestatie-eis. Daarentegen voldoen na 24 uur 2 andere monsters niet aan de prestatie-eis i.e. 20052872 (zandleem) en 20062916 (zandleem).

Tabel 10: Willekeurige selectie van pH resultaten voor toetsing aan prestatie-eis binnen 2 à 3 uren

		2 uur	3 uur	min	max	Vershil (max-min)	Toelaatb verschil	OK/NO K
20052342	schudden	3,02	3,03	2,91	3,03	0,12	0,15	OK
	5 min	2,93	2,94					
	60 min	2,91	2,92					
20053547	schudden	7,43	7,49	7,32	7,49	0,17	0,20	OK
	5 min	7,32	7,37					
	60 min	7,34	7,33					
20053557	schudden	7,75	7,75	7,59	7,75	0,16	0,30	OK
	5 min	7,59	7,61					
	60 min	7,60	7,62					
20062923	schudden	7,01	7,05	7,01	7,27	0,26	0,20	NOK
	5 min	7,06	7,10					
	60 min	7,26	7,27					
	60 min duplo	7,24	7,24					
20062924	schudden	7,26	7,28	7,26	7,52	0,26	0,20	NOK
	5 min	7,32	7,32					
	60 min	7,52	7,52					
	60 min duplo	7,50	7,48					

Tabel 11: Resultaten van toetsing aan prestatie-eis binnen 2, 3 en 24 uur afzonderlijk

		tijd	pH	min	max	Vershil (max-min)	Toelaatb verschil	OK/NO K
20062923	schudden	2 uur	7,01	7,01	7,26	0,25	0,20	NOK
	5 min	2 uur	7,06					
	60 min	2 uur	7,26					
	60 min duplo	2 uur	7,24					
20062923	schudden	3 uur	7,05	7,05	7,27	0,21	0,20	NOK
	5 min	3 uur	7,10					
	60 min	3 uur	7,27					
	60 min duplo	3 uur	7,24					
20062923	schudden	24 uur	7,16	7,16	7,25	0,09	0,20	OK
	5 min	24 uur	7,19					
	60 min	24 uur	7,25					
	60 min duplo	24 uur	7,23					
20062924	schudden	2 uur	7,28	7,26	7,52	0,26	0,20	NOK
	5 min	2 uur	7,32					
	60 min	2 uur	7,52					

60 min duplo	2 uur	7,48
--------------	-------	------

		tijd	pH	min	max	Vershil (max-min)	Toelaatb verschil	OK/NO K
20062924	schudden	3 uur	7,28	7,28	7,52	0,24	0,20	NOK
	5 min	3 uur	7,32					
	60 min	3 uur	7,52					
	60 min duplo	3 uur	7,48					
20062924	schudden	24 uur	7,30	7,30	7,44	0,14	0,20	OK
	5 min	24 uur	7,33					
	60 min	24 uur	7,44					
	60 min duplo	24 uur	7,37					
20052872	schudden	24 uur	4,45	4,45	4,65	0,20	0,15	NOK
	5 min	24 uur	4,48					
	60 min	24 uur	4,65					
20062916	schudden	24 uur	5,75	5,72	5,92	0,20	0,15	NOK
	5 min	24 uur	5,92					
	60 min	24 uur	5,72					

De monsters 20062923 en 20062924 zijn kleimonsters met een TOC gehalte van respectievelijk 2.03% (TIC 0.05%) en 1.13% (TIC 0.63%). In vergelijking met andere geanalyseerde kleimonsters zijn er geen opmerkelijke verschillen in samenstelling waar te nemen die dit verschil in pH resultaat kan verklaren. Voor beide monsters, maar voornamelijk voor monster 20062923 wordt wel een licht verloop van de pH waarde in functie van de tijd waargenomen. Na 24 uur resulteert de pH waarde voor de verschillende uitlogingsprocedures wel in gelijkwaardige resultaten. Bij de pH waarden bekomen met manueel schudden en 5 minuten mechanisch schudden is een lichte stijging in functie van de tijd waarneembaar, terwijl bij 60 minuten mechanisch schudden de pH waarde na 24 uur gedaald is t.o.v. na 5 uur. Voor beide monsters ligt de pH waarde boven de limietwaarde van pH 6.5.

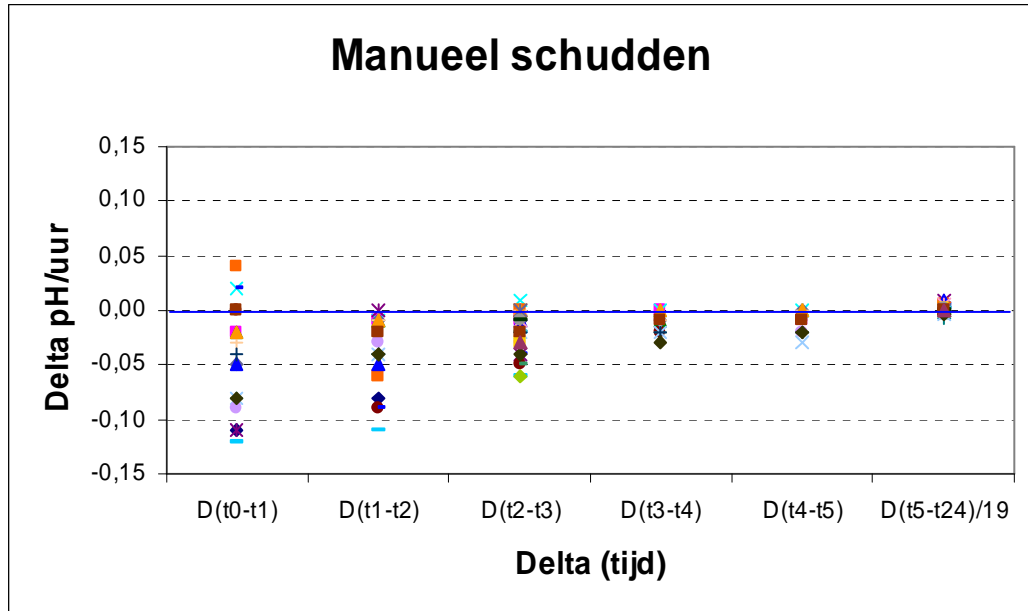
De monsters 20052872 en 20062916 zijn zandleembodems met een TOC gehalte van respectievelijk 1.40% (TIC < 0.01%) en 1.90% (TIC < 0.01%). Uit deze resultaten is niet af te leiden of de bekomen afwijking toevallig is of systematisch.

Bespreking verschil in uitlogingsduur i.f.v. uitlogingsprocedure

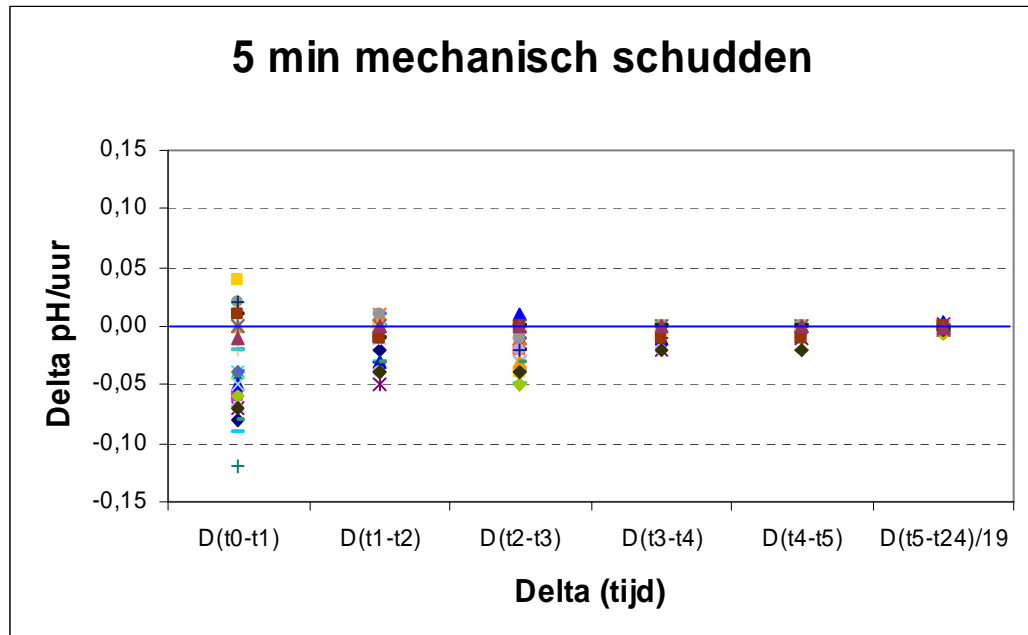
In ISO 10390 (versie 1994 en 2005) wordt een stabilisatietijd van 2 uur gehanteerd vooraleer de pH in de KCl uitloging mag bepaald worden. In ISO 10390 versie 1994 wordt immers aangegeven dan bij de meeste bodemmonsters het evenwicht bereikt wordt binnen de 2 uur. In verontreinigde bodems, bv. recentelijk met kalk bemeste bodems of carbonaat bevattende bodems, zal het evenwicht mogelijk niet bereikt worden binnen de 2 uur. Bijgevolg worden te hoge of te lage pH waarden bekomen in vergelijking met een natuurlijk bereikt evenwicht, toe te schrijven aan de trage wijzigingen in het buffersysteem. Om te controleren of dit van toepassing is, dienen 2 pH metingen op verschillende tijdstippen uitgevoerd te worden tussen de 2 uur en 24 uur na schudden.

Om na te gaan welke pH wijzigingen per uur optreden i.f.v. de tijd bij de 29 geanalyseerde monsters werd het verschil berekend van de pH waarde van de 2 opeenvolgende tijdstippen, en dit voor de verschillende uitlogingsprocedures. De individuele data zijn toegevoegd in

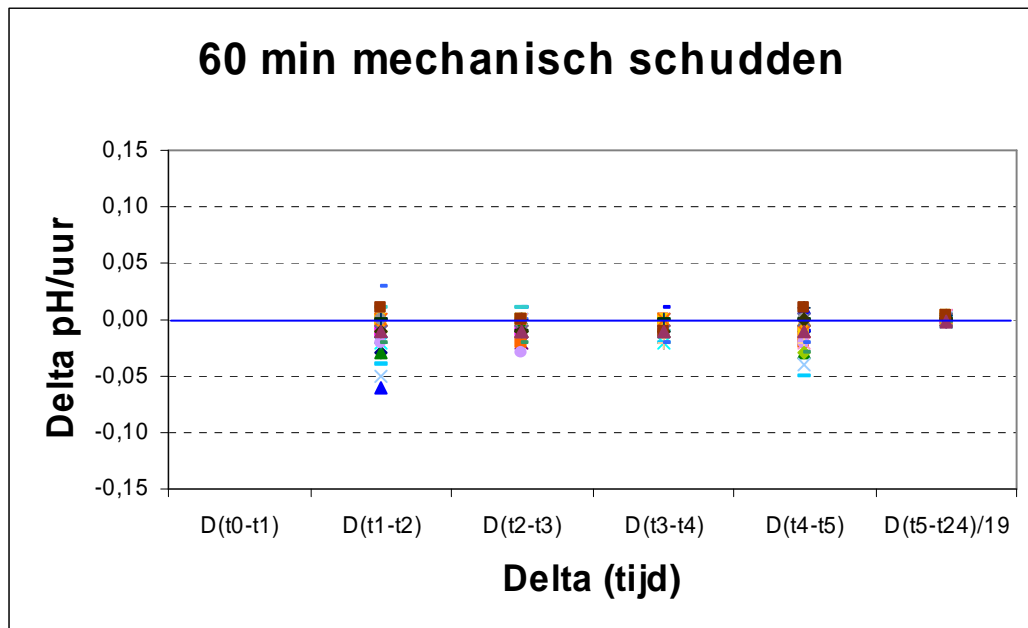
bijlage. De grafieken zijn weergegeven in Figuur 4 voor manueel schudden, in Figuur 5 voor 5 minuten mechanisch schudden en in Figuur 6 voor 60 minuten mechanisch schudden. Vooraleer de gegevens werden verwerkt, werden de verschillende datasets onderworpen aan een Grubbs uitschietertest (2-zijdig, 95% betrouwbaarheidsinterval). De uitschieters zijn gemarkeerd in de bijlage. Voor de verdere verwerking van de data werden de uitschieters verwijderd.



Figuur 4: pH wijzigingen per uur i.f.v. de tijd bij manueel schudden



Figuur 5: pH wijzigingen per uur i.f.v. de tijd bij 5 min mechanisch schudden



Figuur 6: pH wijzigingen per uur i.f.v. de tijd bij 60 min mechanisch schudden

Uit de figuren kan afgeleid worden dat tussen 0 uur (t_0) en 1 uur (t_1) zowel bij manueel schudden als bij 5 minuten mechanisch schudden er nog duidelijke wijzigingen in de pH waarden optreden (delta pH/uur waarden tussen -0.12 en 0.05 voor beide uitlogingen). Bij de meeste monsters stijgt de pH waarde i.f.v. de tijd wat zich vertaalt in een negatieve delta pH/uur waarde. Tussen 1 uur en 2 uur is de grootte van de pH wijziging/uur lager en onderscheiden we een verschil tussen manueel schudden en 5 min mechanisch schudden. Bij manueel schudden varieert de pH wijziging van 0 tot -0.11, terwijl bij 5 minuten mechanisch schudden deze beperkt is tussen 0.01 tot -0.05. In verloop van tijd zal de pH wijziging per uur steeds verder dalen. Bij 60 minuten mechanische uitloging is een zelfde verloop waarneembaar waarbij de grootte van de delta pH/uur waarden aansluit bij deze van 5 minuten mechanisch schudden.

De gemiddelde delta pH/uur waarde per tijdseenheid van de geanalyseerde monsters zou in evenwichtssituatie nul moeten bedragen. Bij berekening van deze gemiddelde waarden i.f.v. de tijd observeren we hierin verschillen tussen de verschillende extractiemethoden. In Tabel 12 is een overzicht gegeven van de gemiddelde delta pH/uur waarden i.f.v. de tijd voor de verschillende uitlogingsprocedures. Deze gegevens zijn ook visueel waarneembaar in bovenstaande figuren.

Tabel 12: Overzicht gemiddelde waarde van de delta pH/uur i.f.v. tijd

		$\Delta(t_0-t_1)$	$\Delta(t_1-t_2)$	$\Delta(t_2-t_3)$	$\Delta(t_3-t_4)$	$\Delta(t_4-t_5)$	$\Delta(t_5-t_{24})/19$
Manueel	Gemidd.	-0.046	-0.042	-0.020	-0.012	-0.011	0.001
	Stdev	0.048	0.032	0.019	0.009	0.010	0.003
5 min mechanisch	Gemidd.	-0.032	-0.013	-0.020	-0.013	-0.009	-0.002
	Stdev	0.039	0.018	0.017	0.007	0.008	0.002
60 min mechanisch	Gemidd.		-0.011	-0.007	-0.008	-0.012	0.001
	Stdev		0.019	0.010	0.008	0.015	0.002

Bij de verschillende extractiemethoden benadert de gemiddelde delta pH/uur waarde i.f.v. de tijd steeds dichter de gemiddelde waarde van nul. Bij manueel schudden wordt het grootste verloop van de gemiddelde delta pH/uur i.f.v. de tijd waargenomen (gaande van -0.046 naar 0.001). Bij 5 minuten mechanisch schudden zal op kortere tijd de nulwaarde benaderd worden. Bij 60 minuten mechanisch schudden zal de gemiddelde delta pH/uur het snelst de nulwaarde bereiken.

De meetonzekerheid (95% betrouwbaarheidsinterval) werd berekend uit de delta pH/uur waarden bij het tijdstip $\Delta(t_2-t_3)$ gebruikmakend van volgende formule:

$$U = |b| \pm 2st.dev$$

waarbij U: meetonzekerheid (absoluut)
b = gemiddelde waarde van delta pH/uur bekomen bij $\Delta(t_2-t_3)$
stdev = standaarddeviatie van delta pH/uur bekomen bij $\Delta(t_2-t_3)$

De bekomen meetonzekerheden voor de verschillende extractiemethoden berekend op de geanalyseerde monsters bij $\Delta(t_2-t_3)$ bedraagt:

- Manueel schudden: U = 0.058
- 5 min mechanisch schudden: U = 0.055
- 60 min mechanisch schudden: U = 0.026

Bij toetsing van de bekomen meetonzekerheid per extractiemethode op de individuele dataset van delta pH/uur waarde bij het tijdstip $\Delta(t_2-t_3)$, bevestigt dat 95% van de data gelegen zijn binnen deze meetspreiding.

De bekomen meetonzekerheden (absoluut) berekend op deze dataset, ligt veel lager dan de prestatie-eis zoals opgenomen in ISO 10390 (zie Tabel 4), mits de opmerking dat deze meetonzekerheid werd berekend onder herhaalbaarheidscondities terwijl in de norm de prestatie-eis werd vastgelegd onder reproduceerbaarheidscondities.

Uit de resultaten bekomen bij analyse van de 29 bodemmonsters kan afgeleid worden dat een stabilisatieperiode van minimum 2 uur noodzakelijk is om een stabielere pH waarde te bekomen.

5 BESLUIT

Voor de evaluatie van de pH bepaling in bodemmonsters werden de analyses uitgevoerd conform de beschikbare normen ISO10390 versie 1994 (methode BAM) en versie 2005. Deze methoden onderscheiden zich in het toepassen van een verschillende extractieduur i.e. 5 minuten mechanisch schudden t.o.v. 60 minuten mechanisch schudden. De invloed op het analyseresultaat bij toepassing van beide methoden werd geëvalueerd. Bijkomend werd geëvalueerd of mechanisch schudden noodzakelijk is voor het bekomen van gelijkwaardige pH resultaten. Bijgevolg werden volgende uitlogingsprocedures werden geëvalueerd: 60 minuten mechanisch schudden, 5 minuten mechanisch schudden en manueel schudden (kort schudden). Tijdens deze studie werd geen specifieke aandacht besteed aan de monstervoorbehandeling. Alle analyses werden uitgevoerd op monsters gedroogd bij 40°C en afgezeefd over 2 mm.

Op basis van de bekomen resultaten kunnen volgende bevindingen geformuleerd worden:

- Bij analyse van 29 bodemmonsters (40°C gedroogd en afgezeefd op 2 mm) werden na 2-3 uur uitloging voor 27 bodemmonsters gelijkwaardige resultaten (toetsing prestatie-eis ISO 10390, zie Tabel 4) bekomen onafhankelijk van de toegepaste uitlogingsprocedure. Bij 2 bodemmonsters (kleimonsters) werd er een verschil in pH waarde bekomen bij toepassing van de 60 minuten mechanische uitloging in vergelijking met deze na manueel schudden en 5 minuten mechanische uitloging. Toetsing van de bekomen resultaten na 24 uur toonde aan dat de 2 kleimonsters resulteerden in gelijkwaardige pH resultaten. Echter van 2 zandleemmonsters die na 2-3 uur wel gelijkwaardig waren, werd aangegeven dat de resultaten na 24 uur niet meer gelijkwaardig waren.
- Bij evaluatie van de pH wijzigingen/uur i.f.v. de tijd van de 29 bodemmonsters is waarneembaar dat de tijd om de evenwichtssituatie te benaderen als volgt ligt: 60 minuten mechanisch < 5 minuten mechanisch < manueel schudden. De bekomen meetonzekerheden (absoluut) berekend op deze dataset, ligt veel lager ($\Delta\text{pH} < 0.06$) dan de strengste prestatie-eis ($\Delta\text{pH} < 0.15$) zoals opgenomen in ISO 10390 (zie Tabel 4), mits de opmerking dat de meetonzekerheid van de 29 bodemmonsters werd berekend onder herhaalbaarheidscondities (dezelfde uitloging) terwijl in de norm de prestatie-eis werd vastgelegd onder reproduceerbaarheidscondities (verschillende uitlogingen).
- De standaarddeviatie van duplo analyses uitgevoerd onder reproduceerbaarheidscondities (verschillende uitlogingen, zie Tabel 8) liggen significant lager dan de strengste prestatie-eis (< 0.15) beschreven in ISO 10390 (zie Tabel 4).
- Uit de resultaten bekomen bij analyse van de 29 bodemmonsters kan afgeleid worden dat een stabilisatieperiode van minimum 2 uur noodzakelijk is om een stabielere pH waarde te bekomen.

6 REFERENTIES

¹ *Bemonsterings- en analysemethodes voor mest, bodem en veevoeder in het kader van het mestdecreet (BAM)*

² *Methods of Soil Analysis – Part 3: Chemical Analysis*, SSSA Book Series:5, Soil Society of America, America Society of Agronomy, Wisconsin USA, 1996.

³ ISO 10390:1994 Soil quality – Determination of pH.

⁴ ISO 11646:1994 Soil quality – Pretreatment of samples for physico-chemical analyses.

⁵ ISO 10390:2005 Soil quality – Determination of pH.

⁶ *Compendium voor monsterneming en analyse (CMA) in uitvoering van het afvalstoffendecreet en het bodemsaneringsdecreet (Ministerieel goedgekeurde versie van 27 februari 2006)*

Bijlage 1

Maneel schudden: pH verschil/uur i.f.v. de tijd

	$\Delta(t0-t1)$	$\Delta(t1-t2)$	$\Delta(t2-t3)$	$\Delta(t3-t4)$	$\Delta(t4-t5)$	$\Delta(t5-t24)/19$
20052342	-0,11	-0,08	-0,01			0,002
20052866	-0,02	-0,01	-0,01	0,00	-0,01	-0,001
20052872	-0,02	-0,01	0,00	-0,01	0,00	-0,001
20053218	0,02	-0,01	0,01	0,00	0,00	0,001
20053541	-0,11	-0,15	-0,04			0,008
20053541	-0,24	-0,09	-0,05	-0,02	-0,01	-0,003
20053543	-0,08	-0,04	-0,02	-0,02	-0,02	-0,007
20053544	0,02	-0,09	-0,04			0,005
20053547	-0,12	-0,11	-0,06			0,003
20053555	-0,05	-0,01	-0,01	-0,01	0,00	0,001
20053557	0,04	-0,06	0,00			0,005
20053559	-0,05	-0,05	-0,01			0,008
20054036	-0,08	-0,04	-0,02	-0,02	-0,03	-0,003
20054968			-0,01			0,005
20062910	-0,09	-0,03	-0,03	-0,01	-0,02	-0,004
20062911	-0,03	-0,01	0,00	-0,01	0,00	0,001
20062912			-0,02			0,001
20062913			-0,02			0,002
20062914			-0,06			-0,002
20062915			-0,03			0,002
20062916	-0,02	-0,01	0,00	0,00	0,00	0,001
20062917			0,00			0,001
20062918			0,00			-0,001
20062919			-0,01			0,002
20062920	-0,04	-0,04	-0,02	-0,02	-0,02	0,001
20062921			-0,05			-0,003
20062922			-0,01			0,000
20062923	-0,08	-0,04	-0,04	-0,03	-0,02	-0,003
20062924	0,00	-0,02	-0,02	-0,01	-0,01	0,000
20062925			-0,03			-0,001
gemidd. (x)	-0,046	-0,042	-0,020	-0,012	-0,011	0,001
stdev	0,048	0,032	0,019	0,009	0,010	0,003
1,96 (stdev/ \sqrt{n})	0,022	0,015	0,007	0,005	0,006	0,001
x + 1,96 (stdev/ \sqrt{n})	-0,023	-0,027	-0,014	-0,007	-0,005	0,002
x - 1,96 (stdev/ \sqrt{n})	-0,068	-0,057	-0,027	-0,017	-0,016	-0,001

Oranje gemarkeerd: Grubbs uitschieters, verwijderd bij de verwerking

5 minuten mechanisch schudden: pH verschil/uur i.f.v. de tijd

	$\Delta(t0-t1)$	$\Delta(t1-t2)$	$\Delta(t2-t3)$	$\Delta(t3-t4)$	$\Delta(t4-t5)$	$\Delta(t5-t24)/19$
20052342	-0,08	-0,02	-0,01			
20052866	-0,06	-0,01	-0,02			
20052872	-0,04	0,00	-0,01			
20053218	-0,04	0,00	0,00			
20053541	-0,07	-0,05	-0,03	-0,02	-0,01	0,001
20053543	-0,12	-0,03	-0,05			
20053544	-0,02	0,00	-0,02			
20053547	-0,09	-0,03	-0,05			
20053555	-0,04	-0,01	-0,01	0,00	0,00	0,000
20053557	0,01	-0,01	-0,02			
20053559	-0,05	-0,03	0,01	-0,01	0,00	0,003
20054036	-0,05	-0,01	-0,03			
20054968	0,00	0,00	-0,01			
20062910	-0,07	-0,04	-0,02	-0,02	-0,01	-0,004
20062911	-0,02	-0,01	0,00	-0,01	0,00	0,000
20062912	-0,04	0,01	-0,08			-0,006
20062913	-0,02	0,00	-0,04			-0,002
20062914	-0,06	-0,04	-0,05			-0,006
20062915	0,04	0,00	-0,04			-0,003
20062916	0,00	0,01	-0,03			-0,003
20062917	0,00	0,01	-0,01			-0,003
20062918	0,00	0,00	0,00			-0,004
20062919	0,02	0,01	-0,01			-0,003
20062920	0,02	-0,03	-0,02	-0,01	-0,02	0,000
20062921	-0,08	-0,03	-0,03			-0,005
20062922	0,01	-0,01	0,00			-0,002
20062923	-0,07	-0,04	-0,04	-0,02	-0,02	-0,003
20062924	0,01	-0,01	0,00	-0,01	-0,01	0,001
20062925	-0,01					-0,002
gemidd. (x)	-0,032	-0,013	-0,020	-0,013	-0,009	-0,002
stdev	0,039	0,018	0,017	0,007	0,008	0,002
1,96 (stdev/ \sqrt{n})	0,014	0,007	0,007	0,005	0,006	0,001
x + 1,96 (stdev/ \sqrt{n})	-0,017	-0,007	-0,013	-0,008	-0,003	-0,001
x - 1,96 (stdev/ \sqrt{n})	-0,046	-0,020	-0,027	-0,017	-0,015	-0,003

Oranje gemarkeerd: Grubbs uitschieters, verwijderd bij de verwerking

60 minuten mechanisch schudden: pH verschil/uur i.f.v. de tijd

	$\Delta(t_0-t_1)$	$\Delta(t_1-t_2)$	$\Delta(t_2-t_3)$	$\Delta(t_3-t_4)$	$\Delta(t_4-t_5)$	$\Delta(t_5-t_{24})/19$
20052342		-0,03	-0,01	-0,01	-0,01	-0,001
20052866		-0,01	-0,01	0,00	-0,01	0,001
20052872		-0,03	0,07	-0,01	-0,03	-0,007
20053218		-0,02	0,05	-0,02	-0,01	-0,001
20053541		-0,01	-0,02	0,00	-0,01	0,003
20053543		-0,02	-0,04	-0,02	-0,01	-0,005
20053544		0,00	0,01	0,01	-0,01	0,003
20053547		-0,04	0,01	-0,02	-0,05	0,001
20053555		0,00	-0,01	-0,01	0,00	0,002
20053557		0,00	-0,02	0,02	-0,02	0,002
20053559		-0,06	-0,01	-0,01	0,01	0,001
20054036		-0,05	-0,01	-0,09	-0,04	0,002
20054968		0,00	0,00	-0,01	-0,02	0,003
20062910		-0,02	-0,03	-0,01	-0,02	-0,002
20062911		-0,01	0,00	-0,02	-0,02	0,002
20062912		0,03	0,00	-0,02	-0,02	0,003
20062913		0,01	0,01	-0,01	0,00	0,004
20062914		-0,01	-0,01	0,00	-0,03	0,000
20062915		0,00	0,00	0,00	-0,01	0,004
20062916		0,00	-0,01	-0,01	0,00	0,001
20062917		0,00	-0,01	0,00	-0,01	0,001
20062918		-0,01	-0,01	-0,01	0,00	-0,001
20062919		0,00	0,00	-0,01	0,00	0,000
20062920		0,00	0,00	0,00	0,01	0,004
20062921		-0,02	-0,02	-0,12	-0,03	-0,001
20062922		0,00	-0,01	0,00	0,00	0,000
20062923		-0,01	-0,01	-0,01	0,00	0,002
20062924		0,01	0,00	-0,01	0,01	0,004
20062925		-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,001
gemidd. (x)		-0,011	-0,007	-0,008	-0,012	0,001
stdev		0,019	0,010	0,008	0,015	0,002
1,96 (stdev/ \sqrt{n})		0,007	0,004	0,003	0,005	0,001
x + 1,96 (stdev/ \sqrt{n})		-0,004	-0,003	-0,005	-0,006	0,002
x - 1,96 (stdev/ \sqrt{n})		-0,017	-0,011	-0,011	-0,017	0,001

Oranje gemarkeerd: Grubbs uitschieters, verwijderd bij de verwerking