

## Πρόταση δημιουργίας πρωτοκόλλου κοκκομετρικής ανάλυσης με τη μέθοδο του σιφωνίου (πιπέτας) με υποδεκαπλάσιο χρόνο ανάλυσης.

ΑΛΜΠΑΝΑΚΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ<sup>(1)</sup>

### ABSTRACT

In this article, the author suggests the creation of a protocol for grain size distribution analysis by pipette method, using specialized software and hardware for minimizing the time needed for analysis. The suggested protocol needs less than 45 minutes for analyzing the size distribution 4Φ to 8Φ sizes since it uses short setting distances, in relation to small pipetting volume, with increased volumetric accuracy and weighting. An Eppendorf Multipette® Stream, electronic pipette, was used with syringe type tips of 2.5 ml. The tip of this electronic pipette was modified and extended, to create a usable length of 6 cm. Small cylindrical setting tubes, 170 ml, were constructed from transparent Plexiglas, with a special cap on the top, to help smooth insertion of the pipette tip. The electronic pipette was programmed to disperse exactly 2000 μl out of 2500 μl of the total tip. Each 2000 μl pipetting had an accuracy in the order of +/- 4 μl. The samples were placed into small metallic containers and placed on top of heating plates with temperature of 65° C, for drying. The small volume of the samples accelerates further the whole process. The weighting was performed by an electronic balance with a resolution of 0.1 μl. Using Folk (1980) equation, for setting time calculation and tables for temperature dependence of the setting time, the author created an equation that approximates the settling time for each grain size with temperature. The equation is:

$$t = \frac{h}{1500 \times (0,0004 \times T^2 + 0,0715 \times T + 1,9826) \times d^2}$$
, where  $t$  is the time needed for a particular diameter  $d$  to settle down to a depth  $h$ , at temperature  $T$ . The equation is valid for particle density 2.65 g/cm<sup>3</sup>, at temperature from 16 °C to 32 °C with a regression coefficient R<sup>2</sup> = 1.00. The equation was used into a Microsoft EXCEL calculation sheet, to calculate automatically the setting times (the time intervals needed to withdraw each size fraction). The samples were withdrawn at different depths, since the tip of the pipette is inserted into the setting cylinder, through a holder and sits on a firm position to minimize disturbance. The whole process seems to work well and minimizes the time for a whole analysis, needing only the one tenth of the time of the classical pipette method (20 ml pipette, 10 cm withdrawn depths). The new suggested protocol (by the use of Multipette®), keeps the same concentration per unit volume of sediment in the settling tube and the same concentration of the dispersing factor (calgon). It looks promising especially to sedimentological laboratories that do not have access to expensive automated instrumentation like sedigraph or laser granulometer.

**Keywords:** fine sediment granulometry, pipette method, Multipette®, settling time calculation.

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ανάγκη για κοκκομετρική ανάλυση δειγμάτων μικρής ποσότητας, έδωσε την αφορμή για την πρόταση δημιουργίας ενός πρωτοκόλλου κοκκομετρικής ανάλυσης βασισμένη στην ανάλυση σιφωνίου (πιπέτας), με εφαρμογή του νόμου του Stokes και των εξισώσεων του Folk, αλλά προσαρμοσμένου σε σύγχρονα μέσα (ηλεκτρονικά σιφώνια ακρίβειας +/- 4 μl) και ζυγούς διακριτικότητας 10<sup>-4</sup> g. Με το προτεινόμενο πρωτόκολλο, μια ανάλυση διαρκεί περίπου 45 λεπτά, αντί για 10 ώρες. Στην εργασία περιγράφονται τα όργανα που έχουν χρησιμοποιηθεί, με τις αναγκαίες τροποποιήσεις τους, το λογισμικό και η διαδικασία ανάλυσης.

**Λέξεις κλειδιά:** ιζηματολογική ανάλυση λεπτόκοκκων, μέθοδος σιφωνίου, Multipette® υπολογισμός ταχύτητας καθίζησης.

A PROTOCOL FOR RARID GRAIN SIZE ANALYSIS BY ELECTONIC PIPPET. A NEW APPROACH

<sup>1</sup>Τομέας Φυσικής και Περιβαλλοντικής Γεωγραφίας, Α.Π.Θ., [albanaki@geo.auth.gr](mailto:albanaki@geo.auth.gr)

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια η ανάπτυξη αυτοματοποιημένων μεθόδων στην κοκκομετρική ανάλυση λεπτόκοκκων ιζημάτων, όπως το Sedigraph ή τα Laser granulometers, αρχίζει να επικρατεί, κυρίως, λόγω της ταχύτητας και της ευκολίας της ανάλυσης. Η ανάλυση μικρών ποσοτήτων ιζημάτων σήμερα είναι αναγκαία, ιδίως στην έρευνα με τη λήψη καρότων μικρής διαμέτρου (4cm) με το vibrocage, η οποία περιορίζει σημαντικά την ποσότητα ανάλυσης. Σε περίπτωση που δεν υπάρχει ακριβός εξοπλισμός, προτείνεται η αξιοποίηση της σημερινής τεχνολογίας στα ηλεκτρονικά σιφώνια (πιπέτες), η οποία αναπτύχθηκε κυρίως για τη βιολογική και χημική έρευνα και επιτρέπει την εξαγωγή μικρών ποσοτήτων 1-2,5 ml με μεγάλη ακρίβεια και επαναληψιμότητα

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι να προτείνει ένα διαφορετικό πρωτόκολλο, επάνω σε μια παλιά κλασική μέθοδο, η οποία ακόμα αποτελεί μέθοδο αναφοράς (Folk 1980, ASTM 1985, Gavlak et al 2003). Η μέθοδος του σιφωνίου (πιπέτας) υπολογίζει την κοκκομετρία των λεπτόκοκκων ιζημάτων, σύμφωνα με τους χρόνους καθίζησης των κόκκων διαφορετικής διαμέτρου (νόμος του Stokes). Η κλασική μέθοδος απαιτεί 20 g ιζήματος να καθιζάνουν σε ογκομετρικό κύλινδρο 1000 ml. Με σιφώνιο (πιπέτα) 20 ml αφαιρούμε από σταθερό βάθος 10 cm δείγματα σε χρονικά διαστήματα που έχουμε προϋπολογίσει από πίνακες και εξισώσεις.

Αξιοποιώντας τη σημερινή τεχνολογία:

- των ηλεκτρονικών αυτόματων σιφωνίων,
- των ηλεκτρονικών ζυγών διακριτικότητας  $10^{-4}$  g,
- κάποιων απλών ιδιοκατασκευών και
- νέου λογισμικού που δημιουργήθηκε σε υπολογιστικό φύλλο Microsoft EXCEL,

έχει αναπτυχθεί και παρουσιάζεται ένα πρωτόκολλο που επιτρέπει την ανάλυση σε χρόνο υποδεκαπλάσιο σε σχέση με την κλασική μέθοδο.

## 2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Πρώτο στάδιο στην παρούσα εργασία ήταν η δημιουργία λογισμικού για αυτόματο προσδιορισμό των χρόνων δειγματοληψίας σε σχέση με τη θερμοκρασία και το βάθος δειγματοληψί-

ας. Η συνήθης πρακτική είναι η χρήση πινάκων για τον προσδιορισμό των χρόνων μίας και δεν έχει υπάρχουν σε μία εξίσωση η ταχύτητα καθίζησης και η επίδραση της θερμοκρασίας στο ιζώδες. Έτσι χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση του Folk (1980):

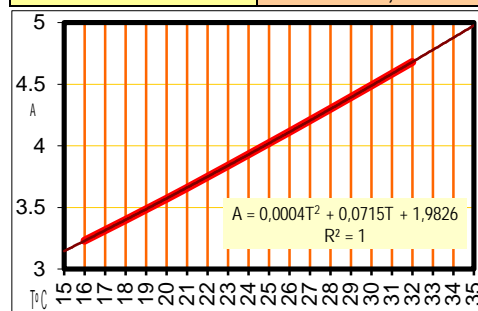
$$t = h / (1500 \times A \times d^2), \quad (1)$$

όπου  $t$  είναι ο χρόνος δειγματοληψίας με το σιφώνιο (πιπέτα),  $h$  το βάθος δειγματοληψίας,  $d$  η διάμετρος του κλάσματος σε mm και  $A$  ένας συντελεστής που εξαρτάται από την θερμοκρασία. Στην πραγματικότητα ο συντελεστής  $A$  εμπεριέχει την μεταβολή του ιζώδους με τη θερμοκρασία.

Σύμφωνα με τον Folk (1980) δίνεται ο παρακάτω Πίνακας 1 για την μεταβολή του  $A$  με την θερμοκρασία.

Πίνακας 1: Μεταβολή του συντελεστή  $A$  με τη θερμοκρασία Folk (1980).

Clays, Quartz ( $\rho=2,65 \text{ g/cm}^3$ )	
T Celcius	A coef.
16	3,23
20	3,57
24	3,93
28	4,3
32	4,68



Σχήμα 1: Συσχέτιση του συντελεστή  $A$  του Folk, 1980 με τη θερμοκρασία σε  $^{\circ}\text{C}$ .

Για τις ανάγκες της εργασίας, από τον Πίνακα 1 υπολογίστηκε το  $A$ , ως ένα πολυώνυμο συσχέτισης των τιμών:  $A = 0,0004T^2 + 0,0715T + 1,9826$  (2), με συντελεστή συσχέτισης  $R^2=1,00$  για εύρος τιμών από  $16^{\circ}\text{C}$  ως  $32^{\circ}\text{C}$  (Σχήμα 1).

Πίνακας 2. Εξίσωση του χρόνου δειγματοληψίας.

Ο χρόνος δειγματοληψίας  $t$ , για την λήψη δείγματος αιωρήματος, θερμοκρασίας  $T$ , από βάθος  $h$ , στο οποίο θα υπάρχουν όλες οι διάμετροι μικρότερες από  $d$ , δίδεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$t = \frac{h}{1500 \times (0,0004 \times T^2 + 0,0715 \times T + 1,9826) \times d^2} \quad (3)$$

Όπου:

το  $t$  είναι ο χρόνος δειγματοληψίας σε λεπτά της ώρας,

το  $h$  το βάθος δειγματοληψίας (στόμιο του σιφωνίου (πιπέτας)),

το  $T$  η θερμοκρασία σε  $^{\circ}\text{C}$ ,

και το  $d$  η διάμετρος των κόκκων σε mm.

Η εξίσωση ισχύει για αργιλικά και χαλαζία, με ειδικό βάρος  $2,65 \text{ g/cm}^3$  και σε θερμοκρασίες από  $16^{\circ}\text{C}$  ως  $32^{\circ}\text{C}$  έχει συντελεστή συσχέτισης  $R^2 = 1,00$ .

Έτσι έχουμε μια εξίσωση για τον υπολογισμό της επίδρασης της θερμοκρασίας στον συντελεστή  $A$ , με εξαιρετική προσέγγιση. Από τις εξισώσεις (1) και (2) προκύπτει η εξίσωση (3), στον Πίνακα 2, η οποία συνδέει τον χρόνο στον οποίο μία συγκεκριμένη διάμετρος κόκκων θα καθιζάνει σε συγκεκριμένο βάθος, κάτω από συγκεκριμένη θερμοκρασία του αιωρήματος. Στην εξίσωση (3) ως ειδικό βάρος των κόκκων έχει ληφθεί το 2,65, το οποίο άλλωστε θεωρείται το ειδικό βάρος για τα αργιλικά και τον χαλαζία σύμφωνα με τον Folk (1980).

Επόμενο στάδιο ήταν η δημιουργία ενός υπολογιστικού φύλλου Microsoft EXCEL, με το οποίο θα υπολογίζονται αυτόματα, με βάση την εξίσωση (3), οι χρόνοι δειγματοληψίας για κάθε κλάσμα στην ανάλυση των λεπτόκοκκων, δηλαδή για τα 4Φ, 5Φ, 6Φ, 7Φ, 8Φ και 9Φ.

Στο υπολογιστικό φύλλο εισάγεται η θερμοκρασία και το βάθος δειγματοληψίας του σιφωνίου (πιπέτας) και υπολογίζονται αυτόματα οι χρόνοι δειγματοληψίας για κάθε κλάσμα. Το λογισμικό έχει την δυνατότητα να υπολογίζει τους χρόνους και για διαφορετικό βάθος δειγματοληψίας σε κάθε κλάσμα. Η δυνατότητα αυτή είναι προαιρετική, αλλά στη συνέχεια θα φανεί ότι είναι χρήσιμη, για πρακτικούς χρηστικούς λόγους.

Για να επιτευχθεί ελαχιστοποίηση των αναταράξεων, το ρύγχος του σιφωνίου (πιπέτας), εισάγεται στον κύλινδρο καθίζησης, μέσω ενός πώματος, στο άνω τμήμα του κυλίνδρου, με μια κεντρική οπή, η οποία παίζει το ρόλο του οδηγού και τερματίζει στο τέλος του ρύγχους. Το σιφώνιο (πιπέτα) με τον τρόπο αυτό εδράζεται σταθερά, πριν αρχίσει την αναρρόφηση του δείγματος (Σχήμα 5). Φυσικά με την διαδικασία αυτή, κάθε δειγματοληψία συγκεκριμένου κλάσματος βρίσκεται σε διαρκώς μικρότερο βάθος, μέσα στον κύλινδρο καθίζησης, καθώς η στάθμη υποχωρεί με κάθε δειγματοληψία. Αυτή η μεταβολή στο βάθος δειγματοληψίας κάθε κλάσματος, έχει μετρηθεί πειραματικά και λαμβάνεται υπόψη, σαν παράμετρος, από λογισμικό που υπολογίζει τους χρόνους δειγματοληψίας.

Για την συντόμευση της ανάλυσης, τα δύο τελευταία δείγματα των 8Φ και 9Φ, λαμβάνονται σε μικρότερα βάθη, τα οποία είναι σημειωμένα στο ρύγχος του σιφωνίου (πιπέτας). Η πρακτική αυτή δεν είναι πρωτόγνωρη και έχει χρησιμοποιηθεί από Folk 1980, και από το Soil Geomorphology Laboratory, Indiana University-Purdue University, στον δικτυακό του τόπο. Έτσι, το μεν δείγμα για το κλάσμα των 8Φ λαμβάνεται στα 3 cm, το δε δείγμα των 9Φ μόλις στο 0,8 cm, δηλαδή αφαιρείται το επιφανειακό στρώμα του αιωρήματος από τον κύλινδρο καθίζησης. Τα σφάλματα του εισάγονται από αυτή την διαδικασία αναλύονται στη συνέχεια.

Μετά την δημιουργία του λογισμικού, σειρά έχει η προσαρμογή κατάλληλου εξοπλισμού ώστε να γίνει εφικτή η σμίκρυνση των χρόνων δειγματοληψίας. Για να γίνει αυτό εφικτό πρέπει να μειωθούν ο όγκος του κυλίνδρου καθίζησης, και το βάθος δειγματοληψίας, ταυτόχρονα με την ελάττωση όγκου του δείγματος που θα εισ-

ροφηθεί από το σιφώνιο (πιπέτα). Σε κάθε εύρος βαθμών, βρίσκεται συγκεκριμένο εύρος διαμέτρων, στο αιώρημα, έτσι η παράλληλη ελάττωση των δύο καθιστά το προτεινόμενο πρωτόκολλο ανάλογο με το κλασικό. Σε κοινά σιφώνια (πιπέτες) η ελάττωση αυτή δεν είναι δυνατή, χωρίς απώλεια της ακρίβειας.

Σήμερα όμως υπάρχουν αυτόματα ηλεκτρονικά σιφώνια (πιπέτες), με ψηφιακές ενδείξεις, στις οποίες προγραμματίζεται τόσο την εισερχόμενη ποσότητα, όσο και την εξερχόμενη. Χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό σιφώνιο (πιπέτα) τύπου Eppendorf Multipette® Stream, με ρύγχος τύπου σύριγγας με έμβολο, των 2,5 ml, η οποία προγραμματίστηκε να εξάγει δείγμα 2000 µl (2ml). Το μήκος του ρύγχους όμως του συγκεκριμένου σιφωνίου δεν είναι επαρκές για τη δειγματοληψία (είναι μόλις 2,5 cm), έτσι έπρεπε να βρεθεί ένας εύκολος τρόπος να επιμηκυνθεί.



Σχήμα 2: Το ρύγχος τύπου σύριγγας των 2,5 ml και η κατασκευή της επέκτασής του, με ρύγχος 0,1 ml.

Αυτό έγινε δυνατόν με την προσθήκη ενός επιπλέον ρύγχους τύπου σύριγγας, αλλά με χωρητικότητα μόλις 0,1 ml, της ίδιας εταιρείας. Για την προσαρμογή του, αφαιρέθηκε το έμβολο της σύριγγας και κόπηκαν με ένα κοπίδι τα 'αυτάκια' στερέωσης (Σχήμα 2).



Σχήμα 3: Το σύστημα του ηλεκτρονικού σιφωνίου (πιπέτας) Eppendorf Multipette® Stream, με το ρύγχος των 2,5 ml, και την επέκταση.

Κατόπιν το λεπτό σωληνάκι που προκύπτει ταιριάζει ακριβώς και σφηνώνεται στο κάτω τμήμα του ρύγχους των 2,5 ml, αυξάνοντας έτσι το ενεργό μήκος του σε 6cm (Σχήμα 3). Η διαδικασία αυτή, γίνεται μία φορά για κάθε ρύγχος και δεν απαιτείται περισσότερος χρόνος από 2 έως 3 λεπτά. Η μετατροπή αυτή, δε μεταβάλλει την ακρίβεια της συσκευής, γιατί η μέτρηση του ηλεκτρονικού σιφωνίου (πιπέτας) γίνεται στην ποσότητα που εξάγεται και όχι στην εισερχόμενη ποσότητα. Το γεγονός αυτό επαληθεύτηκε και πειραματικά.



Σχήμα 4: Γενική άποψη του εργαστηρίου, με τους κυλίνδρους καθίζησης, το σιφώνιο Multipette®, τα δοχεία συλλογής των δειγμάτων τον ζυγό και τις θερμαντικές πλάκες.

Συστηματικός έλεγχος που έγινε σε ότι αφορά την επαναληψιμότητα των δειγματοληψιών, για εξαγωγή δειγμάτων 2000 µl, έδειξε μια διακύμανση της τάξεως των 5-7 µl (0,005 - 0,007ml). Η ακρίβεια αυτή κρίθηκε επαρκής για την εφαρμογή της μεθόδου.

Ως κύλινδροι καθίζησης δε χρησιμοποιήθηκαν γυάλινοι ογκομετρικοί κύλινδροι, αλλά κατασκευάστηκαν, ειδικά για τις ανάγκες της μεθόδου σωλήνες διαφανούς πλεξιγκλάς, ώστε είναι πιο ανθεκτικοί στη θραύση. Στους σωλήνες αυτούς κολλήθηκε ένας τετράγωνος πάτος, με εποξική ρητίνη, ο οποίος αποτελεί και τη βάση στήριξης. Η εσωτερική διάμετρος του κυλίνδρου καθίζησης είναι 3 cm, με πάχος τοιχώματος 0,5 cm και ύψος 25 cm (Σχήματα 4 & 5).

Με τον τρόπο αυτό προέκυψαν κυλινδρικά δοχεία καθίζησης, πολύ ανθεκτικά, με τοιχώματα (πάχους 0,5 cm) από ένα υλικό (διαφανές πλεξιγκλάς) το οποίο έχει καλύτερες θερμομο-

νωτικές ιδιότητες από το γυαλί. Έτσι, το δείγμα μέσα σε αυτό το κυλινδρικό δοχείο επηρεάζεται πολύ λιγότερο από τις θερμοκρασιακές μεταβολές του περιβάλλοντος, από ότι οι γυάλινοι κύλινδροι. Αποφεύγεται, κατά συνέπεια, η ανάγκη να τοποθετούνται οι κύλινδροι καθίζησης σε λουτρό σταθερής θερμοκρασίας. Αυτό δεν είναι αναγκαίο και για έναν επιπλέον λόγο. Η διαδικασία μέτρησης διαρκεί λιγότερο από 45 λεπτά της ώρας με αποτέλεσμα, εφόσον μετρηθεί η αρχική θερμοκρασία, ελάχιστα αυτή να μπορεί να διαφοροποιηθεί μέσα στο χώρο του εργαστηρίου.



Σχήμα 5: Η πιπέτα σε θέση λήψης δείγματος στον κύλινδρο καθίζησης.



Σχήμα 6: Φωτογραφία της θερμαντικής πλάκας με τα μεταλλικά δοχεία, που περιέχουν α δείγματα για ξήρανση.

Τα δείγματα για κάθε κλάσμα Φ, από το σιφώνιο (πιπέτα) εξάγονται σε μικρά μεταλλικά, μη οξειδούμενα δοχεία (από ανοξείδωτο χάλυβα ή αλουμινένια), τα οποία τοποθετούνται επάνω σε θερμαντικές πλάκες θερμοκρασίας περίπου  $60^{\circ} - 70^{\circ} \text{C}$ , οι οποίες βρίσκονται επάνω στον εργαστηριακό πάγκο (Σχήματα 4 & 6), κοντά στο σωλήνα καθίζησης, εξαλείφοντας την ανάγκη για τοποθέτηση των δειγμάτων στο φούρνο. Με τον τρόπο αυτό η διαδικασία απλοποιείται και επιταχύνεται επιπρόσθετα. Η μικρή ποσότητα των δειγμάτων απαιτεί και σύντομο χρόνο ξήρανσης, ο οποίος συνήθως είναι μικρότερος της ώρας (περίπου 30-45 λεπτά).

Ο ζυγός που χρησιμοποιήθηκε είναι της Ελβετικής εταιρείας Precisa XB 220A με διακριτικότητα  $\pm 0.0001 \text{ g}$

#### Περιγραφή του Πρωτοκόλλου

##### 1<sup>ο</sup> στάδιο- Προετοιμασία

1. Αναγράφεται η ονομασία του δείγματος που πρόκειται να αναλύσουμε επάνω σε ένα μικρό ποτήρι ζέσεως.
2. Ετοιμάζεται ένα έντυπο καταγραφής μετρήσεων και σημειώνεται η ονομασία του δείγματος.
3. Ζυγίζεται το ποτήρι ζέσεως και σημειώνεται το βάρος του στο έντυπο καταγραφής μετρήσεων.
4. Τοποθετείται το δείγμα στο ποτήρι ζέσεως και ζυγίζεται. Σημειώνεται η μετρηση στο έντυπο καταγραφής μετρήσεων με την ένδειξη «αρχικό δείγμα».
5. Ξηραίνεται το δείγμα στο φούρνο.
6. Μετά την ξήρανση τοποθετείται σε αφυγραντήρα μέχρι να κρυώσει. Ζυγίζεται ξανά το δείγμα και καταγράφεται το βάρος του στο έντυπο καταγραφής μετρήσεων με την ένδειξη «ξηρό αρχικό δείγμα» (ενδεικτικό βάρος 3-4 gr).
7. Προστίθεται στο δείγμα 2 ml Calgon (ενδεικτική περιεκτικότητα διαλύματος 0,06 gr/ml).
8. Προστίθεται λίγο απιονισμένο νερό (3-4 ml).
9. Κοσκινίζεται το υλικό σε κόσκινο 4φ, με υγρό κοσκίνισμα και επάνω από γυάλινο μεγάλο ποτήρι ζέσεως, όπου συγκεντρώνεται

- νεται το διάλυμα που έχει περάσει από το κόσκινο.
10. Το υλικό που έχει μείνει στο κόσκινο - διαμέτρου κόκκων  $>4\Phi$ - τοποθετείται στο ήδη ζυγισμένο μικρό ποτήρι ζέσεως. Το ποτήρι ζέσεως έχει καθαριστεί και σημειωθεί με την ονομασία του δείγματος καθώς και την ένδειξη  $\delta >4\Phi$ .
  11. Το υλικό  $\delta >4\Phi$  ξηραίνεται στο φούρνο.
  12. Στο μεγάλο ποτήρι ζέσεως σημειώνεται η ονομασία του δείγματος και η ένδειξη  $\delta \leq 4\Phi$ . Το διάλυμα που περιέχει αποτελείται από το δείγμα με διάμετρο κόκκων  $\leq 4\Phi$ , το Calgon και απιονισμένο νερό.
  13. Το μεγάλο ποτήρι ζέσεως με το διάλυμα  $\delta \leq 4\Phi$  μπαίνει στο φούρνο. Η διαδικασία μείωσης του όγκου του, στα 100ml περίπου, είναι αναγκαία ώστε, στη συνέχεια, να χωρέσει στον κύλινδρο που έχει χωρητικότητα 150ml. Καλό είναι να μην επιτευχθεί πλήρης ξήρανση του διαλύματος γιατί αυξάνονται οι πιθανότητες απώλειας υλικού κατά τη μετακίνησή του.
  14. Το, μειωμένου όγκου, διάλυμα  $\delta \leq 4\Phi$  μετακινείται σε ειδικό δοχείο με πώμα και τοποθετείται σε δονητή για 6 ώρες περίπου ώστε να επιτευχθεί η ενεργοποίηση της αργίλου.
  15. Στο σημείο αυτό, αφαιρείται από το φούρνο το μικρό δοχείο ζέσεως με το στεγνό δείγμα  $\delta >4\Phi$  και τοποθετείται στον αφυγραντήρα μέχρι να κρυώσει .
  16. Στη συνέχεια ζυγίζεται και σημειώνεται το μικτό βάρος του στο έντυπο καταγραφής μετρήσεων. Υπολογιστικά βρίσκονται τα καθαρά βάρη για τα μέρη του υλικού  $\delta >4\Phi$  και  $\delta \leq 4\Phi$  αντίστοιχα, που έχουν διαχωριστεί, και σημειώνονται στο έντυπο καταγραφής μετρήσεων. Το βάρος του  $\delta \leq 4\Phi$  συνιστάται να μην υπολείπεται των 2g και να μην υπερβαίνει τα 4g, με ιδεατό προτεινόμενο για ανάλυση τα 3g.
- 2<sup>ο</sup> στάδιο- Δειγματοληψία
17. Ζυγίζονται 6 μικρά καθαρά μεταλλικά δοχεία και σημειώνονται με την ονομασία του δείγματος και τις ενδείξεις, 4Φ, 5Φ, 6Φ, 7Φ, 8Φ και 9Φ αντίστοιχα. Τα βάρη τους σημειώνονται στο έντυπο καταγραφής μετρήσεων. Τα κενά δοχεία τοποθετούνται στη θερμαινόμενη εστία χαμηλής ισχύος με θερμοκρασία  $50^{\circ} - 70^{\circ} C$  .
  18. Ελέγχεται το θερμόμετρο που είναι τοποθετημένο σε δοχείο με νερό στο χώρο εργασίας, θεωρούμε ότι η θερμοκρασία αυτή ταυτίζεται με τη θερμοκρασία του διαλύματος.
  19. Η θερμοκρασία εγγράφεται σε ειδικό υπολογιστικό φύλλο Excel, το οποίο δημιουργήθηκε για τις ανάγκες του προτεινόμενου πρωτοκόλλου, γεγονός που επιφέρει αυτόματο υπολογισμό των χρόνων δειγματοληψίας, προσαρμοσμένων στις συνθήκες της ανάλυσης. Η θερμοκρασία και οι χρόνοι δειγματοληψίας καταγράφονται στο έντυπο καταγραφής μετρήσεων.
  20. Ετοιμάζεται το χρονόμετρο και ελέγχεται η multipette (ένδειξη 2000μ, καλή λειτουργία κατά την πρόσληψη και απόρριψη του δείγματος).
  21. Το διάλυμα  $\delta \leq 4\Phi$  αφαιρείται από το δονητή και μεταφέρεται στον κύλινδρο, όπου συμπληρώνεται με απιονισμένο νερό μέχρι τα 150 ml.
  22. Ο κύλινδρος κλείνει με ειδικό πώμα. Ανακινείται καλά το διάλυμα, ώστε όλο το δείγμα να βρεθεί σε αιώρηση.
  23. Μόλις ο κύλινδρος ακουμπήσει κάτω, τίθεται σε λειτουργία το χρονόμετρο, αφαιρείται προσεκτικά το πώμα και ετοιμαζόμαστε για την πρώτη δειγματοληψία που πραγματοποιείται σύμφωνα με τους χρόνους δειγματοληψίας που έχουμε καταγράψει (συνήθως στα 15 έως 18 sec, ανάλογα με τη θερμοκρασία).
  24. Για τη δειγματοληψία, βάζουμε με προσοχή το στόμιο της multipette στο διάλυμα, στο κέντρο του κυλίνδρου, και πιέζουμε το κουμπί για την αναρρόφηση.
  25. Με το δείγμα στη multipette, πιέζουμε μία φορά το κουμπί εξαγωγής υγρού και εξάγεται μια πολύ μικρή ποσότητα αιωρήματος σε βοηθητικό σκεύος. Είναι η αυτόματη διόρθωση της πιπέτας. Πιέζουμε δεύτερη φορά το κουμπί εξαγωγής και συλλέγουμε, το πρώτο δείγμα των 2 ml, στο ζυγισμένο δοχείο για τα 4Φ. Τέλος, πιέζουμε δύο ακόμη συνεχόμενες φορές ώστε να

αδειάσει τελείως η πιπέτα και η επέκτασή στομίου της στο βοηθητικό σκεύος. Η multipette είναι έτοιμη για την επόμενη μέτρηση. Το σύστημα της multipette δεν χρειάζεται έκλυση μετά από κάθε χρήση γιατί βασίζεται στην δυναμική εξαγωγή του δείγματος με εμβολο, το οποίο στην πορεία του αδειάσματος καθαρίζει τον χώρο δειγματοληψίας της πιπέτας.

26. Η επέκταση στομίου της multipette έχει σημειωμένες τρεις ενδείξεις, η πρώτη στα 6 cm απόσταση από την άκρη του ακροφύσιου, η δεύτερη στα 3 cm και η τρίτη στα 0,8 cm. Επίσης, στον κύλινδρο είναι σημειωμένη, με μία γραμμή, η ένδειξη ανώτατης στάθμης, των 150 ml.
27. Στις τέσσερις πρώτες δειγματοληψίες (4Φ, 5Φ, 6Φ, 7Φ), η ένδειξη των 6 cm του ακροφύσιου της multipette πρέπει να συμπίπτει οπτικά με την ένδειξη των 150 ml του κυλίνδρου.
28. Στην πέμπτη δειγματοληψία (8Φ), η ένδειξη των 3 cm του ακροφύσιου της multipette πρέπει να συμπίπτει οπτικά με την ενεργή στάθμη του διαλύματος.
29. Στην έκτη, και τελευταία, δειγματοληψία (9Φ), η ένδειξη των 0,8 cm του ακροφύσιου της multipette πρέπει να συμπίπτει οπτικά με την ενεργή στάθμη του διαλύματος. Η μέτρηση αυτή παίρνεται πολύ κοντά στην επιφάνεια του διαλύματος.
30. Τα μεταλλικά δοχεία με τα δείγματα αφήνονται να στεγνώσουν είτε στη θερμοκρασία εστία χαμηλής ισχύος, στην οποία ήδη βρίσκονται, είτε μεταφέρονται στο φούρνο.
31. Στη συνέχεια, τα μεταλλικά δοχεία με τα στεγνά δείγματα, αφού κρυώσουν στον αφυγραντήρα, ζυγίζονται σε ζυγαριά μεγάλης ακρίβειας, και τα μικτά βάρη καταγράφονται στο έντυπο καταγραφής μετρήσεων.
32. Υπολογίζονται τα καθαρά βάρη με Calgon, στη συνέχεια τα καθαρά βάρη χωρίς Calgon και τέλος τα % ποσοστά ως προς το αρχικό δείγμα, τα οποία χρησιμοποιούνται για την τελική εξαγωγή των συμπερασμάτων.

### 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στον Πίνακα 3 φαίνεται το υπολογιστικό φύλλο Microsoft EXCEL που δημιουργήθηκε και εκτελεί τους υπολογισμούς. Το υπολογιστικό φύλλο έχει δημιουργηθεί με τέτοιο τρόπο ώστε να είναι δυνατή η μεταβολή όλων των παραμέτρων, ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί και να δίνει τους χρόνους δειγματοληψίας τόσο στο κλασικό όσο και στο προτεινόμενο πρωτόκολλο. Έχει δύο επιλογές αυτήν του διαχειριστή και αυτήν του χρήστη. Στην δεύτερη είναι κλειδωμένα κελιά, που δεν είναι απαραίτητα να μεταβληθούν από έναν καθημερινό χρήστη που ακολουθεί ένα συγκεκριμένο πρωτόκολλο.

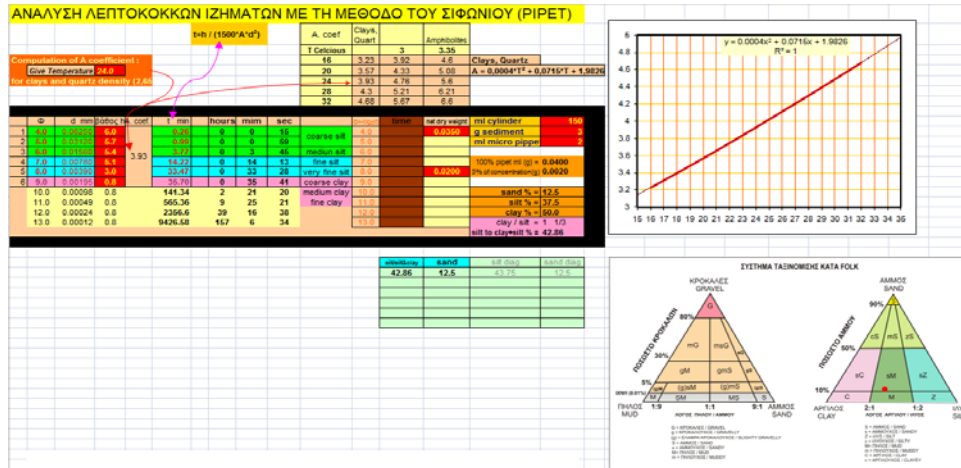
Στο λογιστικό φύλλο εισάγονται τα βάθη δειγματοληψίας, για κάθε κλάσμα που θα αναλυθεί και η θερμοκρασία του αιώρηματος στον κύλινδρο καθίζησης. Ο ανεξάρτητος υπολογισμός των χρόνων δειγματοληψίας, για κάθε κλάσμα, δίνει την ευελιξία είτε να χρησιμοποιηθεί σταθερό βάθος, είτε διαφορετικό για κάθε κλάσμα. Στο προτεινόμενο πρωτόκολλο έχουν επιλεγεί διαφορετικά βάθη σε κάποια κλάσματα, όπως έχει ήδη προαναφερθεί.

Στο ίδιο υπολογιστικό φύλλο, εκτός από τον υπολογισμό των χρόνων δειγματοληψίας για μία πλήρη κοκκομετρική ανάλυση, έχει συμπεριληφθεί και η δυνατότητα ταξινόμησης ενός ή περισσοτέρων δειγμάτων στο τριγωνικό διάγραμμα, με κορυφές άμμος-ιλύς-άργιλος (κατά Folk 1980). Στην περίπτωση αυτή απαιτούνται δειγματοληψίες δύο μόνο κλασμάτων, των 4Φ και των 9Φ.

Προϋποθέσεις αποτελούν: 1<sup>ον</sup> να μην περάσει το δείγμα από υγρό κόσκινο 4Φ και να έχει μετρηθεί με ακρίβεια το συνολικό ξηρό βάρος του δείγματος, το οποίο τοποθετήθηκε στο κύλινδρο καθίζησης, 2<sup>ον</sup> αφού έχει γίνει ξήρανση των δειγμάτων των 4Φ και των 9Φ, να υπολογιστεί το ξηρό βάρος τους, αφαιρώντας τον παράγοντα διασποράς.

Στο υπολογιστικό φύλλο εισάγονται οι παράμετροι: 1<sup>ον</sup> όγκος του υγρού στον κύλινδρο καθίζησης, 2<sup>ον</sup> βάρος του ξηρού ιζήματος στον κύλινδρο (το δείγμα προς ανάλυση), 3<sup>ον</sup> όγκος του δείγματος που εξάγεται με το σιφώνιο (πιπέτα), 4<sup>ον</sup> ξηρό βάρος καθαρού ιζήματος στον χρόνο καθίζησης των 4Φ και 5<sup>ον</sup> ξηρό βάρος

Πίνακας 3: Το υπολογιστικό φύλλο Microsoft Excel για τη μέθοδο του σιφωνιού (πιπέτας).



καθαρού ιζήματος στον χρόνο καθίζησης των 9φ.

Οι αναλογίες άμμος %, ιλύς %, άργιλος %, υπολογίζονται αυτόματα και το ίχνος τοποθετείται αυτόματα στο τριγωνικό διάγραμμα (Πίνακας 3).

#### 4. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΝΑΜΕΝΟΜΕΝΗΣ ΔΙΑΚΡΙΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟΥ

Με το προτεινόμενο πρωτόκολλο, η ποσότητα του δείγματος που αναλύεται είναι της τάξεως των 2 g αντί για 20 g της κλασικής μεθόδου. Αντίστοιχα, ο όγκος του σωλήνα καθίζησης είναι 190 ml αντί για 1000 ml της κλασικής μεθόδου με αποτέλεσμα η τελική συγκέντρωση του αιωρήματος στον σωλήνα καθίζησης να είναι της ίδιας τάξεως μεγέθους και στις δύο μεθόδους.

Το πρόβλημα με την προτεινόμενη μέθοδο είναι η ανάγκη για ζύγιση σε ζυγό διακριτικότητας +/-0.0001 g. Ο ζυγός που χρησιμοποιήθηκε είναι της Ελβετικής εταιρείας Precisa XB 220A και πρέπει να είναι τοποθετημένος σε μαρμάρινη ή τσιμεντένια βάση, η οποία να είναι απευθείας τοποθετημένη στα δομικά στοιχεία του κτηρίου (πλάκα, τοίχος με τούβλα). Οποιαδήποτε άλλη τοποθέτηση δοκιμάστηκε υπήρξε έλλειψη σταθερότητας στο τέταρτο δεκαδικό του γραμμαρίου. Ο ζυγός πρέπει να είναι αναμμέ-

νος τουλάχιστον 5-6 ώρες πριν την ζύγιση, για να επέλθει ισορροπία στα ηλεκτρομηχανικά του συστήματα και κατά την διάρκεια της ζύγισης το εργαστήριο να έχει κλειστές τις πόρτες και τα παράθυρα και να μην δουλεύουν ηλεκτρικοί απαγωγί αναθυμιάσεων, εξερισμός κλ.. Επίσης έχουν παρατηρηθεί προβλήματα σταθερότητας κατά την διάρκεια πολύ δυνατών ατμοσφαιρικών αναταράξεων, κυρίως έντονων ανέμων.

Πριν τη συστηματική εφαρμογή της μεθόδου και τη σύγκριση της με την κλασική ανάλυση λεπτόκοκκων με πιπέτα, είναι αναγκαίο να υπολογιστεί η θεωρητική διακριτική της ικανότητα, δεδομένου της σμίκρυνσης του χρόνου καθίζησης.

Αυτό είναι απαραίτητο για να φανεί, αν είναι ρεαλιστική η πρόταση για τη δημιουργία του νέου πρωτοκόλλου ανάλυσης. Εξαιτίας των πολύ μικρών προτεινόμενων χρόνων (και βαθών), ενδεχόμενα οι κόκκοι των διαφόρων διαμέτρων, να μην έχουν προλάβει να διαχωριστούν κατακόρυφα σε επαρκείς αποστάσεις.

Για την επίτευξη αυτής της ανάλυσης, δημιουργήθηκαν σε υπολογιστικό φύλλο Microsoft EXCEL, υπολογισμοί του εύρους διαμέτρων των κόκκων, που βρίσκονται σε ένα εύρος βαθών, από το οποίο αντλεί η πιπέτα τον όγκο που έχει προγραμματιστεί (2,0 ml) για κάθε κλάσμα. Εφόσον έχει χρησιμοποιηθεί διαφορε-



Πίνακας 4: Θεωρητική αναμενόμενη διακριτικότητα νέου πρωτοκόλλου κοκκομετρικής ανάλυσης.

	βάθος h	time min	d mm	Φ	h cm	mind mm	maxΦ	dΦ
0.06250	8	0.27	0.0625	4	6	0.060917	4.04	0.04
0.03120	5.7	1.02	0.0312	5.0	5.7	0.030368	5.04	0.04
0.01560	5.4	3.85	0.0156	6.0	5.4	0.015160	6.04	0.04
0.00780	5.1	14.56	0.0078	7.0	5.1	0.007567	7.05	0.04
0.00390	3	34.25	0.0039	8.0	3	0.003700	8.08	0.08
0.00195	0.8	36.54	0.002	9.0	0.8	0.001542	9.34	0.34

τικό βάθος, για κάθε κλάσμα, υπολογίζεται το εύρος διαμέτρων που βρίσκονται μέσα στον όγκο που εισέρχεται στην πιπέτα, για το κάθε βάθος. Έχει μετρηθεί ότι τα 2,0 ml όγκου που εισέρχονται στην πιπέτα αντιστοιχούν σε πτώση στάθμης 3mm, στο κυλινδρικό δοχείο.

Υπολογίζεται λοιπόν το ελάχιστο και το μέγιστο των διαμέτρων, σε Φ, που βρίσκονται +/- 1,5 mm από το βάθος δειγματοληψίας και κατόπιν υπολογίζεται η διαφορά τους, δηλαδή το dΦ. Αυτό αποτελεί και την θεωρητική αναμενόμενη διακριτικότητα, η οποία δεν μπορεί να ξεπεραστεί.

Στον Πίνακα 4, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτής της ανάλυσης, από τα οποία φαίνεται ότι από τα 4 ως τα 7 Φ η διακριτική ικανότητα είναι 0,04 του Φ, στα 8 Φ είναι 0,08 του Φ και στα 9 Φ είναι 0,34 του Φ.

##### 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η σύγχρονη τεχνολογία, τόσο στην ακρίβεια των ηλεκτρονικών αυτόματων σιφωνίων, όσο και των ηλεκτρονικών ζυγών διακριτικότητας  $10^{-4}$  g, επέτρεψε τη σύμπτυξη του χρόνου κοκκομετρικής ανάλυσης λεπτόκοκκων ιζημάτων με τη μέθοδο του σιφωνίου (πιπέτας) στα 40 λεπτά, σε σχέση με τις 8 - 10 ώρες της κλασικής μεθόδου.

Επίσης, στο πλαίσιο της ανάπτυξης του προτεινόμενου πρωτοκόλλου, δημιουργήθηκε μία προσεγγιστική εξίσωση, με την οποία μπορούν να υπολογιστούν οι χρόνοι καθίζησης κάθε διαμέτρου σε σχέση με την θερμοκρασία, για ειδικό βάρος  $2,65 \text{ g/cm}^3$  (χαλαζίας και αργιλικά). Η εξίσωση αυτή έδωσε τη δυνατότητα δημιουργίας αυτόματων υπολογισμών σε υπολογιστικό φύλλο Microsoft EXCEL.

Η δημιουργία λογισμικού εξισώσεων για τον υπολογισμό του χρόνου καθίζησης ανάλογα με το βάθος δειγματοληψίας και τη θερμοκρασία, σε υπολογιστικό φύλλο Microsoft EXCEL, δίνει τη δυνατότητα γρήγορων και εύκολων υπολογισμών για τους χρόνους καθίζησης. Η δυνατότητα αυτή κάνει εφικτή τη χρήση διαφορετικών βαθών για κάθε διάμετρο κόκκων. Τα δείγματα λαμβάνονται από ένα τερματικό βοηθητικό υποστήριγμα της πιπέτας, στην κορυφή του σωλήνα καθίζησης, για την αποφυγή των αναταράξεων κατά την εισαγωγή και εξαγωγή του στομίου. Τα διαφορετικά βάθη είναι αποτέλεσμα της πτώσης στάθμης μετά από κάθε δειγματοληψία.

Η τεχνολογία της ηλεκτρονικής πιπέτας στηρίζεται σε ένα ρύγχος τύπου σύριγγας με έμβολο, το οποίο δεν χρειάζεται ξεπλυμα. Συλλέγονται δείγματα πολύ μικρού όγκου για κάθε κλάσμα (2 ml), μέσα σε μικρά μεταλλικά κύπελλα, τα οποία τοποθετούνται σε θερμομαντική πλάκα χαμηλής θερμοκρασίας ( $-60^\circ \text{C}$ ) που βρίσκεται κοντά στον σωλήνα καθίζησης. Τα δείγματα ξεραίνονται πολύ γρήγορα, επιταχύνοντας επιπρόσθετα τη διαδικασία.

Η επαναληψιμότητα της ηλεκτρονικής πιπέτας είναι της τάξεως των 5-7 μl (0,005 - 0,007ml), και η διακριτική ικανότητα του ηλεκτρονικού ζυγού είναι 0,1 μl (0,0001ml) και η επαναληψιμότητα των μετρήσεων +/-0,2 μl. Επομένως, δεν εισάγονται επιμέρους σφάλματα από τη ζύγιση, της οποίας η ακρίβεια είναι μία τάξη μεγέθους καλύτερη.

Το προτεινόμενο πρωτόκολλο, (το οποίο εν συντομία θα μπορούσε να ονομαστεί Fine Sediment Multipette® Analysis 'FI SE M A') χρησιμοποιεί την ίδια αρχή με την κλασική μέθοδο. Επίσης χρησιμοποιεί την ίδια συγκέντρωση

ιζήματος και παράγοντα διασποράς στον σωλήνα καθίζησης, με αυτές της κλασικής μεθόδου. Η διατήρηση των αναλογιών στις παραμέτρους, της ανάλυσης, μεταξύ του κλασικού και του προτεινόμενου πρωτοκόλλου, δείχνει ότι η θεωρητικά αναμενόμενη διακριτική ικανότητα του προτεινόμενου πρωτοκόλλου βρίσκεται σε αποδεκτά επίπεδα.

Συστηματικές μετρήσεις, σε παράλληλη εφαρμογή των δύο πρωτοκόλλων, στο ίδιο δείγμα ιζήματος, είναι απαραίτητη για την πλήρη αποδοχή της αξιοπιστίας του.

#### **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- Folk L. R., 1980. *Petrology of sedimentary rocks*. Hemphill Publishing Company, Austin, Texas 78703. From: Walter Geology Digital Library, University of Texas, PDF version for World Wide Web, corrected, with permission of the author in 2002, of the original book (1980 edition).
- Soil Geomorphology Laboratory, Department of Earth Sciences, Indiana University-Purdue University, Indianapolis: <http://www.geology.iupui.edu/research/SoilsLab/procedures/psd>
- ASTM, 1985d. Standard test method for particle-size analysis of soils. D 422-63 (1972) Annual Book of ASTM Standards 04.08:117-127. American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- Gavlak, R., Horneck, D., Miller, R. and Kotuby-Amacher, J., 2003, SOIL, PLANT AND WATER REFERENCE METHODS FOR THE WESTERN REGION. WCC-103 Publication, WREP-125 2<sup>nd</sup> Edition.