

UITLOGING VAN ANORGANISCHE COMPONENTEN UIT VORMGEGEVEN EN MONOLITISCHE MATERIELEN MET DE DIFFUSIEPROEF

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

In deze methode wordt de diffusieproef beschreven, die kan worden gebruikt voor de bepaling van het uitloggedrag van vaste, niet-korrelvormige bouwmaterialen en afvalstoffen. Deze proef levert onder meer als resultaat de cumulatieve emissie uit het aan uitloging blootgestelde oppervlak (in mg/m^2). Op grond van de resultaten van de diffusieproef kan een oordeel worden gevormd over de tijdsafhankelijkheid van de uitloging van een materiaal onder praktijkomstandigheden.

2 PRINCIPE

De diffusieproef heeft als doel de uitloging van anorganische componenten uit vormgegeven en monolithische materialen te simuleren, als functie van de tijd over een periode van 64 dagen. In de proef worden de aard en eigenschappen van de te onderzoeken materiaalmatrix bepaald door een proefstuk daarvan in zijn geheel in de uitlogvloeistof (aangezuurd water) te plaatsen en op gezette tijden het eluaat te verversen. De concentraties van de uitgelogde componenten in de successievelijk verkregen eluaatfracties worden gemeten. De pH-waarde waaronder de uitloging plaatsvindt, wordt opgelegd door het materiaal zelf. Op basis van de resultaten van de diffusieproef kan zowel per fractie als cumulatief de uitgelogde hoeveelheid per oppervlakte-eenheid van elke geanalyseerde component worden berekend. Uit het verloop van de afgifte van componenten in de tijd kunnen parameters worden afgeleid, waaronder de mate van oppervlakte-afspoeling en de effectieve diffusiecoëfficiënt, waarmee de uitloging op langere termijn kan worden geschat.

3 OPMERKINGEN

De methode bevat verwijzingen naar de volgende normen:

- NVN 7300: Uitloogkarakteristieken van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen. Monsterneming. Algemene aanwijzingen (in voorbereiding).
- NEN 7310:1995: Uitloogkarakteristieken van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen. Monstervoorbehandeling. Algemene aanwijzingen.
- Compendium voor monsterneming en analyse (CMA): Bepaling van de beschikbaarheid voor uitloging van anorganische componenten. Uitloogkarakteristieken van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen. (Beschikbaarheidsproef).
- Voor de analysemethoden wordt verwezen naar Deel 2 van het CMA.

4 PROEFSTUKKEN

Voor het uitvoeren van de diffusieproef zijn ten minste twee proefstukken nodig, waarvan structuur, homogeniteit en samenstelling representatief zijn voor het te onderzoeken materiaal of product. Van één van beide proefstukken (P_1) moet de kleinste afmeting groter zijn dan 40 mm en moet het volume (V_p) in l, de massa (m) in kg en de volumieke massa (ρ) in kg/m^3 bekend zijn.

Indien een te onderzoeken vormgegeven of monolithisch materiaal wordt geproduceerd in een productformaat, waarvan de kleinste afmeting kleiner is dan 40 mm, kan dit product als proefstuk worden gebruikt indien aan één zijde een nauwkeurig te bepalen geometrisch oppervlak A aanwezig is van ten minste 75 cm^2 .

Het andere proefstuk (P_2) mag kleiner zijn dan P_1 ; de grootheden m , ρ , V_p en A van P_2 behoeven niet te zijn bepaald.

Voor een toelichting op gestelde eisen voor de afmetingen van de proefstukken wordt naar bijlage A verwezen.

Voor de monsterneming van grond- en steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen voor uitloogproeven zijn normen in voorbereiding. Geadviseerd wordt gebruik te maken van de werkwijzen als beschreven in NEN 7300, en bijlage A.

Indien de monsters waaruit de proefstukken worden verkregen een voorbehandeling moeten ondergaan, wordt geadviseerd gebruik te maken van de werkwijzen als beschreven in NEN 7310.

5 APPARATUUR EN MATERIAAL

De hierna genoemde toestellen en hulpmiddelen moeten voor gebruik zijn gecontroleerd op goede werking en afwezigheid van storende elementen die het resultaat van de proef kunnen beïnvloeden. Ze mogen geen van de in de eluaten te bepalen componenten afgeven of absorberen.

De onder 5.5 en 5.6 genoemde toestellen moeten gekalibreerd zijn.

- 5.1 afsluitbare bak of emmer van kunststof zonder weekmakers met zodanige afmeting dat het proefstuk ten minste 2 cm onder water staat in een hoeveelheid water die gelijk is aan 5 ± 1 maal het volume V_p van het proefstuk P_1 of, indien het oppervlak van het proefstuk gedeeltelijk met een afsluitende laag is afgedekt, een hoeveelheid water (in cm^3) gelijk aan 8 ± 1 maal het oppervlak (in cm^2) van het niet-afgedekte deel van het oppervlak van het proefstuk.
In de bak moet een zodanige ondersteunende constructie van kunststof zijn aangebracht, dat het proefstuk aan alle zijden door de vloeistof wordt omgeven. Het proefstuk kan ook aan een kunststof draad aan het deksel van de bak of emmer worden opgehangen.
- 5.2 filtreerapparatuur, geschikt voor filtratie bij verhoogde of verlaagde druk.
- 5.3 membraanfilters voor de filtreerapparatuur (5.2) met een poriëngrootte van $0,45 \mu\text{m}$, welke achtereenvolgens met salpeterzuur (6.2) en aangezuurd water (6.1) zijn gespoeld.
- 5.4 afsluitbare opvangflessen van kunststof.
- 5.5 pH-meter met een meetnauwkeurigheid beter dan $\pm 0,05$ pH-eenheden.
- 5.6 geleidbaarheidsmeter met een meetnauwkeurigheid beter dan $\pm 1 \mu\text{S/cm}$.

6 REAGENTIA

- 6.1 gedemineraliseerd water met een geleidbaarheid van ten hoogste $1 \mu\text{S/cm}$, met salpeterzuur van analytisch zuivere kwaliteit aangezuurd tot $\text{pH} = 4 \pm 0,1$.
- 6.2 salpeterzuur van analytisch zuivere kwaliteit, $c(\text{HNO}_3) = 1 \pm 0,1 \text{ mol/l}$.

7 PROCEDURE

De oppervlakte-afspoeling, de uitgeloopte hoeveelheden en de diffusiecoëfficiënt worden bepaald door achtereenvolgens:

- de eisen aan de te analyseren eluaatmonsters vast te stellen volgens 7.1;
- de beschikbaarheidsproef uit te voeren volgens 7.2;
- het geometrisch oppervlak van het proefstuk, bestemd voor het uitvoeren van de diffusieproef, te bepalen volgens 7.3;
- de componenten vast te stellen waarmee het karakter van het uitloogmechanisme moet worden bepaald volgens 7.4;
- de diffusieproef uit te voeren volgens 7.5;
- het eluaat te analyseren volgens 7.6;
- de berekeningen uit te voeren volgens hoofdstuk 8.

7.1 Eluaatmonsters

Bepaal de hoeveelheid eluaat die nodig is voor de analyse van de uitgeloopte componenten en bepaal de wijze waarop de eluaatmonsters moeten worden bewaard volgens de navolgende procedure:

- ga eerst na hoeveel, voor welke componenten en volgens welke methoden analyses moeten worden uitgevoerd;
- ga na voor welke componenten het eluaat moet worden geconserveerd en op welke wijze; Om neerslag of vervluchtiging van bepaalde componenten te voorkomen, moet het eluaat worden geconserveerd. Conservering van metalen in het eluaat gebeurt meestal door aanzuring met salpeterzuur tot pH = 2 (voor tin wordt zoutzuur gebruikt; kwik wordt geconserveerd door toevoeging van salpeterzuur en kaliumdichromaat). Om anionen (bijvoorbeeld chloride, sulfaat, fluoride) te conserveren, mag juist niet worden aangezuurd.
- bepaal aan de hand van het voorgaande voor elke te analyseren component de minimaal noodzakelijke hoeveelheid eluaat en de wijze waarop de eluaatmonsters moeten worden geconserveerd.

7.2 Bepaling van de beschikbaarheid

Bepaal volgens de beschikbaarheidsproef, van het proefstuk P₂, de voor uitloging beschikbare hoeveelheid (U_{bes}) van iedere te onderzoeken component in mg per kg droge stof.

7.3 Bepaling van het geometrisch oppervlak A van het proefstuk P₁

De bepaling van het oppervlak van het proefstuk P₁ vindt plaats door meting van kenmerkende meetkundige grootheden van het geometrisch buitenoppervlak A van het proefstuk.

Onderscheid wordt gemaakt naar:

- proefstukken met een regelmatig, eenduidig bepaalbaar geometrisch oppervlak;
- proefstukken met een geheel of gedeeltelijk onregelmatig geometrisch oppervlak of proefstukken dunner dan 40 mm.

Het geometrische oppervlak van proefstukken a) moet volgens 7.3.1 worden bepaald, voor zover het proefstukken betreft die in alle richtingen, gemeten loodrecht op elk punt van het buitenoppervlak, een kleinste afmeting hebben van meer dan 40 mm.

Het geometrisch oppervlak van proefstukken b) moet volgens 7.3.2 worden bepaald.

Voor een nauwkeurige bepaling van de diffusiecoëfficiënt is het nodig om het geometrisch oppervlak van een proefstuk nauwkeurig en eenduidig te bepalen. Daartoe moeten proefstukken of delen van proefstukken worden onderzocht, waarvan het geometrisch oppervlak eenvoudig en eenduidig is te bepalen.

In de meeste situaties kunnen proefstukken worden gevonden waarvan het geometrisch oppervlak van het gehele proefstuk eenvoudig en eenduidig kan worden bepaald. In 7.3.1. worden de voorwaarden en de procedure voor de bepaling van het oppervlak gegeven. De procedure voor de

selectie en bepaling van bruikbare oppervlakken van proefstukken met een (gedeeltelijk) onregelmatig oppervlak is complexer. De procedures die hierbij kunnen worden gevolgd zijn in 7.3.2 gegeven. Voor een nadere toelichting wordt naar bijlage A verwezen.

7.3.1 proefstukken waarvan het gehele geometrisch oppervlak wordt bepaald

Bepaling van het geometrisch oppervlak van een regelmatig proefstuk waarvan het geometrisch oppervlak van het gehele proefstuk eenduidig meetbaar is.

- Deel het oppervlak van het proefstuk in een aantal platte of gebogen vlakken (eenheden), zo dat van elke eenheid het oppervlak geometrisch te berekenen is uit opgemeten kenmerkende grootheden als lengte, breedte, hoogte en straal.
- De onder 1) bedoelde eenheden moeten zo zijn gekozen, dat de gedefinieerde geometrische oppervlakken samenvallen met het betreffende vlak van het proefstuk, waarbij de werkelijke afstand tussen het materiaal en het gedefinieerde vlak van die eenheid bij onregelmatigheden in het oppervlak nergens groter is dan 3 mm.
- Bepaal de lengte van de kenmerkende grootheden met een onnauwkeurigheid van minder dan 1 mm.
- Bereken met de gemeten kenmerkende eenheden het geometrisch oppervlak van elk van de gekozen eenheden. Het geometrisch oppervlak (A), uitgedrukt in m^2 , is de som van de berekende oppervlakken van elk van de eenheden.

7.3.2 bepaling van het geometrisch oppervlak van proefstukken waarvan het oppervlak gedeeltelijk wordt afgedekt

Bepaling van het geometrisch oppervlak van een proefstuk waarvan:

- niet het gehele geometrisch oppervlak eenduidig meetbaar is;
- één of meer zijden zijn ontstaan door het zagen of boren van het proefstuk uit een groter element en waarbij die zijden niet bij de uitloging worden betrokken;
- één dimensie kleiner is dan 40 mm.

Dek de delen van het oppervlak:

- waarvan het geometrisch oppervlak niet eenduidig is te bepalen, af met acrylaathars;
- die ontstaan zijn als zaagvlakken en boorvlakken, af met acrylaathars;
- van een dun proefstuk (met een dikte van 40 mm of minder), af met acrylaathars, zo dat de onafgedekte eenheden van het geometrisch oppervlak nergens een onderlinge afstand hebben van 40 mm of minder, gemeten loodrecht op elk punt van het geometrisch beschreven oppervlak. Gebruik voor de afdekking acrylaathars dat op het oppervlak van het proefstuk wordt aangebracht. Bepaal het vrijblijvende geometrisch oppervlak nadat het acrylaathars is uitgehard.

Deel het niet afgedekte deel van het oppervlak van het proefstuk in een aantal platte of gebogen vlakken (eenheden), zo dat van elke eenheid het oppervlak geometrisch is te berekenen uit opgemeten kenmerkende grootheden als lengte, breedte, hoogte en straal.

De eenheden onder 2) moeten zo zijn gekozen, dat de gedefinieerde geometrische oppervlakken samenvallen met het betreffende vlak van het proefstuk, waarbij de werkelijke afstand tussen het materiaal en het gedefinieerde vlak van die eenheid bij onregelmatigheden in het oppervlak nergens groter is dan 3 mm.

Bepaal de lengte van de kenmerkende grootheden met een onnauwkeurigheid van minder dan 1 mm.

Bereken hiermee het geometrisch oppervlak van elk van de gekozen eenheden. Het geometrisch oppervlak (A), uitgedrukt in m^2 , is de som van de berekende oppervlakken van elk van de eenheden.

7.4 Keuze van de componenten waarmee het karakter van het uitlogmechanisme moet worden bepaald

Om het uitlogmechanisme van de materiaalmatrix van het proefstuk te bepalen, moet gebruik worden gemaakt van:

- twee inerte componenten of
 - één inerte component en twee andere componenten
- of
- drie andere componenten.

Onder 'inerte component' wordt hierbij verstaan een component die door zijn chemische eigenschappen geen interacties vertoont met de materiaalmatrix. Inerte componenten kunnen zijn natrium, kalium, chloor, broom. Om een component voor de beoordeling van het uitlogmechisme te kunnen gebruiken, moeten de in de eluaatfracties gemeten concentraties groter zijn dan 3 maal de onderste bepalingsgrens van die component, voor zover de betreffende fracties worden gebruikt voor de bepaling van diffusiebepaald gedrag.

Indien van twee of drie componenten diffusiebepaald uitloggedrag kan worden aangetoond, wordt aangenomen dat andere componenten ook diffusiebepaald gedrag vertonen, ook indien dit tijdens de proef niet is vast te stellen, bijvoorbeeld, vanwege te lage concentraties in het eluaat of door initiële afspoeling.

Vaststelling van diffusiebepaald gedrag gebeurt aan de hand van 2 of 3 componenten die duidelijk meetbare concentraties in de relevante eluaatfracties vertonen (met een geringe standaardafwijking, s_d , van de richtingscoëfficiënt, r_c , zie 8.3).

Kenmerkend voor inerte componenten is de eigenschap dat voor de betreffende materiaalmatrix deze componenten de laagste waarden voor pD_e vertonen (zie 8.4).

In het algemeen gaat de voorkeur naar natrium en kalium, aangezien deze componenten meestal in zodanige mate in het materiaal aanwezig zijn dat een voldoende hoog concentratieniveau in de relevante eluaatfracties wordt verkregen.

7.5 Uitvoering van de diffusieproef

De diffusieproef wordt in acht stappen uitgevoerd bij een temperatuur die mag variëren tussen 18°C en 22°C.

Spoel de bak of emmer (5.1) voor de uitvoering van de proef met salpeterzuur (6.2) en spoel na met aangezuurd water (6.1). Plaats daarna het proefstuk P_1 in de bak of emmer.

7.5.1 stap 1

Vul de bak met een tot op 1 % nauwkeurig bepaalde hoeveelheid V aangezuurd water (6.1) zo dat,

- indien geen delen van het oppervlak zijn afgedekt:

$$4 \times V_p \leq V \leq 6 \times V_p \quad (1)$$

of

- indien wel delen van het oppervlak zijn afgedekt:

$$70 \times A \leq V \leq 90 \times A \quad (2)$$

waarin:

V = het volume van de uitloogvloeistof in l;

V_p = het volume van het proefstuk P_1 in l;

A = het niet-afgedekte geometrisch oppervlak van het proefstuk P_1 in m^2 .

Het proefstuk moet zo zijn geplaatst dat het aan alle zijden in contact is met het water en het niet-afgedekte deel van het proefstuk ten minste 2 cm is ondergedompeld.

Sluit de bak of emmer af.

Tap al het water na $6 \text{ h} \pm 0,5 \text{ h}$ af. Dit is de fractie uit periode 1. Droog of spoel het proefstuk niet na.

Filtreer het afgetapte water over een membraanfilter (5.2 en 5.3).

Meet van het aldus verkregen eluaat de pH ($\pm 0,1$) en de geleidbaarheid K_{20} ($\pm 1 \mu\text{S/cm}$).

De waarde van de pH zegt iets over de alkaliniteit van het proefstuk en de geleidbaarheid geeft informatie over de zoutlast in het eluaat, hetgeen van belang kan zijn bij de analyse.

Schenk van het eluaat de voor analyse bestemde hoeveelheden over in passende flessen (5.4), maar vul elke fles met ten minste 10 ml.

Conserveer de eluaatmonsters volgens de in 7.1 beschreven procedure. Indien meer dan 1 ml conserveringsmiddel per 250 ml eluaat nodig is, moeten de volgens 7.6 bepaalde concentraties daarvoor worden gecorrigeerd.

7.5.2 stap 2 tot en met 8

Vul onmiddellijk na het aftappen volgens stap 1 de bak of emmer opnieuw met aangezuurd water (6.1). Gebruik tot op $\pm 1 \%$ nauwkeurig dezelfde hoeveelheid V als gebruikt in stap 1.

Herhaal de in stap 1 beschreven procedure nog zeven maal volgens het schema in tabel 1 (de tijdstippen gelden vanaf de onderdempeling).

Tabel 1: Tijdstip waarop het water moet worden ververs

Periode	Tijdstip (in dagen, $\pm 10 \%$)
1	0,25
2	1
3	2,25
4	4
5	9
6	16
7	36
8	64

Bepaal tot op 5 min nauwkeurig de verversingstijdstippen (tijdstip waarop de bak net is gelege) van elke periode n.

7.6 Analyse

Analyseer de volgens 7.5 verkregen eluaatfracties uit de perioden 1 tot en met 8 zo spoedig mogelijk na elke stap en zoveel mogelijk in één reeks.

Voor de chemische analyse van eluaten wordt verwezen naar Deel 2 van het CMA.

8 BEREKENINGEN

8.1 Gemeten uitloging van een component per fractie

Bereken voor iedere te onderzoeken component afzonderlijk de gemeten uitloging per fractie met de formule:

$$E_i^* = \frac{c_i \times V}{f \times A} \quad (3)$$

waarin:

E_i^* = de gemeten cumulatieve uitloging van een component in fractie i , in mg/m^2 ;

c_i = de concentratie van die component in fractie i , in $\mu\text{g}/\text{l}$;

V = het volume van het eluaat in l ;

A = het oppervlak van het proefstuk P_1 , in m^2 ;

F = een dimensieloze factor ($f = 1000 \mu\text{g}/\text{mg}$).

De in formule (3) bedoelde concentratie c_i is de oorspronkelijk in het eluaat aanwezige concentratie; de volgens 7.6 bepaalde meetwaarde moet worden gecorrigeerd voor de in 7.5 toegevoegde hoeveelheid conserveringsmiddel indien dit meer bedraagt dan 1 ml per 250 ml eluaat.

Indien de concentratie van een component in een bepaalde eluaatfractie beneden de onderste bepalingsgrens ligt, moeten voor die component twee berekeningen worden uitgevoerd. De

bovengrens van E_i^* wordt berekend door in formule (3) c_i gelijk te stellen aan de onderste

bepalingsgrens; de ondergrens van E_i^* wordt berekend door in formule (3) c_i gelijk te stellen aan 0.

8.2 Gemeten en rekenkundige cumulatieve uitloging van een component

8.2.1 gemeten cumulatieve uitloging

Bereken voor iedere te onderzoeken component afzonderlijk de gemeten cumulatieve uitloging ε_n^* in elk van de periodes $n = 1$ tot en met N , waarbij de periode $n = 1$ duurt vanaf het begin van de proef tot het eerste verversingstijdstip (omvat de fractie $i = 1$), periode $n = 2$ vanaf het begin van de proef tot het tweede verversingstijdstip (omvat de fracties $1 + 2$), enz... Voer deze berekening uit volgens:

$$\varepsilon_n^* = \sum_{i=1}^n E_i^* \quad \text{voor } n = 1 \text{ tot en met } N \quad (4)$$

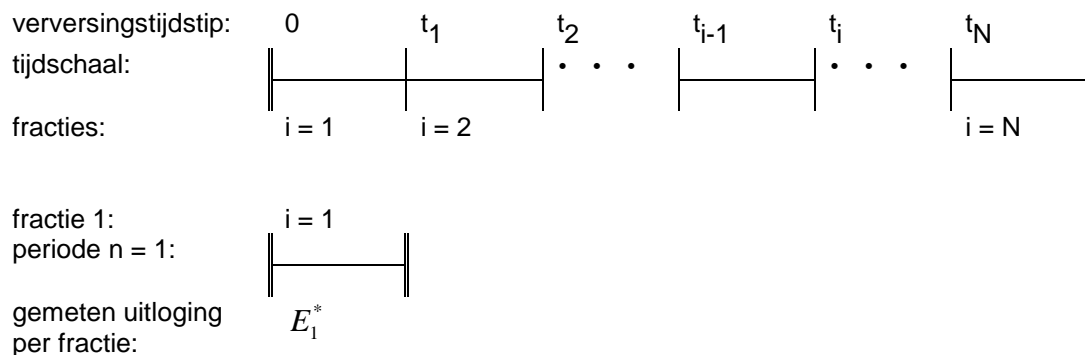
waarin:

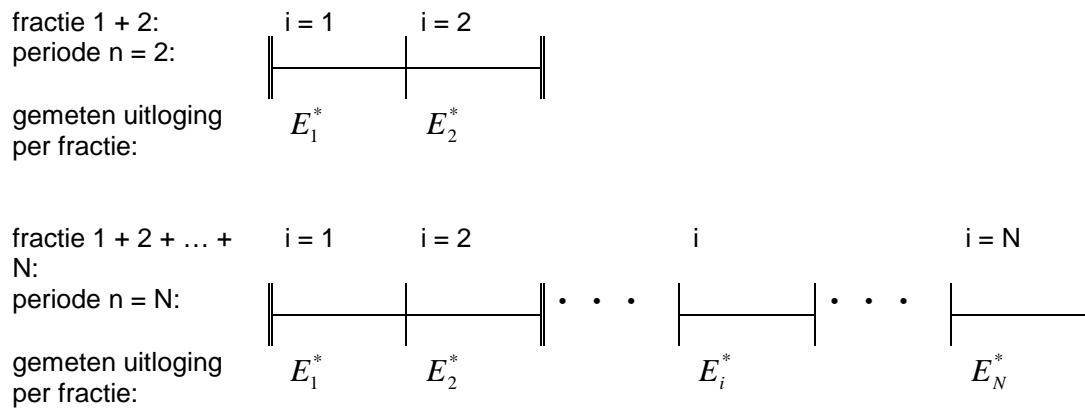
ε_n^* = de gemeten cumulatieve uitloging van een component voor periode n omvattende fractie $i = 1$ tot en met n , in mg/m^2 ;

E_i^* = de gemeten uitloging van die component in fractie i , in mg/m^2 ;

N = het aantal periodes, gelijk aan het aantal voorgeschreven verversingstijdstippen ($N = 8$).

De berekeningswijze kan met de volgende figuur worden toegelicht:





Figuur 1: Schematisch overzicht van termen die in deze norm worden gebruikt bij de bepaling van het uitlooggedrag van een proefstuk. De fracties $i = 1$ tot en met $i = N$ duiden de opeenvolgende eluafracties aan; de periode $n = x$ komt overeen met de som van het aantal fracties $i = 1$ tot en met $i = x$

8.2.2 rekenkundige cumulatieve uitloging van een component

Bereken voor iedere te onderzoeken component afzonderlijk de rekenkundige cumulatieve uitloging ε_n in elk van de periodes $n = 1$ tot en met N , waarbij een periode n duurt vanaf het begin van de proef tot het n -de verversingstijdstip (omvat fracties $i = 1$ tot en met $i = n$).

Voer deze berekening uit volgens:

$$\varepsilon_n = E_i^* \cdot \frac{\sqrt{t_i}}{\sqrt{t_i} - \sqrt{t_{i-1}}} \text{ voor } n = 1 \text{ tot en met } N \quad (5)$$

waarin:

ε_n = de rekenkundige cumulatieve uitloging van een component voor periode n omvattende fractie $i = 1$ tot en met $i = n$, in mg/m^2 ;

E_i^* = de gemeten uitloging van die component in fractie i , in mg/m^2 ;

t_i = het verversingstijdstip van fractie i , m.a.w. tijdstip einde van fractie i , in s;

t_{i-1} = het verversingstijdstip van fractie $i-1$, m.a.w. tijdstip begin van fractie i , in s.

In de gemeten cumulatieve uitloging ε_n^* , wordt steeds de gemeten uitloging van vorige periodes meegenomen. Dit betekent dat eventuele afwijkingen in een periode (bijvoorbeeld afspoeleffecten) doorwerken in de volgende periodes, wat de interpretatie kan bemoeilijken.

Bij de rekenkundige cumulatieve uitloging ε_n , wordt alleen op basis van de gemeten uitloging in periode i de cumulatieve uitloging tot en met de periode i bepaald. Deze waarden kunnen worden gebruikt om te beoordelen of de uitloging door diffusie wordt bepaald (zie 8.3). Door de rekenkundige uitloging te vergelijken met de gemeten waarden van de uitloging wordt tevens inzicht verkregen of afspoeleffecten, oplossing en/of uitputting van een component is opgetreden. Indien er inderdaad sprake is van door diffusie bepaalde uitloging, geeft het verloop van ε_n een correcte schatting voor het diffusie-aandeel in de uitloging.

8.3 Bepaling van het bij de diffusieproef opgetreden uitloogmechanisme

Voer de procedure van deze paragraaf uit, voor elk van de te onderzoeken componenten. Stel hierbij vast, op basis van de uitloging van componenten als bedoeld in 7.4, of de materiaalmatrix van het proefstuk een diffusiegecontroleerd uitloogmechanisme vertoont.

Ter ondersteuning en controle van de verdere beoordeling en de berekening van het uitlooggedrag verdient het aanbeveling de in 8.1 en 8.2 bepaalde cumulatieve uitloging grafisch weer te geven (zie bijlage D). Zet hiertoe voor de volgens 7.4 gekozen, uitloogmechanisme bepalende inerte component(en) en voor de overige te onderzoeken componenten de logaritme van de rekenkundige cumulatieve uitlogingen grafisch uit tegen de logaritme van de tijd t_i voor $n = 1$ tot en met N om een visuele inspectie van de meetgegevens mogelijk te maken. Zet in dezelfde grafiek ook de logaritme van de gemeten cumulatieve uitloging ε_n^* uit.

De beoordelingsprocedure voor elke te onderzoeken component verloopt in de navolgende 5 punten:

8.3.1 stap 1

Stel vast of de gemeten concentratieniveaus van de te bepalen component in de eluaatfracties voldoende boven de onderste bepalingsgrens liggen. Bepaal hiertoe de gemiddelde concentratie voor die component van alle fracties (1 tot en met 8) ten opzichte van de onderste bepalingsgrens, uitgedrukt als de concentratiefactor, CF_{1-8} :

$$CF_{1-8} = \frac{\text{gemiddelde concentratie}}{\text{onderste bepalingsgrens}} \quad (6)$$

Indien de factor CF_{1-8} voor een component kleiner is dan 1,5, zijn de gemeten waarden te laag om een diffusiecoëfficiënt te kunnen bepalen.

Indien CF_{1-8} kleiner is dan 1,5 is het slechts mogelijk om een indicatieve bovengrens van de uitloging te geven.

Indien voor de te bepalen component geldt:

$CF_{1-8} < 1,5$ → geen berekening van de diffusiecoëfficiënt; ga verder naar 8.7
anders → naar stap 2

8.3.2 stap 2

Bepaal met lineaire regressie van de relatie $\log \varepsilon_n - \log t_i$, waarbij de rekenkundige cumulatieve uitloging ε_n wordt gebruikt, voor elk van de navolgende trajecten de richtingscoëfficiënt rc en de bijbehorende, uit de regressie-analyse berekende, standaardafwijking sd_{rc} :

- 'Totaal'traject: punten 2 t.e.m. 7,
- 'Start'traject: punten 1 t.e.m. 3,
- 'Midden'traject: punten 3 t.e.m. 6,
- 'Eind'traject: punten 5 t.e.m. 8.

De richtingscoëfficiënten en de standaardafwijkingen kunnen overzichtelijk worden weergegeven op een wijze als in tabel 2, ter ondersteuning en vereenvoudiging van de beoordeling en verdere bewerkingen van de resultaten van de proef.

Tabel 2: Overzicht van richtingscoëfficiënten en standaardafwijkingen per traject

Traject	Richtingscoëfficiënt rc	Standaardafwijking sd_{rc}
'totaal' 2-7	rc 2-7*	sd_{rc} 2-7*
'start' 1-3	rc 1-3*	sd_{rc} 1-3*
'midden' 3-6	rc 3-6*	sd_{rc} 3-6*
'eind' 5-8	rc 5-8*	sd_{rc} 5-8*

Vul bij iedere * de bepaalde waarden voor de richtingscoëfficiënt en de standaardafwijking van betreffende component in.

Uit de richtingscoëfficiënt van de lineaire regressielijn door de gegevenspunten, uitgezet als $\log \varepsilon_n - \log t_i$, kan het opgetreden uitloogmechanisme worden afgeleid. Indien de richtingscoëfficiënt rc groter is dan 0,6 (resp. 0,65) (zie stap 3 en 4), dan is sprake van een oplosverschijnsel. Indien de rc van het starttraject kleiner is dan 0,35, dan heeft een kortstondige oppervlakte-afspoeling van de component plaatsgevonden. Bij diffusiegecontroleerde uitloging ligt de rc tussen deze waarden in. De voor de richtingscoëfficiënt bepaalde waarden kunnen worden geïnterpreteerd als hiervoor aangegeven indien ook de standaardafwijkingen sd_{rc} binnen bepaalde grenzen liggen, zoals aangegeven bij stap 3 en 4.

8.3.3 stap 3

Bepaal of op basis van het 'totaal'traject kan worden vastgesteld, dat de uitloging door diffusie wordt bepaald.

Voor de uitloogmechanisme bepalende component:

$[sd_{rc} 2-7 \leq 0,2 \text{ en } 0,35 < rc 2-7 \leq 0,60]$ → door diffusie bepaald

Voor de overige componenten:

$[0,1 < sd_{rc} 2-7 \leq 0,5 \text{ en } 0,35 \leq rc 2-7 \leq 0,65]$ → door diffusie bepaald

of:

$[sd_{rc} 2-7 \leq 0,1 \text{ en } 0,35 \leq rc 2-7 \leq 0,60]$ → door diffusie bepaald

Indien door diffusie bepaald: → naar 8.4;
anders: → naar stap 4.

8.3.4 stap 4

Indien op basis van het 'totaal'traject niet kan worden vastgesteld of de uitloging door diffusie wordt bepaald, moeten de deeltrajecten afzonderlijk worden beoordeeld. Deze stap moet voor alle deeltrajecten worden gevolgd. De rc en sd_{rc} voor het starttraject (1-3), het middentraject (3-6) en het eindtraject (5-8) wordt hierna algemeen weergegeven door resp. $rc \# - \#$ en $sd_{rc} \# - \#$.

Indien voor een deeltraject voor een uitloogmechanisme bepalende component geldt:

$[sd_{rc} \# - \# \leq 0,3 \text{ en } 0,35 < rc \# - \# \leq 0,60]$

dan wordt de uitloging in dat deeltraject voor de diffusiebepalende component als 'diffusie-bepaald' gekenmerkt.

Indien niet aan deze voorwaarde wordt voldaan, wordt de component als 'overige component' als volgt getoetst:

Indien voor een deeltraject voor een overige component geldt:

$[sd_{rc} \# - \# \leq 0,5 \text{ en } 0,35 \leq rc \# - \# \leq 0,65]$

dan: → wordt de uitloging in dat deeltraject door diffusie bepaald;
anders: → deeltraject wordt niet door diffusie bepaald.

Na de behandeling van alle deeltrajecten → naar stap 5.

8.3.5 stap 5

Indien voor alle deeltrajecten geldt, dat de uitloging niet door diffusie wordt bepaald → naar 8.7;
anders: → door diffusie bepaald → naar 8.4.

De betekenis van de richtingscoëfficiënten van de deeltrajecten is in tabel 3 geresumeerd (zie bijlage D voor een grafische representatie van enkele bijzondere gevallen).

Tabel 3: Betekenis richtingscoëfficiënten van deeltrajecten

(Deel)traject	Richtingscoëfficiënt		
	< 0,35	0,35 t.e.m. 0,6 resp. 0,65 (zie stap 3 en 4)	> 0,6 resp. 0,65 (zie stap 3 en 4)
start	oppervlakte-afspoeling	diffusie	vertraagde diffusie of oplossing
midden	uitputting	diffusie	oplossing
eind	uitputting	diffusie	oplossing
totaal	oppervlakte-afspoeling	diffusie	oplossing

8.4 Berekening van de effectieve diffusiecoëfficiënt van een component

Bereken voor alle (deel)trajecten waarvoor blijkt dat de uitloging door diffusie wordt bepaald, voor alle fracties binnen dat (deel)traject, de effectieve diffusiecoëfficiënt D_e voor de betreffende component uit de gemeten uitloging per fractie E_i^* (zie 8.1) met de formule:

$$D_{e,i} = \frac{\pi(E_i^*)^2}{4 \cdot (U_{\text{bes}} \cdot \rho)^2 \cdot (\sqrt{t_i} - \sqrt{t_{i-1}})^2} \quad (7)$$

waarin:

$D_{e,i}$ = de effectieve diffusiecoëfficiënt voor een component berekend voor de fractie i , in m^2/s ;

E_i^* = de gemeten uitloging van die component in fractie i , in mg/m^2 ;

U_{bes} = de voor uitloging beschikbare hoeveelheid in mg per kg droge stof (beschikbaarheidsproef);

ρ = volumieke massa van het proefstuk, in kg droge stof per m^3 ;

t_i = het verversingstijdstip van fractie i , m.a.w. tijdstip einde fractie i , in s ;

t_{i-1} = het verversingstijdstip van fractie $i-1$, m.a.w. tijdstip begin fractie i , in s .

Druk de effectieve diffusiecoëfficiënt van alle punten binnen het (deel)traject uit in de negatieve logaritme:

$$pD_{e,i} = -\log D_{e,i} \quad (8)$$

Bereken uit de berekende $pD_{e,i}$ -waarden voor alle fracties in het (deel)traject, de gemiddelde negatieve logaritme van de effectieve diffusiecoëfficiënt voor het (deel)traject voor de betreffende component volgens:

$$pD_e = \frac{\sum_{i=1}^n pD_{e,i}}{n} \quad (9)$$

waarin:

pD_e = de gemiddelde negatieve logaritme van de effectieve diffusiecoëfficiënt voor een bepaalde component;

n = het aantal gegevenspunten in het traject.

Indien voor meer dan één deeltraject blijkt dat de uitloging door diffusie wordt bepaald, wordt de pD_e geselecteerd uit de laagste van deze deeltrajecten. Bepaal de standaardafwijking in de waarde van $pD_{e,i}$ uit de per fractie bepaalde $pD_{e,i}$ -waarden.

Bereken ook de gemiddelde waarde van de effectieve diffusiecoëfficiënt D_e voor de betreffende component volgens:

$$D_e = 10^{-pD_e} \quad (10)$$

waarin:

D_e = de gemiddelde effectieve diffusiecoëfficiënt voor een bepaalde component, in m^2/s ;

PD_e = de gemiddelde negatieve logaritme van de effectieve diffusiecoëfficiënt voor een bepaalde component;

8.5 Berekening van de cumulatieve uitloging van een component per oppervlakte-eenheid

De cumulatieve uitloging van een component per oppervlakte-eenheid over een willekeurig tijdsinterval wordt berekend met de formule:

$$E_{x,y} = 2 \cdot \rho \cdot U_{\text{bes}} \cdot (\sqrt{t_x} - \sqrt{t_y}) \cdot \sqrt{\frac{D_e}{\pi}} \quad (11)$$

waarin:

$E_{x,y}$ = de uitloging van een component tussen de tijdstippen t_x en t_y , in mg/m^2 ;

U_{bes} = de voor uitloging beschikbare hoeveelheid van die component in mg per kg droge stof (beschikbaarheidsproef);

D_e = de effectieve diffusiecoëfficiënt van die component, in m^2/s .

T_x = het begintijdstip van het te beschouwen interval ten opzichte van het begin van de proef, in s;

T_y = het eindtijdstip van het te beschouwen interval ten opzichte van het begin van de proef, in s;

ρ = volumieke massa van het proefstuk, in kg droge stof per m^3 .

Bereken voor iedere te onderzoeken component afzonderlijk de cumulatieve uitloging per oppervlakte-eenheid over 64 dagen, ε_{64} met de formule:

$$\varepsilon_{64} = 4704 \cdot \rho \cdot U_{\text{bes}} \cdot \sqrt{\frac{D_e}{\pi}} \quad (12)$$

waarin:

ε_{64} = de in de diffusieproef cumulatief uitgelogde hoeveelheid van een component over 64 dagen, in mg/m^2 ;

U_{bes} = de voor uitloging beschikbare hoeveelheid van die component in mg per kg droge stof (beschikbaarheidsproef);

D_e = de effectieve diffusiecoëfficiënt van die component, in m^2/s

ρ = volumieke massa van het proefstuk, in kg droge stof per m^3 .

De berekende uitloging over 64 dagen kan worden gebruikt ter controle, door de berekende waarde te vergelijken met de gemeten cumulatieve waarde volgens 8.2.1.

De berekende cumulatieve uitloging over 64 dagen kan ook worden gebruikt voor de bepaling van de initiële afspoeling door het verschil te bepalen met de gemeten cumulatieve uitloging volgens 8.2.1.

8.6 Kwantificering van de oppervlakteafspoeling gevolgd door diffusie-gecontroleerde uitloging

Indien in de eerste twee fracties van het starttraject sprake is van oppervlakte-afspoeling ($rc < 0,35$), terwijl in de vervoltrajecten diffusiegecontroleerde afgifte wordt waargenomen, wordt de mate van

oppervlakte-afspoeling ($\varepsilon_{afsp,0-2}$) in mg/m² bepaald door eerst de uitloging door diffusie van de betreffende component te berekenen met de formule:

$$\varepsilon_{0-2} = 2 \cdot \rho \cdot U_{bes} \cdot \left(\sqrt{t_2}\right) \cdot \sqrt{\frac{D_e}{\pi}} \quad (13)$$

waarin:

ε_{0-2} = de uitloging door diffusie tussen de tijdstippen t_0 en t_2 , in mg/m²;

ρ = volumieke massa van het proefstuk, in kg droge stof per m³;

U_{bes} = de voor uitloging beschikbare hoeveelheid van die component in mg per kg droge stof (beschikbaarheidsproef);

t_2 = het eindpunt van de beschouwde periode, in s;

D_e = de effectieve diffusiecoëfficiënt, in m²/s.

en vervolgens de oppervlakteafspoeling te berekenen met de formule:

$$\varepsilon_{afsp,0-2} = E_1^* + E_2^* - \varepsilon_{0-2} \quad (14)$$

waarin:

$\varepsilon_{afsp,0-2}$ = de afgespoelde hoeveelheid, indien groter dan 0, in mg/m²;

E_1^* = de gemeten uitloging in fractie 1, in mg/m²;

E_2^* = de gemeten uitloging in fractie 2, in mg/m²;

ε_{0-2} = de uit de pD_e berekende uitloging in de eerste twee fracties, in mg/m².

Voor een grafische representatie van deze vorm van uitloging: zie bijlage D. figuur D.4.

8.7 Beoordeling van componenten waarvan volgens 8.3 geen diffusiecoëfficiënt kan worden bepaald

Indien voor ten minste 2 van de inerte componenten natrium, kalium, chloor of broom, of voor één van deze componenten en twee andere componenten, of volgens 8.3. is vastgesteld dat het proefstuk P_1 diffusie-gecontroleerd uitloggedrag vertoont, is sprake van een vormgegeven of monolithisch materiaal met een diffusie-bepaalde uitloging. Dit betekent dat ook voor de andere componenten van een diffusie-gecontroleerde uitloging sprake zal zijn, al of niet in combinatie met een initiële afspoeling of met initiële oplosverschijnselen.

Uitputting van andere anorganische componenten dan de inerte componenten kan alleen optreden, wanneer inmiddels ook uitputting van de inerte componenten optreedt.

Indien is vastgesteld dat de uitloging van het proefstuk diffusie-bepaald is, maar voor bepaalde componenten geen diffusie kan worden vastgesteld, kan dit worden veroorzaakt door chemische (evenwichts)veranderingen in de vaste stof of het eluaat, door lage concentraties van de component, door oppervlakkige afspoeling en/of door oplosverschijnselen die alleen tijdelijk aan de buitenste laag van het materiaal optreden voor bepaalde componenten. In deze gevallen kan de emissie over 64 dagen alleen worden bepaald met de gemeten uitloging, volgens 8.1 en 8.2.1. Het is in deze gevallen niet mogelijk een algemene methode te geven waarmee de uitloging in het algemeen voor een langere periode dan 64 dagen kan worden berekend.

In bijlage D worden grafieken weergegeven van enkele bijzondere gevallen van uitloging.

Uitputtingsverschijnselen worden gedemonstreerd in figuur D.2, oppervlakteafspoeling in figuur D.4 en chemische veranderingen in het materiaal in de figuren D.3, D.5 en D.6.

Uitgaande van het diffusie-bepaalde karakter van het materiaal kan informatief een methode worden gegeven, waarmee de bovengrens van de uitloging op langere termijn indicatief kan worden bepaald. De uitloging over een langere periode kan dan namelijk voor genoemde componenten niet worden berekend met de diffusievergelijking hoewel er, gezien over een langere periode, sprake zou moeten zijn van diffusie-bepaalde uitloging.

In bijlage D is aangegeven op welke wijze in een dergelijk geval de uitloging op lange termijn kan worden benaderd. De berekeningswijzen van 'bovengrenzen' zijn in die bijlage aangegeven voor het geval men de beschikbare gegevens wil benutten om vast te stellen welk niveau van uitloging op een bepaalde termijn niet zal worden overschreden bepaling 'bovengrens van de cumulatieve uitloging'). Deze bepalingwijze kan bijvoorbeeld van belang zijn bij toetsing van een materiaal aan normen in publiekrechtelijke regelgeving of in privaatrechtelijke overeenkomsten.

Indien hierbij blijkt dat bij alle componenten, waarvoor uitloging kan worden gemeten, alleen sprake is van afspoeling en/of uitputting vanaf het begintraject ($rc < 0,35$), dan kan het materiaal worden beschouwd als afspoelingsbepaald. In bijlage C is een inschattingwijze gegeven voor de benadering van de uitloging op lange termijn (bovengrens).

Indien voor geen inerte component of slechts voor één inerte component in 8.3. en niet voor voldoende andere componenten een richtingscoëfficiënt kan worden bepaald waarbij $rc < 0,6$, is geen sprake van een materiaal met diffusie-bepaalde uitloging of van uitloging door afspoeling en/of uitputting. Bijlage C kan dan niet voor inschatting van de (bovengrens van de) uitloging op langere termijn worden gehanteerd.

9 VERSLAG

Het verslag moet ten minste de volgende gegevens bevatten:

- verwijzing naar de referentie in het CMA, indien de diffusie-beschikbaarheidsproef niet volledig conform werd uitgevoerd moeten alle afwijkingen gemotiveerd worden zoniet mag niet naar de referentie verwezen worden;
- dimensies en geometrisch oppervlak, de volumieke massa (in kg droge stof/m³) van het proefstuk;
- de pH en geleidbaarheid van het eluaat, per fractie;
- de onderzochte componenten (inclusief inerte componenten) en hun onderste bepalingsgrenzen;
- de gemeten concentraties, de gemeten cumulatieve uitloging en rekenkundige cumulatieve uitloging in mg/m² per component en per fractie;
- bepaling van het opgetreden uitlogmechanisme via de richtingscoëfficiënten met bijhorende standaardafwijking van totaal- en deeltrajecten in de uitloging-tijd-grafiek (logaritme van de rekenkundige cumulatieve uitloging vs. logaritme van de tijd) voor elk van de onderzochte componenten;
- vermelding van de 2 of 3 componenten die een diffusiebepaalde uitloging bezitten in totaal- of deeltraject (indien niet aan dit criterium kan voldaan worden kan niet besloten worden dat het materiaal een oppervlaktegerelateerde afgifte bezit)
- berekening van de gemiddelde effectieve diffusiecoëfficiënt in m²/s van de componenten met een diffusiebepaalde uitloging (aanduiding van de geselecteerde deeltrajecten);
- de beschikbaarheid voor uitloging van de onderzochte componenten, zoals bepaald volgens CMA/2/II/A.9.3 (inclusief inerte componenten);
- de berekende cumulatieve uitloging over 64 dagen (E64), in mg/m² en vgl met gemeten cumulatieve uitloging;
- voor de componenten waarvoor geen diffusiecoëfficiënt kan bepaald worden, de eventueel opgetreden oppervlakte-afspoeling en/of partiële oplossing van de onderzochte componenten, in mg per m² en aanduiden welke van de 5 situaties uit tabel C.1 van CMA/2/II/A.9.2 toepasselijk is, en berekening van de bovengrens na 64 dagen.

10 REFERENTIES

- NEN 7345 (1995) Uitloogkarakteristieken van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen. Uitloogproeven. Bepaling van de uitloging van anorganische componenten uit vormgegeven en monolitische materialen met de diffusieproef.

Bijlage A**Toelichting op de voorgeschreven proefstukken en de bepaling van het geometrisch oppervlak**

- 1 Het verdient aanbeveling ten minste drie proefstukken beschikbaar te hebben, waarvan er twee voldoen aan de afmetingseisen, omdat soms aanvullend onderzoek nodig kan blijken. Het derde proefstuk is nodig voor het uitvoeren van de beschikbaarheidsproef en wordt daartoe eerst fijnmalen.
- 2 In het algemeen zal de diffusie worden bepaald op basis van de uitloging vanuit het gehele proefstuk. Dit kan een exemplaar van een origineel bouwelement zijn (bijvoorbeeld een baksteen) of een proefstuk, dat uit het te onderzoeken materiaal in een speciale mal wordt gevormd (bijvoorbeeld een Marshall-tablet van asfaltbeton).
- 3 Om praktische problemen bij de uitvoering van de proef te voorkomen, wordt aanbevolen voor de grootste afmeting van het proefstuk een bovengrens van 300 mm aan te houden.
- 4 Om te voorkomen dat tijdens de diffusieproef de uitloging afneemt vanwege uitputting van een component, moet de kleinste afmeting van het proefstuk groter zijn dan 40 mm. Voor componenten met een grote mobiliteit kan tijdens de proef soms toch nog uitputting optreden indien de kleinste afmeting in de buurt van de ondergrens van 40 mm ligt. Uitputting van mobiele componenten kan dan worden voorkomen door een iets groter proefstuk te nemen.
- 5 Bepaalde bouwmaterialen worden standaard geproduceerd met een dikte van minder dan 40 mm, zoals leisteen dakbedekking, grofkeramische dakpannen, dunne tegels, holle bouwstenen of grastegels.
De vereiste sterkte van deze producten leidt in het algemeen impliciet tot materialen met een zodanig hoge pDe waarde dat tijdens de diffusieproef geen uitputtingsverschijnselen optreden. Voor een optimaal resultaat bij de diffusieproef moeten dergelijke dunne proefstukken aan één zijde worden afgedekt.
- 6 Voor het gedeeltelijk afdekken van een proefstuk met een afsluitende laag moet materiaal worden gebruikt dat geen storende invloed heeft op het diffusieproces door te onderzoeken componenten af te geven, te absorberen of (vertraagd) door te laten. Gebleken is dat acrylaathars een geschikt afsluitend materiaal is voor uitloogonderzoek van anorganische componenten met de diffusieproef. De bruikbaarheid van andere afsluitende materialen wordt nog onderzocht.
- 7 Het proefstuk kan op laboratoriumschaal zijn bereid onder omstandigheden die met de praktijk overeenstemmen. De voorkeur wordt echter gegeven aan het product zoals het in de praktijk wordt gemaakt. Het proefstuk kan ook een gedeelte van het vervaardigde product zijn, tenzij door oppervlaktebewerking significante verschillen in de oppervlaktestructuur, respectievelijk het slijpoppervlak zijn ontstaan. Dit laatste kan worden ondervangen door de betreffende oppervlakken af te dekken, zodat tijdens de proef geen afspoeling of diffusie vanuit die oppervlakken optreedt.
- 8 Indien een product na productie een bepaalde periode moet uitharden, voordat de voor de praktijk gewenste sterkte wordt bereikt, is het voor de interpretatie van de resultaten van de diffusieproef van belang rekening te houden de mogelijkheid dat ook het uitlooggedrag van het proefstuk gedurende de uithardingsperiode kan veranderen.

- 9 Soms worden proefstukken gezaagd of geboord uit een groter geheel, bijvoorbeeld een boorkern uit een wegdek. De zijden die zijn gevormd door het zagen of boren kunnen een andere mate van uitloging vertonen dan de niet bewerkte oppervlakken. De bewerkte oppervlakken moeten worden afgedekt volgens de procedure van 7.3.2. Bij een aantal materialen is gebleken dat de diffusie niet of slechts weinig verschilt van de diffusie van het niet bewerkte deel. In die gevallen kunnen ook de gezaagde of geboorde oppervlakken bij de bepaling van de diffusie worden betrokken.
- 10 Indien niet het gehele buitenoppervlak een duidelijk en eenduidig bepaalbaar geometrisch oppervlak heeft, kan de proef veelal op een deel van het buitenoppervlak worden uitgevoerd. Voorbeelden van materialen waarbij een deel van het oppervlak moet worden afgedekt, zijn grove slakken en keien. Vaak kunnen uit een representatief samengesteld monster van dergelijke slakken of keien één of meer proefstukken worden geselecteerd waarvan grote delen een goed meetkundig bepaalbaar geometrisch oppervlak hebben. Gedeeltelijk afdekken kan ook nodig zijn bij bepaalde producten met een regelmatig en goed geometrisch bepaalbaar oppervlak, bijvoorbeeld dakpannen (allerlei randjes en afrondingen) of grastegels (met gaten). Bij holle bouwmaterialen moeten de gaten worden opgevuld met een afsluitend materiaal. Soms hebben bouwstenen aan verschillende zijden verschillende eigenschappen, bijvoorbeeld, indien glazuurlagen of verflagen zijn aangebracht. In die gevallen kan het te onderzoeken type materiaaloppervlak worden afgezonderd door de andere oppervlakken af te dekken.
- 11 Indien het oppervlak van een proefstuk zodanig onregelmatig is dat niet op een van bovengenoemde wijzen een representatief oppervlak kan worden gevonden met een voldoende groot geometrisch oppervlak om tot een meetbare uitloging te komen, is het betreffende proefstuk niet geschikt voor de diffusieproef.

Bijlage B

Beoordeling van een diffusiecoëfficiënt en berekening van afgeleide grootheden

1 BEOORDELING VAN EEN DIFFUSIECOEFFICIENT

De waarde van pD_e geeft aan in welk tempo de uitloging plaatsvindt. De minimale waarde van pD_e (maximale snelheid van uitloging) voor de component als natrium is gelijk aan 8,88 (vrije mobiliteit van natrium in water).

Hoe hoger de pD_e -waarde, des te geringer is de snelheid van uitloging van de betreffende component bij een gelijkblijvende beschikbaarheid U_{bes} (deze bepaalt de concentratiegradiënt die de drijvende kracht is voor diffusie):

- $pD_e > 12,5$ component met lage mobiliteit
- $11,5 < pD_e < 12,5$ component met gemiddelde mobiliteit
- $pD_e < 11,0$ component met hoge mobiliteit

Een pD_e -waarde kleiner dan 9,5 heeft geen fysische betekenis omdat het te onderzoeken materiaal dan geen interne porositeit (tortuositeit) meer bezit. Indien bij de berekening toch een dergelijke lage waarde wordt gevonden, is het raadzaam de gemeten beschikbaarheid te verifiëren.

2 VERGELIJKING VAN DE MOBILITEIT VAN EEN COMPONENT IN EEN VORMGEGEVEN OF MONOLITISCH MATERIAAL MET DE VRIJE MOBILITEIT VAN NATRIUM IN WATER

De tortuositeit is een maat voor de fysische retardatie en zegt iets over de weglengte, die een diffunderend ion in een poreuze matrix moet afleggen. Het is een materiaaleigenschap en is dus niet ion-afhankelijk. Voor de berekening van de tortuositeit moet een component worden gekozen die geen chemische interactie vertoont met de matrix. Die component zal in de betreffende matrix de laagste pD_e -waarde vertonen. In de meeste gevallen is natrium een geschikte keuze.

De tortuositeit van een vormgegeven of monolithisch materiaal kan worden berekend met de formule:

$$T = \frac{D_{Na}}{D_{e,Na}} \quad (1)$$

waarin:

T = de tortuositeit van het materiaal

D_{na} = de diffusiecoëfficiënt van natrium in water ($10^{-3,88}$), in m^2/s ;

$D_{e,Na}$ = de effectieve diffusiecoëfficiënt van natrium in het materiaal, in m^2/s .

De retentiefactor is een maat voor chemische retentie van een component in een vormgegeven of monolithisch materiaal. Voor een component die geen interactie vertoont met de materiaalmatrix is deze gelijk aan 1.

De retentiefactor (R) voor de betreffende component kan worden berekend met de formule:

$$R = \frac{D}{D_e \cdot T} \quad (2)$$

waarin:

R = de retentiefactor;

D = de diffusiecoëfficiënt voor de component in water, in m²/s;

D_e = de effectieve diffusiecoëfficiënt voor de component in het materiaal, in m²/s;

T = de tortuositeit van het materiaal.

3 BEPALING VAN DE UITGELOOGDE HOEVEELHEDEN PER MASSA-EENHEID IN DE DIFFUSIEPROEF

De per massa-eenheid uitgeloopte hoeveelheid van een component tot en met tijdstip t, kan worden berekend met de formule:

$$U_{dif,t} = \frac{2 \cdot A \cdot \rho \cdot U_{bes} \cdot \sqrt{\frac{D_e \cdot t}{\pi}}}{m} \quad (3)$$

waarin:

U_{dif,t} = de in de diffusieproef uitgeloopte hoeveelheid van een component tot en met tijdstip t, in mg per kg droge stof;

U_{bes} = de voor uitloging beschikbare hoeveelheid van die component, in mg per kg droge stof (beschikbaarheidsproef);

D_e = de effectieve diffusiecoëfficiënt van die component, in m²/s;

t = de tijdsduur van de uitloging, in s;

A = het oppervlak van het proefstuk, in m²;

ρ = de volumieke massa van het proefstuk, in kg droge stof per m³;

m = de massa van het proefstuk, in kg droge stof.

Uit de uitgeloopte hoeveelheden van een bepaalde component, zoals berekend in formule 3 en de volgens de beschikbaarheidsproef beschikbare gehalten van die component in het proefstuk, kan worden nagegaan in hoeverre sprake is van uitputting. Daarvoor moet de relatieve uitloging in de diffusieproef worden berekend met de formule:

$$UP_{dif,t} = \frac{U_{dif,t}}{U_{bes}} \times 100\% \quad (4)$$

waarin:

UP_{dif,t} = het percentage van een uitgeloopte component in tijdperiode t van de diffusieproef ten opzichte van het beschikbare gehalte in het proefstuk;

U_{dif,t} = de uitgeloopte hoeveelheid van die component in tijdperiode t van de diffusieproef, in mg per kg droge stof;

U_{bes} = de voor uitloging beschikbare hoeveelheid van die component, in mg per kg droge stof (beschikbaarheidsproef);

Bijlage C

Berekening van de bovengrens voor uitloging in bijzondere gevallen

1 ALGEMEEN

Indien een materiaal zich als een poreuze matrix gedraagt, mag worden aangenomen dat alle gelijkmatig in die matrix verdeelde componenten in beginsel diffusie_bepaald uitlogen. Het is echter niet altijd mogelijk bij een dergelijk materiaal voor iedere component diffusie_bepaald gedrag aan te tonen volgens de procedure van 8.3 van deze methode. Dit geldt in het bijzonder voor componenten die een lage beschikbaarheid en/of een hoge pD_e -waarde vertonen. Daarnaast kunnen andere effecten, zoals afspoeling, oplossing van alleen de buitenste laag van het proefstuk, chemische speciatie, e.d., het diffusiemechanisme overheersen of maskeren, waardoor voor bepaalde componenten geen diffusiecoëfficiënt kan worden bepaald.

In sommige gevallen kan op basis van de resultaten van de diffusieproef ook voor de componenten, waarvoor volgens 8.3 geen diffusiecoëfficiënt kan worden vastgesteld, toch iets worden gezegd over de te verwachten cumulatieve uitloging. In C.2 van deze bijlage worden voor 5 bijzondere gevallen formules gegeven waarmee de bovengrens van de uitloging na, respectievelijk, een periode van 64 dagen en een willekeurige periode $T (> 64 \text{ dagen})$ kan worden ingeschat. De uitloging ε_T na T dagen

wordt steeds berekend uit de waarde van ε_{64} via een factor $\sqrt{(T/64)}$. Mede in verband met de beperking van het toegepaste één-dimensionale diffusiemodel kan het echter voorkomen dat de aldus berekende bovengrens van de uitloging aanzienlijk groter blijkt te zijn dan beschikbaar is in een bepaald te beoordelen object volgens de formule:

$$\varepsilon_b = U_{bes} \times \frac{m}{A} \quad (1)$$

waarin:

ε_b = de berekende cumulatieve uitloging van een component in een te beoordelen object, in mg droge stof per m^2 ;

U_{bes} = de voor uitloging beschikbare hoeveelheid van die component, in mg/kg droge stof (beschikbaarheidsproef);

m = de massa van het te beoordelen object, in kg droge stof;

A = het oppervlak van het te beoordelen object, in m^2 ;

Indien blijkt dat ε_b kleiner is dan ε_T moet de waarde van ε_b als de beste schatting van de bovengrens worden beschouwd.

Indien een nauwkeuriger inzicht in het uitloogniveau nodig is dan een indicatief bepaalde bovengrens, zal de diffusieproef moeten worden uitgevoerd met nauwkeuriger analyseapparatuur, met een langere duur van de proef, met langere perioden tussen de verversingen of met een lagere vloeistof-volumeverhouding. De methode van de diffusieproef voorziet zelf niet in aanwijzingen daarvoor, enerzijds omdat die aanpak in het algemeen niet nodig wordt geacht en anderzijds omdat de situaties dan zo specifiek kunnen zijn, dat een algemeen gesteld voorschrift onvoldoende soelaas zou bieden.

2 DIFFUSIE-BEPAALED UITLOGING VAN COMPONENTEN UIT EEN MATERIAAL WAARVOOR GEEN WAARDE VAN pD_e KAN WORDEN VASTGESTELD

In deze bijlage worden de volgende gevallen onderscheiden, waarvoor berekeningsregels worden gegeven:

- gemeten concentraties zijn voor het totale traject gemiddeld lager dan 1,5 maal de onderste bepalingsgrens (OBG);
- afspoeling gevolgd door lage gemeten concentraties in de volgende fracties;
- schijnbare uitputting/verschillende chemische vormen;
- oplosverschijnselen;
- grote spreiding in gemeten concentraties.

In tabel C.1 wordt een lijst gegeven van de meest voorkomende situaties, die nader worden beschreven. In C.2.1 t.e.m. C.2.5 worden de berekeningsregels uitgewerkt.

2.1 Gemeten concentraties zijn voor het totale traject gemiddeld lager dan 1,5 OBG ($CF_{1-8} < 1.5$)

De berekening in deze paragraaf geldt indien de concentratie in alle fracties lager is dan 1,5 OBG. De cumulatieve emissie over 64 dagen wordt berekend als:

$$\varepsilon_{64} = \varepsilon_8^* \quad (2)$$

ε_8^* wordt bepaald volgens 8.1 en 8.2.1, waarbij in 8.1, formule (3) voor c_i wordt ingevuld $c_i = 0BG$, indien de concentratie van een component in een fractie lager is dan de OBG.

De bovengrens voor de uitloging over een periode T vanaf het begin van de uitloging is dan:

$$e_T = e_{64} \times \sqrt{(T/64)} \quad (3)$$

2.2 Afspoeling gevolgd door lage concentraties in volgende fracties

De berekening in deze paragraaf geldt indien gemeten waarden in de eerste x fracties steeds groter is dan de OBG waarbij uit 8.3 blijkt dat er voor een component sprake is van afspoeling, waarna in de volgende fracties de gemeten waarden gemiddeld kleiner zijn dan 1,5 OBG ($CF_{x+1-n} < 1.5$).

Bepaal de uitloging door afspoeling, $\varepsilon_{afsp,0-2}$ volgens 8.6.

$$\varepsilon_{overig,0-8} = E_1^* + E_2^* + \dots + E_8^* \quad (4)$$

E_i^* wordt bepaald volgens 8.1 en 8.2.1, waarbij in 8.1, formule (3), voor c_1 en c_2 de OBG wordt ingevuld en voor de overige fracties voor c_i wordt ingevuld $c_i = 0BG$, indien de concentratie van een component in een fractie lager is dan de OBG.

De bovengrens voor de uitloging over een periode T vanaf het begin van de uitloging is dan:

$$\varepsilon_{afsp,0-2} + \varepsilon_{overig,0-8} \times \sqrt{(T/64)} \quad (5)$$

Tabel C.1: Overzicht van bijzondere gevallen, waarvoor aanvullende regels worden gegeven voor het bepalen van de bovengrens van uitloging na 64 dagen en langere termijn. Deze regels gelden indien de matrix diffusie- of afspoeling bepaald is

Situatie	Bovengrens uitloging E_{64} na 64 dagen in mg/m^2	Bovengrens uitloging na T dagen in mg/m^2
1. gemeten concentraties laag		
In elk deeltraject: $CF < 1,5$ OBG	$\varepsilon_{64} = \varepsilon_8^*$ berekend met 8.1 en 8.2.1 ($c_i = 0BG$ indien concentratie kleiner is dan de OBG)	$\varepsilon_T = \varepsilon_{64} \times \sqrt{(T/64)}$

2. Afspoelen + gemeten concentraties laag		
Eerste fracties oplossen of afspoelen; latere fracties CF < 1,5 OBG	$\varepsilon_{64} = \varepsilon_8^*$ berekend met 8.1 en 8.2.1 ($c_i = \text{OBG}$ indien concentratie kleiner is dan de OBG)	$\varepsilon_T = \varepsilon_{afsp,0-2} + \varepsilon_{overig,0-8} \times \sqrt{(T/64)}$
3. Schijnbare uitputting/verschillende chemische vormen		
Inerte component: 2 ^e en/of 3 ^e fractie is diffusie-bepaald en voor te onderzoeken component geldt: $rc > 0,35$ in 2 ^e en/of 3 ^e fractie	$\varepsilon_{64} = \varepsilon_8^*$ berekend met 8.1 en 8.2.1 ($c_i = \text{OBG}$ indien concentratie kleiner is dan de OBG)	$\varepsilon_T = \varepsilon_{64} \times \sqrt{(T/64)}$
4. Oplossen		
Voor de betreffende component geldt: $rc > 0,6$	$\varepsilon_{64} = \varepsilon_8^*$ berekend met 8.1 en 8.2.1 ($c_i = \text{OBG}$ indien concentratie kleiner is dan de OBG)	$\varepsilon_T = 2 \times \varepsilon_{64} \times \sqrt{(T/64)}$
5. Grote spreiding gemeten concentraties		
Spreiding in het totale traject en deeltrajecten $sd > 0,5$	$\varepsilon_{64} = \varepsilon_8^*$ berekend met 8.1 en 8.2.1 ($c_i = \text{OBG}$ indien concentratie kleiner is dan de OBG)	$\varepsilon_T = 5 \times \varepsilon_{64} \times \sqrt{(T/64)}$

2.3 Schijnbare uitputting/verschillende chemische vormen

Indien uit een inerte component blijkt dat er in de tweede en eventueel ook derde periode sprake is van diffusie-bepaald uitloggedrag, terwijl voor een andere component en $rc < 0,35$ wordt gevonden, is er sprake van schijnbare uitputting.

De inerte componenten kenmerken zich door de laagste pD_e -waarden in de betreffende matrix, terwijl de overige componenten altijd een hogere pD_e hebben. Dat betekent dat bij inerte componenten uitputting altijd eerder gaat optreden dan bij andere componenten. Het optreden van een $rc < 0,35$ in een dergelijk geval kan derhalve alleen worden verklaard uit het feit dat chemische omstandigheden veranderen, waardoor er een sprong optreedt naar, bijvoorbeeld, een ander diffusieniveau of dat een mobieler chemische vorm uitgeput raakt, terwijl een andere uitloogbare vorm van de betreffende component in de matrix (beter gebonden blijft).

De cumulatieve emissie over 64 dagen wordt berekend als:

$$\varepsilon_{64} = \varepsilon_8^* \quad (6)$$

ε_8^* wordt bepaald volgens 8.1 en 8.2.1, waarbij in 8.1, formule (3) voor c_i wordt ingevuld $c_i = \text{OBG}$, indien de concentratie van een component in een fractie lager is dan dan de OBG.

De bovengrens voor de uitloging over een periode T vanaf het begin van de uitloging is dan:

$$\varepsilon_T = \varepsilon_{64} \times \sqrt{(T/64)} \quad (7)$$

Deze bovengrens kan een overschatting geven van de uitloging op lange termijn, indien de uitloging zich na de 64 dagen permanent op een laag (diffusie)niveau voortzet. Uit de proef kan niet worden afgeleid of dit het geval zal zijn, dan wel dat zich later een hoger uitloogniveau zal instellen.

2.4 Oplossen

Indien de richtingscoëfficiënt voor de betreffende component groter is dan 0,6 (respectievelijk 0,65) (volgens 8.3, stap 3), wordt de uitloging over 64 dagen bepaald volgens:

$$\varepsilon_{64} = \varepsilon_8^* \quad (8)$$

ε_8^* wordt bepaald volgens 8.1 en 8.2.1, waarbij in 8.1, formule (3) voor c_i wordt ingevuld $c_i = \text{OBG}$, indien de concentratie van een component in een fractie lager is dan dan de OBG.

De bovengrens voor de uitloging over een periode T vanaf het begin van de uitloging is dan:

$$\varepsilon_T = 2 \times \varepsilon_{64} \times \sqrt{(T/64)} \quad (9)$$

Indien de richtingscoëfficiënt groter is dan 0,6 (resp. 0,65), is sprake van oplossen van de component. Dit lijkt strijdig met de vaststelling dat het proefstuk diffusie-bepaald uitlooft. Gelet op de uitloging van diffusie-bepalende componenten kunnen deze oplosverschijnselen echter geen permanent karakter hebben. Het is slechts mogelijk dat sprake is van het oplossen uit alleen de buitenlaag van het proefstuk. Ook kan de richtingscoëfficiënt $> 0,6$ (resp. 0,65), zijn indien bij lage concentraties de spreiding en chemische invloed van andere componenten relatief groot is. In de formule voor de extrapolatie is een factor 2 opgenomen. Enerzijds is hierin verdisconteerd dat het oplosgedrag in het beginstadium tot een hogere emissie over een langere termijn leidt dan diffusie-bepaald gedrag; anderzijds is deze verhoging beperkt, aangezien het proefstuk in algemene zin diffusie-bepaald uitlooft.

2.5 Grote spreiding in gemeten concentraties

Indien de gemeten concentraties een zodanige spreiding vertonen, dat geen bepaling van de richtingscoëfficiënt mogelijk is volgens 8.3, stap 4, wordt de uitloging over 64 dagen bepaald volgens:

$$\varepsilon_{64} = \varepsilon_8^* \quad (10)$$

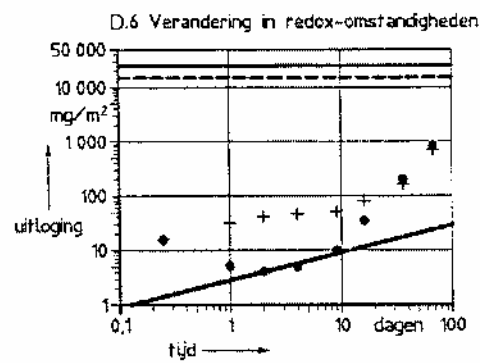
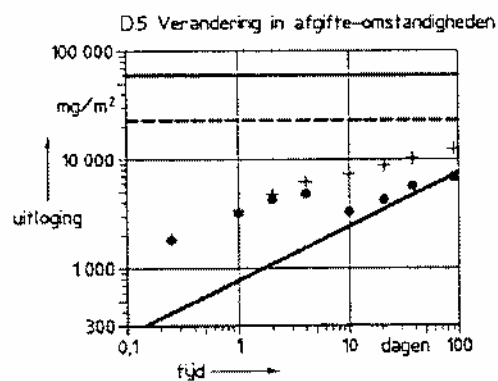
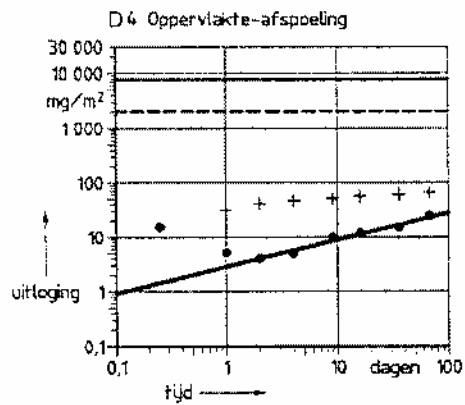
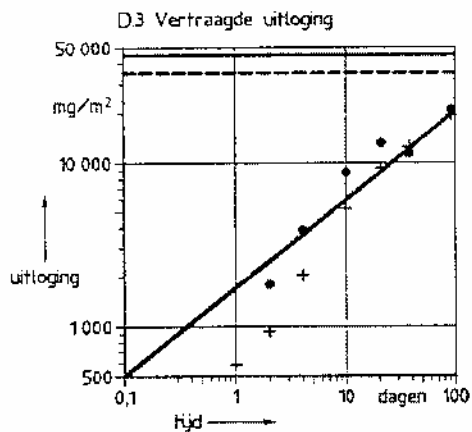
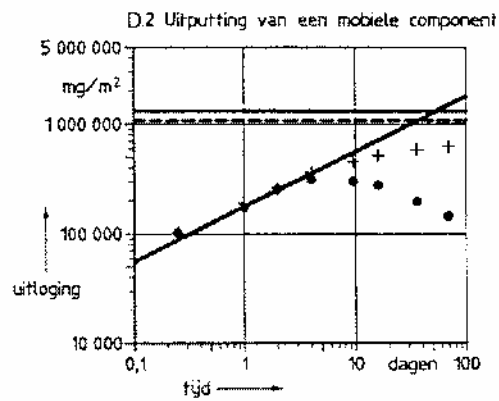
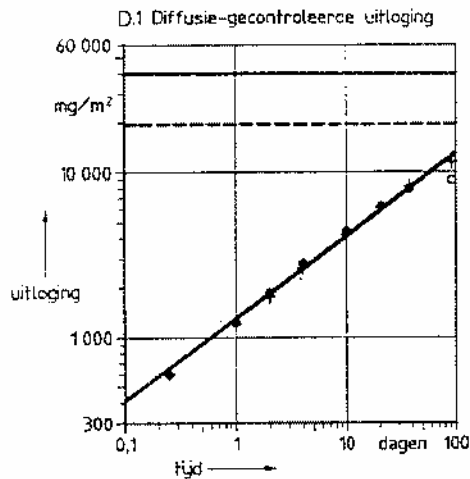
ε_8^* wordt bepaald volgens 8.1 en 8.2.1, waarbij in 8.1, formule (3) voor c_i wordt ingevuld $c_i = \text{OBG}$, indien de concentratie van een component in een fractie lager is dan dan de OBG.

De bovengrens voor de uitloging over een periode T vanaf het begin van de uitloging is dan:

$$\varepsilon_T = 5 \times \varepsilon_{64} \times \sqrt{(T/64)} \quad (11)$$

Tijdens het validatieonderzoek is nagegaan hoe groot de afwijking in de waarde van pD_e kan zijn wanneer $sd_{rc} > 0,5$. In dat geval kan de richtingscoëfficiënt rc oplopen tot 1,5, zodat de waarde van pD_e een gehele eenheid $\log(m^2/s)$ lager wordt vastgesteld. Dit komt overeen met een 10 maal zo hoge diffusiecoëfficiënt, hetgeen een ruim 3 maal zo hoge uitloging betekent. Omdat binnen de meetperiode van de diffusieproef de waarde van pD_e soms nog verder afneemt door veranderingen in de chemische omstandigheden (bijvoorbeeld bij uitloging van lood uit een reducerend materiaal), is in de formule voor ε_T een factor 5 gehanteerd als de te beschouwen bovengrens.

Bijlage D

Grafische representatie van diffusie-gecontroleerde uitloging
in bijzondere gevallen

Legenda:

- + gemeten cumulatieve uitloging volgens 8.2.1., formule (4)
- rekenkundige cumulatieve uitloging volgens 8.2.2., formule (5)
- rechte lijn door gegevenspunten met $rc = 0,5$
- bovengrens op basis van het vaste-stofgehalte
- - - bovengrens op basis van de beschikbaarheid proef