

BESCHIKBAARHEID VOOR UITLOGING VAN ANORGANISCHE COMPONENTEN

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/II/A.9.3 van april 2001. Hier wordt een methode beschreven om de beschikbaarheid voor uitloging van anorganische componenten uit vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen te bepalen (beschikbaarheidsproef). Deze bepaling levert als resultaat de (cumulatieve) afgifte van componenten (in mg per kg droge stof) die onder extreme omstandigheden kan optreden. De gehalten aan componenten die in het eluaat worden aangetroffen, hebben geen directe relatie met het te verwachten uitloggedrag van het desbetreffende materiaal onder praktijkomstandigheden.

2 PRINCIPE

De beschikbaarheidsproef heeft als doel aan te geven, welke hoeveelheid van een bepaalde component kan uitloggen, indien een materiaal in aëroob milieu aan extreme omstandigheden wordt blootgesteld (zoals op zeer lange termijn, na desintegratie van het materiaal, na volledige oxidatie en/of bij opheffing van het zuurneutraliserend vermogen).

De beschikbaarheid voor uitloging wordt bepaald door een monster van het fijngemalen materiaal tweemaal achtereenvolgens met water te extraheren bij een verhouding tussen vloeistof en vaste stof (L/S-waarde) van 50 l per kg droge stof, bij een opgelegde pH van respectievelijk 7 en 4, of een lagere pH-waarde indien het materiaal zelf de pH lager instelt. Op basis van de resultaten van deze beschikbaarheidsproef kan worden berekend in welke hoeveelheden de verschillende, in een bouw materiaal of afvalstof aanwezige anorganische componenten voor uitloging beschikbaar zijn. Tevens kan uit de meetgegevens het zuurneutraliserend vermogen van het materiaal worden berekend.

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.

Voor de analysemethoden wordt verwezen naar Deel 2 van het CMA.

4 MONSTERBEHANDELING

Voor de uitvoering van de beschikbaarheidsproef in enkelvoud is een analysemonster nodig van (16 ± 2) g droge stof, waarvan het vochtgehalte (g) bekend is en waarvan minimaal 95 % (m/m) (droge stof) van de deeltjes een draadzeef van 125 μm kan passeren.

Voor de monsterneming van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen voor uitloogproeven, wordt geadviseerd gebruik te maken van de werkwijzen als beschreven in NEN 7300.

Indien het monster waaruit het analysemonster wordt verkregen een voorbehandeling moet ondergaan, wordt geadviseerd gebruik te maken van de werkwijzen als beschreven in NEN 7310.

Het vochtgehalte (g) van het analysemonster moet zijn bepaald aan een separaat deelmonster dat is gedroogd bij $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ volgens CMA/2/II/A.1.

Indien het voor de beschikbaarheidsproef bestemde monster moet worden voorgedroogd voor de bereiding van het analysemonster, mag dit niet bij hogere temperatuur dan 40°C gebeuren om te voorkomen dat er tijdens het droogproces componenten vervluchtigen of chemische omzettingen plaats hebben die van invloed zijn op het uitlooggedrag. Als het materiaal reeds fijn genoeg is, mag niet worden voorgedroogd.

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.

De onder 5.1, 5.6 en 5.7 genoemde toestellen moeten tevens zijn gekalibreerd.

- 5.1 analytische balans met een meetgebied tot ten minste 1000 g en een meetnauwkeurigheid beter dan ± 10 mg
- 5.2 bekerglas van PTFE of TPX met een inhoud van ten minste 1 l
- 5.3 afsluitbare flessen van kunststof
- 5.4 magnetisch roerstaafje van PTFE
- 5.5 magneetroertoestel
- 5.6 pH-meter met een meetnauwkeurigheid beter dan $\pm 0,05$ pH-eenheden
- 5.7 titrator met pH controle waarmee de pH automatisch op een constante waarde wordt gehouden
- 5.8 filtreerapparatuur, geschikt voor filtratie bij verhoogde of verlaagde druk
- 5.9 membraanfilters voor de filtreerapparatuur (5.8) met een poriëngrootte van $0,45 \mu\text{m}$, welke achtereenvolgens zijn gespoeld met salpeterzuur (6.1) en gedemineraliseerd water (6.2).
- 5.10 voorfilters voor de filtreerapparatuur (5.8) met een poriëngrootte van ten hoogste $1,5 \mu\text{m}$, welke achtereenvolgens zijn gespoeld met salpeterzuur (6.1) en gedemineraliseerd water (6.2).

6 REAGENTIA

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

7 PROCEDURE

De beschikbaarheid wordt 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 eluaat te analyseren volgens 7.3;
- de berekening 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 $\text{pH} = 2$ (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 Beschikbaarheidsproef

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

7.2.1 stap 1

Spoel het bekersglas achtereenvolgens voor met salpeterzuur en gedemineraliseerd water. Weeg dit bekersglas tot op 10 mg nauwkeurig. Breng het analysemonster over in het bekersglas en weeg opnieuw tot op 10 mg nauwkeurig. Het verschil tussen beide is de hoeveelheid vaste stof (m). Breng het roerstaafje over in het bekersglas en voeg een hoeveelheid gedemineraliseerd water toe van $50 \times m \pm 10 \text{ g}$ (m_w). Weeg tot op 1 g nauwkeurig en noteer de totale massa van bekersglas, vaste stof, roerstaafje en gedemineraliseerd water (m_{tot}).

Roer het mengsel met behulp van het magneetroerstoestel en stel de rotatiefrequentie zo in dat al het materiaal in suspensie wordt gebracht, maar voorkom dat door intensief roeren lucht in de vloeistof wordt geslagen, waardoor CO_2 kan worden opgenomen. Lees met behulp van de pH-meter na 1 min de momentane pH van de contactvloeistof af (pH_A), en na 10 min de gestabiliseerde pH (pH_B). Deel het materiaal op basis van de gemeten pH_A en pH_B in volgens het onderstaande schema:

- $\text{pH}_A > 10$: basisch reagerend
- $\text{pH}_A < 10$ en $\text{pH}_B > 7$: neutraal reagerend
- $4 < \text{pH}_B < 7$: zwak zuur reagerend
- $\text{pH}_B < 4$: zuur reagerend

Blijf roeren en voeg, bij een basisch of neutraal reagerend materiaal, salpeterzuur **via de titrator** toe tot $\text{pH} = 7 \pm 0,5$ en houdt de pH door zuurtoevoeging gedurende 3 u op $7 \pm 0,5$. Noteer de toegevoegde hoeveelheid salpeterzuur (V_1) tot op 1 ml nauwkeurig.

Bij een zwak zuur tot zuur reagerend materiaal, waarbij de pH zich op een lagere waarde dan 7 instelt, wordt geen zuur, maar ook geen base toegevoegd. In dit geval wordt de pH bepaald door het materiaal zelf.

Filtreer de suspensie over een membraanfilter. Indien de korrelgrootteverdeling van het analysemonster zo is dat het filter kan dichtslaan, moet tevens een voorfilter worden toegepast. Spoel niet na.

Bewaar het gefiltreerde eluaat in een afsluitbare fles.

Filtreren kan worden versneld door de grotere deeltjes in de suspensie eerst ca. 15 min te laten bezinken. Vervolgens wordt gedecanteerd over het membraanfilter, waarna tenslotte de resterende suspensie wordt overgegoten.

7.2.2 stap 2

Breng het residu, inclusief het membraanfilter en het roerstaafje, terug in het bekeerglas. Spoel de filtreerapparatuur na met gedemineraliseerd water en breng de spoelvloeistof over in het bekeerglas. Voeg vervolgens zoveel gedemineraliseerd water toe, dat de totale massa van bekeerglas, residu, filter(s), roerstaafje en water weer gelijk is aan m_{tot} (tot op 1 g nauwkeurig).

Begin te roeren en voeg, bij een basisch, neutraal of zwak zuur reagerend materiaal, salpeterzuur via de titrator toe tot $\text{pH} = 4 \pm 0,1$ en houdt de pH gedurende 3 h op $4 \pm 0,1$. Noteer de toegevoegde hoeveelheid salpeterzuur (V_2) tot op 1 ml nauwkeurig.

Bij een zuur reagerend materiaal, waarbij de pH zich op een lagere waarde dan 4 instelt, wordt geen zuur, maar ook geen base toegevoegd. In dit geval wordt de pH weer bepaald door het materiaal zelf.

Filtreer de suspensie over een membraanfilter op dezelfde manier als omschreven in stap 1 (spoel niet na). Voeg het gefiltreerde eluaat toe aan het volgens stap 1 verkregen eluaat.

Schenk van het aldus verkregen samengestelde eluaat de voor analyse bestemde hoeveelheden over in passende flessen, 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 7.3 bepaalde concentraties daarvoor worden gecorrigeerd.

7.3 Analyse

Analyseer de volgens 7.2.2 verkregen eluaatmonsters.

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

8 BEREKENINGEN

8.1 Beschikbaarheid

Bereken voor elke component afzonderlijk de voor uitloging beschikbare hoeveelheid (beschikbaarheid), op basis van droge stof, met de formule:

$$U_{\text{bes}} = \frac{c}{f} \times \frac{(2V_0 + V_1 + V_2)}{m \times (1 - g)} \quad (1)$$

waarin:

U_{bes} = de beschikbaarheid van een component, in mg per kg droge stof;

c = de concentratie van die component in het eluaat in $\mu\text{g/l}$;

V_0 = het uit m_w afgeleide volume aan gedemineraliseerd water in de 1e stap, in ml;

V_1 = het toegevoegde volume aan salpeterzuur in de 1e stap, in ml;

V_2 = het toegevoegde volume aan salpeterzuur in de 2e stap, in ml;

m = de ingewogen hoeveelheid analysemonster, in g;

g = het vochtgehalte van het analysemonster, bepaald door droging bij 105°C , in g/g;

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

De in formule (1) bedoelde concentratie c is de oorspronkelijk in het eluaat aanwezige concentratie; de volgens 7.2 bepaalde meetwaarde moet worden gecorrigeerd voor de in 7.1.3 toegevoegde hoeveelheid conserveringsmiddel indien dit meer bedraagt dan 1 ml per 250 ml eluaat.

Indien de concentratie van een bepaalde component in het eluaat beneden de onderste bepalingsgrens ligt, moet voor die component de bovengrens van de beschikbaarheid worden berekend door in formule (1) c gelijk te stellen aan de onderste bepalingsgrens.

Uit de beschikbaarheid van een bepaalde component zoals hierboven berekend en het oorspronkelijke gehalte van die component in het analysemonster kan ook de "relatieve beschikbaarheid" worden berekend met de formule:

$$UP_{\text{bes}} = \frac{U_{\text{bes}}}{S_0} \times 100\% \quad (2)$$

waarin:

UP_{bes} = de relatieve beschikbaarheid, betrokken op een in de vaste stof aanwezige component, in % (m/m) droge stof;

U_{bes} = de beschikbaarheid van die component, in mg per kg droge stof;

S_0 = het oorspronkelijke gehalte van die component in het analysemonster, in mg per kg droge stof.

Dit gehalte moet zijn bepaald na een volledige ontsluiting, bijvoorbeeld volgens CMA/2/II/A.3.

8.2 Zuurneutraliserend vermogen

Naast de beschikbaarheid moet ook een indicatie van het zuurneutraliserend vermogen van het materiaal worden berekend uit de meetgegevens met de formule:

$$ZNV = f \times \frac{V_1 + V_2}{m \times (1 - g)} \times c(\text{HNO}_3) \quad (3)$$

waarin:

ZNV = een indicatie voor het zuurneutraliserend vermogen van het onderzochte materiaal, in mol per kg droge stof;

V_1 = het toegevoegde volume aan salpeterzuur in de 1e stap van de beschikbaarheidproef, in ml;

V_2 = het toegevoegde volume aan salpeterzuur in de 2e stap van de beschikbaarheidproef, in ml;

m = de ingewogen hoeveelheid analysemonster, in g;

g = het vochtgehalte, bepaald door droging bij 105°C, in g/g;

$c(\text{HNO}_3)$ = de molariteit van de toegevoegde hoeveelheden salpeterzuur (V_1 en V_2), in mol/l;

f = een dimensieloze factor: 1 ml.kg/l.g.

9 VERSLAG

Het verslag moet ten minste de volgende gegevens bevatten:

- verwijzing naar de referentie in het CMA, indien de beschikbaarheidsproef niet volledig conform werd uitgevoerd moeten alle afwijkingen gemotiveerd worden zoniet mag niet naar de referentie verwezen worden;
- de onderzochte componenten (inclusief inerte componenten, indien deze in het kader van de diffusieproef CMA/2/II/A.9.2 bepaald worden) en hun onderste bepalingsgrenzen;
- de gemeten concentraties en de berekende beschikbaarheid (in mg/kg) van de onderzochte componenten bij de overeenstemmende L/S-verhouding;
- bij analyseresultaten beneden de onderste bepalingsgrens moet voor de desbetreffende component de bovengrens van de beschikbaarheid worden berekend;
- facultatief: het berekende zuurneutraliserend vermogen in mol per kg;

OPMERKING:

De beschikbaarheidsproef maakt tevens deel uit van de diffusieproef (CMA/2/II/A.9.2). In dat geval dienen de gegevens overgenomen te worden in het analyseverslag van de diffusieproef.

10 REFERENTIES

- NEN 7341 (1994) - Uitloogkarakteristieken van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen. Uitloogproeven. Bepaling van de beschikbaarheid voor uitloging van anorganische componenten.