

BESCHIKBAARHEID VOOR UITLOGING VAN ANORGANISCHE COMPONENTEN

1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/II/A.9.3 van **januari 2006**.

Hier wordt een methode beschreven om de **maximale** beschikbaarheid voor uitloging van anorganische componenten uit vaste grond- en steenachtige materialen te bepalen (beschikbaarheidsproef).

De beschikbaarheidsproef heeft als doel aan te geven, welke hoeveelheid van een bepaalde component kan uitlogen, 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).

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 uitlooggedrag van het desbetreffende materiaal onder praktijkomstandigheden.

2 PRINCIPE

De beschikbaarheid voor uitloging wordt bepaald door een monster van het fijngemalen materiaal (95% < 125 µm) 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 grond-of steenachtig materiaal aanwezige anorganische componenten voor uitloging beschikbaar zijn.

Tevens kan uit de meetgegevens het zuurneutraliserend vermogen van het materiaal worden berekend.

3 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 3.1, 3.6 en 3.7 genoemde toestellen moeten tevens zijn gekalibreerd.

- 3.1 balans met een meetgebied tot ten minste **100 g**, respectievelijk 1000 g en een meetnauwkeurigheid beter dan ± 10 mg, **respectievelijk ± 1 g**
- 3.2 bekerglas **van glas of kunststof** met een inhoud van ten minste 1 l
- 3.3 **afsluitbare glazen of plastic (bijv. HDPE, PP, PTFE, PET) recipiënten voor het conserveren en bewaren van de eluaten.**
Voor anorganische componenten worden flessen van PE geprefereerd, behalve voor stalen waarin Hg wordt geanalyseerd
- 3.4 magnetisch roerstaafje van **inert materiaal**
- 3.5 magneetroestel
- 3.6 pH-meter met een meetnauwkeurigheid beter dan $\pm 0,05$ pH-eenheden

- 3.7 buret waarmee de pH automatisch op een constante waarde wordt gehouden (titrator met pH controle)
- 3.8 filtreerapparatuur die geschikt is voor filtratie bij verhoogde (< 0.5 Mpa; 5 bar) of verlaagde druk (werkend tussen 30 kPa en 70 kPa; 300 - 700 mbar), die achtereenvolgens met salpeterzuur (4.2) en (ultra)puur water (4.3) is gespoeld.
- 3.9 niet eerder gebruikte membraanfilters voor de filtreerapparatuur (3.8) met een poriëngrootte van 0,45 µm
- 3.10 niet eerder gebruikte voorfilters voor de filtreerapparatuur (3.8) met een poriëngrootte van ten hoogste 1,5 µm
- 3.11 breek en/of maalapparatuur, bijv. mortier of maalmolen
- 3.12 zeefapparatuur met nominale maaswijdte van 125µm
- 3.13 monsterverdeler of uitrusting om te kwarteren (facultatief)

4 REAGENTIA

- 4.1 salpeterzuur van analytisch zuivere kwaliteit, met een concentratie $c(\text{HNO}_3) = (1 \pm 0,1) \text{ mol/l}$
- 4.2 salpeterzuur van analytisch zuivere kwaliteit, met een concentratie $c(\text{HNO}_3) = (0,2 \pm 0,1) \text{ mol/l}$
- 4.3 puur of ultrapuur water: gedemineraliseerd water, gedistilleerd water of water met een zelfde zuiverheid ($5 < \text{pH} < 7$), met een geleidbaarheid van ten hoogste 5 µS/cm.

5 MONSTERBEHANDELING

5.1 Monsterneming

De monsterneming moet gebeuren volgens gebruikelijke monsternemingsprocedures om een representatief laboratoriummonster te bekomen.

Het materiaal dat in het labo toekomt (laboratoriummonster) moet tenminste 100 g droge stof bedragen (bij een korrelgrootte van ca. < 1 mm). Afhankelijk van de maximum korrelgrootte kan het nodig zijn om de grovere deeltjes te verkleinen om zo te voldoen aan de regels voor monsterneming (zie ook CMA/A.9). Gebruik een monsterverdeler of kwarterer om het materiaal verder op te splitsen.

5.2 Monsterbereiding

Voor de uitvoering van deze methode moet ten minste 95% (massa) van het analysemonster een deeltjesgrootte hebben kleiner dan 125 µm. Indien het monster waaruit het analysemonster wordt verkregen een voorbehandeling (bijv. verkleinen van de deeltjesgrootte) moet ondergaan, wordt verwezen naar de werkwijzen monstervoorbehandeling zoals beschreven in CMA/5/A.1 t.e.m. A.9. Het materiaal (laboratoriummonster) wordt eerst gezeefd (3.12). Indien het grovere materiaal meer dan 5% (massa) bedraagt, wordt de volledige grovere fractie verkleind (3.11). Niet-breekbaar materiaal (bijv. metallische deeltjes zoals moeren, bouten, schroot) wordt verwijderd en het gewicht en de aard ervan wordt genoteerd. Na eventuele verkleining wordt het verkleinde en het gezeefde materiaal samengebracht en gehomogeniseerd (met uitzondering van het niet-breekbaar materiaal). Uit dit gehomogeniseerde materiaal wordt het analysemonster genomen.

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.

Ten gevolge van het breken, malen en/of zeven kan contaminatie van het materiaal optreden zodanig dat dit de uitloging van belangrijke componenten beïnvloedt, bijv. Co en W bij brekers/malers uitgerust in wolraamcarbide, of Cr, Ni, Mo en V uit roestvaststalen breek/maaltoestellen.

5.3 Bepaling van het droge stof gehalte (%)

Het analysemonster bekomen na 5.2 wordt niet verder gedroogd.

Het droge stofgehalte ds van het analysemonster moet bepaald worden op een separaat deelmonster dat gedroogd is bij $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ volgens CMA 2/II/A.1 (droogrest).

5.4 Analysemonster

Voor de uitvoering van de beschikbaarheidsproef in enkelvoud is een analysemonster (m_0) nodig van (16 ± 2) g droge stof, waarvan het droge stofgehalte ds bekend is en waarvan minimaal 95 % (m/m) (droge stof) van de deeltjes kleiner is dan $125 \mu\text{m}$.

6 PROCEDURE

De beschikbaarheid wordt bepaald door achtereenvolgens:

- de eisen aan de te analyseren eluaatmonsters vast te stellen volgens 6.1;
- de beschikbaarheidsproef uit te voeren volgens 6.2;
- het eluaat te analyseren volgens 6.3;
- de berekening uit te voeren volgens hoofdstuk 7.

6.1 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;
- 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.

Opmerking 1: Om veranderingen in het eluaat door fysische, chemische of biologische reacties te voorkomen, moeten eluaatmonsters zo goed mogelijk worden geconserveerd en bewaard. 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.

Opmerking 2: Indien de hoeveelheid eluaat uit de eerste fractie van de kolomproef niet toereikend is voor het analyseren van alle te bepalen componenten volgens de daarbij geselecteerde analysemethoden, dient de beschikbaarheidsproef meervoudig uitgevoerd te worden.

6.2 Beschikbaarheidsproef

De beschikbaarheidsproef wordt in twee stappen uitgevoerd bij een temperatuur van $20 \pm 5^\circ\text{C}$.

6.2.1 stap 1

Spoel het bekersglas achtereenvolgens voor met salpeterzuur (4.1) en (ultra)puur water (4.3). Weeg dit bekersglas tot op 10 mg nauwkeurig. Breng het analysemonster (5.4) over in het bekersglas en weeg opnieuw tot op 10 mg nauwkeurig. Het verschil tussen beide is de hoeveelheid vaste stof (m).

Bepaal de droge massa van het analysemonster in het bekersglas volgens:

$$m_0 = m \times ds \quad (1)$$

waarin:

m_0 = de massa van het analysemonster in het bekersglas, in g droge stof;
 m = de door verschilweging bepaalde hoeveelheid analysemonster, in g;
 ds = het droge stofgehalte (m/m) van het analysemonster in het bekersglas bepaald volgens CMA 2/II/A.1.

Breng het roerstaafje over in het bekersglas en voeg een hoeveelheid (ultra)puur water (4.3) toe van $50 \times m_0 \pm 10$ g (m_w). Weeg tot op 1 g nauwkeurig en noteer de totale massa van bekersglas, vaste stof, roerstaafje en water (m_{tot}).

Opmerking 3: De massa m_w correspondeert met een volume V .

Roer het mengsel met behulp van het magneetroertoestel (3.5) 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 $\text{pH}_B > 7$: zwak basisch reagerend
- $4 < \text{pH}_B < 7$: zwak zuur reagerend
- $\text{pH}_B < 4$: zuur reagerend

Blijf roeren.

Voeg, bij een zwak basisch (of neutraal) reagerend materiaal, tenzij bekend is dat het analysemonster meer dan 5% carbonaat bevat, 0,2 M salpeterzuur (4.2) via de titrator (3.7) toe tot een pH-waarde van 7,0 is bereikt.

Voeg, bij een basisch reagerend materiaal en/of als het analysemonster meer dan 5% carbonaat bevat, 1M salpeterzuur (4.1) via de titrator (3.7) toe tot een pH-waarde van 7,0 is bereikt. Dit is de eerste aanlooffase.

Opmerking 4: Indien de pH na 20 minuten de ingestelde waarde nog niet heeft bereikt, dient handmatig extra zuur gedoseerd te worden totdat de pH binnen bijv. 0,1 pH-eenheid gelijk is aan de ingestelde waarde

Houd na deze aanlooffase de pH gedurende 3 u op $7,0 \pm 0,5$.

Noteer de molariteit (4.1 of 4.2) en 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.

Opmerking 5: De nauwkeurigheid van de pH-regeling hangt onder meer af van de instellingen van de titrator en van de gebruikte zuurconcentratie. De pH mag in de eerste stap niet meer dan 0,5 pH-eenheid afwijken van de ingestelde van 7.

Opmerking 6: De maximaal aanvaardbare toename in L/S-waarde door de zuurdosering wordt beschouwd als 10%. Het gebruik van andere (meer geconcentreerde) zuurconcentraties is toegelaten om hieraan tegemoet te komen. De pH-regeling met hogere zuurconcentraties verloopt voor heel wat materialen echter moeilijker.

Opmerking 7: Het verdient de aanbeveling de pH tijdens de proef te registreren, teneinde de uitvoering van de proef achteraf te kunnen controleren.

Filtreer de suspensie binnen 1 h na beëindiging van de zuurdosering over een 0.45µm filter (3.8 en 3.9). Indien de korrelgrootteverdeling van het analysemonster zo is dat het filter kan dichtslaan, moet tevens een voorfilter (3.10) worden toegepast.

Opmerking 8: Bij vacuümfiltratie zijn de filtratietijden doorgaans veel langer, ten gevolge van de lagere drijvende kracht (drukverschil over het materiaal) en mede ten gevolge van het kleinere filteroppervlak bij vacuümfiltratie (vaak 5 cm) t.o.v. drukfiltratie (> 10 cm). De uitloging kan heid door beïnvloed worden. Drukfiltratie verdient daarom de voorkeur boven vacuümfiltratie bij materialen met veel fijne deeltjes en/of een hoog gehalte organisch stof.

Opmerking 9: 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.

Bewaar het gefiltreerde eluaat in een afsluitbare fles.

6.2.2 stap 2

Breng het residu, inclusief het membraanfilter en het roerstaafje, terug in het bekersglas (3.2). Spoel de filtreerapparatuur (3.8) na met water (4.3) en breng de spoelvloeistof over in het bekersglas. Voeg vervolgens zoveel (ultra)puur water (4.3) toe, dat de totale massa van bekersglas, residu, filter(s), roerstaafje en water weer gelijk is aan m_{tot} (tot op 1 g nauwkeurig).

Begin te roeren.

Voeg, bij een zwak zuur reagerend materiaal, tenzij bekend is dat het analysemonster meer dan 5% carbonaat bevat, 0,2 M salpeterzuur (4.2) via de titrator (3.7) toe tot een pH-waarde van 4,0 is bereikt.

Voeg, bij een (zwak) basisch reagerend materiaal en/of als het analysemonster meer dan 5% carbonaat bevat, 1M salpeterzuur (4.1) via de titrator (3.7) toe tot een pH-waarde van 4,0 is bereikt. Dit is de tweede aanloopfase.

Opmerking 10: Indien de pH na 20 minuten de ingestelde waarde nog niet heeft bereikt, dient handmatig extra zuur gedoseerd te worden totdat de pH binnen bijv. 0,1 pH-eenheid gelijk is aan de ingestelde waarde

Houd na deze aanloopfase de pH gedurende 3 u op $4,0 \pm 0,5$.

Noteer de molariteit (4.1 of 4.2) en 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 0.45 µm filter (3.8 en 3.9) op dezelfde manier als omschreven in stap 1. Voeg het gefiltreerde eluaat toe aan het volgens stap 1 verkregen eluaat.

Verdeel van het aldus verkregen samengestelde eluaat (na goed opschudden) in een gepast aantal deelmonsters voor de verschillende chemische analyses. Conserveer en bewaar de geconserveerde (deel)eluat in goed afsluitbare monsterflessen (3.3) rekening houdend met de richtlijnen in CMA/1/B (conservering en recipiënten).

6.3 Analyse

Bepaal de concentratie van de op te volgen componenten in het eluaat conform de analysemethoden beschreven in CMA/2/I (anorganische analysemethoden/water).

Indien meer dan 1 ml conserveringsmiddel per 250 ml eluaat nodig is, moeten de volgens 6.3 bepaalde concentraties daarvoor worden gecorrigeerd in de berekeningen (7).

6.4 Blanco test

Een volume uitloogvloeistof (4.3) van 800 ml wordt in een bekeerglas (3.2) en met behulp van de titrator (3.7) op pH=4,0 ± 0.5 gebracht. Deze vloeistof wordt gedurende minimaal 3 uur in een gelijkaardige uitloogrecipiënt en op dezelfde wijze als de routinestalen geroerd. Filtreer en conserveer het blanco eluaat volgens de in 6.2 en 6.3 gegeven aanwijzingen.

De eluat van de blanco test moeten aan de volgende minimumvoorwaarde voldoen:

- de concentratie van elke component die wordt beschouwd in het eerste blanco eluaat moet kleiner zijn dan 10% van het relevant criterium

Als deze voorwaarden niet worden vervuld, dient de blanco procedure herhaald te worden. De resultaten van de blanco test worden niet afgetrokken van de resultaten van de uitloogtest.

Deze voorzorgsmaatregel houdt geen rekening met de handelingen uitgevoerd tijdens de voorbereiding van het analysemonster (breken, malen, zeven,...).

7 BEREKENINGEN

7.1 Beschikbaarheid

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

$$U_{bes} = \frac{c}{f} \times \frac{(2V_0 + V_1 + V_2)}{m_0} \quad (2)$$

waarin:

- U_{bes}= de beschikbaarheid van een component, in mg per kg droge stof;
 c = de concentratie van die component in het eluaat in µg/l;
 V₀ = het uit m_w afgeleide volume aan gedemineraliseerd water in de 1e stap, in ml;
 V₁ = 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_0 = de ingewogen hoeveelheid analysemonster, in g;
 f = een dimensieloze factor: 1000 $\mu\text{g}/\text{mg}$.

De in formule (2) bedoelde concentratie c is de oorspronkelijk in het eluaat aanwezige concentratie; de volgens 6.2 bepaalde meetwaarde moet worden gecorrigeerd voor de in 6.3 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 (2) c gelijk te stellen aan de onderste bepalingsgrens.

7.2 Relatieve beschikbaarheid

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:

$$UP_{\text{bes}} = \frac{U_{\text{bes}}}{S_0} \times 100\% \quad (3)$$

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.

7.3 Zuurneutraliserend vermogen

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

$$ZNV_7 = \frac{V_1 \times c_1^{\text{HNO}_3} \times f_2}{m_0} \quad (4)$$

$$ZNV_4 = \frac{(V_1 \times c_1^{\text{HNO}_3} + V_2 \times c_2^{\text{HNO}_3}) \times f_3}{m_0} \quad (5)$$

waarin:

- ZNV_7 = een indicatie voor het zuurneutraliserend vermogen van het onderzochte materiaal bij pH=7, in mol per kg droge stof;
 ZNV_4 = een indicatie voor het zuurneutraliserend vermogen van het onderzochte materiaal bij pH=4, 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_0 = de ingewogen hoeveelheid analysemonster, in g;
 $c_2^{\text{HNO}_3}$ = de molariteit van de toegevoegde hoeveelheden salpeterzuur (V_1 en V_2), in mol/l;
 f_2 = een omrekeningsfactor: 1 l x g/ml x kg;

$f_3 =$ een omrekeningsfactor: 1 l x g/ml x kg.

8 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;
- relevante informatie i.v.m. voorbehandeling van het analysemonster (methode van verkleinen, inclusief het drogen indien dit nodig was, fractie niet-breekbaar) en droge stofgehalte in %;
- 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 ds) 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 ds;

Opmerking 11: 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.

9 REFERENTIES

NEN 7371 (2004) - Uitloogkarakteristieken - Bepaling van de beschikbaarheid voor uitloging van anorganische componenten – Vaste grond- en steenachtige materialen