

Uitloging van anorganische componenten uit bodemmaterialen met de enkelvoudige schudproef

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Principe	3
3	Opmerkingen	3
4	Apparatuur en materiaal	3
5	Reagentia	4
6	Monsterbehandeling	4
6.1	<i>Monsterneming en -grootte</i>	4
6.2	<i>Monsterbereiding</i>	4
6.3	<i>Bepaling van het droge stofgehalte (%) en het relatief vochtgehalte (%)</i>	5
6.4	<i>Analyseportie</i>	5
7	Procedure	6
7.1	<i>Uitvoering van de enkelvoudige schudtest</i>	6
7.1.1	<i>voorbereiding</i>	6
7.1.2	<i>uitloogstap</i>	6
7.1.3	<i>scheiding vloeistof-vaste stof</i>	7
7.2	<i>Analyse</i>	7
7.3	<i>Blanco test</i>	7
8	Berekeningen	8
9	Kwaliteitscontrole	8
10	Verslag	8
11	Referenties	9

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/II/A.19 van **november 2019**.

Deze methode beschrijft een test die informatie geeft over de uitloging uit bodem en bodemmaterialen bij een vloeistof-tot-vaste-stof verhouding (L/S) van 10 l/kg ds. **Deze schudproef is eveneens van toepassing op zeefzand bij de zelfcontrole in het kader van het eenheidsreglement voor gerecycleerde granulaten** <https://www.ovam.be/gerecycleerdegranulaten>.

Deze methode is geschikt voor bepaling van de uitloging van anorganische componenten. De methode is van toepassing op partijen die redelijkerwijs kunnen aanzien worden als bodem. Het testmateriaal heeft een korrelgrootte kleiner dan of gelijk aan 4 mm (met of zonder verkleining).

Het resultaat van deze bepaling is de afgifte van componenten (in mg per kg droge stof) die optreedt onder de experimentele testcondities, zoals hierna beschreven.

2 PRINCIPE

Het testmateriaal, met een deeltjesgrootte kleiner dan of gelijk aan 4 mm (met of zonder deeltjesgrootteverkleining) wordt gedurende 24 uren in contact gebracht met de uitloogvloeistof (ultrapuur water). De methode is gebaseerd op de aanname dat een evenwichtstoestand (of een bijna-evenwichtstoestand) wordt bereikt tussen de vloeistof en de vaste fasen gedurende de testperiode. Na 24 uren wordt het vaste residu afgescheiden door filtratie met verhoogde druk. De concentraties van de uitgeloopte componenten in het gefiltreerde supernatant (eluaat) worden bepaald volgens de methoden beschreven in CMA/2/I (anorganische analysemethoden/water). Na de test worden de uitloogomstandigheden geregistreerd: pH en geleidbaarheid van de uitloogvloeistof (redoxpotentiaal is facultatief) zoals deze opgelegd worden door het testmateriaal.

3 OPMERKINGEN

Deze methode geeft informatie over de uitloging uit bodem.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 4.1 afsluitbare HDPE, PP of borosilicaatglazen, uitloogrecipiënten met een inhoud van 1000 ml. De glazen flessen moeten een afsluiting hebben van inert materiaal, vb. PTFE.

Opmerking 1: Voor niet-geconserveerde monsters voor Hg-analyses moeten glazen flessen gebruikt worden (risico op Hg contaminatie door atmosferisch Hg).

- 4.2 overkopmenger (werkzaam bij 5 omwentelingen/min) of rollenbank welke een snelheid van de uitloogrecipiënten induceert van 10 omwenteling/min.
- 4.3 filtreerapparatuur, geschikt voor filtratie bij verhoogde druk (minimaal 0,3 MPa; 3 bar) en voor filters met diameter 142 mm

- 4.4 niet eerder gebruikte membraanfilters met diameter 142 mm voor de filtreerapparatuur met een poriëngrootte van 0,45 μm . De membraanfilters zijn glasvezelfilters zonder organische lijmen, of bestaan uit geregenereerd cellulose (bijv. S&S RC55 of vergelijkbare kwaliteit), celluloseacetaat, PTFE.
- 4.5 analytische balans met een meetnauwkeurigheid beter dan $\pm 0,1$ g
- 4.6 pH-meter met een meetnauwkeurigheid beter dan $\pm 0,05$ pH-eenheden
- 4.7 geleidbaarheidsmeter met een meetnauwkeurigheid beter dan 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$
- 4.8 redoxpotentiaalmeter (facultatief)
- 4.9 maatcilinders voor volumebepaling, met een meetnauwkeurigheid van 1%
- 4.10 thermometers voor omgevingstemperatuur en temperatuur van de eluaten
- 4.11 monsterrecipiënten (flessen) voor bewaring eluaat
- 4.12 breekapparatuur: kaakbreker of gelijkwaardig
- 4.13 zeefapparatuur met nominale maaswijdte van 4 mm

Opmerking2: Ten gevolge van het zeven kan contaminatie van het materiaal optreden zodanig dat dit de uitloging van belangrijke componenten beïnvloedt, bijv. Cr, Ni, Mo uit roestvaststalen zeven of weekmakers uit kunststof zeven.

- 4.14 monsterverdeler of uitrusting om te kwarteren (facultatief)
- 4.15 centrifuge, werkend bij 2000 - 4000 g (facultatief)

5 REAGENTIA

Ultra puur water: gedemineraliseerd water, gedistilleerd water of water met een zelfde zuiverheid ($5 < \text{pH} < 7$), met een geleidbaarheid van ten hoogste 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

6 MONSTERBEHANDELING

6.1 MONSTERNEMING EN -GROOTTE

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

De hoeveelheid materiaal die aan het labo geleverd wordt (laboratoriummonster) moet tenminste de inhoud van een 2 liter-recipiënt bedragen (recipiënt dient volledig gevuld te zijn). Hieruit wordt volgens **CMA/5/B.3 en CMA/5/B.4** een analysemonster bereid van 1 liter.

6.2 MONSTERBEREIDING

Voor de uitvoering van deze testmethode moet ten minste 95% (massa) van het analysemonster een deeltjesgrootte hebben kleiner dan 4 mm. Hiertoe wordt het materiaal (laboratoriummonster) gezeefd en wordt de zeefrest gewogen. Indien de zeefrest minder dan 5% (massa) bedraagt, wordt de zeefrest terug bij de zeefdoorval gevoegd en gehomogeniseerd. Indien het grovere materiaal (zeefrest) meer dan 5% (massa) bedraagt, wordt de volledige grovere fractie verkleind. Het materiaal mag in geen geval fijngemalen worden. Niet-breekbaar materiaal (bijv. metallische deeltjes zoals moeren, bouten, schroef) wordt verwijderd en het gewicht en de aard ervan wordt genoteerd. De methode van verkleinen wordt eveneens gedocumenteerd en gerapporteerd. Na

eventuele verkleining wordt het verkleinde en het gezeefde materiaal gemengd (met uitzondering van het niet-breekbaar materiaal).

Uit het gehomogeniseerde materiaal wordt het analysemonster genomen.

Indien het materiaal niet kan worden gebroken of gezeefd omwille van zijn vochtigheid, mag het worden voorgedroogd. Dit mag niet bij hogere temperatuur dan 40°C gebeuren.

OPMERKINGEN

Ten gevolge van het breken en zeven kan contaminatie van het materiaal optreden zodanig dat dit de uitloging van belangrijke componenten beïnvloedt, bijv. Co en W bij kaakbrekers uitgerust in wolframcarbide, of Cr, Ni, Mo en V uit roestvaststalen breek- of zeeftoestellen.

Vezelachtige materialen en plastics kunnen meestal verkleind worden na cryogene behandeling.

Drogen kan leiden tot oxidatie en/of carbonatatie. Indien het materiaal als niet-geoxideerd of niet-gecarbonateerd materiaal dient getest te worden, moet het droogproces onder inerte atmosfeer uitgevoerd worden.

Er kunnen belangrijke verschillen optreden in de resultaten van de uitloogtest die afhankelijk zijn van de methode van verkleinen en van het materiaal zelf. Verschillen te wijten aan verschillen in deeltjesgrootte kunnen bepaald worden door het bepalen van de deeltjesgrootteverdeling. Voor zeer smalle verdelingen kunnen die verschillen groot worden, vooral bij de grotere deeltjesgrootten.

6.3 BEPALING VAN HET DROGE STOFGEHALTE (%) EN HET RELATIEF VOCHTGEHALTE (%)

Het analysemonster bekomen na §6.2 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).

Het relatief vochtgehalte rv (%) is de verhouding tussen de massa water aanwezig in het materiaal en de massa van het overeenkomend gedroogd materiaal. Het relatief vochtgehalte wordt in rekening gebracht bij het vaststellen van de L/S-verhouding. Voor de bepaling wordt verwezen naar CMA/2/II/A.1. De berekening van het relatief vochtgehalte rv, uitgedrukt in %, is als volgt:

$$\text{relatief vochtgehalte rv} = \frac{m_b - m_c}{m_c - m_a} \cdot 100 \quad (\%) \quad (1)$$

met

m_a = massa van de lege kroes, in g

m_b = massa van de kroes met nat monster, in g

m_c = massa van de kroes met gedroogd monster, in g

6.4 ANALYSEPORTIE

Voor het uitvoeren van de enkelvoudige schudproef in enkelvoud wordt, uit het analysemonster, bekomen na §6.2, een analyseportie genomen met een natte massa overeenkomstig met $0.090 \text{ kg} \pm 0.005 \text{ kg}$ droge stof, met gekend droge stofgehalte en relatief vochtgehalte rv (6.3), en waarvan de deeltjesgrootte kleiner is dan 4 mm.

7 PROCEDURE

De enkelvoudige schudtest wordt uitgevoerd bij kamertemperatuur (20 ± 5 °C).

7.1 UITVOERING VAN DE ENKELVOUDIGE SCHUDTEST

7.1.1 VOORBEREIDING

Weeg volgens formule (2) een hoeveelheid nat analysemonster m_w in, gelijk aan $0,090 \text{ kg} \pm 0.005$ kg droge stof (m_D). Het analysemonster wordt bekomen door verdelen of kwarteren.

$$m_w = \frac{m_D}{ds} \times 100 \quad (2)$$

waarin:

ds = droge stof gehalte (%)

m_D = massa van benodigde hoeveelheid monster uitgedrukt in droge stof (kg ds)

m_w = overeenkomstige massa van het in te wegen nat monster (kg)

Met het oog op de vereisten voor een minimale hoeveelheid aan vloeistof bestemd voor analyse, kan het nodig zijn om een grotere hoeveelheid analysemonster te gebruiken, en een overeenkomend groter volume uitloogvloeistof. Deze afwijking van de methode dient vermeld te worden in het verslag.

Breng dit analysemonster kwantitatief over in een 1000 ml-recipient.

Opmerking 3: Het volume van 1000 ml is gekozen in combinatie met de massa van 90 g ds om de vrije ruimte (hoeveelheid lucht) in de fles boven de uitloogvloeistof te minimaliseren. Indien hiervan afgeweken wordt, moet dit gerapporteerd worden. Men moet echter steeds trachten de vrije ruimte in de fles beperkt te houden.

7.1.2 UITLOOGSTAP

Voeg volgens formule (3) een hoeveelheid uitloogvloeistof L toe, zodat een vloeistof-tot-vaste stof verhouding (L/S) gelijk aan $10 \text{ l/kg ds} \pm 2\%$ gerealiseerd wordt tijdens de extractie. Noteer het volume toegevoegde uitloogvloeistof en de overeenkomstige L/S-ratio. Zorg ervoor dat een goede menging bereikt wordt van vaste stof en vloeistof.

$$L = \left(10 - \frac{rv}{100}\right) \times m_D \quad (3)$$

waarin:

L = volume uitloogvloeistof (l)

m_D = massa droge stof van het monster (kg)

rv = relatief vochtgehalte (%)

Plaats de afgesloten fles onmiddellijk in het schudtoestel (4.2). Noteer de begintijd. Schud gedurende 24 uren $\pm 0,5$ uren bij een schudsnelheid gelijk aan 5 omwentelingen/min (overkopmenger) of 10 omwenteling/min (rollenbank). Dit moet bezinking van de vaste stof op de bodem van de fles gedurende de extractie vermijden. Registreer de temperatuur tijdens de uitloging.

7.1.3 SCHEIDING VLOEISTOF-VASTE STOF

Stop het schudtoestel na 24 uren $\pm$ 0,5 uren. Noteer de eindtijd van schudden.

Decanteer onmiddellijk (minimaal 200 ml) in drukfiltratie eenheid zodanig dat minimaal 150 ml filtraat wordt bekomen. Filtreer het eluaat over een membraanfilter van 0.45 μm , met behulp van een drukfilterapparaat. Spoelen van de filter met water of een ander solvent, na filtratie, is niet toegelaten. Noteer de eindtijd van de filtratie.

Opmerking 4: Indien het filtreren niet mogelijk is in een periode van 1 uur aan een eluaatsnelheid van ten minste 30 ml/cm²/uur (i.e. moeilijk te filtreren monsters) kan voorafgaandelijk aan de 0.45 μm filtratie centrifugatie (minimum 15 min bij 2000 tot 3000 g) worden toegepast. Deze procedure dient vermeld te worden in het verslag.

Opmerking 5: Voorafgaandelijk aan de filtratie is bezinking niet toegelaten.

7.2 ANALYSE

Meet onmiddellijk de pH ($\pm$ 0,1 pH-eenheid) volgens de methode CMA/2/I/A.1 van het eluaat (7.1.3). Noteer de pH-waarde en temperatuur.

Meet de geleidbaarheid ($\pm$ 1%) volgens de methode CMA/2/I/A.2.

Verdeel het eluaat (na goed opschudden) in een gepast aantal deelmonsters voor de verschillende chemische analyses. Conserveer en bewaar elk (deel)eluaat in gepaste recipiënten volgens de richtlijnen in CMA/1/B (conservering en recipiënten).

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

Indien meer dan 1 ml conserveringsmiddel per 250 ml eluaat nodig is, moeten de volgens 7.2 bepaalde concentraties daarvoor worden gecorrigeerd in de berekeningen (8).

7.3 BLANCO TEST

Een volume uitloogvloeistof van 0,95 liter wordt onderworpen aan de volledige testmethode (met uitzondering van de zeving, verkleining en verdelingsstap, maar inclusief de eluaatanalyse).

Ter controle van de reinigingsprocedure, dient de meting van de geleidbaarheid van de blanco traceerbaar te zijn.

Het eluaat van de blanco test moet aan de volgende minimumvoorwaarden voldoen: in het eluaat moet de concentratie van elke component die wordt beschouwd kleiner zijn dan 20% van de concentratie bepaald in het eluaat van het geteste materiaal; of de concentratie van elke component die wordt beschouwd moet kleiner zijn dan 20% van de concentratie in het eluaat van een limietwaarde waarmee de testresultaten vergeleken worden. De beschouwde componenten zijn al deze die ook bepaald worden in het eluaat van het geteste materiaal.

Als deze voorwaarden niet worden vervuld, dient de contaminatie verminderd 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 (zeven, verkleinen, verdelen,...).

8 BEREKENINGEN

De analyse van het eluaat geeft de concentratie van de componenten in het eluaat, in mg/l. Het uiteindelijke resultaat van de test wordt uitgedrukt als de uitgeloopte hoeveelheid van de component ten opzichte van de totale massa van het analysemonster, in mg/kg droge stof.

Bereken voor iedere component de uitgeloopte hoeveelheid (emissie E), op basis van de droge stof, met de formule:

$$E_{es} = c \times \left(\frac{L}{m_D} + \frac{rv}{100} \right) \quad (4)$$

waarin:

E_{es} = de uitgeloopte hoeveelheid van een component in de enkelvoudige schudproef bij $L/S = 10$ (in mg/kg droge stof)

c = de concentratie van die component in het eluaat (mg/l)

L = het volume uitloogvloeistof dat toegevoegd werd (l)

rv = het relatief vochtgehalte (in % van de droge massa, zoals berekend aan de hand van vergelijking 2)

m_D = de massa van het analysemonster, uitgedrukt in droge stof (kg ds)

De in formule (4) bedoelde concentratie c is de oorspronkelijk in het eluaat aanwezige concentratie; de volgens 7.2 bepaalde meetwaarde moet worden gecorrigeerd voor de toegevoegde hoeveelheid conserveringsmiddel indien dit meer bedraagt dan 1 ml per 250 ml eluaat.

9 KWALITEITSCONTROLE

- Waterkwaliteit conform de gestelde eisen in §5.1.
- Temperatuur van het laboratorium conform de gestelde eis in §7.
- Per meetreeks (=meetdag) wordt een procedure blanco volgens 7.3 uitgevoerd.
- Per meetweek wordt een reëel controlemonster uitloging opgestart. Hierbij worden minimaal pH en geleidbaarheid opgevolgd, alsook min. 2 relevante metalen (in functie van de uitloogbaarheid van het controlemonster) met concentratieniveau minimaal 2 x groter dan de bepalingsgrens.
- Facultatief: duplometing schudproef op een routinemonster.

10 VERSLAG

Het verslag moet minimaal volgende gegevens bevatten:

- verwijzing naar de referentie in het CMA. Indien de enkelvoudige schudproef voor uitgegegraven grond niet volledig conform werd uitgevoerd moeten alle afwijkingen gemotiveerd worden zoniet mag niet naar de referentie verwezen worden;
- voorbehandeling van het analysemonster (methode van verkleinen en/of drogen en/of verwijderde metalen voorwerpen indien dit nodig was, droge stofgehalte ds (%) en relatief vochtgehalte rv (%));
- uitvoerdatum van de proef;
- de verhouding vloeistof-tot-vaste stof in de proef;
- pH van het eluaat;
- de onderzochte componenten en hun bepalingsgrenzen in het eluaat;
- de gemeten concentraties van de onderzochte componenten in het eluaat op maximum 2 significante cijfers;
- de berekende uitloging (emissie) van de onderzochte componenten (in mg/kg ds) bij de overeenstemmende L/S-waarde. Bij analyseresultaten onder de bepalingsgrens moeten voor de emissie zowel een ondergrens als bovengrens aangegeven worden.

11 REFERENTIES

- EN 12457-2: Characterization of waste - Leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction); September 2002 (version accepted for publication as EN)
- ISO/TS 21268-2:2007 Soil quality - Leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil and soil materials -- Part 2: Batch test using a liquid to solid ratio of 10 l/kg dry matter