

NIEDERSÄCHSISCHES LANDESAMT FÜR  
BODENFORSCHUNG

HANNOVER

Bericht

des Referates N 2.7 „Analytik“

über

Inbetriebnahme einer Säulenelutionsanlage zur Durchführung von  
Perkolationsverfahren mit Aufwärtsströmung  
und Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der Messergebnisse

Sachbearbeiter:

B. Mieke

Erstellungsdatum:

11.04.2005

Archiv-Nummer:

0125400

## Inhaltsverzeichnis

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einführung</b>  | <b>5</b>  |
| <b>2</b> | <b>Versuchskonzeption</b>  | <b>6</b>  |
| 2.1      | Aufbau der Säulenelutionseinheit   | 6         |
| 2.2      | Packen der Säule   | 6         |
| 2.3      | Sättigen des Probenmaterials   | 7         |
| 2.4      | Beginn der Elution   | 7         |
| 2.5      | Blindproben  | 8         |
| <b>3</b> | <b>Auslaugungsverhalten unterschiedlicher Metallhüttenschlacken</b>  | <b>9</b>  |
| <b>4</b> | <b>Reproduzierbarkeit</b>  | <b>13</b> |
| <b>5</b> | <b>Diskussion</b>  | <b>15</b> |
| <b>6</b> | <b>Zusammenfassung</b>   | <b>18</b> |
| <b>7</b> | <b>Literatur</b>   | <b>20</b> |
| <b>8</b> | <b>Anhang</b>  | <b>21</b> |
| 8.1      | Darstellung der Entwicklung der Stoffkonzentrationen während der Elution (Probe 2350, Kupferhüttenschlacke)                | 21        |
| 8.2      | Darstellung der Entwicklung der Stoffkonzentrationen während der Elution (Probe 2436, Blei-Zink-Schlacke)                  | 24        |
| 8.3      | Darstellung der Entwicklung der Stoffkonzentrationen während der Elution (Probe 2641, MVA-Rohasche)                        | 27        |
| 8.4      | Darstellung der Entwicklung der Stoffkonzentrationen während der Elution (Probe 152211, Blei-Zink-Schlacke)                | 30        |
| 8.5      | Berechnung der Standardabweichungen der eluierten Stoffmengen (Summe aller Fraktionen)                                     | 33        |
| 8.6      | Verteilung der in der DIN EN 12457-4 ermittelten Wiederholstandardabweichungen (Ergebnisse der Validierungsuntersuchungen) | 35        |

## **Abbildungsverzeichnis**

|  |    |
|--|----|
| Abbildung 1: Zwei Einheiten der Säulenelutionsanlage zur Durchführung von Perkolationsverfahren mit Aufwärtsströmung | 4  |
| Abbildung 2: Schematischer Aufbau des Perkolationsversuches  | 6  |
| Abbildung 3: Veränderung der Calcium-Konzentrationen   | 9  |
| Abbildung 4: Veränderung der Aluminium-Konzentrationen   | 10 |
| Abbildung 5: Veränderung der Barium-Konzentrationen  | 11 |
| Abbildung 6: Veränderung der NPOC-Konzentrationen  | 11 |
| Abbildung 7: Veränderung der Kupfer-Konzentrationen  | 12 |
| Abbildung 8: Veränderung der Cadmium-Konzentrationen   | 13 |
| Abbildung 9: Veränderung der Aluminium-Konzentrationen   | 14 |
| Abbildung 10: Beispiele für die anfängliche Streuung und spätere Angleichung der Elementkonzentrationen              | 16 |
| Abbildung 11: Veränderung der Standardabweichungen in den ersten vier Fraktionen                                     | 17 |

## **Tabellenverzeichnis**

|  |    |
|--|----|
| Tabelle 1: Berechnung der Fraktionsvolumina und der kumulativen L/S-Verhältnisse | 7  |
| Tabelle 2: Verteilung der Standardabweichungen der eluierten Gesamtstoffmengen   | 14 |
| Tabelle 3: Verteilung der Wiederholstandardabweichungen aus der DIN EN 12457-4   | 15 |



**Abbildung 1: Zwei Einheiten der Säulenelutionsanlage zur Durchführung von Perkolationsverfahren mit Aufwärtsströmung**

# 1 Einführung

Seit einigen Jahren werden bei der Herstellung von Baustoffen wie Zemente und Mörtel, Ziegel, Strahlmittel u. a., aber auch bei Baumaßnahmen direkt, zum Beispiel im Straßenbau oder bei der Uferbefestigung, nicht mehr nur Zusatzstoffe natürlichen Ursprungs oder Gesteine verwendet, sondern in zunehmendem Maße auch Abfälle zur Verwertung.

Diese mineralischen Reststoffe fallen bei einer Vielzahl von industriellen und gewerblichen Arbeiten an. Beispielfhaft zu erwähnen sind Elektroofenschlacken und Kupolofenschlacken aus der Eisen- und Stahlverhüttung, Kupferhüttenschlacken sowie Aschen und Schlacken aus Müllverbrennungsanlagen. Auch zerkleinerter Bauschutt wird sehr häufig wieder dem Stoffkreislauf zugeführt.

Die Wiederverwertung dieser Stoffe ist aus ökonomischer Sicht sinnvoll, da hierdurch sowohl die natürlichen Ressourcen geschont werden, als auch wertvolle Deponieflächen nicht unnötig verbraucht werden.

Allerdings darf nicht außer Acht gelassen werden, dass Abfälle zur Verwertung durch unkontrollierte Abgabe von darin enthaltenen Schadstoffen, wie beispielsweise Schwermetalle, ein Umweltgefährdungspotenzial beinhalten können. Die Freisetzung dieses Potentials sollte vor Verwendung der entsprechenden Materialien ermittelt werden, um ein Schadstoff emittierendes Material eindeutig zu erkennen, und spätere aufwändige Sanierungsarbeiten zu vermeiden.

Zudem dürfen die bei seinem Einsatz möglicherweise freigesetzten Schadstoffe die schon jetzt geltenden rechtlich verbindlichen Werte nicht überschreiten.

Die bisher zur Prüfung der Stofffreisetzung eingesetzten Verfahren wie z. B. Laugungsversuche nach DIN EN 12457-4 (S4) oder EW 98 T (Trogversuch) liefern zwar schon verwertbare Ergebnisse und Aussagen, haben aber den Nachteil, dass das Auslaugungsverhalten des Probenmaterials nur in einem kleinen Zeitfenster von 24 Stunden und mit einem festen Wasser/Feststoffverhältnis von 10:1 ermittelt wird. Diese Versuchsbedingungen erlauben eine nur sehr eingeschränkte Aussage über das Elutionsverhalten vor Ort.

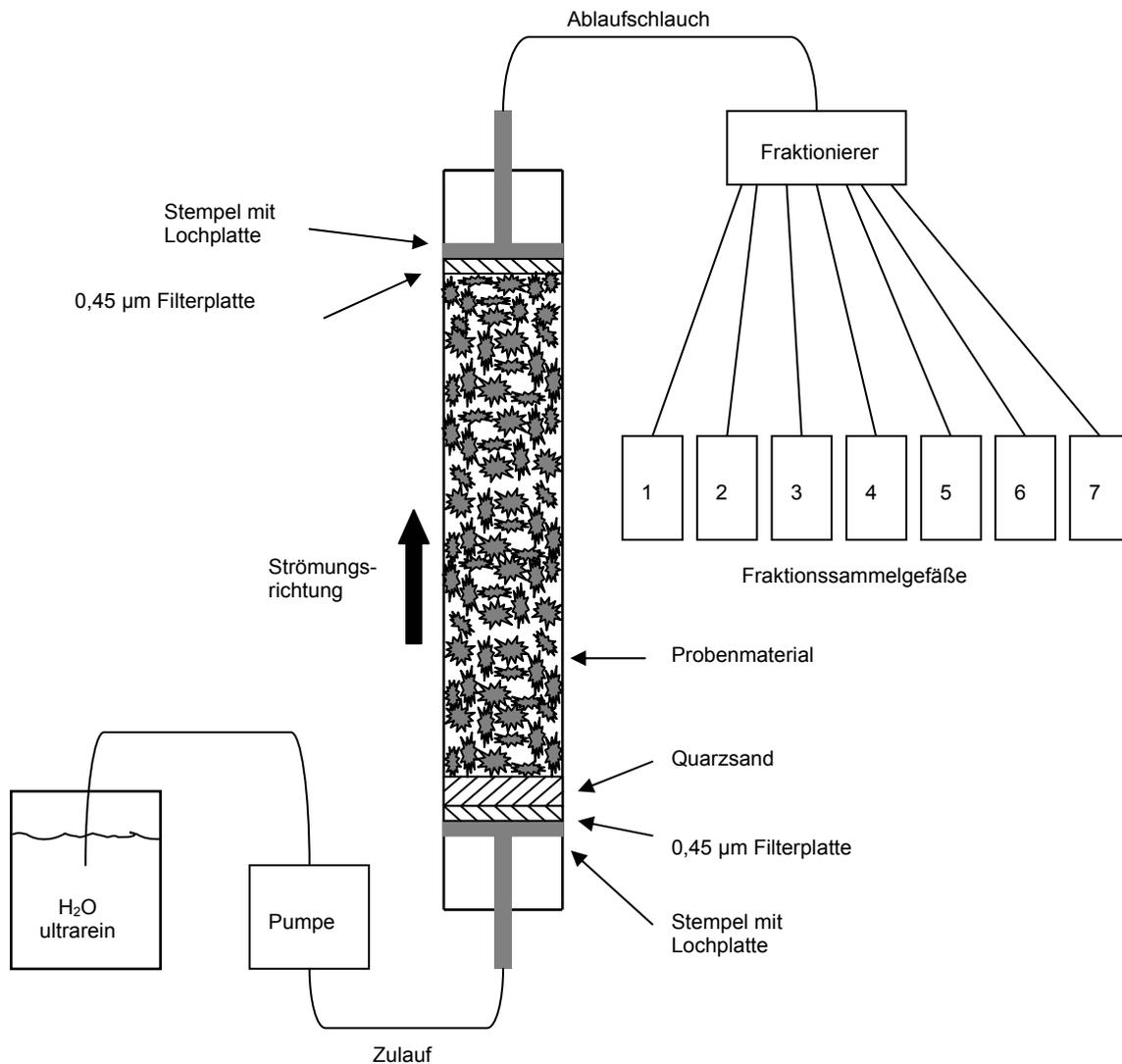
Aufbauend auf ersten Versuchen mit einer manuell gesteuerten, und in Anlehnung an die niederländische Norm NEN 7343 betriebenen Anlage, wurde nun eine automatisch gesteuerte Säulenelutionsanlage, welche nach der im Juni 2004 erschienenen technischen Spezifikation CEN/TS 14405 arbeitet, in Betrieb genommen (siehe Abbildung 1 auf Seite 4).

Diese Anlage erlaubt die zeitlich genau festgelegte Fraktionierung der Elutionslösung über einen Zeitraum von 35 Tagen bei 1000g eingesetztem Probenmaterial und bietet damit die Möglichkeit, Veränderungen im Auslaugungsverhalten des Probenmaterials nicht nur festzustellen, sondern auch zeitlich zuordnen zu können. Dieses ermöglicht in Zusammenhang mit den oben genannten Untersuchungsverfahren eine weitergehende Aussage zur Freisetzung von Inhaltsstoffen.

Die im Folgenden vorgestellten Untersuchungen bilden einen wichtigen Beitrag für die Aufstellung von genormten Verfahren im Rahmen des Abfallrechtes.

## 2 Versuchskonzeption

### 2.1 Aufbau der Säulenelutionseinheit



**Abbildung 2: Schematischer Aufbau des Perkolationsversuches**

### 2.2 Packen der Säule

Die Säule mit Filter und Auffanggefäßen wird erst mit Salpetersäure (ca. 1 – 5 Vol%) und dann mit ultrareinem Wasser gewaschen. Die trockene Säule wird am unteren Ende mit einem Stempel und einer  $0,45\text{-}\mu\text{m}$ -Filterplatte verschlossen. Darauf wird eine ca. 1 cm dicke Schicht aus gereinigtem und geglühtem Quarzsand aufgebracht. Diese Schicht dient dazu, die gleichmäßige Verteilung des Elutionsmittels über die gesamte Fläche der Säule zu gewährleisten. Die so vorbereitete Säule wird auf 1g genau ausgewogen.

Jetzt wird das Probenmaterial, nach einer eventuell vorher notwendigen Zerkleinerung auf eine Korngröße von <10 mm, in die Säule eingebracht und dabei, wie in der CEN/TS 14405 beschrieben, verdichtet. Dabei ist zu beachten, dass die Füllhöhe 30 cm ± 5 cm beträgt. Nach dem Packen wird die Säule erneut ausgewogen und die Masse der Probe berechnet. Idealerweise beträgt die Einwaage um 1000g.

Die Säule wird mit einer zweiten 0,45-µm-Filterplatte und einem oberen Stempel so verschlossen, dass kein Totvolumen vorhanden ist und anschließend in die Halterung eingebaut.

### 2.3 Sättigen des Probenmaterials

Die Säule wird mit Hilfe einer Pumpe langsam von unten her mit vollentsalztem Wasser gefüllt. Dabei ist darauf zu achten, dass das Probenmaterial vollständig mit Wasser gesättigt ist, der Ablaufschlauch aber leer bleibt.

In diesem Zustand ruht das Material drei Tage, damit sich ein Gleichgewichtszustand einstellen kann.

### 2.4 Beginn der Elution

Anhand der eingewogenen Trockenmasse sind die einzelnen Fraktionsvolumina zu berechnen wie in Tabelle 1 beschrieben.

Dabei ist

$L/S$  das endgültige Flüssig/Fest-Verhältnis [l/kg Trockenmasse]  
 $m_o$  die Trockenmasse der Messprobe [kg]

| Fraktion Nr. | Fraktionsvolumen [l]<br>(=L/S-Verhältnis mal Trockenmasse) | Kumulatives L/S-Verhältnis<br>(l/kg Trockenmasse) |
|--------------|--|---|
| 1            | $(0,1 \pm 0,02) \times m_o$                                | $0,1 \pm 0,02$                                    |
| 2            | $(0,1 \pm 0,02) \times m_o$                                | $0,2 \pm 0,04$                                    |
| 3            | $(0,3 \pm 0,05) \times m_o$                                | $0,5 \pm 0,08$                                    |
| 4            | $(0,5 \pm 0,1) \times m_o$                                 | $1,0 \pm 0,15$                                    |
| 5            | $(1,0 \pm 0,2) \times m_o$                                 | $2,0 \pm 0,3$                                     |
| 6            | $(3,0 \pm 0,2) \times m_o$                                 | $5,0 \pm 0,4$                                     |
| 7            | $(5,0 \pm 0,2) \times m_o$                                 | $10,0 \pm 0,7$                                    |

**Tabelle 1: Berechnung der Fraktionsvolumina und der kumulativen L/S-Verhältnisse**

Die Pumpe wird mit einer Förderleistung von 12 ml/h gestartet und das Eluat in das erste Sammelgefäß geleitet. Nachdem eine Teilmenge von ca. 12 bis 15 ml aufgefangen wurde, werden an dieser der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit bestimmt.

Nach dem Durchlaufen des Gesamtvolumens der ersten Fraktion werden wiederum der pH-Wert und die Leitfähigkeit bestimmt und mit der ersten Teilmenge verglichen. Weichen die pH-Werte der beiden Teilmengen um mehr als 0,5 pH-Einheiten voneinander ab, befindet sich die Probe nicht wie gefordert in einem Gleichgewichtszustand. Dieser muss hergestellt werden, z. B. durch Anwenden eines Zirkulationsverfahrens, bei dem die Elutionslösung während der dreitägigen Einstellphase nicht ruht, sondern ständig im Kreislauf durch die Probe fließt.

Sind die Abweichungen der pH-Werte geringer als 0,5 pH-Einheiten, werden beide Teilmengen vereinigt und ergeben die erste Fraktion. Der Versuch wird mit der Fließrate von 12 ml/h weitergeführt und die Fraktionen 2 bis 7 in die entsprechenden Sammelgefäße abgefüllt.

Die Fraktionsvolumina und die Elutionsdauer der einzelnen Fraktionen werden bestimmt und dokumentiert.

Die Eluate werden kräftig geschüttelt, die pH-Werte und die elektrischen Leitfähigkeiten gemessen und ebenfalls aufgezeichnet. Dann werden die Eluate für die verschiedenen chemischen Analysen in geeignete Teileluate aufgeteilt und entsprechend den zu analysierenden Elementen bzw. Bestandteilen präpariert.

## **2.5 Blindproben**

Zur Überprüfung des regulären Ablaufes der Säulenelution sind in regelmäßigen Abständen Blindproben durchzuführen. Dazu wird die leere Säule einschließlich der Ein- und Auslaufschläuche mit Hilfe der Pumpe mit Elutionsmittel gefüllt und ruhen gelassen.

Nach 2 Tagen wird die Säule durch den unteren Abschnitt entleert und die gesamte Lösung für die erste Blindprobe gesammelt.

Der Vorgang wird wiederholt und die zweite Blindprobe gewonnen.

Bei beiden Blindproben sind der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit zu bestimmen. Anschließend sind die Blindproben entsprechend der zu bestimmenden Elemente bzw. Bestandteile zu konservieren und zu analysieren.

Die Analyseergebnisse werden so berechnet, als würde es sich bei den Blindproben um die Fraktion mit dem L/S-Verhältnis von 1 handeln (Fraktion 5) und die Einwaage 1000g betragen.

Es muss sichergestellt werden, dass die Eluate dieser Blindproben die folgenden Mindestanforderungen erfüllen:

- bei dem ersten Eluat der Blindprobe muss die Konzentration jedes untersuchten Bestandteils weniger als 10 % der Konzentration betragen, die beim ersten Eluat des geprüften Materials bestimmt wurde
- die Leitfähigkeit des zweiten Eluates der Blindprobe muss  $< 2 \mu\text{S/cm}$  sein

Werden diese Anforderungen nicht erfüllt, ist eine Fehlerermittlung durchzuführen. Anschließend ist der gefundene Fehler zu beseitigen, z. B. eventuelle Verunreinigungen durch spezielle und wiederholte Reinigung zu reduzieren.

### 3 Auslaugungsverhalten unterschiedlicher Metallhüttenschlacken

Die Säulen wurden wie in 2.2 beschrieben mit Probenmaterial gefüllt, in die Halterungen eingebaut, mit den Zu- und Ablaufschläuchen verbunden und danach mit vollentsalztem Wasser gefüllt. Dabei ist darauf zu achten, dass keine Undichtigkeiten der Schlauchverbindungen auftreten.

Obwohl das Füllen der Säulen mit Wasser mit sehr geringer Fließgeschwindigkeit erfolgte, ließen sich kleinere Lufteinschlüsse im Probenmaterial nicht vermeiden. Es wurden keine weiteren zusätzlichen Maßnahmen ergriffen, diese Luft zu entfernen, da davon ausgegangen werden kann, dass eine absolut vollständige Sättigung mit Wasser auch unter „natürlichen“ Bedingungen wie Haldenlagerung oder Einbau nicht stattfinden würde.

Im weiteren Verlauf traten während der gesamten Laufzeit des Versuches keine gravierenden technischen Probleme an der Versuchsanordnung auf.

Die gewonnenen Fraktionen der Proben wurden vorschriftsmäßig weiter verarbeitet, gegebenenfalls konserviert und die Elementgehalte an einem ICP-OES bzw. IC bestimmt.

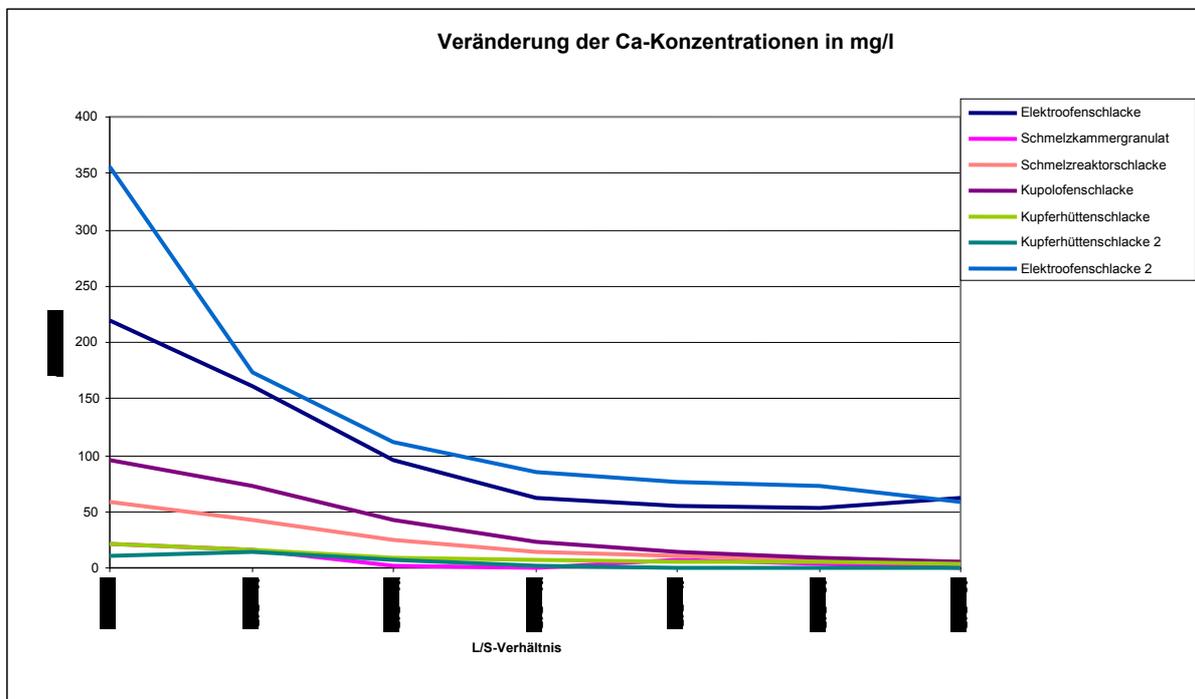


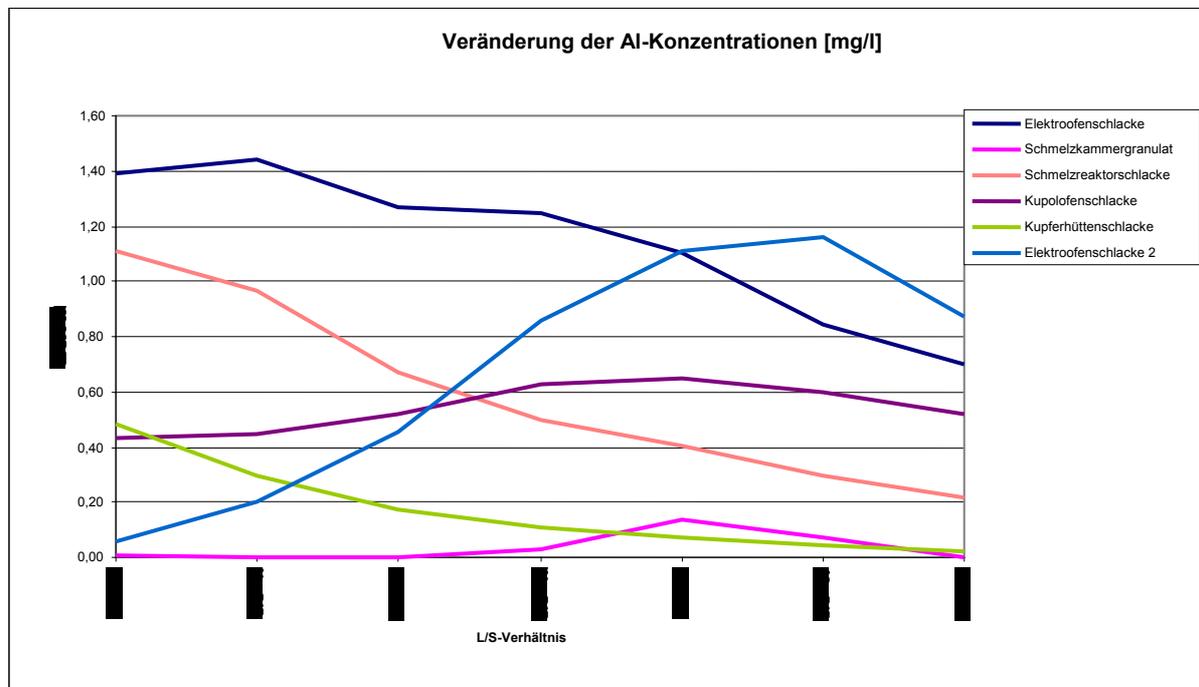
Abbildung 3: Veränderung der Calcium-Konzentrationen

Bei der Demontage der Säulenanlage zum Entfernen des Probenmaterials und zur Reinigung der Glasrohre müssen diese wieder von den Anschlussschläuchen getrennt werden. Dabei ist etwas von dem in der Säule befindlichen Wasser ausgelaufen, da die Schläuche über keine Absperrventile verfügten.

Aus diesem Grund sind diese nachträglich in die Zulaufschläuche eingebaut worden. Damit wird zum einen ein Verschmutzen der Anlage durch auslaufendes Wasser bei der Demontage vermieden, zum anderen werden die Pumpen und Schläuche während der Sättigungsphase entlastet und die Gefahr eines Zurückströmens des Wassers in die Vorratsgefäße vermieden.

In der Folge sind einige Grafiken für eine erste Auswertung der Elutionsverläufe dargestellt:

Die Konzentration an Calcium ist in den ersten Fraktionen bei den verschiedenen Materialien anfangs unterschiedlich hoch, nimmt aber in den nachfolgenden Eluatfraktionen rasch ab. Am besten zu erkennen ist dies bei den Elektroofenschlacken, da hier, verfahrenstechnisch bedingt, sehr hohe Calciumkonzentrationen vorhanden sind (Abbildung 3).

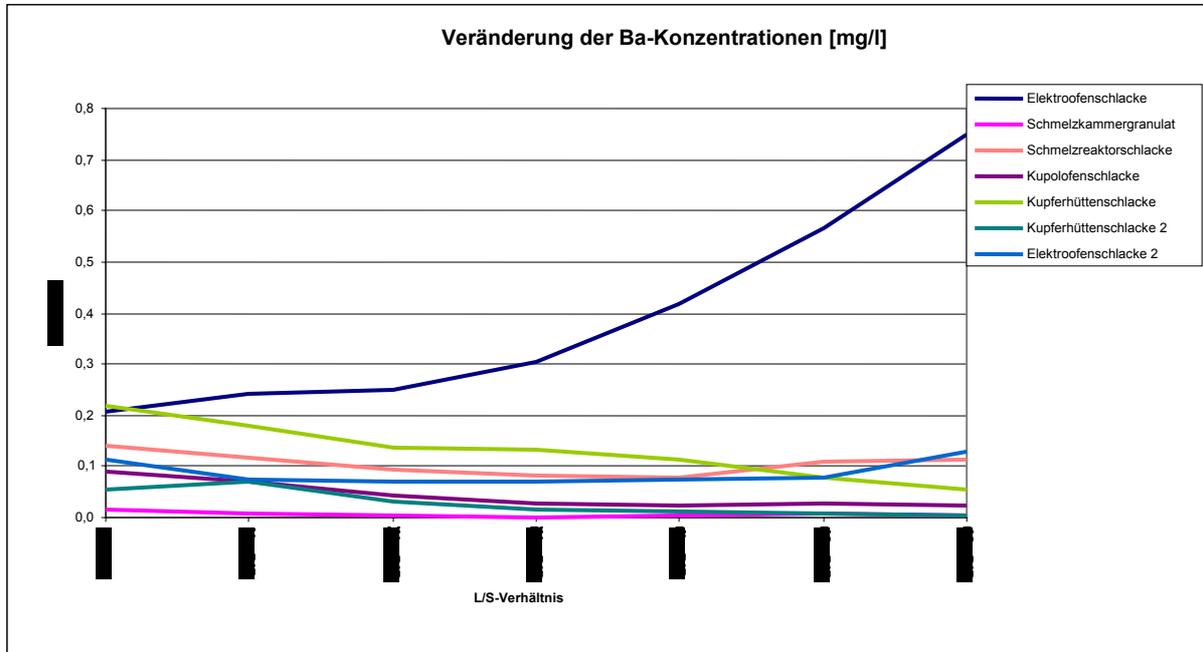


**Abbildung 4: Veränderung der Aluminium-Konzentrationen**

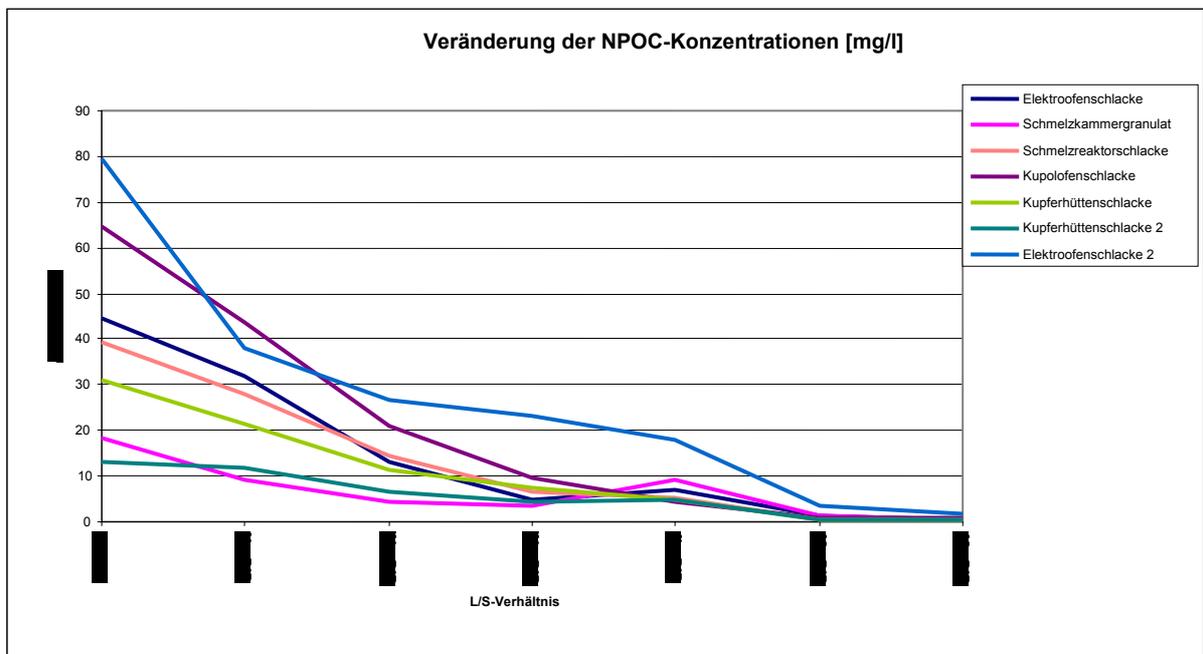
Die eluierbare Menge an Aluminium folgt bei diesen Materialien keiner festen Regel. Während bei der Kupolofenschlacke und dem Schmelzkammergranulat zuerst eine schwache und bei der Elektroofenschlacke 2 eine starke Zunahme der Aluminiumkonzentration im Eluat zu erkennen ist, nimmt diese zum Schluss wieder leicht ab. Bei den restlichen Proben ist eine kontinuierliche Abnahme der Al-Konzentrationen festzustellen (Abbildung 4).

Der Verlauf der Ba-Konzentrationen im Eluat überrascht hier auf den ersten Blick durch das Verhalten der Elektroofenschlacke. Während bei allen anderen Proben eine mehr oder weniger gleich bleibende Menge an Barium eluiert wurde, steigt die Ba-Konzentration bei der Elektroofenschlacke im zeitlichen Verlauf sehr stark an (Abbildung 5).

Dies kann aber dadurch erklärt werden, dass dieses Material auch eine große Menge Calcium (vermutlich als Calciumsulfat) enthält, welches leichter löslich ist als Bariumsulfat. Daher konnte das Barium erst in Lösung gehen, nachdem das Calcium bereits größtenteils aus dem Probenmaterial entfernt war.



**Abbildung 5: Veränderung der Barium-Konzentrationen**

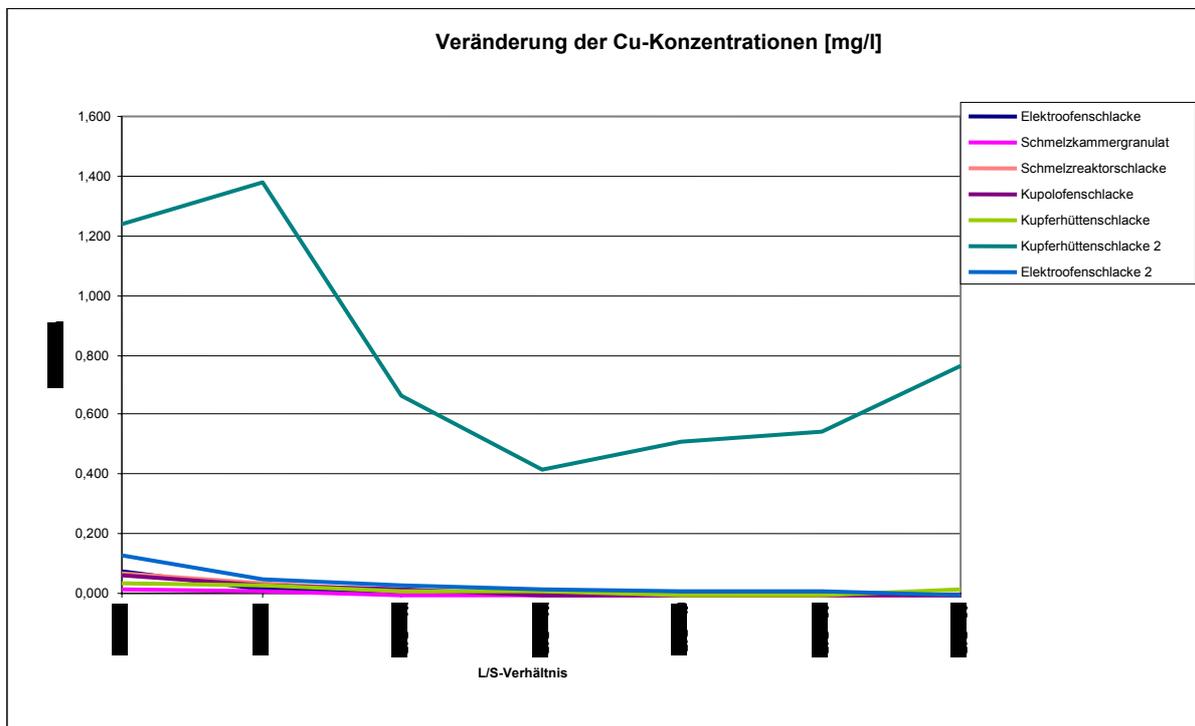


**Abbildung 6: Veränderung der NPOC-Konzentrationen**

Sehr eindeutig ist auch der Elutionsverlauf des NPOC. Hier sind zum Teil sehr hohe Anfangskonzentrationen festzustellen, die sich aber zum Ende des Versuches hin bei allen Proben fast auf Null reduziert haben (Abbildung 6).

Woher der organische Kohlenstoff stammt, konnte bisher noch nicht endgültig geklärt werden.

Eine abnehmende Entwicklung der Elementkonzentrationen im Eluat wie bei Calcium und NPOC ist auch bei den meistens anderen untersuchten Elementen festzustellen. Eine solche Entwicklung war aber durchaus zu erwarten. Allerdings gab es, trotz der geringen Anzahl an verschiedenen Probenmaterialien, auch schon eine Ausnahme.



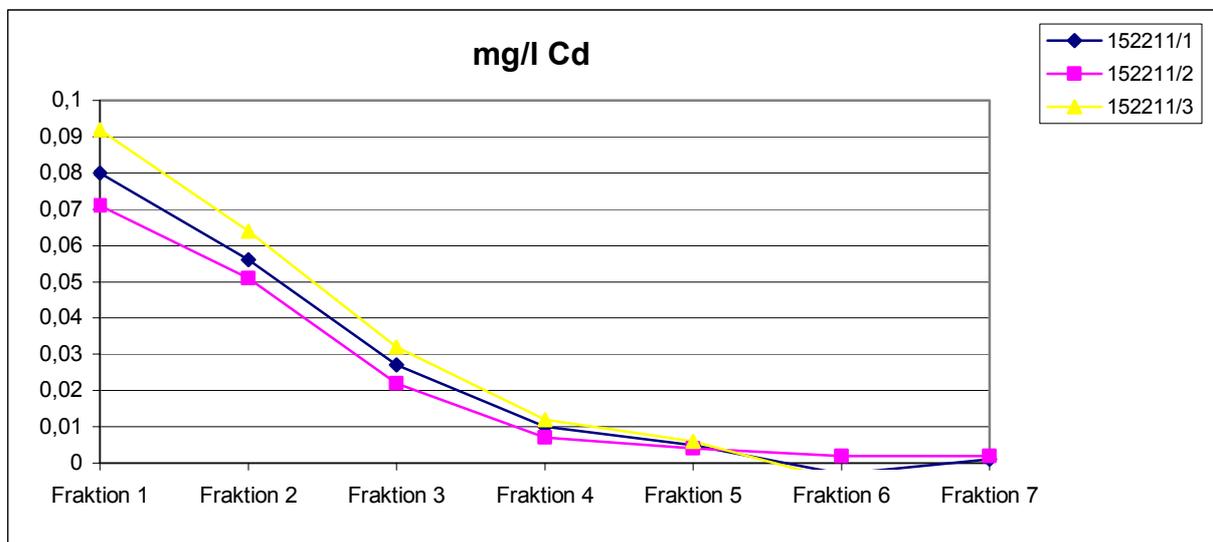
**Abbildung 7: Veränderung der Cu-Konzentrationen**

Der Kupfergehalt in den Elutionslösungen der Kupferhüttenschlacke 2 fiel nach anfänglich recht hohen Werten stark ab, um dann bis zum Ende des Versuches langsam aber kontinuierlich wieder anzusteigen. Dies lässt darauf schließen, dass bei diesem Material, im Gegensatz zu anderen Proben, das Kupfer in einer relativ instabilen Verbindung vorliegt und im Laufe der Zeit mobilisiert werden kann (Abbildung 7). Rein optisch konnten bei diesem Material keine Auffälligkeiten festgestellt werden, da das Material in einer gleichmäßigen Körnung von ca. 1 mm vorliegt und auch sonst keine erkennbaren Unterschiede aufwies. Die beschriebene Entwicklung der Kupferkonzentrationen konnte aber im Rahmen der Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit bei einem weiteren Versuch bestätigt werden, während der dritte Versuch einen anderen Verlauf zeigte (siehe Anhang 8.1).

## 4 Reproduzierbarkeit

Um die Reproduzierbarkeit der mit diesem Elutionsverfahren gewonnenen Analysenergebnisse zu prüfen, wurden vier unterschiedliche Materialien jeweils dreimal eluiert. Eingesetzt wurden eine Kupferhüttenschlacke (Probe-Nummer 2350), zwei Blei-Zink-Schlacken (Probe-Nummer 2436 und 152211) und eine MVA-Rohasche (Probe-Nummer 2641).

In den Eluaten wurden der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit bestimmt. Dann wurden die Lösungen filtriert, soweit notwendig mit Salpetersäure angesäuert und anschließend die Konzentrationen der eluierten Stoffe mit einem ICP-OES (K, Na, Mg, Ca, Fe(II), Mn, Al, BO<sub>2</sub>, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Ni, Pb, Zn, SiO<sub>2</sub>, Sr, Ti, V) einem Ionenchromatographen (Cl, SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, F) und einem Kohlenstoffanalysator (TIC, NPOC) analysiert.



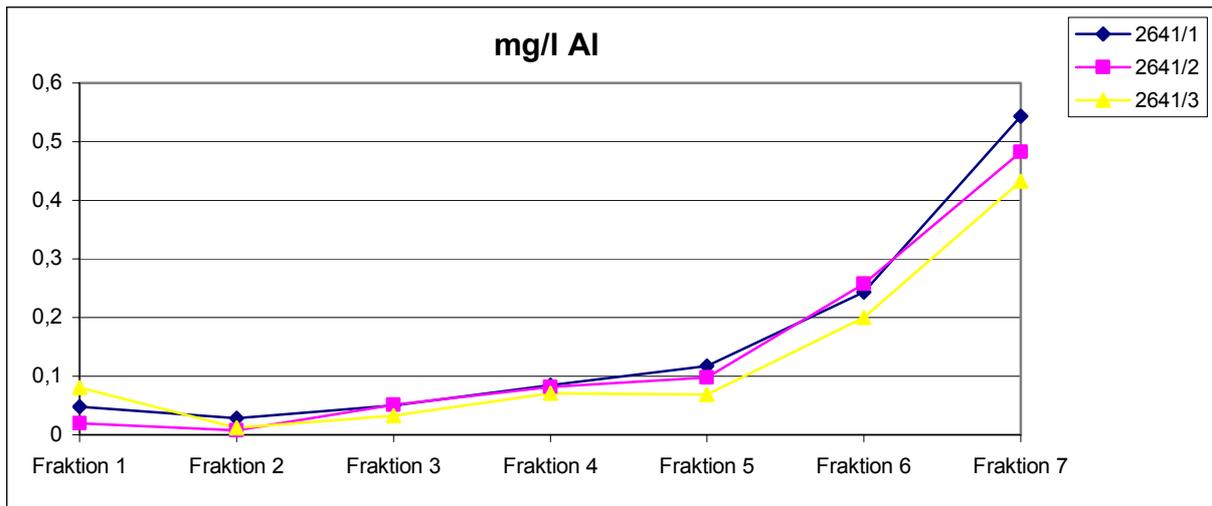
**Abbildung 8: Veränderung der Cadmium-Konzentrationen**

Die so bestimmten Stoffkonzentrationen wurden in Abhängigkeit zu den Einzelfractionen grafisch dargestellt. Dabei zeigte sich, dass in den meisten Fällen eine sehr gute Übereinstimmung der Verlaufskurven zu verzeichnen war, sowohl bei abnehmenden Konzentrationen als auch bei, selten vorkommenden, zunehmenden Konzentrationen.

Beide Fälle sind hier in den Abbildungen 8 und 9 exemplarisch dargestellt.

Um einen schnellen Überblick über die Reproduzierbarkeit dieser Messergebnisse zu bekommen, wurden von den jeweils drei Einwaagen einer Probe die über den gesamten Zeitraum freigesetzten Gesamtmengen eines jeden Stoffes miteinander verglichen und die Standardabweichungen bzw. relativen Standardabweichungen errechnet. Diese wurden in vier Gruppen unterteilt und die prozentuale Verteilung der ermittelten Werte berechnet.

Da analytisch bedingt die relative Standardabweichung in der Regel sehr hoch ist, wenn sich die Messwerte in der Nähe der Nachweisgrenze befinden, wurden diejenigen Werte, bei denen die Messwerte geringer waren als die 5fache Bestimmungsgrenze aus der Berechnung herausgenommen und die Verteilung neu berechnet.



**Abbildung 9: Veränderung der Al-Konzentrationen**

Um einen schnellen Überblick über die Reproduzierbarkeit dieser Messergebnisse zu bekommen, wurden von den jeweils drei Einwaagen einer Probe die über den gesamten Zeitraum freigesetzten Gesamtmengen eines jeden Stoffes miteinander verglichen und die Standardabweichungen bzw. relativen Standardabweichungen errechnet. Diese wurden in vier Gruppen unterteilt und die prozentuale Verteilung der ermittelten Werte berechnet.

Da analytisch bedingt die relative Standardabweichung in der Regel sehr hoch ist, wenn sich die Messwerte in der Nähe der Nachweisgrenze befinden, wurden diejenigen Werte, bei denen die Messwerte geringer waren als die 5fache Bestimmungsgrenze aus der Berechnung herausgenommen und die Verteilung neu berechnet.

|                                   | Anzahl Werte | entspr. % | davon < 5facher Best.-Grenze | verbleibende Werte | entspr. % |
|-----------------------------------|--------------|-----------|------------------------------|--------------------|-----------|
| <b>bis 25 % rel. Stabwg</b>       | 45           | 45        | 10                           | 35                 | 48        |
| <b>über 25 - 50 % rel. Stabwg</b> | 26           | 26        | 5                            | 21                 | 29        |
| <b>über 50 - 75 % rel. Stabwg</b> | 19           | 19        | 7                            | 12                 | 16        |
| <b>über 75 % rel. Stabwg</b>      | 11           | 11        | 6                            | 5                  | 7         |
| <b>SUMME</b>                      | <b>101</b>   |           | <b>29</b>                    | <b>73</b>          |           |

**Tabelle 2: Verteilung der Standardabweichungen der eluierten Gesamtstoffmengen (Summe des jeweiligen Stoffes aus allen Fraktionen einer Messprobe)**

Dabei zeigte sich, dass jetzt 48 % aller Werte in die Gruppe bis 25 % relative Standardabweichung fielen und weitere 29 % in die Gruppe 25 – 50 % relative Standardabweichung (siehe Tabelle 2). Die detaillierten Ergebnisse sind in Anhang 5 zu finden.

Trotz der relativ geringen Anzahl der untersuchten Probenmaterialien, liegt hier ein durchaus befriedigendes Ergebnis vor, da bei mehr als drei Viertel aller Werte die relativen Standardabweichungen geringer als 50 % und bei fast der Hälfte sogar geringer als 25 % sind.

Diese Daten können nun mit den Ergebnissen der Validierungsuntersuchungen der DIN EN 12457-4 (Auslaugung – Übereinstimmungsuntersuchung für die Auslaugung von körnigen Abfällen und Schlämmen) verglichen werden, für deren Ermittlung acht verschiedene Materialien zu Verfügung standen, welche von bis zu 14 Laboratorien untersucht wurden.

|   | <b>Anzahl</b> | <b>entspr.</b> |
|---|---------------|----------------|
|   | <b>Werte</b>  | <b>%</b>       |
| <b>bis 25 % Wiederholstandardabweichung</b>       | <b>24</b>     | <b>68</b>      |
| <b>über 25 - 50 % Wiederholstandardabweichung</b> | <b>9</b>      | <b>26</b>      |
| <b>über 50 - 75 % Wiederholstandardabweichung</b> | <b>1</b>      | <b>3</b>       |
| <b>über 75 % Wiederholstandardabweichung</b>      | <b>1</b>      | <b>3</b>       |
| <b>SUMME</b>                                      | <b>35</b>     | <b>100</b>     |

**Tabelle 3: Verteilung der Wiederholstandardabweichungen aus der DIN EN 12457-4 (Ergebnisse der Validierungsuntersuchungen)**

Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, sind rund 94 % aller Ergebnisse in dem Bereich bis 50 % Wiederholstandardabweichung zu finden und zwei Drittel der Ergebnisse im Bereich bis 25 % Wiederholstandardabweichung (detaillierte Angaben sind in Anhang 6 dargestellt).

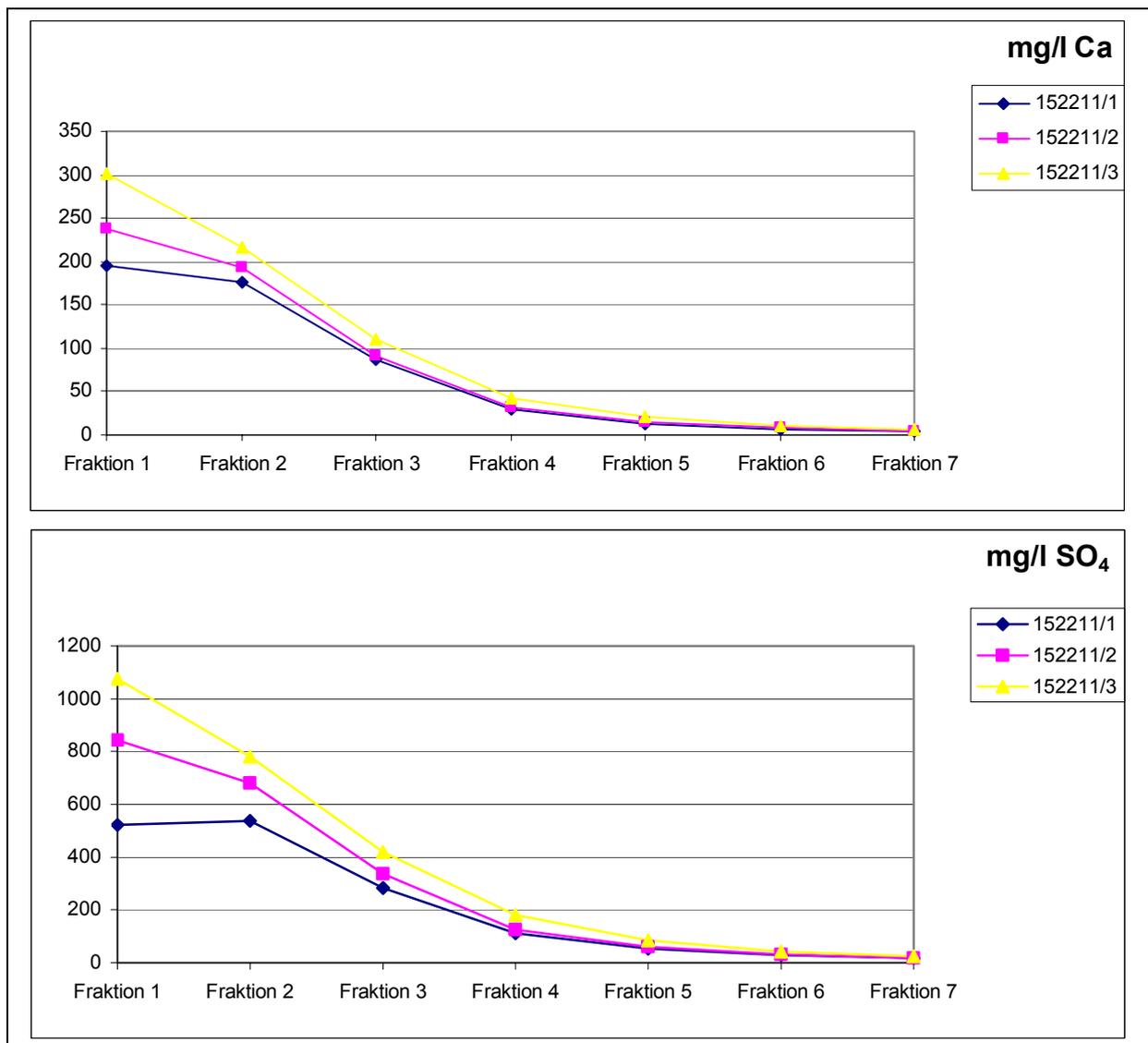
Diese so gewonnenen Ergebnisse über das Auslaugungsverhalten der eingesetzten Probenmaterialien scheinen damit für die Beurteilung der über einen längeren Zeitraum freisetzbaren Stoffe sehr gut geeignet zu sein.

## **5 Diskussion**

Bei näherer Betrachtung der grafischen Darstellungen der Konzentrationen der eluierten Stoffe ist festzustellen, dass bei allen vier untersuchten Materialien die Konzentrationen vieler Inhaltsstoffe in der jeweils ersten Fraktion der drei Teilproben sehr unterschiedlich sind. In der zweiten Fraktion sind die Differenzen schon weit geringer und ab der dritten Fraktion haben sich die gelösten Stoffkonzentrationen, von einigen Ausnahmen abgesehen, stark angeglichen (exemplarisch dargestellt in Abbildung 10).

Sehr deutlich kommt dieses auch zum Ausdruck, wenn von den wichtigsten Inhaltsstoffen der vier eingesetzten Materialien die zu den jeweiligen Fraktionen gehörenden relativen Standardabweichungen gemittelt und grafisch dargestellt werden. Die Streuung liegt dann in der ersten Fraktion zwischen ca. 25 % und 45 % und verringert sich bis zur vierten Fraktion auf ca. 5 % bis 11 % relative Standardabweichung.

Werden diese Werte noch gemittelt, ist eine Abnahme der durchschnittlichen rel. Standardabweichung von rund 28 % auf fast 7,5 % festzustellen (siehe Abbildung 11).

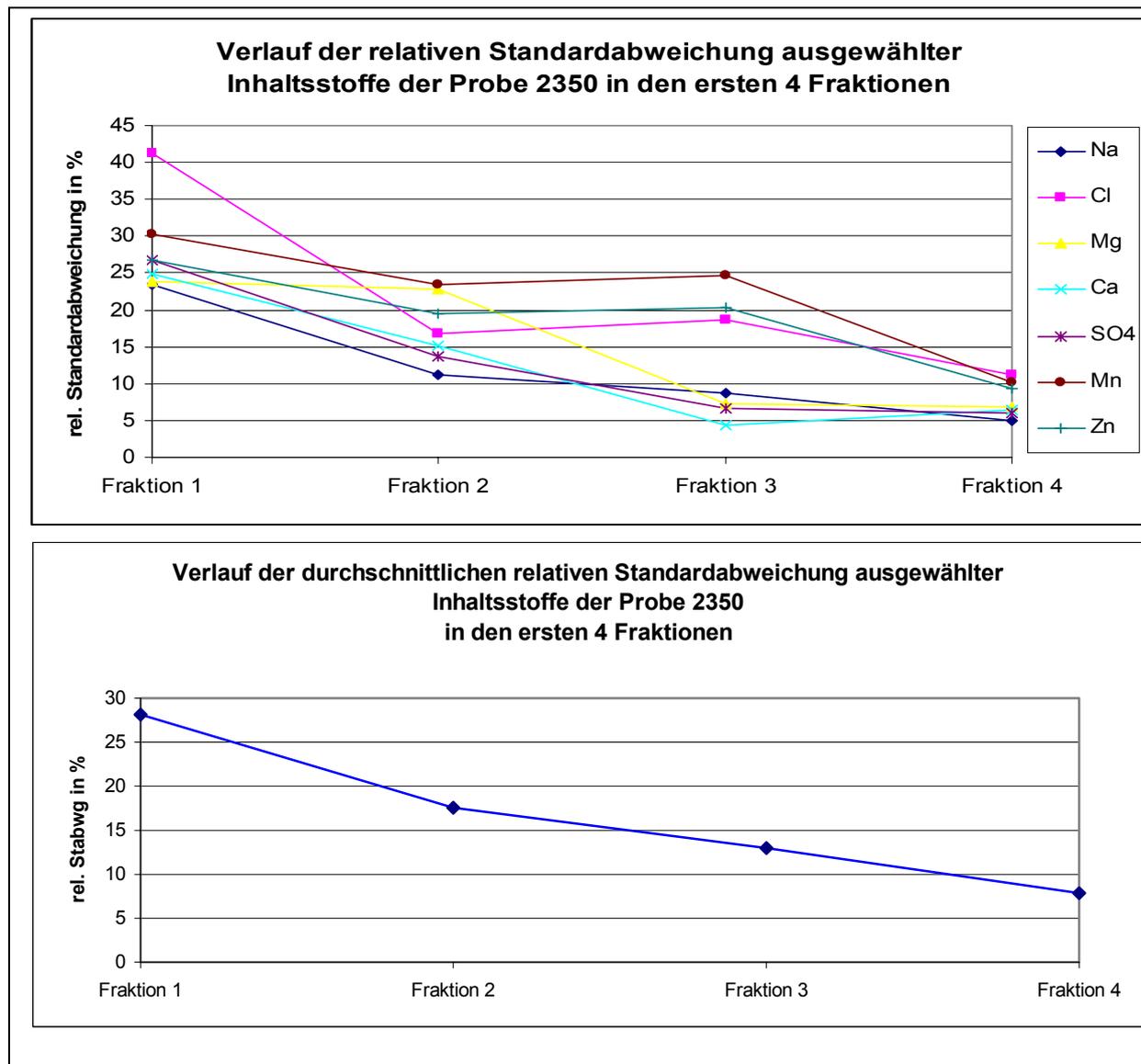


**Abbildung 10: Beispiele für anfängliche Streuung und spätere Angleichung der Elementkonzentrationen**

Die Fraktionen 5 bis 7 sind in diese Auswertung nicht mit einbezogen worden, da bei diesen Fraktionen die Konzentrationen der Stoffe in den Eluaten häufig bereits in der Nähe der Nachweisgrenze liegen und es deshalb, analytisch bedingt, wieder zu höheren relativen Standardabweichungen kommen kann.

Die Konzentrationsunterschiede in den Fraktionen 1 und 2 können folgendermaßen erklärt werden:

Während des Befüllens der Säulen mit den Probenmaterialien kommt es zu nicht vermeidbaren Entmischungen der Fein- und Grobanteile, welche zu einer Inhomogenität der Probe innerhalb der Säule führen. Weiterhin entstehen während des Befüllens der Säulen mit den überwiegend grobkörnigen Probenmaterialien zwangsläufig Hohlräume, welche ein Totvolumen von ca. 175 bis 250 ml haben.



**Abbildung 11: Veränderung der Standardabweichungen in den ersten 4 Fraktionen**

Die Säulen werden zu Beginn der Elution mit demineralisiertem Wasser gefüllt und dann drei Tage stehen gelassen damit sich ein Gleichgewicht einstellen kann (siehe Kapitel 2.3).

Da das Totvolumen der Säulen ungefähr dem Volumen der ersten beiden Fraktionen entspricht und das Wasser während der Gleichgewichtseinstellung nicht umgewälzt wird, kommt auch das Probenmaterial nur mit dem jeweils direkt in der Nähe befindlichen Wasser in Berührung.

Die Analysenergebnisse der ersten abgenommenen Fraktion können also nur auf das im oberen Teil der Säule gelegene Probenmaterial bezogen werden, die Ergebnisse der zweiten Fraktion dagegen schon auf die gesamte Menge, wenn auch der Einfluss des unteren Teiles der Probe stark überwiegen wird, da der Kontakt mit dem Wasser dort wesentlich länger gegeben war. Die dritte und alle weiteren Fraktionen werden aus Eluatn gebildet, welche die Säule in Gänze durchflossen haben und damit auch die gesamte Probe repräsentieren.

Ergeben sich also in den zwei ersten Fraktionen größere Unterschiede in den Konzentrationen der nachgewiesenen Inhaltsstoffe, ist davon auszugehen, dass es sich um ein Probenmaterial handelte, welches während der Probenahme und -vorbereitung nicht vollständig homogenisiert werden konnte oder aber beim Einbringen in die Säule eine stärkere Entmischung der Grob- und Feianteile stattgefunden hat. Dies ist eine Aussage, die auch für den weiteren Umgang mit dem Material von Wichtigkeit sein könnte.

Dadurch bedingt konnte sich während der 3 Tage Ruhephase das gewünschte Gleichgewicht nicht vollständig in der gesamten Säule einstellen, sondern es bildeten sich lokal begrenzte Gleichgewichtseinstellungen.

Wenn eine möglichst vollständige Gleichgewichtseinstellung in der gesamten Säule gewünscht wird, ist diese nur zu erreichen, indem während der 3 Tage Einstellzeit das in der Säule befindliche demineralisierte Wasser ständig zirkulieren kann. Dann müssten die bestimmten Parameter im Idealfall in den beiden ersten Fraktionen die gleichen Konzentrationen aufweisen.

## **6 Zusammenfassung**

Die oben dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die zeitabhängige Freisetzung von Inhaltsstoffen für die Bewertung von Abfällen zur Verwertung nicht vernachlässigt werden darf. Der zeitliche Einfluss zeigt sich besonders deutlich in den Abbildungen 5 und 7, an den Konzentrationen der Elemente Barium und Kupfer, bei denen im Gegensatz zu den anderen Stoffen im zeitlichen Verlauf eine Konzentrationserhöhung im Eluat festgestellt wird.

Eine derartige Entwicklung kann mit anderen Elutionsverfahren (z. B. pHstat-Verfahren oder Elution nach DEV S4) nicht festgestellt werden, da hier jeweils nur die Elementkonzentrationen nach 24 Stunden mit nur einem Messpunkt erfasst werden. So kann die Freisetzung von Inhaltsstoffen aus Abfällen oder Gesteinen zwar unter den Randbedingungen dieser Verfahren vergleichend betrachtet und diskutiert werden, Aussagen zur Kinetik der Freisetzung oder Änderungen bei variablen Phasenverhältnissen sind aber nicht möglich.

Ein hohes Phasenverhältnis Feststoff/Eluent von  $>1$  ist auch insofern von Interesse, weil es in der Regel unter Ablagerungsbedingungen eher den natürlichen Verhältnissen entspricht, als das beim DEV S4 oder pHstat-Verfahren vorgegebene Phasenverhältnis von 1:10 (Feststoff: Eluent).

Die in der Säulenelutionsanlage vorgegebenen Versuchsbedingungen entsprechen somit eher den Vor-Ort-Verhältnissen zu Beginn einer Verwertungsmaßnahme und erlauben eine zeitabhängige Prognose zur Qualität des ersten anfallenden Sickerwassers.

So kann mit diesem Verfahren sicherer beurteilt werden, ob von dem untersuchten Material zum Beispiel eine Umweltgefährdung ausgeht, wenn dieses durch Lagerung oder Einbau mit Regen oder Grund- bzw. Oberflächenwasser in Berührung kommt.

Dabei ist die festgestellte Reproduzierbarkeit der mittels des Säulenelutionsverfahrens eluierten Inhaltsstoffe von durchaus vergleichbarer Qualität mit der Reproduzierbarkeit anderer Elutionsverfahren (DIN EN 12457-4).

Ziel ist es, nach Ende der Erprobungsphase dieses Perkolationsverfahren mit Aufwärtsströmung als eine Untersuchungsmethode anzubieten, mit der eine weitergehende Aussage über das Auslaugungsverhalten der verschiedensten Feststoffe möglich ist, die eher den Bedingungen bei einer Ablagerung entspricht.

Dieses gilt auch für Untersuchungen an Abfällen, welche in zum Teil speziellen Verfahren verfestigt wurden, mit dem Ziel, die darin enthaltenen Schadstoffe dauerhaft zu immobilisieren.

NIEDERSÄCHSISCHES LANDESAMT  
FÜR BODENFORSCHUNG

Im Auftrag

Dr. R. Hindel

- Referatsleiter N 2.7 -

B. Mieke

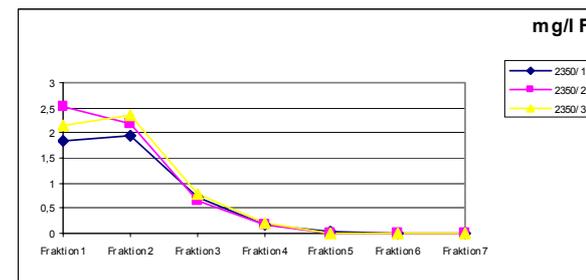
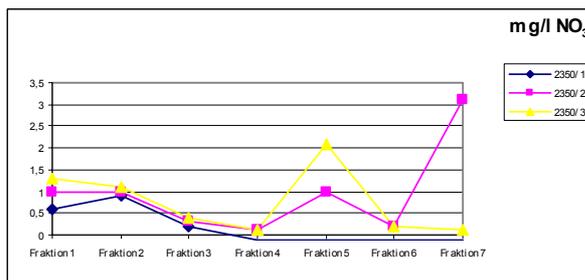
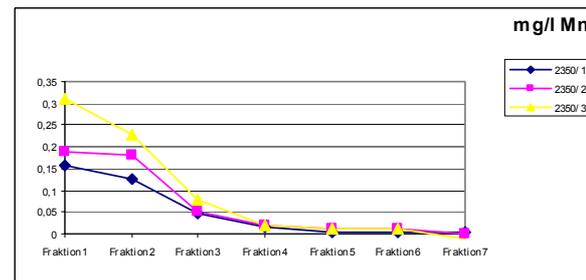
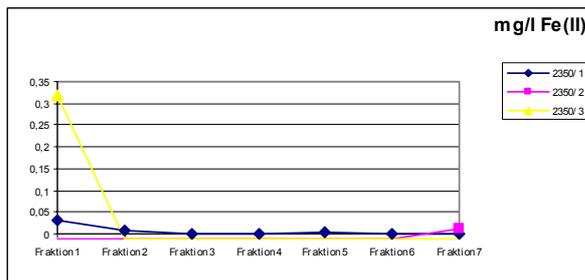
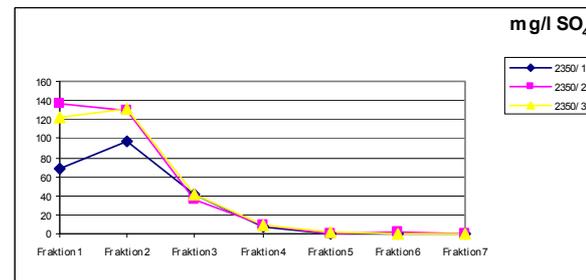
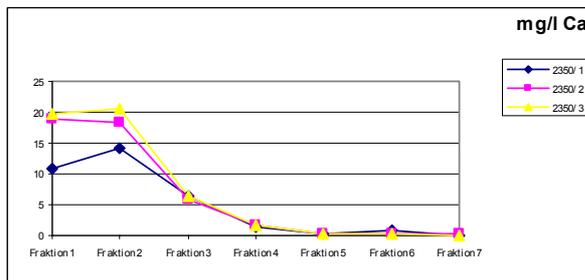
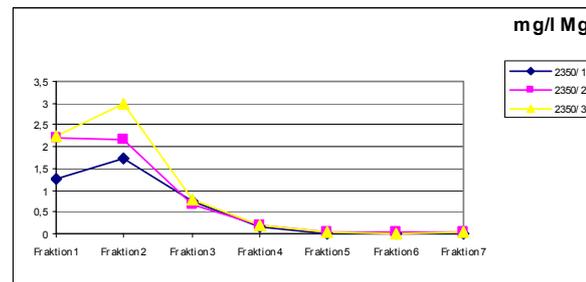
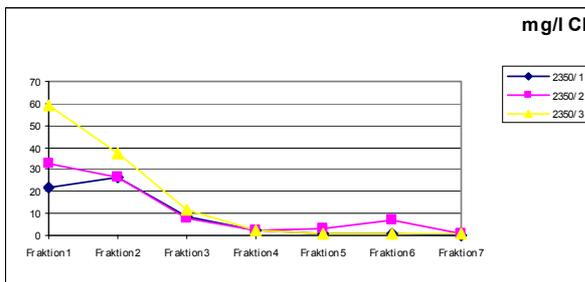
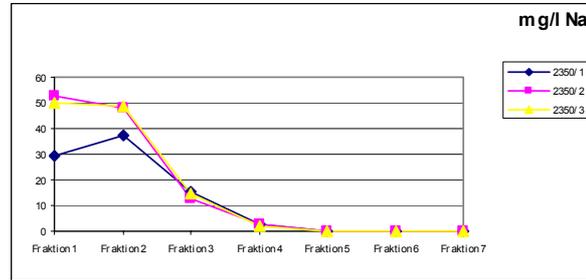
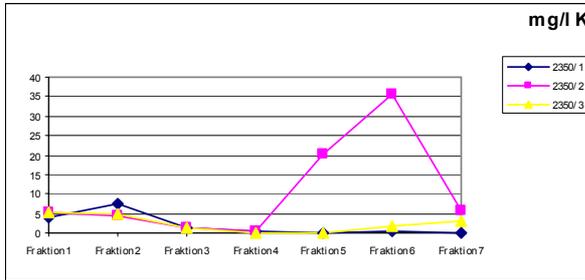
- Techn. Angestellter –

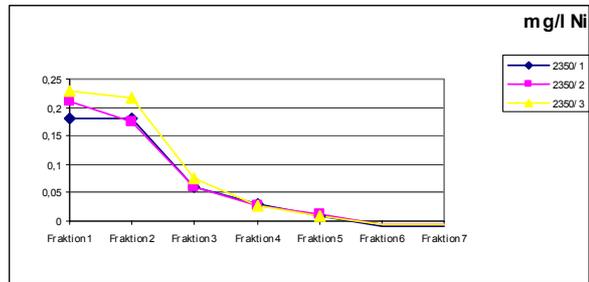
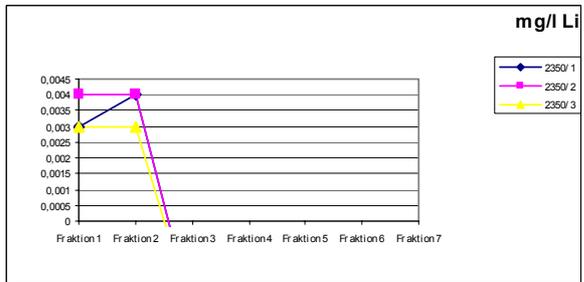
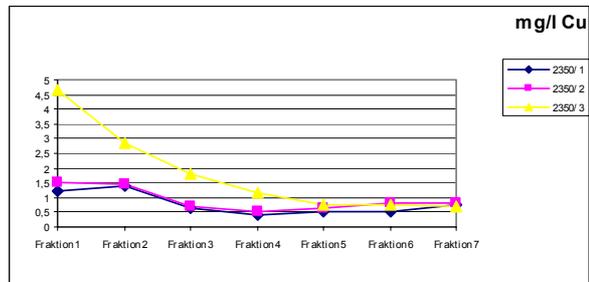
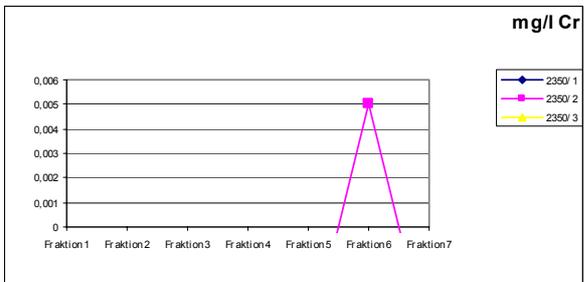
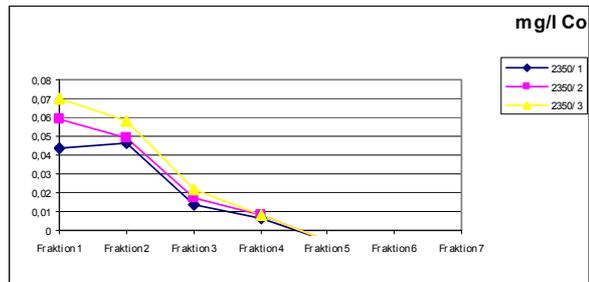
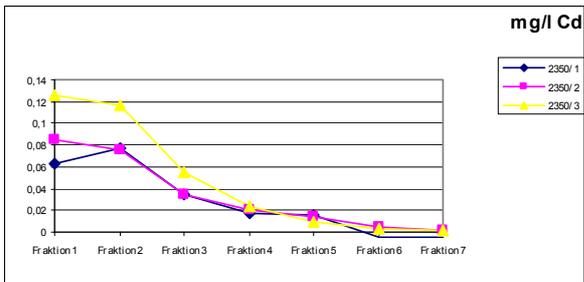
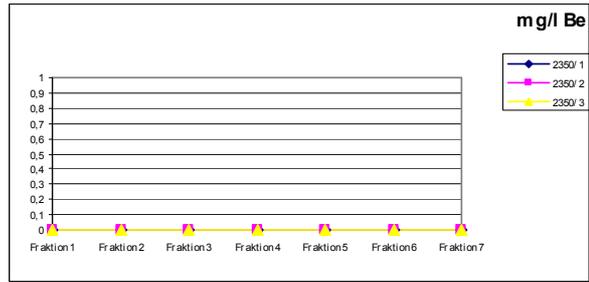
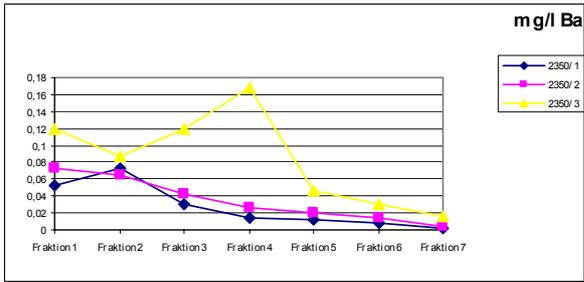
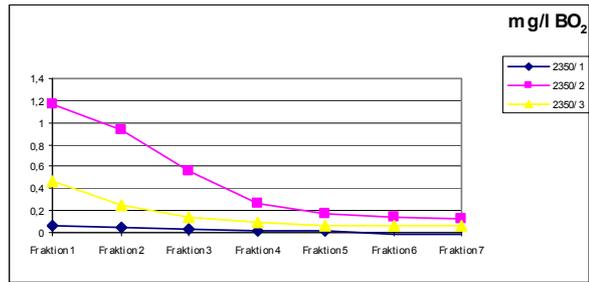
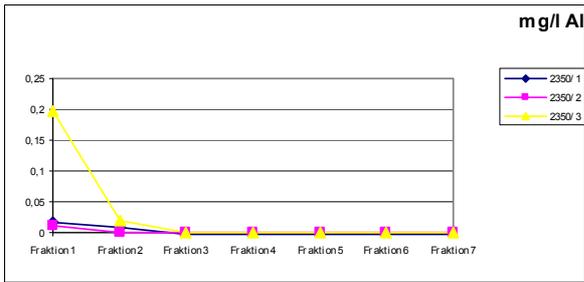
## **7 Literatur**

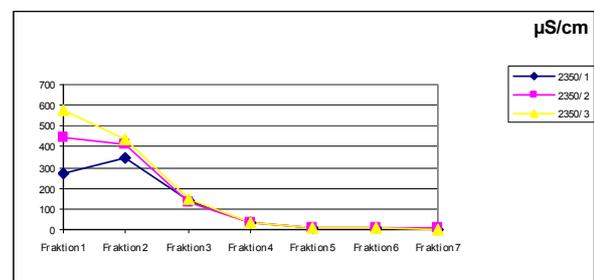
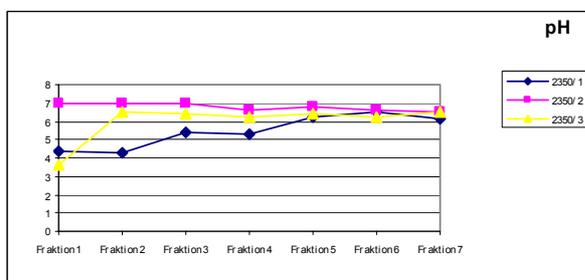
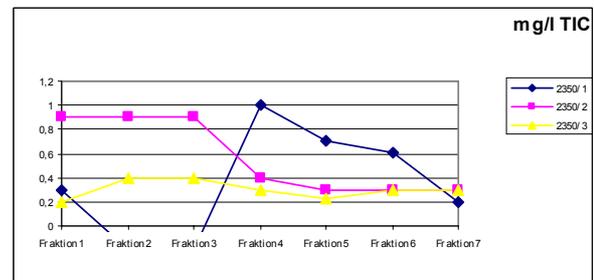
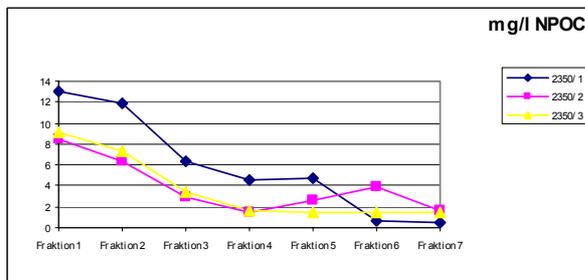
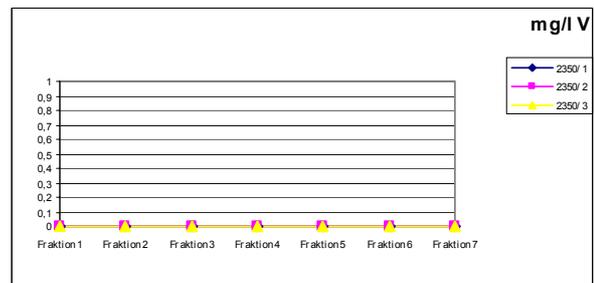
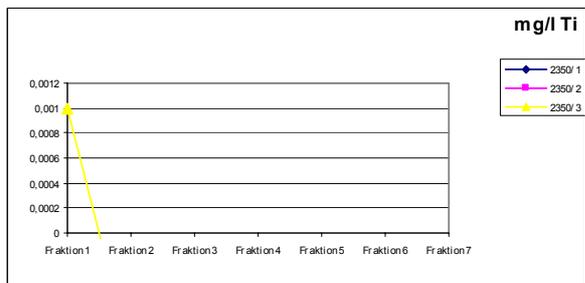
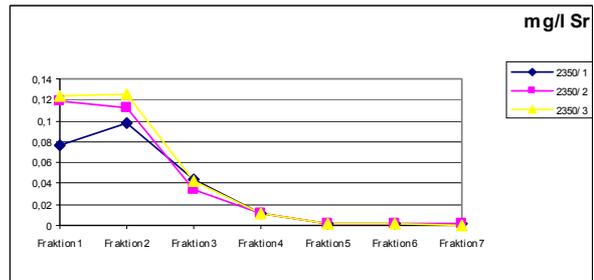
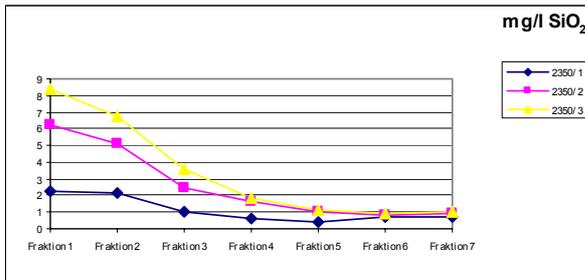
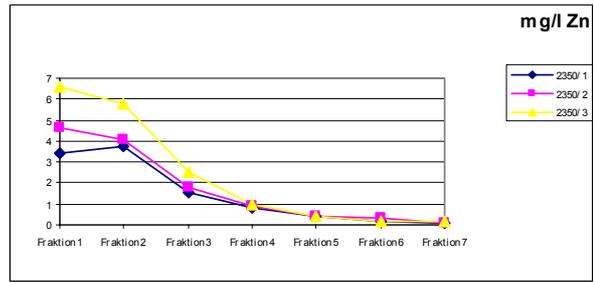
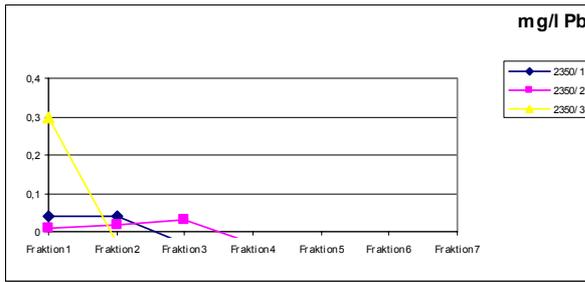
1. CEN/TS 14405: 2004, Charakterisierung von Abfällen - Auslaugungsverhalten
2. NEN 7343: 1995, Leaching characteristics of solid earthy and stony building and waste materials. Leaching tests. Determination of the leaching of inorganic components from granular materials with the column test.
3. DIN EN 12457-4: 2003, Auslaugung – Übereinstimmungsuntersuchung für die Auslaugung von körnigen Abfällen und Schlämmen

# 8 Anhang

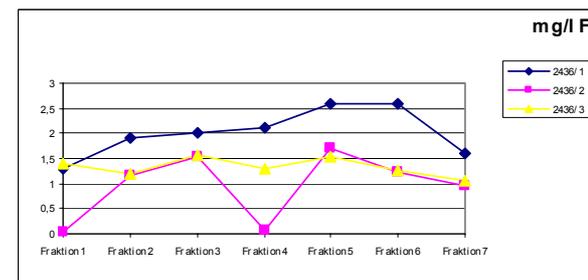
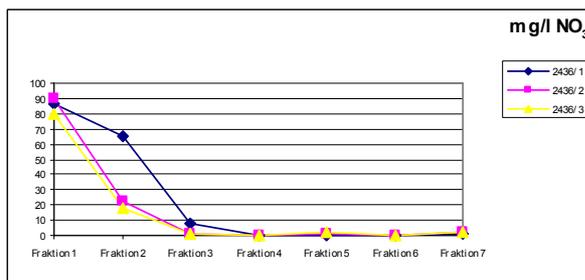
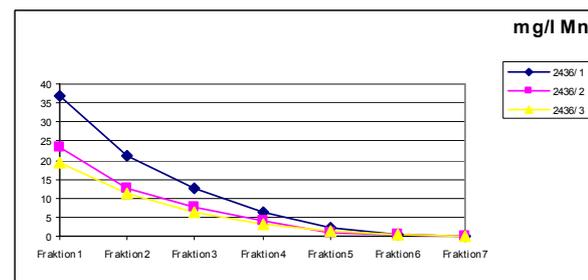
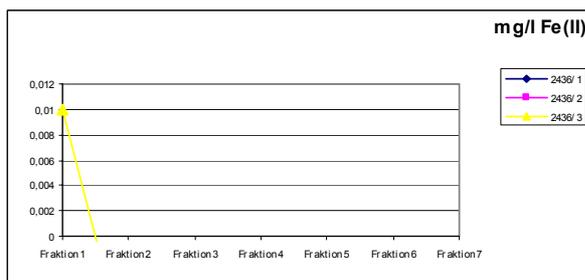
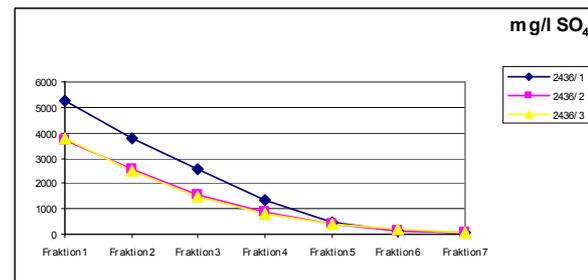
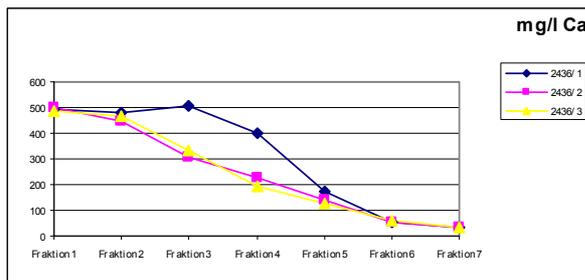
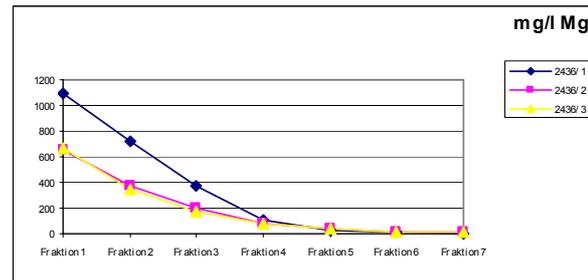
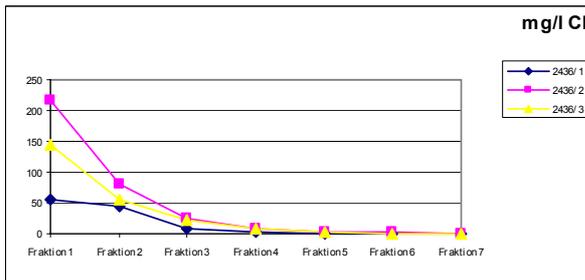
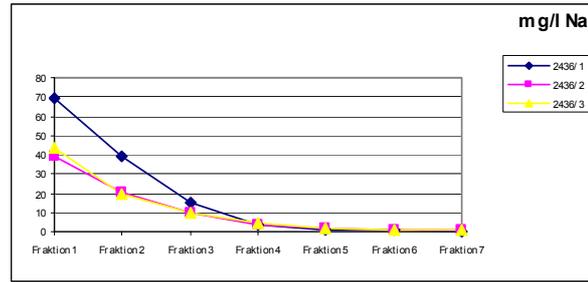
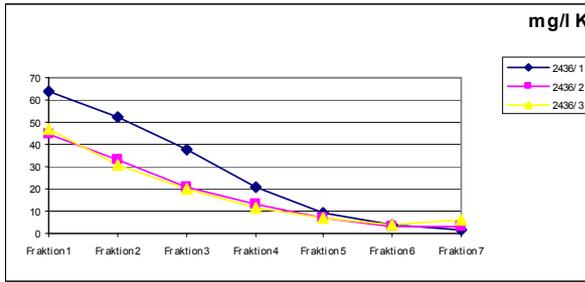
## 8.1 Darstellung der Entwicklung der Stoffkonzentrationen während der Elution (Probe 2350, Kupferhüttenschlacke)

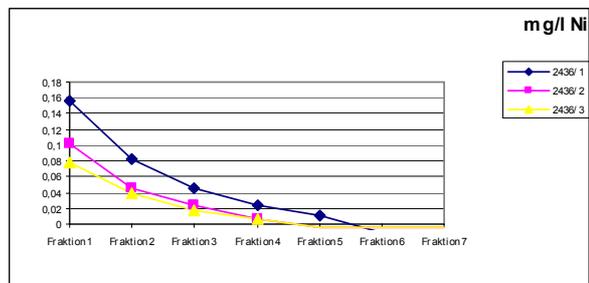
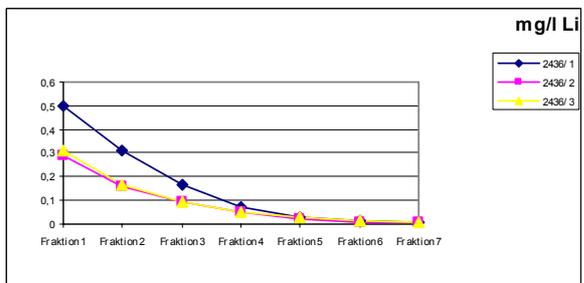
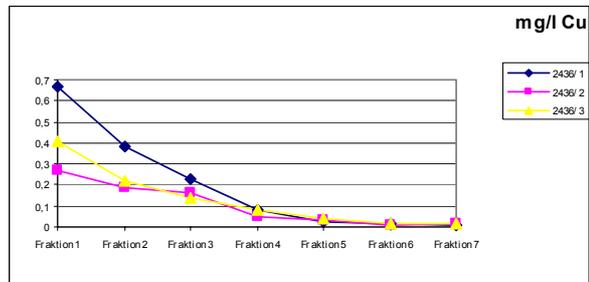
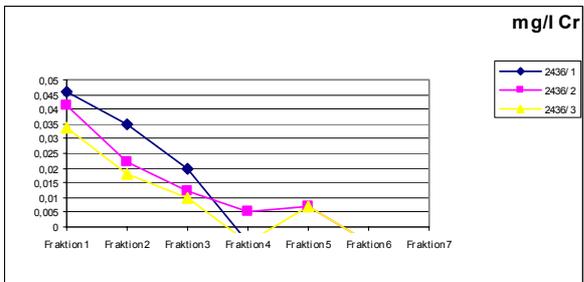
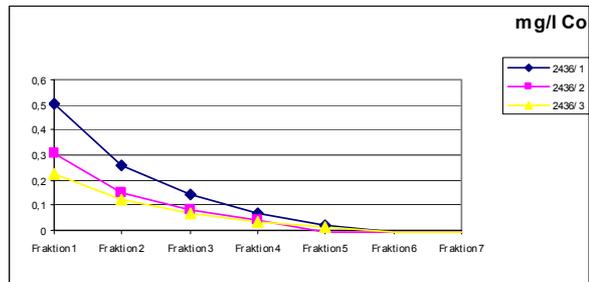
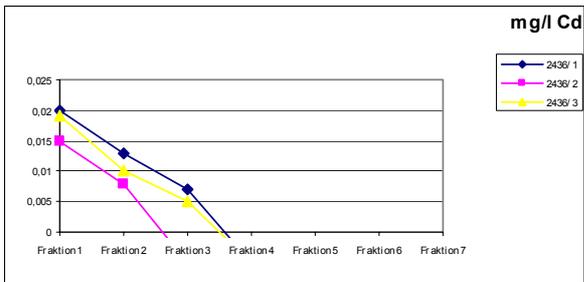
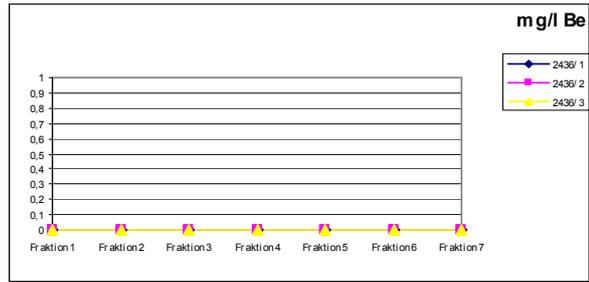
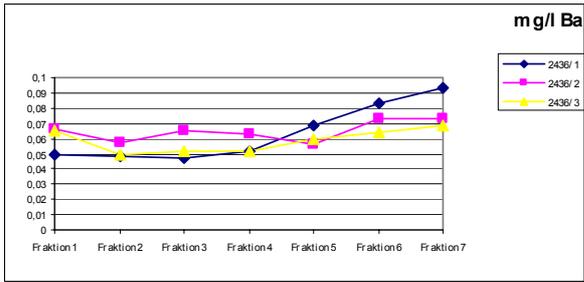
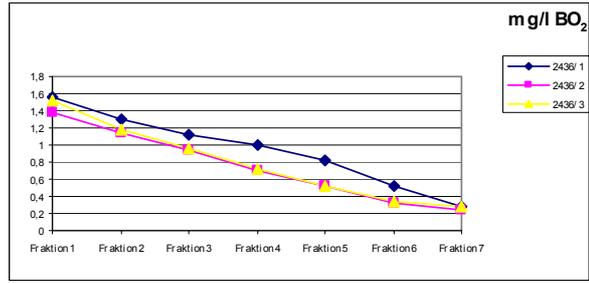
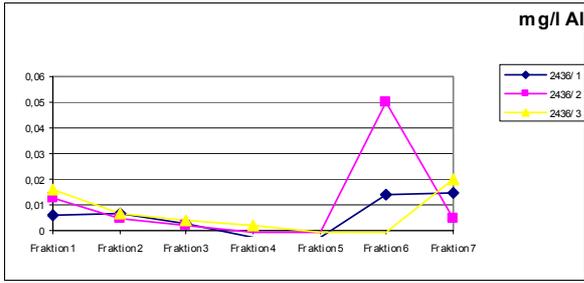


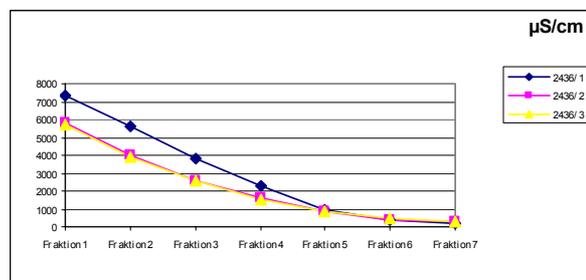
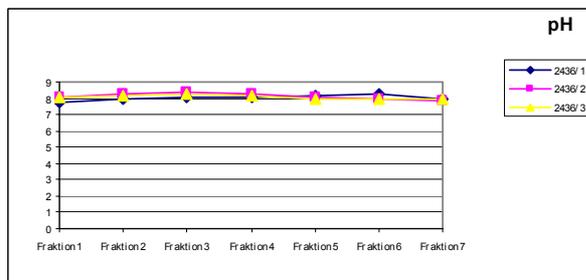
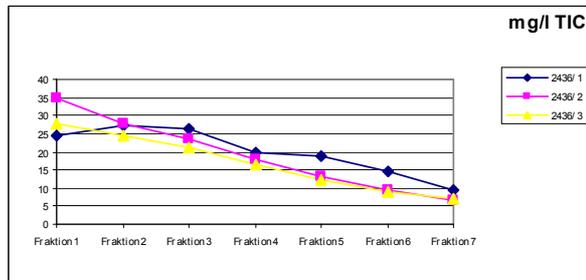
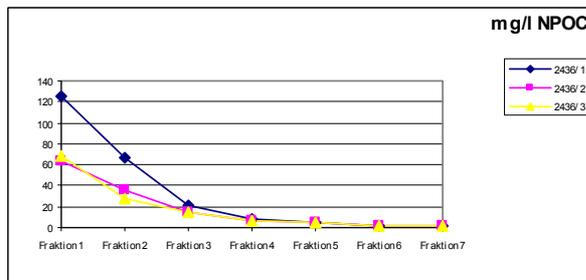
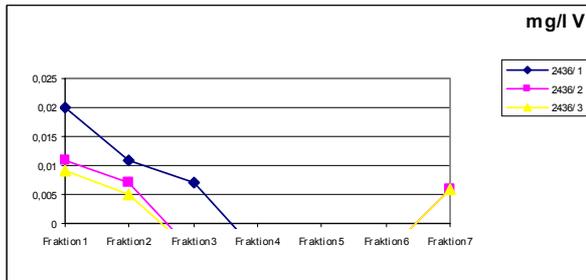
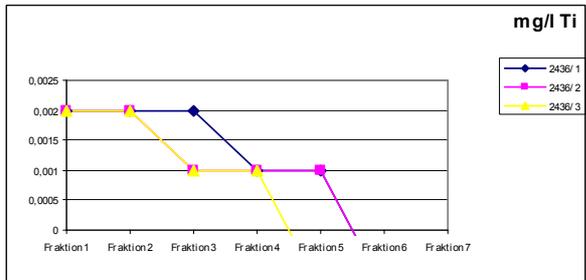
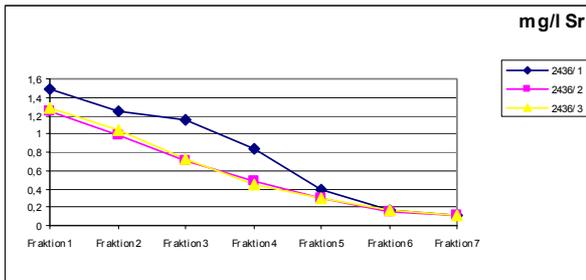
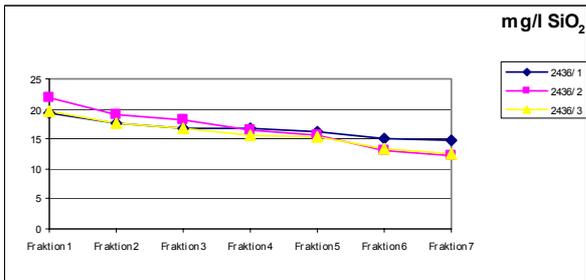
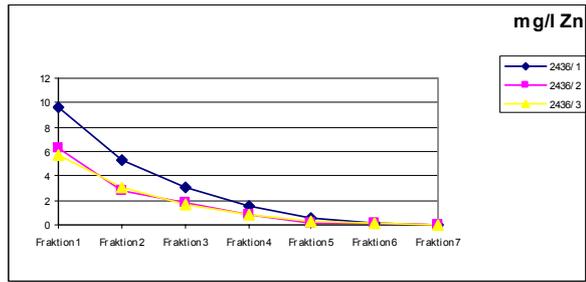
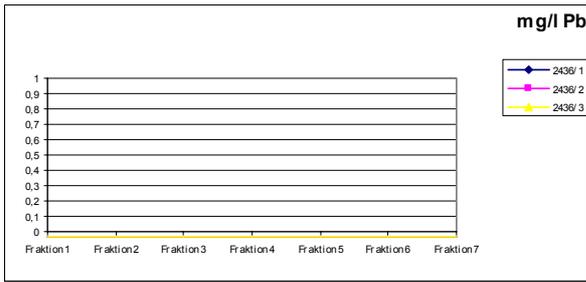




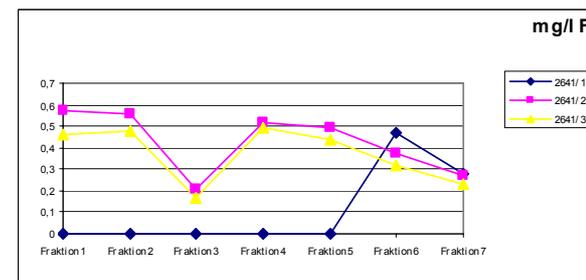
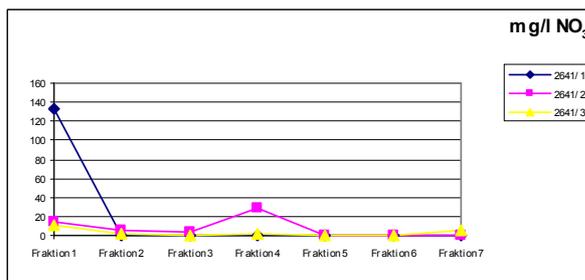
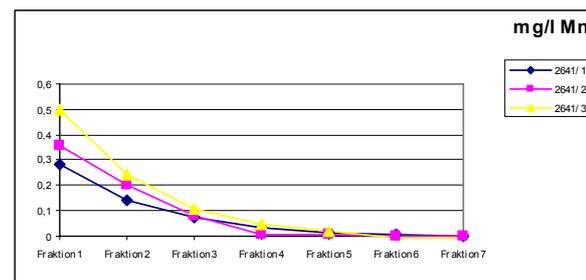
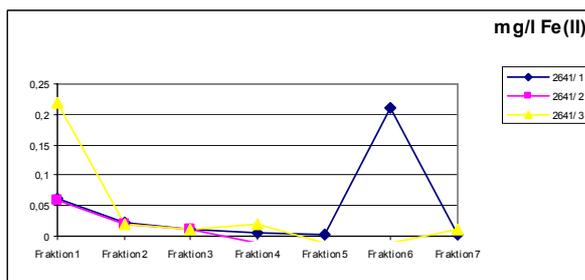
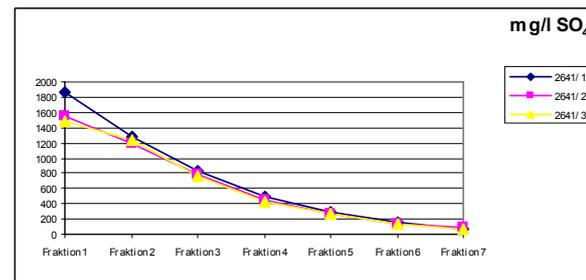
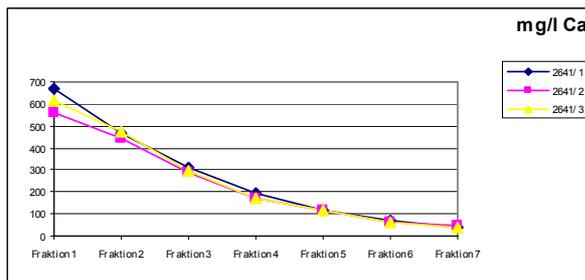
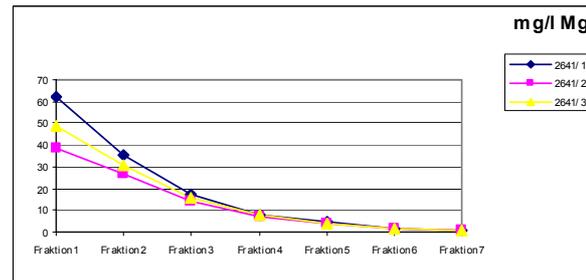
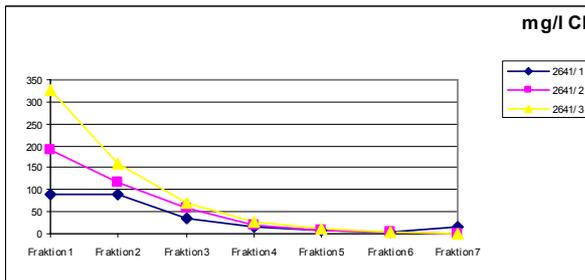
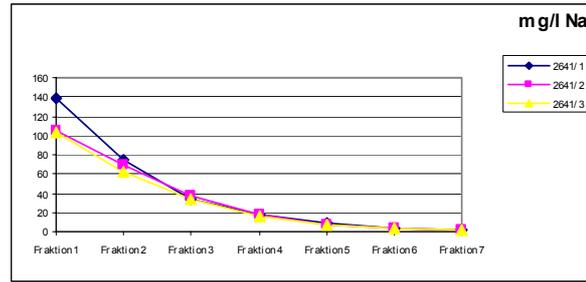
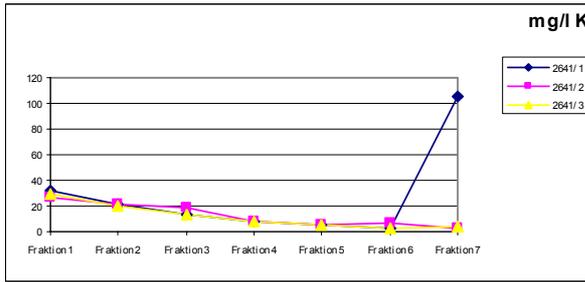
## 8.2 Darstellung der Entwicklung der Stoffkonzentrationen während der Elution (Probe 2436, Blei-Zink-Schlacke)

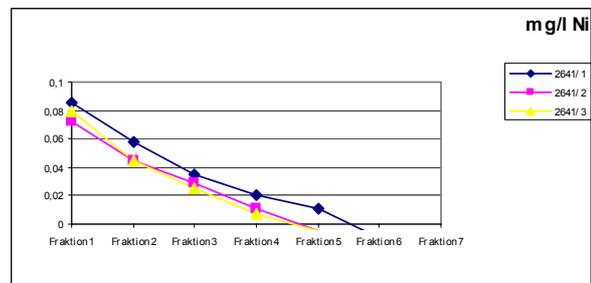
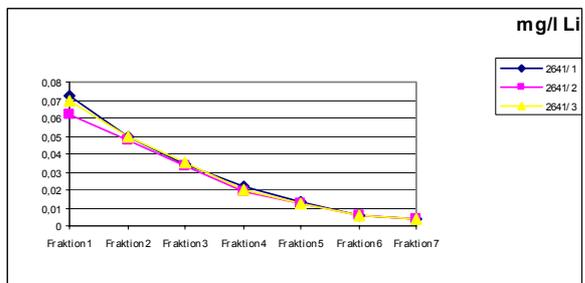
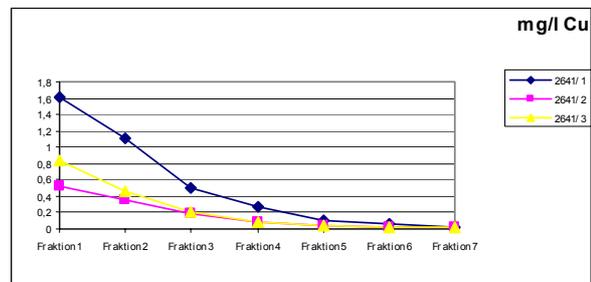
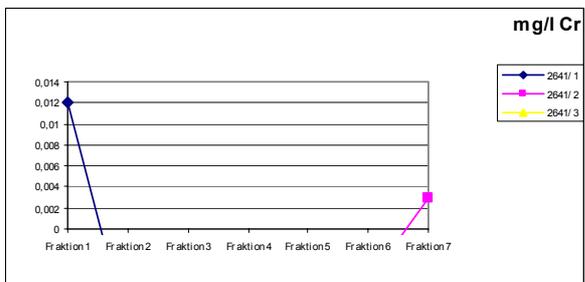
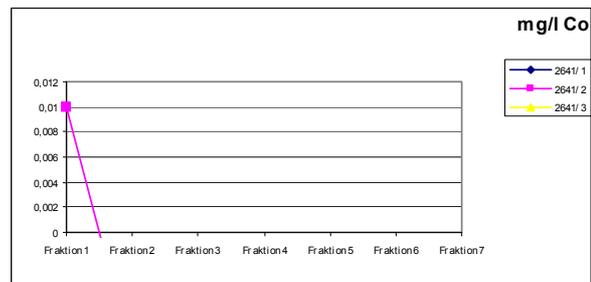
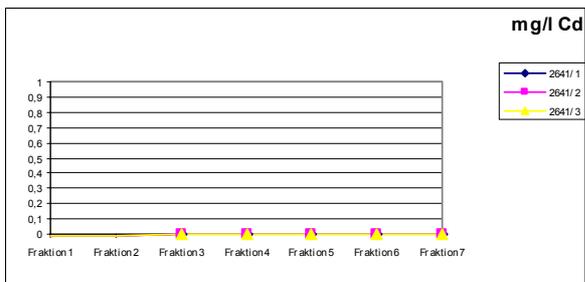
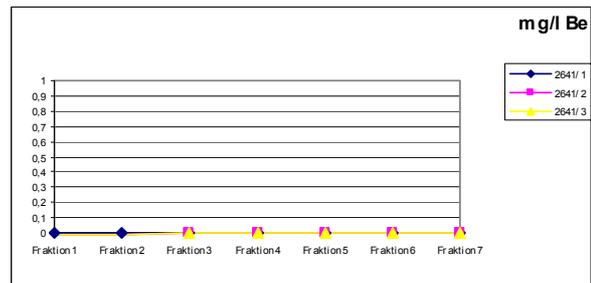
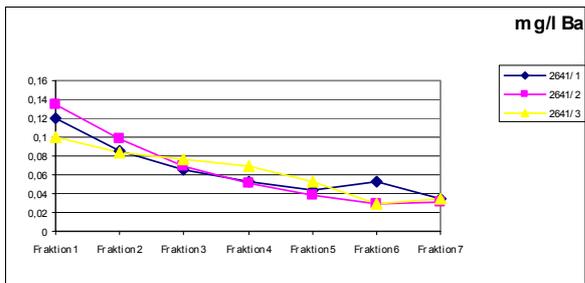
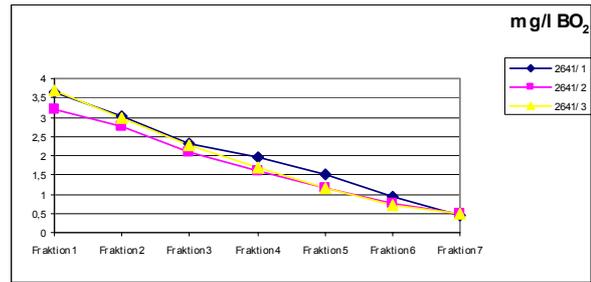
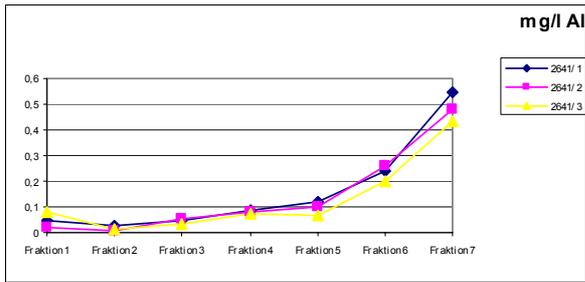


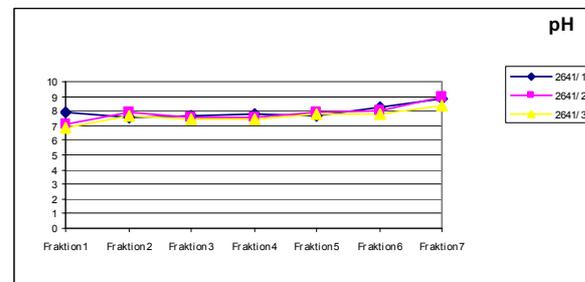
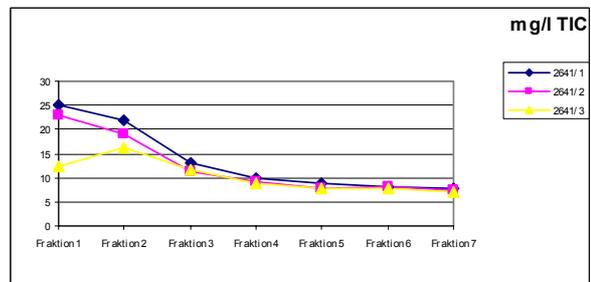
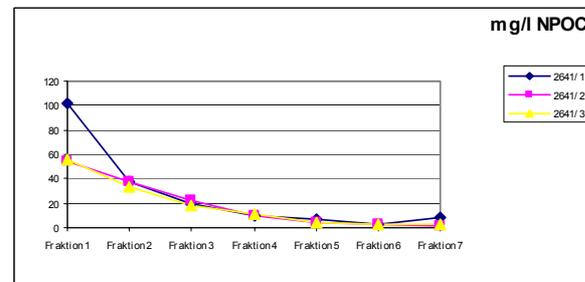
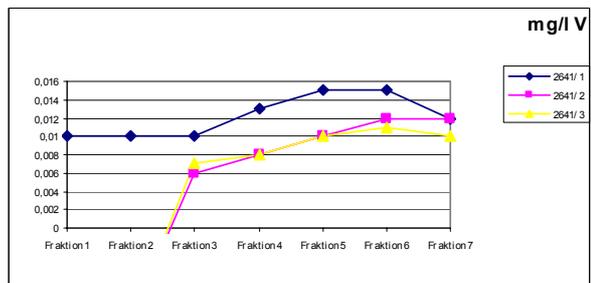
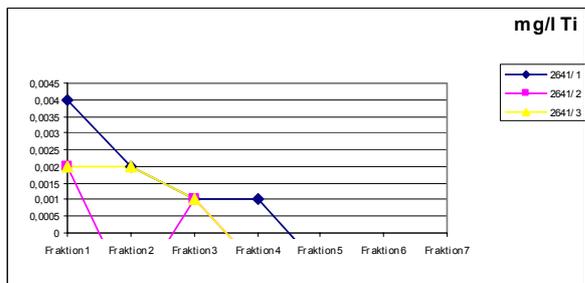
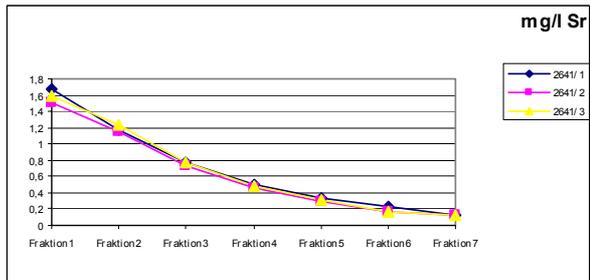
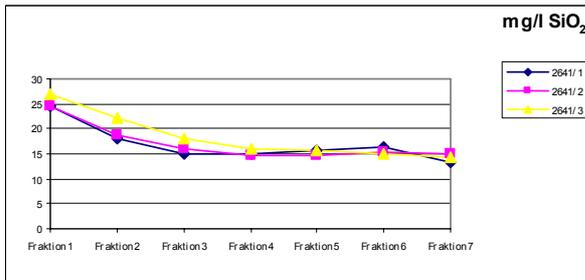
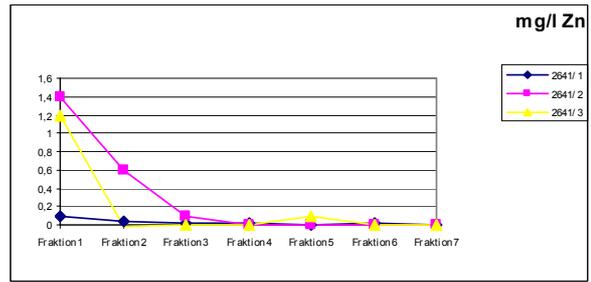
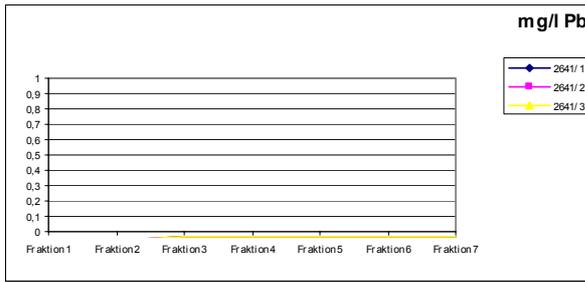




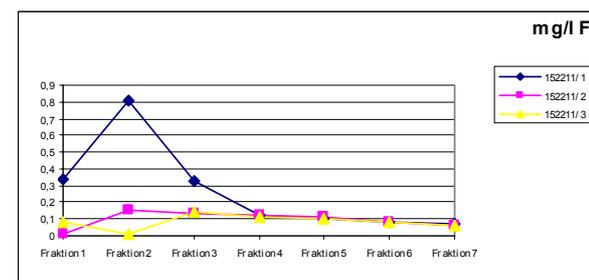
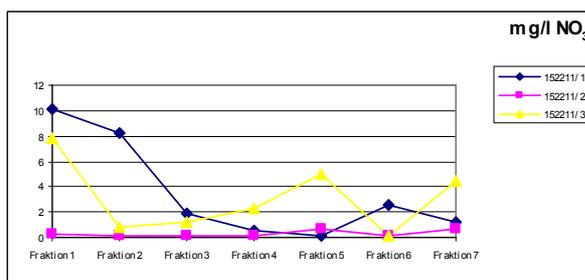
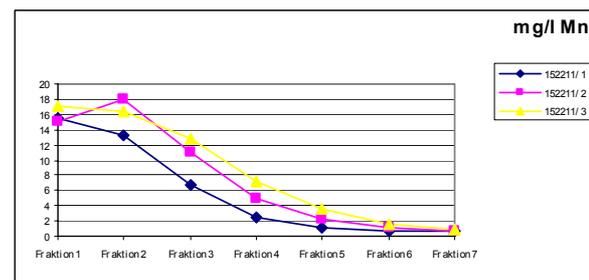
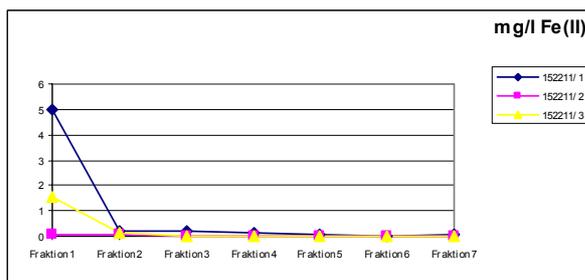
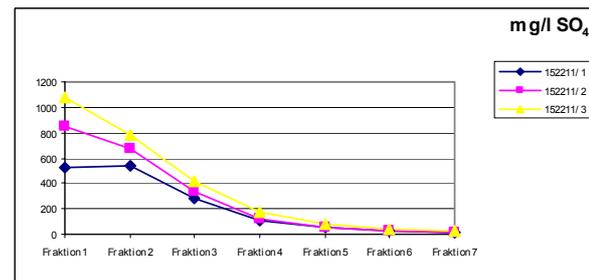
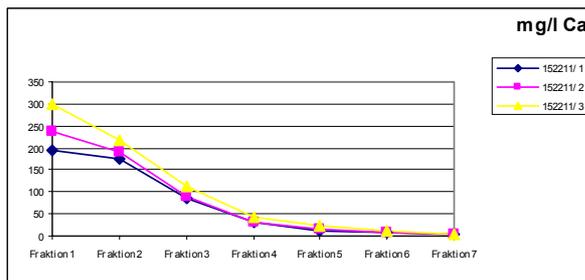
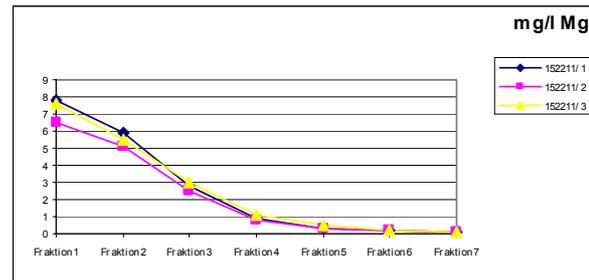
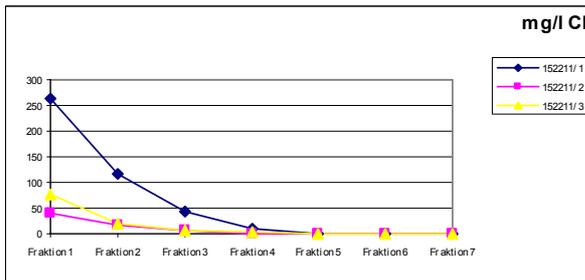
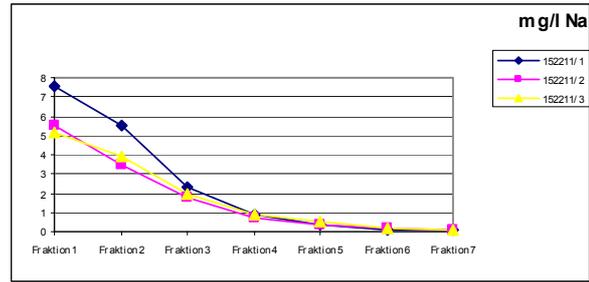
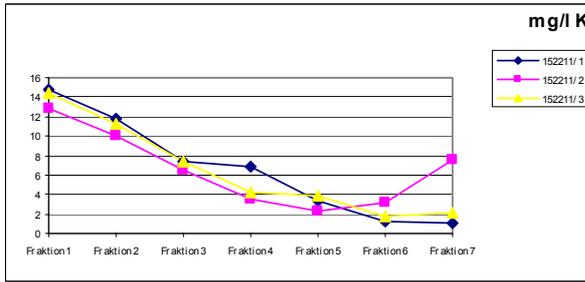
### 8.3 Darstellung der Entwicklung der Stoffkonzentrationen während der Elution (Probe 2641, MVA-Rohasche)

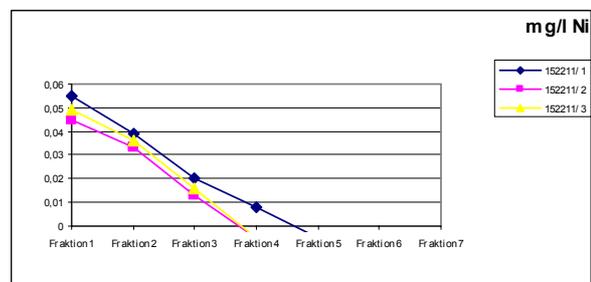
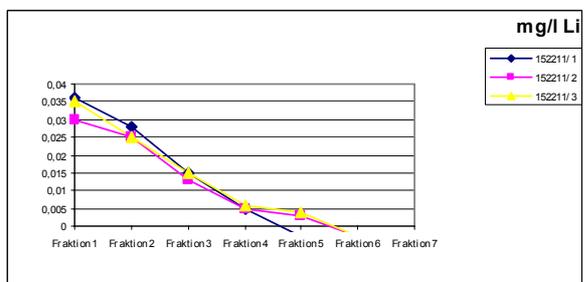
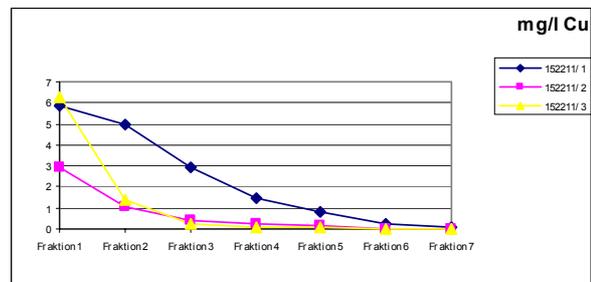
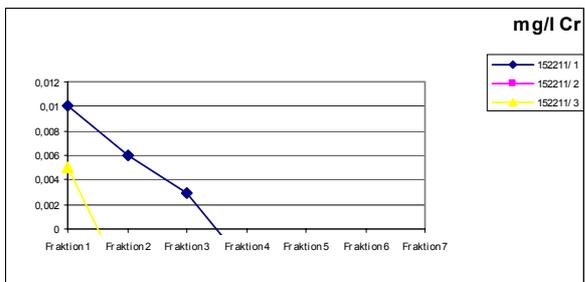
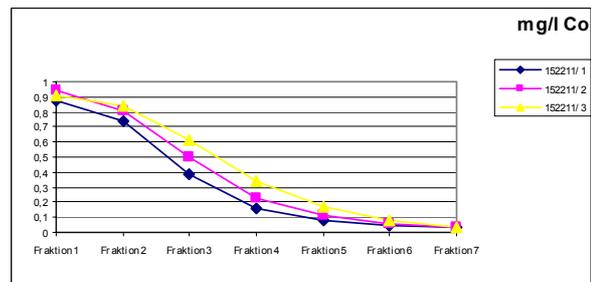
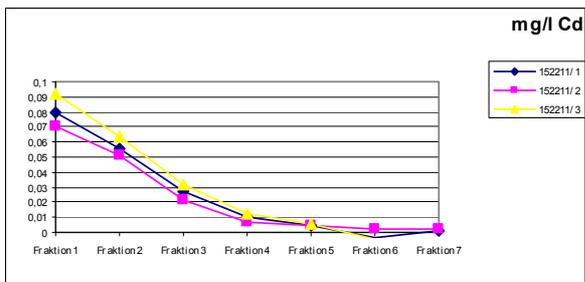
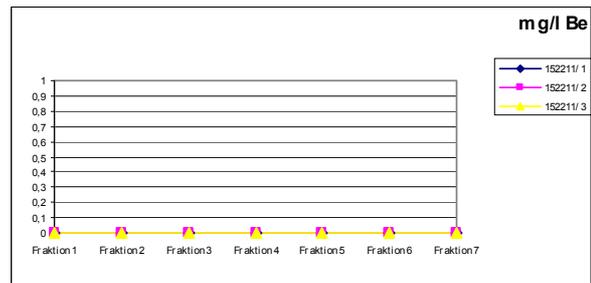
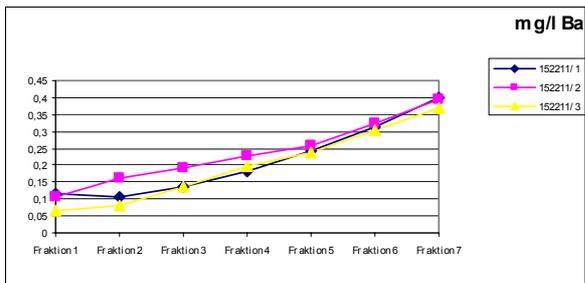
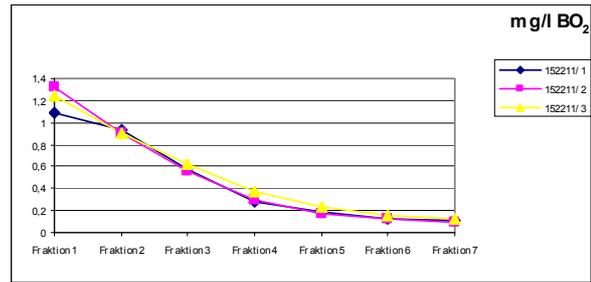
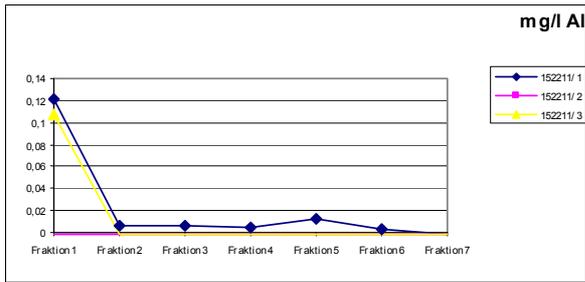


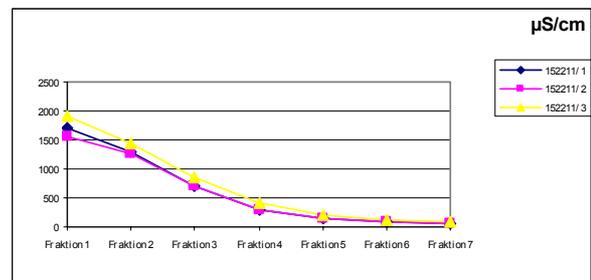
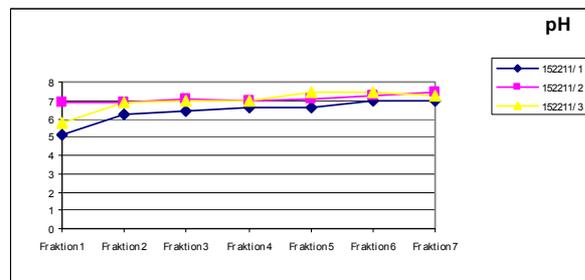
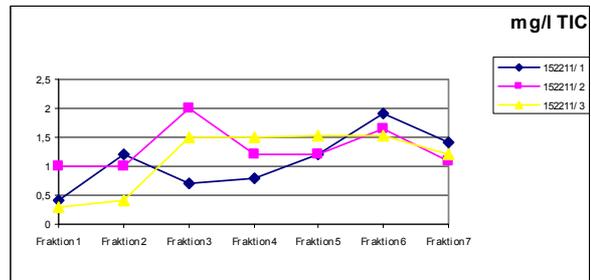
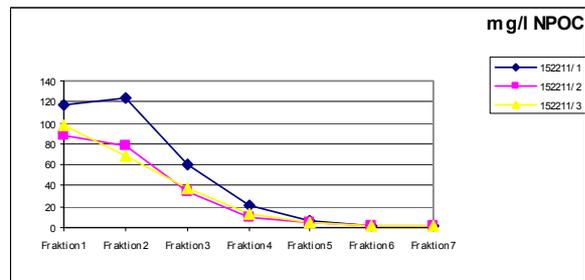
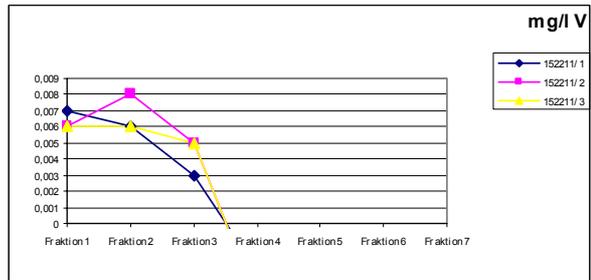
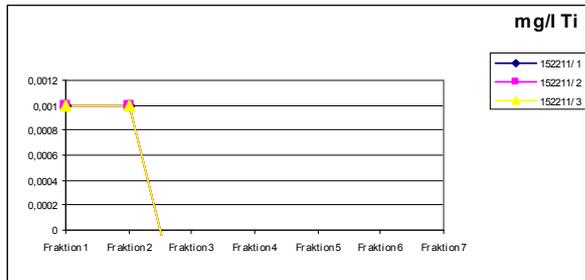
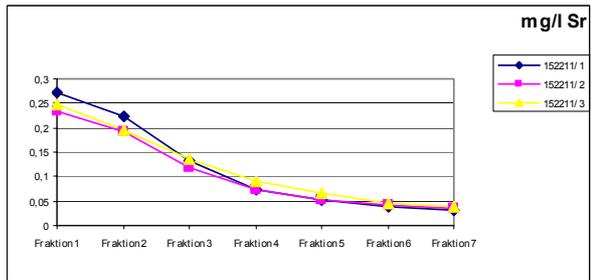
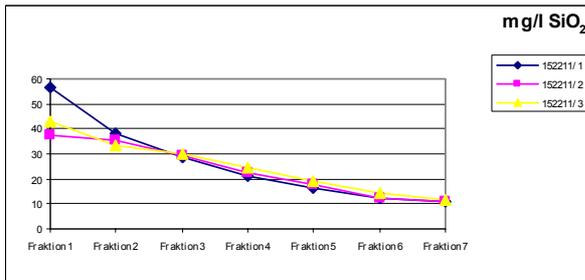
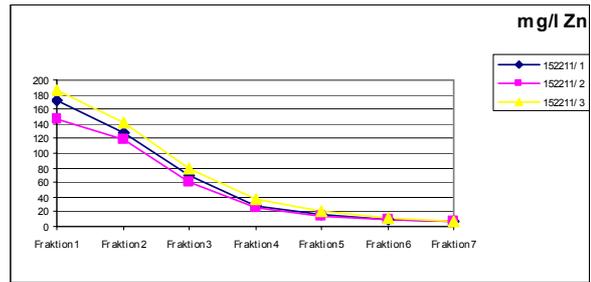
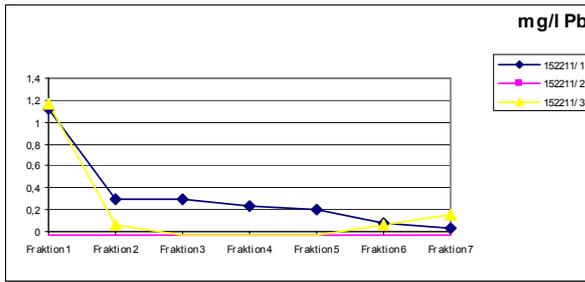




## 8.4 Darstellung der Entwicklung der Stoffkonzentrationen während der Elution (Probe 152211, Blei-Zink-Schlacke)







## 8.5 Berechnung der Standardabweichungen der eluierten Stoffmengen (Summe aller Fraktionen)

| ProbeNr  |                      | K<br>mg | Na<br>mg | Cl<br>mg | Mg<br>mg | Ca<br>mg | SO4<br>mg | Fe<br>mg | Mn<br>mg | NO3<br>mg |
|----------|----------------------|---------|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|-----------|
| 2350/1   | Eluierte Gesamtmenge | 2,7     | 13,2     | 11,4     | 0,74     | 8,25     | 37,4      | 0,007    | 0,074    | 0,21      |
| 2350/2   | Eluierte Gesamtmenge | 157     | 16,0     | 38,8     | 0,92     | 8,26     | 48,0      | 0,050    | 0,102    | 17,4      |
| 2350/3   | Eluierte Gesamtmenge | 22,4    | 15,4     | 18,2     | 1,01     | 8,04     | 47,4      | 0,032    | 0,128    | 3,61      |
| 2350     | Mittelwert           | 60,8    | 14,9     | 22,8     | 0,89     | 8,18     | 44,2      | 0,030    | 0,101    | 7,09      |
| 2350     | Stabwg               | 68,6    | 1,18     | 11,7     | 0,11     | 0,1      | 4,8       | 0,018    | 0,022    | 7,5       |
| 2350     | rel. Stabwg in %     | 112,97  | 7,95     | 51,20    | 12,36    | 1,26     | 10,95     | 59,86    | 21,90    | 105,15    |
| 2436/1   | Eluierte Gesamtmenge | 65,0    | 21,5     | 18,5     | 421      | 943      | 3361      |          | 17,2     | 22,7      |
| 2436/2   | Eluierte Gesamtmenge | 126     | 76,3     | 337      | 1379     | 1704     | 9309      |          | 48,7     | 117       |
| 2436/3   | Eluierte Gesamtmenge | 126     | 80,2     | 232      | 1329     | 1705     | 9263      |          | 42,0     | 103       |
| 2436     | Mittelwert           | 106     | 59,3     | 196      | 1043     | 1451     | 7311      |          | 36,0     | 80,8      |
| 2436     | Stabwg               | 28,8    | 26,8     | 133      | 440      | 359      | 2793      |          | 13,5     | 41,4      |
| 2436     | rel. Stabwg in %     | 27,21   | 45,17    | 67,68    | 42,19    | 24,76    | 38,20     |          | 37,61    | 51,27     |
| 2641/1   | Eluierte Gesamtmenge | 554     | 72,3     | 129      | 31,0     | 856      | 1971      | 0,673    | 0,111    | 15,6      |
| 2641/2   | Eluierte Gesamtmenge | 89,0    | 239      | 395      | 92,6     | 1677     | 4439      | 0,090    | 0,660    | 52,3      |
| 2641/3   | Eluierte Gesamtmenge | 82,1    | 228      | 595      | 109      | 1776     | 4376      | 0,280    | 0,920    | 19,5      |
| 2641     | Mittelwert           | 242     | 180      | 373      | 77,6     | 1436     | 3595      | 0,348    | 0,564    | 29,1      |
| 2641     | Stabwg               | 221,0   | 76,1     | 191      | 33,6     | 412      | 1148,9    | 0,243    | 0,337    | 16,4      |
| 2641     | rel. Stabwg in %     | 91,40   | 42,34    | 51,21    | 43,34    | 28,70    | 31,96     | 69,82    | 59,79    | 56,43     |
| 152211/1 | Eluierte Gesamtmenge | 20,5    | 3,65     | 58,5     | 3,94     | 131      | 474       | 1,10     | 12,2     | 16,3      |
| 152211/2 | Eluierte Gesamtmenge | 55,5    | 3,29     | 12,7     | 3,59     | 149      | 559       | 0,146    | 17,7     | 4,92      |
| 152211/3 | Eluierte Gesamtmenge | 26,5    | 3,56     | 14,8     | 4,50     | 190      | 729       | 0,300    | 23,4     | 30,5      |
| 152211   | Mittelwert           | 34,1    | 3,50     | 28,7     | 4,01     | 157      | 587       | 0,516    | 17,8     | 17,2      |
| 152211   | Stabwg               | 15,3    | 0,15     | 21,1     | 0,37     | 25,0     | 106       | 0,419    | 4,58     | 10,5      |
| 152211   | rel. Stabwg in %     | 44,74   | 4,37     | 73,56    | 9,34     | 15,93    | 18,08     | 81,24    | 25,77    | 60,73     |

| ProbeNr  |                      | F<br>mg | Al<br>mg | BO2<br>mg | Ba<br>mg | Cd<br>mg | Co<br>mg | Cr<br>mg | Cu<br>mg | Li<br>mg |
|----------|----------------------|---------|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 2350/1   | Eluierte Gesamtmenge | 0,78    | 0,002    | 0,036     | 0,081    | 0,049    | 0,016    | 0,000    | 6,60     | 0,001    |
| 2350/2   | Eluierte Gesamtmenge | 0,79    | 0,001    | 1,70      | 0,129    | 0,076    | 0,020    | 0,015    | 8,00     | 0,001    |
| 2350/3   | Eluierte Gesamtmenge | 0,80    | 0,022    | 0,79      | 0,361    | 0,082    | 0,023    | 0,000    | 8,4      | 0,001    |
| 2350     | Mittelwert           | 0,79    | 0,008    | 0,84      | 0,191    | 0,069    | 0,020    | 0,005    | 7,68     | 0,001    |
| 2350     | Stabwg               | 0,007   | 0,009    | 0,68      | 0,122    | 0,014    | 0,003    | 0,007    | 0,79     | 0,000    |
| 2350     | rel. Stabwg in %     | 0,93    | 112,72   | 80,81     | 64,13    | 21,03    | 14,82    | 141,42   | 10,24    | 11,66    |
| 2436/1   | Eluierte Gesamtmenge | 20,37   | 0,119    | 4,96      | 0,832    | 0,005    | 0,175    | 0,014    | 0,33     | 0,26     |
| 2436/2   | Eluierte Gesamtmenge | 6,65    | 0,075    | 5,29      | 0,453    | 0,023    | 0,574    | 0,087    | 0,730    | 0,637    |
| 2436/3   | Eluierte Gesamtmenge | 9,30    | 0,049    | 5,57      | 0,409    | 0,034    | 0,453    | 0,069    | 0,930    | 0,655    |
| 2436     | Mittelwert           | 12,11   | 0,081    | 5,27      | 0,565    | 0,021    | 0,401    | 0,057    | 0,66     | 0,516    |
| 2436     | Stabwg               | 5,94    | 0,029    | 0,248     | 0,190    | 0,012    | 0,167    | 0,031    | 0,250    | 0,183    |
| 2436     | rel. Stabwg in %     | 49,08   | 35,75    | 4,71      | 33,62    | 56,63    | 41,68    | 54,68    | 37,69    | 35,50    |
| 2641/1   | Eluierte Gesamtmenge | 2,810   | 3,63     | 8,9       | 0,437    |          | 0,000    | 0,001    | 0,95     | 0,084    |
| 2641/2   | Eluierte Gesamtmenge | 3,00    | 1,00     | 12,1      | 0,452    |          | 0,010    | 0,003    | 1,25     | 0,184    |
| 2641/3   | Eluierte Gesamtmenge | 2,59    | 0,897    | 13,1      | 0,445    |          | 0,000    | 0,000    | 1,67     | 0,197    |
| 2641     | Mittelwert           | 2,80    | 1,84     | 11,4      | 0,445    |          | 0,003    | 0,001    | 1,29     | 0,155    |
| 2641     | Stabwg               | 0,166   | 1,265    | 1,761     | 0,006    |          | 0,005    | 0,001    | 0,29     | 0,050    |
| 2641     | rel. Stabwg in %     | 5,92    | 68,66    | 15,50     | 1,39     |          | 141,42   | 88,06    | 22,76    | 32,42    |
| 152211/1 | Eluierte Gesamtmenge | 0,96    | 0,038    | 1,63      | 3,35     | 0,037    | 0,74     | 0,003    | 4,5      | 0,013    |
| 152211/2 | Eluierte Gesamtmenge | 0,765   |          | 1,57      | 3,40     | 0,042    | 0,86     | 0,000    | 1,06     | 0,015    |
| 152211/3 | Eluierte Gesamtmenge | 0,746   | 0,011    | 1,92      | 3,14     | 0,037    | 1,12     | 0,001    | 1,32     | 0,018    |
| 152211   | Mittelwert           | 0,83    | 0,016    | 1,71      | 3,30     | 0,039    | 0,91     | 0,001    | 2,29     | 0,015    |
| 152211   | Stabwg               | 0,099   | 0,016    | 0,151     | 0,112    | 0,003    | 0,161    | 0,001    | 1,56     | 0,002    |
| 152211   | rel. Stabwg in %     | 11,95   | 98,17    | 8,83      | 3,41     | 6,53     | 17,79    | 108,01   | 68,14    | 11,09    |

| ProbeNr  |                      | Ni<br>mg | Pb<br>mg | SiO2<br>mg | Sr<br>mg | Ti<br>mg | V<br>mg | Zn<br>mg | TIC<br>mg | NPOC<br>mg |
|----------|----------------------|----------|----------|------------|----------|----------|---------|----------|-----------|------------|
| 2350/1   | Eluierte Gesamtmenge | 0,079    | 0,008    | 7,03       | 0,047    |          |         | 3,00     | 4,03      | 15,8       |
| 2350/2   | Eluierte Gesamtmenge | 0,081    | 0,012    | 10,6       | 0,049    |          |         | 3,66     | 3,35      | 25,4       |
| 2350/3   | Eluierte Gesamtmenge | 0,089    | 0,030    | 12,3       | 0,048    |          |         | 4,49     | 2,95      | 16,8       |
| 2350     | Mittelwert           | 0,083    | 0,017    | 10,0       | 0,048    |          |         | 3,72     | 3,44      | 19,3       |
| 2350     | Stabwg               | 0,004    | 0,009    | 2,19       | 0,001    |          |         | 0,611    | 0,446     | 4,31       |
| 2350     | rel. Stabwg in %     | 5,10     | 57,34    | 22,01      | 2,22     |          |         | 16,45    | 12,95     | 22,30      |
| 2436/1   | Eluierte Gesamtmenge | 0,059    |          | 152        | 2,46     | 0,003    | 0,005   | 4,13     | 133       | 49,5       |
| 2436/2   | Eluierte Gesamtmenge | 0,176    |          | 116        | 3,99     | 0,007    | 0,024   | 12,0     | 133       | 132        |
| 2436/3   | Eluierte Gesamtmenge | 0,140    |          | 111        | 4,09     | 0,006    | 0,020   | 11,7     | 118       | 128        |
| 2436     | Mittelwert           | 0,125    |          | 126        | 3,51     | 0,005    | 0,016   | 9,28     | 128       | 103        |
| 2436     | Stabwg               | 0,049    |          | 18,2       | 0,745    | 0,002    | 0,008   | 3,64     | 7,05      | 37,9       |
| 2436     | rel. Stabwg in %     | 39,14    |          | 14,39      | 21,21    | 37,34    | 49,31   | 39,28    | 5,51      | 36,78      |
| 2641/1   | Eluierte Gesamtmenge | 0,046    |          | 147        | 2,45     | 0,001    | 0,132   | 0,087    | 85,1      | 79,0       |
| 2641/2   | Eluierte Gesamtmenge | 0,156    |          | 119        | 4,44     | 0,003    | 0,048   | 2,10     | 85,9      | 134        |
| 2641/3   | Eluierte Gesamtmenge | 0,156    |          | 128        | 4,67     | 0,005    | 0,046   | 1,30     | 71,8      | 127        |
| 2641     | Mittelwert           | 0,119    |          | 131        | 3,85     | 0,003    | 0,075   | 1,16     | 81,0      | 113        |
| 2641     | Stabwg               | 0,052    |          | 11,6       | 0,996    | 0,001    | 0,040   | 0,828    | 6,46      | 24,5       |
| 2641     | rel. Stabwg in %     | 43,25    |          | 8,89       | 25,86    | 47,00    | 53,00   | 71,20    | 7,97      | 21,57      |
| 152211/1 | Eluierte Gesamtmenge | 0,019    | 0,939    | 137        | 0,464    |          | 0,002   | 145      | 14,7      | 73,5       |
| 152211/2 | Eluierte Gesamtmenge | 0,012    |          | 136        | 0,465    |          | 0,003   | 132      | 13,1      | 49,3       |
| 152211/3 | Eluierte Gesamtmenge | 0,013    | 0,923    | 148        | 0,523    |          | 0,003   | 169      | 13,5      | 51,0       |
| 152211   | Mittelwert           | 0,015    | 0,621    | 140        | 0,484    |          | 0,003   | 149      | 13,7      | 57,9       |
| 152211   | Stabwg               | 0,003    | 0,439    | 5,58       | 0,027    |          | 0,000   | 15,3     | 0,682     | 11,0       |
| 152211   | rel. Stabwg in %     | 22,42    | 70,72    | 3,98       | 5,66     |          | 11,32   | 10,31    | 4,96      | 19,05      |

| Markierung: | Erläuterungen:                         |
|-------------|--|
|             | Mittelwert < 5fache Bestimmungsgrenze  |
|             | bis 25 % rel. Standardabweichung       |
|             | über 25 - 50 % rel. Standardabweichung |
|             | über 50 - 75 % rel. Standardabweichung |
|             | über 75 % rel. Standardabweichung      |

## 8.6 Verteilung der in der DIN EN 12457-4 ermittelten Wiederholstandardabweichungen (Ergebnisse der Validierungsuntersuchungen)

| Material: |                      | Mo   | Sb   | SO4  | Ba   | Cu   | As    | B    | Pb    | Cd    |
|-----------|----------------------|------|------|------|------|------|-------|------|-------|-------|
| MBA       | Mittelwert in mg/kg  | 0,43 | 0,30 | 1367 | 1,64 | 4,19 |       |      |       |       |
| MBA       | Wiederholstabwg in % | 9,3  | 17,1 | 18,5 | 17,1 | 20,4 |       |      |       |       |
| MES       | Mittelwert in mg/kg  |      | 0,45 |      | 5,02 |      | 0,06  | 1,56 | 1,38  |       |
| MES       | Wiederholstabwg in % |      | 31,2 |      | 16,4 |      | 57,0  | 18,3 | 38,6  |       |
| COS       | Mittelwert in mg/kg  |      |      |      |      |      | 4,69  |      | 33,19 | 19,71 |
| COS       | Wiederholstabwg in % |      |      |      |      |      | 3,7   |      | 4,9   | 3,9   |
| SEW       | Mittelwert in mg/kg  |      |      | 505  |      |      |       |      |       |       |
| SEW       | Wiederholstabwg in % |      |      | 25,7 |      |      |       |      |       |       |
| CHS       | Mittelwert in mg/kg  |      |      |      |      |      |       |      |       |       |
| CHS       | Wiederholstabwg in % |      |      |      |      |      |       |      |       |       |
| FCM       | Mittelwert in mg/kg  |      |      |      | 0,64 |      |       |      |       |       |
| FCM       | Wiederholstabwg in % |      |      |      | 4,8  |      |       |      |       |       |
| MESr      | Mittelwert in mg/kg  |      | 0,76 |      | 6,20 |      | 0,047 | 1,96 | 1,20  |       |
| MESr      | Wiederholstabwg in % |      | 30,9 |      | 8,4  |      | 38,4  | 15,3 | 31,1  |       |
| SBW       | Mittelwert in mg/kg  | 1,12 |      |      | 7,20 | 0,19 |       |      |       |       |
| SBW       | Wiederholstabwg in % | 77,3 |      |      | 34,8 | 26,7 |       |      |       |       |

| Material: |                      | Ni   | Co   | TOC   | Ni   | Cr   | F     | Cl   | Zn   |
|-----------|----------------------|------|------|-------|------|------|-------|------|------|
| MBA       | Mittelwert in mg/kg  |      |      |       |      |      |       |      |      |
| MBA       | Wiederholstabwg in % |      |      |       |      |      |       |      |      |
| MES       | Mittelwert in mg/kg  |      |      |       |      |      |       |      |      |
| MES       | Wiederholstabwg in % |      |      |       |      |      |       |      |      |
| COS       | Mittelwert in mg/kg  | 4,70 | 4,31 |       |      |      |       |      |      |
| COS       | Wiederholstabwg in % | 4,1  | 5,0  |       |      |      |       |      |      |
| SEW       | Mittelwert in mg/kg  |      | 0,51 | 31544 | 2,50 |      |       |      |      |
| SEW       | Wiederholstabwg in % |      | 9,7  | 3,4   | 8,7  |      |       |      |      |
| CHS       | Mittelwert in mg/kg  |      |      |       |      | 5059 | 6,20  | 5390 |      |
| CHS       | Wiederholstabwg in % |      |      |       |      | 3,4  | 4,1   | 9,8  |      |
| FCM       | Mittelwert in mg/kg  |      |      |       |      |      | 7,30  | 2752 |      |
| FCM       | Wiederholstabwg in % |      |      |       |      |      | 7,8   | 2,4  |      |
| MESr      | Mittelwert in mg/kg  |      |      |       |      |      |       |      |      |
| MESr      | Wiederholstabwg in % |      |      |       |      |      |       |      |      |
| SBW       | Mittelwert in mg/kg  |      |      |       |      |      | 17,50 |      | 5,31 |
| SBW       | Wiederholstabwg in % |      |      |       |      |      | 5,1   |      | 49,8 |

| Markierung: | Erläuterungen:                             |
|-------------|--|
|             | bis 25 % rel. Wiederholstandardabweichung  |
|             | über 25 - 50 % Wiederholstandardabweichung |
|             | über 50 - 75 % Wiederholstandardabweichung |
|             | über 75 % Wiederholstandardabweichung      |

|      | Untersuchtes Material               |
|------|-------------------------------------|
| MBA  | Grobkörnige Verbrennungasche        |
| MES  | Grobkörnige metallurgische Schlacke |
| COS  | Kontaminierter Boden                |
| SEW  | Klärschlamm                         |
| CHS  | chemischer Schlamm                  |
| FCM  | MSWI Filterkuchen                   |
| MESr | Grobkörnige metallurgische Schlacke |
| SBW  | Sandgebläseabfall                   |