



Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall

**Mitteilung der
Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) 33**

LAGA EW 98

**Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen
und chemischen Untersuchungen von Abfällen,
verunreinigten Böden und Materialien
aus dem Altlastenbereich**

Herstellung und Untersuchung von wässrigen Eluaten

Kurzbezeichnung: EW 98

Stand: September 2017

Die Richtlinie wurde durch die damalige LAGA-AG „Analysemethoden“ erarbeitet und unter TOP 12 der 70. LAGA am 10./11.03.1998 (EW 98 S) und TOP 22 der 78. LAGA am 11./12.03.2002 (EW 98 T und EW 98 p) verabschiedet. Die ACK hat der Veröffentlichung zugestimmt. Die Richtlinie wurde als LAGA-Mitteilung 33 veröffentlicht.

Anhand der Überprüfung durch das LAGA Forum Abfalluntersuchung wurde vom ATA auf seiner 79. Sitzung am 19./20.06.2012 (TOP 5.4) festgestellt, dass die EW 98 S (Standardverfahren) nicht mehr dem Stand der Untersuchungstechnik entspricht. Die 99. LAGA am 26.09.2012 (TOP 3.5) hat daher die EW 98 S zurückgezogen.

Anhand der Überprüfung durch das LAGA Forum Abfalluntersuchung wurde vom ATA auf seiner 89. Sitzung am 30./31.05.2017 (TOP 4.4) festgestellt, dass die EW 98 T (Trogverfahren) nicht mehr dem Stand der Untersuchungstechnik entspricht. Die 109. LAGA am 20.09.2017 (TOP 5.2) hat daher die EW 98 T zurückgezogen.

Inhaltsverzeichnis

1. **Vorbemerkungen**
2. **Allgemeines zur Elution**
3. **Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser im Schüttelversuch (Standardverfahren, veröffentlicht als LAGA-Richtlinie EW 98 S)**

Das LAGA EW 98 S (Standardverfahren) wurde gemäß des Beschlusses zu TOP 3.5 der 99. LAGA vom 26.09.2012 zurückgezogen. Alternativ zu verwenden ist das eingeführte Verfahren DIN EN 12457-4 Stand 01/2003.

4. **Bestimmung der Eluierbarkeit mit wässrigen Medien bei konstantem pH-Wert (vgl. EW 98 p)**

Das LAGA EW 98 T (Trogverfahren) wurde gemäß des Beschlusses zu TOP 5.2 der 109. LAGA vom 20.09.2017 zurückgezogen. Stattdessen ist das eingeführte Verfahren DIN EN 1744-3 Stand 11/2002 zu verwenden.

5. **Bestimmung der Eluierbarkeit mit wässrigen Medien bei konstantem pH -Wert (Kurzbezeichnung: EW 98 p)**
6. **Anhang**
 - 6.1 Literaturverzeichnis und normative Verweise zum Standardverfahren EW 98 S (vgl. EW 98 S) - **zurückgezogen**
 - 6.2 Literaturverzeichnis und normative Verweise zum Trogverfahren EW 98 T (vgl. EW 98T) - **zurückgezogen**
 - 6.3 Literaturverzeichnis zur Bestimmung der Eluierbarkeit mit wässrigen Medien bei konstantem pH-Wert (vgl. EW 98 p)

1.0 Vorbemerkungen

Das vorliegende Arbeitsblatt soll ein praxisbezogener Leitfaden für die Durchführung von Elutionstests sein, die im Zusammenhang mit der Verwertung oder Beseitigung von Abfällen, verunreinigten Böden und Materialien aus dem Altlastenbereich angewendet werden. Das ursprünglich in Kapitel 3 beschriebene Verfahren (EW 98 S) ersetzt die alte LAGA-Richtlinie EW 77 "Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen und chemischen Untersuchungen im Zusammenhang mit der Beseitigung von Abfällen. Die EW 98 S wurde durch Beschluss der 99. LAGA zurückgezogen. Stattdessen ist das Untersuchungsverfahren DIN EN 12457-4 zu verwenden.

Als Elution wird die Auswaschung von Stoffen mit einem Elutionsmittel (Eluens) aus Feststoffen bezeichnet. Dabei kommt es zu einem Stoffübergang aus der festen Phase in die flüssige, meist wäßrige Phase, die das Eluat darstellt. Das Arbeitsblatt behandelt im vorliegenden Teil Elutionsverfahren mit abfallrechtlichem Bezug, die in der Versatzverordnung und in der DepV zitiert werden. Darunter fallen die Elutionen in Anlehnung an das Trogverfahren und die Bestimmung der Pufferkapazität (ANC) gemäß pH-stat-Verfahren.

Die Bestimmung der unter den jeweiligen Verfahrensbedingungen eluierbaren Stoffanteile dient der Abschätzung des kurz- und längerfristigen Elutionsverhaltens der zu untersuchenden Inhaltsstoffe. Über lange Zeiträume ablaufende Verwitterungs- und Lösungsprozesse können derzeit mit keinem Verfahren simuliert werden. Bei den aufgeführten Elutionsverfahren handelt es sich um Konventionsverfahren, die durch Standardisierung der Elutionsbedingungen den Vergleich der Eluierbarkeit verschiedener Materialien ermöglichen.

Das gesamte Gefährdungspotential, das von Abfällen, verunreinigten Böden und Materialien aus dem Altlastenbereich ausgeht, ist aus den Analysenwerten des Eluates alleine nicht zu ermitteln. Zusätzlich sind neben standortspezifischen Faktoren insbesondere die Gesamtgehalte der Kontaminanten im Feststoff zu berücksichtigen. Hierzu wird auf die einschlägigen Regelwerke verwiesen. In zahlreichen Regelwerken wird als Standardelutionsverfahren die Elution nach der LAGA-Richtlinie EW 77 in Anlehnung an DIN 38414 S4 vorgeschrieben. Inzwischen ist das Verfahren DIN EN 12457-4 verbindlich vorgegeben. Bei diesem Verfahren wird die Eluierbarkeit eines Feststoffes mit Wasser bei dem sich einstellenden pH-Wert bestimmt.

Zur Prüfung der Eluierbarkeit bestimmter grobstückiger Materialien ist das Trogverfahren EW 98 T (Kapitel 4) entwickelt worden. Es wird in den Technischen Regeln der LAGA z.B. für pechhaltigen Straßenaufbruch vorgeschrieben. Die EW 98 T wurde durch Beschluss der 109. LAGA zurückgezogen. Stattdessen ist das Untersuchungsverfahren DIN EN 1744-3 zu verwenden.

Analog dem Standardelutionsverfahren werden die Materialien mit Wasser eluiert, jedoch wird beim Trogverfahren nicht das Elutionsgefäß, sondern lediglich das Wasser bewegt. Eine mechanische Beanspruchung des Materials wird somit weitgehend vermieden.

Im Gegensatz zum Standardelutionsverfahren DIN EN 12457-4 findet die Elution beim pH-stat-Verfahren EW 98 P (Kapitel 5) bei einem definierten pH-Wert (z.B. pH 4 bzw. pH 11) statt. "Das pH-stat-Verfahren kann Hinweise auf die Art und die Eintrittswahrscheinlichkeit des "worst-case" der Sickerwasserentwicklung in Abhängigkeit des pH-Wertes und der Säure- bzw. Basenneutralisationskapazität des Feststoffes geben"[Obermann, 1992].

2.0 Allgemeines zur Elution

Bei Eluatuntersuchungen nach den hier beschriebenen Verfahren ist das Material im Originalzustand zu untersuchen. Es soll nicht getrocknet und nur dann zerkleinert werden, wenn dies aus fachlichen Gründen notwendig wird (siehe Kapitel 3.3 bzw. 5.3).

Für die Elutionsversuche wird in der Regel nur ein Teil der Probe verwendet. Bei allen be-

beschriebenen Verfahren ist deshalb zuerst eine Teilprobe herzustellen. Die beschriebenen Probenvorbereitungsschritte sind im Regelfall für die meisten Feststoffmaterialien gut anwendbar. In Ausnahmefällen können Abweichungen bei der Vorgehensweise erforderlich sein, z.B. wenn die aufgeführten Probenvorbereitungsschritte entweder mit diesem Material in der Praxis nicht durchgeführt werden können oder zu einer qualitativen Veränderung des Elutionsverhaltens des Materials führen. Die Abweichung von den Vorgaben ist in jedem Falle im Prüfbericht zu begründen.

Alle hier beschriebenen Elutionsverfahren werden mit Wasser über einen Zeitraum von 24 h bei einem Flüssigkeit/Feststoff-Massenverhältnis von 10 : 1 durchgeführt. Das Wasser muß den für die einzelnen Verfahren genannten Reinheitsanforderungen genügen. Zur Qualitätssicherung ist eine regelmäßige Blindwertüberprüfung des Wassers unumgänglich. Eine eingehende Beschreibung der Methodik der Eluatherstellung findet sich bei den einzelnen Elutionsverfahren. Da insbesondere der Schritt der Phasentrennung des Eluates vom eluierten Feststoff kritisch ist, sind zur Sicherstellung der Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit die Vorgaben hierfür strikt einzuhalten.

Die Bestimmungen der Stoffkonzentrationen im Eluat und Feststoff erfolgen nach den jeweils gültigen EN/DIN/ISO- Normen der Wasser-, Feststoffanalytik bzw. den DEV. Darüber hinaus sind die Rahmenempfehlungen der LAWA bzgl. der Analytischen Qualitätssicherung (AQS) einzuhalten.

3.0 Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser im Schüttelversuch (Standardverfahren, veröffentlicht als LAGA-Richtlinie EW 98 S)

Das LAGA EW 98 S (Standardverfahren) wurde gemäß des Beschlusses zu TOP 3.5 der 99. LAGA vom 26.09.2012 zurückgezogen. Alternativ zu verwenden ist das eingeführte Verfahren nach DIN EN 12457-4.

4.0 Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser im Trogversuch (EW 98 T)

Das LAGA EW 98 T (Trogverfahren) wurde gemäß des Beschlusses zu TOP 5.2 der 109. LAGA vom 20.09.2017 zurückgezogen. Stattdessen ist das eingeführte Verfahren DIN EN 1744-3 zu verwenden.

5.0 Bestimmung der Eluierbarkeit mit wässrigen Medien bei konstantem pH-Wert (Kurzbezeichnung: EW 98 p)

5.1 Anwendungsbereich

Das im folgenden beschriebene Elutionsverfahren (pH-stat-Verfahren) dient im Allgemeinen zur Prüfung des Elutionsverhaltens von Metallen und Metalloiden aus festen Abfällen, verunreinigten Böden und Materialien aus dem Altlastenbereich. Berücksichtigt wird die pH-Abhängigkeit der Mobilisierung einzelner Stoffe, die durch ihr differenziertes chemisches Verhalten in Form von Kationen, Anionen oder Komplexen (z. B. Hydroxokomplexen) eluiert werden können. Überdies besteht die Möglichkeit die Säure- bzw. Basenneutralisationskapazität („Pufferkapazität“) des Feststoffs in 24h bei den vorgenannten pH-Werten mit diesem Verfahren zu bestimmen.

Das Elutionsverfahren basiert auf der Konvention, daß bei einem Wasser-/ Feststoffverhältnis von 10 : 1 nach einer Elutionsdauer von 24 Stunden bei pH 4 bzw. pH 11 die Verteilung der zu untersuchenden Schadstoffe nach annähernder Erschöpfung der Pufferkapazität des Feststoffes zwischen flüssiger und fester Phase in der Regel näherungsweise im Gleichgewicht ist. Dabei dient die Elution bei pH 4 zur Abschätzung des mobilisierbaren Anteils von Metallen und Metalloiden z.B. nach Ablauf der Versauerung durch sauren Regen, während die Elution bei pH 11 den Verhältnissen bei der Mobilisierung z.B. durch alkalische Sickerwässer nahekommt.

ANMERKUNG: Im Einzelfall kann die Elution bei einem anderen fest eingestellten pH-Wert zwischen pH 4 und 11 durchgeführt werden, um z.B. die Mobilität der Metalle/Metalloide im Verlauf der Versauerung zu ermitteln

5.2 Geräte und Reagenzien

5.2.1 Weithalsgefäße mit Nennvolumen 1000 ml (z. B. Erlenmeyerkolben)

5.2.2 vorzugsweise Magnetrührer mit stufenlos regelbarer Rührfrequenz (mindestens 400 min^{-1}); ggf. Kreisschüttler

5.2.3 Druckfiltrationseinheit mit Membranfiltern ($>0,5 \text{ MPa}$, z.B.142 mm Durchmesser)

5.2.4 Zerkleinerungsvorrichtung, z. B. Backenbrecher

5.2.5 Siebboden mit 10 mm Maschenweite

ANMERKUNG: Durch das Brechen und Sieben der Proben kann eine Kontamination in einem Umfang auftreten, die die Auslaugung bestimmter relevanter Inhaltsstoffe beeinträchtigt, z.B. Co und W aus Wolframcarbid der Zerkleinerungsvorrichtung, oder Cr, Ni, und Mo aus nichtrostenden Stählen der Ausrüstung.

5.2.6 Präparative Zentrifuge die mit $2000 \cdot g$ bis $3000 \cdot g$ betrieben werden kann (das Mindestvolumen sollte pro Zentrifugenglas 250 ml betragen)

5.2.7 pH-Meßelektrode (z. B. Gelelektrode) mit Aufzeichnungsmöglichkeit

5.2.8 Autotitrator mit Anzeigeeinheit zum Titrationsverlauf von pH-Wert und dosiertem Titrans

- 5.2.9 vorzugsweise Magnetrührstab (z.B. PTFE, dreieckige Form, Länge: 55 mm; oder Stabform, glasummantelt, Länge: 38 mm)
- 5.2.10 Wägeeinrichtung mit einer Meßabweichung von höchstens $\pm 0,1$ g
- 5.2.11 Vorgespülte 0,45 μm -Membranfilter aus Cellulosenitrat für die Filtration (z. B. gespült mit 0,1 M HNO_3 und Wasser)
- 5.2.12 Probenteiler für die Herstellung von Teilproben aus den Laboratoriumsproben
- 5.2.13 Destilliertes Wasser, entmineralisiertes Wasser von äquivalenter Reinheit mit einer elektrischen Leitfähigkeit $< 0,5$ mS/m (ISO 7888)
- 5.2.14 Salpetersäure p. a. ($c = 2$ mol/l)
- 5.2.15 Natronlauge p. a. ($c = 2$ mol/l)

5.3 Probenvorbereitung

Für die Elution wird eine repräsentative Teilprobe der Laboratoriumsprobe eingesetzt. Bei den Untersuchungen zur Prüfung der Eluierbarkeit der Inhaltsstoffe ist in der Regel das Material in dem Zustand zu eluieren, in dem es vorliegt und ggf. verwertet oder deponiert werden soll, d.h. die Elution soll an der ungetrockneten Originalprobe erfolgen. Eine Trocknung der Probe kann das Elutionsverhalten verändern. Der Feuchtegehalt der zur Elution vorgesehenen Probe, der bei der Probeneinwaage zu berücksichtigen ist (vgl. 5.4), wird an einer Parallelprobe nach DIN ISO 11465 (Stand Dezember 1996) ermittelt.

Auch bei schlammigen Abfällen wird der Wasseranteil in das Eluat mit einbezogen. Schlammige Materialien mit einem Feuchtegehalt von > 90 % werden nicht eluiert, sondern nur noch eine Phasentrennung gemäß Kapitel 5.4 vorgenommen. Die abgetrennte Wasserphase wird volumetrisch erfaßt und wie die Eluate analytisch-chemisch untersucht. Die Konzentration der Inhaltsstoffe kann hier zwecks Normierung auf den vorgesehenen Feststoffanteil von 100 g pro Liter Wasser bei der Elution umgerechnet werden.

Da die Eluierbarkeit von Schadstoffen stark von der Korngröße des zu untersuchenden Materials abhängig ist, muß die Auswahl des Korngrößenschnittes für die Elution sehr sorgfältig getroffen werden. Eine Zerkleinerung ist dann erforderlich, wenn die Korngröße des zu untersuchenden Materials 10 mm überschreitet. Sofern die Fragestellung eine Zerkleinerung erforderlich macht, werden Stoffanteile > 10 mm heruntergebrochen. Das Zerkleinerungswerkzeug ist so einzustellen, daß nur die erforderliche Zerkleinerung unter 10 mm erfolgt. Auf eine Zerkleinerung und Elution natürlicher Steine kann in der Regel verzichtet werden, wenn sichergestellt ist, dass sie keine nennenswerten Schadstoffbelastungen aufweisen.

In Einzelfällen kann auch eine Sortierung insbesondere atypischer Materialien und deren gesonderte Behandlung sinnvoll sein. Masse und Beschaffenheit der einzelnen Fraktionen sind zu dokumentieren und im Prüfbericht anzugeben.

5.4 Durchführung der Elution und der Phasentrennung

In der Regel wird die einer Trockenmasse von 100 g entsprechende Menge der gem. Pkt. 5.3

vorbehandelten Originalprobe in ein geeignetes Gefäß, z.B. 1 l Erlenmeyerkolben, eingewogen. Anschließend wird bezogen auf 100 g Trockenmasse soviel deionisiertes Wasser zugesetzt, daß die Gesamtmasse von Originalprobe und Wasser 1100 g beträgt. Zur Elution wird das Gefäß vorzugsweise auf einem Magnetrührer positioniert, befestigt und nach Verschließen mit einem Kunststoff-Stopfen mit einer pH-Elektrode (z.B. Gel-Elektrode) sowie einer Dosierspitze bestückt und mit einer Drehzahl von 400 min^{-1} mit Hilfe eines Magnetrührstabes (z.B. dreieckige Form, Länge: 55 mm) ständig gerührt und in Bewegung gehalten.

ANMERKUNG: Bei der Verwendung eines Kreisschüttlers ist sicherzustellen, dass das Material ausreichend suspendiert und in Bewegung gehalten wird.

ANMERKUNG: Unter Umständen kann es zweckmäßig sein, an einer Parallelprobe eine Vortitration zur Untersuchung des Hydrolyseverhaltens des Materials durchzuführen, um somit Hinweise auf die zu verwendende Säure- bzw. Basenkonzentration zu erhalten.

Aus Gründen der Arbeitssicherheit sollten bei der Titration entstehende Reaktionsgase z.B. über eine Abgasleitung kontrolliert abgeleitet bzw. die Rührapparatur im Abzug aufgestellt werden.

ANMERKUNG: Es ist darauf zu achten, dass das Elutionsgefäß nicht gasdicht verschlossen wird.

Vor Titrationsbeginn wird die Suspension über $t = 15 \text{ min.}$ mit 400 min^{-1} vorgerührt. Das Einhalten des pH-Wertes 4 bzw. 11 auf $\pm 0,2$ pH-Einheiten sollte aus Gründen der besseren Handhabbarkeit und Reproduzierbarkeit mit Hilfe von Titrationsständen erfolgen, die während der Elutionszeit von 24 Stunden mittels eines Meß- und Regelkreises den Verlauf des pH-Wertes überwachen.

ANMERKUNG: Treten während des Elutionsversuchs IST-pH-Wert-Abweichungen $> 0,2$ pH-Einheiten auf, so ist dies bei der Meßwertbeurteilung zu berücksichtigen und im Laborprotokoll zu vermerken.

Nach Versuchsbeginn ist der pH-Wert von 4 bzw. 11 innerhalb von 30 min. einzustellen und über die Versuchsdauer von 24 Stunden konstant zu halten. Bei Feststoffen mit großer Säure- bzw. Basenneutralisationskapazität kann konzentriertere Salpetersäure bzw. Natronlauge verwendet werden. Ein Übertitrieren ist in jedem Fall zu vermeiden. Das gesamte Volumen des Titrans ist zu bestimmen und bei der Ergebnisübermittlung zu berücksichtigen (Verdünnungseffekt). Sollte das zutitrierte Säure- bzw. Laugevolumen 10 % des Eluatvolumens überschreiten, so ist die Elution mit konzentrierterer Säure bzw. Lauge zu wiederholen.

Zu Beginn der Phasentrennung läßt man die Partikel der Suspension 15 min. sedimentieren, dekantiert den gesamten Überstand in Zentrifugenbecher und zentrifugiert 30 min. bei $RZB 2000 \cdot g$.

ANMERKUNG: Bei alkalischen pH-stat-Eluaten von humosen Feststoffen kann zur Zentrifugation eine $RZB > 2000 \cdot g$ erforderlich werden.

Möglichst sofort nach Beendigung der Zentrifugation wird der gesamte Überstand vorsichtig in eine Druckfiltrationsapparatur mit einem Membranfilter $0,45 \mu\text{m}$ dekantiert.

Zur Beschleunigung der Filtration wird ein Druck von 1 bar angelegt. Falls erforderlich wird der Druck auf maximal 3,5 bar erhöht. Die Filtration wird solange fortgesetzt, bis der gesamte Über-

stand der Zentrifugation das Filter passiert hat. Ist in Ausnahmefällen die Filtration nach 2 Stunden noch unvollständig, so wird die Filtration abgebrochen und mit dem unvollständigen Filtrat weitergearbeitet. Das Volumen des Filtrates wird bestimmt.

ANMERKUNG: Sind bei der Elution weitere flüssige Phasen entstanden, so sind diese abzutrennen und gegebenenfalls zu untersuchen. Die Ursache für die Entstehung organischer Phasen während der Elution ist in jedem Fall abzuklären, da bei diesen Materialien eine deutlich erhöhte Mobilisierung organischer Schadstoffe erwartet werden muß. Die Qualität und Quantität dieser Phasen ist im Prüfbericht zu vermerken.

5.5 Vorbereitung des filtrierte Eluates für die chemische Analytik

Das gewonnene filtrierte Eluat wird in eine entsprechende Anzahl Teilproben für die jeweils durchzuführende Analytik aufgeteilt. Die chemische Analyse der relevanten Parameter erfolgt nach den jeweils gültigen DIN/EN/ISO-Normen der Wasseranalytik unter Beachtung der dort angegebenen Anwendungsbereiche. Kann die Analytik nicht unmittelbar nach der Elution erfolgen, ist eine parameterspezifische Stabilisierung nach DIN/ISO 5667 Teil 3 bzw. den jeweils gültigen DIN/ISO-Normen der Wasseranalytik durchzuführen.

Für die Schwermetallanalyse ist eine Teilprobe des Eluates mit Salpetersäure auf einen pH < 2 anzusäuern. Bei der Konservierung entstehende Niederschläge dürfen nicht abgetrennt und verworfen werden. Ist eine Suspendierung des Niederschlags und die direkte Analyse der Suspension nicht möglich, ist ein geeigneter Säureaufschluß des Filtrates z. B. nach DIN 38414 E22, 9.2 durchzuführen.

5.6 Angabe des Ergebnisses

5.6.1 Ermittlung des Ergebnisses

Die Konzentrationen der bei der Elution gelösten Inhaltsstoffe (Beschaffenheitsmerkmale) sind in „mg/l“ unter Berücksichtigung des Titrans-Verbrauchs auf maximal drei signifikante Stellen anzugeben.

Der Massenanteil des eluierten Stoffes in „mg/kg“, bezogen auf die Trockenmasse des Feststoffes ergibt sich nach folgender Formel:

$$c_f = c_e \cdot f \cdot \frac{V + 1000ml}{1000ml}$$

c_f : Konzentration des eluierten Stoffanteils in [mg/kg] bezogen auf die Trockenmasse

c_e : Konzentration des eluierten Stoffanteils in [mg/l] bezogen auf das Eluat

f : 10 l/kg

V : zudosiertes Volumen Salpetersäure bzw. Natronlauge in [ml]

5.6.2.1 Allgemeines zur Säure- bzw. Basenneutralisationskapazität

Der Versuch kann mit unterschiedlich eingestellten festen pH-Werten durchgeführt werden. Für die jeweils eingestellten pH-Werte liefert das Verfahren 2 Werte; die mobilisierbaren Stoffanteile und die Säure- bzw. Basenneutralisationskapazität.

Über den Säureverbrauch kann die Zeit berechnet werden, die vergeht, bis in dem untersuchten Material der eingestellte pH-Wert erreicht ist (Pufferkapazität).

Über die Konzentration der jeweiligen Metalle oder Metalloide werden die bei diesem pH-Wert

mobilisierbaren Anteile bestimmt.

Die Titration bei pH 4 markiert den Endpunkt der Versauerungsentwicklung in Böden. Damit wird der insgesamt mobilisierbare Anteil aller Metalle bestimmt („worst case“). Je nach Stoffspektrum kann es sinnvoll sein, den pH-stat-Versuch bei höheren pH-Werten als pH 4 durchzuführen, da bestimmte Stoffe bereits vorher mobilisiert werden (z.B. Cadmium, Quecksilber und Zink).

Für die Beurteilung der Versauerungsentwicklung des Materials ist es wichtig, im Versuch kontinuierlich den Säureverbrauch in Abhängigkeit des pH-Wertes zu messen. Aus dem Säureverbrauch der pH-stat-Elution (bis min. pH 4) kann die Säureneutralisationskapazität der untersuchten Probe (SNK der Probe) bis zum End-pH-Wert abgeschätzt werden. Dieses erlaubt Rückschlüsse auf die Dauer der Versauerungsvorgänge, d.h. auf den Zeitpunkt verstärkt einsetzender Mobilisierungen.

5.6.2.2 Berechnung der Säure- bzw. Basenneutralisationskapazität

Die Säureneutralisationskapazität $ANC^{4,0}/_{24}$ berechnet sich nach (1):

$$ANC^{pH/t}; \text{ pH} = 4,0; \text{ t} = 24 \text{ h}$$

$$ANC^{4,0}/_{24} = (V_t \cdot c \cdot 1000)/m_T \text{ [mmol/kg]} \quad (1)$$

V_t : zutitriertes Volumen in ml nach 24 h bis zur Erreichung des pH-Wertes von: pH =4

c : Konzentration der Salpetersäure in mol/l

m_T : Trockenmasse des eingewogenen Feststoffes in g

Die Basenneutralisationskapazität $BNC^{11,0}/_{24}$ berechnet sich nach (2):

$$BNC^{pH/t}; \text{ pH} = 11,0, \text{ t} = 24 \text{ h}$$

$$BNC^{11,0}/_{24} = (V_t \cdot c \cdot 1000)/m_T \text{ [mmol/kg]} \quad (2)$$

V_t : zutitriertes Volumen in ml nach 24 h bis zur Erreichung des pH-Wertes von: pH=11

c : Konzentration der Natronlauge in mol/l

m_T : Trockenmasse des eingewogenen Feststoffes in g

5.6.3 Angaben zu Elution und Filtration

Der Prüfbericht muß folgende Angaben beinhalten:

- Art und Herkunft des Materials (Abfall, Altlast-Verdachtsfläche, verunreinigter Boden) soweit bekannt
- Beschaffenheit des Feststoffes; umfassende Ansprache
- Verfahren für die Vorbereitung der Probe z.B. Korngrößenreduzierung
- Masse der Laboratoriumsprobe in kg (auf den Probenahmebericht verweisen)
- Anzahl der Wiederholungen der Auslaugungen

- Trockenverlust (Feuchtegehalt) des Feststoffes in % nach DIN ISO 11465 (Stand Dezember 1996)
- Material der für die Elution verwendeten Flaschen
- Masse des bei der Elution zugesetzten Wassers
- verwendete Rührvorrichtung mit Angabe der Rührfrequenz (z.B. 400 min⁻¹)
- Beobachtungen und Vorkommnisse bei der Elution (z.B. Gasentwicklung, Trübstoffe, Filtrationswiederholung, Ausfällung)
- Filtrationsdruck und -dauer
- Trübung des filtrierten Eluates
- Analysenmethode (Kurzbeschreibung)
- Dokumentation des Titrationsverlaufs (pH-Kennlinie, Volumenkenlinie)
- Angabe der Konzentration der eingesetzten Säure bzw. Base
- Volumen der zudosierten Salpetersäure bzw. Natronlauge
- Angabe der Säure- bzw. Basenneutralisationskapazität
- unvermeidliche Abweichung von der hier beschriebenen Methode

6.0 Anhang

Verfahrenskenndaten (Vergleichsvariationskoeffizienten (VR)¹ und Mittelwerte) zum Methodentest EW 98 T „Trogversuch“ von realem LAGA EW 98-Eluat², grobkörnigem- und verfestigtem Material; n=14 (LUA Brandenburg, 2000)

Parameter	Prüfkörper MV-Schlacke		MV-Schlacke Grobfraktion (>40 mm)		Betonbruch Grobfraktion (>40 mm)		MV-Schlacken- Eluat ²	
	VR ¹ [%]	Mittelwert	VR ¹ [%]	Mittelwert	VR ¹ [%]	Mittelwert	VR ¹ [%]	Mittelwert
pH	1,34	11,7	7,47	9,6	3,4	9,3	1,09	11,4
Leitfähigkeit [mS/m]	27,1	107	17,0	42,1	13,5	7,55	5,27	136
TOC [mg/kg]	51,9	19	89,6	11,8	76,0	15,7	25,4	30,2
Cl ⁻ [mg/kg]	17,9	250	18,5	812	49,2	9,52	43,0	1690
SO ₄ ²⁻ [mg/kg]	50,9	35,7	32,6	149	13,2	51,3	7,85	232
Cr [mg/kg]	46,8	0,024	57,0	0,058	39,8	0,009	31,3	0,029
Cu [mg/kg]	62,6	0,038	39,3	0,026	70,0	0,030	45,8	0,086
Pb [mg/kg]	131	0,24	59,1	0,013	-	-	16,3	0,44
Zn [mg/kg]	-	-	-	-	-	-	57,9	0,12

1 relative Standardabweichung ermittelt im externen Laborvergleich

2 Zur Fehlereinschätzung des analytisch-chemischen Bestimmungsschrittes an Trogversuchs-Eluaten diene die Ermittlung der Vergleichsvariationskoeffizienten im externen Laborvergleich an MV-Schlacken-Eluaten

Verfahrenskennndaten (Vergleichsvariationskoeffizienten¹ [%]) zum Methodentest EW 98p von Abfällen, Altlastenmaterial und realen pH-stat-Eluaten; n = 10²

Parameter	MV-Schlacke		Zechenstandort -Material		Shredderleichtf reaktion		Saures Eluat Shredderleichtf reaktion ³	Alkalisches Eluat Shredderleichtf reaktion ³
	pH 4	pH 11	pH 4	pH 11	pH 4	pH 11	pH 4	pH 11
As	91,5	170,8	65,3	-	78,5	78,6	65	44,9
Cd	69,0	95,8	41,2	-	50,4	95,8	19,9	21,4
Cr	42,3	61,4	46,4	-	114,5	60,5	9,8	5,2
Cu	62,7	48,7	47,6	-	55,29	42,7	17,6	5,8
Hg	17,5		106,4	-	-	46,6	-	12,7
Ni	54,6	91,3	51,6	-	58,3	86,4	12,5	53,5
Pb	71,9	76,2	64,3	-	71,7	111,4	6,8	7,1
Zn	48,7	72,9	44,1	-	54,7	61,0	5,3	6,6
ANC	9,5	-	7,7	-	21,2	-	-	-
BNC	-	-	-	-	-	46,7	-	-

- : nicht analysiert bzw. nicht analysierbar

Verfahrenskennndaten (Konzentrationsmittelwerte) zum Methodentest EW 98p von Abfällen, Altlastenmaterial und realen pH-stat-Eluaten; n = 10²

Parameter	MV-Schlacke		Zechenstandort -Material		Shredderleichtf reaktion		Saures Eluat Shredderleichtf reaktion ³	Alkalisches Eluat Shredderleichtf reaktion ³
	pH 4	pH 11	pH 4	pH 11	pH 4	pH 11	pH 4	pH 11
As [µg/l]	15	7	196	-	3	9	2	16
Cd [µg/l]	379	1	254	-	110	1	52	2
Cr [µg/l]	81	24	113	-	169	40	98	274
Cu [µg/l]	48.69 3	67	102	-	1270	57	800	525
Hg [µg/l]	0,2	-	4,3	-	-	0,2	-	6,9
Ni [µg/l]	3754	14	193	-	6877	13	5869	87
Pb [µg/l]	5119	67	1883	-	918	48	593	1368
Zn [µg/l]	159.5 60	74	16.886	-	37.287	15	20.143	1526
ANC [mmol/kg]	3968	-	11179	-	2057	-	-	-
BNC [mmol/kg]	-	-	-	-	-	167,7	-	-

- : nicht analysiert bzw. nicht analysierbar

1 relative Standardabweichung ermittelt im externen Laborvergleich

2 Anzahl der in die Berechnung eingegangenen Werte

3 Zur Fehlereinschätzung des metallanalytischen Bestimmungsschrittes an pH-stat-Eluaten diene die Ermittlung der Vergleichsvariationskoeffizienten im externen Laborvergleich an Eluaten aus Shredderleichtfraktionen

6.1 Literaturverzeichnis und normative Verweise zum Standardverfahren EW 98 S (siehe LAGA Richtlinie EW 98 S)

***Die LAGA EW 98 S (Standardverfahren) wurde gemäß des Beschlusses zu TOP 3.5 der 99. LAGA vom 26.09.2012 zurückgezogen.
Alternativ zu verwenden ist das eingeführte Verfahren DIN EN 12457-4 Stand 01/2003.***

6.2 Literaturverzeichnis zur Bestimmung der Eluierbarkeit im Trogversuch EW 98 T

***Das LAGA EW 98 T (Trogverfahren) wurde gemäß des Beschlusses zu TOP 5.2 der 109. LAGA vom 20.09.2017 zurückgezogen.
Alternativ zu verwenden ist das eingeführte Verfahren DIN EN 1744-3 Stand 11/2002.***

6.3 Literaturverzeichnis zur Bestimmung der Eluierbarkeit mit wässrigen Medien bei konstantem pH-Wert (EW 98 p)

- | | |
|----------------------------|---|
| Larm, A. et al | Mobilisierbarkeit von Schwermetallen und Arsen aus Schlacken, Gläsern und Gesteinen, Anwendung des pH _{stat} -Verfahrens für Sonderfragestellungen bei Verwertungsvorhaben in: Nachhaltiges Niedersachsen Nr. 9, Niedersächsisches Landesamt für Ökologie (Hrsg.), Hildesheim 2000 |
| Obermann, P., Cremer, S. | Mobilisierung von Schwermetallen in Porenwässern von belasteten Böden und Deponien: Entwicklung eines aussagekräftigen Elutionsverfahrens in: Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten Bd. 6, LWA NRW, Düsseldorf 1992 |
| Paschke, A. et al | Comparison of 24 h and Long-Term pH _{stat} Leaching Tests for Heavy Metal Mobilization from Solid Matrices, Acta hydrochim. hydrobiol. 27 (1999) 4, 223-229 |
| Sommerfeld, F., Schwedt, G | Vergleich ausgewählter Elutionsverfahren zur Beurteilung der Mobilität von Metallen, Acta hydrochim. hydrobiol. 24 (1996) 6, 255-259 |
| DIN EN V 12920 | Charakterisierung von Abfall „Methodologie zur Bestimmung des Auslaugverhaltens von Abfall unter festgelegten Bedingungen“ (Dezember 1998) |