

**Laborvergleichstest zum
Langzeitstandtest nach
DAfStb-Richtlinie**

T 3270

T 3270

Dieser Forschungsbericht wurde mit modernsten Hochleistungskopierern auf Einzelanfrage hergestellt.

Die in dieser Forschungsarbeit enthaltenen Darstellungen und Empfehlungen geben die fachlichen Auffassungen der Verfasser wieder. Diese werden hier unverändert wiedergegeben, sie geben nicht unbedingt die Meinung des Zuwendungsgebers oder des Herausgebers wieder.

Die Originalmanuskripte wurden reprotechnisch, jedoch nicht inhaltlich überarbeitet. Die Druckqualität hängt von der reprotechnischen Eignung des Originalmanuskriptes ab, das uns vom Autor bzw. von der Forschungsstelle zur Verfügung gestellt wurde.

© by Fraunhofer IRB Verlag

2012

ISBN 978-3-8167-8667-2

Vervielfältigung, auch auszugsweise,
nur mit ausdrücklicher Zustimmung des Verlages.

Fraunhofer IRB Verlag

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau

Postfach 80 04 69

70504 Stuttgart

Nobelstraße 12

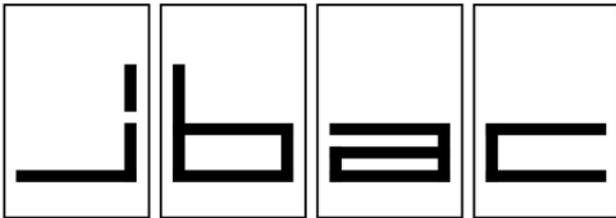
70569 Stuttgart

Telefon (07 11) 9 70 - 25 00

Telefax (07 11) 9 70 - 25 08

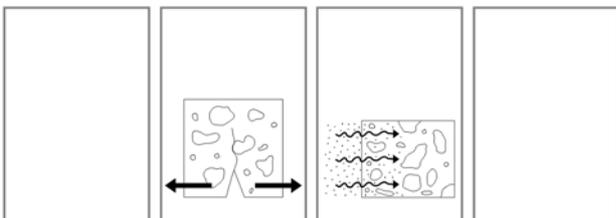
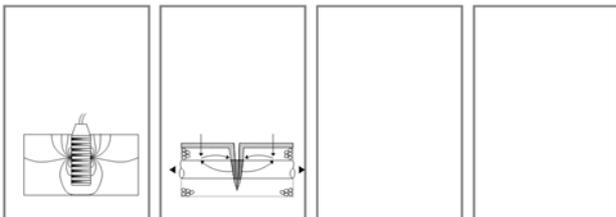
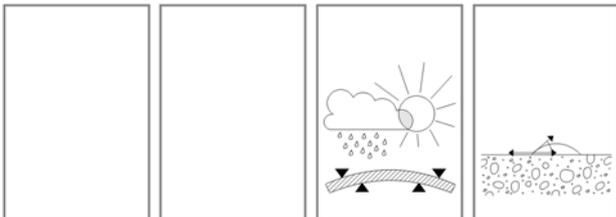
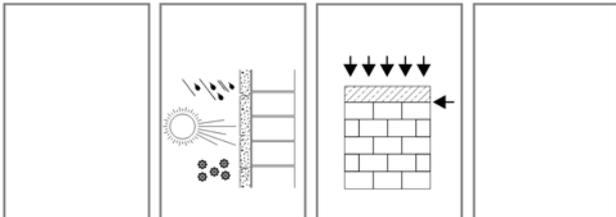
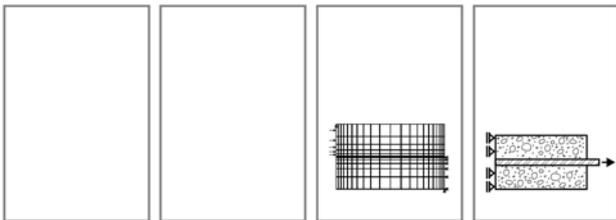
E-Mail irb@irb.fraunhofer.de

www.baufachinformation.de



INSTITUT FÜR BAUFORSCHUNG AACHEN

FORSCHUNG · ENTWICKLUNG
ÜBERWACHUNG
PRÜFUNG · BERATUNG



Forschungsbericht F 7081

Laborvergleichstest zum Langzeit-
standtest nach DAfStb-Richtlinie

Vp/Fk

2. Ausfertigung

THEMA

Laborvergleichstest zum Langzeitstandtest
nach DAfStb-Richtlinie

- ABSCHLUSSBERICHT -

Forschungsbericht Nr.

F 7081

vom 09.12.2011

Projektbearbeitung

Univ.-Prof. Dr.-Ing. W. Brameshuber

Dipl.-Ing. A. Vollpracht

Auftraggeber/Förderer

Deutsches Institut für Bautechnik
Kolonnenstr. 30 L
10829 Berlin

Vertragsdatum/Auftragsbestätigung 09.03.2010

Ihr Aktenzeichen

Dieser Bericht umfasst 31 Seiten, davon 23 Textseiten.

Soweit Versuchsmaterial nicht verbraucht ist, wird es nach 4 Wochen vernichtet. Eine längere Aufbewahrung bedarf einer schriftlichen Vereinbarung. Die auszugsweise Veröffentlichung dieses Berichtes, seine Verwendung für Werbezwecke sowie die inhaltliche Übernahme in Literaturdatenbanken bedürfen der Genehmigung des ibac.

<u>INHALTSVERZEICHNIS</u>		Seite
1	EINLEITUNG	1
2	BESCHREIBUNG DES LABORVERGLEICHSTESTS	2
2.1	Betonherstellung	2
2.2	Durchführung des Auslaugversuchs	3
2.3	Ergänzende Untersuchungen	6
3	ERGEBNISSE DES LANGZEISTANDTESTS UND DER ERGÄNZEN- DEN UNTERSUCHUNGEN.....	6
4	AUSWERTUNG	7
4.1	Langzeitstandtest.....	7
4.1.1	Allgemeines	7
4.1.2	Auslaugung der untersuchten Haupt- und Nebenbestandteile des Betons	8
4.1.3	Auslaugung der Spurenelemente.....	14
4.2	Ergänzende Untersuchungen	18
5	ZUSAMMENFASSUNG UND FAZIT	20
6	LITERATUR	21
	TABELLEN	A1-A8

1 EINLEITUNG

Im Rahmen von allgemeinen bauaufsichtlichen Zulassungen für zementgebundene Baustoffe wird neben der bautechnischen Eignung auch die Umweltverträglichkeit bewertet. Grundlage dieser Bewertung sind die „Grundsätze zur Bewertung der Auswirkungen von Bauprodukten auf Boden und Grundwasser – Teil II, Kapitel Betonausgangsstoffe und Beton“ /DIB08/, die vom Deutschen Institut für Bautechnik (DIBt) veröffentlicht wurden. Als Auslaugversuch wird der Langzeitstandtest nach der Richtlinie des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton /DAf05/ herangezogen. Für dieses Auslaugverfahren wurde im Auftrag des DIBt ein Laborvergleichstest durchgeführt, um die Versuchsstreuungen innerhalb eines Labors und zwischen unterschiedlichen Laboren zu ermitteln. Die Einzelheiten zur Durchführung des Laborvergleichstests wurden in einem Abstimmungsgespräch beim DIBt festgelegt. Ursprünglich sollten sechs Labore teilnehmen, ein Labor ist jedoch wegen eines defekten Analysegeräts ausgefallen. Folgende Labore bzw. Institute haben teilgenommen:

FEhS - Institut für Baustoff-Forschung e.V.
Bliersheimer Str. 62
47229 Duisburg - Rheinhausen

Forschungsinstitut der Zementindustrie (FIZ)
Tannenstraße 2
40476 Düsseldorf

Institut für Bauforschung der RWTH Aachen (ibac)
Schinkelstraße 3
52062 Aachen

Materialforschungs- und -prüfanstalt an der Bauhausuniversität Weimar
Fachgebiet Umwelt, AG Bau- und Umweltchemie
Coudraystr. 9
99423 Weimar

Materialprüfungsamt für das Bauwesen (cbm) der Technische Universität München
Baumbachstraße 7
81245 München

Die Organisation und Auswertung des Laborvergleichstests wurde vom ibac durchgeführt. Das FIZ hat die Betonherstellung und den Probenversand übernommen.

2 BESCHREIBUNG DES LABORVERGLEICHSTESTS

2.1 Betonherstellung

Der Laborvergleichstest wurde an einem flugaschehaltigen Portlandzementbeton durchgeführt. Zement und Flugasche wurden beim FIZ chemisch analysiert (s. Tabelle A1). Zur Bestimmung der Hauptbestandteile wurde die Röntgenfluoreszenzanalyse angewendet. Die Spurenelemente wurden nach Totalaufschluss mit der ICP-MS / AAS ermittelt.

Bei der Planung des Laborvergleichstests wurde entschieden, dass eine Flugasche mit möglichst hohem Vanadiumgehalt verwendet werden sollte. Zulässig sind maximal 1500 mg/kg (bei Petrolkoksmittelverbrennung). Die verwendete Steinkohlenflugasche erreicht diesen Wert nicht (s. Tabelle A1), der Gehalt liegt jedoch deutlich über den üblichen Gehalten in Steinkohlenflugaschen (55 – 405 mg/kg, /Bra07/).

Bindemittel- und Wassergehalt des Betons sind in Tabelle 1 angegeben. Es wurden keine Betonzusatzmittel eingesetzt. Das Zugabewasser wurde mit Cäsium dotiert, um ein Element mit dem Zugabewasser in den Beton einzubringen, das dann gleichmäßig verteilt im Beton vorliegt und damit möglichst gleichmäßig auslaugt. Die Herstellung erfolgte am 01.03.2010 um 9:30 Uhr beim FIZ. Die Temperatur der Ausgangsstoffe, des Prüfraumes, der Geräte und des Lagerraumes während der Herstellung betrug 20 ± 2 °C. Das Mischen der Ausgangsstoffe Wasser, Zement, Flugasche und Gesteinskörnung erfolgte in einem Zwangsmischer mit einem maximalen Nutzinhalt von 250 l. Zunächst wurden Zement, Flugasche und Gesteinskörnung 30 s trocken angemischt, anschließend erfolgte die Wasserzugabe. Die Mischzeit betrug insgesamt 2,5 min. Zur Charakterisierung des Betons wurden die Frischbetonkennwerte und die Druckfestigkeit nach 28 und 56 d bestimmt (s. Tabelle A2).

Tabelle 1: Bindemittel- und Wassergehalt des Betons für den Ringversuch

Bestandteil	Gehalt
-	kg/m ³
1	2
Zement (CEM I 42,5 R)	270
Flugasche	90
Wasser ¹⁾	183,5

1) dotiert mit Cäsium (100 ppm)

Für die Durchführung der Langzeitstandtest wurden je Labor drei Würfel mit einer Kantenlänge von 100 mm hergestellt, wobei auf Schalöl verzichtet wurde. Die Probekörper wurden nach einem Tag ausgeschalt, dicht in Folie verpackt und bis zum Alter von ca. 50 d beim FIZ bei $20 \pm 2^\circ\text{C}$ gelagert. Anschließend wurden die Probekörper an die Labore verschickt, so dass der Langzeitstandtest im Alter von 56 d beginnen konnte.

2.2 Durchführung des Auslaugversuchs

In jedem Labor wurde eine Dreifachbestimmung durchgeführt. Dazu wurde jeweils ein Probewürfel auf Abstandshaltern in einen Behälter gestellt und mit 4,8 l deionisiertem Wasser beaufschlagt. Der Eluent wurde gemäß DAfStb - Richtlinie /DAf05/ nach 1, 3, 7, 16, 32 und 56 d entnommen. Zu diesem Zweck wurden die Probewürfel aus den Behältern entnommen. Anschließend wurde das Eluat umgerührt und eine Probe für die Analyse entnommen. Der Rest des Eluats wurde verworfen. Anschließend wurden die Probewürfel wieder auf die Abstandshalter gestellt und neues deionisiertes Wasser eingefüllt. Die vorgegebenen Versuchsbedingungen in den einzelnen Laboren sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Vorgegebene Versuchsbedingungen beim Langzeitstandtest

Parameter	Einheit	Versuchsbedingung
1	2	3
Verhältnis vom Volumen des Eluenten zur Oberfläche des Prüfkörpers (V/O)	l/m ²	80
Eluent	-	deionisiertes Wasser
Eluentenwechsel	d	1, 3, 7, 16, 32 und 56
Temperatur	°C	20 ± 1
Probenalter zu Versuchsbeginn	d	56
Bewegungsart	-	Nicht rühren
Gefäß	-	Polyethylen mit Deckel

Tabelle 3 enthält spezifische Angaben der einzelnen Prüflabore zur Versuchsdurchführung. In den Prüflaboren 2, 4 und 5 wurden die Abmessungen der Würfel kontrolliert und Abweichungen von bis zu 2 mm festgestellt. Das Verhältnis vom Volumen des Eluenten zur Oberfläche des Prüfkörpers (V/O) weicht dadurch etwas von den vorgegebenen 80 l/m² ab (s. Tabelle 3). Dies wurde bei der Auswertung berücksichtigt.

Tabelle 3: Angaben zur Versuchsbedingungen in den einzelnen Laboren

Angaben		Prüfinstitut				
		Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5
1		2	3	4	5	6
V/O		ca. 80 l/m ²	a: 79,6 l/m ² b: 79,7 l/m ² c: 79,3 l/m ²	ca. 80 l/m ²	a : 76,9 l/m ² b: 76,9 l/m ² c: 76,9 l/m ²	a : 79,5 l/m ² b: 79,5 l/m ² c: 80,0 l/m ²
Temperatur		20 – 21 °C	20 °C	20 – 21 °C	22 °C	21 – 24 °C
Start (Uhrzeit)		10:00	13:45	k. A.	11:00	09:45
Probenalter zu Versuchsbeginn		56,02 d	56,18 d	ca. 56 d	56,06 d	56,01 d
Reini- gung der Gefäße	vor Ver- suchs- beginn	Verwendung neuer heller Kunststoffei- mer; mehrfa- ches Spülen mit Wasser und Auswi- schen vor Versuchs- beginn	Befüllung mit verd. Salpe- tersäure über mehrere Wo- chen, mehrfa- ches Spülen mit VE-Was- ser und ein- maliges Spü- len mit Aus- laugwasser	Säuberung mit verd. Sal- petersäure und anschlie- ßend mit deionisiertem Wasser	Säuberung mit Zitronen- säure und anschließend mit deionisier- tem Wasser	Abbürsten von Rückständen früherer Ver- suche, mehr- faches Spülen mit deionisier- tem Wasser und anschlie- ßend mit Aus- laugwasser
	beim Wasser- wechsel	Leichte Rück- stände (fein- körnige Be- standteile bzw. Calcit- ablagerungen an der Was- seroberflä- che). Ent- fernung der Rückstände durch Spülen	keine Rückstände aufgefallen, keine Reinigung	Entfernung von Rückständen (Karbonati- sierungs- ränder)	keine Rückstände aufgefallen, keine Reinigung	Leichte Rückstände (Karbonatisie- rungsränder), keine Reinigung

k. A.: keine Angaben

In den Eluaten wurden die Parameter pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Natrium, Kalium, Calcium, Aluminium, Sulfat sowie die Spurenelemente Blei, Cäsium, Chrom, Kupfer, Nickel, Vanadium und Zink untersucht. Die angewendeten Analyseverfahren der einzelnen Prüfstellen sind in Tabelle A3 angegeben. Im folgenden sind ergänzend Informationen zu den z. T. durchgeführten Blindversuchen gegeben.

Im Labor 1 wurde ein vollständiger Blindversuch mit 6 Eluentenwechseln durchgeführt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 4. Für Konzentrationen unter der Bestimmungsgrenze wurde Null angesetzt. Diese Blindwerte wurden vor der Übermittlung der Daten von den Eluatkonzentrationen abgezogen, d. h., im Folgenden werden nur blindwertbereinigte Versuchsergebnisse von Labor 1 dargestellt.

Tabelle 4: Ergebnisse des Blindversuchs von Labor 1

Parameter	Einheit	Eluentenwechsel					
		1 d	3 d	7 d	16 d	32 d	56 d
1	2	3	4	5	6	7	8
Natrium	mg/l	1,001	1,034	1,023	1,041	1,087	1,041
Kalium		0,266	0,267	0,268	0,273	0,299	0,287
Calcium		0,135	0,443,5	0	0,0998	0,183	0,177
Aluminium		0,179	0,214	0,165	0,0635	0	0
Blei	µg/l	0	0	0	0	0	0
Cäsium		182	0	206	328	0	629
Chrom		0,86	1,05	0,275	0,25	0,35	0,9
Kupfer		0	0	0	0	0	0
Nickel		2,05	3,3	2,3	1,65	1,3	2,5
Vanadium		2,5	0	0	0	0	0
Zink		0,61	0	0,6	0	2,05	0

In Labor 2 wurde kein Blindversuch durchgeführt, allerdings wurde das Auslaugwasser kontrolliert: Alle stofflichen Parameter lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze.

Labor 3 hat einen Blindversuch durchgeführt. Dabei wurden elektrische Leitfähigkeiten zwischen 0,05 und 1,5 µS/cm und pH-Werte zwischen 6 und 7 bestimmt. Die Calciumkonzentration lag unter der Bestimmungsgrenze von 0,01 mg/l. Schwermetallkonzentrationen wurden nicht bestimmt.

Labor 4 hat ebenfalls einen Blindversuch durchgeführt und bei den Metallen durchgehend Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze gefunden.

Labor 5 hat keinen Blindversuch durchgeführt.

2.3 Ergänzende Untersuchungen

Grundsätzlich können die Versuchsstreuungen im Langzeitstandtest aus der Versuchsdurchführung oder aus der chemischen Analytik resultieren. Um diese Fehlerquellen aufzuschlüsseln, wurden ergänzende Untersuchungen an wässrigen Lösungen durchgeführt.

Zum einen wurde ein Vergleichsstandard untersucht, der vom ibac zur Verfügung gestellt wurde und in Absprache mit dem DIBt 5 µg/l Chrom, 5 µg/l Blei und 50 µg/l Zink enthielt. Es handelte sich hierbei nicht um einen geeichten Vergleichsstandard, sondern um eine selbst hergestellte Lösung. Die angegebenen Konzentrationen sind daher nicht zertifiziert.

Neben diesem Vergleichsstandard wurde ein Vergleichseluat untersucht. Es handelte sich um das letzte Eluat eines Prüfwürfels (4,8 l), das gerührt und auf pH 1 angesäuert wurde. Anschließend wurden für jeden Versuchsteilnehmer 100 ml in PE-Flaschen abgefüllt, die per Post verschickt wurden. Um die Datenbasis zu vergrößern, wurde das Eluat zusätzlich an die Zentralabteilung für Chemische Analysen (ZCH) im Forschungszentrum Jülich und das Labor für Geochemie und Umweltanalytik, Süsterfeldstrasse 22, 52072 Aachen, (Nr. 6 und 7) versandt, die beide die ICP-MS verwenden. Die Proben wurden innerhalb von einer Woche nach Erhalt analysiert, so dass vergleichbare Randbedingungen bei allen Versuchsteilnehmern vorlagen. Betrachtet wurden in Absprache mit dem DIBt die Parameter Aluminium, Blei, Cäsium, Chrom, Kupfer, Nickel, Vanadium und Zink.

3 ERGEBNISSE DES LANGZEITSTANDTESTS UND DER ERGÄNZENDEN UNTERSUCHUNGEN

In den Tabellen A4 bis A8 sind die in den Langzeitstandtests gemessenen Eluatwerte der einzelnen Prüfstellen angegeben. Die gemessenen pH-Werte schwanken in den ersten Eluaten zwischen 10,60 und 12,05 und gegen Versuchsende zwischen 9,90 und 11,74. Entsprechend unterschiedlich sind die Leitfähigkeiten. Die gemessenen Konzentrationen werden in Abschnitt 4.1 ausgewertet. Bei den Spurenelementen ist zu beachten, dass die Bestimmungsgrenzen in erster Linie aufgrund der unterschiedlichen Analyseverfahren (ICP-OES bzw. –MS) sehr verschieden sind. Cäsium konnte mit der ICP-OES nicht analysiert werden.

Die Ergebnisse des Vergleichsstandards und des Vergleichseluats sind in den Tabellen A9 und A10 angegeben. Die Auswertung erfolgt in Abschnitt 4.2.

4 AUSWERTUNG

4.1 Langzeitstandtest

4.1.1 Allgemeines

Zur Beurteilung der Ergebnisse des Langzeitstandtests wird die Freisetzung aus den gemessenen Konzentrationen nach Gleichung (1) berechnet.

$$E_n = \sum_{i=1}^n E_i = \sum_{i=1}^n c_i \cdot \frac{V}{O} \quad (1)$$

E_n : kumulative Freisetzung am Ende von Intervall n in mg/m^2 ($E_{\text{ges}} = E_{n=6}$)

c_i : Konzentration im Eluat i in mg/l

V/O : Verhältnis von Volumen des Eluenten zur Oberfläche des Betons, hier $V/O = 80 \text{ l}/\text{m}^2$

Im Zulassungsverfahren ist die Gesamtfreisetzung nach 56 d maßgebend. Diese Größe wird daher in den folgenden Abschnitten statistisch ausgewertet. Zur Validierung des Auslaugmechanismus ist jedoch auch die zeitliche Entwicklung der Auslaugrate von Interesse. Die im Versuch aufgetretenen Auslaugraten J_i wurden daher in jedem einzelnen Elutionschritt für jedes Element nach Gleichung (2) berechnet:

$$J_i = \frac{E_i}{\Delta t_i} \quad (2)$$

J_i : mittlere Auslaugrate im Intervall i in $\text{mg}/(\text{m}^2\text{d})$

E_i : Freisetzung im Intervall i in mg/m^2 (vgl. Gl. 1)

Δt_i : Länge des Zeitintervalls i in d

Diese Auslaugraten werden für jedes Labor über die drei Einzelversuche gemittelt und in doppeltlogarithmischem Maßstab über der Zeit aufgetragen. Als Zeitpunkt wird die Mitte des Auslaugintervalls gewählt. In dieser Darstellung ergibt sich i. d. R. eine Gerade. Die Steigung der Geraden lässt gewisse Rückschlüsse auf den maßgeblichen Freisetzungsprozess zu. Beispielsweise ergibt sich bei einer Desorption von oberflächlich gebundenen Stoffen („wash-off-Effekt“) eine Steigung von -1. Bei kontinuierlicher Freisetzung, z. B. durch Auflösungsprozesse, ist die Steigung 0. Bei diffusionsgesteuerten Prozessen ist die Steigung -0,5 (vgl. /Hoh03/).

4.1.2 Auslaugung der untersuchten Haupt- und Nebenbestandteile des Betons

Die Bilder 1 und 2 zeigen die Freisetzungverläufe der Parameter Natrium, Kalium, Calcium, Sulfat und Aluminium. Dargestellt sind die Mittelwertkurven der Prüfinstitute und die Spannweite der drei Einzelversuche. Ausreißer sind bei den Einzelwerten nicht aufgetreten.

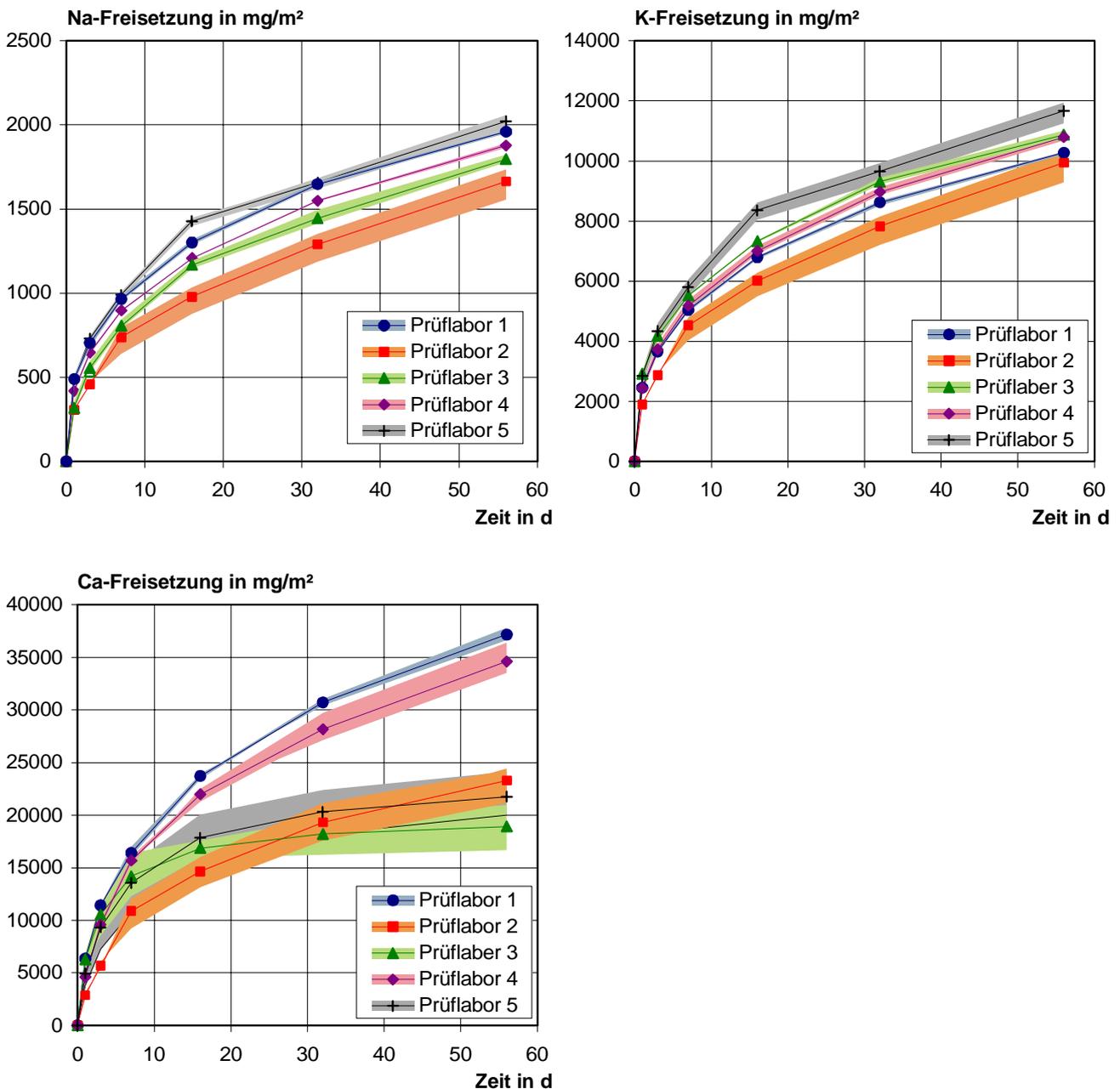


Bild 1: Zeitlicher Verlauf der Natrium-, Kalium- und Calciumfreisetzung im Langzeitstandtest (Mittelwertkurven der Prüflabore und Spannweiten der jeweiligen Einzelversuche)

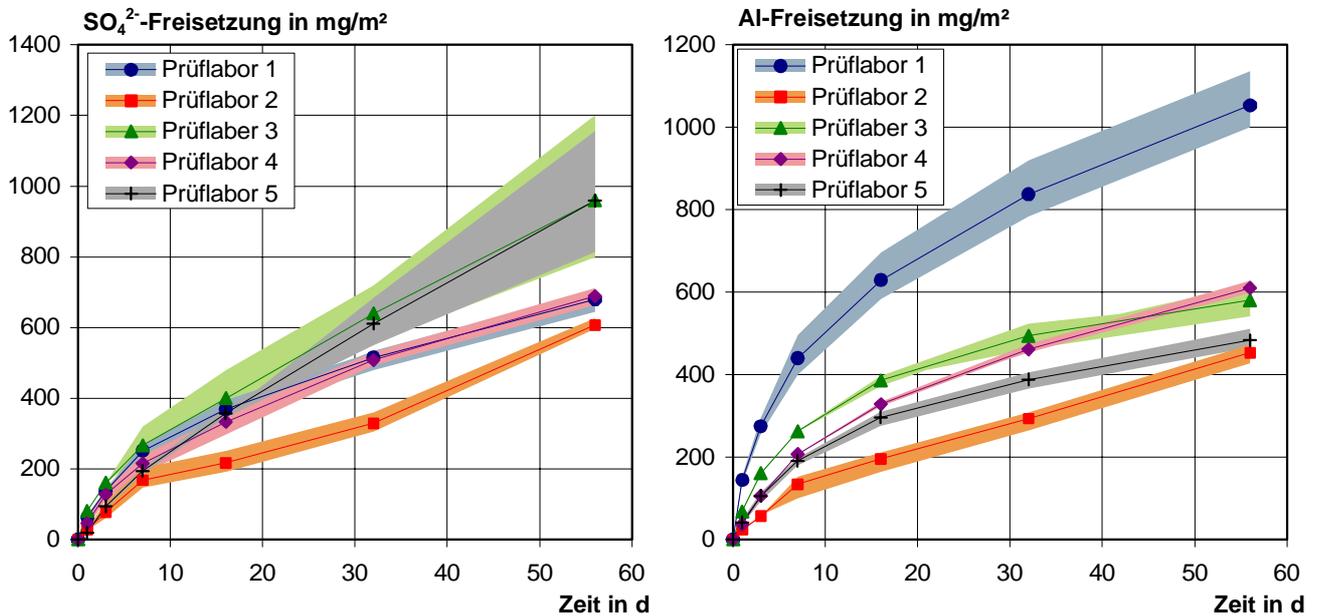


Bild 2: Zeitlicher Verlauf der Sulfat- und Aluminiumfreisetzung im Langzeitstandtest (Mittelwertkurven der Prüflabore und Spannweiten der jeweiligen Einzelversuche)

In Tabelle 5 wurden die im Zeitraum von 56 d ermittelten Gesamtfreisetzungen dieser Parameter für die einzelnen Prüflabore statistisch ausgewertet. Tabelle 6 enthält die Gesamtauswertung für alle Labore; angegeben sind der Gesamtmittelwert \bar{x} , die Wiederholstandardabweichung s_r (s. Gleichung (3)) und die Vergleichsstandardabweichung s_R (s. Gleichung (4)).

$$s_r = \sqrt{\frac{1}{p} \sum_{i=1}^p s_i^2} \quad (3)$$

s_r : Wiederholstandardabweichung
 p : Anzahl der Prüflabore ($p = 5$)
 s_i : Standardabweichung der Einzelmessungen im Labor i

$$s_R = \sqrt{\frac{n-1}{n} \cdot s_r^2 + \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (\bar{x}_i - \bar{x})^2} \quad (4)$$

s_R : Vergleichsstandardabweichung
 n : Anzahl der Messwerte in jedem Prüflabor ($n = 3$)
 s_i : Standardabweichung der Einzelmessungen im Labor i
 \bar{x}_i : Mittelwert der Einzelmessungen im Labor i
 \bar{x} : Gesamtmittelwert

Tabelle 5: Statistische Auswertung der in den einzelnen Prüfinstituten ermittelten Gesamtfreisetzung der Parameter Natrium, Kalium, Calcium, Sulfat und Aluminium

Parameter	Kennwert	Prüfinstitut				
		Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5
-	-	mg/m ²				
1	2	3	4	5	6	7
Natrium	Min.	1952	1557	1780	1863	1971
	Max.	1968	1735	1826	1894	2058
	Mittelwert \bar{x}_i	1960	1665	1797	1878	2023
	Standardabweichung s_i	8,0	95,1	25,2	15,2	46,1
Kalium	Min.	10216	9293	10751	10675	11253
	Max.	10320	10319	11016	10964	11936
	Mittelwert \bar{x}_i	10280	9945	10878	10796	11670
	Standardabweichung s_i	56,0	566,8	132,8	150,3	365,7
Calcium	Min.	36624	21149	16665	33523	20003
	Max.	37816	24451	20978	36396	24135
	Mittelwert \bar{x}_i	37184	23296	18918	34619	21758
	Standardabweichung s_i	599,3	1860,9	2162,8	1553,1	2135,3
Sulfat	Min.	644	596	800	664	813
	Max.	704	626	1200	711	1155
	Mittelwert \bar{x}_i	680	607	960	688	959
	Standardabweichung s_i	31,6	16,5	211,7	23,6	176,8
Aluminium	Min.	1000	427	542	599	466
	Max.	1136	472	618	628	512
	Mittelwert \bar{x}_i	1053	453	580	610	483
	Standardabweichung s_i	72,6	23,5	38,3	15,2	24,9

Tabelle 6: Statistische Auswertung des Laborvergleichstests für die Gesamtfreisetzung an Natrium, Kalium, Calcium, Sulfat und Aluminium

Parameter	Anzahl der Labore	Gesamtmittelwert	Wiederholstandardabweichung		Vergleichsstandardabweichung	
	n		\bar{x}	S_r		S_R
-	-	mg/m ²	mg/m ²	% von \bar{x}	mg/m ²	% von \bar{x}
1	2	3	4	5	6	7
Natrium	5	1865	49,2	2,64	146	7,83
Kalium	5	10714	316	2,95	706	6,59
Calcium	5	27155	1759	6,48	8313	30,61
Sulfat	5	779	125	16,03	196	25,23
Aluminium	5	636	40,3	6,34	244	38,44

Die Wiederholstandardabweichung von Natrium und Kalium ist mit rd. 3 % vom Gesamtmittelwert sehr gering. Auch bei Calcium und Aluminium ist die Wiederholstandardabweichung gut, lediglich bei Sulfat sind innerhalb eines Labors größere Streuungen zu erwarten. Die Vergleichsstandardabweichung ist wie erwartet deutlich größer, für Natrium und Kalium werden jedoch auch hier Werte unter 10 % des Gesamtmittelwerts berechnet. Besonders ungünstig ist die Vergleichsstandardabweichung von Aluminium. Hier liegen die Ergebnisse von Labor 1 deutlich über den anderen. Es wäre zu prüfen, ob hier ggf. eine systematische Abweichung vorliegt. Würde Labor 1 aussortiert, so ergäbe sich für Aluminium eine Vergleichsstandardabweichung von nur 15 %.

Wie in Abschnitt 4.1.1 beschrieben, wurden die Auslaugraten in den einzelnen Auslaugintervallen berechnet und für jedes Labor gemittelt. Diese Mittelwerte sind in den Bildern 3 und 4 über der Zeit aufgetragen. Die in den Bildern dargestellte Ausgleichsgrade ergibt sich bei einer Mittelung aller Versuche. Tabelle 7 gibt die Steigungen der Auslaugraten für die einzelnen Labore wieder.

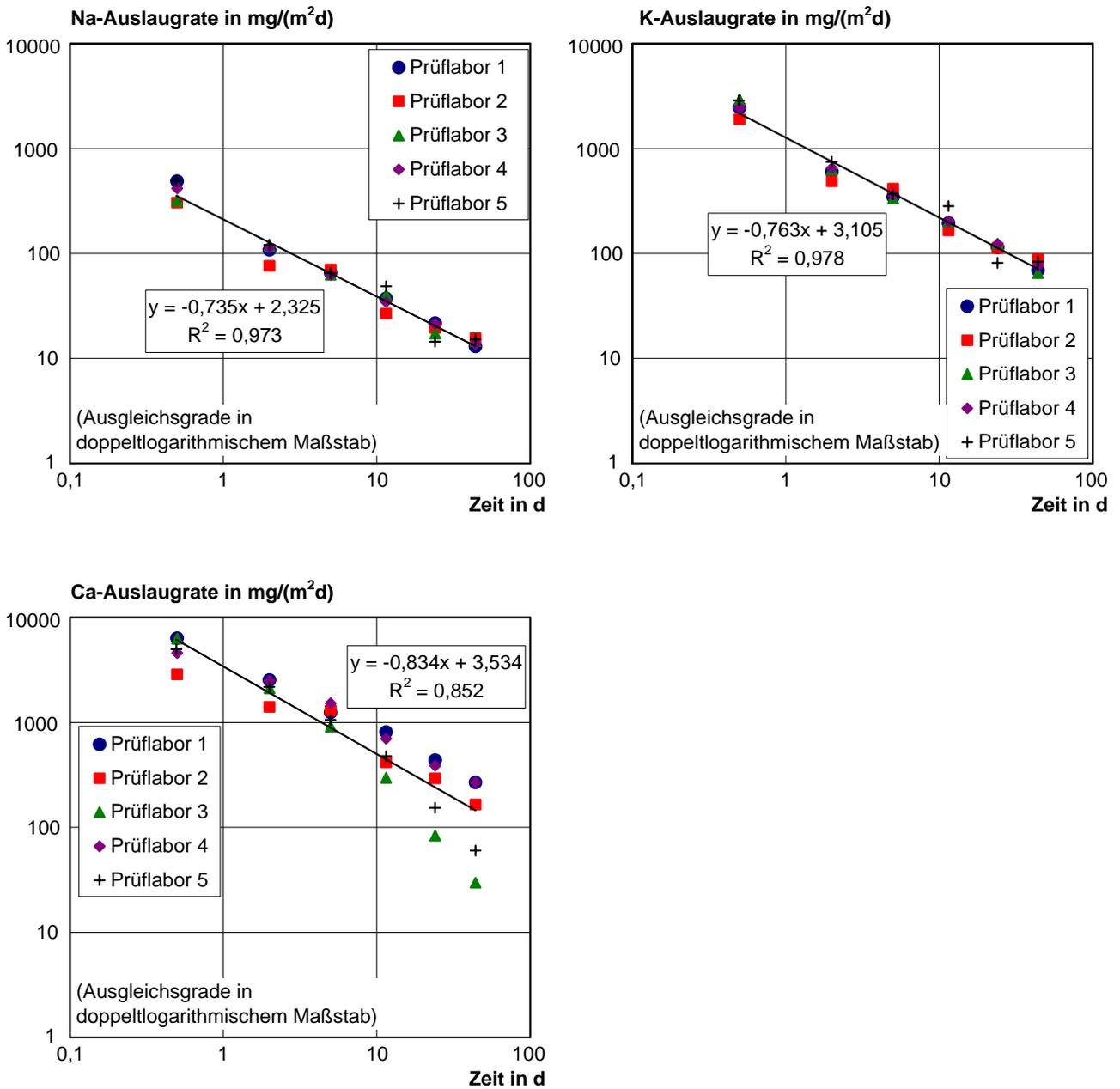


Bild 3: Zeitlicher Verlauf der Natrium-, Kalium- und Calciumauslaugrate im Langzeitstandtest (Mittelwerte der Prüflabore und Gesamtausgleichsgrade)

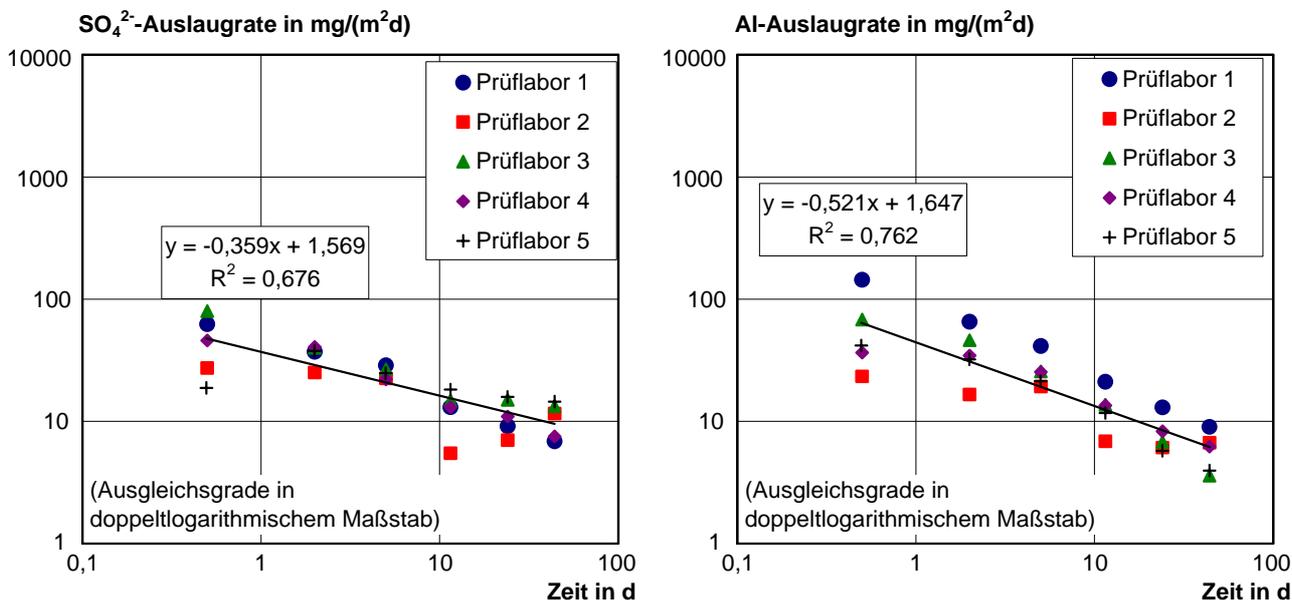


Bild 4: Zeitlicher Verlauf der Natrium-, Kalium- und Calciumauslaugrate im Langzeitstandtest (Mittelwerte der Prüflabore und Gesamtausgleichsgrade)

Tabelle 7: Steigung der Ausgleichsgraden der Auslaugraten in den Prüfinstituten für die Parameter Natrium, Kalium, Calcium, Sulfat und Aluminium

Parameter	Prüfinstitut					Gesamtausgleichsgrade
	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	
1	2	3	4	5	6	7
Natrium	-0,775	-0,659	-0,705	-0,748	-0,790	-0,735
Kalium	-0,770	-0,681	-0,804	-0,753	-0,805	-0,763
Calcium	-0,699	-0,641	-1,196	-0,659	-0,975	-0,834
Sulfat	-0,515	-0,316	-0,417	-0,430	-0,117	-0,359
Aluminium	-0,628	-0,332	-0,666	-0,430	-0,551	-0,521

Es ist ersichtlich, dass die Steigungen in den Einzelinstituten bei Calcium, Sulfat und Aluminium deutlich von einander abweichen. Die Bestimmung des maßgeblichen Auslaugmechanismus anhand eines Einzelversuchs ist daher sehr unpräzise.

4.1.3 Auslaugung der Spurenelemente

Analog zu Abschnitt 4.1.2 sind die Freisetzungsverläufe für die untersuchten Spurenelemente in den Bildern 5 und 6 dargestellt. Lagen einzelne Messwerte unter der Bestimmungsgrenze, so wurde zur Berechnung dieser Freisetzungsverläufe der Wert der Bestimmungsgrenze angenommen. Wenn in einer Einzelmessung mehr als zwei Konzentrationen unter der Bestimmungsgrenze lagen, so wurde auf die Ermittlung der Freisetzungskurve verzichtet. In diesen Fällen ist in den Bildern angegeben, welche maximale Gesamtfreisetzung sich aus der jeweiligen Bestimmungsgrenze und den vorliegenden Messwerten ergibt. Die Nickelfreisetzung ist nicht dargestellt, da hier bei allen Prüfinstituten größtenteils Werte unter der Bestimmungsgrenze gefunden wurden.

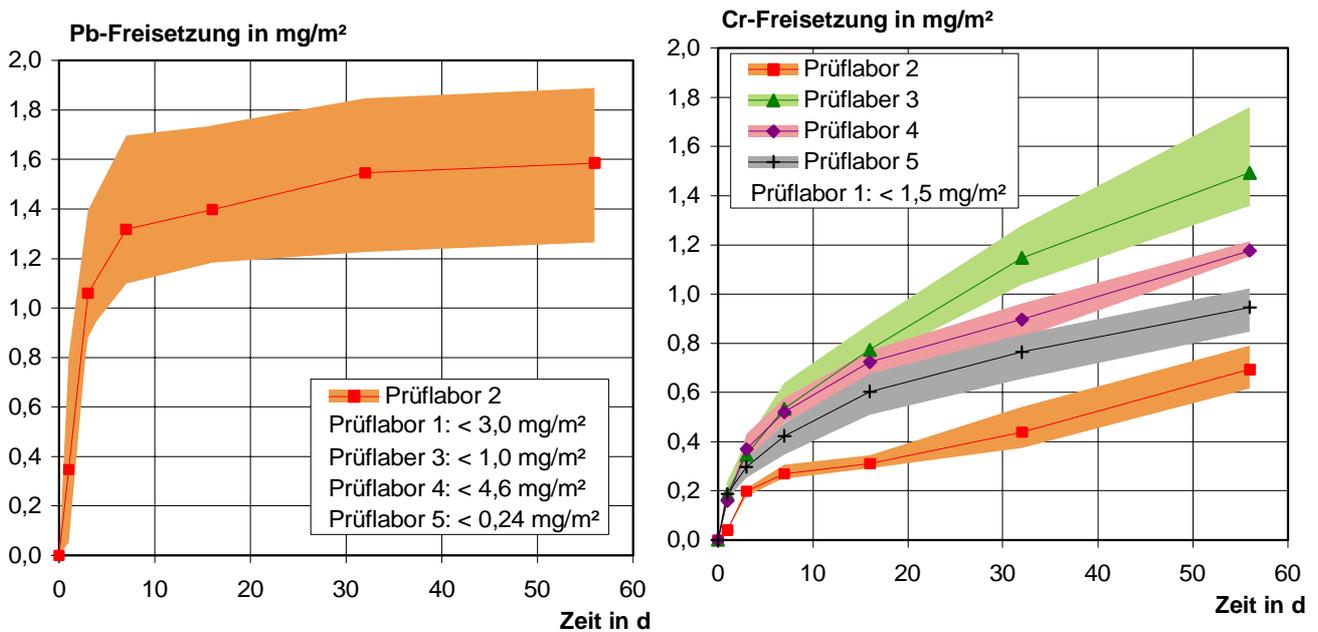


Bild 5: Zeitlicher Verlauf der Blei- und Chromfreisetzung im Langzeitstandtest (Mittelwertkurven der Prüflabore und Spannweiten der jeweiligen Einzelversuche)

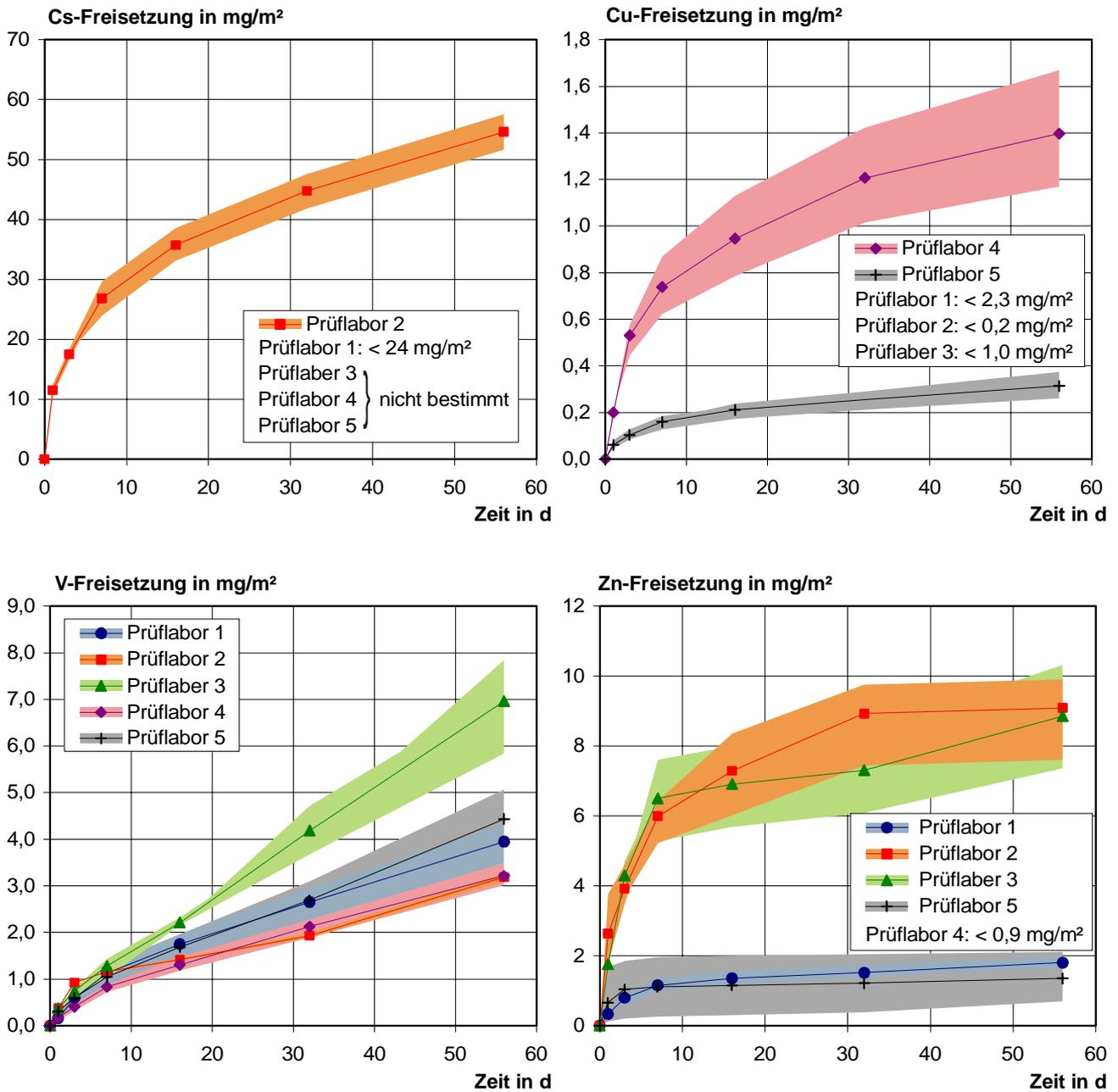


Bild 6: Zeitlicher Verlauf der Cäsium-, Kupfer-, Vanadium- und Zinkfreisetzung im Langzeitstandtest (Mittelwertkurven der Prüflabore und Spannweiten der jeweiligen Einzelversuche)

Es ist ersichtlich, dass z. T. erhebliche Unterschiede zwischen den Prüflaboren bestehen. Bei der statistischen Auswertung wurden die Parameter Blei, Cäsium und Kupfer nicht berücksichtigt, da hier zu wenige Messreihen verwertbar waren. Für die übrigen drei Parameter ist in Tabelle 8 die Auswertung für die einzelnen Institute angegeben.

Tabelle 8: Statistische Auswertung der in den einzelnen Prüfinstituten ermittelten Gesamtfreisetzung der Spurenelemente

Parameter	Kennwert	Prüfinstitut				
		Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5
-	-	mg/m ²				
1	2	3	4	5	6	7
Chrom	Min.	1)	0,62	1,36	1,15	0,85
	Max.		0,79	1,76	1,21	1,02
	Mittelwert \bar{x}_i		0,69	1,49	1,18	0,95
	Standardabweichung s_i		0,09	0,23	0,03	0,09
Vanadium	Min.	3,48	3,10	5,84	3,01	3,98
	Max.	4,32	3,27	7,84	3,48	5,07
	Mittelwert \bar{x}_i	3,95	3,19	6,96	3,21	4,43
	Standardabweichung s_i	0,43	0,08	1,02	0,24	0,57
Zink	Min.	1,65	7,61	7,36	1)	0,70
	Max.	1,97	9,91	10,32		2,10
	Mittelwert \bar{x}_i	1,80	9,09	8,85		1,35
	Standardabweichung s_i	0,16	1,29	1,48		0,71

1) keine statistische Auswertung durchgeführt, da zu viele Messwerte unter der Bestimmungsgrenze (Labor 1, Chrom: 3 µg/l; Labor 4, Zink: 2 µg/l) lagen

Für die Gesamtauswertung wurden bei Chrom das Prüflabor 1 und bei Zink das Labor 4 aussortiert. Tabelle 9 gibt die Wiederholstandardabweichung und die Vergleichsstandardabweichung für die drei Spurenelemente aus Tabelle 8 wieder.

Tabelle 9: Statistische Auswertung des Laborvergleichstests für die Gesamtfreisetzung an Chrom, Vanadium und Zink

Parameter	Anzahl der Labore	Gesamtmittelwert \bar{x}	Wiederholstandardabweichung		Vergleichsstandardabweichung	
	n		s_r		s_R	
-	-	mg/m ²	mg/m ²	% von \bar{x}	mg/m ²	% von \bar{x}
1	2	3	4	5	6	7
Chrom	4	1,08	0,13	12,32	0,36	33,15
Vanadium	5	4,35	0,57	13,05	1,62	37,24
Zink	4	5,27	1,05	19,83	4,36	82,62

Es ist ersichtlich, dass die Wiederholstandardabweichung bei den drei Spurenelementen zwischen 10 und 20 % vom Gesamtmittelwert beträgt. Die Vergleichsstandardabweichung liegt insbesondere bei Zink sehr hoch, d. h., die Vergleichbarkeit von Ergebnissen unterschiedlicher Labore ist stark eingeschränkt. Allerdings liegen bei Zink alle Labore deutlich unter der zulässigen Freisetzung von 60 mg/m², so dass hier für die Bewertung kein Problem besteht. Dagegen tritt bei Vanadium der Fall auf, dass 3 Labore unterhalb der zulässigen Freisetzung von 4,1 mg/m² liegen und zwei darüber. Der Gesamtmittelwert übersteigt die zulässige Freisetzung.

Bild 7 zeigt die ermittelten Auslaugraten für die drei ausgewerteten Spurenelemente. In Tabelle 10 sind die Steigungen der Ausgleichsgraden für die einzelnen Prüflabore gegeben.

Tabelle 10: Steigung der Ausgleichsgraden der Auslaugraten in den Prüfinstituten für die Parameter Chrom, Vanadium und Zink

Parameter	Prüfinstitut					Gesamtausgleichsgrade
	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	
1	2	3	4	5	6	7
Chrom	1)	-0,485	-0,560	-0,662	-0,709	-0,604
Vanadium	-0,317	-0,578	-0,257	-0,319	-0,347	-0,364
Zink	-0,880	-1,152	-1,002	1)	-1,229	-1,066

1) keine Auswertung durchgeführt, da zu viele Messwerte unter der Bestimmungsgrenze (Labor 1, Chrom: 3 µg/l; Labor 4, Zink: 2 µg/l) lagen

Auch bei den Spurenelementen kann der Auslaugmechanismus anhand der Ergebnisse eines Labors häufig nicht zuverlässig identifiziert werden.

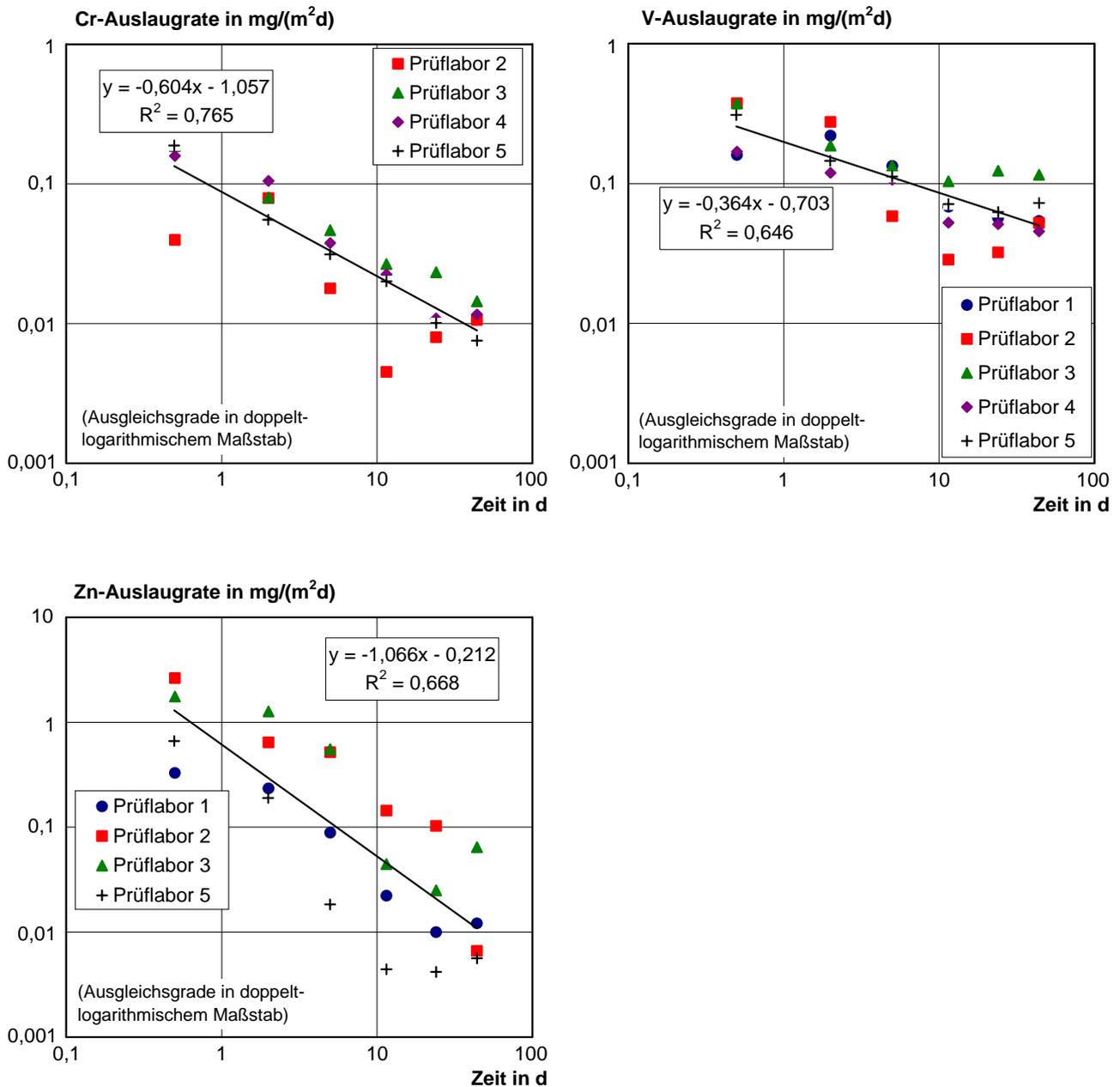


Bild 7: Zeitlicher Verlauf der Chrom-, Vanadium- und Zinkauslaugrate im Langzeitstandtest (Mittelwerte der Prüflabore und Gesamtausgleichsgrade)

4.2 Ergänzende Untersuchungen

Bei den ergänzenden Untersuchungen lag von jedem Labor nur ein Ergebnis vor (vgl. Tabelle A9 und A10). Gesamtmittelwert und Vergleichsstandardabweichung dieser Einzelwerte sind in Tabelle 11 und 12 angegeben.

Tabelle 11: Statistische Auswertung der ergänzenden Untersuchungen am Vergleichsstandard

Parameter	Vergleichsstandard		
	Gesamtmittelwert	Vergleichsstandardabweichung	
-	µg/l	µg/l	%
1	2	3	4
Blei	5,72	3,35	58,6
Chrom	6,22	2,67	43,0
Zink	61,28	24,66	40,2

Tabelle 12: Statistische Auswertung der ergänzenden Untersuchungen am Vergleichseluat

Parameter	Anzahl der Einzelwerte ¹⁾	Vergleichseluat		
		Gesamtmittelwert	Vergleichsstandardabweichung	
-	-	µg/l	µg/l	%
1	2	3	4	5
Aluminium	7	1635	250	15,3
Blei	7	13,25	4,13	31,2
Cäsium ¹⁾	3	114,8	8,75	7,6
Chrom	6	4,97	4,94	99,4
Kupfer	4	27,96	50,8	182
Nickel	3	12,34	14,2	115
Vanadium	7	22,70	1,32	5,8
Zink	6	30,37	35,1	115

1) berücksichtigt wurden nur Messwerte über der Bestimmungsgrenze (vgl. Tabelle A10)

Es ist ersichtlich, dass die Streuungen bei der Analytik erheblich sind. Insbesondere bei der Untersuchung des Vergleichseluats sind erhebliche Abweichungen aufgetreten. Besonders ungünstig sind Chrom, Kupfer, Nickel und Zink. Bei diesen Elementen liegt jeweils ein stark erhöhter Messwert vor (Cr: Labor 7, Cu, Ni, Zn: Labor 2). Die erhöhten Werte wurden mit der ICP-MS bestimmt. Es wurde ein Ausreißertest nach Dixon (vgl. DIN 53804-1:2002-4) durchgeführt. Demnach können diese vier Extremwerte als Ausreißer eingestuft werden. Ein weiteres Problem bei der Auswertung entsteht durch die Messwerte unter der Bestimmungsgrenze. Wird für diese Messungen die Bestimmungsgrenze angesetzt und werden die Ausreißer aussortiert, so ergeben sich geringere Streuungen für die vier kritischen Elemente (s. Tabelle 13), dennoch bleiben die Standardabweichungen für Kupfer, Nickel und Zink sehr hoch.

Tabelle 13: Statistische Auswertung der ergänzenden Untersuchungen am Vergleichseluat unter Berücksichtigung der Werte unter der Bestimmungsgrenze und Vernachlässigung der Ausreißer

Parameter	Vergleichseluat		
	Gesamtmittelwert	Vergleichsstandardabweichung	
-	µg/l	µg/l	%
1	2	3	4
Chrom	2,97	0,56	18,9
Kupfer	2,81	2,17	77,3
Nickel	2,62	2,54	96,9
Zink	17,28	10,8	62,7

5 ZUSAMMENFASSUNG UND FAZIT

In einem Laborvergleichstest, an dem 5 Prüfinstitute teilgenommen haben, wurden die Prüfstreuungen des Langzeitstandtests nach DAfStb - Richtlinie /DAf05/ untersucht. Die Betonherstellung erfolgte zentral und jeder Versuchsteilnehmer erhielt drei Probewürfel mit einer Kantenlänge von 100 mm. Diese Probekörper wurden in den einzelnen Laboren nach der DAfStb-Richtlinie eluiert, wobei die Temperatur $20 \pm 1^\circ\text{C}$ betragen sollte. Die Vorgaben für die Temperatur wurden von zwei Laboren leicht überschritten, was jedoch keinen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis hatte. Analysiert wurden die Parameter pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Natrium, Kalium, Calcium, Aluminium, Sulfat sowie die Spurenelemente Blei, Cäsium, Chrom, Kupfer, Nickel, Vanadium und Zink. Natrium und Kalium wiesen mit einer Wiederholstandardabweichung von unter 3 % und einer Vergleichsstandardabweichung von unter 10 % die geringsten Streuungen auf. Diese Ergebnisse belegen die grundsätzliche Eignung des Auslaugverfahrens. Größere Abweichungen traten bei Aluminium, Calcium und insbesondere bei den Spurenelementen auf, sowie auch bei den pH-Werten und den Leitfähigkeiten. Gegebenenfalls bestehen hier Abhängigkeiten. Die Abweichungen bei den Spurenelementen können auch auf eine inhomogene Verteilung im Beton, oder auf Streuungen bei der Analytik zurückzuführen sein. Zur Kontrolle der Analytik wurden ein Vergleichsstandard mit niedrigen Konzentrationen an Blei, Chrom und Zink und ein Vergleichseluat aus dem Langzeitstandtest an allen Instituten untersucht. Das Vergleichseluat wurde zusätzlich in zwei weiteren Laboren analysiert. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Streuungen bei der chemischen Analytik erheblich sind und hier eine wesentliche Fehlerquelle für den Langzeitstandtest vorliegt. Für die Analyse von Aluminium und den Spurenelementen wurde z. T. die ICP-OES und z. T. die ICP-MS eingesetzt. Bei der OES sind die Bestimmungsgrenzen höher, so dass die Analyse ungenau ist, oder keine Konzentrationen angegeben werden können. Bei der MS liegen die Bestimmungsgrenzen wesentlich niedri-

ger, es sind jedoch z. T. erheblich höhere Werte als bei der ICP-OES bestimmt worden. Dieser Effekt kann durch Molekülinterferenzen hervorgerufen werden. Gegebenenfalls ist die Verwendung einer Stosszelle zu empfehlen. Um eine höhere Reproduzierbarkeit bei den pH-Werten zu erhalten, ist es sinnvoll, Karbonatisierungseffekte des Eluats zu minimieren. Dies kann durch eine Reduzierung des Luftraums über der Lösung und eine Abdichtung des Deckels erreicht werden.

6 LITERATUR

- /Bra07/ Brameshuber, W. ; Vollpracht, A.: Effiziente Sicherstellung der Umweltverträglichkeit von Beton – Teilprojekt B2: Securing of the Environmental Compatibility of Concrete ISBN 978-3-410-65772-9. Berlin : Beuth. - In: Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton (2007), Nr. 572, S. 223-273
- /DAf05/ Deutscher Ausschuß für Stahlbeton ; TA Umwelt: DAfStb-Richtlinie „Bestimmung der Freisetzung anorganischer Stoffe durch Auslaugung aus zementgebundenen Baustoffen“ (Ausgabe Mai 2005). Berlin : Deutscher Ausschuss für Stahlbeton
- /DIB08/ Deutsches Institut für Bautechnik: Grundsätze zur Bewertung der Auswirkungen von Bauprodukten auf Boden und Grundwasser – Teil II: Bewertungskonzept für spezielle Bauprodukte – Kapitel: Betonausgangsstoffe und Beton. Berlin : Deutsches Institut für Bautechnik, DIBt, 2008. - In: Schriften des Deutschen Instituts für Bautechnik
- /Hoh03/ Hohberg, I.: Charakterisierung, Modellierung und Bewertung des Auslaugverhaltens umweltrelevanter, anorganischer Stoffe aus zementgebundenen Baustoffen. Berlin : Beuth. - In: Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton (2003), Nr. 542 Zugl. Aachen, Technische Hochschule, Fachbereich 3, Diss., 2002

Tabelle A1: Chemische Zusammensetzung des Zements und der Flugasche¹⁾

Bestandteil/Parameter		Einheit	CEM I 42,5 R	Flugasche
1		2	3	4
Sulfat, SO ₃			3,25	0,88
SiO ₂			18,9	51,0
TiO ₂			0,29	1,52
Al ₂ O ₃			5,74	27,4
Fe ₂ O ₃			4,30	5,66
MnO		M.-%	0,70	0,07
MgO			1,75	2,25
CaO			62,9	4,20
P ₂ O ₅			0,15	1,00
Na ₂ O			0,15	0,93
K ₂ O			0,78	3,18
Spuren- elemente	Antimon (Sb)		8,57	6,28
	Arsen (As)		15,8	17,1
	Barium (Ba)		47,1	698
	Blei (Pb)		28,7	65,2
	Cadmium (Cd)		1,46	0,76
	Chrom (gesamt) (Cr)		85,0	101
	Kobalt (Co)		12,2	23,0
	Kupfer (Cu)	mg/kg	88,5	58,3
	Molybdän (Mo)		2,71	7,15
	Nickel (Ni)		41,4	157
	Quecksilber (Hg)		0,05	<0,02
	Selen (Se)		<1,00	3,15
	Thallium (Tl)		<0,20	1,40
	Vanadium (V)		66,6	657
Zink (Zn)		528	103	

1) bezogen auf die getrocknete Probe (glühverlusthaltig)

Tabelle A2: Ergebnisse der Frisch- und Festbetonprüfungen an dem Beton

Parameter		Einheit	Prüfwert
1		2	3
Frischbetonrohddichte		kg/m ³	2340
Ausbreitmaß		mm	410
Luftporengehalt		Vol.-%	1,3
Druckfestigkeit	nach 7 d	N/mm ²	37,1
	nach 28 d		51,9
	nach 56 d		58,7

Tabelle A3: Analyseverfahren der unterschiedlichen Prüfstellen

Parameter		Prüfstelle				
		Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5
1		2	3	4	5	6
Natrium, Kalium, Calcium	Prüfme- thode	ICP-OES	IC	ICP-OES	ICP-OES	Flammenphoto- metrie analog zu DIN EN 196-2
	Gerät	Perkin-Elmer - Optima 3000	Dionex ICS 1000	k. A.	Ultima 2 (Horiba Jobin Yvon)	ELEX 6361
Sulfat	Prüfme- thode	IC	IC	IC	ICP-OES	IC
	Gerät	Dionex – DX 120	Dionex ICS 500	k. A.	Ultima 2 (Horiba Jobin Yvon)	DX 100
Aluminium	Prüfme- thode	ICP-OES	nach DIN ISO 10566	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
	Gerät	Perkin-Elmer - Optima 3000	-	k. A.	Ultima 2 (Horiba Jobin Yvon)	Perkin-Elmer - Optima 5300 DV
Spuren- elemente (Pb, Cs, Cr, Cu, Ni, V, Zn)	Prüfme- thode	ICP-OES	ICP-MS	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
	Gerät	Perkin-Elmer - Optima 3000	Varian ICP- MS S/N: 810	k. A.	Ultima 2 (Horiba Jobin Yvon)	Perkin-Elmer - Optima 5300 DV
	Bestim- mungs- grenzen	2 bis 5 µg/l ¹⁾ , Cs: 50 µg/l	0,5 µg/l Cu: 0,2 µg/l Zn: 2 µg/l	2 µg/l Zn: 5 µg/l	2 µg/l Pb: 10 µg/l	0,5 µg/l

IC: Ionenchromatographie nach DIN EN ISO 10304-1

ICP-OES: optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma nach DIN EN ISO 11885

ICP-MS: Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

k. A.: Keine Angaben

1) vgl. Tabelle A4

Tabelle A4: Ergebnisse der Eluatuntersuchungen des Langzeitstandtests von Prüfstelle 1

Parameter	Einheit	Einzel- versuch	Eluatwerte zum Entnahmezeitpunkt					
			1 d	3 d	7 d	16 d	32 d	56 d
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Temperatur	°C	a - c	20,0	21,0	21,0	20,0	21,0	20,0
pH-Wert	-	a	11,96	12,01	11,39	11,75	11,74	11,70
		b	12,02	12,04	11,70	11,82	11,72	11,66
		c	12,05	12,00	11,62	11,85	11,76	11,72
elektr. Leitfähigkeit	µS/cm	a	1133	895	740	1234	1211	1107
		b	1155	874	934	1191	1072	1090
		c	1198	883	827	1248	1172	1123
Natrium		a	5,9	2,6	3,4	4,2	4,4	3,9
		b	6,3	2,7	3,3	4,2	4,3	3,8
		c	6,1	2,8	3,1	4,2	4,3	4,0
Kalium		a	30,0	15,2	17,9	22,0	23,4	20,5
		b	31,9	14,8	17,0	21,9	22,6	20,6
		c	30,1	15,0	17,0	22,0	22,5	21,1
Calcium	mg/l	a	78,4	64,7	58,1	91,7	91,4	79,6
		b	76,8	66,9	68,4	87,1	80,9	77,7
		c	83,0	58,5	60,9	95,2	90,7	84,4
Sulfat		a	0,85	0,95	1,56	1,58	1,70	2,16
		b	0,75	0,95	1,37	1,53	2,08	1,96
		c	0,74	0,88	1,38	1,29	1,70	2,06
Aluminium		a	1,9	1,8	2,5	2,5	2,8	2,7
		b	1,8	1,6	1,9	2,3	2,5	2,7
		c	1,7	1,5	1,8	2,3	2,5	2,7
Blei		a	< 5	< 5	11,1	< 5	< 5	< 5
		b	< 5	< 5	11,0	< 5	< 5	5,5
		c	< 5	< 5	10,0	< 5	< 5	8,0
Cäsium		a	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50
		b	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50
		c	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50
Chrom		a	< 3	< 3	4,1	3,3	3,4	< 3
		b	< 3	< 3	< 3	3,1	3,7	< 3
		c	< 3	< 3	< 3	< 3	3,7	3,0
Kupfer	µg/l	a	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
		b	< 5	< 5	5,1	< 5	< 5	< 5
		c	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Nickel		a	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
		b	< 2	< 2	< 2	< 2	2,4	< 2
		c	< 2	3,9	< 2	< 2	2,1	< 2
Vanadium		a	1,0	7,0	7,0	7,5	11,5	16,5
		b	3,0	5,5	8,0	8,0	12,5	17,0
		c	2,0	4,0	5,0	7,5	10,0	15,0
Zink		a	5,1	< 2	5,3	2,5	< 2	5,5
		b	< 2	9,3	2,5	2,3	< 2	2,5
		c	5,2	6,3	5,5	2,7	< 2	2,9

Tabelle A5: Ergebnisse der Eluatuntersuchungen des Langzeitstandtests von Prüfstelle 2

Parameter	Einheit	Einzel- versuch	Eluatwerte zum Entnahmezeitpunkt					
			1 d	3 d	7 d	16 d	32 d	56 d
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Temperatur	°C	a - c	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
pH-Wert	-	a	11,47	11,43	11,39	11,52	11,61	11,58
		b	11,45	11,33	11,69	11,53	11,64	11,61
		c	11,45	11,36	11,71	11,50	11,60	11,55
elektr. Leitfähigkeit	µS/cm	a	627	583	540	722	892	1135
		b	576	482	1138	733	964	994
		c	613	497	1113	654	893	875
Natrium		a	3,80	2,10	2,12	3,00	3,89	4,64
		b	3,80	1,76	4,22	3,06	3,87	4,65
		c	3,89	1,89	4,26	2,99	4,04	4,82
Kalium		a	23,7	13,3	13,6	18,5	21,4	26,2
		b	23,8	11,5	24,4	19,1	23,0	26,4
		c	24,0	12,0	24,5	18,6	23,8	27,3
Calcium	mg/l	a	33,2	43,1	39,7	49,4	55,2	45,0
		b	35,0	35,3	81,0	49,6	64,6	39,1
		c	40,0	27,6	75,7	42,5	57,1	65,6
Sulfat		a	0,39	0,96	1,19	0,62	1,36	3,34
		b	0,32	0,44	1,08	0,57	1,41	3,65
		c	0,32	0,49	1,12	0,67	1,46	3,50
Aluminium		a	0,28	0,46	0,52	0,80	1,26	2,04
		b	0,29	0,39	1,18	0,79	1,21	2,06
		c	0,31	0,40	1,21	0,74	1,21	1,94
Blei		a	2,29	8,79	3,44	1,46	3,67	< 0,5
		b	10,1	7,40	3,79	< 0,5	1,39	< 0,5
		c	0,67	10,7	2,49	1,08	0,53	< 0,5
Cäsium		a	142	79,7	79,2	115	109	124
		b	157	74,4	141	111	113	125
		c	135	72,4	131	110	118	124
Chrom		a	< 0,5	2,13	< 0,5	0,53	1,03	3,05
		b	< 0,5	1,72	0,96	< 0,5	1,32	3,44
		c	< 0,5	2,12	1,24	< 0,5	2,48	3,14
Kupfer	µg/l	a	0,55	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0,25	< 0,2
		b	0,60	1,28	< 0,2	< 0,2	0,20	< 0,2
		c	0,75	0,45	< 0,2	< 0,2	0,43	< 0,2
Nickel		a	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
		b	< 0,5	1,45	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
		c	< 0,5	1,74	< 0,5	< 0,5	0,54	< 0,5
Vanadium		a	4,52	7,59	1,97	3,48	6,03	15,3
		b	4,82	6,73	3,29	3,36	6,75	16,0
		c	4,82	6,45	3,56	2,84	6,65	16,0
Zink		a	22,6	21,1	37	24,3	17,5	< 2
		b	29,2	16,9	19,4	10,1	17,8	< 2
		c	47,6	10,5	21,8	14,5	26,6	< 2

Tabelle A6: Ergebnisse der Eluatuntersuchungen des Langzeitstandtests von Prüfstelle 3

Parameter	Einheit	Einzelversuch	Eluatwerte zum Entnahmezeitpunkt					
			1 d	3 d	7 d	16 d	32 d	56 d
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Temperatur	°C	a - c	20,0	20,0	20,0	21,0	21,0	21,0
pH-Wert	-	a	11,60	11,41	11,40	10,90	11,20	10,60
		b	10,60	11,42	11,30	11,27	11,00	9,90
		c	11,50	11,15	10,95	11,34	10,30	10,20
elektr. Leitfähigkeit	µS/cm	a	1053	760	741	281	479	242
		b	1186	750	610	594	351	135
		c	960	453	318	673	158	149
Natrium	mg/l	a	3,75	2,94	3,21	4,46	3,33	4,57
		b	3,77	2,91	3,07	4,81	3,25	4,50
		c	4,45	3,00	3,13	4,33	3,80	4,11
Kalium	mg/l	a	35,1	15,9	17,6	23,4	26,1	19,7
		b	36,5	16,0	17,0	22,4	24,3	19,7
		c	37,8	15,4	15,9	22,1	24,1	19,1
Calcium	mg/l	a	78,0	62,8	64,2	15,1	25,8	16,4
		b	85,6	62,0	26,2	39,7	20,6	4,90
		c	72,6	34,0	47,0	45,5	3,78	5,42
Sulfat	mg/l	a	1,0	1,0	1,0	2,0	3,0	3,0
		b	1,0	1,0	2,0	2,0	3,0	6,0
		c	1,0	1,0	1,0	1,0	3,0	3,0
Aluminium	mg/l	a	0,81	1,22	1,23	1,39	1,57	1,51
		b	0,89	1,10	1,31	1,66	1,58	0,72
		c	0,86	1,14	1,30	1,56	0,92	1,00
Blei	µg/l	a	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	3
		b	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
		c	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
Cäsium	µg/l	a	-	-	-	-	-	-
		b	-	-	-	-	-	-
		c	-	-	-	-	-	-
Chrom	µg/l	a	2	2	2	3	4	4
		b	3	2	3	3	5	6
		c	2	2	2	3	5	3
Kupfer	µg/l	a	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	2
		b	< 2	< 2	< 2	< 2	2	< 2
		c	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
Nickel	µg/l	a	2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
		b	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
		c	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
Vanadium	µg/l	a	4	4	5	14	19	27
		b	5	5	8	11	23	46
		c	5	5	7	10	32	31
Zink	µg/l	a	19	33	43	< 5	< 5	24
		b	20	30	16	< 5	< 5	16
		c	27	32	24	< 5	< 5	18

- : nicht analysierbar

Tabelle A7: Ergebnisse der Eluatuntersuchungen des Langzeitstandtests von Prüfstelle 4

Parameter	Einheit	Einzelversuch	Eluatwerte zum Entnahmezeitpunkt					
			1 d	3 d	7 d	16 d	32 d	56 d
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Temperatur	°C	a - c	21,5	21,5	21,5	21,5	21,5	21,5
pH-Wert	-	a	11,61	11,60	11,66	11,60	11,53	11,72
		b	11,60	11,58	11,66	11,58	11,62	11,73
		c	11,61	11,54	11,65	11,65	11,67	11,74
elektr. Leitfähigkeit	µS/cm	a	1013	922	1070	1091	952	1176
		b	960	901	1065	1040	1155	1153
		c	977	837	1068	1233	1287	1213
Natrium		a	5,46	3,00	3,27	3,96	4,39	4,15
		b	5,60	2,90	3,21	4,02	4,45	4,22
		c	5,24	3,03	3,29	4,12	4,49	4,45
Kalium		a	31,4	16,7	18,5	23,2	25,6	23,5
		b	33,7	17,3	19,0	23,4	25,4	23,8
		c	29,7	16,8	19,0	24,6	25,7	24,0
Calcium	mg/l	a	61,4	68,3	78,9	79,2	65,2	83,0
		b	57,5	65,9	80,4	73,1	82,5	82,0
		c	60,4	60,4	78,5	93,5	93,9	86,7
Sulfat		a	0,43	1,03	0,97	1,43	2,53	2,24
		b	0,81	1,05	1,24	1,50	2,29	2,35
		c	0,55	1,09	1,23	1,65	2,01	2,46
Aluminium		a	0,45	0,94	1,29	1,57	1,65	1,94
		b	0,52	0,86	1,31	1,53	1,70	1,88
		c	0,46	0,90	1,36	1,65	1,82	1,99
Blei		a	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
		b	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
		c	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Cäsium		a						
		b	-	-	-	-	-	-
		c						
Chrom		a	2,0	3,6	1,9	2,5	2,5	3,3
		b	2,0	2,2	2,0	2,3	2,2	4,3
		c	2,2	2,4	2,0	3,1	2,1	3,3
Kupfer	µg/l	a	2,7	4,7	2,0	2,6	3,4	2,2
		b	2,8	3,0	2,3	2,1	3,0	2,0
		c	2,3	5,2	3,8	3,4	3,8	3,2
Nickel		a	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
		b	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
		c	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
Vanadium		a	2,0	2,7	4,6	6,1	11,7	13,9
		b	3,1	4,0	6,7	6,3	11,0	14,1
		c	1,5	2,6	5,3	6,0	9,2	14,6
Zink		a	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
		b	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
		c	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2

- : nicht analysierbar

Tabelle A8: Ergebnisse der Eluatuntersuchungen des Langzeitstandtests von Prüfstelle 5

Parameter	Einheit	Einzelversuch	Eluatwerte zum Entnahmezeitpunkt					
			1 d	3 d	7 d	16 d	32 d	56 d
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Temperatur	°C	a - c	22,0	24,0	20,8	n. b.	21,4	21,9
pH-Wert	-	a	11,72	11,40	11,40	11,59	11,29	11,29
		b	11,72	11,48	11,48	11,59	11,20	11,22
		c	11,72	11,52	11,39	11,51	11,21	10,85
elektr. Leitfähigkeit	µS/cm	a	787	736	631	827	417	383
		b	976	840	854	843	360	345
		c	1001	916	737	697	374	193
Natrium		a	6,4	3,0	3,2	5,5	3,1	4,7
		b	5,8	3,0	3,3	5,5	2,8	4,4
		c	6,2	3,1	3,3	5,5	2,8	4,6
Kalium		a	37,7	17,8	18,5	32,0	16,9	25,9
		b	33,0	17,3	18,8	32,0	15,9	24,6
		c	36,3	21,2	18,2	32,1	16,3	25,1
Calcium	mg/l	a	47,9	43,5	44,2	59,4	33,6	23,1
		b	68,3	63,0	61,6	59,2	29,4	22,2
		c	70,0	58,1	53,7	43,6	29,7	9,1
Sulfat		a	0,26	0,97	1,18	2,04	4,15	5,94
		b	0,25	0,86	1,24	1,97	2,59	3,32
		c	0,19	1,01	1,32	2,16	2,82	3,85
Aluminium		a	0,52	0,85	1,11	1,41	1,21	1,33
		b	0,44	0,74	1,07	1,22	1,12	1,27
		c	0,59	0,84	1,02	1,34	1,13	0,98
Blei		a	< 0,5	< 0,5	0,50	< 0,5	< 0,5	10,4
		b	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
		c	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Cäsium		a						
		b	-	-	-	-	-	-
		c						
Chrom		a	2,10	1,09	1,18	2,04	1,85	2,41
		b	2,27	1,62	1,72	2,25	2,24	2,07
		c	2,65	1,46	1,82	2,51	2,00	2,36
Kupfer	µg/l	a	0,71	< 0,5	0,88	0,90	0,65	1,06
		b	1,03	0,58	0,71	0,51	< 0,5	0,54
		c	0,56	< 0,5	0,53	0,56	< 0,5	0,62
Nickel		a	0,57	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	1,01
		b	0,63	0,60	0,52	< 0,5	< 0,5	0,84
		c	0,63	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,81
Vanadium		a	4,40	3,79	5,67	7,77	10,7	21,1
		b	2,17	3,13	5,26	6,79	13,0	19,8
		c	4,95	4,04	5,95	9,59	14,1	24,7
Zink		a	1,45	1,09	0,65	< 0,5	1,13	3,94
		b	2,09	11,3	0,67	< 0,5	0,73	< 0,5
		c	21,1	1,95	1,44	< 0,5	0,66	0,65

- : nicht analysierbar

Tabelle A9: Ergebnisse der Analysen des Vergleichsstandards

Parameter	Einheit	Prüfstelle				
		Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5
1	2	3	4	5	6	7
Blei	µg/l	11,1	4,96	2	6 ¹⁾	4,53
Chrom		11,0	5,03	5	5	5,05
Zink		44,9	105	53	53	50,5

1) ungenau, da Bestimmungsgrenze von 10 µg/l

Tabelle A10: Ergebnisse der Analysen des Vergleichseluats

Parameter	Einheit	Prüfstelle						
		Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6	Nr. 7
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Aluminium	mg/l	2,15	1,58	1,55	1,57	1,33	1,66	1,6
Blei	µg/l	7,5	9,49	14	18	10,4	17,2	16,2
Cäsium		< 50	105	–	–	–	117	122
Chrom		< 3	2,53	4	3	2,41	2,90	15,0
Kupfer		< 5	104	< 2	< 2	1,06	0,77	6,0
Nickel		< 2	28,3	< 2	< 2	1,01	< 1	7,7
Vanadium		24,9	23,7	22	23	21,1	21,5	22,7
Zink		35,5	98,5	16	19	3,94	9,26	< 20

– : nicht analysierbar