



Abschlussbericht

Laborvergleichstest zur Verfahrensvalidierung von DIN 19631

Freie Universität Berlin
Fachbereich Geowissenschaften
AG Geoökologie
Malteserstr. 74-100, Haus G
12249 Berlin

Bearbeiter: Dr. Robert Wagner

Forschungsvorhaben
P 52-5-20.108-2085/22

Im Auftrag des Deutschen Instituts für Bautechnik
Oktober 2024

Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis	4
Abbildungsverzeichnis	4
Abkürzungsverzeichnis	6
1 Einleitung – Hintergrund und Zielstellung	7
2 Erfahrungen zur Anwendung der DIN 19631	7
3 Vorbereitung LV	9
4 Vorversuche	13
5 Durchführungen und Ergebnisse Laborvergleichstest	15
5.1 Zusammenstellung und Darstellung der einzelnen Elutionsergebnisse	16
5.2 Vergleich der Elutionsergebnisse	23
5.3 Zusammenstellung und Darstellung der erhaltenen Prüfkörper	26
6 Auswertung Verfahrenskenndaten	28
7 Ergebnisse	29
7.1 Auswertung Versuchsbedingungen	29
7.2 Ausreißerermittlung	30
7.3 Berechnung Verfahrenskenndaten	31
7.4 Zusammenstellung und Darstellung der Ergebnisse zur Referenzprobe	32
8 Zusammenfassung	33
Literaturverzeichnis	34
Anhang	35

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Verfahren zur Bestimmung der allgemeinen Parameter	15
Tabelle 2	Verfahrenskenndaten Vergleichsuntersuchung inverser Säulenversuch – Polyurethan	31
Tabelle 3	Ergebnisse und Standardabweichungen der Referenzlösung	32

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Vereinfachte Darstellung des Säulenelutionsverfahrens mit inverser Fließrichtung	11
Abbildung 2:	Windkesselanlage (WKA)	12
Abbildung 3:	Säulenanlage mit Windkesselanlage (WKA) während eines Injektionsvorganges (links) und angelegter Druck (rechts)	13
Abbildung 4:	Prüfkörper der Vorversuche und geändertes Packersystem (kurzer vs. Langer Packer)	14
Abbildung 5:	Einzelergbnisse Volumen Einzelfraktion, allgemeine Parameter pH, Leitf., Trübung, Temp., TOC und Geruch, Farbe und Neigung zur Schaumbildung sowie Fotos der gebildete Injektionskörper von Labor LC 2	16
Abbildung 6:	Einzelergbnisse Volumen Einzelfraktion, allgemeine Parameter pH, Leitf., Trübung, Temp., TOC und Geruch, Farbe und Neigung zur Schaumbildung sowie Fotos der gebildete Injektionskörper von Labor LC 3	17
Abbildung 7:	Einzelergbnisse Volumen Einzelfraktion, allgemeine Parameter pH, Leitf., Trübung, Temp., TOC und Geruch, Farbe und Neigung zur Schaumbildung sowie Fotos der gebildete Injektionskörper von Labor LC 4	18
Abbildung 8:	Einzelergbnisse Volumen Einzelfraktion, allgemeine Parameter pH, Leitf., Trübung, Temp., TOC und Geruch, Farbe und Neigung zur Schaumbildung sowie Fotos der gebildete Injektionskörper von Labor LC 5	19

Abbildung 9:	Einzelergebnisse Volumen Einzelfraktion, allgemeine Parameter pH, Leitf., Trübung, Temp., TOC und Geruch, Farbe und Neigung zur Schaumbildung sowie Fotos der gebildete Injektionskörper von Labor LC 6	20
Abbildung 10:	Einzelergebnisse Volumen Einzelfraktion, allgemeine Parameter pH, Leitf., Trübung, Temp., TOC und Geruch, Farbe und Neigung zur Schaumbildung sowie Fotos der gebildete Injektionskörper von Labor LC 7	21
Abbildung 11:	Einzelergebnisse Volumen Einzelfraktion, allgemeine Parameter pH, Leitf., Trübung, Temp., TOC und Geruch, Farbe und Neigung zur Schaumbildung sowie Fotos der gebildete Injektionskörper von Labor LC 8	22
Abbildung 12:	Vergleich der Labore bzgl. BW und Elutionsmittelwerte der Parameter pH, Leitf. und TOC sowie Temperatur	23
Abbildung 13:	Vergleich der Labore bzgl. BW und Elutionsmittelwerte des Parameters pH und Streuung über die einzelnen Fraktionen	24
Abbildung 14:	Vergleich der Labore bzgl. der Parameter Leitfähigkeit und Temperatur	25
Abbildung 15:	Vergleich der Labore bzgl. des Parameters TOC und Streuung über die einzelnen Fraktionen	26
Abbildung 16:	Gewicht, Volumen und Oberfläche der gebildeten Injektionskörper	27
Abbildung 17:	Beispiele von Verfahrensfehler und Abweichungen (links: Zugabe deionisiertem Wasser, rechts oben: zu geringe Pumprate (rote Linie, grau: Vorgabe DIN 19631), rechts unten: deformierter Prüfkörper im Vergleich zu einem gut ausgebildeten runden Prüfkörper)	29
Abbildung 18:	Berechnung bzw. Ermittlung von TOC_{max} und TOC_{kum}	30

Abkürzungsverzeichnis

A, B, C	Bezeichnung der Säulen
BP	Bauprodukt
BW	Blindwert
CV _R	Vergleichsvariationskoeffizient
CV _r	Wiederholvariationskoeffizient
DIBt	Deutsches Institut für Bautechnik
DIN	Deutsches Institut für Normung
EW	Elutionswasser
Fr.	Fraktion
H 32	Bezeichnung für Sand einer Charge aus dem Quarzwerk Frechen
FNU	Formazine Nephelometric Units (Kalibriereinheit gemäss der Norm ISO 7027 für Trübungsmessungen im Streulichtverfahren, basiert auf Formazin-Lösung)
MW	Mittelwert
n	Anzahl der ausreißerfreien Einzelwerte
n. a.	Nicht auswertbar
n. b. b.	nicht bestimmbar
n. b.	nicht bestimmt
n. d.	Nicht durchgeführt
n. U.	Nachuntersuchung
N. z. Schb.	Neigung zur Schaumbildung
n _A	Anzahl der Ausreißerwerte
n _{AP}	Anteil der Ausreißer
PU	Polyurethan
s _R	Vergleichsstandardabweichung
s _r	Wiederholstandardabweichung
STABW	Standardabweichung
TM	Trockenmasse
TOC	Total Organic Carbon (Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff)
TW	Trinkwasser
LV	Laborvergleich
WKA	Windkesselanlage
x	Gesamtmittelwert

1 Einleitung – Hintergrund und Zielstellung

Auf Basis der "Grundsätze zur Bewertung der Auswirkungen von Bauprodukten auf Boden und Grundwasser" des DIBt werden Auswirkungen von Bauprodukten, auch Injektionsmaterialien, auf Boden und Grundwasser beurteilt. Die Grundsätze sehen eine zweistufige Bewertung von Bauprodukten vor. Stufe 2 der Grundsätze beinhaltet die Ermittlung und Bewertung der mobilisierbaren Inhaltsstoffe von Bauprodukten. Darunter sind, wenn in den vorhergehenden Untersuchungen zur Bewertung der stofflichen Parameter die ökologische Unbedenklichkeit des Bauproduktes nicht nachgewiesen werden konnte, die Ermittlung biologischer Parameter und die entsprechende Durchführung ökotoxikologischer Testverfahren mit Bauprodukteluatenvorgeschrieben (DIBt, 2011). Um Eluate für die notwendigen Untersuchungen zu erhalten, ist ein Elutionsverfahren nach DIN 19631 für Bodeninjektionsmittel vorgeschrieben. Das Elutionsverfahren wurde 2019 für Bodeninjektionsmittel auf Acrylatbasis validiert.

Regulär werden Normen alle 5 Jahre einer systematischen Überprüfung unterzogen. Auf der 44. Sitzung des NA 119-01-02-05 UA „Elutionsverfahren“ wurde beschlossen, begleitend zur Überprüfung der DIN, die Durchführung eines Laborvergleichstests zu organisieren.

Des Weiteren bietet die Überprüfung der Norm die Möglichkeit, die bei der Anwendung der Norm erhaltenen Erfahrungen der durchführenden Labore zu sammeln, zu diskutieren und die Norm dahingehend zu entwickeln.

Das vorliegende Vorhaben hatte, neben der Auswertung der Erfahrung der durchführenden Labore, zum Ziel, einen Laborvergleichstest mit einem weiteren Bauprodukt zu organisieren, durchzuführen und statistisch auszuwerten, um Verfahrenskenndaten für ein zweites Injektionsmittel zu erhalten. Als Bauprodukt wurde ein Polyurethanharz (PU-Harz) ausgewählt. Die Ergebnisse gehen in die Überarbeitung der Norm DIN 19631 „Elution von Bauprodukten – Perkolationsverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von Injektionsmitteln“ ein.

2 Erfahrungen zur Anwendung der DIN 19631

Um eine fundierte Basis für die Überprüfung der Norm 19631 zu schaffen, wurden in einem ersten Schritt die Erfahrung der einzelnen Normanwender aus den letzten fünf Jahren gesammelt, dokumentiert und ausgewertet. Die Erfahrungen und mögliche Änderungswünsche wurden mit nationalen Experten diskutiert.

Fazit der Abfragen, Gespräche und Diskussionen ist, dass die DIN 19631 ohne große Probleme in den letzten Jahren zur Anwendung kam und die Erfahrungen der anwendenden Labore sehr positiv ist.

Über die Jahre haben sich dennoch verschiedene Anmerkungen und Verbesserungsvorschläge für einige Formulierungen und Anweisungen angesammelt, die im Folgenden aufgeführt sind:

1. Temperierung von Zulaufwasser techn. sehr aufwändig, erfordert ausreichend große Reservoirs,
Durch die unmittelbar nach der Probenahme erfolgende Kühlung der Proben gilt der Einfluss der Temperatur des Trinkwassers als zu vernachlässigen. Vorschlag zur Anpassung der Temperatur auf 20 ± 5 °C. Die technischen Einrichtungen für die Kühlung / Heizung des Trinkwassers könnten so entfallen.
2. Die Beschreibung des Geotextil sollte angepasst werden. Im Rahmen der durchgeführten Versuche zeigte sich, dass auch dünnere Filterlagen geeignet sind, ein Eindringen des Sandes in die Zu- bzw. Ablaufröhrchen zu verhindern. Dicke Filterschichten begünstigen eher Verstopfungen.
Bei einigen Produkten sollte an der Oberseite ganz auf einen Filter verzichtet werden. Für derartige Produkte (z.B. Wasserglassysteme) hat es sich als geeignet erwiesen, dass anstelle des oberen Filters direkt unterhalb des oberen Röhrchens ein Hohlraum geschaffen wird. Bei dieser Vorgehensweise konnte ein Verstopfen verhindert werden.
3. Der Start des Wasserdurchfluss sollte sich an der Gelzeit / Reaktionszeit des Produktes orientieren, die im Vorversuch ermittelt wurde. Um die Freisetzung kritischer Inhaltsstoffe möglichst während der Aushärtung abzubilden, ist daher der Wasserdurchfluss unmittelbar bzw. direkt nach dem Erreichen der Gelzeit / Reaktionszeit zu starten.
4. Die Ausbildung der Prüfkörper sollte bei der Auswertung der Ergebnisse des Prüfberichts berücksichtigt werden. Hierbei ist zu beachten, dass der Prüfkörper nicht vollständig umströmt werden kann, wenn sich dieser nach der Injektion mit der Säulenwand verklebt.
5. Die Organismen der ökotoxikologischen Prüfungen können sensibel auf das Ansäuern von Eluatn reagieren und die Ergebnisse negativ beeinflusst werden.
6. Eine unmittelbare Analyse ist fast nie möglich. Bis z.B. die TOC Werte vorliegen vergehen einige Tage!
7. Die Normen der angeführten Ökoteests sind zu überprüfen und Formulierungen dahingehend aktualisieren.
8. Das Auftauen der Proben sollte mit besonderer Sorgfalt erfolgen.
Sofern sich der DOC, TOC oder die Trübung der Probe vor und nach dem Einfrieren unterscheiden sollte dies bei der Bewertung der Ergebnisse berücksichtigt werden.
9. Die Relevanz von Lagerungsbedingungen der Laborprobe ist bisher in dieser Norm nicht definiert. Die Lagerungsbedingungen der Laborprobe sollten stets im Prüfbericht dokumentiert werden und bei der Bewertung der Ergebnisse berücksichtigt werden.
10. Die Menge des Injektionsmittels sollte im Prüfbericht dokumentiert werden. Diese Menge kann sich beispielsweise zwischen aufschäumenden PU-Harzen und Acrylatgelen unterscheiden.
11. Die erforderlichen Angaben vom Wasserwerk für die Bewertung der Ergebnisse des Prüfberichts sollten auf ein Mindestmaß konkretisiert werden.
12. Im Prüfbericht sind die Ergebnisse der Technischen Kenndaten aus der Voruntersuchung zu dokumentieren, sofern diese durchgeführt wurden (wie z.B. die ermittelte Gelzeit und weitere technische Parameter).
13. Informative Anhänge reduzieren
14. Zusammenfassung der Versuche Farbe, Geruch und Schaumbildung in einem Anhang.

Die aufgeführten Punkte wurden diskutiert und Änderungen an der Norm eingearbeitet und dokumentiert.

3 Vorbereitung LV

Der Laborvergleichstest (LV) wurde für 7 Labore organisiert. Dazu wurden die Teilnehmer ausgewählt und angeschrieben. Als Bodeninjektionsmittel wurde ein Polyurethanharz, nach mehrfacher Diskussion und Eignungsprüfung, für den LV ausgewählt. Die Bereitstellung des Produktes konnte mit Hilfe der MFPA in Leipzig realisiert werden.

Das ausgewählte Bauprodukte wurde danach zentral an alle Teilnehmer versendet.

Die Erfahrungen bzw. Änderungen aus Kap. 2 wurden in Arbeitsanweisungen überführt und für die Durchführung des LV angepasst. Den Teilnehmern des LV wurden ebenfalls weiterführende Arbeitsanweisungen, z. B. zur Injektion des ausgewählten Bodeninjektionsmittels, und die notwendigen Sicherheitsdatenblätter bereitgestellt.

Weiterhin wurde ein Formular für die Versuchsbedingungen, die Auswertung der Ergebnisse und die Liste der zu verwendenden DIN-Normen versandt. In den Eingabemasken sollten sowohl die Untersuchungsergebnisse als auch die für die Versuchsdurchführung relevanten Randbedingungen angegeben werden.

Mit den Teilnehmern wurde der zeitliche Ablauf, der Aufbau des Elutionsversuchs, das Injektionsverfahren und die zu untersuchenden Parameter erörtert.

Mit den teilnehmenden Laboren wurden auf zwei vorbereitenden Treffen folgende Punkte erörtert:

- Zeitlicher Ablauf
- Eingesetzte Bauprodukte
- Aufbau Elutionsversuch und Windkesselanlage
- Zu untersuchende Parameter
- Arbeitsanweisungen

Im Folgenden werden die mit den Teilnehmern erörterten Punkte vorgestellt.

Zeitlicher Ablauf

Nach Absprache mit den teilnehmenden Laboren wurden die Monate März und April 2024 für die LV ausgewählt. Dabei sollten bis Mitte Mai die Ergebnisse übermittelt werden.

Durch aufgetretene terminliche Schwierigkeiten einiger teilnehmender Labore, wurden die letzten Ergebnisse jedoch erst Ende Juni übermittelt.

Der zeitliche Ablauf der Vergleichsuntersuchung stellte sich wie folgt dar:

Tag 1: Füllen der 3 Säulen mit Sand und 24h-Spülung

Tag 2: BP-Injektion und Start des Wasserdurchflusses, Beprobung in den ersten 6 Stunden
½-stündlich

Tag 3 bis 4: 2 Beprobungen im Abstand von 8 Stunden und Ende am 4 Tag

Tag 5: Ausbau, Beurteilung des BP-Körpers (Form, Größe, Gewicht, Volumen)

Bauprodukt

Zielstellung bei der Auswahl des Bauproduktes war es ein PU-Harz mit langer Aushärtezeit zu erhalten, um eine Injektion mittels Windkesselanlage durchzuführen. Die Bereitstellung des Bauproduktes erfolgte anonymisiert.

Das ausgewählte Polyurethan bestand aus zwei Komponenten, die im Volumen-Verhältnis 1:1 angemischt werden sollten.

Die Stoffdaten sind im Folgenden aufgeführt:

Stoffdaten der Komponenten:

A- Komponente

Konsistenz	flüssig
Farbe	transparent, gelblich
Geruch	gering
Spezif. Dichte (23°C)	ca. 1,03 g/cm ³
Dyn. Viskosität (23°C)	ca. 190 mPas

B-Komponente

Konsistenz	flüssig
Farbe	braun
Geruch	charakteristisch
Spezif. Dichte (23°C)	ca. 1,23 g/cm ³
Dyn. Viskosität (23°C)	ca. 100 mPas

Aufbau Säulenversuch

Es wurden 3 Säulen installiert, die über PVC-Schläuche mit einem Vorratsgefäß verbunden sind. Das Elutionswasser wurde mit jeweils einer Peristaltikpumpe pro Säule aus dem Vorratsgefäß in die Säule gepumpt. Ein weiteres Vorratsgefäß dient zur Anpassung des Elutionswassers an Raumtemperatur. Der Aufbau des Säulenversuches nach DIN 19631 ist in Abbildung 1 dargestellt.

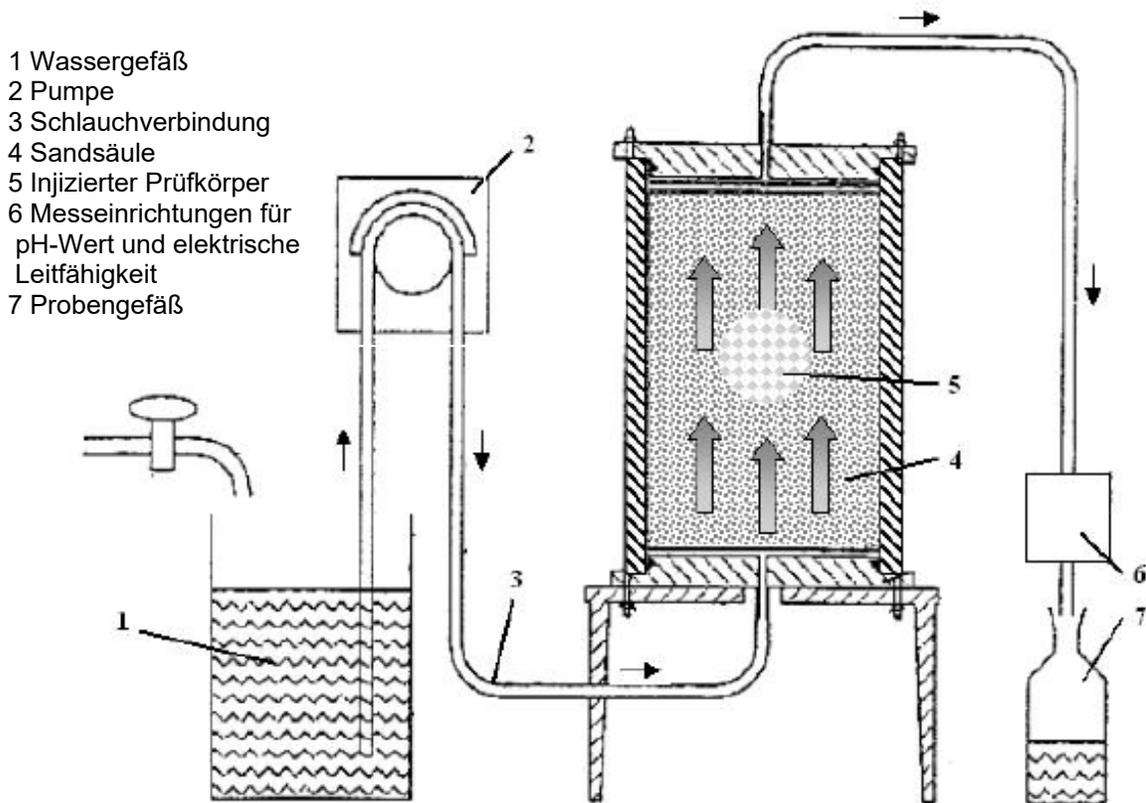


Abbildung 1: Vereinfachte Darstellung des Säulenelutionsverfahrens mit inverser Fließrichtung

Für die Durchführung des Säulenversuchs mit PU-Harz wurde Sand mit der Körnungslinie Haltern H 32 eingesetzt. Dieser wurde auch für einige andere Labore (LC 7 und LC 3) bereitgestellt.

Parameter

Als Parameter wurden TOC, pH-Wert, Leitfähigkeit, Trübung (FNU) und Temperatur sowie Farbe, Geruch und Neigung zur Schaumbildung untersucht. Farbe, Geruch und Neigung zur Schaumbildung wurden vereinfacht ermittelt (vgl. DIN 19631, Anhang A). Eine Beurteilung erfolgte nach den Abstufungen: keine, schwach, stark.

Zusätzlich wurden in den gewonnenen Proben ausgewählte Amine, die als karzinogen, mutagen und/oder reproduktionstoxisch der Kategorie 1 (nach CLP-Verordnung (EG) Nr. 1272/2008) eingestuft sind, ermittelt. Dazu wurden Proben der abgenommenen Fraktionen an das Fraunhofer-Institut für Bauphysik IBP, versendet. Die Messungen und Auswertung der Amine in den Fraktionen der Säulenversuche erfolgte im Rahmen eines weiteren DIBt-Vorhabens.

Injektionsgerät

Um die Vergleichbarkeit zwischen den Laboren zu erhöhen wurde wie bereits im ersten LV zu DIN 19631 auf die sog. Windkesselanlage (Abb. 2) zur Injektion des Bauproduktes zurückgegriffen.

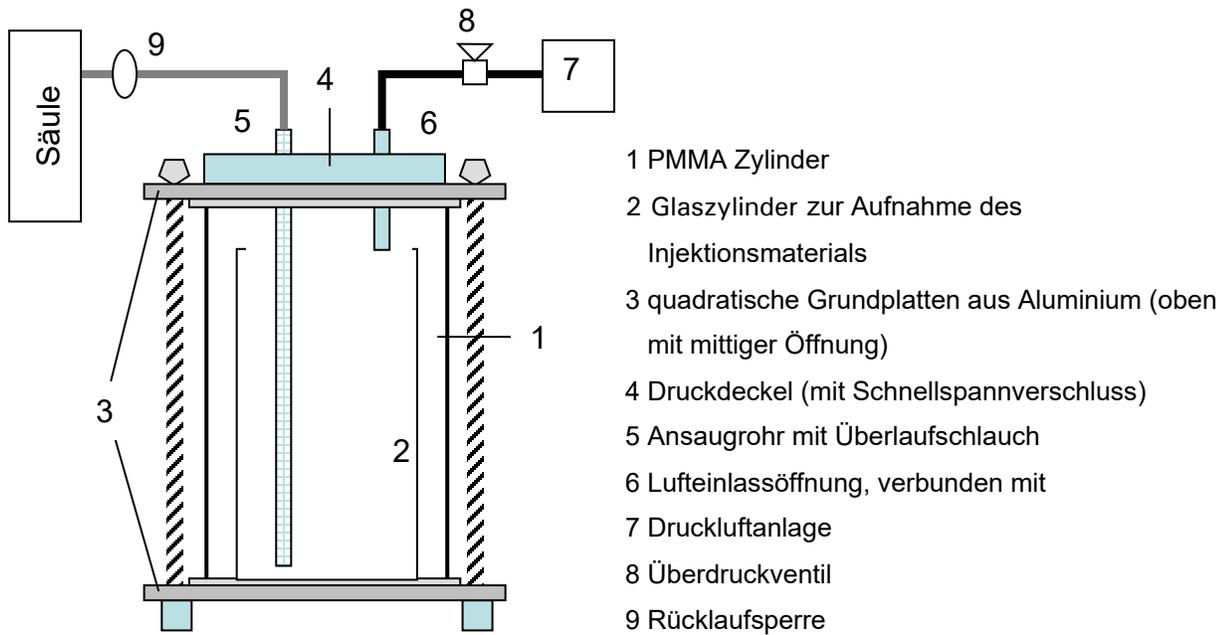


Abbildung 2: Windkesselanlage (WKA)

Die Windkesselanlage wird mit der Säule über den Überlaufschlauch verbunden. Die zu untersuchende Probe wird je nach Bauprodukt und Aushärtezeit im angemischten Zustand oder als Teilkomponente in das Aufnahmegefäß gegeben. Die Windkesselanlage wird verschlossen und ein Druck von 0,5 - 4 bar angelegt (kann durch Vorversuche ermittelt werden). Das flüssige Produkt wird auf diese Weise in die Säule gedrückt und injiziert. Das Überdruckventil wird als Sicherung eingesetzt, wenn das Produkt z.B. auf Grund von Verstopfung des Mauerpackers nicht injiziert werden kann und ein Druckablass notwendig wird. Die Rücklaufsperrung ist bei erfolgter Injektion sofort zu schließen, um einen Rücklauf des Produktes aus der Säule in die Windkesselanlage zu vermeiden.

Für die Injektion des PU wurde eine separate Arbeitsanweisung versandt.

Arbeitsanweisungen

Zur Vorbereitung der Arbeitsanweisungen für den LV wurden mehrere Versuche zur Injektion des Bauproduktes in die Säulen durchgeführt. Ziel war es die internen Arbeitsanweisungen der FU Berlin weiterzuentwickeln und allgemeinverständlich für die teilnehmenden Labore zu gestalten.

Die nötigen Sicherheitsdatenblätter, Arbeits-, Anmisch- und Probenahmeanweisungen wurden frühzeitig bereitgestellt. Im Folgenden sind alle bereitgestellten Arbeitsanweisungen (vgl. Anhang A) aufgelistet:

- Elution von Bauprodukten mittels Säulenversuch (DIN 19631)
- Anmischung PU
- Injektion PU
- Liste der zu verwendenden Verfahren
- Probennahme für die Aminanalytik

Weiterhin wurde ein Formular (*Eingabemaske Säulenelution*) für die Auswertung der Ergebnisse versendet.

4 Vorversuche

Die Vorversuche mit der Säulenanlage hatten das Ziel Erfahrungen mit dem Handling des Bauproduktes und der Injektion des PU-Harzes zu sammeln und Hinweise für die Arbeitsanweisungen abzuleiten.

Nach Lieferung des Bauproduktes wurden Injektionsversuche durchgeführt und die Injektion hinsichtlich Druckes und Arbeitsgänge optimiert. Hierbei spielte die Frage des Handlings eine große Rolle, insbesondere die Frage nach der benötigten Zeit für eine Injektion in Abhängigkeit zum angelegten Druck (Abb. 3).



Abbildung 3: Säulenanlage mit Windkesselanlage (WKA) während eines Injektionsvorganges (links) und angelegter Druck (rechts)

Da es mit der Injektion keine Probleme gab wurde eine Elution für 6 h durchgeführt und im Anschluss der gebildete Baukörper ausgebaut und begutachtet. Der Prüfkörper zeigte eine Tropfenform und berührte die Säulenwand, was ein unbefriedigendes Ergebnis darstellt. Die Auswertung ergab, dass der verwendete Packer (17 cm) zu kurz war und nicht bis in die Säulenmitte reichte. Daraufhin wurden längere Packer (30 cm) bestellt und für den Einsatz in der Säule modifiziert (Abb. 4).



Abbildung 4: Prüfkörper der Vorversuche und geändertes Packersystem (kurzer vs. langer Packer)

Zur Vorbereitung der Vergleichsuntersuchungen und zur Optimierung der Arbeitsanweisungen wurden mit dem optimierten System weitere Testelutionen mit sehr gutem Ergebnis durchgeführt.

5 Durchführungen und Ergebnisse Laborvergleichstest

Die Untersuchungen im Rahmen des Laborvergleichstests fanden von Anfang März bis Mitte Juli 2024 statt. Die letzten Ergebnisse wurden Ende August übermittelt.

Grundlage des LV bildete die im AK 5 des DIN UA 5 überarbeitete DIN 19631 „Elution von Bauprodukten – Perkulationsverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von Bodeninjektionsmitteln“. In den erarbeiteten und bereitgestellten Arbeitsanweisungen wurden die Anmischung und die Injektion des PU-Harzes festgeschrieben.

Die Injektion des PU-Harzes fand mittels Windkesselanlage (WKA) in die wassergesättigte Säule statt. Nach ca. 90 min Aushärtezeit wurde die Elution mit einer Fließrate von 4 L/h gestartet. Für jedes Bauprodukt wurden 0,5 Liter Polyurethan angemischt, da ca. 50 ml in der WKA (Becher, Schlauch) verblieben. Das Anmischen erfolgte durch Verrühren beider Komponenten unter dem Abzug und Umtopfen in ein zweites Gefäß, welches in die WKA überführt wurde.

Nach Ablauf der festgelegten Prüfzeit wurden die Versuche beendet und in der Regel zeitnah der entstandene Injektionskörper ausgebaut. Vor dem Vermessen bzw. einer direkten Volumenbestimmung und der Bestimmung des Gewichtes wurde der Injektionskörper vorsichtig mit Wasser abgespült. Die Injektionskörper wurden fotografiert.

Für die Bestimmung der Eluatparameter waren folgende Messverfahren in Tabelle 1 vorgegeben.

Tabelle 1: Verfahren zur Bestimmung der allgemeinen Parameter

Parameter	Verfahren
TOC	DIN EN 1484
pH-Wert	DIN EN ISO 10523
elektr. Leitfähigkeit	DIN EN 27888
Trübung	DIN EN ISO 7027
Temperatur	Geeignetes Messgerät
Farbe	DIN 19631, Anhang A
Geruch	DIN 19631, Anhang A
Schaumbildung	DIN 19631, Anhang A

Als qualitätssichernde Maßnahme zur Unterstützung der Bewertung der Ergebnisse der LV wurde eine Referenzlösungen mit den relevanten Inhaltsstoffen zeitgleich mit den Bauprodukten versendet. Die Auslieferung der Referenzlösungen erfolgte zeitnah nach der Herstellung. Bis zur Auslieferung wurden die Referenzlösungen bei 4°C im Kühlschrank aufbewahrt.

5.1 Zusammenstellung und Darstellung der einzelnen Elutionsergebnisse

Die Parameterverläufe pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Trübung, TOC, Farbe, Geruch und Neigung zur Schaumbildung sind in Abbildung 5 bis 11 in Abhängigkeit zur Eluatfraktion für jedes Labor einzeln aufgeführt. Des Weiteren sind die gebildeten Injektionskörper abgebildet.

Labor LC 2 meldete zwei Säulen zurück (Abb. 5). Die dritte Säule bzw. die dritte Injektion verlief nicht erfolgreich.

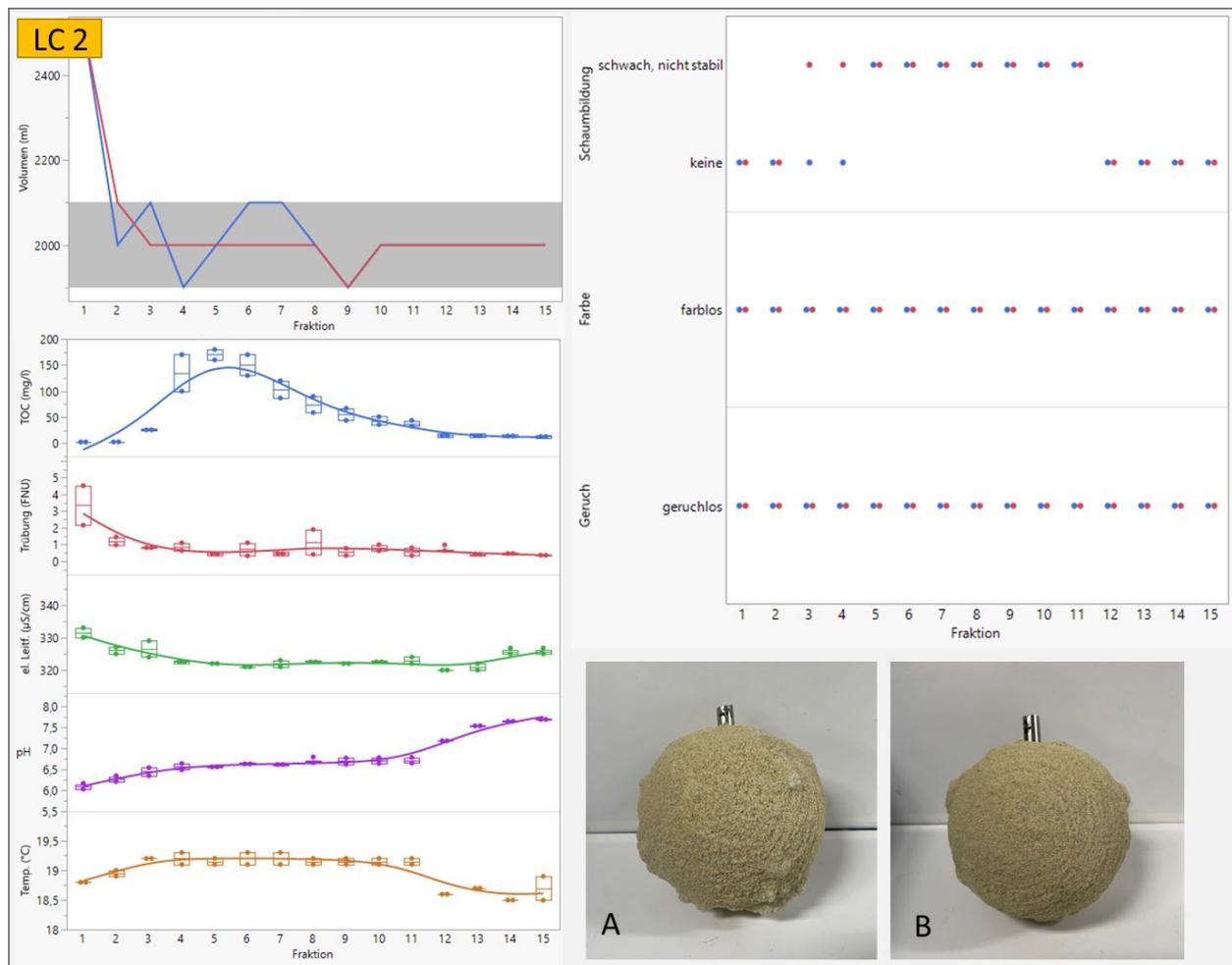


Abbildung 5: Einzelergebnisse Volumen Einzelfraktion, allgemeine Parameter pH, Leitf., Trübung, Temp., TOC und Geruch, Farbe und Neigung zur Schaumbildung sowie Fotos der gebildete Injektionskörper von Labor LC 2

Die übermittelten Werte zeigen einen weitgehend erwartbaren Verlauf. Das TOC-Maximum liegt bei Fr. 4 – 6 mit 157 mg/l TOC im Peakmaximum. Die Prüfkörper sind optimal ausgebildet. Der pH-Wert steigt nach anfänglichem Absinken auf 6,0 im Verlauf der Elution wieder auf das Niveau des Ausgangswertes an (BW, pH 7,8). Geruch und Farbe sind unauffällig. Die Schaumbildung ist zwischen Fr. 4 und 11 schwach ausgebildet (nicht stabil). Die Leitfähigkeit verändert sich nur gering. Die Trübung ist sehr niedrig.

Labor LC 3 meldete drei Säulen zurück (Abb. 6). Alle Injektionen verliefen somit erfolgreich.

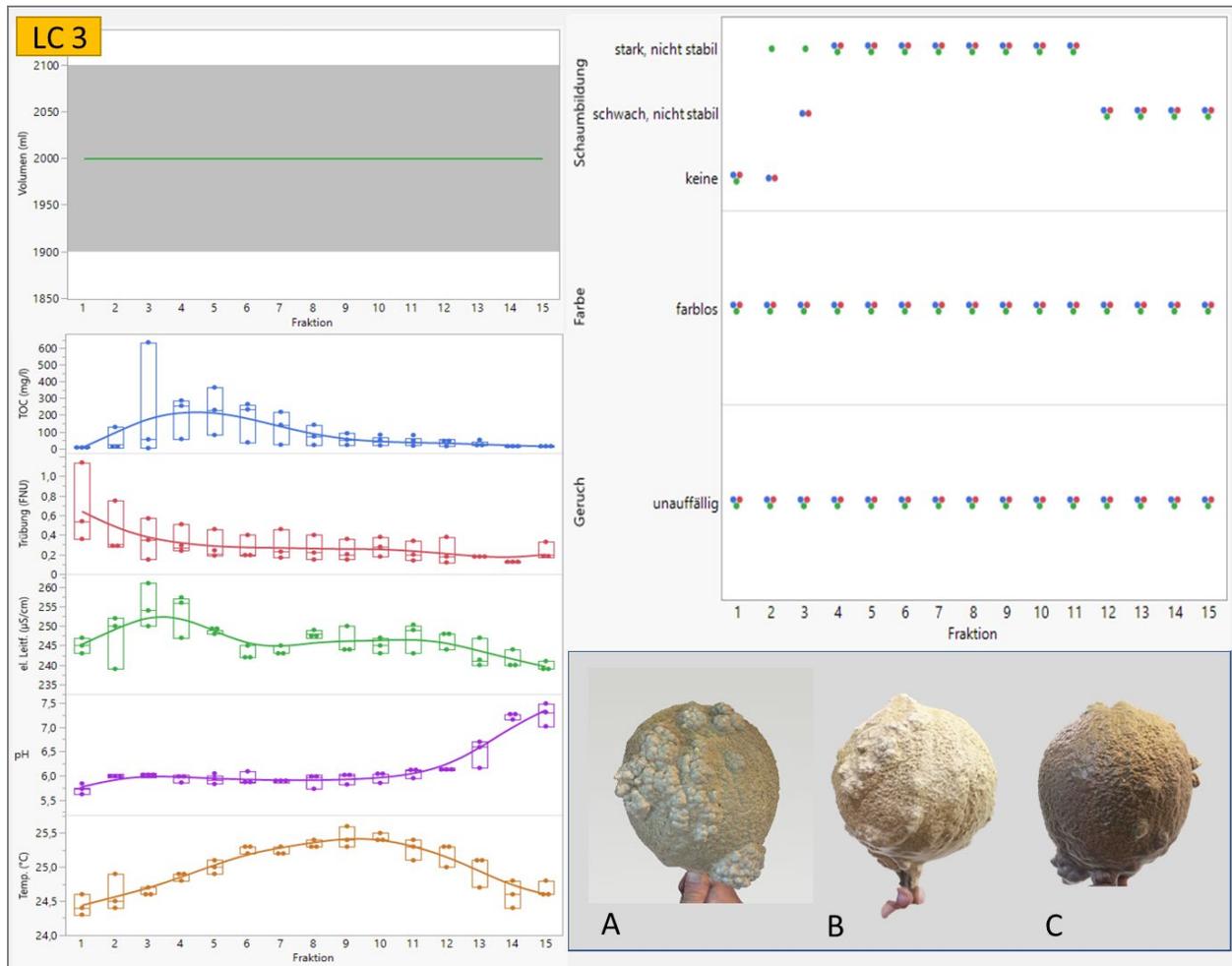


Abbildung 6: Einzelergebnisse Volumen Einzelfraktion, allgemeine Parameter pH, Leitf., Trübung, Temp., TOC und Geruch, Farbe und Neigung zur Schaumbildung sowie Fotos der gebildete Injektionskörper von Labor LC 8

Die übermittelten Werte zeigen einen ähnlichen Verlauf wie bei Labor LC 2. Das TOC-Maximum liegt bei Fr. 4 – 6 mit 634 mg/l TOC im Peakmaximum. Hier dürfte jedoch ein Ausreißer vorliegen. Die Peakmax.-Werte der anderen Säulen liegen jeweils bei 233 bzw. 364 mg/l TOC. Die Prüfkörper sind rund ausgebildet mit mehreren Ausblühungen. Der pH-Wert steigt nach

anfänglichem Absinken auf 5,6 im Verlauf der Elution wieder auf das Niveau des Ausgangswertes an (BW, pH 7,7). Geruch und Farbe sind unauffällig. Die Schaumbildung ist zwischen Fr. 4 und 11 stark, danach bis Fr. 15 schwach ausgebildet (nicht stabil). Die Leitfähigkeit verändert sich nur gering. Die Trübung ist sehr niedrig.

Labor LC 4 meldete drei Säulen zurück (Abb. 7). Alle Injektionen verliefen erfolgreich.

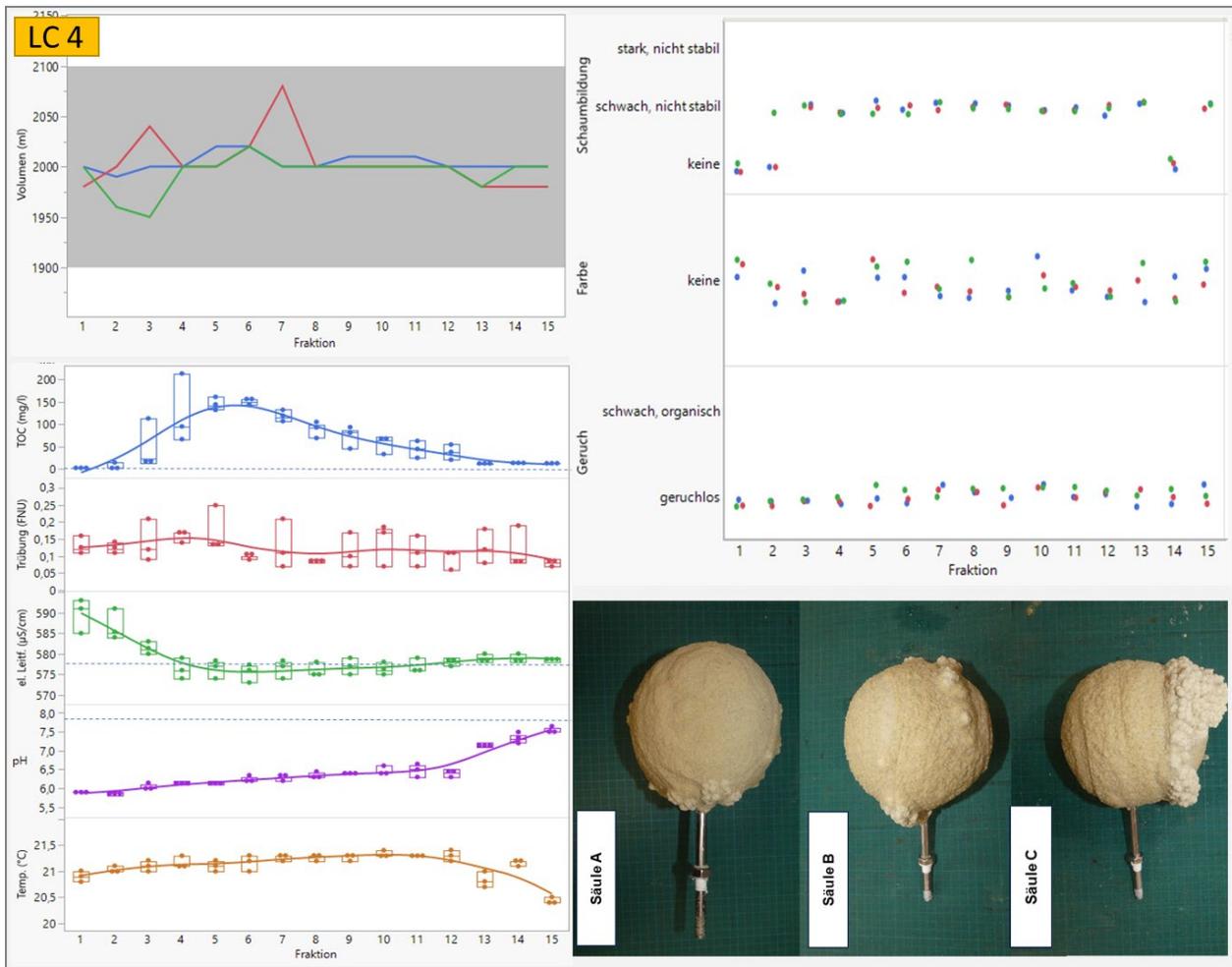


Abbildung 7: Einzelergebnisse Volumen Einzelfraktion, allgemeine Parameter pH, Leitf., Trübung, Temp., TOC und Geruch, Farbe und Neigung zur Schaumbildung sowie Fotos der gebildete Injektionskörper von Labor LC 4

Das TOC-Maximum liegt ebenfalls bei Fr. 4 – 6 mit 211 mg/l TOC im Peakmaximum. Die Prüfkörper sind bei Säule A und B optimal ausgebildet. In Säule C zeigt der Prüfkörper eine kranzförmige Ausblühung. Der pH-Wert steigt nach anfänglichem Absinken auf 5,9 im Verlauf der Elution wieder auf das Niveau des Ausgangswertes an (BW, pH 7,9). Geruch und Farbe sind unauffällig. Die Schaumbildung ist ab Fr. 4 schwach ausgebildet (nicht stabil). Die Leitfähigkeit verändert sich nur gering. Die Trübung ist sehr niedrig.

Labor LC 5 meldete zwei Säulen zurück (Abb. 8). Hier wurden auch nur zwei Injektionen durchgeführt.

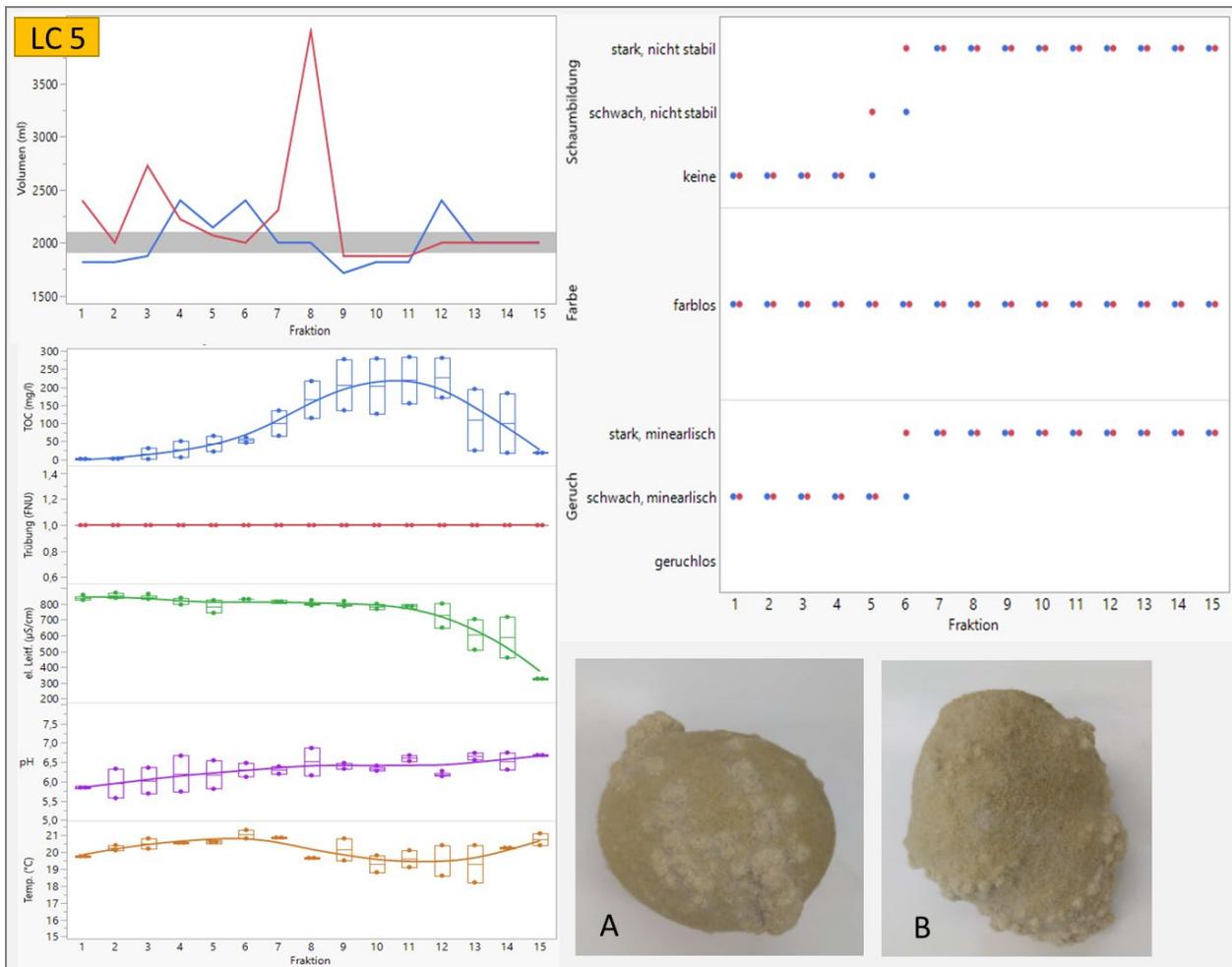


Abbildung 8: Einzelergebnisse Volumen Einzelfraktion, allgemeine Parameter pH, Leitf., Trübung, Temp., TOC und Geruch, Farbe und Neigung zur Schaumbildung sowie Fotos der gebildete Injektionskörper von Labor LC 5

Die übermittelten Werte zeigen einen anderen Verlauf im Vergleich zu den vorher beschriebenen Daten. Das TOC-Maximum kann nicht ermittelt werden, da bei Fr. 12 immer noch ein Anstieg des TOC zu sehen ist. Das Eluatvolumen ist auffällig und entspricht nicht der Norm-Vorgabe (grauer Bereich). Die Prüfkörper sind bei Säule A und B nicht rund ausgebildet. Der pH-Wert steigt nach anfänglichem Absinken an, aber nicht ganz auf das Niveau des Ausgangswertes (BW, pH 7,1 – 7,3). Der Geruch wird als schwach bis stark mineralisch angegeben. Die Farbe ist unauffällig. Die Schaumbildung ist ab Fr. 5/6 stark ausgeprägt (nicht stabil). Die Leitfähigkeit verändert sich ab Fr. 11 stark. Der Grund ist die Zugabe von deionisiertem Wasser in den Vorratstank. Die Trübung konnte aufgrund eines fehlenden Messgerätes nicht quantitativ bestimmt werden, wurde aber mit *keine* angegeben (bzgl. der Auswertung daher mit 1 angegeben).

Labor LC 6 meldete drei erfolgreiche Säulenversuche zurück (Abb. 9).

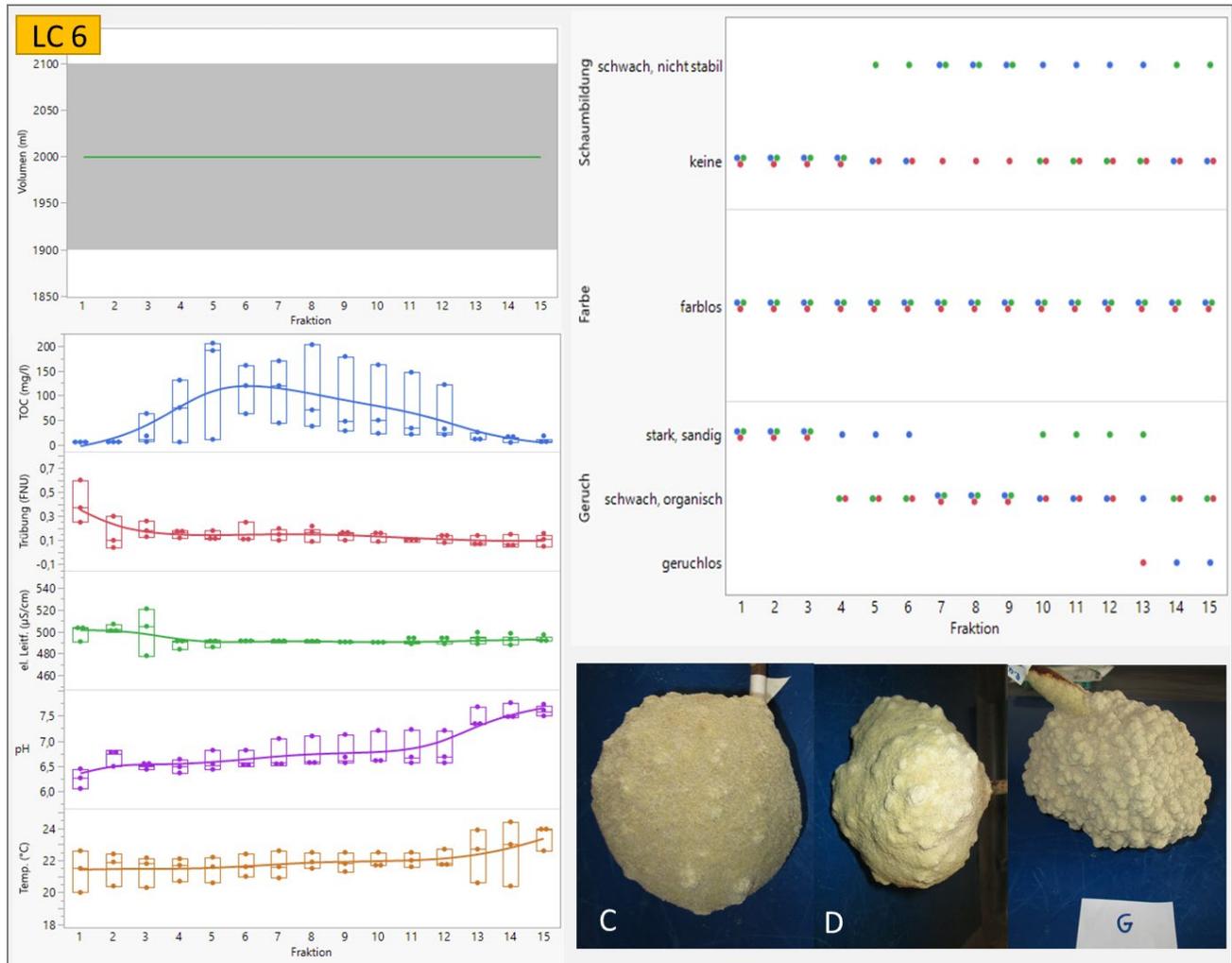


Abbildung 9: Einzelergebnisse Volumen Einzelfraktion, allgemeine Parameter pH, Leitf., Trübung, Temp., TOC und Geruch, Farbe und Neigung zur Schaumbildung sowie Fotos der gebildete Injektionskörper von Labor LC 6

Das TOC-Maximum liegt bei Fr. 4 – 6 (C, D) und 7 – 9 (G) mit 202 mg/l TOC im Peakmaximum. Die Prüfkörper sind unterschiedlich ausgeprägt mit deutlichen Knuppeln. Der pH-Wert steigt nach anfänglichem Absinken auf 6,1 – 6,5 im Verlauf der Elution wieder auf das Niveau des Ausgangswertes an (BW, pH 7,6/7,8). Geruch und Farbe sind unauffällig. Die Schaumbildung ist ab Fr. 5/7 bei Säule C und D schwach ausgebildet (nicht stabil). Diese geht am Ende wieder zurück (C) bzw. steigt diese nach zwischenzeitlichem Rückgang wieder an (D). Die Leitfähigkeit verändert sich nur gering. Die Trübung ist sehr niedrig.

Labor LC 7 meldete drei Säulen zurück (Abb. 10). Alle Injektionen verliefen, bis auf einen Lufteintritt bei Säule A, erfolgreich.

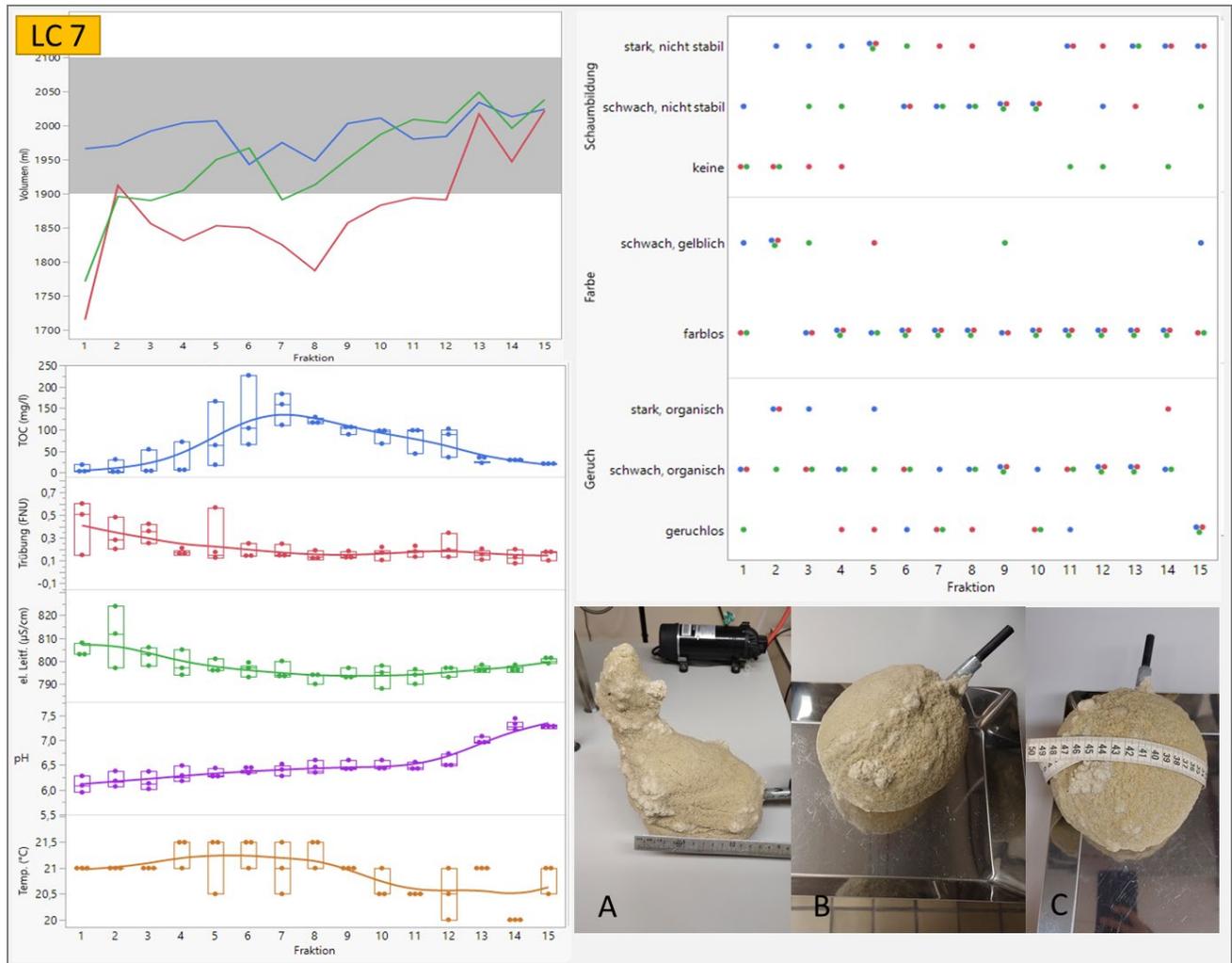


Abbildung 10: Einzelergebnisse Volumen Einzelfraktion, allgemeine Parameter pH, Leitf., Trübung, Temp., TOC und Geruch, Farbe und Neigung zur Schaumbildung sowie Fotos der gebildete Injektionskörper von Labor LC 7

Das TOC-Maximum liegt bei Fr. 5 – 7 (A) und 7 – 9 (B-C) mit 225 mg/l TOC im Peakmaximum. Die Prüfkörper sind unterschiedlich ausgeprägt. Besonders Prüfkörper A wurde durch den Lufteintritt (zu spätes abriegeln bei Injektion) stark deformiert. Diese Säule zeigt auch deutlich höher TOC-Werte. Der pH-Wert steigt nach anfänglichem Absinken auf 6,0 – 6,3 im Verlauf der Elution fast wieder auf das Niveau des Ausgangswertes an (BW, pH 7,4/7,5). Der Geruch des Elutionswassers schwankt im Verlauf der Elution. Die Farbe wurde meist als farblos eingestuft. Die Schaumbildung wird unterschiedlich eingeschätzt, mit der Tendenz zu schwach bis stark (nicht stabil). Die Leitfähigkeit verändert sich nur gering. Die Trübung ist sehr niedrig. Das Elutionsvolumen bei Säule B entspricht nicht der Norm. Der Grund könnte sein, dass nur eine Pumpe für alle parallelen Säulen verwendet werden konnte und damit die Möglichkeit der Nachjustierung der Pumprate nicht bestand.

Labor LC 8 meldete drei Säulen zurück (Abb. 11). Alle Injektionen verliefen erfolgreich.

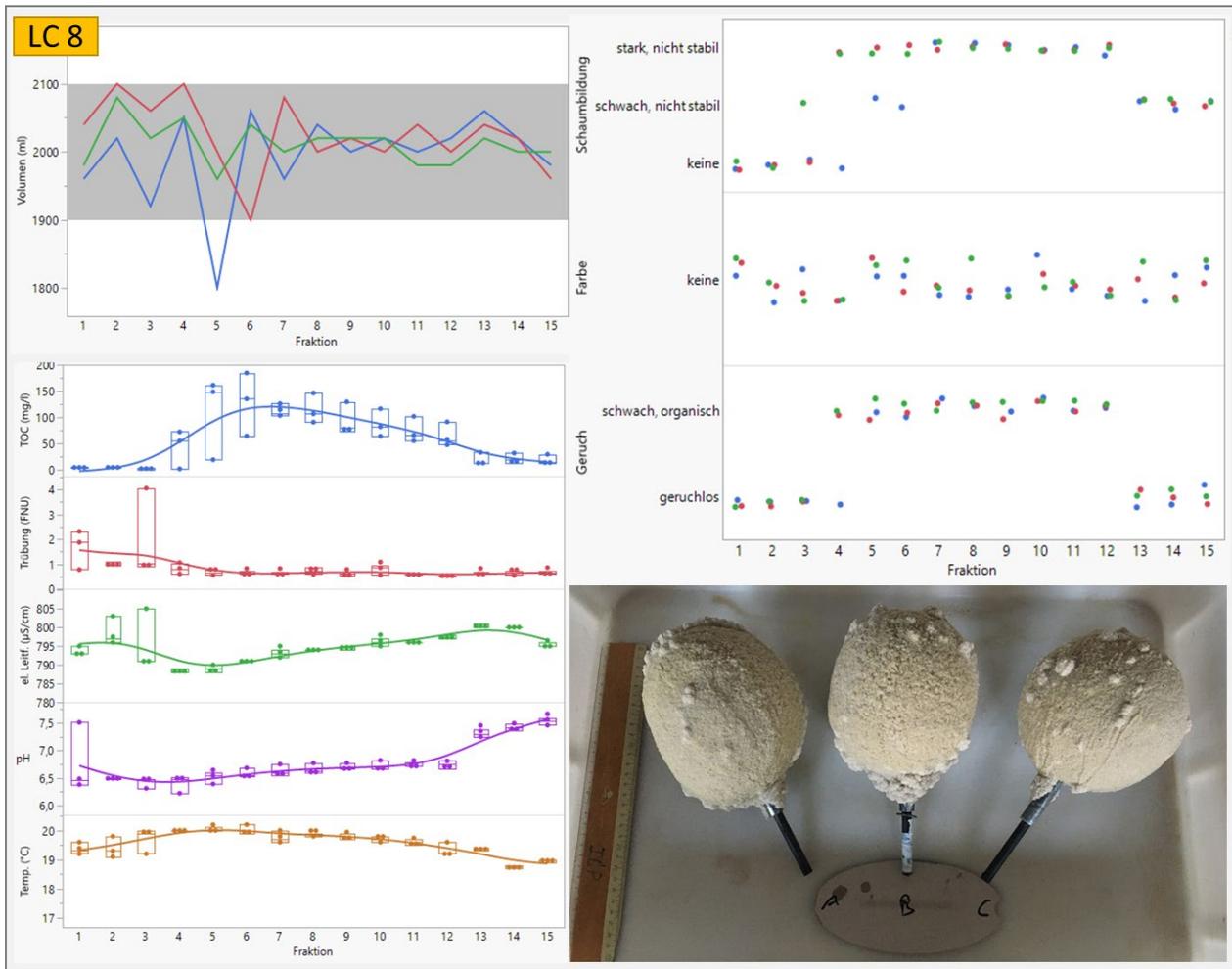


Abbildung 11: Einzelergebnisse Volumen Einzelfraktion, allgemeine Parameter pH, Leitf., Trübung, Temp., TOC und Geruch, Farbe und Neigung zur Schaumbildung sowie Fotos der gebildete Injektionskörper von Labor LC 8

Das TOC-Maximum liegt ebenfalls bei Fr. 5 – 7 (B und C) und Fr. 8 – 10 (A) mit 183 mg/l TOC im Peakmaximum. Die Prüfkörper sind kugelig - ellipsoid ausgebildet, mit vereinzelt Ausblühungen. Der pH-Wert steigt nach anfänglichem Absinken auf pH 6,4/6,5 im Verlauf der Elution wieder auf das Niveau des Ausgangswertes an (BW, pH 7,6/7,7). Der Geruch des gewonnenen Eluates ist von Fr. 4 -12 schwach, organisch. Die Farbe ist unauffällig. Die Schaumbildung ist ab Fr. 4 stark und sinkt bei Fr. 13 auf schwach (nicht stabil). Die Leitfähigkeit verändert sich nur gering. Die Trübung ist sehr niedrig.

5.2 Vergleich der Elutionsergebnisse

Die Ergebnisse der untersuchten BW- und EW-Proben sind in Abbildung 12 dargestellt. Die Parameter pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und TOC spiegeln die unterschiedlichen regionalen Trinkwässer wider. Die Teilnehmer decken dabei die TW-Spannbreite in Deutschland gut ab. Labor LC 7 und 8 weisen die höchsten Leitfähigkeiten im BW auf, Labor LC 3 die geringsten. Der TOC ist mit ca. 5 mg/l bei Labor LC 5 im BW am höchsten und bei Labor LC 3 mit < 1 mg/l am geringsten.

Die EW liegen entsprechend den BW auf unterschiedlichen Niveaus. Auffällig ist der Verlauf von Labor LC 5 hinsichtlich der Parameter Leitfähigkeit und pH. Die Ursache (Zugabe deionisiertem Wassers) wurde bereits erörtert. Generell belegt der EW-Verlauf über die drei Testtage die geringe Schwankung der Trinkwasserqualität bei TOC und pH. Dies ist jedoch vernachlässigbar. Die Veränderung der Temperatur ist wahrscheinlich auf den Einfluss der Raumtemperaturen zurückzuführen.

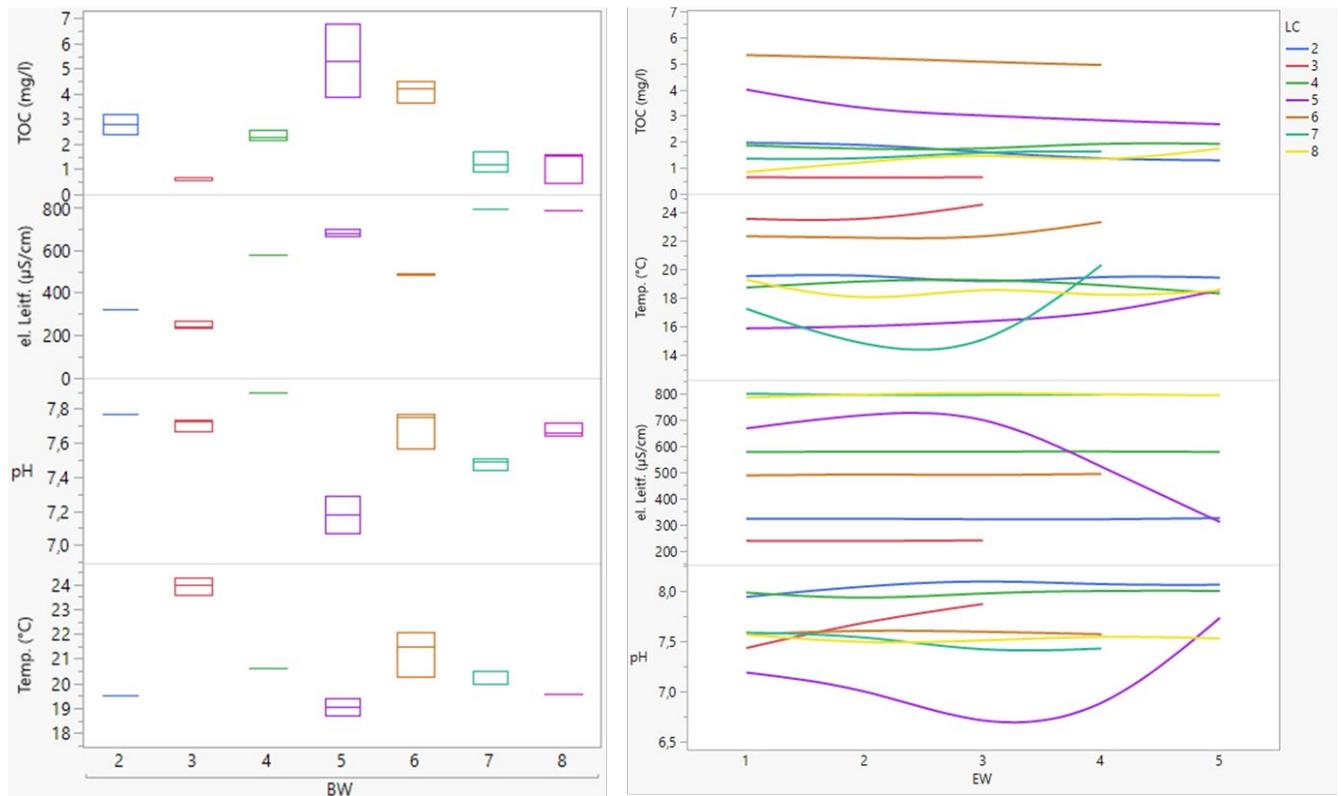


Abbildung 12: Vergleich der Labore bzgl. BW und Elutionsmittelwerte der Parameter pH, Leitf. und TOC sowie Temperatur

Vergleicht man die einzelnen pH-Wert-Verläufe der entnommenen 15 Fraktionen, ist bei allen Laboren ein ähnlicher Anstieg von Fr. 1 – 15 zu verzeichnen. Bei Fr. 1 ist ein deutliches Absinken nach Injektion im Vergleich zu den BW zu erkennen (Abb. 13).

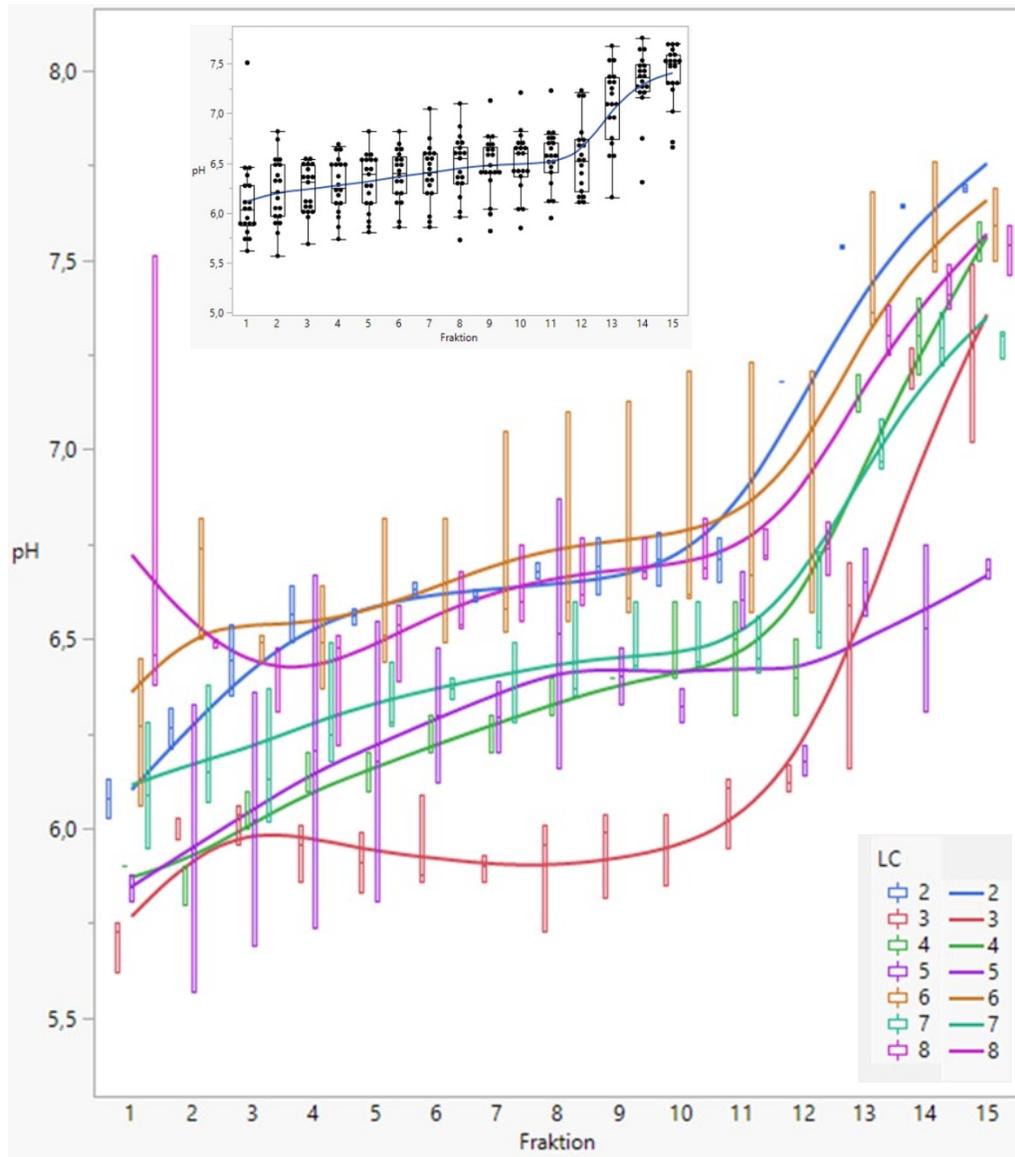


Abbildung 13: Vergleich der Labore bzgl. BW und Elutionsmittelwerte des Parameters pH und Streuung über die einzelnen Fraktionen

In Abbildung 14 sind die Verläufe der Leitfähigkeiten von Fr. 1 – 15 aufgeführt. Generell sind die unterschiedlichen Niveaus der Leitfähigkeiten zu erkennen, die sich nur minimal über die Zeit/Fraktionen verändern. Ausnahme ist Labor LC 5. Hier bricht die Leitfähigkeit abrupt in Fr. 12 durch die Zuleitung von dest. Wasser in den Vorratstank ein.

Die Temperatur zeigt unterschiedliche Niveaus auf Grund der unterschiedlichen zeitlichen Durchführung der Elution (Durchführung von März bis Juli) und Tagesverläufe (unterschiedlichen Sonneneinstrahlung). Eine signifikante Erwärmung durch die Reaktionstemperatur des PU ist wahrscheinlich vernachlässigbar.

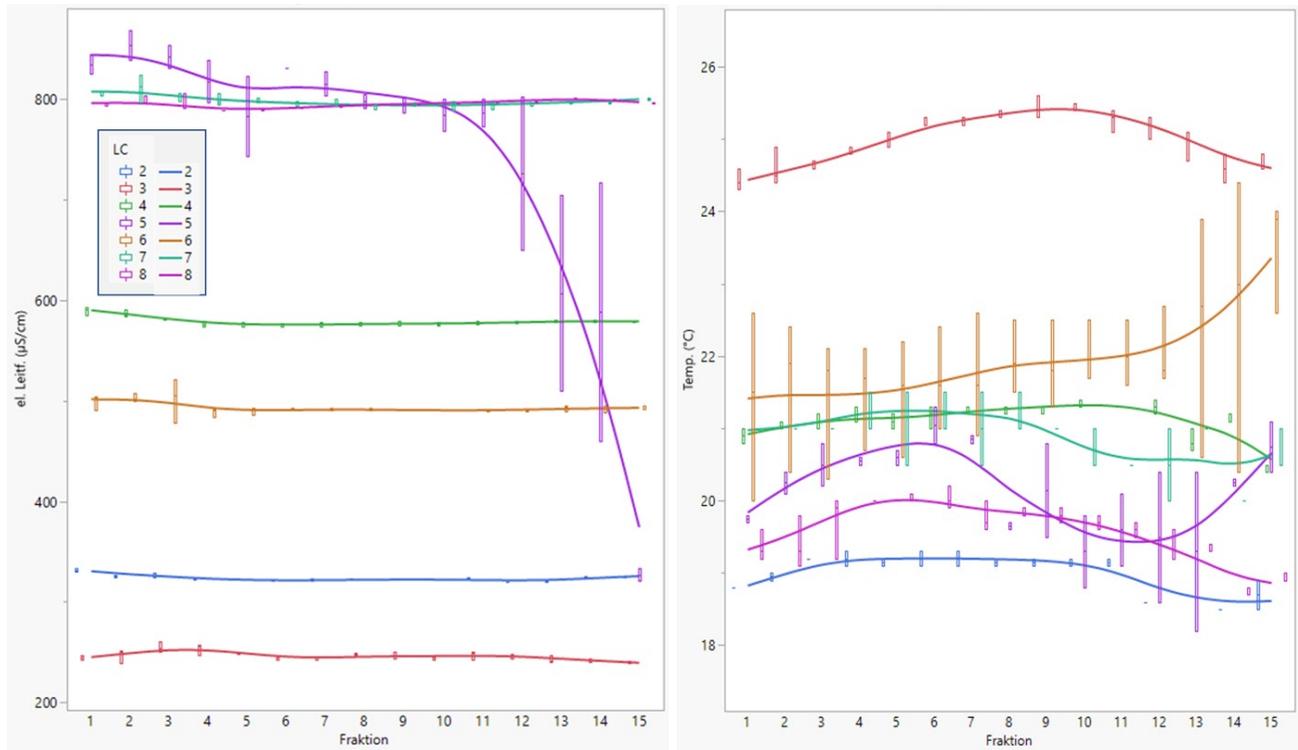


Abbildung 14: Vergleich der Labore bzgl. der Parameter Leitfähigkeit und Temperatur

Vergleicht man die einzelnen TOC-Freisetzungen, ist bei allen Laboren ein ähnlicher Verlauf zu verzeichnen. Erst steigt die TOC-Konzentration langsam an und fällt nach Erreichen des Peak-Maximums wieder auf das Ausgangsniveau ab. Das Peak-Maximum ist meist zw. Fr. 5 und 8 zu finden, mit vergleichbarer Freisetzungintensität. Deutlich hebt sich davon Labor LC 3 und Labor LC 5 ab. Bei Labor LC 3 setzt die Freisetzung früher und stärker ein und der Peak ist bereits im Mittel bei Fr. 4/5 erreicht. Bei Labor LC 5 verschiebt sich hingegen der Peak in die Fr. 12 und darüber hinaus. Ab Fr. 12 ist keine kontinuierliche Probenahme vorgesehen und somit der Peak nicht erfassbar gewesen. Der Peak verläuft jedoch ähnlich hoch wie bei Labor LC 3.

Beim **Vergleich der einzelnen Fraktionen** untereinander bzw. des Elutionsverlauf aller Säulen zeigt sich, dass eine direkte Gegenüberstellung nicht möglich ist. Die Parameterkurven weisen einen versetzten Verlauf auf, der zu großen Streuungen der Werte, hohen Standardabweichungen, Extremwerten und Ausreißern führt und keine sinnvolle Auswertung ermöglichte. Dies ist beim Leitparameter TOC gut erkennbar. Es wird ersichtlich, dass der Austrag an TOC in einigen Säulen früher einsetzt als in anderen und dadurch ein direkter Vergleich nicht möglich ist.

Zur weiteren Auswertung wurden daher Maximalphasen auf Grundlage des TOC gebildet (vgl. dazu Kap. 6 und 7.2).

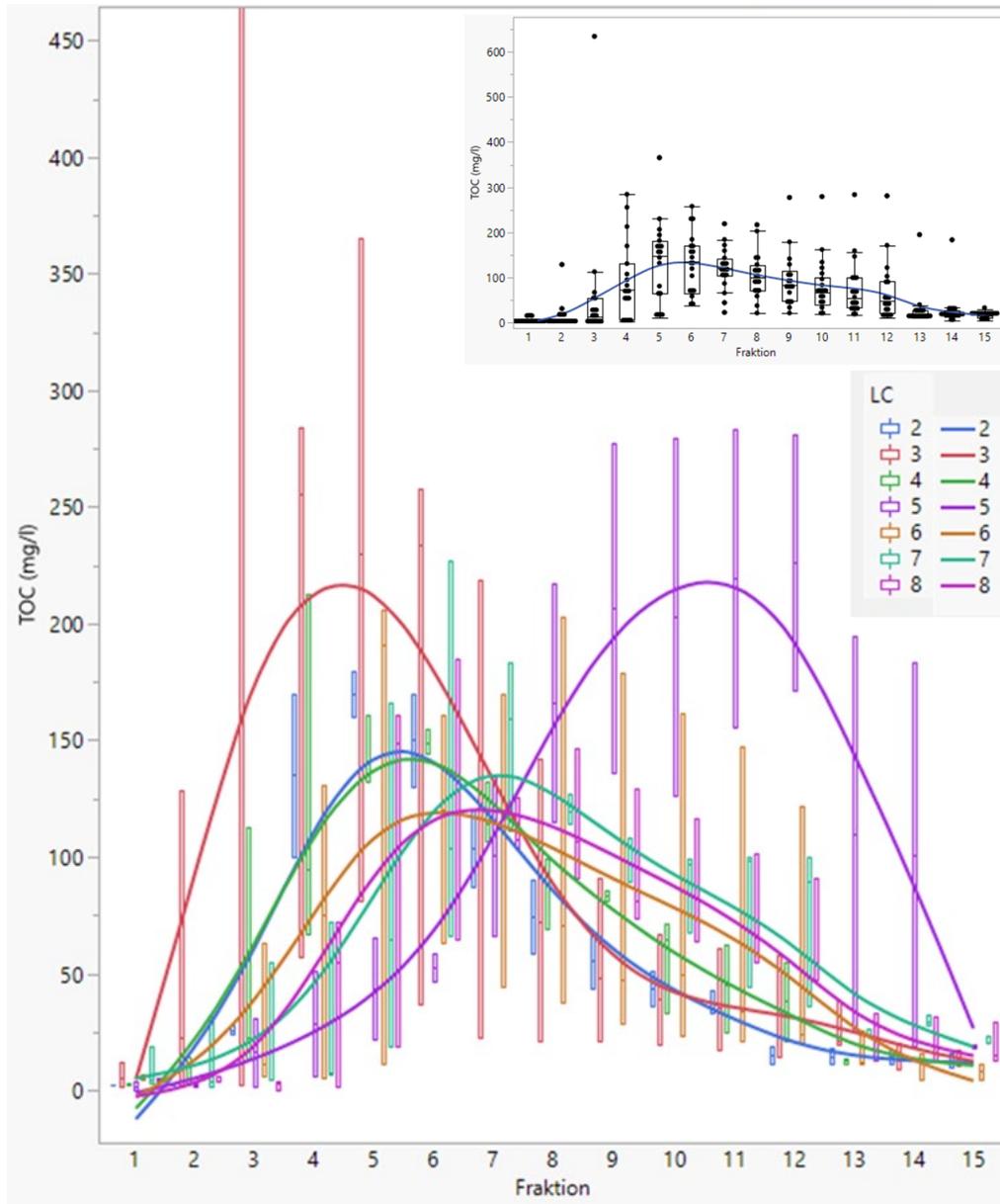


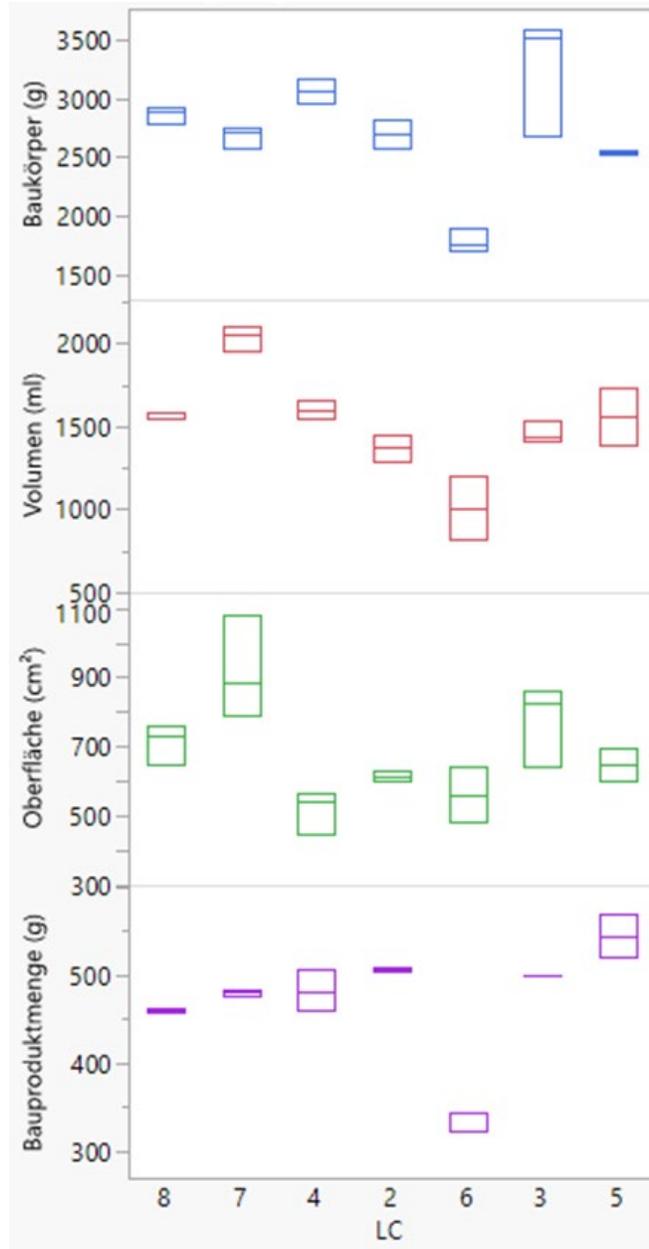
Abbildung 15: Vergleich der Labore bzgl. des Parameters TOC und Streuung über die einzelnen Fraktionen

5.3 Zusammenstellung und Darstellung der erhaltenen Prüfkörper

Die Fotos der Prüfkörper sind Kap. 5.1 zu entnehmen. Alle Prüfkörper wurden gewogen und vermessen. Das Volumen wurde über die Wasserverdrängung bestimmt. Gewicht, Volumen und Oberfläche der Injektionskörper sowie die injizierte Bauproduktmenge ist in Abbildung 16 dargestellt.

Die Bauproduktmenge schwankt ca. zwischen 350 g und 550 g (Median 480 g, MW 466 g). Die obere und untere injizierte Menge kann dabei als „Ausreißer“ angesprochen werden. Fünf der sieben Labore haben zw. 450 und 500 g Bauprodukt in die Säulen injiziert.

Im Ergebnis liegt das Gewicht der mittleren zwölf Prüfkörper bei ca. 2.500 g und 3.000 g (Gesamtmittelwert 2.709 g, Median 2.756 g). Vier Prüfkörper sind schwerer und drei leichter.



Vier Prüfkörper sind schwerer und drei leichter.

Das Volumen liegt im Mittel bei 1.520 ml (Median 1.550 ml) mit einer STABW von 320 ml. Der Unterschied zw. kleinstem Prüfkörper mit 880 ml und größtem mit 2.100 ml fällt jedoch recht groß aus. Dies kann an verschiedenen Ursachen liegen. Zum Beispiel kann bei der Volumenbestimmung durch Wasserverdrängung ein Fehler auftreten.

Die ermittelten bzw. berechneten Oberflächen zeigen ebenfalls große Schwankungen auf. Die kleinste Oberfläche wurde mit 448 cm² und die größte mit 1082 cm² bestimmt. Der MW liegt bei 685 cm² und der Median bei 645 cm².

Bei den betrachteten Parametern zeigt LC 6 durchgehend die geringsten Werte. Statistisch gesehen liegen hier teilweise Ausreißer vor. Weitere Ausreißer wurden bei Labor LC 3 (2 x Gewicht Prüfkörper) und LC 7 (1 x Volumen). Eine Übersicht der Auswertung ist dem Anhang zu entnehmen.

Abbildung 16: Gewicht, Volumen und Oberfläche der gebildeten Injektionskörper

6 Auswertung Verfahrenskenndaten

Für die LV wurden Eingabemasken ausgegeben, die per E-Mail an die FU Berlin zurück zu senden waren. In den Eingabemasken waren sowohl die Untersuchungsergebnisse als auch die für die Versuchsdurchführung relevanten Randbedingungen anzugeben. Jede Datenmaske enthielt ein vorbereitetes Arbeitsblatt, in dem die Analysenergebnisse automatisch zusammengefasst wurden.

Die Auswertung der Daten erfolgte auf Grundlage der klassischen Statistik nach DIN 38402-42 - Ringversuch zur Verfahrensvalidierung. Die Labore wurden dabei zu Zwecken der Anonymisierung codiert (LC xx). Für die rechnergestützte Auswertung wurde die Statistiksoftware JMP (*Version 16*) und Excel (*Windows 10*) incl. XSTAT (*Version 2024.2.1*) verwendet.

Als Sollwerte wurde für jeden Parameter der Gesamtmittelwert aller Labore herangezogen. Die berechneten Gesamtmittelwerte wurden entsprechend den Normvorgaben unter Berücksichtigung der abgegebenen Einzelwerte der teilnehmenden Labore ermittelt.

Die Auswertung der LV-Ergebnisse wurde in drei Phasen aufgeteilt. In Phase 1 wurde geprüft, ob die Durchführung des Säulenversuchs und die Daten der Teilnehmer den Anforderungen bzw. Vorgaben entsprechen. Dazu fand eine Auswertung der Randbedingungen der Versuchsdurchführung statt, welche die Teilnehmer in den Datenmasken mitgeteilt hatten. Aufgetretene Verfahrensfehler oder Abweichungen wurden vermerkt. Für eine Vergleichbarkeit der Daten der Parameter Leitfähigkeit und TOC fand eine Blindwertbereinigung statt, um bei diesen Parametern einer Verfälschung durch den Einfluss des Trinkwassers zu entgehen. Des Weiteren wurde auf Basis des TOC die 3 Fraktionen mit dem höchsten Anteil an TOC (TOC_{max}) und eine kumulierte Fraktion (TOC_{kum} , alle 15 Fraktionen wurden aufsummiert) gebildet. Für alle Werte wurde auf Grundlage dieser Maximalphasen der Mittelwert bestimmt und bei den weiteren Auswertungen herangezogen.

In Phase 2 erfolgte eine Ausreißerermittlung (Typ A-C) mittels Gruppens- und Cochran C-Test.

In Phase 3 der Auswertung wurden die verbliebenen Ergebnisse nochmals einer intensiven Plausibilitätsprüfung unterzogen. Beispielsweise wurde bei stark von Gesamtmittelwert abweichenden Messwerten ein Vergleich mit den Ergebnissen der Referenzlösung des entsprechenden Labors vorgenommen und Rücksprache mit den betreffenden Teilnehmern gehalten.

Die Ergebnisse der LV werden im nächsten Kapitel vorgestellt und diskutiert.

7 Ergebnisse

7.1 Auswertung Versuchsbedingungen

Die Durchführung des Säulenversuchs wurde auf Basis der übersendeten Daten der Teilnehmer bewertet. Es wurde geprüft ob die gestellten Anforderungen bzw. Vorgaben der DIN 19631 eingehalten wurden.

In Abbildung 17 sind Beispiele für Verfahrensfehler und Abweichungen genannt, die im Rahmen der Vergleichsuntersuchung auftraten und zu einem Ausschluss der Teilnehmer:innen bzw. einzelner Säulen der Teilnehmer:innen führten.

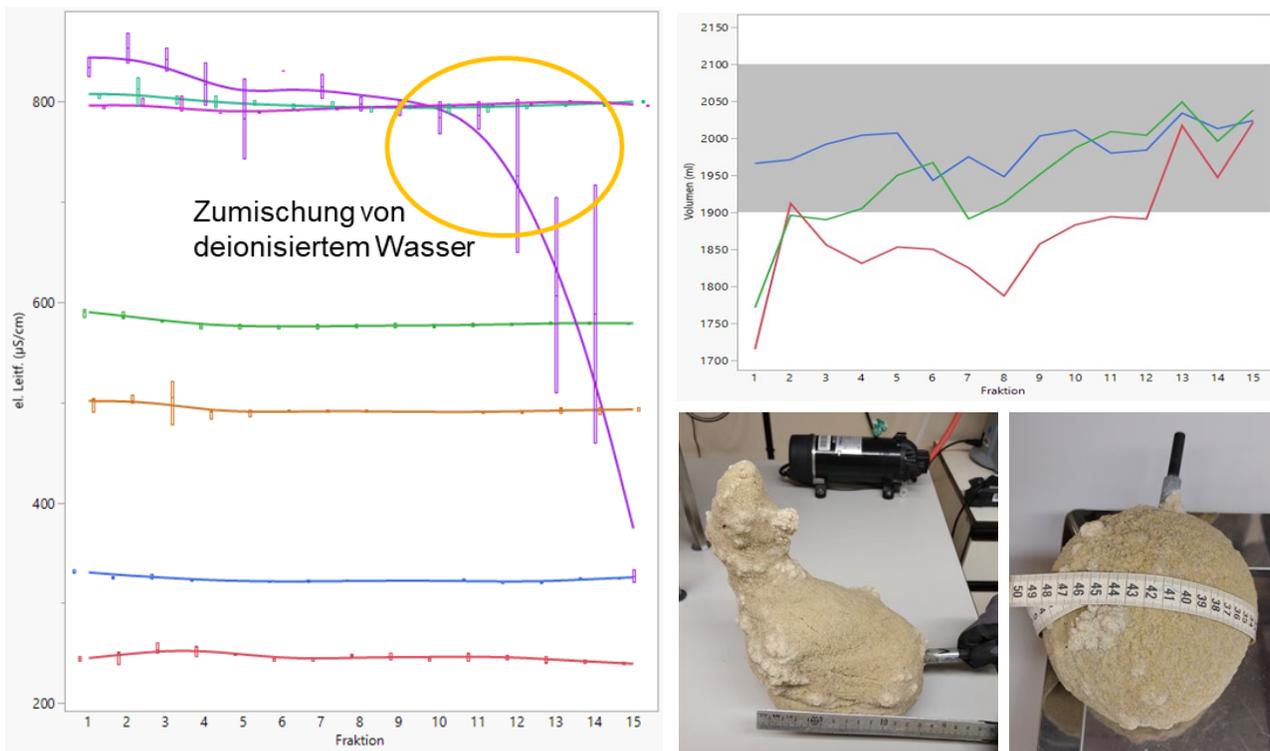


Abbildung 17: Beispiele von Verfahrensfehler und Abweichungen (links: Zugabe deionisiertem Wasser, rechts oben: zu geringe Pumprate (rote Linie, grau: Vorgabe DIN 19631), rechts unten: deformierter Prüfkörper im Vergleich zu einem gut ausgebildeten runden Prüfkörper)

In einem Fall wurde deionisiertes Wasser in den Vorratstank geleitet, was zum Ausschluss des betroffenen Labors (LC 5) führte. Eine zu geringe Pumprate über den größten Teil des beprobten Zeitraumes führte zum Ausschluss der betroffenen Säule. Dies war im Falle des Labors LC 5 (Säule B) und LC 7 (Säule B) der Fall. Ebenfalls kam es bei Labor LC 7 (Säule A) zu einem Luftzutritt bei einer Injektion. Dies führte zu einer Deformation des Prüfkörpers und dadurch zu einer Beeinflussung der Freisetzung. Weiterhin wurde ebenfalls bei Labor LC 5 (Säule B) ein sehr spätes Auftreten des TOC-Peaks festgestellt. Dieser lag außerhalb der ersten 12 Fraktionen und konnte dadurch nicht ermittelt werden. Somit hätte dies auch nicht in die weitere Auswertung eingehen können.

Einige Labore hatten ebenfalls Probleme bei einer von drei Injektionen, so dass hier nur 2 von 3 Säulen rückgemeldet wurden bzw. Daten vorliegen (LC 2).

7.2 Ausreißerermittlung

Um die von den Teilnehmern gelieferten Ergebnisse sinnvoll auswerten zu können, wurden aus den Daten der Einzelfractionen theoretische Mischfractionen abgeleitet. Als Leitparameter diente der TOC. Es wurden rechnerisch die Mischfraction aus den 3 höchsten TOC-Fractionen sowie der Gesamt-TOC über alle Fractionen kumuliert, zur besseren Vergleichbarkeit der Labore, ermittelt und für die weitere Auswertung herangezogen.

TOC Fraktionen	Säule xy	BW-bereinigt
BW	1,56	
Fr. 1	5,48	3,92
Fr. 2	6,01	4,45
Fr. 3	3,72	2,16
Fr. 4	1,79	0,23
Fr. 5	19,18	17,62
Fr. 6	29,5	27,94
Fr. 7	68,6	67,04
Fr. 8	111,3	109,74
Fr. 9	94,3	92,74
Fr. 10	81,3	79,74
Fr. 11	66,8	65,24
Fr. 12	56,37	54,81
Fr. 13	33,15	31,59
Fr. 14	31,8	30,24
Fr. 15	29,31	27,75
TOC MW 3max		94,07
TOC kumulativ		615,21

3 höchste _ Max-Phase
Aus diesen Fraktionen wird der Säulen-MW für pH, Leitf. und Temperatur abgeleitet

Abbildung 18: Berechnung bzw. Ermittlung von TOC_{max} und TOC_{kum}

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Ausreißerbestimmung dargestellt.

Ausreißertyp A – einzelner laborinterner Ausreißerwert (Gruppen-Test):

Die Auswertung ergab, dass der Parameter TOC_{max} der Säule C des Labors LC 4 als interner Ausreißer erkannt wurde (vgl. Abb. 7, bei Säule C zeigt der Prüfkörper eine kranzförmige Ausblüfung).

Ausreißertyp B – Untersuchung eines Labormittelwerts im Vergleich zu den übrigen Labormittelwerten (Gruppen-Test):

Die Auswertung ergab, dass der Labormittelwert TOC_{max} und TOC_{kum} des Labors LC 3 als Ausreißer erkannt wurde.

Ausreißertyp C – Untersuchung einer Laborstandardabweichung mit den übrigen Laborstandardabweichungen (Cochran C-Test):

Dieser Test konnte nicht durchgeführt werden, da die Voraussetzung eine Stichprobengröße ist, die in jeder Gruppe eine gleiche Ausprägung zeigt. Dies war nicht gegeben, da entweder 1, 2 oder 3 Säulen je Teilnehmer nach den vorhergehenden Auswertungsschritten übrigblieben.

7.3 Berechnung Verfahrenskenndaten

Ein wesentliches Ziel der LV bestand in der Ermittlung von Verfahrenskenndaten für den inversen Säulenversuch entsprechend der DIN 38402-42 für das Bauprodukt Polyurethan.

Insgesamt ergaben die ermittelten Vergleichsvariationskoeffizienten akzeptable Reproduzierbarkeiten für die ausgewerteten Parameter TOC_{max} , TOC_{kum} , pH-Wert und Temperatur. Die Leitfähigkeit ist aufgrund der geringen Ausprägung und der damit einhergehenden hohen Variationskoeffizienten (CV_R 311 % und CV_r 131 %) nicht als Parameter für die Verfahrenskenndaten geeignet. Die Trübe besitzt auf Grund des niedrigen Messwertebereichs ebenfalls sehr hohe Vergleichsvariationskoeffizienten und ist somit als Parameter für die Verfahrenskenndaten nicht geeignet.

Betrachtet man die Parameter TOC_{max} , TOC_{kum} und pH-Wert, besitzt die inverse Säulenelution eine gute Reproduzierbarkeit, die Vergleichsvariationskoeffizienten sind < 16 %.

Die Parameter Geruch, Farbe und Neigung zur Schaumbildung konnten nur eingeschränkt ausgewertet werden, da eine Behandlung der erhaltenen qualitativen Werte nach DIN 38402-42 nicht möglich ist. Diese Parameter gehen ebenfalls nicht in die Verfahrenskenndaten ein.

Die Verfahrenskenndaten sind für die geeigneten Parameter in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2: Verfahrenskenndaten Vergleichsuntersuchung inverser Säulenversuch – Polyurethan

Parameter	Fraktion	Einheit	Anzahl der Labore	Anzahl der ausreißer-freien Einzelwerte	Anzahl der Ausreißerwerte	Anteil der Ausreißer	Gesamt-mittelwert	Vergleichs-standard-abweichung	Vergleichs-variations-koeffizient	Wiederhol-stand-abweichung	Wiederhol-variations-koeffizient
			n	n_A	n_{AP} [%]	\bar{x}	s_R	CV_R [%]	s_r	CV_r [%]	
Temp.	3 max	°C	6	14	1	6,67	21,41	3,35	15,63	0,45	2,10
pH	MW		6	14	1	6,67	6,38	0,44	6,91	0,12	1,87
TOC		mg/l	6	11	4	26,67	143,81	21,64	15,05	16,39	11,40
	kumulativ										
TOC	MW	mg	6	12	3	18,75	865,69	123,87	14,31	132,70	15,33

Gesamtmittelwert GesamtMW

Vergleichsstandardabweichung s_R

relative Vergleichsstandardabweichung = Vergleichsvariationskoeffizient CV_R

Wiederholstandardabweichung s_r

relative Wiederholstandardabweichung = Wiederholvariationskoeffizient CV_r

7.4 Zusammenstellung und Darstellung der Ergebnisse zur Referenzprobe

Die übermittelten Daten der Referenzlösung stellen ein wichtiges Hilfsmittel für die Einschätzung der LV-Ergebnisse dar. Der Beitrag der Bestimmungsverfahren zum Vergleichsvariationskoeffizienten konnte dadurch abgeschätzt werden.

Als Sollwerte wurde für jeden Parameter erneut der Gesamtmittelwert aller Labore herangezogen. Die berechneten Gesamtmittelwerte wurden entsprechend den Normvorgaben unter Berücksichtigung der abgegebenen Einzelwerte der teilnehmenden Labore ermittelt.

Die Parameter TOC, elektr. Leitfähigkeit und pH-Wert zeigen eine akzeptable Übereinstimmung (Tab. 3). Der Parameter Trübung zeigt eine sehr große Abweichung.

Die qualitativen Parameter Geruch, Farbe und Neigung zur Schaumbildung wurden gemittelt. Dabei wurde die häufigste Nennung bei Farbe und Schaumbildung und eine Mittelung bei Geruch herangezogen.

Tabelle 3: Ergebnisse und Standardabweichungen der Referenzlösung

Referenz- lösung Labor	Temp. [°C]	pH-Wert	elektr. Leitf. [µS/cm]	Trübung [FNU]	TOC [mg/l]	Geruch	Farbe	N. z. Schaumb.
5	19,9	6,61	547	n.b.	8	schwach organisch	farblos	keine
8	4,2	7,42	571	18,7	13,6	schwach organisch	schwach grünlich	schwach, stabil
2	20,4	7,06	560	0,58	7,6	geruchlos	farblos	keine
4	20,5	7,3	569	28	12,5	geruchlos	farblos	keine
7	15,0	7,24	568	6,06	13,7	stark organisch	leicht gelblich	keine
6	23,9	7,93	802	0,67	5,2	schwach organisch	leicht blau	schwach, stabil
3	25,1	8,03	568	15,8	6,9	ohne	leicht gelblich	keine
MW	18,43	7,37	597,86	11,64	9,64	schwach organisch	farblos	keine
STABW	7,06	0,49	90,40	11,03	3,52			
STABW %	38,31	6,66	15,12	94,82	36,52			

Insgesamt zeigen die erhaltenen Standardabweichungen einen gewissen Einfluss der Bestimmungsverfahren auf die erhaltenen Verfahrenskenndaten. In diesem Zusammenhang ist der TOC hervorzuheben. Einen Einfluss des Transportes und der Lagerung auf den Abbau von organischen Verbindungen kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

8 Zusammenfassung

Um eine fundierte Basis für die Überprüfung der Norm 19631 zu schaffen, wurden in einem ersten Schritt die Erfahrung der einzelnen Normanwender aus den letzten fünf Jahren gesammelt, dokumentiert und ausgewertet.

Die Durchführung des Laborvergleichstests im Rahmen der Überprüfung der DIN 19631 erfolgte danach mit insgesamt 7 Laboren. Es sollte ein Polyurethan in jeweils 3 Parallelen mit dem Elutionsmittel Trinkwasser eluiert werden. Als Parameter wurden TOC, pH-Wert, Leitfähigkeit, Trübung (FNU) und Temperatur sowie Farbe, Geruch und Neigung zur Schaumbildung bestimmt.

Insgesamt konnte der Säulenversuch erfolgreich durchgeführt werden. Ein Labor musste jedoch aufgrund eines Verfahrensfehlers (Zugabe deionisiertem Wasser während der Elution) aussortiert werden.

Die Elutionen des PU-Harzes führten zu einem deutlichen Austrag an organischen Inhaltsstoffen. Aus den Einzelfractionen wurde die "3 höchsten TOC-Fractionen" (TOC_{max}) und der "Gesamt-TOC" (TOC_{kum}) ermittelt und für die weitere Auswertung herangezogen.

Ein wesentliches Ziel des Laborvergleichstests bestand in der Ermittlung weiterer Verfahrenskenndaten für den inversen Säulenversuch entsprechend der DIN 38402-42. Insgesamt ergaben die ermittelten Vergleichsvariationskoeffizienten gute Reproduzierbarkeiten für die untersuchten Parameter TOC und pH-Wert. Die Leitfähigkeit ist aufgrund der geringen Ausprägung und der damit einhergehenden hohen Variationskoeffizienten nicht als Parameter für die Verfahrenskenndaten geeignet.

Literaturverzeichnis

DIBt (2011): "Grundsätze zur Bewertung der Auswirkungen von Bauprodukten auf Boden und Grundwasser" Fassung 2011; Schriften des Deutschen Instituts für Bautechnik.

DIN 38402-42:2005: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Allgemeine Angaben (Gruppe A) - Teil 42: Ringversuche zur Verfahrensvalidierung, Auswertung (A 42)

Anhang

Anhang 1	Arbeitsanweisungen LV	36
Anhang 2	Datentabelle Parameter (Grundlage TOCmax)	39
Anhang 3	Prüfkörper Verteilungsstatistik	40
Anhang 4	Eluatparameter Verteilungsstatistik	42
Anhang 5	Parametervergleich	45

Arbeitsanweisung

zur

Injektion des Bauprodukts Polyurethan

Der Laborvergleichstest wird nach DIN 19631 „Elution von Bauprodukten - Perkolationsverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von Injektionsmitteln (Stand: 25.01.2024) durchgeführt.

1. Vorbereitung der Säule

Die Säule wird mit Feinsand (Haltern H 32) gefüllt und vorbereitet. Anschließend wird die gefüllte Säule (Spülung des Sandes) mit dem Elutionswasser (Trinkwasser) für mindestens 20 Stunden mit der Fließrate von 4 l/h gespült.

2. Abnahme des Blindwerts

Am Tag der Injektion des Bauprodukts nach 20-stündiger Spülung wird der Blindwert abgenommen. Es werden 2 Liter in 30 Minuten aufgefangen und in eine Flasche abgefüllt.

3. Anmischen des Bauproduktes

Die Anmischung kann über Volumen 1 : 1 erfolgen oder über das spezifische Gewicht der Bauprodukte (vgl. Stoffdaten). Weitere Informationen sind den Sicherheitsdatenblättern zu entnehmen.

Stoffdaten der Komponenten:

A-Komponente

Konsistenz	flüssig
Farbe	transparent gelblich
Geruch	gering
Spezif. Dichte(23°C)	ca. 1,03 g/cm ³
Dyn. Viskosität (23°C)	ca. 190 mPas

B-Komponente

Konsistenz	flüssig
Farbe	braun
Geruch	charakteristisch
Spezif. Dichte(23°C)	ca. 1,23 g/cm ³
Dyn. Viskosität (23°C)	ca. 100 mPas

250 ml der Komponente A (258 g) wird in ein Gefäß gefüllt und mit 250 ml der Komponente B (308 g) für 30 s gut gemischt. Im Anschluss ist der Ansatz umzutopfen und erneut für mind. 10 s zu mischen.

4. Injektion

Die Injektion kann mittels Windkesselanlage (vgl. Abb. 1) erfolgen. Andere Einkomponenten-Injektionssysteme sind zulässig. Im Folgenden wird die Injektion mittels Windkesselanlage erläutert.

Die Windkesselanlage wird über den Überlaufschlauch (Verwendung eines PVC-Schlauches) mit der Säule verbunden und mit Schellen gut gesichert. Der zweite Schlauch wird mit der Druckluft verbunden. Die Druckluft ist auf 0,5 - 1 bar einzustellen.

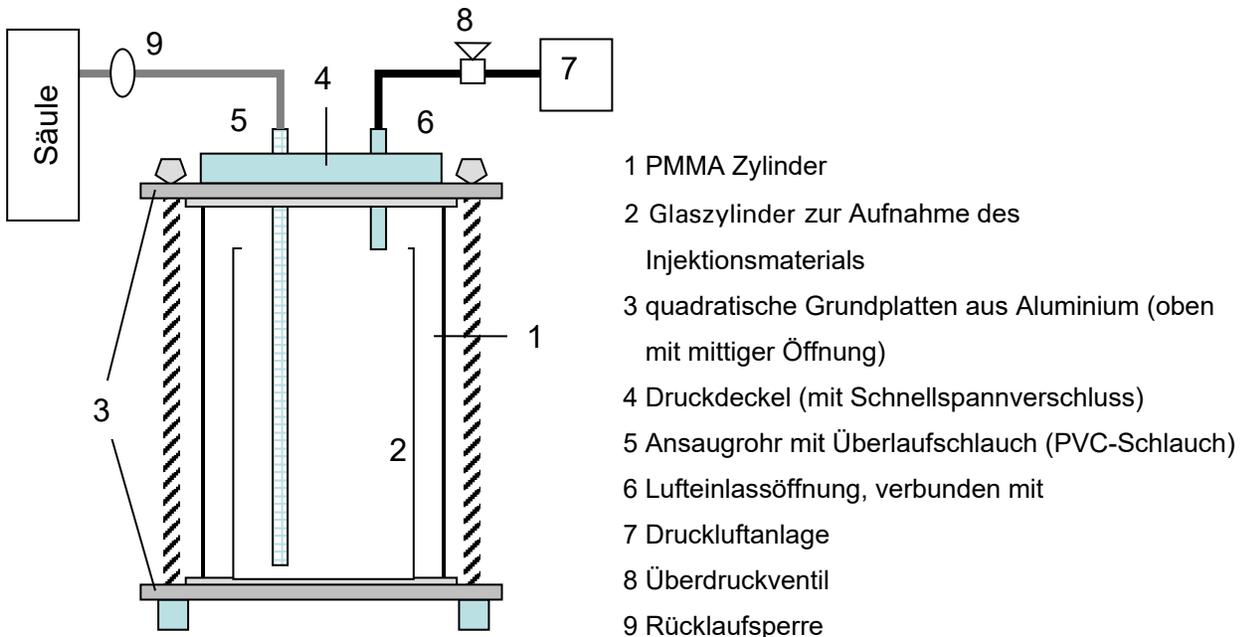


Abbildung 1: Windkesselanlage

Die Zeit startet mit Vermischen der beiden Einzelkomponenten (Stoppuhr wird gestartet). Danach wird das angemischte Bauprodukt in ein zweites Gefäß umgetopft. Das zweite Gefäß wird in die WKA gestellt, die WKA verschlossen und die Druckluft geöffnet. Der entstehende Druck in der WKA presst das angemischte Bauprodukt über den Überlaufschlauch in die Sandsäule.

Es ist darauf zu achten, dass keine Luft in die Sandsäule gepresst wird. Dies kann folgendermaßen gewährleistet werden: Am Injektionspacker ist das Rücklaufventil zu schließen, der Überlaufschlauch abzunehmen und mit geringem Druck (kurzes Öffnen der Druckluft) das angemischte Bauprodukt vorsichtig im Schlauch vordringen zu lassen. Wenn das Bauprodukt kurz vor Schlauchende ist, schnell wieder mit der Säule verbinden und sichern, das Rücklaufventil öffnen und Druckluft starten.

Wenn das gesamte Bauprodukt injiziert ist und die ersten Luftblasen durch den Schlauch wandern, ist zuerst das Rücklaufventil und dann die Druckluft zu schließen. Der bestehende Überdruck in der WKA ist durch öffnen des Überdruckventils oder Abziehen des Druckschlauches auszugleichen. Der Überlaufschlauch wird hinter der Klemme gekappt (bzw. hinter der Rücklaufsperrung), die Verbindung zur Druckluft und die Verschlussplatte mit den Überlaufschlauch und dem Ansaugrohr gelöst. Überlaufschlauch und Ansaugrohr müssen für die nächste Injektion erneuert bzw. getauscht werden, da eine Reinigung nicht möglich ist.

Die Topfzeit (Gelzeit) beträgt laut Hersteller ca. 90 min. Durch einen Vortest oder anhand des im Anmischgefäßes verbliebenen Bauprodukts kann die vorliegende Topfzeit überprüft werden. Die ermittelte Zeit von Anmischen bis Aushärten wird ermittelt und ist in der Eingabemaske (Versuchsbedingungen, Zeile 6) zu notieren.

5. Start Elution und Probenahme

Nach 90 min wird die Durchströmung der Säule mit einer Pumprate von $4 \pm 0,2$ Liter gestartet und das austretende Prüfwasser sofort in einem 2-Liter-Gefäß (z. B. Messbecher) aufgefangen. Von den 2-Liter-Fractionen wird eine Teilmenge zur Bestimmung der zu messenden Parameter abgenommen sowie 50 – 100 ml für eine nachfolgende Aminanalytik in Glasflaschen überführt (siehe Pkt. 7).

6. Zeitraahmen

In Tabelle 1 ist zur Orientierung ein zeitlicher Ablauf für die Injektion des Bauprodukts Polyurethan vermerkt.

Tabelle 1: Zeitlicher Orientierungsrahmen für die Injektion von Polyurethan

Tätigkeit	Zeit (h:min)	Anmerkung
Abnahme BW	0:00 – 0:30	
Vorbereitung WKA	0:30 – 0:40	Verbindung mit Säule und Druckluftanlage
Vereinigung der Komponenten und Mischen sowie umfüllen in zweites Gefäß und überführen in WKA	0:40 – 0:45	Ein zweites Gefäß zum Umtopfen des angemischten Bauproduktes wird empfohlen, um anhaftende und unvermischte Einzelkomponenten am Gefäßrand zu reduzieren
Injektion	0:45 - 0:48	Achtung: Lufteintritt und Rücklauf
Überdruck ablassen, kappen der Säulenverbindung, und Reinigung	0:49 – 0:50	Erst den restlichen Druck aus der WKA über Ventil entweichen lassen, dann den Schlauch kappen.
Start Elution	2:10	
Abnahme Fraktion 1	ca. 2:40	Weiterer Verlauf siehe DIN 19631 Anhang G

7. Probe für Aminanalytik

Von jeder Fraktion sind 50 – 100 ml zu entnehmen und in eine passende Glasflasche zu überführen. Die Glasflaschen sind randvoll zu füllen, zu verschließen und anschließend bei 4 °C im Kühlschrank zu lagern. Nach Abnahme der letzten Probe und Beendigung der Säulenelution sind die gesammelten Proben (insgesamt. 57 Proben) für die Aminanalytik an dem darauffolgenden Montag gekühlt (z. B. Styroporbox mit Kühlakku) zu versenden.

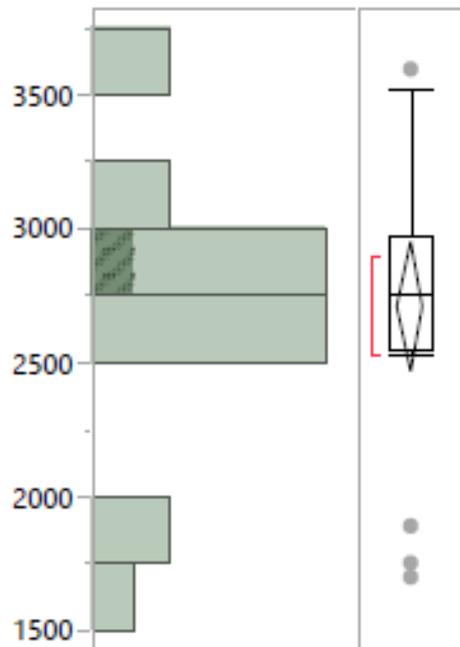
LC Säule	Temp. (°C)	pH	eI. Leitf. (µS/cm)	Trübung (FNU)	TOCmax (mg/l)	Geruch	Farbe	Schaumbildung	TOCmax (mg/l)	Baukörper (g)	Volumen (ml)	Oberfläche (cm ²)	Bauproduktmenge (g)
8 A	19,80	6,64	10,33	0,75	129,1	schwach, organisch	farblos	stark, nicht stabil	860	2791	1550	734	459
8 B	19,90	6,67	7,33	0,58	134,1	schwach, organisch	farblos	stark, nicht stabil	830	2898	1550	759	462
8 C	19,97	6,49	5,33	0,71	151,4	schwach, organisch	farblos	stark, nicht stabil	953	2928	1580	648	460
7 A	21,17	6,44	8,67	0,14	190,6	schwach, organisch	farblos	schwach, nicht stabil	1174	2719	2050	1082	480
7 B	21,00	6,35	-2,00	0,14	110,4	geruchlos	farblos	stark, nicht stabil	793	2756	2100	791	477
7 C	21,33	6,40	-2,33	0,21	126,9	schwach, organisch	farblos	schwach, nicht stabil	917	2568	1950	885	483
6 A	20,77	6,46	-2,67	0,20	157,3	stark, sandig	farblos	keine	835	1888	1000	645	322
6 B	22,20	6,76	2,33	0,13	129,6	schwach, organisch	farblos	stark, nicht stabil	624	1697	820	484	322
6 C	21,77	6,55	4,33	0,10	179,5	schwach, organisch	farblos	keine	1047	1750	1200	562	343
5 A	18,83	6,35	33,00	0,10	(274,6)	mineralisch	farblos	stark, nicht stabil	1870	2551	1390	602	521
5 B	20,37	6,36	76,00	0,10	n.b.	mineralisch	farblos	stark, nicht stabil	1187	2528	1731	697	569
4 A	21,17	6,20	0,33	0,15	135,1	geruchlos	farblos	schwach, nicht stabil	866	2967	1599	541	460
4 B	21,10	6,23	-3,33	0,15	134,5	geruchlos	farblos	schwach, nicht stabil	867	3170	1663	566	480
4 C	21,27	6,17	-1,67	0,12	170,4	geruchlos	farblos	schwach, nicht stabil	956	3063	1552	448	506
3 A	25,40	6,03	7,67	0,38	226,2	geruchlos	farblos	stark, nicht stabil	1218	2677	1539	644	500
3 B	25,13	5,88	17,67	0,20	339,2	geruchlos	farblos	stark, nicht stabil	1292	3519	1408	860	500
3 C	25,23	5,87	11,00	0,19	301,1	geruchlos	farblos	stark, nicht stabil	1390	3593	1437	828	500
2 A	19,27	6,58	1,00	0,73	147,6	geruchlos	farblos	schwach, nicht stabil	842	2822	1449	630	508
2 B	19,10	6,57	1,00	0,59	156,8	geruchlos	farblos	schwach, nicht stabil	790	2578	1292	602	504

TOCmax-Wert bei Labor LC 5 A in Klammern: Keine sichere Bestimmung des TOCmax-Wertes möglich, da nicht sicher gesagt werden kann, ob nach Fr. 12 noch ein hoher TOC-Wert gekommen wäre, der die Berechnung der Max-Phase beeinflusst hätte.

n.b.: nicht berechenbar aufgrund Verschiebung der Max-Phase über 12. Fraktion hinaus

Verteilungen

Baukörper (g)



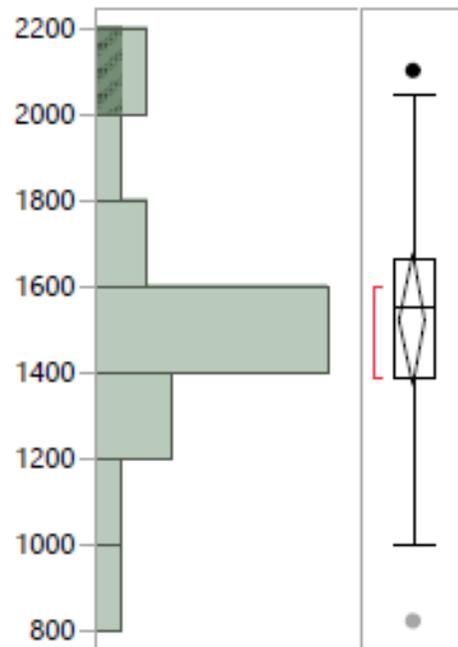
Quantile

100.0%	Maximum	3593
99.5%		3593
97.5%		3593
90.0%		3519
75.0%	Quartil	2967
50.0%	Median	2756
25.0%	Quartil	2551
10.0%		1750
2.5%		1697
0.5%		1697
0.0%	Minimum	1697

Statistische Kenngrößen

Mittelwert	2708,5789
Std.-Abw.	508,87101
Std.-Fehler Mittelwert	116,74302
95% KI oben Mittelwert	2953,8469
95% KI unten Mittelwert	2463,311
N	19
Anzahl fehlender Werte	0

Volumen (ml)



Quantile

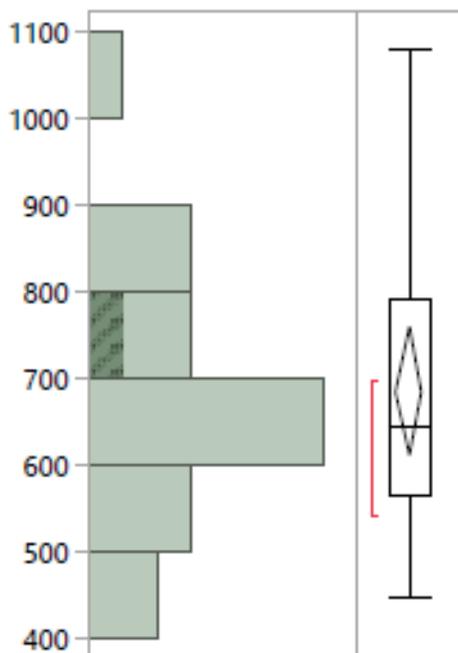
100.0%	Maximum	2100
99.5%		2100
97.5%		2100
90.0%		2050
75.0%	Quartil	1663
50.0%	Median	1550
25.0%	Quartil	1390
10.0%		1000
2.5%		820
0.5%		820
0.0%	Minimum	820

Statistische Kenngrößen

Mittelwert	1518,9474
Std.-Abw.	319,40335
Std.-Fehler Mittelwert	73,276153
95% KI oben Mittelwert	1672,8949
95% KI unten Mittelwert	1364,9999
N	19
Anzahl fehlender Werte	0

Verteilungen

Oberfläche (cm²)



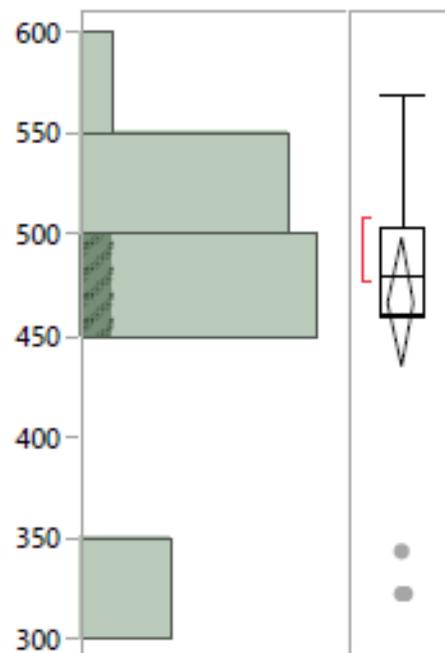
Quantile

100.0%	Maximum	1082
99.5%		1082
97.5%		1082
90.0%		885
75.0%	Quartil	791
50.0%	Median	645
25.0%	Quartil	566
10.0%		484
2.5%		448
0.5%		448
0.0%	Minimum	448

Statistische Kenngrößen

Mittelwert	684,63158
Std.-Abw.	155,63248
Std.-Fehler Mittelwert	35,704539
95% KI oben Mittelwert	759,64403
95% KI unten Mittelwert	609,61913
N	19
Anzahl fehlender Werte	0

Bauproduktmenge (g)



Quantile

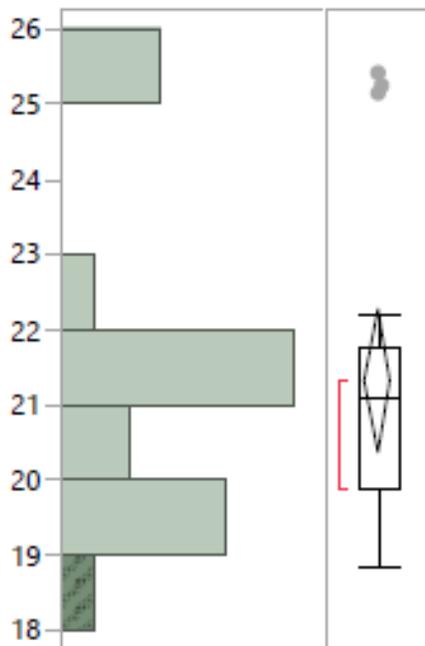
100.0%	Maximum	569
99.5%		569
97.5%		569
90.0%		521
75.0%	Quartil	504
50.0%	Median	480
25.0%	Quartil	460
10.0%		322
2.5%		322
0.5%		322
0.0%	Minimum	322

Statistische Kenngrößen

Mittelwert	466,10526
Std.-Abw.	66,437017
Std.-Fehler Mittelwert	15,241697
95% KI oben Mittelwert	498,12688
95% KI unten Mittelwert	434,08365
N	19
Anzahl fehlender Werte	0

Verteilungen

Temp. (°C)



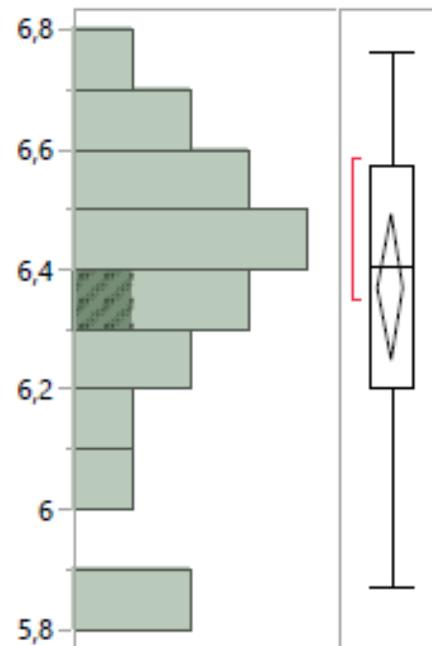
Quantile

100.0%	Maximum	25,4
99.5%		25,4
97.5%		25,4
90.0%		25,23
75.0%	Quartil	21,77
50.0%	Median	21,1
25.0%	Quartil	19,9
10.0%		19,1
2.5%		18,833333
0.5%		18,833333
0.0%	Minimum	18,833333

Statistische Kenngrößen

Mittelwert	21,303684
Std.-Abw.	1,9764168
Std.-Fehler Mittelwert	0,4534211
95% KI oben Mittelwert	22,256287
95% KI unten Mittelwert	20,351082
N	19
Anzahl fehlender Werte	0

pH



Quantile

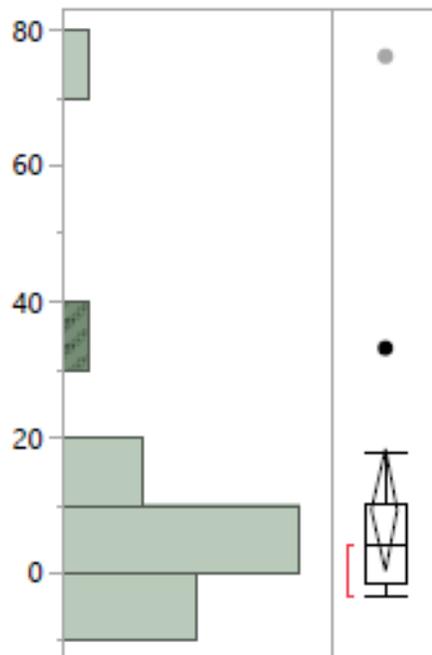
100.0%	Maximum	6,76
99.5%		6,76
97.5%		6,76
90.0%		6,67
75.0%	Quartil	6,5733333
50.0%	Median	6,4033333
25.0%	Quartil	6,2
10.0%		5,88
2.5%		5,87
0.5%		5,87
0.0%	Minimum	5,87

Statistische Kenngrößen

Mittelwert	6,3687018
Std.-Abw.	0,2532801
Std.-Fehler Mittelwert	0,0581064
95% KI oben Mittelwert	6,4907788
95% KI unten Mittelwert	6,2466247
N	19
Anzahl fehlender Werte	0

Verteilungen

el. Leitf. ($\mu\text{S/cm}$)



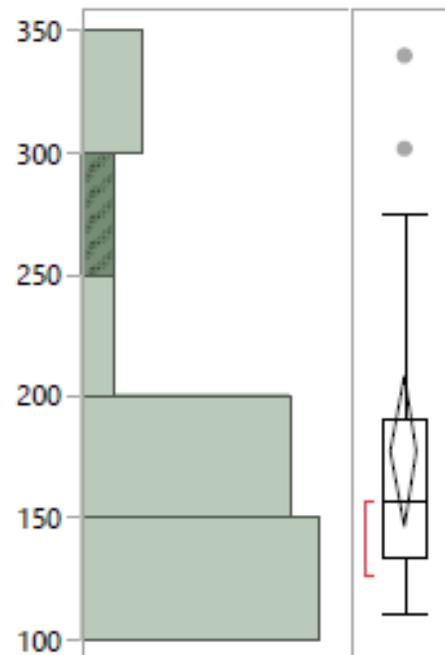
Quantile

100.0%	Maximum	76
99.5%		76
97.5%		76
90.0%		33
75.0%	Quartil	10,333333
50.0%	Median	4,333333
25.0%	Quartil	-1,67
10.0%		-2,67
2.5%		-3,33
0.5%		-3,33
0.0%	Minimum	-3,33

Statistische Kenngrößen

Mittelwert	9,1573684
Std.-Abw.	18,385623
Std.-Fehler Mittelwert	4,2179513
95% KI oben Mittelwert	18,018955
95% KI unten Mittelwert	0,2957816
N	19
Anzahl fehlender Werte	0

TOCmax (mg/l)



Quantile

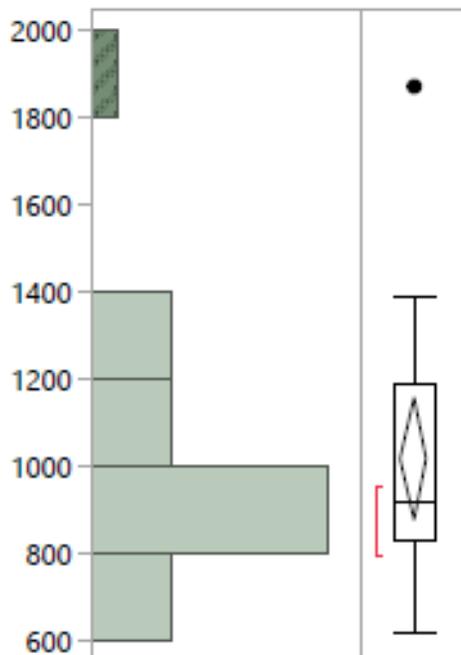
100.0%	Maximum	339,19
99.5%		339,19
97.5%		339,19
90.0%		301,09
75.0%	Quartil	190,55
50.0%	Median	156,8
25.0%	Quartil	134,09
10.0%		126,89
2.5%		110,43
0.5%		110,43
0.0%	Minimum	110,43

Statistische Kenngrößen

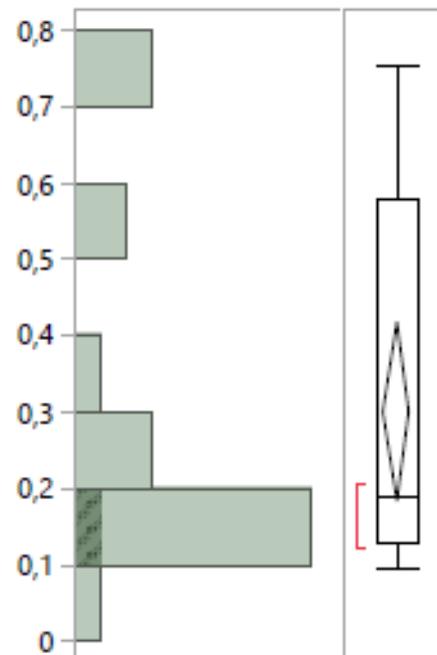
Mittelwert	177,56895
Std.-Abw.	63,720144
Std.-Fehler Mittelwert	14,618404
95% KI oben Mittelwert	208,28107
95% KI unten Mittelwert	146,85682
N	19
Anzahl fehlender Werte	0

Verteilungen

TOC_{kum} (mg/l)



Trübung (FNU)



Quantile

100.0%	Maximum	1869,535
99.5%		1869,535
97.5%		1869,535
90.0%		1389,62
75.0%	Quartil	1186,692
50.0%	Median	917,422
25.0%	Quartil	834,83
10.0%		790
2.5%		624,15
0.5%		624,15
0.0%	Minimum	624,15

Quantile

100.0%	Maximum	0,7533333
99.5%		0,7533333
97.5%		0,7533333
90.0%		0,732
75.0%	Quartil	0,58
50.0%	Median	0,19
25.0%	Quartil	0,13
10.0%		0,1
2.5%		0,0966667
0.5%		0,0966667
0.0%	Minimum	0,0966667

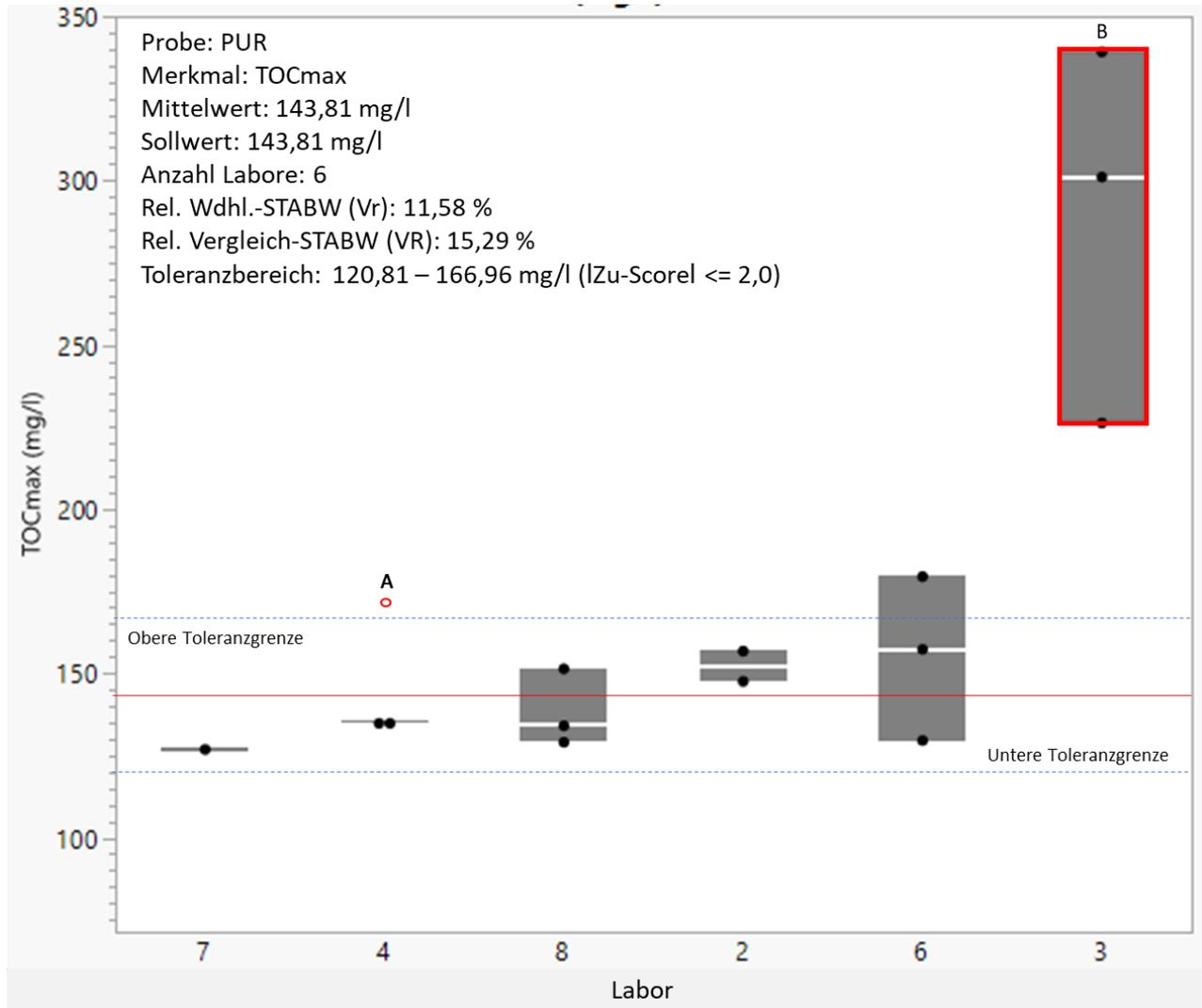
Statistische Kenngrößen

Mittelwert	1016,3912
Std.-Abw.	286,58052
Std.-Fehler Mittelwert	65,74608
95% KI oben Mittelwert	1154,5186
95% KI unten Mittelwert	878,2638
N	19
Anzahl fehlender Werte	0

Statistische Kenngrößen

Mittelwert	0,2989123
Std.-Abw.	0,2418488
Std.-Fehler Mittelwert	0,0554839
95% KI oben Mittelwert	0,4154797
95% KI unten Mittelwert	0,1823449
N	19
Anzahl fehlender Werte	0

Darstellung ausgewerteter Daten und der Kennzahlen zu Merkmal TOC_{max}, MW und VR und Vr sowie Toleranzbereich (ohne Ausreißer berechnet - Ausreißer Typ A (roter Kreis) und Typ B (rote Umrandung))



Darstellung ausgewerteter Daten und der Kennzahlen zu Merkmal TOC_{kum}, MW, VR und Vr sowie Toleranzbereich (ohne Ausreißer berechnet - Ausreißer Typ B (rote Umrandung))

