

DIN 19529



ICS 13.060.50

Ersatz für
DIN 19529:2009-01 und
DIN 19527:2012-08

**Elution von Feststoffen –
Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von
anorganischen und organischen Stoffen mit einem
Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg**

Leaching of solid materials –

Batch test for the examination of the leaching behaviour of inorganic and organic substances
at a liquid to solid ratio of 2 l/kg

Lixiviation des matériaux solides –

Essai en bâchée pour l'investigation de lixiviation de composants inorganiques et organiques
avec un rapport liquide-solide de 2 l/kg

Gesamtumfang 27 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
Einleitung	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Kurzbeschreibung	6
5 Reagenzien	6
6 Geräte	6
7 Probenvorbereitung	7
7.1 Allgemeines	7
7.2 Vorbereitung der Untersuchungsprobe und Dimensionierung des Versuchsansatzes	7
8 Bestimmung des Wassergehaltes	7
9 Durchführung	8
9.1 Temperatur	8
9.2 Elutionsschritt.....	8
9.3 Flüssig/Fest-Trennungsschritte	9
9.3.1 Flüssig/Fest-Trennungsschritt zur Untersuchung der mobilisierbaren anorganischen Stoffanteile.....	9
9.3.2 Flüssig/Fest-Trennungsschritt zur Untersuchung der mobilisierbaren organischen Stoffanteile.....	9
9.4 Weitere Vorbereitung des Eluats für die Analyse	10
10 Sicherstellen der Blindwertfreiheit	10
11 Angabe der Ergebnisse	10
12 Prüfbericht	11
13 Präzision	11
Anhang A (informativ) Berechnung der maximalen Zentrifugationsdauer für die organische Analytik	12
A.1 Grundlagen	12
A.2 Berechnungsbeispiel.....	13
Anhang B (informativ) Verfahrenskenndaten ausgewählter mobilisierbarer anorganischer Stoffanteile	16
Anhang C (informativ) Verfahrenskenndaten ausgewählter mobilisierbarer organischer Stoffanteile	20
C.1 Erster Ringversuch	20
C.2 Zweiter Ringversuch	22
Literaturhinweise	27

Vorwort

Dieses Dokument wurde im Unterausschuss NA 119-01-02-05 UA „Elutionsverfahren“ des NA 119-01-02 AA „Abfall- und Bodenuntersuchung“ im DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW) erarbeitet.

Dieses Dokument stellt eine Zusammenführung der Normen DIN 19527 und DIN 19529 dar, welches nun sowohl für organische und anorganische Stoffe gilt (siehe Anwendungsbereich). Mit Veröffentlichung dieses Dokuments als Norm wird DIN 19527 mit Ersatzvermerk zurückgezogen.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. Das DIN [und/oder die DKE] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Änderungen

Gegenüber DIN 19527:2012-08 und DIN 19529:2009-01 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Der Anwendungsbereich von DIN 19529 wurde für organische Stoffe ergänzt; d.h. der Inhalt von DIN 19527, *Elution von Feststoffen — Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von organischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg* wurde in DIN 19529 integriert;
- b) Der Flüssig/Fest-Trennungsschritt für die anorganischen Stoffanteile wurde präzisiert;
- c) Redaktionelle Überarbeitung.

Frühere Ausgaben

DIN 19529: 2009-01

DIN 19527: 2012-08

Einleitung

Ziel dieser Prüfung ist es, das Freisetzungsverhalten von Feststoffen zu bestimmen. Die Komplexität dieses Vorgangs macht Vereinfachungen erforderlich. Grundsätzlich lassen sich 3 Kategorien hinsichtlich der Charakterisierung des Freisetzungsverhaltens unterscheiden.

- 1) Die „grundlegende Charakterisierung“ wird genutzt, um Informationen über das kurz- und langfristige Elutionsverhalten von Feststoffen zu gewinnen. Die Prüfungen berücksichtigen unterschiedliche W/F-Verhältnisse und erfassen Faktoren, welche die Elution von Stoffen beeinflussen, z. B. pH-Wert, Redoxpotenzial, gelöster organischer Kohlenstoff (DOC) bzw. Kolloide, Alterungsprozesse.
- 2) „Verfahren zur Übereinstimmungsuntersuchung“ werden genutzt, um festzustellen, ob der zu untersuchende Feststoff einem spezifischen Verhalten oder spezifischen Bezugswerten entspricht. Die Prüfungen konzentrieren sich auf die vorher in den Prüfungen zur grundlegenden Charakterisierung festgestellten Schlüsselvariablen und das Elutionsverhalten zu einer bestimmten Zeit (bzw. bei einem bestimmten W/F-Verhältnis).
- 3) Eine „Verifizierungsprüfung vor Ort“ liefert eine schnelle Bestätigung, dass es sich um den gleichen zu untersuchenden Feststoff handelt, der dem Verfahren zur Übereinstimmungsuntersuchung wie oben unterzogen wurde. Bei Verifizierungsprüfungen vor Ort handelt es sich nicht notwendigerweise um Elutionsprüfungen.

Das in dieser Norm beschriebene Verfahren gehört zur Kategorie 2 „Verfahren zur Übereinstimmungsuntersuchung“.

Es ist erforderlich, bei den Arbeiten nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten.

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt ein Schüttelverfahren zur Bestimmung der Eluierbarkeit von anorganischen und organischen Stoffen aus Feststoffen bei einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg Trockenmasse für eine Übereinstimmungsuntersuchung fest. Das Anwendungsspektrum dieser Norm unterliegt einer dynamischen Entwicklung und gilt nach vorliegendem Stand für die im Anhang validierten Parameter (Elemente/Verbindungen). Das Verfahren ist für leichtflüchtige oder biologisch sehr leicht abbaubare Stoffe (en: ready biodegradable, im Sinne des ChemG) nicht geeignet. Materialien mit einem Wassergehalt von über 65 % sind nicht Gegenstand dieser Norm.

ANMERKUNG Verfahrenskenndaten validierter Parameter siehe Anhang B und C.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

DIN EN 12880, *Charakterisierung von Schlämmen — Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehalts*

DIN EN 14346, *Charakterisierung von Abfällen — Berechnung der Trockenmasse durch Bestimmung des Trockenrückstandes oder des Wassergehaltes*

DIN EN ISO 5667-3, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 3: Konservierung und Handhabung von Wasserproben*

DIN EN ISO 7027, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung der Trübung*

DIN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfungen*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Wasser/Feststoff-Verhältnis

W/F-Verhältnis

Verhältnis des bei der Elution eingesetzten Flüssigkeitsvolumens (hier: Wasser in Liter) zur Trockenmasse des zu untersuchenden Feststoffs (hier: Feststoff in kg Trockenmasse)

3.2

Laborprobe

Probe oder Teilprobe, die dem Labor übergeben oder von diesem erhalten wird

3.3

Untersuchungsprobe

aus der Laborprobe hergestellte Probe, die der Elution unterzogen wird

3.4

Eluat

wässrige Lösung, die durch eine im Labor durchgeführte Elution gewonnen wird

4 Kurzbeschreibung

Der zu untersuchende Feststoff wird mit dem Elutionsmittel Wasser unter festgelegten Bedingungen bei einem W/F-Verhältnis von 2 l/kg für 24 h durch Schütteln eluiert. Eingesetzt werden können Feststoffe mit einer Korngröße bis 32 mm. Feststoffe mit einer Korngröße > 32 mm werden zerkleinert. Das Verfahren liefert ein Eluat, das physikalisch und chemisch nach bestehenden Standardverfahren analysiert werden kann.

5 Reagenzien

5.1 Wasser, deionisiert mit einer maximalen Leitfähigkeit von 0,5 mS/m, entsprechend Qualität 3 nach DIN ISO 3696.

5.2 Organische Lösungsmittel (z. B. Heptan, zur Analyse) zur Reinigung der Gefäße.

5.3 Salpetersäure, (zur Analyse) 0,1 mol/l zur Reinigung der Gefäße.

6 Geräte

6.1 Allgemeines

Es ist sicherzustellen, dass durch die verwendeten Geräte weder Blindwerte erzeugt werden, noch Verluste durch Sorption auftreten.

6.2 Gefäße aus Glas, Polyethylen hoher Dichte (HDPE) oder **Polypropylen** (PP) mit unterschiedlichen Nennvolumina nach Tabelle 1.

6.3 Überkopfschüttler, Umdrehungsgeschwindigkeit (5 bis 10) $U \cdot \text{min}^{-1}$.

6.4 Druckfiltrationsgerät (< 5,0 MPa).

6.5 Membranfilter, Porengröße von 0,45 μm , für die Filtration der Eluate zwecks Bestimmung der anorganischen Stoffanteile.

6.6 Glasfasermikrofilter ohne Bindemittel für die Filtration der Eluate zwecks Bestimmung der organischen Stoffanteile mit einem mittleren Abscheidegrad $\leq 0,7 \mu\text{m}$, mit einem Durchmesser von 142 mm.

ANMERKUNG Geeignete Glasfasermikrofilter sind z. B. Whatman GF/F oder Macherey-Nagel MN GF-5¹⁾.

6.7 Siebgeräte mit Sieben von 16 mm und 32 mm nominaler Siebweite.

6.8 Kühlzentrifuge, mindestens 2 000 g. Zentrifugenbehälter, die erwiesenermaßen gegenüber den Analyten ein geringes Sorptionsvermögen zeigen (Ausschluss von Memoryeffekten und Minderbefunden) z. B. aus PFA, PTFE, Edelstahl zur Untersuchung der organischen Stoffanteile; z. B. aus PE zur Untersuchung anorganischer Stoffanteile.

ANMERKUNG 1 Vorzugsweise sollten Zentrifugen > 4 000 g eingesetzt werden (siehe Anhang A).

ANMERKUNG 2 Genutzte Zentrifugenbehälter mit rauer Innenfläche können zu verstärkten Sorptionseffekten führen.

6.9 Laborwaage, Genauigkeit mind. 0,1 % der Einwaage.

¹⁾ Whatman GF/F und Macherey-Nagel MN GF-5 sind Beispiele für geeignete, handelsübliche Produkte. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieser Norm und bedeutet keine Anerkennung dieser genannten Produkte durch DIN.

6.10 Trübungsmessgerät nach DIN EN ISO 7027.

7 Probenvorbereitung

7.1 Allgemeines

Grundsätzlich ist die Probe unverändert im Original zu untersuchen. Lufttrocknung ($< 40\text{ °C}$) darf nur bei Bedarf für die Siebung und Probenteilung erfolgen.

Bei Feststoffen mit einem Größtkorn $> 32\text{ mm}$ ist der Anteil $> 32\text{ mm}$ abzutrennen (6.7), zu brechen, anschließend daraus die Körnung $16/32\text{ mm}$ abzutrennen (6.7) und dem Gemisch $0/32\text{ mm}$ in dem Mengenanteil zuzufügen, in dem der Anteil $> 32\text{ mm}$ in der Ausgangskörnung vorlag.

7.2 Vorbereitung der Untersuchungsprobe und Dimensionierung des Versuchsansatzes

Die Masse der Untersuchungsprobe ist in Abhängigkeit vom Größtkorn des zu untersuchenden Feststoffs zu wählen. Nach der Masse der Untersuchungsprobe richtet sich die Dimensionierung des Versuchsansatzes im Hinblick auf die zuzugebende Wassermenge und das Volumen der Gefäße.

Eine Aufteilung der Untersuchungsprobe auf mehrere Gefäße darf erfolgen. Die erhaltenen Eluate sind unmittelbar nach der Elution zu vereinigen. Bei einem Größtkorn $> 10\text{ mm}$ kann die Untersuchungsprobe auf mehrere Gefäße aufgeteilt werden. Vor der Zentrifugation (siehe 9.3) müssen die dekantierten Flüssigkeiten vereinigt werden. Bei einem so entstandenen Gesamtvolumen $> 1\text{ l}$ kann mit einem Aliquot weitergearbeitet werden.

Aus der Laborprobe ist eine repräsentative Untersuchungsprobe mit einer Gesamtmasse M_F (gemessen auf 2 %) entsprechend einer Trockenmasse M_T herzustellen, die in Abhängigkeit des Größtkorns der Originalkörnung nach Tabelle 1 mindestens zu wählen ist.

Tabelle 1 — Zusammenhang zwischen Korngröße, Trockenmasse und Gefäßgröße

Größtkorn mm	Trockenmasse g	Gefäßgröße l
≤ 2	100 ± 5	0,5
> 2 bis 10	$250 \pm 12,5$	1,0
> 10 bis 22,4	$1\,000 \pm 50$	5,0
$> 22,4$ bis 32	$2\,500 \pm 125$	10,0

ANMERKUNG Wird für analytische Zwecke ein größeres Eluatvolumen benötigt, ist entsprechend mehr Probenmenge und Elutionsmittel einzusetzen.

8 Bestimmung des Wassergehaltes

Der Wassergehalt der Untersuchungsprobe ist an einer der Laborprobe entnommenen Teilmenge durch Trocknung bei $(105 \pm 5)\text{ °C}$ bis zur Gewichtskonstanz nach DIN EN 14346 oder DIN EN 12880 zu bestimmen und nach Gleichung (1) zu berechnen.

$$w = (M_F - M_T)/M_F \quad (1)$$

Dabei ist

w der Wassergehalt, dimensionslos;

M_F die Masse der ungetrockneten Probe in Gramm, g;

M_T die Trockenmasse in Gramm, g.

Die Trockenmasse der Laborprobe ist aus der Masse der eingewogenen ungetrockneten Probe (M_F) und aus dem Wassergehalt (w) nach Gleichung (2) zu berechnen:

$$M_T = M_F \times (1 - w) \quad (2)$$

ANMERKUNG Die Berechnung des Wassergehalts nach Gleichung (1) bezieht sich auf die feuchte Probe.

9 Durchführung

9.1 Temperatur

Der Schüttelversuch ist bei einer Temperatur von (20 ± 2) °C durchzuführen.

9.2 Elutionsschritt

Die Untersuchungsprobe mit einer Masse, M_F , nach Gleichung (3) entsprechend der Trockenmasse, M_T , nach Tabelle 1 ist in ein Gefäß mit einem geeigneten Volumen nach Tabelle 1 zu überführen.

$$M_F = \frac{M_T}{(1-w)} \quad (3)$$

Ein entsprechendes Volumen des Elutionsmittels, V_L , ist hinzuzufügen, so dass sich ein W/F-Verhältnis von $(2 \pm 0,05)$ l/kg während der Elution ergibt. Eine gründliche Durchmischung von Feststoff und Flüssigkeit ist sicherzustellen. Das Volumen des Elutionsmittels ist nach Gleichung (4) zu berechnen.

$$V_L = 2M_T - (M_F - M_T) = M_F \times (2 - 3w) \quad (4)$$

Dabei ist

V_L das Volumen des zuzugebenden Elutionsmittels in Milliliter bei einer Dichte des Elutionsmittels von 1g/cm^3

Das verschlossene Gefäß ist in einen Überkopfschüttler (6.3) zu geben.

Anschließend ist $(24 \pm 0,5)$ h bei $(5 \text{ bis } 10) \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ zu schütteln.

Es ist sicherzustellen, dass sich die Feststoffe während der Elution nicht im Gefäß absetzen.

ANMERKUNG Einige Feststoffe setzen Gase frei, wenn sie angefeuchtet werden. Beispiele hierfür sind Flugaschen aus der Abfallverbrennung und Sandstrahlabfälle, die Metallteile enthalten können. Bei Gasemissionen kann ein vorsichtiges Öffnen der Gefäße für ein paar Minuten während der Elution einen zu hohen Druckaufbau verhindern.

Falls zur Verhinderung eines hohen Druckaufbaus die Gefäße während der Elution vorsichtig geöffnet werden, ist dieses Öffnen im Prüfbericht zu dokumentieren.

9.3 Flüssig/Fest-Trennungsschritte

9.3.1 Flüssig/Fest-Trennungsschritt zur Untersuchung der mobilisierbaren anorganischen Stoffanteile

Die suspendierten Feststoffe sind etwa 15 min absetzen zu lassen und die überstehende Flüssigkeit ist möglichst vollständig zu dekantieren.

Das dekantierte und ggf. zentrifugierte Eluat (siehe Anmerkung 2) ist durch ein 0,45- μm -Membranfilter (siehe 6.5) unter Verwendung einer Druckfiltrationsvorrichtung (6.4) zu filtrieren.

Das Verhältnis des Filtrationsvolumens zur Filteroberfläche von 6,33 ml/cm² (entspricht z. B. 1 000 ml bei konventionellem Filter mit 142 mm Durchmesser) ist zwingend einzuhalten. Das Filter darf nicht mit Eluat vorgespült werden. Zur Einhaltung des vorgegebenen Verhältnisses von Filtrationsvolumen zur Filteroberfläche ist mit einem entsprechenden Aliquot weiterzuarbeiten. Je nach der für die Analytik benötigten Eluatmenge sind ggf. mehrere Aliquote unter Einsatz jeweils neuer Filter zu filtrieren. Auf diese Weise gewonnene Filtrate der gleichen Elution werden vereinigt.

Eine Filtrationsgeschwindigkeit von mind. 30 ml/(cm²·h) (entspricht 79 ml/min bei konventionellem Filter mit 142 mm Durchmesser) ist einzuhalten.

ANMERKUNG 1 Bei der Druckfiltration empfiehlt es sich nicht mit dem Maximaldruck zu beginnen sondern den Druck von z. B. 0,1 MPa bis 0,35 MPa langsam zu erhöhen.

Die jeweilige Filtration wird so lange fortgesetzt, bis der gesamte Überstand das Filter passiert hat. Kann die Filtrationsgeschwindigkeit von mind. 30 ml/(cm²·h) nicht eingehalten werden, wird der Filtrationsschritt abgebrochen und ein neues dekantiertes Aliquot des Eluates vor der Filtration zentrifugiert. Dies ist im Prüfbericht zu dokumentieren.

ANMERKUNG 2 Um die Filtrationsgeschwindigkeit einhalten zu können, wird ein vorgeschalteter Zentrifugationsschritt (z. B. 30 min bei 2000 g, möglichst gekühlt) empfohlen. Bei gleichzeitiger Analyse von anorganischen und organischen Stoffanteile kann das für die organische Analyse vorbereitete Zentrifugat (siehe 9.3.2) für die nachfolgende Filtration (Membranfilter nach 6.5) zur anorganischen Analyse verwendet werden.

Sind die vorgegebenen Randbedingungen nicht einhaltbar, sind die Abweichungen und das nach 15 min tatsächlich filtrierte Eluatvolumen, V_E , zu dokumentieren.

ANMERKUNG 3 Falls für die Bewertung der späteren Untersuchungsergebnisse maßgeblich, sollten die elektrische Leitfähigkeit, die Temperatur, der pH-Wert und der DOC unverzüglich gemessen werden.

ANMERKUNG 4 Die oben festgelegten Randbedingungen wurden gewählt, um Eigenfiltrationseffekte zu minimieren, die insbesondere bei feinkörnigen, humusreichen und elektrolytarmen Bodenproben auftreten können. In vielen Fällen bildet sich im Verlauf der Filtration ein sehr feinporiger Filterkuchen, und der Durchgang von Kolloiden durch den Membranfilter sinkt deshalb stark ab. Somit besitzt die Entstehung des Filterkuchens z. B. bei Schwermetallen einen entscheidenden Einfluss auf die mit dem vorliegenden Verfahren bestimmte „Löslichkeit“. Um zu vergleichbaren Ergebnissen zu kommen, wurden deshalb die Faktoren, die die relative Höhe des Filterkuchens bestimmen, berücksichtigt. Die Mächtigkeit des Filterkuchens wird in erster Linie durch den Filterdurchmesser und das Volumen des zu filtrierenden Eluats bestimmt.

9.3.2 Flüssig/Fest-Trennungsschritt zur Untersuchung der mobilisierbaren organischen Stoffanteile

Die suspendierten Feststoffe sind, wie in 9.3.1, etwa 15 min absetzen zu lassen und die überstehende Flüssigkeit ist möglichst vollständig zu dekantieren.

Wird nicht das gesamte dekantierte Eluat (siehe 7.2) benötigt, ist mit einem für die Analytik erforderlichen Aliquot weiterzuarbeiten.