

DIN 19529



ICS 13.060.50

Ersatz für
DIN 19529:2015-12

**Elution von Feststoffen –
Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von
anorganischen und organischen Stoffen bei 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 bûchée pour l'investigation de lixiviation de composants inorganiques et organiques avec un rapport liquide-solide de 2 l/kg

Gesamtumfang 31 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Inhalt

	Seite
Vorwort	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
4 Grundlagen des Verfahrens	7
5 Reagenzien	7
6 Geräte	7
7 Probenvorbehandlung und -vorbereitung	8
7.1 Allgemeines	8
7.2 Vorbereitung der Prüfprobe und Dimensionierung des Versuchsansatzes	8
8 Bestimmung des Wassergehaltes	9
9 Durchführung	9
9.1 Temperatur	9
9.2 Elutionsmittel	9
9.3 Elutionsschritt	9
9.4 Flüssig/Fest-Trennungsschritte	10
9.4.1 Flüssig/Fest-Trennungsschritt zur Untersuchung der mobilisierbaren anorganischen Stoffanteile	10
9.4.2 Flüssig/Fest-Trennungsschritt zur Untersuchung der mobilisierbaren organischen Stoffanteile	11
9.5 Weitere Vorbereitung des Eluats für die Analyse	11
10 Blindwertkontrolle	12
11 Angabe der Ergebnisse	12
12 Prüfbericht	12
13 Präzision	13
Anhang A (informativ) Berechnung der maximalen Zentrifugationsdauer für die organische Analytik	14
A.1 Grundlagen	14
A.2 Berechnungsbeispiel	15
Anhang B (informativ) Verfahrenskenndaten ausgewählter mobilisierbarer anorganischer Stoffanteile	17
Anhang C (informativ) Verfahrenskenndaten ausgewählter mobilisierbarer organischer Stoffanteile	22
C.1 Allgemein	22
C.2 Erster Ringversuch	22
C.3 Zweiter Ringversuch	24
Literaturhinweise	31

Bilder

Bild A.1 — Graphische Darstellung der maximalen Zentrifugationsdauer $t_{\max}$ in Beziehung zur Zentrifugalkraft RCF für die vorstehend beschriebenen Rotormaße	16
--	----

Tabellen

Tabelle 1 — Zusammenhang zwischen Mindesttrockenmasse und Gefäßgröße in Abhängigkeit von der Korngröße	8
Tabelle A.1 — Beispieltabelle für Rotor mit den im Berechnungsbeispiel Gleichung (A.2) beschriebenen Maßen auf der Basis 20 000 g für 30 min	16
Tabelle B.1 — Verfahrenskennndaten Boden	17
Tabelle B.2 — Verfahrenskennndaten Bauschutt — Sulfat	18
Tabelle B.3 — Verfahrenskennndaten Bauschutt — Elemente	18
Tabelle B.4 — Verfahrenskennndaten Hausmüllverbrennungsasche — Salze	19
Tabelle B.5 — Verfahrenskennndaten Hausmüllverbrennungsasche — Elemente	19
Tabelle B.6 — Verfahrenskennndaten Stahlwerkschlacke — Fluorid	20
Tabelle B.7 — Verfahrenskennndaten Stahlwerkschlacke — Elemente	21
Tabelle C.1 — Trübung, Zentrifugation und Filtration	22
Tabelle C.2 — Verfahrenskennndaten	23
Tabelle C.3 — Trübung, pH-Wert und gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)	24
Tabelle C.4 — Verfahrenskennndaten PAK (in µg/l)	25
Tabelle C.5 — Verfahrenskennndaten PCB (in µg/l)	28
Tabelle C.6 — Verfahrenskennndaten MKW (in µg/l)	29
Tabelle C.7 — Verfahrenskennndaten Phenole (in µg/l)	29

Vorwort

Dieses Dokument wurde vom Unterausschuss NA 119-01-02-05 UA „Elutionsverfahren“ im Arbeitsausschuss NA 119-01-02 AA „Abfall- und Bodenuntersuchung (Koordinierung ISO/TC 190; ISO/TC 275, CEN/TC 308, CEN/TC 444, CEN/SABE/ENV)“ im DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW) erarbeitet.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. DIN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Änderungen

Gegenüber DIN 19529:2015-12 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Änderung des Größtkorns von 32 mm auf 22,4 mm zur Anpassung an die europäische Bauproduktennorm EN 16637-3;
- b) Überarbeitung der normativen Verweisungen;
- c) Aufnahme von 0,001 molarer Calciumchlorid-Lösung als Elutionsmittel für Bodenmaterial und Baggergut mit weniger als 10 Volumen% an mineralischen Fremdbestandteilen;
- d) Änderung der zulässigen nominalen Siebweiten der Siebgeräte auf 2 mm, 4 mm, 10 mm und 22,4 mm;
- e) Überarbeitung der Probenvorbehandlung und -vorbereitung;
- f) Änderung der Temperaturspanne von $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ auf 19°C bis 25°C bei der Durchführung des Schüttelversuchs;
- g) der Flüssig/Fest-Trennungsschritt für die anorganischen Stoffanteile wurde präzisiert;
- h) Präzisierung der Schüttelfrequenz;
- i) Präzisierung der Blindwertkontrolle;
- j) Norm redaktionell überarbeitet.

Frühere Ausgaben

DIN 19529: 2009-01, 2015-12

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 Wasser-/Feststoff-Verhältnisse (W/F-Verhältnisse) und erfassen Faktoren, welche die Elution von Stoffen beeinflussen, z. B. pH-Wert, gelöster organischer Kohlenstoff (DOC, en: dissolved organic carbon) bzw. Kolloide.
- 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 diesem Dokument beschriebene Verfahren gehört zur Kategorie 2 „Verfahren zur Übereinstimmungsuntersuchung“.

Dieses Dokument wurde von Fachleuten für Fachleute entwickelt.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Schüttelverfahren zur Bestimmung der Eluierbarkeit von anorganischen und organischen Stoffen aus Feststoffen bei einem W/F-Verhältnis von 2 l/kg Trockenmasse für eine Übereinstimmungsuntersuchung fest. Das Anwendungsspektrum dieses Dokuments 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 nicht geeignet. Feststoffe mit einem Wassergehalt von über 65 % sind nicht Gegenstand dieses Dokuments.

ANMERKUNG 1 Bei Feststoffen mit einem Wassergehalt von über 65 % kann das Säulenverfahren, siehe DIN 19528, angewendet werden.

Zur Untersuchung werden Feststoffe mit einer Korngröße bis 22,4 mm eingesetzt. Feststoffe mit einer Korngröße > 22,4 mm werden gegebenenfalls zerkleinert (siehe dazu Abschnitt 7).

ANMERKUNG 2 Verfahrenskenndaten validierter Parameter siehe Anhang B und Anhang C.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. 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 ISO 5667-3, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 3: Konservierung und Handhabung von Wasserproben*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

DIN und DKE stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

— DIN-TERMinologieportal: verfügbar unter <https://www.din.de/go/din-term/>

— DKE-IEV: verfügbar unter <https://www.dke.de/DKE-IEV>

3.1

Wasser/Feststoff-Verhältnis

W/F-Verhältnis

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

3.2

Laborprobe

Feststoffprobe, die dem Labor übergeben oder von diesem erhalten wird

3.3

Prüfprobe

aus der Laborprobe ggf. durch Aufbereitungsschritte gewonnene Teilprobe, wie sie der Elution unterzogen wird

3.4

Eluat

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

4 Grundlagen des Verfahrens

Die Prüfprobe wird mit dem Elutionsmittel unter festgelegten Bedingungen bei einem W/F-Verhältnis von 2 l/kg Trockensubstanz (TS) für 24 h durch Schütteln eluiert. Das Verfahren liefert wässrige Eluate für nachfolgende Untersuchungen anorganischer und organischer Stoffe.

5 Reagenzien

5.1 Wasser, deionisiert mit einer maximalen Leitfähigkeit von 0,5 mS/m.

5.2 Calciumchlorid, (zur Analyse).

6 Geräte

6.1 Allgemeines

Es ist sicherzustellen, dass durch die verwendeten Geräte weder Blindwerte erzeugt werden noch Verluste z. B. 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 7) $U \cdot \text{min}^{-1}$.

ANMERKUNG Vielkolbenschüttler/Orbitalschüttler können alternativ verwendet werden, sofern die Gleichwertigkeit laborintern nachgewiesen wurde.

6.4 Druckfiltrationsgerät ($< 0,5 \text{ MPa}$).

6.5 Membranfilter, mit einer Porengröße $0,45 \mu\text{m}$, für die Filtration der Eluate zwecks Bestimmung der anorganischen Stoffanteile.

6.6 Glasfaserfilter 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.

6.7 Siebgeräte mit Sieben von 2 mm, 4 mm, 10 mm und 22,4 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 Gebrauchte Zentrifugenbehälter mit rauer Innenfläche können zu verstärkten Sorptionseffekten führen.

6.9 Laborwaage, Fehlergrenzen höchstens 0,1 g.

6.10 Trübungsmessgerät

6.11 Zerkleinerungsvorrichtung, Vorrichtung, die das schonende Zerkleinern des Überkorns ermöglicht, z. B. Backenbrecher mit einer Spaltbreite von etwa 22 mm.

7 Probenvorbehandlung und -vorbereitung

7.1 Allgemeines

Grundsätzlich muss die Laborprobe unverändert im Original untersucht werden. Falls die Rieselfähigkeit nicht gegeben ist, kann eine Lufttrocknung ($< 40\text{ °C}$) bis zu einer Restfeuchte erfolgen, die die nachfolgende Siebung und Probenteilung ermöglicht.

ANMERKUNG 1 Eine Trocknung kann, z. B. bei Feststoffen aus Quellen mit reduzierendem Milieu oder bei organischen Bestandteilen, zu verändertem Elutionsverhalten führen.

Bei Feststoffen mit einem Größtkorn über 22,4 mm muss die Siebfraction $> 22,4\text{ mm}$ schonend gebrochen werden (6.11). Anschließend muss daraus die Körnung 10/22,4 mm abgetrennt werden (6.7). Diese Körnung muss der Siebfraction 0/22,4 mm in dem Massenanteil zugefügt werden, in dem der Anteil $> 22,4\text{ mm}$ in der Ausgangskörnung vorlag. Die so gewonnene Probe stellt die Prüfprobe dar.

Bei stofflich homogenen Feststoffen mit einem Größtkorn $> 22,4\text{ mm}$ kann der Anteil $> 22,4\text{ mm}$ abgesiebt und das Überkorn massenmäßig erfasst und beschrieben werden. Bei der so gewonnenen Fraktion 0/22,4 mm handelt es sich in diesem Fall um die Prüfprobe.

ANMERKUNG 2 Für Feststoffe, bei denen Kontaminationen überwiegend an der Oberfläche vermutet werden, kann nach der Zerkleinerung des Überkorns die daraus gewonnene Fraktion 0/22,4 mm vollständig (inklusive der Fraktion $< 10\text{ mm}$) dem ursprünglichen Siebdurchgang der Laborprobe vor dem Brechen 0/22,4 mm zugefügt werden, um die Belastungen an der Oberfläche vollständig zu erfassen.

Bindige Feststoffe werden zum Zweck der Homogenisierung luftgetrocknet und schonend auf Aggregate $< 4\text{ mm}$ zerkleinert. Die Struktur des Einzelkorngefüges muss erhalten bleiben.

7.2 Vorbereitung der Prüfprobe und Dimensionierung des Versuchsansatzes

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

Die Masse der Prüfprobe muss in Abhängigkeit vom Größtkorn des zu untersuchenden Feststoffs gewählt werden. Nach der Masse der Prüfprobe richtet sich die Dimensionierung des Versuchsansatzes im Hinblick auf die zuzugebende Wassermenge und das Volumen der Gefäße.

Eine Aufteilung der Prüfprobe auf mehrere Gefäße darf erfolgen. Vor der Zentrifugation (siehe 9.4.2) müssen die dekantierten Flüssigkeiten vereinigt werden. Bei einem so entstandenen Gesamtvolumen $> 1\text{ l}$ kann mit einem Aliquot weitergearbeitet werden.

Tabelle 1 — Zusammenhang zwischen Mindesttrockenmasse und Gefäßgröße in Abhängigkeit von der Korngröße

Größtkorn mm	Trockenmasse g	Gefäßgröße l
≤ 2	100 ± 5	0,5
$> 2\text{ bis }10$	$250 \pm 12,5$	1,0
$> 10\text{ bis }22,4$	$1\,000 \pm 50$	5,0
ANMERKUNG Wird für analytische Zwecke ein größeres Eluatvolumen benötigt, kann entsprechend mehr Probenmenge und Elutionsmittel einzusetzen.		

8 Bestimmung des Wassergehaltes

Der Wassergehalt der Prüfprobe muss an einer Teilmenge durch Trocknung bei $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ bis zur Gewichtskonstanz bestimmt und nach Gleichung (1) berechnet werden.

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

Dabei ist

w der Wassergehalt, der feuchten Prüfprobe, dimensionslos;

M_F die Masse der feuchten Prüfprobe in Gramm, g;

M_T die Trockenmasse in Gramm, g.

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

Die Trockenmasse der Prüfprobe muss aus der Masse der eingewogenen, nicht bei $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ getrockneten Prüfprobe (M_T) und aus dem Wassergehalt (w) nach Gleichung (2) berechnet werden:

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

9 Durchführung

9.1 Temperatur

Der Schüttelversuch muss bei einer Temperatur von 19°C bis 25°C durchgeführt werden.

9.2 Elutionsmittel

Das Standard Elutionsmittel ist deionisiertes Wasser nach 5.1.

Ausschließlich für Bodenmaterial (BM) und Baggergut (BG) mit weniger als 10 Volumen% an mineralischen Fremdbestandteilen (siehe DIN 19731) wird eine 0,001 molare Calciumchlorid-Lösung verwendet, die hergestellt wird, indem $0,147 \text{ g CaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (5.2) in Wasser (5.1) gelöst und auf 1 000 ml aufgefüllt werden.

Wenn bei der Untersuchung von Bodenmaterial oder Baggergut Chlorid ein Parameter von Interesse ist, wird empfohlen, deionisiertes Wasser (5.1) als Elutionsmittel einzusetzen oder den blindwertbereinigten Messwert zu verwenden.

ANMERKUNG 1 Wenn die nachfolgende Analytik durch die Verwendung einer Calciumchloridlösung als Elutionsmittel negativ beeinträchtigt werden könnte (z. B. eine Direktinjektion an LC-MS-Systemen), kann alternativ deionisiertes Wasser als Elutionsmittel eingesetzt werden.

ANMERKUNG 2 Die in Anhang B und Anhang C genannten Validierungsdaten gelten auch bei Verwendung von 0,001 molarer Calciumchlorid-Lösung als Elutionsmittel (siehe DIN EN ISO 21268-1).

9.3 Elutionsschritt

WARNHINWEIS — 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.

Die Prüfprobe mit einer Masse, M_F , nach Gleichung (3) entsprechend der Trockenmasse, M_T , nach Tabelle 1 muss in ein Gefäß mit einem geeigneten Volumen nach Tabelle 1 überführt werden.

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

Ein entsprechendes Volumen des Elutionsmittels, V_L , berechnet nach Gleichung (4), muss hinzugefügt werden, 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 muss sichergestellt werden.

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

Dabei ist

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

Das verschlossene Gefäß muss in einen Überkopfschüttler (6.3) gegeben werden.

Anschließend muss $(24 \pm 0,5)$ h bei $(5 \text{ bis } 7) \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ geschüttelt werden.

Es muss sichergestellt werden, dass sich die Feststoffe während der Elution nicht im Gefäß absetzen.

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

9.4 Flüssig/Fest-Trennungsschritte

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

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

Das dekantierte und ggf. zentrifugierte Eluat (siehe Anmerkung 2) muss durch ein $0,45\text{-}\mu\text{m}$ -Membranfilter (siehe 6.5) unter Verwendung einer Druckfiltrationsvorrichtung (6.4) filtriert werden.

Das Verhältnis des Filtrationsvolumens zur Filteroberfläche sollte $6,3 \text{ ml/cm}^2$ (entspricht z. B. 1 000 ml bei konventionellem Filter mit 142 mm Durchmesser) nicht überschreiten. Wenn es zur Erlangung der Blindwertfreiheit notwendig sein sollte, muss der zu verwendende Filter mit Elutionsmittel oder mit Eluat vorgespült werden. Zur Einhaltung des vorgegebenen Verhältnisses von Filtrationsvolumen zur Filteroberfläche muss mit einem entsprechenden Aliquot weitergearbeitet werden. 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 min. $30 \text{ ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ (entspricht 79 ml/min bei konventionellem Filter mit 142 mm Durchmesser) muss eingehalten werden.

ANMERKUNG 1 Bei der Druckfiltration ist es hilfreich, 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 min. $30 \text{ ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ nicht eingehalten werden, wird der Filtrationsschritt abgebrochen und ein neues dekantiertes Aliquot des Eluates vor der Filtration zentrifugiert. Dies muss im Prüfbericht dokumentiert werden.

ANMERKUNG 2 Um die Filtrationsgeschwindigkeit einhalten zu können, ist ein vorgeschalteter Zentrifugationsschritt (z. B. 30 min bei 2 000 g, möglichst gekühlt) hilfreich. Bei gleichzeitiger Analyse von anorganischen und organischen Stoff-