

DIN EN 15192

ICS 13.030.10; 13.080.10

Ersatz für
DIN 19734:1999-01

**Charakterisierung von Abfällen und Boden –
Bestimmung von sechswertigem Chrom in Feststoffen durch
alkalischen Aufschluss und Ionenchromatographie mit photometrischer
Detektion;
Deutsche Fassung EN 15192:2006**

Characterisation of waste and soil –
Determination of Chromium(VI) in solid material by alkaline digestion and ion
chromatography with spectrophotometric detection;
German version EN 15192:2006

Caractérisation des déchets et des sols –
Dosage du chrome VI dans les matériaux solides par digestion alcaline et
chromatographie ionique avec détection spectrophotométrique;
Version allemande EN 15192:2006

Gesamtumfang 28 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN

Nationales Vorwort

Diese Europäische Norm ist die Deutsche Fassung der vom Technischen Komitee CEN/TC 292 „Charakterisierung von Abfällen“ (Sekretariat: Niederlande) des Europäischen Komitees für Normung (CEN) ausgearbeiteten Norm EN 15192, die in Deutsch, Englisch und Französisch herausgegeben wurde.

Die vorbereitenden Arbeiten wurden von der Arbeitsgruppe 3 „Mineralsäure- oder wasserlösliche substanzbezogene Parameter: Analyse und Aufschlussverfahren“ des CEN/TC 292 durchgeführt. Seitens des DIN war an der Erstellung der Europäischen Norm der NA 119-01-02-02 UA „Chemische Verfahren“ beteiligt.

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 10304-3	siehe DIN ISO 10304-3
ISO 11464	siehe DIN ISO 11464
ISO 11465	siehe DIN ISO 11465

Änderungen

Gegenüber DIN 19734:1999-01 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Inhalt von DIN 19734:1999-01 wurde fachlich vollständig übernommen;
- b) Aufbau gegenüber DIN 19734:1999-01 wurde redaktionell verändert.

Frühere Ausgaben

DIN 19734: 1999-01

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 10304-3, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung der gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie — Teil 3: Bestimmung von Chromat, Iodid, Sulfit, Thiocyanat und Thiosulfat*

DIN ISO 11464, *Bodenbeschaffenheit — Probenvorbehandlung für physikalisch-chemische Untersuchungen*

DIN ISO 11465, *Bodenbeschaffenheit — Bestimmung der Trockensubstanz und des Wassergehalts auf Grundlage der Masse — Gravimetrisches Verfahren*

Deutsche Fassung

**Charakterisierung von Abfällen und Boden —
Bestimmung von sechswertigem Chrom in Feststoffen durch
alkalischen Aufschluss und Ionenchromatographie mit
photometrischer Detektion**

Characterisation of waste and soil —
Determination of Chromium(VI) in solid material by alkaline
digestion and ion chromatography with spectrophotometric
detection

Caractérisation des déchets et des sols —
Dosage du chrome VI dans les matériaux solides par
digestion alcaline et chromatographie ionique avec
détection spectrophotométrique

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 6. Oktober 2006 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Management-Zentrum oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

Management-Zentrum: rue de Stassart, 36 B-1050 Brüssel

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
Einleitung.....	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen.....	4
3 Begriffe	4
4 Sicherheitshinweise	4
5 Kurzbeschreibung des Verfahrens	5
6 Geräte.....	6
7 Reagenzien	6
8 Probenvorbehandlung	8
9 Alkalisches Aufschlussverfahren	9
10 Analysenverfahren.....	9
11 Berechnung	12
12 Angabe der Ergebnisse.....	13
13 Prüfbericht.....	13
Anhang A (informativ) Alternative Verfahren zur direkten Bestimmung des Cr(VI) in der alkalischen Aufschlusslösung	14
Anhang B (informativ) Ionenchromatographiesystem	15
Anhang C (informativ) Anforderungen an die Prüfmengenvorbehandlung	16
Anhang D (informativ) Hintergrund der Verfahren zur Bestimmung von Cr(VI) in Feststoffproben	17
D.1 Zusammenfassung der Fachliteratur zu Verfahren zur Bestimmung von Cr(VI) in Feststoffen [6]	17
D.2 Theoretischer kinetischer Hintergrund für gegenseitige Cr(III)-Cr(VI)- Umwandlungen [6]	17
D.3 Besondere Anforderungen bei der Cr(VI)-Bestimmung in Bodenextrakten [7]	19
D.4 Bestimmung von Cr(VI) in Glas	19
D.5 Bestimmung von Cr(VI) in Luftpartikeln.....	19
Anhang E (informativ) Validierung	20
Literaturhinweise	24

Vorwort

Dieses Dokument (EN 15192:2006) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 292 „Charakterisierung von Abfällen“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom NEN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Mai 2007, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Mai 2007 zurückgezogen werden.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

Einleitung

Unter natürlichen Umgebungsbedingungen bestehen Chromverbindungen des dreiwertigen, Cr(III), oder des sechswertigen, Cr(VI), Oxidationszustandes. Cr(III) ist ein bedeutendes Spurenelement für Säugetiere einschließlich des Menschen, hingegen wird bei Cr(VI)-Verbindungen angenommen, dass sie genotoxisch und für Menschen potenziell karzinogen sind. Die gegenseitige Umwandlung drei- und sechswertiger Spezies des Chroms kann während der Probenherstellung/-vorbereitung und Analyse auftreten, diese Prozesse werden jedoch durch Anwendung des von dieser Norm vorgeschriebenen Probenvorbereitungsverfahrens soweit wie möglich eingeschränkt.

1 Anwendungsbereich

Diese Norm beschreibt die Bestimmung von Cr(VI) in festen Abfallmaterialien und im Boden durch alkalischen Aufschluss und Ionenchromatographie mit photometrischer Detektion. Dieses Verfahren kann zum Bestimmen von Cr(VI)-Massenanteilen in Feststoffen ab 0,1 mg/kg angewendet werden.

ANMERKUNG Im Falle einer reduzierenden oder oxidierenden Abfallmatrix kann kein gültiger Cr(VI)-Gehalt gemeldet werden.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente 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).

EN 15002, *Charakterisierung von Abfällen — Herstellung von Prüfmengen aus der Laboratoriumsprobe*

EN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfungen (ISO 3696:1987)*

EN ISO/IEC 17025, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025:2005)*

ISO 11464, *Soil quality — Pretreatment of samples for physico-chemical analyses*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieser Europäischen Norm gelten die folgenden Begriffe.

3.1

alkalischer Aufschluss

Vorgang zum Herstellen einer Lösung aus einer Probe unter basischen Bedingungen, die den betreffenden Analyten enthält. Der alkalische Aufschluss kann zum vollständigen Lösen der Probe führen oder nicht

3.2

Speziesbestimmung

Tätigkeiten zum Messen der Menge einer oder mehrerer individueller chemischer Spezies in einer Probe, z. B. Cr(VI) in einer bestimmten Probe oder Matrix

4 Sicherheitshinweise

Jedem, der sich mit Abfall- und Bodenanalysen beschäftigt, müssen unabhängig vom zu bestimmenden Parameter die mit diesem Material verbundenen typischen Risiken bewusst sein. Abfall- und Bodenproben können gefährliche (z. B. giftige, reaktionsfähige, entflammbare, infektiöse) Stoffe enthalten, die zu einer biologischen und/oder chemischen Reaktion neigen können. Demzufolge wird empfohlen, dass diese Proben mit besonderer Sorgfalt behandelt werden sollten. Die Gase, die durch mikrobiologische oder chemische Aktivität entstehen können, sind potenziell entflammbar und können verschlossene Flaschen unter Druck setzen. Berstende Flaschen können zu gefährlichen Bruchstücken/Splintern, Stäuben und/oder Aerosolen führen. Die nationalen Gesetze und Vorschriften sollten hinsichtlich aller mit diesem Verfahren verbundenen Gefährdungen eingehalten werden.

Jegliche Form von Hautkontakt, Einnahme oder Einatmung von Cr(VI)-Verbindungen ist zu vermeiden. Cr(VI)-Verbindungen sind genotoxisch und für Menschen potenziell karzinogen.

5 Kurzbeschreibung des Verfahrens

5.1 Aufschluss

Diese Norm beschreibt ein alkalisches Aufschlussverfahren zum Extrahieren des Cr(VI) aus löslichen, adsorbierten und gefällten Formen von Chromverbindungen in festen Abfallmaterialien und Boden. Zur quantitativen Bestimmung des Cr(VI)-Gehalts in einer Feststoffmatrix müssen drei Kriterien erfüllt sein:

- 1) die Aufschlusslösung muss alle Spezies des Cr(VI) lösen;
- 2) die Aufschlussbedingungen dürfen keine Reduktion von natürlichem Cr(VI) zu Cr(III) hervorrufen;
- 3) das Verfahren darf keine Oxidation von natürlichem, in der Probe enthaltenem Cr(III) zu Cr(VI) hervorrufen.

Der für dieses Verfahren beschriebene alkalische Aufschluss erfüllt diese Kriterien für ein breites Spektrum von Feststoffmatrizes. Unter den basischen Aufschlussbedingungen wird eine vernachlässigbare Reduktion von Cr(VI) oder Oxidation von natürlichem Cr(III) erwartet. Die Zugabe von Mg^{2+} in einem Phosphatpuffer zur alkalischen Lösung verhindert die Oxidation des dreiwertigen Chroms durch Luft [1], [6], [32].

ANMERKUNG Hintergrundinformationen zu den Verfahren zur Bestimmung von Cr(VI) in Feststoffproben sind in Anhang D und in [4], [5] und [6] angegeben.

5.2 Bestimmung

Die quantitative Bestimmung von Cr(VI) in der alkalischen Aufschlusslösung sollte mit einer geeigneten Technik mit angemessener Genauigkeit erfolgen. Zu diesem Zweck wird die Ionenchromatographie zum Abtrennen des Cr(VI) von Störsubstanzen angewendet. Im Anschluss an diese ionenchromatographische Trennung wird das Cr(VI) photometrisch bei 365 nm (direkte UV-Detektion) oder mit Hilfe der Nachsäulenderivatisierung mit 1,5-Diphenylcarbazid in saurer Lösung bei 540 nm gemessen. Bei der Nachsäulenderivatisierung reagiert das 1,5-Diphenylcarbazid mit Cr(VI) zu dreiwertigem Chrom und Diphenylcarbazon. Diese reagieren unter Bildung eines dreiwertigen Chrom-Diphenylcarbazon-Komplexes, der die charakteristische rotviolette Färbung ($\lambda_{\max} = 540 \text{ nm}$) bildet.

ANMERKUNG 1 Die Wahl des Detektionsverfahrens richtet sich nach der geforderten Nachweisempfindlichkeit. Die direkte UV-Detektion ist weniger empfindlich als die der Nachsäulenderivatisierung mit 1,5-Diphenylcarbazid.

ANMERKUNG 2 Koppelungsverfahren mit ionenchromatographischer Trennung und Bestimmungsmethoden wie Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) oder Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) dürfen angewendet werden, nachdem eine Validierung des gewählten Analysenverfahrens erfolgte.

5.3 Störungen und Fehlerquellen

- Die Anwendung der Ionenchromatographie ist zur Trennung des Cr(VI) von möglichen Störsubstanzen in der alkalischen Aufschlusslösung aus dem Feststoffmaterial notwendig [7] (siehe auch Anhang D.3).
- Bei Abfallstoffen oder Böden, bei denen ein hohes Cr(III)/Cr(VI)-Verhältnis zu erwarten ist, können Ergebnisse des Cr(VI)-Gehalts durch eine verfahrensinduzierte Oxidation beeinflusst sein. Das ist insbesondere in Böden mit hohem Mn-Gehalt zu erwarten die mit gelösten Cr(III)-Salzen oder frisch gefälltem $Cr(OH)_3$ in Kontakt treten [4] (siehe auch Anhang D.2).
- Cr(VI) kann während des Aufschlusses der Probe aufgrund der Reaktion mit Reduktionsmitteln, wie z. B. zweiwertigem Eisen, zu Cr(III) reduziert werden. Dieses Problem wird in dem beschriebenen Verfahren durch die Verwendung einer alkalischen Aufschlusslösung auf ein Mindestmaß begrenzt [6] (siehe auch Anhang D.2).

- Cr(III) kann in heißen alkalischen Lösungen zu Cr(VI) oxidiert werden. Dieses Problem wird in dem beschriebenen Verfahren durch Zugabe von Magnesiumionen zur alkalischen Aufschlusslösung auf ein Mindestmaß eingeschränkt [3], [4], [6], [32] (siehe auch Anhang D.2).
- Überladung der analytischen Säulenkapazität mit hohen Konzentrationen anionischer Spezies (z. B. Chlorid) kann Minderbefunde von Cr(VI) hervorrufen [43].

6 Geräte

6.1 Geräte für den Aufschluss

- Heizplatte mit einem Magnetrührwerk, die thermostatisch geregelt ist, und mit einem Aufschlussgefäß von 250 ml, das mit einer Uhrglasschale bedeckt wird; oder
- Heizblock mit einem Magnetrührwerk, das thermostatisch geregelt ist, und mit einem Aufschlussgefäß von 250 ml, das mit einer Uhrglasschale bedeckt wird.

ANMERKUNG Andere thermostatisch geregelte Geräte für den Aufschluss mit einem Magnetrührwerk können verwendet werden, nachdem eine Validierung durchgeführt wurde.

6.2 Filtriereinrichtung

Für die Verwendung von 0,45-µm-Membranfilter.

6.3 Membranfilter

Porengröße von 0,45 µm, chemisch inert.

6.4 Ionenchromatographiesystem

Alle mit der Probe oder dem Eluentenstrom in Berührung kommenden Bauteile sowie alle Verbindungsschläuche müssen aus inerten Werkstoffen bestehen, z. B. Polyetheretherketon (PEEK) (siehe Anhang B).

6.5 Ionenchromatographische Säule

Die zur Chromatentrennung geeignet ist, mit ausreichender Austauschkapazität.

6.6 Detektorsystem

- UV-Spektralphotometer bei 365 nm; oder
- VIS-Spektralphotometer bei 540 nm für Nachsäulenderivatisierung.

7 Reagenzien

Für die Analyse sind nur Reagenzien von anerkanntem analytischen Reinheitsgrad und Wasser, wie in 7.1 festgelegt, zu verwenden.

7.1 Wasser

Wasser, das den in EN ISO 3696 für Wasser der Qualität 2 gestellten Anforderungen entspricht (elektrische Leitfähigkeit geringer als 0,1 mS/m die einem spezifischen Widerstand größer als 0,01 MΩ m bei 25 °C entspricht). Es wird empfohlen, dass das verwendete Wasser aus einer Wasseraufbereitungsanlage entnommen wird, die Reinstwasser mit einem größeren spezifischen Widerstand als 0,18 MΩ m (von den Herstellern der Wasseraufbereitungsanlagen üblicherweise als 18 MΩ cm angegeben) liefert.

7.2 Schwefelsäure (H_2SO_4), konzentriert, $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 1,84 \text{ g/ml}$, $w(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 98 \%$

7.3 Natriumcarbonat (Na_2CO_3), wasserfrei, $w(\text{Na}_2\text{CO}_3) > 99,9 \%$

7.4 1,5-Diphenylcarbazon ($(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH})_2\text{CO}$), $w((\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH})_2\text{CO}) > 98 \%$

7.5 Aceton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)

7.6 Methanol (CH_4O)

7.7 Kaliumdichromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), $w(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) > 99,9 \%$

Bis zur Massekonstanz bei 110°C trocknen, abkühlen und in einem Exsikkator aufbewahren.

7.8 Natriumhydroxid (NaOH), $w(\text{NaOH}) > 99 \%$

7.9 Magnesiumchloridhexahydrat ($\text{MgCl}_2\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), $w(\text{MgCl}_2\cdot 6 \text{H}_2\text{O}) > 99 \%$

7.10 Dikaliumhydrogenphosphat (K_2HPO_4), $w(\text{K}_2\text{HPO}_4) > 99 \%$

7.11 Kaliumdihydrogenphosphat (KH_2PO_4), $w(\text{KH}_2\text{PO}_4) > 99 \%$

7.12 Bleichromat (PbCrO_4), $w(\text{PbCrO}_4) > 99 \%$

7.13 Diphenylcarbazon-Reagenzlösung

In einem 250-ml-Messkolben 0,125 g 1,5-Diphenylcarbazon (7.4) in 25 ml Aceton (7.5) oder Methanol (7.6) lösen. In ein getrenntes Gefäß 125 ml Wasser geben und langsam 7 ml konzentrierte Schwefelsäure (7.2) zugeben, schwenken um zu mischen und dann abkühlen. Vor der Zugabe der 1,5-Diphenylcarbazonlösung mit z. B. Helium oder Argon 5 min bis 10 min entgasen. Nach dem Vereinigen der Lösungen mit Wasser bis zur Marke auffüllen und weitere 5 min bis 10 min entgasen. Die Reagenzlösung ist fünf Tage stabil.

7.14 Eluentlösung

Eine geeignete Eluentlösung für eine ionenchromatographische Säule (6.5) zum Trennen von Chromat verwenden.

7.15 Alkalische Aufschlusslösung, 0,5 mol/l Natriumhydroxid (NaOH) und 0,28 mol/l Natriumcarbonat (Na_2CO_3).

20,0 g Natriumhydroxid (7.8) in etwa 500 ml Wasser (7.1) lösen. 30,0 g Natriumcarbonat (7.3) zugeben und mischen. Die Lösung quantitativ in einen 1-l-Messkolben überführen. Mit Wasser bis zur Marke auffüllen. Der pH-Wert der Aufschlusslösung muss vor der Verwendung überprüft werden. Der pH-Wert muss mindestens 11,5 betragen. Die Lösung in einer Polyethylenflasche bei Raumtemperatur aufbewahren und jeden Monat frisch herstellen.

7.16 Cr(VI)-Kalibrierlösungen

7.16.1 Cr(VI)-Standard-Stammlösung, 1 000 mg/l Cr(VI)

0,282 9 g Kaliumdichromat (7.7) in 75 ml Wasser (7.1.) in einem 100-ml-Messkolben lösen, mit Wasser (7.1) bis zur Marke auffüllen, den Kolben verschließen und gründlich mischen. Die Lösung in einer Polypropylenflasche für eine Dauer von höchstens einem Jahr aufbewahren.