

DIN EN 17196

ICS 91.100.01

Entwurf

Einsprüche bis 2022-07-06
Vorgesehen als Ersatz für
DIN CEN/TS 17196
(DIN SPEC 18482):2019-03

**Bauprodukte: Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen –
Königswasser-Aufschluss zur anschließenden Analyse von
anorganischen Stoffen;
Deutsche und Englische Fassung prEN 17196:2022**

Construction products: Assessment of release of dangerous substances –
Digestion by aqua regia for subsequent analysis of inorganic substances;
German and English version prEN 17196:2022

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2022-05-06 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an nabau@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Bauwesen (NABau), 10772 Berlin oder Am DIN-Platz, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 45 Seiten

DIN-Normenausschuss Bauwesen (NABau)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17196:2022) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 351 „Bauprodukte – Bewertung der Freisetzung gefährlicher Stoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN (Niederlande) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Gemeinschaftsarbeitsausschuss NA 005-53-01 GA „Gemeinschaftsarbeitsausschuss NABau/NAW, Boden und Grundwasser (SpA zu CEN/TC 351/WG 1 und CEN/TC 351/WG 1/AHG)“ im DIN-Normenausschuss Bauwesen (NABau).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

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 CEN/TS 17196 (DIN SPEC 18482):2019-03 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Ergänzung von Präzisionsdaten des Verfahrens, siehe Abschnitt 10 und Anhang A;
- b) redaktionelle Änderungen.

**Bauprodukte: Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen –
Königswasser-Aufschluss zur anschließenden Analyse von anorganischen Stoffen**

Construction products: Assessment of release of dangerous substances – Digestion by aqua regia for subsequent analysis of inorganic substances

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
Einleitung	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Abkürzungen	7
5 Kurzbeschreibung	8
6 Störungen und Fehlerquellen	8
7 Reagenzien	8
8 Prüfeinrichtung	8
9 Verfahren	10
9.1 Vorbehandlung der Probe	10
9.2 Blindprobe	10
9.3 Verfahren A: Thermische Erhitzung unter Rückflussbedingungen	10
9.4 Verfahren B: Mikrowellenerhitzung mit Temperatursteuerung bei 170 °C bis 180 °C	11
10 Präzisionsdaten	12
11 Prüfbericht	13
Anhang A (informativ) Präzisionsdaten für Königswasserauflösungen	15
Literaturhinweise	21

Tabellen

Tabelle 1 — Typische Werte für die Wiederholpräzision und Vergleichpräzision des Medians	13
Tabelle A.1 — Präzisionsdaten für Aufschlüssen aus Porenbeton	16
Tabelle A.2 — Präzisionsdaten für Aufschlüssen aus Kupferschlacke	16
Tabelle A.3 — Präzisionsdaten für Aufschlüssen aus Beton	17
Tabelle A.4 — Präzisionsdaten für Aufschlüssen aus Polyethylen niedriger Dichte	18
Tabelle A.5 — Präzisionsdaten für Aufschlüssen aus Kohleflugasche (QC Werkstoff)	18
Tabelle A.6 — Leistungskennwerte für die Inhaltsanalyse von Königswasserauflösungen	20

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17196:2022) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 351 „Bauprodukte – Bewertung der Freisetzung gefährlicher Stoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird CEN/TS 17196:2018 ersetzen.

Dieses Dokument wurde im Rahmen eines Normungsauftrages erarbeitet, den die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelsassoziation CEN erteilt haben.

Einleitung

Nach einer umfassenden Auswertung der zur Verfügung stehenden Verfahren zur Inhaltsanalyse von Bauprodukten (CEN/TR 16045 [1]) wurde der Schluss gezogen, dass Multimatrix- und Multielemente-Aufschlussverfahren der Vorzug vor Verfahren zu geben ist, die für einzelne Matrizen oder kleine Gruppen von Matrizen entwickelt wurden. Das bedeutet, dass der Aufschluss von anorganischen Stoffen mittels Königswasser beim Aufschluss von Bauprodukten zur Inhaltsanalyse bevorzugt wird.

Dieses Dokument wurde aus der Arbeit des CEN/TC 292 und CEN/TC 400 übernommen und ist EN 13657 [2] und EN 16174 [3] sehr ähnlich.

Dieses Dokument ist Teil eines modularen horizontalen Ansatzes, der im CEN/TC 351 übernommen wurde. „Horizontal“ bedeutet, dass die Verfahren für ein breites Sortiment an Baustoffen und Produkten mit bestimmten Eigenschaften verwendet werden können. „Modular“ bedeutet, dass sich eine unter diesem Ansatz entwickelte Prüfnorm bei der Beurteilung einer Eigenschaft auf einen bestimmten Schritt und nicht auf die gesamte Messkette (von der Probenahme bis zu Analysen) bezieht. Dieser Ansatz hat die Vorteile, dass Module ohne Gefährdung der genormten Messkette durch bessere Module ersetzt werden können und doppelte Arbeit in unterschiedlichen Technischen Komitees für Produkte weitgehend vermieden wird.

Die Module, die sich auf die im CEN/TC 351 entwickelten Normen beziehen sind in CEN/TR 16220 [4] festgelegt, in dem zwischen den Modulen unterschieden wird. Dieses Dokument gehört zum analytischen Schritt.

Die Nutzung modularer horizontaler Normen impliziert auch die Erstellung von Prüfschemata. Vor der Durchführung einer Prüfung eines bestimmten Bauprodukts zur Bestimmung einzelner Merkmale muss zunächst ein Protokoll entwickelt werden, in dem die anforderungsgerechten Module ausgewählt und als Grundlage für das gesamte Prüfverfahren zusammengestellt werden.

WARNUNG — Anwender dieser Norm sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Die in diesem Dokument verwendeten Reagenzien wirken stark korrosiv und sind teilweise sehr toxisch. Sicherheitsvorkehrungen sind nicht nur aufgrund der stark korrosiven Reagenzien, sondern auch aufgrund hoher Temperatur und hohen Drucks unabdingbar.

Die Anwendung von für den Laboreinsatz geeigneten Mikrowellengeräten mit isolierten und korrosionsbeständigen Sicherheitsvorrichtungen ist erforderlich. Mikrowellengeräte für den Hausgebrauch (Küchengebrauch) sollten nicht verwendet werden, da durch Säuredämpfe ausgelöste Korrosion die Funktion der Sicherheitsvorrichtungen beeinträchtigen und die Abschaltung des Magnetrons des Mikrowellengerätes bei geöffneter Tür verhindern kann, wodurch der Bediener Mikrowellenstrahlung ausgesetzt werden kann.

Alle Verfahren sollten in einem Dunstabzug oder in fremdbelüfteter, geschlossener Ausrüstung durchgeführt werden. Durch die Anwendung stark oxidierender Reagenzien können sich insbesondere bei der Handhabung von Proben mit hohem organischen Anteil explosive organische Zwischenprodukte bilden. Druckbehälter nicht öffnen, bevor sie sich abgekühlt haben. Kontakt mit Chemikalien und gasförmigen Reaktionsprodukten vermeiden.

WICHTIG — Es ist unbedingt erforderlich, dass die Prüfungen nach diesem Dokument von Fachleuten durchgeführt werden.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt Verfahren zur Gewinnung des mit Königswasser aufschließbaren Anteils von Bauprodukten fest. In den Lösungen, die nach diesem Verfahren hergestellt wurden, können mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) oder mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) die folgenden 67 Elemente analysiert werden:

Aluminium (Al), Antimon (Sb), Arsen (As), Barium (Ba), Beryllium (Be), Bismut (Bi), Blei (Pb), Bor (B), Cadmium (Cd), Calcium (Ca), Cäsium (Cs), Cer (Ce), Chrom (Cr), Cobalt (Co), Dysprosium (Dy), Eisen (Fe), Erbium (Er), Europium (Eu), Gadolinium (Gd), Gallium (Ga), Germanium (Ge), Gold (Au), Hafnium (Hf), Holmium (Ho), Indium (In), Iridium (Ir), Kalium (K), Kupfer (Cu), Lanthan (La), Lithium (Li), Lutetium (Lu), Magnesium (Mg), Mangan (Mn), Molybdän (Mo), Natrium (Na), Neodym (Nd), Nickel (Ni), Palladium (Pd), Phosphor (P), Platin (Pt), Praseodym (Pr), Quecksilber (Hg), Rhenium (Re), Rhodium (Rh), Rubidium (Rb), Ruthenium (Ru), Samarium (Sm), Scandium (Sc), Schwefel (S), Selen (Se), Silber (Ag), Silicium (Si), Strontium (Sr), Tellur (Te), Terbium (Tb), Thallium (Tl), Thorium (Th), Thulium (Tm), Titan (Ti), Uran (U), Vanadium (V), Wolfram (W), Ytterbium (Yb), Yttrium (Y), Zink (Zn), Zinn (Sn) und Zirkonium (Zr).

Durch die Verfahren erstellte Lösungen sind für die Analyse von Quecksilber (Hg) mittels Kaltdampf-Atomabsorptions- oder Fluoreszenzspektrometrie (CV-AAS, CV-AFS) geeignet.

Die in diesem Dokument beschriebenen Verfahren sind für Bauprodukte geeignet.

Der Aufschluss mit Königswasser wird die Probe nicht unbedingt völlig zersetzen. Die extrahierten Analytkonzentrationen könnten unter Umständen nicht den Gesamtgehalt in der Probe wiedergeben.

ANMERKUNG Bauprodukte umfassen z. B. mineralische Produkte (S), bituminöse Produkte (B), Metalle (M), Holzprodukte (W), Kunststoffe und Gummi (P), Dichtstoffe und Kleber (A), Farben und Beschichtungen (C), siehe auch CEN/TR 16045.

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).

EN 15936, *Schlamm, behandelter Bioabfall und Abfall — Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) mittels trockener Verbrennung*

EN 16687:2015, *Bauprodukte — Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen — Terminologie*

EN 17087, *Bauprodukte: Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen — Herstellung von Prüfmengen aus der Laborprobe zur Prüfung der Freisetzung und zur Gehaltsanalyse*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach EN 16687:2015 und die folgenden Begriffe.

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

— ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <https://www.iso.org/obp>

— IEC Electropedia: verfügbar unter <https://www.electropedia.org/>

3.1

Analyt

Bestimmungsgröße

Element, Ion oder Verbindung, das/die mit einer analytischen Methode bestimmt werden soll

[QUELLE: EN 16687:2015, 4.1.11]

3.2

Königswasser

Aufschlusslösung, die durch Mischen von einem Teil konzentrierter Salpetersäure und drei Teilen konzentrierter Salzsäure erhalten wird

3.3

Aufschluss

Mineralisierung der organischen Bestandteile einer Probe und Auflösung ihrer mineralischen Anteile (so vollständig wie möglich) bei Reaktion mit einem Reagenzgemisch

Anmerkung 1 zum Begriff: Dies wird üblicherweise mit einer starken konzentrierten Säure wie Königswasser oder Salpetersäure erreicht, um die anorganischen Stoffe für die chemische Analyse zu lösen.

[QUELLE: EN 16687:2015, 3.2.9]

3.4

Aufschlussgefäß

Kolben, in dem die Prüfmenge und die Säurelösung zusammengemischt werden und der Aufschluss stattfindet

3.5

Aufschlusslösung

Lösung, die beim Säureaufschluss einer Probe entsteht

[QUELLE: EN 16687:2015, 3.2.8]

3.6

Trockenmasse

Masseanteil der Probe, der nicht aus Wasser besteht, ausgedrückt als Massenanteil, berechnet aus der Bestimmung des Trockenrückstandes oder Wassergehaltes

[QUELLE: EN 15934:2012, 3.3]

3.7

Mikrowelleneinheit

Mikrowellen-Aufschlussystem (Ofen und zugehörige Ausrüstung)

3.8

Probe

Teilmenge eines Materials, die aus einer größeren Materialmenge ausgewählt wird

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Art und Weise der Auswahl der Probe sollte in einem Probenahmeplan vorgeschrieben sein.

Anmerkung 2 zum Begriff: Der Begriff „Probe“ wird oft mit einer Vorsilbe versehen (z. B. Laborprobe, Untersuchungsprobe), um den Probentyp und/oder den bestimmten Schritt bei der Probenahme anzugeben, auf den sich das erhaltene Material bezieht.

[QUELLE: EN 16687:2015, 3.1.5]

3.9

Laborprobe

Probe oder Teilprobe(n), die dem Laboratorium zugesandt oder von diesem erhalten wird

Anmerkung 1 zum Begriff: Wenn die Laborprobe durch Teilen, Schneiden, Sägen, Kernbohren, Mischen, Trocknen, Mahlen, Aushärten oder durch Kombination dieser Arbeitsschritte weiter vorbereitet wird, ist das Ergebnis die Untersuchungsprobe. Wenn keine Vorbereitung der Laborprobe erforderlich ist, entspricht die Laborprobe der Untersuchungsprobe. Der Untersuchungsprobe wird für die Durchführung der Prüfung/Analyse oder zur Vorbereitung eines Prüfstücks eine Prüfmenge entnommen.

Anmerkung 2 zum Begriff: Die Laborprobe ist die letzte Probe aus Sicht der Probenahme, jedoch die Ausgangsprobe aus Sicht des Labors.

[QUELLE: EN 16687:2015, 3.2.1]

3.10

Untersuchungsprobe

Analyseprobe

Probe, die aus der Laborprobe hergestellt wird und aus der Prüfmengen für die Prüfung oder Analyse entnommen werden

[QUELLE: EN 16687:2015, 3.2.2]

3.11

Prüfmenge

Untersuchungsmenge

aus der Untersuchungsprobe zur Prüfung/Analyse entnommene Menge, üblicherweise von bekannter Masse oder bekanntem Volumen

BEISPIEL 1 Ein Sack mit Gesteinskörnung wird dem Labor geliefert (die Laborprobe). Eine bestimmte Menge der Gesteinskörnung wird für Prüfzwecke getrocknet, woraus die Untersuchungsprobe resultiert. Danach wird die Säule für die Perkulationsprüfung mit einer Prüfmenge der getrockneten Gesteinskörnung gefüllt.

BEISPIEL 2 Ein Stück Bodenbelag wird dem Labor geliefert (die Laborprobe). Zum Zweck des Aufschlusses wird eine bestimmte Menge davon zerkleinert, woraus sich die Untersuchungsprobe ergibt. Von der Untersuchungsprobe wird eine Prüfmenge entnommen, um den Aufschluss durchzuführen. Wenn die Aufschlusslösung danach analysiert wird, z. B. durch ICP-MS, handelt es sich bei der ganzen Menge der Aufschlusslösung um die Untersuchungsprobe und bei der für die Analyse entnommenen Menge um die Prüfmenge.

[QUELLE: EN 16687:2015, 3.2.3]

4 Abkürzungen

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Abkürzungen:

CV-AAS	Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie (en: cold vapour atomic absorption spectrometry)
CV-AFS	Kaltdampf-Atomabsorptionsfluoreszenzspektrometrie (en: cold vapour atomic fluorescence spectrometry)
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma (en: inductively coupled plasma)
MS	Massenspektrometrie
OES	Optische Emissionsspektrometrie (en: optical emission spectrometry)
PFA	Perfluoralkoxyalkan
PTFE	Polytetrafluorethylen

5 Kurzbeschreibung

Eine Prüfmenge wird mittels *Königswasser* nach einem der folgenden Erhitzungsverfahren aufgeschlossen:

- Verfahren A: Sieden unter Rückfluss für 2 h, anschließend ggf. filtrieren und in einem Messkolben das Volumen einstellen;
- Verfahren B: Aufschluss bei $(175 \pm 5) ^\circ\text{C}$ in einer Mikrowelle für (10 ± 1) min in einem verschlossenen Gefäß, anschließend ggf. filtrieren und in einem Messkolben das Volumen einstellen.

ANMERKUNG Im Rahmen der Validierungsprüfung für andere Materialien (Schlamm, Kompost, Boden) wurden keine signifikanten Unterschiede zwischen dem Rückfluss- und dem Mikrowellenverfahren gefunden. Also scheint es nicht erforderlich zu sein, ein bestimmtes Extraktionsverfahren für Bauprodukte vorzuschreiben.

6 Störungen und Fehlerquellen

Aufgrund der Flüchtigkeit einiger Verbindung muss darauf geachtet werden, dass die Probe nicht vor dem Aufschluss erhitzt wird und dass jegliche flüchtigen Reaktionsprodukte, die sich während des Aufschlusses gebildet haben, nicht entweichen.

Hohe Säure- und Lösungskonzentrationen in der Aufschlusslösung können bei der Bestimmung zu Störungen führen.

Eine Kontamination muss vermieden werden. Glas, das z. B. B, Na, K, Al enthält, kann Proben verunreinigen.

Sicherstellen, dass die gesamte Prüfmenge im Aufschlussgefäß gründlich mit der Säuremischung gemischt wird.

Einige relevante Elemente können durch Ausfällung mit anderen in der Aufschlusslösung befindlichen Ionen, z. B. schwer lösliche Chloride, Fluoride und Sulfate, verloren gehen.

7 Reagenzien

Nur analysenreine Säuren und Reagenzien verwenden, um hohe Blindwerte bei nachfolgenden Analysemessungen zu vermeiden.

7.1 Wasser, mit einer spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von nicht mehr als 0,2 mS/m bei 25 °C.

7.2 Salzsäure, molare Konzentration $c(\text{HCl}) = 12 \text{ mol/l}$; Massenkonzentration $\rho = 1,18 \text{ kg/l}$.

Andere Qualitäten dürfen verwendet werden, vorausgesetzt, es wird sichergestellt, dass das Reagenz eine ausreichende Reinheit aufweist, um ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit der nachfolgenden Analyse verwendet zu werden.

7.3 Salpetersäure, $c(\text{HNO}_3) = 16 \text{ mol/l}$, $\rho = 1,4 \text{ kg/l}$.

7.4 Salpetersäure, $c(\text{HNO}_3) = 0,5 \text{ mol/l}$, $\rho = 1,0 \text{ kg/l}$.

35 ml Salpetersäure (7.3) mit Wasser (7.1) auf 1 l verdünnen.

7.5 Entschäumungsmittel, z. B. n-Dodekan ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}$) oder Oktanol ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$) sind geeignet.

8 Prüfeinrichtung

Zur Vermeidung von Kontamination müssen alle Glaswaren und Kunststoffe angemessen gereinigt und gelagert werden.

In Abhängigkeit von der Konzentration des relevanten Elementes muss besonders auf die Reinigung der Gefäße geachtet werden.

8.1 Für Verfahren A genutzte Prüfeinrichtung.

8.1.1 Aufschlussgefäß, temperatur- und druckbeständig sowie fähig, die Mischung aus Probe und Aufschlusslösung aufzunehmen, zum Beispiel ein 250-ml-Glaskolben. Die Innenwand des Gefäßes muss inert sein und darf keine aufzuschließenden Stoffe freisetzen, die über die Reinheitsanforderungen der nachfolgenden Analyse hinausgehen.

Anstelle von Glasgefäßen dürfen Quarzgefäße verwendet werden.

ANMERKUNG Zur Entfernung hartnäckiger Ablagerungen kann es notwendig sein, die Aufschlussgefäße regelmäßig mit einem geeigneten Tensid zu reinigen.

8.1.2 Wassergekühlter Rückflusskühler, an das Aufschlussgefäß (8.1.1) anpassbar. Die Mindestlänge des Kühlers beträgt 340 mm, siehe EN 13657.

8.1.3 Absorptionsgefäß, Auffanggefäß für flüchtige Spezies, in einem offenen Aufschlussystem fähig, eine oder mehr flüchtige Messspezies aufzufangen, an den Rückflusskühler (8.1.2) anpassbar.

8.1.4 Heizgerät, zum Beispiel eine thermostatgesteuerte Heizhaube oder ein Aluminiumblockthermostat.

8.2 Für Verfahren B genutzte Prüfeinrichtung.

8.2.1 Aufschlussgefäß, für den Mikrowellenaufschluss unter Druck, vorzugsweise mit einem Volumen von 100 ml, reagenzien-, temperatur- und druckbeständig sowie fähig, die Mischung aus Probe und Aufschlusslösung aufzunehmen. Das Gefäß muss für die sichere Anwendung im angewendeten Temperatur- und Druckbereich geeignet sein sowie Drücken von mindestens 3 000 kPa standhalten können.

Es müssen Aufschlussgefäße aus PFA, modifiziertem PTFE oder Quarzglas mit einem Sicherheits-Druckfreigabesystem verwendet werden, um eine Explosion des Gefäßes zu vermeiden. Die Innenwand des Gefäßes muss inert sein und darf keine Kontamination in die Aufschlusslösung freisetzen.

ANMERKUNG Zur Entfernung hartnäckiger Ablagerungen kann es notwendig sein, die Aufschlussgefäße regelmäßig mit einem geeigneten Tensid zu reinigen.

8.2.2 Mikrowellenaufschlussystem, korrosionsbeständig und gut belüftet. Für den sicheren Betrieb muss die gesamte Elektronik vor Korrosion geschützt sein.

Ein für den Laboreinsatz geeignetes Mikrowellengerät mit Temperaturfeedbacksteuerungen verwenden.

Das Mikrowellenaufschlussystem muss die Temperatur mit einer Fehlergrenze von $\pm 5^\circ\text{C}$ steuern und die Mikrowellenfeldleistung innerhalb von 2 s der Erfassung automatisch anpassen können. Die Fehlergrenze der Temperatursensoren darf maximal $\pm 2^\circ\text{C}$ sein, einschließlich der abschließenden Reaktionstemperatur von $(175 \pm 5)^\circ\text{C}$. Temperaturfeedbacksteuerungen stellen den primären Leistungsmechanismus für das Verfahren dar. Aufgrund der Variabilität der Probenmatrixarten und der Mikrowellenaufschlussausrüstung (d. h. verschiedene Arten von Gefäßen und Mikrowellenkonstruktionen) ist die Steuerung der Temperatur während des Aufschlusses für eine wiederholbare Mikrowellenerhitzung und vergleichbare Daten von Bedeutung.

Die Genauigkeit des Temperaturmesssystems muss regelmäßig bei erhöhter Temperatur nach den Herstellerangaben kontrolliert werden. Falls die Temperatur um mehr als 2°C von der von einem externen kalibrierten Temperaturmesssystem gemessenen Temperatur abweicht, muss das Mikrowellentemperaturmesssystem kalibriert werden.

8.2.3 Drehteller, mit einer Mindestgeschwindigkeit von 3 min^{-1} .

8.3 Probenbehälter, sowohl Kunststoff- als auch Glasbehälter sind geeignet.

Zur Vermeidung von Kontamination müssen alle Behälter angemessen mit Säure gereinigt und gelagert werden.

8.4 Quantitatives Filterpapier oder Membranfilter, gegenüber *Königswasser* beständig.

8.5 Messkolben, üblicherweise mit einer Nennkapazität von 50 ml oder 100 ml.

8.6 Analysewaage, mit einer Fehlergrenze von 1 mg oder besser.

8.7 Siedehilfen, Siedesteinchen oder Glasperlen, Durchmesser 2 mm bis 3 mm, säuregewaschen.

8.8 Zentrifuge, nach Standardlaborspezifikation.

9 Verfahren

9.1 Vorbehandlung der Probe

Die Korngrößenverteilung der Untersuchungsprobe des (zerkleinerten) Bauproduktes muss einen D_{90} von weniger als 200 μm aufweisen.

ANMERKUNG D_{90} ist der Durchmesser, bei dem 90 % (der Trockenmasse) feiner sind.

Falls nötig, ist die Laboratoriumsprobe des Bauproduktes nach EN 17087 zu verkleinern.

9.2 Blindprobe

Die Reagenzienblindprobe muss neben der Bestimmung mit demselben Verfahren, denselben Mengen aller Reagenzien wie bei der Bestimmung, aber unter Auslassung der Prüfmenge durchgeführt werden.

Die Messung eines Blindwertes wird durchgeführt, um den Beitrag der verwendeten Extraktionslösung, der Glasgeräte und des verwendeten Filterpapiers zu bestimmen. Im Allgemeinen wird der Blindwert nicht korrigiert. Bei einem hohen Blindwert müssen Korrekturmaßnahmen zur Verminderung des Beitrags des Blindwertes ergriffen werden.

9.3 Verfahren A: Thermische Erhitzung unter Rückflussbedingungen

Etwa 3 g der Untersuchungsprobe auf 0,01 g einwiegen und in das 250-ml-Auflösungsgefäß (8.1.1) überführen.

Bei trockenen Proben die Prüfmenge mit etwa 0,5 ml bis 1,0 ml Wasser (7.1) befeuchten und gegebenenfalls beim Mischen ($21 \pm 0,1$) ml Salzsäure (7.2) sowie anschließend ($7 \pm 0,1$) ml Salpetersäure (7.3) zur Vermeidung von Schaumbildung eintropfen. Den Rückflusskühler (8.1.2) an das Auflösungsgefäß (8.1.1) anschließen. Das Absorptionsgefäß (8.1.3) mit etwa 15 ml Salpetersäure (7.4) füllen. Das Absorptionsgefäß an den Rückflusskühler anschließen und bei Raumtemperatur stehen lassen, bis jegliches Sprudeln fast zum Erliegen kommt, damit die langsame Oxidation der organischen Stoffe in der Probe stattfinden kann.

Die Verweildauer bei Raumtemperatur kann einen Einfluss auf die Auflösungsrate des Königswassers haben. Es wird empfohlen, so früh wie möglich mit dem Erhitzen zu beginnen, nachdem die erste starke Reaktion nachgelassen hat.

30 ml *Königswasser* sind nur für die Oxidation von etwa 0,5 g organischem Kohlenstoff ausreichend. Falls Zweifel an der vorhandenen Menge an Kohlenstoff bestehen, die Kohlenstoffmenge in der Probe schätzen oder eine Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs nach EN 15936 durchführen. Falls die Prüfmenge mehr als 0,5 g Kohlenstoff enthält, wie folgt vorgehen.

Die erste Reaktion mit dem *Königswasser* abklingen lassen. Anschließend zusätzlich 1 ml Salpetersäure (7.3) je 0,1 g organischen Kohlenstoffs über 0,5 g hinzufügen. Zu keinem Zeitpunkt mehr als 10 ml Salpetersäure hinzufügen, und vor jedem weiteren Schritt jede Reaktion abklingen lassen.

Das Aufschlussgefäß (8.1.1) an das Heizgerät (8.1.4) anschließen und die Temperatur der Reaktionsmischung auf Rückflussbedingungen erhöhen und $2\text{ h} \pm 10\text{ min}$ lang aufrechterhalten; dabei sicherstellen, dass die Kondensationszone weniger als $1/3$ der Höhe des Rückflusskühlers beträgt. Anschließend abkühlen lassen. Den Inhalt des Absorptionsgefäßes durch den Rückflusskühler in das Reaktionsgefäß geben; dabei das Absorptionsgefäß und den Kühler mit weiteren 10 ml verdünnter Salpetersäure (7.4) spülen.

Etwa 20 ml Wasser hinzufügen, die Probe durch eine säurebeständige Membran oder Filterpapier (8.4) in einen 100-ml-Messkolben filtern und den Filtrerrückstand mit verdünnter Salpetersäure (7.4) waschen. Den Rest des Volumens mit Wasser füllen.

Alternativ kann ein anderes Verfahren angewendet werden, bei dem die Anpassung des Volumens bei immer noch vorhandenem festen Rückstand direkt nach der Extraktion durchzuführen ist, gefolgt von Filtration oder Zentrifugieren eines Probenlösungsaliquotes zur abschließenden Messung.

Die Messlösung ist nun bereit für die Analyse der relevanten Elemente mittels angemessener Elementanalysemethoden.

Falls die Messlösung aufgrund von Niederschlagsbildung Partikel enthält, die Zerstäuber verstopfen oder eine Injektion der Probe in ein Instrument stören können, darf die Probe zentrifugiert oder filtriert werden oder es wird gewertet bis sich der Niederschlag abgesetzt hat.

9.4 Verfahren B: Mikrowellenerhitzung mit Temperatursteuerung bei 170 °C bis 180 °C

Eine Menge von maximal 2 g der Prüfmenge (üblicherweise 0,5 g bis 1 g der trockenen Probe), die maximal 0,5 g organischen Kohlenstoff enthält, auf 0,001 g einwiegen und in das Aufschlussgefäß (8.2.1) überführen.

Die oberen Massegrenzen der Prüfmenge müssen unter Beachtung der Anweisungen des Herstellers berücksichtigt werden.

Die Prüfmenge mit einigen Tropfen Wasser (7.1) befeuchten. Separat ($6 \pm 0,1$) ml Salzsäure (7.2) und ($2 \pm 0,1$) ml Salpetersäure (7.3) hinzufügen und gut durchmischen.

Falls eine starke Reaktion auftritt, die Reaktion vor Verschluss des Gefäßes abklingen lassen. Falls übermäßige Schaumbildung auftritt, einen Tropfen Entschäumungsmittel (7.5) hinzugeben.

Das Aufschlussgefäß nach den Anweisungen des Herstellers verschließen. An allen Positionen des Mikrowellendrehalters (üblicherweise 6, 12, 16 oder 40 Positionen) Probengefäße platzieren. Falls im Vergleich zu den Gefäßpositionen eine geringere Anzahl an Proben zur Verfügung steht, mit derselben Menge an *Königswasser* gefüllte Gefäße ohne Probe platzieren. Dadurch wird dieselbe Mikrowellenenergieabsorption während jedes Aufschlussverfahrens sichergestellt. Bei diesem Verfahren handelt es sich um ein operational definiertes Verfahren, das darauf ausgelegt ist, einen konsistenten Aufschluss von Proben durch spezifische Reaktionsbedingungen zu erreichen. Die Temperatur der Aufschlussmischung in jedem Gefäß muss mit einer Heizrate von etwa 10 °C/min bis 15 °C/min auf 170 °C bis 180 °C erhöht werden und $(10 \pm 1)\text{ min}$ bei 170 °C bis 180 °C bleiben. Auf Raumtemperatur abkühlen lassen.

WARNUNG — Eine zu hohe Temperatursteigerung kann eine starke, exotherme Reaktion in der Aufschlusslösung hervorrufen, die einen starken Druckanstieg und ein Abblasen am Sicherheitsventil zur Folge hat. Es sind Analytverluste möglich.

Am Ende des Mikrowellenprogramms die Gefäße nach den Anweisungen des Herstellers vor deren Entfernung aus dem Mikrowellensystem abkühlen lassen. Die Abkühlung der Gefäße darf durch interne oder externe Kühlgeräte beschleunigt werden.

Nach dem Erreichen der Raumtemperatur prüfen, ob die Versiegelung der Mikrowellengefäße über den Aufschluss intakt geblieben sind. Aufgrund der Vielzahl verschiedener Gefäßgestaltungen ist ein einzelnes Verfahren nicht angebracht.

Jedes Gefäß in einem gut belüfteten Dunstabzug nach den Anweisungen des Herstellers vorsichtig öffnen und entlüften. Etwa 20 ml Wasser hinzugeben. Falls die Lösung nicht klar ist oder falls vermutet wird, dass sie Partikel enthält, die Probe zentrifugieren oder durch einen säurebeständigen Membranfilter oder ein säurebeständiges Filterpapier (8.4) in einen Messkolben filtrieren. Den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure (7.4) waschen und den Rest des Volumens mit Wasser füllen (üblicherweise 50 ml oder 100 ml).

Alternativ darf ein anderes Verfahren angewendet werden, bei dem die Anpassung an das Volumen bei immer noch vorhandenem festem Rückstand direkt nach der Extraktion durchzuführen ist, gefolgt von Filtration oder Zentrifugieren eines Probenlösungsaliquotes zur abschließenden Messung.

Die Messlösung ist nun bereit für die Analyse der relevanten Elemente mittels angemessener Elementanalysemethoden.

Das gesamte in 9.4 beschriebene Verfahren muss innerhalb von 24 h vollendet werden.

10 Präzisionsdaten

Die Leistungskenngrößen des Verfahrens werden aus der Vergleichsvalidierung für anorganische Substanzen [5] nach vorheriger Validierung der Robustheit [6] [7] abgeleitet. Tabelle 1 enthält die resultierenden typischen Werte für die relativen Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichungen als deren beobachteten Bereiche. Der typische Wert wird aus den Vergleichsvalidierungsdaten abgeleitet, indem zunächst die Stoffe mit Messwerten, die zu nah an der Nachweisgrenze (zwischen DTL und MQL) liegen, ausgeschlossen und die Zahlen des Medianwerts gerundet werden. In Anhang A sind die Ergebnisse der Validierungsarbeiten an Aufschlusslösungen nach Matrix und Substanzen aufgeführt. Die Werte in Tabelle 1 stimmen im Allgemeinen gut mit den Validierungsarbeiten, die sich auf den Gehalt von Königswasser aus zugehörigen Werkstoffen beziehen, überein [8] [9] [10] [11].