

DIN EN ISO 15192



ICS 13.080.10

Entwurf

Einsprüche bis 2019-12-25
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 15192:2007-02

**Charakterisierung von Abfällen und Boden –
Bestimmung von sechswertigem Chrom in Feststoffen durch alkalischen
Aufschluss und Ionenchromatographie mit photometrischer Detektion
(ISO 15192:2010);
Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 15192:2019**

Soil quality –

Determination of chromium(VI) in solid material by alkaline digestion and ion chromatography with spectrophotometric detection (ISO 15192:2010);
German and English version prEN ISO 15192:2019

Qualité du sol –

Dosage du chrome(VI) dans les matériaux solides par digestion alcaline et chromatographie ionique avec détection spectrophotométrique (ISO 15192:2010);
Version allemande et anglaise prEN ISO 15192:2019

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2019-10-25 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 naw@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 Wasserwesen (NAW), 10772 Berlin, Saatwinkler Damm 42/43, 13627 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 63 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Nationales Vorwort

Der Text von ISO 15192:2010 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 190 „Soil quality“ der Internationalen Organisation für Normung (ISO) erarbeitet und als prEN ISO 15192:2019 durch das Technische Komitee CEN/TC 444 „Prüfverfahren für die umweltbezogene Charakterisierung fester Matrices“ übernommen, dessen Sekretariat von NEN (Niederlande) gehalten wird.

Für die deutsche Mitarbeit ist der Arbeitskreis NA 119-01-02-02 AK „Elementanalytik“ des Unterausschusses NA 119-01-02-02 UA „Chemische und physikalische Verfahren“ im DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW) verantwortlich.

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.

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

Für die in diesem Dokument zitierten internationalen Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 3696	siehe	DIN ISO 3696
ISO 5725 (all parts)	siehe	DIN ISO 5725 (alle Teile)
ISO 9174:1998	siehe	DIN EN 1233:1996-08
ISO 10304-3:1997	siehe	DIN EN ISO 10304-3:1997-11
ISO 11083:1994	siehe	DIN 38405:1987-05
ISO 11464	siehe	DIN 19747
ISO 11885:2007	siehe	DIN EN ISO 11885:2009-09
ISO 15586:2003	siehe	DIN EN ISO 15586:2004-02
ISO 17294-2:2003	siehe	DIN EN ISO 17294-2:2005-02
ISO/IEC 17025	siehe	DIN EN ISO/IEC 17025

Änderungen

Gegenüber DIN EN 15192:2007-02 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Titel geändert;
- b) Aktualisierung der Normativen Verweisungen;
- c) Ergänzung der Literaturhinweise;
- d) das Dokument wurde redaktionell überarbeitet.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN 19747, *Untersuchung von Feststoffen — Probenvorbehandlung, -vorbereitung und -aufarbeitung für chemische, biologische und physikalische Untersuchungen*

DIN 38405:1987-05, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Anionen (Gruppe D) — Photometrische Bestimmung von Chrom(VI) mittels 1,5-Diphenylcarbazid (D 24)*

DIN EN 1233:1996-08, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von Chrom — Verfahren mittels Atomabsorptionsspektrometrie; Deutsche Fassung EN 1233:1996*

DIN EN ISO 10304-3:1997-11, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung der gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie — Teil 3: Bestimmung von Chromat, Iodid, Sulfit, Thiocyanat und Thiosulfat (ISO 10304-3:1997); Deutsche Fassung EN ISO 10304-3:1997*

DIN EN ISO 11885:2009-09, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES) (ISO 11885:2007); Deutsche Fassung EN ISO 11885:2009*

DIN EN ISO 15586:2004-02, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von Spurenelementen mittels Atomabsorptionsspektrometrie mit dem Graphitrohr-Verfahren (ISO 15586:2003); Deutsche Fassung EN ISO 15586:2003*

DIN EN ISO 17294-2:2005-02, *Wasserbeschaffenheit — Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) — Teil 2: Bestimmung von 62 Elementen (ISO 17294-2:2003); Deutsche Fassung EN ISO 17294-2:2004*

DIN EN ISO/IEC 17025, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien*

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

DIN ISO 5725 (alle Teile), *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Meßverfahren und Meßergebnissen*

— Leerseite —

Charakterisierung von Abfällen und Boden — Bestimmung von sechswertigem Chrom in Feststoffen durch alkalischen Aufschluss und Ionenchromatographie mit photometrischer Detektion (ISO 15192:2010)

Qualité du sol — Dosage du chrome(VI) dans les matériaux solides par digestion alcaline et chromatographie ionique avec détection spectrophotométrique (ISO 15192:2010)

Soil quality — Determination of chromium(VI) in solid material by alkaline digestion and ion chromatography with spectrophotometric detection (ISO 15192:2010)

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokument-Stage: CEN-Umfrage
Dokument-Sprache: D

STD Version 2.9p

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort.....	4
Vorwort.....	5
Einleitung.....	6
1 Anwendungsbereich.....	7
2 Normative Verweisungen.....	7
3 Begriffe.....	7
4 Sicherheitshinweise.....	8
5 Kurzbeschreibung.....	8
5.1 Aufschluss.....	8
5.2 Bestimmung.....	8
5.3 Störungen und Fehlerquellen.....	9
6 Geräte.....	9
7 Reagenzien.....	10
8 Probenvorbehandlung.....	12
9 Alkalisches Aufschlussverfahren.....	12
9.1 Allgemeines.....	12
9.2 Herstellung der Prüflösungen unter Verwendung einer Heizplatte oder eines Heizblocks.....	12
10 Analysenverfahren.....	13
10.1 Allgemeine Angaben.....	13
10.2 Geräteeinstellung.....	13
10.3 Kalibrierung.....	13
10.4 Messung der Prüflösungen.....	14
10.5 Qualitätssicherung.....	14
10.5.1 Allgemeines.....	14
10.5.2 Blindprobenlösung.....	14
10.5.3 Prüfung des Verfahrens.....	14
10.5.4 Parallelproben.....	14
10.5.5 Cr(VI)-Aufstockungs-Proben.....	14
10.5.6 Cr(III)-Aufstockungs-Proben.....	15
10.5.7 Interpretation der Daten der Qualitätssicherung.....	15
11 Berechnung.....	16
12 Angabe der Ergebnisse.....	16
13 Prüfbericht.....	16
Anhang A (informativ) Alternative Verfahren zur direkten Bestimmung des Cr(VI) in der alkalischen Aufschlusslösung.....	18
Anhang B (informativ) Ionenchromatographiesystem.....	19
Anhang C (informativ) Anforderungen an die Prüfmengenvorbehandlung.....	20
Anhang D (informativ) Hintergrund der Verfahren zur Bestimmung von Cr(VI) in Feststoffproben.....	21

D.1	Zusammenfassung der Fachliteratur zu Verfahren zur Bestimmung von Cr(VI) in Feststoffen [12]	21
D.2	Theoretischer kinetischer Hintergrund für gegenseitige Cr(III)-Cr(VI)-Umwandlungen [12]	21
D.3	Besondere Anforderungen bei der Cr(VI)-Bestimmung in Bodenextrakten [13]	23
D.4	Bestimmung von Cr(VI) in Glas	24
D.5	Bestimmung von Cr(VI) in Luftpartikeln	24
Anhang E (informativ) Validierung Ringversuch		25
E.1	Robustheitsstudie	25
E.2	Ringversuch	25
E.3	Bewertung	28
E.4	Bodenproben	28
E.5	Abfallproben	28
Literaturhinweise		29

Europäisches Vorwort

Der Text von ISO 15192:2010 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 190 „Soil quality“ der Internationalen Organisation für Normung (ISO) erarbeitet und als prEN ISO 15192:2019 durch das Technische Komitee CEN/TC 444 „Prüfverfahren für die umweltbezogene Charakterisierung fester Matrices“ übernommen, dessen Sekretariat von NEN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN 15192:2006 ersetzen.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/DIS 15192:2010 wurde von CEN als prEN ISO 15192:2019 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsorganisationen (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird üblicherweise von Technischen Komitees von ISO durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale staatliche und nichtstaatliche Organisationen, die in engem Kontakt mit ISO stehen, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet bei allen elektrotechnischen Themen eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Internationale Normen werden in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Direktiven, Teil 2 erarbeitet.

Die Hauptaufgabe der Fachausschüsse besteht darin, internationale Normen auszuarbeiten. Die von den Fachausschüssen angenommenen Entwürfe internationaler Normen werden den Mitgliedsorganen zur Abstimmung übermittelt. Die Veröffentlichung als internationale Norm bedarf der Zustimmung von mindestens 75 % der Mitgliedsorganisationen, die eine Stimme abgeben.

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

ISO 15192 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 190 *Soil quality*, Unterkomitee SC 3, *Chemical methods and soil characteristics* erarbeitet.

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 Internationaler Norm vorgeschriebenen Probenvorbereitungsverfahrens soweit wie möglich eingeschränkt.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt die Bestimmung von Cr(VI) in festen Abfallmaterialien und im Boden durch alkalischen Aufschluss und Ionenchromatographie mit photometrischer Detektion fest. 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)-Massenanteil berichtet werden.

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).

ISO 3696, *Water for analytical laboratory use — Specification and test methods*

ISO 9174:1998, *Water quality — Determination of chromium — Atomic absorption spectrometric methods*

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

ISO 11885:2007, *Water quality — Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)*

ISO 15586:2003, *Water quality — Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace*

ISO 17294-2:2003, *Water quality — Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS) — Part 2: Determination of 62 elements*

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

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

alkalischer Aufschluss

Vorgang zum Herstellen einer Lösung aus einer Probe unter basischen Bedingungen, die den betreffenden Analyten enthält

Anmerkung 1 zum Begriff: 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

BEISPIEL Cr(VI) in einer bestimmten Probe oder Matrix.

4 Sicherheitshinweise

SICHERHEITSVORKEHRUNGEN — 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. 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/Splittern, 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

5.1 Aufschluss

Diese Internationale 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)-Massenanteils in einer Feststoffmatrix müssen drei Kriterien erfüllt sein:

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

Der in diesem internationalen Standard 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 [7], [12], [38].

ANMERKUNG Hintergrundinformationen zu den Verfahren zur Bestimmung von Cr(VI) in Feststoffproben sind in Anhang D und in [10], [11] und [12] 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 Ultraviolett-(UV)-Detektion] oder mithilfe der Nachsäulenderivatisierung mit 1,5-Diphenylcarbazon in saurer Lösung bei 540 nm gemessen. Bei der Nachsäulenderivatisierung reagiert das 1,5-Diphenylcarbazon 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-Diphenylcarbazon.

ANMERKUNG 2 Koppelungsverfahren mit ionenchromatographischer Trennung und Bestimmungsmethoden wie Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP/MS) oder Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) können angewendet werden, nachdem eine Validierung des gewählten Analyseverfahrens 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 [13] (siehe auch 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 Mangan-(Mn)-Gehalt zu erwarten die mit gelösten Cr(III)-Salzen oder frisch gefälltem Cr(OH)₃ in Kontakt treten [10] (siehe auch 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 [12] (siehe auch D.2).

Cr(III) kann in heißen alkalischen Lösungen zu Cr(VI) oxidiert werden. Dieses Problem wird in dem beschriebenen Verfahren durch Zugabe von Magnesium-Ionen zur alkalischen Aufschlusslösung auf ein Mindestmaß eingeschränkt [9], [10], [12] und [38] (siehe auch D.2).

Überladung der analytischen Säulenkapazität mit hohen Konzentrationen anionischer Spezies (z. B. Chlorid) kann Minderbefunde von Cr(VI) hervorrufen [49].

6 Geräte

Übliche Laborgeräte sowie Folgendes:

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 ein 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 Verbindungs-schläuche müssen aus inerten Werkstoffen bestehen, z. B. Polyetheretherketon (PEEK) (siehe Anhang B).

6.5 Ionenchromatographische Säule, die zur Chromattrennung geeignet ist, mit ausreichender Austauschkapazität.

6.6 Detektorsystem, ultraviolett/sichtbares Licht (UV-/VIS)-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 ISO 3696 für Wasser der Qualität 2 gestellten Anforderungen entspricht (elektrische Leitfähigkeit geringer als $0,1 \text{ mS/m}^{-1}$ die einem spezifischen Widerstand größer als $0,01 \text{ M}\Omega\cdot\text{m}$ bei 25°C entspricht). Es wird empfohlen, dass das verwendete Wasser aus einer Wasseraufbereitungsanlage entnommen wird, die Reinstwasser mit einem größeren spezifischen Widerstand als $0,18 \text{ M}\Omega\cdot\text{m}$ (von den Herstellern der Wasseraufbereitungsanlagen üblicherweise als $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ angegeben) liefert.

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

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

7.4 1,5 Diphenylcarbazon [$(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH})_2\text{CO}$], $w[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH})_2\text{CO}] > 98 \%$.

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

7.6 Methanol (CH_3OH).

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 $0,125 \text{ g}$ 1,5-Diphenylcarbazon (7.4) in 25 ml Aceton (7.5) oder Methanol (7.6) lösen. In ein separates Gefäß 125 ml Wasser (7.1) geben und dann 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, wenn diese bei 2°C im Dunkeln gelagert wird.

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 geprüft 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.

Alternativ kann eine handelsübliche Standardlösung mit einer zertifizierten Cr(VI)-Konzentration, die auf nationale Normale rückführbar ist, verwendet werden. Das vom Hersteller angegebene Verfallsdatum bzw. die empfohlene Nutzungsdauer ist einzuhalten.

7.16.2 Cr(VI)-Standard-Arbeitslösung, 10 mg/l Cr(VI).

Exakt 10,0 ml der Cr(VI)-Standard-Stammlösung (7.16.1) in einen 1-l-Messkolben pipettieren, mit Wasser (7.1) bis zur Marke auffüllen, den Kolben verschließen und gründlich mischen. Diese Lösung monatlich frisch herstellen.

7.16.3 Cr(VI)-Kalibrierlösungen.

Es ist eine Reihe von mindestens fünf Kalibrierlösungen durch Verdünnen der Cr(VI)-Standard-Arbeitslösung mit einer 1 + 1 verdünnten alkalischen Aufschlusslösung (7.15) herzustellen. Dazu 25 ml der alkalischen Aufschlusslösung (7.15) in einem 50-ml-Messkolben vorlegen, das entsprechende Volumen an Cr(VI)-Standard-Arbeitslösung (7.16.2) pipettieren, mit Wasser (7.1) bis zur Marke auffüllen, den Kolben verschließen und gründlich durchmischen. Diese Kalibrierlösungen täglich frisch herstellen.

7.16.4 Cr(VI)-Aufstockungslösungen.

Die Cr(VI)-Standard-Arbeitslösung (7.16.2) kann zum Aufstocken der Proben verwendet werden.

7.17 Phosphatpufferlösung, 0,5 mol/l Dikaliumhydrogenphosphat (K_2HPO_4) und 0,5 mol/l Kaliumdihydrogenphosphat (KH_2PO_4), pH 7.

87,09 g K_2HPO_4 (7.10) und 68,04 g KH_2PO_4 (7.11) in etwa 700 ml Wasser (7.1) lösen und zum Durchmischen schwenken. Die Lösung quantitativ in einen 1-l-Messkolben überführen. Mit Wasser (7.1) bis zur Marke auffüllen.

7.18 Magnesiumchloridlösung.

85,4 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (7.9) in einem 100-ml-Messkolben lösen, mit Wasser (7.1) bis zur Marke auffüllen, den Kolben verschließen und gründlich mischen.

7.19 Chromchloridhexahydrat ($\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), $w(\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}) > 96 \%$.

7.20 Cr(III)-Aufstockungslösung

Es ist eine handelsübliche Standardlösung mit einer zertifizierten Cr(III)-Konzentration zu verwenden, z. B. 1 000 mg/l Cr(III), die auf nationale Normale rückführbar ist. Das vom Hersteller angegebene Verfallsdatum bzw. die empfohlene Nutzungsdauer ist einzuhalten.

Alternativ eine angemessene bekannte Menge Chromchloridhexahydrat (7.19) in Wasser (7.1) in einem 100-ml-Messkolben lösen, bis zur Marke mit Wasser auffüllen, den Kolben verschließen und gründlich mischen. Die Lösung in einer Polypropylenflasche für eine Dauer von höchstens einem Jahr aufbewahren. Vor der Verwendung ist die Chromkonzentration der Aufstocklösung zu bestimmen.

8 Probenvorbehandlung

Die Bodenproben müssen mit geeigneten Geräten genommen und in Behälter gegeben werden, die keinen nichtrostenden Stahl enthalten (z. B. Kunststoff, Glas).

Die Proben müssen bis zur Analyse in einem feldfeuchten Zustand bei $(4 \pm 2)^\circ\text{C}$ aufbewahrt werden. Abfallproben müssen entsprechend EN 15002 und Bodenproben nach ISO 11464 homogenisiert werden. Bodenproben sollten vorzugsweise vor dem Aufschluss luftgetrocknet werden.

Bei festem Abfall und Boden ist eine Korngrößenreduzierung unter $250 \mu\text{m}$ notwendig, insbesondere wenn vermutet wird, dass Cr(VI) in der Probenmatrix eingeschlossen ist, das Erwärmen und der Kontakt mit nichtrostendem Stahl ist jedoch zu vermeiden.

Nach dem Aufschluss muss die Probenlösung möglichst bald analysiert werden.

ANMERKUNG Cr(VI) erwies sich in feldfeuchten Bodenproben nach dem Zeitpunkt der Probenahme mindestens 30 Tage stabil. Außerdem hat sich gezeigt, dass Cr(VI) in der alkalischen Aufschlusslösung bis zu 7 Tage nach dem Aufschluss aus dem Boden stabil ist [8].

9 Alkalisches Aufschlussverfahren

9.1 Allgemeines

Zum Herstellen der Prüflösungen zur Bestimmung von Cr(VI) in festen Abfallmaterialien und Boden ist entweder das in 9.2 vorgeschriebene Heizplattenverfahren oder das Heizblockverfahren anzuwenden.

9.2 Herstellung der Prüflösungen unter Verwendung einer Heizplatte oder eines Heizblocks

9.2.1 Die Temperatureinstellung ist durch Herstellen und Überwachen einer Temperaturblindprobe (ein mit 50 ml Aufschlusslösung gefülltes 250-ml-Gefäß) anzupassen. Es ist eine Temperatur der Aufschlusslösung von $(92,5 \pm 2,5)^\circ\text{C}$ aufrechtzuerhalten. Die Lösung darf nicht siedend oder bis zur Trockne eindampfen.

9.2.2 $(2,5 \pm 0,1)$ g der Prüfmenge, Einwaage auf 0,1 mg, in ein sauberes 250-ml-Aufschlussgefäß überführen.

ANMERKUNG Werden sehr hohe Konzentrationen von Cr(VI) erwartet, kann eine geringere repräsentative Prüfmenge verwendet werden.

9.2.3 Zu jeder Probe (50 ± 1) ml der alkalischen Aufschlusslösung (7.15), gemessen mit einem Messzylinder, sowie 1 ml Magnesiumchloridlösung (7.18) mit etwa 400 mg MgCl_2 und 0,5 ml der

Phosphat-pufferlösung (7.17) geben. Alle Aufschlussgefäße bedecken. Bei Verwendung eines Heizblocks können Rück-flusskühler verwendet werden.

9.2.4 Die Proben unter stetigem Rühren auf $(92,5 \pm 2,5)^\circ\text{C}$ erwärmen und anschließend mindestens 60 min unter fortgesetztem stetigen Rühren bei dieser Temperatur halten.

9.2.5 Jede Lösung auf Raumtemperatur abkühlen. Die Inhalte quantitativ in die Filtriereinrichtung (6.2) überführen, dabei das Aufschlussgefäß dreimal mit kleinen Mengen Wasser (7.1) ausspülen. Durch einen $0,45\text{-}\mu\text{m}$ -Membranfilter (6.3) filtrieren. Die Filtriereinrichtung (6.2) mit Wasser (7.1) spülen und das Filtrat quantitativ in einen 100-ml-Messkolben überführen, und mit Wasser (7.1) bis zur Marke auffüllen.

ANMERKUNG Alternativ kann die Probe zentrifugiert oder absetzen gelassen werden.

10 Analysenverfahren

10.1 Allgemeine Angaben

Das genormte Verfahren für die Bestimmung von Cr(VI) in alkalischer Aufschlusslösung ist das in diesem Abschnitt beschriebene Verfahren der Ionenchromatographie mit photometrischer Detektion.

ANMERKUNG In bestimmten Fällen ist die direkte Bestimmung von Cr(VI) in der alkalischen Aufschlusslösung möglich (siehe Anhang A).

10.2 Geräteeinstellung

10.2.1 Den Ionenchromatograph entsprechend den Herstelleranweisungen einrichten.

10.2.2 Den Durchfluss der Eluentlösung (7.14) auf einen Wert einstellen, der mit den verwendeten Säulen kompatibel ist (üblicherweise $0,3\text{ ml/min}$ bis 1 ml/min).

10.2.3 Für die Nachsäulenderivatisierung das Verhältnis von Eluentlösung und Reagenz-Durchflüssen optimieren oder die Schwefelsäure-Konzentration der Diphenylcarbazid-Reagenzlösung (7.13) so einstellen, dass sich das beste Signal- zu Hintergrundverhältnis ergibt. Es ist wichtig, dass das Verhältnis der Eluentlösungs- und Reagenzlösungsdurchflüsse konstant gehalten wird, dass der Gesamtdurchfluss nicht die Obergrenze des Durchflusses für den Detektor überschreitet und dass das Diphenylcarbazid-Reagenz im Überschuss vorliegt. Ein typischer Wert für das Verhältnis zwischen Eluentlösungs- und Reagenzlösungsdurchflüssen ist 3:1. Nach Einstellung der Durchflüsse das Gerät zur Gleichgewichtseinstellung 15 min laufen lassen.

10.2.4 Bei direkter Detektion zur Messung den UV-/VIS-Detektor im Bereich von 355 nm bis 375 nm, vorzugsweise bei 365 nm, einstellen.

Bei der Nachsäulenderivatisierung mit 1,5-Diphenylcarbazid zur Messung den VIS-Detektor im Bereich von 530 nm bis 550 nm, vorzugsweise bei 540 nm, einstellen.

10.3 Kalibrierung

10.3.1 Ein geeignetes Volumen ($20\text{ }\mu\text{l}$ bis $250\text{ }\mu\text{l}$), z. B. $50\text{ }\mu\text{l}$, von jeder Kalibrierlösung (7.16.3) in das Ionenchromatographiesystem (6.4) einspritzen.

10.3.2 Die Extinktion für jede der Kalibrierlösungen entweder mittels der Peakhöhen oder Peakflächenmodus bestimmen.

10.3.3 Eine Kalibriergerade durch Auftragen der Peakhöhe oder Peakfläche als Funktion der Kalibrierlösungskonzentration unter Anwendung einer linearen Regressionsanalyse mittels geeigneter Software erstellen.

10.4 Messung der Prüflösungen

10.4.1 Ein geeignetes Volumen, z. B. 50 µl, der gefilterten Prüflösungen (9.2) in das Ionenchromatographiesystem einspritzen.

10.4.2 Die Konzentrationen des Cr(VI) in den Prüflösungen (9.2) durch Vergleich mit der Kalibrierkurve (10.3.3) bestimmen.

10.4.3 Wenn höhere Konzentrationen an Cr(VI) als die der höchsten Kalibrierlösung gefunden werden, den Extrakt mit einer 1 + 1 verdünnten alkalischen Aufschlusslösung (7.15) verdünnen, um die Prüflösungen auf den linearen Bereich einzustellen, und die Analyse wiederholen. Bei der Berechnung der Massenkonzentration des Cr(VI) im untersuchten Material die Verdünnung berücksichtigen.

ANMERKUNG Bei Proben mit vermuteten sehr hohen Konzentrationen an Cr(VI) kann es erforderlich sein, die Prüflösungen vor der ersten Analyse zu verdünnen. Falls nicht kann eine Überladung des Diphenylcarbazid-Reagenz eintreten und es entwickelt sich keine Farbe.

10.5 Qualitätssicherung

10.5.1 Allgemeines

Anwendung von folgenden Analysen-Qualitätssicherungsproben (QC-Proben) bei jeder Proben-Charge wie unten beschrieben.

10.5.2 Blindprobenlösung

Zur Beurteilung der Verunreinigung der Laborglasgeräte und/oder Reagenzien ist parallel zur Behandlung der Untersuchungsproben mindestens eine Blindprobenlösung nach dem gleichen Aufschlussverfahren wie für die Untersuchungsproben, jedoch unter Weglassen der Prüfmenge, herzustellen. Sofern eine Verunreinigung festgestellt wird, ist das Verfahren zu überprüfen bis die Menge an Cr(VI) vernachlässigbar ist, und die Aufschlüsse sind zu wiederholen.

Diese Blindprobenlösungen sind mindestens einmal in jeder Messreihe zu analysieren.

10.5.3 Prüfung des Verfahrens

Eine Cr(VI)-Standardlösung herstellen, die aus einer Stammlösung angefertigt wird, die von einer anderen Quelle als die zum Herstellen der Kalibrierlösungen verwendete Stammlösung bezogen wurde. Parallel zur Behandlung der Untersuchungsproben ist mit dieser Cr(VI)-Standardlösung mindestens eine Blindprobenlösung nach dem gleichen Aufschlussverfahren wie für die Untersuchungsproben, jedoch unter Weglassen der Prüfmenge, herzustellen. Eine derartige QC-Probe ist bei jeder Charge anzuwenden.

Eine Cr(III)-Standardlösung aus der Cr(III)-Aufstockungslösung (7.20) herstellen. Parallel zur Behandlung der Untersuchungsproben ist mit dieser Cr(III)-Standardlösung mindestens eine Blindprobenlösung nach dem gleichen Aufschlussverfahren wie für die Untersuchungsproben, jedoch unter Weglassen der Prüfmenge, herzustellen. Eine derartige QC-Probe ist bei jeder Charge anzuwenden.

10.5.4 Parallelproben

Zum Abschätzen der Präzision des Verfahrens sind Parallelproben mit einer Häufigkeit von mindestens 1 Parallelprobe je 20 Proben oder mindestens einer je Probencharge anzuwenden.

10.5.5 Cr(VI)-Aufstockungs-Proben

Zum Abschätzen der Genauigkeit des Verfahrens im Verhältnis zu möglichen Reduktionsvorgängen sind routine-mäßig aufgestockte Proben mit löslichen Verbindungen [z. B. $K_2Cr_2O_7$, (7.7)] anzuwenden.

Aufgestockte Proben bestehen aus einem Feststoffmaterial, dem bekannte Mengen an Cr(VI) zugegeben wurden.

Aufstockungen der Matrix mit Lösungen vor dem Aufschluss sollten mit einer Häufigkeit (von mindestens einer je Probencharge) analysiert werden. Die Matrixaufstockung wird anschließend dem Aufschlussvorgang unterzogen. Matrixaufstockungen sollten häufiger analysiert werden, wenn sich bei der Sichtprüfung herausstellt, dass die Probeneigenschaften innerhalb der Analysencharge wesentlichen Schwankungen unterliegen.

Zur Bewertung des Lösens sämtlicher Cr(VI)-Spezies während des Aufschlussvorgangs kann eine unlösliche Aufstockung [z. B. PbCrO_4 , (7.12)] verwendet werden.

Die Wiederfindungsrate von Cr(VI) der aufgestockten Probe kann zur Beurteilung der folgenden Kriterien (siehe 5.1) verwendet werden:

- die Aufschlusslösung muss sämtliche Cr(VI)-Spezies gelöst haben;
- die Bedingungen des Aufschlusses dürfen keine Reduzierung von ursprünglich Cr(VI) zu Cr(III) bewirkt haben.

10.5.6 Cr(III)-Aufstockungs-Proben

Zum Abschätzen der Genauigkeit des Verfahrens hinsichtlich der Probencharge sind routinemäßig die Cr(III)-Aufstockungslösung (7.20) zu messen und prozentuale Wiederfindungsraten von Cr(VI) der aufgestockten Probe, bezogen auf die Zugabe von Cr(III), zu ermitteln. Aufgestockte Proben bestehen aus einem Feststoffmaterial, dem bekannte Mengen an Cr(III) zugegeben wurden.

Die Wiederfindungsrate von Cr(III) der aufgestockten Probe kann zur Beurteilung des Risikos einer durch das Verfahren bedingten Oxidation von ursprünglich in der Probe enthaltenem Cr(III) zu Cr(VI) verwendet werden.

10.5.7 Interpretation der Daten der Qualitätssicherung

Wenn das in 10.5.3 durchgeführte Verifizierungsverfahren und die in 10.5.5 und 10.5.6 ermittelten Wiederfindungsraten der aufgestockten Proben die Laborkriterien erfüllen, kann das Ergebnis der Analyse als gültig angesehen werden.

ANMERKUNG 1 Nach dem USEPA-Verfahren 3060A [26] sind in Boden, Schlamm, Sedimenten und ähnlichen Abfallmaterialien Cr(VI)-Wiederfindungsraten in einem Bereich von 75 % bis 125 % annehmbar.

Sofern das in 10.5.3 durchgeführte Verifizierungsverfahren die Laborkriterien erfüllt, aber die in 10.5.5 und 10.5.6 ermittelten Wiederfindungsraten der aufgestockten Proben die Laborkriterien nicht erfüllen, ist eine Bestimmung der Reduktions-/Oxidationstendenz der Probenmatrix erforderlich.

ANMERKUNG 2 Das kann durch die Charakterisierung jeder Probe hinsichtlich zusätzlicher analytischer Parameter, wie beispielsweise pH-Wert, zweiwertiges Eisen, Sulfiden, Gehalt an organischem Kohlenstoff und des Oxidations-Potenzials erreicht werden. Durch die Analyse dieser zusätzlichen Parameter lässt sich die Neigung von Cr(VI) nachweisen, in den nicht aufgestockten Proben vorhanden zu sein oder nicht, und sie unterstützt die Auswertung der QC-Daten bei Wiederfindungsraten der Aufstockungs-Matrix, die außerhalb der üblicherweise annehmbaren Kriterien für Gesamtmetalle liegen.