

DIN EN 196-10

ICS 91.100.10

**Prüfverfahren für Zement –
Teil 10: Bestimmung des Gehaltes an wasserlöslichem Chrom (VI) in
Zement;
Deutsche Fassung EN 196-10:2006**

Methods of testing cement –

Part 10: Determination of the water-soluble chromium (VI) content of cement;
German version EN 196-10:2006

Méthodes d'essais des ciments –

Partie 10: Détermination de la teneur du ciment en chrome (VI) soluble dans l'eau;
Version allemande EN 196-10:2006

Gesamtumfang 42 Seiten

Normenausschuss Bauwesen (NABau) im DIN

Nationales Vorwort

Diese Europäische Norm wurde von CEN/TC 51 „Zement und Baukalk“ (Sekretariat: Belgien) ausgearbeitet.

Im DIN Deutsches Institut für Normung e. V. ist hierfür der NA 005-07-13 AA „Zement“ des Normenausschusses Bauwesen (NABau) zuständig.

Deutsche Fassung

Prüfverfahren für Zement —
Teil 10: Bestimmung des Gehaltes an wasserlöslichem
Chrom (VI) in Zement

Methods of testing cement —
Part 10: Determination of the water-soluble chromium (VI)
content of cement

Méthodes d'essais des ciments —
Partie 10: Détermination de la teneur du ciment en
chrome VI soluble dans l'eau

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 19. Juni 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	4
Einleitung.....	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen.....	6
3 Allgemeine Prüfanforderungen	7
3.1 Anzahl der Prüfungen	7
3.2 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision.....	7
3.3 Angabe von Massen, Volumina, Faktoren und Gehalten	7
3.4 Blindwertbestimmungen	7
4 Reagenzien.....	8
5 Geräte.....	8
6 Vorbereitung einer Zementprobe für die Prüfung	10
7 Durchführung des Extraktionsverfahrens	10
7.1 Kurzbeschreibung	10
7.2 Herstellung des Mörtels	10
7.3 Filtration.....	11
8 Bestimmung des Chrom(VI)	11
8.1 Allgemeines	11
8.2 Bestimmung der Extinktion ohne Oxidation.....	12
8.3 Bestimmung der Extinktion mit Oxidation	13
9 Berechnung und Angabe der Ergebnisse	14
9.1 Berechnung	14
9.2 Angabe der Ergebnisse.....	14
10 Prüfbericht.....	14
11 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision.....	14
Anhang A (normativ) Bewertung der Übereinstimmung von Zement mit dem in der Richtlinie 2003/53/EG angegebenen Grenzwert für den Gehalt an wasserlöslichem sechswertigem Chrom	15
Vorwort	15
A.1 Anwendungsbereich	15
A.2 Normative Verweisungen.....	16
A.3 Begriffe	16
A.4 Werkseigene Produktionskontrolle durch den Hersteller	17
A.5 Aufgaben der Nachweisstelle.....	19
A.6 Übereinstimmungskriterien	22
A.7 Bewertung der Übereinstimmung	22
A.8 Maßnahmen bei Nichtübereinstimmung	24
A.9 Anforderungen an Auslieferungsstellen	25
Anhang B (informativ) Hinweise für die Anwendung dieser Europäischen Norm auf die Bestimmung des Gehaltes an wasserlöslichem Chrom(VI) in zementhaltigen Zubereitungen	26
B.1 Einleitung.....	26
B.2 Extraktionsverfahren	26
B.3 Filtrationsverfahren	27
B.4 Berechnung und Angabe der Ergebnisse.....	27
B.5 Bewertung der Übereinstimmung	28

Anhang C (informativ) Hinweise für die Anwendung von Eignungsprüfungen (1) mit dem Zementleim-Extraktionsverfahren auf der Grundlage von DS 1020	29
C.1 Zweck und Anwendungsbereich	29
C.2 Prinzip	29
C.3 Reagenzien	29
C.4 Geräte	30
C.5 Durchführung	30
C.6 Berechnung der Ergebnisse	31
C.7 Angabe der Ergebnisse	31
C.8 Präzision und Genauigkeit	31
C.9 Bericht	31
Anhang D (informativ) Hinweise für die Anwendung von Eignungsprüfungen (2) mit dem Zementleim-Extraktionsverfahren auf der Grundlage von TRGS 613	32
D.1 Bedeutung und Anwendung	32
D.2 Grundlagen des Verfahrens	32
D.3 Geräte	32
D.4 Materialien	33
D.5 Erstellung einer Kalibrierkurve	33
D.6 Vorbereitung der Probe und Analyse	34
D.7 Auswertung	34
D.8 Gesundheit und Sicherheit	35
Anhang E (informativ) Hinweise zur photometrischen Bestimmung des Chromat-Reduktionsvermögens in Zementen	36
Vorwort	36
E.1 Kurzbeschreibung	36
E.2 Anwendungsbereich	36
E.3 Geräte	36
E.4 Reagenzien	37
E.5 Durchführung	38
E.6 Berechnungen	38
E.7 Ergebnis	39
E.8 Kontrolle des Instrumentes	39
Literaturhinweise	40

Vorwort

Dieses Dokument (EN 196-10:2006) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 51 „Zement und Baukalk“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom IBN gehalten wird.

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

Diese Europäische Norm zu Prüfverfahren für Zement besteht aus den folgenden Teilen:

EN 196-1, *Prüfverfahren für Zement — Teil 1: Bestimmung der Festigkeit*

EN 196-2, *Prüfverfahren für Zement — Teil 2: Chemische Analyse von Zement*

EN 196-3, *Prüfverfahren für Zement — Teil 3: Bestimmung der Erstarrungszeiten und der Raumbeständigkeit*

EN 196-5, *Prüfverfahren für Zement — Teil 5: Prüfung der Puzzolanität von Puzzolanzementen*

EN 196-6, *Prüfverfahren für Zement — Teil 6: Bestimmung der Mahlfeinheit*

EN 196-7, *Prüfverfahren für Zement — Teil 7: Verfahren für die Probenahme und Probenauswahl von Zement*

EN 196-8, *Prüfverfahren für Zement — Teil 8: Hydratationswärme; Lösungsverfahren*

EN 196-9, *Prüfverfahren für Zement — Teil 9: Hydratationswärme; Teiladiabatisches Verfahren*

ANMERKUNG Ein früherer Teil der Norm — EN 196-21, *Prüfverfahren für Zement; Bestimmung des Chlorid-, Kohlenstoffdioxid- und Alkalianteils von Zement* — wurde überarbeitet und in EN 196-2 eingearbeitet.

Ein weiteres Dokument EN V 196-4, *Prüfverfahren für Zement — Teil 4: Quantitative Bestimmung der Bestandteile* wurde erarbeitet und wird als CEN-Technischer Bericht veröffentlicht.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm anzukündigen: 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

Diese Europäische Norm legt das Referenzverfahren für die Bestimmung des Gehaltes an wasserlöslichem Chrom(VI) in Zement fest. Das zweistufige Verfahren besteht aus einem Extraktionsschritt und der Analyse des gefilterten Extraktes.

Das in dieser Europäischen Norm beschriebene Prüfverfahren basiert auf dem Prinzip, dass die Extraktion unter Bedingungen durchgeführt wird, die möglichst genau den bei der kommerziellen Anwendung von Zement vorliegenden Bedingungen entsprechen. Daher wird die Extraktion durch Herstellung eines Normmörtels und anschließender Filtration durchgeführt. Bisher wurden üblicherweise andere Extraktionsverfahren, die auf der Extraktion von Zementleim beruhen, angewendet. Sie sind in den Anhängen C und D für die Anwendung als Eignungsprüfungen, in der werkseigenen Produktionskontrolle oder in Laboratorien, in denen die in EN 196-1 für die Mörtelherstellung festgelegten Geräte nicht zur Verfügung stehen, angegeben. Die Extraktion von Zementleim liegt außerhalb der üblichen Bedingungen für die Anwendung von Zement.

Das in dieser Europäischen Norm festgelegte Prüfverfahren wendet das Prinzip der Analyse durch Spektralphotometrie an. In den festgelegten Verfahren darf die Analyse im Allgemeinen ohne Oxidationsschritt durchgeführt werden. Gelegentlich können einige Zemente reduzierende Substanzen enthalten, die nicht mit dem üblichen Verfahren kontrolliert werden und die Analyse stören können. In diesem Fall muss ein Oxidationsschritt durchgeführt werden. Ringversuche haben ergeben, dass es zur Beobachtung der Auswirkungen auf die Analyse erforderlich ist, eine „erste Beurteilungsprüfung“ durchzuführen. Durch einen Vergleich der Ergebnisse des Verfahrens mit einem Oxidationsschritt und des Verfahrens ohne Oxidationsschritt lässt sich bestimmen, ob für die jeweilige Zementart das Referenzverfahren den Oxidationsschritt enthalten sollte.

Andere instrumentelle Verfahren dürfen zur Analyse des filtrierten Extraktes verwendet werden, vorausgesetzt, dass sie gegen die Analyse des filtrierten Extraktes mit dem Referenzverfahren kalibriert wurden.

In Streitfällen oder bei Überschreitung eines gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwertes darf nur das Referenzverfahren angewendet werden.

Das in dieser Europäischen Norm beschriebene Prüfverfahren stützt sich in hohem Maße auf die dänische Norm DS 1020 und das vom Verband der französischen Zementindustrie (ATILH) entwickelte Extraktionsverfahren. Die Einzelheiten des im deutschen TRGS 613 festgelegten Verfahrens, das durch den deutschen Ausschuss für Gefahrstoffe entwickelt wurde, wurden sorgfältig berücksichtigt. Beachtet wurden ebenfalls das Eigenfarbverfahren des britischen Zementverbandes (*British Cement Association*), der von CEN/TC 193/WG 1 erarbeitete Norm-Entwurf (N 680) über ein Verfahren für Klebstoffe auf Zementbasis, die Europäische Norm EN 420 für Schutzhandschuhe und das Verfahren (Nr. ID-215), das von der für die Sicherheit am Arbeitsplatz zuständigen Behörde der USA (*Occupational Safety and Health Administration*, Salt Lake) entwickelt wurde.

Der Forschungs- und Entwicklungsbericht Nr. 2554 des Portlandzementverbandes der USA über die Überprüfung und Beurteilung von analytischen Verfahren zur Bestimmung des Chrom(VI)-Gehaltes in hydraulischen Zementen und Klinkern (*USA Portland Cement Association Research and Development Report Serial No. 2554 „Review and evaluation of analytical methods for the determination of hexavalent chromium in hydraulic cements and clinker“* — Verfasser: Waldemar A. Klemm) war bei der Lösung der technischen Probleme sehr hilfreich. Im Schluss-Entwurf des von CEN/TC 292 erarbeiteten Technischen Berichtes CEN/TR 14589 wurde bestätigt, dass die Chromspezies und deren Löslichkeit gegenüber Veränderungen des pH-Wertes und der Redoxbedingungen empfindlich sind. Diese Problematik wird in dieser Europäischen Norm durch Kontrolle des Luftzutritts zu den Proben, durch Versetzen des alkalischen abfiltrierten Extraktes mit einem Indikator und durch die genaue Festlegung des pH-Wertes für das analytische Verfahren gelöst.

Das in dieser Europäischen Norm beschriebene Prüfverfahren wurde entwickelt, um ein Referenzprüfverfahren zur Bewertung der Übereinstimmung von Zement mit den Anforderungen der Richtlinie 2003/53/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Juni 2003 zur 26. Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates über Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Nonylphenol, Nonylphenolethoxylat und Zement) bereitzustellen. Ein System für die Bewertung der Übereinstimmung von Zement mit den Anforderungen ist in Anhang A angegeben.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt das Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an wasserlöslichem Chrom(VI) in Zement fest.

Es wird ein Referenzverfahren beschrieben, das aus zwei Schritten, d. h. aus einem Extraktionsverfahren und einer Analyse des abfiltrierten Extraktes, besteht. Hinweise zu anderen Extraktionsverfahren, die für Eignungsprüfungen, die werkseigene Produktionskontrolle und andere Zwecke geeignet sind, sind angegeben; in Streitfällen oder bei Überschreitung eines gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwertes darf nur das Referenzverfahren angewendet werden. Das Referenzverfahren enthält alternative Verfahrensschritte, nach denen der filtrierte Extrakt wahlweise einem Oxidationsschritt unterzogen werden kann. Die Kriterien für die Wahl der geeigneten Vorgehensweise sind festgelegt. Andere instrumentelle Verfahren dürfen zur Analyse des abfiltrierten Extraktes verwendet werden, vorausgesetzt, dass sie gegen die Analyse des gefilterten Extraktes mit dem Referenzverfahren kalibriert sind. Im Streitfall darf nur das Referenzverfahren angewendet werden.

In Anhang A wird ein normatives Verfahren festgelegt, das bei Anwendung dieses Prüfverfahrens als Grundlage für die Bewertung der Übereinstimmung eines Zementes mit dem in der Richtlinie 2003/53/EG angegebenen Grenzwert anzuwenden ist.

Das in dieser Europäischen Norm beschriebene Verfahren gilt für Zemente. Die Anwendung auf andere Stoffe ist möglich; die Anwendbarkeit ist jedoch im Einzelfall zu verifizieren. Anhang B enthält Hinweise zur Anwendung dieser Europäischen Norm zur Bestimmung des Gehaltes an wasserlöslichem Chrom(VI) in zementhaltigen Zubereitungen.

Die Anhänge C und D enthalten Angaben zu anderen Prüfverfahren, die auf der Extraktion von Zementleim beruhen und daher von dem Verhalten von Zement unter den üblichen Gebrauchsbedingungen abweichen. Diese Prüfverfahren können mit oder ohne Oxidationsschritt durchgeführt werden. Die Anwender dieser Verfahren sollten sich dessen bewusst sein, dass die mit diesen Verfahren erzielten Ergebnisse sich erheblich von den Ergebnissen mit dem Referenzverfahren unterscheiden können. In Streitfällen oder bei Überschreitung des gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwertes darf nur das Referenzverfahren angewendet werden.

Anhang E enthält Hinweise zu einem Verfahren zur Bestimmung des überschüssigen Reduktionsmittelgehaltes von Zement, welches in einigen Ländern für die werkseigene Produktionskontrolle Anwendung findet. Hersteller, die ein derartiges System für die werkseigene Produktionskontrolle einsetzen, sollten sich der Verwendbarkeit der Ergebnisse durch Vergleich mit der Analyse nach dem Referenzverfahren vergewissern.

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 196-1:2005, *Prüfverfahren für Zement — Teil 1: Bestimmung der Festigkeit*

EN 196-7, *Prüfverfahren für Zement — Teil 7: Verfahren für die Probenahme und Probenauswahl von Zement*

EN 45011, *Allgemeine Anforderungen an Stellen, die Produktzertifizierungssysteme betreiben (ISO/IEC Guide 65:1996)*

EN ISO/IEC 17020, *Allgemeine Kriterien für den Betrieb verschiedener Typen von Stellen, die Inspektionen durchführen (ISO/IEC 17020:1998)*

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

3 Allgemeine Prüfanforderungen

3.1 Anzahl der Prüfungen

Die Bestimmung des Gehaltes an wasserlöslichem Chrom(VI) in Zement wird zweimal durchgeführt, wenn die Prüfung nicht Teil einer Prüfreihe ist, die der statistischen Kontrolle unterliegt.

Ist die Bestimmung Teil einer Prüfreihe, die der statistischen Kontrolle unterliegt, ist mindestens eine Prüfung durchzuführen.

Im Streitfall sind zwei Bestimmungen durchzuführen (siehe auch 3.3).

3.2 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision

Wiederholpräzision

Genauigkeit unter Wiederholpräzisionsbedingungen, unter denen voneinander unabhängige Prüfergebnisse mit demselben Verfahren an gleichen Prüfkörpern (am gleichen Material) im selben Labor vom selben Prüfer und mit demselben Gerät innerhalb einer kurzen Zeitspanne erhalten werden.

Vergleichpräzision

Genauigkeit unter Vergleichpräzisionsbedingungen, unter denen Prüfergebnisse mit demselben Verfahren an gleichen Prüfkörpern (am gleichen Material) in verschiedenen Prüflabors von verschiedenen Prüfern mit unterschiedlichen Geräten erhalten werden.

In dieser Europäischen Norm wird die Wiederholpräzision als Wiederholstandardabweichung und die Vergleichpräzision als Vergleichstandardabweichung in Massenprozent angegeben.

3.3 Angabe von Massen, Volumina, Faktoren und Gehalten

Im Extraktionsverfahren sind die Massen in Gramm auf 0,1 g anzugeben. Sofern nicht anders angegeben, sind im analytischen Teil der Prüfung die Massen in Gramm auf 0,000 1 g und die mit Büretten abgemessenen Volumina in Millilitern auf 0,05 ml anzugeben.

Sofern ein einzelnes Prüfergebnis erhalten wurde, sind die Ergebnisse der Berechnung in Prozent bezogen auf den Zement im Anlieferungszustand anzugeben.

Sofern zwei Prüfergebnisse erhalten wurden, sind die Ergebnisse der Berechnung als Mittelwert der Ergebnisse in Prozent bezogen auf den Zement im Anlieferungszustand anzugeben.

Weichen die Ergebnisse einer Doppelbestimmung um mehr als die zweifache Wiederholstandardabweichung voneinander ab, ist die Bestimmung zu wiederholen. Als Ergebnis gilt dann das Mittel aus den beiden Ergebnissen mit der geringsten Abweichung.

Der wasserlösliche Chrom(VI)-Anteil ist, gerundet auf die vierte Stelle hinter dem Komma, in Prozent von der Ausgangsmenge des Zements anzugeben.

Beim Vergleich der Ergebnisse von Prüfungen mit und ohne Oxidationsschritt, sind die Ergebnisse als äquivalent anzusehen, wenn sie sich um nicht mehr als das Zweifache der Wiederholstandardabweichung voneinander unterscheiden.

Die Ergebnisse aller Bestimmungen sind aufzuzeichnen.

3.4 Blindwertbestimmungen

Wo erforderlich, ist eine Blindwertbestimmung ohne Probe durchzuführen. Dabei ist das gleiche Verfahren anzuwenden und die gleiche Menge an Reagenzien zu verwenden. Die Ergebnisse der analytischen Bestimmung sind entsprechend zu korrigieren.

4 Reagenzien

4.0 Allgemeine Anforderungen

Für die Analyse sind nur Reagenzien der Qualität „zur Analyse“ zu verwenden. Unter „Wasser“ ist destilliertes oder entionisiertes Wasser mit einer elektrischen Leitfähigkeit $\leq 0,5$ mS/m zu verstehen.

Sofern nicht anders angegeben, bedeutet „Prozent“ stets Massenanteil in Prozent.

Sofern nicht anders angegeben, werden die Dichten der in dieser Europäischen Norm verwendeten konzentrierten flüssigen Reagenzien (ρ) in g/cm³ bei 20 °C angegeben:

4.1 Salzsäure, konzentriert (HCl), $\rho = 1,18$ bis $1,19$.

4.2 Salzsäure, verdünnt, 1,0 mol/l.

4.3 Salzsäure, verdünnt, 0,04 mol/l.

4.4 Aceton, (CH₃ · CO · CH₃), $\rho = 0,79$.

4.5 Indikatorlösung, 0,125 g s-Diphenylcarbazid (C₆H₅NHNH)₂CO (1,5-Diphenylcarbonohydrazid) werden in einem 50-ml-Messkolben in 25 ml Aceton (4.4) gelöst und mit Aceton zur Marke aufgefüllt. Im Kühlschrank ist die Indikatorlösung eine Woche haltbar.

4.6 Chromatstandardlösung

4.6.1 Stammlösung, 0,141 4 g bei (140 ± 5) °C zur Massekonstanz getrocknetes Kaliumdichromat (K₂Cr₂O₇) werden in einem 1 000-ml-Messkolben in Wasser aufgelöst und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Die Stammlösung ist einen Monat haltbar.

Diese Lösung enthält 50 mg Cr(VI) je Liter.

ANMERKUNG Fertige Stammlösung ist im Handel erhältlich.

4.6.2 Standardlösung, 50,0 ml Stammlösung (4.6.1) werden in einen 500-ml-Messkolben übergeführt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt.

Diese Lösung enthält 5 mg Cr(VI) je Liter. Die Standardlösung ist einen Monat haltbar.

4.7 CEN-Normsand, nach EN 196-1.

4.8 Natriumperoxodisulfat, Na₂S₂O₈.

4.9 Orthophosphorsäure, H₃PO₄ (85 %).

5 Geräte

5.1 Waage(n), eine Analysenwaage mit einer Genauigkeit von 0,000 5 g und eine Laborwaage mit einer Genauigkeit von ± 1 g.

5.2 Mischer, mit zwei Geschwindigkeiten nach EN 196-1.

5.3 Spektralphotometer zur Bestimmung der Extinktion einer Lösung bei 540 nm oder ein Filterphotometer, ausgestattet mit einem Filter mit einer maximalen Transmission bei etwa 540 nm.

5.4 Küvetten, mit einem Lichtweg von 10 mm.

5.5 Volumenmessgeräte aus Glas, 50-ml-, 500-ml- und 1 000-ml-Messkolben; 1,0-ml-, 2,0-ml-, 5,0-ml-, 10,0-ml-, 15,0-ml- und 50,0-ml-Pipetten.

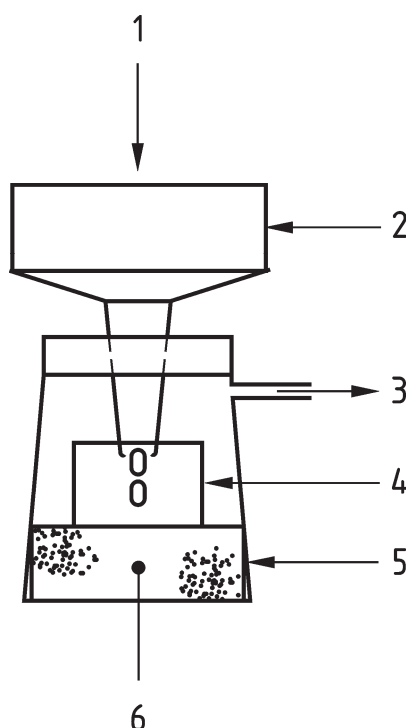
5.6 pH-Meter, mit einer Genauigkeit von $\pm 0,05$.

5.7 Filtersystem, bestehend aus einer Vakuumquelle, die an einen Vakuumkolben angeschlossen ist; der Vakuumkolben ist mit einem Filtertiegel, Büchner-Trichter oder anderem geeigneten Gerät ausgestattet.

5.8 Filtermedium, mit einer Porengröße $\leq 7 \mu\text{m}$, bestehend aus Fasern, die frei von organischen Bindemitteln sind, oder eine äquivalente Glasfilterfritte.

ANMERKUNG Einige Filtermedien können während der Herstellung mit Substanzen, die das sechswertige Chrom reduzieren, verunreinigt werden. Zur Sicherstellung der Eignung des gewählten Filtermediums sollte ein Blindversuch durchgeführt werden.

5.9 Filtriergerät



Legende

- 1 Mörtel
- 2 Filtertrichter
- 3 Zum Vakuum
- 4 Becher, niedrige Form
- 5 Saugflasche
- 6 Sand

Bild 1 — Beispiel für ein Filtriergerät

Filtriergerät bestehend aus einem Büchner-Trichter (z. B. Durchmesser 205 mm, auf einem 2-l-Filterkolben), teilweise mit Sand gefüllt. Im Trichter befindet sich ein niedriger, auf einem Sandbett stehender Becher zum Auffangen des Filtrats. Das Gerät ist an eine Vakuumpumpe angeschlossen (siehe Bild 1).

5.10 Wärmeschrank, auf eine Temperatur von $(140 \pm 5) ^\circ\text{C}$ einstellbar.

5.11 Heizplatte, auf eine Temperatur von $(280 \pm 10) ^\circ\text{C}$ einstellbar.

5.12 Zeitmesser mit einer Genauigkeit von $\pm 1 \text{ s}$.

6 Vorbereitung einer Zementprobe für die Prüfung

Unmittelbar vor der chemischen Analyse wird die nach EN 196-7 entnommene Laborprobe wie folgt behandelt, um eine homogene Prüfprobe zu erhalten.

Mit einem Probenteiler oder durch Vierteln werden etwa 1 000 g der Laborprobe entnommen.

Diese Analysenprobe wird in einen sauberen trockenen Becher mit luftdichtem Verschluss übergeführt und kräftig geschüttelt, um sie gründlich zu vermischen.

Alle Vorgänge sind möglichst schnell durchzuführen und die Analysenprobe ist unmittelbar danach in einen luftdichten Behälter überzuführen, um sicherzustellen, dass sie möglichst kurz der Umgebungsluft ausgesetzt ist.

Alle Schritte sind so schnell wie möglich durchzuführen und die Probe direkt in einem luftdichten Behälter zu verschließen, um sicherzustellen, dass sie nicht länger als nötig mit der Außenluft in Berührung kommt.

7 Durchführung des Extraktionsverfahrens

7.1 Kurzbeschreibung

Aus dem Zement wird mit CEN-Normsand und Wasser ein Mörtel hergestellt. Dieser wird für einen festgelegten Zeitraum gemischt und anschließend filtriert. Ein aliquoter Teil des Filtrats wird mit s-Diphenylcarbazid behandelt und innerhalb eines engen pH-Wertbereiches sauer eingestellt. In einer sauren Lösung bildet das sechswertige Chrom einen rot-violetten Komplex, dessen Extinktion mit dem Spektralphotometer bei 540 nm bestimmt wird. Der Gehalt an wasserlöslichem Chrom(VI) wird aus einer Kalibrierkurve bestimmt.

7.2 Herstellung des Mörtels

7.2.1 Zusammensetzung des Mörtels

Als Massenanteile sind ein Teil Zement (siehe Abschnitt 6), drei Teile CEN-Normsand (4.7) und ein halber Teil Wasser (4.0) zu nehmen (d. h. Wasserzementwert = 0,50).

ANMERKUNG 1 Das verwendete Wasser muss für Analysen geeignet sein (siehe 4.0).

Jede Charge muss aus (450 ± 2) g Zement (M), $(1\,350 \pm 5)$ g Sand und (225 ± 1) g Wasser bestehen (V_1).

ANMERKUNG 2 Werden schnell erstarrende Zemente geprüft, ergibt ein Wasserzementwert von 0,50 möglicherweise nicht genügend Filtrat für die Analyse. In diesem Fall darf der Wassergehalt und daher der Wasserzementwert erhöht werden, bis eine ausreichende Menge Filtrat (siehe 7.3) anfällt. Diese Abweichung sollte aufgezeichnet werden.

7.2.2 Mischen des Mörtels

Der Zement und das Wasser werden mit der Laborwaage (5.1) gewogen. Bei volumetrischer Dosierung des Wassers ist dieses mit einer Genauigkeit von ± 1 ml zugegeben. Jede Mörtelcharge ist mechanisch mit dem Mischer zu vermischen (5.2). Die Dauer der einzelnen Mischvorgänge bezieht sich auf die Zeitpunkte, zu denen der Mischer ein- und ausgeschaltet wird, und ist mit einer Genauigkeit von ± 2 s einzuhalten.

Das Mischverfahren ist wie folgt durchzuführen:

- a) Wasser und Zement werden in die Schüssel gegeben; dabei ist Wasser- oder Zementverlust zu vermeiden.

- b) Sobald das Wasser und der Zement in Berührung kommen, wird der Mischer bei niedriger Drehzahl (siehe EN 196-1:2005, Tabelle mit Mischergeschwindigkeiten) eingeschaltet. Gleichzeitig beginnt die Aufzeichnung der Dauer der Mischvorgänge. Nach einer Mischdauer von 30 s wird der Sand über die nächsten 30 s zugegeben. Am Mischer wird die höchste Drehzahl eingestellt (siehe EN 196-1:2005, Tabelle mit Mischergeschwindigkeiten), und der Mischvorgang wird 30 s fortgesetzt.
- c) Der Mischer wird 90 s angehalten. Während der ersten 30 s wird der Mörtel, der an der Seite und am Boden der Schüssel haftet, mit einem Gummi- oder Kunststoffschaber abgekratzt und in die Mitte der Schüssel gegeben.
- d) Das Mischen wird für weitere 60 s bei hoher Drehzahl fortgesetzt.

ANMERKUNG In der Regel werden diese Mischvorgänge automatisch durchgeführt. Eine manuelle Steuerung dieser Vorgänge und Abläufe ist auch möglich.

7.3 Filtration

Vor jedem Gebrauch ist sicherzustellen, dass die Filtrierausrüstung (Filterkolben, Filtertiegel oder Büchner-Trichter, Filtermedium und niedriger Becher) trocken ist. Der Filtertiegel oder Büchner-Trichter (5.7) und das Filtermedium (5.8) werden aufgesetzt. Das Filtermedium darf nicht vorher angefeuchtet werden. Die Vakuumquelle wird eingeschaltet und der Mörtel in die Filtrierausrüstung gegeben. Der Filtriervorgang dauert maximal 10 min, bis 10 ml bis 15 ml Filtrat erhalten werden.

Falls innerhalb dieses Zeitraums weniger als 10 ml anfallen, wird der Filtriervorgang fortgesetzt, bis sich eine für die Bestimmung(en) ausreichende Menge Filtrat ergibt. Diese Abweichung ist anzugeben.

Vor der Bestimmung des Chrom(VI)-Gehaltes darf das Filtrat bis zu 8 h aufgehoben werden. Falls der Lagerungszeitraum 30 min überschreitet, ist das Filtrat in einem verschlossenen luftdichten Behälter aufzubewahren, um eine Verdunstung zu verhindern.

ANMERKUNG Weist ein Filtrat eine Trübung auf, die sich nicht durch eine einfache Filtration entfernen lässt, darf das Filtrat mit einer Zentrifuge, einer Filterpresse und über ein feinporiges Membranfilter filtriert werden. Das angewendete alternative Filtrierverfahren ist anzugeben. In diesen Fällen ist eine Verifizierung durch Vergleich mit dem Referenzverfahren nicht erforderlich. Weist das Filtrat weiterhin eine Trübung auf, sollte die mit diesen Proben verwendete Blindprobe ein Filtrat aus derselben Probe ohne Zugabe von Indikatorlösung sein.

8 Bestimmung des Chrom(VI)

8.1 Allgemeines

Die Ergebnisse von Ringversuchen haben gezeigt, wie wichtig es ist, die Vorgänge, ihre Reihenfolge und die Dauer der Vorgänge genau einzuhalten, um die festgelegten Werte für die Wiederholpräzision und die Vergleichpräzision zu erhalten.

Mit Ausnahme von chromreduzierenden Mitteln, die dem Zement zugegeben werden, können einige Bestandteile von Zement reduzierende Substanzen (z. B. Sulfid, Sulfit) enthalten, die während der Bestimmung des löslichen Chroms(VI) mit Diphenylcarbazon in einer sauren Umgebung zu einer künstlichen Verringerung des ermittelten Gehalts an Chrom(VI) führen können. Die Zugabe von Diphenylcarbazon in die noch alkalische Lösung sollte die Wirkung des Sulfids unterdrücken; dies hat jedoch möglicherweise keinen Einfluss auf die Wirkung von anderen reduzierenden Stoffen. Die Bestimmung muss zuerst mit und ohne Behandlung mit einem oxidierenden Stoff durchgeführt werden, um die Auswirkung auf die Ergebnisse nach 8.3 und 8.2 (in dieser Reihenfolge) zu beobachten.