

DIN EN 196-2

ICS 91.100.10

Ersatz für
DIN EN 196-2:2005-05**Prüfverfahren für Zement –
Teil 2: Chemische Analyse von Zement;
Deutsche Fassung EN 196-2:2013**

Method of testing cement –
Part 2: Chemical analysis of cement;
German version EN 196-2:2013

Méthodes d'essais des ciments –
Partie 2: Analyse chimique des ciments;
Version allemande EN 196-2:2013

Gesamtumfang 74 Seiten

Normenausschuss Bauwesen (NABau) im DIN

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 196-2:2013) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 51 „Zement und Baukalk“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom NBN (Belgien) gehalten wird.

Für die deutsche Mitarbeit ist der Arbeitsausschuss NA 005-07-13 AA „Zement (SpA zu Teilbereichen von CEN/TC 51 und ISO/TC 74)“ im Normenausschuss Bauwesen (NABau) verantwortlich.

Änderungen

Gegenüber DIN EN 196-2:2005-05 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) der Anwendungsbereich wurde ergänzt;
- b) Abschnitt 5 „Chemische Röntgenfluoreszenzanalyse“ wurde neu aufgenommen;
- c) die Anhänge A bis C und die Literaturhinweise wurden neu aufgenommen.

Frühere Ausgaben

DIN 1164-3: 1970-06, 1978-11
DIN EN 196-2: 1990-03, 1995-05, 2005-05
DIN EN 196-21: 1990-03

Deutsche Fassung

Prüfverfahren für Zement — Teil 2: Chemische Analyse von Zement

Method of testing cement —
Part 2: Chemical analysis of cement

Méthodes d'essais des ciments —
Partie 2: Analyse chimique des ciments

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 5. April 2013 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 des CEN-CENELEC 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, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, der ehemaligen jugoslawischen Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, der Türkei, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



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

Management-Zentrum: Avenue Marnix 17, B-1000 Brüssel

Inhalt

Seite

Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Allgemeine Prüfanforderungen	4
3.1 Anzahl der Bestimmungen	4
3.2 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision	5
3.3 Angabe von Massen, Volumina, Faktoren und Gehalten	5
4 Nasschemische Analyse	5
4.1 Allgemeines	5
4.2 Reagenzien	6
4.3 Geräte	17
4.4 Durchführung der Analyse	21
4.5 Bestimmung der Hauptbestandteile	27
5 Chemische Röntgenfluoreszenzanalyse	48
5.1 Reagenzien und Referenzmaterialien	48
5.2 Gerät	49
5.3 Aufschlussmittel	50
5.4 Bestimmung des Glühverlustes und der Massenänderung beim Schmelzaufschluss des Zements	51
5.5 Faktorisierung von Prüfergebnissen und Korrektur von Gesamtanalysen für den Gehalt an Sulfiden und Halogeniden	53
5.6 Herstellung von Schmelztabletten und Pulverpresslingen	55
5.7 Kalibrierung und Validierung	58
5.8 Auswertung	67
5.9 Leistungskriterien (Wiederhol-, Genauigkeits- und Vergleichsgrenzen)	68
Anhang A (informativ) Beispiele für Aufschlussmittel	69
Anhang B (informativ) Quellen zertifizierter Referenzmaterialien	70
Anhang C (informativ) Beispiele von Kalibrierstandards und Überwachungs-Schmelztabletten und -Presslingen	71
Literaturhinweise	72

Vorwort

Dieses Dokument (EN 196-2:2013) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 51 „Zement und Baukalk“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom NBN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Dezember 2013, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Dezember 2013 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN [und/oder CENELEC] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Dieses Dokument ersetzt EN 196-2:2005.

Diese Ausgabe fügt der vorherigen Ausgabe EN 196-2:2005 Festlegungen für die Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) als alternatives Verfahren hinzu. Hinsichtlich der ordnungsgemäßen Kalibrierung des Verfahrens wurden festgelegte Verfahrensweisen, Referenzmaterialien und Leistungskriterien aufgenommen, um die geeignete Genauigkeit und Präzision für die Gleichwertigkeit zu erreichen und beizubehalten. Das Verfahren ist noch nicht für die Anwendung als Referenzverfahren für Konformitätszwecke oder Streitfälle validiert worden.

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

- *Teil 1: Bestimmung der Festigkeit*
- *Teil 2: Chemische Analyse von Zement*
- *Teil 3: Bestimmung der Erstarrungszeiten und der Raumbeständigkeit*
- *Teil 5: Prüfung der Puzzolanität von Puzzolanzementen*
- *Teil 6: Bestimmung der Mahlfeinheit*
- *Teil 7: Verfahren für die Probenahme und Probenauswahl von Zement*
- *Teil 8: Hydratationswärme — Lösungsverfahren*
- *Teil 9: Hydratationswärme — Teiladiabatisches Verfahren*
- *Teil 10: Bestimmung des Gehaltes an wasserlöslichem Chrom (VI) in Zement*

ANMERKUNG Ein weiteres Dokument – CEN/TR 196-4, *Prüfverfahren für Zement — Teil 4: Quantitative Bestimmung der Bestandteile* – wurde als CEN-Technischer Bericht veröffentlicht.

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

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt die Verfahren zur Durchführung der chemischen Analyse von Zement fest.

Dieses Dokument beschreibt die Referenzverfahren und in einigen Fällen Alternativverfahren, deren Ergebnisse denen des Referenzverfahrens entsprechen. Im Streitfall sind die Referenzverfahren maßgebend.

Ein alternatives leistungsbasiertes Verfahren unter Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse ist für SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 , K_2O , Na_2O , TiO_2 , P_2O_5 , Mn_2O_3 , SrO , Cl und Br beschrieben. Dieses Verfahren ist bei korrekter Kalibrierung gegen festgelegte Verfahrensweisen und Referenzmaterialien den Referenzverfahren gleichwertig, ist jedoch noch nicht für die Anwendung als Referenzverfahren für Konformitätszwecke oder Streitfälle validiert worden. Nach Festlegung angemessener Kalibrierungen ist es für andere Elemente anwendbar. Dieses Verfahren beruht auf Schmelz-Aufschluss-Proben und der analytischen Validierung unter Verwendung zertifizierter Referenzmaterialien in Zusammenhang mit Leistungskriterien. Ein Verfahren auf der Grundlage von Pulverpresslingen aus unaufgeschlossenen Proben kann als gleichwertig angesehen werden, sofern die analytische Leistung dieselben Kriterien erfüllt.

Werden andere Verfahren angewendet, so sind diese gegen die Referenzverfahren oder gegen international anerkannte Referenzmaterialien zu kalibrieren, um ihre Gleichwertigkeit nachzuweisen.

Dieses Dokument legt Verfahren fest, die in erster Linie für Zemente gelten. Die Verfahren können jedoch auch auf deren Bestandteile angewendet werden. Die Verfahren gelten auch für andere Stoffe, sofern in den entsprechenden Normen darauf verwiesen wird. In den Anwendungsnormen ist festgelegt, welche Verfahren anzuwenden sind.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

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

ISO 385, *Laboratory glassware — Burettes*

ISO 835, *Laboratory glassware — Graduated pipettes*

ISO Guide 30, *Terms and definitions used in connection with reference materials*

ISO Guide 31, *Reference materials — Contents of certificates and labels*

3 Allgemeine Prüfanforderungen

3.1 Anzahl der Bestimmungen

Bei der Analyse eines Zements kann es erforderlich sein, mehrere chemische Eigenschaften zu bestimmen. Für jede Bestimmung sind eine oder mehrere Prüfungen durchzuführen; die Anzahl der Messungen wird im jeweiligen Abschnitt dieses Dokuments festgelegt.

Ist die Analyse Teil einer Prüfreihe, die der statistischen Kontrolle unterliegt, ist zur Bestimmung der einzelnen chemischen Eigenschaften mindestens eine Prüfung durchzuführen.

Ist die Analyse Teil einer Prüfreihe, die keiner statistischen Kontrolle unterliegt, sind zur Bestimmung der einzelnen chemischen Eigenschaften jeweils zwei Prüfungen durchzuführen (siehe auch 3.3 und 5.8).

Im Streitfall sind zur Bestimmung der einzelnen chemischen Eigenschaften jeweils zwei Analysen durchzuführen (siehe auch 3.3).

3.2 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision

Wiederholpräzision: Präzision unter Wiederholbedingungen, 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: Präzision unter Vergleichbedingungen, unter denen Prüfergebnisse mit demselben Verfahren an gleichen Prüfkörpern (am gleichen Material) in verschiedenen Prüflabors von verschiedenen Prüfern mit unterschiedlichen Geräten erhalten werden.

In diesem Dokument wird die Wiederholpräzision als Wiederholstandardabweichung(en) und die Vergleichpräzision als Vergleichstandardabweichung(en) angegeben, z. B. in % oder Gramm absolut, je nach der geprüften Eigenschaft.

3.3 Angabe von Massen, Volumina, Faktoren und Gehalten

Massen sind in Gramm auf 0,000 1 g, mit Büretten abgemessene Volumina in Milliliter auf 0,05 ml anzugeben.

Als Faktoren eingestellter Lösungen gilt das Mittel aus drei Bestimmungen. Sie sind auf drei Dezimalstellen anzugeben.

Sofern ein einzelnes Prüfergebnis erhalten wurde, sind die Ergebnisse in %, in der Regel auf zwei Dezimalstellen anzugeben.

Sofern zwei Prüfergebnisse erhalten wurden, sind die Ergebnisse als Mittel der beiden Bestimmungen in %, in der Regel auf zwei Dezimalstellen 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.

Die Ergebnisse aller Bestimmungen sind aufzuzeichnen.

4 Nasschemische Analyse

4.1 Allgemeines

4.1.1 Glühverfahren

Das Glühen wird folgendermaßen durchgeführt.

Zum Glühen werden Filter und Inhalt in einen zuvor geglühten und gewogenen Tiegel übergeführt und getrocknet. Dann wird so langsam in oxidierender Atmosphäre vollständig verascht, dass ein sofortiges Entzünden vermieden wird. Anschließend wird bei der vorgeschriebenen Temperatur geglüht. Tiegel und Inhalt werden in einem Exsikkator auf die Raumtemperatur abgekühlt und gewogen.

4.1.2 Bestimmung der Massenkonzanz

Zum Erreichen der Massenkonzanz ist die Probe mehrmals 15 min zu glühen, abzukühlen und danach jedes Mal zu wiegen. Die Massenkonzanz gilt als erreicht, wenn die Differenz zwischen zwei aufeinanderfolgenden Wägungen kleiner als 0,000 5 g ist.

4.1.3 Nachweis der Chloridfreiheit (Prüfen mit Silbernitratlösung)

Nach dem Waschen eines Niederschlags, das im Allgemeinen fünf- oder sechsmal durchgeführt wird, wird der Ablauf des Trichters mit einigen Wassertropfen abgespült. Filter und Inhalt werden mit einigen Millilitern Wasser gewaschen, die in einem Reagenzglas aufgefangen und mit einigen Tropfen Silbernitratlösung (4.2.44) versetzt werden. Treten keine Trübung und kein Niederschlag in der Lösung auf, ist kein Chlorid vorhanden. Andernfalls ist der Waschvorgang zu wiederholen, bis die Prüfung mit Silbernitratlösung negativ ist.

4.1.4 Blindwertbestimmungen

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

4.1.5 Herstellung einer Zementprobe für die Prüfung

Vor der chemischen Analyse ist die nach EN 196-7 entnommene Laborprobe wie folgt zu behandeln, um eine homogene Analysenprobe zu erzielen.

Etwa 100 g der Laborprobe werden mittels Probenteiler oder durch Vierteln entnommen. Diese Teilmenge wird mit einem 150- μm - oder 125- μm -Sieb gesiebt, bis der Rückstand konstant bleibt. Aus dem Siebrückstand wird metallisches Eisen unter Verwendung eines Magneten entfernt (siehe Anmerkung 1). Dann wird der eisenfreie Anteil des Siebrückstands gemahlen, bis er vollständig das 150- μm - oder 125- μm -Sieb durchläuft. Die Probe wird in einen sauberen trockenen Behälter mit luftdichtem Verschluss gefüllt und stark geschüttelt, um sie sorgfältig zu durchmischen.

Alle Tätigkeiten sind so schnell wie möglich auszuführen, um sicherzustellen, dass die Probe der Umgebungsluft nur für die kürzestmögliche Dauer ausgesetzt ist.

ANMERKUNG 1 Ist die Analyse Teil einer Reihe unter statistischer Kontrolle und der Gehalt an metallischem Eisen nachweislich nicht signifikant hinsichtlich der zu bestimmenden chemischen Eigenschaften, ist das Entfernen von metallischem Eisen nicht erforderlich.

ANMERKUNG 2 Wenn die Probe für die Röntgenfluoreszenzanalyse vorgesehen ist und Quarz enthält, könnte es erforderlich sein, die Probe so zu mahlen, dass sie ein 90- μm -Sieb durchläuft, um einen zufriedenstellenden Schmelzaufschluss zu erzielen (siehe 5.6). Die für einen zufriedenstellenden Schmelzaufschluss erforderliche Zeit und Temperatur wird von der Mahlfinheit der Probe beeinflusst.

ANMERKUNG 3 Wenn die Probe für die Röntgenfluoreszenzanalyse unter Verwendung von Pulverpresslingen vorgesehen ist, kann die Genauigkeit durch feineres Mahlen der Probe verbessert werden.

4.2 Reagenzien

4.2.1 Allgemeines

Es sind für die Analyse nur Reagenzien analysenreiner Qualität zu verwenden. Unter „Wasser“ ist destilliertes oder entionisiertes Wasser mit einer elektrischen Leitfähigkeit $\leq 0,5 \text{ mS/m}$ zu verstehen.

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

Sofern nicht anders angegeben, besitzen die in diesem Dokument verwendeten konzentrierten flüssigen Reagenzien die folgenden Dichten (ρ) (in g/cm^3 bei 20°C):

Salzsäure:	1,18 bis 1,19	Essigsäure:	1,05 bis 1,06
Salpetersäure:	1,40 bis 1,42	Phosphorsäure:	1,71 bis 1,75
Perchlorsäure:	1,60 bis 1,67	Ammoniumhydroxid:	0,88 bis 0,91

Verdünnungen werden stets als Volumensumme angegeben. So bedeutet z. B. verdünnte Salzsäure 1 + 2, dass ein Volumenteil konzentrierter Salzsäure mit zwei Volumenteilen Wasser zu vermischen ist.

4.2.2 Salzsäure, konzentriert (HCl)

4.2.3 Salzsäure, verdünnt (1 + 1)

4.2.4 Salzsäure, verdünnt (1 + 2)

4.2.5 Salzsäure, verdünnt (1 + 3)

4.2.6 Salzsäure, verdünnt (1 + 9)

4.2.7 Salzsäure, verdünnt (1 + 11)

4.2.8 Salzsäure, verdünnt (1 + 19)

4.2.9 Salzsäure, verdünnt (1 + 99)

4.2.10 Salzsäure, verdünnt, von pH (1,60 ± 0,05)

2 l Wasser werden mit fünf oder sechs Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt, um den pH-Wert des Wassers auf (1,60 ± 0,05) einzustellen. Der pH-Wert wird mit dem pH-Meter (4.3.18.1) geprüft. Die Lösung ist in einem Polyethylenbehälter aufzubewahren.

4.2.11 Flusssäure, konzentriert (> 40 %) (HF)

4.2.12 Flusssäure, verdünnt (1 + 3)

4.2.13 Salpetersäure, konzentriert (HNO₃)

4.2.14 Salpetersäure, verdünnt (1 + 2)

4.2.15 Salpetersäure, verdünnt (1 + 100)

4.2.16 Schwefelsäure, konzentriert (> 98 %) (H₂SO₄)

4.2.17 Schwefelsäure, verdünnt (1 + 1)

4.2.18 Schwefelsäure, verdünnt (1 + 4)

4.2.19 Perchlorsäure, konzentriert (HClO₄)

4.2.20 Phosphorsäure, konzentriert (H₃PO₄)

4.2.21 Phosphorsäure, verdünnt (1 + 19)

Diese Lösung ist in einem Polyethylenbehälter aufzubewahren.

4.2.22 Borsäure (H₃BO₃)

4.2.23 Essigsäure, konzentriert (CH₃COOH)

4.2.24 Aminoessigsäure, konzentriert (NH₂CH₂COOH)

4.2.25 Chrom, metallisch, gepulvert (Cr)

4.2.26 Ammoniumhydroxid, konzentriert (NH₄OH)

4.2.27 Ammoniumhydroxid, verdünnt (1 + 1)

4.2.28 Ammoniumhydroxid, verdünnt (1 + 10)

4.2.29 Ammoniumhydroxid, verdünnt (1 + 16)

4.2.30 Natriumhydroxid (NaOH)

4.2.31 Natriumhydroxidlösung (4 mol/l)

160 g Natriumhydroxid (4.2.30) werden in Wasser zu 1 000 ml gelöst. Die Lösung ist in einem Polyethylenbehälter aufzubewahren.

4.2.32 Natriumhydroxidlösung (2 mol/l)

80 g Natriumhydroxid (4.2.30) werden in Wasser zu 1 000 ml gelöst. Die Lösung ist in einem Polyethylenbehälter aufzubewahren.

4.2.33 Ammoniumchlorid (NH₄Cl)

4.2.34 Zinn(II)-chlorid ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

4.2.35 Kaliumiodat (KIO_3), bei $(120 \pm 5)^\circ\text{C}$ zur Massenkonzanz getrocknet

4.2.36 Kaliumperiodat (KIO_4)

4.2.37 Natriumperoxid, gepulvert (Na_2O_2)

4.2.38 Natriumchlorid (NaCl), bei $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$ zur Massenkonzanz getrocknet

4.2.39 Kaliumchlorid (KCl), bei $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$ zur Massenkonzanz getrocknet

4.2.40 Natriumcarbonat (Na_2CO_3), bei $(250 \pm 10)^\circ\text{C}$ zur Massenkonzanz getrocknet

4.2.41 Natriumcarbonat/Natriumchlorid-Mischung

7 g Natriumcarbonat (4.2.40) werden mit 1 g Natriumchlorid (NaCl) (4.2.38) vermischt.

4.2.42 Bariumchloridlösung

120 g Bariumchlorid ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) werden mit Wasser zu 1 000 ml gelöst.

4.2.43 Silbernitrat (AgNO_3), bei $(150 \pm 5)^\circ\text{C}$ zur Massenkonzanz getrocknet

4.2.44 Silbernitratlösung

5 g Silbernitrat (AgNO_3) (4.2.43) werden in Wasser gelöst, mit 10 ml konzentrierter Salpetersäure (HNO_3) (4.2.14) versetzt und mit Wasser zu 1 000 ml verdünnt.

4.2.45 Silbernitratlösung (0,05 mol/l)

$(8,494 \pm 0,0005)$ g Silbernitrat (AgNO_3) (4.2.43) werden in einem 1 000-ml-Messkolben mit Wasser gelöst und zur Marke aufgefüllt. Die Lösung ist in einem braunen Glasbehälter aufzubewahren und vor Licht zu schützen.

4.2.46 Natriumcarbonatlösung

50 g wasserfreies Natriumcarbonat (4.2.40) werden mit Wasser zu 1 000 ml gelöst.

4.2.47 Kaliumhydroxidlösung

250 g Kaliumhydroxid (KOH) werden mit Wasser zu 1 000 ml gelöst. Die Lösung ist in einem Polyethylenbehälter aufzubewahren.

4.2.48 Ammoniakalische Zinksulfatlösung

50 g Zinksulfat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) werden in 150 ml Wasser gelöst und mit 350 ml konzentriertem Ammoniumhydroxid (4.2.26) versetzt. Die Lösung wird stehen gelassen und frühestens nach 24 h filtriert.

4.2.49 Bleiacetatlösung

Etwa 0,2 g Bleiacetat ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) werden mit Wasser zu 100 ml gelöst.

4.2.50 Stärkelösung

1 g Stärke (wasserlöslich) wird mit 1 g Kaliumiodid (KI) versetzt und mit Wasser zu 100 ml gelöst. Diese Lösung ist innerhalb von zwei Wochen zu verbrauchen.

4.2.51 Polyethylenoxidlösung

In 100 ml Wasser werden 0,25 g Polyethylenoxid ($-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-$) von mittlerer Molekularmasse 200 000 bis 600 000 unter heftigem Rühren gelöst. Diese Lösung ist innerhalb von zwei Wochen zu verbrauchen.

4.2.52 Borsäurelösung, gesättigt

Etwa 50 g Borsäure (H_3BO_3) werden mit Wasser zu 1 000 ml gelöst.

4.2.53 Zitronensäurelösung

10 g Zitronensäure ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) werden mit Wasser zu 100 ml gelöst.

4.2.54 Calciumcarbonat (CaCO_3), (Reinheitsgrad: > 99,9 %) bei $(200 \pm 10)^\circ\text{C}$ zur Massenkonzanz getrocknet

4.2.55 Ammoniummolybdatlösung

10 g Ammoniummolybdat ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) werden in Wasser zu 100 ml gelöst. Die Lösung ist in einem Polyethylenbehälter aufzubewahren und innerhalb einer Woche zu verbrauchen.

4.2.56 Kupfersulfatlösung

0,45 g Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) werden in einem Messkolben in Wasser zu 50 ml gelöst.

4.2.57 Ammoniumacetatlösung

250 g Ammoniumacetat ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) werden in Wasser zu 1 000 ml gelöst.

4.2.58 Triethanolaminlösung ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$) (> 99%), (1 + 4)

4.2.59 Reduktionslösung

1 g Zinn(II)-chlorid ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (4.2.34) wird in Wasser gelöst, das mit 1 ml konzentrierter Salzsäure (4.2.2) versetzt wurde, und mit Wasser zu 100 ml verdünnt. Die Lösung ist innerhalb eines Tages zu verbrauchen.

4.2.60 Pufferlösung, pH 1,40

$(7,505 \pm 0,001)$ g Aminoessigsäure (4.2.24) und $(5,850 \pm 0,001)$ g Natriumchlorid (NaCl) (4.2.38) werden in Wasser zu 1 000 ml gelöst. 300 ml dieser Lösung werden mit Salzsäure 1 + 99 (4.2.9) zu 1 000 ml verdünnt.

4.2.61 Kaliumiodat-/iodid-Lösung, eingestellt, etwa 0,016 6 mol/l

$(3,6 \pm 0,1)$ g Kaliumiodat (KIO_3) (4.2.35) (m_1) werden auf $\pm 0,000 5$ g gewogen und in einen 1 000-ml-Messkolben gegeben. 0,2 g Natriumhydroxid (4.2.30) und 25 g Kaliumiodid (KI) werden hinzugefügt und alle Feststoffe werden in frisch ausgekochtem und abgekühltem Wasser gelöst. Die Lösung wird mit dem gleichen Wasser zur Marke aufgefüllt.

Der Faktor F der Kaliumiodat-/iodid-Lösung wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$F = \frac{m_1}{3,566 8} \quad (1)$$

Dabei ist

m_1 die Einwaage an Kaliumiodat, in Gramm.

4.2.62 Natriumthiosulfatlösung, etwa 0,1 mol/l

4.2.62.1 Herstellung

$(24,82 \pm 0,01)$ g Natriumthiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) werden mit Wasser zu 1 000 ml gelöst. Vor jeder Prüfreihe ist der Faktor f dieser Lösung nach 4.2.62.2 zu bestimmen.

4.2.62.2 Einstellung

4.2.62.2.1 Einstellung unter Verwendung von Kaliumiodatlösung

Dieses Einstellen der Lösung erfolgt vorzugsweise mit der eingestellten Kaliumiodat-/iodid-Lösung (4.2.61). Dazu werden in einen 500-ml-Erlenmeyerkolben 20 ml der eingestellten Kaliumiodat-/iodid-Lösung (4.2.61) pipettiert, mit etwa 150 ml Wasser verdünnt, mit 25 ml Salzsäure 1 + 1 (4.2.3) angesäuert und mit der einzustellenden, etwa 0,1 mol/l Natriumthiosulfatlösung (4.2.62.1) bis Hellgelb titriert. Danach werden 2 ml Stärkelösung (4.2.50) zugegeben und zum Umschlag von Blau nach Farblos weitertitriert.

Der Faktor f der Natriumthiosulfatlösung wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$f = \frac{20 \times 0,016\,67 \times 214,01 \times F}{3,566\,8 \times V_1} = 20 \times \frac{F}{V_1} \quad (2)$$

Dabei ist

- F der Faktor der eingestellten Kaliumiodat-/iodid-Lösung (4.2.61);
- V_1 der Verbrauch der beim Titrieren verwendeten etwa 0,1 mol/l Natriumthiosulfatlösung, in Milliliter;
- 3,566 8 die Masse des Kaliumiodats, in Gramm, entsprechend einer Kaliumiodat-/iodid-Lösung von genau 0,016 67 mol/l;
- 214,01 die Molekularmasse von KIO_3 , in Gramm.

4.2.62.2.2 Einstellung unter Verwendung einer bekannten Menge Kaliumiodat

Das Einstellen kann auch mit einer bekannten Menge Kaliumiodat erfolgen. Hierfür werden $(0,070 \pm 0,005)$ g Kaliumiodat (4.2.35) (m_2) auf $\pm 0,000\,5$ g gewogen, in einen 500-ml-Erlenmeyerkolben gegeben und in etwa 150 ml Wasser gelöst. Der Inhalt wird mit etwa 1 g Kaliumiodid versetzt, mit 25 ml Salzsäure 1 + 1 (4.2.3) angesäuert und mit der etwa 0,1 mol/l Natriumthiosulfatlösung (4.2.62.1) bis Hellgelb titriert. Danach werden 2 ml Stärkelösung (4.2.50) zugegeben und zum Umschlag von Blau nach Farblos weitertitriert.

Der Faktor f der Natriumthiosulfatlösung wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$f = \frac{1\,000 \times m_2}{3,566\,8 \times V_2} = 280,363\,4 \times \frac{m_2}{V_2} \quad (3)$$

Dabei ist

- m_2 die Einwaage an Kaliumiodat, in Gramm;
- V_2 der Verbrauch der beim Titrieren verwendeten etwa 0,1 mol/l Natriumthiosulfatlösung, in Milliliter;
- 3,566 8 die Masse des Kaliumiodats, in Gramm, entsprechend einer Kaliumiodat-/iodid-Lösung von genau 0,016 67 mol/l.

4.2.63 Mangan-Stammlösung

4.2.63.1 Mangansulfat, wasserfrei

Wasserhaltiges Mangansulfat ($\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) wird bei $(250 \pm 10)^\circ\text{C}$ zur Massenkonzanz getrocknet. Die Substanz hat danach eine Zusammensetzung, die der Formel MnSO_4 entspricht.

4.2.63.2 Herstellung

($2,75 \pm 0,5$) g getrocknetes Mangansulfat (m_3) werden in einen 1 000-ml-Messkolben auf 0,000 5 g eingewogen, in Wasser gelöst und zur Marke aufgefüllt. Der Gehalt G dieser Lösung an Mangan(II)-ionen in mg Mn^{2+} /ml ergibt sich nach folgender Gleichung:

$$G = \frac{m_3}{2,7485} \quad (4)$$

Dabei ist

m_3 die Einwaage an wasserfreiem Mangansulfat, in Gramm.

4.2.63.3 Aufstellen der Bezugskurve

Zur Aufstellung der Bezugskurve werden von der Mangan-Stammlösung je 20 ml in je einen 500-ml- (Nr. 1) und 1 000-ml-Messkolben (Nr. 2) pipettiert und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Von der Lösung im Messkolben Nr. 2 werden je 100 ml in je einen 200-ml- (Nr. 3), 500-ml- (Nr. 4) und 1 000-ml-Messkolben (Nr. 5) pipettiert und mit Wasser zur Marke aufgefüllt.

Von den in den Messkolben Nr. 1 bis Nr. 5 befindlichen Lösungen werden je 100 ml in je einen 400-ml-Becher pipettiert, mit 20 ml konzentrierter Salpetersäure (4.2.13) angesäuert, mit 1,5 g Kaliumperiodat (4.2.36) und 10 ml Phosphorsäure (4.2.20) versetzt, zum Sieden erhitzt und 30 min schwach siedend gehalten.

Danach wird auf Raumtemperatur abgekühlt und der Inhalt eines jeden Bechers in je einen 200-ml-Messkolben übergeführt und dieser mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Die Extinktion dieser Lösungen wird mit einem Photometer (4.3.10) bei einer Wellenlänge von etwa 525 nm gegen Wasser in einer oder mehreren Küvetten (4.3.11) geeigneter Schichtdicke gemessen. Die Extinktion ist auf drei Dezimalstellen zu ermitteln.

Die Extinktionen dieser Bezugslösungen E1 bis E5 werden für jede Küvetten-schichtdicke getrennt über den zugehörigen Mangankonzentrationen in mg Mn/200 ml aufgetragen. Die entsprechenden Mangankonzentrationen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Sie können unmittelbar verwendet werden, sofern der nach 4.2.63.2 ermittelte Gehalt G den Zahlenwert 1,000 0 aufweist. Andernfalls sind die in Tabelle 1 angegebenen Mangankonzentrationen mit dem mittels der Gleichung (4) ermittelten Wert für G zu multiplizieren.

Tabelle 1 — Mangankonzentration der Bezugslösungen

Bezugslösung	E1	E2	E3	E4	E5
Mangankonzentration, in mg Mn je 200 ml	4,0	2,0	1,0	0,4	0,2

4.2.64 SiO₂-Bezugslösung

4.2.64.1 Siliciumdioxid (SiO₂), nach dem Glühen zur Massenkonzanz bei ($1\,175 \pm 25$) °C mindestens 99,9%ig

4.2.64.2 Stammlösung

($0,200\,0 \pm 0,000\,5$) g frisch geglühtes Siliciumdioxid (4.2.64.1) werden in einen Platintiegel eingewogen, der bereits ($2,0 \pm 0,1$) g wasserfreies Natriumcarbonat (4.2.40) enthält.

Das Gemisch wird erhitzt und mindestens 15 min bei heller Rotglut geschmolzen. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Schmelze in einem Polyethylenbecher in Wasser gelöst, die Lösung in einen 200-ml-Messkolben übergeführt und dieser mit Wasser zur Marke aufgefüllt.

Die Lösung ist in einem Polyethylenbehälter aufzubewahren.

Die Lösung enthält 1 mg SiO₂ je ml.

4.2.64.3 Bezugslösung

Von der Siliciumdioxid-Stammlösung werden 5 ml in einen 250-ml-Messkolben pipettiert und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Die Lösung wird in einem Polyethylenbehälter aufbewahrt. Sie enthält 0,02 mg Siliciumdioxid je ml. Diese Lösung ist innerhalb einer Woche zu verbrauchen.

4.2.64.4 Ausgleichslösungen

Die Ausgleichslösungen werden in Übereinstimmung mit dem Verfahren zur Bestimmung von Siliciumdioxid (4.5.3 bis 4.5.5) hergestellt. Dabei sind die in Tabelle 2 angegebenen Reagenzmengen mit Wasser zu 500 ml aufzufüllen.

4.2.64.5 Aufstellen der Bezugskurve

Die in Tabelle 3 angegebenen Volumina der Siliciumdioxid-Kalibrierlösungen werden aus einer Bürette in 100-ml-Polyethylenbecher gegeben, welche jeweils mit einem Rührmagneten versehen sind. 20 ml der Ausgleichslösung werden hineinpipettiert und mit Wasser aus einer Bürette auf 40 ml aufgefüllt. Die dafür erforderlichen Volumina sind ebenfalls in Tabelle 3 angegeben. Unter Rühren mit dem Magnetrührer werden 15 Tropfen Flusssäure 1 + 3 (4.2.12) zugegeben. Das Gemisch wird mindestens 1 min gerührt. Anschließend werden 15 ml Borsäure (4.2.52) in die Lösung pipettiert.

Tabelle 2 — Zusammensetzung der Ausgleichslösungen für ein Volumen von 500 ml

		Abscheiden durch doppeltes Eindampfen (4.5.3)	Abscheiden mit Polyethylenoxid (4.5.4)	Aufschluss mit HCl und NH ₄ Cl (4.5.5)
HCl, konzentriert	in ml	75	70	15
H ₂ SO ₄ 1 + 1	in ml	1	1	—
HNO ₃ , konzentriert	in ml	—	—	1
Polyethylenoxidlösung	in ml	—	5	—
NH ₄ Cl	in g	—	—	1
Na ₂ CO ₃	in g	1,75	1,75	1,75
NaCl	in g	0,25	0,25	0,25
Na ₂ O ₂	in g	3	3	—

Tabelle 3 — Zusammensetzung der SiO₂-Bezugslösungen und ihr SiO₂-Gehalt

Lfd. Nr. der Lösung	Blindlösung	1	2	3	4
SiO ₂ -Bezugslösung (ml)	0	2	5	10	20
Wasser (ml)	20	18	15	10	0
Gehalt der Messlösung (mg SiO ₂ /100 ml)	0	0,04	0,10	0,20	0,40

5 ml Ammonium-Molybdatlösung (4.2.55) werden in die Lösung pipettiert. Der pH-Wert der Lösung wird durch tropfenweise Zugabe von Natriumhydroxidlösung (4.2.31) bzw. Salzsäure 1 + 2 (4.2.4) auf (1,60 ± 0,05) eingestellt. Der pH-Wert ist mit dem pH-Meter (4.3.18.1) zu prüfen, das zuvor mit einer geeigneten Pufferlösung mit einem ähnlichen pH-Wert, z. B. 1,40 (4.2.60), kalibriert worden ist. Anschließend wird die Lösung unter Nachspülen mit verdünnter Salzsäure (4.2.10) in einen 100-ml-Messkolben übergeführt. Nach 20 min werden 5 ml Zitronensäurelösung (4.2.53) in den Messkolben pipettiert, umgerührt und 5 min stehen gelassen. Danach werden 2 ml der Reduktionslösung (4.2.59) in den Messkolben pipettiert (Nullzeit).

Die Lösung wird mit verdünnter Salzsäure (4.2.10) zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt. Genau 30 min, nachdem die Reduktionslösung pipettiert wurde (Nullzeit + 30 min), wird die Extinktion in einem Photometer (4.3.10) gegen eine in gleicher Weise hergestellte Blindlösung bei einer Wellenlänge von 815 nm in einer 1-cm-Küvette (4.3.11) gemessen. Die ermittelten Extinktionen werden über die zugehörigen SiO_2 -Gehalte nach Tabelle 3 aufgetragen.

Als Blindlösung kann die für die Aufstellung der Bezugsgeraden verwendete Blindlösung benutzt werden. Aus der Bezugsgeraden ergibt sich der Siliciumdioxidgehalt der Lösung in mg SiO_2 je 100 ml.

4.2.65 Calciumionen-Bezugslösung, etwa 0,01 mol/l

(1,00 ± 0,01) g Calciumcarbonat (4.2.54) (m_4) werden auf ± 0,000 5 g gewogen und zusammen mit etwa 100 ml Wasser in einen 400-ml-Becher gegeben. Der Becher wird mit einem Uhrglas abgedeckt und vorsichtig mit etwa 10 ml Salzsäure 1 + 2 (4.2.4) versetzt. Die Mischung wird mit einem Glasstab gerührt und nach vollständiger Auflösung des Calciumcarbonats zum Sieden gebracht, um gelöstes Kohlenstoffdioxid zu vertreiben. Dann wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und in einen 1 000-ml-Messkolben übergeführt. Dabei sind Becher und Uhrglas sorgfältig nachzuspülen. Anschließend wird der Messkolben mit Wasser zur Marke aufgefüllt.

4.2.66 EDTA-Lösung, etwa 0,03 mol/l

4.2.66.1 Ethylendiamintetraessigsäure, Dinatriumsalz, Dihydrat (EDTA)

4.2.66.2 Herstellung

(11,17 ± 0,01) g EDTA werden in Wasser zu 1 000 ml gelöst. Die Lösung ist in einem Polyethylenbehälter aufzubewahren.

4.2.66.3 Einstellung

In einen für das Messgerät (4.3.12) passenden Becher werden 50 ml der Calciumionen-Bezugslösung (4.2.65) pipettiert und mit Wasser zu einem für die Messung geeigneten Volumen verdünnt.

Der pH-Wert dieser Lösung wird unter Verwendung des pH-Meters (4.3.18.1) mit einer der Natriumhydroxid-lösungen (4.2.31 oder 4.2.32) auf (12,5 ± 0,2) eingestellt.

Die Titration ist nach einem der beiden folgenden Verfahren durchzuführen:

a) Photometrische Titration (Referenzverfahren)

Die Lösung wird mit etwa 0,1 g Murexidindikator (4.2.70) oder Calcein-Methylthymolblau-Mischindikator (4.2.76) versetzt. Danach wird der Becher in ein auf eine Wellenlänge von 620 nm bei Verwendung von Murexid bzw. 520 nm bei Verwendung des Mischindikators eingestelltes Messgerät (4.3.12) eingesetzt. Die Lösung wird unter Rühren mit der etwa 0,03 mol/l EDTA-Lösung titriert. Die Messwerte der Extinktion in der Nähe des Umschlags werden in Abhängigkeit des zugegebenen Volumens an EDTA-Lösung in ein Diagramm eingetragen. Das verbrauchte Volumen V_3 ist durch den Schnittpunkt der Geraden mit der größten Steigung in der Nähe des Umschlagpunkts mit der Geraden, die eine nahezu konstante Extinktion nach dem Umschlag hat, zu bestimmen.

Der Faktor f_D der EDTA-Lösung wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$f_D = \frac{50 \times m_4}{100,09 \times 0,03 \times V_3} = 16,652 \times \frac{m_4}{V_3} \quad (5)$$

Dabei ist

- m_4 die Einwaage an Calciumcarbonat bei der Herstellung der Calciumionen-Bezugslösung (4.2.65), in Gramm;
- V_3 der Verbrauch an EDTA-Lösung bei der Titration, in Milliliter.

b) Visuelle Titration (Alternativverfahren)

Die Lösung wird mit etwa 0,1 g Calcon-Indikator (4.2.72) oder Patton-Reeders-Indikator (4.2.77) versetzt und unter Rühren mit der etwa 0,03 mol/l EDTA-Lösung (4.2.66) bis zum Umschlag von Rosa nach Blau (Calcon) oder von Purpurrot nach Blau (Patton-Reeders) titriert (Volumen V_3). Der Endpunkt ist erreicht, wenn ein weiterer Tropfen die Blaufärbung nicht weiter vertieft. Der Faktor f_D der EDTA-Lösung wird nach Gleichung (5) berechnet.

4.2.67 Kupfer-EDTA-Lösung

In einen 400-ml-Becher werden 25 ml Kupfersulfatlösung (4.2.56) pipettiert und aus einer Bürette mit der äquivalenten Menge V_5 der etwa 0,03 mol/l EDTA-Lösung (4.2.66) versetzt. Das erforderliche Volumen V_5 an EDTA-Lösung ist wie folgt zu bestimmen:

Von der Kupfersulfatlösung (4.2.56) werden 10 ml in einen 600-ml-Becher pipettiert, mit Wasser zu etwa 200 ml aufgefüllt, mit 10 ml konzentriertem Ammoniumhydroxid (4.2.26) und mit etwa 0,1 g Murexid-Indikator (4.2.70) versetzt. Die Lösung wird mit der etwa 0,03 mol/l EDTA-Lösung (4.2.66) bis zum Umschlag von Rosa nach Violett titriert (V_4).

Das Volumen V_5 an der etwa 0,03 mol/l EDTA-Lösung, dem 25 ml Kupfersulfatlösung zuzusetzen ist, um die Kupfer-EDTA-Lösung herzustellen, wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$V_5 = 2,5 \times V_4 \quad (6)$$

Dabei ist

V_4 der Verbrauch an etwa 0,03 mol/l EDTA-Lösung bei der Titration, in Milliliter.

4.2.68 EGTA-Lösung, etwa 0,03 mol/l

4.2.68.1 Ethylenglycol-bis(2-aminoethylether)-tetraessigsäure (EGTA)

4.2.68.2 Herstellung

In einen 600-ml-Becher werden $(11,4 \pm 0,01)$ g EGTA eingewogen, in etwa 400 ml Wasser aufgelöst und mit 30 ml Natriumhydroxidlösung (4.2.32) versetzt. Das Gemisch wird erhitzt, bis das EGTA vollständig in Lösung gegangen ist. Danach lässt man die Lösung auf Raumtemperatur abkühlen. Der pH-Wert dieser Lösung wird unter Verwendung des pH-Meters (4.3.18.1) durch Zutropfen von verdünnter Salzsäure 1 + 2 (4.2.4) auf $(7,0 \pm 0,5)$ eingestellt. Die Lösung wird vollständig in einen 1 000-ml-Messkolben übergeführt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Die Lösung ist in einem Polyethylenbehälter aufzubewahren.

4.2.68.3 Einstellung

In einen für das Messgerät (4.3.12) passenden Becher werden 50 ml der Calciumionen-Bezugslösung (4.2.65) pipettiert, mit Wasser zu einem für die Messung geeigneten Volumen verdünnt und mit 25 ml der Triethanolaminlösung 1 + 4 (4.2.58) versetzt.

Der pH-Wert dieser Lösung wird unter Verwendung des pH-Meters (4.3.18.1) mit einer der Natriumhydroxidlösungen (4.2.31 oder 4.2.32) auf $(12,5 \pm 0,2)$ eingestellt.

Die Lösung wird mit etwa 0,1 g Murexid-Indikator (4.2.70) bzw. Calcein-Indikator (4.2.71) versetzt. Der Becher wird in ein auf eine Wellenlänge von 620 nm bei Verwendung von Murexid bzw. 520 nm bei Verwendung von Calcein eingestelltes Messgerät (4.3.12) eingesetzt. Die Lösung wird unter ständigem Rühren mit der etwa 0,03 mol/l EGTA-Lösung titriert. In der Nähe des Umschlagpunkts werden die Messwerte der Extinktionen und das jeweilige Volumen an zugegebener EGTA-Lösung aufgezeichnet; anschließend sind die Messwerte der Extinktionen in Abhängigkeit vom zugegebenen Volumen des Titranten in einem Diagramm darzustellen. Das verbrauchte Volumen V_6 ist durch den Schnittpunkt der Geraden mit der größten Steigung in der Nähe des Umschlagpunkts mit der Geraden, die eine nahezu konstante Extinktion nach dem Umschlag hat, zu bestimmen.

Der Faktor f_G der EGTA-Lösung wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$f_G = \frac{50 \times m_5}{100,09 \times 0,03 \times V_6} = 16,652 \times \frac{m_5}{V_6} \quad (7)$$

Dabei ist

m_5 die Einwaage an Calciumcarbonat bei der Herstellung der Calciumionen-Bezugslösung (4.2.65), in Gramm;

V_6 der Verbrauch an EGTA-Lösung bei der Titration, in Milliliter.

4.2.69 DCTA-Lösung, etwa 0,01 mol/l

4.2.69.1 Trans-1,2-Diamino-cyclohexantetraessigsäure (DCTA)

4.2.69.2 Herstellung

In einem 600-ml-Becher werden $(3,64 \pm 0,01)$ g DCTA in etwa 400 ml Wasser und 10 ml Natriumhydroxid-Lösung (4.2.32) gelöst. Das Gemisch wird erwärmt, bis das DCTA vollständig in Lösung gegangen ist. Danach lässt man die Lösung auf Raumtemperatur abkühlen. Der pH-Wert dieser Lösung wird unter Verwendung des pH-Meters (4.3.18.1) durch Zutropfen von verdünnter Salzsäure 1 + 2 (4.2.4) auf $(7,0 \pm 0,5)$ eingestellt. Die Lösung wird vollständig in einen 1 000-ml-Messkolben übergeführt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Sie ist in einem Polyethylenbehälter aufzubewahren.

4.2.69.3 Einstellung

In einen für das Messgerät (4.3.12) passenden Becher werden 50 ml Calciumionen-Bezugslösung (4.2.65) pipettiert und mit Wasser zu einem für die Messung geeigneten Volumen verdünnt.

Der pH-Wert dieser Lösung wird unter Verwendung des pH-Meters (4.3.18.1) mit konzentriertem Ammoniumhydroxid (4.2.26) auf $(10,5 \pm 0,2)$ eingestellt.

Danach wird etwa 0,1 g Murexid-Indikator (4.2.70) oder Calcein-Indikator (4.2.71) zugesetzt. Der Becher wird in ein auf eine Wellenlänge von 620 nm bei Verwendung von Murexid bzw. 520 nm bei Verwendung von Calcein eingestelltes Messgerät (4.3.12) eingesetzt. Die Lösung wird unter ständigem Rühren mit der etwa 0,01 mol/l DCTA-Lösung titriert. In der Nähe des Umschlagpunktes werden die Messwerte der Extinktionen und das jeweilige Volumen an zugegebener DCTA-Lösung aufgezeichnet; anschließend sind die Messwerte der Extinktionen in Abhängigkeit vom zugegebenen Volumen des Titranten in einem Diagramm darzustellen. Das verbrauchte Volumen V_7 ist durch den Schnittpunkt der Geraden mit der größten Steigung in der Nähe des Umschlagpunkts mit der Geraden, die eine nahezu konstante Extinktion nach dem Umschlag hat, zu bestimmen.

Der Faktor f_C der DCTA-Lösung wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$f_C = \frac{50 \times m_6}{100,09 \times 0,01 \times V_7} = 49,955 \times \frac{m_6}{V_7} \quad (8)$$

Dabei ist

m_6 die Einwaage an Calciumcarbonat bei der Herstellung der Calciumionen-Bezugslösung (4.2.65), in Gramm;

V_7 der Verbrauch an DCTA-Lösung bei der Titration, in Milliliter.

4.2.70 Murexid-Indikator

$(1,0 \pm 0,1)$ g Murexid (Purpursäure, Ammoniumsalz, $C_8H_4N_5O_6NH_4$) wird mit (100 ± 1) g Natriumchlorid (NaCl) vermahlen.

4.2.71 Calcein-Indikator

($1,0 \pm 0,1$) g Calcein (Bis-[bis(carboxymethyl)-aminomethyl]-2',7'-fluorescein, Fluoresceindi-(methyliminodisigsäure) Natriumsalz) wird mit (100 ± 1) g Kaliumnitrat (KNO_3) vermahlen.

4.2.72 Calcon-Indikator

($1,0 \pm 0,1$) g Calcon (2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-1-naphthylazo)naphthalinsulfonsäure-(1) Natriumsalz, Eriochromblauschwarz R) werden mit (100 ± 1) g wasserfreiem Natriumsulfat (Na_2SO_4) vermahlen.

4.2.73 Sulfosalicylsäure-Indikator (Salicylsulfonsäure-(5), Dihydrat)

4.2.74 PAN-Indikator

($0,10 \pm 0,01$) g PAN (1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$) werden in (100 ± 1) ml Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\rho = 0,79$) gelöst.

4.2.75 Methylthymolblau-Indikator

($1,0 \pm 0,1$) g Methylthymolblau (3',3''-Bis-[bis(carboxymethyl)-aminomethyl]-thymol-sulfophthalein, $\text{C}_{37}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{O}_{13}\text{SNa}_3$) wird mit (100 ± 1) g Kaliumnitrat (KNO_3) vermahlen.

4.2.76 Calcein-Methylthymolblau-Mischindikator

($0,20 \pm 0,02$) g Calcein (siehe 4.2.71) und ($0,10 \pm 0,01$) g Methylthymolblau (siehe 4.2.75) werden mit (100 ± 1) g Kaliumnitrat (KNO_3) vermahlen.

4.2.77 Patton-Reeders-Reagens

($1,0 \pm 0,1$) g 2-Hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naphthylazo)-3-naphthoesäure ($\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}$) werden mit (100 ± 1) g wasserfreiem Natriumsulfat (Na_2SO_4) vermahlen.

4.2.78 Mischindikator

($10,0 \pm 0,1$) g Natriumchlorid (4.2.38) werden mit ($0,10 \pm 0,01$) g o-Kresolphthalein-Komplexon (o-Kresolphthaleindi-(methyliminodiessigsäure), $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_{12}$), ($0,020 \pm 0,001$) g Methylrot-Indikator (o-Benzoesäure-azodimethylanilin, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_2$) und ($0,030 \pm 0,001$) g Naphtholgrün-B ($\text{C}_{30}\text{H}_{15}\text{FeN}_3\text{Na}_3\text{O}_{15}\text{S}_3$) versetzt.

4.2.79 Ammoniumthiocyanat (NH_4SCN)

4.2.80 Ammoniumthiocyanatlösung, etwa 0,05 mol/l

($3,8 \pm 0,1$) g Ammoniumthiocyanat (4.2.79) werden mit Wasser zu 1 000 ml gelöst.

4.2.81 Eisen(III)-ammoniumsulfat ($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)

4.2.82 Indikatorlösung

100 ml kalt gesättigte, wässrige Lösung von Eisen(III)-ammoniumsulfat (4.2.81) werden mit 10 ml Salpetersäure 1 + 2 (4.2.14) versetzt.

4.2.83 Kupfer(II)-sulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

4.2.84 Gesättigte wässrige Kupfersulfat(II)-lösung

4.2.85 Absorptionsmittel für Schwefelwasserstoff

Eine gewogene Menge trockenen Bimssteins mit einer Korngröße zwischen 1,2 mm und 2,4 mm wird in eine flache Schale gegeben und mit einem Volumen gesättigter Kupfersulfatlösung (4.2.84) bedeckt, so dass die Masse der Kupfersulfatlösung etwa der halben Masse des Bimssteins entspricht. Die Mischung wird unter häufigem Rühren mit einem Glasstab zur Trockne eingedampft. Der Inhalt der Schale wird mindestens 5 h in einem Trockenschrank bei einer Temperatur von $(150 \pm 5) ^\circ\text{C}$ getrocknet. Das feste Gemisch wird in einem Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt und in einer luftdichten Flasche aufbewahrt.

4.2.86 Absorptionsmittel für Wasser

Getrocknetes Magnesiumperchlorat ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$) mit einer Korngröße zwischen 0,6 mm und 1,2 mm.

4.2.87 Absorptionsmittel für Kohlenstoffdioxid

Synthetische, mit Natriumhydroxid (NaOH) (4.2.30) imprägnierte Silikate mit einer Korngröße zwischen 0,6 mm und 1,2 mm.

ANMERKUNG Dieses Absorptionsmittel kann gebrauchsfertig bezogen werden.

4.2.88 Quecksilber(II)-chlorid (HgCl_2)

4.2.89 Alkalistammlösung

$(0,566\,0 \pm 0,000\,5)$ g Natriumchlorid (4.2.38) und $(0,475\,0 \pm 0,000\,5)$ g Kaliumchlorid (4.2.39) werden gewogen und in einen 600-ml-Becher gegeben. Zur Auflösung der Salze werden etwa 150 ml Wasser hinzugegeben. Die Lösung wird unter Nachspülen mit Wasser vollständig in einen 1 000-ml-Messkolben übergeführt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Der Inhalt des Messkolbens wird gründlich gemischt. Diese Lösung enthält je 0,300 g Natriumoxid (Na_2O) und Kaliumoxid (K_2O).

4.2.90 Säurestammlösung ($\text{HCl}/\text{H}_3\text{PO}_4$)

In einem 1 000-ml-Messkolben werden 500 ml Wasser mit 50 ml konzentrierter Salzsäure (4.2.2) und 50 ml konzentrierter Phosphorsäure (4.2.20) versetzt. Die Lösung wird abgekühlt, anschließend mit Wasser zur Marke aufgefüllt und gründlich gemischt.

4.2.91 Calciumstammlösung

In einen 600-ml-Becher werden $(11,25 \pm 0,01)$ g Calciumcarbonat (4.2.54) eingewogen. 100 ml Wasser werden hinzugegeben. Das Calciumcarbonat wird durch sorgfältiges Versetzen mit 25 ml konzentrierter Salzsäure (4.2.2) in Lösung gebracht. Nach Abschluss der Reaktion wird die Lösung langsam zum Sieden gebracht, um das gelöste Kohlenstoffdioxid zu verkochen. Die Lösung wird abgekühlt und unter Nachspülen mit Wasser in einen 1 000-ml-Messkolben übergeführt. Sie wird mit Wasser zur Marke aufgefüllt und gründlich gemischt.

4.2.92 Alkalistammlösung (Alternativverfahren)

In einem 1 000-ml-Messkolben werden $(0,254\,2 \pm 0,000\,5)$ g Natriumchlorid (4.2.38) und $(0,190\,7 \pm 0,000\,5)$ g Kaliumchlorid (4.2.39) in Wasser gelöst und zur Marke aufgefüllt. (Siehe Anmerkung zu 4.2.95).

4.2.93 Caesiumchlorid (CsCl)

4.2.94 Aluminiumnitrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)

4.2.95 Pufferlösung

50 g Caesiumchlorid (4.2.93) und 250 g Aluminiumnitrat (4.2.94) werden in Wasser gelöst und zu 1 000 ml verdünnt. (Siehe Anmerkung).

ANMERKUNG Diese Lösungen können gebrauchsfertig bezogen werden.

4.3 Geräte

4.3.1 Waage(n), mit einer Genauigkeit von 0,000 5 g

4.3.2 Tiegel

4.3.2.1 Porzellan- und/oder Platintiegel, von 20 bis 25 ml Inhalt

Bei den Prüfverfahren wird festgelegt, wann Platintiegel zu verwenden sind. Sofern die Verwendung von Platintiegeln nicht vorgeschrieben ist, dürfen Porzellantiegel verwendet werden.

4.3.2.2 Deckel, für die Tiegel (4.3.2.1) geeignete Deckel, die bei Bedarf zu verwenden sind

4.3.3 Tiegelunterlage(n) aus feuerfestem keramischem Material

Die Unterlage verhindert eine Überhitzung des Tiegels. Sie muss sich bei Einsetzen des Tiegels im Temperaturgleichgewicht mit dem Ofen befinden.

4.3.4 Porzellanschale, von etwa 200 ml Inhalt

4.3.5 Elektroofen/-öfen, mit natürlicher Belüftung, einstellbar auf folgende Temperaturen: $(500 \pm 10)^\circ\text{C}$, $(950 \pm 25)^\circ\text{C}$ und $(1\,775 \pm 25)^\circ\text{C}$.

4.3.6 Labortrockenschrank/-schränke, einstellbar auf folgende Temperaturen: $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$, $(120 \pm 5)^\circ\text{C}$, $(150 \pm 5)^\circ\text{C}$, $(200 \pm 10)^\circ\text{C}$ und $(250 \pm 10)^\circ\text{C}$.

4.3.7 Exsikkator(en), mit getrocknetem Magnesiumperchlorat ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$) oder Silicagel

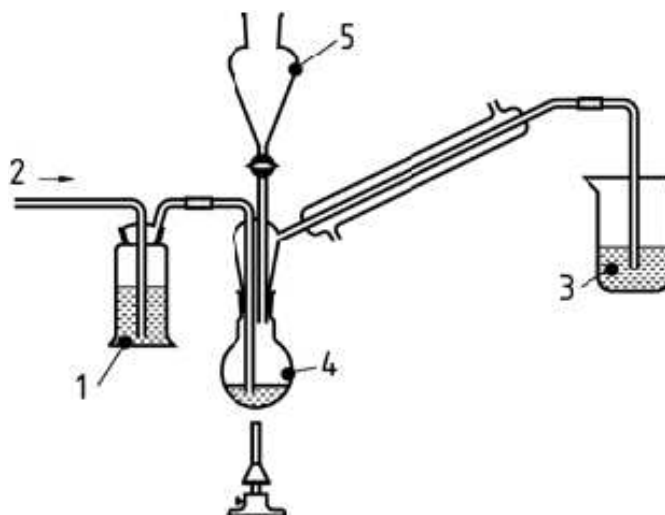
Wird ein Silicagel mit Feuchtigkeitsindikator verwendet, sollte der Indikator gesundheitlich unbedenklich sein.

4.3.8 Kugelmühler

4.3.9 Gerät zur Bestimmung des Sulfidgehalts

Ein Beispiel für ein Gerät ist in Bild 1 dargestellt. Dem Gerät kann eine Woulfe'sche Flasche zur Regulierung des Gasstroms vorgeschaltet werden.

Als Schlauchverbindung ist schwefelfreies Material zu wählen (Polyvinylchlorid, Polyethylen usw.).



Legende

- 1 Bleiacetatlösung (4.2.49)
- 2 Luft, Stickstoff oder Argon
- 3 ammoniakalische Zinksulfatlösung (4.2.48)
- 4 Zersetzungskolben

Bild 1 — Beispiel für ein Gerät zur Bestimmung des Sulfids

4.3.10 Ein oder mehrere Photometer, mit dem/denen die Extinktion einer Lösung bei etwa 525 nm und 815 nm gemessen werden kann

4.3.11 Photometerküvetten

4.3.12 Gerät zur Messung der Extinktion einer Lösung in einem Titrationsbecher unter Rühren bei 520 nm und 620 nm

4.3.13 Rührer, z. B. ein Magnetrührer mit einem inerten PTFE-ummantelten Rührmagneten

4.3.14 Verdampfungsgerät, einstellbar auf $(105 \pm 5) ^\circ\text{C}$, z. B. Wasserbad oder Heizplatte

4.3.15 Sandbad oder Heizplatte, einstellbar auf etwa $400 ^\circ\text{C}$

4.3.16 Aschefreie Papierfilter

ANMERKUNG Papierfilter mit Poren von etwa $2 \mu\text{m}$ Durchmesser werden als feinporig, mit Poren von etwa $7 \mu\text{m}$ Durchmesser als mittelporig und mit Poren von etwa $20 \mu\text{m}$ Durchmesser als grobporig bezeichnet.

4.3.17 Volumenmessgeräte aus Glas

Die Volumenmessgeräte aus Glas müssen Analysengenauigkeit aufweisen, d. h. sie müssen der Klasse A nach ISO 385 und ISO 835 entsprechen.

4.3.18 Gerät und Zubehör zur Bestimmung des pH-Wertes

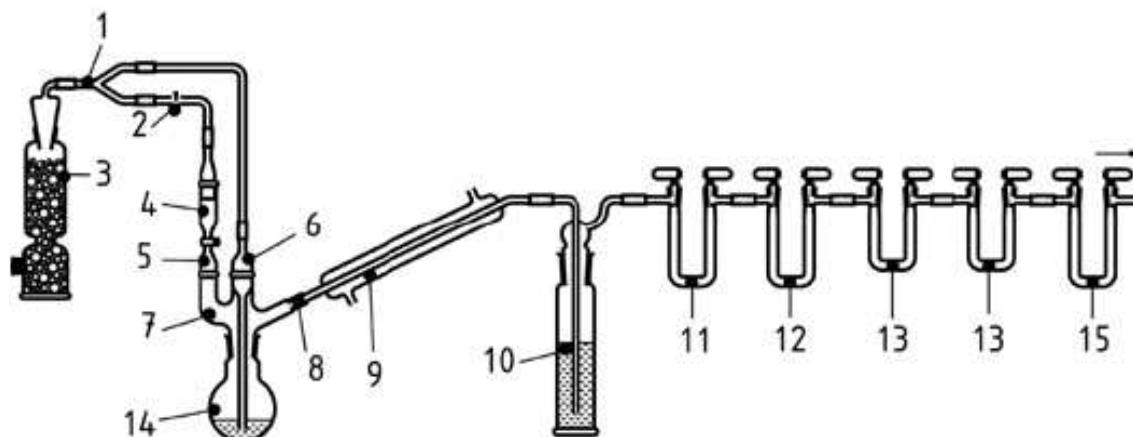
4.3.18.1 pH-Meter, mit einer Messgenauigkeit von $\pm 0,05$

4.3.18.2 pH-Indikatorpapier, mit dem der pH-Wert im Bereich 0 bis 14 bestimmt werden kann

4.3.19 Gerät zur Bestimmung des Kohlenstoffdioxidanteils (Referenzverfahren)

Bild 2 zeigt ein typisches Gerät, das entweder mit einem zylindrischen Druckbehälter, einer kleinen elektrischen Pumpe oder mit einer passenden Ansaugvorrichtung versehen sein kann, die für einen gleichmäßigen Gas- bzw. Luftstrom sorgt. Das in das Gerät eintretende Gas (Luft oder Stickstoff) wird zuvor von Kohlenstoffdioxid befreit, indem es zunächst durch ein Absorptionsrohr oder einen Trockenturm geleitet wird, in dem sich das Absorptionsmittel für Kohlenstoffdioxid (4.2.87) befindet. Das Gerät besteht aus einem 100-ml-Destillationskolben (14) mit dreiarmigem Aufsatz. Anschluss 5 ist mit einem Tropftrichter (4), Anschluss 6 mit einem Verbindungsrohr und Anschluss 8 mit einem Wasserkühler verbunden. Der Trichter und das Verbindungsrohr sind durch ein Y-Stück (1) miteinander verbunden, wobei das CO_2 -freie Gas durch die Verwendung einer Mohr'schen Schelle (2) entweder durch das Verbindungsrohr oder durch den Trichter strömen kann.

Nach dem Kühler (9) wird das Gas durch konzentrierte Schwefelsäure (4.2.16) (10), dann durch Absorptionsrohre, die Absorptionsmittel für Schwefelwasserstoff (4.2.85) (11) und für Wasser (4.2.86) (12) enthalten, und danach durch zwei wägbare Absorptionsrohre (13) geleitet, die je zu drei Vierteln mit dem Absorptionsmittel für Kohlenstoffdioxid (4.2.87) und zu einem Viertel mit dem Absorptionsmittel für Wasser (4.2.86) gefüllt sind. Das Absorptionsmittel für Kohlenstoffdioxid (4.2.87) wird in Bezug auf den Gasstrom vor das Absorptionsmittel für Wasser (4.2.86) gefüllt. Den Absorptionsrohren (13) wird ein zusätzliches Absorptionsrohr (15) nachgeschaltet, das ebenfalls die Absorptionsmittel für Kohlenstoffdioxid und Wasser enthält, um das zweite Absorptionsrohr (13) vor dem Zutritt von Kohlenstoffdioxid und Wasser aus der Luft zu schützen.



Legende

- 1 Y-Stück
- 2 Mohr'sche Schelle
- 3 Absorptionsturm mit Absorptionsmittel für Kohlenstoffdioxid (4.2.87)
- 4 Tropftrichter
- 5 Anschluss des Tropftrichters
- 6 Anschluss des Verbindungsrohres
- 7 dreiarmer Aufsatz
- 8 Anschluss des Wasserkühlers
- 9 Kühler
- 10 Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure (4.2.16)
- 11 Absorptionsrohr mit Absorptionsmittel für Schwefelwasserstoff (4.2.85)
- 12 Absorptionsrohr mit Absorptionsmittel für Wasser (4.2.86)
- 13 Absorptionsrohre mit Absorptionsmittel für Kohlenstoffdioxid (4.2.87) und Wasser (4.2.86)
- 14 100-ml-Destillationskolben
- 15 Absorptionsrohr mit Absorptionsmittel für Kohlenstoffdioxid (4.2.87) und Wasser (4.2.86)

Bild 2 — Beispiel für ein Gerät zur Bestimmung des Kohlenstoffdioxidanteils (Referenzverfahren)

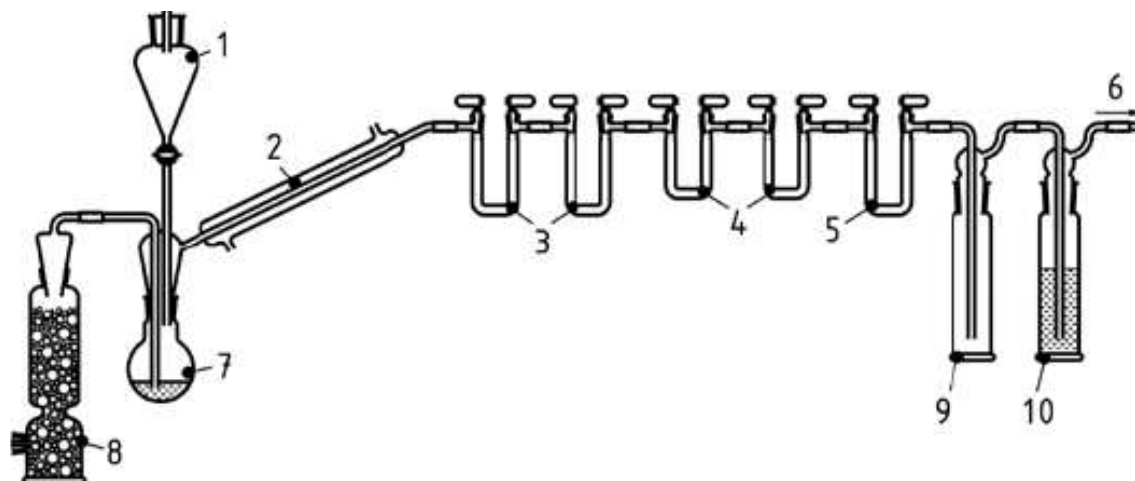
Die zu wiegenden Absorptionsrohre (13) können z. B. folgende Maße haben:

Abstand der Außenseiten der Rohrschenkel	45 mm
Innendurchmesser	20 mm
Abstand zwischen dem unteren Teil des Rohrs und dem oberen Teil des Schliffs	75 mm
Dicke der Rohrwand	1,5 mm

4.3.20 Gerät zur Bestimmung des Kohlenstoffdioxidanteils (Alternativverfahren)

Ein typisches Gerät ist in Bild 3 dargestellt. Zur Erzeugung eines Unterdrucks im Gerät wird eine kleine Vakuumpumpe verwendet.

Anstelle von Schwefelsäure kann die letzte Waschflasche (Bild 3) Paraffin enthalten, da diese Waschflasche nur zum Zählen der Bläschen dient.



Legende

- 1 Tropftrichter für Schwefelsäure (4.2.18)
- 2 Kühler
- 3 Absorptionsrohre mit Absorptionsmittel für Wasser (4.2.86)
- 4 Absorptionsrohre mit Absorptionsmittel für Kohlenstoffdioxid (4.2.87) und Wasser (4.2.86)
- 5 Absorptionsrohr mit Absorptionsmittel für Kohlenstoffdioxid (4.2.87) und Wasser (4.2.86)
- 6 zur Vakuumpumpe
- 7 100-ml-Destillationskolben
- 8 Absorptionsturm mit Absorptionsmittel für Kohlenstoffdioxid (4.2.87)
- 9 Waschflasche, leer
- 10 Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure (4.2.16) oder Paraffin

Bild 3 — Beispiel für ein Gerät zur Bestimmung des Kohlenstoffdioxidanteils (Alternativverfahren)

4.3.21 Flammenphotometer

Damit können die Intensitäten der Natriumlinie bei 589 nm und der Kaliumlinie bei 768 nm gemessen werden. Ein Gerät ausreichender Konstanz ist zu verwenden. Um eine Störung der Bestimmung durch Erdalkalien zu vermeiden, ist das Flammenphotometer mit einer Propan-Luft- oder Butan-Luft-Flamme mit verhältnismäßig niedriger Temperatur zu betreiben.

4.3.22 Platinschale

4.3.23 Papierfilter, mittelporig (4.3.16), in heißem Wasser vorgewaschen

4.3.24 Rührer, flusssäurebeständig, z. B. aus Platin

4.3.25 Oberflächenverdampfer, mit dem Proben in wässriger Lösung zur Trockne eingedampft werden können.

4.4 Durchführung der Analyse

4.4.1 Bestimmung des Glühverlustes

4.4.1.1 Kurzbeschreibung

Der Glühverlust wird durch Glühen in oxidierender Atmosphäre bestimmt. Durch Glühen der Probe an Luft bei $(950 \pm 25)^\circ\text{C}$ werden Kohlenstoffdioxid und Wasser ausgetrieben und gegebenenfalls vorhandene oxidierbare Bestandteile bis zu einem gewissen Grad oxidiert. Gegebenenfalls ist eine Korrektur vorzunehmen, die den Einfluss der Oxidationswirkung auf den Glühverlust berücksichtigt. Der Fehler aufgrund der Oxidation metallischen Eisens, zweiwertigen Eisens oder zweiwertigen Mangans kann in der Regel vernachlässigt werden; eine Korrektur ist nur bei Anwesenheit von Sulfid erforderlich (siehe 4.4.1.4).