

DIN EN 12485

ICS 71.100.80

Einsprüche bis 2015-09-24
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 12485:2010-08

Entwurf**Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch –****Calciumcarbonat, Weißkalk, halbgebrannter Dolomit, Magnesiumoxid, Calciummagnesiumcarbonat und Dolomitkalk –****Analytische Verfahren;****Deutsche und Englische Fassung prEN 12485:2015**

Chemicals used for treatment of water intended for human consumption –

Calcium carbonate, high-calcium lime, half-burnt dolomite, magnesium oxide, calcium magnesium carbonate and dolomitic lime –

Test methods;

German and English version prEN 12485:2015

Produits chimiques utilisés pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine –

Carbonate de calcium, chaux, dolomie semi-calcinée, oxyde de magnésium, carbonate de calcium et de magnésium et chaux dolomitique –

Méthodes d'analyse;

Version allemande et anglaise prEN 12485:2015

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2015-07-24 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

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

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter www.entwuerfe.din.de 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/stellungnahme 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 (Hausanschrift: Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin).

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

Gesamtumfang 137 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 12485:2015) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 164 „Wasserversorgung“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom AFNOR (Frankreich) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der DIN-DVGW-Gemeinschaftsunterausschuss NA 119-07-04-01 UA „Aufbereitungsstoffe und -anlagen“ im DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung der prEN 12485 beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Für die Anwendung dieser Europäischen Norm in Deutschland wird vom deutschen Fachgremium NA 119-07-04-01 UA unter Bezugnahme auf die in der Einleitung der Europäischen Norm angegebenen Vorbehalte auf die Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2001) verwiesen.

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen, wobei die EN-ISO-Normen nur dann genannt sind, wenn sie nicht als DIN-EN-ISO-Normen mit gleicher Zählnummer veröffentlicht sind:

EN ISO 3696	siehe DIN ISO 3696
ISO 5725-2	siehe DIN ISO 5725-2

Änderungen

Gegenüber DIN EN 12485:2010-08 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Prüfverfahren für Dolomitmalk aufgenommen (siehe 3.2);
- b) Beschreibung des Verfahrens mittels Luftstrahlsiebung überarbeitet (siehe 4.1).

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

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

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV 2001) in der Fassung der Bekanntmachung vom 2. August 2013 (BGBl. I, 2013, Nr. 46, S. 2977-3004), geändert durch Artikel 4 Absatz 22 des Gesetzes vom 7. August 2013 (BGBl. I, Nr. 48, S. 3154-3211)*)

*) Bezugsquelle: Bundesministerium der Justiz (Internet: <http://www.gesetze-im-internet.de>).

Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch — Calciumcarbonat, Weißkalk, halbgebrannter Dolomit, Magnesiumoxid, Calciummagnesiumcarbonat und Dolomitmalk — Analytische Verfahren

Produits chimiques utilisés pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine — Carbonate de calcium, chaux, dolomie semi-calcinée, oxyde de magnésium, carbonate de calcium et de magnésium et chaux dolomitique — Méthodes d'analyse

Chemicals used for treatment of water intended for human consumption — Calcium carbonate, high-calcium lime, half-burnt dolomite, magnesium oxide, calcium magnesium carbonate and dolomitic lime — Test methods

ICS: 71.100.80

Deskriptoren

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

STD Version 2.5a

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Prüfanforderungen	4
3.1 Anzahl der Bestimmungen	4
3.2 Analysenverfahren	4
3.3 Probenvorbereitung	6
3.4 Reagenzien	6
3.5 Glasgeräte	6
3.6 Angabe der Ergebnisse	7
3.7 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision	7
3.8 Analysenbericht	8
4 Bestimmung der Siebrückstände bei Weißkalk	8
4.1 Luftstrahlsiebung	8
4.2 Nasssiebung	10
5 Herstellung der Probenlösungen	11
5.1 Aufschluss mit Lithiumtetraborat	11
5.2 Nassaufschluss mit Salzsäure	12
5.3 Mikrowellen-Druckaufschluss mit Salpetersäure	13
5.4 Druckaufschluss mit Salpetersäure	14
6 Analysen der Haupt- und Nebenbestandteile	14
6.1 Bestimmung von freiem Wasser	14
6.2 Glühverlust bei 450 °C	15
6.3 Bestimmung von Kohlenstoffdioxid	16
6.4 Bestimmung des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes	17
6.5 Bestimmung des Gehaltes an wasserlöslichem Calciumoxid und Calciumhydroxid (Referenzverfahren)	18
6.6 Bestimmung des zuckerlöslichen Calciumoxids oder Calciumhydroxids (Alternativverfahren)	20
6.7 Wasserunlösliche Bestandteile	22
6.8 Bestimmung von freiem CaO	23
6.9 Bestimmung von Calciumoxid und Magnesiumoxid	24
6.10 Bestimmung von Sulfat	27
6.11 Bestimmung des Löslichkeitsindex durch Leitfähigkeitsmessung	28
6.12 Berechnung der Zusammensetzung des Handelsproduktes	31
7 Bestimmung der Bestandteile mit modernen Verfahren	33
7.1 Bestimmung der Nebenbestandteile mittels Atomabsorptionsspektrometrie (Flammen-AAS)	33
7.2 Bestimmung der Haupt- und Nebenbestandteile mit der Plasma-Atomemissionsspektrometrie (ICP-OES)	37
8 Bestimmung der chemischen Parameter	42
8.1 Bestimmung von Blei, Cadmium, Chrom und Nickel mit Graphitrohr-AAS	42
8.2 Bestimmung von Blei, Cadmium, Chrom und Nickel mit ICP-OES	47
8.3 Bestimmung von Arsen, Antimon und Selen mit AAS — Hydrid-Verfahren	51
8.4 Bestimmung von Quecksilber mit der Kaltdampftechnik	54
Anhang A (informativ) Analysenschema	58
Anhang B (informativ) Statistische Kenndaten der Verfahren	65
Literaturhinweise	67

Vorwort

Dieses Dokument (prEN 12485:2015) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 164 „Wasserversorgung“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom AFNOR gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN 12485:2010 ersetzen.

Die Anhänge A und B sind informativ.

Wesentliche technische Unterschiede zwischen dieser Ausgabe und EN 12485:2010 sind folgende:

- a) Aufnahme von Prüfverfahren für Dolomitkalk (siehe 3.2);
- b) Überarbeitung der Beschreibung des Verfahrens mittels Luftstrahlsiebung (siehe 4.1).

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt die Verfahren zur chemischen Analyse und zur Bestimmung von physikalischen Eigenschaften von Calciumcarbonat, Weißkalk, halbgebranntem Dolomit, Magnesiumoxid, Calciummagnesiumcarbonat und Dolomitkalk fest. Diese Stoffe werden zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch eingesetzt.

Diese Europäische Norm beschreibt Referenzprüfverfahren und in einigen Fällen Alternativprüfverfahren, die als gleichwertig angesehen werden können. Im Streitfall ist nur das Referenzverfahren maßgebend.

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

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, 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 459-2, *Baukalk — Teil 2: Prüfverfahren*

EN 1017, *Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch — Halbgebrannter Dolomit*

EN 1018, *Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch — Calciumcarbonat*

EN 12518, *Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch — Weißkalk*

EN 16003, *Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch — Calciummagnesiumcarbonat*

EN 16004, *Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch — Magnesiumoxid*

EN 16409, *Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch — Dolomitkalk*

EN ISO 3696:1995, *Wasser für analytische Laborzwecke — Spezifikation und Prüfverfahren (ISO 3696:1987)*

ISO 3165, *Sampling of chemical products for industrial use — Safety in sampling*

ISO 4793:1980, *Laboratory sintered (fritted) filters — Porosity grading, classification and designation*

3 Prüfanforderungen

3.1 Anzahl der Bestimmungen

Zur Bestimmung der verschiedenen Parameter (Abschnitte 5 bis 8) sind zwei Analysen durchzuführen (siehe auch 3.6).

3.2 Analysenverfahren

Die Verfahren, die zur Analyse von halbgebranntem Dolomit, Calciumcarbonat, Weißkalk, Magnesiumoxid, Calciummagnesiumcarbonat und Dolomitkalk angewendet werden, sowie das Prinzip jedes Verfahrens sind in Tabelle 1 aufgelistet. Der Analysengang ist schematisch im Anhang A dargestellt (siehe Bilder A.1 bis A.7).

Die Anforderungswerte für freies MgO und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bei halbgebranntem Dolomit sind nach EN 1017 als freies MgO anzugeben. Die gleiche Anforderung gilt für freies CaO. Der Anforderungswert für MgO in Magnesiumoxid ist nach EN 16004 als MgO in der Trockensubstanz anzugeben. Daher ist die Analyse von halbgebranntem Dolomit und von Magnesiumoxid an einer kristallwasserfreien Probe durchzuführen. Vor der chemischen Analyse ist der Glühverlust bei 450 °C, wie in 6.2 beschrieben, zu bestimmen. Die Analyse selbst ist dann an dem Material zu bestimmen, das nach der Bestimmung des Glühverlustes erhalten wird.

Die Anforderungswerte für Calciumcarbonat, Kalkhydrat und Calciummagnesiumcarbonat sind nach EN 1018, EN 12518 und EN 16003 in der Trockensubstanz anzugeben. Daher ist die Analyse dieser Produkte an einer nach 6.1 getrockneten Probe durchzuführen.

Das in 6.5 beschriebene Verfahren zur Bestimmung des wasserlöslichen Anteils von Weißkalk ist als Referenzverfahren zu betrachten. Das in 6.6 beschriebene Zuckerverfahren kann als Alternativverfahren angewendet werden, wenn nachgewiesen ist, dass die Ergebnisse, die mit diesem Verfahren erzielt werden, zum Referenzverfahren gleichwertig sind.

Die Anforderungswerte für CaO und MgO in Dolomitmalk sind nach EN 16409 anzugeben. Die Anforderungswerte für CaO und MgO in Calciummagnesiumdioxid sind als CaO und MgO in der kristallwasserfreien Substanz anzugeben. Die Anforderungswerte für CaO und MgO in Calciummagnesiumdihydroxid sind als CaO und MgO in der wasserfreien und kristallwasserfreien Substanz anzugeben. Daher ist die Analyse von Calciummagnesiumdihydroxid an einer nach 6.1 getrockneten Probe durchzuführen.

Tabelle 1 — Analysenverfahren

Bestimmung	Methode	Prinzip	Norm
Siebrückstand	4.1	Luftstrahlsiebung	EN 12518, EN 16409
	4.2	Nasssiebung	EN 12518
Freies Wasser	6.1	Gravimetrie	EN 1018, EN 12518, EN 16003, EN 16409
Glühverlust bei 450 °C	6.2	Gravimetrie	EN 1017, EN 12518, EN 16004, EN 16409
Kohlenstoffdioxid	6.3	Gravimetrie	EN 1017, EN 12518, EN 16004, EN 16409
Salzsäureunlöslicher Rückstand	6.4	Acidimetrie, Gravimetrie	EN 1018, EN 16003
Wasserlösliches Calciumoxid oder Calciumhydroxid	6.5	Acidimetrische Titration	EN 12518
Zuckerlösliches Calciumoxid oder Calciumhydroxid	6.6	Acidimetrische Titration	EN 12518
Wasserunlösliche Bestandteile	6.7	Gravimetrie	EN 12518
Freies Calciumoxid	6.8	Extraktion, acidimetr. Titration	EN 1017, EN 16004
Calciumoxid und Magnesiumoxid	6.9	Komplexometrische Titration	EN 1017, EN 1018, EN 16003, EN 16004, EN 16409
Sulfat	6.10	Gravimetrie	EN 1017
Löslichkeitsindex	6.11	Leitfähigkeit	EN 12518
Magnesium	7.1 oder 7.2	AAS (Flamme) oder ICP-OES	EN 1017, EN 1018, EN 16003, EN 16004, EN 16409
Silicium, Aluminium, Eisen	7.1 oder 7.2	AAS (Flamme) oder ICP-OES	EN 1017, EN 12518, EN 16003, EN 16004, EN 16409
Mangan	7.2	ICP-OES	EN 12518, EN 16409
Sulfat	7.2	ICP-OES	EN 1017
Blei, Cadmium, Chrom, Nickel	8.1 oder 8.2	AAS (flammenlos) oder ICP-OES	EN 1017, EN 1018, EN 12518, EN 16003, EN 16004, EN 16409
Arsen, Antimon, Selen	8.3	AAS (Hydrid)	EN 1017, EN 1018, EN 12518, EN 16003, EN 16004, EN 16409
Quecksilber	8.4	AAS (Kaldampftechnik)	EN 1017, EN 1018, EN 12518, EN 16003, EN 16004, EN 16409

3.3 Probenvorbereitung

Bei der Probenahme sind die allgemeinen Empfehlungen von ISO 3165 zu beachten. Die Probenahme ist nach den in EN 459-2 enthaltenen Anforderungen durchzuführen. Bei Produkten mit einer Korngröße von < 6 mm muss die Größe der Stichprobe 1 l betragen.

Vor Durchführung der chemischen Analysen ist die Probe mit einem Probenteiler und/oder durch Vierteln zu verringern, um eine angemessene Teilprobe zu erhalten. Das grobkörnige Material in dieser Probe ist vor der chemischen Analyse auf eine Größe von weniger als 0,2 mm zu zerkleinern.

Bei der Probenahme von Kalkmilch ist ein gründliches Mischen der zu beprobenden Menge mit einem Elektrorührer ausreichender Leistung erforderlich. Die Kalkmilch ist zur chemischen Analyse bei $(105 \pm 5) ^\circ\text{C}$ zu trocknen (siehe 6.1).

Die zu untersuchende Probe darf möglichst wenig mit Luft in Berührung kommen, da sie durch Feuchte- und Kohlenstoffdioxidaufnahme verändert wird. Daher müssen die Proben in luftdichten Verpackungen transportiert und gelagert werden, ebenso müssen alle Handhabungen schnellstmöglich durchgeführt werden.

3.4 Reagenzien

Alle Reagenzien müssen in einer für die verwendeten Verfahren zur instrumentellen Analytik geeigneten Qualität „zur Analyse“ vorliegen. Das verwandte Wasser muss, sofern nicht anders angegeben, der jeweiligen in EN ISO 3696:1995 festgelegten Qualität 3 entsprechen. Der Gehalt des Wassers und der Reagenzien an den zu bestimmenden Parametern muss im Vergleich zur geringsten zu bestimmenden Konzentration vernachlässigbar klein sein.

In dieser Norm haben die für die Reagenzien verwendeten konzentrierten Flüssigkeiten folgende Dichten ρ (in g/ml bei $20 ^\circ\text{C}$):

— Salzsäure	1,16 bis 1,19;
— Salpetersäure	1,40 bis 1,42;
— Ammoniumhydroxidlösung	0,88 bis 0,91;
— Triethanolamin	1,12.

Verdünnungen werden stets als Volumensumme angegeben. So bedeutet z. B. verdünnte Salzsäure (1 + 2), dass 1 Volumenanteil konzentrierte Salzsäure mit 2 Volumenanteilen Wasser zu vermischen ist.

Die Gehalte von Maßlösungen werden als Stoffmengenkonzentration c (mol/l), die von Stamm- und Standardlösungen als Massenkonzentration c (g/l, oder mg/l) angegeben.

Für die optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) und die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) sind handelsübliche Elementlösungen erhältlich, die als Stammlösungen verwendet werden können. Sie müssen für die analytischen Zwecke nach den Herstellerangaben angesetzt werden. Die entsprechenden Element-Standardlösungen müssen nach den Angaben in dieser Europäischen Norm hergestellt werden.

Bezüglich der Haltbarkeitsdauer von Stamm-, Standard- und Bezugslösungen werden in dieser Europäischen Norm keine Angaben gemacht. Bei Stammlösungen mit dem Elementanteil 1 g/l wird zumeist vom Hersteller eine Haltbarkeitszeitspanne von einem Jahr angegeben. Die Kalibrierlösungen sind daher regelmäßig zu überprüfen.

3.5 Glasgeräte

Die Glasbehälter sowie die Pipetten sind unmittelbar vor Gebrauch mit warmer verdünnter Salpetersäure zu reinigen und anschließend mit Wasser zu spülen. Für die Bestimmung von Spurenelementen ist hierzu Wasser der Qualität 2 zu verwenden.

3.6 Angabe der Ergebnisse

Die Analysenergebnisse der Haupt- und Nebenbestandteile müssen als Massenanteile in %, die der Spurenelemente als Massenanteile in Milligramm je Kilogramm als Mittel aus zwei Bestimmungen angegeben werden. Im Allgemeinen müssen Analysenwerte mit drei signifikanten Stellen angegeben werden.

BEISPIEL

(CaO) = 91,2 %;
(SiO₂) = 3,70 %;
(MnO₂) = 0,15 %;
(Cr) = 0,32 mg/kg;
(Hg) = 0,05 mg/kg.

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 Differenz.

Zur Beurteilung der Konformität der Analysenergebnisse mit den Anforderungen nach EN 12518 für Weißkalk, nach EN 1018 für Calciumcarbonat, nach EN 1017 für halbgebrannten Dolomit, nach EN 16003 für Calciummagnesiumcarbonat, nach EN 16004 für Magnesiumoxid und nach EN 16409 für Dolomitkalk sind die Ergebnisse auf die Anforderungsparameter umzurechnen.

In Tabelle 2 sind die Unterabschnitte dieser Norm aufgelistet, die die entsprechenden Berechnungen enthalten.

Tabelle 2 — Verfahren für die Berechnung der Ergebnisse

Anforderungen aus Norm	Analytischer Parameter	Wert erforderlich für	Berechnung beschrieben in
EN 1017	CaO _{frei} , CaO CO ₂ MgO	CaCO ₃ MgCO ₃ MgO _{frei}	6.12.2.3
EN 1018	CaO MgO	CaCO ₃ MgCO ₃	6.12.2.1
EN 12518	CO ₂	CaCO ₃	6.12.2.4
EN 16004	MgO, Glühverlust bei (1 000 ± 50) °C und (450 ± 25) °C	(CO ₂ und H ₂ O)	6.12.2.5
EN 16003	MgO	CaMg(CO ₃) ₂ MgCO ₃	6.12.2.2
EN 16409	CaO, MgO	CaO + MgO	6.12.2.6

3.7 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision

Die Verfahrenskennndaten (siehe Anhang B) wurden in einem Ringversuch nach ISO 5725-2, an dem 28 Laboratorien im Jahre 1996 teilnahmen, ermittelt.

3.8 Analysenbericht

Der Bericht muss folgende Informationen beinhalten:

- a) den Bezug zum verwendeten Analysenverfahren;
- b) die vollständige Identität der Probe;
- c) die erhaltenen Ergebnisse und das angewendete Berechnungsverfahren (siehe 3.6);
- d) die Probenvorbehandlung, z. B. Aufschlussverfahren (siehe Abschnitt 5);
- e) jede Abweichung von diesem Verfahren und Angabe aller Umstände, die möglicherweise das Ergebnis beeinflusst haben.

4 Bestimmung der Siebrückstände bei Weißkalk

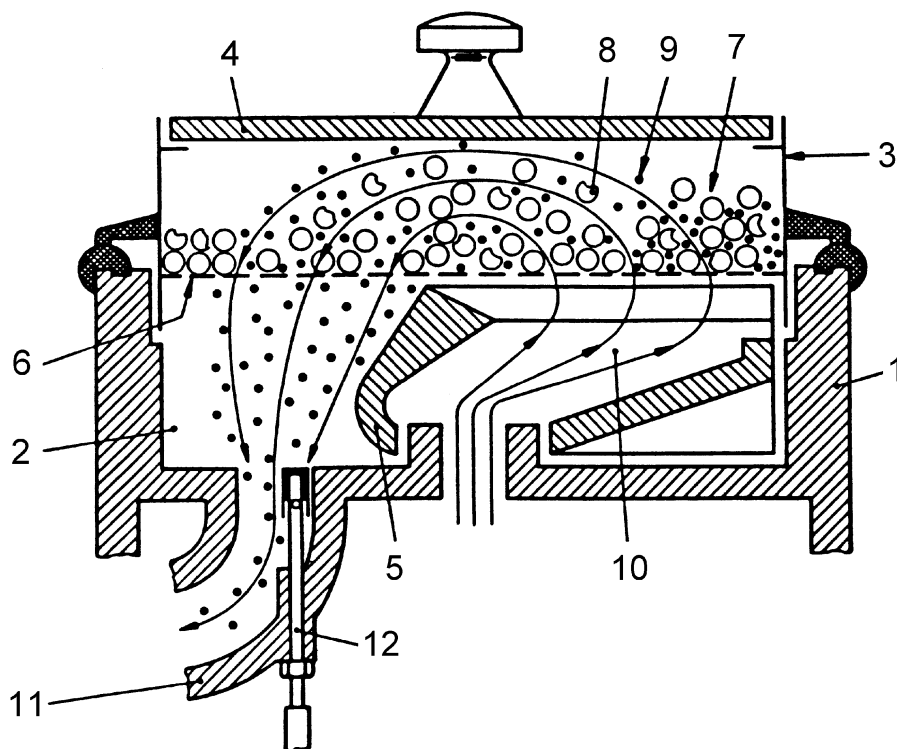
4.1 Luftstrahlsiebung

4.1.1 Allgemeines

Das Verfahren dient zur Bestimmung des Siebrückstandes mittels Luftstrahlsiebung.

4.1.2 Geräte

4.1.2.1 Für die Luftstrahlsiebung wird ein Gerät nach Bild 1 (Siebmaschine) verwendet. Das Gerät muss so beschaffen sein, dass ein Druckgefälle von 2 kPa bis 2,5 kPa entsteht.



Legende

- | | | | |
|---|---------------|----|--------------------------------|
| 1 | Gehäuse | 7 | Probe |
| 2 | Auffangpfanne | 8 | Überkorn |
| 3 | Siebrahmen | 9 | Unterkorn |
| 4 | Siebdeckel | 10 | Luftstrahl |
| 5 | Schlitzdüse | 11 | Luftabzug |
| 6 | Sieb | 12 | Druckmessgerät, mit Staubkappe |

Bild 1 — Gerät zur Luftstrahlsiebung

4.1.2.2 Analysensiebe, Durchmesser etwa 200 mm. Die Öffnungsweiten sind 0,60 mm und 0,09 mm.

Einige Geräte zur Luftstrahlsiebung erfordern gegebenenfalls den Einsatz von nicht genormten Siebrahmen und zusätzliche Dichtungen. Dies ist unter der Voraussetzung erlaubt, dass Bauart und Siebboden den Anforderungen der Norm entsprechen.

4.1.2.3 Auffangpfannen oder andere Behältnisse, zur Aufnahme der Probe.

4.1.2.4 Analysenwaage, mit Fehlergrenzen von 0,1 mg.

4.1.2.5 Weicher Pinsel, zur Reinigung der Siebböden. Hierfür sind Kamelhaarpinsel geeignet.

4.1.2.6 Ultraschallbad zur Reinigung der Siebböden.

4.1.2.7 Hammer, wenn das Probenmaterial leicht am Deckel des Gerätes haften bleibt. Es sollte ein Gummi- oder Kunststoffhammer benutzt werden.

4.1.2.8 Trockenschrank (wahlweise), thermostatisch regelbar auf $(105 \pm 5) ^\circ\text{C}$.

4.1.3 Durchführung

Von der Probe ist eine geeignete Menge (zwischen 10 g und 50 g in Abhängigkeit des Materials) auf 1 mg einzuwiegen. Das Sieb mit der Öffnungsweite von 0,09 mm ist in das Gerät einzusetzen und die gesamte Probe auf den Siebboden zu geben.

Das Gerät muss mit dem Siebdeckel verschlossen und in Betrieb gesetzt werden. Dabei ist sicherzustellen, dass das entstehende Vakuum den vom Hersteller angegebenen Mindestwert übersteigt und die Schlitzdüse korrekt rotiert.

Das an der Unterseite des Siebdeckels haftende Probenmaterial ist mit Hilfe des Hammers durch vorsichtiges Klopfen auf die Siebdeckelmitte zu entfernen.

Sollte das Probenmaterial unter dem Einfluss des Luftstroms Agglomerate bilden, ist der Siebvorgang zu unterbrechen, und die Agglomerate sind mit einem weichen Pinsel auseinander zu brechen.

Nach einer Siebdauer von $(5 \pm 0,2)$ min ist das Gerät auszuschalten und das Sieb vorsichtig zu entfernen. Das auf dem Sieb verbliebene Probenmaterial ist in eine Auffangschale oder ein anderes geeignetes Gefäß zu überführen und der Siebboden vorsichtig über einer Auffangschale mit einem weichen Pinsel zu reinigen.

Der Siebrückstand einschließlich des vom Siebboden mittels Pinsels entfernten Materials ist zu wägen und die Masse auf 1 mg genau anzugeben.

Das Sieb ist in die Siebmaschine einzusetzen und der Siebrückstand erneut auf den Siebboden zu geben. Das Wäge- und Siebverfahren ist bis zum Erreichen des Endpunkts fortzuführen und die durch Wägung an diesem Punkt ermittelte Masse ist auf 1 mg genau anzugeben. Der Endpunkt ist erreicht, wenn die Masse des Siebdurchgangs in 1 min weniger als 0,2 % der ursprünglichen Masse des Aufgabegutes beträgt.

Das Analysensieb mit einer Öffnungsweite von 0,60 mm ist in die Siebmaschine einzusetzen und das Wäge- und Siebverfahren bis zum Erreichen des Endpunkts der Siebung fortzuführen. Die durch Wägung an diesem Punkt ermittelte Masse ist auf 1 mg genau anzugeben.

4.1.4 Angabe der Ergebnisse

Die Masse des Siebrückstands auf jedem Sieb, angegeben als Massenanteil m ($P_{0,60}$ oder $0,09$) in %, ist nach folgender Gleichung gegeben:

$$m(P_{0,60} \text{ oder } 0,09) = \frac{m_1 \times 100}{m} \quad (1)$$

Dabei ist

m die Probenmasse, in Gramm;

m_1 die Masse des Siebrückstands, in Gramm.

4.2 Nasssiebung

4.2.1 Allgemeines

Das Verfahren dient ausschließlich zur Bestimmung des Siebrückstands von Kalkmilch nach EN 12518.

4.2.2 Geräte

4.2.2.1 Analysenwaage, mit Fehlergrenzen von 0,1 mg.

4.2.2.2 Weithalsflaschen, mit einem Nennvolumen von etwa 500 ml oder andere geeignete Gefäße mit Stopfen.

4.2.2.3 Analysensiebe, mit einem Durchmesser von etwa 200 mm und Öffnungsweiten von 0,60 mm und 0,09 mm.

4.2.2.4 Gummi- oder Kunststoffschläuche, mit einer Nennweite von 5 mm.

4.2.2.5 Trockenschrank (wahlweise), mit Durchlüftung, thermostatisch regelbar auf $(105 \pm 5) ^\circ\text{C}$.

4.2.2.6 Zwei Glasfiltertiegel, Porosität 2 nach ISO 4793:1980 (maximale Porenweite 40 μm bis 100 μm), mit Saugflasche und Trichtereinsatzstück für Filtertiegel.

4.2.2.7 Exsikkator.

4.2.2.8 Waschflasche.

4.2.2.9 Filtriereinrichtung.

4.2.3 Durchführung

Das Sieb mit der Öffnungsweite 0,60 mm ist auf dasjenige mit der Öffnungsweite 0,09 mm zu setzen, und beide Siebe sind mit destilliertem Wasser zu benetzen. Von der Kalkmilch ist eine Probenmenge mit einem Feststoffgehalt von $(50 \pm 0,5)$ g in eine 500-ml-Weithalsflasche zu geben. Die Flasche ist mit einem Stopfen zu versehen und wird etwa 30 s geschüttelt. Der Stopfen ist zu entfernen und der Inhalt der Flasche auf die Siebe zu geben. Die in der Flasche und am Stopfen anhaftenden Partikel sind mittels eines Wasserstrahls aus dem Schlauch mit einem Druck entsprechend 1,2 m Wassersäule (etwa 10 kPa) auf die Siebe zu spülen. Dann ist mit dem Wasserstrahl der Siebrückstand auf dem Analysensieb mit der Öffnungsweite 0,60 mm für die Dauer von $(2 \pm 0,1)$ min zu waschen. Dabei darf der Rückstand nicht durch das Sieb gespült werden. Das untere Sieb darf während des Vorgangs nicht überschwemmt werden. Anschließend ist der Rückstand auf eine Seite des Siebes zu waschen.

Das Analysensieb mit der Öffnungsweite 0,60 mm ist zu entfernen und der Rückstand wird mit Hilfe der Waschflasche vom Sieb über den Glastrichter in einen der mit der Filtriereinrichtung verbundenen tarierten Glasfiltertiegel überführt. Nach der Überführung des Rückstandes und dem Extrahieren des Wassers ist der Filter mit dem Rückstand zu entfernen und eine Stunde bei $(105 \pm 5) ^\circ\text{C}$ zu trocknen. Der getrocknete Filter ist im Exsikkator auf Raumtemperatur abzukühlen und erneut zu wägen.

Der Rückstand auf dem Sieb mit der Öffnungsweite 0,09 mm ist $(5 \pm 0,2)$ min zu waschen. Der Rückstand ist in einen tarierten Glasfiltertiegel zu überführen und bei $(105 \pm 5) ^\circ\text{C}$ bis zur Massenkonstanz zu trocknen, dann auf Raumtemperatur abzukühlen und erneut zu wägen.

4.2.4 Angabe der Ergebnisse

Die Masse des Siebrückstands auf jedem Sieb, angegeben als Massenanteil m ($P_{0,60}$ oder $0,09$) in %, ist nach folgender Gleichung gegeben:

$$m(P_{0,60} \text{ oder } 0,09) = \frac{m_1 \times 100}{m} \quad (2)$$

Dabei ist

- m die Probentrockenmasse, in Gramm;
- m_1 die Masse des Siebrückstands, in Gramm.

5 Herstellung der Probenlösungen

5.1 Aufschluss mit Lithiumtetraborat

5.1.1 Allgemeines

Mit dem Lithiumtetraborat-Schmelzaufschluss werden:

- Weißkalk nach EN 12518 zur Bestimmung von Silicium, Aluminium, Eisen und Mangan;
- halbgebrannter Dolomit nach EN 1017 zur Bestimmung von Calcium, Magnesium, Silicium, Aluminium und Eisen;
- Calciumcarbonat nach EN 1018 zur Bestimmung von Calcium und Magnesium;
- Magnesiumoxid nach EN 16004 zur Bestimmung von Magnesium, Silicium, Aluminium und Eisen;
- Calciummagnesiumcarbonat nach EN 16003 zur Bestimmung von Calcium und Magnesium;
- Dolomitmalk nach EN 16409 zur Bestimmung von Calcium, Magnesium, Silicium, Aluminium, Eisen und Mangan;

in Lösung gebracht.

5.1.2 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Nach Aufschluss der schwerlöslichen oxidischen Bestandteile der Probe mit Lithiumtetraborat wird der Aufschlusskuchen in Salzsäure gelöst und in einem 250-ml-Messkolben aufgefüllt. In aliquoten Teilen dieser Lösung werden die zu untersuchenden Elemente Calcium, Magnesium, Silicium, Aluminium, Eisen und Mangan mittels der Flammen-AAS (7.1) oder der ICP-OES (7.2) bestimmt.

5.1.3 Reagenzien

- 5.1.3.1 Lithiumtetraborat, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$.
- 5.1.3.2 Salzsäure, $\rho = 1,16 \text{ g/ml}$.
- 5.1.3.3 Salzsäure, verdünnt, (1 + 5).

5.1.4 Geräte

Übliches Laborgerät sowie:

- 5.1.4.1 Platin-Gold-Tiegel.
- 5.1.4.2 Heizplatte.

5.1.5 Durchführung

($0,25 \pm 0,02$) g der Probe sind auf 0,1 mg in einem Platin-Gold-Tiegel einzuwägen und mit 1,5 g Lithiumtetraborat (5.1.3.1) zu versetzen und bei ($1\,000 \pm 25$) °C so lange zu glühen, bis eine klare Schmelze vorliegt. Dann ist der Tiegel von der Heizplatte zu nehmen, mit einem Uhrglas zu bedecken und einige Sekunden in Wasser abzuschrecken. Nach Herausnahme ist die Schmelze bis zum völligen Erkalten stehen zu lassen.

Die kalte Schmelze ist in ein Becherglas mit etwa 50 ml Salzsäure (5.1.3.3) zu geben und unter Rühren und Erhitzen auf etwa 100 °C zu lösen. Danach ist mit Wasser (3.4) in einen 250-ml-Messkolben zu überspülen und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur sind je 10 ml der entsprechenden Reagenzien (7.1.2.6 und 7.1.2.7 für die AAS-Messung) oder 1 ml Scandiumlösung (7.2.2.2, interner Standard für die ICP-Messung) hinzuzugeben und es ist mit Wasser bis zur Messmarke aufzufüllen (Aufschlusslösungen (I) für AAS und (II) für ICP).

5.2 Nassaufschluss mit Salzsäure

5.2.1 Allgemeines

Mit dem Nassaufschluss werden Proben ausschließlich zur Bestimmung von Calcium und Magnesium in Lösung gebracht.

5.2.2 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Die analysenfein aufgemahlene Probe wird mit Salzsäure gekocht und filtriert. Das Filtrat wird bei pH 6 bis pH 7 der Fällung der Hydroxide des Eisens (III) und Aluminiums unterworfen. Nach erneutem Abfiltrieren wird das Filtrat in einen geeigneten Messkolben übergeführt.

5.2.3 Reagenzien

- 5.2.3.1 Salzsäure, $\rho = 1,16$ g/ml.
- 5.2.3.2 Wasserstoffperoxidlösung, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 30$ % Massenanteil.
- 5.2.3.3 Wasserstoffperoxidlösung, verdünnt, (1 + 9).
- 5.2.3.4 Ammoniumhydroxidlösung, $c(\text{NH}_3) = 25$ % Massenanteil.
- 5.2.3.5 Ammoniumhydroxidlösung, verdünnt, (1 + 9).
- 5.2.3.6 Ammoniumchlorid, NH_4Cl .

5.2.4 Geräte

Übliches Laborgerät sowie:

- 5.2.4.1 Heizplatte.
- 5.2.4.2 Magnetrührer mit Rührstäbchen.
- 5.2.4.3 pH-Meter mit Glaselektrode.

5.2.5 Durchführung

($1 \pm 0,1$) g der Probe sind auf 1 mg zu wägen, in ein 250-ml-Becherglas zu geben, mit 10 ml Wasser zu befeuchten und dann nach und nach mit 30 ml Salzsäure (5.2.3.1) zu versetzen. Die Lösung ist mit Wasser auf etwa 100 ml aufzufüllen und 10 min zu kochen. Nach dem Kochen ist sofort durch ein Faltenfilter (Porengröße 2,5 µm) in ein 400-ml-Becherglas zu filtrieren und der Rückstand mit heißem Wasser gut auszuwaschen.

Die Lösung ist mit etwa 4 g Ammoniumchlorid (5.2.3.6) und einigen Tropfen Wasserstoffperoxidlösung (5.2.3.3) zu versetzen. Dann ist sie mit etwa 150 ml Wasser zu verdünnen und zum Sieden zu erhitzen. Während des Kochens ist tropfenweise Ammoniumhydroxidlösung (5.2.3.4) zuzusetzen, um bei pH 6 bis pH 7 Aluminium- und Eisenhydroxid sowie die salzsäurelösliche Kieselsäure zu fällen.

Die Lösung noch 3 min am Sieden halten und nach Absetzen des Niederschlags sofort durch ein Filterpapier (Porengröße 2,5 µm) in einen 500-ml-Messkolben filtrieren. Der Filtrerrückstand ist dreimal mit ammoniakalischem (5.2.3.5) und dreimal mit Wasser zu waschen. Nach Abkühlen des Filtrates auf Raumtemperatur ist der Messkolben mit Wasser bis zur Marke aufzufüllen und der Kolbeninhalt (Aufschlusslösung III) gut durchzuschütteln.

5.3 Mikrowellen-Druckaufschluss mit Salpetersäure

5.3.1 Allgemeines

Das Aufschlussverfahren dient dem Zweck, Spurenelemente aus der begleitenden Matrix freizusetzen und den Gehalt der verschiedenen Elemente zu erfassen.

5.3.2 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Das Probenmaterial wird in einen Aufschlussbehälter aus PFA (Perfluoralkoxyethylen) eingewogen und mit Salpetersäure versetzt. Nach dem Einsetzen in das Mikrowellengerät wird druck- und temperaturgeregelt aufgeschlossen. Unlösliche Bestandteile werden abfiltriert, die entsprechenden Elemente werden im Filtrat bestimmt.

5.3.3 Reagenzien

5.3.3.1 Salpetersäure, $\rho = 1,40$ g/ml.

5.3.4 Geräte

Übliches Laborgerät sowie:

5.3.4.1 Mikrowellen-Druckaufschlussystem, ausgerüstet mit Aufschlussbehältern aus PFA sowie der programmierbaren Regelungseinheit für Druck- und Temperatursteuering. Leistungsabgabe ≥ 600 W.

5.3.4.2 Polypropylengefäße mit Schraubdeckel, 50 ml.

5.3.4.3 Filtriereinrichtung.

5.3.5 Durchführung

Die Einwaage der Probe richtet sich nach dem Analysenverfahren. Für die AAS sollte die Einwaage $(0,5 \pm 0,05)$ g, für die ICP-OES $(3 \pm 0,05)$ g auf 0,1 mg betragen. Die Probe ist im Aufschlussbehälter im ersten Fall mit 4 ml Wasser anzufeuchten und mit 3 ml Salpetersäure (5.3.3.1), im zweiten Fall mit 5 ml Wasser und mit 10 ml Salpetersäure (5.3.3.1) vorsichtig zu versetzen.

Der Aufschlussbehälter ist zu verschließen und in das Mikrowellenaufschlussgerät einzusetzen. Es ist erforderlich, die Aufheizbedingungen vor der Programmierung des Gerätes festzustellen und in einem Diagramm Druck und Temperatur gegenüber der Zeit darzustellen.

Die Probe ist zunächst in einer Aufheizphase mit 500 kPa bis 700 kPa und 90 °C 10 min, anschließend in einer zweiten Stufe bei 1 000 kPa und 120 °C bis 150 °C 15 min bis 20 min zu behandeln. Danach ist der Aufschlussbehälter auf Raumtemperatur abzukühlen. Nach Öffnen des Druckaufschlussystems ist die Lösung in einen Messkolben, Nennvolumen 100 ml, zu überspülen und mit Wasser auf 100 ml aufzufüllen. Die Lösung (Aufschlusslösung IV) ist zu filtrieren und in ein Polypropylengefäß zu überführen, um Adsorptionen am Glas zu vermeiden.

5.4 Druckaufschluss mit Salpetersäure

5.4.1 Allgemeines

Das Aufschlussverfahren dient dem Zweck, Spurenelemente aus der begleitenden Matrix freizusetzen und den Gehalt der verschiedenen Elemente zu erfassen.

5.4.2 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Das Probenmaterial wird in einen PTFE-(Polytetrafluorethylen-)Becher eingewägt und mit Salpetersäure versetzt. Nach dem Einsetzen in einen Druckmantel wird bei 130 °C aufgeschlossen. Unlösliche Bestandteile werden abfiltriert, die entsprechenden Elemente werden im Filtrat bestimmt.

5.4.3 Reagenz

5.4.3.1 Salpetersäure, $\rho(\text{HNO}_3) = 1,40 \text{ g/ml}$.

5.4.4 Geräte

Übliches Laborgerät sowie:

5.4.4.1 Druckaufschlussystem, bestehend aus Aufschlussgefäß aus PTFE, Druckmantelgefäß und Heizvorrichtung.

5.4.4.2 Polypropylengefäße mit Schraubdeckel, 50 ml.

5.4.4.3 Filtriereinrichtung.

5.4.5 Durchführung

Von der Probe sind $(0,5 \pm 0,05) \text{ g}$ auf 0,1 mg in das Aufschlussgefäß einzuwägen. Die Probe ist mit 2 ml Wasser anzufeuchten und mit 5 ml Salpetersäure (5.4.3.1) vorsichtig zu versetzen. Das Druckaufschlussgefäß ist verschlossen in einen kalten Trockenschrank einzusetzen und auf eine Temperatur von 130 °C zu erwärmen. Nach etwa 15 min Aufschlussdauer ist das Druckaufschlussgefäß aus dem Trockenschrank zu entnehmen und auf Raumtemperatur abzukühlen. Nach Öffnen des Druckaufschlussgefäßes ist die Lösung in einen Messkolben, Nennvolumen 100 ml, zu überspülen und mit Wasser auf 100 ml aufzufüllen. Die Lösung (Aufschlusslösung V) ist zu filtrieren und in ein Polypropylengefäß zu überführen, um Adsorptionen am Glas zu vermeiden.

6 Analysen der Haupt- und Nebenbestandteile

6.1 Bestimmung von freiem Wasser

6.1.1 Allgemeines

Unter freiem Wasser ist die dem Produkt anhaftende Feuchte, bei Kalkmilch der Wassergehalt der Suspension zu verstehen. Das Verfahren gilt nicht für Weißfeinkalk oder Calciummagnesiumdioxid. Die Bestimmung des Wassergehaltes von Kalkmilch ist für die Berechnung des wasserlöslichen Anteils des Kalkhydrates (siehe 6.5) erforderlich.

6.1.2 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Beim Erwärmen einer Probe von Weißkalkhydrat, Calciumcarbonat, Calciummagnesiumcarbonat oder Calciummagnesiumdihydroxidoxid auf $(105 \pm 5) \text{ °C}$ im Trockenschrank entweicht das freie Wasser. Der Massenverlust bei dieser Temperatur wird als freies Wasser bezeichnet.

6.1.3 Geräte

Übliches Laborgerät sowie:

6.1.3.1 Trockenschrank, thermostatisch regelbar auf $(105 \pm 5) ^\circ\text{C}$.

6.1.3.2 Analysenwaage, mit Fehlergrenzen von 0,1 mg.

6.1.3.3 Exsikkator mit Trocknungsmittel.

6.1.3.4 Unglasierter Porzellan- oder Platin-Tiegel.

6.1.3.5 Pipette.

6.1.4 Durchführung

6.1.4.1 Weißkalkhydrat, Calciumcarbonat, Calciummagnesiumcarbonat und Calciummagnesiumdihydroxidoxid

$(5 \pm 0,1)$ g der Probe im Anlieferungszustand sind auf 1 mg in einen vorher gewogenen Tiegel einzuwägen. Die Probe ist im Trockenschrank bis zur Massenkonstanz bei $(105 \pm 5) ^\circ\text{C}$ zu trocknen. Nach Herausnahme aus dem Trockenschrank ist der Tiegel mit dem Deckel zu verschließen, um eine Aufnahme von Kohlenstoffdioxid und Feuchte aus der Umgebungsluft zu verhindern. Nach dem Abkühlen im Exsikkator auf Raumtemperatur ist die Massenabnahme zu ermitteln.

6.1.4.2 Kalkmilch

Die Suspension ist vor der Entnahme eines Probenaliquotes durch Schütteln zu homogenisieren. Mit Hilfe einer Pipette sind etwa 20 g zu entnehmen und auf 0,1 mg in einen Tiegel einzuwägen. Die Probe ist im Trockenschrank bis zur Massenkonstanz bei $(105 \pm 5) ^\circ\text{C}$ zu trocknen. Nach Herausnahme aus dem Trockenschrank ist der Tiegel mit dem Deckel zu verschließen, um eine Aufnahme von Kohlenstoffdioxid und Feuchte aus der Umgebungsluft zu verhindern. Nach dem Abkühlen im Exsikkator auf Raumtemperatur ist die Massenabnahme zu ermitteln.

6.1.5 Angabe der Ergebnisse

Der Gehalt an freiem Wasser ist als Massenanteil (H_2O) in % nach folgender Gleichung gegeben:

$$(\text{H}_2\text{O}) = \frac{(m - m_1)}{m} \times 100 \quad (3)$$

Dabei ist

m die Masse der Probe vor dem Erwärmen, in Gramm;

m_1 die Masse der Probe nach dem Erwärmen, in Gramm.

6.2 Glühverlust bei $450 ^\circ\text{C}$

6.2.1 Allgemeines

Das Verfahren dient zur Bestimmung des Glühverlustes nach der in 6.1 beschriebenen Trocknung.

6.2.2 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Mit dem Glühverlust bei $450 ^\circ\text{C}$ wird im Wesentlichen das Hydratwasser erfasst.

6.2.3 Geräte

Übliches Laborgerät sowie:

6.2.3.1 Regelbarer Elektro-Ofen, mit thermoelektrischer Temperaturanzeige, zu betreiben bei $(450 \pm 25)^\circ\text{C}$.

6.2.3.2 Analysenwaage, mit Fehlergrenzen von 0,1 mg.

6.2.3.3 Exsikkator mit Phosphorpentoxid, P_2O_5 .

6.2.3.4 Unglasierte Porzellan- oder Platintiegel.

6.2.4 Durchführung

Von dem zu untersuchenden Material sind $(5 \pm 0,1)$ g (m_1) in einen vorher gewogenen Tiegel auf 1 mg genau einzuwiegen. Die Probe ist im Ofen 2 h bei $(450 \pm 25)^\circ\text{C}$ zu glühen und anschließend im Exsikkator abzukühlen. Der Tiegel ist nach der Herausnahme aus dem Ofen abzudecken, um eine Aufnahme von Kohlenstoffdioxid und Feuchte aus der Umgebungsluft zu verhindern. Nach dem Abkühlen im Exsikkator ist die zweite Massenreduzierung (m_2) zu ermitteln.

6.2.5 Angabe der Ergebnisse

Der Glühverlust bei 450°C , angegeben als Massenanteil (GV) in %, wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$(\text{GV}) = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100 \quad (4)$$

Dabei ist

m_1 die Masse der Probe vor dem Glühen bei $(450 \pm 25)^\circ\text{C}$, in Gramm;

m_2 die Masse der Probe nach dem Glühen bei $(450 \pm 25)^\circ\text{C}$, in Gramm.

6.3 Bestimmung von Kohlenstoffdioxid

6.3.1 Allgemeines

Das Verfahren dient zur Bestimmung von Kohlenstoffdioxid in Weißkalk nach EN 12518, in halbgebranntem Dolomit nach EN 1017, in Magnesiumoxid nach EN 16004 und in Dolomitkalk nach EN 16409.

6.3.2 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Der Gehalt an Kohlenstoffdioxid in den entsprechenden Materialien wird durch Glühverlustbestimmung bei $1\,000^\circ\text{C}$ ermittelt. Mit dem Glühverlust bei 450°C werden im Wesentlichen freies Wasser und Hydratwasser erfasst. Die Massendifferenz zwischen dem Glühverlust bei $(1\,000 \pm 50)^\circ\text{C}$ und dem Glühverlust bei $(450 \pm 25)^\circ\text{C}$ entspricht dem Kohlenstoffdioxidanteil im Produkt.

6.3.3 Geräte

Übliches Laborgerät sowie:

6.3.3.1 Regelbarer Elektro-Ofen, mit thermoelektrischer Temperaturanzeige, zu betreiben bei $(1\,000 \pm 50)^\circ\text{C}$.

6.3.3.2 Analysenwaage, mit Fehlergrenzen von 0,1 mg.

6.3.3.3 Exsikkator mit Phosphorpentoxid, P_2O_5 .

6.3.3.4 Unglasierte Porzellan- oder Platintiegel.

6.3.4 Durchführung

Nach Bestimmung des Glühverlustes bei $(450 \pm 25)^\circ\text{C}$ (m_2) (6.2.5) ist die Probe anschließend bei $(1\,000 \pm 50)^\circ\text{C}$ 3 h zu glühen. Der Tiegel ist nach der Herausnahme aus dem Ofen abzudecken, um eine Aufnahme von Kohlenstoffdioxid und Feuchte aus der Umgebungsluft zu verhindern. Nach dem Abkühlen im Exsikkator ist die zweite Massenreduzierung (m_3) zu ermitteln.

6.3.5 Angabe der Ergebnisse

Der Gehalt an Kohlenstoffdioxid wird als Massenanteil (CO_2) in % nach folgender Gleichung berechnet:

$$c(\text{CO}_2) = \frac{(m_2 - m_3)}{m_1} \times 100 \quad (5)$$

Dabei ist

m_1 die Masse der Probe vor dem Glühen bei $(450 \pm 25)^\circ\text{C}$ (6.2.5), in Gramm;

m_2 die Masse der Probe vor dem Glühen bei $(1\,000 \pm 50)^\circ\text{C}$, in Gramm;

m_3 die Masse der Probe nach dem Glühen bei $(1\,000 \pm 50)^\circ\text{C}$, in Gramm.

6.4 Bestimmung des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes

6.4.1 Allgemeines

Das Verfahren dient der Bestimmung des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes.

6.4.2 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Die Probe wird in Salzsäure gelöst und abfiltriert. Der Filtrerrückstand wird gewaschen, getrocknet und nach Glühen bis zur Massenkonzanz wird der salzsäureunlösliche Anteil gravimetrisch bestimmt.

6.4.3 Reagenzien

6.4.3.1 Salzsäure, $\rho = 1,16 \text{ g/ml}$.

6.4.3.2 Salzsäure, verdünnt, (1 + 1).

6.4.3.3 Salzsäure, verdünnt, (1 + 3).

6.4.4 Geräte

Übliches Laborgerät sowie:

6.4.4.1 Magnetrührer mit Heizplatte.

6.4.4.2 Platintiegel.

6.4.4.3 Regelbarer Elektro-Ofen, mit thermoelektrischer Temperaturanzeige, zu betreiben bei $(1\,000 \pm 50)^\circ\text{C}$.

6.4.5 Durchführung

(1 ± 0,1) g der Probe sind auf 1 mg genau in ein 250-ml-Becherglas einzuwägen. Das Probegut ist mit 5 ml bis 10 ml Wasser anzuschlämmen und mit 25 ml Salzsäure (6.4.3.2) zu lösen. Nach 2 min Aufkochen der salzsauren Lösung ist, sobald der Lösevorgang eben beendet ist, mit 50 ml heißem Wasser zu verdünnen und sofort durch ein Filterpapier (Porengröße 2,5 µm, Aschegehalt < 0,01 %) in ein 250-ml-Becherglas zu filtrieren. Dabei ist der unlösliche Rückstand mit Hilfe eines Gummiwischers vollständig in das Filter zu überführen. Der Filtrerrückstand ist zweimal mit 10 ml heißer verdünnter Salzsäure (6.4.3.3) und nachfolgend mehrmals mit kleinen Mengen heißen Wassers auszuwaschen.

Das ausgewaschene Filter ist in einem geglühten und gewogenen Platintiegel zu veraschen. Anschließend ist bei (1 000 ± 50) °C bis zur Massenkonstanz zu glühen und nach dem Erkalten im Exsikkator zu wiegen. Im Allgemeinen wird eine Glühdauer von 15 min ausreichend sein, um die Massenkonstanz zu erreichen.

6.4.6 Angabe der Ergebnisse

Der Massenanteil an salzsäureunlöslichem Rückstand, angegeben als (HCl_{unl}) in %, wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$(\text{HCl}_{\text{unl}}) = \frac{m_1 \times 100}{m} \quad (6)$$

Dabei ist

m_1 der Glührückstand, in Gramm;

m die Masse der Probe, in Gramm.

6.5 Bestimmung des Gehaltes an wasserlöslichem Calciumoxid und Calciumhydroxid (Referenzverfahren)

6.5.1 Allgemeines

Das Verfahren dient zur Bestimmung des wasserlöslichen Kalkes (Calciumoxid und Calciumhydroxid) in Weißkalk nach EN 12518. Es wird ebenfalls zur Bestimmung des wasserlöslichen Calciumhydroxides in Kalkmilch angewendet.

Dieses Verfahren erfasst diejenigen Bestandteile der Kalkprobe, die unter den Bedingungen dieser spezifischen Verfahren die Reaktion eingehen. Die Auswertung der Ergebnisse, die mit den folgenden Verfahren erzielt werden, muss unter Beachtung dieser einschränkenden Definition vorgenommen werden.

6.5.2 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Es wird die Menge an freiem Kalk ermittelt, die nach Aufschluss der Kalkprobe in Wasser mit Salzsäure titrierbar ist. Um ein Vergrießen des Calciumoxids beim Ablöschen zu vermeiden, das zu unvollständigem Suspendieren einer Weißkalkprobe führen kann, müssen solche Kalke erhitzt werden. Durch die geringe Titrationsgeschwindigkeit ist sichergestellt, dass die Titration im alkalischen Bereich verläuft.

6.5.3 Reagenzien

6.5.3.1 Salzsäure-Maßlösung, $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$.

6.5.3.2 Phenolphthalein-Indikatorlösung, 0,5 g Phenolphthalein sind in 50 ml Ethanol zu lösen und mit Wasser auf 100 ml zu verdünnen.

6.5.3.3 Ethanol, $\rho = 0,79 \text{ g/ml}$.

6.5.3.4 Wasser der Qualität 3, frisch aufgekocht zur Entfernung von CO₂ und auf Raumtemperatur abgekühlt.

6.5.4 Geräte

Übliches Laborgerät sowie:

6.5.4.1 Analysenwaage, mit Fehlergrenzen von 0,1 mg.

6.5.4.2 pH-Meter mit Glaselektrode.

6.5.4.3 Heizbarer Magnetrührer mit Rührstäbchen.

6.5.4.4 Pipette.

6.5.5 Durchführung

6.5.5.1 Weißfeinkalk

$(1 \pm 0,05)$ g Weißfeinkalk (m_1) sind auf 0,1 mg einzuwägen und sofort in einen Erlenmeyerkolben einzurühren, in dem etwa 200 ml Wasser (6.5.3.4) vorgelegt sind.

Der Erlenmeyerkolben ist mit einem Uhrglas abzudecken, der Inhalt ist unter Rühren auf dem heizbaren Magnetrührer zum Sieden zu bringen. Nach einer Siedezeit von 4 min ist die Wandung des Erlenmeyerkolbens mit etwa 50 ml Wasser (6.5.3.4) abzuspritzen. Danach ist auf Raumtemperatur abzukühlen.

6.5.5.2 Weißkalkhydrat

$(1,3 \pm 0,05)$ g Weißkalkhydrat (m_2) sind auf 0,1 mg einzuwägen und sofort in einen Erlenmeyerkolben zu geben, der mit etwa 200 ml Wasser (6.5.3.4) gefüllt ist. Die Prüfung der Weißkalkhydrat-Probe muss direkt nach Herstellung der Suspension bei Raumtemperatur erfolgen.

6.5.5.3 Kalkmilch

Vor Beginn der Messung muss der Wasseranteil der Kalkmilch nach dem Verfahren nach 6.1 bestimmt werden. Die Kalkmilchprobe ist vor Entnahme des Probenaliquots zu schütteln, sodass eine homogene Suspension erhalten wird. Mit einer Pipette ist ein einem Feststoffgehalt von etwa 1,3 g entsprechendes Volumen zu entnehmen, auf 0,1 g zu wägen (m_3) und unter Rühren in einen Erlenmeyerkolben zu geben, in dem so viel Wasser (6.5.3.4) ist, dass nach Zugabe der Suspension ein Volumen von 200 ml erreicht ist.

6.5.5.4 Bestimmung

Es sind einige Tropfen der Phenolphthaleinlösung (6.5.3.2) zuzusetzen. Anschließend ist unter Rühren langsam Salzsäure (6.5.3.1) zuzutropfen (Titriergeschwindigkeit 12 ml/min), bis sich die Lösung gerade entfärbt hat ($\text{pH} = 9,5$). Ohne weitere Salzsäure-Zugabe ist nun 60 s zu rühren und unmittelbar anschließend bis zur Entfärbung tropfenweise (Titriergeschwindigkeit 4 ml/min) zu Ende zu titrieren. Eine möglicherweise nach wenigen Sekunden wiederkehrende Rotfärbung der Lösung bleibt unbeachtet.

Zur Bestimmung der wasserunlöslichen Bestandteile (6.7) ist die austitrierte Lösung aufzubewahren.

6.5.6 Angabe der Ergebnisse

Der Gehalt an wasserlöslichem CaO oder Ca(OH)_2 in der Trockensubstanz, angegeben als Massenanteil wasserlösliches (CaO) oder wasserlösliches (Ca(OH)_2) in %, wird nach den folgenden Gleichungen berechnet:

$$\text{Weißfeinkalk: (CaO)} = \frac{28,04 \times V \times 100}{1\,000 \times m_1} = \frac{2,804 \times V}{m_1} \quad (7)$$

$$\text{Weißkalkhydrat: (Ca(OH)}_2) = \frac{37,05 \times V \times 100}{1\,000 \times m_2} = \frac{3,705 \times V}{m_2} \quad (8)$$

$$\text{Kalkmilch: (Ca(OH)}_2) = \frac{37,05 \times V \times 100 \times 100}{1\,000 \times m_3 \times (100 - (\text{H}_2\text{O}))} = \frac{370,5 \times V}{m_3 \times (100 - (\text{H}_2\text{O}))} \quad (9)$$

Dabei ist

- V das Volumen der verbrauchten Salzsäure (6.4.3.1), in Milliliter;
- m_1 die Masse der CaO-Probe, in Gramm;
- m_2 die Masse der Ca(OH)_2 -Probe, in Gramm;
- m_3 die Masse der Kalkmilch-Probe, in Gramm;
- (H_2O) das in der Kalkmilch enthaltene Wasser (6.1.5), als Massenanteil in %.

6.6 Bestimmung des zuckerlöslichen Calciumoxids oder Calciumhydroxids (Alternativverfahren)

6.6.1 Allgemeines

Das Verfahren dient zur Bestimmung des verfügbaren Kalkanteils in Feinkalk und Kalkhydrat. Es kann ebenfalls zur Bestimmung des verfügbaren Calciumhydroxidanteils in Kalkmilch verwendet werden.

Dieses Verfahren erfasst diejenigen Bestandteile der Kalkprobe, die unter den Bedingungen dieser spezifischen Verfahren die Reaktion eingehen. Die Auswertung der Ergebnisse, die mit dem folgenden Verfahren erzielt werden, muss unter Beachtung dieser einschränkenden Definition vorgenommen werden.

6.6.2 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Die Probe wird in Wasser eingelöscht und dispergiert. Um ein Vergrießen des Calciumoxids beim Ablöschen zu vermeiden, das zu unvollständigem Suspendieren einer Feinkalkprobe führen kann, müssen solche Kalke erhitzt werden. Der Kalk wird durch die Reaktion mit Zucker als Calciumsaccharat in Lösung gebracht und wird anschließend durch Titration mit Salzsäure gegen Phenolphthalein als Indikator bestimmt.

6.6.3 Reagenzien

6.6.3.1 Salzsäure, Standardlösung, $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$.

6.6.3.2 Natriumhydroxidlösung, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$.

6.6.3.3 Phenolphthalein-Indikatorlösung: 0,5 g Phenolphthalein sind in 50 ml Ethanol zu lösen und mit Wasser auf 100 ml zu verdünnen.

6.6.3.4 Ethanol, $\rho = 0,79 \text{ g/ml}$.

6.6.3.5 Wasser der Qualität 3, frisch abgekocht zur Entfernung von CO_2 und auf Raumtemperatur abgekühlt.

6.6.3.6 Zuckerlösung:

Eine Lösung von 400 g/l Zucker in CO₂-freiem Wasser ist in einem Becherglas mit einigen Tropfen Phenolphthalein-Indikatorlösung zu versetzen. Unter Rühren ist NaOH-Lösung (0,1 mol/l) zuzutropfen bis eine schwache Rosafärbung verbleibt. Eine Zucker-Standardlösung sollte zum sofortigen Gebrauch hergestellt werden und nicht länger als zwei Tage aufbewahrt werden. Alternativ kann die Acidität einer jeden einzelnen Zuckermenge bestimmt und als Korrekturfaktor verwendet werden.

6.6.4 Geräte

Übliches Laborgerät sowie:

6.6.4.1 Analysenwaage, mit Fehlergrenzen von 0,1 mg.

6.6.4.2 Heizbarer Magnetrührer mit Rührstäbchen.

6.6.4.3 Kühlbad.

6.6.4.4 Bürette, 50 ml.

6.6.4.5 Pipette.

6.6.4.6 Erlenmeyerkolben, 500 ml.

6.6.4.7 Heizplatte.

6.6.5 Durchführung

6.6.5.1 Feinkalk

(1 ± 0,05) g Feinkalk (m_1) sind auf 0,1 mg einzuwägen und sofort in einen 500-ml-Erlenmeyerkolben einzurühren, in dem etwa 50 ml CO₂-freies Wasser vorgelegt sind. Der Kolben ist auf eine Heizplatte zu stellen und sofort mit 50 ml kochendem Wasser zu versetzen.

Der Kolben ist mit einem Uhrglas abzudecken, der Inhalt ist unter Rühren auf dem heizbaren Magnetrührer zum Sieden zu bringen. Nach einer Siedezeit von 5 min ist die Wandung des Erlenmeyerkolbens mit etwa 50 ml Wasser abzuspritzen. Nach Entfernen von der Heizplatte ist der Kolben lose abgedeckt und zum Abkühlen auf Raumtemperatur in ein Kühlbad zu stellen.

6.6.5.2 Weißkalkhydrat

(1,3 ± 0,05) g Weißkalkhydrat (m_2) sind auf 0,1 mg einzuwägen und sofort in einen 500-ml-Erlenmeyerkolben einzurühren, in dem etwa 150 ml Wasser vorgelegt sind.

6.6.6 Zuckerextraktion

50 ml der neutralen Zuckerlösung (6.6.3.6) (oder, alternativ, etwa 20 g raffinierten Zuckers und 50 ml Wasser) sind zuzugeben. Der Kolben ist zu verschließen, zu schwenken und für eine Reaktionszeit von (10 ± 2) min stehen zu lassen. Dabei ist der Kolben alle 4 min zu schwenken.

6.6.7 Bestimmung

Der Stopfen ist zu entfernen, 4 bis 5 Tropfen der Phenolphthaleinlösung sind zuzusetzen, der Stopfen und die Gefäßwandung sind mit wenig Wasser abzuspuhlen.

Anschließend ist unter Rühren langsam Salzsäure aus einer 50-ml-Bürette zuzutropfen (Titriergeschwindigkeit 12 ml/min), bis sich die Lösung gerade entfärbt hat. Ohne weitere Salzsäure-Zugabe ist nun 60 s zu rühren und unmittelbar anschließend bis zur Entfärbung tropfenweise (Titriergeschwindigkeit 4 ml/min) zu Ende zu titrieren. Eine eventuell nach einigen Sekunden wiederkehrende Rotfärbung der Lösung bleibt unbeachtet.

6.6.8 Angabe der Ergebnisse

Der Gehalt an verfügbarem Kalk, angegeben als verfügbares CaO oder verfügbares Ca(OH)₂ in der Probe, (CaO) oder (Ca(OH)₂), und angegeben als Massenanteil in %, wird nach einer der folgenden Gleichungen berechnet:

$$\text{für Feinkalk: verfügbarer Kalk (CaO)} = \frac{28,04 \times V \times 100}{1\,000 \times m_1} = \frac{2,804 \times V}{m_1} \quad (10)$$

$$\text{für Kalkhydrat: verfügbarer Kalk (Ca(OH)}_2) = \frac{37,05 \times V \times 100}{1\,000 \times m_2} = \frac{3,705 \times V}{m_2} \quad (11)$$

Dabei ist

- V Volumen der verbrauchten Salzsäure (6.6.3.1), in Milliliter;
 m_1 Masse der CaO-Probe, in Gramm;
 m_2 Masse der Ca(OH)₂-Probe, in Gramm.

6.7 Wasserunlösliche Bestandteile

6.7.1 Allgemeines

Die Bestimmung der wasserunlöslichen Bestandteile wird bei den Weißkalkprodukten nach EN 12518 angewendet.

6.7.2 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Die wasserunlöslichen Anteile in den titrierten Lösungen nach 6.5.5 werden nach Filtration der Lösungen und Trocknung der Rückstände gravimetrisch bestimmt.

6.7.3 Geräte

Übliches Laborgerät sowie:

6.7.3.1 Trockenschrank, auf (105 ± 5) °C einstellbar.

6.7.3.2 Filtriereinrichtung.

6.7.4 Durchführung

Sofort nach Beendigung der Titration nach 6.5.5 ist die Lösung durch ein vorher gewaschenes, getrocknetes und gewogenes Filterpapier (Porengröße 2,5 µm) zu filtrieren. Der Rückstand wird viermal mit 10 ml Wasser gewaschen. Der Filter mit Rückstand ist im Trockenschrank bei (105 ± 5) °C bis zur Massenkonzanz zu trocknen und zu wiegen.

6.7.5 Angabe der Ergebnisse

6.7.5.1 Weißfeinkalk, Weißstückkalk und Weißkalkhydrat

Die Anteile an wasserunlöslichen Bestandteilen in der Probe, angegeben als Massenanteil (H₂O_{unl}) in %, werden mit der folgenden Gleichung berechnet:

$$(\text{H}_2\text{O}_{\text{unl}}) = \frac{m_1 \times 100}{m} \quad (12)$$

Dabei ist

- m_1 die Auswaage nach dem Trocknen, in Gramm;
 m die Masse an CaO- oder Ca(OH)₂-Produkt nach 6.5.5, in Gramm.

6.7.5.2 Kalkmilch

Die Anteile an wasserunlöslichen Bestandteilen in der Probe, angegeben als Massenanteil (H_2O_{unl}) in %, werden mit der folgenden Gleichung berechnet:

$$(H_2O_{unl}) = \frac{m_2 \times 100 \times 100}{m_3 \times (100 - c(H_2O))} \quad (13)$$

Dabei ist

- m_2 die Auswaage nach dem Trocknen, in Gramm;
- m_3 die Masse an $Ca(OH)_2$ -Produkt nach 6.5.5, in Gramm;
- $c(H_2O)$ das in der Kalkmilch enthaltene Wasser (siehe 6.1.5), als Massenanteil in %.

6.8 Bestimmung von freiem CaO

6.8.1 Allgemeines

Das Verfahren dient zur Bestimmung von freiem, nicht gebundenem Calciumoxid in halbgebranntem Dolomit nach EN 1017 und in Magnesiumoxid nach EN 16004.

6.8.2 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Die Probe wird in einer Saccharoselösung suspendiert und nach Filtration mit Salzsäure gegen Phenolphthalein titriert.

6.8.3 Reagenzien

6.8.3.1 Saccharose, Zucker, raffiniert, handelsüblich.

6.8.3.2 Salzsäure-Maßlösung, $c(HCl) = 0,1 \text{ mol/l}$.

6.8.3.3 Phenolphthalein-Indikatorlösung: 0,5 g Phenolphthalein sind in 50 ml Ethanol zu lösen und mit Wasser auf 100 ml zu verdünnen.

6.8.3.4 Ethanol, $\rho = 0,79 \text{ g/ml}$.

6.8.4 Geräte

Übliches Laborgerät sowie:

6.8.4.1 Filtriereinrichtung.

6.8.5 Durchführung

Die auf 0,1 mg eingewogene Probe von $(1 \pm 0,05) \text{ g}$ ist unter Schwenken gleichmäßig in einen mit 50 ml gefüllten 300-ml-Erlenmeyerkolben einzususpendieren. Nach Zugabe von 5 g Saccharose (6.8.3.1) ist die Suspension im verschlossenen Kolben 12 min bis 15 min zu rühren. Über eine Feinfilterpapier-Doppellage (Porengröße $2,5 \mu\text{m}$) ist durch einen Büchner-Trichter abzufiltrieren. Mit sechs 25-ml-Portionen kaltem Wasser ist der Filter auszuwaschen und das Filtrat gegen Phenolphthalein (6.8.3.3) als Indikator mit Salzsäure (6.8.3.2) zu filtrieren.

6.8.6 Angabe der Ergebnisse

Der Gehalt an freiem CaO, angegeben als Massenanteil (CaO_{frei}) in %, wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$(\text{CaO}_{\text{frei}}) = \frac{2,804 \times V \times 100}{1\,000 \times m} = \frac{0,280\,4 \times V}{m} \quad (14)$$

Dabei ist

V das bei der Titration verbrauchte Volumen Salzsäure, in Milliliter;

m die Masse der Probe, in Gramm.

6.9 Bestimmung von Calciumoxid und Magnesiumoxid

6.9.1 Allgemeines

Das Verfahren ist geeignet

- zur Bestimmung von Calciumoxid und Magnesiumoxid in Calciumcarbonat nach EN 1018 mit Massenanteilen (MgO) > 1 %,
- zur Bestimmung von Calciumoxid und Magnesiumoxid in halbgebranntem Dolomit nach EN 1017,
- zur Bestimmung von Calciumoxid und Magnesiumoxid in Dolomitmalk nach EN 16409.

6.9.2 Kurzbeschreibung des Verfahrens

In einem aliquoten Teil der Probenlösung wird zunächst Calciumoxid komplexitrimetrisch mit EDTA-Lösung bei $\text{pH} = 13$ bestimmt. Der Endpunkt wird durch den Farbumschlag eines calciumspezifischen Indikators angezeigt. Während der Titration reagieren zunächst die freien Calciumionen mit EDTA, anschließend die an den Indikator gebundenen; dieser schlägt dabei scharf von weinrot nach blau um.

In gleicher Weise wird bei $\text{pH} = 10$ die Summe Calciumoxid + Magnesiumoxid ($\Sigma \text{CaO} + \text{MgO}$) mit EDTA als Titrationsmittel und Eriochromschwarz T als Indikator bestimmt. Während der Titration reagieren zunächst die freien Calcium- und Magnesiumionen mit EDTA, anschließend die an den Indikator gebundenen; dieser schlägt dabei von Rot nach Blau um. Der Magnesiumgehalt $c(\text{MgO})$ ergibt sich aus der Differenz der Stoffmengenkonzentrationen $c(\text{CaO} + \text{MgO})$ und $c(\text{CaO})$.

6.9.3 Reagenzien

6.9.3.1 Salzsäure, $\rho = 1,16 \text{ g/ml}$.

6.9.3.2 Salzsäure, verdünnt, 1 + 1.

6.9.3.3 Triethanolamin, $c[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3] = 99 \text{ \%}$ Massenanteil.

6.9.3.4 Triethanolaminlösung, verdünnt, 1 + 1.

6.9.3.5 Natriumhydroxidlösung, $c(\text{NaOH}) = 4 \text{ mol/l}$.

6.9.3.6 Ammoniumhydroxidlösung, $c(\text{NH}_3) = 25 \text{ \%}$ Massenanteil.

6.9.3.7 Ammoniumchlorid, NH_4Cl .

6.9.3.8 Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Dinatriumsalz ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), vor der Einwaage bei 80 °C bis zur Massenkonzanz getrocknet.

6.9.3.9 Calciumcarbonat, $c(\text{CaCO}_3) = 99,9 \%$ Massenanteil (bei 150 °C getrocknet).

6.9.3.10 Pufferlösung, 70 g Ammoniumchlorid (6.9.3.7) sind mit 570 ml Ammoniumhydroxidlösung (6.9.3.6) im 1-l-Messkolben mit Wasser bis zur Marke aufzufüllen.

6.9.3.11 EDTA-Lösung, $c(\text{EDTA}) = 0,04 \text{ mol/l}$:

a) Herstellung

Zur Herstellung sind 14,89 g EDTA (6.9.3.8) in Wasser zu lösen und bis zur Marke in einem 1-l-Messkolben aufzufüllen.

b) Einstellen der EDTA-Lösung

In einen 400-ml-Becher sind 50 ml der Calciumionen-Bezugslösung (6.9.3.12) zu pipettieren und mit 100 ml Wasser zu verdünnen. Der pH-Wert dieser Lösung ist unter Verwendung eines pH-Messgerätes mit Natriumhydroxidlösung (6.9.3.5) auf $\text{pH} = 13$ einzustellen. Nach Zugabe von 0,1 g Calconcarbonsäure-Indikator (6.9.3.13) ist mit der einzustellenden EDTA-Lösung bis zum Farbumschlag nach Blau zu titrieren.

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

$$c = \frac{50 \times m}{100,09 \times 0,04 \times V} = \frac{12,489 \times m}{V} \quad (15)$$

Dabei ist

m die Einwaage an Calciumcarbonat bei der Herstellung der Calciumionen-Bezugslösung, in Gramm;

V das Volumen der bei der Titration verwendeten EDTA-Lösung, in Milliliter.

6.9.3.12 Calciumionen-Bezugslösung, $c(\text{Ca}^{2+}) = 0,01 \text{ mol/l}$: $(1 \pm 0,002) \text{ g}$ Calciumcarbonat (6.9.3.9) ist zusammen mit etwa 100 ml Wasser in ein 400-ml-Becherglas zu geben. Das Becherglas ist mit einem Uhrglas abzudecken und mit etwa 10 ml Salzsäure (6.9.3.2) vorsichtig zu versetzen. Nachdem das Calciumcarbonat vollständig gelöst worden ist, ist das Kohlenstoffdioxid zu verkochen. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur ist in einem Messkolben auf 1 l aufzufüllen.

6.9.3.13 Calconcarbonsäure-Indikator: 0,2 g Calconcarbonsäure sind mit 20 g wasserfreiem Natriumsulfat in einer Reibschale intensiv zu verreiben.

6.9.3.14 Eriochromschwarz T-Indikator: 1 g Eriochromschwarz T wird mit 100 g Natriumchlorid in einer Reibschale intensiv verrieben.

6.9.4 Geräte

Übliches Laborgerät sowie:

6.9.4.1 Magnetrührer mit Rührstäbchen.

6.9.4.2 pH-Messgerät mit Glaselektrode.

6.9.5 Durchführung

6.9.5.1 Bestimmung von CaO

Zur Bestimmung des Calciumoxidgehaltes sind 25 ml (V_1) aus dem Messkolben mit der Analysenlösung (I, II oder III) in einem 400-ml-Becherglas mit etwa 150 ml Wasser zu verdünnen und mit 5 ml Triethanolaminlösung (6.9.3.4) zu versetzen.

Der pH-Wert dieser Lösung ist unter Verwendung eines pH-Meters mit Natriumhydroxidlösung (6.9.3.5) auf 13 einzustellen. Es ist sicherzustellen, dass der pH-Wert während der Titration nicht unter 13 fällt. Nach Zugabe von 0,1 g Calconcarbonsäure-Indikator (6.9.3.13) ist unter ständigem Rühren mit Hilfe eines Magnetrührers mit der EDTA-Lösung bis zum Farbumschlag von Weinrot nach Blau zu titrieren. Bei der Titration darf ein pH-Wert von 13 nicht unterschritten werden.

6.9.5.2 Summenbestimmung von (CaO + MgO)

In einem 400-ml-Becherglas sind etwa 150 ml Wasser und 25 ml (V_2) aus dem Messkolben mit der Analysenlösung (I, II oder III) zu geben. Nach Zugabe von 5 ml Triethanolaminlösung (6.9.3.4) ist der pH-Wert dieser Lösung unter Verwendung eines pH-Messgerätes mit Pufferlösung (6.9.3.10) auf 10,5 einzustellen. Dann sind etwa 90 % der bei der Calciumoxiddtitration nach 6.9.5.1 verbrauchten Menge an EDTA-Lösung zuzugeben. Nach Zusatz von 0,1 g Eriochromschwarz T-Indikator (6.9.3.14) ist die Lösung bis zum Umschlag von Rot nach Blaugrün zu titrieren.

6.9.6 Angabe der Ergebnisse

Der Gehalt der Probe an Calciumoxid, angegeben als Massenanteil (CaO) in %, wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$c(\text{CaO}) = \frac{V \times 0,04 \times 56,08 \times c \times V_3 \times 100}{V_1 \times 1\,000 \times m} \quad (16)$$

Dabei ist

- V das Volumen der Aufschlusslösung I, II nach 5.1.5 oder III nach 5.2.5, in Milliliter;
- V_1 die Aliquot der Aufschlusslösung zur Titration nach 6.9.5.1, in Milliliter;
- V_3 der Verbrauch an EDTA-Lösung für die CaO-Bestimmung nach 6.9.5.1, in Milliliter;
- c der Faktor der EDTA-Lösung nach 6.9.3.11;
- m die Masse der Probe nach 5.1.5 oder 5.2.5, in Gramm.

Der Gehalt der Probe an Magnesiumoxid, angegeben als Massenanteil (MgO) in %, wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$c(\text{MgO}) = \frac{V \times 0,04 \times 40,311 \times c \times (V_4 - V_3) \times 100}{V_2 \times 1\,000 \times m} \quad (17)$$

Dabei ist

- V das Volumen der Aufschlusslösung I, II nach 5.1.5 oder III nach 5.2.5, in Milliliter;
- V_2 die Aliquot der Aufschlusslösung zur Titration nach 6.9.5.2, in Milliliter;
- V_3 der Verbrauch an EDTA-Lösung für die CaO-Bestimmung nach 6.9.5.1, in Milliliter;
- V_4 der Verbrauch an EDTA -Lösung für die Bestimmung der Summe (CaO + MgO) nach 6.9.5.2, in Milliliter;
- c der Faktor der EDTA-Lösung nach 6.9.3.11;
- m die Masse der Probe nach 5.1.5 oder 5.2.5, in Gramm.

6.10 Bestimmung von Sulfat

6.10.1 Allgemeines

Das Verfahren dient zur Bestimmung des Sulfatgehaltes in halbgebranntem Dolomit nach EN 1017.

6.10.2 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Die in der Probe vorliegenden Sulfatverbindungen werden in Salzsäure gelöst. Der pH-Wert wird auf $\text{pH} = 1$ bis $\text{pH} = 1,5$ eingestellt, um eine Fällung der Hydroxide von Eisen und Aluminium zu verhindern. Der Sulfatgehalt wird gravimetrisch nach Fällung von schwerlöslichem Bariumsulfat mit einer Bariumchloridlösung in der Siedehitze ermittelt.

6.10.3 Reagenzien

6.10.3.1 Salzsäure, $\rho = 1,16 \text{ g/ml}$.

6.10.3.2 Salzsäure, verdünnt, (1 + 11).

6.10.3.3 Salzsäure, verdünnt, (1 + 50).

6.10.3.4 Salpetersäure, $\rho = 1,40 \text{ g/ml}$.

6.10.3.5 Ammoniumhydroxidlösung, $c(\text{NH}_3) = 25 \text{ \%}$ Massenanteil.

6.10.3.6 Ammoniumhydroxidlösung, verdünnt, (1 + 16).

6.10.3.7 Bariumchlorid, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

6.10.3.8 Bariumchloridlösung, 120 g Bariumchlorid sind mit Wasser in einem 1-l-Messkolben zu lösen, welcher dann mit Wasser bis zur Marke aufzufüllen ist.

6.10.3.9 Silbernitrat, AgNO_3 .

6.10.3.10 Silbernitratlösung, 5 g Silbernitrat sind mit Wasser in einem 1-l-Messkolben zu lösen und mit 10 ml Salpetersäure (6.10.3.4) zu versetzen, anschließend ist mit Wasser bis zur Marke aufzufüllen.

6.10.4 Geräte

Übliches Laborgerät sowie

6.10.4.1 Heizplatte oder Sandbad.

6.10.4.2 Muffelofen.

6.10.5 Durchführung

Von dem Probegut sind $(1 \pm 0,1) \text{ g}$ auf 1 mg in ein 250-ml-Becherglas einzuwägen, mit 90 ml kaltem Wasser und unter kräftigem Rühren mit 10 ml Salzsäure (6.10.3.1) zu versetzen. Die Lösung ist vorsichtig im Abzug auf einer Heizplatte oder einem Sandbad bis knapp unter den Siedepunkt zu erhitzen und etwa 15 min bei dieser Temperatur zu belassen. Durch ein Filterpapier (Porengröße $2,5 \mu\text{m}$) ist in ein 400-ml-Becherglas zu filtrieren. Der Rückstand ist mehrmals mit kleinen Mengen heißer, verdünnter Salzsäure (6.10.3.3) auszuwaschen.

Das Filtrat ist mit Wasser auf etwa 250 ml zu verdünnen; gegebenenfalls ist es mit Salzsäure (6.10.3.2) oder Ammoniumhydroxidlösung (6.10.3.6) auf einen pH-Wert von 1 einzustellen. Die Lösung ist 5 min zu kochen. Der siedenden Lösung sind unter ständigem Rühren tropfenweise 10 ml heißer Bariumchloridlösung (6.10.3.8) zuzusetzen. Die Lösung ist weitere 15 min am Sieden zu halten, damit sich der Niederschlag gut ausbilden kann. Anschließend ist sie im Fällungsgefäß auf einer etwa 60°C warmen Heizplatte über Nacht stehen zu lassen. Dabei ist sicherzustellen, dass die Lösung nicht eindampft.

Der Niederschlag ist durch ein feinporiges Filterpapier zu filtrieren (Porengröße 2,5 µm, Ascheanteil < 0,01 %) und mit siedendem Wasser chloridfrei zu waschen. Hierzu ist mit Silbernitratlösung (6.10.3.10) zu prüfen. Nach dem Waschen des Niederschlages ist der Ablauf des Trichters mit einigen Wassertropfen zu spülen. Filter und Inhalt sind mit einigen Millilitern Wasser zu waschen, die in einem Reagenzglas aufgefangen und mit einigen Tropfen Silbernitratlösung versetzt werden. Tritt keine Trübung und kein Niederschlag in der Lösung auf, ist kein Chlorid vorhanden. Anderenfalls ist der Waschvorgang zu wiederholen, bis die Prüfung mit Silbernitrat negativ ist.

Anschließend ist das Filterpapier mit Rückstand in einen gewogenen Platintiegel zu überführen und bei $(925 \pm 25)^\circ\text{C}$ im Muffelofen bis zur Massenkonzanz zu glühen. Im Allgemeinen reicht eine Glühdauer von 15 min aus, um die Massenkonzanz zu erreichen.

6.10.6 Angabe der Ergebnisse

Der Gehalt an Sulfat, angegeben als Massenanteil (SO_4^{2-}) in %, wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{0,4116 \times m_1 \times 100}{m} = \frac{41,16 \times m_1}{m} \quad (18)$$

Dabei ist

m_1 die Auswaage an BaSO_4 , in Gramm;

m die Masse der Probe, in Gramm.

6.11 Bestimmung des Löslichkeitsindex durch Leitfähigkeitsmessung

6.11.1 Allgemeines

Das Verfahren dient zur Bestimmung der Reaktivität (Auflösegeschwindigkeit) von Kalkmilchprodukten sowie Kalkhydraten. Das Verfahren ist weiterhin zur Feststellung der Qualität von unterschiedlichen Kalkmilchtypen geeignet. Die Suspensionen werden beispielsweise zur Verringerung der Gesamthärte von Trinkwasser durch Kalk eingesetzt. Die Prozesse der Entsäuerung und Enthärtung durch Kalk hängen von der Lösegeschwindigkeit und der chemischen Reaktivität des eingesetzten Kalkproduktes ab. Das Prüfverfahren entspricht dem heutigen Stand der Laborgerätetechnik und ist auf einfache Weise reproduzierbar.

Bild 2 zeigt die Leitfähigkeiten von verschiedenen Konzentrationen technischer Kalkhydrate gegen die Zeit gemessen bei 20°C . Die Leitfähigkeit steigt steil an und nähert sich asymptotisch dem Endwert an. Bereits ab einer Konzentration von 300 mg/l Calciumhydroxid, unterhalb der Löslichkeitsgrenze von 1 600 mg/l, besteht kein linearer Zusammenhang mehr zwischen Konzentration und Leitfähigkeit.

Zur Erzielung von besten Ergebnissen ist die Bestimmung mit einer 1%igen Calciumhydroxidlösung vorzunehmen. Das Probenvolumen hängt von der Dimension der Messzelle ab, die Konzentrationen der Messlösungen sollten aber gleich sein.

6.11.2 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Der Test basiert auf der Auswertung einer Leitfähigkeits-Zeit-Kurve, die durch Aufzeichnung derjenigen Zeit erhalten wird, die das Produkt zum Auflösen unter kontrollierten Bedingungen benötigt. Der Anstieg der Leitfähigkeit in Wasser wird hervorgerufen durch die Bildung von Calcium- und Hydroxylionen nach Dissoziation von Calciumhydroxid entsprechend Gleichung (19):



6.11.3 Reagenzien

6.11.3.1 Kaliumchloridlösung, $c(\text{KCl}) = 0,01 \text{ mol/l}$.

6.11.3.2 Kaliumchloridlösung, c (KCl) = 3 % Massenanteil.

6.11.3.3 Stickstoff, N_2 .

6.11.4 Geräte

Übliches Laborgerät sowie

6.11.4.1 Konduktometer mit RS-232-Schnittstelle und einem Anschluss für einen externen PT 100-Temperaturfühler.

6.11.4.2 Computer mit geeigneter Software zur Datenerfassung.

6.11.4.3 Leitfähigkeitsmesszelle, bestehend aus Glasgefäß mit Thermostاتمantel und einem Rührwerk sowie einer Kunststoffabdeckung der Messzelle mit vier Schlifföffnungen, die eine Begasung mit Inertgas, einen Gasauslass, die Probenzuführung sowie eine feste Positionierung der Messelektrode ermöglichen.

6.11.4.4 Thermostat.

6.11.4.5 Pipette.

6.11.5 Durchführung

6.11.5.1 Vorbereitung der Apparatur

Für die Messung der Leitfähigkeits-Zeit-Kurve sind die Dimensionen des Messgefäßes und die Zellkonstante von großer Wichtigkeit. Zu Beginn jeder Messreihe ist die Zellkonstante der Elektrode mit Kaliumchloridlösung (6.11.3.1) zu ermitteln.

Es sind nur Lösezeiten aussagekräftig, die größer sind als die Zeit, die die Suspension benötigt, um als homogene Mischung im Messgefäß vorzuliegen. Die zum Erreichen einer homogenen Mischung erforderliche Mischzeit hängt von verschiedenen Faktoren wie Rührerart, Rührgeschwindigkeit, Gefäßdimension und Position der Elektrode ab. Deswegen ist die Messapparatur sehr genau zu definieren.

6.11.5.2 Bestimmung der Homogenisierungszeit

Im Probengefäß sind 100 ml Wasser vorzulegen und auf 25 °C zu temperieren. Das Gefäß ist während der Messung mit Stickstoff zu spülen, um eine CO_2 -Aufnahme zu verhindern. Bei laufendem Rührer und nach Starten der Messwerterfassung sind 1,5 ml KCl-Lösung (6.11.3.2) mit der Pipette in das vorgelegte Wasser zu dosieren.

Für verschiedene Messgefäßgrößen kann eine Homogenisierungszeit nach der Einspritzung der 3%igen KCl-Lösung von < 2,5 s erreicht werden.

6.11.5.3 Bestimmung der Auflösegeschwindigkeit

Zu Beginn der Messung ist bei Kalkmilchproben die Trockensubstanz nach dem in 6.1.4.2 beschriebenen Verfahren zu ermitteln.

Zunächst ist der Kalkmilch ein äquivalentes Volumen zu entnehmen, um eine Suspension mit einer Massenkonzentration von 1 g Feststoff in 100 ml Probenvolumen zu erhalten. Die Kalkmilch ist vor der Entnahme des äquivalenten Volumens zur Homogenisierung gut zu schütteln. Das äquivalente Volumen ist mit einer Pipette zu entnehmen, in einen Messkolben zu überführen und mit Wasser auf 100 ml aufzufüllen.

Von Kalkhydraten wird ebenfalls eine Suspension mit einer Massenkonzentration von 1 g/100 ml hergestellt. Die Proben sind mindestens 30 Minuten ruhig stehen zu lassen (vollständige Benetzung der Hydratoberfläche) und vor der Entnahme des Messvolumens kurz aufzurühren.

1,5 ml der Probe sind möglichst schnell in das im Probengefäß auf 25 °C temperierte Wasser (100 ml) zu dosieren.

6.11.6 Angabe der Ergebnisse

6.11.6.1 Festlegung des Startpunktes ($t = 0$) und Definition der Endleitfähigkeit

Die Leitfähigkeit ist alle 0,1 s zu registrieren. Die Startzeit ($t = 0$) wird für den ersten Messwert festgesetzt, nach dem sich die Leitfähigkeit um mehr als $20 \mu\text{S}/(\text{cm} \times 0,1 \text{ s})$ ändert.

Die Endleitfähigkeit κ_{max} ist erreicht, wenn sich die Leitfähigkeit um nicht mehr als $10 \mu\text{S}/\text{cm}$ in 1 min ändert. κ_{max} wird als Mittelwert aus den Messwerten ab Erreichen der Endleitfähigkeit über ein Zeitintervall von 1 min berechnet. Bild 2 zeigt Beispiele dieser Kurven.

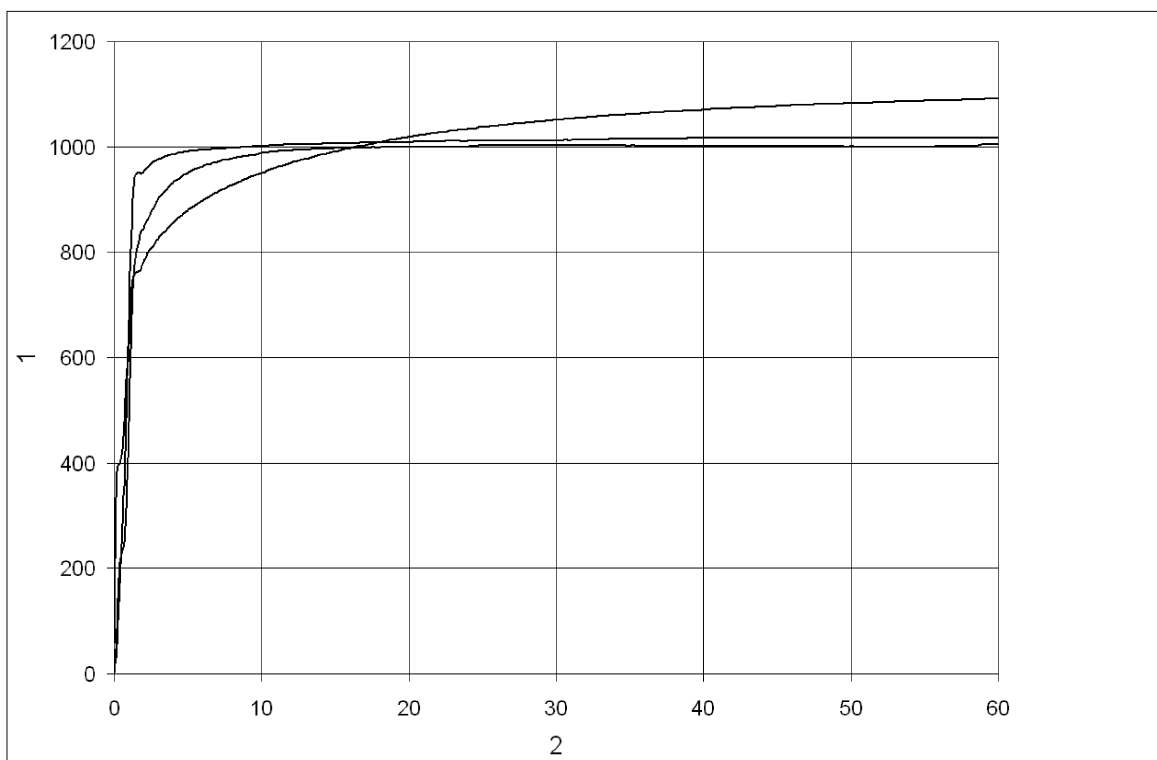
6.11.6.2 Ablesen der Lösezeiten und Angabe der Ergebnisse

Die Leitfähigkeiten $\kappa(x\%) = 63\%, 80\%, 90\%$ und 95% der Endleitfähigkeit (κ_{max}) werden nach Gleichung (20) berechnet.

$$\kappa(x\%) = \frac{x \times \kappa_{\text{max}}}{100} \quad (20)$$

Die entsprechenden Lösezeiten $t(x\%)$ (Bild 2), abgelesen aus den Leitfähigkeits-Zeit-Kurven, werden als Ergebnis angegeben.

Wird ein anderes Messgerät als das in 6.11.4 beschriebene verwendet, sollte sichergestellt sein, dass die in 6.11.5.2 erwähnte Homogenisierungszeit erreicht wird. Für die Bestimmung der Homogenisierungszeit sollte das Volumen der Suspension so gewählt werden, dass die Endleitfähigkeit $(900 \pm 50) \mu\text{S}/\text{cm}$ erreicht.



Legende

- 1 Leitfähigkeit, in $\mu\text{S}/\text{cm}$
- 2 Zeit, in s

Bild 2 — Leitfähigkeits-Zeit-Kurven von drei unterschiedlichen Kalkmilchprodukten

6.12 Berechnung der Zusammensetzung des Handelsproduktes

6.12.1 Allgemeines

Zur Beurteilung der Konformität der Analysenergebnisse mit den Anforderungen an Weißkalk nach EN 12518, an Calciumcarbonat nach EN 1018, an halbgebrannten Dolomit nach EN 1017, an Magnesiumoxid nach EN 16004, an Calciummagnesiumcarbonat nach EN 16003 sowie an Dolomitkalk nach EN 16409 müssen die Ergebnisse auf die Anforderungsparameter umgerechnet werden.

6.12.2 Berechnungen

6.12.2.1 Werte für Calciumcarbonat

Die Anforderungswerte für Calciumcarbonat sind nach EN 1018 in der Trockensubstanz anzugeben. Der Massenanteil an Calciumcarbonat, angegeben als (CaCO_3) in %, sowie der Gesamtmassenanteil an Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat, angegeben als $(\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3)$ in %, werden nach den folgenden Gleichungen berechnet:

$$(\text{CaCO}_3) = 1,784\ 8 \times c(\text{CaO}) \quad (21)$$

$$(\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3) = 1,784\ 8 \times (\text{CaO}) + 2,092 \times (\text{MgO}) \quad (22)$$

Dabei ist

(CaO) der Gehalt an Calciumoxid (CaO) nach 6.9.6, als Massenanteil in %;

(MgO) der Gehalt an Magnesiumoxid (MgO) nach 6.9.6, als Massenanteil in %.

6.12.2.2 Werte für Calciummagnesiumcarbonat

Die Anforderungswerte für Calciummagnesiumcarbonat sind nach EN 16003 in der Trockensubstanz anzugeben. Der Massenanteil an Calciummagnesiumcarbonat, angegeben als $(\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2)$ in %, sowie der Massenanteil an Magnesiumcarbonat, angegeben als (MgCO_3) in %, werden nach den folgenden Gleichungen berechnet:

$$(\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2) = 4,575\ 3 \times (\text{MgO}) \quad (23)$$

$$(\text{MgCO}_3) = 2,092 \times (\text{MgO}) \quad (24)$$

Dabei ist

(MgO) der Gehalt an Magnesiumoxid (MgO) nach 6.9.6 oder 7.2.8.2, als Massenanteil in %.

6.12.2.3 Werte für halbgebrannten Dolomit

Die Anforderungswerte für freies MgO und freies $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bei halbgebranntem Dolomit sind nach EN 1017 als freies MgO anzugeben. Nach 3.2 ist die chemische Analyse von CaO, MgO, CO_2 und freiem CaO an einer kristallwasserfreien Probe durchzuführen. Entsprechend den Anforderungen nach EN 1017 müssen für den halbgebrannten Dolomit sowohl der Massenanteil an Calciumcarbonat, angegeben als (CaCO_3) in %, als auch der Massenanteil an freiem Magnesiumoxid und Magnesiumhydroxid, angegeben als $(\text{MgO}_{\text{frei}})$ in %, berechnet werden. Der Massenanteil an Calciumcarbonat wird aus (CaO) (6.9.6) abzüglich $(\text{CaO}_{\text{frei}})$ (6.8.6) berechnet. Der Massenanteil an Magnesiumcarbonat wird aus (CO_2) (6.3.5) abzüglich des auf CaCO_3 entfallenden Massenanteils an CO_2 berechnet. Der Massenanteil an freiem Magnesiumoxid und Magnesiumhydroxid schließlich wird aus (MgO) (6.9.6 oder 7.2.8.2) abzüglich des auf MgCO_3 entfallenden Massenanteils an MgO berechnet.

Die Parameter werden nach den folgenden Gleichungen berechnet:

$$(\text{CaCO}_3) = [(\text{CaO}_{\text{gesamt}}) - (\text{CaO}_{\text{frei}})] \times 1,784\ 8 \quad (25)$$

$$(\text{MgCO}_3) = [(\text{CO}_2) - (\text{CaCO}_3) \times 0,439\ 7] \times 1,915\ 8 \quad (26)$$

$$(\text{MgO}_{\text{frei}}) = (\text{MgO}_{\text{gesamt}}) - (\text{MgCO}_3) \times 0,478 \quad (27)$$

Dabei ist

- $(\text{CaO}_{\text{gesamt}})$ der Gehalt an Calciumoxid (CaO) nach 6.9.6, als Massenanteil in %;
- $(\text{MgO}_{\text{gesamt}})$ der Gehalt an Magnesiumoxid (MgO) nach 6.9.6 oder 7.2.8.2, als Massenanteil in %;
- $(\text{CaO}_{\text{frei}})$ der Gehalt an freiem Calciumoxid (CaO) nach 6.8.6, als Massenanteil in %;
- (CO_2) der Gehalt an Kohlenstoffdioxid (CO₂) nach 6.3.5, als Massenanteil in %.

6.12.2.4 Werte für Weißkalk

Die Anforderungswerte für Kalkhydrat und Kalkmilch sind nach EN 12518 in der Trockensubstanz anzugeben. Der Gehalt an Calciumcarbonat in Weißkalk ist zu berechnen .

Der Massenanteil an Calciumcarbonat, angegeben als (CaCO₃) in %, wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$(\text{CaCO}_3) = 2,274\ 2 \times (\text{CO}_2) \quad (28)$$

Dabei ist

- (CO_2) der Gehalt an Kohlenstoffdioxid (CO₂) nach 6.3.5, als Massenanteil in %.

6.12.2.5 Werte für Magnesiumoxid

Der Gehalt an Magnesiumoxid ist nach EN 16004 als Massenanteil (MgO) in der Trockensubstanz in % anzugeben. Nach 3.2 ist die chemische Analyse von Magnesiumoxid an einer kristallwasserfreien Probe durchzuführen. Der Glühverlust ist als Massenanteil (CO₂ + H₂O) in % anzugeben. Dies erfolgt mit dem Wert der CO₂-Bestimmung bei (1 000 ± 50) °C, wie in 6.3.5 beschrieben, sowie mit dem Wert der Bestimmung des Glühverlustes bei (450 ± 25) °C, wie in 6.2.5 beschrieben.

6.12.2.6 Werte für Dolomitkalk

Der Gehalt an Calciumoxid und Magnesiumoxid ist für Calciummagnesiumdioxid als (CaO + MgO) in % in wasserfreier Substanz und für Calciummagnesiumdihydroxidoxid als (CaO + MgO) in % in trockener und kristallwasserfreier Substanz nach EN 16409 anzugeben.

Der Gehalt an Kristallwasser ist als Glühverlust bei 450 °C, wie in 6.2 beschrieben, zu bestimmen.

Der Faktor F ist nach folgender Gleichung zu berechnen:

$$F = 100 / (100 - W_T) \quad (29)$$

Dabei ist

$$W_T = \text{Gehalt an Kristallwasser in \%}$$

Um die analytischen Werte mit EN 16409, Tabelle 1, vergleichen zu können, sind diese Werte vorher durch Multiplikation mit dem Faktor F zu korrigieren.

7 Bestimmung der Bestandteile mit modernen Verfahren

7.1 Bestimmung der Nebenbestandteile mittels Atomabsorptionsspektrometrie (Flammen-AAS)

7.1.1 Allgemeines

Das Verfahren ist geeignet zur Bestimmung von Magnesium, Silicium, Aluminium, Eisen und Mangan.

Zur Messung wird die Probenlösung entweder in die Ethin-(C₂H₂-)Luft-Flamme oder die Ethin-Distickstoffmonoxid-(N₂O-)Flamme eines Atomabsorptionsspektrometers versprüht. Es ist sicherzustellen, dass das Absorptionssignal über einen bestimmten Bereich proportional zur Konzentration des Elementes in der Messlösung ist.

Abhängig von den Begleitsubstanzen im Probenmaterial kann bei der Bestimmung in der Ethin-(C₂H₂-)Luft-Flamme die Messempfindlichkeit verringert sein. Mögliche Störungen des Messsignals können durch Zusetzen eines spektrochemischen Puffers zu Proben- und Bezugslösungen beseitigt werden. Durch die Zugabe von Lanthanoxid als Abfangsubstanz kann verhindert werden, dass das zu bestimmende Element eine thermisch stabile und damit schwer dissoziierbare Verbindung eingeht, da Lanthan bevorzugt mit störenden Anionen aus der Matrix reagiert. Bei Messung in der Ethin-Distickstoffmonoxid-Flamme ist mit einer Störung durch Ionisation zu rechnen, da bei den höheren Temperaturen ein größerer Anteil der Atome des zu bestimmenden Elements ionisiert wird. In einem solchen Fall fungieren Alkalisalze als Ionisationspuffer.

Transportinterferenzen, die das Zerstäuben der Probe und den Transport des Aerosols in die Flamme beeinflussen, sind durch Anpassen der Matrix in der Probenlösung und den zur Kalibrierung eingesetzten Vergleichslösungen zu korrigieren.

Die Aufschlusslösung I (5.1) sowie die matrixangepassten Bezugslösungen werden nacheinander mit einer Abfangsubstanz und einem Ionisationspuffer versetzt und mit Wasser auf das erforderliche Probenvolumen verdünnt.

Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die Flammenart, die Messwellenlänge und den Konzentrationsbereich, in dem die direkte Bestimmung der einzelnen Parameter aus der Aufschlusslösung möglich ist. Wird der angegebene Konzentrationsbereich überschritten, ist die Aufschlusslösung zu verdünnen. Dabei müssen die Zugaben von Abfangsubstanz und Ionisationspuffer entsprechend erhöht werden, um die erforderlichen Konzentrationen beizubehalten.

Tabelle 3 — Flammentypen, Messwellenlänge und Konzentrationsbereich

Element	Gasgemisch der Flamme	Messwellenlänge nm	Konzentrationsbereich mg/l
Mg	Luft/C ₂ H ₂	202,6	<i>c</i> (Mg) 2 bis 20
Si	N ₂ O/C ₂ H ₂	251,6	<i>c</i> (Si) 5 bis 50
Al	N ₂ O/C ₂ H ₂	309,3	<i>c</i> (Al) 2 bis 5
Fe	Luft/C ₂ H ₂	248,3	<i>c</i> (Fe) 1 bis 5
Mn	Luft/C ₂ H ₂	279,5	<i>c</i> (Mn) 0,2 bis 2

7.1.2 Reagenzien

7.1.2.1 Salzsäure, $\rho = 1,16$ g/ml.

7.1.2.2 Calciumcarbonat, *c* (CaCO₃) = 99,9 % Massenanteil (bei 150 °C getrocknet).

7.1.2.3 Lanthanoxid, La_2O_3 .

7.1.2.4 Caesiumchlorid, CsCl .

7.1.2.5 Calcium-, Lithiumtetraborat-Matrixlösung, $c(\text{Ca}^{2+}) \approx 2,5 \text{ g/l}$, $c(\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7) \approx 30 \text{ g/l}$: Etwa 6,25 g Calciumcarbonat (7.1.2.2) sind portionsweise mit etwa 30 g Lithiumtetraborat (5.1.3.1) bei $(1\,000 \pm 50)^\circ\text{C}$ zu schmelzen. Nach dem Abkühlen ist die kalte Schmelze vorsichtig in einem geeigneten Becherglas mit 170 ml Salzsäure (7.1.2.1) zu versetzen. Das Becherglas ist abzudecken und der Inhalt ist unter Rühren und Erhitzen zu lösen. Nach dem Abkühlen ist die Lösung in einem Messkolben mit Wasser auf 1 l aufzufüllen.

7.1.2.6 Spektrochemische Pufferlösung, 23,5 g Lanthanoxid (7.1.2.3) sind in 200 ml Salzsäure (7.1.2.1) zu lösen, anschließend ist mit Wasser auf 1 l aufzufüllen.

7.1.2.7 Ionisationspuffer-Lösung, 25 g Caesiumchlorid (7.1.2.4) sind in wenig Salzsäure (7.1.2.1) zu lösen; die Lösung ist mit Wasser auf 1 l aufzufüllen.

7.1.2.8 Element-Stammlösung [$c(\text{Mg}, \text{Si}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Mn}) = 1 \text{ g/l}$]

7.1.2.9 Element-Standardlösungen

— Standardlösung I [$c(\text{Mg}, \text{Si}) = 100 \text{ mg/l}$, $c(\text{Mn}) = 10 \text{ mg/l}$]: Je 10 ml der Mg- und Si-Stammlösung (7.1.2.8) sowie 1 ml der Mn-Stammlösung (7.1.2.8) sind in einem 100-ml-Messkolben mit Wasser auf 100 ml aufzufüllen.

— Element-Standardlösung II [$c(\text{Al}, \text{Fe}) = 100 \text{ mg/l}$]: Je 10 ml der Al- und der Fe-Stammlösung (7.1.2.8) sind in einem 100-ml-Messkolben mit Wasser auf 100 ml aufzufüllen.

7.1.2.10 Element-Bezugslösungen, in fünf 100-ml-Messkolben sind nacheinander je 1 ml, 2 ml, 5 ml, 10 ml und 20 ml aus der Standardlösung I sowie 1 ml, 2 ml, 3 ml, 4 ml und 5 ml aus der Standardlösung II zu pipettieren. Die Kolben sind mit 20 ml der Matrixlösung (7.1.2.5) und mit je 10 ml der beiden Pufferlösungen (7.1.2.6 und 7.1.2.7) zu versetzen, mit Wasser bis zur Marke aufzufüllen und gut zu schütteln. Tabelle 4 zeigt die Massenkonzentrationen der einzelnen Elemente in den Bezugslösungen.

Tabelle 4 — Massenkonzentrationen in den Bezugslösungen

Elemente	Massenkonzentrationen, $c(\text{El})$ mg/l				
Mg	1	2	5	10	20
Si	1	2	5	10	20
Al	1	2	3	4	5
Fe	1	2	3	4	5
Mn	0,1	0,2	0,5	1	2

7.1.2.11 Blindwertlösung für Kalibrierung: Die Blindwertlösung ist in der gleichen Weise herzustellen wie die Bezugslösungen, aber unter Weglassen der Elementlösungen.

7.1.2.12 Probenblindwertlösung: Die Probenblindwertlösung ist in der gleichen Weise und mit den gleichen Reagenzien parallel zu den Probenlösungen, aber ohne Probensubstanz, herzustellen.

7.1.3 Geräte

Übliches Laborgerät sowie:

7.1.3.1 Atomabsorptionsspektrometer, ausgerüstet:

- für den Betrieb mit der Ethin-(C₂H₂)-Luft-Flamme und der Ethin-Distickstoffmonoxid-Flamme;
- mit Untergrundkompensator;
- und mit Hohlkathodenlampe oder elektrodenloser Entladungslampe als Strahlungsquelle für die entsprechende Elementbestimmung.

7.1.3.2 Gasversorgung mit Luft, Ethin und Distickstoffmonoxid.

7.1.4 Störungen

Die häufigste spektrale Interferenz in der Flammen-AAS ist die Untergrundabsorption, die durch Strahlungsstreuung an Partikeln verursacht wird. Diese Störung kann durch Einsatz einer geeigneten Untergrundkorrektur beseitigt werden

Bei der Bestimmung von Magnesium, Aluminium, Eisen und Mangan wird den Mess- und Kalibrierlösungen ein Lanthansalz zugesetzt, um chemische Interferenzen durch Bildung schwer schmelzbarer Verbindungen zu korrigieren. Mögliche Störungen durch Ionisation in der Ethin-Distickstoffmonoxid-Flamme werden durch Zugabe von Cäsiumsalzen zu den Mess- und Kalibrierlösungen behoben.

Transportinterferenzen können durch unterschiedliche physikalische Eigenschaften von Proben- und Bezugslösung hervorgerufen werden. Fehlmessungen werden durch Unterschiede in der Dichte, der Viskosität, der Oberflächenspannung und der Temperatur hervorgerufen. Diese Parameter beeinflussen beim Zerstäuben die Größenverteilung der Tröpfchen im Aerosol, sodass die Verdampfung von Partikeln verzögert wird. Eine Korrektur dieser Störungen muss durch die Anpassung der Matrix in der Probenlösung und der zur Kalibrierung eingesetzten Bezugslösungen erfolgen.

7.1.5 Durchführung

7.1.5.1 Geräteeinstellungen

Vor Beginn der Messung sind die Geräteparameter nach der Betriebsanleitung des Geräteherstellers einzustellen. Dies gilt insbesondere für die Optimierung des Zerstäubers, der Flammenbedingungen und die Lampenjustierung. Das Spektrometer ist mit eingeschalteter Untergrundkompensation bei der für jedes Element empfohlenen Wellenlänge (siehe Tabelle 3) zu betreiben.

7.1.5.2 Kalibrierung

Mit Hilfe einer Bezugslösung sind der Zerstäuber, der Brenner und die Flammenbedingungen zu optimieren. Der Nullpunkt des Gerätes ist durch Einsprühen von Wasser in die Flamme abzugleichen. Danach sind zur Kalibrierung die Blindwertlösung (7.1.2.11) und die fünf Bezugslösungen (7.1.2.10) in steigender Konzentration in die Flamme zu versprühen. Die Messwerte sind zu registrieren. Nach jeder Bezugslösung ist der Nullpunkt zu kontrollieren.

7.1.5.3 Bestimmung

Die Messung der Blindwertlösung (7.1.2.12) und der Probenlösungen ist in zwei Messreihen durchzuführen. Dabei muss im linearen Bereich der Kalibriergeraden (7.1.6.1) gemessen werden. Überschreitet der Messwert der Probe den Gültigkeitsbereich der Bezugskurve, so ist die Aufschlusslösung entsprechend zu verdünnen. Nach jeder Probenserie, mindestens jedoch nach 10 bis 20 Messungen, ist mit der Blindwertlösung und einer Bezugslösung zu kontrollieren, ob die entsprechenden Absorptionswerte noch mit der Bezugskurve übereinstimmen. Wenn dies nicht der Fall ist, ist zu rekalisieren und die Probenserie seit der letzten erfolgreichen Überprüfung der Kalibrierung ist zu wiederholen.

7.1.6 Berechnung und Angabe der Ergebnisse

7.1.6.1 Aufstellen der Bezugskurve

Die Bezugsfunktion ist durch Regressionsrechnung aus den Messdaten der Bezugslösungen zu erfassen. Dazu sind die Absorptionswerte der jeweiligen Konzentrationen zu mitteln. Zur graphischen Auswertung anhand der Bezugskurve sind in einem Diagramm die um den Blindwert korrigierten Extinktionen als Ordinatenwerte gegen die Konzentrationswerte der jeweiligen Element-Bezugslösungen in mg/l auf der Abszisse aufzutragen. Auswertungssysteme mittels Rechner dürfen ebenso benutzt werden.

7.1.6.2 Angabe der Ergebnisse

Der Gehalt der Probe an dem zu bestimmenden Element, angegeben als Massenanteil an Elementoxid (El_xO_y) in %, wird in allgemeiner Form nach folgender Gleichung berechnet:

$$(\text{El}_x\text{O}_y) = \frac{(c(\text{El}) - c(\text{El})_b) \times V_1 \times V_3 \times F \times 100}{1\,000 \times 1\,000 \times V_2 \times m} \quad (30)$$

Dabei ist

- $c(\text{El})$ die Massenkonzentration des zu bestimmenden Elementes in der Messlösung, in Milligramm je Liter;
- $c(\text{El})_b$ die Massenkonzentration des zu bestimmenden Elementes in der Probenblindwertlösung, in Milligramm je Liter;
- V_1 das Volumen der Aufschlusslösung I (5.1), in Milliliter;
- V_2 das aus der Aufschlusslösung entnommene Volumen zur Herstellung der Messlösung, in Milliliter;
- V_3 das Volumen der Messlösung, in Milliliter;
- F der Umrechnungsfaktor auf El_xO_y ;
- m die Masse der Probe (5.1), in Gramm.

Berechnung der einzelnen Parameter:

$$(\text{MgO}) = \frac{c(\text{Mg}) \times V_3 \times 0,041\,5}{V_2 \times m} \quad (31)$$

$$(\text{SiO}_2) = \frac{c(\text{Si}) \times V_3 \times 0,053\,475}{V_2 \times m} \quad (32)$$

$$(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{c(\text{Al}) \times V_3 \times 0,047\,24}{V_2 \times m} \quad (33)$$

$$(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{c(\text{Fe}) \times V_3 \times 0,035\,75}{V_2 \times m} \quad (34)$$

$$(\text{MnO}_2) = \frac{c(\text{Mn}) \times V_3 \times 0,039\,57}{V_2 \times m} \quad (35)$$

7.2 Bestimmung der Haupt- und Nebenbestandteile mit der Plasma-Atomemissionsspektrometrie (ICP-OES)

7.2.1 Allgemeines

Das Verfahren ist geeignet zur Bestimmung von Magnesium, Silicium, Aluminium, Eisen, Schwefel und Mangan.

Das induktiv gekoppelte Plasma (ICP) stellt die am weitesten verbreitete Anregungsquelle in der optischen Atomemissionsspektrometrie (OES) dar. Das Plasma wird durch Ionisierung des Gases Argon im Feld der um ein durchströmtes Quarzrohr gelegten Induktionsspule eines Hochfrequenzgenerators erzeugt. Die Probenlösung wird mittels eines Zerstäubers in einen Argon-Trägergasstrom vernebelt, der das Aerosol axial in das Plasma transportiert. Bei den in der Fackel herrschenden Temperaturen von 6 000 K bis 8 000 K wird ein sehr hoher Anregungsgrad erzielt, sodass die generierten Atome und Ionen zur Aussendung ihres charakteristischen Emissionsspektrums gebracht werden. Das ausgesendete Licht wird durch den Eintrittsspalt auf das dispergierende Element eines Mono- oder Polychromators abgebildet, um die Analysenlinie von benachbarten Spektrallinien anderer Elemente abzutrennen.

Bei der sequentiellen Mehrelement-Bestimmung wird mit einem durch Schrittmotor angetriebenen Monochromator gearbeitet, bei dem das Gitter nacheinander auf die entsprechenden Element-Wellenlängen fährt. Für die simultane Mehrelement-Bestimmung sind Eintrittsspalt, Konkavgitter und Austrittsspalte fest auf dem Rowland-Kreis montiert. Dabei wird gleichzeitig eine spektrale Zerlegung polychromatischer Strahlung und eine Fokussierung erreicht. Die Intensität der Elementlinien wird mit Photomultipliern zu einem elektrischen Strom verstärkt und in Konzentrationseinheiten umgerechnet.

Im Unterschied zur AAS besteht bei der OES ein linearer Zusammenhang zwischen der Intensität der Emissionslinie und der Elementkonzentration über mehrere Zehnerpotenzen.

Tabelle 5 gibt eine Übersicht über die zu messenden Elemente, die häufig verwendeten Emissionslinien und die Bestimmungsgrenzen.

Tabelle 5 — Messwellenlänge und untere Grenze des Anwendungsbereiches

Element	Element-Linie nm	Verbindung	Untere Grenze des Anwendungsbereiches Massenanteil in %
Al	308,215	Al_2O_3	0,02
	396,152		0,02
Fe	259,940	Fe_2O_3	0,02
Mg	279,079	MgO	0,5
	279,553		0,01
Mn	257,610	MnO_2	0,005
S	182,040	SO_4^{2-}	0,05
Si	251,611	SiO_2	0,05
	212,412		0,1
	288,158		0,1

7.2.2 Reagenzien

7.2.2.1 Salzsäure, $\rho = 1,16 \text{ g/ml}$.

7.2.2.2 Scandium-Lösung (interner Standard) [$c(\text{Sc}) = 1 \text{ g/l}$].

7.2.2.3 Element-Stammlösungen [c (Mg, Al, Fe, Si, Mn, SO_4^{2-}) = 1 g/l].

7.2.2.4 Element-Standardlösung

Mehrelement-Standardlösung [c (Mg, Si, Al, Fe) = 50 mg/l; c (SO_4^{2-}) = 150 mg/l; c (Mn) = 10 mg/l]: Je 50 ml der Mg-, Al-, Fe-, Si-Stammlösung (7.2.2.3), 150 ml der SO_4^{2-} -Stammlösung (7.2.2.3) und 10 ml der Mn-Stammlösung (7.2.2.3) sind in einem 1-l-Messkolben mit 10 ml Salzsäure (7.2.2.1) zu versetzen und mit Wasser auf 1 l aufzufüllen.

7.2.2.5 Element-Bezugslösungen

In fünf 100-ml-Messkolben sind nacheinander je 1 ml, 2 ml, 10 ml, 20 ml und 40 ml aus der Mehrelement-Standardlösung (7.2.2.4) zu pipettieren. Die Lösungen sind mit 20 ml der Matrixlösung (7.1.2.5) zu versetzen. Bei Messung mit internem Standard ist in jeden Messkolben 0,4 ml der Scandiumlösung (7.2.2.2) zu pipettieren. Die Messkolben sind mit Wasser bis zur Marke aufzufüllen und gut zu schütteln. Tabelle 6 zeigt die Massenkonzentrationen der einzelnen Elemente in den Bezugslösungen.

Tabelle 6 — Massenkonzentrationen in den Bezugslösungen

Element	Massenkonzentrationen, c (EI) mg/l				
Mg	0,5	1	5	10	20
Si	0,5	1	5	10	20
Al	0,5	1	5	10	20
Fe	0,5	1	5	10	20
SO_4^{2-}	1,5	3	15	30	60
Mn	0,1	0,2	1	2	4

7.2.2.6 Blindwertlösung für Kalibrierung

Die Blindwertlösung ist in der gleichen Weise herzustellen wie die Bezugslösungen, aber unter Weglassen der Elementlösungen.

7.2.2.7 Probenblindwertlösung

Die Probenblindwertlösung ist in der gleichen Weise und mit den gleichen Reagenzien parallel zu den Probenlösungen, aber ohne Probensubstanz, herzustellen.

7.2.3 Geräte

Übliches Laborgerät sowie:

7.2.3.1 Atomemissionsspektrometer, ausgerüstet mit

- induktiv gekoppeltem Plasma,
- geeignetem Zerstäubersystem auf pneumatischer Basis,
- mit Untergrundkorrektursystem und
- mit Computersystem zur Gerätesteuerung und Datenverarbeitung.

7.2.3.2 Gasversorgung mit Argon.

7.2.4 Spektrale Störungen

7.2.4.1 Linienkoinzidenzen

Diese Störung zeigt sich in einer Überlappung von Spektrallinien. In Bild 3 ist eine solche spektrale Interferenz auf der Schwefellinie bei 180,734 nm durch 500 mg/l Calcium dargestellt. Eine Linienkoinzidenz macht sich häufig erst bei einem hohen Konzentrationsverhältnis von Stör- und Analyseelement bemerkbar.

7.2.4.2 Bandenkoinzidenzen

Mehratomige Teilchen (OH^- , N_2^+ , NO^+), die sich im Plasma aus der Begleitmatrix bilden, können Banden emittieren, die mit den Analyselinien koinzidieren.

7.2.4.3 Untergrundbeeinflussung

Der spektrale Untergrund wird durch Rekombinationskontinua verursacht und hängt stark von der Matrix ab. So zeigt Bild 4 die Untergrundbeeinflussung durch 500 mg/l Calcium auf der Aluminiumlinie bei 396,152 nm.

7.2.4.4 Linienumkehr

Wenn die Konzentration eines Elements in den äußeren (kühleren) Zonen des Plasmas zunimmt, wird hier die aus den heißen Zonen kommende Strahlung des Elements absorbiert. Dieses Phänomen verursacht eine Verringerung der Intensitäten.

7.2.4.5 Fehlstrahlung

Nichtelementspezifischer Signalanteil durch Streulichtanteil von anderen Linien.

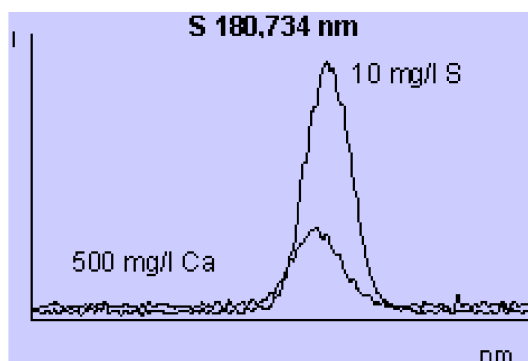


Bild 3 — Spektrale Interferenz von Calcium auf der Schwefellinie 180,734 nm

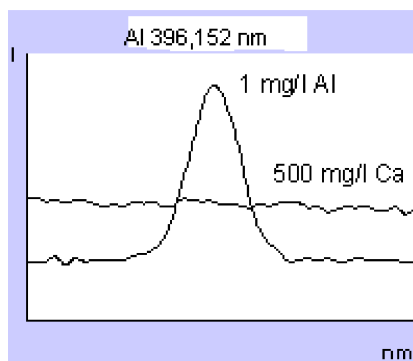


Bild 4 — Calcium als Matrixelement verursacht einen spektralen Untergrund auf der Aluminiumlinie 396,152 nm

7.2.5 Nicht-spektrale Störungen

7.2.5.1 Störung durch physikalische Eigenschaften der Lösungen

Unterschiede der Viskosität, der Oberflächenspannung oder der Dichte zwischen Bezugs- und Probenlösungen können die Zerstäubungseigenschaften und den Aerosoltransport beeinflussen.

7.2.5.2 Störung durch Ablagerungen

Hohe Salzgehalte der Lösungen können zu Auskristallisationen im Zerstäubersystem führen.

7.2.5.3 Störung durch Verschleppen

Rückstände im Probenzuführungssystem können zu Fehlmessungen führen (Memory-Effekt).

7.2.6 Verfahren zur Beseitigung oder Verringerung von Störungen

7.2.6.1 Spektrale Störungen

Bei spektraler Interferenz einer Analysenlinie kann auf eine ungestörte Linie ausgewichen werden. Daher ist die Schwefelbestimmung auf der weniger empfindlichen Linie bei 182,040 nm vorzunehmen. Der Einfluss eines Störelements kann im Regressionsprogramm mathematisch korrigiert werden.

Die Messung des spektralen Untergrundes muss unter Verwendung einer drehbaren Quarz-Refraktorplatte im Strahlengang erfolgen. Ist von der Probenmatrix her ein konstanter spektraler Untergrund zu erwarten, genügt die Messung des Untergrundes mit einer matrixangepassten Blindwertlösung auf der Analysenlinie.

7.2.6.2 Nicht-spektrale Störungen

Störungen infolge unterschiedlicher physikalischer Eigenschaften von Proben- und Bezugslösungen können durch Matrixanpassung kompensiert werden. Da zur Analyse der Kalkprodukte verschiedene Aufschlussreagenzien zum Einsatz kommen und die Calciumgehalte der einzelnen Produkte schwanken, sollte die Messung mit internem Standard vorgenommen werden.

7.2.7 Durchführung

7.2.7.1 Geräteeinstellungen

Vor Beginn der Messung sind die Geräteparameter nach der Betriebsanleitung des Geräteherstellers einzustellen. Dies muss insbesondere für die Optimierung des Zerstäubers, der Plasmabedingungen und die Reprofilierung der Optiken sowie die Überprüfung der Stabilität des Spektrometers gelten. Bei der Erstellung des Messprogramms sind die Positionen zur Untergrundmessung festzulegen.

7.2.7.2 Kalibrierung

Zu Beginn der Messung ist für jedes zu bestimmende Element eine Bezugsgerade aufzustellen. Zur Grundkalibrierung sind die Blindwertlösung (7.2.2.6) und die fünf Bezugslösungen (7.2.2.5) in der Reihenfolge steigender Konzentrationen in das Plasma zu zerstäuben. Nach jeder Bezugslösung ist das System mit der Blindwertlösung zu spülen. Die Bezugsfunktion wird von der Rechneinheit automatisch ermittelt.

7.2.7.3 Messung mit internem Standard

Die Messung sollte mit internem Standard erfolgen, wenn Unterschiede der Viskosität, der Oberflächenspannung oder der Dichte zwischen Proben- und Bezugslösungen nicht beseitigt werden können. Als interner Standard eignen sich vorzugsweise solche Elemente, die nicht in der Analysenprobe vorhanden sind, wie zum Beispiel Lanthan (408,670 nm), Scandium (361,380 nm) oder Yttrium (371,030 nm). Für die Verfahren in dieser Norm sollte Scandium als interner Standard verwendet werden. Bei Messung mit internem Standard werden die Bezugslösungen mit 0,4 ml, die Probenlösungen mit 1 ml Scandiumlösung (7.2.2.2) vor dem Auffüllen auf das Endvolumen versetzt.