

DIN EN 12485



ICS 71.100.80

Einsprüche bis 2024-03-26
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 12485:2017-10

Entwurf

**Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch –
Calciumcarbonat, Weißkalk, halbgebrannter Dolomit, Magnesiumoxid,
Calciummagnesiumcarbonat und Dolomitkalk –
Prüfverfahren;**

Deutsche und Englische Fassung prEN 12485:2024

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 12485:2024

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'essai;

Version allemande et anglaise prEN 12485:2024

Anwendungswarnvermerk

Dieser Entwurf mit Erscheinungsdatum 2024-01-26 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

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

Stellungnahmen werden erbeten

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

Es wird gebeten, mit den Kommentaren zu diesem Entwurf jegliche relevanten Patentrechte, die bekannt sind, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 146 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 12485:2024) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 164 „Wasserversorgung“ erarbeitet, dessen Sekretariat von AFNOR (Frankreich) gehalten wird.

Das zuständige nationale Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 119-07-13 AA „Aufbereitungsstoffe und -anlagen“ im DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW).

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

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

ISO 5725-2 siehe DIN ISO 5725-2

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Änderungen

Gegenüber DIN EN 12485:2017-10 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Tabelle 1 – XRF-Methoden hinzugefügt;
- b) Anforderungen an die Wasserqualität geändert;
- c) Glühverlust 550 °C geändert in 500 °C;
- d) unglasiertes Porzellan oder Platin-Tiegel in glasiertes Porzellan oder Platin-Tiegel geändert;
- e) Norm redaktionell überarbeitet.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

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*

– Leerseite –

Februar 2024

prEN 12485

**Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch –
Calciumcarbonat, Weißkalk, halbgebrannter Dolomit, Magnesiumoxid,
Calciummagnesiumcarbonat und Dolomitmalk – Prüfverfahren**

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

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'essai

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	6
1 Anwendungsbereich	7
2 Normative Verweisungen	7
3 Begriffe	7
4 Allgemeine Anforderungen	8
4.1 Anzahl der Bestimmungen	8
4.2 Analysenverfahren	8
4.3 Probenvorbereitung	9
4.4 Reagenzien	10
4.5 Glaswaren	10
4.6 Angabe der Ergebnisse	11
4.7 Wiederholgrenze und Vergleichgrenze	11
4.8 Analysenbericht	12
5 Bestimmung der Siebrückstände bei Weißkalk	12
5.1 Luftstrahlsiebung	12
5.1.1 Allgemeines	12
5.1.2 Geräte	12
5.1.3 Durchführung	13
5.1.4 Angabe der Ergebnisse	14
5.2 Nasssiebung	14
5.2.1 Allgemeines	14
5.2.2 Geräte	14
5.2.3 Durchführung	15
5.2.4 Angabe der Ergebnisse	15
6 Herstellung der Probenlösungen	15
6.1 Schmelzaufschluss mit Lithiumtetraborat	15
6.1.1 Allgemeines	15
6.1.2 Prinzip	16
6.1.3 Reagenzien	16
6.1.4 Geräte	16
6.1.5 Durchführung	16
6.2 Nassaufschluss mit Salzsäure	16
6.2.1 Allgemeines	16
6.2.2 Prinzip	17
6.2.3 Reagenzien	17
6.2.4 Geräte	17
6.2.5 Durchführung	17
6.3 Mikrowellen-Aufschluss mit Salpetersäure	17
6.3.1 Allgemeines	17
6.3.2 Prinzip	18
6.3.3 Reagenzien	18
6.3.4 Geräte	18
6.3.5 Durchführung	18
6.4 Druckaufschluss mit Salpetersäure	18
6.4.1 Allgemeines	18
6.4.2 Prinzip	18
6.4.3 Reagenzien	18
6.4.4 Geräte	18
6.4.5 Durchführung	19
7 Herkömmliche Verfahren zur Bestimmung der Haupt- und Nebenbestandteile	19
7.1 Bestimmung von freiem Wasser	19

7.1.1	Allgemeines	19
7.1.2	Prinzip	19
7.1.3	Geräte	19
7.1.4	Durchführung	19
7.1.5	Angabe der Ergebnisse	20
7.2	Glühverlust bei 500 °C	20
7.2.1	Allgemeines	20
7.2.2	Prinzip	20
7.2.3	Geräte	20
7.2.4	Durchführung	20
7.2.5	Angabe der Ergebnisse	21
7.3	Bestimmung von Kohlenstoffdioxid	21
7.3.1	Allgemeines	21
7.3.2	Prinzip	21
7.3.3	Geräte	21
7.3.4	Durchführung	21
7.3.5	Angabe der Ergebnisse	21
7.4	Bestimmung des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes	22
7.4.1	Allgemeines	22
7.4.2	Prinzip	22
7.4.3	Reagenzien	22
7.4.4	Geräte	22
7.4.5	Durchführung	22
7.4.6	Angabe der Ergebnisse	22
7.5	Bestimmung des Gehaltes an wasserlöslichem Calciumoxid oder Calciumhydroxid (Referenzverfahren)	23
7.5.1	Allgemeines	23
7.5.2	Prinzip	23
7.5.3	Reagenzien	23
7.5.4	Geräte	23
7.5.5	Durchführung	23
7.5.6	Angabe der Ergebnisse	24
7.6	Bestimmung des zuckerlöslichen Calciumoxids oder Calciumhydroxids (Alternativverfahren)	25
7.6.1	Allgemeines	25
7.6.2	Prinzip	25
7.6.3	Reagenzien	25
7.6.4	Geräte	25
7.6.5	Durchführung	26
7.6.6	Zuckerextraktion	26
7.6.7	Bestimmung	26
7.6.8	Angabe der Ergebnisse	26
7.7	Wasserunlösliche Bestandteile	27
7.7.1	Allgemeines	27
7.7.2	Prinzip	27
7.7.3	Geräte	27
7.7.4	Durchführung	27
7.7.5	Angabe der Ergebnisse	27
7.8	Bestimmung von freiem CaO	28
7.8.1	Allgemeines	28
7.8.2	Prinzip	28
7.8.3	Reagenzien	28
7.8.4	Geräte	28
7.8.5	Durchführung	28
7.8.6	Angabe der Ergebnisse	28
7.9	Bestimmung von Calciumoxid und Magnesiumoxid	28
7.9.1	Allgemeines	28

7.9.2	Prinzip	29
7.9.3	Reagenzien	29
7.9.4	Geräte	30
7.9.5	Durchführung	30
7.9.6	Angabe der Ergebnisse	31
7.10	Bestimmung von Sulfat	31
7.10.1	Allgemeines	31
7.10.2	Prinzip	31
7.10.3	Reagenzien	31
7.10.4	Geräte	32
7.10.5	Durchführung	32
7.10.6	Angabe der Ergebnisse	33
7.11	Bestimmung des Löslichkeitsindex durch Leitfähigkeitsmessung	33
7.11.1	Allgemeines	33
7.11.2	Prinzip	33
7.11.3	Reagenzien	33
7.11.4	Geräte	33
7.11.5	Durchführung	34
7.11.6	Auswertung	34
7.12	Berechnung der Zusammensetzung eines Handelsproduktes	35
7.12.1	Allgemeines	35
7.12.2	Berechnungen	36
8	Bestimmung der Bestandteile mit modernen Verfahren	37
8.1	Bestimmung der Nebenbestandteile mittels Flammen-AAS	37
8.1.1	Allgemeines	37
8.1.2	Reagenzien	38
8.1.3	Geräte	39
8.1.4	Interferenzen	40
8.1.5	Durchführung	40
8.1.6	Berechnung und Angabe der Ergebnisse	40
8.2	Bestimmung der Haupt- und Nebenbestandteile mittels ICP-OES	41
8.2.1	Allgemeines	41
8.2.2	Reagenzien	42
8.2.3	Geräte	43
8.2.4	Spektrale Störungen	43
8.2.5	Nichtspektrale Störungen	44
8.2.6	Verfahren zur Beseitigung oder Verringerung von Störungen	45
8.2.7	Durchführung	45
8.2.8	Berechnung und Angabe der Ergebnisse	46
9	Bestimmung der chemischen Parameter	47
9.1	Bestimmung von Blei, Cadmium, Chrom und Nickel mittels Graphitrohr-AAS	47
9.1.1	Allgemeines	47
9.1.2	Reagenzien	47
9.1.3	Geräte	48
9.1.4	Störungen	48
9.1.5	Durchführung	49
9.1.6	Berechnung und Angabe der Ergebnisse	49
9.2	Bestimmung von Blei, Cadmium, Chrom und Nickel mittels ICP-OES	51
9.2.1	Allgemeines	51
9.2.2	Reagenzien	52
9.2.3	Geräte	53
9.2.4	Spektrale Störungen	53
9.2.5	Nichtspektrale Störungen	54
9.2.6	Verfahren zur Beseitigung oder Verringerung von Störungen	54
9.2.7	Durchführung	54
9.2.8	Berechnung und Angabe der Ergebnisse	55
9.3	Bestimmung von Arsen, Antimon und Selen mittels AAS-Hydrid-Verfahren	56

9.3.1	Allgemeines	56
9.3.2	Reagenzien	56
9.3.3	Geräte	57
9.3.4	Störungen	57
9.3.5	Durchführung	58
9.3.6	Angabe der Ergebnisse	59
9.4	Bestimmung von Quecksilber mit der Kaltdampftechnik	59
9.4.1	Allgemeines	59
9.4.2	Reagenzien	60
9.4.3	Geräte	60
9.4.4	Störungen	61
9.4.5	Durchführung	61
9.4.6	Angabe der Ergebnisse	61
Anhang A	(informativ) Analysenschema	63
Anhang B	(informativ) Präzisionsdaten der Prüfverfahren	70
Literaturhinweise		72

Bilder

Bild 1	— Luftstrahlsiebmaschine	13
Bild 2	— Leitfähigkeits-Zeit-Kurven von drei Kalkmilchproben	35
Bild 3	— Spektrale Interferenz von Calcium auf der Schwefellinie bei 180,734 nm	44
Bild 4	— Calcium als Matrixelement verursacht einen spektralen Untergrund auf der Aluminiumlinie bei 396,152 nm	44
Bild 5	— Berechnung des Metallgehaltes der Probenlösung	51
Bild 6	— Berechnung des Metallgehaltes der Probenblindwertlösung	51
Bild A.1	— Analysenschema für Calciumcarbonat (EN 1018:2021)	63
Bild A.2	— Analysenschema für Weißkalk (EN 12518:2014)	64
Bild A.3	— Analysenschema für halbgebrannten Dolomit (EN 1017:2014+A1:2014)	65
Bild A.4	— Analysenschema für Calciummagnesiumcarbonat (EN 16003:2011)	66
Bild A.5	— Analysenschema für Magnesiumoxid (EN 16004:2011)	67
Bild A.6	— Analysenschema für Dolomitkalk (EN 16409:2013)	68
Bild A.7	— Analysenschema für die Bestimmung der Spurenelemente	69

Tabellen

Tabelle 1	— Analysenverfahren	8
Tabelle 2	— Verfahren für die Berechnung der Ergebnisse	11
Tabelle 3	— Flammentypen, Wellenlänge und Konzentrationsbereich	38
Tabelle 4	— Massenkonzentrationen der Bezugslösungen	39
Tabelle 5	— Messwellenlänge und untere Bestimmungsgrenze	42
Tabelle 6	— Massenkonzentrationen der Bezugslösungen	43
Tabelle 7	— Messwellenlänge und Konzentrationsbereich	47
Tabelle 8	— Volumina und Massenkonzentrationen in den Bezugslösungen	48
Tabelle 9	— Messwellenlänge und Bestimmungsgrenze	52
Tabelle 10	— Messwellenlänge und Konzentrationsbereich	56
Tabelle B.1	— Präzisionsdaten der Prüfverfahren	70

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 12485:2023) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 164 „Wasserversorgung“ erarbeitet, dessen Sekretariat von AFNOR gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN 12485:2010 ersetzen.

Anhang A und Anhang B sind informativ. Für weitere Informationen zur Methodik siehe [2] bis [6].

Wesentliche technische Unterschiede zwischen dieser Ausgabe und EN 12485:2017 sind folgende:

- a) Tabelle 1 – XRF-Verfahren wurden hinzugefügt;
- b) für die Anforderungen an die Wasserqualität geändert;
- c) Glühverlust 550 °C geändert auf 500 °C;
- d) unglasiertes Porzellan oder Platintiegel, geändert in glasiertes Porzellan oder Platintiegel.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt die Verfahren für die chemischen Analysen und zur Bestimmung von physikalischen Eigenschaften von Calciumcarbonat, Weißkalk, halbgebranntem Dolomit, Magnesiumoxid, Calciummagnesiumcarbonat und Dolomitkalk zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch fest.

Dieses Dokument legt die Referenzverfahren und in einigen Fällen ein Alternativverfahren, das als gleichwertig angesehen werden kann, fest.

Andere Verfahren dürfen unter der Voraussetzung angewendet werden, dass diese gegen die Referenzverfahren oder gegen international anerkannte Referenzmaterialien kalibriert sind, um ihre Gleichwertigkeit nachzuweisen.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

EN 459-2, *Baukalk — Teil 2: Prüfverfahren*

EN 1017:2014+A1:2017, *Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch — Halbgebrannter Dolomit*

EN 1018:2021, *Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch — Calciumcarbonat*

EN 12518:2014, *Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch — Weißkalk*

EN 16003:2011, *Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch — Calciummagnesiumcarbonat*

EN 16004:2011, *Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch — Magnesiumoxid*

EN 16409:2013, *Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch — Dolomitkalk*

EN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfungen (ISO 3696)*

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 Begriffe

In diesem Dokument werden keine Begriffe aufgeführt.

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

- ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <https://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: verfügbar unter <https://www.electropedia.org/>

4 Allgemeine Anforderungen

4.1 Anzahl der Bestimmungen

Zur Bestimmung der verschiedenen Bestandteile (siehe Abschnitt 6 bis Abschnitt 9; siehe auch 4.6) sind zwei Analysen durchzuführen.

4.2 Analysenverfahren

Die Verfahren, die zur Analyse von halbgebranntem Dolomit, Calciumcarbonat, Weißkalk, Magnesiumoxid, Calciummagnesiumcarbonat und Dolomitkalk anzuwenden sind, sowie das Prinzip jedes Verfahrens sind in Tabelle 1 aufgelistet. Die Analysengänge sind schematisch in Anhang A dargestellt (Bild A.1 bis Bild A.7).

Die Anforderungswerte für freies MgO und freies $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in 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 550 °C, wie in 7.2, zu bestimmen. Die Analyse selbst ist dann an dem Material durchzuführen, 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 7.1 getrockneten Probe durchzuführen.

Für die Bestimmung des wasserlöslichen Anteils von Weißkalk wird das in 7.5 beschriebene Verfahren als Referenzverfahren betrachtet. Das in 7.6 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 Dolomitkalk sind nach EN 16409 anzugeben. Die Anforderungswerte für CaO und MgO in Calciummagnesiumdioxid sind als CaO und MgO in der kristallwasserfreien Substanz und für CaO und MgO in Calciummagnesiumdihydroxidoxid als CaO und MgO in der trockenen und kristallwasserfreien Substanz anzugeben. Daher ist die Analyse von Calciummagnesiumdihydroxidoxid an einer getrockneten Probe, wie in 7.1 beschrieben, durchzuführen.

Tabelle 1 — Analysenverfahren

Bestimmung	Verfahren	Prinzip	Norm
Siebrückstand	5.1	Luftstrahlsiebung	EN 12518, EN 16409
	5.2	Nasssiebung	EN 12518
Freies Wasser	7.1	Gravimetrie	EN 1018, EN 12518, EN 16003, EN 16409
Glühverlust bei 500 °C	7.2	Gravimetrie	EN 1017, EN 12518, EN 16004, EN 16409
Kohlenstoffdioxid	7.3	Gravimetrie	EN 1017, EN 12518, EN 16004, EN 16409
Salzsäureunlöslicher Rückstand	7.4	Acidimetrie, Gravimetrie	EN 1018, EN 16003
Wasserlösliches Calciumoxid oder Calciumhydroxid	7.5	Acidimetrische Titration	EN 12518
Zuckerlösliches Calciumoxid oder Calciumhydroxid	7.6	Acidimetrische Titration	EN 12518
Wasserunlösliche Bestandteile	7.7	Gravimetrie	EN 12518

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Bestimmung	Verfahren	Prinzip	Norm
Freies Calciumoxid	7.8	Extraktion, acidimetrische Titration	EN 1017, EN 16004
Calciumoxid und Magnesiumoxid	7.9	Komplexometrische Titration XRF-Schmelztablette XRF-Pulvertablette	EN 1017, EN 1018, EN 16003, EN 16004, EN 16409
Sulfat	7.10	Gravimetrie	EN 1017
Löslichkeitsindex	7.11	Leitfähigkeit	EN 12518
Magnesium	8.1 oder 8.2	AAS (Flamme) ICP-OES XRF-Schmelztablette XRF-Pulvertablette	EN 1017, EN 1018, EN 16003, EN 16409, EN 16004
Silicium, Aluminium, Eisen	8.1 oder 8.2	AAS (Flamme) ICP-OES XRF-Schmelztablette XRF-Pulvertablette	EN 1017, EN 12518, EN 16003, EN 16004, EN 16409
Mangan	8.2	ICP-OES XRF-Schmelztablette XRF-Pulvertablette	EN 12518, EN 16409
Sulfat	8.2	ICP-OES XRF-Schmelztablette XRF-Pulvertablette	EN 1017
Blei, Cadmium, Chrom, Nickel	9.1 oder 9.2	AAS (flammenlos) oder ICP-OES	EN 1017, EN 1018, EN 12518, EN 16003, EN 16004, EN 16409
Arsen, Antimon, Selen	9.3	AAS (Hydrid)	EN 1017, EN 1018, EN 12518, EN 16003, EN 16004, EN 16409
Quecksilber	9.4	AAS (Kaltdampftechnik)	EN 1017, EN 1018, EN 12518, EN 16003, EN 16004, EN 16409

4.3 Probenvorbereitung

Bei der Probenahme sind die allgemeinen Empfehlungen von ISO 3165 zu beachten. Die Probenahme ist nach EN 459-2 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.

E DIN EN 12485:2024-03
prEN 12485:2024 (D)

Bei der Probenahme von Kalkmilch ist die zu beprobende Menge mit einem Elektrorührer ausreichender Leistung gründlich zu mischen. Die Kalkmilch ist vor der chemischen Analyse wie in 6.1 beschrieben zu trocknen.

Die zu untersuchenden Teilproben dürfen möglichst wenig mit Luft in Berührung kommen, da sie durch Feuchte- und Kohlenstoffdioxidaufnahme verändert werden. Diese müssen daher in luftdichten Verpackungen transportiert und gelagert werden, ebenso müssen alle Handhabungen schnellstmöglich durchgeführt werden.

4.4 Reagenzien

Alle Reagenzien müssen in einer für die verwendeten Verfahren geeigneten anerkannten Analysenqualität vorliegen.

EN ISO 3696 definiert drei Typen der Wasserqualität (grundlegende Anforderungen siehe unten):

- Qualität 3 für die meisten nasschemischen Arbeiten im Laboratorium geeignet (elektrische Leitfähigkeit $< 0,5 \text{ mS/m}$ [bei 25°C]);
- Qualität 2 sehr wenig verunreinigt und für sensible analytische Arbeit geeignet (elektrische Leitfähigkeit $< 0,1 \text{ mS/m}$ [bei 25°C]);
- Qualität 1 im Wesentlichen frei von Verunreinigungen und für strengste analytische Anforderungen geeignet (elektrische Leitfähigkeit $< 0,01 \text{ mS/m}$ [bei 25°C]);
- In allen Fällen muss die Konzentration des/der zu bestimmenden Elements/Elemente so niedrig sein, dass die Analyseergebnisse nicht beeinflusst werden. Dies kann durch Analyse der Blindwertlösung überprüft werden.

In dieser Norm haben die für die Reagenzien verwendeten konzentrierten Flüssigkeiten folgende Dichten (ρ) (in Gramm je Milliliter bei 20°C):

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

Verdünnungen werden als Volumensumme angegeben. So bedeutet z.B. verdünnte Salzsäure (1 + 2) 1 Volumenanteil konzentrierte Salzsäure vermischt mit 2 Volumenanteilen Wasser.

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

Für die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) und die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) sind geeignete Elementlösungen im Handel erhältlich, die als Stammlösungen verwendet werden können. Sie müssen für die analytischen Zwecke nach den Herstellerangaben angesetzt werden. Die entsprechenden Element-Standardlösungen werden nach den Angaben in diesem Dokument hergestellt.

Bezüglich der Haltbarkeitsdauer von Stamm-, Standard- und Bezugslösungen werden in diesem Dokument keine Angaben gemacht. Bei Stammlösungen mit einer Elementkonzentration von 1 g/l wird zumeist vom Hersteller eine Haltbarkeitszeitspanne von einem Jahr angegeben. Es ist daher ratsam, die Bezugslösungen regelmäßig zu überprüfen.

4.5 Glaswaren

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

4.6 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 wird dann das Mittel aus den beiden Ergebnissen mit der geringsten Differenz angesehen.

Zur Beurteilung der Übereinstimmung 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 in den oben genannten Normen aufgeführten Anforderungsparameter umzurechnen.

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

Tabelle 2 — Verfahren für die Berechnung der Ergebnisse

Anforderungen aus Norm	Parameter	Erforderlicher Wert für	Berechnung beschrieben in
EN 1017	CaO _{frei} , CaO CO ₂ MgO	CaCO ₃ MgCO ₃ MgO _{frei}	7.12.2.3
EN 1018	CaO MgO	CaCO ₃ MgCO ₃	7.12.2.1
EN 12518	CO₂	CaCO₃	7.12.2.4
EN 16004	MgO, Glühverlust bei (1 050 ± 25) °C und (500 ± 25) °C	(CO ₂ und H ₂ O)	7.12.2.5
EN 16003	MgO	CaMg(CO ₃) ₂ MgCO ₃	7.12.2.2
EN 16409	CaO, MgO	CaO + MgO	7.12.2.6

4.7 Wiederholgrenze und Vergleichgrenze

Wiederholgrenze und Vergleichgrenze wurden in einem Ringversuch (siehe Anhang B) nach ISO 5725-2, an dem 28 Laboratorien teilnahmen, ermittelt.

4.8 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 4.6);
- d) die Probenvorbehandlung, z. B. Aufschlussverfahren (siehe Abschnitt 6);
- e) jede Abweichung von dieser Norm und Angabe aller Umstände, die das Ergebnis beeinflusst haben können.

5 Bestimmung der Siebrückstände bei Weißkalk

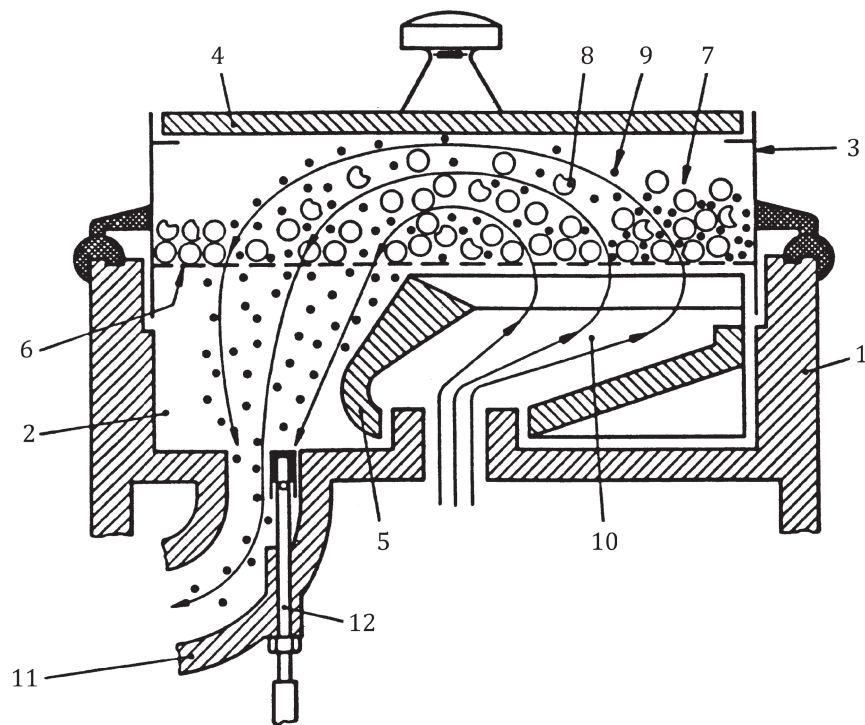
5.1 Luftstrahlsiebung

5.1.1 Allgemeines

Das Verfahren dient zur Bestimmung des Siebrückstandes mittels Luftstrahlsiebmaschine.

5.1.2 Geräte

5.1.2.1 Luftstrahlsiebmaschine, wie prinzipiell in Bild 1 gezeigt. Das Gerät muss so eingestellt sein, dass entlang der Siebe 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 — Luftstrahlsiebmaschine

5.1.2.2 Analysensiebe, Durchmesser 200 mm, Öffnungsweiten 0,60 mm und 0,09 mm.

Für einen effektiven Betrieb können bei einigen Geräten zur Luftstrahlsiebung nicht genormte Siebrahmen und zusätzliche Dichtungen erforderlich sein. Dies ist unter der Voraussetzung zulässig, dass Siebboden und allgemeine Bauart den Anforderungen dieses Dokumentes entsprechen.

5.1.2.3 Auffangpfannen oder andere geeignete Behältnisse ausreichender Größe zur Aufnahme der Prüfmenge.

5.1.2.4 Analysenwaage, mit einer Fehlergrenze von 0,1 mg.

5.1.2.5 Weicher Pinsel.

5.1.2.6 Ultraschallbad zur Reinigung der Siebböden.

5.1.2.7 Hammer, wenn das Probenmaterial leicht am Deckel des Gerätes haften bleibt, vorzugsweise Gummi- oder Kunststoffhammer.

5.1.3 Durchführung

Von der trockenen Probe ist eine geeignete Menge (zwischen 10 g und 50 g in Abhängigkeit des Materials) auf 1 mg (m) einzuwägen. Das Sieb mit der Öffnungsweite von 0,09 mm ist in das Gerät einzusetzen und die

gesamte Prüfmenge auf den Siebboden zu geben. Es ist darauf zu achten, dass kein Teil der Prüfmenge verloren geht.

Der Siebdeckel ist zu schließen und das Gerät ist einzuschalten. Dabei ist sicherzustellen, dass das entstehende Vakuum den vom Hersteller angegebenen Mindestwert übersteigt und die Schlitzdüse korrekt rotiert.

Gegebenenfalls an der Unterseite des Siebdeckels haftendes 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 auseinanderzuberechen.

Nach $(5 \pm 0,2)$ 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. Der Siebboden ist vorsichtig über der Auffangschale mit einem weichen Pinsel zu reinigen.

Die Masse des Siebrückstandes einschließlich des vom Siebboden mittels Pinsels entfernten Materials ist zu bestimmen und auf 1 mg anzugeben.

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

5.1.4 Angabe der Ergebnisse

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

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

Dabei ist

m die Masse der Probe, in Gramm;

m_1 die Masse des Siebrückstandes, in Gramm.

5.2 Nasssiebung

5.2.1 Allgemeines

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

5.2.2 Geräte

5.2.2.1 Analysenwaage, mit einer Fehlergrenze von 0,1 mg.

5.2.2.2 Weithalsflasche, 500 ml oder anderes geeignetes Gefäß, mit Stopfen verschließbar.

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

5.2.2.4 Gummi- oder Kunststoffschläuche mit einer Nennweite von 5 mm.

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

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

5.2.2.7 Exsikkator.

5.2.2.8 Waschflasche.

5.2.2.9 Filtriereinrichtung.

5.2.3 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 Wasser zu benetzen. Von der Kalkmilch ist ein Volumen, das $(50 \pm 0,5)$ g Trockensubstanz enthält, in eine 500-ml-Weithalsflasche zu geben. Die Flasche ist mit einem Stopfen zu verschließen und etwa 30 s zu schütteln. Der Stopfen ist sofort 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 5-mm-Schlauch mit einem Druck entsprechend 1,2 m Wassersäule (etwa 10 kPa) auf die Siebe zu spülen. Dann ist der Rückstand mit dem Strahl $(2 \pm 0,1)$ Minuten lang auf dem Prüfsieb mit 0,60 mm Maschenweite zu waschen. Dabei darf der Rückstand nicht durch das Sieb gespült werden und 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 ist mit Hilfe der Waschflasche vom Sieb über den Glastrichter in einen der mit der Filtriereinrichtung verbundenen tarierten Glasfiltertiegel zu überführen. Wenn der gesamte Rückstand in den Filter gewaschen und das Wasser extrahiert worden ist, ist der Filter mit dem Rückstand zu entfernen und 1 h lang bei $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ zu trocknen. Der getrocknete Filter ist im Exsikkator abzukühlen und erneut zu wägen.

Der Rückstand auf dem Prüfsieb mit 0,09 mm Maschenweite ist $(5 \pm 0,2)$ Minuten lang 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 abzukühlen und erneut zu wägen, wie oben beschrieben.

5.2.4 Angabe der Ergebnisse

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

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

Dabei ist

m die Trockenmasse der Prüfmenge, in Gramm;

m_1 die Masse des Siebrückstandes, in Gramm.

6 Herstellung der Probenlösungen

6.1 Schmelzaufschluss mit Lithiumtetraborat

6.1.1 Allgemeines

Mit dem Lithiumtetraborat-Schmelzaufschluss werden in Lösung gebracht:

— Weißkalk nach EN 12518 zur Bestimmung von Silicium, Aluminium, Eisen und Mangan;

E DIN EN 12485:2024-03
prEN 12485:2024 (D)

- 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;
- Dolomitskalk nach EN 16409 zur Bestimmung von Calcium, Magnesium, Silicium, Aluminium, Eisen und Mangan.

6.1.2 Prinzip

Nach Verschmelzen der schwerlöslichen oxidischen Bestandteile der Probe mit Lithiumtetraborat wird der Schmelzkuchen in Salzsäure gelöst und die Lösung in einem 250-ml-Messkolben aufgefüllt. In aliquoten Teilen dieser Lösung werden Calcium, Magnesium, Silicium, Aluminium, Eisen und Mangan mittels Flammen-AAS (8.1) oder ICP-OES (8.2) bestimmt.

6.1.3 Reagenzien

6.1.3.1 Lithiumtetraborat, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

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

6.1.3.3 Salzsäure, verdünnt, (1 + 5).

6.1.4 Geräte

Übliches Laborgerät sowie:

6.1.4.1 Platin-Gold-Tiegel.

6.1.4.2 Heizplatte.

6.1.5 Durchführung

(0,25 ± 0,02) g der Probe sind auf 0,1 mg in einem Platin-Gold-Tiegel einzuwägen und mit 1,5 g Lithiumtetraborat (6.1.3.1) zu versetzen. Sie ist bei (1 000 ± 25) °C so lange zu glühen, bis eine klare Schmelze vorliegt. Anschließend ist der Tiegel von der Heizplatte zu nehmen, mit einem Uhrglas zu bedecken und einige Sekunden in Wasser zu stellen, dann herauszunehmen und bis zum völligen Erkalten stehen zu lassen.

Die kalte Schmelze ist mit etwa 50 ml Salzsäure (6.1.3.3) in ein Becherglas zu überführen und unter Rühren und Erhitzen auf 100 °C zu lösen. Danach ist die Lösung mit Wasser (4.4) in einen 250-ml-Messkolben zu überführen und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur sind je 10 ml der entsprechenden Reagenzien (8.1.2.6 und 8.1.2.7 für die AAS-Messung) oder 1 ml Scandiumlösung (8.2.2.2, interner Standard für die ICP-Messung) hinzuzugeben und es ist mit Wasser bis zur Marke aufzufüllen (Aufschlusslösungen (I) für AAS und (II) für ICP).

6.2 Nassaufschluss mit Salzsäure

6.2.1 Allgemeines

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

6.2.2 Prinzip

Die Probe wird mit Salzsäure gekocht und die Lösung filtriert. Der pH-Wert wird auf 6 bis 7 eingestellt, um Eisen-(III)- und Aluminium-Hydroxid zu fällen. Nach erneutem Abfiltrieren wird das Filtrat in einen geeigneten Messkolben übergeführt.

6.2.3 Reagenzien

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

6.2.3.2 Wasserstoffperoxidlösung, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 30 \% (m/m)$.

6.2.3.3 Wasserstoffperoxidlösung, verdünnt, 1 + 9.

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

6.2.3.5 Ammoniumhydroxidlösung, verdünnt, 1 + 9.

6.2.3.6 Ammoniumchlorid, NH_4Cl .

6.2.4 Geräte

Übliches Laborgerät sowie:

6.2.4.1 Heizplatte.

6.2.4.2 Magnetrührer mit Magnetrührstäbchen.

6.2.4.3 pH-Messgerät mit Glaselektrode.

6.2.5 Durchführung

$(1 \pm 0,1) \text{ g}$ 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 (6.2.3.1) zu versetzen. Die Lösung ist mit Wasser auf etwa 100 ml aufzufüllen und 10 min zu kochen. Nach dem Kochen ist die Lösung sofort durch ein Faltenfilter (Porengröße $2,5 \mu\text{m}$) in ein 400-ml-Becherglas zu filtrieren und der Rückstand mit heißem Wasser gut auszuwaschen.

Die Lösung ist mit etwa 4 g Ammoniumchlorid (6.2.3.6) und einigen Tropfen Wasserstoffperoxidlösung (6.2.3.3) zu versetzen. Dann ist sie mit etwa 150 ml Wasser zu verdünnen und zum Sieden zu erhitzen. Während des Kochens ist tropfenweise Ammoniumhydroxidlösung (6.2.3.4) zuzusetzen, um den pH-Wert auf 6 bis 7 einzustellen und Aluminium- und Eisenhydroxid sowie Kieselsäure zu fällen.

Die Lösung ist noch 3 min am Sieden zu halten und nach Absetzen des Niederschlags sofort durch ein Filterpapier (Porengröße $2,5 \mu\text{m}$) in einen 500-ml-Messkolben zu filtrieren. Der Filtrerrückstand ist dreimal mit Ammoniumhydroxidlösung (6.2.3.5) und dreimal mit Wasser zu waschen. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur ist der Messkolben mit Wasser bis zur Marke aufzufüllen und der Kolbeninhalt (Aufschlusslösung III) gut durchzuschütteln.

6.3 Mikrowellen-Aufschluss mit Salpetersäure

6.3.1 Allgemeines

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

6.3.2 Prinzip

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

6.3.3 Reagenzien

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

6.3.4 Geräte

Übliches Laborgerät sowie:

6.3.4.1 Mikrowellen-Aufschlusssystem, ausgerüstet mit Aufschlussgefäßen aus PFA sowie einer programmierbaren Regelungseinheit für Druck- und Temperaturststeuerung. Leistungsabgabe $\geq 600 \text{ W}$.

6.3.4.2 Polypropylen-Druckgefäß mit Schraubdeckel, 50 ml.

6.3.4.3 Filtriereinrichtung.

6.3.5 Durchführung

Die Masse der Probe richtet sich nach dem Analysenverfahren. Für die AAS beträgt die empfohlene Masse $(0,5 \pm 0,05) \text{ g}$ und für die ICP-OES $(3 \pm 0,05) \text{ g}$, eingewogen auf 0,1 mg. Die Probe ist im ersten Fall mit 4 ml Wasser anzufeuchten und vorsichtig mit 3 ml Salpetersäure (6.3.3.1) zu versetzen, im zweiten Fall mit 5 ml Wasser anzufeuchten und mit 10 ml Salpetersäure (6.3.3.1) zu versetzen.

Das Aufschlussgefäß ist zu verschließen und in das Mikrowellenaufschlussgerät einzusetzen. Vor der Programmierung des Gerätes müssen die Aufheizbedingungen festgelegt werden und die Aufzeichnung von Druck und Temperatur gegenüber der Zeit vorbereitet werden.

Die Probe ist zunächst in einer Aufheizphase mit 500 kPa bis 700 kPa und 90 °C für 10 min, anschließend in einer zweiten Stufe bei 1 000 kPa und 120 °C bis 150 °C für 15 min bis 20 min zu behandeln. Danach ist das Aufschlussgefäß auf Raumtemperatur abkühlen zu lassen. Nach Öffnen des Aufschlussgefäßes ist die Lösung in einen 100-ml-Messkolben zu spülen und mit Wasser bis zur Marke aufzufüllen. Die Lösung (Aufschlusslösung IV) ist zu filtrieren und in ein Polypropylengefäß zu überführen, um Adsorptionen am Glas zu vermeiden.

6.4 Druckaufschluss mit Salpetersäure

6.4.1 Allgemeines

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

6.4.2 Prinzip

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

6.4.3 Reagenzien

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

6.4.4 Geräte

Übliches Laborgerät sowie:

6.4.4.1 Druckaufschlusssystem, bestehend aus Aufschlussgefäß aus PTFE, Druckmantelgefäß und Heizvorrichtung.

6.4.4.2 Polypropylen-Druckgefäß mit Schraubdeckel, 50 ml.

6.4.4.3 Filtriereinrichtung.

6.4.5 Durchführung

Von der Probe sind $(0,5 \pm 0,05)$ g auf 0,1 mg in das Aufschlussgefäß einzuwägen. Die Probe ist mit 2 ml Wasser anzufeuchten und vorsichtig mit 5 ml Salpetersäure (6.4.3.1) zu versetzen. Das Druckaufschlussgefäß ist zu verschließen, in einen kalten Trockenschrank einzusetzen und auf eine Temperatur von 130 °C zu erwärmen. Nach etwa 15 min ist das Druckaufschlussgefäß aus dem Trockenschrank zu entnehmen und auf Raumtemperatur abzukühlen. Nach Öffnen des Druckaufschlusssystems ist die Lösung in einen 100-ml-Messkolben zu spülen und mit Wasser bis zur Marke aufzufüllen. Die Lösung (Aufschlusslösung V) ist zu filtrieren und in ein Polypropylengefäß zu überführen, um Adsorptionen am Glas zu vermeiden.

7 Herkömmliche Verfahren zur Bestimmung der Haupt- und Nebenbestandteile

7.1 Bestimmung von freiem Wasser

7.1.1 Allgemeines

Unter freiem Wasser ist die dem Produkt anhaftende Feuchte, bei Kalkmilch der Wassergehalt der Suspension zu verstehen. Das Verfahren gilt nicht für Weißfeinkalk, halbgebrannten Dolomit oder Calciummagnesiumdioxid. Die Bestimmung des Wassergehaltes von Kalkmilch ist für die Berechnung des wasserlöslichen Anteils des suspendierten Kalkhydrates (siehe 7.5) erforderlich.

7.1.2 Prinzip

Beim Erwärmen einer Probe von Weißkalkhydrat, Calciumcarbonat, Calciummagnesiumcarbonat oder Calciummagnesiumdihydroxidoxid auf (105 ± 5) °C oder von Kalkmilch auf (150 ± 5) °C, entweicht das freie Wasser. Der Masseverlust bei dieser Temperatur wird als freies Wasser bezeichnet.

7.1.3 Geräte

Übliches Laborgerät sowie:

7.1.3.1 Trockenschrank, thermostatisch auf (105 ± 5) °C oder (150 ± 5) °C regelbar (Alternativgerät 1).

7.1.3.2 Automatische Feuchtwaaage, regelbar zwischen (105 ± 5) °C und (150 ± 5) °C (Alternativgerät 2).

7.1.3.3 Analysenwaage, mit einer Fehlergrenze von 0,1 mg.

7.1.3.4 Exsikkator mit Trocknungsmittel.

7.1.3.5 Glasierter Porzellan- oder Platintiegel.

7.1.3.6 Pipette.

7.1.4 Durchführung

7.1.4.1 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 bis zur Massenkonstanz im Trockenschrank (7.1.3.1) oder auf der Feuchtwaaage (7.1.3.2) zu trock-

E DIN EN 12485:2024-03
prEN 12485:2024 (D)

nen. Bei Verwendung des Ofens ist die Trockenzeit auf etwa 2 h zu begrenzen. 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 erneut wägen.

7.1.4.2 Kalkmilch

Die Kalkmilchprobe ist vor Entnahme des Probenaliquots zu schütteln, sodass eine homogene Suspension erhalten wird. Mit Hilfe einer Pipette sind etwa 20 g zu entnehmen und auf 0,1 mg in einen Glastiegel einzuwägen. Die Probe ist bis zur Massenkonzanz im Trockenschrank (7.1.3.1) oder auf der Feuchtwage (7.1.3.2) 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 der Massenverlust zu ermitteln.

7.1.5 Angabe der Ergebnisse

Der Gehalt an freiem Wasser, angegeben als Massenanteil (H_2O) in %, wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100 \quad (3)$$

Dabei ist

m_1 die Masse der Prüfmenge vor dem Erwärmen, in Gramm;

m_2 die Masse der Prüfmenge nach dem Erwärmen, in Gramm.

7.2 Glühverlust bei 500 °C

7.2.1 Allgemeines

Das Verfahren dient zur Bestimmung des Glühverlustes nach der Trocknung nach 7.1.

7.2.2 Prinzip

Mit dem Glühverlust bei 500 °C wird im Wesentlichen das Hydratwasser erfasst.

7.2.3 Geräte

Übliches Laborgerät sowie:

7.2.3.1 Elektro-Ofen, regelbar auf $(500 \pm 25)^\circ\text{C}$, mit thermoelektrischer Temperaturanzeige.

7.2.3.2 Analysenwaage, mit einer Fehlergrenze von 0,1 mg.

7.2.3.3 Exsikkator mit Phosphorpentoxid, P_2O_5 .

7.2.3.4 Glasierter Porzellan- oder Platintiegel.

7.2.4 Durchführung

Von der Probe sind $(5 \pm 0,1)$ g in einen vorher gewogenen Tiegel auf 1 mg einzuwägen (m_1). Die Probe ist im Ofen 2 h bei $(500 \pm 25)^\circ\text{C}$ 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. Anschließend ist er im Exsikkator abkühlen zu lassen und dann zu wägen (m_2).

7.2.5 Angabe der Ergebnisse

Der Glühverlust bei 550 °C, angegeben als Massenanteil GV in %, wird nach folgender Gleichung berechnet:

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

Dabei ist

m_1 die Masse der Probe vor dem Glühen bei (500 ± 25) °C, in Gramm;

m_2 die Masse der Probe nach dem Glühen bei (500 ± 25) °C, in Gramm.

7.3 Bestimmung von Kohlenstoffdioxid

7.3.1 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.

7.3.2 Prinzip

Der Gehalt an Kohlenstoffdioxid in den entsprechenden Materialien wird aus dem Glühverlust bei 1 050 °C ermittelt. Mit dem Glühverlust bei 500 °C werden im Wesentlichen freies Wasser und Hydratwasser erfasst. Die Massendifferenz zwischen dem Glühverlust bei $(1\,050 \pm 25)$ °C und dem Glühverlust bei (500 ± 25) °C entspricht dem Kohlenstoffdioxidanteil im Produkt.

7.3.3 Geräte

Übliches Laborgerät sowie:

7.3.3.1 Elektro-Ofen, regelbar auf $(1\,050 \pm 25)$ °C, mit thermoelektrischer Temperaturanzeige.

7.3.3.2 Analysenwaage, mit einer Fehlergrenze von 0,1 mg.

7.3.3.3 Exsikkator mit Phosphorpentoxid, P_2O_5 .

7.3.3.4 Glasierter Porzellan- oder Platintiegel.

7.3.4 Durchführung

Nach Bestimmung der Masse (m_2) aus der Bestimmung des Glühverlustes bei (500 ± 25) °C (7.2.5), ist die Probe 3 h lang bei $(1\,050 \pm 25)$ °C zu erhitzen. Der Tiegel ist nach der Herausnahme aus dem Ofen abzudecken, um eine Aufnahme von Kohlenstoffdioxid und Feuchte aus der Umgebungsluft zu verhindern. Anschließend ist er im Exsikkator abkühlen zu lassen und dann erneut zu wägen (m_3).

7.3.5 Angabe der Ergebnisse

Der Gehalt an Kohlenstoffdioxid, angegeben als Massenanteil CO_2 in %, wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$c(CO_2) = \frac{(m_2 - m_3)}{m_1} \times 100 \quad (5)$$

Dabei ist

m_1 die Masse der Probe vor dem Glühen bei (550 ± 25) °C (7.2.5), in Gramm;

E DIN EN 12485:2024-03
prEN 12485:2024 (D)

m_2 die Masse der Probe vor dem Glühen bei $(1\,050 \pm 25)^\circ\text{C}$, in Gramm;

m_3 die Masse der Probe nach dem Glühen bei $(1\,050 \pm 25)^\circ\text{C}$, in Gramm.

7.4 Bestimmung des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes

7.4.1 Allgemeines

Das Verfahren dient der Bestimmung des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes.

7.4.2 Prinzip

Nach Lösen der Probe in Salzsäure und Abfiltrieren wird der Filtrerrückstand gewaschen, getrocknet und bis zur Massenkonstanz geglüht, um den unlöslichen Anteil gravimetrisch zu bestimmen.

7.4.3 Reagenzien

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

7.4.3.2 Salzsäure, verdünnt, 1 + 1.

7.4.3.3 Salzsäure, verdünnt, 1 + 3.

7.4.4 Geräte

Übliches Laborgerät sowie:

7.4.4.1 Magnetrührer mit Heizplatte.

7.4.4.2 Glasierter Porzellan- oder Platintiegel.

7.4.4.3 Elektro-Ofen, regelbar auf $(1\,050 \pm 25)^\circ\text{C}$, mit thermoelektrischer Temperaturanzeige.

7.4.5 Durchführung

$(1 \pm 0,1)\text{ g}$ der Probe sind auf 1 mg in ein 250-ml-Becherglas einzuwägen. Die Probe ist mit 5 ml bis 10 ml Wasser anzuschlämmen und mit 25 ml Salzsäure (7.4.3.2) zu lösen. Nach 2 min Aufkochen dieser Lösung ist, sobald der Lösevorgang eben beendet ist, mit 50 ml Wasser zu verdünnen und sofort durch ein Filterpapier (Porengröße $2,5\text{ }\mu\text{m}$, Aschegehalt $< 0,01\text{ }\%$) 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 (7.4.3.3) und nachfolgend mehrmals mit kleinen Mengen heißen Wassers auszuwaschen.

Das ausgewaschene Filter ist in einem geglühten und vorher gewogenen Platintiegel zu veraschen. Nach dem Glühen bei $(1\,050 \pm 25)^\circ\text{C}$ bis zur Massenkonstanz und anschließend Erkalten im Exsikkator ist dieser zu wägen. Im Allgemeinen reicht eine Glühdauer von 15 min aus, um die Massenkonstanz zu erreichen.

7.4.6 Angabe der Ergebnisse

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

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

Dabei ist

m_1 der Glührückstand, in Gramm;

m die Masse der Probe, in Gramm;

7.5 Bestimmung des Gehaltes an wasserlöslichem Calciumoxid oder Calciumhydroxid (Referenzverfahren)

7.5.1 Allgemeines

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

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

7.5.2 Prinzip

Es wird die Menge an wasserlöslichem 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 den verwendeten Indikator und die geringe Titrationsgeschwindigkeit ist sichergestellt, dass die Titration im alkalischen Bereich verläuft.

7.5.3 Reagenzien

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

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

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

7.5.3.4 Wasser der Qualität 3, frisch abgekocht zur Entfernung von CO_2 und abgekühlt.

7.5.4 Geräte

Übliches Laborgerät sowie:

7.5.4.1 Analysenwaage, mit einer Fehlergrenze von 0,1 mg.

7.5.4.2 pH-Messgerät mit Glaselektrode.

7.5.4.3 Heizbarer Magnetrührer mit Magnetrührstäbchen.

7.5.4.4 Pipette.

7.5.5 Durchführung

7.5.5.1 Weißfeinkalk

$(1 \pm 0,05) \text{ g}$ Weißfeinkalk sind auf 0,1 mg einzuwägen (m_1) und sofort in einen Erlenmeyerkolben zu überführen, der mit etwa 200 ml Wasser (7.5.3.4) gefüllt ist.

Der Erlenmeyerkolben mit dem Weißfeinkalk 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 (7.5.3.4) abzuspitzen. Danach den Inhalt auf Raumtemperatur abkühlen lassen.

7.5.5.2 Weißkalkhydrat

(1,3 ± 0,05) g Weißkalkhydrat sind auf 0,1 mg einzuwägen (m_2) und sofort in einen Erlenmeyerkolben zu geben, der mit etwa 200 ml Wasser (7.5.3.4) gefüllt ist. Die Analyse der Weißkalkhydrat-Probe muss direkt nach Herstellung der Suspension bei Raumtemperatur erfolgen.

7.5.5.3 Kalkmilch

Vor Beginn der Messung muss der Wasseranteil der Kalkmilch nach dem Verfahren nach 7.1 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 mg zu wägen (m_3) und unter Rühren in einen Erlenmeyerkolben zu geben, in dem so viel Wasser (7.5.3.4) ist, dass nach Zugabe der Suspension ein Volumen von 200 ml erreicht ist.

7.5.5.4 Bestimmung

Es sind einige Tropfen der Thymolphthaleinlösung (7.5.3.2) zuzusetzen. Anschließend ist unter Rühren langsam Salzsäure (7.5.3.1) zuzutropfen (Titriergeschwindigkeit 12 ml/min), bis sich die Lösung gerade entfärbt hat (pH = 9,5). Ohne weitere Salzsäure-Zugabe ist nun 60 s zu rühren und anschließend bis zur endgültigen Entfärbung tropfenweise (Titriergeschwindigkeit 4 ml/min) zu Ende zu titrieren. Eine nach wenigen Sekunden wiederkehrende Rotfärbung der Lösung ist nicht zu beachten.

Zur Bestimmung der wasserunlöslichen Bestandteile (7.7) ist die austitrierte Lösung aufzubewahren.

7.5.6 Angabe der Ergebnisse

Der Gehalt an wasserlöslichem CaO oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ der Produkte, angegeben als Massenanteil wasserlösliches (CaO) oder wasserlösliches $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in %, wird nach einer der folgenden Gleichungen berechnet:

$$\text{für Weißfeinkalk: } (\text{CaO}) = \frac{28,04 \times V \times 100}{1000 \times m_1} = \frac{2,804 \times V}{m_1} \quad (7)$$

$$\text{für Weißkalkhydrat: } (\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{37,05 \times V \times 100}{1000 \times m_2} = \frac{3,705 \times V}{m_2} \quad (8)$$

$$\text{für Kalkmilch: } (\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{37,05 \times V \times 100 \times 100}{1000 \times m_3 \times (100 - (\text{H}_2\text{O}))} = \frac{370,5 \times V}{m_3 \times (100 - (\text{H}_2\text{O}))} \quad (9)$$

Dabei ist

V das Volumen der verbrauchten Salzsäure (7.4.3.1), in Milliliter;

m_1 die Masse der Probe des CaO-Produktes, in Gramm;

m_2 die Masse der Probe des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Produktes, in Gramm;

m_3 die Masse der Kalkmilch-Probe, in Gramm;

(H_2O) der Wassergehalt der Kalkmilch (siehe 7.1.5).

7.6 Bestimmung des zuckerlöslichen Calciumoxids oder Calciumhydroxids (Alternativverfahren)

7.6.1 Allgemeines

Das Verfahren dient zur Bestimmung des verfügbaren Kalkanteils (nicht gebundenes Calciumoxid oder Calciumhydroxid). Es kann ebenfalls zur Bestimmung des verfügbaren Calciumhydroxidanteils in Kalkmilch verwendet werden.

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

7.6.2 Prinzip

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

7.6.3 Reagenzien

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

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

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

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

7.6.3.5 Wasser der Qualität 3, frisch abgekocht zur Entfernung von CO_2 und abgekühlt.

7.6.3.6 Zuckerlösung:

Eine Lösung aus 400 g/l raffiniertem Rohrzucker und CO_2 -freiem Wasser ist unter Rühren in einem großen Becherglas herzustellen und mit einigen Tropfen Thymolphthalein-Indikatorlösung zu versetzen. Unter Rühren ist NaOH-Lösung (0,1 mol/l) zuzutropfen, bis eine schwache Rosafärbung verbleibt. Zur Vereinfachung darf eine Zucker-Stammlösung hergestellt werden; diese sollte jedoch nicht länger als zwei Tage aufbewahrt werden. Alternativ kann die Acidität jeder einzelnen Zuckercharge bestimmt und als Korrekturfaktor für die Titration verwendet werden.

7.6.4 Geräte

Übliches Laborgerät sowie:

7.6.4.1 Analysenwaage, mit einer Fehlergrenze von 0,1 mg.

7.6.4.2 Heizbarer Magnetrührer mit Magnetrührstäbchen.

7.6.4.3 Kühlbad.

7.6.4.4 Büchner-Trichter.

7.6.4.5 Bürette, 50 ml.

7.6.4.6 Erlenmeyerkolben, 500 ml.

7.6.4.7 Heizplatte.

7.6.5 Durchführung

7.6.5.1 Für Feinkalk

($1 \pm 0,05$) g Feinkalk sind auf 0,1 mg einzuwägen (m_1) und sofort in einen 500-ml-Erlenmeyerkolben zu geben, 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.

7.6.5.2 Für Kalkhydrat

($1,3 \pm 0,05$) g Kalkhydrat sind auf 0,1 mg einzuwägen (m_2) und sofort in einen 500-ml-Erlenmeyerkolben zu geben, in dem etwa 150 ml Wasser vorgelegt sind.

7.6.6 Zuckerextraktion

50 ml der neutralisierten Zuckerlösung (7.6.3.6) (oder alternativ 20 g raffinierter Zucker und 50 ml Wasser) sind zuzugeben. Der Kolben ist zu verschließen, zu schwenken und für eine Reaktionszeit von (10 ± 2) min stehen zu lassen. Während der Reaktion ist der Kolben alle 4 min zu schwenken.

7.6.7 Bestimmung

Der Stopfen ist zu entfernen, 4 bis 5 Tropfen der Thymolphthalein-Indikatorlösung sind zuzusetzen, der Stopfen und die Gefäßwandung sind mit Wasser abzuspielen.

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 anschließend bis zur Entfärbung tropfenweise (Titriergeschwindigkeit 4 ml/min) zu Ende zu titrieren. Eine eventuell nach einigen Sekunden wiederkehrende Rotfärbung der Lösung ist nicht zu beachten.

7.6.8 Angabe der Ergebnisse

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

$$\text{für Feinkalk: available lime (CaO)} = \frac{28,04 \times V \times 100}{1000 \times m_1} = \frac{2,804 \times V}{m_1} \quad (10)$$

$$\text{für Kalkhydrat: available lime (Ca(OH)}_2) = \frac{37,05 \times V \times 100}{1000 \times m_2} = \frac{3,705 \times V}{m_2} \quad (11)$$

Dabei ist

V das Volumen der verbrauchten Salzsäure (7.6.3.1), in Milliliter;

m_1 die Masse der Probe des CaO-Produktes, in Gramm;

m_2 die Masse der Probe des Ca(OH)₂-Produktes, in Gramm.

7.7 Wasserunlösliche Bestandteile

7.7.1 Allgemeines

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

7.7.2 Prinzip

Die wasserunlöslichen Anteile in den titrierten Lösungen nach 7.5.5 werden nach Filtration der Lösungen und Trocknung der Rückstände gravimetrisch bestimmt.

7.7.3 Geräte

Übliches Laborgerät sowie:

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

6.7.3.2 Filtriereinrichtung.

7.7.4 Durchführung

Sofort nach Beendigung der Titration nach 7.5.5 ist die Lösung durch ein vorher gewaschenes, getrocknetes und gewogenes Filterpapier (Porengröße $2,5\ \mu\text{m}$) zu filtrieren und der Rückstand ist viermal mit je 10 ml Wasser zu waschen. Der Filter mit Rückstand ist im Trockenschrank bei $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ bis zur Massenkonzanz zu trocknen und zu wägen.

7.7.5 Angabe der Ergebnisse

7.7.5.1 Weißfeinkalk, Weißstückkalk und Weißkalkhydrat

Die Anteile an wasserunlöslichen Bestandteilen in der Probe, angegeben als Massenanteil ($\text{H}_2\text{O}_{\text{unl}}$) in %, werden nach der folgenden Gleichung berechnet:

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

Dabei ist

m_1 die Masse nach dem Trocknen, in Gramm;

m die Masse der Probe des CaO - oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Produkts nach 7.5.5, in Gramm.

7.7.5.2 Kalkmilch

Die Anteile an wasserunlöslichen Bestandteilen in der Probe, $c(\text{H}_2\text{O}_{\text{unl}})$, angegeben als Massenanteil ($\text{H}_2\text{O}_{\text{unl}}$) in %, werden nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$(\text{H}_2\text{O}_{\text{insol}}) = \frac{m_2 \times 100 \times 100}{m_3 \times (100 - c(\text{H}_2\text{O}))} \quad (13)$$

Dabei ist

m_2 die Masse nach dem Trocknen, in Gramm;

m_3 die Masse der Probe des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Produkts nach 7.5.5, in Gramm;

$c(\text{H}_2\text{O})$ der Wassergehalt der Kalkmilch (siehe 7.1.5).

7.8 Bestimmung von freiem CaO

7.8.1 Allgemeines

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

7.8.2 Prinzip

Die Probe wird in einer Zuckerlösung suspendiert und nach Filtration mit Salzsäure gegen Thymolphthalein als Indikator titriert.

7.8.3 Reagenzien

7.8.3.1 Zucker, raffiniert, handelsüblich.

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

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

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

7.8.4 Geräte

Übliches Laborgerät sowie:

7.8.4.1 Filtriereinrichtung.

7.8.5 Durchführung

$(1 \pm 0,05) \text{ g}$ der Probe sind auf $0,1 \text{ mg}$ einzuwägen und unter Schwenken gleichmäßig in 50 ml Wasser in einem 300-ml -Erlenmeyerkolben einzususpendieren. Es sind 5 g Zucker (7.8.3.1) zuzugeben, der Kolben ist zu verschließen und die Suspension ist 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 Thymolphthalein (7.8.3.2) als Indikator mit Salzsäure (7.8.3.3) zu filtrieren.

7.8.6 Angabe der Ergebnisse

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

$$(\text{CaO}_{\text{frei}}) = \frac{2,804 \times V \times 100}{1000 \times m} = \frac{0,2804 \times V}{m} \quad (14)$$

Dabei ist

V das bei der Titration verbrauchte Volumen Salzsäure in Milliliter;

m die Masse der Probe, in Gramm.

7.9 Bestimmung von Calciumoxid und Magnesiumoxid

7.9.1 Allgemeines

Das Verfahren ist geeignet:

- zur Bestimmung von Calciumoxid und Magnesiumoxid in Calciumcarbonat nach EN 1018 mit einem Massenanteil an 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.

7.9.2 Prinzip

In einem aliquoten Teil der Probenlösung wird zunächst Calciumoxid komplextitrimetrisch mit EDTA-Lösung bei 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 pH = 10 das gesamte Calciumoxid und Magnesiumoxid ($\Sigma \text{CaO} + \text{MgO}$) durch Titration mit EDTA 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 $c(\text{CaO})$.

7.9.3 Reagenzien

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

7.9.3.2 Salzsäure, verdünnt, 1 + 1.

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

7.9.3.4 Triethanolaminlösung, verdünnt, 1 + 1.

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

7.9.3.6 Ammoniumhydroxidlösung, $c(\text{NH}_4\text{OH}) = 25 \% (m/m)$.

7.9.3.7 Ammoniumchlorid, NH_4Cl .

7.9.3.8 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 Massenkonstanz getrocknet.

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

7.9.3.10 Pufferlösung, 70 g Ammoniumchlorid (7.9.3.7) und 570 ml Ammoniumhydroxidlösung (7.9.3.6) sind in einem 1-l-Messkolben mit Wasser bis zur Marke aufzufüllen.

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

a) Herstellung:

14,89 g EDTA (7.9.3.8) sind in einem 1-l-Messkolben in Wasser zu lösen, anschließend ist bis zur Marke aufzufüllen.

b) Einstellung:

In ein 400-ml-Becherglas sind 50 ml der Calciumionen-Bezugslösung (7.9.3.12) zu pipettieren und mit 100 ml Wasser zu verdünnen. Der pH-Wert dieser Lösung ist unter Verwendung eines pH-Messgerätes mit Natriumhydroxidlösung (7.9.3.5) auf pH = 13 einzustellen. Es sind 0,1 g Calconcarbonsäure-Indikator (7.9.3.13) zuzugeben und mit der einzustellenden EDTA-Lösung bis zum Farbumschlag nach Blau zu titrieren.

Die Konzentration 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 Ausgangsmasse an Calciumcarbonat, die zur Herstellung der Calciumionen-Bezugslösung verwendet wurde, in Gramm;

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

7.9.3.12 Calciumionen-Bezugslösung, $c(\text{Ca}^{2+}) = 0,01 \text{ mol/l}$: $(1 \pm 0,002) \text{ g}$ Calciumcarbonat (7.9.3.9) und etwa 100 ml Wasser sind in ein 400-ml-Becherglas zu geben. Das Becherglas ist mit einem Uhrglas abzudecken und vorsichtig mit etwa 10 ml Salzsäure (7.9.3.2) zu versetzen. Nachdem das sich das Calciumcarbonat vollständig gelöst hat, ist das Kohlenstoffdioxid zu verkochen. Anschließend ist die Lösung abkühlen zu lassen und in einem Messkolben auf 1 l aufzufüllen.

7.9.3.13 Calconcarbonsäure-Indikator: 0,2 g Calconcarbonsäure sind mit 20 g wasserfreiem Natriumsulfat in einem Mörser intensiv zu zermahlen.

7.9.3.14 Eriochromschwarz T-Indikator: 1 g Eriochromschwarz T sind mit 100 g Natriumchlorid in einem Mörser intensiv zu zermahlen.

7.9.4 Geräte

Übliches Laborgerät sowie:

7.9.4.1 Magnetrührer mit Magnetrührstäbchen.

7.9.4.2 pH-Messgerät mit Glaselektrode.

7.9.5 Durchführung

7.9.5.1 Bestimmung von CaO

Zur Bestimmung des Calciumoxidgehaltes sind 25 ml (V_1) aus dem Messkolben mit der Analysenlösung (I, II oder III) in ein 400-ml-Becherglas zu geben, mit etwa 150 ml Wasser zu verdünnen und mit 5 ml Triethanolaminlösung (7.9.3.4) zu versetzen.

Der pH-Wert dieser Lösung ist unter Verwendung eines pH-Messgerätes mit Natriumhydroxidlösung (7.9.3.5) auf 13 einzustellen. Es ist sicherzustellen, dass der pH-Wert während der Titration nicht unter 13 fällt. Es sind 0,1 g Calconcarbonsäure-Indikator (7.9.3.13) zuzugeben und unter ständigem Rühren mit Hilfe eines Magnetrührers ist 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.

7.9.5.2 Bestimmung des Gesamtgehaltes an CaO und MgO

In ein 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. Es sind 5 ml Triethanolaminlösung (7.9.3.4) zuzugeben und der pH-Wert dieser Lösung ist unter Verwendung eines pH-Messgerätes mit Pufferlösung (7.9.3.10) auf 10,5 einzustellen. Dann sind etwa 90 % der bei der Calciumoxidthitration (nach 7.9.5.1) verbrauchten Menge an EDTA-Lösung zuzugeben. Nach Zusatz von 0,1 g Eriochromschwarz T-Indikator (7.9.3.14) ist die Lösung bis zum Umschlag von Weinrot nach Blau zu titrieren.

7.9.6 Angabe der Ergebnisse

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

$$c(\text{CaO}) = \frac{V \times 0,04 \times 56,08 \times c \times V_3 \times 100}{V_1 \times 1000 \times m} \quad (16)$$

Dabei ist

- V das Volumen der Aufschlusslösung I, II (6.1.5) oder III (6.2.5), in Milliliter;
- V_1 das für die Titration nach 7.9.5.1 verwendete Aliquot der Aufschlusslösung, in Milliliter;
- V_3 der Verbrauch an EDTA-Lösung für die CaO-Bestimmung nach 7.9.5.1, in Milliliter;
- c die nach 7.9.3.11 bestimmte Konzentration der EDTA-Lösung;
- m die Masse der Prüfmenge nach 6.1.5 oder 6.2.5, in Gramm.

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

$$c(\text{MgO}) = \frac{V \times 0,04 \times 40,311 \times c \times (V_4 - V_3) \times 100}{V_2 \times 1000 \times m} \quad (17)$$

Dabei ist

- V das Volumen der Aufschlusslösung I, II (6.1.5) oder III (6.2.5), in Milliliter;
- V_2 das für die Titration nach 7.9.5.2 verwendete Aliquot der Aufschlusslösung, in Milliliter;
- V_3 der Verbrauch an EDTA-Lösung für die CaO-Bestimmung nach 7.9.5.1, in Milliliter;
- V_4 der Verbrauch an EDTA-Lösung für die Bestimmung des gesamten CaO und MgO nach 7.9.5.2, in Milliliter;
- c die nach 7.9.3.11 bestimmte Konzentration der EDTA-Lösung;
- m die Masse der Prüfmenge nach 6.1.5 oder 6.2.5, in Gramm.

7.10 Bestimmung von Sulfat

7.10.1 Allgemeines

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

7.10.2 Prinzip

Die in der Probe vorliegenden Sulfatverbindungen werden in Salzsäure gelöst. Der pH-Wert wird auf pH = 1 bis pH = 1,5 eingestellt, um eine Fällung der Hydroxide von Eisen und Aluminium zu verhindern. Der Sulfatgehalt wird gravimetrisch durch Kochen der Lösung und Fällen von schwerlöslichem Bariumsulfat mit einer Bariumchloridlösung bestimmt.

7.10.3 Reagenzien

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

E DIN EN 12485:2024-03
prEN 12485:2024 (D)

7.10.3.2 Salzsäure, verdünnt, 1 + 1.

7.10.3.3 Salzsäure, verdünnt, 1 + 50.

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

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

7.10.3.6 Ammoniumhydroxidlösung, verdünnt, 1 + 16.

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

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

7.10.3.9 Silbernitrat, AgNO_3 .

7.10.3.10 Silbernitratlösung: 5 g Silbernitrat sind mit Wasser in einem 1-l-Messkolben zu lösen und mit 10 ml Salpetersäure (7.10.3.4) zu versetzen, anschließend ist mit Wasser bis zur Marke aufzufüllen.

7.10.4 Geräte

Übliches Laborgerät sowie:

7.10.4.1 Heizplatte oder Sandbad.

7.10.4.2 Muffelofen.

7.10.5 Durchführung

Von der Probe sind $(1 \pm 0,1)$ g auf 1 mg in ein 250-ml-Becherglas einzuwägen, mit 90 ml kaltem Wasser und anschließend unter kräftigem Rühren mit 10 ml Salzsäure (7.10.3.1) 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. Diese ist dann durch ein Filterpapier (Porengröße $2,5\ \mu\text{m}$) in ein 400-ml-Becherglas zu filtrieren und der Rückstand ist mehrmals mit kleinen Mengen heißer, verdünnter Salzsäure (7.10.3.3) auszuwaschen.

Das Filtrat ist mit Wasser auf etwa 250 ml zu verdünnen und, sofern erforderlich, mit Salzsäure (7.10.3.2) oder Ammoniumhydroxidlösung (7.10.3.6) auf einen pH-Wert von 1 einzustellen. Die Lösung ist 5 min zu kochen. Der noch siedenden Lösung sind anschließend unter ständigem Rühren tropfenweise 10 ml heiße Bariumchloridlösung (7.10.3.8) 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 $60\ ^\circ\text{C}$ 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 $2,5\ \mu\text{m}$, Ascheanteil $< 0,01\%$) und der Rückstand mit siedendem Wasser chloridfrei zu waschen. Hierzu ist das Filtrat mit Silbernitratlösung (7.10.3.10) zu prüfen. Nach dem Waschen des Niederschlages ist der Ablauf des Trichters mit einigen Wassertropfen zu spülen. Filterpapier und Inhalt sind mit einigen Millilitern Wasser zu waschen, die in einem Reagenzglas aufzufangen und mit einigen Tropfen Silbernitratlösung zu versetzen sind. 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 vorher gewogenen Platintiegel zu überführen und bei $(925 \pm 25)\ ^\circ\text{C}$ im Muffelofen bis zur Massenkonstanz zu glühen. Im Allgemeinen reicht eine Glühdauer von 15 min aus, um die Massenkonstanz zu erreichen.

7.10.6 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 resultierende Masse an BaSO_4 , in Gramm;

m die Masse der Prüfmenge, in Gramm.

7.11 Bestimmung des Löslichkeitsindex durch Leitfähigkeitsmessung

7.11.1 Allgemeines

Das Verfahren dient zur Bestimmung der Reaktivität (Auflösegeschwindigkeit) von Kalkmilch sowie Kalkhydrat mittels Leitfähigkeitsmessung. Das Verfahren kann zur Feststellung der Qualität von unterschiedlichen Kalkmilchsuspensionen verwendet werden. Diese 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 der eingesetzten Kalkprodukte 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 gemessen bei 20 °C gegen die Zeit. Die Leitfähigkeit steigt steil an und nähert sich dann asymptotisch dem Endwert an. Bereits ab einer Konzentration von 300 mg/l Calciumhydroxid, weit unterhalb der Löslichkeitsgrenze von etwa 1 600 mg/l, besteht kein linearer Zusammenhang mehr zwischen Konzentration und Leitfähigkeit.

Beste Ergebnisse können durch die Verwendung einer 1%igen Calciumhydroxidsuspension für die Messung erzielt werden. Das Probenvolumen hängt von der Dimension der Messzelle ab, die Konzentrationen der Probenlösungen sollten letztlich gleich sein.

7.11.2 Prinzip

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):



7.11.3 Reagenzien

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

7.11.3.2 Kaliumchloridlösung, $c(\text{KCl}) = 3 \text{ \% Massenanteil}$.

7.11.3.3 Stickstoff, N_2 .

7.11.4 Geräte

Übliches Laborgerät sowie:

7.11.4.1 Konduktometer mit RS-232-Schnittstelle und einem externen PT 100-Temperaturfühler.

7.11.4.2 Computersystem zur Datenerfassung und zur Berechnung der Leitfähigkeits-Zeit-Kurven.

7.11.4.3 Messzelle, bestehend aus Glasgefäß mit Thermostاتمantel und einem Rührwerk sowie einer dicht abschließenden Abdeckung mit vier Schlifföffnungen für die Inertgaszuleitung, den Gasauslass, die Probenzuführung sowie für eine feste Positionierung der Messelektrode.

7.11.4.4 Thermostat.

7.11.4.5 Pipette.

7.11.5 Durchführung

7.11.5.1 Vorbereitung der Apparatur

Für die Messung der Leitfähigkeits-Zeit-Kurve sind die Dimensionen der Messzelle und die Zellkonstante des Leitfähigkeitssensors von großer Wichtigkeit. Zu Beginn jeder Messreihe ist daher die Zellkonstante der Elektrode mit Kaliumchloridlösung (7.11.3.1) zu ermitteln.

Nur Lösezeiten, die größer sind als die Homogenisierungszeit der Messzelle, können korrekt gemessen werden. Die zum Erreichen einer homogenen Mischung erforderliche Mischzeit hängt von Rührerart, Rührgeschwindigkeit, Gefäßdimension und Position der Messfühler ab. Deswegen ist die Messapparatur sehr genau zu definieren.

7.11.5.2 Bestimmung der Homogenisierungszeit

In der Messzelle sind 100 ml Wasser vorzulegen und mittels Thermostat auf 25 °C zu temperieren. Das Gefäß ist während der Messung mit Stickstoff zu spülen, um eine Kohlenstoffdioxid-Aufnahme zu verhindern. Schließlich ist der Rührer einzuschalten, und es sind 1,5 ml Kaliumchlorid-Lösung (7.11.3.2) mit der Pipette in das Wasser zu dosieren.

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

7.11.5.3 Bestimmung der Auflösegeschwindigkeit

Vor Beginn der Messung ist bei Kalkmilchproben die Trockensubstanz nach dem in 7.1.4.2 beschriebenen Verfahren zu ermitteln.

Zunächst ist der Kalkmilch ein Aliquot zu entnehmen, um eine Suspension zu erhalten, die 1,000 g je 100 ml enthält. Die Kalkmilch ist vor der Entnahme des Probenaliquotes zur Homogenisierung gut zu schütteln. Das aliquote Volumen ist mit einer Pipette zu entnehmen, in einen Messkolben zu überführen und mit Wasser auf 100 ml aufzufüllen.

Zur Prüfung von festen Kalkhydraten wird ebenfalls eine Suspension mit einer Massenkonzentration von 1,000 g/100 ml hergestellt. Die Suspension ist mindestens 30 min stehen zu lassen (vollständige Benetzung der Oberfläche). Die Suspension ist vor der Entnahme des Aliquotes für die Messung gut zu schütteln.

1,5 ml der Probe sind möglichst schnell in das Probengefäß zu geben, welches 100 ml auf 25 °C temperiertes Wasser enthält.

7.11.6 Auswertung

7.11.6.1 Startzeit ($t = 0$) und Definition der Endleitfähigkeit

Die Leitfähigkeit ist mindestens alle 0,1 s zu registrieren. Die Startzeit ($t = 0$) wird für den ersten Messwert festgesetzt, bei 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 dann als Mittelwert aller Messwerte von Endpunkt zu Endpunkt + 1 min berechnet. Bild 2 zeigt ein Beispiel.

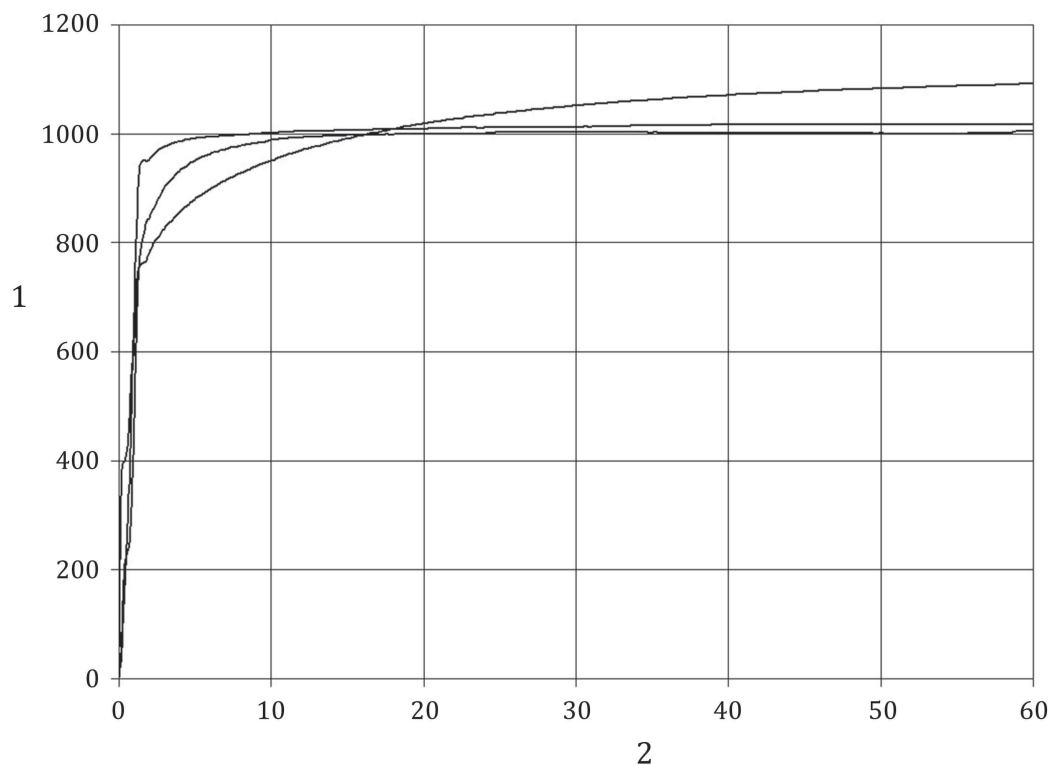
7.11.6.2 Auswertung der Leitfähigkeits-Zeit-Kurven und Berechnung der Ergebnisse

Die Leitfähigkeiten κ (x %) für x (%) = 63 %, 80 %, 90 % und 95 % der Endleitfähigkeit ($\kappa_{\max}$) werden nach der folgenden Gleichung (20) berechnet:

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

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

Wird ein anderes Messgerät als das in 7.11.4 beschriebene verwendet, sollte sichergestellt sein, dass die in 7.11.5.2 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 $\mu\text{m}/\text{cm}$
- 2 Zeit, in s

Bild 2 — Leitfähigkeits-Zeit-Kurven von drei Kalkmilchproben

7.12 Berechnung der Zusammensetzung eines Handelsproduktes

7.12.1 Allgemeines

Zur Beurteilung der Übereinstimmung 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 Dolomitmalk nach EN 16409 müssen die Ergebnisse auf die Anforderungsparameter der oben genannten Normen umgerechnet werden.

7.12.2 Berechnungen

7.12.2.1 Werte für Calciumcarbonat

Die Anforderungswerte für Calciumcarbonat sind nach EN 1018 in der Trockensubstanz anzugeben. Der Gehalt an Calciumcarbonat (CaCO_3) in %, sowie die Summe der Gehalte an Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat (CaCO_3) + (MgCO_3) in %, werden nach den folgenden Gleichungen berechnet:

$$(\text{CaCO}_3) = 1,7848 \times c(\text{CaO}) \quad (21)$$

$$(\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3) = 1,7848 \times (\text{CaO}) + 2,092 \times (\text{MgO}) \quad (22)$$

Dabei ist

(CaO) der Gehalt an CaO, angegeben als Massenanteil in % nach 7.9.6;

(MgO) der Gehalt an MgO in % nach 7.9.6.

7.12.2.2 Werte für Calciummagnesiumcarbonat

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

$$(\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2) = 4,5753 \times (\text{MgO}) \quad (23)$$

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

Dabei ist

(MgO) der Gehalt an MgO in % nach 7.9.6 oder nach 8.2.8.2.

7.12.2.3 Werte für halbgebrannten Dolomit

Die Anforderungswerte für freies MgO und freies $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sind nach EN 1017 als freies MgO anzugeben. Nach 4.2 ist die chemische Analyse von CaO, MgO, CO_2 und CaO_{frei} an der kristallwasserfreien Substanz durchzuführen. Entsprechend EN 1017 müssen sowohl der Gehalt an Calciumcarbonat (CaCO_3) in %, als auch der Gehalt an freiem Magnesiumoxid und Magnesiumhydroxid (MgO_{frei}) in %, berechnet werden. Der Gehalt an Calciumcarbonat wird aus (CaO) (7.9.6) abzüglich (CaO_{frei}) (7.8.6) berechnet und der Gehalt an Magnesiumcarbonat wird aus (CO_2) in % (7.3.5) abzüglich des auf (CaCO_3) in % entfallenden Anteils an CO_2 berechnet. Der Gehalt an freiem Magnesiumoxid und Magnesiumhydroxid schließlich wird aus (MgO) in % (7.9.6 oder 8.2.8.2) abzüglich des auf MgCO_3 entfallenden Anteils an MgO berechnet.

Die Bestandteile werden nach den folgenden Gleichungen berechnet:

$$(\text{CaCO}_3) = [(\text{CaO}_{\text{gesamt}}) - (\text{CaO}_{\text{frei}})] \times 1,7848 \quad (25)$$

$$(\text{MgCO}_3) = [(\text{CO}_2) - (\text{CaCO}_3) \times 0,4397] \times 1,9158 \quad (26)$$

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

Dabei ist

($\text{CaO}_{\text{gesamt}}$) der Gehalt an CaO nach 7.9.6 in %;

($\text{MgO}_{\text{gesamt}}$) der Gehalt an MgO nach 7.9.6 oder nach 8.2.8.2 in %;

(CaO_{frei}) der Gehalt an freiem CaO nach 7.8.6 in %;

(CaO₂) der Gehalt an CaO₂ nach 7.3.5 in %;

7.12.2.4 Werte für Weißkalk

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

Der Gehalt an Calciumcarbonat (CaCO₃) wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$(\text{CaCO}_3) = 2,2742 \times (\text{CO}_2) \quad (28)$$

Dabei ist

(CaO₂) der Gehalt an CaO₂ nach 7.3.5 in %;

7.12.2.5 Werte für Magnesiumoxid

Der Gehalt an Magnesiumoxid ist nach EN 16004 als (MgO) in der Trockensubstanz in % anzugeben. Nach 4.2 ist die chemische Analyse von MgO an einer kristallwasserfreien Substanz durchzuführen. Der Glühverlust ist als die Summe von (CO₂ und H₂O) in % anzugeben. Dies erfolgt mit dem Wert des Glühverlustes bei (1 050 ± 25) °C nach 7.3.5 sowie mit dem Wert des Glühverlustes bei (550 ± 25) °C nach 7.2.5.

7.12.2.6 Werte für Dolomitkalk

Der Gehalt an Calciumoxid und Magnesiumoxid ist für Calciummagnesiumdioxid als (CaO + MgO) in % in kristallwasserfreier 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 (550 ± 25) °C nach 7.2 zu bestimmen.

Der Faktor F ist nach folgender Gleichung zu berechnen:

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

Dabei ist

W_T der Gehalt an Kristallwasser in %.

Um die analytischen Werte mit EN 16409:2013, Tabelle 1, vergleichen zu können, sind diese durch Multiplikation mit dem Faktor F zu korrigieren.

8 Bestimmung der Bestandteile mit modernen Verfahren

8.1 Bestimmung der Nebenbestandteile mittels Flammen-AAS

8.1.1 Allgemeines

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

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

Begleitsubstanzen im Probenmaterial können bei der Bestimmung in der Ethin-Luft-Flamme zu einer Verringerung des Absorptionssignals führen. Die meisten 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 Bestimmung unter Verwendung einer Ethin-Distickstoffmonoxid-Flamme kann mit einer Störung durch Ionisation gerechnet werden, da bei den höheren Temperaturen ein größerer Anteil der Atome des zu bestimmenden Elements ionisiert wird. In einem solchen Fall können Alkalisalze als Ionisationspuffer fungieren.

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

Die Aufschlusslösung I (6.1) sowie die entsprechenden Bezugslösungen werden nacheinander mit einer Abfangsubstanz, einem Ionisationspuffer und einer Calcium-Matrixlösung 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 Bestandteile 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, Wellenlänge und Konzentrationsbereich

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

8.1.2 Reagenzien

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

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

8.1.2.3 Lanthanoxid, La_2O_3 .

8.1.2.4 Caesiumchlorid, CsCl .

8.1.2.5 Calcium-, Lithiumtetraborat-Matrixlösung $c(\text{Ca}^{2+})$ etwa 2,5 g/l, $c(\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ etwa 30 g/l, hergestellt aus Calciumcarbonat und Lithiumtetraborat. Etwa 6,25 g Calciumcarbonat (8.1.2.2) sind portionsweise mit etwa 30 g Lithiumtetraborat (6.1.3.1) 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 (8.1.2.1) 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.

8.1.2.6 Abfangsubstanz-Lösung, hergestellt durch Lösen von 23,5 g Lanthanoxid (8.1.2.3) in 200 ml Salzsäure (8.1.2.1) und Auffüllen mit Wasser auf 1 l.

8.1.2.7 Ionisationspuffer-Lösung, hergestellt durch Lösen von 25 g Caesiumchlorid (8.1.2.4) in wenig Salzsäure (8.1.2.1) und Auffüllen mit Wasser auf 1 l.

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

8.1.2.9 Element-Standardlösungen:

- **Element-Standardlösung I** [$c(\text{Mg, Si}) = 100 \text{ mg/l}$, $c(\text{Mn}) = 10 \text{ mg/l}$], hergestellt durch Auffüllen von je 10 ml der Mg- und Si-Stammlösung (8.1.2.8) sowie 1 ml der Mn-Stammlösung (8.1.2.8) in einem 100-ml-Messkolben mit Wasser bis zur Marke;
- **Element-Standardlösung II** [$c(\text{Al, Fe}) = 100 \text{ mg/l}$], hergestellt durch Auffüllen von je 10 ml der Al- und der Fe-Stammlösung (8.1.2.8) in einem 100-ml-Messkolben mit Wasser bis zur Marke.

8.1.2.10 Element-Bezugslösungen, hergestellt durch Pipettieren von je 1 ml, 2 ml, 5 ml, 10 ml und 20 ml aus der Element-Standardlösung I sowie 1 ml, 2 ml, 3 ml, 4 ml und 5 ml aus der Element-Standardlösung II in fünf 100-ml-Messkolben, Zugabe von 20 ml der Matrixlösung (8.1.2.5) und je 10 ml der beiden Pufferlösungen (8.1.2.6 und 8.1.2.7) zu jedem Kolben, Auffüllen mit Wasser bis zur Marke und gutem Schütteln. Tabelle 4 zeigt die Massenkonzentrationen der einzelnen Elemente in den Bezugslösungen.

Tabelle 4 — Massenkonzentrationen der Bezugslösungen

Elemente	Konzentrationen $c(\text{El})$				
	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

8.1.2.11 Blindwertlösung für die Kalibrierung, hergestellt in der gleichen Weise wie die Bezugslösungen, aber unter Weglassen der Elementlösungen.

8.1.2.12 Probenblindwertlösung, hergestellt in der gleichen Weise und mit den gleichen Reagenzien parallel zu den Probenlösungen, aber ohne Probensubstanz.

8.1.3 Geräte

Übliches Laborgerät sowie:

8.1.3.1 Atomabsorptionsspektrometer ausgerüstet:

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

8.1.3.2 Gasversorgung mit Luft, Ethin und Distickstoffmonoxid.

8.1.4 Interferenzen

Die einzige signifikante 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 Proben- und Bezugslösungen ein Lanthansalz zugesetzt, um chemische Interferenzen durch Bildung thermisch stabiler Verbindungen zu korrigieren. Mögliche Störungen durch Ionisation in der Ethin-Distickstoffmonoxid-Flamme werden durch Zugabe von Cäsiumsalzen zu den Proben- und den für die Kalibrierung verwendeten Bezugslösungen eliminiert.

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 an die in den zur Kalibrierung eingesetzten Bezugslösungen erfolgen.

8.1.5 Durchführung

8.1.5.1 Spektrometereinstellungen

Vor Beginn der Bestimmung sind die Betriebsparameter des Spektrometers nach der Betriebsanleitung des Herstellers 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 optimalen Wellenlänge (siehe Tabelle 3) zu betreiben.

8.1.5.2 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 (8.1.2.11) und die fünf Bezugslösungen (8.1.2.10) in steigender Konzentration in die Flamme zu versprühen. Die Messwerte sind zu registrieren. Nach jeder Bezugslösung ist der Nullpunkt zu kontrollieren.

8.1.5.3 Bestimmung

Die Messung der Blindwertlösung (8.1.2.12) und der Probenlösungen ist in zwei Messreihen durchzuführen. Dabei muss im linearen Bereich der Bezugskurve (8.1.6.1) gemessen werden. Überschreitet der Analysenwert der Probe den Gültigkeitsbereich der Bezugskurve, so ist die Aufschlusslösung entsprechend zu verdünnen. Nach jeder Serie von Probenlösungen, mindestens jedoch nach 10 bis 20 Messungen, ist mit der Blindwertlösung und einer Bezugslösung zu kontrollieren, ob die gemessenen Extinktionswerte noch mit der Bezugskurve übereinstimmen. Wenn dies nicht der Fall ist, ist zu rekalisieren und die Messungen seit der letzten erfolgreichen Überprüfung der Kalibrierung sind zu wiederholen.

8.1.6 Berechnung und Angabe der Ergebnisse

8.1.6.1 Bezugskurve

Die Bezugsfunktion ist durch Regressionsrechnung aus den Messdaten der Bezugslösungen zu erfassen. Dazu sind die Extinktionswerte der jeweiligen Konzentrationen zu mitteln. Alternativ sind zur graphischen Auswertung anhand der Bezugskurve in einem Diagramm die um den Blindwert korrigierten Extinktionen als Ordinatenwerte gegen die Konzentrationswerte der jeweiligen Element-Bezugslösungen in Milligramm je Milliliter auf der Abszisse aufzutragen. Auswertungssysteme mittels Rechner können ebenso verwendet werden.