

DIN EN 13971



ICS 65.080

Entwurf

Einsprüche bis 2019-04-01
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 13971:2013-03

**Carbonatische und silikatische Kalke –
Bestimmung der Reaktivität –
Potentiometrisches Titrationsverfahren mit Salzsäure;
Deutsche und Englische Fassung prEN 13971:2019**

Carbonate and silicate liming materials –
Determination of reactivity –
Potentiometric titration method with hydrochloric acid;
German and English version prEN 13971:2019

Amendements minéraux basiques carbonatés et silicatés –
Détermination de la réactivité –
Méthode par titrage potentiométrique à l'acide chlorhydrique;
Version allemande et anglaise prEN 13971:2019

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2019-02-01 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

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

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an nal@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 Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL), 10772 Berlin, Saatwinkler Damm 42/43, 13627 Berlin.

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

Gesamtumfang 36 Seiten

DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 13971:2019) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 260 „Düngemittel und Kalkdünger“, dessen Sekretariat von DIN (Deutschland) geführt wird, unter maßgeblicher Beteiligung deutscher Experten erarbeitet.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 057-03-02 AA „Düngemittel“ des DIN-Normenausschusses Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL).

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.

Änderungen

Gegenüber DIN EN 13971:2013-03 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Abschnitt 1 Anwendungsbereich ergänzt durch einen Hinweis auf die spezielle Probenvorbereitung für Kalkdünger, die gröber als 1 mm sind;
- b) Abschnitt 11 Prüfbericht erweitert durch eine Anforderung zur Bestätigung, dass die Einwaage der Untersuchungsprobe proportional zur Partikelgröße entsprechend Anhang A durchgeführt wurde;
- c) Abschnitt 3 Begriffe redaktionell überarbeitet;
- d) Abschnitt 10 Präzision redaktionell überarbeitet.

Carbonatische und silikatische Kalke — Bestimmung der Reaktivität — Potentiometrisches Titrationsverfahren mit Salzsäure

Amendements minéraux basiques carbonatés et silicatés — Détermination de la réactivité — Méthode par titrage potentiométrique à l'acide chlorhydrique

Carbonate and silicate liming materials — Determination of reactivity — Potentiometric titration method with hydrochloric acid

ICS:

Deskriptoren

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

STD Version 2.9p

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
Einleitung	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Kurzbeschreibung	6
5 Geräte	6
6 Reagenzien	6
7 Vorbereitung der Untersuchungsprobe	7
8 Durchführung	7
8.1 Automatische Titration	7
8.1.1 Kalibrierung	7
8.1.2 Bestimmung	8
8.2 Manuelle Titration	9
8.2.1 Kalibrierung	9
8.2.2 Bestimmung	9
8.3 Bestimmung des Neutralisationswertes	10
9 Angabe der Ergebnisse	10
9.1 Carbonatische Kalke	10
9.2 Silikatische Kalke	10
10 Präzision	11
10.1 Wiederholpräzision	11
10.2 Vergleichpräzision	11
10.3 Präzisionsdaten für carbonatische Kalke	11
10.4 Präzisionsdaten für silikatische Kalke	12
11 Prüfbericht	13
Anhang A (normativ) Vorbereitung der Prüfmenge bei Kalkdüngern mit Korngrößen über 1 mm	14
A.1 Allgemeines	14
A.2 Berechnung der von den Analysensieben zurückgehaltenen Massenanteile	14
A.3 Berechnung der Masse jeder zur Aufnahme in die Prüfmenge vorgesehenen Siebfraction	14
Anhang B (normativ) Versuchsanordnung der Prüfeinrichtung	15
Literaturhinweise	17

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 13971:2019) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 260 „Düngemittel und Kalkdünger“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN 13971:2012 ersetzen.

Die folgenden Änderungen sind gegenüber der früheren Ausgabe durchgeführt worden:

- a) Abschnitt 1 Anwendungsbereich ergänzt durch einen Hinweis auf die spezielle Probenvorbereitung für Kalkdünger die gröber als 1 mm sind;
- b) Abschnitt 11 Prüfbericht erweitert durch eine Anforderung zur Bestätigung dass die Einwaage der Untersuchungsprobe proportional zur Partikelgröße entsprechend Anhang A durchgeführt wurde;
- c) Abschnitt 3 Begriffe redaktionell überarbeitet;
- d) Abschnitt 10 Präzision redaktionell überarbeitet.

Einleitung

Die nach diesem Verfahren erhaltenen Ergebnisse können verwendet werden, um das Reaktionsverhalten von Kalkdüngern im Boden zu beurteilen. Die Ergebnisse weisen eine gute Korrelation mit den Werten auf, die nach dem Bodeninkubationsverfahren (siehe [1] bis [5]) erhalten wurden. Hinsichtlich der Präzision des Verfahrens werden die Ergebnisse nicht dazu verwendet, einen Wert anzugeben, sondern um die unterschiedlichen Produktgruppen einzuteilen.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren für die Bestimmung der Geschwindigkeit und Wirksamkeit des Neutralisationspotentials von Calciumcarbonat sowie carbonatischen und silikatischen Kalkdüngern durch potentiometrische Titration mit Salzsäure fest.

Für Kalkdünger, die grobkörniger als 1 mm sind, ist es äußerst wichtig, die Vorbereitung der Kalkdüngerprobe sorgfältig nach der in Anhang A angegebenen Beschreibung durchzuführen.

Dieses Verfahren gilt nur für Kalkdünger mit einer Korngröße von höchstens 6,3 mm.

Der Typ des Kalkdüngers kann nach EN 14069 identifiziert und die Korngröße nach EN 12948 bestimmt werden.

2 Normative Verweisungen

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

prEN ISO 14820-2, *Düngemittel und Kalkdünger — Probenahme und Probenvorbereitung — Teil 2: Probenvorbereitung (ISO 14820-2)*

EN 12048, *Feste Düngemittel und Calcium-/Magnesium-Bodenverbesserungsmittel — Bestimmung des Feuchtegehaltes — Gravimetrisches Verfahren durch Trocknung bei (105 ± 2) °C (ISO 8190:1992, modifiziert)*

EN 12945, *Kalkdünger — Bestimmung des Neutralisationswertes — Titrimetrische Verfahren*

EN 12947, *Calcium-/Magnesium-Bodenverbesserungsmittel — Bestimmung des Magnesiumgehaltes — Atomabsorptionsspektrometrisches Verfahren*

EN 12948, *Calcium-/Magnesium-Bodenverbesserungsmittel — Bestimmung der Korngrößenverteilung durch Trocken- und Nasssiebung*

EN 13475, *Calcium-/Magnesium-Bodenverbesserungsmittel — Bestimmung des Calciumgehaltes — Oxalatverfahren*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach DIN EN 12944-3.

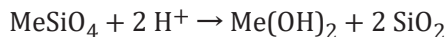
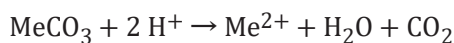
ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

— IEC Electropedia: unter <http://www.electropedia.org/>

— ISO Online Browsing Platform: unter <http://www.iso.org/obp>

4 Kurzbeschreibung

Die Carbonate und Silikate werden mit Säuren nach folgenden Reaktionsgleichungen aufgeschlossen:



Unter stabilen pH-Bedingungen wird entweder mit einem Titrierautomaten oder von Hand titriert. Der Säureverbrauch innerhalb einer bestimmten Zeitspanne ist ein direktes Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit der untersuchten Kalkdünger.

5 Geräte

Übliche Laborgeräte sowie besonders folgende:

5.1 pH-Messgerät, mit Elektrode.

5.2 Bürette.

ANMERKUNG Diese wird nur für Salzsäurelösung mit einer Konzentration von 5,0 mol/l (6.2) verwendet.

5.2.1 50-ml-Motorbürette (für automatische Titration). Eine pH-stat-Funktion wird empfohlen, zum Beispiel Metrohm 716 DMS Titrino^{®1}.

5.2.2 50-ml-Bürette (für manuelle Titration).

5.3 250-ml-Becherglas, mit einem Innendurchmesser von 65 mm.

5.4 Magnetrührwerk, mit Zentriermarke für das 250-ml-Becherglas.

5.5 Magnetrührstab, (9 ± 1) mm Durchmesser mal (50 ± 1) mm Länge, mit Zentralring.

5.6 Stoppuhr.

5.7 Papierfilter, säurefest, mittlere Filtriergeschwindigkeit, durchschnittliche Rückhaltekapazität etwa 5 µm bis 12 µm.

6 Reagenzien

Alle Reagenzien müssen anerkannte Analysenreinheit aufweisen.

6.1 Salzsäurelösung, Massenanteil, $w(\text{HCl}) = 25 \%$.

6.2 Salzsäure, Standardmaßlösung, $c(\text{HCl}) = 5,0 \text{ mol/l}$.

6.3 Calciumcarbonat, gefällt, Massenanteil, $w(\text{CaCO}_3) = \text{mindestens } 99 \%$.

Gefälltes Calciumcarbonat ist von kristalliner Herkunft. Handelsübliches PCC zur Analyse weist nachgewiesene chemische Eigenschaften auf. Jedoch trifft dies nicht auf die physikalischen Eigenschaften zu. Die

1 Metrohm 716 DMS Titrino[®] ist ein Beispiel für ein geeignetes handelsübliches Produkt. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieser Europäischen Norm und bedeutet keine Anerkennung dieses genannten Produktes durch CEN. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn sie nachweisbar zu identischen Ergebnissen führen.

Verwendung eines hochreaktiven PCC, wie PCC-Handelsprodukte von VWR / Prolabo / BDH, Referenz-GPR, Rectapur, Ref. 22296.294, molare Masse 100,09², die 15 ml nach 15 min verbrauchen, wird empfohlen.

6.4 Silikon-Schaumdämpfungsmittel.

6.5 Standard-Pufferlösung, pH-Wert 2,0 (handelsübliche Lösung).

ANMERKUNG Diese Lösung hat nur begrenzte Haltbarkeit.

6.6 Standard-Pufferlösung, pH-Wert 4,0 (handelsübliche Lösung).

ANMERKUNG Diese Lösung hat nur begrenzte Haltbarkeit.

7 Vorbereitung der Untersuchungsprobe

7.1 Die Kalkdüngerprobe wird nach prEN ISO 14820-2 vorbereitet.

7.2 Die Untersuchungsprobe wird nach EN 12048 getrocknet. Das Ergebnis wird nur zur Information aufgezeichnet.

7.3 Die getrocknete Untersuchungsprobe wird ohne weitere Vorbereitung, z. B. Mahlen, verwendet.

7.4 Eine Prüfmenge von 5,0 g der getrockneten Probe wird auf 0,01 g eingewogen. Bei Kalkdüngern mit einer Korngröße gröber als 1 mm muss die Prüfmenge nach dem in Anhang A angegebenen Verfahren vorbereitet werden.

8 Durchführung

8.1 Automatische Titration

8.1.1 Kalibrierung

8.1.1.1 Das pH-Messgerät (5.1) wird mit zwei Standard-Pufferlösungen, pH 2,0 (6.5) und pH 4,0 (6.6), kalibriert. Die pH-Elektrode muss schnell ansprechen.

Die Trägheit der Elektrode wird überprüft und, falls erforderlich, mit Salzsäure (6.1) gereinigt und erneut mit den Standard-Pufferlösungen kalibriert.

Bei Kalkdüngern, die Tonanteile enthalten, sind Überprüfung und Reinigung häufiger erforderlich.

Es wird empfohlen die Säurezufuhrleitung zwischen langsam reagierenden Proben zu spülen.

8.1.1.2 Die Motorbürette (5.2.1) wird auf „Dauerbetrieb“ und einen Standarddurchfluss von 35 ml/min bis 38 ml/min eingestellt.

ANMERKUNG Größere Abweichungen der Durchflussmenge wirken sich nachteilig auf die erhaltenen Ergebnisse aus.

8.1.1.3 Das Becherglas (5.3) wird in die Mitte des Magnetrührwerkes (5.4) gestellt. Es werden 100 ml Wasser und der Magnetrührstab (5.5) hinzugefügt. Die Prüfeinrichtung muss nach Bild B.1 und Bild B.2 aufgebaut werden.

2 Diese Substanz ist ein Beispiel für ein geeignetes handelsübliches Produkt. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieser Europäischen Norm und bedeutet keine Anerkennung dieses genannten Produktes durch CEN.

8.1.1.4 Die Drehzahlsteuerung des Magnetrührwerkes wird zwischen 500 min^{-1} und 600 min^{-1} eingestellt. Die Bürette (5.2.1) wird mit Salzsäure mit einer Konzentration von $5,0 \text{ mol/l}$ (6.2) gefüllt.

8.1.1.5 Die Steuerung des Titrierautomaten wird so eingestellt, dass der schrittweise erfolgende Titriermittelzulauf erst bei einem pH-Wert unter 2,5 beginnt. Bei Geräten mit einer Schrittlängeneinstellung wird diese in die Mittelstellung gebracht.

8.1.1.6 Die Elektrode (5.1) und die Bürette (5.2.1) werden entsprechend Bild B.1 und Bild B.2 in das Becherglas (5.3) eingesetzt. Damit wird sichergestellt, dass sich die hinzugefügte Salzsäure (6.2) mit dem Inhalt des Becherglases vermischt, bevor diese die Elektrode (5.1) erreicht. Die Berührung der Wandungen des Becherglases ist zu vermeiden.

8.1.1.7 Für die genaue Einstellung der Arbeitsbedingungen wird das Magnetrührwerk (5.4) in Gang gesetzt und $(5,00 \pm 0,01) \text{ g}$ Calciumcarbonat (6.3) werden zu dem im Becherglas (5.3) aufgerührten Wasser hinzugeben. Die Lösung sollte 30 s gerührt werden. Die Stoppuhr (5.6) wird in Gang gesetzt und mit der Titration begonnen, wobei die Salzsäure (6.2) in einer schnellen Tropfenfolge zugegeben wird, um einen pH-Wert von 2,0 zu erreichen.

Sobald ein pH-Wert von 2,5 erreicht wird, wird die Salzsäure langsamer hinzugeben. Es werden $(16 \pm 0,2) \text{ ml}$ Salzsäure in den ersten 30 s verwendet und anschließend wird mit schrittweisen Zugaben fortgesetzt, um innerhalb von weiteren 60 s das verbliebene Carbonat aufzulösen. Es wird überprüft, ob $(20,00 \pm 0,2) \text{ ml}$ Salzsäure mit einer Konzentration von $5,0 \text{ mol/l}$ (6.2) verbraucht werden. Während des Titriervorgangs darf der pH-Wert der Lösung keinesfalls, auch nicht vorübergehend, um mehr als 0,2 pH-Einheiten unter pH 2,0 abfallen.

Falls das untersuchte Material sehr stark schäumt, sollte zu der Lösung ein Tropfen Silikon-Schaumdämpfungsmittel (6.4) gegeben werden.

Bei korrekter Einstellung der Arbeitsbedingungen werden etwa 80 % der Masse an Calciumcarbonat durch die ersten 16 ml Salzsäure (6.2) aufgelöst, was weitgehend ununterbrochen erfolgen sollte. Die verbliebene Menge an Calciumcarbonat sollte innerhalb weiterer 60 s durch schrittweise Zugabe von 4 ml Salzsäure gelöst werden. Eine eventuell erforderliche Feinregulierung kann durch geringfügige Veränderungen des Beginns der schrittweisen Titration oder durch Änderung der Titrationsdauer erreicht werden.

Eine pH-stat-Funktion wird für die Titration empfohlen.

8.1.2 Bestimmung

8.1.2.1 Die Titriereinrichtung wird, wie in 8.1.1.1 bis 8.1.1.6 beschrieben, aufgebaut.

8.1.2.2 Die eingewogene Prüfmenge (7.4) wird dem im Becherglas (5.3) befindlichen aufgerührten Wasser hinzugegeben und unmittelbar danach wird die Stoppuhr (5.6) eingeschaltet und mit der Titration begonnen. Der mögliche Abriebeffekt des Rührwerks wird verringert, wenn unmittelbar nach dem Einschalten des Magnetrührwerkes (5.4) mit der Titration begonnen wird.

8.1.2.3 Die Titration wird nach 10 min beendet und der Säureverbrauch aufgezeichnet. Während des Titriervorgangs darf der pH-Wert keinesfalls, auch nicht vorübergehend, um mehr als 0,2 pH-Einheiten unter pH 2,0 abfallen. Bei carbonatischen Kalken ist nach 8.1 fortzufahren.

8.1.2.4 Bei silikatischen Kalken wird die Suspension unmittelbar nach dem Ende der Titration durch ein trockenes Filter (5.7) in einen trockenen Behälter überführt ohne die pH-Elektrode zu spülen. Der erste Anteil wird verworfen. Es wird ein aliquoter Anteil genommen und mit Wasser auf eine messbare Konzentration verdünnt (z. B. 1:100). Die Konzentration von Calcium in der Lösung wird nach EN 13475, die von Magnesium nach EN 12947 bestimmt. Die Titration wird noch dreimal wiederholt. Der mittlere Säureverbrauch der vier Titrationen wird zu ermittelt und diese Menge wird aufgezeichnet.

8.2 Manuelle Titration

8.2.1 Kalibrierung

8.2.1.1 Das pH-Messgerät (5.1) wird mit zwei Standard-Pufferlösungen, pH 2,0 (6.5) und pH 4,0 (6.6), kalibriert. Die pH-Elektrode muss schnell ansprechen.

Die Trägheit der Elektrode wird überprüft und, falls erforderlich, sorgfältig mit Salzsäure (6.1) gereinigt und erneut mit den Standard-Pufferlösungen kalibriert (siehe auch 8.1.1.1).

8.2.1.2 Das Becherglas (5.3) wird in die Mitte des Magnetrührwerkes (5.4) gestellt. Es werden 100 ml Wasser und der Magnetrührstab (5.5) hinzugefügt.

8.2.1.3 Die Drehzahlsteuerung des Magnetrührwerkes wird zwischen 500 min^{-1} und 600 min^{-1} eingestellt. Die Bürette (5.2.2) wird mit $5,0 \text{ mol/l}$ Salzsäure (6.2) gefüllt.

8.2.1.4 Die Elektrode (5.1) und die Bürette (5.2.2) werden nach Bild B.1 und Bild B.2 in das Becherglas (5.3) eingesetzt. Damit wird sichergestellt, dass sich die hinzugefügte Salzsäure (6.2) mit dem Inhalt des Becherglases vermischt, bevor diese die Elektrode (5.1) erreicht. Die Berührung der Wandungen des Becherglases ist zu vermeiden.

8.2.1.5 Zur genauen Einstellung der Arbeitsbedingungen wird das Magnetrührwerk (5.4) in Gang gesetzt und es werden $(5,00 \pm 0,01) \text{ g}$ Calciumcarbonat (6.3) zu dem im Becherglas (5.3) aufgerührten Wasser hinzugegeben. Die Stoppuhr (5.6) wird in Gang gesetzt und mit es wird mit der Titration begonnen, wobei die Salzsäure (6.2) in einer schnellen Tropfenfolge zugegeben wird, um einen pH-Wert von 2,0 zu erreichen.

Sobald ein pH-Wert von 2,5 erreicht ist, ist die Zugabe der Salzsäure zu verlangsamen. Es werden $(16 \pm 0,2) \text{ ml}$ Salzsäure innerhalb der ersten 30 s verwendet, innerhalb weiterer 60 s erfolgt eine schrittweise Zugabe, um das noch verbliebene Carbonat aufzulösen. Es wird überprüft, ob $(20,00 \pm 0,2) \text{ ml}$ Salzsäure mit einer Konzentration von $5,0 \text{ mol/l}$ (6.2) verbraucht werden. Während der Durchführung darf der pH-Wert der Lösung keinesfalls, auch nicht vorübergehend, um mehr als 0,2 pH-Einheiten unter pH 2,0 abfallen.

8.2.2 Bestimmung

8.2.2.1 Die Titriereinrichtung wird, wie in 8.2.1.1 bis 8.2.1.3 beschrieben, aufgebaut.

8.2.2.2 Die eingewogene Prüfmenge (7.4) wird zu dem im Becherglas (5.3) befindlichen aufgerührten Wasser gegeben und unmittelbar danach wird die Stoppuhr (5.6) eingeschaltet und mit der Titration begonnen. Der mögliche Abriebeffekt des Rührwerkes wird verringert, wenn unmittelbar nach dem Einschalten des Magnetrührwerkes (5.4) mit der Titration begonnen wird.

8.2.2.3 Die Salzsäure (6.2) wird in schneller Tropfenfolge zugegeben, wobei ein pH-Wert von 2,0 anzustreben ist. Der pH-Wert darf 2,0 nicht unterschreiten.

8.2.2.4 Sobald ein pH-Wert von 5 erreicht ist, muss die Salzsäure langsamer hinzugegeben werden. Nach einiger Zeit steigt der pH-Wert sehr langsam an und die Salzsäure muss sorgfältig tropfenweise hinzugegeben werden, wobei immer ein pH-Wert von 2,0 einzuhalten ist.

Wenn beispielsweise der pH-Wert über 2,05 ansteigt, wird ein Tropfen Salzsäure hinzugegeben. Dadurch kann der pH-Wert vorübergehend knapp unter 2,0 abfallen, der pH-Wert darf jedoch keinesfalls, auch nicht vorübergehend, um mehr als 0,2 pH-Einheiten unter pH 2,0 abfallen.

8.2.2.5 Die Titration wird nach 10 min beendet und der Säureverbrauch wird aufgezeichnet. Bei carbonatischen Kalken wird nach 8.2.2.7 fortgefahren.