

DIN EN 196-2



ICS 91.100.10

Einsprüche bis 2024-09-26
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 196-2:2013-10

Entwurf

**Prüfverfahren für Zement –
Teil 2: Chemische Analyse von Zement;
Deutsche und Englische Fassung prEN 196-2:2024**

Methods of testing cement –
Part 2: Chemical analysis of cement;
German and English version prEN 196-2:2024

Méthodes d'essais des ciments –
Partie 2: Analyse chimique des ciments;
Version allemande et anglaise prEN 196-2:2024

Anwendungswarnvermerk

Dieser Entwurf mit Erscheinungsdatum 2024-07-26 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 nabau@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 Bauwesen (NABau), 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 189 Seiten

DIN-Normenausschuss Bauwesen (NABau)

Nationales Vorwort

Das Dokument prEN 196-2:2024 wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 51 „Zement und Baukalk“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NBN (Belgien) gehalten wird.

Das zuständige nationale Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 005-07-13 AA „Zement (SpA zu Teilbereichen von CEN/TC 51 und ISO/TC 74)“ im DIN-Normenausschuss Bauwesen (NABau).

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 385	siehe	DIN EN ISO 385
ISO 835	siehe	DIN EN ISO 835
ISO 5725-1	siehe	DIN ISO 5725-1

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 196-2:2013-10 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Neudefinition der Einleitung;
- b) Einführung eines neuen Konzepts;
- c) Bestimmung der reaktiven Kieselsäure;
- d) Einführung des Konzepts der Bestimmung des Gesamtkarbonatgehalts anstelle der Bestimmung von CO₂;
- e) Bestimmung von Chlorid durch potentiometrische Titration als alternative Methode;
- f) Bestimmung des Gesamtkarbonatgehalts durch gasvolumetrische Methode als Alternativmethode;
- g) Bestimmung des Gesamtkarbonatgehalts durch ein Infrarot-Detektionssystem (Methode A und B) als Alternativmethode;
- h) Bestimmung von SO₃ durch optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma als Alternativmethode.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 385, *Laborgeräte aus Glas — Büretten*

DIN EN ISO 835, *Laborgeräte aus Glas — Messpipetten*

DIN ISO 5725-1, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Meßverfahren und Meßergebnissen — Teil 1: Allgemeine Grundlagen und Begriffe*

– Leerseite –

August 2024

prEN 196-2

Prüfverfahren für Zement – Teil 2: Chemische Analyse von Zement

Methods of testing cement – Part 2: Chemical analysis of cement

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

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	5
Einleitung	7
1 Anwendungsbereich	8
2 Normative Verweisungen	8
3 Begriffe	8
4 Allgemeine Prüfanforderungen	9
4.1 Anzahl der Bestimmungen	9
4.2 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision	9
4.3 Angabe von Massen, Volumina, Faktoren und Gehalten	10
5 Nasschemische Analyse	10
5.1 Allgemeines	10
5.1.1 Glühverfahren	10
5.1.2 Bestimmung der Massenkonzanz	10
5.1.3 Nachweis der Chloridfreiheit (Prüfen mit Silbernitratlösung)	10
5.1.4 Blindwertbestimmungen	10
5.1.5 Herstellung einer Zementprobe für die Prüfung	11
5.2 Reagenzien	11
5.3 Prüfeinrichtung	24
5.4 Durchführung der Analyse	30
5.4.1 Bestimmung des Glühverlustes	30
5.4.2 Bestimmung des Sulfats	32
5.4.3 Bestimmung des in Salzsäure und Natriumcarbonat unlöslichen Rückstands	33
5.4.4 Bestimmung von reaktivem Siliciumdioxid	34
5.4.5 Bestimmung des Sulfids	36
5.4.6 Bestimmung des Mangans	37
5.5 Bestimmung der Hauptbestandteile	38
5.5.1 Kurzbeschreibung	38
5.5.2 Aufschluss mit Natriumperoxid	41
5.5.3 Abscheiden und Bestimmen des Siliciumdioxids – Verfahren mit doppeltem Eindampfen (Referenzverfahren)	41
5.5.4 Abscheiden und Bestimmen des Siliciumdioxids – Verfahren mit Polyethylenoxid (Alternativverfahren)	42
5.5.5 Aufschluss mit Salzsäure und Ammoniumchlorid und Fällern des Siliciumdioxids (Alternativverfahren)	43
5.5.6 Bestimmung von reinem Siliciumdioxid	43
5.5.7 Aufschließen des Abrauchrückstands	44
5.5.8 Bestimmung von gelöstem Siliciumdioxid	44
5.5.9 Bestimmung des Gesamtgehaltes an Siliciumdioxid	45
5.5.10 Bestimmung von Eisen(III)-oxid	45
5.5.11 Bestimmung von Aluminiumoxid	46
5.5.12 Bestimmung von Calciumoxid mit EGTA (Referenzverfahren)	47
5.5.13 Bestimmung von Magnesiumoxid mit DCTA (Referenzverfahren)	48
5.5.14 Bestimmung von Calciumoxid mit EDTA (Alternativverfahren)	49
5.5.15 Bestimmung von Magnesiumoxid mit EDTA (Alternativverfahren)	50
5.5.16 Bestimmung des Chloridanteils	51
5.5.17 Bestimmung des Gesamt-Carbonatgehaltes (Referenzverfahren)	53
5.5.18 Bestimmung des Gesamt-Carbonatgehaltes (Alternativverfahren)	55
5.5.19 Bestimmung des Gesamt-Carbonatgehaltes (Alternativverfahren)	56
5.5.20 Bestimmung des Gesamt-Carbonatgehaltes (Alternativverfahren)	58
5.5.21 Bestimmung des Alkalianteils (Referenzverfahren)	60
5.5.22 Bestimmung des Alkalianteils (Alternativverfahren)	63

6	Chemische Röntgenfluoreszenzanalyse	65
6.1	Reagenzien und Referenzmaterialien	65
6.1.1	Analysenreine Reagenzien	65
6.1.2	Referenzmaterialien	66
6.1.3	Kalibrierstandards	67
6.1.4	Bindemittel	67
6.2	Geräte	67
6.3	Aufschlussmittel	68
6.3.1	Auswahl des Aufschlussmittels	68
6.3.2	Feuchtegehalt von Aufschlussmitteln	69
6.3.3	Verhältnis Aufschlussmittel zu Probe	69
6.3.4	Antinetzmittel	69
6.4	Bestimmung des Glühverlustes und der Massenänderung beim Schmelzaufschluss des Zements	69
6.4.1	Kurzbeschreibung	69
6.4.2	Durchführung	70
6.4.3	Berechnung und Angabe der Ergebnisse	70
6.4.4	Wiederholpräzision und Vergleichpräzision für den Glühverlust	71
6.5	Faktorisierung von Prüfergebnissen und Korrektur von Gesamtanalysen für den Gehalt an Sulfiden und Halogeniden	71
6.5.1	Allgemeines	71
6.5.2	Faktorisierung der Prüfergebnisse von Schmelztablettenanalysen	71
6.5.3	Korrektur der Gesamt-Oxidanalyse für Sulfide und Halogenide	72
6.6	Herstellung von Schmelztabletten und Pulverpresslingen	73
6.6.1	Allgemeines	73
6.6.2	Umformen der Probe in Schmelztabletten	74
6.6.3	Gießen der Schmelztabletten	75
6.6.4	Automatische Schmelztablettenherstellung	75
6.6.5	Lagerung	75
6.6.6	Pulverpresslinge	76
6.7	Kalibrierung und Validierung	76
6.7.1	Kurzbeschreibung	76
6.7.2	Proben für die Kalibrierung und Validierung	76
6.7.3	Erst-Kalibrierung	78
6.7.4	Spektrometernachprüfung	81
6.7.5	Nachprüfung des Herstellungsverfahrens	83
6.8	Berechnung und Angabe der Ergebnisse	86
6.9	Leistungskriterien (Wiederhol-, Genauigkeits- und Vergleichsgrenzen)	86
7	Chemische Analyse mittels optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)	86
7.1	Bestimmung von SO ₃ – Alternativverfahren	86
7.1.1	Kurzbeschreibung	86
7.1.2	Reagenzien und Materialien	86
7.1.3	Gerät	87
7.1.4	Durchführung	87
7.1.5	Kalibrierung	87
7.1.6	Vorbereitung der Proben	88
7.1.7	Messung	88
7.1.8	Prüfverfahren	88
7.1.9	Berechnung und Angabe der Ergebnisse	89
7.1.10	Wiederholpräzision und Vergleichpräzision	89
Anhang A (informativ)	Beispiele für Aufschlussmittel	90
Anhang B (informativ)	Quellen zertifizierter Referenzmaterialien	91
Anhang C (informativ)	Beispiele für Kalibrierstandards und Überwachungs-Schmelztabletten und -Presslingen	92
Anhang D (informativ)		93
D.1	Herstellung der Kalibrierstandardlösung	93

D.2	Stammlösungen	93
D.3	Blindwert-Bezugslösung	93
	Literaturhinweise	95

Bilder

Bild 1	Typisches Gerät zur Bestimmung des Sulfids	25
Bild 2	Typisches Gerät zur Bestimmung des Gesamt-Carbonatgehaltes (Referenzverfahren)	27
Bild 3	Typisches Gerät zur Bestimmung des Gesamt-Carbonatgehaltes (Alternativverfahren)	28
Bild 4	Typisches Calcimeter nach Dietrich-Frühling zur Bestimmung des Gesamt-Carbonatgehaltes (Alternativverfahren)	29
Bild 5	Schematische Darstellung des Analysengangs für die Bestimmung der Hauptbestandteile	40
Bild 6	Messung des CO₂-Volumens — Absorptionskurve	58
Bild 7	Kalibrierungsvalidierung	80
Bild 8	Entscheidungsschema für die Validierung von Analysen — Überprüfung des Messgeräts	82

Tabellen

Tabelle 1	Mangankonzentration der Bezugslösungen	17
Tabelle 2	Zusammensetzung der Ausgleichslösungen für ein Volumen von 500 ml	18
Tabelle 3	Zusammensetzung der Siliciumdioxid-Bezugslösungen und ihr Siliciumdioxid-Gehalt	18
Tabelle 4	Bezugslösungen für lösliches Siliciumdioxid	36
Tabelle 5	Wasserdampfdruck PH₂O (mmHg) nach Temperatur	58
Tabelle 6	Volumina der Lösungen für die Herstellung von Bezugslösungen sowie der Konzentrationen an Natriumoxid und Kaliumoxid	61
Tabelle 7	Mengen der Stammlösung, die den Messkolben zuzusetzen sind	64
Tabelle 8	Alkaligehalt der Stammlösungen in den Messkolben	64
Tabelle 9	Wiederholgrenzen für die Validierung von Analysen	84
Tabelle 10	Genauigkeitsgrenzen für die Validierung	84
Tabelle 11	Anhand zertifizierter Referenzmaterialien erreichte Vergleichsgrenzen	85
Tabelle 12	Empfohlene Wellenlängen	87
Tabelle C.1	Kalibrierstandards für die Kalibrierung der Analyse von CEM-I-Zementarten	92
Tabelle C.2	Zusammensetzung der Kalibrierstandards nach Tabelle C.1	92

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 196-2:2024) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 51 „Zement und Baukalk“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NBN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN 196-2:2013 ersetzen.

prEN 196-2:2024 enthält die folgenden wesentlichen technischen Änderungen gegenüber EN 196-2:2013:

- neue Einleitung;
- Aufnahme eines Konzeptes;
- Bestimmung von reaktivem Siliciumdioxid;
- Aufnahme des Konzeptes zur Bestimmung des Gesamt-Carbonatgehaltes anstelle der Bestimmung des CO₂-Gehaltes;
- Bestimmung des Chloridanteils mittels potentiometrischer Titration als alternatives Verfahren;
- Bestimmung des Gesamt-Carbonatgehaltes mittels eines gasvolumetrischen Verfahrens als alternatives Verfahren;
- Bestimmung des Gesamt-Carbonatgehaltes mittels Infrarotdetektion (Verfahren A und B) als alternatives Verfahren;
- Bestimmung des SO₃-Gehaltes mittels optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma als alternatives Verfahren.

Diese Europäische Normenreihe besteht unter dem allgemeinen Titel *Prüfverfahren für Zement* aus folgenden Teilen:

- Teil 1: Bestimmung der Festigkeit;
- Teil 2: Chemische Analyse von Zement;
- Teil 3: Bestimmung der Erstarrungszeiten und der Raumbeständigkeit;
- Teil 5: Prüfung der Puzzolanität von Puzzolanzementen;
- Teil 6: Bestimmung der Mahlfeinheit;
- Teil 7: Verfahren für die Probenahme und Probenauswahl von Zement;
- Teil 8: Hydratationswärme — Lösungsverfahren;
- Teil 9: Hydratationswärme — Teiladiabatisches Verfahren;
- Teil 10: Bestimmung des Gehaltes an wasserlöslichem Chrom (VI) in Zement;
- Teil 11: Hydratationswärme — Isotherme Wärmeflusskalorimetrie-Verfahren.

E DIN EN 196-2:2024-09
prEN 196-2:2024 (D)

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

Einleitung

In diesem Dokument wird die chemische Elementaranalyse eines Klinkers oder Zements aus natürlichen oder künstlichen Mineralien (vulkanische Puzzolane, Hochofenschlacke, Flugasche usw.) konventionell als Massenanteile der üblichen Oxide angegeben, die den häufigsten und stabilsten Oxidationsgraden entsprechen ((Si: SiO₂; Al: Al₂O₃ usw.) Dieser Ausdruck der chemischen Analyse gibt keinen Aufschluss darüber, wie sich die Verbindung dieser Elemente zu Mineralien wie Silicaten, Oxiden, Carbonaten, Sulfaten oder Sulfiden gestaltet.

Dies bedeutet, dass die Nennung von SiO₂ in einem chemischen Analysebogen nicht zwangsläufig bedeutet, dass kristallines Siliciumdioxid, z. B. Quarz oder Cristobalit, vorliegt, wahrscheinlich jedoch Silicate vorliegen. Darüber hinaus bedeutet der Nachweis von Quarz in dem Material nicht zwangsläufig eine Gefährdung durch Einatmen, wenn die Partikelgröße größer als die einatembare Fraktion ist. Ähnlich dazu bedeutet die Nennung von TiO₂ in einem chemischen Analysebogen nicht zwangsläufig, dass die dieser Formel entsprechenden mineralische(n) Phase(n) (Rutil, Anatas, Brookit) vorliegen, obschon das Vorliegen der mineralischen Phase(n) nicht zwangsläufig eine Gefährdung durch Einatmen bedeutet, wenn die Partikelgröße größer als die einatembare Fraktion ist. Gleichmaßen kann die Bestimmung des Gesamt-Carbonatgehaltes (TCC, en: Total Carbonate Content) durch Dosierung von säureinduziertem CO₂ erfolgen, was in keinem Fall bedeutet, dass das Material CO₂ enthält.

Die einzige Möglichkeit zur Bestimmung der mineralischen Phasen in einem pulverförmigen mineralischen Material ist die Röntgenbeugung, bei der es sich um das einzige Analyseverfahren handelt, das empfindlich gegenüber dem kristallinen Charakter von Mineralien ist. Zur genauen Quantifizierung der einatembaren Fraktionen könnte die Durchführung einer quantitativen Partikelgrößenauswahl erforderlich sein (z. B. mittels eines Zerstäubungsverfahrens), um grobe Fraktionen zu beseitigen, die den quantitativen Charakter der Röntgenbeugungsanalyse mindern könnten.

Die einheitliche Festlegung auf 100 ermöglichte es zu bestimmen, dass kein Bestandteil ausgelassen wurde. Daher rührt der Ausdruck „Massenanteil der Oxide in Prozent“ bei der chemischen Analyse.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt die Verfahren zur Durchführung der chemischen Analyse von Zement fest.

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

Ein alternatives leistungsbasiertes Verfahren unter Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF, en: X-ray fluorescence) wird für SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 , K_2O , Na_2O , TiO_2 , P_2O_5 , Mn_2O_3 , SrO , Cl und Br beschrieben. Dieses Verfahren beruht auf Schmelztabletten der Probe und der analytischen Validierung mithilfe zertifizierter Referenzmaterialien in Kombination mit Leistungskriterien. Ein Verfahren auf der Grundlage von Pulverpresslingen aus unaufgeschlossenen Proben kann als gleichwertig angesehen werden, sofern die analytische Leistung dieselben Kriterien erfüllt.

Ein alternatives leistungsbasiertes Verfahren unter Anwendung der optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES, en: inductively coupled plasma optical emission spectroscopy) wird für SO_3 beschrieben.

Wenn die Kalibrierung ordnungsgemäß entsprechend den festgelegten Verfahren und mit den festgelegten Referenzmaterialien durchgeführt wurde, sind die mit Röntgenfluoreszenzanalyse und optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma möglichen Verfahren gleichwertig zu den Referenzverfahren, wurden jedoch hinsichtlich Konformität und Streitfällen noch nicht für die Anwendung als Referenzverfahren validiert. Nach Festlegung angemessener Kalibrierungen können sie für andere Elemente angewendet werden.

Es können andere Verfahren angewendet werden, sofern diese gegen die Referenzverfahren oder gegen international anerkannte Referenzmaterialien kalibriert werden, um ihre Gleichwertigkeit nachzuweisen.

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

2 Normative Verweisungen

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

EN 13656, *Boden, behandelter Bioabfall, Schlamm und Abfall — Aufschluss mit einem Gemisch aus Salzsäure (HCl), Salpetersäure (HNO₃) und Tetrafluorborsäure (HBF₄) oder Fluorwasserstoffsäure (HF) für die anschließende Bestimmung der Elemente*

ISO 385, *Laboratory glassware — Burettes*

ISO 835, *Laboratory glassware — Graduated pipettes*

ISO 33401, *Reference materials — Contents of certificates, labels and accompanying documentation*

ISO Guide 30, *Reference materials — Selected terms and definitions*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

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/>

3.1

Analyt

zu bestimmende(s) Element(e)

3.2

Bezugslösung

zur Kalibrierung des Geräts verwendete Lösung (mindestens zwei), die durch Hinzufügen von Säuren, Puffern, Bezugselementen und Salzen je nach Bedarf aus Stammlösungen hergestellt wird

3.3

Stammlösung

aus reinen Chemikalien hergestellte Lösung mit genau bekannter Konzentration des oder der Analyten. Es können zertifizierte handelsübliche eingestellte Lösungen verwendet werden

Anmerkung 1 zum Begriff: Stammlösungen sind nach ISO Guide 30 Referenzmaterialien.

3.4

Blindwert-Prüflösung

Lösung, die in gleicher Weise hergestellt wurde wie die Messlösung, jedoch ohne Prüfmenge

4 Allgemeine Prüfanforderungen

4.1 Anzahl der Bestimmungen

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

Wenn die Analyse Teil einer Prüfreihe ist, die der statistischen Kontrolle unterliegt, muss zur Bestimmung jeder chemischen Eigenschaft mindestens eine Prüfung durchgeführt werden.

Wenn die Analyse Teil einer Prüfreihe ist, die keiner statistischen Kontrolle unterliegt, müssen zur Bestimmung jeder chemischen Eigenschaft jeweils zwei Prüfungen durchgeführt werden (siehe auch 4.3 und 6.8).

Im Streitfall müssen zur Bestimmung jeder chemischen Eigenschaft jeweils zwei Analysen durchgeführt werden (siehe auch 4.3 und 6.8).

4.2 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision

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

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

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

4.3 Angabe von Massen, Volumina, Faktoren und Gehalten

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

Die Faktoren von Lösungen, die das Mittel aus drei Bestimmungen sind, sind mit drei Dezimalstellen anzugeben.

Sofern ein einzelnes Prüfergebnis erhalten wurde, sind die Ergebnisse als Prozentsatz in der Regel mit zwei Dezimalstellen anzugeben.

Sofern zwei Prüfergebnisse erhalten wurden, sind die Ergebnisse als Mittel der beiden Bestimmungen als Prozentsatz in der Regel mit zwei Dezimalstellen anzugeben.

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

Die Ergebnisse aller Einzelprüfungen müssen aufgezeichnet werden.

5 Nasschemische Analyse

5.1 Allgemeines

5.1.1 Glühverfahren

Das Glühen wird folgendermaßen durchgeführt.

Zum Glühen werden aschefreie Filter und Inhalt in einen zuvor geglühten und tarierten Tiegel überführt und getrocknet. Anschließend wird so langsam in oxidierender Atmosphäre vollständig verascht, dass ein sofortiges Entzünden vermieden wird. Tiegel und Inhalt werden bei der vorgeschriebenen Temperatur geglüht und anschließend wird die Abkühlung in einem Exsikkator auf die Raumtemperatur des Labors zugelassen. Tiegel und Inhalt werden gewogen.

5.1.2 Bestimmung der Massenkonzanz

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

5.1.3 Nachweis der Chloridfreiheit (Prüfen mit Silbernitratlösung)

Nach dem Waschen eines Niederschlags, das im Allgemeinen fünf- oder sechsmal durchgeführt wird, wird der Ablauf des Trichters mit einigen Wassertropfen abgespült. Der aschefreie Filter und der Inhalt werden mit einigen Millilitern Wasser gewaschen, die in einem Reagenzglas aufgefangen werden. Es werden einige Tropfen Silbernitratlösung (5.2.44) hinzugegeben. Es wird überprüft, ob keine Trübung und kein Niederschlag in der Lösung vorhanden sind. Sind Trübung oder Niederschlag vorhanden, wird mit dem Waschvorgang und den regelmäßigen Überprüfungen fortgefahren, bis die Prüfung mit Silbernitratlösung negativ ist.

5.1.4 Blindwertbestimmungen

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

5.1.5 Herstellung einer Zementprobe für die Prüfung

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

Etwa 100 g der Laborprobe werden mittels Probenteiler oder durch Vierteln entnommen. Diese Teilmenge wird mit einem 150- μ m- oder 125- μ m-Sieb gesiebt, bis der Rückstand konstant bleibt. Aus dem Siebrückstand wird mithilfe eines Magneten metallisches Eisen entfernt.

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

Dann wird der eisenfreie Anteil des Siebrückstands gemahlen, bis er vollständig das 150- μ m- oder 125- μ m-Sieb durchläuft.

Wenn die Probe für die Röntgenfluoreszenzanalyse vorgesehen ist und Quarz enthält, könnte es erforderlich sein, die Probe so zu mahlen, dass sie ein 90- μ m-Sieb durchläuft, um einen zufriedenstellenden Schmelzaufschluss zu erzielen (siehe 6.6). Die für einen zufriedenstellenden Schmelzaufschluss erforderliche Zeit und Temperatur wird von der Mahlfeinheit der Probe beeinflusst.

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

Die Probe wird in einen sauberen trockenen Behälter mit luftdichtem Verschluss gefüllt und stark geschüttelt, um sie sorgfältig zu durchmischen.

Alle Tätigkeiten sind möglichst schnell auszuführen, um sicherzustellen, dass die Probe nur für eine möglichst kurze Dauer der Umgebungsluft ausgesetzt ist.

5.2 Reagenzien

5.2.1 Allgemeines

Es sind nur analysenreine Reagenzien zu verwenden. Unter „Wasser“ ist destilliertes oder entionisiertes Wasser mit einer elektrischen Leitfähigkeit von $\leq 0,5$ mS/m zu verstehen.

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

Sofern nicht anders angegeben, besitzen die in diesem Dokument verwendeten konzentrierten flüssigen Reagenzien die folgenden Dichten (ρ) (in g/cm³ bei 20 °C):

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

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

5.2.2 Salzsäure, konzentriert (HCl)

5.2.3 Salzsäure, verdünnt (1 + 1)

5.2.4 Salzsäure, verdünnt (1 + 2)

5.2.5 Salzsäure, verdünnt (1 + 3)

5.2.6 Salzsäure, verdünnt (1 + 9)

5.2.7 Salzsäure, verdünnt (1 + 11)

5.2.8 Salzsäure, verdünnt (1 + 19)

5.2.9 Salzsäure, verdünnt (1 + 99)

5.2.10 Salzsäure, verdünnt, mit pH-Wert (1,60 + 0,05)

2 l Wasser werden mit fünf oder sechs Tropfen konzentrierter Salzsäure (5.2.2) versetzt, um den pH-Wert des Wassers auf $(1,60 \pm 0,05)$ einzustellen. Der pH-Wert wird mit dem pH-Messgerät (5.3.18.1) geprüft. Die Lösung ist in einem Polyethylenbehälter aufzubewahren.

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

5.2.12 Flusssäure, verdünnt (1 + 3)

5.2.13 Salpetersäure, konzentriert (HNO₃)

5.2.14 Salpetersäure, verdünnt (1 + 2)

5.2.15 Salpetersäure, verdünnt (1 + 100)

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

5.2.17 Schwefelsäure, verdünnt (1 + 1)

5.2.18 Schwefelsäure, verdünnt (1 + 4)

5.2.19 Perchlorsäure, konzentriert (HClO₄)

5.2.20 Phosphorsäure, konzentriert (H₃PO₄)

5.2.21 Phosphorsäure, verdünnt (1 + 19)

Diese Lösung ist in einem Polyethylenbehälter aufzubewahren.

5.2.22 Borsäure (H₃BO₃)

5.2.23 Essigsäure, konzentriert (CH₃COOH)

5.2.24 Aminoessigsäure, konzentriert (NH₂CH₂COOH)

5.2.25 Chrom (Cr), metallisch, pulverförmig

5.2.26 Ammoniumhydroxid, konzentriert (NH₄OH)

5.2.27 Ammoniumhydroxid, verdünnt (1 + 1)

5.2.28 Ammoniumhydroxid, verdünnt (1 + 10)

5.2.29 Ammoniumhydroxid, verdünnt (1 + 16)

5.2.30 Natriumhydroxid (NaOH)

5.2.31 Natriumhydroxidlösung (4 mol/l)

160 g Natriumhydroxid (5.2.30) werden in Wasser zu 1 000 ml gelöst. Die Lösung ist in einem Polyethylenbehälter aufzubewahren.

5.2.32 Natriumhydroxidlösung (2 mol/l)

80 g Natriumhydroxid (5.2.30) werden in Wasser zu 1 000 ml gelöst. Die Lösung ist in einem Polyethylenbehälter aufzubewahren.

5.2.33 Ammoniumchlorid (NH₄Cl)

5.2.34 Zinn(II)-chlorid (SnCl₂·2H₂O)

5.2.35 Kaliumiodat (KIO₃), bei (120 ± 5) °C zur Massenkonzanz getrocknet

5.2.36 Kaliumperiodat (KIO₄)

5.2.37 Natriumperoxid, gepulvert (Na₂O₂)

5.2.38 Natriumchlorid (NaCl), bei (110 ± 5) °C zur Massenkonzanz getrocknet

5.2.39 Kaliumchlorid (KCl), bei (110 ± 5) °C zur Massenkonzanz getrocknet

5.2.40 Natriumcarbonat (Na₂CO₃), bei (250 ± 10) °C zur Massenkonzanz getrocknet

5.2.41 Natriumcarbonat/Natriumchlorid-Gemisch

7 g Natriumcarbonat (5.2.40) werden mit 1 g Natriumchlorid (NaCl) (5.2.38) vermischt.

5.2.42 Bariumchloridlösung

120 g Bariumchlorid (BaCl₂·2H₂O) werden mit Wasser zu 1 000 ml gelöst.

5.2.43 Silbernitrat (AgNO₃), bei (150 ± 5) °C zur Massenkonzanz getrocknet

5.2.44 Silbernitratlösung

5 g Silbernitrat (AgNO₃) (5.2.43) werden in Wasser gelöst, mit 10 ml konzentrierter Salpetersäure (HNO₃) (5.2.13) versetzt und mit Wasser zu 1 000 ml verdünnt.

5.2.45 Silbernitratlösung (0,05 mol/l)

(8,494 0 ± 0,000 5) g Silbernitrat (AgNO₃) (5.2.43) werden in einem 1 000-ml-Messkolben mit Wasser gelöst und zur Marke aufgefüllt. Die Lösung ist in einem braunen Glasbehälter aufzubewahren und vor Licht zu schützen.

5.2.46 Natriumcarbonatlösung

50 g wasserfreies Natriumcarbonat (5.2.40) werden mit Wasser zu 1 000 ml gelöst.

5.2.47 Kaliumhydroxidlösung

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

5.2.48 Ammoniakalische Zinksulfatlösung

E DIN EN 196-2:2024-09
prEN 196-2:2024 (D)

50 g Zinksulfat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) werden in 150 ml Wasser gelöst und mit 350 ml konzentriertem Ammoniumhydroxid (5.2.26) versetzt. Die Lösung wird stehen gelassen und frühestens nach 24 h filtriert.

5.2.49 Bleiacetatlösung

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

5.2.50 Stärkelösung

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

5.2.51 Polyethylenoxidlösung

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

5.2.52 Borsäurelösung, gesättigt

Etwa 50 g Borsäure (H_3BO_3) (5.2.22) werden mit Wasser zu 1 000 ml gelöst.

5.2.53 Zitronensäurelösung

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

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

5.2.55 Ammoniummolybdatlösung

5.2.55.1 Ammoniummolybdat: Lösung a)

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

5.2.55.2 Ammoniummolybdat: Lösung b)

63 g Ammoniummolybdat ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) werden in Wasser zu 500 ml gelöst. Es werden 500 ml Schwefelsäure (1 + 4) (5.2.18) hergestellt und die 500 ml Molybdatlösung werden hinzugegeben.

5.2.56 Kupfersulfatlösung

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

5.2.57 Ammoniumacetatlösung

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

5.2.58 Triethanolamin ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$) (>99 %), verdünnt zu einer Lösung (1 + 4)

5.2.59 Reduktionslösung

1 g Zinn(II)-chlorid ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (5.2.34) wird in Wasser gelöst, das mit 1 ml konzentrierter Salzsäure (5.2.2) versetzt wurde. Es wird auf 100 ml mit Wasser aufgefüllt. Die Lösung ist innerhalb eines Tages zu verbrauchen.

5.2.60 Pufferlösung, pH-Wert 1,40

(7,505 ± 0,001) g Aminoessigsäure (5.2.24) und (5,850 ± 0,001) g Natriumchlorid (NaCl) (5.2.38) werden in Wasser zu 1 000 ml gelöst. 300 ml dieser Lösung werden mit Salzsäure (1 + 99) (5.2.9) zu 1 000 ml verdünnt.

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

(3,6 ± 0,1) g Kaliumiodat (KIO₃) (5.2.35) (m_1) werden auf ±0,000 5 g in einen 1 000-ml-Messkolben eingewogen. 0,2 g Natriumhydroxid (5.2.30) und (25) g Kaliumiodid (KI) werden hinzugegeben und alle Feststoffe werden in frisch abgekochtem und abgekühltem Wasser gelöst. Die Lösung wird mit dem gleichen Wasser zur Marke aufgefüllt.

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

$$F = \frac{m_1}{35\,668} \quad (1)$$

Dabei ist

m_1 die Masse des Kaliumiodats, in Gramm.

5.2.62 Natriumthiosulfatlösung, etwa 0,1 mol/l

5.2.62.1 Herstellung

(24,82 ± 0,01) g Natriumthiosulfat (Na₂S₂O₃·5H₂O) werden mit Wasser zu 1 000 ml gelöst. Vor jeder Prüfreihe ist der Faktor f dieser Lösung nach 5.2.62.2 zu bestimmen.

5.2.62.2 Einstellung

5.2.62.2.1 Einstellung unter Verwendung von Kaliumiodatlösung

Dieses Einstellen der Lösung erfolgt vorzugsweise mit der eingestellten Kaliumiodat-/iodid-Lösung (5.2.61). Für diese Einstellung werden 20 ml der eingestellten Kaliumiodatlösung (5.2.61) in einen 500-ml-Erlenmeyerkolben pipettiert und mit etwa 150 ml Wasser verdünnt. Es wird mit 25 ml Salzsäure (1 + 1) (5.2.3) angesäuert und mit der etwa 0,1-mol/l-Natriumthiosulfatlösung (5.2.62.1) bis Hellgelb titriert. Es werden 2 ml der Stärkelösung (5.2.50) hinzugegeben und zum Umschlag von Blau nach Farblos weitertitriert.

Der Faktor f der Natriumthiosulfatlösung wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$f = \frac{20 \times 0,166\,7 \times 214,01 \times F}{3,566\,8 \times V_1} = 20 \times \frac{F}{V_1} \quad (2)$$

Dabei ist

F der Faktor der eingestellten Kaliumiodat-/iodid-Lösung (5.2.61);

V_1 das Volumen der zum Titrieren verwendeten etwa 0,1-mol/l-Natriumthiosulfatlösung, in Millilitern;

3,566 8 die Masse des Kaliumiodats, in Gramm, die einer Kaliumiodat-/iodid-Lösung von genau 0,016 67 mol/l entspricht;

214,01 die Molekularmasse von KIO₃, in Gramm.

5.2.62.2.2 Einstellung unter Verwendung einer bekannten Menge Kaliumiodat

Das Einstellen darf wahlweise auch mit einer bekannten Menge Kaliumiodat erfolgen. Für diese Einstellung werden (0,070 ± 0,005) g Kaliumiodat (5.2.35) (m_2) auf ±0,000 5 g in einen 500-ml-Erlenmeyerkolben eingewogen und in etwa 150 ml Wasser gelöst. Der Inhalt wird mit etwa 1 g Kaliumiodid (KI) versetzt, mit 25 ml

E DIN EN 196-2:2024-09
prEN 196-2:2024 (D)

Salzsäure (1 + 1) (5.2.3) angesäuert und mit der etwa 0,1-mol/l-Natriumthiosulfatlösung (5.2.62.1) bis Hellgelb titriert. Es werden 2 ml der Stärkelösung (5.2.50) hinzugegeben und zum Umschlag von Blau nach Farblos weitertitriert.

Der Faktor f der Natriumthiosulfatlösung wird nach folgender Gleichung berechnet:

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

Dabei ist

m_2 die Masse des Kaliumiodats, in Gramm;

V_2 das Volumen der zum Titrieren verwendeten etwa 0,1-mol/l-Natriumthiosulfatlösung, in Milliliter;

3,566 8 die Masse des Kaliumiodats, in Gramm, die einer Kaliumiodat-/iodid-Lösung von genau 0,016 67 mol/l entspricht.

5.2.63 Manganlösung, eingestellt

5.2.63.1 Mangansulfat, wasserfrei

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

5.2.63.2 Herstellung

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

$$G = \frac{m_3}{2,748\,5} \quad (4)$$

Dabei ist

m_3 die Masse des wasserfreien Mangansulfats, in Gramm.

5.2.63.3 Erstellen der Bezugskurve

In beide Messkolben, bzw. den 500-ml- (Nr. 1) und den 1 000-ml-Messkolben (Nr. 2), werden jeweils 20 ml der Mangan-Stammlösung pipettiert und es wird mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Von der Lösung in Messkolben Nr. 2 werden je 100 ml in alle drei Messkolben, bzw. den 200-ml- (Nr. 3), 500-ml- (Nr. 4) und 1 000-ml-Messkolben (Nr. 5) pipettiert und mit Wasser zur Marke aufgefüllt.

Den Messkolben 1 bis 5 werden jeweils 100 ml jeder Lösung entnommen und jeweils in ein 400-ml-Becherglas pipettiert. 20 ml konzentrierter Salpetersäure (5.2.13), 1,5 g Kaliumperiodat (5.2.36) und (10) ml Phosphorsäure (5.2.20) werden hinzugegeben und es wird bis zum Siedepunkt erhitzt und 30 min schwach siedend gehalten.

Danach wird auf Raumtemperatur abgekühlt und der Inhalt eines jeden Becherglases in je einen 200-ml-Messkolben überführt, der mit Wasser zur Marke aufgefüllt wird. Die Extinktion der Lösungen wird mit einem Photometer (5.3.10) bei einer Wellenlänge von etwa 525 nm gegen Wasser gemessen (es sind eine oder mehrere Küvetten (5.3.11) geeigneter Schichtdicke zu verwenden). Die Extinktion ist mit drei Dezimalstellen aufzuzeichnen.

Die Extinktionen dieser Bezugslösungen E1 bis E5 werden für jede Küvettschichtdicke gesondert über den entsprechenden Mangankonzentrationen in mg Mn je 200 ml aufgetragen. Die entsprechenden Mangankonzentrationen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Sie können unmittelbar verwendet werden, sofern der nach 5.2.63.2 ermittelte Gehalt G den Zahlenwert 1,000 0 aufweist. Andernfalls sind die in Tabelle 1 angegebenen Mangankonzentrationen mit dem nach Gleichung (4) ermittelten Wert für G zu multiplizieren.

Tabelle 1 — Mangankonzentration der Bezugslösungen

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

5.2.64 Siliciumdioxidlösung, eingestellt

5.2.64.1 Siliciumdioxid (SiO₂), Reinheit nach dem Glühen zur Massenkonzanz bei (1 175 ± 25) °C > 99,9 %

5.2.64.2 Stammlösung

(0,200 0 ± 0,000 5) g frisch geglühtes Siliciumdioxid (5.2.64.1) werden in einen Platintiegel (5.3.2.1) eingewogen, der bereits (2,0 ± 0,1) g wasserfreies Natriumcarbonat (5.2.40) enthält.

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

Die Lösung ist in einem Polyethylenbehälter aufzubewahren.

Die Lösung enthält 1 mg SiO₂ je ml.

Wahlweise wird eine handelsübliche Siliciumdioxid-Stammlösung mit einer Konzentration von 1 mg SiO₂ je Milliliter verwendet.

5.2.64.3 Standardlösung

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

5.2.64.4 Ausgleichslösungen

Die Ausgleichslösungen werden in Übereinstimmung mit dem Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an Siliciumdioxid (5.5.3 bis 5.5.5) hergestellt, indem die in Tabelle 2 angegebenen Reagenzmengen mit Wasser zu 500 ml aufgefüllt werden.

5.2.64.5 Erstellen der Bezugskurve

Die in Tabelle 3 angegebenen Volumina der Siliciumdioxid-Bezugslösungen werden aus einer Bürette in 100-ml-Polyethylenbechergläser überführt, die jeweils mit einem Magnetührstab versehen sind. Mit einer Pipette werden 20 ml der Ausgleichslösung hinzugegeben und es wird mit Wasser aus einer Bürette auf 40 ml aufgefüllt. Die dafür benötigten Volumina sind ebenfalls in Tabelle 3 angegeben. Unter Rühren mit dem Magnetührer werden 15 Tropfen verdünnter Flusssäure (1 + 3) (5.2.12) hinzugegeben. Es wird mindestens 1 min gerührt. Anschließend werden 15 ml Borsäurelösung (5.2.52) in die Lösung pipettiert.

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

		Abscheiden durch doppeltes Eindampfen (5.5.3)	Abscheiden mit Polyethylenoxid (5.5.4)	Aufschluss mit HCl und NH ₄ Cl (5.5.5)
HCl, konzentriert	ml	75	70	15
H ₂ SO ₄ 1 + 1	ml	1	1	—
HNO ₃ , konzentriert	ml	—	—	1
Polyethylenoxidlösung	ml	—	5	—
NH ₄ Cl	g	—	—	1
Na ₂ CO ₃	g	1,75	1,75	1,75
NaCl	g	0,25	0,25	0,25
Na ₂ O ₂	g	3	3	—

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

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

5 ml Ammoniummolybdatlösung (5.2.55) werden in die Lösung pipettiert. Der pH-Wert dieser Lösung wird durch Zutropfen von Natriumhydroxidlösung (4 mol/l) (5.2.31) oder verdünnter Salzsäure (1 + 2) (5.2.4) mithilfe des pH-Messgerätes (5.3.18.1), das zuvor mit einer geeigneten Pufferlösung mit einem ähnlichen pH-Wert (z. B. 1,40, siehe 5.2.60), kalibriert worden ist, auf (1,60 + 0,05) eingestellt. Die Lösung wird in einen 100-ml-Messkolben überführt und das Becherglas wird mit verdünnter Salzsäure mit einem pH-Wert von 1,60 ± 0,05 (5.2.10) ausgespült. Nach 20 min werden 5 ml Zitronensäurelösung (5.2.53) in den Messkolben pipettiert, es wird umgerührt und 5 min stehen gelassen. Danach werden 2 ml der Reduktionslösung (5.2.59) in den Messkolben pipettiert (Nullzeit).

Es wird mit verdünnter Salzsäure mit einem pH-Wert von 1,60 ± 0,05 (5.2.10) zur Marke aufgefüllt und durchmischt. Genau 30 min, nachdem die Reduktionslösung pipettiert wurde (Nullzeit + 30 min), wird die Extinktion in einem Photometer (5.3.10) gegen eine in gleicher Weise hergestellte Blindlösung bei einer Wellenlänge von 815 nm in einer 1-cm-Küvette (5.3.11) gemessen. Die ermittelten Extinktionen werden über die zugehörigen Siliciumdioxid-Gehalte nach Tabelle 3 aufgetragen.

Als Blindlösung kann die für die Aufstellung der Bezugsgeraden verwendete Blindlösung benutzt werden. Aus der Bezugsgeraden ergibt sich der zu bestimmende Siliciumdioxidgehalt in mg SiO₂ je 100 ml.

5.2.65 Calciumionen-Standardlösung, etwa 0,01 mol/l

(1,00 ± 0,01) g Calciumcarbonat (5.2.54) (*m*₄) werden auf ±0,000 5 g gewogen und mit etwa 100 ml Wasser in ein 400-ml-Becherglas gegeben. Das Becherglas wird mit einem Uhrglas abgedeckt und vorsichtig mit etwa 10 ml verdünnter Salzsäure (1 + 2) (5.2.4) versetzt. Es wird mit einem Glasstab gerührt und nachdem sichergestellt wurde, dass die Auflösung vollständig erfolgt ist, erfolgt das Sieden, um das gelöste Kohlenstoffdioxid zu verkochen. Anschließend wird auf Raumtemperatur abgekühlt, in einen 1 000-ml-Messkolben überführt und das Becherglas und die Uhrglasschale werden vorsichtig gespült. Anschließend wird der Messkolben mit Wasser zur Marke aufgefüllt.

5.2.66 EDTA-Lösung, etwa 0,03 mol/l

5.2.66.1 Ethylendiamintetraessigsäure, Dinatriumsalz, Dihydrat (EDTA)

5.2.66.2 Herstellung

(11,17 ± 0,01) g EDTA (5.2.66.1) werden in Wasser zu 1 000 ml gelöst. Die Lösung ist in einem Polyethylenbehälter aufzubewahren.

5.2.66.3 Einstellung

5.2.66.3.1 Allgemeines

50 ml der Calciumionen-Standardlösung (5.2.65) werden in ein für das Messgerät zur Messung der Extinktion (5.3.12) geeignetes Becherglas pipettiert. Anschließend wird mit Wasser auf ein Volumen verdünnt, das für den Betrieb des Gerätes geeignet ist.

Der pH-Wert dieser Lösung wird unter Verwendung des pH-Messgerätes (5.3.18.1) mit einer der Natriumhydroxidlösungen (5.2.31 oder 5.2.32) auf (12,5 ± 0,2) eingestellt.

Die Titration ist nach einem der beiden folgenden Verfahren durchzuführen:

5.2.66.3.2 Photometrische Titration (Referenzverfahren)

Die Lösung wird ohne Wägung mit etwa 0,1 g Murexid-Indikator (5.2.70) oder Calcein-Methylthymolblau-Mischindikator (5.2.76) versetzt. Das Becherglas wird in ein auf 620 nm bei Verwendung eines Murexid-Indikators (5.2.70) oder 520 nm bei Verwendung des Mischindikators eingestelltes Messgerät zur Messung der Extinktion (5.3.12) eingesetzt. Die Lösung wird unter ständigem Rühren mit der etwa 0,03-mol/l-EDTA-Lösung (5.2.66.2) titriert. Die Messwerte der Extinktion in der Nähe des Umschlags werden in Abhängigkeit des zugegebenen Volumens an EDTA-Lösung in ein Diagramm eingetragen. Das verbrauchte Volumen V_3 ist durch den Schnittpunkt der Geraden mit der größten Steigung in der Nähe des Umschlagspunkts mit der Geraden, die eine nahezu konstante Extinktion nach dem Umschlag hat, zu bestimmen.

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

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

Dabei ist

m_4 die zur Herstellung der Calciumionen-Standardlösung (5.2.65) benötigte Masse an Calciumcarbonat, in Gramm;

V_3 das Volumen der EDTA-Lösung bei der Titration, in Milliliter.

5.2.66.3.3 Visuelle Titration (Alternativverfahren)

Die Lösung wird ohne Wägung entweder mit etwa 0,1 g Calcon-Indikator (5.2.72) oder Patton-Reeders-Indikator (5.2.77) versetzt. Unter Rühren mit der etwa 0,03-mol/l-EDTA-Lösung (5.2.66.2) bis zum Umschlag von Rosa nach Blau (Calcon) oder von Purpurrot nach Blau (Patton-Reeders) titriert (Volumen V_3). Der Endpunkt ist erreicht, wenn ein weiterer Tropfen die Blaufärbung nicht weiter vertieft. Der Faktor f_D der EDTA-Lösung wird nach Gleichung (5) berechnet.

5.2.67 Kupfer-EDTA-Lösung

In ein 400-ml-Becherglas werden 25 ml Kupfersulfatlösung (5.2.56) pipettiert und aus einer Bürette mit dem äquivalenten Volumen V_5 der etwa 0,03-mol/l-EDTA-Lösung (5.2.66) versetzt. Das erforderliche Volumen V_5 an EDTA-Lösung ist wie folgt zu bestimmen:

E DIN EN 196-2:2024-09
prEN 196-2:2024 (D)

10 ml der Kupfersulfatlösung (5.2.56) werden in ein 600 ml-Becherglas pipettiert. Mit Wasser wird auf etwa 200 ml verdünnt, mit 10 ml konzentriertem Ammoniumhydroxid (5.2.26) und ohne Wägung mit etwa 0,1 g Murexid-Indikator (5.2.70) versetzt. Die Lösung wird mit der etwa 0,03-mol/l-EDTA-Lösung (5.2.66) bis zum Umschlag von Rosa nach Violett titriert (V_4).

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

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

Dabei ist

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

5.2.68 EGTA-Lösung, etwa 0,03 mol/l

5.2.68.1 Ethylenglycolbis(aminoethylether)-N,N,N',N'-tetraessigsäure (EGTA)

5.2.68.2 Herstellung

In einem 600-ml-Becherglas werden $(11,4 \pm 0,01)$ g EGTA (5.2.68.1) in etwa 400 ml Wasser gelöst und mit 30 ml Natriumhydroxidlösung (2 mol/l) (5.2.32) versetzt. Das Gemisch wird erhitzt, bis das EGTA vollständig in Lösung gegangen ist. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Der pH-Wert wird unter Verwendung des pH-Messgerätes (5.3.18.1) durch Zutropfen von verdünnter Salzsäure (1 + 2) (5.2.4) auf $(7,0 \pm 0,5)$ eingestellt. Die Lösung wird vollständig in einen 1 000-ml-Messkolben überführt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Die Lösung ist in einem Polyethylenbehälter aufzubewahren.

5.2.68.3 Einstellung

50 ml der Calciumionen-Standardlösung (5.2.65) werden in ein für das Messgerät (5.3.12) geeignetes Becherglas pipettiert. Anschließend wird mit Wasser auf ein Volumen verdünnt, das für den ordnungsgemäßen Betrieb des Gerätes geeignet ist. Es werden 25 ml Triethanolaminlösung (1 + 4) (5.2.58) hinzugegeben.

Der pH-Wert dieser Lösung wird unter Verwendung des pH-Messgerätes (5.3.18.1) mit einer der Natriumhydroxidlösungen (5.2.31 oder 5.2.32) auf $(12,5 \pm 0,2)$ eingestellt.

Die Lösung wird ohne Wägung mit etwa 0,1 g Murexid-Indikator (5.2.70) oder Calcein-Indikator (5.2.71) versetzt. Das Becherglas wird in ein auf 620 nm bei Verwendung eines Murexid-Indikators oder 520 nm bei Verwendung von Calcein eingestelltes Messgerät zur Messung der Extinktion (5.3.12) eingesetzt. Die Lösung wird unter ständigem Rühren mit der etwa 0,03-mol/l-EGTA-Lösung titriert. In der Nähe des Umschlagpunkts werden die Messwerte der Extinktionen und das jeweilige Volumen an zugegebener EGTA-Lösung aufgezeichnet; anschließend sind die Messwerte der Extinktionen in Abhängigkeit vom zugegebenen Volumen des Titranten in einem Diagramm darzustellen. Das verbrauchte Volumen V_6 ist durch den Schnittpunkt der Geraden mit der größten Steigung in der Nähe des Umschlagpunkts mit der Geraden, die eine nahezu konstante Extinktion nach dem Umschlag hat, zu bestimmen.

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

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

Dabei ist

m_5 die zur Herstellung der Calciumionen-Standardlösung (5.2.65) benötigte Masse an Calciumcarbonat, in Gramm;

V_6 das Volumen der EGTA-Lösung bei der Titration, in Milliliter.

5.2.69 DCTA-Lösung, etwa 0,01 mol/l

5.2.69.1 trans-1,2-Diaminocyclohexan-N,N,N',N'-tetraessigsäure Monohydrat (DCTA)

5.2.69.2 Herstellung

In einem 600-ml-Becherglas werden $(3,64 \pm 0,01)$ g DCTA (5.2.69.1) in etwa 400 ml Wasser und 10 ml Natriumhydroxidlösung (2 mol/l) (5.2.32) gelöst. Das Gemisch wird erwärmt, bis das DCTA vollständig in Lösung gegangen ist. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Der pH-Wert wird unter Verwendung des pH-Messgerätes (5.3.18.1) durch Zutropfen von verdünnter Salzsäure (1 + 2) (5.2.4) auf $(7,0 \pm 0,5)$ eingestellt. Die Lösung wird vollständig in einen 1 000-ml-Messkolben überführt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Diese Lösung ist in einem Polyethylenbehälter aufzubewahren.

5.2.69.3 Einstellung

50 ml der Calciumionen-Standardlösung (5.2.65) werden in ein für das Messgerät (5.3.12) geeignetes Becherglas pipettiert. Anschließend wird mit Wasser auf ein Volumen verdünnt, das für den ordnungsgemäßen Betrieb des Gerätes geeignet ist.

Der pH-Wert dieser Lösung wird unter Verwendung des pH-Messgerätes (5.3.18.1) mit konzentriertem Ammoniumhydroxid (5.2.26) auf $(10,5 \pm 0,2)$ eingestellt.

Die Lösung wird ohne Wägung mit etwa 0,1 g Murexid-Indikator (5.2.70) oder Calcein-Indikator (5.2.71) versetzt. Das Becherglas wird in ein auf 620 nm bei Verwendung eines Murexid-Indikators oder 520 nm bei Verwendung von Calcein eingestelltes Messgerät zur Messung der Extinktion (5.3.12) eingesetzt. Die Lösung wird unter ständigem Rühren mit der etwa 0,01-mol/l-DCTA-Lösung titriert. In der Nähe des Umschlagpunktes werden die Messwerte der Extinktionen und das jeweilige Volumen an zugegebener DCTA-Lösung aufgezeichnet; anschließend sind die Messwerte der Extinktionen in Abhängigkeit vom zugegebenen Volumen des Titranten in einem Diagramm darzustellen. Das verbrauchte Volumen V_7 ist durch den Schnittpunkt der Geraden mit der größten Steigung in der Nähe des Umschlagpunktes mit der Geraden, die eine nahezu konstante Extinktion nach dem Umschlag hat, zu bestimmen.

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

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

Dabei ist

m_6 die zur Herstellung der Calciumionen-Standardlösung (5.2.65) benötigte Masse an Calciumcarbonat, in Gramm;

V_7 das Volumen der DCTA-Lösung bei der Titration, in Milliliter.

5.2.70 Murexid-Indikator

$(1,0 \pm 0,1)$ g Murexid (Purpursäure, Ammoniumsalz, $C_8H_4N_5O_6 \cdot NH_4$) wird mit (100 ± 1) g Natriumchlorid (NaCl) vermahlen.

5.2.71 Calcein-Indikator

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

5.2.72 Calcon-Indikator

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

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

5.2.74 PAN-Indikator

($0,10 \pm 0,01$) g PAN (1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol, $C_{15}H_{11}N_3O$) werden in (100 ± 1) ml Ethanol (C_2H_5OH , Dichte = 0,79) gelöst.

5.2.75 Methylthymolblau-Indikator

($1,0 \pm 0,1$) g Methylthymolblau (3',3''-Bis-[bis(carboxymethyl)-aminomethyl]-thymolsulfophthalein, $C_{37}H_{41}N_2O_{13}SNa_3$) wird mit (100 ± 1) g Kaliumnitrat (KNO_3) vermahlen.

5.2.76 Calcein-Methylthymolblau-Mischindikator

($0,20 \pm 0,02$) g Calcein (siehe 5.2.71) und ($0,10 \pm 0,01$) g Methylthymolblau (siehe 5.2.75) werden mit (100 ± 1) g Kaliumnitrat (KNO_3) vermahlen.

5.2.77 Patton-Reeders-Reagens

($1,0 \pm 0,1$) g 2-Hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naphthylazo)-3-naphthoesäure ($C_{21}H_{14}N_2O_7S$) wird mit (100 ± 1) g wasserfreiem Natriumsulfat (Na_2SO_4) vermahlen.

5.2.78 Mischindikator

($10,0 \pm 0,1$) g Natriumchlorid (5.2.38) werden mit ($0,10 \pm 0,01$) g o-Kresolphthalein-Komplexon (o-Kresolphthaleindi-(methylinodiessigsäure), $C_{32}H_{32}N_2O_{12}$), ($0,020 \pm 0,001$) g Methylrot-Indikator (o-Benzoesäure-azodimethylanilin, $C_{15}H_{14}N_3NaO_2$) und ($0,030 \pm 0,001$) g Naphtholgrün-B ($C_{30}H_{15}FeN_3Na_3O_{15}S_3$) versetzt.

5.2.79 Ammoniumthiocyanat (NH_4SCN)

5.2.80 Ammoniumthiocyanatlösung, etwa 0,05 mol/l

($3,8 \pm 0,1$) g Ammoniumthiocyanat (5.2.79) werden mit Wasser zu 1 000 ml gelöst.

5.2.81 Gesättigte wässrige Ammoniumeisen(III)-sulfatlösung ($NH_4Fe(SO_4)2 \cdot 12H_2O$)

5.2.82 Indikatorlösung

100 ml kalt gesättigte, wässrige Lösung von Ammoniumeisen(III)-sulfat (5.2.81) werden mit 10 ml verdünnter Salpetersäure (1 + 2) (5.2.14) versetzt.

5.2.83 Kupfer(II)-sulfat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)

5.2.84 Gesättigte wässrige Kupfersulfat(II)-lösung (5.2.83)

5.2.85 Absorptionsmittel für Schwefelwasserstoff

Eine gewogene Menge trockenen Bimssteins mit einer Korngröße zwischen 1,2 mm und 2,4 mm wird in eine flache Schale gegeben und mit einem Volumen gesättigter Kupfersulfatlösung (5.2.84) bedeckt, so dass die Masse der Kupfersulfatlösung etwa der halben Masse des Bimssteins entspricht. Die Mischung wird unter häufigem Rühren mit einem Glasstab zur Trockne eingedampft. Der Inhalt der Schale wird mindestens 5 h in einem Trockenschrank bei einer Temperatur von (150 ± 5) °C getrocknet. Das feste Gemisch wird in einem Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt und in einer luftdichten Flasche aufbewahrt.

5.2.86 Absorptionsmittel für Wasser

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

5.2.87 Absorptionsmittel für Kohlenstoffdioxid

Synthetische, mit Natriumhydroxid (NaOH) (5.2.30) imprägnierte Silikate mit einer Korngröße zwischen 0,6 mm und 1,2 mm.

ANMERKUNG Dieses Absorptionsmittel kann gebrauchsfertig bezogen werden.

5.2.88 Quecksilber(II)-chlorid (HgCl_2)

5.2.89 Alkalistammlösung

(0,566 0 ± 0,000 5) g Natriumchlorid (5.2.38) und (0,475 0 ± 0,000 5) g Kaliumchlorid (5.2.39) werden gewogen und in ein 600-ml-Becherglas gegeben. Zur Auflösung der Salze werden etwa 150 ml Wasser hinzugegeben. Die Lösung wird vollständig in einen 1 000-ml-Messkolben überführt, wobei das Becherglas mit Wasser gespült wird, und es wird mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Der Inhalt des Messkolbens wird gründlich gemischt. Diese Lösung enthält jeweils 0,300 g Natriumoxid (Na_2O) und Kaliumoxid (K_2O).

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

In einem 1 000-ml-Messkolben werden etwa 500 ml Wasser mit 50 ml konzentrierter Salzsäure (5.2.2) und 50 ml konzentrierter Phosphorsäure (5.2.20) versetzt. Die Lösung wird abgekühlt, anschließend mit Wasser zur Marke aufgefüllt und gründlich gemischt.

5.2.91 Calciumstammlösung

In ein 600-ml-Becherglas werden (11,25 ± 0,01) g Calciumcarbonat (5.2.54) eingewogen. 100 ml Wasser werden hinzugegeben. Das Calciumcarbonat wird durch vorsichtiges Versetzen mit 25 ml konzentrierter Salzsäure (5.2.2) in Lösung gebracht. Nach Abschluss der Reaktion wird die Lösung langsam zum Sieden gebracht, um das gelöste Kohlenstoffdioxid zu verkochen. Die Lösung wird abgekühlt und unter Nachspülen mit Wasser in einen 1 000-ml-Messkolben überführt, wobei das Becherglas mit Wasser gespült wird, und es wird mit Wasser zur Marke aufgefüllt und gründlich gemischt.

5.2.92 Alkalistammlösung (Alternativverfahren)

In einem 1 000-ml-Messkolben werden (0,254 2 ± 0,000 5) g Natriumchlorid (5.2.38) und (0,190 7 ± 0,000 5) g Kaliumchlorid (5.2.39) in Wasser gelöst und es wird zur Marke aufgefüllt.

ANMERKUNG Diese Lösungen können gebrauchsfertig bezogen werden.

5.2.93 Caesiumchlorid (CsCl)

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

5.2.95 Pufferlösung

50 g Caesiumchlorid (5.2.93) und 250 g Aluminiumnitrat (5.2.94) werden in Wasser gelöst und zu 1 000 ml verdünnt.

ANMERKUNG Diese Lösungen können gebrauchsfertig bezogen werden.

5.2.96 Reagens zur Bestimmung des Gesamt-Carbonatgehaltes

1,50 g Kupfer(I)-chlorid und 2,50 g Kupferchlorid werden in 350 ml verdünnter Salzsäure (1 + 9) (5.2.6) gelöst.

5.2.97 Tetrafluoroborsäure, (HBF_4 , Massenanteil in Prozent: ≥ 38)

5.2.98 Weinsäure (C₄H₆O₆) in Lösung, 1 %

1,00 g Weinsäure werden in 99 g entmineralisiertem Wasser gelöst. Um Schimmelbildung in der Lösung zu verhindern, könnten einige mg Quecksilber(II)-iodid hinzugegeben werden.

5.2.99 Oxalsäure (C₂H₂O₄) in Lösung, 10 %

10,0 g Oxalsäure werden in 90,0 g entmineralisiertem Wasser gelöst.

5.2.100 Ascorbinsäure (C₂H₂O₄) in Lösung, 2,8 %

2,8 g Ascorbinsäure werden in 97,2 g entmineralisiertem Wasser gelöst. Um Schimmelbildung in der Lösung zu verhindern, könnten einige mg Quecksilber(II)-iodid hinzugegeben werden.

5.2.101 Aceton (C₃H₆O)

5.3 Prüfeinrichtung

5.3.1 Waage(n), mit einer Genauigkeit von $\pm 0,0005$ g

5.3.2 Tiegel

5.3.2.1 Porzellan- und/oder Platintiegel

von 20 ml bis 25 ml Inhalt.

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

5.3.2.2 Deckel,

für die Tiegel (5.3.2.1) geeignete Deckel, die bei Bedarf zu verwenden sind.

5.3.3 Tiegelunterlage(n) aus feuerfestem keramischem Material

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

5.3.4 Porzellanschale,

von etwa 200 ml Inhalt.

5.3.5 Elektroofen/-öfen,

mit natürlicher Belüftung, einstellbar auf folgende Temperaturen: $(500 \pm 10)^\circ\text{C}$, $(950 \pm 25)^\circ\text{C}$ und $(1175 \pm 25)^\circ\text{C}$.

5.3.6 Labortrockenschrank/-schränke,

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

5.3.7 Exsikkator(en),

mit getrocknetem Magnesiumperchlorat (Mg(ClO₄)₂) oder Silicagel.

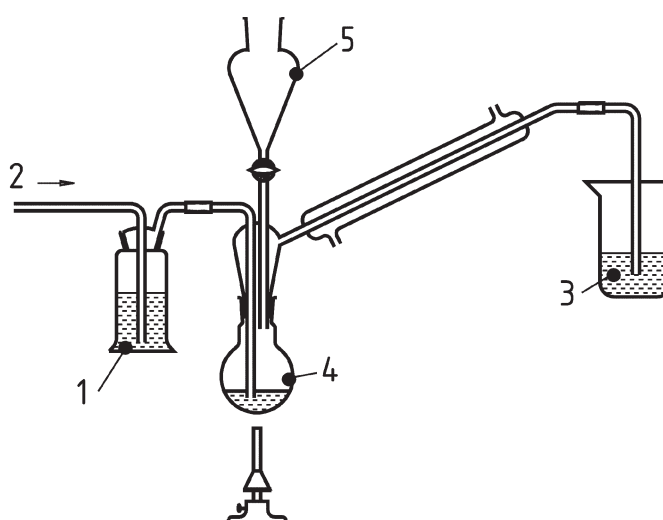
Wird ein Silicagel mit Feuchtigkeitsindikator verwendet, wird ein schadstofffreier Indikator empfohlen.

5.3.8 Kugelkühler

5.3.9 Gerät zur Bestimmung des Sulfidgehalts

Ein typisches Gerät ist in Bild 1 dargestellt. Dem Gerät darf eine Woulfe'sche Flasche zur Regulierung des Gasstroms vorgeschaltet werden.

Die Schlauchverbindungen müssen aus schwefelfreiem Material bestehen (Polyvinylchlorid, Polyethylen usw.).



Legende

- 1 Bleiacetatlösung (5.2.49)
- 2 Luft, Stickstoff oder Argon
- 3 ammoniakalische Zinksulfatlösung (5.2.48)
- 4 Reaktionskolben
- 5 Tropftrichter

Bild 1 — Typisches Gerät zur Bestimmung des Sulfids

5.3.10 Photometer,

zur Messung der Extinktion einer Lösung bei etwa 525 nm, 815 nm und 810 nm.

5.3.11 Photometerküvetten

5.3.12 Gerät zur Messung der Extinktion

einer Lösung in einem Titrationsbecher unter Rühren bei 520 nm und 620 nm.

5.3.13 Magnetrührer und Rührstab,

z. B. Magnetrührstab mit einem inerten PTFE-ummantelten Stab.

5.3.14 Verdampfungsgerät,

einstellbar auf (105 ± 5) °C, z. B. Wasserbad oder Heizplatte.

5.3.15 Sandbad oder Heizplatte,

einstellbar auf etwa 400 °C.

5.3.16 Aschefreie Papierfilter

Aschefreie Papierfilter mit einem mittleren Porendurchmesser von etwa 2 µm werden als feinporig, mit einem mittleren Porendurchmesser von etwa 7 µm als mittelporig und mit einem mittleren Porendurchmesser von etwa 20 µm als grobporig bezeichnet.

5.3.17 Volumenmessgeräte aus Glas

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

5.3.18 Gerät und Zubehör zur Bestimmung des pH-Wertes

5.3.18.1 pH-Messgerät,

mit einer Messgenauigkeit von $\pm 0,05$.

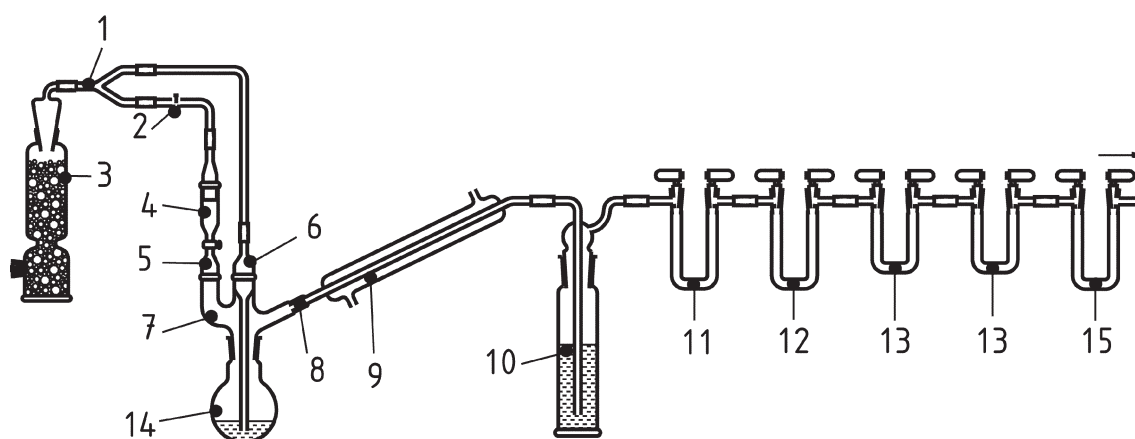
5.3.18.2 pH-Indikatorpapier,

das die Bestimmung des pH-Werts im Bereich 0 bis 14 möglich ist.

5.3.19 Gerät zur Bestimmung des Gesamt-Carbonatgehaltes (Referenzverfahren)

Bild 2 zeigt ein typisches Gerät, das entweder mit einem zylindrischen Druckbehälter, einer kleinen elektrischen Pumpe oder mit einer passenden Ansaugvorrichtung versehen sein kann, die für einen gleichmäßigen Gas- bzw. Luftstrom sorgt. Das in das Gerät eintretende Gas (Luft oder Stickstoff) wird zuvor von Kohlenstoffdioxid befreit, indem es zunächst durch ein Absorptionsrohr oder einen Trockenturm geleitet wird, in dem sich das Absorptionsmittel für Kohlenstoffdioxid (5.2.87) befindet. Das Gerät besteht aus einem 100-ml-Destillationskolben (14) mit dreiarmligem Aufsatz. Anschluss 5 ist mit einem Tropftrichter (4), Anschluss 6 mit einem Verbindungsrohr und Anschluss 8 mit einem Wasserkühler verbunden. Der Trichter an 5 und das Verbindungsrohr an 6 sind durch ein Y-Stück (1) miteinander verbunden, wobei das kohlenstoffdioxidfreie Gas durch die Verwendung einer Mohr'schen Schelle (2) entweder durch das Verbindungsrohr oder durch den Trichter strömen kann.

Nach dem Kühler (9) wird das Gas durch konzentrierte Schwefelsäure (5.2.16) (10), dann durch Absorptionsrohre, die Absorptionsmittel für Schwefelwasserstoff (5.2.85) (11) und Absorptionsmittel für Wasser (5.2.86) (12) enthalten, und danach durch zwei Absorptionsrohre (13) geleitet, die je zu drei Vierteln mit dem Absorptionsmittel für Kohlenstoffdioxid (5.2.87) und zu einem Viertel mit dem Absorptionsmittel für Wasser (5.2.86) gefüllt sind. Das Absorptionsmittel für Kohlenstoffdioxid (5.2.87) wird in Bezug auf den Gasstrom vor das Absorptionsmittel für Wasser (5.2.86) gefüllt. Den Absorptionsrohren (13) wird ein zusätzliches Absorptionsrohr (15) nachgeschaltet, das ebenfalls die Absorptionsmittel für Kohlenstoffdioxid und Wasser enthält, um das zweite Absorptionsrohr (13) vor dem Eindringen von Kohlenstoffdioxid und Wasser aus der Luft zu schützen.



Legende

- | | |
|--|--|
| 1 Y-Stück | 9 Kühler |
| 2 Mohr'sche Schelle | 10 Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure (5.2.16) |
| 3 Absorptionsturm mit Absorptionsmittel für Kohlenstoffdioxid (5.2.87) | 11 Absorptionsrohr mit Absorptionsmittel für Schwefelwasserstoff (5.2.85) |
| 4 Tropftrichter | 12 Absorptionsrohr mit Absorptionsmittel für Wasser (5.2.86) |
| 5 Anschluss des Tropftrichters | 13 Absorptionsrohre mit Absorptionsmittel für Kohlenstoffdioxid (5.2.87) und Wasser (5.2.86) |
| 6 Anschluss des Verbindungsrohres | 14 100-ml-Destillationskolben |
| 7 dreiarmiger Aufsatz | 15 Absorptionsrohre mit Absorptionsmittel für Kohlenstoffdioxid (5.2.87) und Wasser (5.2.86) |
| 8 Anschluss des Wasserkühlers | |

Bild 2 — Typisches Gerät zur Bestimmung des Gesamt-Carbonatgehaltes (Referenzverfahren)

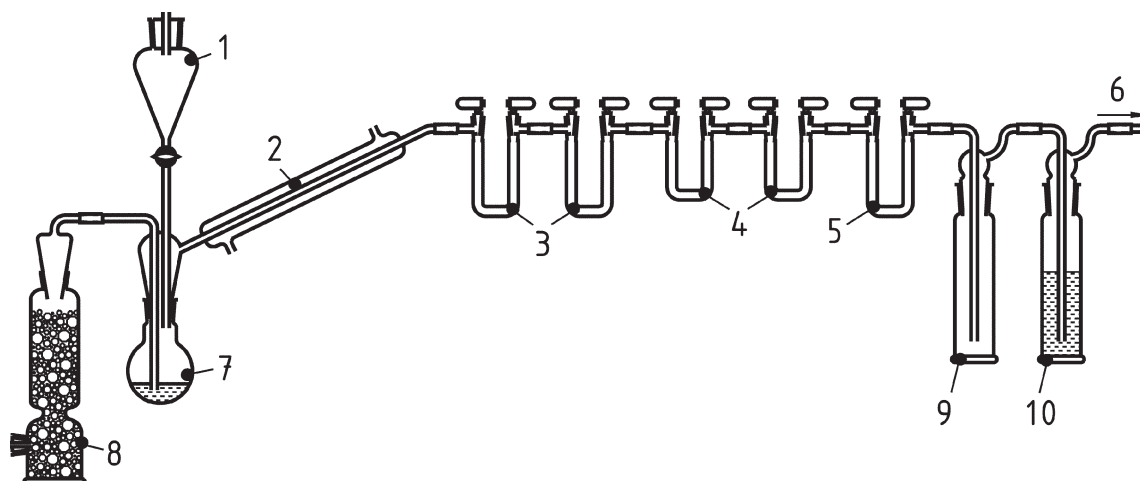
Die zu wägenden Absorptionsrohre (13) dürfen z. B. annähernd folgende Maße haben:

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

5.3.20 Gerät zur Bestimmung des Gesamt-Carbonatgehaltes (Alternativverfahren)

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

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



Legende

- | | |
|---|---|
| 1 Tropftrichter für verdünnte Schwefelsäure (1 + 4) (5.2.18) | 6 zur Vakuumpumpe |
| 2 Kühler | 7 100-ml-Destillationskolben |
| 3 Absorptionsrohre mit Absorptionsmittel für Wasser (5.2.86) | 8 Absorptionsturm mit Absorptionsmittel für Kohlenstoffdioxid (5.2.87) |
| 4 Absorptionsrohre mit Absorptionsmittel für Kohlenstoffdioxid (5.2.87) und Wasser (5.2.86) | 9 Waschflasche, leer |
| 5 Absorptionsrohre mit Absorptionsmittel für Kohlenstoffdioxid (5.2.87) und Wasser (5.2.86) | 10 Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure (5.2.16) oder Paraffin |

Bild 3 — Typisches Gerät zur Bestimmung des Gesamt-Carbonatgehaltes (Alternativverfahren)

5.3.21 Gerät zur Bestimmung des Gesamt-Carbonatgehaltes: Calcimeter nach Dietrich-Frühling (Alternativverfahren)

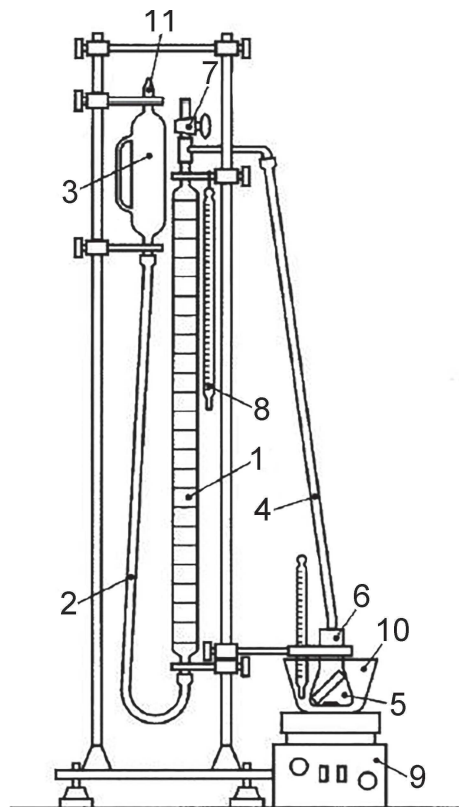
Ein typisches Gerät ist in Bild 4 dargestellt. Es besteht aus einer eingespannten Bürette (1) mit Klasse-A-Skalenteilung, die mit verdünnter Salzsäure (1 + 9) (5.2.6) gefüllt und am unteren Ende mit einem flexiblen säurebeständigen Schlauch (2) mit einem Behälter (3) verbunden ist, der von einer senkrecht verschiebbaren Stativklemme gehalten wird. Das obere Ende der graduierten Bürette ist mit einem flexiblen säurebeständigen Schlauch (4) mit einem Kolben (5) mit luftdicht schließendem Stopfen mit Bohrung (6) (vorzugsweise Kolben mit geschliffenem Rand und Silikonkautschukstopfen verwenden) verbunden.

Am gleichen Ende ist die Bürette (1) über einen Vakuumanschluss (7) außerdem mit der Atmosphäre verbunden.

Beim Zusammenfügen eines neuen Gerätes ist es erforderlich, das Gerät erneut zu konditionieren, wenn die Manometerflüssigkeit ausgetauscht wurde oder wenn die Manometerflüssigkeit mit der Atmosphäre in Kontakt war, während das Gerät mehr als 3 h nicht benutzt wurde.

In diesem Fall ist eine Reihe von 3 bis 4 CO₂-Freisetzungen von 70 % bis 100 % des Volumens der graduierten Bürette mit einer Pause von jeweils 2 min zwischen den einzelnen Freisetzungen durchzuführen.

Nach Beendigung der Reihe der CO₂-Freisetzungen sind sowohl zur Konditionierung als auch für die Messungen die drei Punkte, an denen der Kontakt mit der Atmosphäre möglich ist (6, 7 und 11) zu schließen, die Füllstände in 1 und 3 annähernd anzugleichen und das Gerät in diesem Zustand zu belassen, wenn es nicht benutzt wird.



Legende

- 1 eingespannte Bürette
- 2 flexibler Schlauch
- 3 Behälter
- 4 flexibles Rohr
- 5 Kolben
- 6 Stopfen mit Bohrung
- 7 Vakuumanschluss
- 8 Thermometer
- 9 Magnetrührer
- 10 Wasserbad
- 11 Stopfen für das Gerät in unbenutztem Zustand

Bild 4 — Typisches Calcimeter nach Dietrich-Frühling zur Bestimmung des Gesamt-Carbonatgehaltes (Alternativverfahren)

5.3.22 Flammenphotometer

Hinreichend konstant und in der Lage, die Intensität des von der Flamme ausgesendeten Lichtes mit einer Genauigkeit der Wellenlänge von ± 1 nm zu messen. Um eine Störung der Bestimmung durch Erdalkalien zu vermeiden, muss das Flammenphotometer mit einer Propan-Luft- oder Butan-Luft-Flamme mit verhältnismäßig niedriger Temperatur betrieben werden.

5.3.23 Platinschale

5.3.24 Papierfilter,

mittelporig, in heißem Wasser vorgewaschen.

5.3.25 Rührstab,

flusssäurebeständig, z. B. aus Platin.

5.3.26 Oberflächenverdampfer,

mit dem die Eindampfung von Proben in wässriger Lösung zur Trockne möglich ist.

5.3.27 Potentiometer,

mit einer Messgenauigkeit von ± 1 mV.

5.3.28 Chloridionenselektive Elektrode,

kristalline Festkörperelektrode mit Membran. Die Membran besteht aus einem festphasigen Salz eines Silber-sulfids/Silberchlorids (Ag_2S / AgCl).

5.3.29 Referenzelektrode,

Silberchloridelektrode oder eine andere Referenzelektrode.

ANMERKUNG Eine Referenzelektrode kann sich jedoch auch in der chloridionenselektiven Elektrode (5.3.28) befinden. Dies wird als „kombinierte Elektrode“ bezeichnet.

5.3.30 Infrarotspektrometer zur Bestimmung des Gesamt-Carbonatgehaltes

5.3.31 Erlenmeyerkolben (PTFE),

geringe Siliciumdioxid-Blindwerte und beständig gegenüber Kaliumhydroxidlösung.

5.3.32 Membranfilter,

z. B. Celluloseacetat mit einem mittleren Porendurchmesser von $0,8 \mu\text{m}$.

5.4 Durchführung der Analyse

5.4.1 Bestimmung des Glühverlustes

5.4.1.1 Kurzbeschreibung

Der Glühverlust wird durch Glühen in oxidierender Atmosphäre bestimmt. Durch Glühen der Probe an Luft bei $(950 \pm 25)^\circ\text{C}$ werden Kohlenstoffdioxid und Wasser abgeschieden und gegebenenfalls vorhandene oxidierbare Bestandteile bis zu einem gewissen Grad oxidiert. Eine Korrektur um den Einfluss dieser Oxidation auf den Glühverlust ist beschrieben. Der Fehler aufgrund der Oxidation metallischen Eisens, zweiwertigen Eisens oder zweiwertigen Mangans gilt in der Regel als vernachlässigbar und es wird nur die Korrektur für die Oxidation von Sulfiden vorgenommen (siehe 5.4.1.4).

5.4.1.2 Durchführung

In einen zuvor geglühten und tarierten Tiegel wird $(1,00 \pm 0,05)$ g Zement (m_7) auf $\pm 0,0005$ g eingewogen. Der bedeckte Tiegel ist in den auf $(950 \pm 25)^\circ\text{C}$ geregelten Elektroofen (5.3.5) einzubringen. Nach 5 min Erwärmen ist der Deckel zu abzunehmen und der Tiegel weitere 10 min im Ofen zu belassen. Den Tiegel in einem Exsikkator auf Raumtemperatur abkühlen lassen. Anschließend ist die Massenkonzanz (m_8) nach 5.1.2 zu bestimmen.

ANMERKUNG Bei sulfidhaltigen Zementen kann eine genauere Bestimmung des Glühverlustes erfolgen, indem der Sulfatgehalt vor und nach dem Glühen bestimmt wird. Die für diese Zementarten zutreffende Korrektur ist 5.4.1.4 zu entnehmen.

5.4.1.3 Berechnung und Angabe der Ergebnisse

Der unkorrigierte Glühverlust L wird in Prozent nach folgender Gleichung berechnet:

$$L = \frac{m_7 - m_8}{m_7} \times 100 \quad (9)$$

Dabei ist

m_7 die Masse der Probe, in Gramm;

m_8 die Masse der geglühten Probe, in Gramm.

5.4.1.4 Korrektur der Sauerstoffaufnahme durch Sulfidoxidation

Die Korrektur der Sauerstoffaufnahme durch Sulfidoxidation, die während der Bestimmung des Glühverlustes eintritt, wird durch Ermittlung des mit dem Sulfidgehalt aufgenommenen Sauerstoffs nach 5.4.5 berechnet.

korrigierter Glühverlust (L_c) = unkorrigierter Glühverlust (L) + $1,995 \times S^2$.

Bei der Bestimmung des vor dem Glühen vorhandenen Sulfatgehaltes SO_3 (vor dem Glühen) und nach dem Glühen SO_3 (nach dem Glühen) wird der Glühverlust wie folgt korrigiert:

SO_3 (nach dem Glühen) – SO_3 (vor dem Glühen) = SO_3 aus Sulfidoxidation;

Sauerstoffaufnahme = $0,8 \times (SO_3 \text{ aus Sulfidoxidation})$ = Korrektur;

korrigierter Glühverlust = unkorrigierter Glühverlust (L) + Sauerstoffaufnahme.

Dabei sind alle Werte in a), b) und c) in Prozent ausgedrückt, bezogen auf die Ausgangsmasse(n) der Probe(n) vor dem Glühen.

Alle vorgenommenen Korrekturen müssen im Prüfbericht angegeben werden.

Die Korrektur der Sauerstoffaufnahme durch Sulfidoxidation, die während der Bestimmung des Glühverlustes eintritt, wird durch Ermittlung des mit dem Sulfidgehalt aufgenommenen Sauerstoffs nach 5.4.5 berechnet.

korrigierter Glühverlust (L_c) = unkorrigierter Glühverlust (L) + $1,995 \times S^2$.

Bei der Bestimmung des vor dem Glühen vorhandenen Sulfatgehaltes SO_3 (vor dem Glühen) und nach dem Glühen SO_3 (nach dem Glühen) wird der Glühverlust wie folgt korrigiert:

1 SO_3 (nach dem Glühen) – SO_3 (vor dem Glühen) = SO_3 aus Sulfidoxidation;
2 Sauerstoffaufnahme = $0,8 \times (SO_3 \text{ aus Sulfidoxidation})$ = Korrektur; 3 korrigierter
Glühverlust = unkorrigierter Glühverlust (L) + Sauerstoffaufnahme; dabei sind alle Werte in a), b) und c) in Prozent ausgedrückt, bezogen auf die Ausgangsmasse(n) der Probe(n) vor dem Glühen.

Alle vorgenommenen Korrekturen müssen im Prüfbericht angegeben werden.

5.4.1.5 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision

Die Wiederholstandardabweichung beträgt 0,04 %.

Die Vergleichstandardabweichung beträgt 0,08 %.

5.4.2 Bestimmung des Sulfats

5.4.2.1 Kurzbeschreibung

Die Sulfationen des Zements werden durch Salzsäure gelöst und bei einem pH-Wert von 1,0 bis 1,5 mit einer Bariumchloridlösung gefällt. Das Ausfällen des Bariumsulfats erfolgt in der Siedehitze.

Die Bestimmung wird gravimetrisch durchgeführt; der Sulfatgehalt wird als SO₃ angegeben.

5.4.2.2 Durchführung

(1,00 ± 0,05) g Zement (m_9) werden auf ±0,000 5 g in ein 250-ml-Becherglas eingewogen und es werden 90 ml Wasser hinzugegeben. Unter kräftigem Rühren wird das Gemisch mit 10 ml konzentrierter Salzsäure (5.2.2) versetzt. Die Lösung wird vorsichtig erhitzt und die Probe mit dem abgeflachten Ende eines Glasstabs so lange zerstoßen, bis sich der Zement vollständig zersetzt hat. Die Lösung wird 15 min bei einer Temperatur dicht unterhalb des Siedepunkts digerieren gelassen.

Der Rückstand wird durch einen aschefreien mittelporigen Papierfilter (5.3.16) in ein 400-ml-Becherglas filtriert. Er wird so lange mit heißem Wasser gewaschen, bis keine Chloridionen mehr vorhanden sind, was mit Silbernitratlösung (5.1.3) überprüft wird.

Die Lösung wird auf etwa 250 ml verdünnt; wenn es erforderlich ist, wird sie mit verdünnter Salzsäure (1 + 11) (5.2.7) oder verdünntem Ammoniumhydroxid (1 + 16) (5.2.29) auf einen pH-Wert von 1,0 bis 1,5 eingestellt (siehe Anmerkung 1).

ANMERKUNG 1 Wenn die Lösung einen sehr niedrigen oder sehr hohen pH-Wert aufweist, kann mehr konzentrierte Salzsäurelösung (5.2.2 oder 5.2.5) oder Ammoniumhydroxidlösung (5.2.27 oder 5.2.28) verwendet werden.

Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und 5 min kochen gelassen. Es wird geprüft, ob die Lösung klar ist; falls dies nicht der Fall ist, ist die Bestimmung mit einer neuen Probe zu wiederholen. Der siedenden Lösung werden unter kräftigem Rühren 10 ml Bariumchloridlösung (5.2.42) zugetropft, die zuvor fast zum Sieden erhitzt worden ist. Danach wird die Temperatur der Lösung weitere 30 min etwas unterhalb der Siedetemperatur gehalten; dabei ist sicherzustellen, dass das Volumen der Lösung stets zwischen 225 ml und 250 ml beträgt. Anschließend bleibt das abgedeckte Becherglas 12 h bis 24 h bei Raumtemperatur stehen, bevor die Filtration durchgeführt wird.

Die Ausfällung wird durch einen aschefreien feinporigen Papierfilter (5.3.16) filtriert und mit siedendem Wasser gewaschen, bis keine Chloridionen mehr vorhanden sind, was mit Silbernitratlösung (5.1.3) überprüft wird.

Anschließend wird bei (950 ± 25) °C zur Massenkonstanz (5.1.2) (m_{10}) geglüht (5.1.1).

ANMERKUNG 2 Im Allgemeinen reicht eine Glühdauer von 15 min aus, um die Massenkonstanz zu erreichen.

5.4.2.3 Berechnung und Angabe der Ergebnisse

Der Sulfatgehalt, ausgedrückt als SO₃, wird in Prozent nach folgender Gleichung berechnet:

$$SO_3 = \frac{m_{10} \times 0,343 \times 100}{m_9} = 34,3 \times \frac{m_{10}}{m_9} \quad (10)$$

Dabei ist

m_9 die Masse der Probe, in Gramm;

m_{10} die Masse an Bariumsulfat, in Gramm.

5.4.2.4 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision

Die Wiederholstandardabweichung beträgt 0,07 %.

Die Vergleichstandardabweichung beträgt 0,08 %.

5.4.3 Bestimmung des in Salzsäure und Natriumcarbonat unlöslichen Rückstands

5.4.3.1 Kurzbeschreibung

Bei diesem Verfahren wird der unlösliche Rückstand von Zement durch Zugabe von verdünnter Salzsäure erhalten, um ein Ausfallen von löslichem Siliciumdioxid weitgehend zu vermeiden. Der mit diesem Verfahren erhaltene Rückstand wird mit siedender Natriumcarbonatlösung behandelt, um Spuren ausgefallenen Siliciumdioxids zu lösen. Nach dem Glühen wird der Rückstand gravimetrisch bestimmt.

5.4.3.2 Durchführung

In ein 250-ml-Becherglas wird $(1,00 \pm 0,05)$ g Zement auf $\pm 0,0005$ g eingewogen (m_{11}) und mit 90 ml Wasser und unter kräftigem Rühren mit 10 ml konzentrierter Salzsäure (5.2.2) versetzt.

Die Lösung wird vorsichtig erhitzt und die Probe mit dem abgeflachten Ende eines Glasstabs so lange zerstoßen, bis sich der Zement vollständig zersetzt hat. Die Lösung wird 15 min bei einer Temperatur dicht unterhalb des Siedepunkts digerieren gelassen.

Der Rückstand wird durch einen aschefreien mittelporigen Papierfilter (5.3.16) filtriert und mit heißem, fast siedendem Wasser gründlich gewaschen. Der aschefreie Papierfilter und sein Inhalt werden in das Becherglas zurückgegeben, in dem die Reaktion erfolgt ist, mit 100 ml Natriumcarbonatlösung (5.2.46) versetzt und etwa 30 min sieden gelassen. Danach wird durch einen aschefreien mittelporigen Papierfilter filtriert, mit fast siedendem Wasser gewaschen und anschließend viermal mit heißer verdünnter Salzsäure (1 + 19) (5.2.8) bis zu einem mittels Indikatorpapier (5.3.18.2) bestimmten pH-Wert von <2 und danach mit fast siedendem Wasser gewaschen, bis keine Chloridionen mehr vorhanden sind, was mit Silbernitratlösung (5.1.3) überprüft wird.

ANMERKUNG 1 Wenn das Filtrat getrübt ist, wird nochmals durch einen aschefreien feinporigen Papierfilter filtriert und gründlich mit heißem Wasser gewaschen. Die beiden Rückstände auf den aschefreien Papierfiltern werden vereint und gegläht. Bleibt trotzdem eine Trübung des Filtrats bestehen, kann ihre Auswirkung auf den unlöslichen Rückstand vernachlässigt werden.

Anschließend wird bei (950 ± 25) °C zur Massenkonzanz (5.1.2) (m_{12}) gegläht (5.1.1).

ANMERKUNG 2 Im Allgemeinen reicht eine Glühdauer von 30 min aus, um die Massenkonzanz zu erreichen.

5.4.3.3 Berechnung und Angabe der Ergebnisse

Der Gehalt an unlöslichem Rückstand wird in Prozent nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{Unlöslicher Rückstand} = \frac{m_{12}}{m_{11}} \times 100 \quad (11)$$

Dabei ist

m_{11} die Masse der Probe, in Gramm;

m_{12} die Masse des geglähten unlöslichen Rückstands, in Gramm.

5.4.3.4 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision

Die Wiederholstandardabweichung beträgt 0,04 %.

Die Vergleichstandardabweichung beträgt 0,06 %.

5.4.4 Bestimmung von reaktivem Siliciumdioxid

5.4.4.1 Kurzbeschreibung

Dieses Verfahren beruht auf der Lösung von reaktiven Siliciumdioxidphasen durch die Behandlung mit einer Salzsäurelösung zu Beginn. Der durch diese Behandlung erhaltene Rückstand wird anschließend mit siedender Kaliumhydroxidlösung behandelt. Nach dem Glühen wird der Rückstand gravimetrisch bestimmt.

Der reaktive Siliciumdioxidgehalt kann mittels Analyse des Gesamtgehaltes an Siliciumdioxid der Probe sowie des Siliciumdioxidgehaltes des unlöslichen Rückstandes (5.4.4.2) bestimmt werden (z. B. mittels Röntgenfluoreszenzanalyse nach Abschnitt 5). Der reaktive Siliciumdioxidgehalt könnte auch direkt in der Salzsäurelösung und in der Kaliumhydroxidlösung bestimmt werden, die zur Bestimmung des unlöslichen Rückstandes (5.5.8) genutzt wurden.

5.4.4.2 Bestimmung des in Salzsäure und Kaliumhydroxid unlöslichen Rückstands

5.4.4.2.1 Durchführung

In eine Porzellanschale (5.3.4) wird $(1,00 + 0,05)$ g Zement (m_{13}) auf $\pm 0,000$ 5 g eingewogen, mit 25 ml Wasser versetzt und mit einem Glasstab fein verteilt. Danach werden 40 ml konzentrierter Salzsäure (5.2.2) zugegeben. Die Lösung wird vorsichtig erhitzt und die Probe mit dem abgeflachten Ende eines Glasstabs so lange zerstoßen, bis sich der Zement vollständig zersetzt hat. Danach wird das Gemisch in einem Verdampfungsgerät (Wasserbad) (5.3.14) zur Trockne eingedampft. Dies wird zweimal mit je 20 ml konzentrierter Salzsäure (5.2.2) wiederholt.

Der Rückstand aus der dritten Verdampfung wird mit 100 ml verdünnter Salzsäure (1 + 3) (5.2.5) versetzt. Anschließend wird erneut erhitzt, durch einen aschefreien feinporigen Papierfilter (5.3.16) filtriert und mit fast siedendem Wasser gewaschen, bis keine Chloridionen mehr vorhanden sind, was mit Silbernitratlösung (5.1.3) überprüft wird.

Der aschefreie Papierfilter und sein Inhalt werden in einen 250-ml-Erlenmeyerkolben mit Kugelkühler (5.3.8) überführt und mit 100 ml Kaliumhydroxidlösung (5.2.47) versetzt. Das Gemisch bleibt 16 h bei Raumtemperatur stehen. Danach wird es zum Sieden erhitzt und 4 h unter Rückfluss sieden gelassen.

Das Gemisch wird anschließend durch einen aschefreien mittelporigen Papierfilter (5.3.16) filtriert und zunächst mit Wasser, dann mit 100 ml verdünnter Salzsäure (1 + 9) (5.2.6) und danach mit nahezu siedendem Wasser gewaschen, bis keine Chloridionen mehr vorhanden sind, was mit Silbernitratlösung (5.1.3) überprüft wird.

Anschließend wird bei (950 ± 25) °C zur Massenkonstanz (5.1.2) (m_{14}) geglüht (5.1.1).

ANMERKUNG 1 Im Allgemeinen reicht eine Glühdauer von 30 min aus, um die Massenkonstanz zu erreichen.

ANMERKUNG 2 Zur direkten Bestimmung des reaktiven Siliciumdioxids mittels UV/VIS-Spektroskopie ist das vorstehend beschriebene Verfahren bis zum Schritt des Aufschlusses mit der Salzsäure und der Kaliumhydroxidlösung anzuwenden und anschließend sind folgende Schritte durchzuführen:

Zur Bestimmung des gelösten Siliciumdioxids direkt in der Lösung ist es wichtig, die Verwendung von Glasgeräten in der Salzsäurelösung und während des Aufschluss- und Analyseverfahrens mit Kaliumhydroxidlösung zu vermeiden. Um die Verunreinigung der Probe zu vermeiden, ist ein PTFE-Erlenmeyerkolben (5.3.31) zu verwenden, die vorsichtig zu erwärmen sind, um die PTFE-Kolben nicht zu zerstören. Der aschefreie Papierfilter und sein Inhalt werden in einen 250-ml-PTFE-Erlenmeyerkolben mit Kugelkühler (5.3.8) überführt und mit 100 ml Kaliumhydroxidlösung (5.2.47) versetzt. Das Gemisch bleibt 16 h bei Raumtemperatur stehen. Danach wird es zum Sieden erhitzt und 4 h unter Rückfluss sieden gelassen. Anschließend wird es abkühlen gelassen, durch einen Membranfilter (5.3.31) filtriert und mit Wasser auf ein Volumen von etwa 400 ml gespült. Das Filtrat wird in einen 500-ml-Messkolben überführt und auf ein Volumen von 500 ml (V_1) aufgefüllt. Dieses Filtrat

wird mit dem in 5.4.4.3.2 beschriebenen Verfahren analysiert. Eine Bestimmung des unlöslichen Rückstandes ist nicht erforderlich, wenn das lösliche Siliciumdioxid mittels UV/VIS-Spektroskopie direkt bestimmt wird.

5.4.4.2.2 Berechnung und Angabe der Ergebnisse

Der Gehalt an unlöslichem Rückstand wird in Prozent nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{unlöslicher Rückstand} = \frac{m_{14}}{m_{13}} \times 100 \quad (12)$$

Dabei ist

m_{13} die Masse der Probe, in Gramm;

m_{14} die Masse des geglühten unlöslichen Rückstands, in Gramm.

5.4.4.2.3 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision

Die Wiederholstandardabweichung beträgt 0,15 %.

Die Vergleichstandardabweichung beträgt 0,18 %.

5.4.4.3 Berechnung des reaktiven Siliciumdioxids auf der Grundlage des Siliciumdioxid-Gesamtgehaltes und Siliciumdioxid-Gehaltes des unlöslichen Rückstandes

5.4.4.3.1 Allgemeines

$$\text{reaktives SiO}_2 = \text{SiO}_{2,\text{total}} - \text{SiO}_{2,\text{unlöslich}} \times \left(\frac{\text{unlöslicher Rückstand}}{100} \right)$$

Dabei ist

$\text{SiO}_{2,\text{total}}$ der prozentuale Anteil an SiO_2 , der in der Ausgangsprobe bestimmt wurde (trocken);

$\text{SiO}_{2,\text{insoluble}}$ der prozentuale Anteil an SiO_2 , der in dem unlöslichen Rückstand bestimmt wurde (5.4.4.2);

unlöslicher Rückstand der nach 5.4.4.2 bestimmte unlösliche Rückstand.

Die direkte Bestimmung des reaktiven Siliciumdioxidgehaltes mittels UV/VIS-Spektroskopie erfolgt bei 810 nm.

5.4.4.3.2 Erstellen der Bezugskurve

Die in Tabelle 4 angegebenen Volumina der Siliciumdioxid-Bezugslösungen werden aus einer Bürette in 50-ml-Polyethylenbechergläser gegeben. Es werden 2 ml 1%ige Weinsäure (5.2.98), 2 ml Aceton (5.2.101) und (2) ml Molybdatlösung hinzugegeben (5.2.55.2). Die Messkolben werden mit entmineralisiertem Wasser auf etwa 40 ml aufgefüllt und 30 min bei 30 °C im Wasserbad temperiert. Es werden 2 ml Oxalsäurelösung (5.2.99) und unverzüglich 2 ml Ascorbinsäure (5.2.100) hinzugegeben, auf 50 ml aufgefüllt und auf 30 °C erwärmt; diese Temperatur wird 30 min beibehalten.

Nach Ablauf der Zeit werden die Kalibrierstandards unverzüglich bei 810 nm ohne vorheriges Abkühlen gemessen.

Tabelle 4 — Bezugslösungen für lösliches Siliciumdioxid

	Blindlösung	1	2	3	4	5	6
Menge der Standardlösung (ml)	0	0,25	0,625	1,25	2,5	6,25	12,5
SiO ₂ -Konzentration (mg/l)	0	0,1	0,25	0,5	1,0	2,5	5,0
Reaktives Siliciumdioxid (%) ^a	0	1,25	3,125	6,25	12,5	31,25	62,5
^a Der in dieser Tabelle angegebene reaktive Siliciumdioxidgehalt ist nur dann gültig, wenn die Masse der Probe genau 1,000 g beträgt und wenn die Verdünnungen genau der vorstehenden Beschreibung entsprechen. Wenn ein Schritt verändert wird, ist es erforderlich, die Ergebnisse individuell mit der Gleichung in 5.4.4.3.4 zu berechnen.							

5.4.4.3.3 Analyse der Proben

200 µl des Filtrats (5.4.4.2.1) (V_2) werden in einen Messkolben mit dem Volumen von 50 ml (V_3) überführt. Es werden 2 ml 1%ige Weinsäure (5.2.98), 2 ml Aceton (5.2.101) und (2) ml Molybdatlösung hinzugegeben (5.2.55.2). Die Messkolben werden mit entmineralisiertem Wasser auf etwa 40 ml aufgefüllt und 30 min bei 30 °C im Wasserbad temperiert. Es werden 2 ml Oxalsäurelösung (5.2.99) und unverzüglich 2 ml Ascorbinsäure (5.2.100) hinzugegeben, auf 50 ml aufgefüllt und auf 30 °C erwärmt; diese Temperatur wird 30 min beibehalten.

Nach Ablauf der Zeit werden die Messlösungen unverzüglich bei 810 nm ohne vorheriges Abkühlen gemessen.

5.4.4.3.4 Berechnung des reaktiven Siliciumdioxids auf der Grundlage der direkten Bestimmung mit UV/VIS-Spektroskopie

$$\text{reaktives SiO}_2 [\%] = \frac{(Abs - b) \times V_3 \times V_1}{a \times 10\,000 \times V_2 \times m_{15}}$$

Dabei ist

Abs die Extinktion (vom UV/VIS-Spektrometer angezeigter Wert);

a und b die Steigung und y der Achsenabschnitt der Bezugskurve ($y = a \cdot x + b$);

V_1 das Volumen des Messkolbens, in dem KOH-Filtrat filtriert wird, in ml;

V_2 das Volumen des KOH-Filtrats, das verdünnt und für die Messung vorbereitet wird, in ml;

V_3 das Volumen des Messkolbens der letzten Analyselösung, in ml;

m_{15} die Masse der Probe, in Gramm.

5.4.5 Bestimmung des Sulfids

5.4.5.1 Kurzbeschreibung

Die Zementprobe wird unter reduzierenden Bedingungen in Salzsäure gelöst. Dabei werden die Sulfide als Schwefelwasserstoff ausgetrieben und mit einem Gasstrom in eine ammoniakalische Zinksulfatlösung eingeleitet. Das ausgefällte Zinksulfid wird iodometrisch titriert.

5.4.5.2 Durchführung

Es ist das in 5.3.9 beschriebene Gerät zu verwenden. In einen 250-ml-Rundkolben mit Schliff und Stopfen wird $(1,00 \pm 0,05)$ g der Zementprobe (m_{15}) (siehe Anmerkung 1) auf $\pm 0,000\,5$ g eingewogen. Es werden etwa 2,5 g Zinn(II)-chlorid (5.2.34) und 0,1 g Chrom (5.2.25) hinzugegeben (siehe Anmerkung 2). Das Gemisch wird in 50 ml Wasser dispergiert. Der Kolben wird am Schliff des Tropftrichters befestigt. Das Einleitungsrohr, das in

das Becherglas taucht, das 15 ml ammoniakalische Zinksulfatlösung (5.2.48) und 285 ml Wasser enthält, wird an den Kühler angeschlossen. Danach wird der Gasstrom (Luft, Stickstoff oder Argon) angestellt und auf etwa 10 ml je Minute eingestellt. Anschließend wird der Gasstrom abgestellt. Aus dem Tropftrichter werden 50 ml verdünnter Salzsäure (1 + 1) (5.2.3) in den Kolben gegeben, wobei sichergestellt wird, dass ein Rest an Säure als Sperrflüssigkeit im Tropftrichter verbleibt. Der Gasstrom wird erneut angestellt, der Inhalt des Kolbens zum Sieden erhitzt und 10 min sieden gelassen. Das Einleitungsrohr wird von dem Gerät genommen. Es kann beim Titrieren als Rührstab dienen.

Es folgt die Abkühlung auf Raumtemperatur und unter Verwendung einer Pipette werden 10 ml der etwa 0,016 6-mol/l-Kaliumiodat-/iodid-Standardlösung (5.2.61) und (25) ml konzentrierter Salzsäure (5.2.2) hinzugegeben. Mit Natriumthiosulfatlösung (5.2.62) wird bis Hellgelb titriert. Danach werden 2 ml Stärkelösung (5.2.50) hinzugegeben und die Titration wird bis zum Umschlag von Blau nach Farblos fortgesetzt.

ANMERKUNG 1 Bei niedrigem Sulfidgehalt (<0,10 %) erhöht sich möglichst die Masse der Probe proportional.

ANMERKUNG 2 Die Zugabe von Chrom trägt zur Lösung von Pyrit (FeS₂) bei, der im Zement enthalten sein kann.

5.4.5.3 Berechnung und Angabe der Ergebnisse

Der Sulfidgehalt wird in Prozent nach folgender Gleichung berechnet:

$$S^{2-} = \frac{[(V_8 - F) - (V_9 - f) - 1,603 - 100]}{1\,000 - m_{15}} = 0,160\,3 - \frac{[(V_8 - F) - (V_9 - f)]}{m_{15}} \quad (13)$$

Dabei ist

V_8 das Volumen an Kaliumiodat-/iodid-Lösung, in Milliliter;

F der Faktor der Kaliumiodat-/iodid-Lösung;

V_9 das Volumen der zum Titrieren verwendeten Natriumthiosulfatlösung, in Milliliter;

f der Faktor der Natriumthiosulfatlösung;

m_{15} die Masse der Probe, in Gramm.

5.4.5.4 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision

Die Wiederholstandardabweichung beträgt 0,02 %.

Die Vergleichstandardabweichung beträgt 0,04 %.

5.4.6 Bestimmung des Mangans

5.4.6.1 Kurzbeschreibung

Das in der Probe enthaltene Mangan wird mit Kaliumperiodat zu Permanganat (MnO₄⁻) oxidiert. Die Extinktion der violetten Lösung wird bei 525 nm gemessen. Die Eisen(III)-ionen (Fe³⁺-Ionen) werden mit Phosphorsäure maskiert, die außerdem die Bildung von MnO₄⁻ begünstigt und die Farbe der Lösung stabilisiert.

5.4.6.2 Durchführung

In ein 250-ml-Becherglas werden 0,1 g bis 1,0 g Zement (m_{16}) auf ±0,000 5 g eingewogen. Das Gemisch wird in etwa 75 ml Wasser dispergiert. Das Gemisch wird umgerührt, vorsichtig mit 15 ml konzentrierter Salpetersäure (5.2.13) versetzt und in einem Laborabzug sieden gelassen, bis jeglicher vorhandene Schwefelwasserstoff vollständig ausgetrieben wurde und der Zement sich vollständig zersetzt hat.

E DIN EN 196-2:2024-09
prEN 196-2:2024 (D)

Für Mangangehalte von etwa 0,01 % wird eine Prüfmenge von etwa 1 g und die entsprechende Anpassung der Einwaage an die wahrscheinliche Mangankonzentration empfohlen.

Bei Zementen mit einem hohen unlöslichen Rückstand kann ein Schmelzaufschluss mit einer anderen Probe erforderlich sein, um die Probe vollständig zu lösen. Dazu wird das für die Bestimmung der Hauptbestandteile beschriebene Verfahren des Sinterns mit Natriumperoxid angewandt (siehe 5.5.2).

Das Gemisch wird durch einen mittelporigen Papierfilter (5.3.24) in ein 400-ml-Becherglas filtriert. Der Rückstand wird mit heißem Wasser gewaschen, bis die Filtratmenge 120 ml beträgt. Dieses Filtrat wird mit 10 ml konzentrierter Phosphorsäure (5.2.20) und nach Umschütteln mit 1,5 g Kaliumperiodat (5.2.36) versetzt. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt, bis die typische Rosafärbung des Permanganats erscheint. Falls die Färbung nicht auftritt, wird der Säuregehalt durch Zusatz einiger Tropfen konzentrierten Ammoniumhydroxids (5.2.26) vermindert. Nach Erscheinen der Färbung wird die Lösung noch 30 min schwach siedend gehalten. Nach dem Abkühlen wird der Inhalt des Becherglases in einen 200-ml-Messkolben überführt. Es wird auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt.

Die Extinktion der Lösung wird mit einem Photometer (5.3.10 und 5.3.11) bei einer Wellenlänge von etwa 525 nm gegen Wasser gemessen.

Die Extinktion ist mit drei Dezimalstellen aufzuzeichnen. Aus der für die verwendete Küvettschichtdicke maßgeblichen Bezugskurve (5.2.63.3) ergibt die abgelesene Extinktion die Mangankonzentration C der Lösung in Milligramm Mangan je 200 ml. Die Mangankonzentration C ist mit drei Dezimalstellen aufzuzeichnen.

5.4.6.3 Berechnung der Ergebnisse

Der Mangangehalt Mn wird in Prozent nach folgender Gleichung berechnet:

$$Mn = \frac{C \times 100}{1\,000 \times m_{16}} = 0,1 \times \frac{C}{m_{16}} \quad (14)$$

Dabei ist

C die Mangankonzentration (Mn) der Lösung, in mg je 200 ml;

m_{16} die Masse der Probe, in Gramm.

5.4.6.4 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision

Die Wiederholstandardabweichung beträgt 0,003 %.

Die Vergleichstandardabweichung beträgt 0,03 %.

5.4.6.5 Berechnung der Ergebnisse

In der Regel wird der Gehalt an Mangan als MnO oder als Mn₂O₃ angegeben. Zur Berechnung werden die folgenden Gleichungen verwendet:

$$MnO = 1,29 \times Mn; \text{ in Prozent} \quad (15)$$

$$Mn_2O_3 = 1,44 \times Mn; \text{ in Prozent} \quad (16)$$

5.5 Bestimmung der Hauptbestandteile

5.5.1 Kurzbeschreibung

Die Analyse wird nach vollständigem Aufschluss der Probe durchgeführt. Bei Zement mit einem unlöslichen Rückstand (nach 5.4.3 bestimmt) von nicht mehr als 1,5 % darf der Aufschluss mit Salzsäure und Ammoniumchlorid (Alternativverfahren) erfolgen.

Die Zementprobe wird durch Sintern mit Natriumperoxid oder durch Behandlung mit Salzsäure in Gegenwart von Ammoniumchlorid aufgeschlossen. Im ersten Fall wird nach Lösen des Aufschlusses mit Salzsäure die Hauptmenge an Siliciumdioxid entweder durch zweimaliges Eindampfen oder mit Salzsäure in Gegenwart von Polyethylenoxid abgeschieden. Im zweiten Fall wird die Hauptmenge an Siliciumdioxid beim Lösen abgeschieden. Das ausgefällte verunreinigte Siliciumdioxid wird mit Flusssäure und Schwefelsäure abgeraucht, der Rückstand mit einer Mischung aus Natriumcarbonat und Natriumchlorid aufgeschlossen, mit Salzsäure gelöst und mit dem Filtrat des Siliciumdioxids vereinigt.

Wenn beim Lösen mit Salzsäure in Gegenwart von Ammoniumchlorid der nach Abrauchen des verunreinigten Siliciumdioxids mit Flusssäure und Schwefelsäure erhaltene Rückstand 0,5 % übersteigt, ist dieses Verfahren nicht geeignet. In diesem Fall ist es erforderlich, den Zement mit Natriumperoxid aufzuschließen.

In der vereinigten Lösung wird das gelöste (nicht abgeschiedene) Siliciumdioxid photometrisch bestimmt und Eisen(III)-oxid, Aluminiumoxid, Calciumoxid und Magnesiumoxid werden komplexometrisch bestimmt.

Die chemische Analyse ist schematisch in Bild 5 dargestellt.

Die Anteile an verunreinigtem, reinem und löslichem (nicht abgeschiedenem) Siliciumdioxid können in Abhängigkeit von dem gewählten Verfahren variieren. Die in Bild 5 dargestellten Verfahren führen jedoch unabhängig von der Art der Bestimmung zum gleichen Ergebnis für den Gesamtgehalt an Siliciumdioxid.

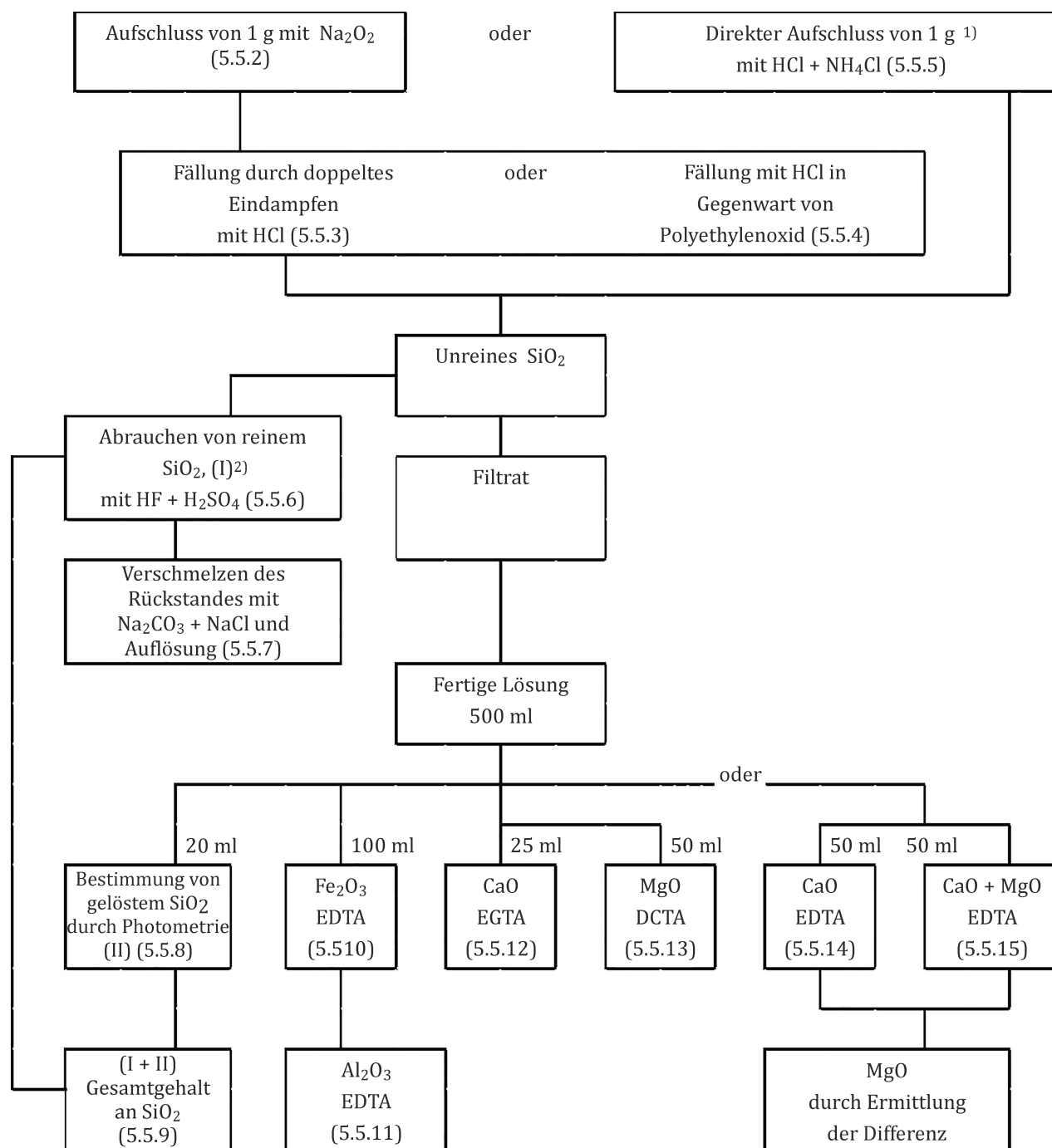


Bild 5 — Schematische Darstellung des Analysengangs für die Bestimmung der Hauptbestandteile

Überschreitet der unlösliche Rückstand in Salzsäure und Natriumcarbonat 1,5 % (siehe 5.4.3), ist es erforderlich, das Aufschlussverfahren mit Natriumperoxid anzuwenden.

Wenn das Ammoniumchlorid-Verfahren angewendet wird und der Rückstand nach dem Abrauchen mit Flusssäure und Schwefelsäure mehr als 0,5 % beträgt, ist die Analyse mit einem Aufschluss mit Natriumperoxid zu wiederholen.

5.5.2 Aufschluss mit Natriumperoxid

In einen Platintiegel (5.3.2.1) werden $(1,00 \pm 0,05)$ g Zement (m_{17}) auf $\pm 0,0005$ g eingewogen und etwa 2 g Natriumperoxid (5.2.37) hinzugegeben und mit einem Spatel gründlich vermischt. Anhaftende Teile werden vom Spatel in das Gemisch zurückgepinselt. Danach wird das Gemisch mit etwa 1 g Natriumperoxid überschichtet. Der Tiegel mit aufgesetztem Deckel (5.3.2.2) wird am Ofeneinlass (5.3.5) vorsichtig etwa 2 min lang erwärmt und dann auf die Tiegelunterlage aus feuerfestem keramischem Material (5.3.3) in die beheizte Zone, die eine gleichmäßige Temperatur von (500 ± 10) °C aufweist, gesetzt.

Nach 30 min wird der Tiegel aus dem Ofen herausgenommen und auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Die gesinterte Aufschlussmasse sollte nicht an den Tiegelwandungen haften. Andernfalls ist der Aufschluss bei einer um etwa 10 °C niedrigeren Temperatur zu wiederholen.

Der gesinterte Inhalt des Platintiegels wird in ein 400-ml-Becherglas überführt und der Tiegel mit 150 ml kaltem Wasser ausgespült.

Das Becherglas wird mit einer Uhrglasschale abgedeckt und so lange erwärmt, bis sich die Festsubstanz vollständig gelöst hat. Danach werden 50 ml konzentrierte Salzsäure (5.2.2) vorsichtig hinzugegeben. Die Lösung muss danach vollständig klar sein. Andernfalls ist sie zu verwerfen und der Aufschluss mit Natriumperoxid mit einer um 10 °C höheren Temperatur zu wiederholen, oder die Verweilzeit im Ofen ist zu verdoppeln. Die Lösung wird mit 1 ml verdünnter Schwefelsäure (1 + 1) (5.2.17) versetzt, zum Sieden erhitzt und 30 min sieden gelassen.

Diese Lösung ist gebrauchsfertig. Sie dient zur Abscheidung des Siliciumdioxids nach 5.5.3 oder 5.5.4.

5.5.3 Abscheiden und Bestimmen des Siliciumdioxids – Verfahren mit doppeltem Eindampfen (Referenzverfahren)

5.5.3.1 Durchführung

Die nach 5.5.2 vorbereitete Lösung wird auf einem Verdampfungsgerät (5.3.14) bei (105 ± 5) °C zur Trockne eingedampft. Zum Anfeuchten werden einige Tropfen konzentrierter Salzsäure (5.2.2) hinzugegeben. Das Gemisch bleibt 1 h dieser Temperatur ausgesetzt.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Rückstand mit 10 ml konzentrierter Salzsäure (5.2.2) behandelt. Nach einigen Minuten wird mit 50 ml Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und die heiße Lösung durch einen aschefreien mittelporigen Papierfilter (5.3.16) in einen 500-ml-Messkolben filtriert. Filter und Rückstand werden dreimal mit heißem Wasser gewaschen. Filtrat und Waschwasser werden in gleicher Weise eingedampft, mit 10 ml konzentrierter Salzsäure (5.2.2) versetzt, mit 50 ml Wasser verdünnt, sieden gelassen und anschließend durch dasselbe Filterpapier in einen 500-ml-Messkolben filtriert. Falls sich die Filtration als schwierig erweist, darf ein zweiter aschefreier Papierfilter verwendet werden. In diesem Fall muss das folgende Verfahren auf beide Filter und auf den gefällten Rückstand angewendet werden.

Filter und Rückstand werden mit heißem Wasser gewaschen, bis keine Chloridionen mehr vorhanden sind, was mit Silbernitratlösung (5.1.3) überprüft wird. Das Waschwasser wird in demselben 500-ml-Messkolben aufgefangen.

Filter und Rückstand werden in einem Platintiegel (5.3.2.1) bei $(1\,175 \pm 25)$ °C zur Massenkonzanz (5.1.2) (m_{18}) gegläht (5.1.1).

ANMERKUNG Im Allgemeinen reicht eine Glühdauer von 60 min aus, um die Massenkonzanz zu erreichen.

Der geglähte Rückstand wird abgeraucht, wie in 5.5.6 beschrieben. Die Lösung aus dem aufgeschlossenen Abrauchrückstand (5.5.7) wird dem Filtrat und Waschwasser in dem 500-ml-Messkolben hinzugefügt. Die vereinigten Lösungen dienen zur kolorimetrischen Bestimmung des gelösten Siliciumdioxids (d. h. des nicht abgeschiedenen Siliciumdioxids) (5.5.8) sowie zur komplexometrischen Bestimmung von Eisen(III)-oxid (5.5.10), Aluminiumoxid (5.5.11), Calciumoxid (5.5.12 oder 5.5.14) und Magnesiumoxid (5.5.13 oder 5.5.15).

5.5.3.2 Berechnung und Angabe der Ergebnisse

Der Gehalt an verunreinigtem Siliciumdioxid wird in Prozent nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{Unreines SiO}_2 = \frac{m_{18}}{m_{17}} \times 100 \quad (17)$$

Dabei ist

m_{17} die Masse der Probe nach 5.5.2, in Gramm;

m_{18} die nach 5.5.3.1 bestimmte Masse, in Gramm.

5.5.4 Abscheiden und Bestimmen des Siliciumdioxids – Verfahren mit Polyethylenoxid (Alternativverfahren)

5.5.4.1 Durchführung

Die nach 5.5.2 vorbereitete Lösung wird zur Trockne eingedampft. Nach dem Abkühlen des Becherglases wird der Rückstand mit 5 ml Wasser und 10 ml konzentrierter Salzsäure (5.2.2) versetzt. Unter Rühren werden dem Gemisch einige aschefreie Filterpapierflocken und danach 5 ml Polyethylenoxidiösung (5.2.51) zugesetzt. Es ist darauf zu achten, dass der Niederschlag, insbesondere auch der an den Wandungen des Becherglases haftende Niederschlag, mit dem Polyethylenoxid gut vermischt wird. Nachdem das Gemisch gut durchgerührt worden ist, werden 10 ml Wasser hinzugegeben, danach wird kurz umgerührt und 5 min stehen gelassen.

Danach wird durch ein aschefreien mittelporigen Papierfilter (5.3.16) in einen 500-ml-Messkolben filtriert und mit heißer Salzsäure (1 + 19) (5.2.8) nachgespült. An den Wandungen des Becherglases anhaftender Niederschlag ist mit einem Kautschuk- oder Kunststoffwischer zu lösen. Filter und Niederschlag werden mindestens fünfmal mit heißer verdünnter Salzsäure (1 + 19) und dann mit heißem Wasser gewaschen, bis keine Chloridionen mehr vorhanden sind, was mit Silbernitratlösung (5.1.3) überprüft wird. Dabei ist darauf zu achten, dass der Rückstand im Filter gründlich aufgewirbelt wird.

Das Washwasser wird in demselben 500-ml-Messkolben aufgefangen.

Filter und Rückstand werden in einen Platintiegel (5.3.2.1) bei $(1\,175 \pm 25)^\circ\text{C}$ zur Massenkonzanz (5.1.2) (m_{19}) geglüht (5.1.1).

ANMERKUNG Im Allgemeinen reicht eine Glühdauer von 60 min aus, um die Massenkonzanz zu erreichen.

Der geglühte Rückstand wird abgeraucht, wie in 5.5.6 beschrieben. Dem in einem 500-ml-Messkolben befindlichen, mit dem Washwasser vereinigten Filtrat wird der aufgeschlossene Abrauchrückstand (5.5.7) zugesetzt. Die vereinigten Lösungen dienen zur kolorimetrischen Bestimmung des gelösten (d. h. nicht abgeschiedenen) Siliciumdioxids (5.5.8) sowie zur komplexometrischen Bestimmung von Eisen(III)-oxid (5.5.10), Aluminiumoxid (5.5.11), Calciumoxid (5.5.12 oder 5.5.14) und Magnesiumoxid (5.5.13 oder 5.5.15).

5.5.4.2 Berechnung und Angabe der Ergebnisse

Der Gehalt an verunreinigtem Siliciumdioxid wird in Prozent nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{Unreines SiO}_2 = \frac{m_{19}}{m_{17}} \times 100 \quad (18)$$

Dabei ist

m_{17} die Masse der Probe nach 5.5.2, in Gramm;

m_{19} die nach 5.5.4.1 bestimmte Masse, in Gramm.

5.5.5 Aufschluss mit Salzsäure und Ammoniumchlorid und Fällen des Siliciumdioxids (Alternativverfahren)

5.5.5.1 Allgemeines

Dieses Verfahren ist nur anzuwenden, wenn der nach 5.4.3 ermittelte Rückstand nicht mehr als 1,5 % beträgt.

5.5.5.2 Durchführung

In ein 100-ml-Becherglas wird $(1,00 \pm 0,05)$ g Zement (m_{20}) auf $\pm 0,000$ 5 g eingewogen, mit etwa 1 g Ammoniumchlorid (5.2.33) versetzt und mit einem Glasstab gründlich vermischt. Das Becherglas wird mit einer Uhrglasschale abgedeckt und vorsichtig mit 10 ml konzentrierter Salzsäure (5.2.2) versetzt, wobei darauf zu achten ist, dass sie an der Becherwand herabläuft. Nach Beendigung der heftigen Reaktion werden 10 Tropfen konzentrierter Salpetersäure (5.2.13) zugesetzt und mit dem Glasstab verrührt, wobei etwaige Klumpen zu zerstoßen sind.

Das Becherglas mit der Uhrglasschale wird 30 min in einem siedenden Wasserbad erhitzt. Der Inhalt des Becherglases wird mit etwas heißem Wasser verdünnt und durch einen aschefreien grobporigen Papierfilter (5.3.16) in einen 500-ml-Messkolben filtriert. Die gelartige Ausfällung ist möglichst vollständig ohne Verdünnen in den Filter zu überführen, wobei die Lösung durch den Filter abläuft. Alle am Becherglas anhaftenden Niederschläge werden mit einem Kautschuk- oder Kunststoffwischer abgelöst.

Becherglas und Niederschlag werden mit heißer verdünnter Salzsäure 1 + 99 (5.2.9) gespült. Danach werden Niederschlag und Filter mit ein wenig heißem Wasser gewaschen, bis keine Chloridionen mehr vorhanden sind, was mit Silbernitratlösung (5.1.3) überprüft wird.

Das Waschwasser wird in demselben 500-ml-Messkolben aufgefangen.

Filtrat und Waschwasser dienen zusammen mit dem nach 5.5.7 aufgeschlossenen Abrauchrückstand zur photometrischen Bestimmung des gelösten (d. h. nicht abgeschiedenen) Siliciumdioxids nach 5.5.8.

Filter und Rückstand werden in einem Platintiegel (5.3.2.1) bei $(1\,175 \pm 25)$ °C zur Massenkonzanz (5.1.2) (m_{21}) geglüht (5.1.1).

ANMERKUNG Im Allgemeinen reicht eine Glühdauer von 60 min aus, um die Massenkonzanz zu erreichen.

Der geglühte Rückstand wird abgeraucht, wie in 5.5.6 beschrieben.

5.5.5.3 Berechnung und Angabe der Ergebnisse

Der Gehalt an verunreinigtem Siliciumdioxid wird in Prozent nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{Unreines SiO}_2 = \frac{m_{21}}{m_{20}} \times 100 \quad (19)$$

Dabei ist

m_{20} die Masse der Probe nach 5.5.5.2, in Gramm;

m_{21} die nach 5.5.5.2 bestimmte Masse, in Gramm.

5.5.6 Bestimmung von reinem Siliciumdioxid

5.5.6.1 Durchführung

Der Rückstand nach 5.5.3.1 (m_{18}), 5.5.4.1 (m_{19}) oder 5.5.5.2 (m_{21}) wird mit etwa 0,5 ml bis 1 ml Wasser angefeuchtet und dann mit etwa 10 ml konzentrierter Flusssäure (5.2.11) und anschließend zwei Tropfen konzen-

trierter Schwefelsäure (5.2.16) versetzt. Das Gemisch wird im Abzug auf einem Sandbad oder einer Heizplatte (5.3.15) eingedampft und darüber hinaus erhitzt, bis keine weißen Schwefelsäuredämpfe mehr auftreten.

Tiegel und Abrachrückstand werden in einem Elektroofen (5.3.5) 10 min bei $(1\,175 \pm 25)^\circ\text{C}$ geglüht, in einem Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt und gewogen (m_{22}).

Der Abrachrückstand wird nach 5.5.7 aufgeschlossen. Übersteigt der nach diesem Verfahren erhaltene Abrachrückstand 0,5 %, so ist der Zement mit Natriumperoxid (5.5.2) aufzuschließen.

5.5.6.2 Berechnung und Angabe der Ergebnisse

Der Gehalt an reinem Siliciumdioxid wird in Prozent nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{Reines SiO}_2 = \frac{m_{24} - m_{22}}{m_{23}} \times 100 \quad (20)$$

Dabei ist

m_{22} die nach 5.5.6.1 bestimmte Masse, in Gramm;

m_{23} die Masse der in 5.5.2 verwendeten Probe (m_{17}) oder der in 5.5.5.2 verwendeten Probe (m_{20}), in Gramm;

m_{24} die nach 5.5.3.1 (m_{18}), 5.5.4.1 (m_{19}) oder 5.5.5.2 (m_{21}) bestimmte Masse, in Gramm.

5.5.7 Aufschließen des Abrachrückstands

Der nach 5.5.6.1 erhaltene Abrachrückstand wird mit etwa 2 g des Natriumcarbonat/Natriumchlorid-Gemischs (5.2.41) versetzt und z. B. mit einem Laborgasbrenner bei heller Rotglut in einem Tiegel (5.3.2.1) geschmolzen. Die Schmelze ist häufig zu schwenken, bis sich der Rückstand vollständig gelöst hat.

Durch Sichtprüfung wird überprüft, dass keinerlei Rückstand am Boden des Tiegels verblieben ist. Tiegel und Inhalt werden abkühlen gelassen, anschließend in ein 250-ml-Becherglas überführt, mit etwa 100 ml Wasser versetzt und mit einigen Millilitern konzentrierter Salzsäure (5.2.2) angesäuert. Nachdem sich die Aufschlussmasse vollständig gelöst hat, wird der Platintiegel (5.3.2.1) aus der Lösung genommen und mit Wasser gespült.

Es wird überprüft, ob die Lösung vollständig klar ist. Andernfalls ist sie durch ein aschefreies mittelporiges Papierfilter (5.3.16) zu filtrieren und zu waschen, das Papier zu veraschen, der Rückstand zu glühen und erneut wie zuvor beschrieben aufzuschließen. Die Lösung wird in den 500-ml-Messkolben überführt, der das Filtrat und das Washwasser der Siliciumdioxidfällung nach 5.5.3.1, 5.5.4.1 oder 5.5.5.2 enthält; anschließend wird mit Wasser zur Marke aufgefüllt.

Die Lösung ist nach kräftigem Umschütteln gebrauchsfertig. Sie dient zur photometrischen Bestimmung des gelösten Siliciumdioxids (5.5.8) sowie zur komplexometrischen Bestimmung von Eisen(III)-oxid (5.5.10), Aluminiumoxid (5.5.11), Calciumoxid (5.5.12 oder 5.5.14) und Magnesiumoxid (5.5.13 oder 5.5.15).

5.5.8 Bestimmung von gelöstem Siliciumdioxid

5.5.8.1 Durchführung

Von der nach 5.5.7 vorbereiteten Lösung in einem 500-ml-Messkolben werden 20 ml in ein Polyethylenbecherglas, in dem sich bereits ein Rührmagnet (5.3.13) befindet, pipettiert und mit 20 ml Wasser versetzt. Unter Rühren mit dem Magnetrührer (5.3.13) wird der pH-Wert dieser Lösung mit verdünnter Flußsäure (1 + 3) (5.2.12) unter Zutropfen von 15 Tropfen Natriumhydroxidlösung (4 mol/l) (5.2.31) oder verdünnter Salzsäure (1 + 2) (5.2.4) auf $(1,60 \pm 0,05)$ eingestellt. Es wird wieder mindestens 1 min gerührt. Anschließend werden 15 ml gesättigte Borsäurelösung (5.2.52) in die Lösung pipettiert. Danach werden 5 ml Ammoniummolybdatlösung (5.2.55) in die Lösung pipettiert. Der pH-Wert der Lösung wird mit einem pH-Messgerät (5.3.18.1), das mit einer Pufferlösung mit ähnlichem pH-Wert kalibriert wurde (z. B. 1,40, siehe 5.2.60), eingestellt.

Die Lösung wird in einen 100-ml-Messkolben überführt und das Becherglas wird mit verdünnter Salzsäure mit einem pH-Wert von 1,60 (5.2.10) ausgespült. Nach 20 min werden 5 ml Zitronensäurelösung (5.2.53) in den Messkolben pipettiert, es wird umgerührt und 5 min stehen gelassen. Danach werden 2 ml der Reduktionslösung (5.2.59) in den Messkolben pipettiert (Nullzeit).

Die Lösung wird mit verdünnter Salzsäure mit einem pH-Wert von 1,60 (5.2.10) zur Marke aufgefüllt und durchmischt. Genau 30 min nachdem die Reduktionslösung pipettiert wurde (Nullzeit + 30 min), wird die Extinktion mit einem Photometer (5.3.10) gegen eine in gleicher Weise hergestellte Blindlösung bei derselben Wellenlänge und mit einer Photometerküvette (5.3.11) mit derselben Küvettschichtdicke gemessen, die zum Erstellen der Bezugsgeraden (5.2.64.5) verwendet wurde. Aus der Bezugsgeraden ergibt sich die Siliciumdioxidkonzentration (m_{25}) in mg SiO_2 /100 ml.

5.5.8.2 Berechnung und Angabe der Ergebnisse

Der Gehalt an gelöstem Siliciumdioxid wird in Prozent nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{Lösliches SiO}_2 = \frac{500 \times m_{25} \times 100}{20 \times 1\,000 \times m_{23}} = 2,5 \times \frac{m_{25}}{m_{23}} \quad (21)$$

Dabei ist

m_{23} die Masse der in 5.5.2 verwendeten Probe (m_{17}) oder der in 5.5.5.2 verwendeten Probe (m_{20}), in Gramm;

m_{25} die Siliciumdioxidkonzentration der Lösung nach 5.5.8.1, in mg SiO_2 je 100 ml.

5.5.9 Bestimmung des Gesamtgehaltes an Siliciumdioxid

5.5.9.1 Berechnung und Angabe der Ergebnisse

Der Gesamtgehalt an Siliciumdioxid, in Prozent, ist die Summe des Gehaltes an reinem Siliciumdioxid (5.5.6) und des Gehaltes an löslichem Siliciumdioxid (5.5.8).

5.5.9.2 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision

Die Wiederholstandardabweichung beträgt 0,10 %.

Die Vergleichstandardabweichung beträgt 0,25 %.

5.5.10 Bestimmung von Eisen(III)-oxid

5.5.10.1 Allgemeines

Titan beeinflusst die Geschwindigkeit der Eisentitration mit EDTA. Diese Fehlerquelle kann vermieden werden, wenn die Titration langsam, z. B. mit einer automatischen Bürette, ausgeführt wird. Es ist auch möglich, das Titan durch Zusatz von 2 ml verdünnter Schwefelsäure (1 + 1) (5.2.17) zu der Lösung vor der Titration zu maskieren.

Bei diesem Verfahren wird eine photometrische Endpunktbestimmung angewendet. Es ist auch möglich, die Titration unter visueller Beobachtung durchzuführen, jedoch mit geringerer Genauigkeit. Sulfosalicylsäure (5.2.73) ist dafür ein geeigneter Indikator (Umschlag von Violett nach reinem Gelb).

5.5.10.2 Durchführung

Aus dem 500-ml-Messkolben werden 100 ml der nach 5.5.7 hergestellten Lösung in ein Becherglas pipettiert, das für das Messgerät zur Messung der Extinktion (5.3.12) geeignet ist. Anschließend wird mit Wasser auf ein Volumen aufgefüllt, das für den ordnungsgemäßen Betrieb des Gerätes geeignet ist.

E DIN EN 196-2:2024-09
prEN 196-2:2024 (D)

Die Lösung wird mit 0,5 g Aminoessigsäure (5.2.24) und 0,3 g bis 0,4 g Sulfosalicylsäure-Indikator (5.2.73) versetzt.

Der pH-Wert dieser Lösung wird unter Verwendung eines pH-Messgerätes (5.3.18.1) mit verdünntem Ammoniumhydroxid (1 + 1) (5.2.27) und verdünntem Ammoniumhydroxid (1 + 10) (5.2.28) auf $(1,5 \pm 0,1)$ eingestellt.

Die Lösung wird auf $(47,5 \pm 2,5)$ °C erwärmt. Das Becherglas wird in ein auf eine Wellenlänge von 520 nm eingestelltes Messgerät zur Messung der Extinktion (5.3.12) eingesetzt. Die Lösung wird unter Rühren mit der etwa 0,03-mol/l-EDTA-Lösung (5.2.66) titriert. Die Messwerte der Extinktion werden in der Nähe des Umschlagpunkts in Abhängigkeit vom zugegebenen Volumen der EDTA-Lösung in einem Diagramm dargestellt. Das Gesamtvolumen V_{tot} der zugegebenen EDTA-Lösung ist aufzuzeichnen. Das Volumen V_{10} am Umschlagpunkt ist durch den Schnittpunkt der Geraden mit der größten Steigung in der Nähe des Umschlagpunkts mit der Geraden, die eine nahezu konstante Extinktion nach dem Umschlag hat, zu bestimmen. Der Überschuss an zugegebener EDTA-Lösung V_{Ex} ist als Volumen V_{tot} abzüglich des Volumens V_{10} zu bestimmen.

Während der Titration darf die Temperatur der Lösung 50 °C nicht übersteigen; andernfalls muss die Bestimmung wiederholt werden.

Die titrierte Lösung wird zur Bestimmung des Aluminiumoxidgehaltes nach 5.5.11.1 aufbewahrt.

5.5.10.3 Berechnung und Angabe der Ergebnisse

Der Eisen(III)-oxidgehalt wird in Prozent nach folgender Gleichung berechnet:

$$Fe_2O_3 = \frac{0,03 \times 159,692 \times 500 \times V_{10} \times f_D}{2 \times 1\,000 \times 100 \times m_{23}} \times 100 = 1,197\,7 \times \frac{V_{10} \times f_D}{m_{23}} \quad (22)$$

Dabei ist

V_{10} das Volumen der zum Titrieren verwendeten etwa 0,03-mol/l-EDTA-Lösung, in Milliliter;

f_D der nach 5.2.66 bestimmte Faktor der etwa 0,03-mol/l-EDTA-Lösung;

m_{23} die Masse der in 5.5.2 verwendeten Probe (m_{17}) oder der in 5.5.5.2 verwendeten Probe (m_{20}), in Gramm.

5.5.10.4 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision

Die Wiederholstandardabweichung beträgt 0,08 %.

Die Vergleichstandardabweichung beträgt 0,15 %.

5.5.11 Bestimmung von Aluminiumoxid

5.5.11.1 Durchführung

Die nach 5.5.10.2 erhaltene Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Sie wird anschließend mit 5 ml konzentrierter Essigsäure (5.2.23) und durch Zutropfen mit Ammoniumacetatlösung (5.2.57) versetzt, um den pH-Wert auf $(3,05 \pm 0,05)$ einzustellen. Dieser Bereich muss genau eingehalten und mit dem pH-Messgerät (5.3.18.1) kontrolliert werden. Der pH-Wert darf 3,10 nicht überschreiten. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und mit drei Tropfen Kupfer-EDTA-Lösung (5.2.67) und (2) ml PAN-Indikator-Lösung (5.2.74) versetzt.

Während des Titrierens muss die Lösung ständig leicht sieden (Ausführung der Bestimmung im Abzug). Die Lösung wird mit der etwa 0,03-mol/l-EDTA-Lösung (5.2.66) bis zum Umschlag von Rosaviolett nach Hellgelb titriert. Wenn die Lösung danach wieder rosa wird, ist EDTA-Lösung zuzutropfen, bis die Gelbfärbung mindestens 1 min sichtbar bleibt.