

DIN EN ISO 29581-2

ICS 91.100.10

Einsprüche bis 2007-08-31

Entwurf

**Prüfverfahren für Zement –
Chemische Analyse von Zement –
Teil 2: Analyse mittels Röntgenfluoreszenzanalyse
(ISO/DIS 29581-2:2007);
Deutsche Fassung prEN ISO 29581-2:2007**

Methods of testing cement –
Chemical analysis of cement –
Part 2: Analysis by X-ray fluorescence (ISO/DIS 29581-2:2007);
German version prEN ISO 29581-2:2007

Méthodes d'essais des ciments –
Analyse chimique des ciments –
Partie 2: Analyse par spectrométrie de fluorescence X (ISO/DIS 29581-2:2007);
Version allemande prEN ISO 29581-2:2007

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

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

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise als Datei per E-Mail an nabau@din.de in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den Normenausschuss Bauwesen (NABau) im DIN, 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin).

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

Gesamtumfang 38 Seiten

Normenausschuss Bauwesen (NABau) im DIN

Nationales Vorwort

Dieses Dokument wurde vom CEN/TC 51 „Zement und Baukalk“ (Sekretariat: IBN, Belgien) ausgearbeitet.

Der für die deutsche Mitarbeit zuständige Arbeitsausschuss im DIN Deutsches Institut für Normung e. V. ist der als Spiegelausschuss zum CEN/TC 51 eingesetzte Arbeitsausschuss NA 005-07-13 AA „Zement“ des Normenausschusses Bauwesen (NABau).

Zum Zeitpunkt der parallelen Umfrage wurde dieses Dokument bei CEN unter prEN 196-2.2:2007 erarbeitet.

Aus diesem Grund wird im Text des europäischen Dokuments diese Nummer verwendet.

Prüfverfahren für Zement — Chemische Analyse von Zement — Teil 2: Analyse mittels Röntgenfluoreszenzspektroskopie

Méthodes d'essais des ciments — Analyse chimique des ciments — Partie 2 : Analyse par spectrométrie de fluorescence X

Methods of testing cement — Chemical analysis of cement — Part 2: Analysis by X-ray fluorescence

ICS:

Deskriptoren

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	4
4 Allgemeine Prüfanforderungen	5
5 Reagenzien und Referenzmaterialien	6
6 Geräte	7
7 Vorbereitung einer Zementprüfprobe	9
8 Flussmittel	9
9 Bestimmung des Glühverlustes und der Veränderung der Masse des Zementes während des Schmelzaufschlusses	10
10 Anwendung von Faktoren auf die Prüfergebnisse und Korrektur der Gesamtanalyse zur Berücksichtigung des Vorhandenseins von Sulfiden und Haliden	12
11 Herstellung von Schmelztabletten und Presstabletten	14
12 Kalibrierung und Validierung	17
13 Auswertung	26
14 Leistungskriterien (Grenzen der Wiederholpräzision, Genauigkeit und Vergleichspräzision)	26
Anhang A (informativ) Beispiele für Flussmittel	29
Anhang B (informativ) Zertifizierte Referenzmaterialien	30
Anhang C (informativ) Beispiele für Kalibriernormale und Kontrollprobentabletten	34
Anhang D (informativ) Bestimmung des Sulfatgehaltes von Proben, die Sulfidspezies enthalten	35

Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 29581-2:2007) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 51 „Zement und Baukalk“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom IBN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN/ISO-Umfrage vorgelegt.

Die Normenreihe EN 196 über Prüfverfahren für Zement besteht aus folgenden Teilen:

EN 196-1, *Prüfverfahren für Zement — Teil 1: Bestimmung der Festigkeit*

EN 196-2, *Prüfverfahren für Zement — Teil 2: Chemische Analyse von Zement*

EN 196-3, *Prüfverfahren für Zement — Teil 3: Bestimmung der Erstarrungszeiten und der Raumbeständigkeit*

EN 196-5, *Prüfverfahren für Zement — Teil 5: Prüfung der Puzzolanität von Puzzolanzementen*

EN 196-6, *Prüfverfahren für Zement — Bestimmung der Mahlfineinheit*

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

EN 196-8, *Prüfverfahren für Zement — Teil 8: Hydratationswärme; Lösungsverfahren*

EN 196-9, *Prüfverfahren für Zement — Teil 9: Hydratationswärme; Teiladiabatisches Verfahren*

Ein weiteres Dokument, ENV 196-4 *Prüfverfahren für Zement — Teil 4: Quantitative Bestimmung der Bestandteile*, liegt als Entwurf vor und soll als CEN Technischer Bericht veröffentlicht werden.

Diese Europäische Norm umfasst die folgenden technischen Grundlagen, die auf Stellungnahmen, die beim Sekretariat eingegangen sind, basieren:

- a) Sie enthält ein Analyseverfahren, in dem die Röntgenfluoreszenz (RFA) als alternatives Verfahren zur Analyse von Zement angewendet wird. Bei der richtigen Kalibrierung nach den festgelegten Verfahren und mit den Referenzmaterialien stellt es ein ausreichend genaues Verfahren zur Bestimmung der Konformität und zur Erlangung von Informationen dar. Dieses Verfahren könnte das bisherige Referenzverfahren nach EN 196-2 für die Analyse von SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 , K_2O , Na_2O , Mn_2O_3 und Cl ersetzen, wenn ausreichende Erfahrungen bei der Anwendung vorliegen;
- b) sie führt ein Referenzverfahren zur Analyse von TiO_2 , P_2O_5 , SrO und Br ein;
- c) die Rückverfolgbarkeit des Verfahrens basiert auf den Referenzmaterialien und reinen Chemikalien, so dass die endgültige Rückverfolgbarkeit auf grundlegende internationale Chemie-Normen auf klassischen Analyseverfahren basiert, die nicht Gegenstand dieser Europäischen Norm sind.

Andere Verfahren, z. B. instrumentelle Verfahren wie die induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie oder die Atomabsorptions-Spektrometrie, können als Alternativverfahren angewendet werden, vorausgesetzt, dass sie gegen die Referenzverfahren oder gegen international anerkannte Referenzmaterialien kalibriert wurden, um ihre Äquivalenz nachzuweisen.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm beschreibt ein Verfahren zur chemischen Analyse von Zement zur Bestimmung von SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 , K_2O , Na_2O , Mn_2O_3 , SrO , Cl und Br durch Röntgenfluoreszenzanalytik (RFA). Das Verfahren kann auf andere Elemente von Bedeutung angewendet werden, vorausgesetzt, dass ausreichende Kalibrierungen durchgeführt wurden.

Diese Europäische Norm beschreibt ein Alternativverfahren zur Analyse von Zement zur Bestimmung der Konformität und zu Informationszwecken. Das Verfahren basiert auf der Analyse von Schmelztabletten und der analytischen Validierung mit zertifizierten Referenzmaterialien und Leistungskriterien.

Ein Verfahren, das auf Presstabletten aus ungeschmolzenem Material basiert, kann als äquivalent betrachtet werden, vorausgesetzt, dass das Verfahren bei der Analyse die gleichen Kriterien erfüllt.

ANMERKUNG 1 Durch die Verwendung von Schmelztabletten wird im Allgemeinen die Genauigkeit der Analyse von nichtflüchtigen Elementen verbessert, da die Schwankungen, die durch Unterschiede in den mineralogischen Formen oder im Oxidationszustand entstehen, vermieden werden.

ANMERKUNG 2 Das Vorhandensein von Sulfid in einer Probe führt zu Einschränkungen bezüglich der Anwendung der Analyse, die mit dem Röntgenfluoreszenz-Verfahren mit Schmelztabletten durchgeführt wird. Insbesondere ist die Bestimmung von Sulfat (SO_3) unmittelbar aus einer Schmelztablette auf Grund des Beitrages einer unbekannten Menge an Sulfid zur Analyse nicht möglich. Ferner kann der Sulfidgehalt auf Grund des Beitrages einer unbekannten Menge an Sulfat zur Analyse sowie der Möglichkeit, dass etwas Sulfid während des Schmelzvorgangs durch Verflüchtigung verloren gehen kann, nicht direkt (oder genauer: indirekt) bestimmt werden. Daher ist das Verfahren aus EN 196-2, das in Anhang D dieser Europäischen Norm enthalten ist, das Referenzverfahren für die Bestimmung des Sulfatgehaltes von Proben, die Sulfidspezies enthalten.

Andere Verfahren können verwendet werden, vorausgesetzt, dass sie entweder gegen das Referenzverfahren oder gegen international anerkannte Referenzmaterialien kalibriert wurden, um ihre Äquivalenz nachzuweisen.

Sofern die beteiligten Parteien nichts anderes vereinbaren, ist im Streitfall nur das Referenzverfahren nach EN 196-2 anzuwenden.

Diese Europäische Norm beschreibt Verfahren, die hauptsächlich für Zemente gelten, jedoch auch auf ihre Bestandteile angewendet werden können. Die Verfahren können auch auf andere Materialien angewendet werden, sofern diese Verfahren in den betreffenden Normen angegeben sind.

Die zu verwendenden Verfahren sind in den entsprechenden Europäischen Normen festgelegt.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

EN 196-2, *Prüfverfahren für Zement — Teil 2: Chemische Analyse von Zement*

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

ISO 5725-1, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 1: General principles and definitions*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Schmelztabletten

glasartige Scheiben aus einer geschmolzenen Probe für die Analyse mit Röntgenstrahlen im Spektrometer

3.2

Presstabletten

gepresste Scheiben aus einer fein vermahlenden Probe für die Analyse mit Röntgenstrahlen im Spektrometer

3.3

Probentabletten für die Kalibrierung

Schmelztabletten oder Presstabletten, die zur Aufstellung einer Kalibriergleichung verwendet werden

3.4

Probentabletten für die Analyse

Schmelztabletten oder Presstabletten, die die zu analysierende Probe enthalten

3.5

Wiederholpräzision

Grad der Übereinstimmung zwischen voneinander unabhängigen Prüfergebnissen, die mit demselben Verfahren und mit identischen Proben im selben Labor von derselben Bedienungsperson mit derselben Prüfeinrichtung in kurzen Zeitintervallen erhalten werden

3.6

Genauigkeit

Grad der Übereinstimmung zwischen einem Prüfergebnis und dem für ein Referenzmaterial zertifizierten Wert

3.7

Vergleichpräzision

Grad der Übereinstimmung zwischen voneinander unabhängigen Prüfergebnissen, die mit demselben Verfahren und mit identischen Proben in verschiedenen Laboratorien mit verschiedenen Bedienungspersonen und mit verschiedenen Prüfeinrichtungen erhalten werden

4 Allgemeine Prüfanforderungen

4.1 Anzahl der Prüfungen

Bei der Analyse eines Zementes kann es erforderlich sein, mehrere chemische Elemente zu bestimmen. Für jede Bestimmung sind eine oder mehrere Prüfungen durchzuführen; die Anzahl der Bestimmungen wird im entsprechenden Abschnitt dieser Norm festgelegt.

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

Ist die Analyse Teil einer Prüfreihe, die keiner statistischen Kontrolle unterliegt, sind zur Bestimmung der einzelnen chemischen Elemente jeweils zwei Prüfungen durchzuführen (siehe auch Abschnitt 13).

4.2 Grenzen der Genauigkeit und Präzision

4.2.1 Grenze der Genauigkeit

Das in dieser Europäischen Norm verwendete Kriterium für die Genauigkeit wird als die Grenze der Übereinstimmung zwischen einem Prüfergebnis und einem für ein zertifiziertes Referenzmaterial anerkannten Referenzwert ermittelt. Die Grenzen der Genauigkeit, als Prozent absolut angegeben, sind in Tabelle 2 angegeben. Ein Satz ist für die Ergebnisse, die in "Fachlaboratorien" zu erwarten sind, und der andere für die Ergebnisse, die in "üblichen" Laboratorien zu erwarten sind, geeignet.

4.2.2 Grenze der Wiederholpräzision

Das in dieser Europäischen Norm verwendete Kriterium für die Wiederholpräzision wird als die Grenze der Wiederholpräzision ermittelt, wenn voneinander unabhängige Prüfergebnisse mit demselben Verfahren und mit identischen Proben (Material) im selben Labor von derselben Bedienungsperson mit derselben Prüfeinrichtung in kurzen Zeitintervallen erhalten werden. Die Grenzen der Wiederholpräzision, als Prozent absolut angegeben, sind in Tabelle 1 angegeben. Ein Satz ist für die Ergebnisse, die in "Fachlaboratorien" zu erwarten sind, und der andere für die Ergebnisse, die in üblichen Laboratorien zu erwarten sind, geeignet.

4.2.3 Grenze der Vergleichpräzision

Das in dieser Europäischen Norm verwendete Kriterium für die Vergleichpräzision wird als die Grenze der Vergleichpräzision ermittelt, wenn Prüfergebnisse mit demselben Verfahren und mit identischen Proben (Material) in verschiedenen Laboratorien von verschiedenen Bedienungspersonen und mit verschiedenen Prüfeinrichtungen erhalten werden. Die Grenzen der Vergleichpräzision, als Prozent absolut angegeben, sind in Tabelle 3 angegeben. Ein Satz ist für die Ergebnisse, die in "Fachlaboratorien" zu erwarten sind, und der andere für die Ergebnisse, die in üblichen Laboratorien zu erwarten sind, geeignet.

4.2.4 Leistungsniveau des Labors

Das Labor muss nachweisen, dass es das in 12.3.3 und 12.3.4 geforderte Leistungsniveau erreichen kann.

4.3 Angabe von Massen

Massen sind in Gramm auf 0,000 1 g anzugeben.

Sofern nicht anders festgelegt, bedeutet "Prozent" stets Massenanteil in Prozent.

5 Reagenzien und Referenzmaterialien

5.1 Reine Reagenzien

Es sind Reagenzien der Qualität „zur Analyse“ zu verwenden. Sofern möglich, sind reine Oxide oder Carbonate zu verwenden, ausgenommen für die Kalibrierung von Elementen wie Schwefel, Chlor, Brom oder Phosphor, die keine stabilen Oxide oder Carbonate bilden, bei der eine Gewähr für die Stöchiometrie erforderlich ist.

Beim Abwägen der Reagenzien für den Schmelzaufschluss müssen diese frei von Wasser (oder für das Vorhandensein von Wasser korrigiert) sein. Das Gleiche gilt für Kohlendioxid bei Oxiden. Der Oxidationszustand der Reagenzien muss ebenfalls bekannt sein. Mit dem entsprechenden Verfahren wird sichergestellt, dass der richtige Oxidationszustand erreicht wird.

Die Reagenzien zur Herstellung der Standardschmelztabletten für Kationen müssen reine Oxide oder Carbonate mit einer Reinheit von mindestens 99,9 % (ohne Feuchte oder CO₂) sein.

Die Reagenzien sind in einer bekannten Stöchiometrie in Bezug auf den Gehalt zu verwenden. Um dies zu erreichen, können die Reagenzien vor dem Gebrauch folgendermaßen behandelt werden:

a) Siliziumdioxid (SiO₂), Aluminiumoxid (Al₂O₃) und Magnesiumoxid (MgO)

Der Glühverlust wird folgendermaßen bestimmt. Das Reagens wird bei z. B. (1175 ± 25) °C gegläht; diese Temperatur wird 30 min aufrechterhalten. Das Reagens ist anschließend in einem Exsikkator auf Raumtemperatur abzukühlen und erneut zu wägen. Nach Berücksichtigung des Glühverlustes wird die für die Herstellung der Schmelztablette erforderliche Menge an ungeglühtem Material ausgewogen.

b) Manganoxid (Mn₂O₃) und Titan(IV)-oxid (TiO₂).

Das Reagens wird bei z. B. (1000 ± 25) °C gegläht; diese Temperatur wird 30 min aufrechterhalten. Vor dem Gebrauch ist das Reagens in einem Exsikkator auf Raumtemperatur abzukühlen.

- c) **Eisen(III)-oxid (Fe_2O_3)**. Das Reagens wird bei z. B. $(700 \pm 25)^\circ\text{C}$ geglüht; diese Temperatur wird 30 min aufrechterhalten. Vor dem Gebrauch ist das Reagens in einem Exsikkator auf Raumtemperatur abzukühlen.
- d) **Calciumcarbonat (CaCO_3)**, **Strontiumcarbonat (SrCO_3)**, **Kaliumcarbonat (K_2CO_3)** und **Natriumcarbonat (Na_2CO_3)**. Das Reagens wird bei z. B. $(250 \pm 10)^\circ\text{C}$ getrocknet; diese Temperatur wird 2 h aufrechterhalten. Vor dem Gebrauch ist das Reagens in einem Exsikkator auf Raumtemperatur abzukühlen.

5.2 Referenzmaterialien

5.2.1 Zertifizierte Referenzmaterialien

Zertifizierte Referenzmaterialien (ZRM) sind Stoffe, z. B. Zement, die von einer Organisation, die die im ISO-Leitfaden 30 festgelegten Anforderungen an die Fachkompetenz von Herstellern von Referenzmaterialien erfüllt, vertrieben bzw. zur Verfügung gestellt werden.

Den zertifizierten Referenzmaterialien ist ein Analysezertifikat beizufügen, das Angaben zum Durchschnittswert und zur Standardabweichung nach dem ISO-Leitfaden 31 enthält.

5.2.2 Industrielle Referenzmaterialien

Industrielle Referenzmaterialien (IRM) sind Stoffe, z. B. Zement, die von einem Labor hergestellt und homogenisiert werden. Die Referenzanalyse eines IRMs muss das Durchschnittsergebnis aus Ringversuchen sein, an denen mindestens vier Laboratorien, welche die Leistungskriterien nach 12.3 erfüllen, teilnehmen.

5.3 Kalibriernormale

Kalibriernormale werden im Labor aus reinen Reagenzien der Qualität „zur Analyse“, IRM, ZRM oder einer Kombination davon hergestellt. Sie sind so zusammenzusetzen, dass eine Reihe von Kalibriernormalen, die die Höchst- und Mindestwerte für jedes zu analysierende Element umfasst, bereitgestellt wird. Die Kalibriernormale sind zwischen den Höchst- und Mindestwerten gleichmäßig zu verteilen. Schwankungen der Konzentration der einzelnen Elemente in einem Kalibriernormal müssen unabhängig voneinander sein. Jede Reihe muss mindestens sieben Kalibriernormale enthalten.

5.4 Tablettierhilfsmittel

Tablettierhilfsmittel, z. B. Wachs, zur Verwendung beim Mahlen von Proben während der Herstellung von Prestabletten, dessen Einfluss auf die zu analysierenden Elemente bestimmt wurde.

6 Geräte

6.1 Waage

Waage mit einer Genauigkeit von $\pm 0,0005$ g.

6.2 Schmelzgefäße

Schmelzgefäße und Gießformen müssen aus einer nicht benetzbaren Platinlegierung sein. (Dafür eignen sich Pt/5% Au oder Pt/Rh). Deckel, sofern verwendet, müssen aus einer Platinlegierung (welche nicht unbedingt nicht benetzbar sein muss) bestehen. Die Verwendung von Gefäßen, die sowohl als Schmelzgefäß als auch als Gießform (kombinierte Schmelz-Gießformen) dienen, ist zulässig. Sollten sich die Formen während des Gebrauchs verformen, ist ihre Ausgangsform mit einer geeigneten Pressform wiederherzustellen. Wird die Unterseite (d.h. die flache Seite) der Schmelztablette für die Analyse verwendet, muss der Innenboden der Form ebenfalls eben und frei von Fehlern bleiben.

ANMERKUNG Um genaue Analysen zu erzielen, ist es wichtig, dass die Schmelzgefäße sauber sind. Dies kann z. B. durch Kochen in verdünnter Salzsäure (Volumenverhältnis 1:10) erreicht werden.

6.3 Ofen

Ofen, z. B. Widerstandsofen, Muffelofen oder Hochfrequenzinduktionsofen, der bei folgenden Temperaturen betrieben werden kann: $(250 \pm 10) ^\circ\text{C}$, $(700 \pm 25) ^\circ\text{C}$, $(950 \pm 25) ^\circ\text{C}$, $(1\,000 \pm 25) ^\circ\text{C}$ und $(1175 \pm 25) ^\circ\text{C}$.

6.4 Automatisches Schmelzgerät

Ein automatisches Schmelzgerät kann zur automatischen Herstellung von Schmelztabletten (siehe 11.4) verwendet werden, vorausgesetzt, dass die Leistungskriterien nach 12.3 erfüllt werden.

6.5 Kühlgerät

In den meisten Fällen ist eine schnelle Abkühlung der Schmelze sehr wichtig. Dies ist erforderlich, um eine homogene Schmelztablette zu erhalten und um die Schmelze zu entformen. In der Regel reicht die Abkühlung an der Luft aus; bei schwierigen Proben kann jedoch eine schnellere Abkühlung erforderlich sein. In diesem Fall kann die Form mit einem Luftstrahl gekühlt werden. Dies kann mit einem beliebigen Gerät, mit dem ein dünner Luftstrahl auf die Mitte des Bodens der Gießform gerichtet wird, erfolgen.

Ein geeigneter Luftstrahl kann mit dem Fuß eines Bunsenbrenners ohne Brennröhr erreicht werden.

ANMERKUNG Eine wassergekühlte Metallplatte kann ebenfalls verwendet werden.

6.6 Wärmespeicher für die Gießform

Bei Verwendung von kleinen Formen ist unter bestimmten Umständen ein Wärmespeicher erforderlich, damit die Form nach der Entnahme aus dem Ofen nicht zu schnell abkühlt.

6.7 Spektrometer

Röntgenfluoreszenz-Spektrometer, das die Leistungskriterien nach 12.3 erfüllt.

ANMERKUNG Abhängig von der Art der Proben und der Geräte, der zu analysierenden Elemente und ihrem Gehalt usw. sind geeignete Messbedingungen erforderlich, damit die Leistungskriterien erfüllt werden.

6.8 Durchflussgas

ANMERKUNG Dieses wird im Durchflusszähler des Röntgenfluoreszenz-Spektrometers verwendet.

Wird ein Durchflussgas verwendet, ist die richtige Einstellung der Temperatur des Gaszylinders und der angeschlossenen Rohrleitung unbedingt erforderlich, um Abweichungen von der Empfindlichkeit des Durchflusszählers zu verhindern. Die Rohrleitung muss so kurz wie praktikabel sein und möglichst in dem temperaturgesteuerten Raum, in dem das Spektrometer steht, verlegt sein. Ist dies nicht möglich, muss der Zylinder in einer temperaturgesteuerten Kammer (Raumtemperatur $\pm 2 ^\circ\text{C}$) untergebracht werden oder auf eine andere Art und Weise bei Raumtemperatur gehalten werden. Aus dem gleichen Grund sind neue Zylinder vor dem Gebrauch mindestens 2 h bei Raumtemperatur bis zur Erreichung des Temperaturgleichgewichts zu lagern.

ANMERKUNG Die Zusammensetzung des Gases kann sich ändern, wenn der Inhalt des Zylinders zur Neige geht. Die Zylinder sollten daher ausgetauscht werden, ehe sie ganz leer sind.

6.9 Mahleinrichtung, Tablettenpresse und Form

Einrichtung, mit der die Probe, sofern erforderlich mit einem Tablettierhilfsmittel, zu einer geeigneten Mahleinheit gemahlen werden kann. Tablettenpresse, mit der ein Druck aufgebracht werden kann, der zur Herstellung von Presstabletten mit einer gleichmäßig verdichteten Oberfläche geeignet ist, damit die Leistungsanforderungen nach 12.3 erfüllt werden. Form, in der Regel aus Stahl, mit einer geeigneten Festigkeit, um der Presse ohne Verformungen zu widerstehen, und mit einer ausreichenden Größe, um eine für das Spektrometer passende Tablette herzustellen.

7 Vorbereitung einer Zementprüfprobe

Vor der chemischen Analyse wird aus der nach EN 196-7 entnommenen Laborprobe eine homogene Probe für die Prüfung hergestellt.

Dazu werden etwa 100 g der Laborprobe mit einem Probenteiler oder durch Vierteln entnommen. Die dadurch entstehende Teilprobe wird auf einem Sieb mit einer Maschenweite von 150 µm oder 125 µm gesiebt, bis sich der Rückstand nicht mehr verändert. Aus dem Siebrückstand wird mit einem Magneten das metallische Eisen entfernt (siehe Anmerkung 1). Der dann verbleibende eisenfreie Rückstand wird so vermahlen, dass er in einem Durchgang ein 150-µm- oder 125-µm-Sieb passiert. Die Probe wird in einen sauberen, trockenen und luftdicht schließenden Behälter gefüllt und kräftig geschüttelt, um sie gründlich zu vermischen.

Alle Arbeitsgänge sind so schnell wie möglich auszuführen, damit die Probe der Umgebungsluft möglichst kurz ausgesetzt ist.

ANMERKUNG 1 Sofern die Analyse zu einer Reihe von Analysen gehört, die der statistischen Kontrolle unterliegen, und nachgewiesen wurde, dass der Anteil an metallischem Eisen keinen Einfluss auf die zu bestimmenden chemischen Eigenschaften ausübt, ist es nicht erforderlich, das metallische Eisen zu entfernen. Ist der Anteil an metallischem Eisen jedoch bedeutsam, so sollte dieser aufgezeichnet und im Prüfbericht vermerkt werden.

ANMERKUNG 2 Enthält die Probe Quarz, kann es erforderlich sein, die Probe so zu vermahlen, dass sie ein 90-µm-Sieb passiert, um so für einen ausreichenden Schmelzaufschluss zu sorgen (siehe Abschnitt 11). Die Zeit und die Temperatur, die zur Erreichung eines zufrieden stellenden Schmelzaufschlusses erforderlich sind, hängen von der Mahlfineinheit der Probe ab.

ANMERKUNG 3 Werden Presstabletten verwendet, könnte die Genauigkeit der Prüfung durch eine feinere Vermahlung der Probe verbessert werden.

8 Flussmittel

8.1 Wahl des Flussmittels

8.1.1 Allgemeines

Die Röntgenfluoreszenz-Spektrometrie unter Verwendung von Schmelztabletten hat den Vorteil, dass eine große Auswahl an Flussmitteln zur Verfügung steht. Für eine gegebene Kalibrierung kann das gleiche Flussmittel während der gesamten Prüfung verwendet werden. Für jedes verwendete Flussmittel sind die in 8.1.2 bis 8.1.4 angegebenen Bedingungen einzuhalten.

ANMERKUNG 1 Flussmittel, die bei der Analyse von Zement erfolgreich eingesetzt wurden, sind in Anhang A angegeben. Vorgeschmolzene Flussmittel haben den Vorteil, dass sie einen niedrigeren Feuchtegehalt haben.

ANMERKUNG 2 Die Verringerung der Partikelgröße des Flussmittels verbessert nachweislich den Schmelzaufschluss bei einer gegebenen Temperatur.

8.1.2 Auflösen

Unter den Herstellungsbedingungen muss sich die Probe vollständig im Flussmittel auflösen und darf sich während des Gießvorgangs nicht wieder absetzen.

8.1.3 Schwermetall-Absorbens

Ein Schwermetall-Absorbens, wie z. B. Lantan oder Vanadiumoxid, darf im Flussmittel enthalten sein, vorausgesetzt, dass

- es die Empfindlichkeit nicht so verringert, dass die Leistungskriterien nach 12.3 nicht erfüllt werden können;
- keine Linieüberlagerung zwischen dem Schwermetall und den zu bestimmenden Elementen besteht.

WARNHINWEIS. In einigen Ländern gibt es Einschränkungen hinsichtlich der Verwendung von Schwermetallen. Im Umgang mit Schwermetallen ist Sorgfalt geboten, und die nationalen Sicherheitsbestimmungen sind zu beachten.

8.1.4 Reinheit des Flussmittels

Das Flussmittel muss hinsichtlich der zu bestimmenden Elemente rein sein.

Die meisten Reagenzien, die von seriösen Herstellern als Flussmittel vertrieben werden, erfüllen diese Anforderung. Trotzdem ist für jede Charge Flussmittel eine Analyse einzuholen. Bei Verwendung von neuen Flussmittelchargen sind die hergestellten Schmelztabletten zu überprüfen (siehe 12.5).

8.2 Feuchtigkeit im Flussmittel

Vorgeschmolzene Flussmittel mit einem Glühverlust $\leq 0,50\%$ sind vorzugsweise zu verwenden. Flussmittel, die Feuchtigkeit enthalten, sind vor dem Gebrauch bei einer geeigneten Temperatur zu trocknen.

8.3 Verhältnis Flussmittel/Probe

Das Verhältnis Flussmittel/Probe ist so zu wählen, dass die Leistungskriterien nach 12.3 erfüllt werden. Das für die Kalibrierung verwendete Verhältnis (R) der Masse des Flussmittels zur Masse der Probe ist in den nachfolgenden Analysen zu verwenden.

ANMERKUNG Da das Verhältnis Flussmittel/Probe größer als 1 ist, können Verunreinigungen im Flussmittel einen negativen Einfluss auf das Messergebnis haben. Je größer das Verhältnis Flussmittel/Probe, desto größer der Einfluss.

Die Gesamtmasse von Probe und Flussmittel ist für die verwendete Gießform zu wählen und muss stets gleich sein.

8.4 Haftungsverminderndes Additiv

Sofern erforderlich, kann eine kleine Menge an haftungsverminderndem Additiv verwendet werden. Ein Additiv wie z. B. Lithiumbromid, Ammoniumbromid, Lithiumiodid, Lithiumiodat oder Ammoniumiodid, kann der Schmelze zugegeben werden, um eine Rissbildung in den Schmelztabletten während der Abkühlung zu verhindern und die Ablösung vom Schmelzgefäß zu erleichtern. Wird ein haftungsverminderndes Additiv verwendet, sind alle zu verwendenden Schmelztabletten mit dem gleichen Additiv herzustellen, wobei dieses in der gleichen Menge und im gleichen Stadium der Tablettenherstellung zuzugeben ist.

ANMERKUNG Unter einigen Aufschlussbedingungen können die Schmelztabletten Reste des im Additiv vorhandenen Broms oder Jods enthalten. Die Schmelztabletten sind auf Reste von Brom oder Jod zu untersuchen, da diese zu einer Überlagerung der Linien von Al $K\alpha$ und Br $L\alpha$ sowie von Ti $K\alpha$ und I $L\beta_2$ führen könnten.

9 Bestimmung des Glühverlustes und der Veränderung der Masse des Zementes während des Schmelzaufschlusses

9.1 Prinzip

Damit die Summe der Ergebnisse bei der Oxidanalyse von Zement 100 % beträgt, muss der Glühverlust (d.h. der Gehalt an kombiniertem Wasser und Kohlendioxid) ermittelt werden. Ferner wird der unkorrigierte ("beobachtete") Glühverlust benötigt, um die Oxidanalyse, die mit der Röntgenfluoreszenz unter Verwendung von Schmelztabletten durchgeführt wird, in eine Oxidanalyse im Anlieferungszustand umzuwandeln.

ANMERKUNG Enthält die Probe keine oxidierbaren Spezies, sind der Glühverlust und der unkorrigierte Glühverlust gleich.