

# Prüfverfahren für Zement

Bestimmung des Chlorid-, Kohlenstoffdioxid- und Alkalianteils von Zement  
Deutsche Fassung EN 196-21 : 1989

**DIN**  
**EN 196**  
Teil 21

Methods of testing cement; Determination of the chloride, carbon dioxide and alkali content of cement; German version EN 196-21 : 1989

Mit DIN EN 196 T 2/03.90  
und DIN 1164 T 31/03.90  
Ersatz für DIN 1164 T 3/11.78

Méthodes d'essais des ciments; Détermination de la teneur en chlorures, en dioxyde de carbone et en alcalins dans les ciments; Version Allemande EN 196-21 : 1989

## Die Europäische Norm EN 196-21 : 1989 hat den Status einer Deutschen Norm.

### Nationales Vorwort

Diese Europäische Norm wurde vom CEN/TC 51 „Zement und Baukalk“ (Sekretariat: Belgien) ausgearbeitet. Im DIN Deutsches Institut für Normung e.V. war hierfür der Arbeitsausschuß 06.04 „Zement“ des Normenausschusses Bauwesen (NABau) zuständig.

Normen über Zement und Prüfverfahren für Zement:

DIN 1164 Teil 1	Portland-, Eisenportland-, Hochofen- und Traßzement; Begriffe, Bestandteile, Anforderungen, Lieferung
DIN 1164 Teil 2	Portland-, Eisenportland-, Hochofen- und Traßzement; Überwachung (Güteüberwachung)
DIN 1164 Teil 8	Portland-, Eisenportland-, Hochofen- und Traßzement; Bestimmung der Hydratationswärme mit dem Lösungskalorimeter
DIN 1164 Teil 31	Portland-, Eisenportland-, Hochofen- und Traßzement; Bestimmung des Hüttensandanteils von Eisenportland- und Hochofenzement und des Traßanteils von Traßzement
DIN 1164 Teil 100	Zement; Portlandölschieferzement; Anforderungen, Prüfungen, Überwachung
DIN EN 196 Teil 1	Prüfverfahren für Zement; Bestimmung der Festigkeit; Deutsche Fassung EN 196-1 : 1987 (Stand 1989)
DIN EN 196 Teil 2	Prüfverfahren für Zement; Chemische Analyse von Zement; Deutsche Fassung EN 196-2 : 1987 (Stand 1989)
DIN EN 196 Teil 3	Prüfverfahren für Zement; Bestimmung der Erstarrungszeiten und der Raumbeständigkeit; Deutsche Fassung EN 196-3 : 1987
DIN EN 196 Teil 5	Prüfverfahren für Zement; Prüfung der Puzzolanität von Puzzolanzementen; Deutsche Fassung EN 196-5 : 1987
DIN EN 196 Teil 6	Prüfverfahren für Zement; Bestimmung der Mahlfeinheit; Deutsche Fassung EN 196-6 : 1989
DIN EN 196 Teil 7	Prüfverfahren für Zement; Verfahren für die Probenahme und Probenauswahl von Zement; Deutsche Fassung EN 196-7 : 1989
DIN EN 196 Teil 21	Prüfverfahren für Zement; Bestimmung des Chlorid-, Kohlenstoffdioxid- und Alkalianteils von Zement; Deutsche Fassung EN 196-21 : 1989

Darüber hinaus liegt die Vornorm

DIN V ENV 196 Teil 4 Prüfverfahren für Zement; Quantitative Bestimmung der Bestandteile; Deutsche Fassung ENV 196-4 : 1989  
vor.

Zu Abschnitt 2: ISO 3534 siehe Normen der Reihe DIN 55 350

Die in dieser Europäischen Norm festgelegten Prüfverfahren stellen eine Ergänzung der Europäischen Norm EN 196 Teil 2 „Prüfverfahren für Zement; Chemische Analyse von Zement“ dar.

Bei einer späteren Überarbeitung von DIN EN 196 Teil 2 ist vorgesehen, die in der vorliegenden Norm festgelegten Prüfverfahren in DIN EN 196 Teil 2 zu integrieren.

Die Norm enthält ein Prüfverfahren für die Bestimmung des Chloridgehalts sowie jeweils ein Referenz- und ein Alternativprüfverfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffdioxid- und Alkaligehalts. Dabei ist darauf hinzuweisen, daß die Alternativverfahren, die zur Bestimmung des Kohlenstoffdioxid- und des Alkaligehalts in der vorliegenden Norm angegeben sind, identisch sind mit den diesbezüglichen Prüfverfahren, die in DIN 1164 Teil 3 „Portland-, Eisenportland-, Hochofen- und Traßzement; Bestimmung der Zusammensetzung“, Ausgabe November 1978, Abschnitte 2.2.9 und 2.2.14 festgelegt waren.

Die Norm DIN EN 196 Teil 21 ersetzt mit DIN EN 196 Teil 2 und DIN 1164 Teil 31 die frühere Norm DIN 1164 Teil 3.

Fortsetzung Seite 2 bis 11

Normenausschuß Bauwesen (NABau) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

---

DK 666.94 : 691.54 : 620.1 : 543.84

Deskriptoren: Zement, Prüfverfahren, chemische Analyse, Bestimmung des Gehalts, Chlorid, Kohlenstoffdioxid, Alkali

**Deutsche Fassung**

**Prüfverfahren für Zement**

**Bestimmung des Chlorid-, Kohlenstoffdioxid- und Alkalianteils von Zement**

Methods of testing cement; Determination of the chloride, carbon dioxide and alkali content of cement

Méthodes d'essais des ciments; Détermination de la teneur en chlorures, en dioxyde de carbone et en alcalins dans les ciments

---

Diese Europäische Norm wurde von CEN am 1989-06-16 angenommen. Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die Forderungen der Gemeinsamen CEN/CENELEC-Regeln zu erfüllen, in denen die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist.

Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim CEN-Zentralsekretariat oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in die Landessprache gemacht und dem CEN-Zentralsekretariat mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normenorganisationen von Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Spanien und dem Vereinigten Königreich.

**CEN**

**EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG**  
European Committee for Standardization  
Comité Européen de Normalisation

**Zentralsekretariat: Rue Bréderode 2, B-1000 Brüssel**

## Entstehungsgeschichte

Die vorliegende Europäische Norm wurde von dem Technischen Komitee CEN/TC 51 „Zement“, mit dessen Sekretariat IBN betraut ist, ausgearbeitet.

Es ist beabsichtigt, bei einer Überarbeitung der Europäischen Norm EN 196 Teil 2 die der Öffentlichkeit mit dieser Norm vorgelegten Prüfverfahren in EN 196 Teil 2 zu übernehmen, so daß dann diese Norm alle erforderlichen Prüfverfahren zur chemischen Analyse von Zement enthalten wird.

Entsprechend den Gemeinsamen CEN/CENELEC-Regeln sind folgende Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen:

Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Spanien und das Vereinigte Königreich.

## Vorwort

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

Teil 1: Bestimmung der Festigkeit

Teil 2: Chemische Analyse von Zement

Teil 3: Bestimmung der Erstarrungszeiten und der Raumbeständigkeit

Teil 4: Quantitative Bestimmung der Bestandteile

Teil 5: Prüfung der Puzzolanität von Puzzolanzementen

Teil 6: Bestimmung der Mahlfineinheit

Teil 7: Verfahren für die Probenahme und Probenauswahl von Zement

Teil 21: Bestimmung des Chlorid-, Kohlenstoffdioxid- und Alkalianteils von Zement

## Inhalt

	Seite		Seite
<b>1 Zweck und Anwendungsbereich</b> .....	3	<b>6 Bestimmung des Kohlenstoffdioxidanteils (Alternativverfahren)</b> .....	6
<b>2 Verweisungen auf andere Normen</b> .....	3	6.1 Grundlage des Verfahrens .....	6
<b>3 Allgemeine Prüfanforderungen</b> .....	4	6.2 Reagenzien .....	6
3.1 Anzahl der Bestimmungen .....	4	6.3 Geräte .....	6
3.2 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision .....	4	6.4 Durchführung .....	6
3.3 Angabe von Massen, Volumina und Ergebnissen ..	4	6.5 Auswertung .....	8
3.4 Bestimmung der Massenkonstanz .....	4	6.6 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision .....	8
3.5 Vorbereitung der Zementprobe .....	4	<b>7 Bestimmung des Alkalianteils (Referenzverfahren)</b> .....	8
3.6 Reagenzien .....	4	7.1 Grundlage des Verfahrens .....	8
3.7 Volumenmeßgeräte aus Glas .....	4	7.2 Reagenzien .....	8
<b>4 Bestimmung des Chloridanteils</b> .....	4	7.3 Geräte .....	8
4.1 Grundlage des Verfahrens .....	4	7.4 Herstellen von Bezugslösungen und Eichkurven ..	8
4.2 Reagenzien .....	4	7.5 Aufschluß der Prüfmenge .....	8
4.3 Geräte .....	5	7.6 Durchführung der Messung .....	9
4.4 Durchführung .....	5	7.7 Auswertung .....	9
4.5 Auswertung .....	5	7.8 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision .....	10
4.6 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision .....	5	<b>8 Bestimmung des Alkalianteils (Alternativverfahren)</b> .....	10
<b>5 Bestimmung des Kohlenstoffdioxidanteils (Referenzverfahren)</b> .....	5	8.1 Grundlage des Verfahrens .....	10
5.1 Grundlage des Verfahrens .....	5	8.2 Reagenzien .....	10
5.2 Reagenzien .....	5	8.3 Geräte .....	10
5.3 Geräte .....	5	8.4 Aufstellen der Bezugskurve .....	10
5.4 Durchführung .....	6	8.5 Durchführung .....	10
5.5 Auswertung .....	6	8.6 Auswertung .....	11
5.6 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision .....	6	8.7 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision .....	11

## 1 Zweck und Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt die Verfahren zur Bestimmung des Anteils an Chlorid, Kohlenstoffdioxid und Alkalien von Zement fest.

Die Norm beschreibt die Referenzverfahren und in einigen Fällen ein Alternativverfahren, dessen Ergebnisse denen des Referenzverfahrens entsprechen.

Werden andere Verfahren angewendet, so ist nachzuweisen, daß ihre Ergebnisse den Ergebnissen der Referenzverfahren entsprechen. Im Streitfall sind die Referenzverfahren maßgebend.

Diese Norm gilt für alle Zemente sowie für deren Bestandteile, wie z. B. Klinker und Hüttensand.

## 2 Verweisungen auf andere Normen

EN 196-2	Prüfverfahren für Zement; Chemische Analyse von Zement
EN 196-7	Prüfverfahren für Zement; Verfahren für die Probenahme und Probenauswahl von Zement
ISO 3534-1977	Statistik; Begriffe und Zeichen

### 3 Allgemeine Prüfanforderungen

#### 3.1 Anzahl der Bestimmungen

Für die verschiedenen Bestimmungen (siehe Abschnitte 4 bis 8) sind jeweils zwei Analysen durchzuführen (siehe auch 3.3).

#### 3.2 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision

Die Wiederholstandardabweichung gibt an, wie gut aufeinanderfolgende Ergebnisse übereinstimmen, die mit demselben Verfahren am gleichen Material und unter übereinstimmenden Prüfbedingungen erhalten werden (derselbe Laborant (Prüfer), dasselbe Gerät, dasselbe Labor und kurze Zeitspanne)<sup>1)</sup>.

Die Vergleichstandardabweichung gibt an, wie gut die einzelnen Ergebnisse übereinstimmen, die mit demselben Verfahren am gleichen Material, aber unter unterschiedlichen Bedingungen erhalten werden (verschiedene Laboranten (Prüfer), unterschiedliche Geräte, verschiedene Labors und/oder verschiedene Zeiten)<sup>1)</sup>.

Die Wiederhol- und Vergleichstandardabweichung werden in % absolut angegeben.

#### 3.3 Angabe von Massen, Volumina und Ergebnissen

Massen sind in Gramm auf 0,0001 g, mit Büretten abgemessene Volumina in Milliliter auf 0,05 ml anzugeben.

Als Ergebnis gilt das Mittel aus zwei Bestimmungen. Es ist im allgemeinen in % auf zwei Dezimalen 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.

#### 3.4 Bestimmung der Massenkonstanz

Zum Erreichen der Massenkonstanz ist die Probe mehrmals 15 Minuten zu glühen, abzukühlen und danach jedes Mal zu wägen. Die Massenkonstanz gilt als erreicht, wenn die Differenz zwischen zwei aufeinanderfolgenden Wägungen kleiner als 0,0005 g ist.

#### 3.5 Vorbereitung der Zementprobe

Vor der chemischen Analyse wird aus der nach EN 196-7 entnommenen Probe eine Prüfprobe hergestellt.

Dazu wird die entnommene Probe mit einem Probenteiler oder durch Vierteln auf eine Teilprobe von etwa 100 g reduziert. Die Teilprobe wird auf einem Sieb mit einer Maschenweite von 150 oder 125 µm gesiebt, bis sich der Rückstand nicht mehr verändert. Aus dem Siebrückstand wird mit einem Magneten das metallische Eisen entfernt. Der dann verbleibende eisenfreie Rückstand wird auf einen Durchgang durch ein 150- oder 125-µm-Sieb gemahlen. Sofern diese Probe Partikel metallischen Eisens enthält, die durch das Mahlen in den Zement gelangen können, ist eine vollständige Abscheidung dieser Eisenpartikel mit einem Magnetührer in einer Suspension, z. B. in Cyclohexan, durchzuführen. Die Probe wird in eine saubere, trockene und luftdicht schließende Flasche gefüllt und kräftig geschüttelt, um sie sorgfältig zu mischen.

Alle Arbeitsgänge sind so schnell wie möglich auszuführen, damit die Probe der Luft nur kurze Zeit ausgesetzt ist.

#### 3.6 Reagenzien

Es sind für die Analyse nur Reagenzien der Qualität „zur Analyse“ sowie destilliertes Wasser oder Wasser gleichen Reinheitsgrades zu verwenden.

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

In dieser Norm wird bei den für die Reagenzien verwendeten konzentrierten Flüssigkeiten jeweils von folgenden Dichten ( $\rho$ ) ausgegangen (in g/cm<sup>3</sup> bei 20 °C):

– Salzsäure	1,18 bis 1,19
– Flußsäure	1,13
– Salpetersäure	1,40 bis 1,42
– Perchlorsäure	1,60 bis 1,67
– Phosphorsäure	1,71 bis 1,75
– Schwefelsäure	1,84

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

#### 3.7 Volumenmeßgeräte aus Glas

Die Volumenmeßgeräte aus Glas müssen Analysengenauigkeit aufweisen, das heißt sie müssen der Klasse A der ISO Normen für Laborgeräte aus Glas entsprechen.

### 4 Bestimmung des Chloridanteils

#### 4.1 Grundlage des Verfahrens

Mit diesem Verfahren werden alle Halogene außer Fluorid erfaßt und als Cl<sup>-</sup> angegeben. Die Zementprobe wird mit kochender, verdünnter Salpetersäure aufgeschlossen. Die Sulfide werden zu Sulfaten oxydiert und verursachen keine störende Einwirkung. Das gelöste Chlorid wird mit einem bestimmten Volumen einer eingestellten Silbernitratlösung gefällt. Nach Aufkochen wird der Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösungen werden auf weniger als 25 °C abgekühlt. Das überschüssige Silbernitrat wird mit einer eingestellten Ammoniumthiocyanatlösung gegen ein Eisen(III)-salz als Indikator titriert.

#### 4.2 Reagenzien

##### 4.2.1 Salpetersäure, konzentriert

HNO<sub>3</sub>

##### 4.2.2 Salpetersäure, verdünnt

1 + 2

##### 4.2.3 Salpetersäure, verdünnt

1 + 100

##### 4.2.4 Silbernitrat

AgNO<sub>3</sub>, bei 150 °C getrocknet

##### 4.2.5 Silbernitratlösung

0,05 mol/l; in einen 1000-ml-Meßkolben werden 8,494 g Silbernitrat eingewogen und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Die Lösung ist in einer Braunglasflasche aufzubewahren und vor Lichteinwirkung zu schützen.

##### 4.2.6 Ammoniumthiocyanat

NH<sub>4</sub>SCN

##### 4.2.7 Ammoniumthiocyanatlösung

etwa 0,05 mol/l; 3,8 g Ammoniumthiocyanat werden mit Wasser zu 1000 ml gelöst.

##### 4.2.8 Eisen(III)-ammoniumsulfat

FeNH<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12H<sub>2</sub>O

##### 4.2.9 Indikatorlösung

100 ml kalt gesättigte, wäßrige Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung werden mit 10 ml verdünnter Salpetersäure 1 + 2 versetzt.

<sup>1)</sup> Definition nach ISO 3534

### 4.3 Geräte

#### 4.3.1 Waage mit einer Fehlergrenze von 0,0001 g

#### 4.3.2 10-ml-Bürette mit einer 0,1-ml-Teilung

#### 4.3.3 Exsikkator mit getrocknetem Magnesiumperchlorat ( $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ )

#### 4.3.4 Papierfilter, grobporig (Porendurchmesser etwa 20 $\mu\text{m}$ )

#### 4.3.5 5-ml-Pipette

### 4.4 Durchführung

In einem 250-ml-Becher werden ( $5 \pm 0,05$ ) g Zement mit 50 ml Wasser und unter Rühren mit einem Glasstab mit 50 ml verdünnter Salpetersäure 1 + 2 versetzt. Das Gemisch wird unter gelegentlichem Rühren zum Sieden erhitzt und 1 Minute gekocht. In die siedende Lösung werden 5 ml Silbernitratlösung (4.2.5) pipettiert (4.3.5). Danach wird noch höchstens 1 Minute gekocht und durch ein Papierfilter (4.3.4), das vor dem Gebrauch mit verdünnter Salpetersäure 1 + 100 (4.2.3) gewaschen wurde, in einem 500-ml-Meßkolben filtriert. Becher, Glasstab und Papierfilter werden mit verdünnter Salpetersäure 1 + 100 gewaschen, bis das Filtrat und die Waschlösungen ein Volumen von 200 ml ergeben. Filtrat und Waschrückstände werden unter 25 °C abgekühlt und mit 5 ml Indikatorlösung (4.2.9) versetzt.

Danach wird mit der Ammoniumthiocyanatlösung (4.2.7) unter kräftigem Schütteln titriert, bis ein Tropfen dieser Lösung eine leichte, rötlichbraune Färbung erzeugt, die auch bei weiterem Schütteln erhalten bleibt. Das Volumen ( $V_1$ ) ist abzulesen.

Sofern der Chloridgehalt des Zements 0,17 % übersteigt, ist die Einwaage entsprechend zu verringern.

In gleicher Weise ist eine Blindbestimmung durchzuführen, die alle Reagenzien in gleicher Menge, jedoch keine Zementprobe enthält. Das dabei verbrauchte Volumen an Ammoniumthiocyanatlösung ist abzulesen ( $V_2$ ).

### 4.5 Auswertung

Der Chloridanteil in % wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{Cl}^- = \frac{1,773}{1000} \cdot (V_2 - V_1) \cdot \frac{100}{m_1} = 0,1773 \cdot \frac{(V_2 - V_1)}{m_1} \quad (1)$$

Hierin bedeuten:

$m_1$  Einwaage an Zement

$V_1$  Verbrauch an Ammoniumthiocyanatlösung bei der Titration der Probelösung

$V_2$  Verbrauch an Ammoniumthiocyanatlösung bei der Titration der Blindlösung

Das Mittel der beiden Ergebnisse ist in % auf 0,01 % anzugeben.

### 4.6 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision

Die Wiederholstandardabweichung beträgt 0,005 %. Die Vergleichstandardabweichung beträgt 0,010 %.

## 5 Bestimmung des Kohlenstoffdioxidanteils (Referenzverfahren)

### 5.1 Grundlage des Verfahrens

Die Zementprobe wird mit Phosphorsäure behandelt, um das vorhandene Carbonat aufzuschließen. Das freiwerdende Kohlenstoffdioxid wird mit einem Kohlenstoffdioxid-freien Gas- oder Luftstrom über eine Reihe von Absorptionsrohren geleitet, mit denen Schwefelwasserstoff und Wasser abgetrennt werden.

Das Kohlenstoffdioxid wird dann in zwei Absorptionsrohren absorbiert, die jeweils ein grobkörniges Absorptionsmittel

für das Kohlenstoffdioxid und getrocknetes Magnesiumperchlorat zur Aufnahme des bei der Absorption entstehenden Wassers enthalten. Zur Bestimmung der Masse des freigesetzten Kohlenstoffdioxids werden diese Absorptionsrohre gewogen.

### 5.2 Reagenzien

#### 5.2.1 Kupfersulfat

$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

#### 5.2.2 Kupfersulfatlösung

gesättigt

#### 5.2.3 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 bedeckt, so daß das Kupfersulfat etwa der halben Masse des Bimssteins entspricht. Die Mischung wird unter häufigem Rühren mit einem Glasstab zur Trockne eingedampft. Der Inhalt der Schale wird wenigstens fünf Stunden in einem Trockenschrank mit einer Temperatur von ( $155 \pm 5$ ) °C getrocknet. Das feste Gemisch wird in einem Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt und in einer luftdichten Flasche aufbewahrt.

#### 5.2.4 Absorptionsmittel für Wasser

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

#### 5.2.5 Absorptionsmittel für Kohlenstoffdioxid

Synthetische, mit Natriumhydroxid ( $\text{NaOH}$ )<sup>2)</sup> imprägnierte Silicate einer Korngröße zwischen 0,6 mm und 1,2 mm.

#### 5.2.6 Phosphorsäure, konzentriert

$\text{H}_3\text{PO}_4$

#### 5.2.7 Schwefelsäure, konzentriert

$\text{H}_2\text{SO}_4$

### 5.3 Geräte

#### 5.3.1 Gerät zur Bestimmung des Kohlenstoffdioxidanteils

Bild 1 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 sorgen. Das in das Gerät eintretende Gas (Luft oder Stickstoff) wird zuvor von Kohlenstoffdioxid befreit, indem es zunächst durch ein Absorptionsrohr oder einen Trockenturm streicht, der das Absorptionsmittel für Kohlenstoffdioxid (5.2.5) enthält. Das Gerät besteht aus einem 100-ml-Reaktionskolben A mit dreiarmligem Aufsatz. Anschluß  $B_1$  ist mit einem Tropftrichter O verbunden, Anschluß  $B_2$  mit einem Verbindungsrohr und Anschluß C mit einem Wasserkühler. Der Trichter und das Verbindungsrohr sind durch ein Y-Stück P miteinander verbunden, wobei das  $\text{CO}_2$ -freie Gas durch die Verwendung einer Mohrschen Schelle N entweder durch das Verbindungsrohr oder durch den Trichter strömen kann. Nach dem Kühler L wird das Gas durch konzentrierte Schwefelsäure D, dann durch Absorptionsrohre, die Absorptionsmittel für Schwefelwasserstoff (5.2.3) (E) und für Wasser (5.2.4) (F) enthalten und danach durch zwei wägbare Absorptionsrohre G und H geleitet, die je zu drei Vierteln mit dem Absorptionsmittel für Kohlenstoffdioxid (5.2.5) und zu einem Viertel mit dem Absorptionsmittel für Wasser (5.2.4) gefüllt sind. Das Absorptionsmittel für Kohlenstoffdioxid (5.2.5) wird in bezug auf den Gasstrom vor das Absorptionsmittel für Wasser (5.2.4)

<sup>2)</sup> Das Absorptionsmittel kann gebrauchsfertig bezogen werden.

gefüllt. Dem Absorptionsrohr H wird ein zusätzliches Absorptionsrohr I nachgeschaltet, das ebenfalls das Absorptionsmittel für Kohlenstoffdioxid und Wasser enthält, um das Absorptionsrohr H vor dem Zutritt von Kohlenstoffdioxid und Wasser aus der Luft zu schützen.

Die zu wägenden Absorptionsrohre G und H können z. B. folgende Abmessungen 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

### 5.3.2 Waage mit einer Fehlergrenze von 0,0001 g

### 5.3.3 Trockenschrank, einstellbar auf $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ und $(155 \pm 5)^\circ\text{C}$

### 5.3.4 Exsikkator mit getrocknetem Magnesiumperchlorat ( $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ )

## 5.4 Durchführung

In einen trockenen 100-ml-Destillationskolben werden  $(1 \pm 0,05)$  g Zement eingewogen. Der Kolben wird, wie in Bild 1 dargestellt, mit dem Gerät (5.3.1), jedoch ohne die beiden Absorptionsrohre G und H verbunden. Mit dem Verbindungsrohr an Anschluß B<sub>2</sub> (Abzweig B<sub>1</sub>, Mohrsche Schelle geschlossen) wird ein CO<sub>2</sub>-freier Gasstrom mit etwa 3 Blasen pro Sekunde (Blasenzähler) 15 Minuten durch das Gerät geleitet. Die Mohrsche Schelle wird gelöst und die Gaszuleitung vom Trichter O abgenommen. 30 ml konzentrierte Phosphorsäure werden in den Tropftrichter gefüllt und die Gaszuleitung wird wieder am Trichter O befestigt.

Die verschlossenen Absorptionsrohre G und H werden 15 Minuten im Wägeraum einer Waage zum Temperaturausgleich aufbewahrt. Danach wird jedes Rohr gesondert gewogen. Der Gasstrom wird abgestellt und die Rohre werden, wie in Bild 1 dargestellt, am Gerät befestigt.

Dabei sind Schutzhandschuhe zu tragen.

Danach wird der Gasstrom wieder angestellt. Nach 10 Minuten werden die Absorptionsrohre G und H verschlossen, abgenommen, 15 Minuten in den Wägeraum einer Waage gestellt und dann einzeln gewogen. Das Durchströmen, Abnehmen und Wiegen der Absorptionsrohre G und H wird so lange wiederholt, bis die Ergebnisse von zwei aufeinanderfolgenden Wägungen eines Rohrs um nicht mehr als 0,0005 g voneinander abweichen.

Sofern die Massenänderung der Absorptionsrohre G und H größer als 0,0005 g bleibt, sind die Absorptionsmittel in den Rohren E und F zu erneuern.

Die gewogenen Absorptionsrohre G und H werden, wie in Bild 1 dargestellt, am Gerät befestigt.

Der Trichterhahn wird geöffnet, und die Phosphorsäure tropft in den Destillationskolben A. Nachdem die Reaktion abgeklungen ist, wird der Inhalt des Destillationskolbens zum Sieden erhitzt und 5 Minuten schwach siedend gehalten. Danach läßt man den Destillationskolben auf Raumtemperatur abkühlen, wobei der Gasstrom aufrechterhalten wird.

Die Absorptionsrohre G und H werden verschlossen, abgenommen und 15 Minuten in den Wägeraum einer Waage gelegt. Danach wird jedes Rohr gesondert gewogen. Die Massenzunahme beider Rohre dient zur Berechnung des Anteils an Kohlenstoffdioxid (siehe 5.5).

Das Kohlenstoffdioxid wird praktisch vollständig im Rohr G absorbiert. Übersteigt die Massenzunahme im Rohr H 0,0005 g, so ist das Absorptionsmittel im Rohr G zu erneuern und die Prüfung ist noch einmal durchzuführen.

## 5.5 Auswertung

Der Kohlenstoffdioxidanteil des Zements in % wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{CO}_2 = \frac{m_3 + m_4}{m_3} \cdot 100 \quad (2)$$

Hierin bedeuten:

$m_2$  Einwaage an Zement

$m_3$  Massenzunahme des Rohres G

$m_4$  Massenzunahme des Rohres H

Das Mittel der beiden Ergebnisse ist in % auf 0,01 % anzugeben. Ist der nach Gleichung 2 berechnete Anteil an Kohlenstoffdioxid kleiner als 0,5 %, so ist die Bestimmung mit einer Einwaage von 2 g zu wiederholen.

## 5.6 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision

Die Wiederholstandardabweichung beträgt 0,07 %. Die Vergleichstandardabweichung beträgt 0,10 %.

## 6 Bestimmung des Kohlenstoffdioxidanteils (Alternativverfahren)

### 6.1 Grundlage des Verfahrens

Das Kohlenstoffdioxid wird mit Schwefelsäure ausgetrieben, mit Natriumhydroxid gebunden und gravimetrisch bestimmt. Störender Schwefelwasserstoff wird mit Quecksilber(II)-chlorid gebunden.

### 6.2 Reagenzien

#### 6.2.1 Quecksilber(II)-chlorid

HgCl<sub>2</sub>

#### 6.2.2 Absorptionsmittel für Kohlenstoffdioxid

Synthetische, mit Natriumhydroxid (NaOH)<sup>2)</sup> imprägnierte Silicate einer Korngröße zwischen 0,6 mm und 1,2 mm

#### 6.2.3 Schwefelsäure, konzentriert

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

#### 6.2.4 Schwefelsäure, verdünnt

1 + 4

#### 6.2.5 Absorptionsmittel für Wasser

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

### 6.3 Geräte

#### 6.3.1 Gerät zur Bestimmung des Kohlenstoffdioxidanteils

Das Gerät ist in Bild 2 dargestellt. Zur Erzeugung eines Unterdrucks im Gerät wird eine kleine Vakuumpumpe verwendet.

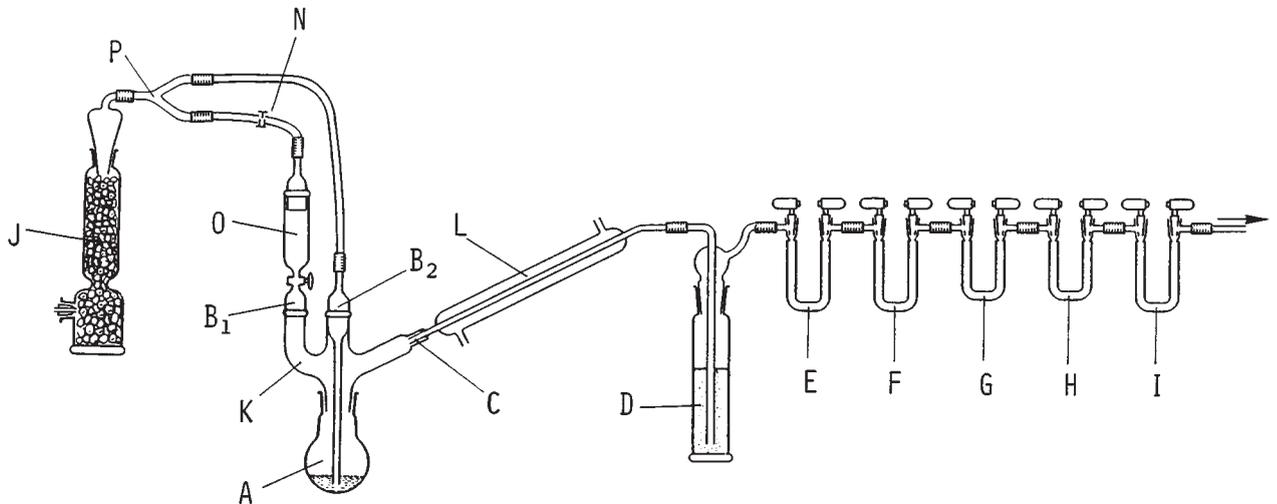
#### 6.3.2 Waage mit einer Fehlergrenze von 0,0001 g

### 6.4 Durchführung

In einen 100-ml-Destillationskolben A des Geräts (6.3.1) werden  $1 \pm 0,05$  g Zement gegeben. Diese Zementmenge wird mit etwas (ungefähr 50 mg) Quecksilber(II)-chlorid (6.2.1) mit Hilfe eines Spatels vermischt. Dann wird eine genügende Menge Wasser hinzugefügt, um einen Brei zu erzeugen. Der Kolben wird luftdicht am Schliff des Tropftrichters O befestigt. Anschließend wird 15 Minuten Luft durch das Gerät gesaugt, wobei die angesaugte Luft vor dem Eintritt in den Kolben einen mit Absorptionsmittel (6.2.2) gefüllten Absorptionsturm J durchströmt und von Kohlenstoffdioxid befreit wird.

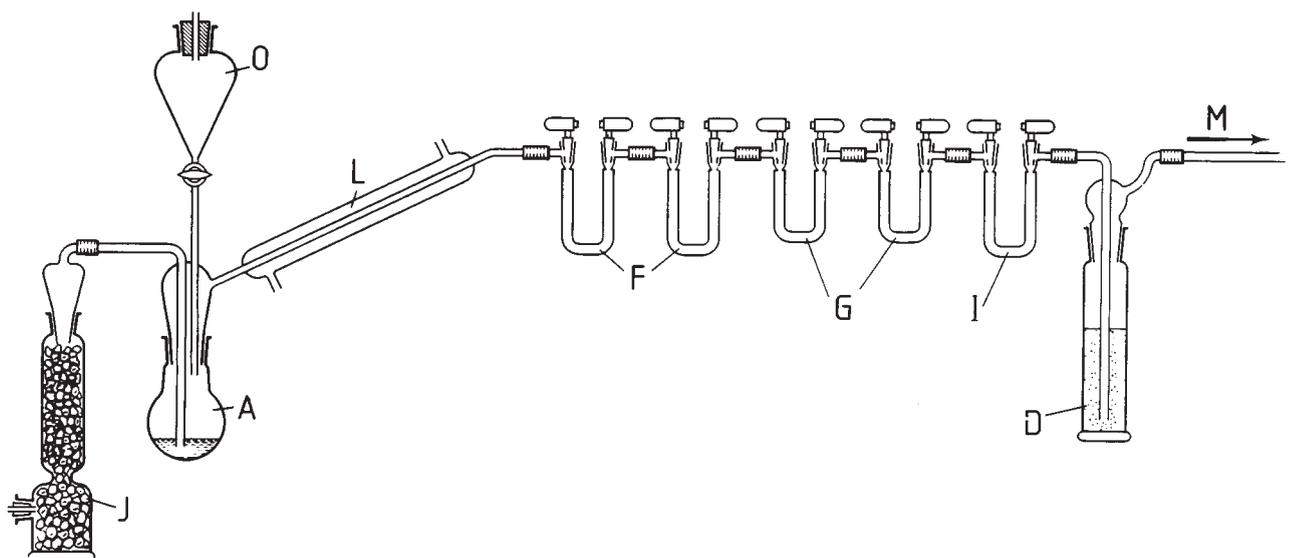
Nach Unterbrechen des Luftstroms werden aus dem Tropftrichter O 25 bis 30 ml Schwefelsäure (6.2.4) in den Kolben gegeben. Dabei ist darauf zu achten, daß ein Rest der Säure als Sperrflüssigkeit im Tropftrichter verbleibt.

<sup>2)</sup> Siehe Seite 5



- |   |   |
|---|---|
| <p>A: 100-ml-Destillationskolben<br/>         B<sub>1</sub>: Anschluß des Tropftrichters<br/>         B<sub>2</sub>: Anschluß des Verbindungsrohres<br/>         C: Anschluß des Wasserkühlers<br/>         D: Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure (5.2.7)<br/>         E: Absorptionsrohr mit Absorptionsmittel für Schwefelwasserstoff (5.2.3)<br/>         F: Absorptionsrohr mit Absorptionsmittel (Magnesiumperchlorat) für Wasser (5.2.4)</p> | <p>G, H und I: Absorptionsrohre mit Absorptionsmitteln für Kohlenstoffdioxid (5.2.5) und Wasser (5.2.4)<br/>         J: Absorptionsturm mit Absorptionsmittel für Kohlenstoffdioxid (5.2.5)<br/>         K: Dreiarmiger Aufsatz<br/>         L: Kühler<br/>         N: Mohrsche Schelle<br/>         O: Tropftrichter<br/>         P: Y-Stück</p> |
|---|---|

Bild 1. Gerät zur Bestimmung des Kohlenstoffdioxidanteils (Referenzverfahren)



- |  |  |
|--|--|
| <p>A: 100-ml-Destillationskolben<br/>         D: Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure (6.2.3)<br/>         F: Absorptionsrohre mit Magnesiumperchlorat (6.2.5)<br/>         G: Absorptionsrohre mit Absorptionsmittel für Kohlenstoffdioxid (6.2.2)<br/>         I: Absorptionsrohr mit Absorptionsmittel für Kohlenstoffdioxid (6.2.2) und Magnesiumperchlorat (6.2.5)</p> | <p>J: Absorptionsturm mit Absorptionsmittel für Kohlenstoffdioxid (6.2.2)<br/>         L: Kühler<br/>         M: zur Vakuumpumpe<br/>         O: Tropftrichter für Schwefelsäure (6.2.3)</p> |
|--|--|

Bild 2. Gerät zur Bestimmung des Kohlenstoffdioxidanteils (Alternativverfahren)

Nach erneutem Anstellen der Vakuumpumpe befördert der Luftstrom das freigesetzte Kohlenstoffdioxid über den Kühler L und die ersten beiden zum Trocknen dienenden, mit Magnesiumperchlorat (6.2.5) gefüllten und gewogenen Absorptionsrohre F zu den beiden mit Absorptionsmittel (6.2.2) gefüllten Absorptionsrohren G. Um ein Eindringen von Kohlenstoffdioxid und Wasser aus der Luft zu unterbinden, ist ein mit Magnesiumperchlorat (6.2.5) und Absorptionsmittel (6.2.2) gefülltes Absorptionsrohr I nachgeschaltet. Daran schließt sich eine mit Schwefelsäure (6.2.3) gefüllte Gaswaschflasche D als Blasenähler an.

Nach etwa 10 Minuten wird der Kolbeninhalt zum Sieden erhitzt und 5 Minuten schwach siedend gehalten. Das Durchsaugen der Luft wird fortgesetzt, bis der Destillationskolben erkaltet ist. Anschließend werden die Hähne geschlossen und die Absorptionsrohre G abgenommen, die dann zum Ausgleich der Temperatur 15 Minuten in den Wägeraum einer Waage gelegt und anschließend gewogen werden.

## 6.5 Auswertung

Der Kohlenstoffdioxidanteil in % wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{CO}_2 = \frac{m_6 \cdot 100}{m_5} \quad (3)$$

Hierin bedeuten:

$m_5$  Einwaage an Zement

$m_6$  Massenzunahme der Absorptionsrohre G nach der Absorption

Das Mittel der beiden Ergebnisse ist in % auf 0,01 % anzugeben.

## 6.6 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision

Die Wiederholstandardabweichung beträgt 0,07 %. Die Vergleichstandardabweichung beträgt 0,10 %.

## 7 Bestimmung des Alkalianteils (Referenzverfahren)

### 7.1 Grundlage des Verfahrens

Mit einer Butan- oder Propanflamme werden die Alkalien angeregt, ihr charakteristisches Spektrum im sichtbaren Bereich auszusenden. Die Emission ist bei geringen Konzentrationen dem Alkalianteil proportional. Der Einfluß großer Calciummengen auf die Natriumbestimmung wird mit Phosphorsäure unterdrückt.

### 7.2 Reagenzien

#### 7.2.1 Allgemeine Anforderungen

Unter der Angabe Wasser ist destilliertes Wasser oder Wasser gleichen Reinheitsgrades mit einer elektrischen Leitfähigkeit von etwa  $2 \mu\text{S}/\text{cm}$  zu verstehen. Es sind Reagenzien der Qualität „zur Analyse“ zu verwenden (siehe auch 3.6); ihr Anteil an Alkalien ist mit diesem Verfahren zu prüfen. Übersteigt der Alkalianteil eines Reagenzes 0,01 %, so ist die betreffende Charge ungeeignet und daher durch eine andere zu ersetzen, die in gleicher Weise zu prüfen ist.

#### 7.2.2 Salzsäure, konzentriert

HCl

#### 7.2.3 Salzsäure, verdünnt

1 + 19

#### 7.2.4 Phosphorsäure, konzentriert

$\text{H}_3\text{PO}_4$

#### 7.2.5 Phosphorsäure, verdünnt

1 + 19; diese Lösung ist in einer Polyethylenflasche aufzubewahren.

#### 7.2.6 Salpetersäure, konzentriert

$\text{HNO}_3$

#### 7.2.7 Perchlorsäure, konzentriert

$\text{HClO}_4$

#### 7.2.8 Flußsäure, konzentriert

HF

#### 7.2.9 Natriumchlorid

NaCl, bei 105 °C zur Massenkonstanz getrocknet

#### 7.2.10 Kaliumchlorid

KCl, bei 105 °C zur Massenkonstanz getrocknet

#### 7.2.11 Alkalistammlösung

In einen 1000-ml-Meßkolben werden etwa 0,566 g Natriumchlorid und etwa 0,475 g Kaliumchlorid eingewogen und mit 100 ml verdünnter Salzsäure 1 + 19 und 100 ml verdünnter Phosphorsäure 1 + 19 versetzt. Die Lösung wird dann mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Diese Lösung enthält je etwa 0,300 g  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$ . Der tatsächliche Anteil ergibt sich aus den Einwaagen nach folgenden Gleichungen:

$$\text{K}_2\text{O in g/l} = 0,6318 \cdot \frac{\text{tatsächliche Einwaage an Kaliumchlorid in g}}{\text{Kaliumchlorid in g}} \quad (4)$$

$$\text{Na}_2\text{O in g/l} = 0,5303 \cdot \frac{\text{tatsächliche Einwaage an Natriumchlorid in g}}{\text{Natriumchlorid in g}} \quad (5)$$

## 7.3 Geräte

### 7.3.1 Waage mit einer Fehlergrenze von 0,0001 g

### 7.3.2 Büretten, geeicht

### 7.3.3 Flammenphotometer, mit dem die Intensitäten der Natriumlinie bei 589 nm und der Kaliumlinie bei 768 nm gemessen werden können; es ist ein Gerät ausreichender Konstanz zu verwenden

### 7.3.4 Platinschale

### 7.3.5 Papierfilter, mittelporig (Porendurchmesser etwa $7 \mu\text{m}$ )

### 7.3.6 Platinrührer

## 7.4 Herstellen von Bezugslösungen und Eichkurven

Die für die Herstellung von Bezugslösungen erforderlichen Volumina an Alkalistammlösung, verdünnter Salzsäure 1 + 19 und verdünnter Phosphorsäure 1 + 19 sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die in den Zeilen 1 bis 8 aufgeführten Volumina werden mit Wasser zu 1000 ml verdünnt. Diese Bezugslösungen sind in Polyethylenflaschen aufzubewahren.

Die Bezugslösungen werden in die Flamme des Flammenphotometers (7.3.3) gesprüht. Dabei ist zunächst die Blindlösung (Tabelle 1, Zeile 1) zu versprühen, wobei die Anzeige des Gerätes zu Null zu setzen ist. Anschließend sind die anderen Bezugslösungen in der Reihenfolge steigender Konzentration zu versprühen (Zeilen 2 bis 8). Die dabei erhaltenen Intensitäten werden für  $\text{Na}_2\text{O}$  bei 589 nm und für  $\text{K}_2\text{O}$  bei 768 nm gemessen.

Die gemessenen Intensitäten sind über den zugehörigen  $\text{Na}_2\text{O}$ - und  $\text{K}_2\text{O}$ -Konzentrationen graphisch aufzutragen.

## 7.5 Aufschluß der Prüfmenge

### 7.5.1 Säurelösliche Zemente

(Gehalt an unlöslichem Rückstand < 3 %)

In einen 50-ml-Becher werden 0,1 g Zement eingewogen, mit 10 ml Wasser aufgeschlämmt und mit 10 ml verdünnter Salzsäure 1 + 19 versetzt. Das Gemisch wird erwärmt, bis sich der Zement gelöst hat, wobei Klumpen mit einem Glasstab zerstoßen werden. Die Suspension wird unter Nachspülen mit siedendem Wasser durch ein Papierfilter (7.3.5)

Tabelle 1. Volumina an Lösungen für die Herstellung von Bezugslösungen sowie deren Konzentrationen an Natriumoxid und Kaliumoxid

Zeile	Alkalistammlösung (7.2.11) in ml	verdünnte Salzsäure 1+19 in ml	verdünnte Phosphorsäure 1+19 in ml	Na <sub>2</sub> O- und K <sub>2</sub> O-Konzentrationen in mg/l
1	–	100,0	100,0	Blindlösung
2	3,3	99,6	99,6	1,0
3	8,3	99,1	99,1	2,5
4	16,7	98,3	98,3	5,0
5	25,0	97,5	97,5	7,5
6	33,3	96,6	96,6	10,0
7	41,7	95,8	95,8	12,5
8	50,0	95,0	95,0	15,0

in einen 100-ml-Meßkolben filtriert. Papierfilter und Rückstand werden mit siedendem Wasser gewaschen, bis sich in dem 100-ml-Meßkolben ein Volumen von etwa 80 ml eingestellt hat. Danach läßt man das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat auf Raumtemperatur abkühlen. Die Lösung wird mit 10 ml verdünnter Phosphorsäure 1+19 versetzt, zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

### 7.5.2 Unvollständig lösliche Zemente

Das nachstehend beschriebene Verfahren ist anzuwenden, sofern der nach EN 196-2, Abschnitt 9, ermittelte Gehalt an unlöslichem Rückstand 3% übersteigt.

In eine Platinschale werden 0,2 g Zement eingewogen und mit 5 ml konzentrierter Salpetersäure (7.2.6) versetzt. Das Gemisch wird z. B. auf einer Heizplatte erhitzt und zur Trockne eingedampft. Der Eindampfrückstand wird in 5 ml Wasser dispergiert, mit 2 ml konzentrierter Perchlorsäure<sup>3)</sup> (7.2.7) und anschließend mit 10 ml konzentrierter Flußsäure (7.2.8) versetzt. Das Gemisch wird erhitzt und zur Trockne abgeraucht. Dabei ist eine Überhitzung durch häufiges Umrühren mit einem Platinrührer (7.3.6) zu vermeiden. Der Abrachrückstand wird mit 40 ml Wasser und 20 ml verdünnter Salzsäure 1+19 aufgenommen und erwärmt, bis sich der Rückstand gelöst hat. Die Suspension wird unter Nachspülen mit heißem Wasser durch ein Papierfilter (7.3.5) in einen 200-ml-Meßkolben filtriert. Papierfilter und Rückstand werden mit heißem Wasser gewaschen, bis sich in dem 200-ml-Meßkolben ein Volumen von etwa 150 ml eingestellt hat. Danach läßt man das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat auf Raumtemperatur abkühlen. Die Lösung wird mit 20 ml verdünnter Phosphorsäure 1+19 versetzt, mit Wasser zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

### 7.6 Durchführung der Messung

Die nach Abschnitt 7.5.1 bzw. 7.5.2 hergestellte Meßlösung wird in die Flamme des Flammenphotometers (7.3.3) eingespritzt. Dabei wird die Intensität der Natriumlinie bei 589 nm und der Kaliumlinie bei 768 nm gemessen. Der Anteil der Lösung an Natriumoxid bzw. Kaliumoxid ergibt sich durch lineare Interpolation aus den Intensitäten und den zugehörigen Konzentrationen der Bezugslösungen nach Abschnitt 7.4. Für die Konzentration der Lösung an Natriumoxid bzw. Kaliumoxid in mg/l wird die nach 7.4 aufgestellte graphische Darstellung verwendet oder die Intensitäten und die zugehörigen Konzentrationen der Bezugslösungen mit der nächsthöheren und der nächstniedrigeren Intensität werden für die Berechnung wie folgt herangezogen:

Die Konzentration der Probe an Na<sub>2</sub>O ( $C_{Na_2O}$ ) bzw. an K<sub>2</sub>O ( $C_{K_2O}$ ) wird aus den gemessenen Intensitäten  $I_{Na_2O}$  bzw.  $I_{K_2O}$  nach folgenden Gleichungen berechnet:

$$C_{Na_2O} = C_{Bn} + (C_{Bh} - C_{Bn}) \cdot \frac{I_{Na_2O} - I_{Bn}}{I_{Bh} - I_{Bn}} \quad (6)$$

$$C_{K_2O} = C_{Bn} + (C_{Bh} - C_{Bn}) \cdot \frac{I_{K_2O} - I_{Bn}}{I_{Bh} - I_{Bn}} \quad (7)$$

Hierin bedeuten:

$C_{Bn}$  Konzentration der Bezugslösung an Na<sub>2</sub>O bzw. K<sub>2</sub>O mit einer niedrigeren Konzentration als die Meßlösung in mg/l

$C_{Bh}$  Konzentration der Bezugslösung an Na<sub>2</sub>O bzw. K<sub>2</sub>O mit einer höheren Konzentration als die Meßlösung in mg/l

$I_{Bn}$  Intensität der Bezugslösung mit einer niedrigeren Konzentration als die Meßlösung

$I_{Bh}$  Intensität der Bezugslösung mit einer höheren Konzentration als die Meßlösung

### 7.7 Auswertung

Der Anteil des Zements an Natriumoxid bzw. Kaliumoxid in Prozent wird aus den entsprechenden Konzentrationen nach 7.6 nach folgenden Gleichungen berechnet:

$$Na_2O = 0,1 C_{Na_2O} \quad (8)$$

$$K_2O = 0,1 C_{K_2O} \quad (9)$$

Hierin bedeuten:

$C_{Na_2O}$  Konzentration der Meßlösung an Natriumoxid nach Gleichung (6) in mg/l

$C_{K_2O}$  Konzentration der Meßlösung an Kaliumoxid nach Gleichung (7) in mg/l

Das Mittel der beiden Ergebnisse ist für jedes Oxid in % auf 0,01% anzugeben.

Der Gesamt-Alkalianteil,  $A$ , ergibt sich durch Umrechnung des Anteils an Kaliumoxid in den äquivalenten Natriumanteil nach folgender Gleichung:

$$A = Na_2O + 0,658 K_2O \quad (10)$$

<sup>3)</sup> Perchlorsäuredämpfe können mit organischen Stoffen explosive Gemische bilden. Daher sind beim Arbeiten mit Perchlorsäure besondere Vorsichtsmaßnahmen zu ergreifen: Verwendung wassergespülter Abzugschächte und generelles Verbot der Verwendung organischer Substanzen im gleichen Abzug.

## 7.8 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision

Die Wiederholstandardabweichung beträgt für die  $\text{Na}_2\text{O}$ -Bestimmung 0,01 % für die  $\text{K}_2\text{O}$ -Bestimmung 0,02 %.

Die Vergleichstandardabweichung beträgt für die  $\text{Na}_2\text{O}$ -Bestimmung 0,02 % für die  $\text{K}_2\text{O}$ -Bestimmung 0,03 %.

## 8 Bestimmung des Alkalianteils (Alternativverfahren)

### 8.1 Grundlage des Verfahrens

Vollständig lösliche Zemente werden mit Salzsäure behandelt. Unvollständig lösliche Zemente werden zuerst mit Flußsäure/Schwefelsäure abgeraucht. In den Aufschlußlösungen werden die Alkalianteile flammenphotometrisch bestimmt.

### 8.2 Reagenzien

#### 8.2.1 Salzsäure, konzentriert

HCl

#### 8.2.2 Salzsäure, verdünnt

1+9

#### 8.2.3 Flußsäure, konzentriert

HF

#### 8.2.4 Schwefelsäure, konzentriert

$\text{H}_2\text{SO}_4$

#### 8.2.5 Lithiumchlorid

LiCl; bei 120 °C zur Massenkonstanz getrocknet

#### 8.2.6 Natriumchlorid

NaCl; bei 105 °C zur Massenkonstanz getrocknet

#### 8.2.7 Kaliumchlorid

KCl; bei 105 °C zur Massenkonstanz getrocknet

#### 8.2.8 Stammlösung<sup>4)</sup>

In einem 1000-ml-Meßkolben werden 0,610 g Lithiumchlorid, 0,2542 g Natriumchlorid und 0,1907 g Kaliumchlorid in Wasser gelöst. Die Lösung wird dann mit Wasser zur Marke aufgefüllt.

#### 8.2.9 Caesiumchlorid

CsCl

#### 8.2.10 Aluminiumnitrat

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

#### 8.2.11 Pufferlösung<sup>4)</sup>

In einem 1000-ml-Meßkolben werden 50 g Caesiumchlorid und 250 g Aluminiumnitrat in Wasser gelöst. Die Lösung wird dann mit Wasser zur Marke aufgefüllt.

### 8.3 Geräte

#### 8.3.1 Waage mit einer Fehlergrenze von 0,0001 g

#### 8.3.2 Trockenschrank, einstellbar auf $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ und $(120 \pm 5)^\circ\text{C}$

#### 8.3.3 Flammenphotometer, mit dem die Intensitäten der Natriumlinie bei 589 nm und der Kaliumlinie bei 768 nm gemessen werden können. Um eine Störung der Bestimmung durch Erdalkalien zu vermeiden, ist das Flammenphotometer mit einer Propan-Luft-Flamme mit verhältnismäßig niedriger Temperatur zu betreiben.

#### 8.3.4 Papierfilter, mittelporig (Porendurchmesser etwa 7 $\mu\text{m}$ )

#### 8.3.5 Platinschale

#### 8.3.6 Oberflächenverdampfer

#### 8.3.7 Bürette, geeicht

### 8.4 Aufstellen der Bezugskurve

Zur Herstellung der Bezugslösungen werden für jeden Kalibrierungspunkt bei in Salzsäure völlig löslichen Zementen 20 ml Salzsäure 1+9 und bei nicht vollständig löslichen Zementen 15 ml Flußsäure (8.2.3) und 5 ml Schwefelsäure (8.2.4) eingedampft.

In beiden Fällen wird der Abdampfrückstand mit 2 ml Salzsäure 1+9 und 3 ml Wasser aufgenommen. Die Lösung wird in einen 100-ml-Meßkolben übergeführt und mit 10 ml Pufferlösung (8.2.11) versetzt. Den einzelnen Meßkolben werden aus einer geeichten Bürette (8.3.7) folgende Mengen der Stammlösung (8.2.8) zugesetzt:

Meßkolben	1	2	3	4	5	6	7
Stammlösung in ml	0	1	3	5	10	20	30

Danach werden die Meßkolben mit destilliertem Wasser zur Marke aufgefüllt.

Bei einer Einwaage von 0,2000 g entsprechen die Meßwerte der Kolben 1 bis 7 einem Anteil an  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$  von:

Meßkolben	1	2	3	4	5	6	7
$\text{Na}_2\text{O}$ -Anteil in %	0	0,07	0,20	0,34	0,67	1,35	2,02
$\text{K}_2\text{O}$ -Anteil in %	0	0,06	0,18	0,30	0,60	1,20	1,81

Die Bezugslösungen werden in die Flamme des Flammenphotometers (8.3.3) eingesprüht. Dabei ist zunächst die Blindlösung 1 zu versprühen, wobei die Anzeige des Geräts zu Null zu setzen ist. Anschließend sind die anderen Bezugslösungen in der Reihenfolge steigender Konzentration (2 bis 7) zu versprühen. Die dabei erhaltenen Intensitäten werden für  $\text{Na}_2\text{O}$  bei 589 nm und für  $\text{K}_2\text{O}$  bei 768 nm gemessen. Die gemessenen Intensitäten sind über den zugehörigen Konzentrationen graphisch aufzutragen.

Wird ein Photometer ausreichender Konstanz verwendet, so ist eine vollständige Aufnahme der Bezugskurven nur gelegentlich notwendig. Bei jeder Analyse sind jedoch die Meßwerte der Kolben 1 und 7 zu überprüfen.

### 8.5 Durchführung

#### 8.5.1 In Säure vollständig lösliche Zemente (Gehalt an unlöslichem Rückstand < 3 %)

0,2 g Zement werden in eine Platinschale (8.3.5) eingewogen, mit 3 ml Wasser aufgeschlämmt und nach Zugabe von 20 ml verdünnter Salzsäure 1+9 zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit heißem Wasser und 2 ml Salzsäure 1+9 aufgenommen und durch ein Papierfilter (8.3.4) in einen 100-ml-Meßkolben filtriert, der bereits 10 ml der Pufferlösung (8.2.11) enthält. Der Rückstand wird mit heißem Wasser gewaschen, bis der Meßkolben fast bis zur Marke gefüllt ist. Danach wird auf 20 °C abgekühlt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt.

Die Lösung wird im Flammenphotometer (8.3.3) vermessen. Der abgelesene Skalenwert ergibt anhand der Bezugskurve (8.4) die Konzentration an  $\text{Na}_2\text{O}$  bzw.  $\text{K}_2\text{O}$ .

<sup>4)</sup> Diese Lösungen können auch gebrauchsfertig bezogen werden.

**8.5.2 In Säure unvollständig lösliche Zemente**

0,2 g Zement werden in eine Platinschale (8.3.5) eingewogen. Es wird mit 3 ml Wasser aufgeschlämmt und nach Zusatz von 5 ml Schwefelsäure (8.2.4) und 15 ml Flußsäure (8.2.3) abgeraucht. Unter einem Oberflächenverdampfer (8.3.6) wird zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit heißem Wasser und 2 ml Salzsäure 1 + 9 nach 8.5.1 aufgenommen und weiterbehandelt.

**8.6 Auswertung**

Bei einer Einwaage von 0,2000 g ergibt sich der Anteil an Alkalien in %.

Das Mittel der beiden Ergebnisse ist für jedes Oxid in % auf 0,01 % anzugeben.

Der Anteil an Kaliumoxid ist in den äquivalenten Natriumoxidanteil nach Gleichung (10) umzurechnen. Die Summe der Natriumoxidwerte ist als Gesamtanteil  $A$  an Alkalien anzugeben.

**8.7 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision**

Die Wiederholstandardabweichung beträgt  
für die  $\text{Na}_2\text{O}$ -Bestimmung 0,01 %  
für die  $\text{K}_2\text{O}$ -Bestimmung 0,02 %.

Die Vergleichstandardabweichung beträgt  
für die  $\text{Na}_2\text{O}$ -Bestimmung 0,02 %  
für die  $\text{K}_2\text{O}$ -Bestimmung 0,03 %.

**Ende der Deutschen Fassung****Zitierte Normen**

– in der deutschen Fassung:

Siehe Abschnitt 2

– in nationalen Zusätzen:

Normen der Reihe DIN 55350 Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik

Übrige zitierte Normen siehe Nationales Vorwort.

**Frühere Ausgaben**

DIN 1164 Teil 3: 06.70, 11.78

**Änderungen**

Gegenüber DIN 1164 T 3/11.78 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

– Europäische Norm EN 196-21:1989 übernommen

**Internationale Patentklassifikation**

B 23 K 7/00

B 28 C 5/00

G 01 N 33/38