DIN EN 196-2:2026-03 (D)

Prüfverfahren für Zement - Teil 2: Chemische Analyse von Zement; Deutsche Fassung EN 196-2:2025

Inhalt

Seite

Europäisches Vorwort ... 12

Einleitung ... 14

1 Anwendungsbereich ... 15

2 Normative Verweisungen ... 15

3 Begriffe ... 16

4 Allgemeine Prüfanforderungen ... 16
4.1 Anzahl der Bestimmungen ... 16
4.2 Wiederholpräzision und Vergleichspräzision ... 17
4.3 Angabe von Massen, Volumina, Faktoren und Ergebnissen ... 17

5 Nasschemische Analyse ... 17
5.1 Allgemeines ... 17
5.1.1 Glühverfahren ... 17
5.1.2 Bestimmung der Massenkonstanz ... 17
5.1.3 Nachweis der Chloridfreiheit (Prüfen mit Silbernitratlösung) ... 18
5.1.4 Blindwertbestimmungen ... 18
5.1.5 Herstellung einer Zementprobe für die Prüfung ... 18
5.2 Reagenzien ... 18
5.2.1 Allgemeines ... 18
5.2.2 Salzsäure, konzentriert (HCl) ... 19
5.2.3 Salzsäure, verdünnt (1 + 1) ... 19
5.2.4 Salzsäure, verdünnt (1 + 2) ... 19
5.2.5 Salzsäure, verdünnt (1 + 3) ... 19
5.2.6 Salzsäure, verdünnt (1 + 9) ... 19
5.2.7 Salzsäure, verdünnt (1 + 11) ... 19
5.2.8 Salzsäure, verdünnt (1 + 19) ... 19
5.2.9 Salzsäure, verdünnt (1 + 99) ... 19
5.2.10 Salzsäure, verdünnt, mit pH-Wert (1,60 ± 0,05) ... 19
5.2.11 Flusssäure, konzentriert (>40 %) (HF) ... 20
5.2.12 Flusssäure, verdünnt (1 + 3) ... 20
5.2.13 Salpetersäure, konzentriert (HNO_3) ... 20
5.2.14 Salpetersäure, verdünnt (1 + 2) ... 20
5.2.15 Salpetersäure, verdünnt (1 + 100) ... 20
5.2.16 Schwefelsäure, konzentriert (>98 %) (H_2SO_4) ... 20
5.2.17 Schwefelsäure, verdünnt (1 + 1) ... 20
5.2.18 Schwefelsäure, verdünnt (1 + 4) ... 20
5.2.19 Perchlorsäure, konzentriert ($HClO_4$) ... 20
5.2.20 Phosphorsäure, konzentriert (H_3PO_4) ... 20
5.2.21 Phosphorsäure, verdünnt (1 + 19) ... 20
5.2.22 Borsäure (H_3BO_3) ... 20
5.2.23 Essigsäure, konzentriert (CH_3COOH) ... 20
5.2.24 Aminoessigsäure, konzentriert (NH_2CH_2COOH) ... 20
5.2.25 Chrom (Cr), metallisch, pulverförmig ... 20
5.2.26 Ammoniumhydroxid, konzentriert (NH_4OH) ... 20
5.2.27 Ammoniumhydroxid, verdünnt (1 + 1) ... 20
5.2.28 Ammoniumhydroxid, verdünnt (1 + 10) ... 20

5.2.29 Ammoniumhydroxid, verdünnt (1 + 16) ... 20
5.2.30 Natriumhydroxid (NaOH) ... 20
5.2.31 Natriumhydroxidlösung (4 mol/l) ... 20
5.2.32 Natriumhydroxidlösung (2 mol/l) ... 20
5.2.33 Ammoniumchlorid (NH_4Cl) ... 21
5.2.34 Zinn(II)-chlorid ($SnCl_2.2H_2O$) ... 21
5.2.35 Kaliumiodat (KIO_3), bei (120 ± 5) °C zur Massenkonstanz getrocknet ... 21
5.2.36 Kaliumperiodat (KIO_4) ... 21
5.2.37 Natriumperoxid (Na_2O_2), pulverförmig ... 21
5.2.38 Natriumchlorid (NaCl), bei (110 ± 5) °C zur Massenkonstanz getrocknet ... 21
5.2.39 Kaliumchlorid (KCl), bei (110 ± 5) °C zur Massenkonstanz getrocknet ... 21
5.2.40 Natriumcarbonat (Na_2CO_3) bei (250 ± 10) °C zur Massenkonstanz getrocknet ... 21
5.2.41 Natriumcarbonat/Natriumchlorid-Gemisch ... 21
5.2.42 Bariumchloridlösung ... 21
5.2.43 Silbernitrat ($AgNO_3$), bei (150 ± 5) °C zur Massenkonstanz getrocknet ... 21
5.2.44 Silbernitratlösung ... 21
5.2.45 Silbernitratlösung (0,05 mol/l) ... 21
5.2.46 Natriumcarbonatlösung ... 21
5.2.47 Kaliumhydroxidlösung ... 21
5.2.48 Ammoniakalische Zinksulfatlösung ... 21
5.2.49 Bleiacetatlösung ... 21
5.2.50 Stärkelösung ... 22
5.2.51 Polyethylenoxidlösung ... 22
5.2.52 Borsäurelösung, gesättigt ... 22
5.2.53 Zitronensäurelösung ... 22
5.2.54 Calciumcarbonat ($CaCO_3$), (Reinheit > 99,9 %) bei (200 ± 10) °C zur Massenkonstanz getrocknet ... 22
5.2.55 Ammoniummolybdatlösung ... 22
5.2.56 Kupfersulfatlösung ... 22
5.2.57 Ammoniumacetatlösung ... 22
5.2.58 Triethanolamin [$N(CH_2CH_2OH)_3$] (>99 %), verdünnt zu einer Lösung (1 + 4) ... 22
5.2.59 Reduktionslösung ... 22
5.2.60 Pufferlösung, pH-Wert 1,40 ... 23
5.2.61 Kaliumiodat-/-iodid-Lösung, eingestellt, etwa 0,016 6 mol/l ... 23
5.2.62 Natriumthiosulfatlösung, etwa 0,1 mol/l ... 23
5.2.63 Manganlösung, eingestellt ... 24
5.2.64 Siliciumdioxidlösung, eingestellt ... 25
5.2.65 Calciumionen-Standardlösung, etwa 0,01 mol/l ... 27
5.2.66 EDTA-Lösung, etwa 0,03 mol/l ... 27
5.2.67 Kupfer-EDTA-Lösung ... 28
5.2.68 EGTA-Lösung, etwa 0,03 mol/l ... 28
5.2.69 DCTA-Lösung, etwa 0,01 mol/l ... 29
5.2.70 Murexid-Indikator ... 30
5.2.71 Calcein-Indikator ... 30
5.2.72 Calcon-Indikator ... 30
5.2.73 Sulfosalicylsäure-Indikator (Salicylsulfonsäure-(5), Dihydrat) ... 30
5.2.74 PAN-Indikator ... 30
5.2.75 Methylthymolblau-Indikator ... 31
5.2.76 Calcein-Methylthymolblau-Mischindikator ... 31
5.2.77 Patton-Reeders-Reagens ... 31
5.2.78 Mischindikator ... 31
5.2.79 Ammoniumthiocyanat (NH_4SCN) ... 31
5.2.80 Ammoniumthiocyanatlösung, etwa 0,05 mol/l ... 31
5.2.81 Gesättigte wässrige Ammoniumeisen(III)-sulfatlösung, ($NH_4Fe(SO_4)_2.12H_2O$) ... 31
5.2.82 Indikatorlösung ... 31
5.2.83 Kupfer(II)-sulfat ($CuSO_4.5H_2O$) ... 31
5.2.84 Gesättigte wässrige Kupfersulfat(II)-lösung (5.2.83) ... 31
5.2.85 Absorptionsmittel für Schwefelwasserstoff ... 31

5.2.86 Absorptionsmittel für Wasser ... 31
5.2.87 Absorptionsmittel für Kohlenstoffdioxid ... 32
5.2.88 Quecksilber(II)-chlorid ($HgCl_2$) ... 32
5.2.89 Alkalistammlösung ... 32
5.2.90 Säurestammlösung (HCl/H_3PO_4) ... 32
5.2.91 Calciumstammlösung ... 32
5.2.92 Alkalistammlösung (Alternativverfahren) ... 32
5.2.93 Caesiumchlorid (CsCl) ... 32
5.2.94 Aluminiumnitrat ($Al(NO_3)_3.9H_2O$) ... 32
5.2.95 Pufferlösung ... 32
5.2.96 Reagens zur Bestimmung des Gesamt-Carbonatgehaltes ... 32
5.2.97 Tetrafluoroborsäure (HBF_4, Massenanteil in Prozent: ≥ 38) ... 33
5.2.98 Weinsäure ($C_4H_6O_6$) in Lösung, 1 % ... 33
5.2.99 Oxalsäure ($C_2H_2O_4$) in Lösung, 10 % ... 33
5.2.100 Ascorbinsäure ($C_6H_8O_6$) in Lösung, 2,8 % ... 33
5.2.101 Aceton (C_3H_6O) ... 33
5.3 Geräte ... 33
5.3.1 Waage(n), mit einer Fehlergrenze von höchstens ±0,000 5 g. ... 33
5.3.2 Tiegel ... 33
5.3.3 Tiegelunterlage(n) aus feuerfestem keramischem Material ... 33
5.3.4 Porzellanschale, mit einem Fassungsvermögen von etwa 200 ml ... 33
5.3.5 Elektroofen/-öfen mit natürlicher Belüftung, einstellbar auf folgende Temperaturen: (500 ± 10) °C, (950 ± 25) °C und (1 175 ± 25) °C ... 33
5.3.6 Labortrockenschrank/-schränke, einstellbar auf folgende Temperaturen: (110 ± 5) °C, (120 ± 5) °C, (150 ± 5) °C, (200 ± 10) °C und (250 ± 10) °C ... 33
5.3.7 Exsikkator(en), mit getrocknetem Magnesiumperchlorat ($Mg(ClO_4)_2$) oder Silicagel. Für den Fall der Verwendung eines Silicagels mit Feuchteindikator wird ein schadstofffreier Indikator empfohlen. ... 33
5.3.8 Kugelkühler ... 33
5.3.9 Gerät zur Bestimmung des Sulfidgehalts ... 33
5.3.10 Photometer, zur Messung der Extinktion einer Lösung bei etwa 525 nm, 815 nm und 810 nm ... 34
5.3.11 Photometerküvetten ... 34
5.3.12 Gerät zur Messung der Extinktion einer Lösung in einem Titrationsbecher unter Rühren bei 520 nm und 620 nm ... 34
5.3.13 Magnetrührer und Rührstab, z. B. Magnetrührstab mit einem inerten PTFE-ummantelten Stab ... 34
5.3.14 Verdampfungsgerät, einstellbar auf (105 ± 5) °C, z. B. Wasserbad oder Heizplatte ... 34
5.3.15 Sandbad oder Heizplatte, einstellbar auf etwa 400 °C ... 34
5.3.16 Aschefreie Papierfilter ... 34
5.3.17 Volumenmessgeräte aus Glas, müssen Analysengenauigkeit aufweisen, d. h. Klasse A nach EN ISO 385 und EN ISO 835 ... 35
5.3.18 Gerät und Zubehör zur Bestimmung des pH-Wertes ... 35
5.3.19 Gerät zur Bestimmung des Gesamt-Carbonatgehaltes (Referenzverfahren) ... 35
5.3.20 Gerät zur Bestimmung des Gesamt-Carbonatgehaltes (Alternativverfahren) ... 36
5.3.21 Gerät zur Bestimmung des Gesamt-Carbonatgehaltes: Calcimeter nach Dietrich-Frühling (Alternativverfahren) ... 37
5.3.22 Flammenphotometer, hinreichend konstant und in der Lage, die Intensität des von der Flamme ausgesendeten Lichtes bei einer bestimmten Wellenlänge mit einer Fehlergrenze von höchstens ±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. ... 38
5.3.23 Platinschale ... 38
5.3.24 Papierfilter, mittelporig, in heißem Wasser vorgewaschen ... 38
5.3.25 Rührstab, flusssäurebeständig, z. B. aus Platin ... 38
5.3.26 Oberflächenverdampfer, mit dem die Eindampfung von Proben in wässriger Lösung zur Trockne möglich ist ... 38
5.3.27 Potentiometer, mit einer Fehlergrenze von höchstens ±1 mV. ... 38

5.3.28 Chloridionenselektive Elektrode, kristalline Festkörperelektrode mit Membran. Die Membran besteht aus einem festphasigen Salz eines Silbersulfids/Silberchlorids (Ag_2S/AgCl) ... 38
5.3.29 Referenzelektrode, Silberchloridelektrode oder eine andere Referenzelektrode ... 38
5.3.30 Infrarotspektrometer zur Bestimmung des Gesamt-Carbonatgehaltes ... 39
5.3.31 Erlenmeyerkolben (PTFE), mit geringen Siliciumdioxid-Blindwerten und beständig gegenüber Kaliumhydroxidlösung ... 39
5.3.32 Membranfilter, z. B. Celluloseacetat mit einem mittleren Porendurchmesser von 0,8 µm ... 39
5.4 Durchführung der Analyse ... 39
5.4.1 Bestimmung des Glühverlustes ... 39
5.4.2 Bestimmung des Sulfats ... 40
5.4.3 Bestimmung des in Salzsäure und Natriumcarbonat unlöslichen Rückstands ... 41
5.4.4 Bestimmung von reaktivem Siliciumdioxid ... 42
5.4.5 Bestimmung des Sulfids ... 45
5.4.6 Bestimmung des Mangans ... 47
5.5 Bestimmung der Hauptbestandteile ... 48
5.5.1 Kurzbeschreibung ... 48
5.5.2 Aufschluss mit Natriumperoxid ... 49
5.5.3 Abscheiden und Bestimmen des Siliciumdioxids — Verfahren mit doppeltem Eindampfen (Referenzverfahren) ... 50
5.5.4 Abscheiden und Bestimmen des Siliciumdioxids — Verfahren mit Polyethylenoxid (Alternativverfahren) ... 51
5.5.5 Aufschluss mit Salzsäure und Ammoniumchlorid und Fällen des Siliciumdioxids (Alternativverfahren) ... 52
5.5.6 Bestimmung von reinem Siliciumdioxid ... 53
5.5.7 Aufschließen des Abrauchrückstands ... 53
5.5.8 Bestimmung von gelöstem Siliciumdioxid ... 54
5.5.9 Bestimmung des Gesamtgehaltes an Siliciumdioxid ... 54
5.5.10 Bestimmung von Eisen(III)-oxid ... 55
5.5.11 Bestimmung von Aluminiumoxid ... 56
5.5.12 Bestimmung von Calciumoxid mit EGTA (Referenzverfahren) ... 57
5.5.13 Bestimmung von Magnesiumoxid mit DCTA (Referenzverfahren) ... 58
5.5.14 Bestimmung von Calciumoxid mit EDTA (Alternativverfahren) ... 59
5.5.15 Bestimmung von Magnesiumoxid mit EDTA (Alternativverfahren) ... 60
5.5.16 Bestimmung des Chloridanteils ... 61
5.5.17 Bestimmung des Gesamt-Carbonatgehaltes (Referenzverfahren) ... 64
5.5.18 Bestimmung des Gesamt-Carbonatgehaltes (Alternativverfahren) ... 65
5.5.19 Bestimmung des Gesamt-Carbonatgehaltes (Alternativverfahren) ... 67
5.5.20 Bestimmung des Gesamt-Carbonatgehaltes (Alternativverfahren) ... 69
5.5.21 Bestimmung des Alkalianteils (Referenzverfahren) ... 71
5.5.22 Bestimmung des Alkalianteils (Alternativverfahren) ... 75

6 Chemische Röntgenfluoreszenzanalyse ... 77
6.1 Reagenzien und Referenzmaterialien ... 77
6.1.1 Analysenreine Reagenzien ... 77
6.1.2 Referenzmaterialien ... 78
6.1.3 Kalibrierstandards ... 78
6.1.4 Bindemittel ... 78
6.2 Geräte ... 78
6.3 Aufschlussmittel ... 79
6.3.1 Auswahl des Aufschlussmittels ... 79
6.3.2 Feuchtegehalt von Aufschlussmitteln ... 80
6.3.3 Verhältnis Aufschlussmittel zu Probe ... 80
6.3.4 Antinetzmittel ... 81
6.4 Bestimmung des Glühverlustes und der Massenänderung beim Schmelzaufschluss des Zements ... 81
6.4.1 Kurzbeschreibung ... 81
6.4.2 Durchführung ... 81

6.4.3 Berechnung und Angabe der Ergebnisse ... 82
6.4.4 Wiederholpräzision und Vergleichspräzision für den Glühverlust ... 83
6.5 Faktorisierung von Prüfergebnissen und Korrektur von Gesamtanalysen für den Gehalt an Sulfiden und Halogeniden ... 83
6.5.1 Allgemeines ... 83
6.5.2 Faktorisierung der Prüfergebnisse von Schmelztablettenanalysen ... 83
6.5.3 Korrektur der Gesamt-Oxidanalyse für Sulfide und Halogenide ... 84
6.6 Herstellung von Schmelztabletten und Pulverpresslingen ... 86
6.6.1 Allgemeines ... 86
6.6.2 Umformen der Probe in Schmelztabletten ... 86
6.6.3 Gießen der Schmelztabletten ... 87
6.6.4 Automatische Schmelztablettenherstellung ... 88
6.6.5 Lagerung ... 88
6.6.6 Pulverpresslinge ... 88
6.7 Kalibrierung und Validierung ... 88
6.7.1 Kurzbeschreibung ... 88
6.7.2 Proben für die Kalibrierung und Validierung ... 89
6.7.3 Erst-Kalibrierung ... 90
6.7.4 Spektrometernachprüfung ... 94
6.7.5 Nachprüfung des Herstellungsverfahrens ... 96
6.8 Berechnung und Angabe der Ergebnisse ... 99
6.9 Leistungskriterien (Wiederhol-, Genauigkeits- und Vergleichsgrenzen) ... 100

7 Chemische Analyse mittels optischer Emissionsspektometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) ... 100
7.1 Bestimmung von SO_3 — Alternativverfahren ... 100
7.1.1 Kurzbeschreibung ... 100
7.1.2 Reagenzien und Materialien ... 100
7.1.3 Geräte ... 100
7.1.4 Durchführung ... 101
7.1.5 Kalibrierung ... 101
7.1.6 Probenherstellung ... 101
7.1.7 Messung ... 102
7.1.8 Prüfverfahren ... 102
7.1.9 Berechnung und Angabe der Ergebnisse ... 103
7.1.10 Wiederholpräzision und Vergleichspräzision ... 103

Anhang A (informativ) Beispiele für Aufschlussmittel ... 104

Anhang B (informativ) Quellen zertifizierter Referenzmaterialien ... 105

Anhang C (informativ) Beispiele für Kalibrierstandards und Überwachungs-Schmelztabletten und -Presslinge ... 106

Anhang D (informativ) Hinweise zur Herstellung von Kalibrierstandardlösungen ... 107
D.1 Stammlösungen ... 107
D.2 Blindwert-Bezugslösung ... 107

Literaturhinweise ... 108

Bilder

Bild 1 — Typisches Gerät zur Bestimmung des Sulfids ... 34

Bild 2 — Typisches Gerät zur Bestimmung des Gesamt-Carbonatgehaltes (Referenzverfahren) ... 36

Bild 3 — Typisches Gerät zur Bestimmung des Gesamt-Carbonatgehaltes (Alternativverfahren) ... 37

Bild 4 — Typisches Calcimeter nach Dietrich-Frühling zur Bestimmung des Gesamt-Carbonatgehaltes (Alternativverfahren) 38

Bild 5 — Schematische Darstellung des Analysengangs für die Bestimmung der Hauptbestandteile 49

Bild 6 — Messung des CO_2-Volumens — Absorptionskurve 69

Bild 7 — Kalibrierungsvalidierung 93

Bild 8 — Entscheidungsschema für die Validierung von Analysen — Überprüfung des Messgeräts 95

Tabellen

Tabelle 1 — Mangankonzentration der Bezugslösungen 25

Tabelle 2 — Zusammensetzung der Ausgleichslösungen für ein Volumen von 500 ml 26

Tabelle 3 — Zusammensetzung der Siliciumdioxid-Bezugslösungen und ihr Siliciumdioxid-Gehalt 26

Tabelle 4 — Bezugslösungen für lösliches Siliciumdioxid 44

Tabelle 5 — Wasserdampfdruck PH20 (mmHg) nach Temperatur 69

Tabelle 6 — Volumina der Lösungen für die Herstellung von Bezugslösungen sowie der Konzentrationen an Natriumoxid und Kaliumoxid 72

Tabelle 7 — Mengen der Stammlösung, die den Messkolben zuzusetzen sind 75

Tabelle 8 — Alkaligehalt der Stammlösungen in den Messkolben 75

Tabelle 9 — Wiederholgrenzen für die Validierung von Analysen 97

Tabelle 10 — Genauigkeitsgrenzen für die Validierung 98

Tabelle 11 — Anhand zertifizierter Referenzmaterialien erreichte Vergleichsgrenzen 98

Tabelle 12 — Empfohlene Wellenlängen 101

Tabelle C.1 — Kalibrierstandards für die Kalibrierung der Analyse von CEM-I-Zementen 106

Tabelle C.2 — Zusammensetzung der Kalibrierstandards nach Tabelle C.1 106

Tabelle D.1 — Beispiele für die Herstellung der Kalibrierstandardlösung 107