

DIN EN 196-10

DIN

ICS 91.100.10

**Prüfverfahren für Zement –
Teil 10: Bestimmung des Gehaltes an wasserlöslichem Chrom (VI) in
Zement;
Deutsche Fassung EN 196-10:2006**

Methods of testing cement –
Part 10: Determination of the water-soluble chromium (VI) content of cement;
German version EN 196-10:2006

Méthodes d'essais des ciments –
Partie 10: Détermination de la teneur du ciment en chrome (VI) soluble dans l'eau;
Version allemande EN 196-10:2006

Gesamtumfang 42 Seiten

Normenausschuss Bauwesen (NABau) im DIN



DIN EN 196-10:2006-10**Nationales Vorwort**

Diese Europäische Norm wurde von CEN/TC 51 „Zement und Baukalk“ (Sekretariat: Belgien) ausgearbeitet.

Im DIN Deutsches Institut für Normung e. V. ist hierfür der NA 005-07-13 AA „Zement“ des Normenausschusses Bauwesen (NABau) zuständig.

EUROPÄISCHE NORM
EUROPEAN STANDARD
NORME EUROPÉENNE

EN 196-10

Juli 2006

ICS 91.100.30

Deutsche Fassung

Prüfverfahren für Zement —
Teil 10: Bestimmung des Gehaltes an wasserlöslichem
Chrom (VI) in Zement

Methods of testing cement —
Part 10: Determination of the water-soluble chromium (VI)
content of cement

Méthodes d'essais des ciments —
Partie 10: Détermination de la teneur du ciment en
chrome VI soluble dans l'eau

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 19. Juni 2006 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der 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 Management-Zentrum 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 seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

Management-Zentrum: rue de Stassart, 36 B-1050 Brüssel

© 2006 CEN Alle Rechte der Verwertung, gleich in welcher Form und in welchem Verfahren, sind weltweit den nationalen Mitgliedern von CEN vorbehalten.

Ref. Nr. EN 196-10:2006 D

EN 196-10:2006 (D)

Inhalt

	Seite
Vorwort	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Allgemeine Prüfanforderungen	7
3.1 Anzahl der Prüfungen	7
3.2 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision.....	7
3.3 Angabe von Massen, Volumina, Faktoren und Gehalten	7
3.4 Blindwertbestimmungen.....	7
4 Reagenzien	8
5 Geräte	8
6 Vorbereitung einer Zementprobe für die Prüfung	10
7 Durchführung des Extraktionsverfahrens	10
7.1 Kurzbeschreibung	10
7.2 Herstellung des Mörtels	10
7.3 Filtration.....	11
8 Bestimmung des Chrom(VI)	11
8.1 Allgemeines.....	11
8.2 Bestimmung der Extinktion ohne Oxidation.....	12
8.3 Bestimmung der Extinktion mit Oxidation.....	13
9 Berechnung und Angabe der Ergebnisse	14
9.1 Berechnung.....	14
9.2 Angabe der Ergebnisse.....	14
10 Prüfbericht	14
11 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision	14
Anhang A (normativ) Bewertung der Übereinstimmung von Zement mit dem in der Richtlinie 2003/53/EG angegebenen Grenzwert für den Gehalt an wasserlöslichem sechswertigem Chrom	15
Vorwort	15
A.1 Anwendungsbereich	15
A.2 Normative Verweisungen.....	16
A.3 Begriffe	16
A.4 Werkseigene Produktionskontrolle durch den Hersteller	17
A.5 Aufgaben der Nachweisstelle.....	19
A.6 Übereinstimmungskriterien	22
A.7 Bewertung der Übereinstimmung	22
A.8 Maßnahmen bei Nichtübereinstimmung	24
A.9 Anforderungen an Auslieferungsstellen	25
Anhang B (informativ) Hinweise für die Anwendung dieser Europäischen Norm auf die Bestimmung des Gehaltes an wasserlöslichem Chrom(VI) in zementhaltigen Zubereitungen	26
B.1 Einleitung.....	26
B.2 Extraktionsverfahren.....	26
B.3 Filtrationsverfahren	27
B.4 Berechnung und Angabe der Ergebnisse.....	27
B.5 Bewertung der Übereinstimmung.....	28

Anhang C (informativ) Hinweise für die Anwendung von Eignungsprüfungen (1) mit dem Zementleim-Extraktionsverfahren auf der Grundlage von DS 1020	29
C.1 Zweck und Anwendungsbereich	29
C.2 Prinzip.....	29
C.3 Reagenzien.....	29
C.4 Geräte	30
C.5 Durchführung.....	30
C.6 Berechnung der Ergebnisse	31
C.7 Angabe der Ergebnisse	31
C.8 Präzision und Genauigkeit	31
C.9 Bericht	31
Anhang D (informativ) Hinweise für die Anwendung von Eignungsprüfungen (2) mit dem Zementleim-Extraktionsverfahren auf der Grundlage von TRGS 613	32
D.1 Bedeutung und Anwendung	32
D.2 Grundlagen des Verfahrens	32
D.3 Geräte	32
D.4 Materialien.....	33
D.5 Erstellung einer Kalibrierkurve	33
D.6 Vorbereitung der Probe und Analyse.....	34
D.7 Auswertung.....	34
D.8 Gesundheit und Sicherheit.....	35
Anhang E (informativ) Hinweise zur photometrischen Bestimmung des Chromat-Reduktionsvermögens in Zementen	36
Vorwort.....	36
E.1 Kurzbeschreibung	36
E.2 Anwendungsbereich	36
E.3 Geräte	36
E.4 Reagenzien.....	37
E.5 Durchführung.....	38
E.6 Berechnungen	38
E.7 Ergebnis	39
E.8 Kontrolle des Instrumentes	39
Literaturhinweise.....	40

EN 196-10:2006 (D)

Vorwort

Dieses Dokument (EN 196-10:2006) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 51 „Zement und Baukalk“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom IBN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Januar 2007, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Januar 2007 zurückgezogen werden.

Diese Europäische Norm zu Prüfverfahren für Zement besteht aus den 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 — Teil 6: Bestimmung der Mahlfeinheit*

EN 196-7, *Prüfverfahren für Zement — Teil 7: 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*

ANMERKUNG Ein früherer Teil der Norm — EN 196-21, *Prüfverfahren für Zement; Bestimmung des Chlorid-, Kohlenstoffdioxid- und Alkalianteils von Zement* — wurde überarbeitet und in EN 196-2 eingearbeitet.

Ein weiteres Dokument EN V 196-4, *Prüfverfahren für Zement — Teil 4: Quantitative Bestimmung der Bestandteile* wurde erarbeitet und wird als CEN-Technischer Bericht veröffentlicht.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm anzukündigen: Belgien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

Einleitung

Diese Europäische Norm legt das Referenzverfahren für die Bestimmung des Gehaltes an wasserlöslichem Chrom(VI) in Zement fest. Das zweistufige Verfahren besteht aus einem Extraktionsschritt und der Analyse des gefilterten Extraktes.

Das in dieser Europäischen Norm beschriebene Prüfverfahren basiert auf dem Prinzip, dass die Extraktion unter Bedingungen durchgeführt wird, die möglichst genau den bei der kommerziellen Anwendung von Zement vorliegenden Bedingungen entsprechen. Daher wird die Extraktion durch Herstellung eines Normmörtels und anschließender Filtration durchgeführt. Bisher wurden üblicherweise andere Extraktionsverfahren, die auf der Extraktion von Zementleim beruhen, angewendet. Sie sind in den Anhängen C und D für die Anwendung als Eignungsprüfungen, in der werkseigenen Produktionskontrolle oder in Laboratorien, in denen die in EN 196-1 für die Mörtelherstellung festgelegten Geräte nicht zur Verfügung stehen, angegeben. Die Extraktion von Zementleim liegt außerhalb der üblichen Bedingungen für die Anwendung von Zement.

Das in dieser Europäischen Norm festgelegte Prüfverfahren wendet das Prinzip der Analyse durch Spektralphotometrie an. In den festgelegten Verfahren darf die Analyse im Allgemeinen ohne Oxidationsschritt durchgeführt werden. Gelegentlich können einige Zemente reduzierende Substanzen enthalten, die nicht mit dem üblichen Verfahren kontrolliert werden und die Analyse stören können. In diesem Fall muss ein Oxidationsschritt durchgeführt werden. Ringversuche haben ergeben, dass es zur Beobachtung der Auswirkungen auf die Analyse erforderlich ist, eine „erste Beurteilungsprüfung“ durchzuführen. Durch einen Vergleich der Ergebnisse des Verfahrens mit einem Oxidationsschritt und des Verfahrens ohne Oxidationsschritt lässt sich bestimmen, ob für die jeweilige Zementart das Referenzverfahren den Oxidationsschritt enthalten sollte.

Andere instrumentelle Verfahren dürfen zur Analyse des filtrierten Extraktes verwendet werden, vorausgesetzt, dass sie gegen die Analyse des filtrierten Extraktes mit dem Referenzverfahren kalibriert wurden.

In Streitfällen oder bei Überschreitung eines gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwertes darf nur das Referenzverfahren angewendet werden.

Das in dieser Europäischen Norm beschriebene Prüfverfahren stützt sich in hohem Maße auf die dänische Norm DS 1020 und das vom Verband der französischen Zementindustrie (ATILH) entwickelte Extraktionsverfahren. Die Einzelheiten des im deutschen TRGS 613 festgelegten Verfahrens, das durch den deutschen Ausschuss für Gefahrstoffe entwickelt wurde, wurden sorgfältig berücksichtigt. Beachtet wurden ebenfalls das Eigenfarbeverfahren des britischen Zementverbandes (*British Cement Association*), der von CEN/TC 193/WG 1 erarbeitete Norm-Entwurf (N 680) über ein Verfahren für Klebstoffe auf Zementbasis, die Europäische Norm EN 420 für Schutzhandschuhe und das Verfahren (Nr. ID-215), das von der für die Sicherheit am Arbeitsplatz zuständigen Behörde der USA (*Occupational Safety and Health Administration*, Salt Lake) entwickelt wurde.

Der Forschungs- und Entwicklungsbericht Nr. 2554 des Portlandzementverbandes der USA über die Überprüfung und Beurteilung von analytischen Verfahren zur Bestimmung des Chrom(VI)-Gehaltes in hydraulischen Zementen und Klinkern (*USA Portland Cement Association Research and Development Report Serial No. 2554 „Review and evaluation of analytical methods for the determination of hexavalent chromium in hydraulic cements and clinker“* — Verfasser: Waldemar A. Klemm) war bei der Lösung der technischen Probleme sehr hilfreich. Im Schluss-Entwurf des von CEN/TC 292 erarbeiteten Technischen Berichtes CEN/TR 14589 wurde bestätigt, dass die Chromspezies und deren Löslichkeit gegenüber Veränderungen des pH-Wertes und der Redoxbedingungen empfindlich sind. Diese Problematik wird in dieser Europäischen Norm durch Kontrolle des Luftzutritts zu den Proben, durch Versetzen des alkalischen abfiltrierten Extraktes mit einem Indikator und durch die genaue Festlegung des pH-Wertes für das analytische Verfahren gelöst.

Das in dieser Europäischen Norm beschriebene Prüfverfahren wurde entwickelt, um ein Referenzprüfverfahren zur Bewertung der Übereinstimmung von Zement mit den Anforderungen der Richtlinie 2003/53/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Juni 2003 zur 26. Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates über Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Nonylphenol, Nonylphenolethoxylat und Zement) bereitzustellen. Ein System für die Bewertung der Übereinstimmung von Zement mit den Anforderungen ist in Anhang A angegeben.

EN 196-10:2006 (D)

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt das Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an wasserlöslichem Chrom(VI) in Zement fest.

Es wird ein Referenzverfahren beschrieben, das aus zwei Schritten, d. h. aus einem Extraktionsverfahren und einer Analyse des abfiltrierten Extraktes, besteht. Hinweise zu anderen Extraktionsverfahren, die für Eignungsprüfungen, die werkseigene Produktionskontrolle und andere Zwecke geeignet sind, sind angegeben; in Streitfällen oder bei Überschreitung eines gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwertes darf nur das Referenzverfahren angewendet werden. Das Referenzverfahren enthält alternative Verfahrensschritte, nach denen der filtrierte Extrakt wahlweise einem Oxidationsschritt unterzogen werden kann. Die Kriterien für die Wahl der geeigneten Vorgehensweise sind festgelegt. Andere instrumentelle Verfahren dürfen zur Analyse des abfiltrierten Extraktes verwendet werden, vorausgesetzt, dass sie gegen die Analyse des gefilterten Extraktes mit dem Referenzverfahren kalibriert sind. Im Streitfall darf nur das Referenzverfahren angewendet werden.

In Anhang A wird ein normatives Verfahren festgelegt, das bei Anwendung dieses Prüfverfahrens als Grundlage für die Bewertung der Übereinstimmung eines Zementes mit dem in der Richtlinie 2003/53/EG angegebenen Grenzwert anzuwenden ist.

Das in dieser Europäischen Norm beschriebene Verfahren gilt für Zemente. Die Anwendung auf andere Stoffe ist möglich; die Anwendbarkeit ist jedoch im Einzelfall zu verifizieren. Anhang B enthält Hinweise zur Anwendung dieser Europäischen Norm zur Bestimmung des Gehaltes an wasserlöslichem Chrom(VI) in zementhaltigen Zubereitungen.

Die Anhänge C und D enthalten Angaben zu anderen Prüfverfahren, die auf der Extraktion von Zementleim beruhen und daher von dem Verhalten von Zement unter den üblichen Gebrauchsbedingungen abweichen. Diese Prüfverfahren können mit oder ohne Oxidationsschritt durchgeführt werden. Die Anwender dieser Verfahren sollten sich dessen bewusst sein, dass die mit diesen Verfahren erzielten Ergebnisse sich erheblich von den Ergebnissen mit dem Referenzverfahren unterscheiden können. In Streitfällen oder bei Überschreitung des gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwertes darf nur das Referenzverfahren angewendet werden.

Anhang E enthält Hinweise zu einem Verfahren zur Bestimmung des überschüssigen Reduktionsmittelgehaltes von Zement, welches in einigen Ländern für die werkseigene Produktionskontrolle Anwendung findet. Hersteller, die ein derartiges System für die werkseigene Produktionskontrolle einsetzen, sollten sich der Verwendbarkeit der Ergebnisse durch Vergleich mit der Analyse nach dem Referenzverfahren vergewissern.

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 196-1:2005, *Prüfverfahren für Zement — Teil 1: Bestimmung der Festigkeit*

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

EN 45011, *Allgemeine Anforderungen an Stellen, die Produktzertifizierungssysteme betreiben (ISO/IEC Guide 65:1996)*

EN ISO/IEC 17020, *Allgemeine Kriterien für den Betrieb verschiedener Typen von Stellen, die Inspektionen durchführen (ISO/IEC 17020:1998)*

EN ISO/IEC 17025, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025:2005)*

3 Allgemeine Prüfanforderungen

3.1 Anzahl der Prüfungen

Die Bestimmung des Gehaltes an wasserlöslichem Chrom(VI) in Zement wird zweimal durchgeführt, wenn die Prüfung nicht Teil einer Prüfreihe ist, die der statistischen Kontrolle unterliegt.

Ist die Bestimmung Teil einer Prüfreihe, die der statistischen Kontrolle unterliegt, ist mindestens eine Prüfung durchzuführen.

Im Streitfall sind zwei Bestimmungen durchzuführen (siehe auch 3.3).

3.2 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision

Wiederholpräzision

Genauigkeit unter Wiederholpräzisionsbedingungen, 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

Genauigkeit unter Vergleichpräzisionsbedingungen, unter denen Prüfergebnisse mit demselben Verfahren an gleichen Prüfkörpern (am gleichen Material) in verschiedenen Prüflabors von verschiedenen Prüfern mit unterschiedlichen Geräten erhalten werden.

In dieser Europäischen Norm wird die Wiederholpräzision als Wiederholstandardabweichung und die Vergleichpräzision als Vergleichstandardabweichung in Massenprozent angegeben.

3.3 Angabe von Massen, Volumina, Faktoren und Gehalten

Im Extraktionsverfahren sind die Massen in Gramm auf 0,1 g anzugeben. Sofern nicht anders angegeben, sind im analytischen Teil der Prüfung die Massen in Gramm auf 0,0001 g und die mit Büretten abgemessenen Volumina in Millilitern auf 0,05 ml anzugeben.

Sofern ein einzelnes Prüfergebnis erhalten wurde, sind die Ergebnisse der Berechnung in Prozent bezogen auf den Zement im Anlieferungszustand anzugeben.

Sofern zwei Prüfergebnisse erhalten wurden, sind die Ergebnisse der Berechnung als Mittelwert der Ergebnisse in Prozent bezogen auf den Zement im Anlieferungszustand 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.

Der wasserlösliche Chrom(VI)-Anteil ist, gerundet auf die vierte Stelle hinter dem Komma, in Prozent von der Ausgangsmenge des Zements anzugeben.

Beim Vergleich der Ergebnisse von Prüfungen mit und ohne Oxidationsschritt, sind die Ergebnisse als äquivalent anzusehen, wenn sie sich um nicht mehr als das Zweifache der Wiederholstandardabweichung voneinander unterscheiden.

Die Ergebnisse aller Bestimmungen sind aufzuzeichnen.

3.4 Blindwertbestimmungen

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

EN 196-10:2006 (D)

4 Reagenzien

4.0 Allgemeine Anforderungen

Für die Analyse sind nur Reagenzien der Qualität „zur Analyse“ zu verwenden. Unter „Wasser“ ist destilliertes oder entionisiertes Wasser mit einer elektrischen Leitfähigkeit $\leq 0,5$ mS/m zu verstehen.

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

Sofern nicht anders angegeben, werden die Dichten der in dieser Europäischen Norm verwendeten konzentrierten flüssigen Reagenzien (ρ) in g/cm³ bei 20 °C angegeben:

4.1 Salzsäure, konzentriert (HCl), $\rho = 1,18$ bis $1,19$.

4.2 Salzsäure, verdünnt, 1,0 mol/l.

4.3 Salzsäure, verdünnt, 0,04 mol/l.

4.4 Aceton, (CH₃ · CO · CH₃), $\rho = 0,79$.

4.5 Indikatorlösung, 0,125 g s-Diphenylcarbazid (C₆H₅NHNH)₂CO (1,5-Diphenylcarbonohydrazid) werden in einem 50-ml-Messkolben in 25 ml Aceton (4.4) gelöst und mit Aceton zur Marke aufgefüllt. Im Kühlschrank ist die Indikatorlösung eine Woche haltbar.

4.6 Chromatstandardlösung

4.6.1 Stammlösung, 0,141 4 g bei (140 ± 5) °C zur Massekonstanz getrocknetes Kaliumdichromat (K₂Cr₂O₇) werden in einem 1 000-ml-Messkolben in Wasser aufgelöst und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Die Stammlösung ist einen Monat haltbar.

Diese Lösung enthält 50 mg Cr(VI) je Liter.

ANMERKUNG Fertige Stammlösung ist im Handel erhältlich.

4.6.2 Standardlösung, 50,0 ml Stammlösung (4.6.1) werden in einen 500-ml-Messkolben übergeführt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt.

Diese Lösung enthält 5 mg Cr(VI) je Liter. Die Standardlösung ist einen Monat haltbar.

4.7 CEN-Normsand, nach EN 196-1.

4.8 Natriumperoxodisulfat, Na₂S₂O₈.

4.9 Orthophosphorsäure, H₃PO₄ (85 %).

5 Geräte

5.1 Waage(n), eine Analysenwaage mit einer Genauigkeit von 0,000 5 g und eine Laborwaage mit einer Genauigkeit von ± 1 g.

5.2 Mischer, mit zwei Geschwindigkeiten nach EN 196-1.

5.3 Spektralphotometer zur Bestimmung der Extinktion einer Lösung bei 540 nm oder ein Filterphotometer, ausgestattet mit einem Filter mit einer maximalen Transmission bei etwa 540 nm.

5.4 Küvetten, mit einem Lichtweg von 10 mm.

5.5 Volumenmessgeräte aus Glas, 50-ml-, 500-ml- und 1 000-ml-Messkolben; 1,0-ml-, 2,0-ml-, 5,0-ml-, 10,0-ml-, 15,0-ml- und 50,0-ml-Pipetten.

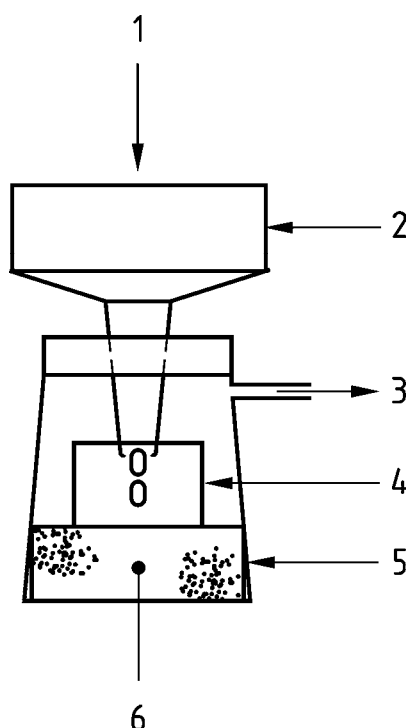
5.6 pH-Meter, mit einer Genauigkeit von $\pm 0,05$.

5.7 Filtersystem, bestehend aus einer Vakuumpumpe, die an einen Vakuumkolben angeschlossen ist; der Vakuumkolben ist mit einem Filtertiegel, Büchner-Trichter oder anderem geeigneten Gerät ausgestattet.

5.8 Filtermedium, mit einer Porengröße $\leq 7 \mu\text{m}$, bestehend aus Fasern, die frei von organischen Bindemitteln sind, oder eine äquivalente Glasfilterfritte.

ANMERKUNG Einige Filtermedien können während der Herstellung mit Substanzen, die das sechswertige Chrom reduzieren, verunreinigt werden. Zur Sicherstellung der Eignung des gewählten Filtermediums sollte ein Blindversuch durchgeführt werden.

5.9 Filtriergerät



Legende

- 1 Mörtel
- 2 Filtertrichter
- 3 Zum Vakuum
- 4 Becher, niedrige Form
- 5 Saugflasche
- 6 Sand

Bild 1 — Beispiel für ein Filtriergerät

Filtriergerät bestehend aus einem Büchner-Trichter (z. B. Durchmesser 205 mm, auf einem 2-l-Filterkolben), teilweise mit Sand gefüllt. Im Trichter befindet sich ein niedriger, auf einem Sandbett stehender Becher zum Auffangen des Filtrats. Das Gerät ist an eine Vakuumpumpe angeschlossen (siehe Bild 1).

5.10 Wärmeschrank, auf eine Temperatur von $(140 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$ einstellbar.

5.11 Heizplatte, auf eine Temperatur von $(280 \pm 10) \text{ }^\circ\text{C}$ einstellbar.

5.12 Zeitmesser mit einer Genauigkeit von $\pm 1 \text{ s}$.

EN 196-10:2006 (D)

6 Vorbereitung einer Zementprobe für die Prüfung

Unmittelbar vor der chemischen Analyse wird die nach EN 196-7 entnommene Laborprobe wie folgt behandelt, um eine homogene Prüfprobe zu erhalten.

Mit einem Probenteiler oder durch Vierteln werden etwa 1 000 g der Laborprobe entnommen.

Diese Analysenprobe wird in einen sauberen trockenen Becher mit luftdichtem Verschluss übergeführt und kräftig geschüttelt, um sie gründlich zu vermischen.

Alle Vorgänge sind möglichst schnell durchzuführen und die Analysenprobe ist unmittelbar danach in einen luftdichten Behälter überzuführen, um sicherzustellen, dass sie möglichst kurz der Umgebungsluft ausgesetzt ist.

Alle Schritte sind so schnell wie möglich durchzuführen und die Probe direkt in einem luftdichten Behältnis zu verschließen, um sicherzustellen, dass sie nicht länger als nötig mit der Außenluft in Berührung kommt.

7 Durchführung des Extraktionsverfahrens

7.1 Kurzbeschreibung

Aus dem Zement wird mit CEN-Normsand und Wasser ein Mörtel hergestellt. Dieser wird für einen festgelegten Zeitraum gemischt und anschließend filtriert. Ein aliquoter Teil des Filtrats wird mit *s*-Diphenylcarbazid behandelt und innerhalb eines engen pH-Wertbereiches sauer eingestellt. In einer sauren Lösung bildet das sechswertige Chrom einen rot-violetten Komplex, dessen Extinktion mit dem Spektralphotometer bei 540 nm bestimmt wird. Der Gehalt an wasserlöslichem Chrom(VI) wird aus einer Kalibrierkurve bestimmt.

7.2 Herstellung des Mörtels

7.2.1 Zusammensetzung des Mörtels

Als Massenanteile sind ein Teil Zement (siehe Abschnitt 6), drei Teile CEN-Normsand (4.7) und ein halber Teil Wasser (4.0) zu nehmen (d. h. Wasserzementwert = 0,50).

ANMERKUNG 1 Das verwendete Wasser muss für Analysen geeignet sein (siehe 4.0).

Jede Charge muss aus (450 ± 2) g Zement (*M*), $(1\ 350 \pm 5)$ g Sand und (225 ± 1) g Wasser bestehen (V_1).

ANMERKUNG 2 Werden schnell erstarrende Zemente geprüft, ergibt ein Wasserzementwert von 0,50 möglicherweise nicht genügend Filtrat für die Analyse. In diesem Fall darf der Wassergehalt und daher der Wasserzementwert erhöht werden, bis eine ausreichende Menge Filtrat (siehe 7.3) anfällt. Diese Abweichung sollte aufgezeichnet werden.

7.2.2 Mischen des Mörtels

Der Zement und das Wasser werden mit der Laborwaage (5.1) gewogen. Bei volumetrischer Dosierung des Wassers ist dieses mit einer Genauigkeit von ± 1 ml zugegeben. Jede Mörtelcharge ist mechanisch mit dem Mischer zu vermischen (5.2). Die Dauer der einzelnen Mischvorgänge bezieht sich auf die Zeitpunkte, zu denen der Mischer ein- und ausgeschaltet wird, und ist mit einer Genauigkeit von ± 2 s einzuhalten.

Das Mischverfahren ist wie folgt durchzuführen:

- Wasser und Zement werden in die Schüssel gegeben; dabei ist Wasser- oder Zementverlust zu vermeiden.

- b) Sobald das Wasser und der Zement in Berührung kommen, wird der Mischer bei niedriger Drehzahl (siehe EN 196-1:2005, Tabelle mit Mischergeschwindigkeiten) eingeschaltet. Gleichzeitig beginnt die Aufzeichnung der Dauer der Mischvorgänge. Nach einer Mischdauer von 30 s wird der Sand über die nächsten 30 s zugegeben. Am Mischer wird die höchste Drehzahl eingestellt (siehe EN 196-1:2005, Tabelle mit Mischergeschwindigkeiten), und der Mischvorgang wird 30 s fortgesetzt.
- c) Der Mischer wird 90 s angehalten. Während der ersten 30 s wird der Mörtel, der an der Seite und am Boden der Schüssel haftet, mit einem Gummi- oder Kunststoffschaber abgekratzt und in die Mitte der Schüssel gegeben.
- d) Das Mischen wird für weitere 60 s bei hoher Drehzahl fortgesetzt.

ANMERKUNG In der Regel werden diese Mischvorgänge automatisch durchgeführt. Eine manuelle Steuerung dieser Vorgänge und Abläufe ist auch möglich.

7.3 Filtration

Vor jedem Gebrauch ist sicherzustellen, dass die Filtrierausrüstung (Filterkolben, Filtertiegel oder Büchner-Trichter, Filtermedium und niedriger Becher) trocken ist. Der Filtertiegel oder Büchner-Trichter (5.7) und das Filtermedium (5.8) werden aufgesetzt. Das Filtermedium darf nicht vorher angefeuchtet werden. Die Vakuumquelle wird eingeschaltet und der Mörtel in die Filtrierausrüstung gegeben. Der Filtriervorgang dauert maximal 10 min, bis 10 ml bis 15 ml Filtrat erhalten werden.

Falls innerhalb dieses Zeitraums weniger als 10 ml anfallen, wird der Filtriervorgang fortgesetzt, bis sich eine für die Bestimmung(en) ausreichende Menge Filtrat ergibt. Diese Abweichung ist anzugeben.

Vor der Bestimmung des Chrom(VI)-Gehaltes darf das Filtrat bis zu 8 h aufgehoben werden. Falls der Lagerungszeitraum 30 min überschreitet, ist das Filtrat in einem verschlossenen luftdichten Behälter aufzubewahren, um eine Verdunstung zu verhindern.

ANMERKUNG Weist ein Filtrat eine Trübung auf, die sich nicht durch eine einfache Filtration entfernen lässt, darf das Filtrat mit einer Zentrifuge, einer Filterpresse und über ein feinporiges Membranfilter filtriert werden. Das angewendete alternative Filtrierverfahren ist anzugeben. In diesen Fällen ist eine Verifizierung durch Vergleich mit dem Referenzverfahren nicht erforderlich. Weist das Filtrat weiterhin eine Trübung auf, sollte die mit diesen Proben verwendete Blindprobe ein Filtrat aus derselben Probe ohne Zugabe von Indikatorlösung sein.

8 Bestimmung des Chrom(VI)

8.1 Allgemeines

Die Ergebnisse von Ringversuchen haben gezeigt, wie wichtig es ist, die Vorgänge, ihre Reihenfolge und die Dauer der Vorgänge genau einzuhalten, um die festgelegten Werte für die Wiederholpräzision und die Vergleichpräzision zu erhalten.

Mit Ausnahme von chromreduzierenden Mitteln, die dem Zement zugegeben werden, können einige Bestandteile von Zement reduzierende Substanzen (z. B. Sulfid, Sulfit) enthalten, die während der Bestimmung des löslichen Chroms(VI) mit Diphenylcarbazid in einer sauren Umgebung zu einer künstlichen Verringerung des ermittelten Gehalts an Chrom(VI) führen können. Die Zugabe von Diphenylcarbazid in die noch alkalische Lösung sollte die Wirkung des Sulfids unterdrücken; dies hat jedoch möglicherweise keinen Einfluss auf die Wirkung von anderen reduzierenden Stoffen. Die Bestimmung muss zuerst mit und ohne Behandlung mit einem oxidierenden Stoff durchgeführt werden, um die Auswirkung auf die Ergebnisse nach 8.3 und 8.2 (in dieser Reihenfolge) zu beobachten.

EN 196-10:2006 (D)

Die Ergebnisse sind wie folgt zu beurteilen:

- a) Beträgt der Unterschied zwischen den Ergebnissen der beiden Bestimmungen, die jeweils zweimal durchgeführt werden, nicht mehr als $2 \times S_r$ (d. h. $2 \times 0,000\,015\%$) (siehe 3.3), wird angenommen, dass die Ergebnisse zur selben Grundgesamtheit gehören, und das Verfahren ohne Oxidation kann in den nachfolgenden Zementprüfungen angewendet werden.
- b) Beträgt der Unterschied zwischen den Ergebnissen der beiden Bestimmungen, die jeweils zweimal durchgeführt werden, mehr als $2 \times S_r$ (d. h. $2 \times 0,000\,015\%$), wird angenommen, dass die Ergebnisse zu verschiedenen Grundgesamtheiten gehören. In diesem Fall ist das Verfahren, das den höheren Wert ergibt (d. h. entweder das Verfahren mit Oxidation oder das Verfahren ohne Oxidation), in den nachfolgenden Zementprüfungen anzuwenden.

8.2 Bestimmung der Extinktion ohne Oxidation

8.2.1 Erstellung der Kalibrierkurve

Je 1,0 ml, 2,0 ml, 5,0 ml, 10,0 ml und 15,0 ml der Standardlösung (4.6.2) werden in die 50-ml-Messkolben gefüllt.

Die Lösung wird mit 5,0 ml Indikatorlösung (4.5) und 5 ml 0,04 mol/l Salzsäure (4.3) versetzt und bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt.

Die Kalibrierlösungen enthalten 0,1 mg, 0,2 mg, 0,5 mg, 1,0 mg bzw. 1,5 mg Cr(VI) je Liter.

15 min bis 20 min nach Zugabe der Indikatorlösung wird die Extinktion der Lösungen bei 540 nm gegen die Blindlösung (3.4) gemessen.

Die Kalibrierkurve wird durch Aufzeichnung der Messwerte der Extinktion in Abhängigkeit von der Konzentration an Chrom(VI) erstellt.

Die Gültigkeit der Kalibrierung ist mindestens einmal im Monat oder bei nicht häufiger Anwendung vor der Verwendung durch Prüfung der im Mittelbereich liegenden Probe zu überprüfen. Das Ergebnis der Überprüfung darf um nicht mehr als $\pm 2\%$ vom Kalibrierwert abweichen.

8.2.2 Extinktion der Probe

Innerhalb von 8 h nach der Filtration werden 5,0 ml Filtrat (7.3) (V_2) in einen 100-ml-Becher pipettiert. Das Filtrat wird mit 20 ml Wasser und 5,0 ml Indikatorlösung (4.5) versetzt und geschüttelt. Der pH-Wert (5.6) wird sofort durch Zugabe von 1,0 mol/l Salzsäure auf einen Wert zwischen 2,1 und 2,5 eingestellt (in der Regel werden 0,2 ml bis 0,6 ml benötigt, was 5 bis 15 Tropfen entspricht). Die Schritte von der Zugabe der Indikatorlösung bis zur Einstellung des pH-Wertes sind innerhalb von 30 s durchzuführen. Der pH-Wert ist aufzuzeichnen. Die Lösung (V_3) wird in einen 50-ml-Messkolben übergeführt und bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. Der Messkolben wird geschüttelt.

15 min bis 20 min nach Zugabe der Indikatorlösung wird die Extinktion der Lösung bei 540 nm gegen die Blindlösung (3.4) gemessen.

8.2.3 Bestimmung der Konzentration an Chrom(VI)

Die Konzentration (C) an wasserlöslichem Chrom(VI) ist anhand der Kalibrierkurve in mg/l zu bestimmen.

8.3 Bestimmung der Extinktion mit Oxidation

8.3.1 Erstellung der Kalibrierkurve

8.3.1.1 Vorbereitung der Kalibrierlösungen

Je (500 ± 1) mg Natriumperoxodisulfat (4.8) sind in 250-ml-Erlenmeyerkolben mit weitem Hals einzuwägen und mit 5 ml Orthophosphorsäure (Konzentration: 85 %) (4.9) und je 2,0 ml, 4,0 ml, 10,0 ml, 20,0 ml und 30,0 ml Standardlösung (4.6.2) zu versetzen.

8.3.1.2 Oxidation und Bestimmung der Extinktion

Jede Lösung ist mit etwa 120 ml Wasser zu verdünnen und auf eine Heizplatte mit einer Temperatur von (280 ± 10) °C für die Dauer von (45 ± 1) min zu stellen. Um einen Siedeverzug zu vermeiden, ist ein Magnetrührfisch zuzugeben. Am Ende des Zeitraumes von (45 ± 1) min sollte das Volumen der Lösung etwa 40 ml betragen. Eine übermäßige Verdunstung ist zu vermeiden, um einen Abbau des Chroms(VI) zu verhindern. Die Lösung ist abkühlen zu lassen. Anschließend ist der Magnetrührfisch zu entfernen.

Die Lösungen sind in 100-ml-Messkolben (V_3) überzuführen, jeweils mit 5,0 ml Indikatorlösung (4.5) zu versetzen und bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen.

Die Kalibrierlösungen enthalten 0,1 mg, 0,2 mg, 0,5 mg, 1,0 mg bzw. 1,50 mg Cr(VI) je Liter.

15 min bis 20 min nach Zugabe der Indikatorlösung wird die Extinktion der Lösungen bei 540 nm gegen die Blindlösung (3.4) gemessen.

8.3.1.3 Erstellung der Kalibrierkurve

Die Kalibrierkurve wird durch Aufzeichnung der Messwerte der Extinktion in Abhängigkeit von der Konzentration an Chrom(VI) erstellt.

Die Gültigkeit der Kalibrierung ist mindestens einmal im Monat oder bei nicht häufiger Anwendung vor der Verwendung durch Prüfung der im Mittelbereich liegenden Probe zu überprüfen. Das Ergebnis der Überprüfung darf um nicht mehr als ± 2 % vom Kalibrierwert abweichen.

8.3.2 Extinktion der Probe mit Oxidation

(500 ± 1) mg Natriumperoxodisulfat (4.8) sind in einen 250-ml-Erlenmeyerkolben mit weitem Hals einzuwägen und mit 5 ml Orthophosphorsäure (Konzentration: 85 %) (4.9) und mittels einer Pipette mit 5,0 ml (V_2) des Filtrats (7.3) zu versetzen.

Der Oxidationsschritt und die Bestimmung der Extinktion sind nach 8.3.1.2 vorzunehmen.

8.3.3 Bestimmung der Konzentration an Chrom(VI)

Die Konzentration (C) an wasserlöslichem Chrom(VI) ist anhand der Kalibrierkurve in mg zu bestimmen.

EN 196-10:2006 (D)**9 Berechnung und Angabe der Ergebnisse****9.1 Berechnung**

Der Chrom(VI)-Gehalt, K , ist als Massenanteil in Prozent bezogen auf die Masse des Zementes im Anlieferungszustand nach Gleichung (1) auf 0,000 01 % zu berechnen:

$$K = C \cdot \left(\frac{V_3}{V_2} \right) \cdot \left(\frac{V_1}{M} \right) \cdot 10^{-4} \quad (1)$$

Dabei ist

- K der Gehalt an Chrom(VI) im Zement, in Prozent;
- C die Konzentration an Chrom(VI) nach der Kalibrierkurve, in mg/l;
- V_1 das Volumen an Eluent (7.2.1), in ml;
- V_2 das Volumen an Filtrat (8.2.2) oder (8.3.2), das zur Analyse verwendet wurde, in ml;
- V_3 das Volumen des Messkolbens (8.2.2) oder (8.3.1.2), in ml;
- M die Masse des eluierten Zementes (7.2.1), in g.

ANMERKUNG 1 V_3/V_2 entspricht dem Verdünnungsfaktor für die Verdünnung des Prüffiltrats unter 8.2.3 oder 8.3.2. und 8.3.1.2.

ANMERKUNG 2 V_1/M ist der zur Herstellung des Mörtels verwendete Wasserzementwert. Dieser beträgt in der Regel 0,50, siehe jedoch Anmerkung 2 unter 7.2.1.

ANMERKUNG 3 Bei zementhaltigen Zubereitungen entspricht M der Masse des Zementgehaltes der Zubereitung in g.

9.2 Angabe der Ergebnisse

Die Ergebnisse für den Gehalt an wasserlöslichem Chrom(VI) sind entweder als Mittel zweier Prüfergebnisse, wenn die Prüfung zweimal durchgeführt wird, oder als Einzelergebnis, wenn die Prüfung einmal durchgeführt wird, als Massenanteil in Prozent des Zements im Anlieferungszustand anzugeben.

ANMERKUNG Die Ergebnisse, die als Massenanteil in Prozent angegeben sind, werden durch Multiplizieren mit 10 000 in 10^{-6} (ppm) ($\mu\text{g/g}$) konvertiert.

10 Prüfbericht

Der Gehalt an wasserlöslichem Chrom(VI) des Zements im Anlieferungszustand ist als Massenanteil in Prozent des Zements auf 0,000 1 % anzugeben.

Alle Abweichungen von dem für die Bestimmung angewendeten Referenzverfahren sind anzugeben.

11 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision

Für Zemente mit einem Gehalt an wasserlöslichem Chrom(VI) zwischen 0,000 1 % und 0,000 5 % gilt Folgendes.

Die Wiederholstandardabweichung S_r beträgt 0,000 015 % (Massenanteil).

Die Vergleichstandardabweichung S_R beträgt 0,000 040 % (Massenanteil).

Anhang A (normativ)

Bewertung der Übereinstimmung von Zement mit dem in der Richtlinie 2003/53/EG angegebenen Grenzwert für den Gehalt an wasserlöslichem sechswertigem Chrom

Vorwort

Neben anderen Anforderungen verbietet die Richtlinie 2003/53/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Juni 2003 zur 26. Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates über Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Nonylphenol, Nonylphenoethoxylat und Zement) das Inverkehrbringen und die Verwendung von Zement und zementhaltigen Zubereitungen, die nach der Hydratation einen Gehalt von mehr als 0,0002 % an wasserlöslichem Chrom(VI), bezogen auf die Masse des trockenen Zementes, aufweisen.

Der Zweck dieser Gesetzgebung ist die Minimierung von chromatbezogenen allergischen Kontaktekzemen, die bei der Verwendung von Zement oder zementhaltigen Zubereitungen auftreten können.

Es wird darauf hingewiesen, dass die Begrenzung von sechswertigem Chrom einen verbesserten Schutz ausschließlich gegen allergische Kontaktekzeme bietet und dass das Tragen einer geeigneten persönlichen Schutzausrüstung beim Umgang mit nassem Zement weiterhin erforderlich ist, um die Entstehung von nicht allergischen Kontaktekzemen, die durch den hohen Alkaligehalt von Zementleim entstehen können, zu verhindern.

Zur Einhaltung des gesetzlichen Grenzwertes ist während der Herstellung von Zement oder von zementhaltigen Zubereitungen in der Regel die Verwendung eines Reduktionsmittels, das während der Hydratation das wasserlösliche sechswertige Chrom in unlösliches dreiwertiges Chrom umwandelt, erforderlich. Ferner wird in der Richtlinie 2003/53/EG festgelegt, dass der deklarierte Lagerungszeitraum, während dessen das Reduktionsmittel hinsichtlich der Einhaltung des Grenzwertes wirksam bleibt, deutlich lesbar auf der Verpackung und in den Lieferunterlagen anzugeben ist.

Im Jahre 2002 nahm CEN/TC 51 „Zement und Baukalk“ die Erarbeitung einer Europäischen Norm für ein Prüfverfahren zur Bestimmung des Gehalts an sechswertigem Chrom in Zement (EN 196-10) in sein Arbeitsprogramm auf.

Der Zweck dieses normativen Anhangs von EN 196-10 ist die Aufstellung eines Schemas zur Bewertung der Übereinstimmung mit den in der Richtlinie 2003/53/EG festgelegten Anforderungen.

A.1 Anwendungsbereich

In dieser Europäischen Norm wird das Schema für die Bewertung der Übereinstimmung mit dem Grenzwert für wasserlösliches sechswertiges Chrom nach der Richtlinie 2003/53/EG für Zemente (abhängig von der Umsetzung durch den jeweiligen Mitgliedsstaat) festgelegt. Das Schema beruht auf den internen Überwachungsprüfungen des Herstellers, die durch eine unabhängige Stelle verifiziert werden.

Diese Europäische Norm enthält technische Regeln für die werkseigene Produktionskontrolle durch den Hersteller einschließlich der internen Überwachungsprüfungen an Proben und für die Verifizierung der werkseigenen Produktionskontrolle durch eine unabhängige Stelle. Ferner enthält es Regeln für die Maßnahmen, die bei Nichteinhaltung des vom Hersteller eingeführten Verfahrens oder bei Überschreitung des Grenzwertes für wasserlösliches sechswertiges Chrom (nachstehend als wasserlösliches Chrom(VI) bezeichnet) zu ergreifen sind.

Diese Europäische Norm gilt für alle Zemente im Sinne des Begriffs „Zement“ nach der Richtlinie 2003/53/EG.

EN 196-10:2006 (D)

A.2 Normative Verweisungen

Siehe Abschnitt 2.

A.3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Anhangs gelten die folgenden Begriffe.

A.3.1

wasserlösliches Chrom(VI)

im Zement enthaltenes Chrom, das nach der Auflösung in Wasser (z. B. während des Mischverfahrens) Chromat ergibt

A.3.2

Trockenzement

Probe des im Prüflabor eingegangenen Zementes

A.3.3

Nachweisstelle

unabhängige Stelle, die die organisatorischen Einrichtungen, das Personal, die Kompetenz und die Integrität besitzt, die erforderlich sind, um Aufgaben wie Bewertung, Annahmeempfehlungen und die nachträgliche Überwachung der Maßnahmen des Herstellers zur Überprüfung der Übereinstimmung des Zementes mit den Anforderungen nach der Richtlinie 2003/53/EG sowie, sofern zutreffend, die Beurteilung der Prüfungen und der Prüfergebnisse nach festgelegten Kriterien durchzuführen

A.3.4

Reduktionsmittel

Zusatz, der zur Reduzierung des wasserlöslichen Chroms(VI) während der Hydratation zugegeben wird, damit das Chrom unlöslich wird

A.3.5

Haltbarkeit

vom Hersteller angegebene Dauer der Lagerfähigkeit, während der das Reduktionsmittel seine Wirksamkeit hinsichtlich der Begrenzung des Gehalts an wasserlöslichem Chrom(VI) auf den in der Richtlinie 2003/53/EG festgelegten Grenzwert behält, wenn der Zement in Übereinstimmung mit den vom Hersteller empfohlenen Bedingungen gelagert wird

A.3.6

Reduktionsvermögen

Menge an wasserlöslichem Chrom(VI), die potentiell durch das dem Zement beigemischte Reduktionsmittel reduziert werden kann

ANMERKUNG Das Reduktionsvermögen kann zum Beispiel durch das in Anhang E beschriebene Verfahren bestimmt werden.

A.3.7

Prüflabor

Labor, das die Eigenschaften oder die Leistungsmerkmale von Werkstoffen oder Produkten ermittelt, untersucht, prüft, kalibriert oder auf andere Weise bestimmt (siehe auch A.5.4.7)

A.3.8

gesetzlich festgelegter Grenzwert

Gehalt an wasserlöslichem Chrom(VI) bezogen auf das Gesamtrockengewicht des Zementes einschließlich aller zugehörigen Anforderungen zur Aufrechterhaltung der Wirksamkeit eines Reduktionsmittels während der angegebenen Haltbarkeitsdauer

A.3.9

Werkqualitätshandbuch

Dokument, das die werkseigene Produktionskontrolle beschreibt, die vom Hersteller angewendet wird, um die Übereinstimmung des Zementes mit den Anforderungen der Richtlinie 2003/53/EG sicherzustellen

A.4 Werkseigene Produktionskontrolle durch den Hersteller

A.4.1 Allgemeine Anforderungen

Die in diesem normativen Anhang beschriebenen Bestimmungen, die für die Übereinstimmung von Zement mit dem Grenzwert nach der Richtlinie 2003/53/EG gelten, sind vom Hersteller umzusetzen.

A.4.2 Eigenüberwachung

A.4.2.1 Prozesslenkung

A.4.2.1.1 Allgemeines

Im Werksqualitätshandbuch sind die Maßnahmen zu beschreiben, die zur Prozessplanung und -lenkung durchzuführen sind, damit der Zement den Grenzwert nach der Richtlinie 2003/53/EG nicht überschreitet. Insbesondere sind die Verwendung des Reduktionsmittels sowie die Prüfung, Überwachung, Korrekturmaßnahmen, Verifizierung, der Versand und die zugehörigen Aufzeichnungen zu erläutern. Die Haltbarkeit des versandten Zementes ist auch anzugeben.

Das Werksqualitätshandbuch muss auch die Zemente aufführen, deren Gehalt an wasserlöslichem Chrom(VI) ohne Einsatz eines Reduktionsmittels den Grenzwert nach der Richtlinie 2003/53/EG nicht überschreitet. Ferner sind für jeden dieser Zemente Verweisungen auf die Aufzeichnungen anzugeben, in denen die Einhaltung der Bestimmungen belegt wird, sowie eine Liste der Parameter, die zu überwachen sind, damit die Einheitlichkeit des Gehalts an wasserlöslichem Chrom(VI) während der Herstellung gewährleistet ist.

ANMERKUNG Für Zemente, die den Grenzwert nach der Richtlinie 2003/53/EG ohne Einsatz eines Reduktionsmittels für Chrom(VI) einhalten, sind weder interne Überwachungsprüfungen nach A.4.3 noch eine Probenahme nach A.5.4 erforderlich. Ferner ist der Hersteller nicht dazu verpflichtet, die Haltbarkeit auf der Verpackung oder in den Lieferunterlagen anzugeben.

A.4.2.1.2 Reduktionsmittel und Zusammensetzung des Zementes

Der Hersteller muss die Verfahren zum Nachweis der Übereinstimmung des Reduktionsmittels mit den Vorgaben dokumentieren.

Das Werksqualitätshandbuch muss die Verfahren beschreiben, die vom Hersteller angewendet werden, um die Einhaltung des Grenzwerts nach der Richtlinie 2003/53/EG sowie die Übereinstimmung der Zusammensetzung des Zementes mit den in der einschlägigen Produktnorm festgelegten Werten sicherzustellen.

ANMERKUNG Bezüglich der Durchführung der Eigenüberwachung hat sich das Verfahren zur Bestimmung des Reduktionsvermögens (A.3.6) in einigen Ländern mit mehrjährigen Erfahrungen als Alternative zur direkten Bestimmung des wasserlöslichen Chroms(VI) bewährt. Siehe Anhang E.

A.4.2.1.3 Vorgehen bei Abweichungen von den Vorgaben

Das Werksqualitätshandbuch muss Verfahren enthalten, mit denen die angemessene Lenkung der Produktion sichergestellt ist, wenn diese den internen Vorgaben hinsichtlich der Einhaltung des Grenzwertes nach der Richtlinie 2003/53/EG nicht genügt.

EN 196-10:2006 (D)

A.4.2.2 Messung und Prüfung

A.4.2.2.1 Überwachungs-, Mess- und Prüfeinrichtungen

Die Einrichtungen für die Überwachung des laufenden Herstellprozesses sowie zur Durchführung von Messungen und Prüfungen sind in Übereinstimmung mit den im Werksqualitätshandbuch festgelegten Verfahren und Häufigkeiten regelmäßig zu überprüfen und zu kalibrieren.

A.4.2.2.2 Überwachung und Prüfstatus

Das Werksqualitätshandbuch muss eine detaillierte Beschreibung der Verfahren für die Überwachung und den Prüfstatus in den verschiedenen Herstellungsphasen enthalten.

Die Ergebnisse für den Nachweis mit oder ohne Oxidation und die für jeden Zement anzuwendende Option sind aufzuzeichnen.

Die Beurteilung (ob der Nachweis mit oder ohne Oxidation durchgeführt wird) ist jährlich zu verifizieren.

Für die werkseigene Produktionskontrolle können Eignungsprüfungen durchgeführt werden (siehe Anhang C und Anhang D). Der Hersteller muss sich jedoch dessen bewusst sein, dass solche Prüfungen nicht unbedingt genau mit dem Referenzverfahren übereinstimmen und dass interne Überwachungsprüfungen oder Fremdüberwachungsprüfungen, die mit dem Referenzverfahren durchgeführt werden, zu statistisch anderen Ergebnissen führen können.

A.4.2.3 Handhabung, Verpackung, Lagerung und Versand

Das Werksqualitätshandbuch muss die Vorkehrungen beschreiben, die für die Sicherung der Übereinstimmung des Zementes mit den internen Vorgaben hinsichtlich der Wahrscheinlichkeit der Einhaltung des Grenzwertes nach der Richtlinie 2003/53/EG getroffen werden, solange sich der Zement im Verantwortungsbereich des Herstellers befindet. Es muss eine Beschreibung der während des Transports und in den Herstellerdepots angewandten Verfahren enthalten. Die Lieferscheine müssen eine Rückverfolgung zum herstellenden Werk ermöglichen.

A.4.3 Interne Überwachungsprüfungen von Proben

A.4.3.1 Allgemeines

Der Hersteller muss für den versandten Zement ein System von internen Überwachungsprüfungen betreiben. Mit diesem System ist die Einhaltung des Grenzwertes nach der Richtlinie 2003/53/EG nachzuweisen.

A.4.3.2 Probenahme, Lagerung und Prüfung

A.4.3.2.1 Probenahme

Der Hersteller hat Proben des Zementes, der das Werk verlässt, nach EN 196-7 zu entnehmen. Bei Entnahme von Proben von losem Zement sollten die Proben bei der Überführung in einen luftdichten Behälter so kurz wie möglich der Umgebungsluft ausgesetzt sein.

Für jeden versandten Zement muss die Häufigkeit der Probenahme mindestens eine Probe monatlich (jährlich 12 Proben) betragen.

Die Häufigkeit der Probenahme und die Entnahmestelle bei Zementen, die nicht fortlaufend versandt werden, sind im Werksqualitätshandbuch festzulegen.

A.4.3.2.2 Lagerung der Proben vor der Prüfung

Der Zement ist stets unter stabilen Temperatur- und Feuchtebedingungen zu lagern. Zur Vermeidung eines übermäßigen Kontakts mit der Luft, der die Wirksamkeit des Reduktionsmittels beeinträchtigt, dürfen die Proben nicht geschüttelt werden. Aus losem Zement entnommene Zementproben sind in vollständig gefüllten luftdichten, verschlossenen Behältern zu lagern. Zementproben aus dem Sackversand sind in den ungeöffneten und unbeschädigten Säcken zu lagern. Zementsäcke, die bereits geöffnet wurden oder beschädigt sind, dürfen zur Prüfung der Übereinstimmung mit den Anforderungen nicht verwendet werden. Die Lagerungsbedingungen während der Haltbarkeitsdauer müssen so weit wie möglich den vom Hersteller empfohlenen Bedingungen entsprechen.

A.4.3.2.3 Prüfung

Der Hersteller muss Proben für die internen Überwachungsprüfungen bis zum Ende der Haltbarkeitsdauer des Zementes lagern.

Am Ende der Haltbarkeitsdauer \pm fünf Tage hat der Hersteller den Gehalt an wasserlöslichem Chrom(VI) aller gelagerten Proben entweder mit dem Verfahren mit Oxidation oder mit dem Verfahren ohne Oxidation in Übereinstimmung mit A.4.2.2.2 dieser Europäischen Norm zu bestimmen.

Alle Prüfdaten sind aufzuzeichnen.

A.4.3.3 Korrekturmaßnahmen

Das Werksqualitätshandbuch muss Verfahren für die Bewertung und Anpassung der werkseigenen Produktionskontrolle im Falle der Überschreitung des gesetzlich festgelegten Grenzwertes enthalten. In solchen Fällen muss der Hersteller unverzüglich den Grund bzw. die Gründe für die Überschreitung des Grenzwertes ermitteln, die entsprechenden Korrekturmaßnahmen ergreifen und alle für die werkseigene Produktionskontrolle maßgebenden Verfahren überprüfen. Die ergriffenen Maßnahmen und alle Erkenntnisse sind in geeigneter Form in einem Bericht niederzulegen, der während der Bewertung durch die Werks- oder Geschäftsleitung überprüft wird.

ANMERKUNG Die Nachweisstelle kann verlangen, ständig über derartige Maßnahmen und Erkenntnisse informiert zu werden.

A.5 Aufgaben der Nachweisstelle

A.5.1 Allgemeines

Die Nachweisstelle (A.3.3) hat zwei verschiedene Aufgaben: die Überwachung und, sofern erforderlich, die Durchführung von Prüfungen. Die Nachweisstelle muss die für das angewandte Bewertungsverfahren geltenden Anforderungen erfüllen, die in den entsprechenden Abschnitten von EN 45011 und EN ISO/IEC 17020 festgelegt sind. Die Prüfungen sind von einem Prüflabor durchzuführen, das die entsprechenden Abschnitte von EN ISO/IEC 17025 erfüllt.

A.5.2 Überwachung, Beurteilung und Anerkennung der werkseigenen Produktionskontrolle

A.5.2.1 Überwachungsaufgaben

Die Überwachungsaufgaben beinhalten die Überwachung, Beurteilung und Anerkennung der vom Hersteller durchgeführten werkseigenen Produktionskontrolle. Die Nachweisstelle muss prüfen, ob die werkseigene Produktionskontrolle den Anforderungen nach A.4 genügt und in Übereinstimmung mit dem Werksqualitätshandbuch durchgeführt wurde. Bei der Überwachung muss geprüft werden, ob der Hersteller der Nachweisstelle alle wesentlichen Änderungen im Werksqualitätshandbuch, die für die werkseigene Produktionskontrolle sowie für das Herstellungsverfahren und die Zementprüfungen von Bedeutung sind, innerhalb eines Monats nach Einführung der Änderungen mitgeteilt hat.

EN 196-10:2006 (D)

A.5.2.2 Häufigkeit der Überwachung

Die Überwachung ist in der Regel einmal jährlich durchzuführen. Die Nachweisstelle muss dem Hersteller im Voraus mitteilen, wann eine Überwachung erfolgt.

A.5.2.3 Berichte

Nach jeder Überwachung ist ein vertraulicher Bericht zu erstellen und an den Hersteller zu senden. Der Hersteller muss gegebenenfalls die Nachweisstelle über alle Korrekturmaßnahmen unterrichten, die nach Erhalt des Berichtes ergriffen oder geplant werden. Die Nachweisstelle muss dann eine Entscheidung über ihre abschließende Beurteilung treffen.

A.5.3 Auswertung der Ergebnisse der internen Überwachungsprüfungen von Proben

A.5.3.1 Auswertungsaufgaben

Die Überwachung, Beurteilung und Anerkennung der werkseigenen Produktionskontrolle beinhalten die Auswertung der Ergebnisse der internen Überwachungsprüfungen durch den Hersteller, um die Einhaltung des Grenzwerts nach der Richtlinie 2003/53/EG zu überprüfen.

A.5.3.2 Anzahl und Zeitraum der Auswertungen

Die Ergebnisse der internen Überwachungsprüfungen an Proben sind mindestens zweimal jährlich auszuwerten. Der Zeitraum der Auswertungen ist im Voraus festzulegen.

A.5.3.3 Überwachungszeitraum

Der Überprüfungszeitraum muss 12 Monate betragen. Für Zemente, die nicht fortlaufend versandt werden, darf der Überprüfungszeitraum zwischen dem Hersteller und der Nachweisstelle vereinbart werden.

A.5.3.4 Auswertung der Prüfergebnisse

Jede Auswertung muss die Ergebnisse aller Proben der internen Überwachungsprüfungen eines gegebenen Zements erfassen, die während des Überprüfungszeitraums bis zum Zeitpunkt der Auswertung entnommen wurden.

In der Regel darf die Auswertung an zugesandten Unterlagen durchgeführt werden.

ANMERKUNG Die Auswertung der Prüfergebnisse sollte alle Prüfergebnisse, die von der Nachweisstelle als Ausreißer anerkannt wurden, ausschließen.

A.5.3.5 Berichte

Nach jeder Auswertung ist ein vertraulicher Bericht zu erstellen. Ein Exemplar des Berichtes ist an den Hersteller zu senden.

A.5.4 Fremdüberwachungsprüfungen von Proben, die im Werk bzw. im Herstellerdepot entnommen werden

A.5.4.1 Allgemeines

Fremdüberwachungsprüfungen durch die Nachweisstelle können in folgenden Fällen durchgeführt werden:

- auf Wunsch des Herstellers;
- wenn in der Beurteilung angegeben wird, dass eine Nichterfüllung der in der Richtlinie 53/2003/EG festgelegten Anforderungen zu erwarten ist.

Die Nachweisstelle muss in Übereinstimmung mit den in diesem Abschnitt beschriebenen Verfahren vorgehen.

A.5.4.2 Probenahme

Die Proben für die Fremdüberwachungsprüfungen sind Stichproben, die nach EN 196-7 unter der Verantwortung der Nachweisstelle an der Entnahmestelle bzw. an den Entnahmestellen des Zements im Werk und/oder in den Herstellerdepots, die vom Werk mit Zement beliefert werden, entnommen werden. Die Proben von losem Zement sind möglichst zügig zu entnehmen, um das Schütteln der Proben und jeden Kontakt mit der Umgebungsluft auf ein Mindestmaß zu reduzieren; sie sind sofort in einen luftdichten Behälter überzuführen.

Diese Proben werden hauptsächlich entnommen, um die Genauigkeit der Ergebnisse der internen Überwachungsprüfungen des Herstellers zu überprüfen. Beauftragten der Nachweisstelle ist jederzeit ohne Vorankündigung der Zugang zum Werk bzw. zum Herstellerdepot zu gestatten, um Proben entnehmen zu können.

Die Häufigkeit und die Entnahmestelle sind durch eine entsprechende Vereinbarung zwischen dem Hersteller und der Nachweisstelle festzulegen.

A.5.4.3 Transport und Lagerung der Proben vor der Prüfung

Alle für die Fremdüberwachungsprüfungen entnommenen Proben sind unter der Verantwortung der Nachweisstelle bis zum Ende der angegebenen Haltbarkeitsdauer (siehe A.4.2.1.1) am selben Ort, üblicherweise im Werk, zu lagern (siehe A.4.3.2.2). Der Zement ist unbedingt kontinuierlich unter stabilen Temperatur- und Feuchtebedingungen zu lagern.

Ungeöffnete Zementsäcke sind in sorgfältig verschlossenen Kunststoffbeuteln zum bzw. vom Lagerungsort zu transportieren.

A.5.4.4 Prüfung

Am Ende der Haltbarkeitsdauer muss die Nachweisstelle die Bestimmung des Gehaltes an wasserlöslichem Chrom(VI) aller im Werk gelagerten Proben nach dieser Europäischen Norm veranlassen. Die Teilung der Proben (sofern erforderlich) und jeder nachträgliche Transport dürfen frühestens fünf Tage vor Ablauf der Haltbarkeitsdauer erfolgen. Alle Prüfungen sind spätestens fünf Tage nach Ablauf der Haltbarkeitsdauer durchzuführen. Die Teilproben sind dem Hersteller und dem Prüflabor zu übersenden bzw. zur Verfügung zu stellen, damit die Prüfungen innerhalb dieser Frist erfolgen können.

Das Prüfverfahren mit Oxidation bzw. ohne Oxidation ist nach A.4.2.2.2 zu dokumentieren.

Alle Prüfdaten sind aufzuzeichnen.

A.5.4.5 Auswertung der Prüfergebnisse

Die Ergebnisse der Prüfungen sind von der Nachweisstelle auszuwerten. Die in A.7.2 beschriebenen Verfahren sind für die Bewertung der Repräsentativität und der Genauigkeit der Ergebnisse der internen Überwachungsprüfungen zu verwenden.

A.5.4.6 Berichte

Nach jeder Auswertung der Ergebnisse von Fremdüberwachungsprüfungen ist unverzüglich ein vertraulicher Bericht zu erstellen und ein Exemplar davon an den Hersteller zu senden.

A.5.4.7 Vergleichsprüfungen

Die Prüfstelle muss regelmäßig Vergleichsprüfungen durchführen, in denen der Gehalt an wasserlöslichem Chrom(VI) in Zement nach dieser Europäischen Norm bestimmt wird.

EN 196-10:2006 (D)

A.6 Übereinstimmungskriterien

A.6.1 Allgemeines

Der Gehalt an wasserlöslichem Chrom(VI) in einer Zementprobe am Ende der Haltbarkeitsdauer hängt von mehreren Parametern ab, z. B. vom Gehalt an Chrom(VI) in den Zementbestandteilen, vom Reduktionsmittel (Art und Menge), von der Mahltemperatur, den Lagerbedingungen vor der Probenahme (Luftzirkulation, Temperatur, relative Luftfeuchte), von der Probenahme und den Lagerbedingungen der Probe sowie von der Vorbereitung der Laborprobe vor der Prüfung.

Ein statistisches Übereinstimmungskriterium ist für die Bewertung der Übereinstimmung mit den Anforderungen nicht geeignet, da eine Mindestgrundgesamtheit an Ergebnissen erforderlich wäre. Ferner kann es unter Umständen vorkommen, dass die Grundgesamtheit an Ergebnissen der internen Überwachungsprüfungen keine Normalverteilung aufweist. Daher ist nur das Übereinstimmungskriterium für Einzelergebnisse relevant.

A.6.2 Übereinstimmungskriterium für Einzelergebnisse

Der im Anhang der Richtlinie 2003/53/EG festgelegte Grenzwert stellt ein Übereinstimmungskriterium für Einzelergebnisse dar, welches als maximaler prozentualer Anteil angegeben ist. Die Übereinstimmung wird mit einem Einzelergebnis nachgewiesen, wenn dieses den maximalen prozentualen Anteil nicht überschreitet. Dabei ist jedes Ergebnis auf vier Dezimalstellen anzugeben, und die Messunsicherheit des Prüfverfahrens (EN 196-10) ist zu berücksichtigen.

A.7 Bewertung der Übereinstimmung

A.7.1 Allgemeines

Unter Berücksichtigung des gegenwärtigen Standes der Technik ist die Bewertung der Übereinstimmung von Zement hinsichtlich des in der Richtlinie 2003/53/EG festgelegten Grenzwertes ausschließlich auf der Grundlage der in den A.4 und A.5 dieser Europäischen Norm beschriebenen Verfahren sowie der dort festgelegten Probenahme und Analysen durchzuführen. Ergebnisse für Proben, die an einer anderen Stelle als an der im Werksqualitätshandbuch angegebenen Entnahmestelle im Werk bzw. Herstellerdepot entnommen wurden oder unter Bedingungen, die von den in A.4.3 oder A.5.4 beschriebenen abweichen, entnommen, gelagert oder geprüft wurden, dürfen zur Bewertung der Übereinstimmung nicht berücksichtigt werden.

Die Bewertung der Übereinstimmung kann nicht ausschließlich auf der Grundlage der Ergebnisse einer einzelnen Prüfung erfolgen. Dies wird durch historische Daten belegt, die zeigen, dass auch nach der wirksamen Verringerung des Gehaltes an wasserlöslichem Chrom(VI) durch den Zusatz eines Reduktionsmittels der in der Richtlinie 2003/53/EG festgelegte Grenzwert bei einigen Proben, die an der Entnahmestelle entnommen und sofort geprüft werden, trotzdem gelegentlich überschritten wird. Vorhersagen über die Ergebnisse am Ende der Haltbarkeitsdauer sind sehr unsicher, insbesondere bei Proben, die nach dem Transport in Herstellerdepots, nach der Lagerung im Silo und manchmal nach dem Verpacken entnommen werden.

Die Übereinstimmung des Zements ist durch die Überwachung und Auswertung der Prüfergebnisse nach der Umsetzung des Werksqualitätshandbuches des Herstellers und insbesondere durch die Überprüfung der Korrekturmaßnahmen, die bei Überschreitung des in der Richtlinie 2003/53/EG festgelegten Grenzwertes ergriffen werden, zu beurteilen.

A.7.2 Auswertung der Prüfergebnisse

Die Auswertung der internen Überwachungsprüfungen durch den Hersteller muss für jeden Überprüfungszeitraum die folgenden drei Sätze von Prüfergebnissen berücksichtigen:

- A:** sämtliche Ergebnisse der internen Überwachungsprüfungen durch den Hersteller;
- B:** die Prüfergebnisse des Herstellers für die von der Nachweisstelle entnommenen Proben für die Fremdüberwachungsprüfungen;
- C:** im Falle von Fremdüberwachungsprüfungen: die Prüfergebnisse der Nachweisstelle.

Die Ergebnisse der internen Überwachungsprüfungen sind von der Nachweisstelle mindestens zweimal im Jahr auszuwerten, indem folgende Vergleiche durchgeführt werden:

- Vergleich von B und A zur Überprüfung, dass die beiden Sätze zur selben Grundgesamtheit gehören;
- Vergleich von B und C zur Überprüfung der Genauigkeit der internen Überwachungsprüfungen.

Gehören A und B nicht zur selben Grundgesamtheit, ist der Grund dafür sofort zu ermitteln und nur der Satz B ist auszuwerten.

Weisen B und C Abweichungen auf, die nicht mit den in dieser Europäischen Norm angegebenen Präzisionsdaten übereinstimmen, sind die Gründe dafür sofort zu ermitteln und nur der Satz C ist auszuwerten.

Wird durch Vergleiche der drei Sätze nachgewiesen, dass die internen Überwachungsprüfungen des Herstellers eine zufrieden stellende Repräsentativität und Genauigkeit ergeben, ist die Auswertung nur mit den Ergebnissen von Satz A durchzuführen.

Für einen gegebenen Zement gilt die Einhaltung des in der Richtlinie festgelegten Grenzwertes als nachgewiesen, wenn keines der Ergebnisse der internen Überwachungsprüfungen (bzw. der Fremdüberwachungsprüfungen, sofern erforderlich) während des Überprüfungszeitraums das Übereinstimmungskriterium für Einzelergebnisse überschreitet.

Überschreitet ein Prüfergebnis entweder der internen Überwachungsprüfungen oder der Fremdüberwachungsprüfungen das Übereinstimmungskriterium für Einzelergebnisse (A.6.2 und siehe Anmerkung zu A.5.3.4), gelten die in A.7.3 angegebenen Festlegungen.

A.7.3 Auswertung der Umsetzung des Werksqualitätshandbuches

ANMERKUNG Die Auswertung der Umsetzung des Werksqualitätshandbuches ist Bestandteil der jährlichen Werksüberprüfung durch die Nachweisstelle (siehe A.5.2). Die in diesem Abschnitt beschriebene Auswertung stellt ein ergänzendes und spezifisches Verfahren dar, welches nur durchgeführt wird, falls das Prüfergebnis bzw. die Prüfergebnisse das Übereinstimmungskriterium für Einzelergebnisse nach der Richtlinie 2003/53/EG überschreitet bzw. überschreiten.

Die Umsetzung des Werksqualitätshandbuches ist von der Nachweisstelle auszuwerten. Insbesondere sind mindestens folgende Punkte zu überprüfen:

- Hat der Hersteller Bestellungen für die Einrichtungen, die für die Annahme, Lagerung, Teilung und Zugabe des Reduktionsmittels während der Herstellung erforderlich sind, innerhalb der für diese Art von Einrichtungen üblichen Zeitspanne aufgegeben? Die Gründe für das Fehlen der erforderlichen Geräte sowie die entsprechenden Verantwortlichkeiten sind festzustellen.
- Hat der Hersteller Bestellungen für das Reduktionsmittel innerhalb der für diese Produktart üblichen Zeitspanne aufgegeben? Die Gründe für jeden Mangel an Reduktionsmittel im Zementwerk (oder in anderen Werken, in denen das Reduktionsmittel in das Herstellungsverfahren zugegeben wird) sowie die entsprechenden Verantwortlichkeiten sind festzustellen.
- Hat der Hersteller im Hinblick auf die Erfüllung der in der Richtlinie festgelegten Anforderungen an den Zement am Ende der Haltbarkeitsdauer alle Festlegungen des Werksqualitätshandbuches — ob in Bezug auf Voruntersuchungen, Anforderungen an die Geräte oder schriftliche Verpflichtungen der Lieferer des Reduktionsmittels — erfüllt?
- Hat der Hersteller alle Festlegungen des Werksqualitätshandbuches, die im Falle der Überschreitung des Übereinstimmungskriteriums für Einzelergebnisse für Chrom(VI) umzusetzen sind, erfüllt (siehe A.4.3.3)?

EN 196-10:2006 (D)

Die Übereinstimmung des Zements mit dem Grenzwert nach der Richtlinie 2003/53/EG gilt als erreicht, wenn bei Beurteilung der Umsetzung des Werksqualitätshandbuches durch den Hersteller nachgewiesen wird, dass

- der Hersteller alle Festlegungen zur Verringerung des Gehaltes an wasserlöslichem Chrom(VI) in denjenigen Zementen, deren Ergebnisse das Übereinstimmungskriterium für Einzelergebnisse überschritten, umgesetzt hat;
- nach Erhalt dieser Ergebnisse der Hersteller seine Sachkenntnisse eingesetzt hat, um die Ursache der Ergebnisse zu suchen;
- die Bedeutung der Ergebnisse beurteilt wurde.

A.7.4 Bewertung der Übereinstimmung des Zementes und Bericht

Die Nachweisstelle muss einen Bericht für den Hersteller auf der Grundlage der

- Beurteilung der Ergebnisse (A.7.2);
- Beurteilung der Umsetzung des Werksqualitätshandbuches durch den Hersteller (A.7.3),

falls die Ergebnisse das Übereinstimmungskriterium für Einzelergebnisse überschreiten, erstellen.

Sofern gefordert, muss die Nachweisstelle ebenfalls ein Exemplar des Berichtes an die zuständige Behörde senden.

ANMERKUNG Die Bewertung der Übereinstimmung aller in einem Werk hergestellten Zemente kann in einem einzelnen Dokument enthalten sein.

A.8 Maßnahmen bei Nichtübereinstimmung**A.8.1 Maßnahmen, die der Hersteller ergreifen muss**

Die Lenkung von nichtkonformem Zement und die zu ergreifenden Korrekturmaßnahmen werden in A.4.3.3 behandelt. Diese unterliegen vollständig der Verantwortung des Herstellers, der die Verfahren detailliert im Werkqualitätshandbuch dokumentieren muss.

Überschreiten mehrere Ergebnisse der internen Überwachungsprüfungen für denselben Zement das Übereinstimmungskriterium für Einzelergebnisse während eines Überprüfungszeitraums, muss der Hersteller — ohne die Anweisungen der Nachweisstelle abzuwarten — die Häufigkeit der internen Überwachungsprüfungen über einen Zeitraum von drei Monaten verdoppeln, es sei denn, es wird zur Zufriedenheit der Nachweisstelle nachgewiesen, dass ausreichende Maßnahmen (insbesondere in Bezug auf die Prozesslenkung) getroffen wurden (siehe A.4.2.1).

A.8.2 Maßnahmen, die die Nachweisstelle ergreifen muss

Bei Feststellung der Nichtübereinstimmung nach der Umsetzung der in A.7.1, A.7.2 und A.7.3 angegebenen Festlegungen muss die Nachweisstelle die Durchführung von Fremdüberwachungsprüfungen an nach A.5.4 im Werk bzw. im Herstellerdepot entnommenen Proben erwägen. Ferner muss die Nachweisstelle die Bewertung der werkseigenen Produktionskontrolle erneut durchführen. In der Regel wird die Bewertung an zugesandten Unterlagen durchgeführt, bis die Nachweisstelle die Ergebnisse für zufrieden stellend befindet und auf der Grundlage der neuen Bewertung eine Entscheidung trifft. Hierfür könnte jedoch die Nachweisstelle eine zusätzliche Überwachung fordern, insbesondere wenn das Verfahren zur Zementbehandlung modifiziert wurde.

A.9 Anforderungen an Auslieferungsstellen

Genauso wie die Hersteller sind die Auslieferungsstellen dazu verpflichtet, sicherzustellen, dass die von ihnen ausgelieferten Zemente den Grenzwert nach der Richtlinie 2003/53/EG einhalten.

Die Auslieferungsstellen müssen die erforderlichen Festlegungen umsetzen, um sicherzustellen, dass die Übereinstimmung von Zementen, die durch den Hersteller mit einem Reduktionsmittel behandelt wurden, aufrechterhalten wird und dass die Zemente, die nicht behandelt wurden oder bei denen die Wirksamkeit der Behandlung während des Transports oder während der Lagerung vor der Auslieferung nachließ, die Anforderungen erfüllen.

Sofern das Reduktionsmittel an der Auslieferungsstelle zugegeben wird, gilt diese als Herstellwerk, welches alle in diesem Anhang beschriebenen Verfahren durchzuführen hat.

Anhang B (informativ)

Hinweise für die Anwendung dieser Europäischen Norm auf die Bestimmung des Gehaltes an wasserlöslichem Chrom(VI) in zementhaltigen Zubereitungen

B.1 Einleitung

Diese Europäische Norm beschreibt das Prüfverfahren zur Bestimmung des Gehaltes an wasserlöslichem Chrom(VI) in Zementen. Mit diesem Verfahren kann die Übereinstimmung von Zement mit der Richtlinie 2003/53/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Juni 2003 zur 26. Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates über Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Nonylphenol, Nonylphenoethoxylat und Zement) beurteilt werden.

Der Gehalt an wasserlöslichem Chrom(VI) in zementhaltigen Zubereitungen (nachstehend als Zubereitungen bezeichnet) wird ebenfalls im Rahmen der Richtlinie geregelt.

Diese Europäische Norm beschreibt ein Prüfverfahren für Zement. Sie könnte auch für andere Produkte gelten; dies müsste jedoch durch Prüfung der einzelnen Produkte verifiziert werden. Hinweise für die mögliche Anwendung dieser Europäischen Norm für die Bestimmung des Gehaltes an wasserlöslichem Chrom(VI) in zementhaltigen Zubereitungen sind in diesem Anhang angegeben.

In Prüfungen, die von der für die Erarbeitung dieser Europäischen Norm zuständigen Task Group durchgeführt wurden, wurde nachgewiesen, dass die Grundlagen auch auf die Bestimmung des Gehalts an wasserlöslichem Chrom(VI) in Zubereitungen angewendet werden können. Gelegentlich lässt sich das Verfahren ohne Modifizierung anwenden; in vielen anderen Fällen jedoch ist eine Modifizierung des Extraktionsverfahrens und/oder des Filtrationsverfahrens erforderlich. In allen Fällen sollte das Grundprinzip gelten, dass die Prüfbedingungen für die Freisetzung von Chrom(VI) den Bedingungen während der üblichen Verwendung der Zubereitung unter Berücksichtigung des Verdünnungseffektes und der Aufnahme von Cr(VI) aus anderen Bestandteilen möglichst genau entsprechen sollten.

Die nachstehenden Hinweise sollen als Hilfe für die Anwendung des in dieser Europäischen Norm beschriebenen Prüfverfahrens auf Zubereitungen dienen. Sofern es erforderlich ist, das Verfahren an die besonderen Eigenschaften von Zubereitungen anzupassen, könnten sich diese Anpassungen auf das Ergebnis auswirken. Das modifizierte Verfahren sollte auf solche Auswirkungen überprüft werden, indem das mit dem modifizierten Verfahren erzielte Ergebnis für die Zubereitung mit dem Ergebnis, das beim Prüfen des Zementes mit dem Referenzverfahren erzielt wurde, verglichen wird. Dabei sind der Verdünnungseffekt und die Aufnahme von Cr(VI) aus anderen Bestandteilen zu berücksichtigen.

B.2 Extraktionsverfahren

Trockene Zubereitungen sollten insbesondere hinsichtlich des Wassergehaltes unter Bedingungen geprüft werden, die möglichst genau denjenigen entsprechen, die für den üblichen Gebrauch der Zubereitung vom Hersteller festgelegt wurden. Bei einigen Zubereitungen, z. B. denjenigen, die Zusätze zur Modifizierung der Erstarrung bzw. Erstarrungsbeschleuniger oder -verzögerer enthalten, hydrophobischen Zubereitungen usw., kann es erforderlich sein, das Verhältnis Wasser/Zubereitung zu erhöhen, um eine ausreichende Menge Filtrat zu erhalten.

Trockene Zubereitungen, die grobe Gesteinskörnungen enthalten, müssen eventuell gesiebt werden, um Gesteinskörnungen > 5 mm zu entfernen; diese werden anschließend gewogen.

Unter Berücksichtigung dieser Modifikationen sollte die Zubereitung dann nach anderen, in dieser Europäischen Norm angegebenen Verfahren geprüft werden.

Der Wassergehalt von Zubereitungen (z. B. Beton, Mörtel, Estrich, Spritzbeton usw.), bei denen Proben in nassem Zustand entnommen und geprüft werden, sollte so eingestellt werden, dass sich eine ausreichende Menge Filtrat ergibt. Das zusätzliche Mischen der Zubereitung sollte sich auf den zum Erhalt eines repräsentativen aliquoten Teils an Extrakt erforderlichen Umfang beschränken. Der Wassergehalt der Probe im Anlieferungszustand sollte bestimmt werden. Alle Berechnungen sollten auf der Masse der trockenen Zubereitung beruhen. Falls es trotz Verwendung zusätzlichen Wassers nicht möglich ist, 10 ml Extrakt zu gewinnen, ist das Volumen des Extraktes, das mit einer festgelegten Verdünnung (1:10) erreicht wird, zu verwenden; die Menge aller Zugaben ist hinsichtlich des Volumens des Extraktes entsprechend anzupassen.

B.3 Filtrationsverfahren

Bei einigen Gesteinskörnungen, Zusatzmitteln und Zusatzstoffen in Zubereitungen können verschiedene Probleme auftreten, die verhindern, dass ein klares, farbloses und schaumfreies Filtrat erhalten wird.

Trübe Filtrate können durch zusätzliches Filtrieren, durch Zentrifugieren, durch Extraktion von analytischen aliquoten Anteilen mit mikroporigen Filterspritzen oder Spritzenfilteraufsätzen oder durch eine Kombination davon geklärt werden.

Resttrübungen oder -färbungen können durch Verwendung einer Blindwertbestimmung mit einem aliquoten Anteil des Filtrats ohne Zugabe von s-Diphenylcarbazid-Indikatorlösung ausgeglichen werden.

Anderenfalls — wenn die entsprechende apparative Ausstattung zur Verfügung steht — kann die Bestimmung des wasserlöslichen Chroms(VI) im Filtrat durch Ionenchromatographie erfolgen, die weniger empfindlich gegenüber Trübungen oder unspezifischer Färbung ist.

Bei einigen Zubereitungen ergibt sich ein schäumendes Filtrat. Das Schäumen kann durch Zugabe von einem oder zwei Tropfen Tri-(n-butyl)-phosphat kontrolliert werden.

B.4 Berechnung und Angabe der Ergebnisse

Zur Berechnung des Gehaltes an wasserlöslichem Chrom(VI) in der Zubereitung ist die Erstellung einer Kalibrierkurve nach den in 8.2 angegebenen Grundsätzen erforderlich. Ein geeigneter Kalibrierbereich sollte gewählt werden, und alle Abweichungen von dem in 7.3 beschriebenen Filtrationsverfahren sowie alle Ergänzungen, sofern zutreffend, sollten während der Kalibrierung berücksichtigt werden.

Der Gehalt an wasserlöslichem Chrom(VI) ist als Massenanteil in Prozent bezogen auf die trockene Zubereitung anzugeben.

Alle Unterschiede zwischen dem verwendeten Prüfverfahren und dem in dieser Europäischen Norm festgelegten Referenzverfahren sind aufzuzeichnen.

Modifikationen des Prüfverfahrens, insbesondere die Erhöhung des Wassergehaltes, die Verdünnung des Extraktes und die Verdünnung des Zementes durch andere Bestandteile der Zubereitung können die Werte für die Wiederholpräzision und die Vergleichpräzision beeinflussen. Dies sollte bei der Bestimmung der Unsicherheiten, die mit dem modifizierten Verfahren einhergehen, berücksichtigt werden.

Zum Vergleich des Gehaltes an wasserlöslichem Chrom(VI) mit dem in der Richtlinie festgelegten Grenzwert ist es erforderlich, das Ergebnis als Massenanteil in Prozent bezogen auf den Gehalt an trockenem Zement in der Zubereitung anzugeben. Um den Gehalt an trockenem Zement zu ermitteln, sollte der deklarierte Wert und/oder das Verfahren, mit dem der Zementgehalt bestimmt werden kann, beim Hersteller erfragt werden.

EN 196-10:2006 (D)

ANMERKUNG Zubereitungen können wasserlösliches Chrom(VI) aus anderen Quellen als Zement enthalten. Das Ergebnis, das als Massenanteil in Prozent bezogen auf den Zement angegeben wird, könnte daher höher als der tatsächliche Chrom(VI)-Gehalt des Zementes sein.

B.5 Bewertung der Übereinstimmung

In Anhang A wird ein Verfahren beschrieben, das für die kontinuierliche Massenproduktion von Zementen gilt. Für zementhaltige Zubereitungen sollten spezielle Verfahren angewendet werden.

Anhang C (informativ)

Hinweise für die Anwendung von Eignungsprüfungen (1) mit dem Zementleim-Extraktionsverfahren auf der Grundlage von DS 1020

C.1 Zweck und Anwendungsbereich

Dieses Verfahren kann für die direkte Bestimmung des Gehaltes an wasserlöslichem Chrom im Zement angewendet werden. Es enthält Änderungen gegenüber dem in DS 1020:1984 beschriebenen Verfahren, die während der Erarbeitung von EN 196-10 als notwendig erachtet wurden und als Änderungsvorschläge für DS 1020 vorgelegt worden wären, wenn die Stillhaltevereinbarung in Bezug auf Änderungen der besagten Norm nicht in Kraft gewesen wäre.

C.2 Prinzip

Der Zement wird mit Wasser extrahiert und filtriert. Ein Teil des Filtrats wird mit s-Diphenylcarbazid, das mit dem Chromat in einem sauren Medium einen rot-violetten Komplex mit einer maximalen Extinktion bei 540 nm bildet, behandelt. Die Farbe des Komplexes wird photometrisch ermittelt und wird mit Hilfe der Kalibrierkurve zur Abschätzung des Gehaltes an wasserlöslichem Chrom verwendet.

C.3 Reagenzien

Es sind für die Analyse nur Reagenzien der Qualität „zur Analyse“ zu verwenden.

Zur Herstellung der Lösungen und zur Verdünnung ist chromatfreies destilliertes oder entionisiertes Wasser mit einer elektrischen Leitfähigkeit $\leq 0,5$ mS/m zu verwenden.

C.3.1 Salzsäure, 1,0 mol/l und 0,04 mol/l.

C.3.2 Ethanol (C_2H_5)OH, $\rho = 0,79$ g/ml.

C.3.3 Indikatorlösung

0,125 g s-Diphenylcarbazid (C_6H_5NHNH)₂CO (1,5-Diphenylcarbonohydrazid) werden in einem 50-ml-Messkolben in 25 ml Ethanol gelöst und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Die Indikatorlösung sollte innerhalb von 3 h verwendet werden.

C.3.4 Chromatstammlösung, 50 mg Cr(VI)/l

0,141 4 g getrocknetes Kaliumdichromat ($K_2Cr_2O_7$) werden in einem 1 000-ml-Messkolben in Wasser gelöst und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

C.3.5 Chromatstandardlösung, 5 mg Cr(VI)/l

50,0 ml Chromatstammlösung werden in einen 500-ml-Messkolben übergeführt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Die Standardlösung ist stets frisch zuzubereiten.

EN 196-10:2006 (D)

C.4 Geräte

C.4.1 Rührer

Magnetrührer mit kunststoffbeschichtetem Rührstab.

C.4.2 Glasfiltertrichter

Filtertrichter mit einem Fassungsvermögen von ca. 60 ml und einer Porosität von 4.

ANMERKUNG Es sollte kein Filterpapier verwendet werden, da dieses das Chromat reduzieren könnte.

C.4.3 Vakuumpumpe

Vakuumpumpe und Saugflasche für den Filtriertiegel oder anderes geeignetes Gerät.

C.4.4 Photometer

Spektralphotometer zur Bestimmung der Extinktion bei 540 nm oder ein Filterphotometer, ausgestattet mit einem Filter mit einer maximalen Transmission bei etwa 540 nm.

Küvette mit einem Lichtweg von 10 mm.

C.5 Durchführung

C.5.1 Kalibrierung

C.5.1.1 Kalibrierlösungen

Je 1,0 ml, 2,0 ml, 5,0 ml, 10,0 ml und 15,0 ml Chromatstammlösung werden in 50-ml-Messkolben übergeführt.

Die Stammlösung wird mit 5 ml Indikatorlösung und 5 ml der 0,04 mol/Salzsäure versetzt und auf ein Volumen von etwa 40 ml mit Wasser versetzt. Die Lösung wird auf Umgebungstemperatur abgekühlt und bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. Anschließend wird die Flasche geschüttelt.

Die Kalibrierlösungen enthalten je 5, 10, 25, 50 und 75 µg Cr(VI).

C.5.1.2 Kalibrierkurve

Die Kalibrierkurve wird durch Auftragung der gemessenen Extinktionswerte in Abhängigkeit vom Gehalt an Cr(VI) erstellt.

Die Kalibrierkurve muss linear sein. Sie ist regelmäßig sowie nach jeder Änderung der Reagenzien zu überprüfen.

C.5.2 Analyse

C.5.2.1 Blindprobe

Die Blindprobe ist wie in 2.4.2.3 beschrieben, jedoch mit Wasser anstelle von Filtrat, herzustellen.

C.5.2.2 Extraktion

25,0 g Zement werden in einen 100-ml-Becher übergeführt und mit 25,0 g Wasser versetzt. Das Gemisch wird mit einem Rührer oder Rüttler für (15 ± 1) min gerührt. Die Aufschlämmung wird durch einen trockenen Filtertiegel in eine trockene Saugflasche filtriert.

C.5.2.3 Messung

5,0 g Filtrat werden in einen 100-ml-Becher übergeführt und mit 5,0 ml Indikatorlösung und 20 g Wasser versetzt. Die Lösung wird geschüttelt. Der pH-Wert ist durch Zugabe von 1,0 mol/l Salzsäure (in der Regel zwischen 0,2 ml und 0,6 ml, was 5 bis 15 Tropfen entspricht) auf einen Wert zwischen 2,1 und 2,5 einzustellen. Der pH-Wert ist aufzuzeichnen. Die Lösung wird in einen 50-ml-Messkolben übergeführt. Die Lösung ist auf Raumtemperatur abzukühlen und bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen.

Die Extinktion der Lösung ist gegen die Blindprobe bei 540 nm 15 min bis 30 min nach Zugabe der Indikatorlösung zu messen.

ANMERKUNG Im PCA-Bericht wird erwähnt, dass die optimale Zeit 20 Minuten beträgt.

C.6 Berechnung der Ergebnisse

Der Gehalt an Cr(VI) der Lösung ist an der Kalibrierkurve abzulesen. Der Gehalt an wasserlöslichem Chrom im Zement ist nach der folgenden Gleichung

$$x = y/5$$

zu berechnen.

Dabei ist

- x der Gehalt an wasserlöslichem Chrom im Zement, in mg Cr(VI)/kg;
- y der Gehalt an Cr(VI) in μg , von der Kalibrierkurve abgelesen.

C.7 Angabe der Ergebnisse

Als Ergebnis gilt das Mittel aus zwei Prüfergebnissen, die um nicht mehr als 0,4 mg Cr(VI)/kg voneinander abweichen dürfen.

Das Ergebnis ist in mg Cr(VI)/kg auf zwei signifikante Stellen anzugeben.

Ergebnisse mit weniger als 2 mg Cr(VI)/kg werden als < 2 mg Cr(VI)/kg angegeben. Ergebnisse mit mehr als 15 mg Cr(VI)/kg werden als > 15 mg Cr(VI)/kg angegeben.

C.8 Präzision und Genauigkeit

Die Werte für die Wiederholpräzision und Vergleichpräzision sind noch festzulegen.

C.9 Bericht

Der Bericht muss Folgendes erhalten:

- a) Genaue Bezeichnung der Probe;
- b) Verweis auf dieses Verfahren;
- c) Ergebnis in mg Cr(VI)/kg;
- d) Zeit zwischen der Probenahme und der Analyse und Art der Lagerung der Probe;
- e) Angaben zu Faktoren, die das Ergebnis beeinflusst haben könnten.

Anhang D (informativ)

Hinweise für die Anwendung von Eignungsprüfungen (2) mit dem Zementleim-Extraktionsverfahren auf der Grundlage von TRGS 613

D.1 Bedeutung und Anwendung

Dieses Verfahren eignet sich für die Bestimmung von wasserlöslichen Chrom(VI)-Verbindungen in Zement und zementhaltigen Produkten nach der deutschen Vorschrift TRGS 613 (Technische Regeln für Gefahrstoffe — TRGS 613 vom Oktober 2002).

D.2 Grundlagen des Verfahrens

D.2.1 Mit Chrom(VI) wird 1,5-Diphenylcarbazid zu 1,5-Diphenylcarbazon oxidiert, welches mit dem Chrom in wässriger Lösung einen rotviolett gefärbten Komplex bildet. Die Beziehung zwischen der Extinktion der gefärbten Lösung und der Konzentration an Chrom(VI) verläuft linear und wird mit einem Photometer bei 540 nm gemessen.

D.2.2 Um reduzierend wirkende Stoffe (z. B. Sulfid und Sulfit) zu entfernen, wird gesättigtes Bromwasser zugegeben. Das überschüssige Brom wird durch Kochen der Lösung entfernt.

D.3 Geräte

D.3.1 Spektralphotometer.

D.3.2 Heizplatte, einstellbar auf eine Temperatur von (280 ± 10) °C.

D.3.3 Vollpipetten mit einem Nennvolumen von 10 ml und 20 ml.

D.3.4 Küvetten (Messzellen) mit einer Schichtdicke von 1 cm.

D.3.5 Messkolben mit einem Nennvolumen von 100 ml und 1 000 ml.

D.3.6 Messpipetten mit einem Nennvolumen von 2 ml und 5 ml.

D.3.7 Weithalskolben mit einem Nennvolumen von 250 ml.

D.3.8 Magnetrührer mit magnetischem Rührstab.

D.3.9 Glasfilterfritte, Porosität Nr. 3 und Saugflasche.

D.3.10 Diverse Becher und Messzylinder.

D.3.11 Waage, Analysenwaage mit einer Wägegenauigkeit von $\pm 0,0005$ g.

D.4 Materialien

D.4.0 Für die Analyse sind nur Reagenzien der Qualität „zur Analyse“ zu verwenden. Destilliertes oder Wasser der gleichen Reinheit ist zu verwenden.

D.4.1 Diphenylcarbazidlösung: 1 g 1,5-Diphenylcarbazid (DPC), $\text{CO}(\text{NHNHC}_6\text{H}_5)_2$ (1,5-Diphenylcarbonohydrazid) wird in 100 ml Aceton gelöst und mit einem Tropfen Essigsäure angesäuert. Die Lösung ist in einer braunen Glasflasche aufzubewahren. Sie ist im Kühlschrank bei 4 °C etwa 2 Wochen stabil und sollte bei Verwendung keine Verfärbung aufweisen.

D.4.2 Salzsäurelösung: konzentrierte Salzsäure wird im Verhältnis 1 : 1 mit Wasser gemischt.

D.4.3 Gesättigte Bromlösung: Wasser wird unter Schütteln so lange Brom zugesetzt, bis ein dauerhafter Bodensatz gebildet wird (siehe D.8).

D.4.4 15%ige Natriumhydroxidlösung: Eine 15%ige Natriumhydroxidlösung (Masse.-%), NaOH ist herzustellen.

D.4.5 Chrom(VI)-Stammlösung, 2 829 mg Kaliumdichromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) werden in einem Messkolben mit einem Nennvolumen von 1 000 ml in Wasser gelöst und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die Lösung enthält 1 mg Chrom(VI) je ml.

D.4.6 Chrom(VI)-Standardlösung: 5 ml Chrom(VI)-Stammlösung werden in einen Messkolben mit einem Nennvolumen von 1 000 ml pipettiert und mit Wasser auf 1 000 ml verdünnt. Die Lösung enthält 5 µg Chrom(VI) je ml.

D.5 Erstellung einer Kalibrierkurve

D.5.1 Allgemeines

Ist zweifelhaft, ob die Analyse mit oder ohne Berücksichtigung reduzierender Substanzen durchgeführt werden sollte, sind beide Verfahren anzuwenden. Bei gleichen Ergebnissen kann das Verfahren ohne Berücksichtigung reduzierender Substanzen angewendet werden.

D.5.2 Erstellung einer Kalibrierkurve mit Berücksichtigung reduzierender Substanzen

D.5.2.1 Je 0,5 ml, 1,0 ml, 1,5 ml, 2,0 ml, 3,0 ml und 4,0 ml der Chrom(VI)-Standardlösung werden in Weithalskolben pipettiert. Dies entspricht 2,5 µg, 5,0 µg, 7,5 µg, 10,0 µg, 15,0 µg und 20,0 µg Chrom. Ein weiterer Weithalskolben wird für die Blindlösung verwendet.

D.5.2.2 Die Lösungen werden mit etwa 40 ml Wasser verdünnt und anschließend mit 5 ml Bromlösung versetzt. Dabei entsteht eine deutliche Gelbfärbung. Die Lösungen werden mit je 2 ml Natriumhydroxidlösung versetzt und gut gemischt. Die Proben werden dann etwa 1 min gekocht und etwa 5 min abgekühlt. 2 ml Salzsäurelösung werden zugegeben, wobei eine deutliche Gelbfärbung entsteht. Sollte dies nicht der Fall sein, werden weitere 2 ml Salzsäurelösung zugegeben. Das Brom wird durch Kochen aus der Lösung entfernt, wobei der Kochvorgang unmittelbar nach der Verfärbung eingestellt wird. Nach dem Kochen sollte der pH-Wert der Lösung 1 bis 2 betragen. Ist dies nicht der Fall, so ist der pH-Wert mit Salzsäure einzustellen.

WARNUNG — Siehe D.8 für Gesundheit und Sicherheit.

D.5.2.3 Nach dem Abkühlen werden die Lösungen in Messkolben mit einer Nenngröße von 100 ml übergeführt, mit 2 ml Diphenylcarbazidlösung versetzt und bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. Nach 15 min ist die Extinktion der Lösungen bei einer Wellenlänge von 540 nm gegen die Blindlösung zu bestimmen.

D.5.2.4 Für die Kalibrierung wird jede Kalibrierlösung mindestens zweimal geprüft. In der Kalibrierkurve wird die Extinktion als Funktion der Konzentration dargestellt.

EN 196-10:2006 (D)**D.5.3 Erstellung einer Kalibrierkurve ohne Berücksichtigung reduzierender Substanzen**

D.5.3.1 Je 0,5 ml, 1,0 ml, 1,5 ml, 2,0 ml, 3,0 ml und 4,0 ml der Chrom(VI)-Standardlösung werden in Weithalskolben pipettiert. Dies entspricht je 2,5 µg, 5,0 µg, 7,5 µg, 10,0 µg, 15,0 µg und 20,0 µg Chrom. Ein weiterer Weithalskolben wird für die Blindlösung verwendet.

D.5.3.2 Jede Lösung wird mit etwa 40 ml Wasser verdünnt und mit 2 ml Salzsäurelösung versetzt. Der pH-Wert der Lösung sollte 1 bis 2 betragen. Ist dies nicht der Fall, so ist der pH-Wert mit Salzsäure einzustellen.

D.5.3.3 Die Lösungen werden in Messkolben mit einer Nenngröße von 100 ml übergeführt, mit 2 ml Diphenylcarbazidlösung versetzt und bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. Nach 15 min ist die Extinktion der Lösungen bei einer Wellenlänge von 540 nm gegen die Blindlösung zu messen.

D.5.3.4 Für die Kalibrierung wird jede Kalibrierlösung mindestens zweimal geprüft. In der Kalibrierkurve wird die Extinktion als Funktion der Konzentration dargestellt.

D.6 Vorbereitung der Probe und Analyse

D.6.1 10,0 g Zement oder zementhaltiges Produkt werden auf 0,01 g genau in einen 250-ml-Glasbecher eingewogen und mit 40 ml Wasser versetzt. Das Gemisch wird (15 ± 1) min (mit einem 40-mm-Rührstab bei 300 U/min) kräftig gerührt. Die Wassermenge kann bei Erfordernis variiert werden. Unmittelbar nach Ablauf des 15-minütigen Rührvorgangs wird die Suspension ohne Nachwaschen durch eine trockene 125-ml-Glasfilterfritte mit einer Porosität von 3 in eine trockene Absaugflasche abgesaugt. 20 ml Filtrat werden mit einer Pipette entnommen und, wie in D.5 „Erstellung einer Kalibrierkurve“ beschrieben, aufgearbeitet. Falls das Filtrat eine starke Gelbfärbung aufweist, ist ein geringeres Volumen zu entnehmen.

D.6.2 Das Filtrat aus zementhaltigen Zubereitungen kann eine Trübung aufweisen, die nicht durch einfache Filtration zu entfernen ist. Solche Proben sind zu zentrifugieren und anschließend über ein feinporiges Membranfilter zu filtrieren. Die mit diesen Proben zu verwendende Blindprobe muss ein Filtrat aus der betreffenden Probe ohne Zugabe von Diphenylcarbazid sein.

D.6.3 Sofern die Proben nach der endgültigen Vorbereitung eine Trübung aufweisen, ist die Filtration vor Messung der Extinktion durchzuführen.

D.7 Auswertung

D.7.1 Aus der Kalibrierkurve werden für die Extinktionswerte die entsprechenden Chrom(VI)-Werte abgelesen.

D.7.2 Für eine manuelle Auswertung kann folgende Gleichung verwendet werden:

$$\text{Cr(VI)}_{\text{löslich}} = \frac{C \cdot V_1}{M \cdot V_2}$$

Dabei ist

$\text{Cr(VI)}_{\text{löslich}}$	die Konzentration an wasserlöslichem Chrom(VI), in 10 ⁻⁶ (ppm);
C	die Konzentration an Chrom(VI), in µg im 100-ml-Messkolben;
V_1	das Volumen an Wasser, in ml, in dem die Ausgangsprobe suspendiert wird;
V_2	das Volumen an Filtrat, in ml, das in den Messkolben übergeführt wird;
M	die Masse der Zementprobe, in g.

ANMERKUNG Bei zementhaltigen Zubereitungen entspricht M der Masse des Zementgehaltes der Zubereitung in g.

D.8 Gesundheit und Sicherheit

WARNUNG — Brom ist ätzend, beim Einatmen giftig und verursacht schwere Verbrennungen. Es darf nur dann verwendet werden, wenn eine leistungsfähige Lüftung einschließlich Absorptionseinrichtungen für die Abluft vorhanden ist. In einigen europäischen Ländern ist die Verwendung von Brom in gewöhnlichen Laboratorien begrenzt oder verboten. Bromwasser kann durch Natriumperoxodisulfat (SPDS) als Oxidationsmittel ersetzt werden. Die Verwendung von SPDS ist in 8.3 des Referenzverfahrens beschrieben.

Anhang E (informativ)

Hinweise zur photometrischen Bestimmung des Chromat- Reduktionsvermögens in Zementen

Vorwort

Dieses Verfahren, das ursprünglich von Aalborg Portland Cement, Dänemark, entwickelt wurde, wurde von Cements Research, Schweden, übernommen und ist seit 1992 durch Swedac anerkannt. Cements Research hat als Alternative ebenfalls eine weitere anerkannte Analysestufe, in der ein Verfahren mit induktiv gekoppeltem Plasma anstelle der Photometrie angewendet wird, entwickelt.

E.1 Kurzbeschreibung

Eine aus Kaliumdichromat hergestellte Chrom(VI)-Standardlösung wird der Zementprobe zugegeben, um das Reduktionsvermögen zu bestimmen. Die Probe wird 15 min mit der Lösung geschüttelt und anschließend filtriert. Das Filtrat wird mit Schwefelsäure versetzt. Die Konzentration an nicht reduziertem Chrom(VI) wird gemessen und das Reduktionsvermögen wird berechnet.

E.2 Anwendungsbereich

Dieses Verfahren wurde für Zemente, die mit Eisen(II)-sulfat reduziert werden, entwickelt. Die Eignung für die Verwendung mit anderen Reduktionsmitteln für Chrom(VI) wurde nicht beurteilt. Das Verfahren ermittelt das auf Zement bezogene Reduktionsvermögen, das als mg Cr(VI)/kg Zement angegeben wird, im Bereich von 5 bis 50. Das Verfahren eignet sich nicht für Zemente, die reduzierende Stoffe wie z. B. Sulfide enthalten.

E.3 Geräte

E.3.1 250-ml-Erlenmeyerkolben, trocken, aus Kunststoff mit dicht schließendem Verschluss.

E.3.2 Trichter, trocken.

E.3.3 Filterpapier, 6 µm.

E.3.4 25-ml-Topf aus Polyethylen, trocken.

E.3.5 Messzylinder, 25 ml und 1 000 ml.

E.3.6 Pipetten, 5 ml und 25 ml.

E.3.7 Schütteltisch, z. B. Sartorius ks 500.

E.3.8 Waage, Analysewaage mit einer Wägegenauigkeit von $\pm 0,0005$ g.

E.3.9 Messzylinder, 200 ml.

E.3.10 Spektralphotometer.

E.3.11 Laborofen, einstellbar auf (105 ± 5) °C.

E.4 Reagenzien

E.4.1 Schwefelsäure, H_2SO_4 , konzentriert. Konzentration: (95 bis 97) %, Dichte 1,84 kg/dm³. Molekulargewicht 98,08 g/mol.

E.4.2 Schwefelsäure, H_2SO_4 1,8M (1 + 9). Etwa 850 ml entionisiertes Wasser werden in einen 1 000-ml-Messzylinder eingewogen und mit 100 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Die Lösung wird bis zur Marke mit entionisiertem Wasser aufgefüllt. Die Lösung ist innerhalb eines Jahres zu verbrauchen.

E.4.3 Kaliumdichromat, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Qualität „zur Analyse“. Molekulargewicht: 294,19 g/mol. Das Kaliumdichromat ist 1 h bei 105 °C zu trocknen und anschließend im Exsikkator abzukühlen.

E.4.4 Chrom(VI)-Lösungen. Molekulargewicht 51,966 g/mol.

Ehe die zur Vorbereitung der Proben zu verwendenden Lösungen, d. h. Lösung 1 und Lösung 2 (siehe unten), aufgebraucht sind, sind weitere Mengen herzustellen, damit diese vor dem Gebrauch geprüft werden können.

E.4.5 Lösung 1, 100 mg Cr(VI)/l,

0,2829 g getrocknetes Kaliumdichromat, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, werden ausgewogen, in einen 1 000-ml-Messzylinder übergeführt und bis zur Marke mit entionisiertem Wasser verdünnt.

$$\frac{0,2829 \text{ g}}{294,19 \text{ g/mol}} = \text{Anzahl der Mole } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

$$1 \text{ mol } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 2 \text{ mol Cr(VI)}$$

$$\frac{2 \times 0,2829 \times 51,996}{294,19} = 100 \text{ mg Cr(VI)/l}$$

Die Lösung sollte in einer dunklen, mit einem Stopfen verschlossenen Flasche aufbewahrt werden. Sie ist innerhalb eines Jahres zu verbrauchen.

E.4.6 Lösung 2, 50 mg Cr(VI)/l

0,1414 g getrocknetes Kaliumdichromat, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, werden ausgewogen, in einen 1 000-ml-Messzylinder übergeführt und bis zur Marke mit entionisiertem Wasser aufgefüllt.

$$\frac{0,1414 \text{ g}}{294,19 \text{ g/mol}} = \text{mol } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

$$\frac{2 \times 0,1414 \times 51,996}{294,19} = 50 \text{ mg Cr(VI)/l}$$

Die Lösung sollte in einer dunklen, mit einem Stopfen verschlossenen Flasche aufbewahrt werden. Sie ist innerhalb eines Jahres zu verbrauchen.

E.4.7 Kontrolle der Lösungen

Frisch hergestellte Lösungen sind wie folgt zu kontrollieren:

E.4.7.1 5 ml Lösung 1 und 5 ml Schwefelsäure (1 + 9) werden in einem Messzylinder mit entionisiertem Wasser auf 25 ml verdünnt.

E.4.7.2 Dieser Schritt wird für Lösung 2 wiederholt.

EN 196-10:2006 (D)

E.4.7.3 Die Lösungen werden sofort mit dem Spektralphotometer bei 350 nm gemessen.

E.4.7.4 Eine Blindlösung wird aus 5 ml Schwefelsäure (1 + 9), die in einem Messzylinder mit entionisiertem Wasser auf 25 ml verdünnt wird, hergestellt.

E.4.7.5 Die Konzentrationen werden nach dem nachstehenden Abschnitt „Berechnungen“ berechnet.

E.4.7.6 Das Messergebnis für die Lösungen hinsichtlich des Reduktionsvermögens in Bezug auf Chrom sollte zwischen –3 und 3 (mg Cr(VI)/kg) liegen. Sollte die Differenz größer sein, sind neue Lösungen herzustellen.

E.4.7.7 Die Ergebnisse sind aufzuzeichnen.

E.5 Durchführung

E.5.1 Je 25,00 g Zement sind in zwei trockene Erlenmeyerkolben einzuwägen.

E.5.2 25,00 ml Chromlösung 1 sind in einen Kolben und 25,00 ml Chromlösung 2 sind in den anderen Kolben zu pipettieren. Die Kolben sind dicht zu verschließen.

E.5.3 Die Proben sind auf dem Schütteltisch 15 min zu schütteln.

E.5.4 Die Proben sind durch einen trockenen Trichter mit einem 6-µm-Filter zu filtrieren.

E.5.5 5,00 ml Filtrat sind in einen 25-ml-Messzylinder zu pipettieren.

E.5.6 5,00 ml Schwefelsäure (1 + 9) sind in den Messzylinder zu pipettieren.

E.5.7 Die Lösung ist bis zur Marke mit entionisiertem Wasser zu verdünnen.

E.5.8 Jede Probe ist zu mischen und deren Extinktion ist sofort bei 350 nm im Spektralphotometer zu ermitteln. Es wird von den geringen Konzentrationen bis zu den hohen Konzentrationen gemessen. Die Proben sollten dem Messvorgang zweimal unterzogen werden und auf Luftblasen überprüft werden.

E.5.9 Als Blindlösung sind 5 ml Schwefelsäure (1 + 9), die in einem Messzylinder mit entionisiertem Wasser auf 25 ml verdünnt werden, zu verwenden.

E.6 Berechnungen

Da der Gehalt an Cr(VI) in den Zementproben nicht bekannt ist, werden Lösungen mit zwei verschiedenen Konzentrationen zugegeben. Die Differenz zwischen diesen Konzentrationen wird in den Berechnungen verwendet.

$$RC = 50 - \frac{50 \times A_{50}}{A_{100} - A_{50}}$$

Dabei ist

RC das Reduktionsvermögen, in mg Cr(VI)/kg;

50 = 100 mg/l bis 50 mg/l;

A_{50} die Extinktion der Probe mit Lösung 2;

A_{100} die Extinktion der Probe mit Lösung 1.

E.7 Ergebnis

Das Ergebnis wird auf die nächste ganze Zahl bestimmt.

ANMERKUNG Die Genauigkeit verringert sich in den Randbereichen des Reduktionsvermögens, d. h. in der Nähe der Werte 5 und 50.

Weisen die Proben ein Reduktionsvermögen von weniger als 5 auf, sollte der Gehalt an löslichem Chrom(VI) mit dem in dieser Europäischen Norm festgelegten Verfahren zur Bestimmung des Gehalts an wasserlöslichem Chrom(VI) bestimmt werden.

Das zur Analyse und für alle Lösungen verwendete entionisierte Wasser ist abzukochen, um beim Messen im Spektralphotometer das Auftreten von Luftblasen in der Küvette zu verhindern. Treten Luftblasen trotzdem auf, ist das Rohr zu untersuchen.

Das Verfahren kann zur Analyse des Reduktionsvermögens oberhalb von 50 mg Cr(VI)/kg verwendet werden, vorausgesetzt, dass die Konzentrationen der Lösungen nach folgender Tabelle erhöht werden.

Messbereich des Reduktionsvermögens mg Cr(VI)/kg	Cr(VI)-Lösung 1 mg/l	Cr(VI)-Lösung 2 mg/l
5 bis 50	100	50
50 bis 100	200	100
100 bis 150	300	150

Die Berechnung ist anschließend anzupassen, um diese Bedingungen zu berücksichtigen.

E.8 Kontrolle des Instrumentes

Das Instrument ist mit dem Selbsttest mindestens einmal im Monat zu kontrollieren. Dazu wird eine Kontrollprobe zusammen mit den Proben analysiert.

EN 196-10:2006 (D)**Literaturhinweise**

- [1] Cements reduktionskapacitet, Aalborg Portland, Dänemark
- [2] Bestämning av kromatreducerande kapacitet hos cement. Cementa Research AB (Gun Pettersson och Kerstin (Larsson) Nyberg. 1987-10-22
- [3] Experiences at Cementa Research, Slite, Gotland, Schweden
- [4] Richtlinie 2003/53/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Juni 2003 zur 26. Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates über Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Nonylphenol, Nonylphenolethoxylat und Zement)
- [5] Dänische Norm DS 1020 — siehe Anhang C
- [6] TRGS 613 — vom deutschen Ausschuss für Gefahrstoffe entwickeltes Verfahren zur Unterstützung der Vorschriften bezüglich der Verwendung von gefährlichen Stoffen in der Industrie — siehe Anhang D.
- [7] Eigenfarbeverfahren des britischen Zementverbandes (*British Cement Association*), BCA Trace elements working group, Riverside House, 4 Meadows Business Park, Station Approach, Blackwater, Camberley, Surrey GU17 9AB, Großbritannien, Dezember 1991
- [8] Entwurf eines Verfahrens, das von CEN/TC 193/WG 1 entwickelt wird, Ref.-Nr. N680: „Klebstoffe — Bestimmung von wasserlöslichen Chromaten in Klebstoffen auf Zementbasis mittels Ionenchromatographie“, November 2003.
- [9] ID-215 von der für die Sicherheit am Arbeitsplatz zuständigen Behörde der USA, Zweigstelle mit Zuständigkeit für die Entwicklung von anorganischen Verfahren (*Occupational Safety and Health Administration, Branch of Inorganic Methods Development*), OSHA Salt Lake Technical Center, Salt Lake City, Utah, USA, Juni 1998.
- [10] Forschungs- und Entwicklungsbericht Nr. 2554 des Portlandzementverbandes der USA über die Überprüfung und Beurteilung von analytischen Verfahren zur Bestimmung des Chrom(VI)-Gehaltes in hydraulischen Zementen und Klinkern (*USA Portland Cement Association Research and Development Report Serial No. 2554 „Review and evaluation of analytical methods for the determination of hexavalent chromium in hydraulic cements and clinker“*) von Waldemar A. Klemm, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA, 2003.
- [11] Schluss-Entwurf von CEN/TR 14589 „Charakterisierung von Abfällen — Stand der Technik-Dokument — Chrom-VI-Spezifikation in Feststoff-Matrizen“ von CEN/TC 292, November 2002.