

Prüfung von Rohstoffen zur Glasherstellung
Chemische Analyse von Kalkstein
 mit mindestens 95 % Calciumcarbonat
 Bestimmung von Calciumoxid und Magnesiumoxid

DIN
52 240
 Teil 8

ICS 81.040.10

Testing of raw materials for the production of glass; Chemical analysis of limestone with a minimum content of 95 % calcium carbonate; Determination of calcium oxide and magnesium oxide

Ersatz für Ausgabe 09.85

Essai des matières premières pour la production du verre; Analyse chimique de calcaire avec une teneur minimale de 95 % en carbonate de calcium; Dosage de l'oxyde de calcium et de l'oxyde de magnésium

1 Anwendungsbereich

Die Verfahren dieser Norm dienen zur Bestimmung von Calciumoxid und von Magnesiumoxid in Kalkstein mit mindestens 95 % Calciumcarbonat.

2 Kurzbeschreibung der Verfahren

In einem aliquoten Teil der Probenlösung V_A nach DIN 52 240 Teil 2 wird Calciumoxid nach Ausfällen der störenden Elemente titrimetrisch mit EDTA-Lösung bestimmt.

Die Bestimmung des Magnesiumoxids erfolgt entweder nach Abtrennen der Hauptmenge des CaO als Calciumsulfat titrimetrisch über eine Summentitration und Bestimmung des Restgehaltes an CaO mit EDTA nach Verfahren A oder mittels Flammenatomabsorptionsspektrometrie (FAAS) nach Verfahren B.

3 Geräte

Es gelten die Festlegungen nach DIN 52 240 Teil 1.

Übliches Laborgerät sowie zusätzlich:

- Flammenatomabsorptionsspektrometer (FAAS-Gerät) mit Gasbrenner für ein Acetylen(Ethin)-Luft-Gemisch und Linienstrahler für Magnesium
- Glasfiltertiegel G 3
- 10-ml-Bürette mit Skalenteilungswert 0,02 ml oder Kolbenhubbürette, z. B. nach DIN 12 650 Teil 5
- pH-Meßgerät

4 Reagenzien

Es gelten die Festlegungen nach DIN 52 240 Teil 1.

4.1 Reagenzien zur titrimetrischen CaO- und MgO-Bestimmung / Verfahren A

- Ammoniumchlorid NH_4Cl
- Ammoniumnitrat NH_4NO_3
- Ammoniumnitrat-Lösung: 20 g Ammoniumnitrat werden zu 1 l mit Wasser gelöst
- Ammoniak-Lösung (1 + 1)
- Calciumcarbonat CaCO_3 99,9 %

— Calconcarbonsäure $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7\text{S} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, Verreibung mit NaCl (1 + 99) oder

— Eriochromschwarz T $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{NaO}_7\text{S}$, Verreibung mit NaCl (1 + 99)

— Ethanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

— Ethylendiamintetraessigsäure-di-Natriumsalz Dihydrat $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (EDTA)

— EDTA-Lösungen 0,1 mol/l und 0,025 mol/l

— Magnesiumoxid MgO 99,9 %

— Methylorange $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$

— Mischindikator: Verreibung von 400 mg Calconcarbonsäure, 250 mg Methylorange und 50 g Natriumchlorid

— Natriumsulfat-Ethanol-Waschlösung: 10 ml der Natriumsulfat-Lösung werden mit 90 ml Ethanol gemischt.

— Natriumhydroxid-Lösung $c(\text{NaOH}) \approx 5 \text{ mol/l}$

— Natriumhydroxid-Lösung $c(\text{NaOH}) \approx 1 \text{ mol/l}$

— Natriumsulfat-Lösung: 150 g Na_2SO_4 werden mit Wasser zu 1 l gelöst

— Natriumchlorid NaCl

— Natriumsulfat Na_2SO_4

— 2,2',2''-Nitrilotriethanol-Lösung (Triethanolamin-Lösung) $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$: 3 Volumenteile Triethanolamin werden mit 7 Volumenteilen Wasser gemischt

— Pufferlösung pH 10,5: 65 g Ammoniumchlorid werden mit 570 ml Ammoniaklösung in einem 1000-ml-Meßkolben mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

— Salzsäure $c(\text{HCl}) \approx 6 \text{ mol/l}$ (1 + 1)

— Salzsäure $c(\text{HCl}) \approx 2 \text{ mol/l}$ (1 + 5)

— Wasserstoffperoxid H_2O_2 , 30 %

— Magnesium-Titer-Lösung 0,025 mol/l: 1,0076 g Magnesiumoxid, 1 h bei 1000 °C geglüht, werden mit 50 ml HCl (1 + 5) gelöst und in einem 1000-ml-Meßkolben mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

— Calcium-Titer-Lösung I $c(\text{CaO}) = 0,1 \text{ mol/l}$:

5,0045 g bei 180 °C getrocknetes Calciumcarbonat werden mit 100 ml HCl, $\approx 2 \text{ mol/l}$, gelöst und in einem 500-ml-Meßkolben mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

— Calcium-Titer-Lösung II $c(\text{CaO}) = 0,025 \text{ mol/l}$:

1,2511 g bei 180 °C getrocknetes Calciumcarbonat werden mit 25 ml HCl, $\approx 2 \text{ mol/l}$, gelöst und mit Wasser in einem 500-ml-Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt.

Fortsetzung Seite 2 bis 4

Normenausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.
 Arbeitsausschuß Glas (AGlas) im DIN

4.2 Zusätzliche Reagenzien zur FAAS-Bestimmung Verfahren B

— Lanthanoxid La_2O_3 für AAS, Ca-Anteil höchstens 0,005 %

— Lanthan-Pufferlösung: 14,7 g Lanthanoxid werden mit Wasser durchfeuchtet und unter Zugabe von 60 ml in kleinen Anteilen HCl, ≈ 6 mol/l, gelöst. In einem 250-ml-Meßkolben wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

— Magnesium-Standardlösung

1,000 g MgO, 1 h bei 1000 °C gegläht, wird mit 50 ml HCl, ≈ 2 mol/l, gelöst und in einem 1000-ml-Meßkolben mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

1,0 ml dieser Lösung enthält 1,0 mg MgO.

— Magnesium-Stammlösung I:

10,00 ml der Magnesium-Standardlösung werden in einen 1000-ml-Meßkolben übergeführt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

1,0 ml dieser Lösung enthält 10,0 μg MgO.

— Calcium-Standardlösung

10,00 g Calciumcarbonat werden in einem uhrglasbedeckten 600-ml-Becher mit wenig Wasser angefeuchtet, mit 50 ml HCl, ≈ 6 mol/l, vorsichtig versetzt und unter leichtem Erwärmen in Lösung gebracht. Nach Abkühlen wird die Lösung in einen 250-ml-Meßkolben übergeführt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

1,0 ml dieser Lösung enthält umgerechnet 40,0 mg CaCO_3 .

— Calcium-Stammlösung I:

50,0 ml der Calcium-Standardlösung werden in einen 1000-ml-Meßkolben eingemessen und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

1,0 ml dieser Lösung enthält umgerechnet 2,00 mg CaCO_3 .

Es können auch handelsübliche Standardlösungen eingesetzt werden.

5 Durchführung

5.1 Bestimmung von Calciumoxid

50,0 ml (V_{E1}) der Probenlösung V_A nach DIN 52 240 Teil 2 werden in einen 400-ml-Becher gegeben, mit 3 g Ammoniumchlorid und einigen Tropfen Wasserstoffperoxid-Lösung (1 + 9) versetzt und mit etwa 150 ml Wasser verdünnt. Die Lösung wird mit Ammoniak-Lösung (1 + 1) auf einen pH-Wert 7,5 bis 8,0 (pH-Meßgerät) eingestellt und 10 min gekocht. Nach Absitzen des Niederschlages wird heiß über ein mittelhartes Filter in einen 500-ml-Meßkolben filtriert, Becher und Filter werden mit etwa 200 ml heißer Ammoniumnitrat-Lösung gut gewaschen. Nach Erkalten wird der Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt (Analysenlösung I = V_{E2}).

Zur exakten Durchführung der Bestimmung ist es notwendig, eine Vortitration durchzuführen, um die Vorlage an EDTA-Lösung richtig zu dosieren. Dazu werden 100,0 ml der Analysenlösung I in einen 500-ml-Erlenmeyerkolben gegeben und mit etwa 150 ml Wasser versetzt. Zur Maskierung gegebenenfalls vorhandenen Mangans werden 5 ml Triethanolamin-Lösung zugesetzt. Nach Zugabe einer Spatelspitze Calconcarbonsäure oder Mischindikator wird mit NaOH, ≈ 5 mol/l, ein pH-Wert 13,0 bis 13,5 (pH-Meßgerät) eingestellt und anschließend mit EDTA-Lösung 0,1 mol/l bei Calconcarbonsäure nach rotstichfreiem Blau, bei Mischindikator nach Reingrün titriert.

Zur exakten Bestimmung des CaO-Gehaltes werden 100,0 ml (V_{E3}) der Analysenlösung I in einen 500-ml-Erlenmeyerkolben eingemessen und mit etwa 150 ml

Wasser versetzt. Zu dieser Lösung werden 95 % der bei der Vortitration benötigten Menge EDTA-Lösung 0,1 mol/l und eine Spatelspitze Calconcarbonsäure oder Mischindikator zugegeben. Es wird wiederum mit NaOH, $5 \approx$ mol/l, ein pH-Wert 13,0 bis 13,5 (pH-Meßgerät) eingestellt und wie bei der Vortitration bis zum Umschlag titriert (a_1). Der Titerfaktor f_{Ca} der EDTA-Lösung wird durch Titration der Ca-Titer-Lösung I 0,1 mol/l — wie oben beschrieben — bestimmt.

5.2 Titrimetrische Bestimmung von Magnesiumoxid Verfahren A

100,0 ml (V_{E4}) der Probenlösung V_A nach DIN 52 240 Teil 2 werden in einen 250-ml-Becher gegeben und mit NaOH, ≈ 1 mol/l, elektrometrisch auf pH 7 eingestellt. Nach Zugabe von 2 ml HCl, ≈ 1 mol/l, wird auf einer Heizplatte auf etwa 30 ml eingedampft. Nach Zugabe von 0,2 g CaCO_3 wird die Lösung abgekühlt, danach unter Rühren 25 ml der Natriumsulfat-Lösung und 10 ml Ethanol zugesetzt. Der gebildete Niederschlag wird ohne Waschen über den Glasfiltertiegel G 3 abgesaugt, der Becher 5mal mit 5 ml der Na_2SO_4 -Ethanol-Waschlösung gespült und damit der Niederschlag ausgewaschen. Das Filtrat wird in einen 250-ml-Meßkolben übergeführt und bis zur Marke aufgefüllt (Analysenlösung II = V_{E5}).

Zur Bestimmung des noch vorhandenen Restgehaltes an Calciumoxid in dieser Analysenlösung II werden 50,0 ml (V_{E6}) in einen 300-ml-Erlenmeyerkolben eingemessen, mit etwa 100 ml Wasser verdünnt und 5 ml Triethanolamin-Lösung zugegeben. Nach Zugabe einer Spatelspitze Calconcarbonsäure oder Mischindikator wird mit NaOH-Lösung, ≈ 5 mol/l, elektrometrisch ein pH-Wert 13,0 bis 13,5 eingestellt. Dann wird — wie beschrieben — mit EDTA-Lösung 0,025 mol/l bei Anwendung von Calconcarbonsäure auf rotstichfreies Blau, bei Mischindikator auf Reingrün (a_2) titriert.

Zur Summentitration von CaO + MgO werden 50,0 ml (V_{E6}) der Analysenlösung II in einen 300-ml-Erlenmeyerkolben gegeben, mit etwa 100 ml Wasser verdünnt und mit 5 ml Triethanolamin-Lösung versetzt. Nach Zugabe von 5 ml Pufferlösung pH 10 und einer Spatelspitze Eriochromschwarz-T-Verreibung wird mit EDTA-Lösung, 0,025 ml/l, von Violett nach Reinblau titriert (b).

Die der MgO-Konzentration äquivalente Masse ergibt sich aus der Differenz der für die Summentitration und für den Restgehalt an Calciumoxid verbrauchten Volumina an EDTA-Lösung.

Die Titerfaktoren f_{Mg} und $f_{\text{Ca}2}$ der EDTA-Lösung 0,025 mol/l werden durch Titration der Mg-Titer-Lösung bzw. Ca-Titer-Lösung II 0,025 mol/l — wie oben beschrieben — bestimmt.

5.3 Bestimmung von Magnesiumoxid mittels FAAS Verfahren B

5.3.1 Herstellen der Bezugslösungen

In einer Reihe von 100-ml-Meßkolben werden abgestufte Volumina mit Massenkonzentrationen von 0 bis 200 μg MgO der Mg-Stammlösung I gegeben, 10,0 ml der Ca-Stammlösung I, 20 ml der Lanthan-Pufferlösung zugegeben und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

5.3.2 Herstellen der Probenlösungen

50,0 ml (V_{E1}) der Probenlösung V_A nach DIN 52 240 Teil 2 werden in einen 500-ml-Meßkolben gegeben und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt (Analysenlösung III = V_{E7}).

Von dieser Lösung werden 10,0 ml (V_{E8}) in einen 100-ml-Meßkolben gegeben, 20 ml Lanthan-Pufferlösung zugefügt und wiederum mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.