Chloridbestimmung nach PVC-Bränden mit ionenselektiven Elektroden

Helmut Bernhardt

1. Derzeitige Situation und Problemstellung

Die Bedeutung und Tragweite der Korrosionsfolgeschäden nach Bränden, in denen PVC und ähnliche halogenierte Kunststoffe zerstört worden sind, ist heute allgemein bekannt und wird auch bei der Schadenregulierung berücksichtigt.

Die bisherigen qualitativen Nachweisverfahren (Beilstein-Probe und Nachweis mit Silbernitrat-Lösung) können keine quantitativen Chloridkonzentrationen liefern und lassen sich damit für eine vorläufige Beurteilung nur bedingt heranziehen. Die herkömmlichen quantitativen Chloridbestimmungsmethoden sind apparativ so aufwendig, daß sie vor Ort nur unter besonderen Umständen eingesetzt werden können.

In diesem Beitrag wird ein Meßverfahren, die potentiometrische Bestimmung von Chlorid mit einer für Chloridionen selektiven Elektrode, vorgestellt, mit dem auf einfache Weise quantitative Angaben über die Konzentrationen von niedergeschlagener Salzsäure erhalten werden können. Durch Zusätze im Lösungsmittel ist es möglich, Störungen durch Komponenten aus Rauchgasniederschlägen und Baustoffen, die sonst die Anwendung der Potentiometrie ausschließen, zu beseitigen bzw. soweit zu unterdrücken, daß durch eine Korrekturrechnung hinreichend genaue Ergebnisse erhalten werden können.

Zur Untersuchung der Voraussetzungen und Grenzen für die Durchführung der analytischen Messungen zwischen der klassischen Titration und der turbidimetrischen Bestimmung einerseits und der Potentiometrie andererseits sollen kurz auch die beiden eingeführten Methoden beschrieben werden.

2. Bisher benutzte Verfahren

2.1 Titrationsverfahren nach Mohr*)

Zu einer neutralen bis schwach alkalischen Lösung, deren Chloridgehalt bestimmt werden soll, wird in geringer Konzentration Kaliumchromat gegeben. In diese Lösung wird aus einer Bürette Silbernitratlösung zugetropft, wobei sich weißes Silberchlorid ausscheidet. Nachdem auf diese Weise alles Chlorid in der Lösung verbraucht ist, wird rotbraunes Silberchromat ausgefällt. Sobald diese Reaktion (Indikator) eintritt, wird die Zugabe von Silbernitratlösung abgebrochen. Aus dem Verbrauch der Silbernitratlösung läßt sich dann die Chloridkonzentration in der Probelösung berechnen.

Nachteil dieser Methode ist der hohe Arbeitszeitbedarf und die geringe Empfindlichkeit bei der Titration kleiner Chloridkonzentrationen. So sind zur Bestimmung des Chloridgehalts von Betonproben einige Gramm nötig, was auch einen erhöhten Arbeitsaufwand bei der Probennahme mit sich bringt.

2.2 Turbidimetrische Bestimmung

Für diese Methode wird das Chlorid in der Probelösung ebenfalls mit Silbernitrat gefällt. Durch eine hohe Ionenkonzentration wird der Niederschlag aber gehindert, auszuflocken, und kolloidal in Lösung gehalten. Die Trübung dieser Lösung wird im Photometer gemessen. Die dabei erhaltene Extinktion hängt gemäß

$$E = \log \frac{I_o}{I} = a \cdot C$$

mit E: Extinktion

I_o: Intensität des einfallenden Lichtes

I: Intensität des durchtretenden Lichtes

C: Konzentration

direkt von der Chloridkonzentration ab.

Über eine einmal erstellte Eichkurve zur Ermittlung des Koeffizienten a können dann ständig Messungen durchgeführt werden.

Dieses Verfahren ist zwar empfindlich, und die Messungen selbst sind auch schnell durchzuführen, allerdings ist hier eine doch noch recht arbeitsintensive Probenvorbereitung (Lösen und Filtrieren) nötig, so daß von 2 Personen täglich nur ca. 100 Einzelbestimmungen durchgeführt werden können.

Störungen treten dann auf, wenn z. B. bei Wischproben nach dem Filtrieren gefärbte Lösungen erhalten werden. Meistens handelt es sich dabei um gelbe Lösungen, was eine Beeinträchtigung der photometrischen Messung, die mit blauem Licht von 420 nm Wellenlänge durchgeführt wird, bedeutet. Hier muß ein Teilvolumen der Probelösung vor der Zugabe des Fällungsreagenz gesondert photometriert werden. Die dabei erhaltene Extinktion, die nur auf die Färbung zurückzuführen ist, muß nachher vom eigentlichen Meßwert abgezogen werden.

Ein gemeinsamer Nachteil beider Methoden ist die Laborgebundenheit der Chlorid-Bestimmung. Die Vielzahl von Geräten und Glasgefäßen, die für die Untersuchungen nötig ist, läßt eine Untersuchung vor Ort nur dann sinnvoll erscheinen, wenn die Schadenstelle weit vom Labor entfernt liegt und das Ausmaß der Untersuchungen mehrere Tage beansprucht, z. B. bei Großschäden. Die Untersuchung der Chlorid-Beaufschlagung kann dann auch nur sinnvoll von mehreren Personen betrieben werden, wenn eine Arbeitsteilung zwischen Probennahme und Analytik möglich ist.

3. Potentiometrische Chloridbestimmung

Hauptsächlich die zuletzt genannte Einschränkung legte die Suche nach einer einfachen, hinreichend genauen analytischen Methode nahe.

Eine solche Methode stellt die Potentiometrie dar. Sie ermöglicht eine schnelle Untersuchung der Proben, ohne daß aufwendige Laboreinrichtungen nötig sind.

3.1 Prinzip der Methode

Die Messung der Chloridkonzentration erfolgt dabei über das Diffusionspotential gegen eine innere Chloridlösung mit vorgegebener Konzentration an einer Kristallmembran. Das Diffusionspotential wird gegen eine Bezugselektrode mit konstantem Potential gemessen und hängt über die Nernst'sche Gleichung von der Aktivität des Chlorids ab:

$$U = U_0 + \frac{2{,}303 \cdot RT}{zF} \cdot \log a_{Cl}$$

Dabei ist

U Spannung gemessen zwischen Meß- und Bezugselektrode

U_o Standardspannung der Meßkette (für $a_{Cl} = 1$)

*) Jander, Jahr, Knoll – Maßanalyse – Walter de Gruyter Verlag, 1973, Seite 224.

Helmut Bernhardt, Institut für Schadenverhütung und Schadenforschung (IfS) e. V., Kiel.

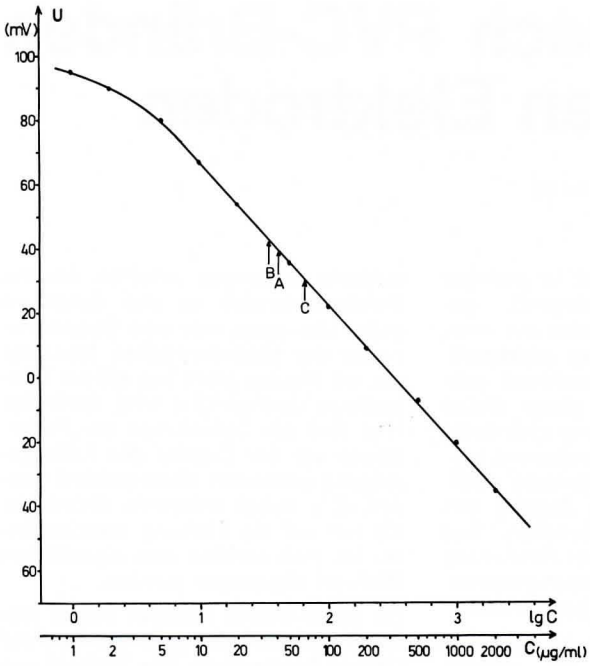

Bild 1.
Abhängigkeit des Elektrodenpotentials von der Chloridkonzentration.

R allgemeine Gaskonstante (8,31439 Joule · Grad^{-1} · Mol^{-1})

T absolute Temperatur (K)

z Ionenwertigkeit (für Chlorid – 1)

F Faraday-Konstante (96 493,1 Coulomb · Mol^{-1})

a_{Cl} Aktivität an Chlorid

Da bei den für den vorgesehenen Anwendungsfall zu erwartenden geringen Chloridkonzentrationen die Aktivität gleich der Konzentration ist, hängt die gemessene Spannung U direkt vom Logarithmus der Konzentration ab. Das Diagramm in Bild 1 gibt diese Beziehung wieder.

Der Ausdruck vor dem Logarithmus in der Nernst'schen Gleichung hängt nur von der Temperatur und der Ionenladung (für Chlorid = – 1) ab. Bei 25 °C (= 298,2 K) ergibt sich ein Faktor von 0,059, d. h. die Spannung der Meßkette ändert sich um 59 mV, wenn die Chloridkonzentration um das 10fache geändert wird.

Diese Steigung der Geraden U = f (log a_{Cl}) wird allerdings in der Praxis nicht immer erreicht. Auch die Lage der Standardspannung der Meßkette sollte einen konstanten Wert beibehalten, was aber praktisch ebenfalls nicht erreicht wird.

Deshalb ist es angezeigt, vor jeder Serie von Messungen die Lage des Standardpotentials und die Steigung der Geraden festzustellen und aus dieser Eichgeraden über die Spannungs-Meßwerte die Konzentrationen zu ermitteln.

Dazu werden zwei Chloridlösungen mit bekannten, sich um den Faktor 10 unterscheidenden Konzentrationen gemessen. Mit den Konzentrationen auf der X-(log C)-Achse und den Spannungen auf der Y-(mV)-Achse läßt sich aus diesen beiden Punkten die Gerade konstruieren (Bild 2).

Nur im Bereich niedriger Konzentrationen, wo die Beziehung U = f (log C) nicht mehr linear ist (Bild 1), müßte eine Eichkurve mit mehreren Punkten festgelegt werden. Dieser Bereich wird aber durch die Art der Probennahme und die Lösungsvolumina, die möglichst klein gehalten werden, nicht erreicht, so daß für die praktische Anwendung des Verfahrens bei der Ermittlung der Chlorid-Beaufschlagung nach Bränden die Erstellung der Eichkurve aus nur zwei Meßwerten ausreicht.

Für die Praxis ist die Tatsache, daß heute Meßketten hergestellt werden, die in einem Stab untergebracht sind, eine bedeutende Vereinfachung, die es ermöglicht, in sehr kleinen Gefäßen zu messen, so daß 10 ml Lösungsvolumen ausreichen. Daher können Bohrproben auf 1 bis 1,5 g und Wischproben auf 50 cm² begrenzt werden, ohne daß man bei Konzentrationen im Grenzbereich der tolerierbaren Beaufschlagung in den nichtlinearen Bereich der Kurve kommt. In Bild 1 sind für Wischproben von 50 cm² (A), für Spannbeton-Bohrproben von 1 g (B) und für Bohrproben von 1 g von schlaff bewehrtem Beton (C) diese Werte eingetragen. Alle Grenzwerte liegen um mehr als eine Größenordnung oberhalb der Konzentrationsgrenze, bei der der nichtlineare Bereich der Kurve anfängt.

Die Messungen sind einfach und schnell durchzuführen. Die Elektrode wird in die Lösung, in der die Probe suspendiert ist, gestellt. Nach 20 Sekunden kann der Meßwert am Voltmeter abgelesen werden. Für die nächste Messung braucht die Elektrode nur mit destilliertem Wasser abgespült und trockengewischt zu werden.

3.2 Auswertung der Messungen

Die Auswertung der Meßwerte erfolgt über die schon beschriebene Eich-

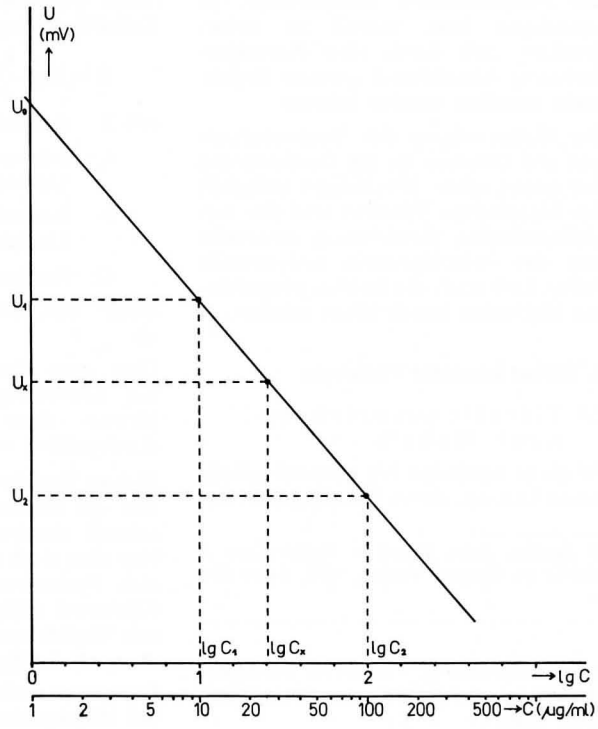

Bild 2.
Konstruktion der Eichgeraden und graphische Ermittlung der Konzentration.

gerade. Mit Hilfe dieser Eichgeraden (Bild 2) erhält man aus den gemessenen mV-Werten die Konzentrationen in Mikrogramm Chlorid pro ml Probelösung. Für Wischproben, die zweckmäßig von einer Fläche von 50 cm^2 entnommen werden, erhält man über diese Fläche und das Probelösungsvolumen, das genau 10 ml betragen sollte, direkt die Chloridbeaufschlagung in Mikrogramm pro cm^2.

$$\text{Beaufschlagung} = \text{Konzentration} \cdot \frac{10}{50}$$

Beaufschlagung in 10^{-6} g/cm^2
(oder µg/cm^2)

Konzentration in 10^{-6} g/ml
(oder µg/ml)

Für Bohrproben muß außer der Berücksichtigung des Probelösungsvolumens noch auf die Einwaage an Beton bzw. den Zementgehalt des Betons (der in den meisten Fällen vereinfachend mit $^1/_6$ der Einwaage angenommen werden kann) bezogen werden.

$$\text{\% Chlorid pro Zement} = \frac{\text{Konzentration}}{\text{Einwaage} \cdot 167}$$

Konzentration in µg/ml
Einwaage in g

Anstelle der graphischen Auswertung läßt sich über die Geradengleichung der Eichgeraden die Konzentration der Probelösung auch rechnerisch aus dem mV-Wert herleiten. Entsprechend Bild 2 läßt sich aus den bekannten Konzentrationen der Eichlösungen $C_1 = 10$ µg/ml und $C_2 = 100$ µg/ml bzw. $\lg C_1 = 1$ und $\lg C_2 = 2$ sowie den Meßwerten U_1 und U_2 der beiden Eichlösungen die allgemeine Geradengleichung der Form $U_x = U_0 + a \cdot \lg C$ aufstellen.

Durch Einsetzen von

$a = U_2 - U_1$ und $U_0 = 2U_1 - U_2$,

Umformung und Entlogarithmieren ergibt sich für die Konzentration in der zu messenden Lösung

$$C_x = 10 \left(\frac{U_x - U_1}{U_2 - U_1} + 1 \right)$$

Die Gleichung gibt die Abhängigkeit der Konzentration C vom gemessenen Spannungswert U_x wieder. Als zusätzliche Größen tauchen nur noch die Spannungen, die in den Eichlösungen gemessen wurden, auf.

Diese rechnerische Auswertung vieler Meßwerte wäre aber selbst mit einem Taschenrechner sehr mühsam, selbst wenn man die Ausdrücke $U_2 - U_1$ und U_1/U_2-U_1 als Konstanten speichern kann. Außer der Berechnung der Konzentration müssen anschließend noch die Beaufschlagung (für Wischproben) bzw. der Chlorid-Prozentsatz pro Zement-Wert (für Bohrproben) aus der Konzentration berechnet werden.

Erst mit einem programmierbaren Taschenrechner kann die rechnerische Methode schneller zum Ergebnis führen als die graphische Auswertung.

Für einen alphanumerischen, programmierbaren Taschenrechner wurde ein Programm entwickelt, das über die Anzeige die zu verrechnenden Meßwerte anfordert, umrechnet und die Ergebnisse über den Drucker ausgibt. Die Ergebnisse werden außerdem noch auf Magnetkarten geschrieben und können jederzeit wieder eingelesen und ausgedruckt werden. Außerdem enthält das Programm auch die Korrekturrechnungen für die Adsorption von Chlorid an Feststoffproben.

Das Bild 3 zeigt für einige Wisch- und Bohrproben den Aufbau des Druckprotokolls. In Bild 4 ist ein vereinfachtes Flußdiagramm des Programms wiedergegeben.

3.3 Fehlereinflüsse bei der Messung komplexer Proben

Ein Nachteil der Methode liegt in der Störempfindlichkeit gegenüber Sulfid- und Cyanid-Ionen, mit denen in Rauchgasniederschlägen immer zu rechnen ist. Diese Ionen stören nicht nur die Messungen, sondern vergiften die Kristallmembran der Meßkette, wodurch eine einmalige Berührung mit diesen Ionen alle weiteren Messungen um Größenordnungen verfälscht. Um diese Störungen auszuschalten, muß den Meßlösungen ein Reagenz zugesetzt werden, das diese Ionen bindet. Zweckmäßig hat sich dafür eine Cu^{2+}-Konzentration von 25 g/l erwiesen. Durch die Kupferionen wird Sulfid als schwerlösliches Kupfersulfid ausgefällt und Cyanid komplex gebunden.

Die Beeinträchtigung der Messung durch verschieden hohe Konzentrationen an Sulfid und Cyanid in Gegenwart von überschüssigem Kupfer wird in den Bildern 5 und 6 dargestellt. Sowohl für Cyanid als auch für Sulfid sind auch bei hohen Konzentrationen dieser Ionen im interessierenden Bereich zwischen 10 und 100 µg/ml Chlorid keine Störungen festzustellen, die über die Meßungenauigkeit hinausgehen.

Außerdem stören auch Bromid- und Jodid-Ionen die Messung. Jodid ist in Brandgasniederschlägen nicht zu erwarten und kann deshalb vernachlässigt werden. Bromid kann dagegen sehr wohl vorkommen. Viele Flammschutzausrüstungen von Kunststoffen und Textilien werden durch Beimischung bzw. nachträgliches Aufbringen bromorganischer Verbindungen erreicht. Der Mechanismus dieser Substanzen in der flammenhemmenden Wirkung beruht auf der Abspaltung von Bromradikalen bzw. Bromwasserstoff, welcher sich mit den Brandgasen ausbreitet und sich wie Chlorwasserstoff niederschlägt. Störungen durch Bromid treten z. B. bei Wischproben mit Bromidkonzentrationen oberhalb von 0,2 Mikrogramm Bromid pro cm^2 auf.

Zur Unterscheidung von Bromid und Chlorid kann zusätzlich eine für Bromid spezifische Elektrode herangezogen werden, denn bei der potentiometrischen Messung von Bromid stört die gleichzeitige Anwesenheit von Chlorid in vergleichbarer Konzentration nicht.

Für die Praxis bedeutet das aber nicht, daß alle Proben zweimal gemessen werden müssen. Es genügt, wenn an-

LSG.1 67 MV
LSG.2 14 MV

WISCHPROBEN

NR	MV	MY/QCM
W 1	85	0,9
W 2	12	21,8
W 3	-3	41,9
W 4	43	5,7
W 5	-10	56,7
W 6	104	0,4
W 7	17	17,6
W 8	75	1,4
W 9	28	10,9
W 10	2	33,7
W 11	33	8,8
W 12	56	3,2
W 13	-13	64,6
W 14	-18	80,3
W 15	5	29,6
W 16	14	20,0
W 17	28	10,9
W 18	0	36,7
W 19	47	4,8
W 20	59	2,8
W 21	61	2,6
W 22	23	13,5

BOHRPROBEN

PROBE B1

BOHRT	EINW	MV	%CL/ZEM
5	1,027	36	0,34
10	1,202	53	0,15
15	1,197	72	0,07
20	1,247	71	0,07
25	1,226	74	0,06

```
          %CL/ZEM→
   Y (UNITS= 1) →
 0,00              1,60
    0,40
|-----!----------------|
     x!
   x  !
  x   !
  x   !
  x   !
```

PROBE B2

BOHRT	EINW	MV	%CL/ZEM
5	0,972	48	0,26
10	1,024	62	0,14
15	0,961	67	0,11
20	1,108	70	0,11

Bild 3.
Druckprotokoll der berechneten Konzentrationen.

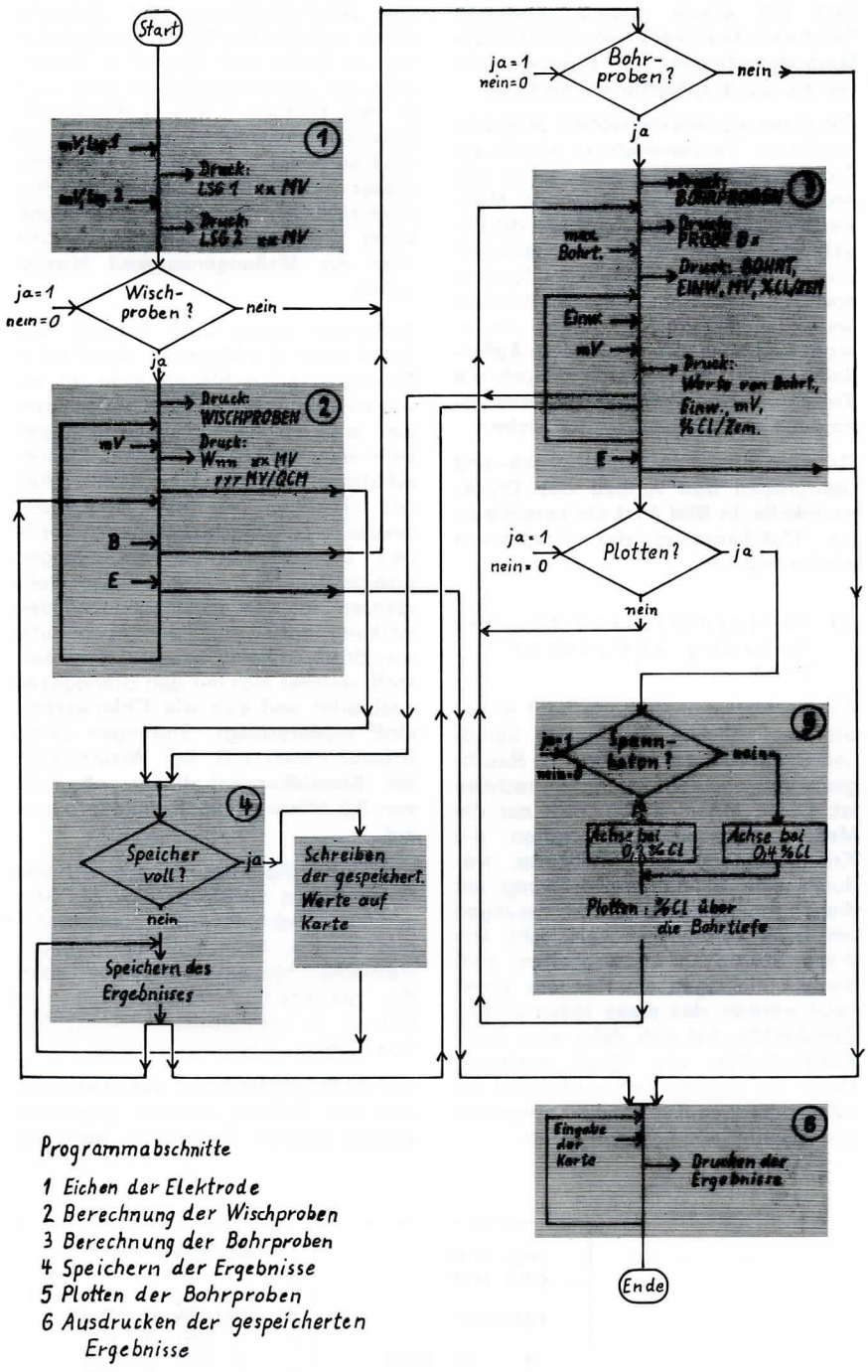

Bild 4. Flußdiagramm des Programms.

hand einiger Stichproben festgestellt wird, ob Bromid vorhanden ist. Sollte kein Bromid vorhanden sein, kann auch für alle anderen Proben angenommen werden, daß sie bromidfrei sind und daß nur Chlorid gemessen werden muß.

Wenn allerdings Bromid festgestellt wird (was meistens nicht der Fall ist), kann nur das Bromid potentiometrisch gemessen werden. Eine gleichzeitige potentiometrische Bestimmung der Chloridkonzentration ist dann nicht mehr möglich. In diesem Fall müssen die Probelösungen mit in das Labor genommen, filtriert und photometrisch gemessen werden. Die photometrische Messung ergibt eine Halogenidkonzentration, die als Summe beider Ionenkonzentrationen (Chlorid und Bromid) anfällt. Mit der potentiometrisch ermittelten Bromidkonzentration läßt sich die Konzentration an Chlorid als Differenz beider Ergebnisse ermitteln.

3.4 Einfluß sonstiger Komponenten in den Probelösungen auf die potentiometrischen Meßwerte

Neben den gelösten, störenden Sulfid-, Cyanid- und Bromid-Ionen haben auch feste, in der Lösung suspendierte Bestandteile wie Beton-Bohrmehl und Ruß einen starken Einfluß auf das Meßergebnis. So wurden beim Vergleich von Meßergebnissen aus Proben, deren Chloridgehalt erst potentiometrisch und dann photometrisch bestimmt wurde, teilweise starke Abweichungen der Ergebnisse beider Methoden voneinander festgestellt. Die potentiometrischen Messungen ergaben dabei durchweg geringere Chloridkonzentrationen. Es liegen in den Lösungen mit suspendierten, oberflächenaktiven Feststoffpartikeln offensichtlich Gleichgewichte zwischen gelöstem und adsorbiertem Chlorid vor. Bei der Probenvorbereitung für die photometrische Bestimmung (größeres Volumen Lösungsmittel, Lösen in der Siedehitze, Filtration und Nachspülen) ist dieses Gleichgewicht nahezu quantitativ zur Seite des gelösten Chlorids verschoben und kann sich wegen der abfiltrierten Feststoffanteile auch nicht mehr reversibel einstellen, wenn die Lösung sich abkühlt.

Es wurden deshalb Untersuchungen mit verschiedenen, dem Lösungsmittel zugesetzten Chemikalien durchgeführt, um eine geeignete Mischung zu finden, bei der die Adsorption von Chlorid an Feststoffen maximal unterdrückt wird. Die besten Ergebnisse wurden dabei mit einem Gemisch aus Kupfernitrat, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und einem nichtionischen Tensid in wäßriger Lösung erhalten.

Die dabei trotzdem noch auftretenden Abweichungen sind für Beton in Bild 7, für Gasbeton in Bild 8 und für Aktivkohle (die als Modellsubstanz für den Ruß der Wischproben herangezogen wurde) in Bild 9 wiedergegeben. Die Abweichungen der Meßwerte der Proben mit suspendierten Feststoffen gegenüber den reinen chloridhaltigen Lösungen hängen dabei im mittleren Konzentrationsbereich nur von der Einwaage an Feststoffen und nicht von der Chloridkonzentration ab.

Die insbesondere bei Gasbeton im Bereich geringerer Chloridkonzentrationen flacher verlaufenden Kurven sind auf den Eigengehalt an Chlorid der Feststoffe (der hier höher liegt, als die in den Lösungen vorgegebenen Konzentrationen) zurückzuführen und kein prinzipieller Fehler bei der Messung.

Bei höheren Konzentrationen an Chlorid nähern sich die Kurven der feststoffhaltigen Proben wieder der Standard-Kurve. Bei diesen hohen Chloridkonzentrationen ist die Adsorptionskapazität der Feststoffe nicht mehr ausreichend, um das Chlorid in Mengen, die der vorgegebenen Konzentration proportional sind, zu adsorbieren. Der Meßfehler wird hier geringer.

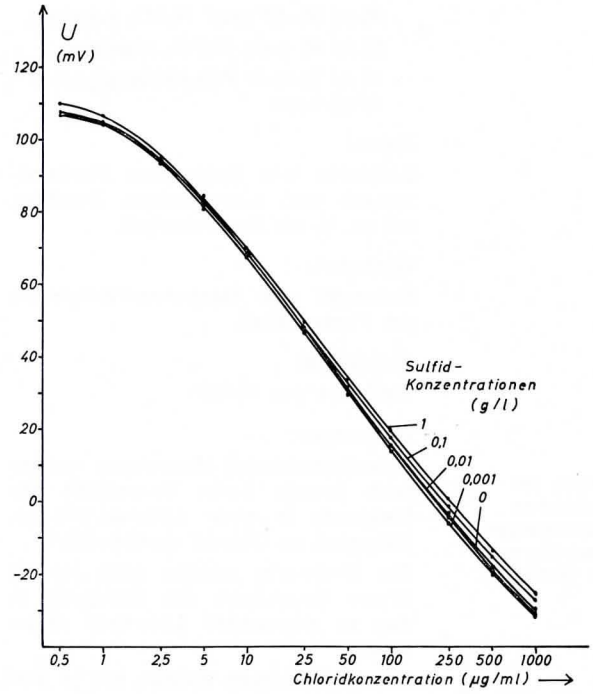

Bild 5.
Einfluß verschiedener Konzentrationen an Sulfid auf die potentiometrische Bestimmung von Chlorid.

Beton: $F_B =$
$10^{(0{,}175 \cdot Einw - 0{,}0725 \cdot Einw^2 + 0{,}067 \cdot Einw^3)}$

Gasbeton: $F_G =$
$10^{(0{,}118 \cdot Einw + 0{,}015 \cdot Einw^2 + 0{,}151 \cdot Einw^3)}$

Für 1 g Einwaage ergeben sich daraus Korrekturfaktoren von $F_B = 1{,}5$ und $F_G = 1{,}9$. Bei Vernachlässigung der Korrekturrechnung würden danach Fehler entstehen, die geringer sind als die Streubreite, die durch die Probenahme zwangsläufig mit eingeht.

Es ist deshalb auch zu vertreten, daß bei Betonen und Gasbetonen, die in der Zusammensetzung von den in diesen Untersuchungen herangezogenen Proben abweichen und deshalb auch leicht abweichende Korrekturfaktoren ergeben könnten, trotzdem mit den hier gewonnenen Werten gerechnet wird.

Bei hohen Chloridkonzentrationen, wo die Adsorption nicht mehr so wirksam die Meßwerte beeinflußt, werden durch diese Korrekturfaktoren zu hohe Werte erhalten. Solche Chloridkonzentrationen treten aber in der Praxis nur sehr selten auf. Der dann durch die Korrekturrechnung eingebrachte Fehler ist unbedeutend, da die Konzentration an Chlorid weit über dem kritischen Grenzwert liegt.

Die Abweichungen der Meßwerte bei den Proben mit Aktivkohle gegenüber den reinen Chlorid-Lösungen ist zu vernachlässigen, zumal hier eine Aktivkohle-Einwaage vorgegeben wurde, die bedeutend höher ist als der Rußanteil, der bei der Wischprobennahme anfällt.

Bei Beton und besonders bei Gasbeton muß die aus dem Meßwert ermittelte Konzentration noch mit einem Korrekturfaktor F multipliziert werden. Aus den Meßwerten, die den Abbildungen zugrunde liegen, wurden Gleichungen für diese Korrekturfaktoren in Abhängigkeit von der Einwaage für Beton und für Gasbeton hergeleitet.

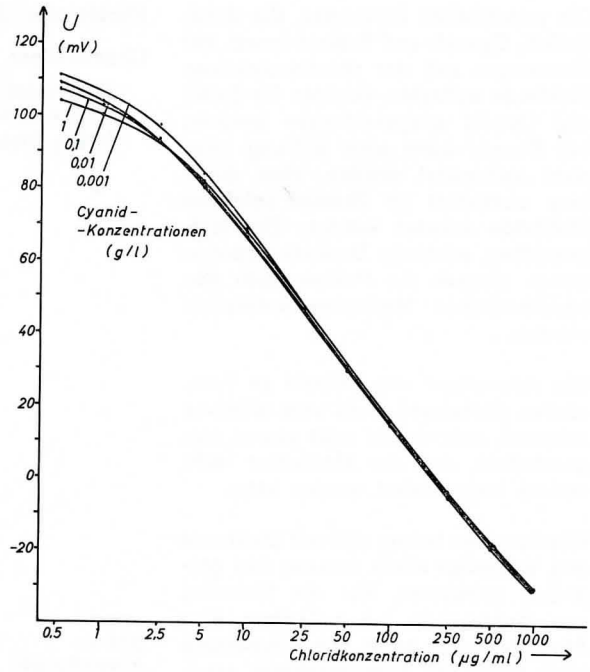

Bild 6.
Einfluß verschiedener Konzentrationen an Cyanid auf die potentiometrische Bestimmung von Chlorid.

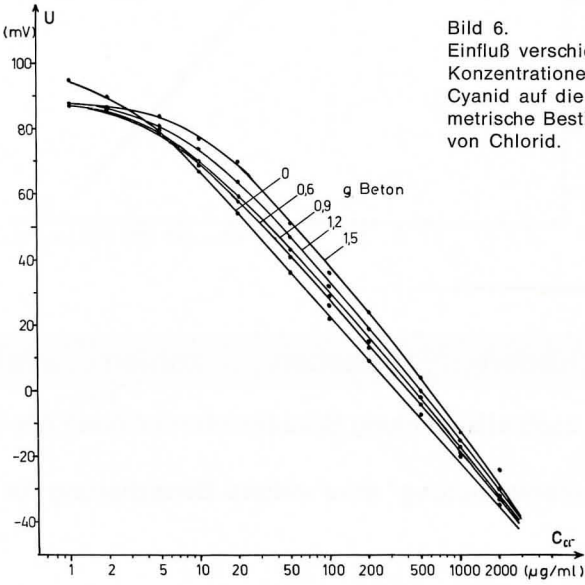

Bild 7.
Abweichungen bei potentiometrischen Chloridbestimmungen durch Adsorption von Chlorid an Beton.

4. Zusammenfassung

Die potentiometrische Chloridbestimmung ist eine einfache und schnell durchzuführende Methode, die aufgrund des geringen apparativen Auf-

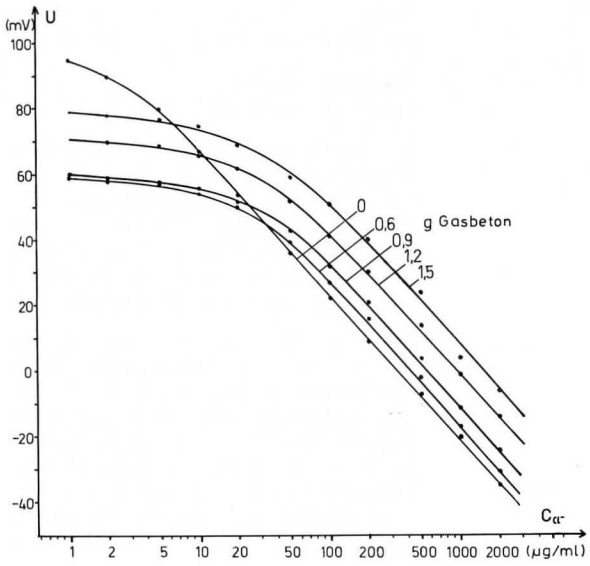

Bild 8.
Abweichungen bei potentiometrischen Chloridbestimmungen durch Adsorption von Chlorid an Gasbeton.

wands ambulant eingesetzt werden kann. Die graphische oder rechnergestützte Auswertung der Meßergebnisse ist ohne mathematische Kenntnisse möglich.

Die prinzipiellen Störungen, die durch Sulfid-, Cyanid- und Bromid-Ionen, bei Messungen mit der chloridselektiven Elektrode auftreten, konnten für Sulfid und Cyanid ausgeschlossen werden; bei Bromid kann eine Störung zwar nicht verhindert werden, aber durch eine zusätzlich für Bromid selektive Elektrode erkannt werden. Bei festgestellten, erhöhten Bromidkonzentrationen müssen die Proben nach den herkömmlichen Methoden untersucht werden.

Die Adsorption von Chlorid an Feststoffen (Bohrmehl, Ruß) wird teilweise chemisch unterdrückt oder soweit eingeschränkt, daß der Meßfehler rechnerisch kompensiert werden kann.

Wischproben lassen sich mit Elektrode und Voltmeter allein messen und graphisch auswerten. Für die Messung von Bohrproben ist außerdem eine Analysenwaage nötig. Die Auswertung kann hier zwar auch graphisch erfolgen, sollte aber wegen der zusätzlichen Korrekturrechnung mit einem programmierbaren Rechner erfolgen.

Experimentelles

Geräte:

Ionenselektive Elektrode, Einstabmeßkette Orion 96-17-00

pH-Meter: Schott CG817

Photometer: Zeiss PM2D

Chemikalien:

Lösungsmittel:
50 g Kupfer in 300 ml 65 proz. HNO_3 lösen,
20 ml 95–97 proz. H_2SO_4 zugeben,
20 ml 85 proz. H_3PO_4 zugeben,
10 ml Tensid: Polyethylenglycol-Alkyl-Amin

Beton:

Bohrmehl von Beton aus Portlandzement und quarzitischem Zuschlag mit ca. $^1/_6$ als Zementgehalt.

Gasbeton:

Bohrmehl von Gasbeton-Fertigteilen der Firma Hebel.

Aktivkohle:

Tierkohle von Merck.

Messungen:

Potentiometrische Messungen wurden nach jeweils 5 min Verweilzeit der Elektrode in einer Lösung mit ca. 100 µg/ml an Chlorid durchgeführt.

Die Meßwerte wurden nach jeweils 20 sec Verweilzeit der Elektrode in den zu messenden Lösungen abgelesen.

Die Maßlösungen wurden aus je 5 ml Chloridlösung mit doppelter Konzentration und 5 ml doppelt konzentriertem Lösungsmittel hergestellt.

Bei den Adsorptionsmessungen wurden die Feststoffproben in 5 ml doppelt konzentrierter Chloridlösung suspendiert, 3 Tage stehengelassen und dann mit 5 ml doppelt konzentriertem Lösungsmittel versetzt.

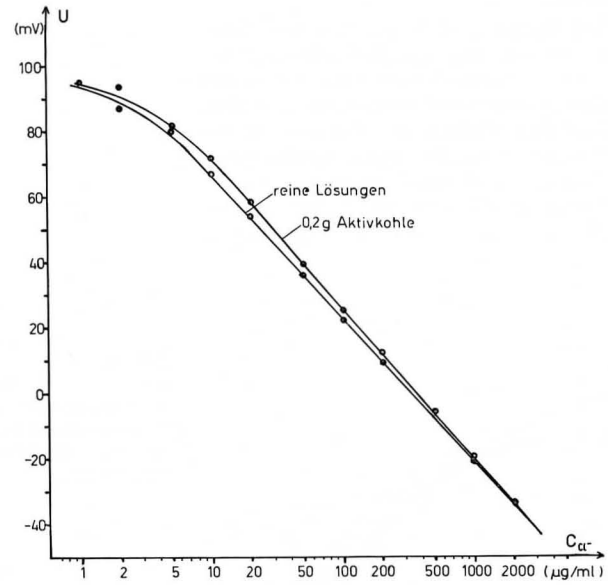

Bild 9.
Abweichungen bei potentiometrischen Chloridbestimmungen durch Adsorption von Chlorid an Aktivkohle.

. . . schaden . . . ursachen . . . zahlen . . . fakten . . . schaden . . . ursachen . . . zahlen . . . fakten .

Ab Heft 3/81 gibt „schadenprisma" für seine Leser als Loseblattsammlung Schadeninformationen heraus.

Wir hoffen, daß diese Informationen zum Thema „Schadenverhütung" eine weitere Bereicherung für Ihre Arbeit sein werden.

Die Redaktion