

Untersuchungen zur Chloridbestimmung im Beton und Durchführung eines 2-stufigen Ringversuchs

Zusammenfassung

Chloridanalysen von Beton haben eine grosse technische und wirtschaftliche Bedeutung. Auf Grund der teilweise schlechten Erfahrungen wurden ein 2-stufiger Ringversuch und zusätzliche Laboruntersuchungen durchgeführt, um daraus bessere Vorgaben für einzelne Schritte der Chloridanalyse abzuleiten und Hinweise für die notwendige Überarbeitung der seit 1990 gültigen Empfehlung SIA 162/2 „Bestimmung des Chloridgehalts in Beton“ zu gewinnen.

Im Rahmen der 1. Stufe des Ringversuchs hatten die 17 teilnehmenden Labors chloridhaltiges Probematerial von 11 Betonen (Durchmesser des Maximalkorns: 16 mm) und einen Fertigmörtel gemäss den eigenen aktuellen Arbeitsanweisungen zu analysieren. Die Vergleichsstandardabweichung und die Wiederfindungsrate waren sehr unbefriedigend. Für die 2. Stufe des Ringversuchs wurden den Labors zwei chloridhaltige Lösungen, zwei Pulver (nachträglicher Chlorideintrag über Aufsaugversuch) und drei Bohrkern (Chloridzugabe zum Anmachwasser) für die Analyse zur Verfügung gestellt. Für die Analysen wurden ergänzende Vorgaben gemacht. Die Ergebnisse der Ringversuche lassen folgende Aussagen zu:

- Nicht jede mögliche Kombination von Aufschluss- und Analyseverfahren eignet sich für den normalen Laboralltag. Die Eichung und/oder die Kalibrierung der Analysemethoden bereiten offenbar Schwierigkeiten.
- Es sind Geräte auf dem Markt, die sich für die quantitative Chloridanalyse nicht eignen.
- Die Vorgaben zur Probenvorbereitung für die 2. Stufe des Ringversuchs waren genügend.
- Die Wiederfindungsrate ist beim Aufschluss mit Salpetersäure grösser (95%) als beim Aufschluss mit Heisswasser (88%). (Anmerkung: Bei der 1. Stufe des Ringversuchs waren die Wiederfindungsraten deutlich kleiner: ca. 65% mit Heisswasser bzw. 90% mit Salpetersäure).
- Die Vergleichsstandardabweichung ist vom Chloridgehalt abhängig und nimmt bei Chloridgehalten unter 0.4 M.%/Zement stark zu.
- Die relativen Vergleichsstandardabweichungen (Vergleichsstandardabweichung bezogen auf den jeweiligen Mittelwert) lagen bei der 2. Stufe des Ringversuchs bei Chloridgehalten über 0.4 M.%/Zement - je nach Beton und Chloridgehalt - gesamthaft zwischen etwa 8 und 18%, beim Heisswasseraufschluss zwischen etwa 8 und 13%, beim Säureaufschluss zwischen etwa 11 und 17%. Die Ursachen für die etwas grösseren Streuungen beim Säureaufschluss sind unklar.
- Die Vergleichsstandardabweichung fällt grösser aus, wenn für deren Berechnung gleichzeitig die Resultate von Heisswasser- und Säureaufschlüssen verwendet werden (Wiederfindungsraten sind unterschiedlich).
- Die relativen „Wiederholstandardabweichungen“ (die Streuung der Resultate der verschiedenen Proben eines Labors wurde über die Normierung der Einzelwerte berechnet) liegen bei der 2. Stufe des Ringversuchs - je nach Beton und Chloridgehalt - gesamthaft zwischen etwa 3% und 6%, beim Heisswasseraufschluss zwischen etwa 3 und 10% und beim Säureaufschluss zwischen 5 und 14%.
- Bei der Analyse von Bohrkernen aus grundsätzlich gleichmässig chloridverseuchten Betonen muss mit leicht unterschiedlichen Chloridgehalten über die Bohrkernlänge

gerechnet werden. Bei Betonen mit einem Grösstkorn von 16 mm lagen die Unterschiede bei etwa 2 bis 3%, wenn Scheiben aus der Mitte des Bohrkerns analysiert wurden. Diese Werte liegen etwas höher, wenn auch die äussersten Schichten eines Bohrkerns analysiert werden.

Von besonderer Bedeutung ist die bereits erwähnte Feststellung, dass nicht jede Kombination von Aufschluss- und Analyseverfahren gleichermaßen geeignet ist. Mit einzelnen Analyseverfahren wurden wahrscheinlich auch unbefriedigende Resultate ermittelt, da diese z.B.

- gut ausgebildetes und erfahrenes Laborpersonals voraussetzen
- ungeeignete Geräte, die auf dem Markt erhältlich sind, verwenden
- die benötigten Eichkurven in nicht geeigneten Lösungen bestimmen (andere Ionen).

Die **Tabelle Z.1** fasst diese Erkenntnisse zusammen. Es muss an dieser Stelle aber klar betont werden, dass verschiedene Labors auch mit den in dieser Tabelle als „empfindlich“ bezeichneten Kombinationen von Aufschluss- und Analyseverfahren durchaus ganz korrekte Resultate ermitteln. Voraussetzung aber ist ein praktiziertes und zweckmässiges Qualitätsmanagementsystem und ausgebildetes, erfahrenes und routiniertes Laborpersonal, das die Schwierigkeiten der gesamten Analyse im Detail kennt.

Analyseverfahren	Aufschlussverfahren		Anmerkungen
	Heisswasser-aufschluss	Säure-aufschluss	
Titration	geeignet	geeignet	
Photometrie	(geeignet)	empfindlich	Eichkurven, Fehleranfälligkeit, Erfahrung
Ionensensitive Elektrode	empfindlich	empfindlich	Eichkurven, Erfahrung, Querempfindlichkeit
Ionenchromatografie	??	ungeeignet	Querempfindlichkeit
RFA (kein Aufschluss nötig)	geeignet		Eichkurven

Tabelle Z.1: Qualitative Bewertung der verschiedenen Aufschluss- und Analyseverfahren bei der Chloridanalyse.

Aufgefallen sind bei den Ringversuchen die höheren Streuungen beim Säure- im Vergleich zum Heisswasseraufschluss. Eventuell müssten hierzu noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden, um die Ursachen dieses Befundes abzuklären.

Die Ringversuche und die ergänzenden Untersuchungen im Labor der TFB ergaben des Weiteren folgende Erkenntnisse:

- Die grössten Fehlerquellen liegen bei der Art der Eichung und Kalibrierung der Analysemethoden und teilweise wahrscheinlich auch bei der mangelhaften Routine des Laborpersonals.
- Die gemessenen Chloridgehalte sind beim Heisswasseraufschluss deutlich unter jenen des Säureaufschlusses (Verhältnis etwa 0.9).
- Die Art des Chlorideintrages (Zugabe zum Anmachwasser, Aufsaugversuch), die Zementart, der W/Z-Wert, die Art des Salzes (CaCl_2 , NaCl) sind von untergeordneter Bedeutung.
- Eine Mahlfineinheit <0.5 mm ist in Anbetracht der übrigen Streuungen für den Heisswasser- und Säureaufschluss ausreichend.
- Beim Säureaufschluss sollte eine mittlere Säurekonzentration verwendet werden. Temperatur und Extraktionszeit sind von untergeordneter Bedeutung.

- Beim Heisswasseraufschluss ist die Extraktionszeit von untergeordneter Bedeutung.
- Die Analyse von kunststoffmodifizierten Mörteln und Betonen erfordert besondere Vorkehrungen, um sicherzustellen, dass der Gesamtchloridgehalt erfasst wird und die Streuung klein bleibt.

Das **Kap. 8** enthält einige Hinweise für die Überarbeitung der Empfehlung SIA 162/2 wie auch zur Frage des Referenzmaterials.

Die Labors sollten regelmässig an Ringversuchen teilnehmen, um die Qualität ihrer Analysen und ihr Qualitätssicherungssystem zu überprüfen und ggf zu verbessern.

Dr. F. Hunkeler, H. Ungricht und F. Deillon, TFB, Wildeg

Bericht VSS Nr. 546, Juli 2000

Der Bericht kann beim VSS, Seefeldstrasse 9, 8008 Zürich, bezogen werden.