

## **Untersuchungen zur Chloridbe- stimmung im Beton und Durchführung eines 2-stufigen Ringversuchs**

Détermination des chlorures dans le béton et organisation d'un essai  
interlaboratoire en deux étapes

TFB, Wildegg  
Technische Forschung und Beratung für Zement und Beton  
Dr. F. Hunkeler  
H. Ungricht  
F. Deillon

Forschungsauftrag 88/97 auf Antrag der  
Arbeitsgruppe Brückenforschung

Der Inhalt dieses Berichtes verpflichtet nur den (die) vom Bundesamt für Strassen beauftragten Autor(en).

Bezug: Vereinigung Schweizerischer Strassenfachleute (VSS), Seefeldstrasse 9, 8008 Zürich

Le contenu de ce rapport n'engage que l' (les) auteur(s) mandaté(s) par l'Office fédéral des routes.

Diffusion: Union des professionnels suisses de la route (VSS), Seefeldstrasse 9, 8008 Zurich

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

**Détermination des chlorures dans le béton et organisation  
d'un essai interlaboratoire en deux étapes**

**Dr. F. Hunkeler, H. Ungricht, F. Deillon  
TFB, Wildegg**

**Forschungsauftrag Nr. 88/97 auf Antrag der  
Arbeitsgruppe Brückenforschung**

**Juli 2000**

Eidgenössisches Departement für Umwelt, Verkehr, Energie  
und Kommunikation  
Bundesamt für Strassen

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

**Détermination des chlorures dans le béton et organisation  
d'un essai interlaboratoire en deux étapes**

**Dr. F. Hunkeler, H. Ungricht, F. Deillon  
TFB, Wildegg**

**Forschungsauftrag Nr. 88/97 auf Antrag der  
Arbeitsgruppe Brückenforschung**

**Juli 2000**

## Vorwort

Der vorliegende Bericht wurde auf Antrag der Arbeitsgruppe Brückenforschung im Rahmen des Forschungsauftrages 88/97 des Bundesamtes für Strassen ausgearbeitet. Die Arbeiten wurden durch die Begleitkommission A der Arbeitsgruppe Brückenforschung (Mitglieder: Dr. Martin Käser, Michel Donzel und Prof. Dr. Folker Wittmann) unter der Leitung von Paul Wüst begleitet.

Das Projekt hatte zum Ziel, einzelne Schritte der Chloridbestimmung im Beton genauer zu untersuchen und einen 2-stufigen Ringversuch durchzuführen, um eine Grundlage für die Überarbeitung der Empfehlung SIA 162/2 „Bestimmung des Chloridgehaltes in Beton“ zu schaffen.

Die Resultate des 2-stufigen Ringversuches machten eindrücklich klar, dass die Bestimmung des Chloridgehaltes im Beton keine einfache Laboranalyse ist. Die Verfahrensschritte beim Aufschluss und bei der Analyse und damit auch die Fehlermöglichkeiten sind zahlreich und vielfältig. Die Streuungen der Resultate zwischen den einzelnen Labors wie auch die teils erheblichen Streuungen innerhalb eines einzelnen Labors waren erschreckend gross. Es muss aber betont werden, dass es auch Labors gibt, die sehr zuverlässige Resultate liefern.

Die Ergebnisse des im vorliegenden Bericht beschriebenen Ringversuchs waren nicht zufriedenstellend und neuere Ringversuche in Norwegen und Dänemark ergaben ähnlich unbefriedigende Resultate. Da auf europäischer Ebene keine Norm für die Chloridanalyse von Beton in Arbeit ist, sollte die Empfehlung SIA 162/2 „Bestimmung des Chloridgehaltes in Beton“ so rasch wie möglich überarbeitet werden. Kapitel 8 enthält dazu einige Hinweise.

Auch die Auftraggeber können einen Beitrag zur Verbesserung leisten. Sie können z.B. von den beauftragten Labors klare Leistungsausweise verlangen (z.B. regelmässige Teilnahme an Ringversuchen, Abgabe der laborinternen Arbeitsanweisung, Verpflichtung zur Einhaltung dieser Arbeitsanweisung, Angaben zur Art der Qualitätssicherung, des Referenzmaterials etc.). Sie können zudem gelegentlich auch ihr eigenes Referenzmaterial mitprüfen lassen.

Im Weiteren sollte auch die schweizerische Akkreditierungsstelle dieser wichtigen Baustoffprüfung vermehrt Beachtung schenken, um die Glaubwürdigkeit der Akkreditierung zu erhalten: Es waren nämlich kaum Unterschiede zwischen akkreditierter und nicht akkreditierter Prüfung auszumachen.

Mit diesen Massnahmen soll sicher gestellt werden, dass für die Zustandsbeurteilung und Instandsetzung von Stahlbetonbauten korrekte Chloridgehalte verwendet werden. In Anbetracht der wirtschaftlichen und technischen Konsequenzen von zu hohen oder zu tiefen Chloridgehalten sollte dies für die Auftraggeber vordringlich sein. Dies muss auch ganz im Sinne von qualitätsbewussten Labors sein, geht es doch schlussendlich um das Vertrauen in die durchgeführten Prüfungen und Analysen, aber auch um das Vertrauen in die Labors selbst.

Die neben dem Ringversuch zusätzlich durchgeführten Laboruntersuchungen erlauben, einzelne Schritte des Aufschlusses und der Analyse detaillierter zu regeln. Dies ist aber nur ein erster und kleiner Schritt zu einer Verbesserung. Es hat sich nämlich gezeigt, dass einige Labors mit den von ihnen angewandten Aufschluss- und Analyseverfahren offenbar zu wenig Erfahrung haben und teilweise keine, ungeeignete oder ungenügende qualitätssichernde Massnahmen getroffen haben.

Wildegger, im Juni 2000

Die Autoren

## Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	3
Résumé	5
Summary	7
<b>1. Einleitung</b>	<b>9</b>
<b>2. Aufschluss- und Analyseverfahren bei der Chloridbestimmung gemäss Empfehlung SIA 162/2 (Ausgabe 1990)</b>	<b>10</b>
<b>3. Vorgehen</b>	<b>12</b>
3.1 Allgemeines	12
3.2 Arbeitsweisen der teilnehmenden Labors	13
3.3 Ringversuch, erste Stufe	16
3.4 Ringversuch, zweite Stufe	17
3.4.1 Probematerial	17
<b>4. Untersuchungen im Labor der TFB</b>	<b>19</b>
4.1 Chloridgehalt der verwendeten Ausgangsstoffe	19
4.2 Vergleich der Analysemethoden	20
4.3 Einfluss der Mahlfineinheit	21
4.4 Einfluss der Konzentration beim Salpetersäureaufschluss	21
4.5 Einfluss der Temperatur beim Salpetersäureaufschluss	22
4.6 Einfluss der Extraktionszeit	23
4.6.1 Aufschluss mit Salpetersäure	23
4.6.2 Aufschluss mit heissem Wasser	24
4.7 Untersuchungen zur Wiederfindungsrate	24
4.8 Beurteilung und Folgerungen für die zweite Stufe des Ringversuchs	25
<b>5. Resultate aus den Ringversuchen</b>	<b>27</b>
5.1 Resultate der ersten Stufe	27
5.1.1 Streuung über die Bohrkernlänge	27
5.1.2 Vergleich der Labors und der verschiedenen Verfahren	28
5.1.3 Wiederfindungsrate	36
5.2 Resultate der zweiten Stufe	36
5.2.1 Lösungen	37
5.2.2 Pulver und Bohrkerne	39
<b>6. Beurteilung der Resultate aus dem Ringversuch</b>	<b>51</b>
6.1 Ringversuch erste Stufe	51
6.2 Ringversuch zweite Stufe	52
<b>7. Überblick über Normen und Literaturergebnisse</b>	<b>54</b>
7.1 Normen für die Chloridanalyse	54
7.2 Einflüsse auf die gemessenen Chloridgehalte von Beton	57
7.2.1 Überblick	57
7.2.2 Wiederfindungsrate: Chloridzugabe zum Anmachwasser	61
7.2.3 Chlorideintrag über Auslagerung in chloridhaltigen Lösungen	63
7.3 Ergebnisse von Ringversuchen	63
7.4 Vergleich der verschiedenen Ringversuche	72

<b>8. Folgerungen für die Überarbeitung der Empfehlung SIA 162/2</b>	<b>75</b>
<b>9. Stellenwert von Chloridanalysen bei der Zustandserfassung und –beurteilung von Stahlbetonbauten</b>	<b>77</b>
<b>10. Literaturverzeichnis</b>	<b>78</b>
10.1 Normen, Richtlinien, Empfehlungen	78
10.2 Fachartikel	79

## **Anhänge**

**Anhang 1:** Resultate der 1. Stufe des Ringversuches

**Anhang 2:** Resultate der 2. Stufe des Ringversuches

## 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 Bohrkernes 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<sub>2</sub>, NaCl) sind von untergeordneter Bedeutung.
- Eine Mahlfeinheit <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.

## Résumé

L'importance technique et économique de la détermination de la teneur en chlorures dans le béton est grande. Suite à des expériences en partie décevantes, un essai interlaboratoire en deux étapes et des recherches complémentaires en laboratoire ont été réalisées, dans le but d'étudier les différentes phases de l'analyse et de fournir des indications pour la révision nécessaire de la recommandation SIA 162/2 « Détermination de la teneur en chlorures dans le béton », en vigueur depuis 1990.

Les 17 laboratoires participants à la première étape de l'essai interlaboratoire ont reçu des éprouvettes de 11 bétons (diamètre maximal du granulats: 16 mm) et d'un mortier prêt à l'emploi pour une détermination de la teneur en chlorures selon leurs propres modes opératoires. Les écarts types de reproductibilité et de répétabilité des résultats étaient très insatisfaisants. Pour la deuxième étape de l'essai interlaboratoire, deux solutions de chlorures, deux poudres (préparées à partir de bétons ayant absorbé une solution de chlorures) et trois éprouvettes de béton (chlorures ajoutés à l'eau de gâchage) ont été mises à disposition des laboratoires. Pour cette deuxième étape certaines recommandations pour la détermination devaient être respectées. Les résultats de l'essai interlaboratoire permettent les constatations suivantes :

- Toutes les combinaisons de méthode d'extraction et de méthode d'analyse ne sont pas adaptées aux analyses de routine. L'étalonnage et/ou la calibration des méthodes analytiques donnent apparemment des difficultés.
- Le marché offre des équipements de laboratoire qui ne sont pas adaptés à une analyse quantitative des chlorures.
- Les prescriptions de préparation des échantillons pour la deuxième phase de l'essai interlaboratoire étaient suffisantes.
- Le rendement est plus élevé avec l'extraction à l'acide nitrique (95%) qu'avec l'extraction à l'eau chaude (88%) (remarque: lors de la première phase de l'essai interlaboratoire, les rendements étaient nettement inférieurs: env. 65% pour l'extraction à l'eau chaude et env. 90% pour l'extraction à l'acide nitrique).
- L'écart type de reproductibilité dépend de la teneur en chlorures et augmente fortement pour les teneurs en chlorures inférieures à 0.4% poids/ciment.
- Lors de la deuxième étape de l'essai interlaboratoire, les écarts types de reproductibilité relatifs (exprimés en % par rapport à la moyenne) se situaient dans l'ensemble entre 8 et 18% selon le type de béton et la teneur en chlorures, pour les teneurs en chlorures supérieures à 0.4 % poids/ciment. Les extractions à l'eau chaude obtenaient des valeurs entre 8 et 13%, tandis que les extractions à l'acide conduisaient à des valeurs plus dispersées, pour l'instant inexplicables, entre 11 et 17%.
- L'écart type de reproductibilité est plus grand si son calcul se base sur l'ensemble des deux types d'extraction (les écarts types reproductibilité sont différents).
- L'écart type de répétabilité relatif (dispersion des résultats des différents échantillons d'un laboratoire calculée en normalisant les valeurs individuelles) se situait – lors de la deuxième phase de l'essai interlaboratoire – dans l'ensemble entre 3 % et 16%, selon le type de béton et la teneur en chlorures. L'extraction à l'eau chaude fournissait des valeurs entre 3 % et 10% et l'extraction à l'acide des valeurs entre 5 % et 14%.
- Lors de l'analyse des éprouvettes de béton, chargées en chlorures aussi régulièrement que possible, il fallait tenir compte d'une teneur en chlorures légèrement variable sur la longueur des carottes. Pour les bétons avec un grain maximal de 16 mm ces différences se montaient à environ 2 à 3% pour les rondelles prise au milieu de la carotte.

L'observation déjà mentionnée ci-dessus soulignant que les méthodes d'extraction et d'analyse ne se prêtent pas à toutes les combinaisons possibles est particulièrement importante. Certaines méthodes analytiques sont probablement responsables des résultats insatisfaisants car elles

- nécessitent un personnel bien formé et expérimenté

- utilisent des équipement inadaptés, disponibles sur le marché
- se basent sur des courbes d'étalonnage faites avec des solutions inadaptées (présence d'autres ions).

Le **tableau Z.1** résume ces constatations. A cet endroit il faut clairement souligner que plusieurs laboratoires ont obtenu des résultats tout à fait corrects même avec les combinaisons d'extraction et d'analyse qualifiées de sensibles dans ce tableau. Ces laboratoires doivent dans ce cas remplir les conditions suivantes: disposer d'un système de gestion de qualité adapté et d'un personnel de laboratoire ayant de la routine et de l'expérience, connaissant en détail les difficultés de l'ensemble de l'analyse.

Méthode analytique	Méthode d'extraction		Remarques
	à l'eau chaude	à l'acide	
Titration	adaptée	adaptée	
Photométrie	(adaptée)	sensible	Courbes d'étalonnage, artefacts, expérience
Electrode ionique	sensible	sensible	Courbes d'étalonnage, expérience, interférences
Chromatographie ionique	??	inadaptée	Interférences
XRF	adaptée		Courbes d'étalonnage

**Tableau Z.1:** Evaluation qualitative des différentes méthodes d'extraction et d'analyse pour la détermination des chlorures

Le fait que la dispersion des résultats de l'extraction à l'acide soit plus grande que la dispersion des résultats de l'extraction à l'eau chaude est remarquable. Des investigations supplémentaires seraient éventuellement nécessaires pour en expliquer les raisons.

Les essais interlaboratoires et les recherches complémentaires au laboratoire du TFB conduisent en outre aux conclusions suivantes :

- Les plus importantes sources d'erreur se trouvent dans l'étalonnage, dans la calibration des méthodes analytiques et en partie probablement dans le manque de routine du personnel de laboratoire.
- Les teneurs en chlorures mesurées après extraction à l'eau chaude sont nettement inférieures à celles obtenues après extraction à l'acide (rapport environ 0.9).
- Le mode de contamination en chlorures des bétons (dans l'eau de gâchage ou par absorption d'une solution de chlorures), le type de ciment, le facteur e/c, le type de sel utilisé (CaCl<sub>2</sub>, NaCl) n'ont qu'une influence de seconde importance.
- Une finesse de broyage <0.5mm est suffisante à la vue des autres dispersions tant pour l'extraction à l'eau chaude que pour l'extraction à l'acide.
- L'extraction à l'acide devrait se faire avec une concentration d'acide moyenne. La température et la durée de l'extraction n'ont qu'une faible importance.
- La durée de l'extraction à l'eau chaude a peu d'influence.
- L'analyse des mortier et bétons contenant des additifs synthétiques nécessite des mesures spécifiques afin de garantir que la totalité des chlorures soit déterminée et que la dispersion reste faible.

Le **chap. 8** contient quelques indications pour la révision de la recommandation SIA 162/2 ainsi que sur la question d'un matériau de référence.

Les laboratoires devraient participer régulièrement à des essais interlaboratoire afin de contrôler et, le cas échéant, d'améliorer leur système d'assurance de qualité.

## Summary

Chloride analysis have a great technical and economical importance. Because of partially bad experiences a 2-phase Round Robin test and additional laboratory experiments have been carried out in order to gain better provisions for the different steps of the chloride analysis and to deduce propositions for the necessary revision of the recommendation SIA 162/2 "Determination of the chloride content in concrete".

Within the 1<sup>st</sup> phase of the Round Robin test the 17 participating laboratories had to analyse according their own standard operating procedures: chloride contaminated samples of 11 sorts of concrete (maximum grain size of aggregate: 16 mm) and of one ready mix mortar. The reproducibility and detection rate (portion of the true or nominal value) were very unsatisfactory. For the 2<sup>nd</sup> phase of the Round Robin test the laboratory had two chloride containing solutions, two concrete powders (ingress of the chlorides by suction) and three concrete cores (chlorides added to the mixing water) to analyse. Additional provisions have made for the analysis. The results of the Round Robin tests can be summarised as follows:

- Not all of the possible combinations of the methods for the extraction and analysis are appropriate for the daily laboratory routine. There are obvious difficulties with the calibration of the analysis.
- Commercial instruments are on the market and in use which are not suitable for quantitative chloride analysis.
- The provisions for the preparation of the samples for the 2<sup>nd</sup> phase of the Round Robin test were sufficient.
- The detection rate is higher for the extraction with nitric acid (95%) than for the hot water extraction (88%). (Note: By the 1<sup>st</sup> phase of Round Robin test the detection rate was significantly lower: app. 65% for the hot water and 90% for the nitric acid extraction, respectively.)
- The standard deviation depends on the chloride content and increases for chloride contents below 0.4 M.%/Z (chloride content in respect to cement).
- For the 2<sup>nd</sup> phase of the Round Robin test the relative standard deviations (standard deviation related to the corresponding average value) were for chloride contents >0.4 M.%/Z – depending on type of concrete and chloride content – and for both extraction methods between app. 8 and 18%, for the hot water extraction between app. 8 and 13%, for the nitric acid extraction between app. 11 and 17%. The reasons for the larger scatter for the acid extraction are not clear.
- The standard deviation is larger if it is calculated based on the results of nitric acid and hot water extraction (detection rate is different).
- The "relative repeatability" (standard deviation of the results of the various samples determined by one single laboratory have been calculated by the normalisation of the single values) of the 2<sup>nd</sup> phase of the Round Robin test were for both extraction methods – depending on type of concrete and chloride content – between app. 3 and 16%, for the hot water extraction between app. 3 and 10%, for the nitric acid extraction between app. 5 and 14%.
- The analysis of concrete, intended to be homogeneously contaminated with chloride, might result in slightly varying chloride contents along the length of concrete cores. For a concrete with a maximum grain size of 16 mm the deviation was around 2 to 3% when the centre part of the concrete cores was analysed. The differences might be even a little bit higher when the outermost parts of concrete cores is analysed.

The above mentioned statement, that not all of the possible combinations of the methods for the extraction and analysis are equally suitable, is of special importance. With some of the methods of the analysis unsatisfactory results have been gained, since e.g.:

- they need well educated and experienced laboratory personnel
- they are carried out with inappropriate equipment available on the market

- the calibration curves necessary for the analysis are determined in inappropriate solutions (other ions).

The actual findings are summarised in **table Z.1**. It has to be pointed out here very clearly, that different laboratories got correct and sound results even with those combinations of methods of extraction and analysis which are categorised in this table as “sensitive”. A precondition is a practised and appropriate quality management system and well educated, experienced laboratory personnel, who is familiar with the difficulties of the whole analysis in all the details.

Method of analysis	Method of extraction		Remarks
	Hot water extraction	Acid-extraction	
Titration	appropriate	appropriate	
Photometry	(appropriate)	sensitive	calibration curve, susceptibility to errors, experience
Ion sensitive electrode	sensitive	sensitive	calibration curve, experience, cross sensitivity
Ion chromatography	??	inappropriate	cross sensitivity
X-ray fluorescence (no extraction necessary)	appropriate		calibration curve

**Table Z.1** Qualitative assessment of the various methods of chloride extraction and analysis.

The higher scatter of the chloride contents determined after the extraction with nitric acid compared to those determined after the extraction with hot water is remarkable. Additional investigations might be necessary in order to find out the reasons for this result.

The Round Robin test and the additional investigations in the laboratory of the TFB led further to the following conclusions:

- The most important sources of errors is related to the type of calibration needed for the analysis and – at least partly – very likely to the lack of laboratory routines of the personnel.
- The chloride contents determined after hot water extraction are significantly lower than those determined after acid extraction (ratio app. 0.9).
- The type of chloride ingress (internal: addition to the mixing water, external: by suctioning of chloride containing water), the type of cement, the water/cement ratio, the type of salt ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ) are of minor importance.
- Considering the scatter after hot water and acid extraction a fineness of the concrete powder  $<0.5$  mm is sufficient.
- For the extraction with nitric acid a medium acid concentration should be used. Temperature and extraction time is of minor importance.
- For the extraction with hot water the extraction time is of minor importance.
- The chloride analysis of polymer modified mortar and concrete needs special care to make sure that the total chloride content is determined and the scatter remains low.

**Chapter 8** contains some propositions for the revision of the recommendation SIA 162/2 as well as to the question of the appropriate reference concrete materials.

The laboratories should participate on Round Robin tests on a regular base in order to check and, eventually, to improve the quality of their analysis and the quality management system.

## 1. Einleitung

Mit Schreiben vom 25. Juni 1997 beauftragte das Bundesamt für Strassen (ASTRA) die Technische Forschung und Beratung für Zement und Beton (TFB) in Wildegg mit den folgenden Arbeiten:

- Untersuchungen zum Einfluss einzelner Schritte bei der Chloridanalyse im Labor auf den bestimmten Chloridgehalt im Beton
- Durchführung eines zweistufigen Ringversuchs mit verschiedenen Labors, welche Chloridanalysen routinemässig ausführen.

Die Bestimmung des Chloridgehaltes von Beton hat im Rahmen von Zustandsuntersuchungen und –beurteilungen wie auch von Instandsetzungen (z.B. Festlegung des Betonabtrags, elektrochemische Chloridentfernung) einen grossen technischen und wirtschaftlichen Stellenwert.

Die heute gültige Empfehlung SIA 162/2 „Bestimmung des Chloridgehalts in Beton“ wurde per 1. Dezember 1990 in Kraft gesetzt. Sie zielt darauf ab, mit der Analyse den gesamten Chloridgehalt, d. h. den Gehalt an freien und gebundenen Chloriden, zu erfassen. Der Zweck der Empfehlung ist gemäss Ziffer 011 „die Verfahren zur Bestimmung des Chloridgehaltes nachvollziehbar und die Analyseresultate verschiedener Prüfstellen vergleichbar zu machen“.

Anlass für die Erarbeitung dieser Empfehlung waren damals enorm grosse Streuungen zwischen den Analyseresultaten verschiedener Prüfstellen. Mit ihrem Erscheinen wurde ein erster, wichtiger Schritt zur Verbesserung der sehr unbefriedigenden Situation erreicht.

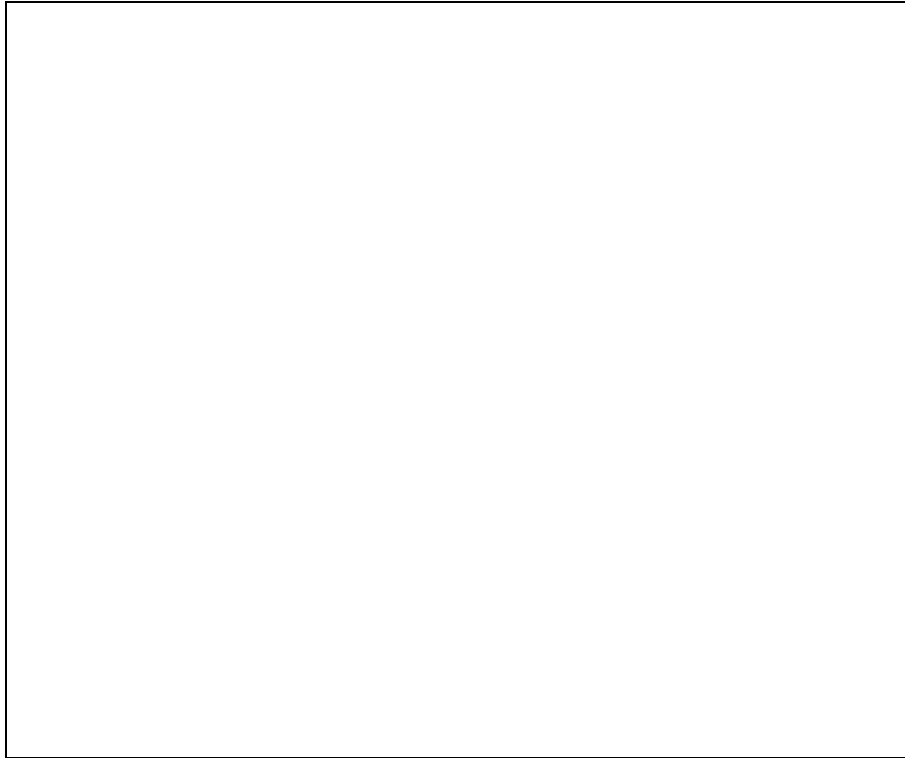
In der Zwischenzeit konnten viele Erfahrungen mit der Empfehlung gesammelt werden. Dabei zeigte es sich jedoch, dass die darin gemachten Vorgaben teilweise noch ungenügend und unvollständig sind (z. B. bzgl. der Probenaufbereitung). So ergaben die Ergebnisse eines durch das Büro für Nationalstrassen des Kantons Solothurn durchgeführten „kleinen“ Ringversuchs nicht akzeptable Unterschiede bei den Resultaten (Abweichungen bis über 50%).

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen sollen die Basis bilden für die Überarbeitung der Empfehlung SIA 162/2 „Bestimmung des Chloridgehaltes in Beton“, mit dem Ziel, die immer noch vorhandenen Streuungen zwischen den Resultaten verschiedener Labors gegenüber heute deutlich zu reduzieren.

Ein weiteres Ziel ist die Herstellung eines reproduzierbaren „Standardmaterials“, welches den Prüfstellen für die Eigenüberwachung ihrer Chloridanalysen als Referenz dienen kann.

## 2. Aufschluss- und Analyseverfahren bei der Chloridbestimmung gemäss Empfehlung SIA 162/2 (Ausgabe 1990)

**Bild 2.1** zeigt das Ablaufschema einer Chloridanalyse gemäss der heute gültigen Empfehlung, Abschnitt 1 2. Daraus gehen die grundsätzlich möglichen Aufschluss- und Analysemethoden hervor.



**Bild 2.1** Übersicht über die Aufschluss- und Analyseverfahren gemäss SIA 162/2 „Bestimmung des Chloridgehalts im Beton“ (Ausgabe 1990).

Die Aufschluss- und Analysemethoden sind frei wählbar. Dabei ist allerdings zu beachten, dass nur mit heissem Wasser aufgeschlossen werden darf, falls mit Ionenchromatographie analysiert wird und, dass für die Analyse mit Röntgenfluoreszenz kein Aufschluss nötig ist.

Zu den einzelnen Arbeitsschritten gibt die Empfehlung folgende, einzuhaltende Vorgaben:

### **Probenvorbereitung**

- Trocknen bis zur Massenkonstanz, bei  $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$
- Angaben zur Mahlfineinheit fehlen

### **Aufschlussverfahren**

**Tabelle 2.1** gibt eine Übersicht über die Vorgaben der Empfehlung SIA 162/2 zu den verschiedenen Aufschlussmethoden. Die aufgeführten Verfahren werden als gleichwertig beurteilt (letzte Spalte der Tabelle). Keine Angaben werden gemacht zur Konzentration der zu verwendenden Salpetersäure.

Aufschlussverfahren mit Kaltwasser oder Alkohol werden nicht empfohlen.

	Probenmenge [g]	Zeit	Temperatur	Diverses	Aufgeschlossene Chloride
<b>Salpetersäure, kalt</b>	≥ 1	kurz aufrühren	Raumtemperatur		85-90%
<b>Salpetersäure, heiss</b>	≥ 2	ca. 13 Minuten	Erhitzen (ohne Kochen)	Mit Ammoniak auf pH 5 neutralisieren	≥ 90%
<b>Wasser, heiss</b>	≥ 10	ca. 10 Minuten	Erhitzen bis Siedepunkt	auf pH 5 neutralisieren	85-90%
<b>Wasser, heiss (Soxhlet)</b>	20 bis 25	24 Stunden	Siedepunkt	auf pH 5 neutralisieren	≥ 90%

Tabelle 2.1: Vorgaben der Empfehlung SIA 162/2 zu den Aufschlussverfahren.

### Analyseverfahren

In **Tabelle 2.2** sind die in der Empfehlung SIA 162/2 vorgesehenen Analysemethoden zusammengestellt. Die Resultate aus den Verfahren, welche einen vorgängigen Aufschluss bedingen, werden gleichwertig beurteilt. Nur orientierende Werte können mit den halbquantitativen Verfahren erwartet werden. Diese sind vor allem geeignet für die sofortige Analyse von Bohrmehl auf der Baustelle. Der Gesamtchloridgehalt, inkl. Chloride im Zuschlag, der Probe wird bestimmt mit der Röntgenfluoreszenz, welche keinen vorgängigen Aufschluss benötigt.

	Prinzip des Verfahrens	Beurteilung
<b>Titration</b>	Das Chlorid wird als schwerlösliches Silberchlorid vollständig ausgefällt. Über die dazu notwendige Menge von Nitratlösung wird der Chloridgehalt berechnet. Der Endpunkt der Titration wird optisch (Farbindikatoren oder Photometer) oder elektrochemisch (potentiometrische Titration) bestimmt.	Bei gleichem Aufschluss gleichwertige Resultate
<b>Ionensensitive Elektrode</b>	Der Chloridgehalt wird über das elektrochemische Potenzial der Elektrode mittels Eichkurven bestimmt.	
<b>Ionenchromatographie</b>	Die Methode basiert auf einem Anionenaustausch. Die Konzentration des betreffenden Anions im Aufschluss wird basierend auf Eichkurven bestimmt	
<b>Photometrie</b>	Die chloridhaltige Lösung wird umgesetzt und die Lichtabsorption des Umsetzungsproduktes gemessen. Die Konzentration der Lösung wird über Eichkurven bestimmt.	
<b>Halbquantitative Verfahren</b>	Bestimmung des Chloridgehaltes mittels Teststreifen oder -stäben	Brauchbar für orientierende Werte
<b>Röntgenfluoreszenz</b>	Der Chloridgehalt wird direkt an der gemahlene Probe mittels Kalibrationskurven oder mittels Referenzmessung mit einem anderen Verfahren bestimmt.	Gesamtchloridgehalt (inkl. Zuschlag) wird bestimmt.

Tabelle 2.2: Analyseverfahren, gemäss der Empfehlung SIA 162/2.



### 3. Vorgehen

#### 3.1 Allgemeines

Die Durchführung des 2-stufigen Ringversuchs umfasste folgende Schritte:

- In einer Umfrage wurden 31 Prüfstellen angefragt, ob sie Interesse an einer Teilnahme am Ringversuch hätten.
- Durchführung der ersten Stufe des Ringversuchs: Von den am Versuch teilnehmenden Prüfinstituten wurden 12 Betone mit unterschiedlichem Chloridgehalt gemäss deren eigenen Arbeitsanweisungen analysiert.
- Parallel dazu wurden im Labor der TFB zu einzelnen Verfahrensschritten (Mahlfeinheit, Temperatur, Dauer der Extraktion etc.) detaillierte Untersuchungen durchgeführt.
- Auswertung der Analyseresultate der ersten Stufe des Ringversuchs und Evaluation des Einflusses der einzelnen Verfahrensschritte.
- Durchführung der zweiten Stufe des Ringversuchs: Für die Durchführung der Analysen wurden zu einzelnen Verfahrensschritten Vorgaben gemacht.
- Auswertung der Analyseresultate der zweiten Stufe des Ringversuchs
- Beurteilung sämtlicher Resultate und Formulierung von Vorschlägen für die Überarbeitung der Empfehlung SIA 162/2.

Die teilnehmenden Labors hatten folgende Bedingungen zu erfüllen:

- Beteiligung an **beiden** Stufen des Ringversuchs.
- Übernahme der eigenen Kosten für die Analysen beider Stufen des Ringversuchs (geschätzte Kosten ca. Fr. 4000.--).
- Verpflichtung zur offenen Information, insbesondere mussten die Arbeitsanweisungen für die Chloridgehaltbestimmung zur Verfügung gestellt werden.

Als Gegenleistung wurden die teilnehmenden Labors unter Wahrung der Vertraulichkeit über die Ergebnisse laufend informiert und zur Verbesserung ihrer Analysen vom Labor der TFB beraten.

Von den 31 angeschriebenen Labors haben sich 19 zur Teilnahme am Ringversuch bereit erklärt, 17 davon haben die erste Stufe und 16 auch die zweite Stufe des Ringversuchs absolviert (exkl. die TFB). In **Tabelle 3.1** sind die teilnehmenden Labors zusammengestellt.

In den meisten der teilnehmenden Labors ist die Durchführung von Chloridanalysen akkreditiert.

Labor	1. Stufe	2. Stufe
CorrTech, ETH, Zürich	X	X
EMPA, Anorganische Analytik, Dübendorf	X	X
ERTEC SA, Le Mont-sur-Lausanne	X	X
eub, Prüflabor für Erdbau Umwelt und Baustoffe, Bern	X	X
Geotest AG, Zollikofen	X	X
„Holderbank“ Management und Beratung AG, Holderbank	X	X
IMP Bautest AG, Gunzgen	X	X
Kaufmann Richard & Co., Basel	X	X
LPM AG, Beinwil am See	X	X
Mattec, Bau- und Materialtechnik, Lenzburg	X	X
Sika AG, Diagnostic Center, Zürich	X	X
Steiger F., Beratender Ingenieur + Erdbaulabor, Chur	X	X
Tecnotest AG, Rüslikon	X	X
TFB, Wildegg	X	X
Versuchsstollen Hagerbach AG, Sargans	X	X
Wolfseher + Partner AG, Adliswil	X	
ZH Winterthur, Departement für Chemie, Winterthur	X	X
Zschokke SA, Laboratoire de la construction, Aire	X	X

**Tabelle 3.1:** Zusammenstellung der teilnehmenden Labors.

### 3.2 Arbeitsweisen der teilnehmenden Labors

Von den teilnehmenden Labors wurden uns die gültigen Arbeitsanweisungen zur Verfügung gestellt. In der **Tabelle 3.2** sind die Vorgaben für einzelne Parameter, die in der Empfehlung festgelegt sind oder zu welchen weitergehende Untersuchungen durchgeführt wurden, zusammengestellt.

**Tabelle 3.2** zeigt, dass standardmässig folgende Aufschluss- bzw. Analyseverfahren angewendet werden (2 Labors verwenden jeweils mehrere Verfahren standardmässig):

#### Aufschlussverfahren:

Wasser, heiss	10 Labors
Salpetersäure, kalt	7 Labors
Salpetersäure, heiss	2 Labors
Kein Aufschluss nötig	2 Labors

#### Analyseverfahren:

Ionensensitive Elektrode	4 Labors
Photometrisch	7 Labors (4 davon arbeiten mit Dr. Lange)
Titration	4 Labors (3 potentiometrisch, 1 mercurimetrisch)
Ionenchromatographie	1 Labor
Röntgenfluoreszenz	2 Labors (kein Aufschluss nötig)

Grosse Unterschiede bei den Arbeitsweisen sind bei der Probenvorbereitung (Trocknung der Probe und Mahlfeinheit sowie deren Kontrolle und der Homogenisierung der Probe) wie auch beim Aufschluss feststellbar. Bei gleichem Aufschluss unterscheiden sich Lösungsmenge, Konzentration und Aufschlusszeit beträchtlich. Unklar bleibt oft, ob der pH-Wert des Aufschlusses kontrolliert und auf 5 eingestellt wird.

Labor Nr.	Vorbereitung				Aufschluss						Analyseverfahren
	Trocknen	Mahlfeinheit [mm]	Kontrolle	Homogenisierung	Verfahren	Probenmenge [g] *)	Konzentration/Menge	Temperatur	Zeit	Neutralisieren	
1 (1.Stufe)	105°C	0.063			Kein Aufschluss						Röntgenfluoreszenz
1 (2.Stufe)	105°C	0.063			Salpetersäure heiss	5 ( $\geq 2$ )	30%, 25ml	Sieden	1 Minute	ja	Potentiometrische Titration
5	55°C	0.2		gut durchmischen	Wasser, heiss	7 bis 15 ( $\geq 10$ )	100-150ml	20°C Sieden	Je 5 Minuten	ja (pH < 8.5)	Photometrie
6	ja				Wasser, heiss	15 ( $\geq 10$ )	150 + 100 ml	Sieden	kurz	ja	Potentiometrische Titration
7		0.125 (Hammer)			Salpetersäure, kalt	2 ( $\geq 1$ )	25 ml	20°C	10 Minuten		Photometrie (Dr. Lange)
8	105°C/12 h				Wasser, heiss	10 ( $\geq 10$ )	100 ml	Sieden	$\geq 10$ Minuten		Photometrie
10	105°C über Nacht			gut durchmischen	Salpetersäure, kalt	2 ( $\geq 1$ )	25 ml	20°C	15 Minuten		Photometrie (Dr. Lange)
11	105°C/24 h	1.0			Salpetersäure, kalt	2 ( $\geq 1$ )	ca. 10% 50-60 ml	20°C	$\geq 5$ Minuten		Ionensensitive Elektrode
13	105°C	0.5			Wasser, heiss	15 bis 20 ( $\geq 10$ )	50-60 ml	91°C	8 Stunden		Potentiometrische Titration
14	110°C	0.01		ja	Salpetersäure, kalt	2 ( $\geq 1$ )	18%, 30ml	20°C	ca. 10 Std.		Photometrie (Dr. Lange)
17	80°C/1 h				Salpetersäure, kalt	1 ( $\geq 1$ )	38%, 50ml	20°C	sofort		Ionensensitive Elektrode
18	105°C/24 h	0.09	ja		Salpetersäure, kalt	1 ( $\geq 1$ )	ca. 10% 50 ml	20°C	10 Minuten		Ionensensitive Elektrode
20	100°C über Nacht			gut durchmischen	Wasser, heiss	10 ( $\geq 10$ )	100 + 50 ml	Sieden	2 * 10 Minuten		Ionenchromatographie
21	105°C				Salpetersäure, kalt	2 ( $\geq 1$ )	18%, 25ml	20°C	1 Stunde		Photometrie (Dr. Lange)
26	105°C bis Massenkonstanz	0.1	ja	ja	Wasser, heiss	10 ( $\geq 10$ )	200 ml	80°C	1 Stunde	ja	Titration, mercurimetrisch

**Tabelle 3.2:** Zusammenstellung der verschiedenen Parameter zum Aufschluss der Chloride gemäss den zur Verfügung gestellten Arbeitsanweisungen und der angewendeten Analyseverfahren.

\*) *kursiv* in Klammern sind die Vorgaben der Empfehlung SIA 162/2 ergänzt.

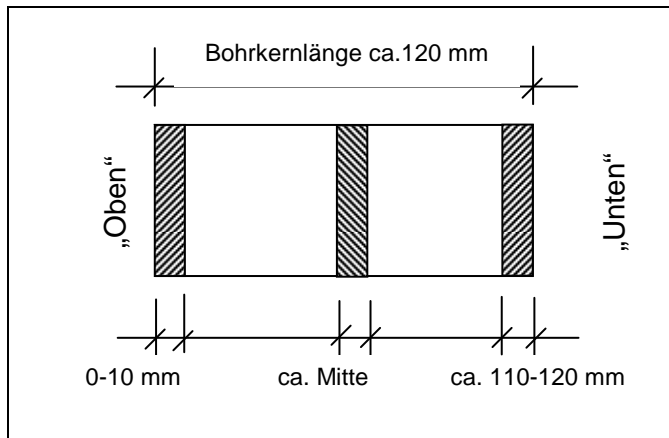
Labor Nr.	Vorbereitung				Aufschluss						Analyseverfahren
	Trocknen	Mahlfeinheit [mm]	Kontrolle	Homogenisierung	Verfahren	Probenmenge [g] *)	Konzentration/Menge	Temperatur	Zeit	Neutralisieren	
27	110°C/24 h				Wasser, heiss	10 ( $\geq 10$ )	40-50 ml	110°C	6 Stunden		Photometrie
28	105°C/6 h	0.5	ja		Wasser, heiss	15 ( $\geq 10$ )	150 + 100 ml	Sieden	2 * 10 Minuten	ja	Ionensensitive Elektrode
29					Wasser, heiss	10 ( $\geq 10$ )	100 + 100 ml	Sieden	2 * 5 Minuten	ja	Potentiometrische Titration
32	105°C bis Massenkonzanz	0.5	ja	ja	Kein Aufschluss						Röntgenfluoreszenz
33	105°C bis Massenkonzanz	0.5	ja	ja	Salpetersäure heiss	3 ( $\geq 2$ )	ca. 10% 60 ml	20°C < Sdpkt.	10 Minuten 3 Minuten	ja	Photometrie
34	105°C bis Massenkonzanz	0.5	ja	ja	Wasser, heiss	$\geq 10$ ( $\geq 10$ )	100 + 100 ml	Sieden	2 * kurz	ja	Photometrie

**Tabelle 3.2, Fortsetzung:** Zusammenstellung der verschiedenen Parameter zum Aufschluss der Chloride gemäss den zur Verfügung gestellten Arbeitsanweisungen und der angewendeten Analyseverfahren.

\*) *kursiv* in Klammern sind die Vorgaben der Empfehlung SIA 162/2 ergänzt.

### 3.3 Ringversuch, erste Stufe

In der ersten Stufe des Ringversuches wurden 12 Bohrkern zur Analyse des Chloridgehaltes an die Labors verschickt. Von den Bohrkernen mussten jeweils im Minimum drei Scheiben analysiert werden: Je eine Scheibe aus dem oberen und aus dem unteren Bereich sowie eine Scheibe aus der Bohrkernmitte (**Bild 3.1**). In der ersten Stufe sollten die verschiedenen Labors gemäss ihren eigenen, uns zur Verfügung gestellten Arbeitsanweisungen arbeiten.



**Bild 3.1:** Probematerial für die erste Stufe des Ringversuchs.

Die 12 Betonmischungen mit unterschiedlichem Chloridgehalt wurden im Labor, unter Beigabe von  $\text{CaCl}_2$  zum Anmachwasser, hergestellt. Rund 28 Tage nach der Herstellung der Prismen ( $120 \times 120 \times 360$  mm) wurden die Bohrkern gebohrt und an die Labors verschickt.

Die Mischungen wiesen mit einer Ausnahme (Verwendung eines Fertigmörtels) einen Grösstkorndurchmesser von 16 mm auf. Um den Einfluss der Betonqualität und der Zementsorte auf die Analyseresultate zu erfassen, wurden die Betone mit verschiedenen Zementen und W/Z-Werten verwendet. **Tabelle 3.3** gibt eine Übersicht über die Betonsorten der ersten Stufe des Ringversuchs. Der Chloridgehalt des Zementes wurde in der Berechnung des Gesamtchloridgehaltes (Soll-Wert) berücksichtigt (siehe **Kapitel 4.1**).

Mischung Nr.	Zementsorte	W/Z-Wert	Dichte [ $\text{kg/m}^3$ ]	Luftporengehalt [%]	Chloridgehalt [M%/Z]
1	CEM I 42.5	0.5	2435	1.4	0.02
2	CEM I 42.5	0.5	2435	1.5	0.22
3	CEM I 42.5	0.5	2423	1.4	0.51
4	CEM I 42.5	0.5	2417	1.6	1.49
5	CEM I 42.5	0.5	2416	1.8	2.96
6	CEM I 42.5	0.4	2468	1.5	0.48
7	CEM I 42.5	0.6	2387	1.3	0.54
8	CEM I 42.5 HS	0.5	2442	1.5	0.62
9	CEM II 32.5 A-L	0.5	2425	1.0	0.70
10	CEM III/C 32.5	0.5	2414	1.4	1.26
11	CEM II 52.5 A-D	0.5	2403	1.6	0.42
12	Sikafloor-83 EpoCem				0.90

**Tabelle 3.3:** Betonsorten der ersten Stufe des Ringversuchs. Chloridzugabe zum Anmachwasser.

### 3.4 Ringversuch, zweite Stufe

Die zweite Stufe des Ringversuchs wurde auf Grund der Ergebnisse der ersten Stufe sowie auf Grund der Resultate der zusätzlichen Laboruntersuchungen in der TFB durchgeführt. Folgende Erkenntnisse flossen ein (**siehe auch Kapitel 4.8 und 5.1**):

- Zementart, Zusatzstoffe, Zusatzmittel und W/Z-Wert haben nur einen geringfügigen Einfluss auf die Analyseresultate
- Die Wiederfindungsrate ist bei Betonen, bei denen die Chloride dem Anmachwasser zugegeben wurden, deutlich unter 100%.
- Die enormen Streuungen der ersten Stufe zeigen den Bedarf für genauere Vorgaben für den Aufschluss wie auch für die Analyseverfahren.

Deshalb wurden für die zweite Stufe des Ringversuchs das Probematerial verbessert und einzelne Arbeitsschritte genauer spezifiziert (**Kapitel 4.8**). Der Chloridgehalt des Zementes wurde in der Berechnung des Gesamtchloridgehaltes (Soll-Wert) berücksichtigt (**siehe Kapitel 4.1**).

#### 3.4.1 Probematerial

Zur Überprüfung der Aufschlussverfahren wurden zwei bereits auf 0.5 mm gemahlene, homogenisierte Proben abgegeben. Zur Herstellung dieser „Standardproben“ wurden chloridfreie, vollständig getrocknete Bohrkerne (4 Tage bei 105°C) auf ihrer Mantelfläche mit Kunststoff beschichtet. Die beiden Stirnflächen blieben unbeschichtet. In einem geschlossenen Behälter wurden dann die Bohrkerne in einem Aufsaugversuch 4 Tage lang 5 mm tief in eine chloridhaltige Lösung eingetaucht. Es wurde darauf geachtet, dass die Wasserfront nicht bis zur luftseitigen Bohrkernoberfläche vordringen konnte. Die Proben wurden vorher und nachher gewogen und aus der aufgesogenen Chloridlösung wurden der Gesamtchloridgehalt des Bohrkerne und daraus der Sollwert bestimmt. Die Bohrkerne wurden anschliessend getrocknet, die Kunststoffumhüllung entfernt, gebrochen, auf 0.5 mm Korngrösse gemahlen, homogenisiert und an die verschiedenen Labors verteilt. Die Chloridgehalte der beiden abgegebenen Pulver betragen 0.42 (Nr. 9) bzw. 0.759 (Nr. 8) M% bzgl. Zement.

Schliesslich wurden wie bei der ersten Stufe drei Bohrkerne mit unterschiedlichem Chloridgehalt abgegeben (**Tabelle 3.4**). Bei der Mischung 14 wurde  $\text{CaCl}_2$ , bei den Mischungen 17 und 18 NaCl zugegeben.

Zur Überprüfung des Analyseverfahrens dienten zwei, im Labor hergestellte, chloridhaltige Lösungen („Aufschlüsse“, **Tabelle 3.5**).

Mischung Nr.	Zementsorte	W/Z-Wert	Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Luftporengehalt [%]	Chloridgehalt [M%/Z]
14 (CaCl <sub>2</sub> )	CEM I 42.5	0.5	2407	1.0	0.53
17 (NaCl)	CEM I 42.5	0.5	2419	1.0	0.53
18 (NaCl)	CEM I 42.5	0.5	2426	0.9	1.52

**Tabelle 3.4:** Betonsorten der zweiten Stufe des Ringversuchs. Chloridzugabe zum Anmachwasser.

	Lösung 5	Lösung 6
pH-Wert	11.8	3.3
Chloridgehalt [ppm]	10	25
Andere Salze	keine	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O, NH <sub>4</sub> OH

**Tabelle 3.5:** In der zweiten Stufe des Ringversuchs abgegebene, chloridhaltige Lösungen.

## 4. Untersuchungen im Labor der TFB

In der TFB wurden vorgängig bzw. parallel zur Durchführung der ersten Stufe des Ringversuchs Untersuchungen zu folgenden Aspekten durchgeführt:

- Chloridgehalt der verwendeten Ausgangsstoffe
- Analysemethode
- Mahlfeinheit
- Säurekonzentration beim Säureaufschluss
- Temperatur beim Säureaufschluss
- Extraktionszeit für den Aufschluss mit Säure und mit heissem Wasser

Für die Vorversuche wurden zwei Betone verwendet: **Probe C2** war ca. 2 Jahre alt und wurde mit Zugabe von  $\text{CaCl}_2$  zum Anmachwasser hergestellt. Sie enthielt 0.214% Chlorid bezogen auf die Betonmasse (1.712 M%/Zement). **Probe 14** war bei den Untersuchungen rund einen Monat alt und enthielt 0.065% Chlorid bezogen auf die Betonmasse (0.52 M%/Zement; Zugabe von  $\text{CaCl}_2$  zum Anmachwasser). Mit Ausnahme der Untersuchungen zur Mahlfeinheit wurden die Proben immer auf  $< 0.5$  mm gemahlen und homogenisiert.

Die in der TFB standardmässig durchgeführten Aufschlüsse mit heisser Salpetersäure bzw. mit heissem Wasser wurden als Basis für die verschiedenen Parameteruntersuchungen benutzt. Für die Vorversuche wurde jeweils der interessierende Parameter variiert.

### ***Aufschluss mit Salpetersäure (TFB, SOP 3021)***

- 3 g Pulver mit 20 ml  $\text{HNO}_3$  (32.5%) versetzen und mindestens 10 Minuten rühren
- Zugabe von 40 ml heissem, destilliertem Wasser und ohne zu kochen 3 Minuten erhitzen
- Abkühlen und mit  $\text{NH}_3$  auf pH 5 einstellen
- In einen 200 ml-Messkolben filtrieren und Rückstand mit heissem Wasser nachwaschen
- Filtrat im Messkolben abkühlen lassen und diesen mit Wasser auf 200 ml auffüllen

### ***Aufschluss mit heissem Wasser (TFB, SOP 3022)***

- Mindestens 10 g Pulver werden mit mindestens 100 ml Wasser versetzt
- Unter häufigem Rühren bis zum Siedepunkt erhitzen
- Kurz stehen lassen, dann die klare, überstehende Lösung in Messkolben abfiltrieren
- Vorgang mit dem Rückstand und weiteren 100 ml Wasser wiederholen (über denselben Filter filtrieren); den Filter kurz mit Wasser spülen
- pH-Wert des Filtrates mit Salpetersäure auf 5 einstellen
- Messkolben mit Wasser auf 250 ml auffüllen

Wo nicht anders vermerkt, wurde der Chloridgehalt photometrisch bestimmt.

## 4.1 Chloridgehalt der verwendeten Ausgangsstoffe

Die verschiedenen, bei der Herstellung der Versuchsbetone verwendeten Ausgangsstoffe wurden titrimetrisch nach SIA 215.001 analysiert. In **Tabelle 4.1** sind die Resultate zusammengestellt. Bei beiden Stufen des Ringversuchs wurde bei der Berechnung der Sollwerte der Chloridgehalt des Zementes, welcher in vorgängigen Versuchen ermittelt wurde, berücksichtigt.

Für den vorhandenen, gut gewaschenen Zuschlag hoher Qualität ist der Chloridgehalt kleiner als 0.005 M%. Da der genaue Wert nicht bestimmt wurde, wurde der Chloridgehalt des Zuschlags für die Bestimmung der Sollwerte nicht berücksichtigt.



Ausgangsstoff	Chloridgehalt	Einheit
CEM I 42.5	0.02	% bzgl. Gesamtmasse
CEM I 42.5 HS	0.03	% bzgl. Gesamtmasse
CEM II 32.5 A-L	0.01	% bzgl. Gesamtmasse
CEM II 52.5 A-D	0.03	% bzgl. Gesamtmasse
CEM III C 32.5	0.36	% bzgl. Gesamtmasse
Sikament 10 Top	0.01	% bzgl. Gesamtmasse
Destilliertes Wasser	< 0.2	ppm
Leitungswasser	20	ppm
Zuschlag, 0 - 4 mm	< 0.005	% bzgl. Gesamtmasse
Zuschlag, 4 - 8 mm	< 0.005	% bzgl. Gesamtmasse
Zuschlag, 8 - 16 mm	< 0.005	% bzgl. Gesamtmasse

Tabelle 4.1: Chloridgehalt der Ausgangsstoffe.

## 4.2 Vergleich der Analysemethoden

Für verschiedene Konzentrationen der Salpetersäure (im Übrigen wurde der Aufschluss gemäss TFB, SOP 3021 durchgeführt) wurden die Chloridgehalte der Betone C2 und 14 mit Titration und Photometrie bestimmt und mit den Resultaten der Röntgenfluoreszenzanalyse verglichen (Tabelle 4.2).

		Chloridgehalt [M% bzgl. Beton]					
		Betonprobe C2 (Soll-Wert: 0.214)			Betonprobe 14 (Soll-Wert: 0.065)		
		Titration	Photometrie	RFA	Titration	Photometrie	RFA
Aufschluss mit HNO <sub>3</sub>	35%	0.211	0.211		0.077	0.079	
	25%	0.199	0.202		0.076	0.075	
	15%	0.201	0.205		0.074	0.076	
	10%	0.203	0.208		0.072	0.077	
Mittelwert (% des Sollwertes)		0.203 (95%)	0.206 (96%)		0.075 (115%)	0.077 (118%)	
Standardabweichung (% des MW)		0.005 (2.7%)	0.004 (1.9%)		0.002 (2.9%)	0.002 (2.2%)	
Kein Aufschluss notwendig				0.194			0.077
				0.200			0.078
		Mittelwert (% des Sollwertes)		0.197 (92%)			0.078 (119%)

Tabelle 4.2: Vergleich der Resultate verschiedener Analysemethoden bei gleichem Säureaufschluss. Die RFA wurde mit dem Salpetersäureaufschluss kalibriert.

Für die Probe mit dem kleinen Chloridgehalt (Probe 14) resultieren generell zu hohe Werte (vermutlich ist dies auf die Art der Kalibrierung zurückzuführen). Die zur Anwendung gelangten Analysemethoden können trotzdem als gleichwertig betrachtet werden, da die Mittelwerte vergleichbar und die Streuungen sehr ähnlich und gering sind.

### 4.3 Einfluss der Mahlfineinheit

Der Einfluss der Mahlfineinheit auf die Resultate wurde für verschiedene Aufschluss- und Analysemethoden untersucht. Dazu wurde die Mahlfineinheit variiert: < 0.1, < 0.5 und < 1.0 mm (**Tabelle 4.3**).

Analyse- methode	Aufschluss / Pro- benvorbereitung	Chloridgehalt [M% bzgl. Beton]					
		Betonprobe C2 (Sollwert 0.214)			Betonprobe 14 (Sollwert 0.065)		
		Mahlfineinheit					
		< 0.1 mm	< 0.5 mm	< 1.0 mm	< 0.1 mm	< 0.5 mm	< 1.0 mm
Photometrie	Wasser, heiss (SOP 3022)	0.176	0.165	0.166	0.053	0.056	0.057
	Salpetersäure, heiss (SOP 3021)	0.214	0.209	0.207	0.073	0.078	0.084
Ionenchromatographie	Soxhlet	0.193	0.175	0.172	0.055	0.064	0.072
Röntgenfluoreszenz	(SOP 3020)	0.201	0.193	*)	0.065	0.067	0.071

**Tabelle 4.3:** Einfluss der Mahlfineinheit auf den Mittelwert des Chloridgehaltes.

\*) bei Korngrössen um 1 mm zerspringen die Perlen und können nicht mehr gemessen werden.

Die Resultate der **Tabelle 4.3** lassen folgende Tendenzen erkennen:

- Der Aufschluss mit Heisswasser oder mit dem Soxhlet ergeben eher kleinere Chloridgehalte als mit dem Säureaufschluss.
- Bei der **Probe C2** (hoher Chloridgehalt) nimmt der gemessene Chloridgehalt mit abnehmender Mahlfineinheit deutlich zu. Dies gilt vorab für den Aufschluss mit heissem Wasser oder mit dem Soxhlet.
- Bei der **Probe 14** (niedriger Chloridgehalt) ist eine gegenläufige Tendenz zu beobachten. Dass eher zu hohe Chloridgehalte bestimmt werden, ist vermutlich auf die Schwierigkeiten bzw. Ungenauigkeiten bei der Kalibrierung im Bereich von tiefen Chloridgehalten zurückzuführen.

### 4.4 Einfluss der Konzentration beim Salpetersäureaufschluss

Für verschiedene Salpetersäurekonzentrationen wurde der Chloridgehalt der beiden Betone bestimmt. In **Tabelle 4.4** sind die Resultate zusammengefasst. Daraus geht hervor, dass die heisse Salpetersäure bei der **Probe C2** (hoher Chloridgehalt) etwas mehr Chloride löst als die kalte. Diese Tendenz ist bei der **Probe 14** (tiefer Chloridgehalt) nicht ersichtlich.

Für die Berechnung der Mittelwerte und der dazugehörigen Standardabweichungen wurden die mit der 65% HNO<sub>3</sub>-Lösung aufgeschlossenen Resultate nicht berücksichtigt. Man kann annehmen, dass bei dieser hohen Konzentration zu wenig Wasser zur Verfügung steht. In der **Tabelle 4.5** sind die Werte zusammengestellt. Es sind Streuungen von ca. 1 bis 4.4 % feststellbar, die tendenziell für die kalten Aufschlüsse grösser sind. Wird mit einer Säurekonzentration von ca. 10 bis 50% gearbeitet, können die Streuungen sehr gering gehalten werden.

Die Resultate zeigen, dass sich die Salpetersäurekonzentration in einem mittleren Bereich bewegen sollte. Ob mit kalter oder heisser Säure gearbeitet wird, hat keinen sehr grossen Einfluss auf die Resultate (siehe auch **Kapitel 4.5**).

Salpetersäurekonzentration	Chloridgehalt [M% bzgl. Beton]					
	Betonprobe C2 (Sollwert 0.214)			Betonprobe 14 (Sollwert 0.065)		
	heiss		kalt	heiss		kalt
	Titration	Photometrie	Photometrie	Titration	Photometrie	Photometrie
(65%)			(0.161)			(0.084)
50%			0.193			0.078
35%	0.211	0.211		0.077	0.079	
32.5%			0.195			0.077
25%	0.199	0.202		0.076	0.075	
20%			0.198			0.079
15%	0.201	0.205		0.074	0.076	
10%	0.203	0.208	0.196	0.072	0.077	0.073
5%	0.194	0.211		0.068	0.071	

**Tabelle 4.4:** Einfluss der Konzentration der verwendeten Salpetersäure auf den bestimmten Mittelwert der Chloridgehalte.

Probe Nr. (Sollwert)	Alle Werte (heisse und kalte Aufschlüsse)			Heisse Aufschlüsse			Kalte Aufschlüsse		
	Mittelwert (% vom Sollwert)	Standardabweichung		Mittelwert (% vom Sollwert)	Standardabweichung		Mittelwert (% vom Sollwert)	Standardabweichung	
		absolut	% vom Mittelw.		absolut	% vom Mittelw.		absolut	% vom Mittelw.
<b>C2</b> (0.214)	0.202 (94.4)	0.0065	3.2	0.204 (96.7)	0.0058	2.8	0.196 (91.4)	0.0021	1.1
<b>14</b> (0.065)	0.075 (115.6)	0.0032	4.3	0.075 (121.0)	0.0033	4.4	0.077 (118.1)	0.0026	3.4

**Tabelle 4.5:** Mittelwerte und Standardabweichungen aus den Versuchen mit verschiedenen Säurekonzentrationen.

#### 4.5 Einfluss der Temperatur beim Salpetersäureaufschluss

Für die Untersuchung des Einflusses der Temperatur der Salpetersäure wurde grundsätzlich gemäss SOP 3021 verfahren, wobei aber die Temperatur variiert wurde. Die Resultate sind in der **Tabelle 4.6** zusammengestellt.

Die Temperatur scheint keinen sehr grossen Einfluss zu haben. Bei höheren Temperaturen (95 °C bzw. kochen) steigt die Gefahr, dass Chloride in folge der Bildung von Chlorgas ( $\text{Cl}_2$ ) verloren gehen und so ein zu geringer Chloridgehalt bestimmt wird.

Temperatur	Chloridgehalt [M% bzgl. Beton]			
	Betonprobe C2 (Sollwert 0.214)		Betonprobe 14 (Sollwert 0.065)	
	Titration	Photometrie	Titration	Photometrie
20 °C	0.196	0.180	0.079	0.076
40 °C	0.198	0.182	0.079	0.073
60 °C	0.205	0.203	0.074	0.071
80 °C	0.198	0.200	0.070	0.067
95 °C	0.191	0.195	0.070	0.070
kochen	0.190	0.195	0.069	0.065
<b>Mittelwert</b> (% vom Sollwert)	0.196 (91.6%)	0.192 (89.7%)	0.073 (112.3%)	0.070 (107.7%)
<b>Standard- abweichung</b> (% vom Mittelwert)	0.005 (2.8%)	0.009 (4.9%)	0.004 (6.3%)	0.004 (5.7%)

**Tabelle 4.6:** Bei verschiedenen Aufschluss Temperaturen bestimmte Chloridgehalte (Aufschluss mit Salpetersäure, 32.5%).

## 4.6 Einfluss der Extraktionszeit

### 4.6.1 Aufschluss mit Salpetersäure

In **Tabelle 4.7** sind die mit verschiedenen Extraktionszeiten ermittelten Chloridgehalte für zwei Säurekonzentrationen zusammengestellt (Verfahren gemäss SOP 3021). Daraus geht hervor, dass die Länge der Aufschlusszeit keinen grossen Einfluss hat. Die Streuungen sind sehr klein.

Zeit, total [Minuten]	Chloridgehalt [M% bzgl. Beton]			
	Betonprobe C2 (Sollwert 0.214)		Betonprobe 14 (Sollwert 0.065)	
	32.5 %	10 %	32.5 %	10 %
1	0.191	0.197	0.073	0.077
3	0.197	0.197	0.071	0.077
5	0.187	0.193	0.070	0.077
7	0.191	0.193	0.073	0.077
10	0.182	0.191	0.072	0.076
<b>Mittelwert</b> (% vom Sollwert)	0.190 (88.8%)	0.194 (90.7%)	0.072 (110.8%)	0.077 (118.5%)
<b>Standard- abweichung</b> (% vom Mittelwert)	0.005 (2.9%)	0.003 (1.4%)	0.001 (1.8%)	0.0004 (0.6%)

**Tabelle 4.7:** Bestimmte Chloridgehalte für verschiedene Extraktionszeiten und Säurekonzentrationen von 10 bzw. 32.5%.

#### 4.6.2 Aufschluss mit heissem Wasser

Die Chloridgehalte für verschiedene Aufschlusszeiten mit heissem Wasser sind in **Tabelle 4.8** zusammengestellt (Verfahren gemäss SOP 3022).

Die Extraktionszeit hat offenbar keinen grossen Einfluss auf das Analyseresultat. Trotzdem ist es sicherer, zweimal zu kochen und zu filtrieren.

Zeit, total [Minuten]	Chloridgehalt [M% bzgl. Beton]			
	Betonprobe C2 (Sollwert 0.214)		Betonprobe 14 (Sollwert 0.065)	
	2-mal gekocht und filtriert	1-mal gekocht und filtriert	2-mal gekocht und filtriert	1-mal gekocht und filtriert
1	0.160	0.155	0.059	0.056
5	0.159	0.160	0.063	0.056
10	0.160		0.065	
20	0.147		0.061	
60	0.157	0.163	0.058	0.056
<b>Mittelwert</b> (% vom Sollwert)	0.156 (72.9%)	0.159 (74.3%)	0.061 (93.8%)	0.056 (86.2%)
<b>Standard- abweichung</b> (% vom Mittelwert)	0.005 (3.5%)	0.004 (2.5%)	0.003 (4.7%)	0.000 (0.0%)

**Tabelle 4.8:** Bestimmte Chloridgehalte für verschiedene Extraktionszeiten (Aufschluss mit heissem Wasser).

#### 4.7 Untersuchungen zur Wiederfindungsrate

Die Resultate der 1. Stufe (**Kapitel 5.1**) zeigten, dass die Wiederfindungsrate bei praktisch allen teilnehmenden Labors und für Betonmischungen mit erhöhten Chloridgehalten deutlich unter 100% des Sollwertes lag. Im Labor der TFB wurden deshalb weitere Mischungen hergestellt und geprüft (**Tabelle 4.9**). Alle Mischungen wurden mit CEM I 42.5 und einem W/Z-Wert von 0.5 hergestellt. Mischungen 3 bis 5 entsprechen denjenigen der ersten Stufe des Ringversuchs (**Tabelle 3.3**), die Mischungen 14 bis 16 sind identisch, wurden aber erst später betoniert. Die Mischungen 17 bis 19 wurden ebenfalls später, unter Zugabe von **NaCl** zum Anmachwasser, hergestellt. Die Analyse erfolgte gemäss SOP 3020 (Röntgenfluoreszenzanalyse).

Die Wiederfindungsrate nimmt mit zunehmendem Chloridgehalt der Probe deutlich ab.

Die Proben 17 bis 19 mit NaCl ergeben tendenziell tiefere Wiederfindungsraten als jene mit CaCl<sub>2</sub> (Proben 14 bis 16). Dies deutet auf eine vom Kation abhängige Bindung der Chloride im Zementstein hin.

Im Weiteren erlaubt der Vergleich der Resultate die Folgerung, dass mit zunehmendem Alter der Proben die Chloride stärker in die Zementsteinmatrix eingebunden werden.

Die tiefe Wiederfindungsrate im Ringversuch wurde auf die Chloridzugabe zum Anmachwasser bei der Herstellung zurückgeführt. Das Ziel, ein „besseres“ Standardmaterial für die zukünftige Überprüfung der Labors herzustellen, wurde deshalb mit Aufsaugversuchen weiterverfolgt. Das in **Kapitel 3.4.1** beschriebene Verfahren zur Herstellung der Standards erwies sich als zweckmässig. In den verschiedenen Vorversuchen lagen die Wiederfindungsraten der mit Röntgenfluoreszenz gefundenen Chloridgehalte bei 90 bis 110%.

Mischung Nr.	Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Luftporengehalt [%]	Chloridgehalt [M%/Z]		Ausbeute [%]
			Sollwert	Analyseresultat	
3	2423	1.4	0.51	0.405 *)	79.4
14	2407	1.0	0.51	0.53	103.9
17 (NaCl)	2419	1.0	0.51	0.47	92.2
4	2417	1.6	1.49	1.142 *)	76.6
15	2396	1.1	1.49	1.38	92.6
18 (NaCl)	2426	0.9	1.49	1.35	90.6
5	2416	1.8	2.96	2.190 *)	74.0
16	2406	0.8	2.96	2.45	82.8
19 (NaCl)	2446	0.6	2.96	2.34	79.1

**Tabelle 4.9:** Vorversuche zur Wiederfindungsrate; die Mischungen 3 bis 5 (mit CaCl<sub>2</sub>) wurden nach 2 Monaten analysiert, die Mischungen 14 bis 19 (mit NaCl) nach einem Monat.

\*) Mittelwerte aller teilnehmenden Labors aus der 1. Stufe des Ringversuchs (**Tabelle 5.2**), die anderen Mischungen wurden nur in der TFB analysiert.

#### 4.8 Beurteilung und Folgerungen für die zweite Stufe des Ringversuchs

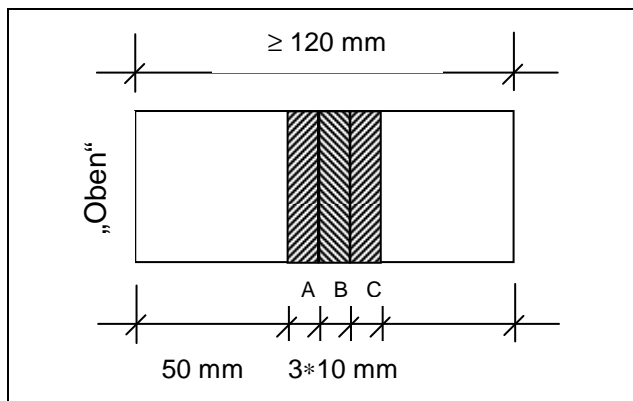
Die verschiedenen Versuche erlauben folgende Folgerungen:

- Die verglichenen **Analysemethoden** (Titration, Photometrie und Röntgenfluoreszenz) sind bei identischem Aufschluss und bei geeigneter Kalibrierung als gleichwertig zu betrachten. Dies ist in Übereinstimmung mit der heute gültigen Empfehlung SIA 162/2. Die Streuung der Resultate betrug rund 2 bis 3%.
- Der Einfluss der **Mahlfeinheit** (< 0.1, < 0.5, < 1.0 mm) ist abhängig vom Aufschlussverfahren und vom Chloridgehalt der Probe. Beim Aufschluss mit heissem Wasser oder im Soxhlet sollten die Proben grundsätzlich feiner (< 0.5 mm) gemahlen werden als beim Säureaufschluss.
- Beim Aufschluss mit heisser Salpetersäure hatte die Verwendung unterschiedlicher **Konzentrationen** (5 bis 50%) eine Streuung der Resultate von 2.8 bis 4.4% zur Folge, beim Aufschluss mit kalter Salpetersäure betrug die Streuung 1.1 bis 3.4%. Zu hohe oder zu tiefe Konzentrationen erwiesen sich als ungünstig. In der zweiten Stufe des Ringversuchs wurde deshalb ein mittlerer Konzentrationsbereich vorgeschrieben.
- Die **Temperatur** beim Säureaufschluss wurde von 20°C bis zum Kochen variiert. Die Streuungen betragen 2.8 bis 6.3%, wobei sie bei Probe 14 (neuer Beton) tendenziell höher ausfielen. Da die Resultate bei den tieferen Temperaturen widersprüchlich ausfielen (alter bzw. neuer Beton) und bei hohen Temperaturen die Gefahr besteht, dass Chloride als Chlorgas entweichen, wurde in der zweiten Stufe ein mittlerer Temperaturbereich vorgeschrieben.
- Die **Extraktionszeit** hat beim **Säureaufschluss** keinen signifikanten Einfluss (Streuung 0.6 bis 2.9%).
- Beim Aufschluss mit **heissem Wasser** ist keine eindeutige Tendenz bei der Variation der **Extraktionszeit** feststellbar (Streuung 0 bis 4.7%).
- Der Chloridgehalt der Probe 14 (neuer Beton, tiefer Chloridgehalt) wurde praktisch durchwegs zu hoch bestimmt, dies obwohl das CaCl<sub>2</sub> dem Anmachwasser zugegeben worden war. Mit grosser Wahrscheinlichkeit ist dies auf in diesem Bereich ungenaue Eichkurven bzw. auf die Art der Kalibrierung zurückzuführen. Mit einem geeigneten „Standard“ sollte die Genauigkeit der Analyse verbessert werden können.

Für die zweite Stufe des Ringversuchs wurden deshalb **in Ergänzung** zur Empfehlung 162/2 folgende Vorgaben gemacht:

- Die **Analysen** sollten grundsätzlich gemäss den der TFB zur Verfügung gestellten, eigenen Arbeitsanweisungen des am Ringversuch teilnehmenden Labors durchgeführt werden. In Ergänzung dazu sollten die folgenden Vorgaben beachtet werden:
- **Falls mit Salpetersäure aufgeschlossen wird:**
  - Aufschluss von mindestens 3 g Pulver in mindestens 20 ml Säure
  - Säurekonzentration: minimal 15%, maximal 40%
  - Aufschlusszeit unter Rühren, ohne Kochen, mindestens 10 Minuten (Temperatur nicht festgelegt)
- **Falls mit heissem Wasser aufgeschlossen wird:**
  - Aufschluss von mindestens 10 g Pulver in mindestens 100 ml destilliertem Wasser
  - Aufschlusszeit unter Rühren, mindestens 10 Minuten
  - Temperatur knapp unter dem Siedepunkt
- **Chloridbestimmung bei den abgegebenen Bohrkernen:**
  - Analyse der drei markierten und bezeichneten Scheiben (**Bild 4.1**):
  - Die ganzen Scheiben sollen gemahlen und homogenisiert werden (Mahlfeinheit:  $\leq 0.5$  mm)
  - Aufschluss und Analyse: siehe oben.

Das Probematerial der zweiten Stufe wurde in **Kapitel 3.4** beschrieben.



**Bild 4.1:**  
Bohrkerne der 2. Stufe: analysierte Scheiben

## 5. Resultate aus den Ringversuchen

In **Kapitel 3.2 (Tabelle 3.2)** sind die Arbeitsanweisungen der teilnehmenden Labors zusammengestellt. Daraus geht hervor, mit welchen Aufschluss- und Analyseverfahren gearbeitet wird und wie die einzelnen Parameter festgelegt wurden.

### 5.1 Resultate der ersten Stufe

In der ersten Stufe wurden den Labors 12 Bohrkern zur Analyse zugestellt (**Kapitel 3.3**). Bei der Auswertung wurden die folgenden Definitionen verwendet:

Einzelwert:	Wert der Analyse einer Bohrkernscheibe.
Messwert:	Mittelwert der drei Einzelwerte eines Bohrkernes eines Labors (es wurden drei Scheiben analysiert: <b>Bild 3.1</b> ).
Betonmittelwert:	Mittelwert der Messwerte aller Labors für eine Betonmischung.
Betonmittelwert, normiert:	Betonmittelwert einer Mischung <b>auf den Sollwert normiert (= mittlere Wiederfindungsrate einer Mischung)</b> .
Einzelwert, normiert:	Einzelwert auf den <b>Betonmittelwert</b> einer Mischung normiert.
Messwert, normiert:	Messwert auf den <b>Betonmittelwert</b> einer Mischung normiert.
Labormittelwert:	Mittelwert der normierten Messwerte eines Labors.
Wiederfindungsrate:	Messwerte auf den <b>Sollwert</b> normiert.

Sämtliche Einzelwerte und Messwerte der einzelnen Labors für die 12 Mischungen sind in **Anhang A1** zusammengestellt. Die Sollwerte für den Chloridgehalt finden sich in **Tabelle 3.3**. Bei der Bestimmung der Betonmittelwerte wurden alle Resultate der Labors Nr. 7 und 27 (nicht glaubwürdige Resultate), sowie die Resultate des Labors Nr. 8 für Mischung 2 und des Labors Nr. 26 für Mischung 5 weggelassen (Ausreisser).

#### 5.1.1 Streuung über die Bohrkernlänge

Für jede Mischung wurde scheibenweise der Mittelwert aller auf den Betonmittelwert normierten Einzelwerte bestimmt (**Tabelle 5.1**).

Aus **Tabelle 5.1** geht hervor, dass innerhalb eines Bohrkernes im Mittel aller Labors mit einer Streuung bis zu etwa 6% gerechnet werden muss. Einzelne Labors wiesen Streuungen bis über 10% auf. Diese Streuungen sind vermutlich zu einem grossen Teil auf das unterschiedliche Verhältnis von Zementstein zu Zuschlag innerhalb der verschiedenen Scheiben zurückzuführen. Offensichtlich sind vorab bei der ersten Scheibe der Zementsteinanteil und der Chloridgehalt etwas höher als bei der 2. und 3. Scheibe.



Mischung (Sollwert, M%/Z)	Mittelwert der normierten Einzelwerte			Mittelwert	Standard- abweichung
	Scheibe 1	Scheibe 2	Scheibe 3		
1 (0.02)	1.089	0.992	0.922	1.001	0.068 (6.8%)
2 (0.22)	1.078	0.951	0.971	1.000	0.056 (5.6%)
3 (0.51)	1.085	0.950	0.968	1.001	0.060 (6.0%)
4 (1.49)	1.020	0.912	0.914	0.948	0.051 (5.4%)
5 (2.96)	0.977	0.909	0.941	0.942	0.028 (3.0%)
6 (0.48)	1.062	0.978	0.954	0.998	0.046 (4.6%)
7 (0.54)	1.140	0.874	0.963	0.992	0.111 (11.2%)
8 (0.62)	1.065	0.960	0.957	0.994	0.050 (5.0%)
9 (0.70)	1.037	0.919	1.035	0.997	0.055 (5.5%)
10 (1.26)	1.071	0.880	0.871	0.941	0.092 (9.8%)
11 (0.42)	1.030	0.960	0.927	0.972	0.043 (4.4%)
12 (0.90)	0.904	0.974	0.902	0.927	0.034 (3.7%)
<b>Mittelwert aller Mischungen</b>	<b>1.046</b>	<b>0.938</b>	<b>0.944</b>	<b>0.976</b>	<b>0.058 (5.9%)</b>
<b>Standardabweichung</b>	<b>0.071 (5.8%)</b>	<b>0.039 (4.1%)</b>	<b>0.042 (4.4%)</b>	<b>0.028 (2.9%)</b>	

Tabelle 5.1: Streuungen im Bohrkern (ohne Ausreisser). Definition der Scheiben: Bild 3.1.

### 5.1.2 Vergleich der Labors und der verschiedenen Verfahren

Die Tabelle 5.2 gibt eine Übersicht über die Labors, welche mit denselben Verfahren arbeiten (vgl. auch Kap. 3.2).

Analyseverfahren		Aufschlussverfahren	Labor Nr.
Röntgenfluoreszenz		Kein Aufschluss nötig	1, 32
Ionenchromatographie		Heisswasser	20
Ionensensitive Elektrode		Salpetersäure, kalt	11, 17, 18
		Heisswasser	28
Titration	Potentiometrisch	Heisswasser	6, 13, 26
	Mercurimetrisch		29
Photometrie	„Dr. Lange“	Heisswasser	5, 8, 27
		Salpetersäure, heiss	33
		Salpetersäure, kalt	7, 10, 14, 21

Tabelle 5.2: Übersicht über die Aufschluss- und Analyseverfahren (Kapitel 3.2).

In der Tabelle 5.3 sind die Messwerte der Labors, die berechneten Betonmittelwerte mit den dazugehörigen absoluten und relativen Standardabweichungen sowie die Sollwerte und die Wiederfindungsraten für alle Betonmischungen zusammengestellt. Daraus geht hervor, dass die Messwerte der Labors stark streuen. Auch wenn die Ausreisser nicht berücksichtigt werden, liegen die relativen Standardabweichungen zwischen etwa 14.5 und 32.5%. Die relativen Standardabweichungen sind bei den Mischungen Nr. 1, 7, 11 und 12 am grössten. Bei der Mischung Nr. 1 liegt die Ursache vermutlich beim sehr geringen Chloridgehalt (0.02 M%/Z), bei der Mischung Nr. 11 vermutlich bei der Art des Zementes und bei der Mischung Nr. 12 eventuell bei der Kunststoffvergütung des Fertigmörtels. Bei der Mischung Nr. 7 gibt es keinen offensichtlichen Grund für die erhöhten Streuungen.

Die Wiederfindungsraten schwanken erheblich (71.3 bis 181.8%). Sie liegen beim tiefsten Chloridgehalt zu hoch, bei den höheren Chloridgehalten zu tief.

Die in der **Tabelle 5.3** aufgeführten Messwerte wurden normiert, um die verschiedenen Mischungen miteinander vergleichbar zu machen (**Tabelle 5.4**). Daraus lassen sich die Labormittelwerte (Mittelwert der auf den Betonmittelwert normierten Messwerte eines Labors) sowie die zugehörigen absoluten und relativen Standardabweichungen rechnen. Diese laborspezifischen Standardabweichungen stellen im weiteren Sinne eine Art „Wiederholstandardabweichung“ dar.

Aus der **Tabelle 5.4** ist ersichtlich, dass

- die Labormittelwerte aller Labors (ohne Ausreisser) zwischen etwa 0.79 und 1.39 streuen,
- die absoluten „Wiederholstandardabweichungen“ zwischen etwa  $\pm 0.08$  und  $\pm 0.20$  schwanken
- und damit die relativen „Wiederholstandardabweichungen“ zwischen etwa  $\pm 8.4$  und  $\pm 24.4$  % liegen.

Es muss beachtet werden, dass eine kleine „Wiederholstandardabweichung“ keine Garantie dafür ist, dass der bestimmte Mittelwert auch näher beim „richtigen“ Wert liegt.

Die **Tabelle 5.5** enthält die Wiederfindungsraten der einzelnen Labors für die verschiedenen Mischungen, die **Tabellen 5.6 und 5.7** die entsprechenden Mittelwerte aufgeschlüsselt nach Aufschluss- und Analyseverfahren. Die Resultate der Mischung Nr. 1 wurden nicht berücksichtigt. Aus diesen Tabellen geht hervor, dass

- mit dem Salpetersäureaufschluss im Mittel mehr Chloride bestimmt werden als mit dem Heisswasseraufschluss.
- die Wiederfindungsraten sowohl beim Säure- wie auch beim Heisswasseraufschluss bei der photometrischen Analyse am stärksten variieren. Die meisten Ausreisser wurden bei Labors, welche photometrisch analysierten, festgestellt.
- die Standardabweichung der Wiederfindungsraten zwischen 1.2 und 28% schwankt.
- die Standardabweichungen mit dem Säureaufschluss und der Analyse mit der ionensensitiven Elektrode grösser ausfallen als für die übrigen Kombinationen von Aufschluss- und Analyseverfahren.

Die Ergebnisse lassen des Weiteren den Schluss zu, dass

- die Zementart und der W/Z-Wert der Betone von untergeordneter Bedeutung sind
- es schwieriger ist, kunststoffmodifizierte Mörtel korrekt zu analysieren.

In den **Bildern 5.1 bis 5.4** sind die auf die Betonmittelwerte normierten Messwerte für jeweils vergleichbare Aufschluss- und Analyseverfahren dargestellt.

		Messwerte (Mittelwert aus den 3 analysierten Scheiben)											
Mischung Nr.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Zement		CEM I 42.5						CEM I HS	CEM II/A-L	CEM III/C	CEM II/A-D	PCC	
W/Z-Wert		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5	
Labor Nr.	1	0.048	0.192	0.395	1.168	2.093	0.373	0.416	0.443	0.507	0.819	0.328	0.669
	5	0.05	0.16	0.293	0.853	1.61	0.277	0.323	0.343	0.39	0.97	0.237	0.467
	6	0.091	0.192	0.387	0.987	1.733	0.432	0.445	0.467	0.48	0.88	0.291	0.557
	7	0.133	0.64	1.2			1.12	1.387	1.36	1.733		0.853	1.48
	8	0.000	1.573	0.33	1.03	1.943	0.27	0.34	0.407	0.43	1.42	0.23	0.485
	10	0.027	0.213	0.533	1.28	2.427	0.453	0.507	0.507	0.613	0.907	0.4	0.64
	11	0.053	0.219	0.525	1.443	3.261	0.523	0.573	0.696	0.64	1.208	0.533	1.2
	13	0.021	0.131	0.336	0.963	1.683	0.384	0.456	0.437	0.523	0.901	0.293	0.52
	14	0.072	0.227	0.507	1.317	2.453	0.509	0.752	0.568	0.725	0.984	0.485	0.904
	17	0.04	0.18	0.363	1.14	2.23	0.383	0.413	0.457	0.52	0.707	0.303	0.58
	18	0.027	0.207	0.45	1.38	2.557	0.467	0.54	0.57	0.607	0.97	0.413	0.97
	20	0.027	0.15	0.457	1.117	2.077	0.323	0.393	0.377	0.46	0.803	0.273	0.54
	21	0.047	0.21	0.48	1.25	2.183	0.397	0.5	0.48	0.573	0.817	0.397	0.654
	26	0.04	0.148	0.321	0.9	0.906	0.291	0.354	0.334	0.362	0.824	0.198	0.435
	27	0.073	0.1	0.077	0.233	0.233	0.077	0.113	0.047	0.09	0.893	0.12	0.057
28	0.031	0.165	0.43	1.316	2.347	0.413	0.45	0.502	0.542	1.005	0.303	0.587	
29	0.053	0.173	0.379	1.032	2.208	0.365	0.411	0.421	0.499	1.04	0.285	0.725	
32	0.019	0.141	0.352	1.088	2.223	0.426	0.425	0.543	0.495	0.777	0.439	0.624	
33	0.026	0.168	0.347	1.155	2.006	0.451	0.532	0.523	0.6	0.768	0.45		
<b>Betonmittelwert</b>		<b>0.036</b>	<b>0.180</b>	<b>0.405</b>	<b>1.142</b>	<b>2.190</b>	<b>0.396</b>	<b>0.461</b>	<b>0.475</b>	<b>0.527</b>	<b>0.899</b>	<b>0.345</b>	<b>0.660</b>
<b>Std.abw. absolut</b>		0.012	0.029	0.073	0.166	0.384	0.073	0.100	0.088	0.090	0.123	0.094	0.198
<b>Std.abw. %</b>		32.5	16.1	18.1	14.5	17.5	18.5	21.7	18.6	17.1	13.7	27.2	30.0
<b>Sollwert</b>		<b>0.02</b>	<b>0.22</b>	<b>0.51</b>	<b>1.49</b>	<b>2.96</b>	<b>0.48</b>	<b>0.54</b>	<b>0.62</b>	<b>0.70</b>	<b>1.26</b>	<b>0.42</b>	<b>0.90</b>
<b>Wiederfind.rate</b>		181.8	81.7	79.4	76.7	74.0	82.6	85.3	76.6	75.3	71.3	82.0	73.3

**Tabelle 5.3:** Messwerte, Betonmittelwerte und dazugehörige absolute und relative Standardabweichungen sowie Sollwerte und Wiederfindungsraten für die verschiedenen Mischungen (ohne Ausreisser: schraffiert) [M% bezogen auf den Zement].



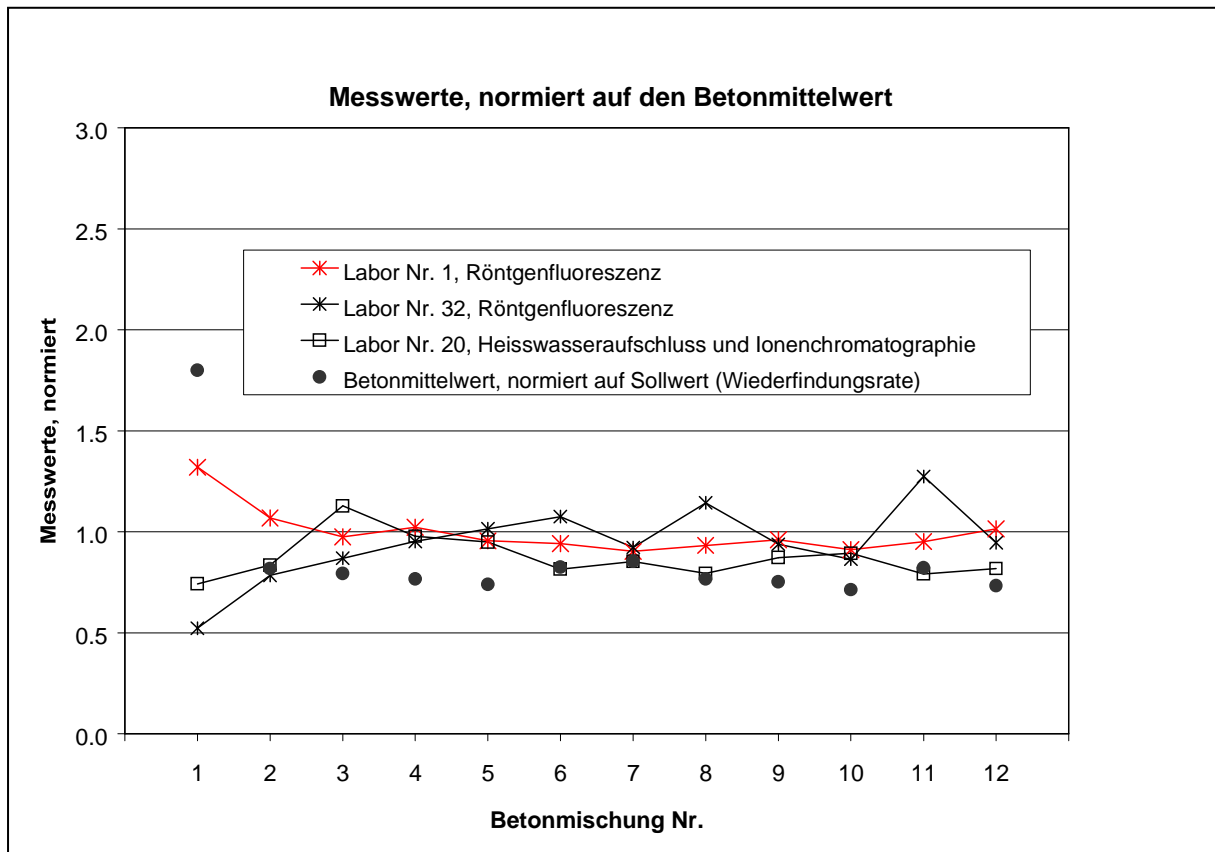


Angewandtes Verfahren	Wiederfindungsraten [%]		Anzahl Labors insgesamt (davon als Ausreisser nicht berücksichtigt)
	Mittelwerte	Standardabw., [% vom Mittelwert]	
Heisswasser, <i>alle</i> Analyseverfahren	60.0 bis 73.4	11.4 bis 18.7	9 (1 bis 2)
Heisswasser, Titration	62.2 bis 77.1	4.9 bis 18.9	4 (0 bis 1)
Heisswasser, Photometrie	52.9 bis 77	1.2 bis 9.4	3 (1 bis 2)
Salpetersäure, <i>alle</i> Analyseverfahren	72.1 bis 101.4	8.0 bis 26.7	8 (1)
Salpetersäure, Photometrie	69.0 bis 106.1	4.8 bis 18.2	5 (1)
Salpetersäure, ionensensitive Elektrode	76.3 bis 101.8	8.1 bis 27.9	3 (0)

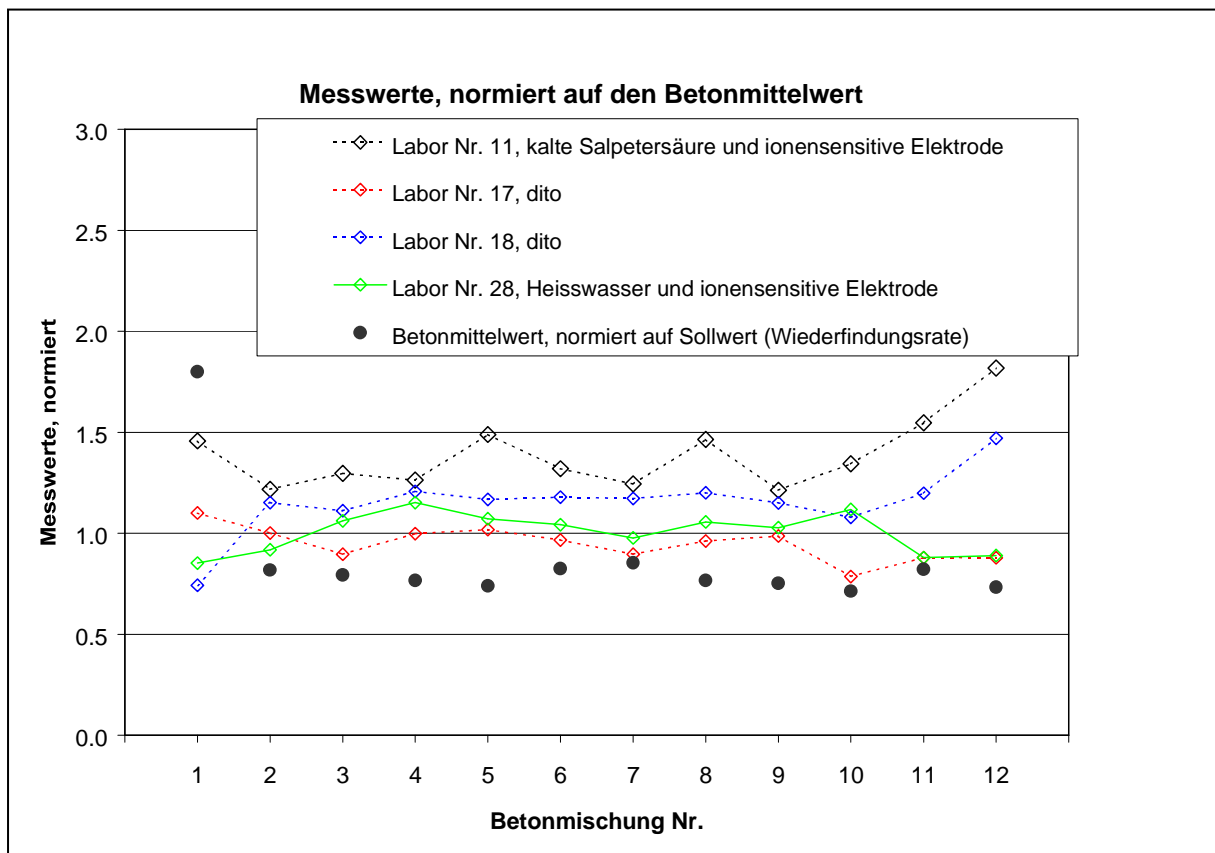
**Tabelle 5.6:** Wiederfindungsraten und Standardabweichungen, exkl. Ausreisser und Mischung Nr. 1, für die 12 Betonmischungen, nach den verschiedenen Aufschlüssen und Analyseverfahren sortiert (aus Tabelle 5.5).

	Heisswasser				Salpetersäure	
	Titration	Photometrie	Chromatographie	Ionensensitive Elektrode	Photometrie	Ionensensitive Elektrode
Wiederfindungsraten der einzelnen Labors	73.2	59.6	68.9	79.2	231.4 *	107.7
	68.7	61.6			87.7	72.9
	58.3	22.5 *			100.8	92.8
	74.5				83.1	
					82.0	
<b>Mittelwert</b>	68.7	60.6			88.4	91.1
<b>Stdabw. abs.</b>	6.3	1.0			7.5	14.2
<b>Stdabw. %</b>	9.2	1.7			8.4	15.6

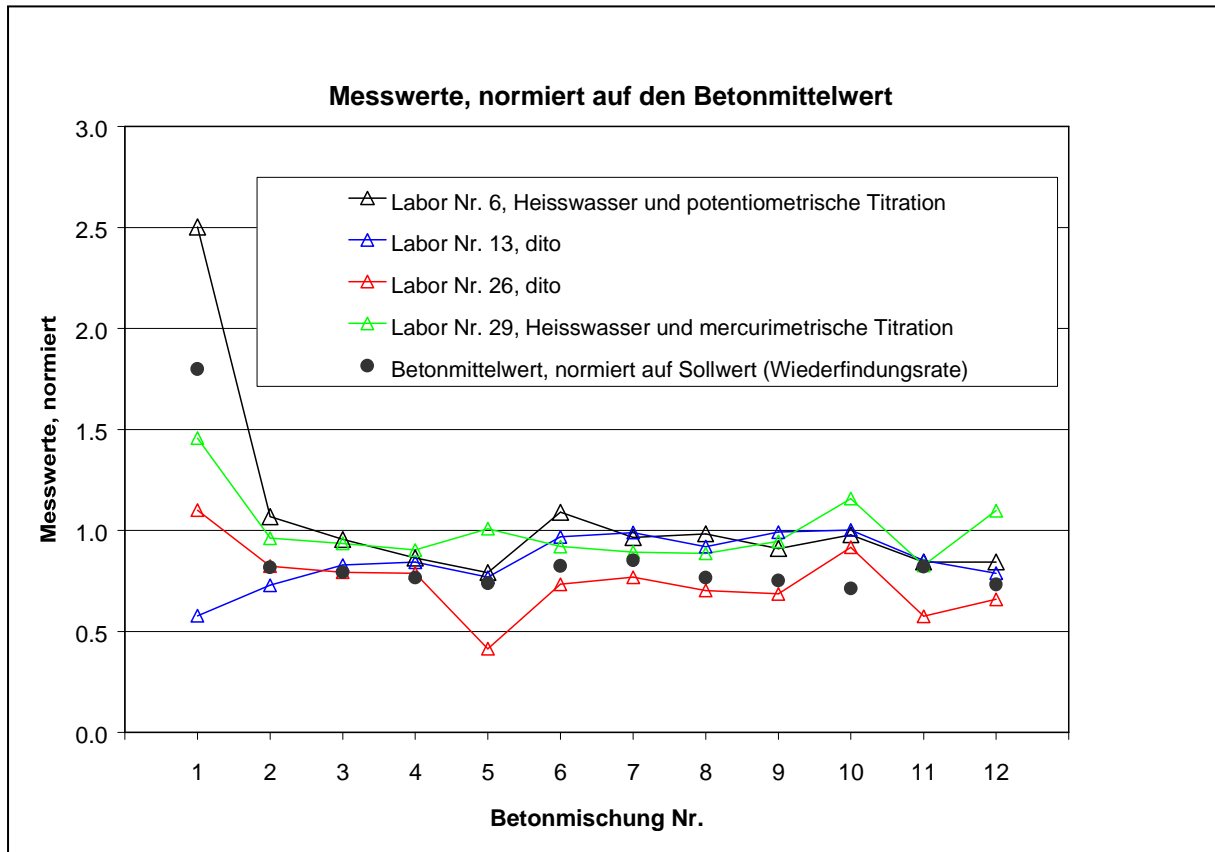
**Tabelle 5.7:** Mittlere Wiederfindungsraten der einzelnen Labors (exkl. Ausreisser und Mischung Nr. 1).  
\*) Ausreisser, welche bei der Mittelwertbildung nicht berücksichtigt wurden.



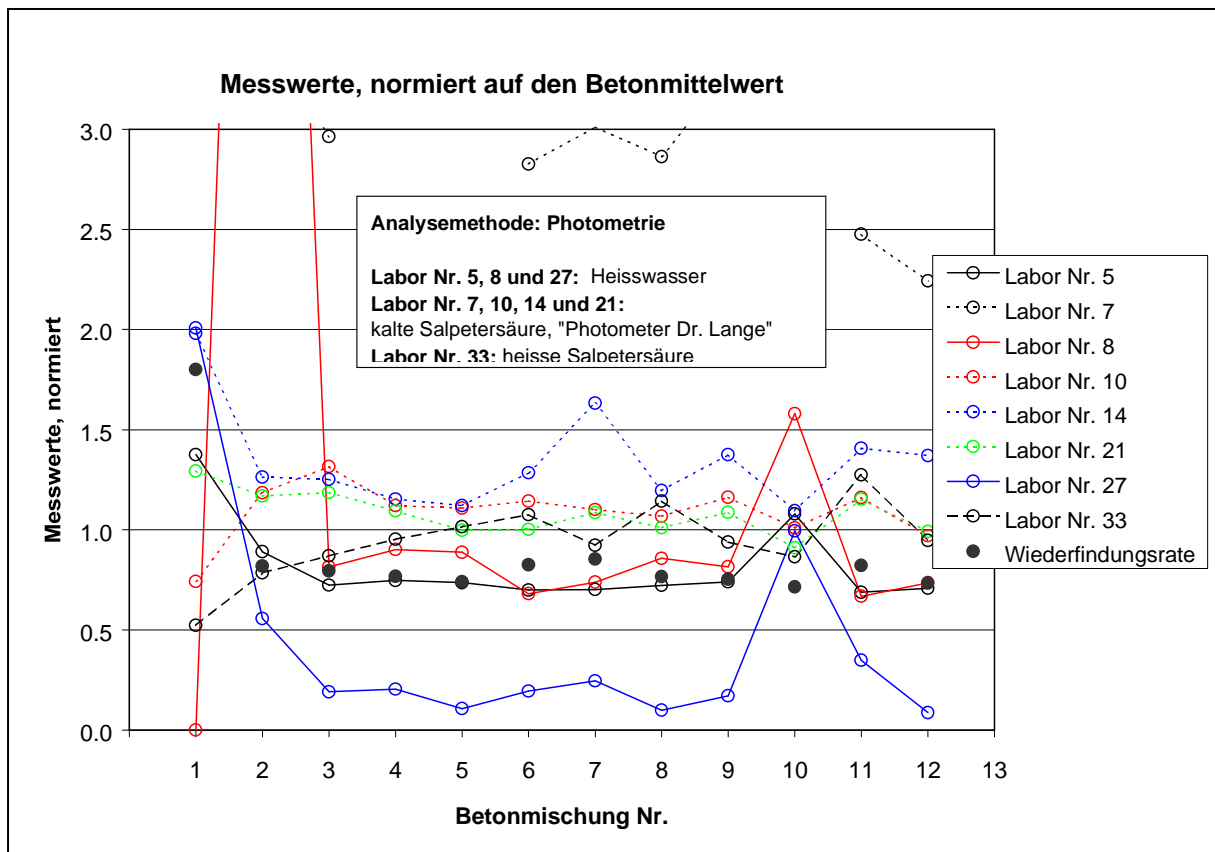
**Bild 5.1:** Messwerte einzelner Labors, normiert auf den Betonmittelwert für die 12 Betone; Analyse mittels Röntgenfluoreszenz bzw. Ionenchromatographie.



**Bild 5.2:** Messresultate einzelner Labors, normiert auf den Betonmittelwert für die 12 Betone; Analyse mittels ionensensitiver Elektrode.



**Bild 5.3:** Messwerte einzelner Labors, normiert auf den Betonmittelwert für die 12 Betone; Analyse mittels Titration.



**Bild 5.4:** Messwerte einzelner Labors, normiert auf den Betonmittelwert für die 12 Betone; Analyse mittels Photometrie. Die Werte der Labors Nr. 7 und 8 liegen z.T. ausserhalb der Skala (< 3).

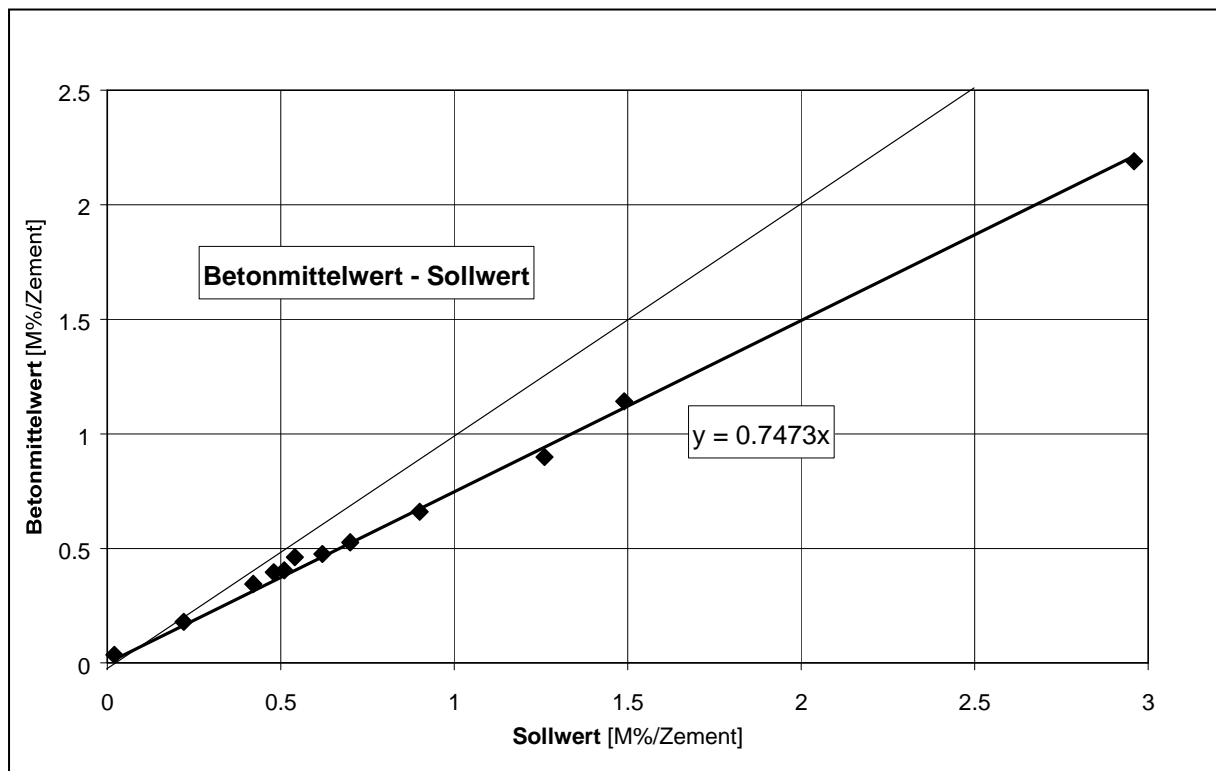


### 5.1.3 Wiederfindungsrate

**Tabelle 5.8** enthält die bestimmten, mittleren Wiederfindungsraten für die 12 Betonmischungen. Diese sind definiert als Quotient aus dem Betonmittelwert (ohne Ausreisser) und dem Sollwert. Daraus geht hervor, dass sich die Wiederfindungsrate praktisch bei allen Mischungen zwischen 71 bis 85% (im Mittel 75%) des Sollwertes bewegt. Ausnahme ist die Mischung mit einem sehr tiefen Chloridgehalt. In **Bild 5.5**, in dem Betonmittelwerte gegen die Sollwerte aufgetragen sind, ist dies ebenfalls feststellbar.

Betonmischung	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<b>Sollwert</b>	0.02	0.22	0.51	1.49	2.96	0.48	0.54	0.62	0.70	1.26	0.42	0.90
<b>Betonmittelwert</b>	0.036	0.180	0.405	1.142	2.190	0.396	0.461	0.475	0.527	0.899	0.345	0.660
<b>Wiederfindungsrate [%]</b>	181.8	81.7	79.4	76.7	74.0	82.6	85.3	76.6	75.3	71.3	82.0	73.3

**Tabelle 5.8:** Wiederfindungsraten für die verschiedenen Betonmischungen (Betonmittelwerte, normiert auf die jeweiligen Sollwerte).



**Bild 5.5:** Zusammenhang Betonmittelwert – Sollwert für die verschiedenen Mischungen.

## 5.2 Resultate der zweiten Stufe

Für die 2. Stufe des Ringversuchs wurden zwei Lösungen, zwei bereits gemahlene und homogenisierte Betone sowie drei Bohrkerne abgegeben (**Kapitel 3.4.1**). Die Chloridbestimmung der einzelnen Proben sollte **in Ergänzung** zur SIA Empfehlung gemäss den zusätzlichen Vorgaben bzgl. Mahlfineinheit und Aufschluss durchgeführt werden (**Kapitel 4.7**). Zu den Analyseverfahren wurden keine weiteren Angaben gemacht.

Sämtliche Einzelwerte und Messwerte der einzelnen Labors sind im **Anhang A2** zusammengestellt, die Sollwerte finden sich in **Kapitel 3.4.1**.

### 5.2.1 Lösungen

Die angewandten Analyseverfahren sind in **Tabelle 5.9** zusammengestellt. Einzelne Labors haben mit verschiedenen Methoden gearbeitet.

Analyseverfahren	Labor Nr.
Potentiometrische/mercurimetrische Titration	1, 6, 13, 26, 29, 33
Photometrie	5, 8, 10, 14, 21, 27, 33
Ionensensitive Elektrode	11, 17, 28
Ionenchromatographie	6, 13, 20

**Tabelle 5.9:** Angewandte Verfahren für die Analyse der Lösungen in der 2. Stufe.

Die **Bilder 5.6 und 5.7** zeigen die ermittelten Chloridgehalte, unterschieden nach dem angewendeten Analyseverfahren und in **Tabelle 5.10** sind Mittelwerte und Standardabweichungen zusammengestellt.

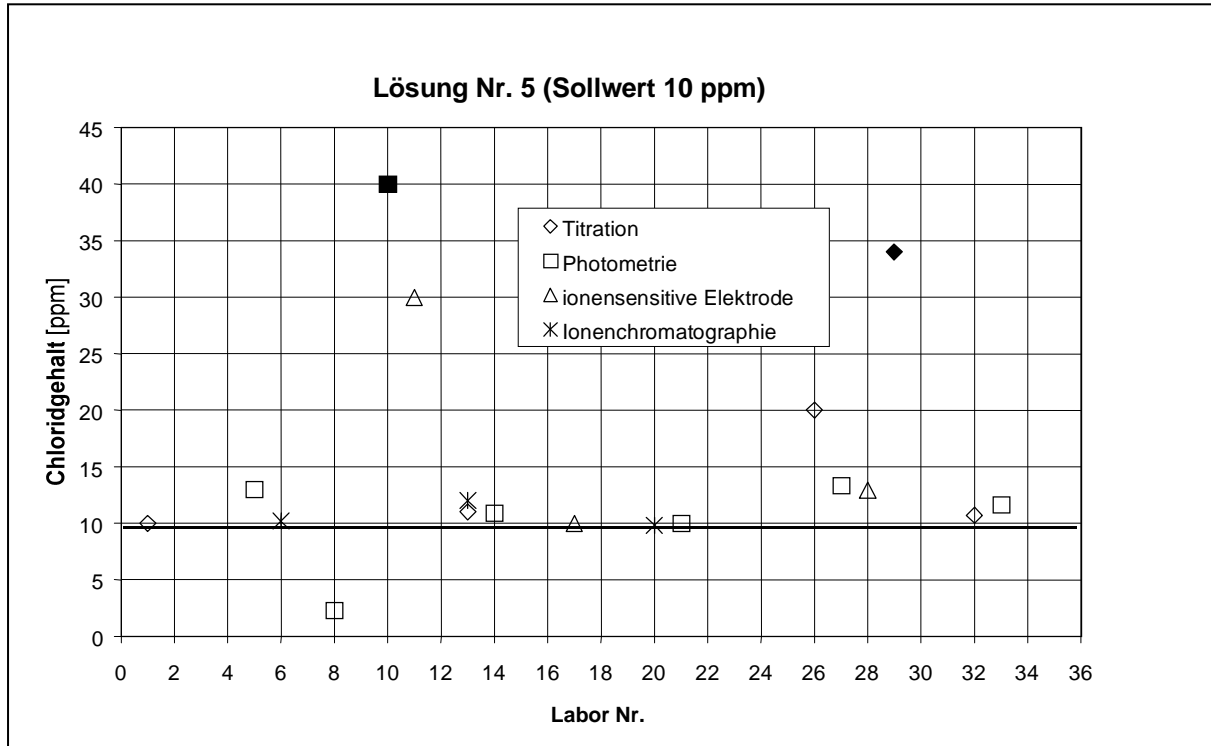
	Chloridgehalt								Anzahl Werte
	Lösung Nr. 5 Sollwert 10 ppm				Lösung Nr. 6 Sollwert 25 ppm				
	Mittelwert	% vom Sollwert	Stdabw. abs.	Stdabw. %	Mittelwert	% vom Sollwert	Stdabw. abs.	Stdabw. %	
<b>Alle Verfahren</b>	12.4	124	6.0	48.4	25.0	100	6.0	24	16 / 17
<b>Titration</b>	12.9	129	4.7	36.4	28.4	114	3.7	13	4 / 5
<b>Photometrie</b>	10.2	102	4.1	39.8	24.8	99	5.8	23.4	6
<b>Ionensensitive Elektrode</b>	17.6	176	10.8	61	23.5	94	15.2	65	3
<b>Ionenchromatographie</b>	10.7	107	1.2	11	25.3	101	2.9	11	3

**Tabelle 5.10:** Mittelwerte und Standardabweichungen für die verschiedenen, in der 2. Stufe des Ringversuchs angewendeten Analysemethoden. Als Ausreisser wurden weggelassen:

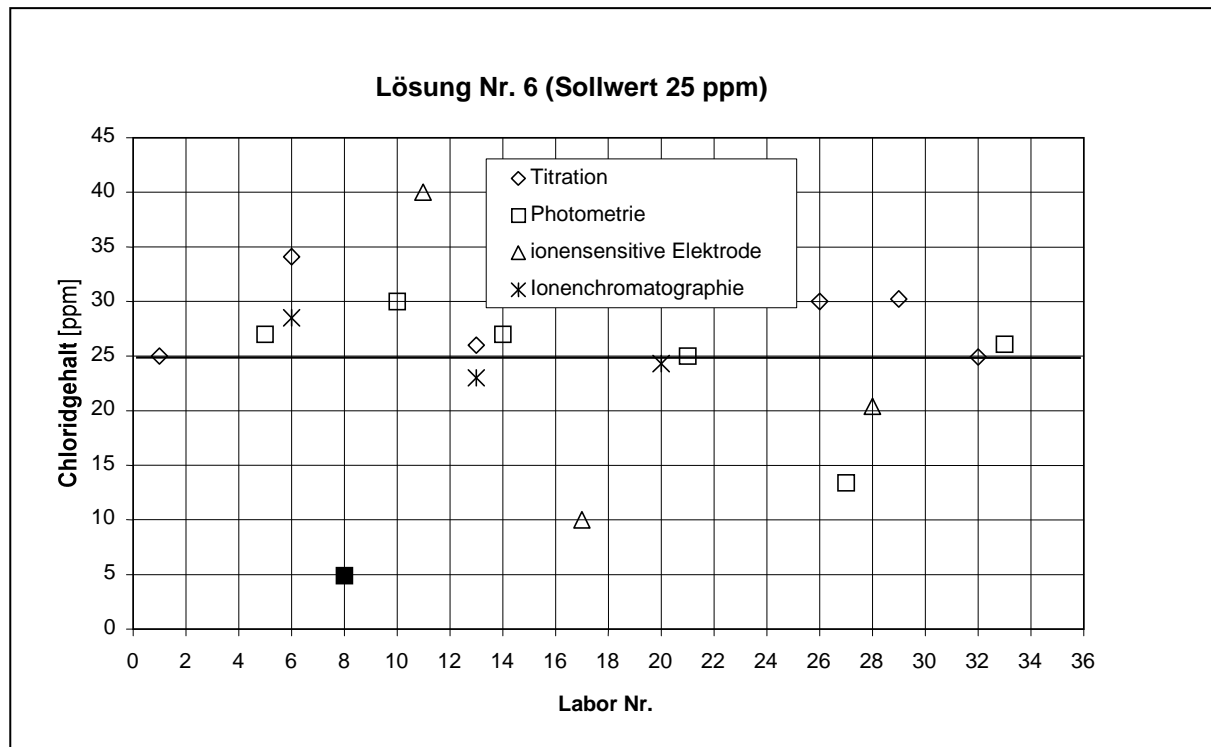
Lösung Nr. 5: Resultate der Labors Nr. 10 und 29.

Lösung Nr. 6: Resultate der Labors Nr. 8.

Die beiden Chloridgehalte von 10 und 25 ppm entsprechen ungefähr denjenigen, die in Aufschlüssen die „normgemäss“ aus Betonen mit Chloridgehalten von 0.4 bzw. 1.0 M% bzgl. Zement hergestellt wurden, vorhanden sind. Ohne Berücksichtigung der Ausreisser zeigen die Resultate, dass der tiefere Chloridgehalt der Lösung Nr. 5 im Mittel rund 24% zu hoch bestimmt wird, mit einer Streuung von knapp 50% des Mittelwertes! Dabei ist allerdings zu beachten, dass der hohe Mittelwert und die grosse Streuung vor allem durch die stark abweichenden Resultate von den Labors Nr. 11 und 26 (zu hohe Werte) und Labor 8 (zu tiefe Werte) verursacht wurden. Der Chloridgehalt der Lösung Nr. 6 wurde im Mittel nahezu exakt bestimmt, mit einer Streuung von 24%. Zu hohe Werte wurden in den Labors 6 (34 ppm) und 11 (40 ppm), zu tiefe Werte in den Labors 17 (10 ppm) und 27 (13.4 ppm) ermittelt. Der Vergleich der Resultate zeigt, dass bei der Bestimmung des Chloridgehaltes vorab mit der Photometrie und der chloridsensitiven Elektrode gravierende Abweichungen möglich sind.



**Bild 5.6:** Resultate aller Labors für die Lösung Nr. 5, unterschieden nach den angewendeten Analyseverfahren (Sollwert 10 ppm). Die Ausreisser sind durch ausgefüllte Symbole gekennzeichnet.



**Bild 5.7:** Resultate aller Labors für die Lösung Nr. 6, unterschieden nach den angewendeten Analyseverfahren (Sollwert 25 ppm). Die Ausreisser sind durch ausgefüllte Symbole gekennzeichnet.

### 5.2.2 Pulver und Bohrkerne

Die angewandten Aufschluss- und Analyseverfahren sind in **Tabelle 5.11** und die als Ausreisser für die Bestimmung der Betonmittelwerte und der Vergleichsstandardabweichungen nicht berücksichtigten Resultate in **Tabelle 5.12** zusammengestellt. Verschiedene Teilnehmer haben in der zweiten Stufe des Ringversuchs auch das im Labor nicht standardmässig benutzte Aufschlussverfahren angewendet.

Analyseverfahren	Aufschluss	Labor Nr.
Potentiometrische und mercurimetrische Titration	Salpetersäure	1, 6, 13, 26
	Heisswasser	1, 6, 13, 26, 29
Photometrie	Salpetersäure	5, 7, 10, 14, 21, 33
	Heisswasser	5, 8, 27, 33
Ionensensitive Elektrode	Salpetersäure	11, 17
	Heisswasser	28
Ionenchromatographie	Heisswasser	20

**Tabelle 5.11:** Angewandte Aufschluss- und Analyseverfahren für die Pulver und Betone in der 2. Stufe.

Ausreisser, Labor Nr.		
Aufschluss:	mit Heisswasser	mit Salpetersäure
<b>Pulver Nr. 8</b>		5, 7, 11
<b>Pulver Nr. 9</b>		5, 7, 11
<b>Beton Nr. 14</b>		5, 7
<b>Beton Nr. 17</b>		5, 7
<b>Beton Nr. 18</b>	6	7, 11

**Tabelle 5.12:** Ausreisser, welche bei der Bestimmung von Mittelwerten, Standardabweichungen und Wiederfindungsraten nicht berücksichtigt wurden.

In **Tabelle 5.13 a und b** sind die Messwerte der Labors, die berechneten Betonmittelwerte mit den dazugehörigen absoluten und relativen Standardabweichungen sowie die Sollwerte und die Wiederfindungsraten für alle Mischungen zusammengestellt.

Aus der **Tabelle 5.13a** geht hervor, dass die Streuungen etwas kleiner sind als bei der ersten Stufe des Ringversuchs. Die relativen Vergleichsstandardabweichungen liegen ohne Berücksichtigung der Ausreisser zwischen 8.4 und 17.9%. Die Wiederfindungsraten sind im Vergleich zur 1. Stufe deutlich höher und schwanken nicht mehr so stark. Dabei ist zu beachten, dass in der 2. Stufe nicht die gleichen Betone analysiert wurden wie in der 1. Stufe des Ringversuchs.

Mehrere Labors haben in der 2. Stufe sowohl mit dem Heisswasser- wie auch mit dem Säureaufschluss gearbeitet. Um den Einfluss der Aufschlussart herauszuschälen, wurden die Resultate deshalb auch getrennt nach Aufschluss analysiert (**Tabelle 5.13b**). Danach liegen die relativen Standardabweichungen zwischen etwa 8.1 und 13.2% (Heisswasseraufschluss) und 10.7 und 17.4% (Säureaufschluss). Sie sind damit beim Heisswasseraufschluss tendenziell kleiner als beim Salpetersäureaufschluss. Die Wiederfindungsraten liegen zwischen 82.0 und 90.1% (Heisswasseraufschluss) und 92.4 und 102.7% (Säureaufschluss). Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass keine Mischungen mit sehr kleinen Chloridgehalten (kleiner 0.05 M%/Beton bzw. 0.4 M%/Zement) analysiert werden mussten.

Ein Einfluss der Art des Chlorideintrages (Aufsaugversuch, Zugabe zum Anmachwasser) konnte nicht festgestellt werden. Ebenso wurde im Gegensatz zu den Laboruntersuchungen kein Einfluss des Kations auf die ermittelten Chloridgehalte beobachtet. Allfällige Einflüsse werden eventuell von der grossen Streuung überdeckt.

Die Messwerte wurden wiederum auf die Betonmittelwerte normiert, um die verschiedenen Mischungen miteinander vergleichbar zu machen und die Labormittelwerte mit den dazugehörigen absoluten und relativen Standardabweichungen („Wiederholstandardabweichungen“) zu bestimmen (**Tabelle 5.14**).

Aus der **Tabelle 5.14 a und b** ist ersichtlich, dass:

- Die Labormittelwerte aller Labors (ohne Ausreisser) gesamthaft zwischen 0.855 und 1.213, beim Heisswasseraufschluss zwischen 0.918 und 1.184 und beim Säureaufschluss 0.886 und 1.132 streuen.
- Die absoluten „Wiederholstandardabweichungen“ gesamthaft zwischen  $\pm 0.031$  und  $\pm 0.186$ , beim Heisswasseraufschluss zwischen  $\pm 0.034$  und  $\pm 0.090$  und beim Säureaufschluss zwischen  $\pm 0.057$  und  $\pm 0.134$  streuen
- Die relativen „Wiederholstandardabweichungen“ gesamthaft zwischen  $\pm 3.4$  und  $\pm 15.6\%$ , beim Heisswasseraufschluss zwischen  $\pm 3.4$  und  $\pm 9.7\%$  und beim Säureaufschluss zwischen  $\pm 5.4$  und  $\pm 14.4\%$  liegen.

Wiederum ist ersichtlich, dass eine kleine „Wiederholstandardabweichung“ keine Garantie für einen nahe beim richtigen Wert liegenden Mittelwert ist. Das nicht routinemässig angewandte Aufschlussverfahren führte im Vergleich zum Routineverfahren in vier von fünf Labors zu einer Vergrösserung der „Wiederholstandardabweichung“. Dies zeigt eindrücklich, dass die Laborpraxis ein wesentlicher Faktor für die Qualität der Resultate ist.

**Tabelle 5.15** enthält die Wiederfindungsraten sowie deren Mittelwerte und Standardabweichungen für die verschiedenen Verfahren und Proben. Nach dem Sortieren der Daten für „Titration“ und „Photometrie“ ergeben sich folgende Aussagen:

- Die „Wiederholstandardabweichung“ der mittleren Wiederfindungsrate ist beim Heisswasseraufschluss (6.8%) kleiner als beim Säureaufschluss (10.1%).
- Mit dem Säureaufschluss (100.1%) werden im Mittel mehr Chloride bestimmt als mit dem Heisswasseraufschluss (85.9%).
- Die relativen Standardabweichungen der Wiederfindungsraten liegen beim Heisswasseraufschluss zwischen 8.1 und 13.2% und beim Säureaufschluss zwischen 10.7 und 17.4% und nehmen mit zunehmendem Chloridgehalt eher ab.
- Die Titration stellt die sicherere Methode als die Photometrie dar. Das Risiko für Ausreisser und die Streuung sind bei der photometrischen Bestimmung grösser. Offenbar ist die Methode anfälliger und erfordert mehr Erfahrung (Eichkurven). Möglich ist auch, dass teilweise keine geeigneten Geräte eingesetzt werden. Anders gesagt, braucht es für gewisse Analyseverfahren mehr Erfahrung und Routine. Dies gilt neben der photometrischen Bestimmung auch für die Analyse mittels ionensensitiver Elektroden. Ob dies für die chromatografische Bestimmung ebenfalls zutrifft, kann zwar vermutet, aber mangels Resultaten nicht gezeigt werden.

In **Bild 5.8** sind die Betonmittelwerte (Pulver und Bohrkerne) gegen die Sollwerte aufgetragen. Im Vergleich zur 1. Stufe liegen die Kurven näher bei der Sollkurve (**Bild 5.5**).

In den **Bildern 5.9 bis 5.15** sind die Messwerte aller Labors, auf den Sollwert normiert (Wiederfindungsrate), für die verschiedenen Proben und Labors aufgetragen, aufgeschlüsselt nach Aufschluss- und Analyseverfahren. Daraus wird ebenfalls ersichtlich, dass die Unterschiede für die Salpetersäureaufschlüsse zwischen den verschiedenen Labors im Vergleich zu den Heisswasseraufschlüssen grösser sind. Dasselbe gilt für die Streuungen der Wiederfindungsraten innerhalb desselben Labors.

Die Streuung zwischen den drei Scheiben aus dem mittleren Bereich eines einzelnen Bohrkerns ist mit etwa 2 bis 3% (**Tabelle 5.16**) deutlich tiefer als bei der 1. Stufe des Ringversuchs (**Tabelle 5.1**).

		Mischung Nr.				
		8 (Pulver)	9 (Pulver)	14 (CaCl <sub>2</sub> )	17 (NaCl)	18 (NaCl)
		HW oder S (nur der Aufschluss gemäss der abgegebenen Arbeitsanweisung)				
Labor Nr.	1	0.82	0.48	0.54	0.54	1.52
	5	0.72	0.46	0.53	0.57	1.46
	6	0.62	0.35	0.38	0.44	1.04
	7	1.12	0.64	1.02	0.98	2.40
	8	0.60	0.34	0.38	0.38	1.34
	10	0.96	0.48	0.66	0.54	1.28
	11	0.41	0.24	0.39	0.38	1.01
	13	0.74	0.44	0.50	0.49	1.52
	14	0.77	0.50	0.66	0.67	1.35
	17	0.62	0.35	0.46	0.50	1.66
	20	0.61	0.37	0.46	0.54	1.54
	21	0.74	0.42	0.54	0.50	1.29
	26	0.58	0.29	0.47	0.45	1.25
	27	0.61	0.35	0.39	0.47	1.30
	28	0.54	0.32	0.42	0.49	1.39
	29	0.63	0.36	0.43	0.43	1.34
33	0.66	0.40	0.52	0.62	1.38	
<b>Betonmittelwert</b>		<b>0.680</b>	<b>0.394</b>	<b>0.484</b>	<b>0.501</b>	<b>1.402</b>
<b>Std.abw. absolut</b>		0.107	0.063	0.086	0.077	0.118
<b>Std.abw. %</b>		15.8	15.9	17.9	15.4	8.4
<b>Sollwert</b>		<b>0.76</b>	<b>0.424</b>	<b>0.528</b>	<b>0.528</b>	<b>1.52</b>
<b>Wiederfind.rate</b>		89.5	93.0	91.7	94.8	92.2

**Tabelle 5.13a:** Messwerte, Betonmittelwerte und dazugehörige absolute und relative Standardabweichungen sowie Sollwerte und Wiederfindungsraten für die verschiedenen Mischungen (ohne Ausreisser: schraffiert). Es wurden jeweils nur die Resultate verwendet, welche mit dem in der abgegebenen Arbeitsanweisung aufgeführten Aufschlussverfahren erzielt worden waren.

Bei den Proben Nr. 8 und 9 wurden die Chloride nachträglich dem Beton zugeführt (Aufsaugversuch), bei den übrigen Proben wurden die Chloride dem Anmachwasser zugegeben.

		Mischung Nr.									
		8 (Pulver)		9 (Pulver)		14 (CaCl <sub>2</sub> )		17 (NaCl)		18 (NaCl)	
		HW	S	HW	S	HW	S	HW	S	HW	S
Labor Nr.	1	0.62	0.82	0.35	0.48	0.42	0.54	0.42	0.54	1.37	1.52
	5	0.72	1.33	0.46	0.78	0.53	0.78	0.57	1.04	1.46	1.40
	6	0.62	0.56	0.35	0.37	0.38	0.43	0.44	0.54	1.04	1.38
	7		1.12		0.64		1.02		0.98		2.40
	8	0.60		0.34		0.38		0.38		1.34	
	10		0.96		0.48		0.66		0.54		1.28
	11		0.41		0.24		0.39		0.38		1.01
	13	0.74	0.77	0.44	0.45	0.50	0.67	0.49	0.57	1.52	1.62
	14		0.77		0.50		0.66		0.67		1.35
	17		0.62		0.35		0.46		0.50		1.66
	18										
	20	0.61		0.37		0.46		0.54		1.54	
	21		0.74		0.42		0.54		0.50		1.29
	26	0.58	0.66	0.29	0.40	0.47	0.54	0.45	0.49	1.25	1.15
	27	0.61		0.35		0.39		0.47		1.30	
	28	0.54		0.32		0.42		0.49		1.39	
	29	0.63		0.36		0.43		0.43		1.34	
32											
33	0.61	0.66	0.34	0.40	0.42	0.52	0.51	0.62	1.18	1.38	
<b>Betonmittelwert</b>		<b>0.623</b>	<b>0.729</b>	<b>0.361</b>	<b>0.427</b>	<b>0.437</b>	<b>0.542</b>	<b>0.472</b>	<b>0.535</b>	<b>1.369</b>	<b>1.404</b>
<b>Std.abw. absolut</b>		0.055	0.113	0.048	0.049	0.045	0.094	0.051	0.076	0.110	0.150
<b>Std.abw. %</b>		8.8	15.5	13.2	11.5	10.2	17.4	10.8	14.2	8.1	10.7
<b>Sollwert</b>		<b>0.76</b>	<b>0.76</b>	<b>0.42</b>	<b>0.42</b>	<b>0.53</b>	<b>0.53</b>	<b>0.53</b>	<b>0.53</b>	<b>1.52</b>	<b>1.52</b>
<b>Wiederfind.rate</b>		82.0	95.9	86.1	101.6	82.8	102.7	89.4	101.4	90.1	92.4

**Tabelle 5.13b:** Messwerte, Betonmittelwerte und dazugehörige absolute und relative Standardabweichungen sowie Sollwerte und Wiederfindungsraten für die verschiedenen Mischungen (ohne Ausreisser: schraffiert). Es wurden alle Resultate verwendet, unterschieden nach Heisswasser- und Säureaufschluss.

Bei den Proben Nr. 8 und 9 wurden die Chloride nachträglich dem Beton zugeführt (Aufsaugversuch), bei den übrigen Proben wurden die Chloride dem Anmachwasser zugegeben







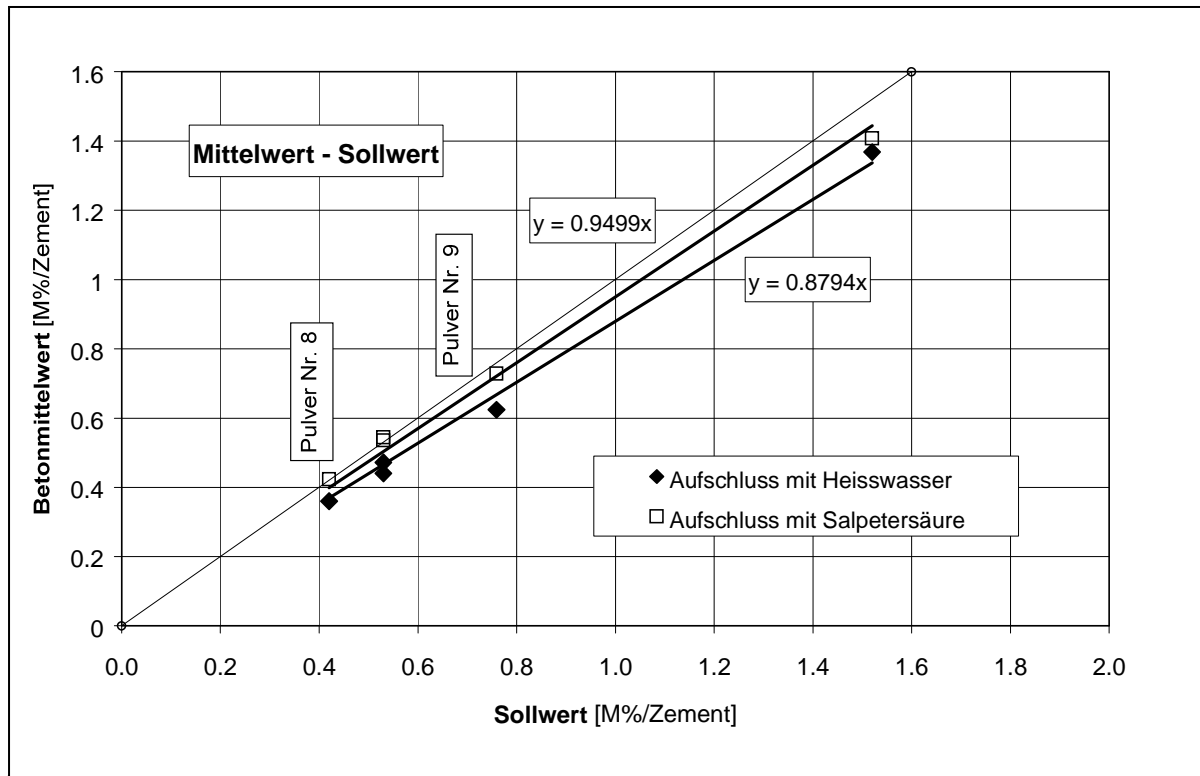


Mischung	Sollwert	Mittelwert der normierten Einzelwerte			Mittelwert	Standardabweichung	
		Scheibe 1	Scheibe 2	Scheibe 3		abs.	%
<b>Heisswasseraufschluss</b>							
M14	0.528	1.025	1.012	0.972	1.003	0.023	<b>2.3</b>
M17	0.528	1.031	0.998	0.972	1.001	0.024	<b>2.4</b>
M18	1.52	1.034	1.001	0.965	1.000	0.028	<b>2.8</b>
<b>Mittelwert</b>		<b>1.030</b>	<b>1.004</b>	<b>0.970</b>	1.001	0.025	<b>2.5</b>
Std.abw., abs.		0.004	0.006	0.003			
<b>Std.abw., %</b>		<b>0.3</b>	<b>0.6</b>	<b>0.3</b>			

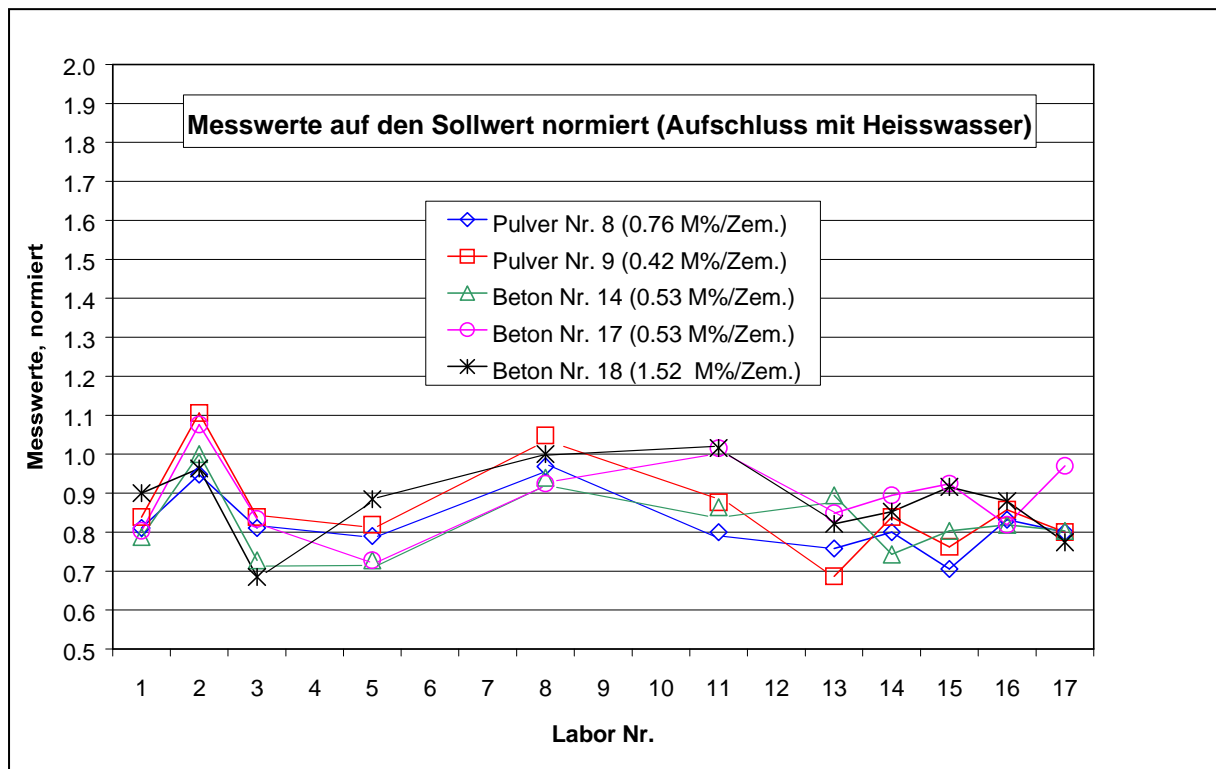
<b>Säureaufschluss</b>							
M14	0.528	1.039	0.968	1.001	1.003	0.029	<b>2.9</b>
M17	0.528	1.026	1.002	0.970	0.999	0.023	<b>2.3</b>
M18	1.52	1.021	0.982	0.999	1.001	0.016	<b>1.6</b>
<b>Mittelwert</b>		<b>1.028</b>	<b>0.984</b>	<b>0.990</b>	1.001	0.020	<b>2.0</b>
Std.abw., abs.		0.008	0.014	0.014			
<b>Std.abw., %</b>		<b>0.8</b>	<b>1.4</b>	<b>1.4</b>			

<b>Alle Mischungen, Heisswasser- und Säureaufschluss</b>							
<b>Mittelwert</b>		<b>1.029</b>	<b>0.994</b>	<b>0.980</b>	1.001	0.021	<b>2.1</b>
Std.abw., abs.		0.006	0.014	0.014			
<b>Std.abw., %</b>		<b>0.6</b>	<b>1.5</b>	<b>1.5</b>			

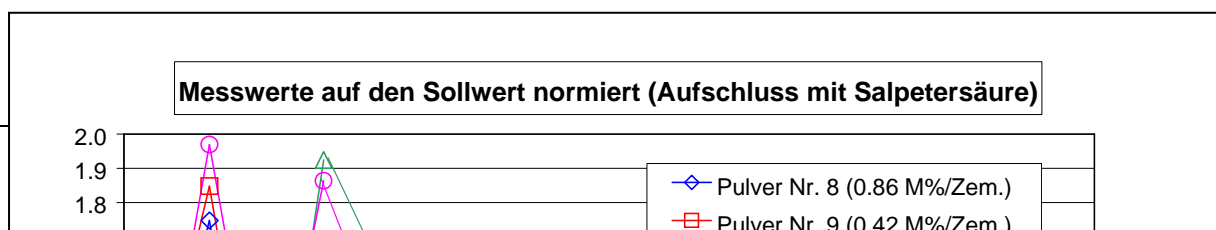
**Tabelle 5.16:** Streuungen im Bohrkern bei der 2. Stufe des Ringversuchs (ohne Ausreisser).  
Definition der Scheiben: **Bild 4.1.**



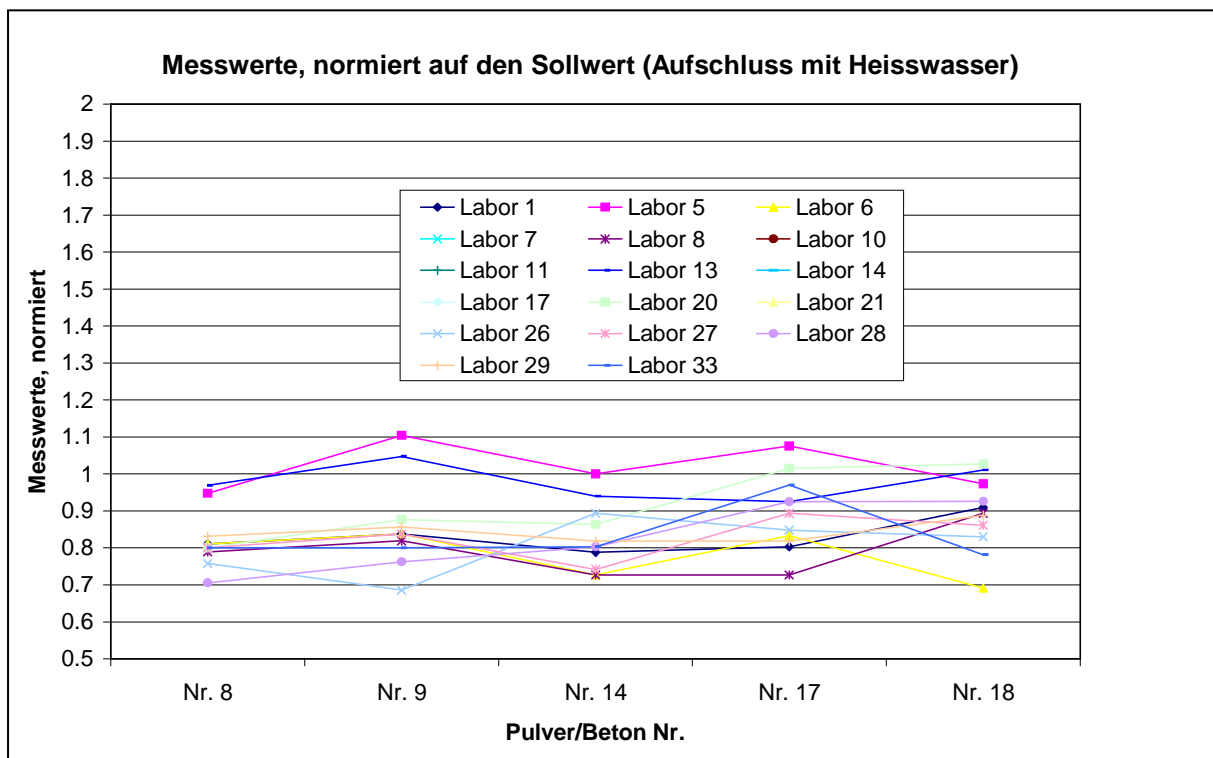
**Bild 5.8:** Mittelwerte der Chloridgehalte der in der 2. Stufe analysierten Pulver und Betone gegen die Sollwerte, getrennt nach dem Aufschlussverfahren (Heisswasser, Salpetersäure). Resultate der 1. Stufe in Bild 5.5.



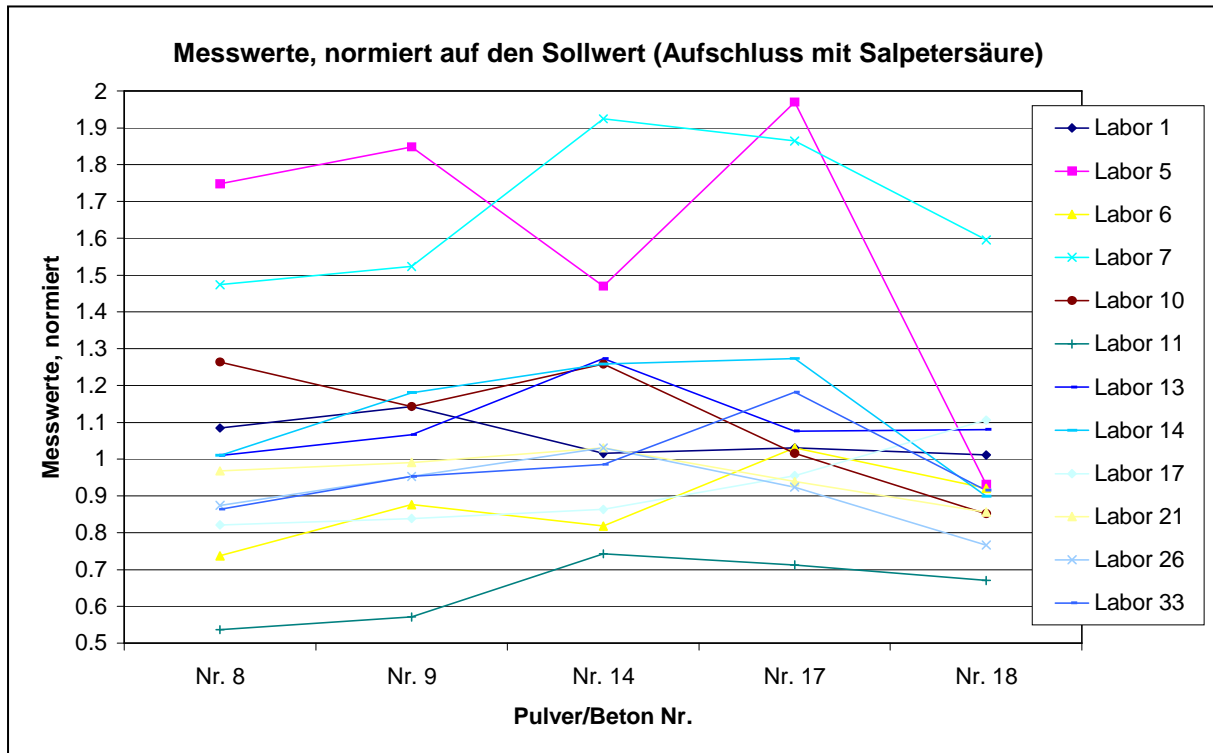
**Bild 5.9:** Auf den Sollwert normierte Messwerte aller Labors, welche mit Heisswasser aufschliessen.



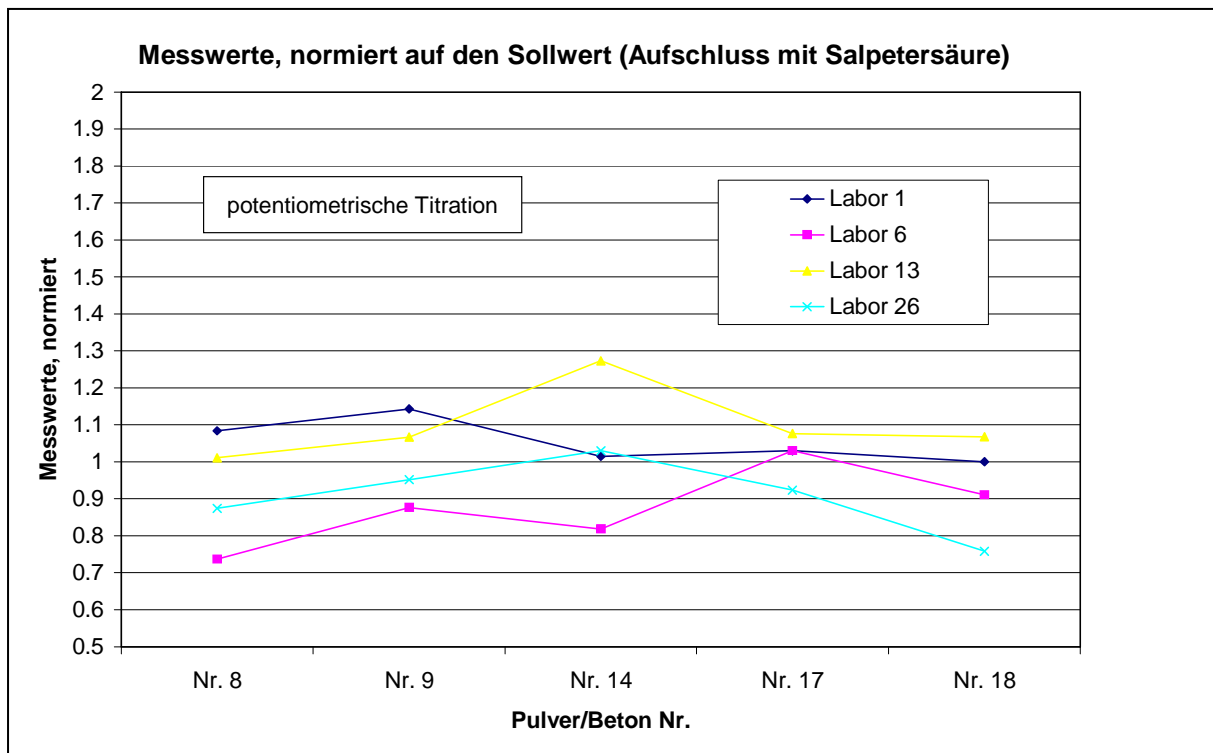
**Bild 5.10:** Auf den Sollwert normierte Messwerte aller Labors, welche mit Salpetersäure aufschliessen.



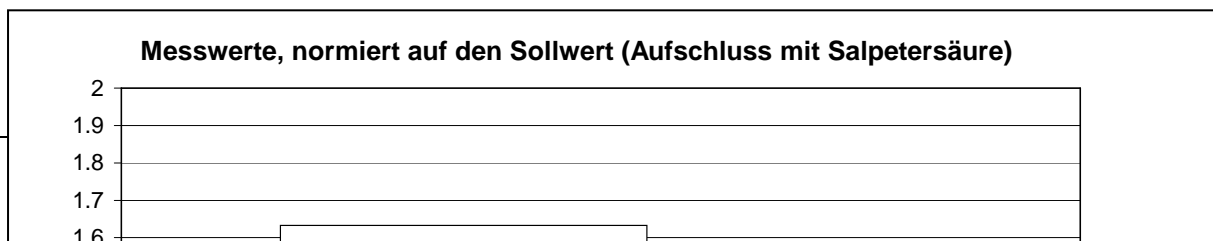
**Bild 5.11:** Auf den Sollwert normierte Messwerte (Wiederfindungsraten) für die Heisswasseraufschlüsse.



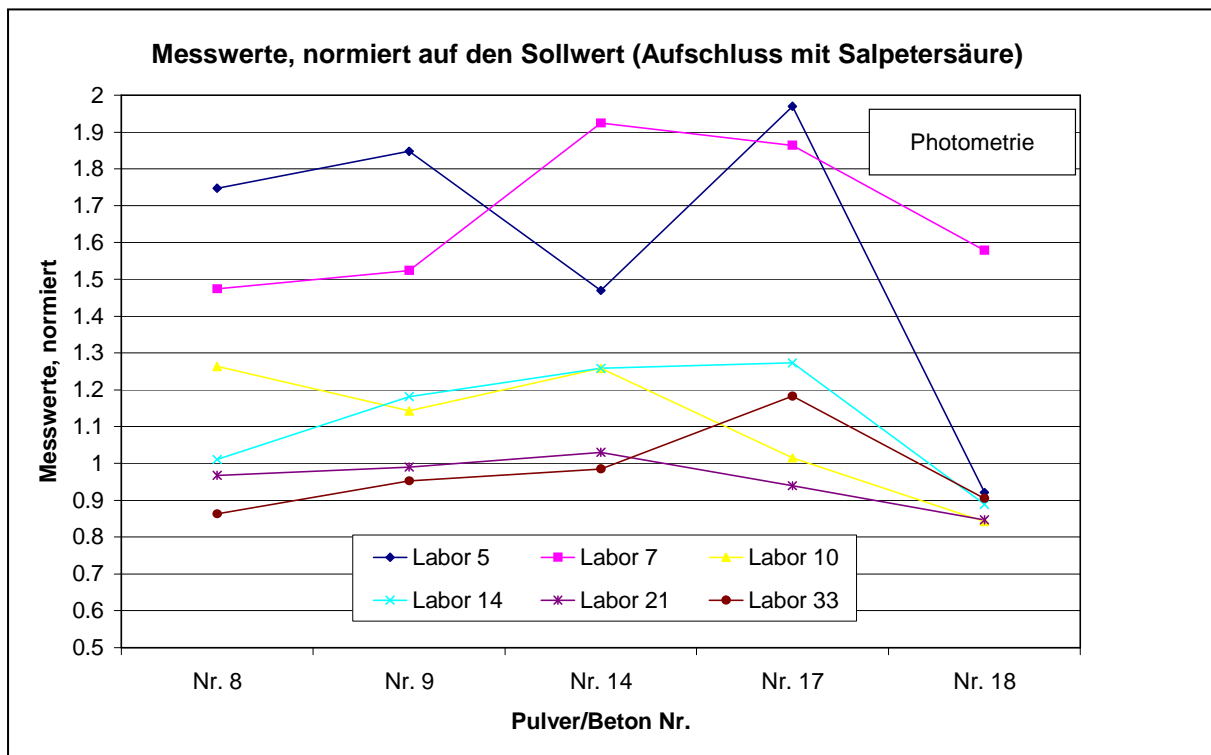
**Bild 5.12:** Auf den Sollwert normierte Messwerte (Wiederfindungsraten) für die Aufschlüsse mit Salpetersäure.



**Bild 5.13:** Wiederfindungsraten für die Aufschlüsse mit Salpetersäure, welche mit potentiometrischer Titration analysiert wurden.



**Bild 5.14:** Wiederfindungsraten für die Aufschlüsse mit Salpetersäure, welche mit ionensensitiver Elektrode analysiert wurden.



**Bild 5.15:** Wiederfindungsraten für die Aufschlüsse mit Salpetersäure, welche photometrisch analysiert wurden.

## 6. Beurteilung der Resultate aus dem Ringversuch

### 6.1 Ringversuch erste Stufe

Betrachtet man die Resultate aller Labors aus der 1. Stufe des Ringversuches, so muss das Ergebnis insgesamt als absolut unbefriedigend und ernüchternd beurteilt werden. Es bestätigt die schlechten Erfahrungen des Büros für Nationalstrassen des Kt. Solothurn. Insbesondere liegen sämtliche Resultate der Labors 7 und 27 gänzlich ausserhalb eines vernünftigen Bereichs. Bei Labor 7 ist dies sicherlich zu einem Teil auf die unzureichende Probenvorbereitung zurückzuführen: Die Betonscheiben werden mit einem Hammer zerkleinert und nur die Feinanteile werden analysiert. Bei Labor 27 konnte keine Erklärung für die sehr grossen Abweichungen gefunden werden.

Bei vier verschiedenen anderen Labors gab es zudem einzelne, nicht erklärbare Ausreisser.

Verschiedene Labors halten sich offenbar nicht an alle Vorgaben der Empfehlung SIA 162/2. Zudem muss man annehmen, dass mehrere Labors kaum über ein geeignetes Qualitätssicherungssystem verfügen, das ihnen helfen könnte, systematische Fehler zu vermeiden. Weiter muss festgestellt werden, dass die Akkreditierung der Chloridanalysen alleine noch keine Gewähr für ordnungsgemässe Resultate darstellt.

Die Streuung zwischen den Labors liegt je nach Aufschluss- und Analyseverfahren zwischen etwa  $\pm 5$  bis  $\pm 28\%$  und die Streuung innerhalb eines Labors zwischen  $\pm 7$  bis  $\pm 17\%$  (**Tabelle 6.1**). Die Gefahr von Fehlmessungen ist bei der Analyse mittels Photometrie (vorab bei der Schnellmethode nach Dr. Lange) offenbar deutlich grösser als bei den anderen Analyseverfahren. Bei kleinen Chloridgehalten ( $<0.2$  M%/Zement) werden tendenziell zu hohe Werte gemessen. Dies kann, neben dem tiefen Chloridgehalt an sich, evtl. auf die Art der Kalibrierung bzw. auf das Fehlen geeigneter Standards zurückgeführt werden.

Analyseverfahren		Aufschlussverfahren	Streuung zwischen den Labors	Streuung innerhalb eines Labors
Röntgenfluoreszenz		Kein Aufschluss nötig	ca. $\pm 10\%$	11 bis 19%
Ionenchromatographie		Heisswasser	Nur 1 Labor	11.4%
Ionensensitive Elektrode		Salpetersäure, kalt	8.1 bis 27.9%	8.5 bis 11.4%
		Heisswasser	Nur 1 Labor	8.0%
Titration	Potentiometrisch	Heisswasser	4.9 bis 18.9%	6.4 bis 13.1%
	Mercurimetrisch			
Photometrie	„Dr. Lange“	Heisswasser	1.2 bis 9.4% Labor 27 (liegt viel zu tief)	8.3 bis 12.6% (Einzelwert: 83.2%)
		Salpetersäure, heiss	Nur 1 Labor	17.0%
		Salpetersäure, kalt	4.8 bis 16.5%	11.4 bis 15.9%

**Tabelle 6.1:** Qualitative Beurteilung der Genauigkeit der verschiedenen Aufschluss- und Analyseverfahren gemäss den Resultaten der 1. Stufe (**Bilder 5.1 bis 5.4; Tabelle 5.5**).

Die Streuung der an drei Scheiben eines Bohrkernes (Durchmesser des Maximalorns des Betons: 16 mm) bestimmten Chloridgehalte beträgt etwa 4 bis 6%. Bei zwei Labors ist sie deutlich höher. Im Vergleich zu den übrigen Streuungen ist dieser Wert klein und kann mit dem unterschiedlichen Anteil von Zementstein und Zuschlag in einer Scheibe erklärt werden. Es ist auch denkbar, dass nicht immer die ganzen Scheiben analysiert wurden.



## 6.2 Ringversuch zweite Stufe

Ein Labor hat, obwohl es sich für die Teilnahme am gesamten Ringversuch verpflichtet hat, bei der 2. Stufe des Ringversuchs nicht mehr mit gearbeitet. Dies ist sehr zu bedauern.

### Lösungen

Die Analyse der Lösungen ergab stark streuende Ergebnisse. Grosse Abweichungen waren bei allen Analysemethoden zu verzeichnen: Labors Nr. 8, 10, 11, 26 und 29 bei Lösung Nr. 5, Labors Nr. 6, 8, 11, 17 und 27 bei Lösung Nr. 6. Dabei lag Labor Nr. 8 in beiden Fällen viel zu tief, Labor Nr. 11 viel zu hoch, was auf einen systematischen Fehler schliessen lässt. Als eigentliche Ausreisser wurden die Labors Nr. 10 und 29 (Lösung Nr. 5) und Labor Nr. 8 (Lösung Nr. 6) bestimmt und bei den Auswertungen weggelassen. Dieses Ergebnis belegt, dass bei der Chloridgehaltsbestimmung hier eine ganz erhebliche, vielleicht sogar die wichtigste Fehlerquelle liegt.

### Pulver und Betone

Die Wiederfindungsraten lagen im Vergleich zur 1. Stufe höher: 82 bis 90% beim Heisswasseraufschluss, 92 bis 103% beim Aufschluss mit Salpetersäure. Dabei konnte kein signifikanter Einfluss der Art des Chlorideintrages festgestellt werden (Eintrag durch chloridhaltiges Anmachwasser bzw. durch Aufsaugen von chloridhaltiger Lösung, **Kapitel 3.4.1**). Ebenso konnte ein Einfluss des Kations (Natrium, Kalium) auf die ermittelten Chloridgehalte im Gegensatz zu den Laboruntersuchungen nicht beobachtet werden. Ein allfälliger Einfluss wird eventuell durch die Streuung der Resultate überdeckt.

Aus den Regressionsgeraden für den Aufschluss mit Heisswasser und Salpetersäure in **Bild 5.8** ist ersichtlich, dass der mit Heisswasser bestimmte Chloridgehalt rund 90% des mit Salpetersäure bestimmten ausmacht. Im Vergleich zur 1. Stufe ist die Wiederfindungsrate grösser (88 bzw. 95% gegenüber 75% in der 1. Stufe). Diese Verbesserung ist vermutlich auf die zusätzlichen Vorgaben für die 2. Stufe des Ringversuchs zurückzuführen und lässt den Schluss zu, dass die Vorgaben zur Probenvorbereitung genügend sind.

Auffallend sind die deutlich grösseren Streuungen der Resultate beim Aufschluss mit Salpetersäure im Vergleich zu demjenigen mit Heisswasser, wenn alle Analysemethoden miteinander betrachtet werden (**Bilder 5.9 bis 5.12, Tabelle 5.15**). Die relativen Standardabweichungen der „Wiederfindungsraten“ für die fünf verschiedenen Proben schwanken im selben Labor zwischen 3 bis 10% (Heisswasseraufschlüsse) und 5 bis 14% (Säureaufschlüsse; Labor Nr. 5: 23.5%) (**Tabelle 5.15**).

In **Tabelle 6.2** wurden die Streuungen der Wiederfindungsraten für die verschiedenen Verfahren aus der **Tabelle 5.15** (ohne Ausreisser) zusammengestellt. Daraus folgt, dass die Streuung innerhalb der Labors für den Aufschluss mit Salpetersäure in Kombination mit Photometrie am grössten, und die Streuung zwischen den Labors für den Aufschluss mit Heisswasser tendenziell kleiner ist als für den Aufschluss mit Salpetersäure. Daraus muss gefolgert werden, dass nicht jede mögliche Kombination von Aufschluss- und Analyseverfahren für den Laboralltag geeignet ist. Es ist darauf hinzuweisen, dass es sehr sorgfältig arbeitende Labors gibt, die auch mit heiklen Kombinationen von Aufschluss- und Analyseverfahren zuverlässige Resultate erhalten.

Die Streuung zwischen den Ergebnissen der drei analysierten Scheiben eines Bohrkerns (Beton mit einem Grösstkorn von 16 mm) beträgt etwa 2 bis 3%. Diese Werte sind um etwa den Faktor zwei tiefer als bei der 1. Stufe des Ringversuchs.

Analyseverfahren	Aufschluss	Standardabweichung zwischen den Labors	Standardabweichung innerhalb der Labors
Potentiometrische und mercurimetrische Titration	Salpetersäure	5.5 bis 16%	5 bis 11.2%
	Heisswasser	5 bis 13.5%	2.8 bis 9.1%
Photometrie	Salpetersäure	3.6 bis 14.3% (ohne Ausreisser)	6.4 bis 14.4% (Labor Nr. 5: 23.5%)
	Heisswasser	7.8 bis 14%	6.1 bis 8.6%
Ionensensitive Elektrode	Salpetersäure	Nur Labor Nr. 11 (Wiederfindungsrate 64.5%)	12.3%
	Heisswasser	Nur Labor Nr. 28 (Wiederfindungsrate 82.2%)	10.4%
Ionenchromatographie	Heisswasser	Nur Labor Nr. 20 (Wiederfindungsrate 91.4%)	9.5%

**Tabelle 6.2:** Qualitative Beurteilung der Genauigkeit der verschiedenen Aufschluss- und Analyseverfahren gemäss den Resultaten der 2. Stufe (**Tabelle 5.15**). Standardabweichung [%] von der mittleren Wiederfindungsrate.

#### **Allgemeine Feststellungen zu den einzelnen Labors:**

- Verschiedene Labors haben neben ihrem routinemässig eingesetzten Aufschluss auch den sonst nicht praktizierten Aufschluss ausprobiert. Nicht allen Labors gelang dies zur Zufriedenheit (Labor 5: Säureaufschluss in der 2. Stufe). Dies zeigt, dass Routine und Erfahrung nötig sind.
- Labor Nr. 7 liefert wie bei der 1. auch bei der 2. Stufe immer noch sehr unglaubliche Resultate, Labor Nr. 11 liefert neu bei der 2. Stufe zu geringe Wiederfindungsraten (64.5% ± 12.3%).
- Labors Nr. 6, 8: tendenziell nach wie vor eher zu tiefe Werte.
- Labors Nr. 10, 14: sehr stark schwankende Werte.
- Labors Nr. 13, 26, 27 (abgesehen von Einzelwerten) konnten ihre Resultate deutlich verbessern, Labor Nr. 26 liefert allerdings immer noch eher zu tiefe Werte.
- Bei den übrigen Labors gab es keine relevanten Veränderungen.

#### **Vergleich der Laborwerte für die Lösungen, die Pulver und die Bohrkerne**

- Labor Nr. 8 misst sowohl in den Lösungen wie auch bei den Betonproben zu tiefe Chloridgehalte.
- Labor Nr. 11 misst in den Lösungen teilweise deutlich zu hohe, bei den Betonproben jedoch eher zu tiefe Werte.
- Labor Nr. 10 misst in der Lösung mit dem tiefen Chloridgehalt einen deutlich zu hohen Wert. Aufgrund der eher zu hohen Werte an den Betonproben kann vermutet werden, dass die Eichkurve bei diesem Labor nicht korrekt ist.
- Labors Nr. 17, 27, 28 messen in der Lösung mit dem höheren Chloridgehalt teilweise deutlich zu tiefe Werte, nicht jedoch bei den Betonproben.
- Labors Nr. 26, 29 messen in der Lösung mit dem tiefen Chloridgehalt teilweise deutlich zu hohe Werte, nicht jedoch bei den Betonproben

## 7. Überblick über Normen und Literaturergebnisse

### 7.1 Normen für die Chloridanalyse

Für die Bestimmung des Chloridgehaltes in Beton gibt es zur Zeit weder eine internationale noch eine europäische (CEN) Norm, wohl aber nationale Normen. Europäische Normen sind hingegen für die Bestimmung des Chloridgehaltes in Betonausgangsstoffen und Mauerwerksmörtel vorhanden. Die folgende Übersicht über einige dieser Normen kann für die Überarbeitung der Empfehlung SIA 162/2 hilfreich sein.

Für die Bestimmung des Chloridgehaltes im Zement ist die europäische Norm EN 196, Teil 21, anzuwenden. Die Norm gibt für die Mahlfeinheit ein Maximalkorn von  $<0.150$  mm vor. Vor dem Aufschluss muss die Probe bis zur Massenkonstanz getrocknet werden. Die Probe (5g) wird in verdünnter (1:2), kochender Salpetersäure (1 min) aufgeschlossen. Zum Analyseverfahren macht die Norm nur Hinweise, aber keine Vorschriften.

Die Bestimmung des wasserlöslichen Chloridgehaltes in flüssigen und festen Betonzusatzmitteln ist in der Norm EN 480, Teil 10 geregelt. Die Norm enthält keine Vorgaben bzgl. der Mahlfeinheit. Sie schreibt als Probemenge für die festen Betonzusatzmittel 5 g und als Analyseverfahren die potentiometrische Titration vor.

Bei den Betonzusatzstoffen wird in den entsprechenden Normen (Flugasche: EN 450, Silikastaub: EN 13263) auf die EN 196, Teil 21, verwiesen. Für Hüttensandzemente gilt die EN 197-1 und damit ebenfalls die EN 196, Teil 21. Für die Prüfung von Hüttensand als Betonzusatzstoff gibt es keine eigene Norm.

Für die Bestimmung des Chloridgehaltes in Zuschlägen gilt die prEN 1744-1. Die Probemenge von Zuschlägen ist vom Grösstkorn abhängig (5 bis 50 kg). Die Probe ist bei  $105^{\circ}\text{C}$  bis zur Massenkonstanz zu trocknen ( $\geq 24$  Stunden) und danach auf  $<16$  mm zu brechen. Für die Analyse wird eine Probemenge von 2 kg (grober Zuschlag) und 0.5 kg (feiner Zuschlag) vorgeschrieben. Die Extraktion erfolgt in kaltem Wasser und unter ständigem Schütteln während 60 Minuten. Die Analyse erfolgt mittels Titration.

Für die Bestimmung des wasser- und säurelöslichen Chloridgehaltes in Mauerwerksmörtel gilt die europäische Norm prEN 1015, Teil 17. Die Norm schreibt Folgendes vor:

- Trocknung der Probe bei  $105^{\circ}\text{C}$ , bis Massenkonstanz
- Mahlfeinheit:  $<0.150$  mm
- Einwaage bzw. Probemenge: 10 g
  
- Für die Bestimmung des wasserlöslichen Chloridgehaltes: Extraktion in Wasser während 60 Minuten bei Raumtemperatur und unter ständigem Rühren oder Schütteln
- Für die Bestimmung des säurelöslichen Chloridgehaltes: Extraktion in verdünnter Salpetersäure (1:2); unter Rühren bis zum Siedepunkt erhitzen und 10 Minuten sieden lassen
  
- Chloridanalyse mittels Titration.

Für die Chloridanalyse im Beton gibt es verschiedene nationale Regelwerke.

In Deutschland wird der Chloridgehalt zumeist gemäss den Vorgaben des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton (DAfStb) und seltener gemäss der DIN 4226, Teil 3, bestimmt.

Im Heft 401 des DAfStb ist das Vorgehen für die Probenvorbereitung, den Aufschluss wie auch für die Analyse sehr detailliert beschrieben:

- Trocknung der Probe bei 105 °C, bis Massenkonzanz (<1% über 24 Stunden)
- Mahlfineinheit: <0.09 mm
- Einwaage bzw. Probemenge: 2 g
- Aufschluss mittels verdünnter (etwa 1:2), kochender Salpetersäure. Dabei wird zunächst die Probe in der etwa 32% (etwa 5 mol/l) Salpetersäure während 10 Minuten gerührt, dann mit heissem Wasser versetzt (Salpetersäurekonzentration reduziert sich damit auf etwa 20% (etwa 3 mol/l). Die Lösung wird danach weiter erwärmt und 3 Minuten knapp unterhalb des Siedepunktes gehalten.

Bei der photometrischen Bestimmung wird für den Aufschluss anders vorgegangen. Die Probe wird nur in kalter, verdünnter (1:2) Salpetersäure während 10 Minuten unter gelegentlichem Schütteln gelöst.

- Chloridanalyse mittels potentiometrischer Titration, chloridsensitiver Elektrode (Direktpotentiometrie) oder durch Photometrie

Die Regelungen in der DIN 4226, Teil 3, sind nicht sehr detailliert. Vorgeschrieben ist die Mahlfineinheit (<0.25 mm) und der Aufschluss (10 Minuten in kochendem Wasser) und die potentiometrische Titration. Gemäss [**DAfStb 1989**] werden damit geringere Chloridgehalte ermittelt als beim Verfahren des DAfStb. Diese Aussage ist zahlenmässig nicht belegt.

Die American Society for Testing and Material (ASTM) hat eine Norm für die Bestimmung des wasserlöslichen (ASTM C 1218/C 1218/M-97) und des säurelöslichen Chloridgehaltes (ASTM C 1152-90) herausgegeben.

Die Norm ASTM C 1218/C 1218/M-97 zur Bestimmung des wasserlöslichen Chloridgehaltes macht Vorgaben bzgl.:

- (keine Vorgaben betr. Trocknung der Probe)
- Mahlfineinheit: <0.850 mm
- Einwaage bzw. Probemenge: 10 g
- Aufschluss mittels Heisswasser. Dabei wird die Lösung während 5 Minuten beim Siedepunkt gehalten und danach für 24 Stunden stehen gelassen.
- Chloridanalyse: potentiometrische Titration (Verweis auf ASTM C 114)

Die ASTM-Norm für die Bestimmung des säurelöslichen Chloridgehaltes (ASTM C 1152-90) schreibt Folgendes vor:

- (keine Vorgaben betr. Trocknung der Probe)
- Mahlfineinheit: <0.850 mm
- Einwaage bzw. Probemenge: 10 g (für Zement: 5 g)
- Aufschluss mittels heisser, verdünnter (1:1) Salpetersäure. Zunächst wird die Probe mit 75 ml Wasser versetzt. Danach wird die verdünnte Salpetersäure zugegeben, erwärmt und beim Siedepunkt einige wenige Sekunden gehalten.
- Chloridanalyse: potentiometrische Titration (Verweis auf ASTM C 114)

Auch das American Concrete Institute hat einen provisorischen Standard erarbeitet (ACI 222.1-96). Als Grund für eine weitere amerikanische Norm wird angegeben, dass nicht der gesamte Chloridgehalt für die Korrosion relevant ist und, dass die Norm ASTM C 1218 stark streuende

Resultate ergibt. ACI empfiehlt die Anwendung des eigenen Standards vorab dann, wenn die Zuschläge chloridverseucht sind. Die ACI-Norm macht folgende Vorgaben:

- (keine Vorgaben betr. Trocknung der Probe)
- Mahlfeinheit: Die Probe muss nur soweit zerkleinert werden, dass die Probestücke in den Soxhlet-Apparat passen. Mit diesem Vorgehen soll das Herauslösen von nicht korrosionsrelevanten Chloriden vermieden werden.
- Einwaage bzw. Probemenge: 30 g
- Aufschluss mittels Soxhlet-Apparat während 24 Stunden.
- Chloridanalyse: potentiometrische Titration (Verweis auf ASTM C 114)

Die australische Norm (AS 1012.20-1992) gibt Folgendes vor:

- Trocknung der Probe bei 105 bis 110 °C, bis Massenkonstanz
- Mahlfeinheit: <0.150 mm (genaue Anleitung vom Brechen bis zum Mahlen!)
- Einwaage bzw. Probemenge: 15 g
- Aufschluss mittels heisser, verdünnter (1:4, d.h. etwa 20 Vol.%) Salpetersäure. Die Lösung wird erhitzt und während 2 Minuten beim Siedepunkt gehalten.
- Chloridanalyse: Titration (Mohr, Volhard), RFA

Die englische Norm BS 1881: Part 124 enthält folgende Vorgaben für die Chloridbestimmung:

- Trocknung der grob zerkleinerten Probe bei 105 °C während 15 bis 24 Stunden
- Mahlfeinheit: <0.150 mm
- Einwaage bzw. Probemenge: 5 g
- Aufschluss mittels heisser, verdünnter (ca. 1:5) Salpetersäure. Die Lösung wird zuerst erhitzt und während 4 bis 5 Minuten beim Siedepunkt, danach während 10 bis 15 Minuten warm gehalten.
- Chloridanalyse: Titration

## 7.2 Einflüsse auf die gemessenen Chloridgehalte von Beton

### 7.2.1 Überblick

Insgesamt sind in der Literatur nur wenige breit angelegte Studien zu den verschiedenen Einflüssen bei der Bestimmung des Chloridgehaltes im Beton vorhanden. Einige der interessierenden Parameter sind in der **Tabelle 7.1** aufgelistet.

Einfluss vom	Beispiel
Beton	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Zementart und -gehalt</li> <li>• Mahlfeinheit des Zementes</li> <li>• Betonzusatzstoffe (z.B. Flugasche, Mikrosilika, Hüttensand)</li> <li>• W/Z-Wert</li> <li>• Art und Menge von Kunststoffzusätzen (kunststoffmodifizierte Mörtel oder Betone)</li> <li>• Alter</li> <li>• Eintragsart der Chloride (Anmachwasser, Aufsaugen)</li> <li>• Art des Kations (<math>\text{Na}^+</math>, <math>\text{Ca}^{2+}</math>, <math>\text{K}^+</math>)</li> </ul>
Aufschlussverfahren	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Probenahme und Probeteilung</li> <li>• Homogenisierung des Probenmaterials</li> <li>• Mahlfeinheit des Probenmaterials</li> <li>• Trocknung (Temperatur, Zeit)</li> <li>• Aufschlussverfahren: Wasser- und Säureaufschluss (Konzentration)</li> <li>• Temperatur (Wasser oder Säure)</li> <li>• Aufschlusszeit (Wasser oder Säure)</li> </ul>
Analyseverfahren	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Art und Gehalt an störenden Ionen (z.B. Sulfide aus dem Hüttensand)</li> <li>• Art und Vorgehen beim Aufschluss (Wechselwirkungen zwischen Aufschluss und Analyse)</li> <li>• pH-Wert der zu analysierenden Lösungen</li> <li>• Kalibrierung und Eichkurven</li> </ul>

**Tabelle 7.1:** Einflüsse auf das Resultat der Bestimmung des Chloridgehaltes im Beton.

Zum Einfluss der Mahlfeinheit des Probenmaterials (Beton, Zuschläge) sind nur Untersuchungen mit Wasseraufschluss veröffentlicht worden [**CB 1994, Manning 1996**]. Diese zeigen, dass der gemessene Chloridgehalt mit zunehmender Mahlfeinheit zunimmt. Manning [**Manning 1996**] fand bei chloridhaltigen Zuschlägen zwischen der Mahlfeinheit  $d$  (20 mm bis 0.05 mm) und dem heisswasserlöslichen Chloridgehalt praktisch einen linearen Zusammenhang, wenn die Daten im doppelt-logarithmischen Massstab ( $\log \text{Cl}^- = a + b \log d$ ,  $a$  und  $b$  Konstanten) dargestellt werden.

Im Bericht von Dorner [**Dorner 1986**] wird erwähnt, dass die Mahlfeinheit unter 40  $\mu\text{m}$  liegen sollte. Dabei wird auf die Arbeit von Schloemer [**Schloemer 1960**] verwiesen. In dieser Arbeit wird aber lediglich im Zusammenhang mit der Herstellung von Presslingen für die Chloridbestimmung mittels RFA auf die Korngrösse eingegangen. Es wird nichts zur Auswirkung der Korngrösse auf den gemessenen Chloridgehalt bei anderen Chloridanalyseverfahren ausgesagt.

Die eigenen Untersuchungen ergaben, dass mit zunehmender Mahlfeinheit der gemessene Chloridgehalt bei der Probe mit einem hohen Chloridgehalt zunahm (**Kap. 4.3**). Bei der Probe mit einem tiefen Chloridgehalt war dies nicht der Fall. Dabei spielt auch die Art des Aufschlussverfahrens eine wichtige Rolle.

Der Einfluss der Zementart auf das Resultat der Chloridanalyse wurde von Dorner [**DAfStb 1989**] untersucht. Die mittels heissem Salpetersäureaufschluss bestimmten Chloridgehalte zeigten keine Unterschiede zwischen Portland- und Hüttensandzement. Auch Arya [**Arya 1990**] fand keine Unterschiede zwischen Portland-, Flugasche- und sulfatbeständigem Zement. Dies ist in Übereinstimmung zu den eigenen Ergebnissen (s. **Kap.5.1.2 und 5.1.3**), wobei die grossen Streuungen aber einen möglichen Einfluss überdeckt haben könnten.

Über den Einfluss der Art und Menge von Kunststoffzusätzen sind keine Arbeiten publiziert worden. Bei der eigenen Untersuchung (Ringversuch 1. Stufe) wurde ein kunststoffmodifizierter Mörtel analysiert. Wegen der grossen Streuung der Resultate können zum Einfluss von Kunststoffzusätzen aber keine gesicherten Aussagen gemacht werden. Es scheint, dass die Wiederfindungsrate eher kleiner und die Streuung eher grösser ausfällt (s. **Kap. 5.1.2**). Wegen der zunehmenden Verwendung von kunststoffmodifizierten Mörteln und Betonen sollte diesem Einfluss vermehrt Beachtung geschenkt werden.

Zum Einfluss des Zementgehaltes, W/Z-Wertes oder Probenalters konnten keine Untersuchungen gefunden werden. Aus den Resultaten der 1. Stufe des Ringversuches kann geschlossen werden, dass der W/Z-Wert die Chloridanalyse kaum wesentlich beeinflusst (s. **Kap.5.1.2 und 5.1.3**).

Die Auswirkung der Eintragsart der Chloride in den Beton (Anmachwasser, Aufsaugen, Beaufschlagen) wurde bis anhin wenig untersucht. Manning [**Manning 1996**] zitiert einen Bericht, wonach bei der Zugabe der Chloride zum Anmachwasser 10% weniger Chloride gefunden werden, als wenn diese von aussen in den Beton eingedrungen sind (77 zu 87%). Dieser Befund steht im Widerspruch zu anderen und auch den eigenen Arbeiten (s. **Kap. 5.2.2 und 7.2.3**).

Der Einfluss des Kations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ) wurde, abgesehen von Untersuchungen im Zusammenhang mit der Zusammensetzung des Porenwassers bzw. mit der Frage nach dem gebundenen bzw. freien Chloridgehalt, bis anhin kaum systematisch untersucht. Gemäss den eigenen Resultaten ist der Einfluss gering oder gar nicht vorhanden (s. **Kap. 4.7 und 5.2.2**).

Über den Einfluss des Aufschlussverfahrens gibt es mehrere Arbeiten. Dabei zeigt es sich in der Regel, dass der gemessene Chloridgehalt in der Reihenfolge Salpetersäure-, Heisswasser-, Kaltwasseraufschluss abnimmt [**DAfStb 1989, Dhir 1990**]. Bei den eigenen Versuchen wurden mit dem Heisswasseraufschluss etwa 90% des Chloridgehaltes mit Säureaufschluss gefunden (s. **Kap. 5.2.2 und 6.2**). Zu beachten ist, dass die Wiederfindungsrate, d.h. das Verhältnis des gemessenen zum theoretischen Chloridgehalt einer Probe (SOLL-Wert) eventuell auch von der Eintragsart der Chloride beeinflusst werden könnte (s. **Kap. 7.2.2 und 7.2.3**).

Auf weitere Vergleiche zwischen Kalt- und Heisswasseraufschluss wird im Folgenden nicht mehr weiter eingegangen, da der Kaltwasseraufschluss in der Schweiz nur noch bei speziellen Fragestellungen eine Rolle spielt und in der Empfehlung SIA 162/2 nicht empfohlen wird. Dass die Empfehlung SIA 162/2 den Kaltwasseraufschluss nicht mehr erlaubt, ist darin begründet, dass die mittels Kaltwasseraufschluss bestimmten Chloridgehalte wesentlich tiefer liegen als die Werte nach einem Säure- oder Heisswasseraufschluss und man bei der Beurteilung der Gefährdung von Stahlbetonbauten durch chloridinduzierte Korrosion auf der „sicheren“ Seite sein will.

Eine sehr umfangreiche Literatur besteht über die Beziehung zwischen dem chemisch bestimmten Chloridgehalt und dem Chloridgehalt im Porenwasser. Diese Zusammenhänge sind aber im Rahmen dieser Arbeit nicht von Bedeutung.

In verschiedenen Untersuchungen wurde festgestellt, dass man bei Betonen, denen die Chloride über das Anmachwasser zugegeben wurden, mit dem Säureaufschluss etwa 90 bis 95...100%, mit dem Heisswasseraufschluss etwa 65 bis 95% wiederfindet [**DAfStb 1989, Dhir 1990**]. Die Wiederfindungsrate ist nicht nur vom Chloridgehalt, sondern auch von verschiedenen anderen Faktoren abhängig. Demgegenüber kann mittels RFA der theoretisch vorhandene Chloridgehalt in der Tat wieder zu 100% gefunden werden [**Dhir 1990**].

Systematische Untersuchungen zum Einfluss der Säurekonzentration, der Säure- oder Wassertemperatur und der Extraktionszeit sind kaum vorhanden. Eine der ganz wenigen Arbeiten wurde von Dhir [**Dhir 1990**] durchgeführt. Darin hat er den Einfluss verschiedener Kalt- und Heisswasseraufschlüsse untersucht. Mit allen Verfahren fand er etwa den gleichen Chloridgehalt. Bei diesem Ergebnis ist zu beachten, dass die für diese Analysen verwendeten Proben sehr sorgfältig vorbereitet und fein gemahlen wurden (< 0.15 mm). Demgegenüber fand Arya [**Arya 1990**] einen sehr starken Einfluss der Art des Wasseraufschlusses. Der wesentlichste Einfluss war dabei aber weniger die Zeit als die Temperatur (Kalt- oder Heisswasser).

Die eigenen Untersuchungen haben gezeigt, dass die Säurekonzentration zwischen 10 und 50%, die Säuretemperatur zwischen 20 bis 95 °C und die Extraktionszeit (>5 Minuten) keinen sehr grossen Einfluss auf die gemessenen Chloridgehalte haben (**Kap. 4.4 bis 4.6**).

Zum Einfluss des Analyseverfahrens bei der Chloridgehaltsbestimmung gibt es nur vereinzelte, aber keine systematische Arbeiten [**DAfStb 1989, Stanjek 1987, Proverbio 1997, Dhir 1990**]. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind untereinander kaum vergleichbar, da ganz unterschiedlich vorgegangen wurde. Zudem kann oft nicht zwischen dem Einfluss der Probenvorbereitung und jenem aus der Analyse selbst unterschieden werden.

Im Bericht des DAfStb [**DAfStb 1989**] wurde die potentiometrische Chloridbestimmung mit dem so genannten Quantab- und dem direktpotentiometrischen Verfahren verglichen. Die genannten Verfahren können auf der Baustelle als Schnellverfahren eingesetzt werden. Mit dem halbquantitativen Quantab-Verfahren (Titration mit Silberdichromat, Fällung von AgCl) wurden bis zu 30% tiefere Chloridgehalte als mit dem potentiometrischen Verfahren bestimmt. Für die quantitative direktpotentiometrische Chloridbestimmung mittels chloridsensitiver Elektrode wurde das Analyseset „CSG Chlorid-Labor 112“ eingesetzt. Auch hier wurden geringere Chloridgehalte gemessen als mit der potentiometrischen Titration. Diese Feststellungen haben nur beschränkte Bedeutung, da für die beiden Baustellenverfahren das Aufschlussverfahren geändert wurde, um ein baustellengerechtes Vorgehen nachzustellen, bei der potentiometrischen Titration jedoch nicht. Abschliessend wird in diesem Bericht festgestellt, dass für die Chloridbestimmung die potentiometrische Titration, die Direktpotentiometrie und die Photometrie als gleichwertig betrachtet werden können. Dabei wird dem Photometrieverfahren wegen der schnelleren und einfacheren Kalibrierung gegenüber der Direktpotentiometrie der Vorzug gegeben.

Aus den Resultaten eines grossen Ringversuches [**Dorner 1986**] wurde geschlossen, dass die Genauigkeit und Richtigkeit der Direktpotentiometrie derjenigen der potentiometrischen Titration wahrscheinlich nicht nachstehen dürfte. Die Zahl der Ausreisser war bei der potentiometrischen Titration im Vergleich zu allen anderen getesteten Verfahren sehr klein (2 Ausreisser auf 170 Messwerte). Bei beiden Verfahren wurde allerdings eine bessere Reproduzierbarkeit gefordert. Die grössten Vergleichsstandardabweichungen wurden bei Chloridgehalten  $\leq 0.40$  M.%/Z festgestellt (bis 10% vom Messwert).



In der Arbeit von Dhir [Dhir 1990] wurden die Chloridgehalte aus der potentiometrischen Titration (gemäss [BS 1881: Part 124] mit den Ergebnissen des Quantab- und des direktpotentiometrischen Verfahrens sowie der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) verglichen. Aus der **Tabelle 7.2** geht hervor, dass mit dem Quantab-Verfahren deutlich geringere Chloridgehalte gemessen werden als mit den anderen Verfahren und, dass die Art des Aufschlusses das Ergebnis beeinflusst. Zu den RFA-Ergebnissen ist anzumerken, dass die Messung vorgängig mit chloridverseuchtem Beton kalibriert wurde.

Bei den eigenen Untersuchungen wurden zwischen der titrimetrischen und photometrischen (nach Säureaufschluss) sowie der RFA-Bestimmung keine Unterschiede gefunden (s. **Kap. 4.2**). Die Resultate aus dem Ringversuch lassen aber erkennen, dass nicht jede Kombination von Aufschluss- und Analyseverfahren gleichermassen geeignet ist (s. **Kap. 5.2.2**).

In der Arbeit von Dhir [Dhir 1990] wird auf die Schwierigkeiten bei der Kalibrierung der ionensensitiven Elektrode für die Direktpotentiometrie hingewiesen. Insbesondere war es notwendig, für den Wasser- und Säureaufschluss zwei verschiedene Eichkurven zu verwenden. Zur Eichung wurden im Übrigen Extraktionslösungen von chloridfreiem Beton verwendet. Mit normaler Kalibrierung wurden vorab bei geringen Chloridgehalten grössere Abweichungen festgestellt.

Sollwert, M.%/Z	Potentiometrische Titration		Quantab		Direktpotentiometrie		Direktpotentiometrie		RFA	
	M.%/Z	% SOLL	M.%/Z	% SOLL	1)		2)		M.%/Z	% SOLL
					M.%/Z	% SOLL	M.%/Z	% SOLL		
<b>0.10</b>	0.08	80	0.07	72	0.08	82	0.07	72	0.09	97
<b>0.25</b>	0.21	84	0.18	74	0.21	85	0.18	74	0.24	98
<b>0.50</b>	0.43	86	0.36	72	0.44	88	0.37	75	0.49	98
<b>0.75</b>	0.65	86	0.56	75	0.67	89	0.57	76	0.72	97
<b>1.00</b>	0.89	89	0.77	77	0.91	91	0.78	78	0.98	98
<b>1.50</b>	1.38	92	1.28	85	1.40	93	1.26	84	1.48	99
<b>2.00</b>	1.88	94	1.72	86	1.90	95	1.76	88	2.02	101
<b>Abweichung gegen SOLL</b>		<b>-12%</b>		<b>-23%</b>		<b>-11%</b>		<b>-22%</b>		<b>-2%</b>

1) Aufschluss gemäss BS 1881: Part 124 (Aufschluss mit heisser, verdünnter (1:5) Salpetersäurekonzentration)

2) Aufschluss gemäss Quantab-Verfahren (Aufschluss mit 1 molarer Salpetersäurekonzentration bei Raumtemperatur während 4 Minuten)

**Tabelle 7.2:** Vergleich der Chloridgehaltsbestimmung mit der potentiometrischen Titration gemäss [BS 1881: Part 124], mit dem Quantab- und direktpotentiometrischen Verfahren sowie mit dem RFA [Dhir 1990].

### Eichung für RFA

Wie aus der **Tabelle 7.2** ersichtlich ist - dies wurde auch in anderen Untersuchungen festgestellt -, können mit dem RFA sämtliche Chloride im Beton bestimmt werden. Voraussetzung hierfür aber ist, dass gegen den SOLL-Wert für den Chloridgehalt im Beton kalibriert wird. Dies führt dann auch dazu, dass, wenn der mit anderen Methoden ermittelte Wert des Chloridgehaltes als „wahrer“ oder als „Bezugswert“ genommen wird, die RFA-Werte mehr als 100% ergeben können. Wird das RFA aber gegen ein Verfahren, mit dem nicht sämtliche Chloride im Beton erfasst werden, kalibriert, so ist die Wiederfindungsrate kleiner als 100% [Stanjek 1987, Proverbio 1997] (s. **Kap. 7.2.2**). Von Stanjek [Stanjek 1987] wurde bereits 1987 festgestellt, dass die systematischen Abweichungen zwischen den potentiometrisch und röntgenfluoreszenzanalytisch bestimmten Chloridgehalten nicht nur auf blindwertbedingte Differenzen alleine zurückgeführt werden können.

Die Art und Weise der Kalibrierung des RFA hängt davon ab, ob der theoretische SOLL-Wert als der „wahre“ oder „richtige“ Wert betrachtet wird oder jener, der mit einem ganz bestimmten Verfahren (Referenzverfahren), z.B. mit der Titration, gemessen werden kann. Dies hängt u.a. auch davon ab, wie die mit den üblichen Verfahren nicht erfassten, restlichen Chloride im Beton beurteilt werden. Sind diese fest im Zementstein eingebunden und unter keinen Umständen gefährlich, so ist die Kalibrierung gegen den theoretischen Chloridgehalt (SOLL-Wert) wenig sinnvoll. Diese Voraussetzung ist aber vermutlich nur selten erfüllt. Um zu umgehen, dass ein Teil der Chloride während der Hydratation fest in die Zementsteinmatrix eingebunden wird, könnte man für die Kalibrierung auch Betonproben verwenden, die vorgängig mit chloridhaltigem Wasser beaufschlagt wurden. Denkbar sind folgende Möglichkeiten der Beaufschlagung:

- Beton periodisch mit chloridhaltigen Lösungen beaufschlagen
- Beton für eine bestimmte Zeit in chloridhaltige Lösungen eintauchen
- Beton in chloridhaltige Lösungen stellen und diese aufsaugen lassen

Bei dieser Art der Probenherstellung wird vorausgesetzt, dass die Chloridbindung im ausgehärteten Zementstein schwächer ist als im sich erhärtenden Zementleim. Bei den im Rahmen dieser Arbeit ausgeführten Untersuchungen konnte zwischen den verschiedenen Eintragsarten kein Unterschied gefunden werden (s. **Kap. 5.2.2**).

### 7.2.2 Wiederfindungsrate: Chloridzugabe zum Anmachwasser

In verschiedenen Arbeiten [**Arya 1990, Dhir 1990, Dorner 1986, Dorner 1989, Nustad 1997**] wurden chloridverseuchter Zementstein, Mörtel oder Beton analysiert, wobei die Chloride dem Anmachwasser zugegeben wurden. Bei allen Untersuchungen und mit allen Methoden war der gemessene Chloridgehalt tiefer als der Sollwert. Die in **Bild 7.1** dargestellten Ergebnisse bestätigen die im Rahmen dieses Projektes erhaltenen Resultate, dass nämlich mit dem Heisswasseraufschluss tendenziell weniger Chloride aufgeschlossen werden als mit dem Säureaufschluss (s. **Kap. 5.1.2 und 5.2.2**).

Die Auswertung der Ergebnisse von Arya [**Arya 1990**] ergibt Folgendes:

- Mittelwert IST/SOLL für Säureaufschluss: 88%
- Mittelwert IST/SOLL für Heisswasseraufschluss: 72%
- Verhältnis Heisswasser- zu Säureaufschluss: 82%

Im deutschen Ringversuch [**Dorner 1986**] wurden Wiederfindungsraten zwischen etwa 70 und 90% gefunden. In einem norwegischen Ringversuch [**Nustad 1997**] wurde ein Beton (Chloridzugabe zum Anmachwasser) von verschiedenen Labors und mit verschiedenen Aufschluss- und Analyseverfahren geprüft. Die Wiederfindungsrate war erstaunlich hoch (**Tabelle 7.3**).

Chloridgehalt, M.%/Z		
SOLL	Mittelwert der Labors 1)	
	IST	SOLL / IST
0.2	0.22	1.08
0.8	0.73	0.91
4.0	3.65	0.91

**Tabelle 7.3:**  
Mittelwerte aus den Messungen mit Volhard-Titration und ionensensitiver Elektrode [**Nustad 1997**].

1) Berechnung ohne offensichtliche Ausreisser

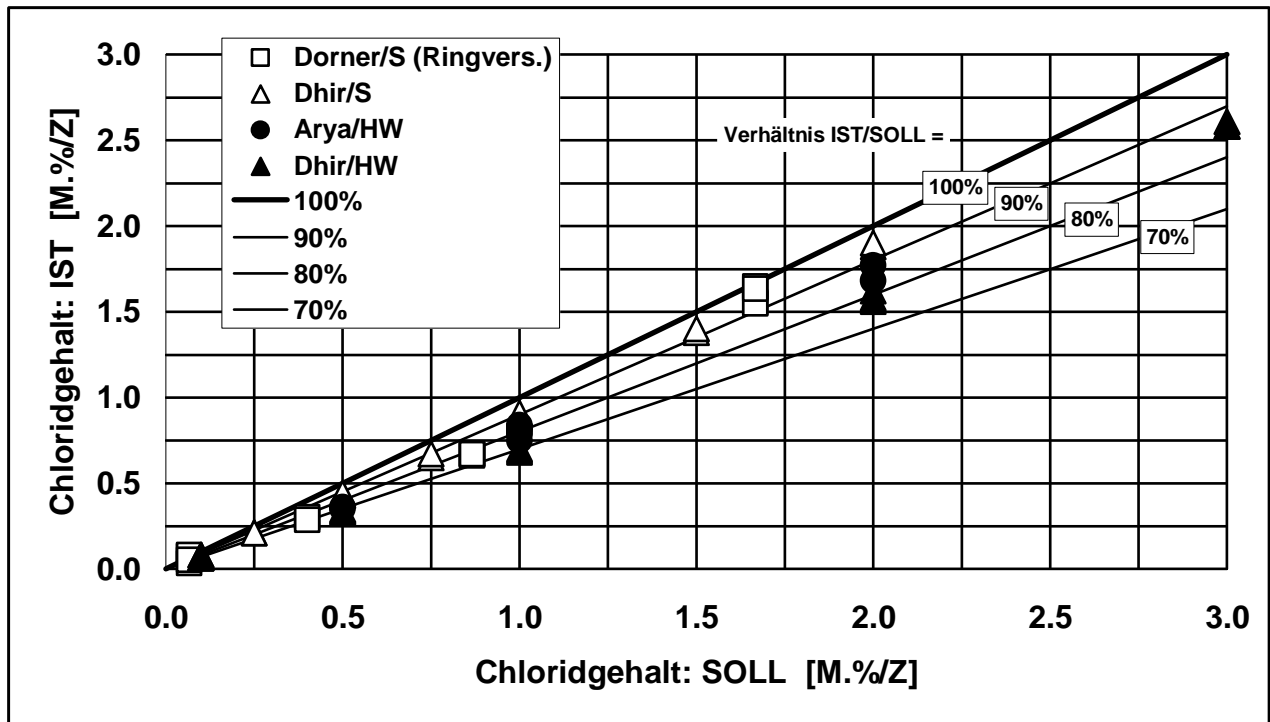


Bild 7.1: Gemessener Chloridgehalt (IST) in Abhängigkeit vom theoretischen Gehalt (SOLL).

Seit über 30 Jahren beschäftigt man sich wegen der korrosiven Wirkung der Chloride sehr intensiv mit der Frage der Chloridbindung in der Zementsteinmatrix. Hierzu gibt es eine sehr umfangreiche Literatur [Richartz 1969, Tang 1993, Tang 1995, Abate 1995, Hoffmann 1998]. Offenbar kann ein Teil der im Anmachwasser vorhandenen Chloride so fest in die Zementsteinmatrix (u.a. mit dem Aluminat, Aluminatferrit, Calciumsilicathydrat) eingebunden werden, dass diese weder mit Heisswasser noch mit Säure vollständig aufgeschlossen werden können. Von besonderer Bedeutung ist die Bildung des Friedel'schen Salzes ( $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{Cl},\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Nach Richartz [Richartz 1969] können Zemente um so mehr Chloride binden, je höher ihr Gehalt an Tricalciumaluminat ( $\text{C}_3\text{A}$ ) und je geringer ihr Gipsgehalt ist. (Das  $\text{C}_3\text{A}$  reagiert bevorzugt mit dem Gips unter Bildung von Ettringit und erst mit dem Chlorid, wenn der Gips verbraucht ist.)

Richartz [Richartz 1969] untersuchte auch die Stabilität des Friedel'schen Salzes und kam zum Schluss, dass das Friedel'sche Salz in Wasser und in gesättigter Calciumhydroxidlösung zwischen 20 und 90°C stabil ist. In Wasser stellte er bei allen Temperaturen eine mittlere Gleichgewichtskonzentration von etwa  $150 \pm 20$  mg Cl/l ein. Diese Konzentration deckt sich ziemlich gut mit den Werten von [Birnin-Yauri 1998].

In [Birnin-Yauri 1998] wurde übrigens gezeigt, dass ab Chloridgehalten über etwa 2 mM (0.07 mg/l) Chloride in die Hydroxy-AF<sub>m</sub>-Phase eingebaut werden, dass ab etwa 16 mM (0.5 mg/l) reines Friedel'sches Salz entsteht und, dass dieses auch bei sehr hohem Chloridgehalt stabil ist.

Gemäss [Birnin-Yauri 1998] ist das Löslichkeitsprodukt  $K_{\text{SP}}$  des Friedel'schen Salzes bei 20°C sehr klein und beträgt etwa  $10^{-24}$  bis  $10^{-27}$ . Das Löslichkeitsprodukt wurde dabei wie folgt definiert:

$$K_{\text{SP}} = [\text{Ca}]^4[\text{Al}(\text{OH})_4]_2[\text{Cl}]^2[\text{OH}]^4$$

Tendenziell wird demnach die Löslichkeit mit zunehmendem pH-Wert und Chloridgehalt verschlechtert. Daraus folgt, dass mit dem Heisswasseraufschluss weniger Chloride gefunden werden können als mit dem Säureaufschluss und, dass bei hohen Chloridgehalten im Beton (und damit auch in der Aufschlusslösung) mehr Chloride im Friedel'schen Salz gebunden bleiben und daher „unlöslich“ sind. Darüber hinaus kann auch die Anwesenheit von Sulfat und CO<sub>2</sub> in den Lösungen die Löslichkeit des Friedel'schen Salzes verändern [Richartz 1969]. Die genannten Einflüsse mögen für einen Teil der Streuung bei den Chloridanalysen von Beton verantwortlich sein.

### 7.2.3 Chlorideintrag über Auslagerung in chloridhaltigen Lösungen

Arya [Arya 1990] untersuchte den Unterschied zwischen Heisswasser- und Säureaufschluss bei der Chloridanalyse an Zementleim und Mörtel, die von aussen mit chloridhaltigem Wasser beaufschlagt wurden. Wie die **Tabelle 7.4** zeigt, sind die Ergebnisse jenen sehr ähnlich, bei denen die Chloride dem Anmachwasser zugegeben wurden (s. **Kap. 7.2.2**). Dies bedeutet, dass die Art des Chlorideintrages (Zugabe zum Anmachwasser oder Eintrag von aussen) keinen grossen Einfluss auf die gemessenen Chloridgehalte hat. Dieser Schluss steht im Einklang mit den eigenen Ergebnissen (s. **Kap. 5.2.2**), aber im Widerspruch zu andern Untersuchungen, bei denen bei der Zugabe der Chloride zum Anmachwasser im Vergleich zum Eintrag von aussen 10% weniger Chloride gefunden wurden [Manning 1996].

Ein Einfluss des Zementes ist nicht erkennbar.

Probe 1)	Zement 2)	Aufschluss mit		Verhältnis Heisswasser- zu Säureaufschluss
		Säure	Heisswasser	
A5/Z	OPC	2.22	1.93	0.87
B2/Z	SRPC	1.85	1.62	0.88
C2/Z	OPC/35%FA	2.61	2.28	0.87
D4/M	OPC	3.80	3.35	0.88
E2/M	SRPC	3.23	2.84	0.88
F2/M	OPC/35%FA	4.68	4.14	0.88

1) Z: Zementleim

M: Mörtel

2) OPC: normaler Portlandzement

SRPC: sulfatbeständiger Portlandzement

FA: Flugasche

**Tabelle 7.4:** Chloridgehalt nach Säure- und Heisswasseraufschluss von Zementleim und Mörtel, die von aussen mit chloridhaltigem Wasser beaufschlagt wurden [Arya 1990].

## 7.3 Ergebnisse von Ringversuchen

Der erste schweizerische Ringversuch wurde 1987 durchgeführt. Die daraus gewonnenen Ergebnisse wurden damals nicht publiziert, standen den Autoren dieses Berichtes aber zur Verfügung [Elsener 1987]. Sie dienten damals zur Erarbeitung der Empfehlung SIA 162/2, Ausgabe 1990.

Die **Tabelle 7.5** fasst die wichtigsten Resultate dieses Ringversuchs zusammen. Es ist ersichtlich, dass die Wiederholstandardabweichung bei 8 bis 10 Einzelbestimmungen bei allen Labors i.a. deutlich unter 10% lag. Demgegenüber war die Vergleichsstandardabweichung der Ergebnisse verschiedener Labors mit 25 bis 32% sehr hoch. Das Verhältnis vom höchsten zum tiefsten gemessenen Wert betrug 2.5 bis 3.5. Bei der Bewertung dieser Ergebnisse ist zu beachten, dass das Labor 3 damals noch mit dem Kaltwasseraufschluss arbeitete.

Labor	Chloridgehalt in M.% bezogen auf den Beton								
	Probe A 1)			Probe B 1)			Probe C 1)		
	M.% bez. Beton	Standard-abweichung		M.% bez. Beton	Standard-abweichung		M.% bez. Beton	Standard-abweichung	
		Abs.	%		Abs.	%		Abs.	%
1	0.028	0.0012	4	0.043	0.0016	4	0.067	0.0011	2
2	0.0256	0.0019	7	0.040	0.0025	6	0.067	0.004	6
3	0.0115	<0.001	<9	0.0191	<0.001	<5	0.0327	<0.001	<3
4	0.0251	0.0010	4	0.0385	0.008	2	0.0628	0.0025	4
5	0.0399	0.0018	5	0.0570	<0.001	<2	0.0826	0.001	1
6	0.019	0.001	5	0.033	0.002	6	0.047	0.001	2
7	0.031	--		0.0453	--		0.07	--	
<b>Mittel</b>	<b>0.0257</b>	<b>0.0013</b>	<b>5.7</b>	<b>0.0394</b>	<b>0.0015</b>	<b>4.2</b>	<b>0.0613</b>	<b>0.0018</b>	<b>3.0</b>
Std.abw.	0.0083	0.004	1.8	0.0108	0.006	1.8	0.0152	0.0011	1.6
<b>Std.abw. [%]</b>	<b>32</b>	<b>29</b>	<b>31</b>	<b>27</b>	<b>41</b>	<b>43</b>	<b>25</b>	<b>63</b>	<b>52</b>
Verhältnis Höchst-/Tiefstwert	3.5			3.0			2.5		
<b>SOLL- bzw. Referenzwert</b>									
M.%/B	0.026			0.04			0.07		
M.%/Z	0.21			0.32			0.56		
IST/SOLL [%] 4)	99			99			88		

1) Mittelwert aus 8 bis 10 Bestimmungen. Es wurden alle vorhandenen Resultate berücksichtigt (keine Ausreisser).

2) SOLL-Wert = Referenzprobe der EMPA

3) Annahme für Umrechnungsfaktor: 8

4) IST-Wert = Mittelwert der Labors

**Tabelle 7.5:** Resultate des schweizerischen Ringversuchs von 1987 [Elsener 1987].

Das Büro für Nationalstrassen des Kantons Solothurn (BNS Kt. SO) liess aufgrund der schlechten Erfahrungen bei Chloridanalysen seit Mitte 1993 gleichzeitig auch ausgewähltes Referenzmaterial prüfen. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse waren wenig erfreulich, so dass ein „kleiner Ringversuch“ durchgeführt wurde. Die Resultate ergaben sowohl ausserordentlich grosse Unterschiede zwischen den Labors (Vergleichsstandardabweichung: 13 bis 27%) sowie nicht tolerierbare Abweichungen vom SOLL- bzw. Referenzwert (**Tabelle 7.6**). Im Vergleich zum Ringversuch von 1987 hatte sich – trotz der Empfehlung SIA 162/2 – kaum Wesentliches geändert. Dieser Befund war der Ausgangspunkt für den erneuten, in diesem Bericht beschriebenen Ringversuch.

Labor	Chloridgehalt in M.% bezogen auf den Beton 1,2)					
	Probe A	Probe B	Probe C	Probe D	Probe E	Probe F
1	0.025	0.051	0.086	0.150	0.310	0.140
2	0.021	0.045	0.093	0.157	0.417	0.152
3	0.027	0.081	0.122	0.201	0.140	0.068
4	0.033	0.063	0.106	0.175	0.324	0.163
5	0.045	0.080	0.135	0.210	0.340	0.190
6	0.040	0.076	0.124	0.200	0.352	0.180
<b>Mittel</b>	<b>0.032</b>	<b>0.066</b>	<b>0.111</b>	<b>0.182</b>	<b>0.314</b>	<b>0.149</b>
Std.abw.	0.008	0.014	0.018	0.023	0.085	0.040
<b>Std.abw. [%]</b>	<b>27</b>	<b>21</b>	<b>16</b>	<b>13</b>	<b>27</b>	<b>27</b>
Verhältnis Höchst-/Tiefstwert	2.1	1.8	1.6	1.4	2.5	2.8
<b>SOLL- bzw. Referenzwert</b>						
M.%/B	0.0391	0.0952	0.1495	0.2869	0.458	0.189
M.%/Z 3)	0.31	0.76	1.20	2.30	3.66	1.51
IST/SOLL [%]	81	69	74	63	69	79

- 1) Die Proben A bis D waren Bohrmehlproben und Restmaterial aus einem Bauwerk des Kantons Solothurn, die Proben E und F waren NCT-Standards.
- 2) Es wurden alle vorhandenen Resultate berücksichtigt (keine Ausreisser).
- 3) Annahme für Umrechnungsfaktor: 8

**Tabelle 7.6:** Resultate des „kleinen Ringversuchs“ des BNS Kt. SO [Martin 1994].

1986 wurde in Deutschland ein sehr umfangreicher, gut dokumentierter Ringversuch durchgeführt [Dorner 1986]. Die **Tabellen 7.7 und 7.8** sowie die **Bilder 7.2 bis 7.4** geben einen Überblick über die gewonnenen Resultate. Daraus geht Folgendes hervor:

- Zwischen den Ergebnissen (Mittelwert, Wiederhol- und Vergleichstandardabweichung) der potentiometrischen Titration und der Direktpotentiometrie mittels chloridsensitiver Elektrode bestehen keine wesentlichen Unterschiede.
- Die Vergleichsstandardabweichung liegt bei den 17 Labors unter etwa  $\pm 0.01$  M.%/B. Die relative Vergleichsstandardabweichung (Vergleichsstandardabweichung bezogen auf den Mittelwert) nimmt mit zunehmendem Chloridgehalt stark ab und liegt bei Chloridgehalten  $\geq 0.06$  M.%/B bzw.  $\geq 0.40$  M.%/Z unter 15%. Diese Werte sind deutlich besser als jene aus den schweizerischen Ringversuchen.
- Die Wiederholstandardabweichung bei 10 Einzelbestimmungen hängt zwar auch vom Chloridgehalt ab. Noch wichtiger aber ist der Einfluss des Labors. Sie betrug beim Titrationsverfahren im Mittel etwa  $\pm 0.0025$  bis  $\pm 0.0059$  M.%/B. Die relative Wiederholstandardabweichung (Wiederholstandardabweichung bezogen auf den Mittelwert) lag bei Chloridgehalten  $\geq 0.06$  M.%/B bzw.  $\geq 0.40$  M.%/Z unter 8%. Diese Wiederholstandardabweichungen entsprechen in der Regel etwa  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  der entsprechenden Vergleichsstandardabweichung.
- Eine kleine Wiederholstandardabweichung ist für sich alleine betrachtet noch kein ausreichendes Qualitätsmerkmal. Sie muss zusammen mit dem Mittelwert betrachtet und bewertet werden.
- Zwischen dem Portland- und Hüttensandzement sind keine signifikante Unterschiede vorhanden.

Labor	Chloridgehalt in M.% bezogen auf den Beton 1)						
	P1 (HOZ)	P4 (HOZ)	P3 (HOZ)	P5 (HOZ)	P7 (PZ)	P6 (PZ)	P2 (PZ)
1	0.013	0.046	0.102	0.236	0.014	0.100	0.240
2	0.008	0.046	0.097	0.225	0.009	0.100	0.227
3	0.016	0.047	0.084	0.226	0.016	0.083	0.220
4	0.021	0.053	0.113	0.241	0.018	0.108	0.240
5	0.007	0.044	0.099	0.233	0.007	0.096	0.232
6	0.016	0.033	0.089	0.225	0.015	0.090	0.220
7	0.006	0.042	0.103	0.224	0.006	0.095	0.209
8	0.022	0.059	0.117	0.250	0.025	0.112	0.249
9	0.004	0.041	0.095	0.235	0.009	0.094	0.229
10	0.005	0.043	0.098	0.238	0.007	0.097	0.234
11	0.013	0.041	0.102	0.246	0.013	0.107	0.239
12	0.007	0.040	0.094	0.229	0.008	0.096	0.226
13	0.008	0.053	0.107	0.247	0.011	0.107	0.242
14	0.021	0.055	0.108	0.247	0.045	0.114	0.246
15	0.010	0.049	0.098	0.219	0.0095	0.096	0.226
16	0.009	0.043	0.104	0.229	0.008	0.100	0.241
17	0.001	0.035	0.087	0.214	0.003	0.084	0.226
<b>Mittel</b>	<b>0.011</b>	<b>0.045</b>	<b>0.100</b>	<b>0.233</b>	<b>0.013</b>	<b>0.099</b>	<b>0.232</b>
Std.abw.	0.006	0.007	0.009	0.010	0.009	0.009	0.010
<b>Std.abw. [%]</b>	<b>56</b>	<b>15</b>	<b>9</b>	<b>4</b>	<b>72</b>	<b>9</b>	<b>4</b>
Verhältnis Höchst-/Tiefst- wert	21.0	1.8	1.4	1.2	15.0	1.4	1.2
<b>SOLL- bzw. Referenzwert</b>							
M.%/B	<b>0.01</b>	<b>0.06</b>	<b>0.13</b>	<b>0.25</b>	<b>0.01</b>	<b>0.13</b>	<b>0.25</b>
M.%/Z 2)	<b>0.07</b>	<b>0.40</b>	<b>0.87</b>	<b>1.67</b>	<b>0.07</b>	<b>0.87</b>	<b>1.67</b>
IST/SOLL [%]	110	75	77	93	131	76	93
<b>Mittlere Wiederholstandardabweichung</b>							
Absolut, M.%/Beton	0.0025	0.0037	0.0037	0.0059	0.0032	0.0045	0.0059
<b>Relativ [%]</b> 3)	<b>25</b>	<b>8</b>	<b>4</b>	<b>3</b>	<b>22</b>	<b>4</b>	<b>3</b>

1) Mittelwert aus 10 Einzelbestimmungen

2) Annahme für Umrechnungsfaktor: 6.67

3) Relative Wiederholstandardabweichung: Mittlere, absolute Wiederholstandardabweichung bezogen auf den Mittelwert

**Tabelle 7.7:** Resultate der potentiometrischen Titration des deutschen Ringversuchs [Dorner 1986].

Labor	Chloridgehalt in M.% bezogen auf den Beton 1)						
	P1 (HOZ)	P4 (HOZ)	P3 (HOZ)	P5 (HOZ)	P7 (PZ)	P6 (PZ)	P2 (PZ)
23	0.007	0.042	0.100	0.240	0.007	0.098	0.244
5	0.008	0.042	0.081	0.233	0.011	0.095	0.222
13	0.002	0.044	0.104	0.258	0.008	0.105	0.258
18	0.006	0.041	0.098	0.254	0.006	0.097	0.258
19	0.007	0.044	0.102	0.248	0.008	0.100	0.241
<b>Mittel</b>	<b>0.006</b>	<b>0.043</b>	<b>0.097</b>	<b>0.247</b>	<b>0.008</b>	<b>0.099</b>	<b>0.245</b>
Std.abw.	0.002	0.001	0.008	0.009	0.002	0.003	0.013
<b>Std.abw. [%]</b>	<b>35</b>	<b>3</b>	<b>9</b>	<b>4</b>	<b>21</b>	<b>3</b>	<b>5</b>
Verhältnis Höchst-/Tiefst- wert	4.0	1.1	1.3	1.1	1.8	1.1	1.2
<b>SOLL- bzw. Referenzwert</b>							
M.%/Beton	<b>0.01</b>	<b>0.06</b>	<b>0.13</b>	<b>0.25</b>	<b>0.01</b>	<b>0.13</b>	<b>0.25</b>
M.%/Z 2)	<b>0.07</b>	<b>0.40</b>	<b>0.87</b>	<b>1.67</b>	<b>0.07</b>	<b>0.87</b>	<b>1.67</b>
IST/SOLL [%]	60	71	75	99	80	76	98
<b>Mittlere Wiederholstandardabweichung</b>							
Absolut, M.%/Beton	0.0023	0.0028	0.0048	0.0075	0.0017	0.0046	0.0096
<b>Relativ [%]</b> <b>3)</b>	<b>35</b>	<b>7</b>	<b>5</b>	<b>3</b>	<b>23</b>	<b>5</b>	<b>4</b>

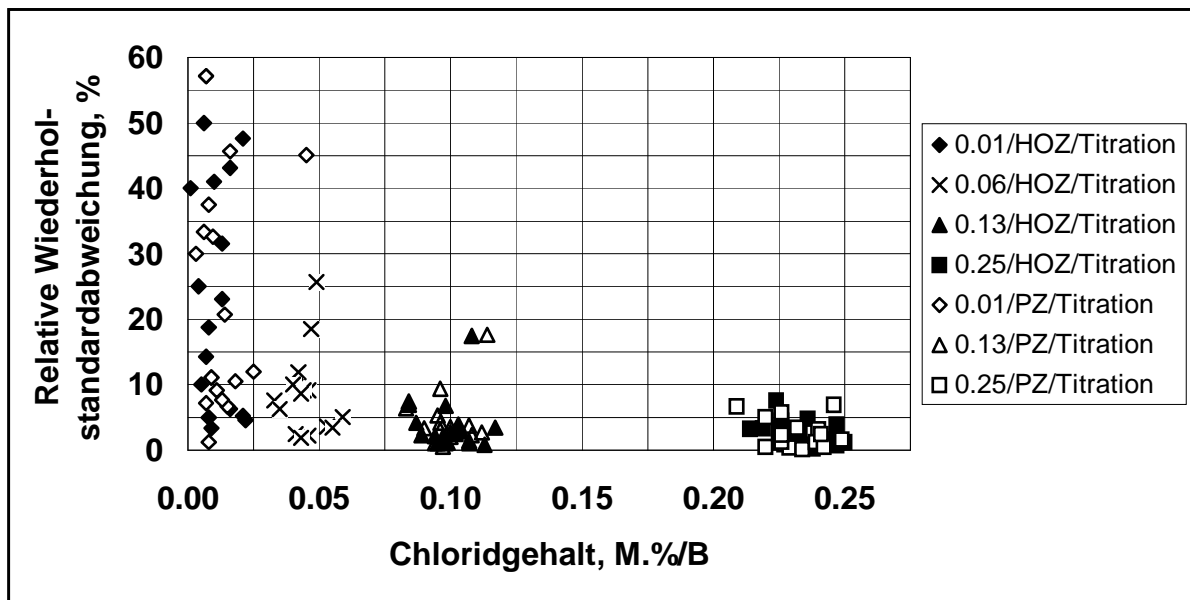
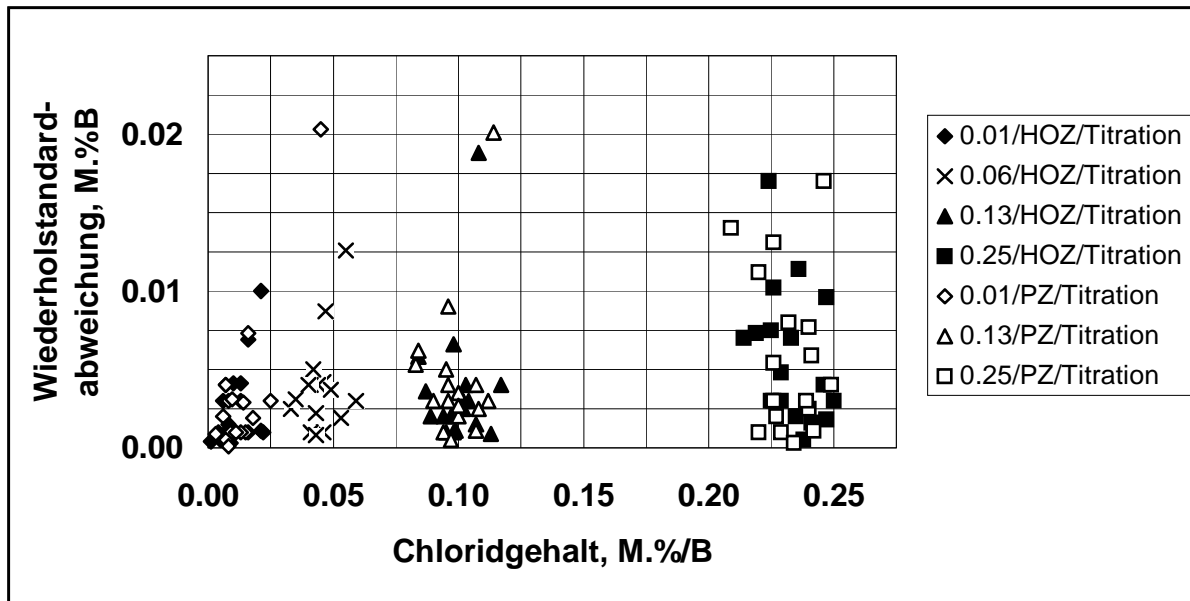
1) Mittelwert aus 5 oder 10 Einzelbestimmungen

2) Annahme für Umrechnungsfaktor: 6.67

3) Relative Wiederholstandardabweichung: Mittlere, absolute Wiederholstandardabweichung bezogen auf den Mittelwert

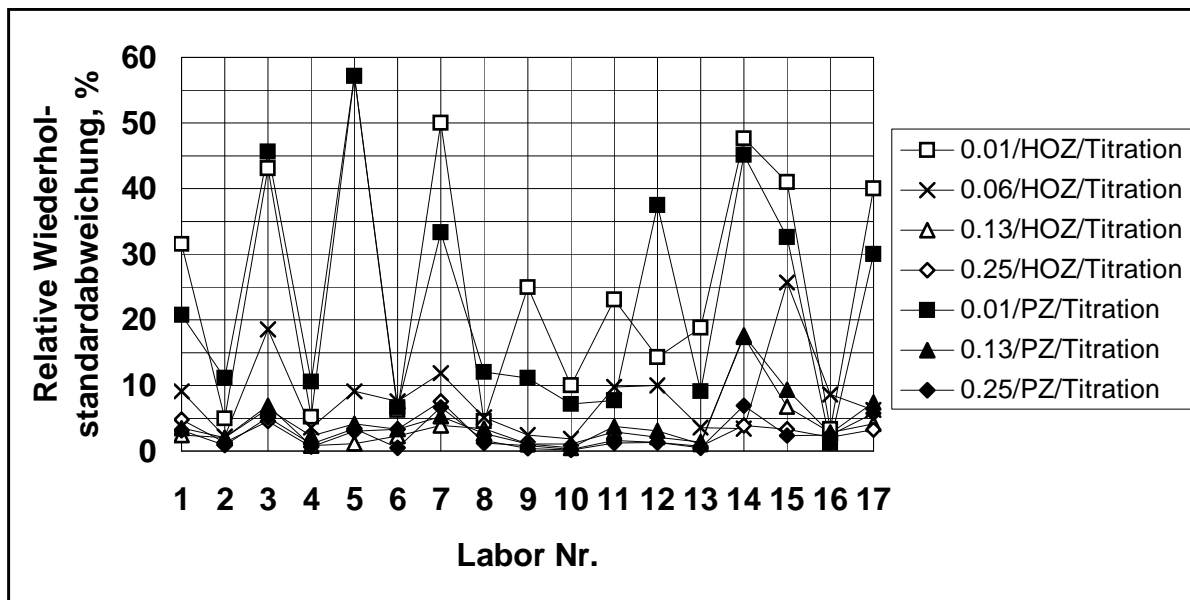
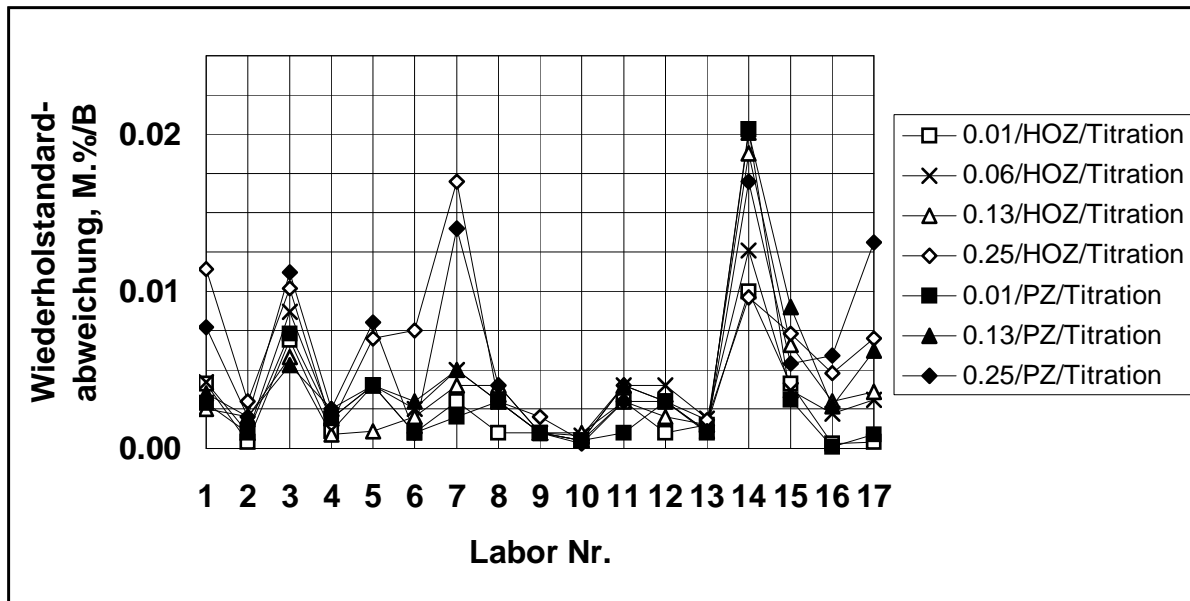
**Tabelle 7.8:** Resultate der Direktpotentiometrie des deutschen Ringversuchs [Dorner 1986].





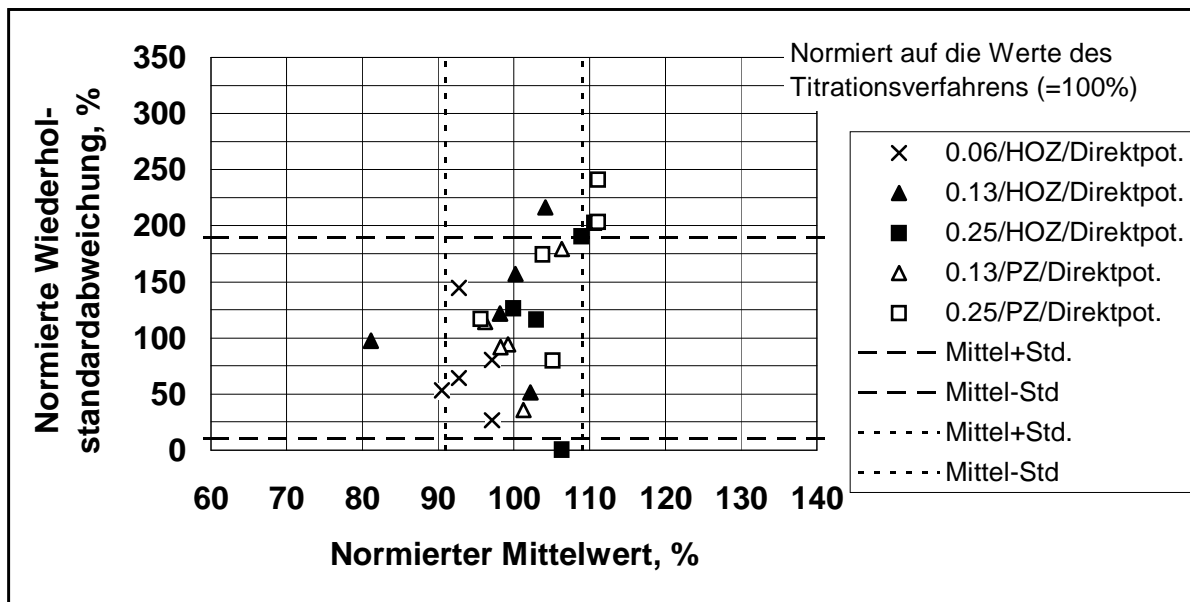
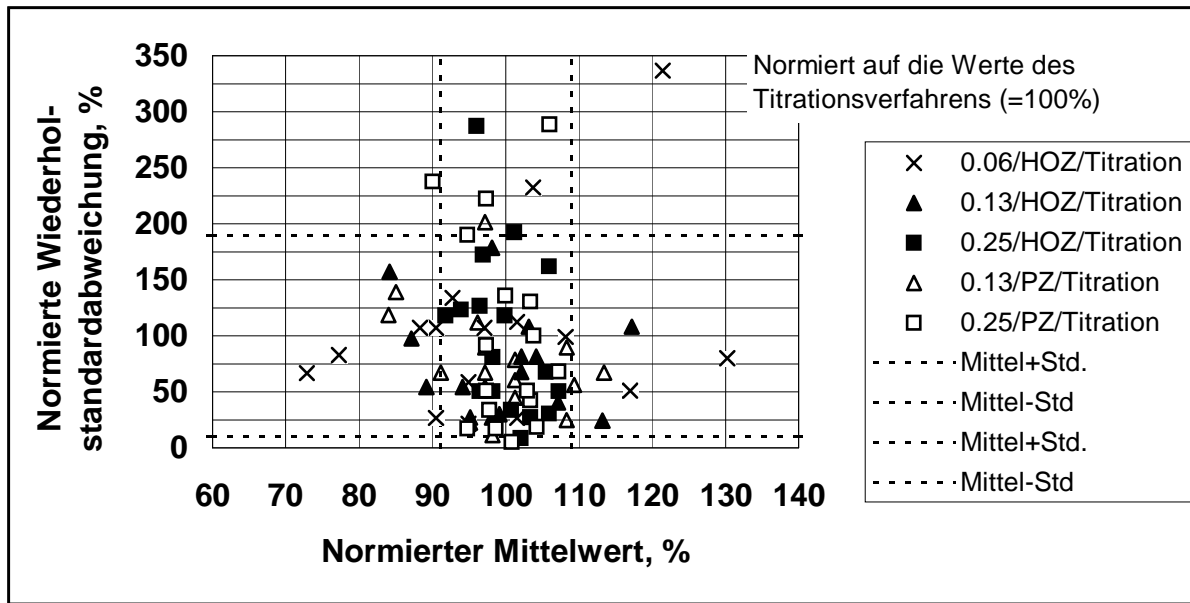
**Bild 7.2:** Wiederholstandardabweichung (absolut und relativ) aus 10 Einzelbestimmungen (potentiometrische Titration) in Abhängigkeit vom Chloridgehalt. Resultate aus dem deutschen Ringversuch mit 17 Labors und zwei Zementarten [Dorner 1986].

SOLL-Werte für den Chloridgehalt: 0.01, 0.06, 0.13 und 0.25 M.% bezogen auf Beton



**Bild 7.3:** Wiederholstandardabweichung (absolut und relativ) aus 10 Einzelbestimmungen (potentiometrische Titration) der Labors. Resultate aus dem deutschen Ringversuch mit 17 Labors und zwei Zementarten [Dorner 1986].

SOLL-Werte für den Chloridgehalt: 0.01, 0.06, 0.13 und 0.25 M.% bezogen auf Beton.



**Bild 7.4:** Normierte Wiederholstandardabweichung zu den normierten Mittelwerten bei der potentiometrischen Titration (oben) und der Direktpotentiometrie (unten). Wiederholstandardabweichung und Mittelwerte wurden mit den jeweiligen Werten des Titrationsverfahrens normiert. Resultate aus dem deutschen Ringversuch mit 17 Labors und zwei Zementarten [Dorner 1986].

SOLL-Werte für den Chloridgehalt: 0.06, 0.13 und 0.25 M.% bezogen auf Beton. (Die Werte für den SOLL-Gehalt von 0.01 M.%/B wurden wegen der enormen Streuungen nicht berücksichtigt.)

In einem norwegischen Ringversuch [Nustad 1997] wurden fünf Labors beauftragt, drei Proben mit unterschiedlichem Chloridgehalt (0.20, 0.66, 4.00 M.%/Z) mit dem Quantab-Verfahren, mit der Direktpotentiometrie und der Volhard-Titration zu analysieren. Jedes Labor musste den Mittelwert aus 4 einzelnen Bestimmungen ermitteln. Das Aufschlussverfahren mittels Säure wurde genau vorgeschrieben. Aus der **Tabelle 7.9** geht hervor, dass die Vergleichsstandardabweichung zwischen den Labors sehr erheblich und abhängig vom Chloridgehalt ist. Ohne die Resultate des Labors 5 und bei Chloridgehalten >0.20 M.%/Z reduziert sie sich auf <10%. Die mittleren relativen Wiederholstandardabweichungen liegen zwischen 0.6 und 1.8% (Werte der einzelnen Labors: 0 und 6%, ohne Ausreisser). Sie sind damit weit über einen Faktor 8 bis 20 tiefer als die entsprechenden Vergleichsstandardabweichungen.

Die Resultate des Quantab-Verfahrens wurden hier wegen der sehr vielen Fehlmessungen bzw. Ausreisser nicht berücksichtigt.

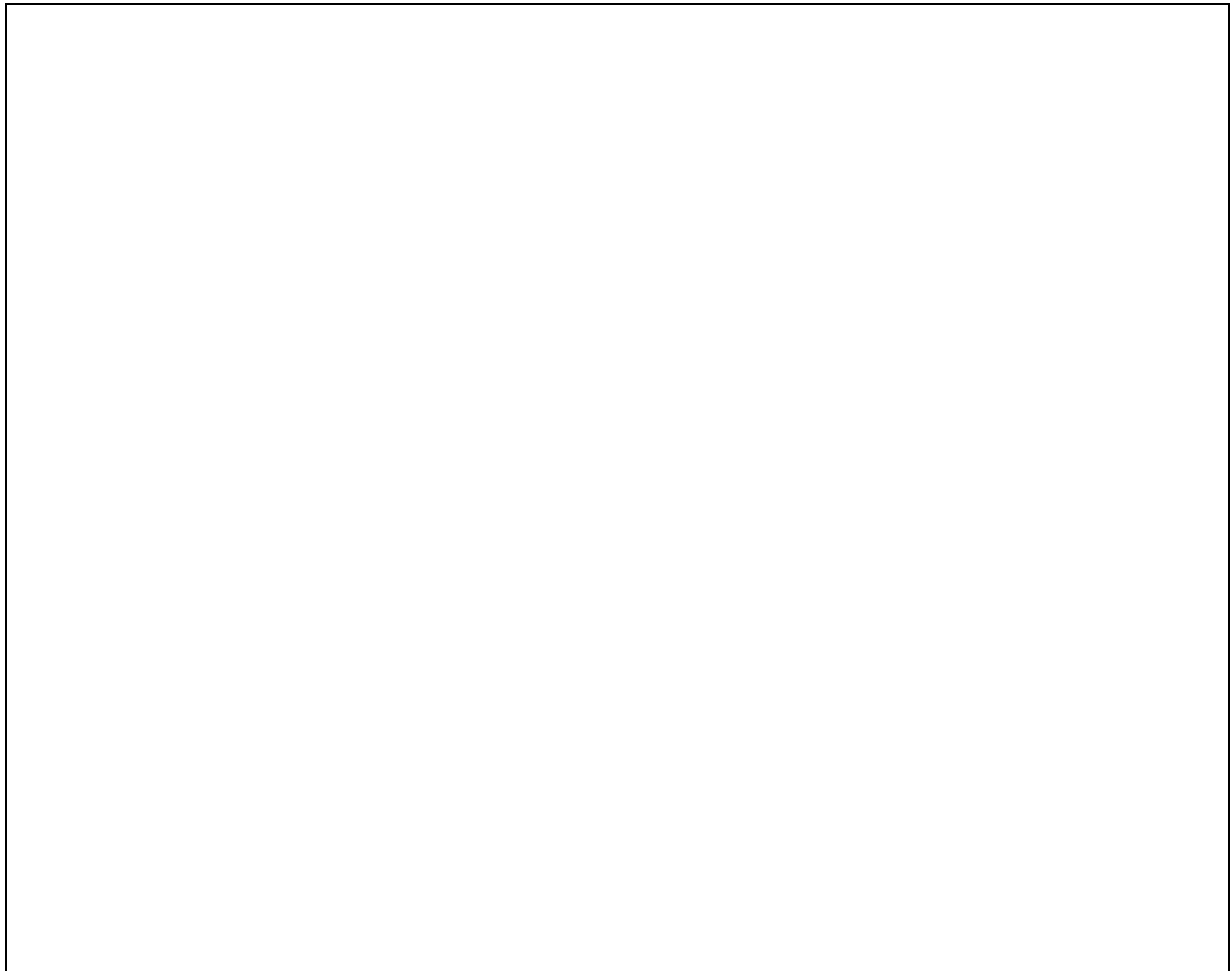
Labor	Analyseverfahren	Chloridgehalt in M.%/Zement 1,2,3)		
		Probe A	Probe B	Probe C
1	Direktpotentiometrie	0.17	0.66	3.28
2	Direktpotentiometrie	0.19	0.68	3.56
3	Direktpotentiometrie	0.22	0.80	3.90
4	Direktpotentiometrie	0.24	0.84	3.82
5	Direktpotentiometrie	0.10	0.34	1.87
1	Titration	0.25	0.80	3.78
2	Titration	0.22	0.79	3.66
3	Titration	0.32	0.76	3.68
4	Titration	0.04	0.70	3.60
5	Titration	0.00	0.50	3.54
<b>Mittelwert</b>		<b>0.17 (0.21)</b>	<b>0.69 (0.75)</b>	<b>3.47 (3.66)</b>
Standardabweichung, absolut		0.10 (0.08)	0.15 (0.06)	0.56 (0.18)
Standardabweichung, %		54 (37)	22 (8)	16 (5)
Verhältnis Höchst- zu Tiefstwert		3.2 4)	2.5	2.1
<b>SOLL- bzw. Referenzwert</b>				
M.%/Z		0.20	0.80	4.00
IST/SOLL, %		87 (103)	86 (94)	87 (92)
<b>Mittlere Wiederholstandardabweichung 3)</b>				
Absolut, M.%/B		0.0037	0.0066	0.0216
Relativ, %		1.8	0.9	0.6

- 1) Mittelwert aus 4 Einzelbestimmungen
- 2) Es wurden alle vorhandenen Resultate berücksichtigt (keine Ausreisser). Werte in Klammern: ohne Resultate von Labor 5
- 3) Ohne Resultate von Labor 5
- 4) Ohne Resultate von Labor 4 und 5 für die Titration

**Tabelle 7.9:** Resultate aus einem norwegischen Ringversuch [Nustad 1997].

Nustad [Nustad 1997] verweist im Weiteren auf ähnlich schlechte Ergebnisse eines dänischen Ringversuchs. 17 dänische Labors wurden aufgefordert, je zwei Chloridbestimmungen an verschiedenen Betonen gemäss ihren eigenen Arbeitsanweisungen durchzuführen. In **Bild 7.5** ist für jedes Labor die Abweichung vom Sollwert dargestellt. Daraus geht hervor, dass 5 Labors absolut ungenügende Resultate ablieferten (Abweichungen weit über 20%). Bei einem Labor konnte die enorme Abweichung mit der ungenauen Bestimmung des Zementgehaltes erklärt werden (die Labors mussten den Chloridgehalt auf den Zementgehalt beziehen, was auch die

Bestimmung oder Schätzung des Zementgehaltes erforderte). Bei den anderen ungenügenden Labors gab es keine Erklärung ausser „doubtful laboratory routines“.



**Bild 7.5:** Mittlere Abweichung vom SOLL-Wert von 17 Chloridanalysen von 17 dänischen Labors [Nustad 1997].

#### 7.4 Vergleich der verschiedenen Ringversuche

Die Zahl von Ringversuchen, über die in der Literatur berichtet wurde, ist gering. Beim Vergleich von Resultaten aus Ringversuchen, ist zu beachten, dass zwischen einzelnen Ringversuchen erhebliche Unterschiede bestehen können:

- Zahl und Zusammensetzung der untersuchten Proben (Zementstein, Mörtel, Beton, Art und Gehalt von Kunststoffzusätzen)
- Höhe des Chloridgehaltes
- Zahl der verlangten Einzelmessungen
- Zahl und Qualität der teilnehmenden Labors
- Art der Vorbereitung der zu untersuchenden Proben (Bohrkerne, Pulver)
- Vorgaben zum Aufschluss und zur Analyse

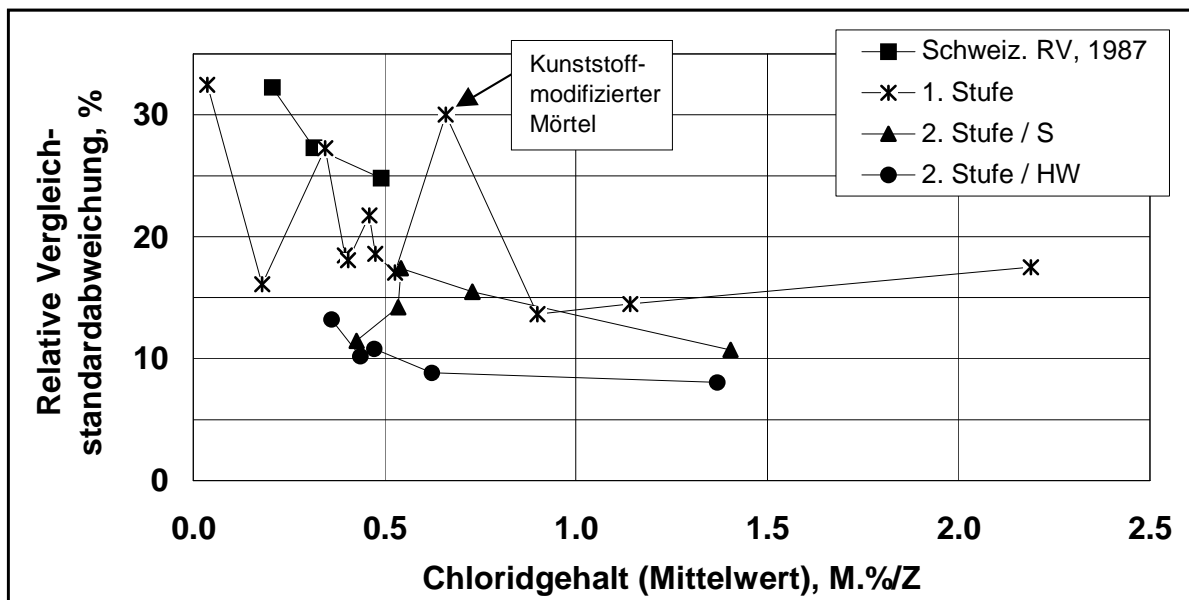
Die genannten Unterschiede wirken sich auf die Vergleichsstandardabweichungen wie auch auf die Wiederholstandardabweichungen aus und erschweren einen direkten Vergleich der Resultate verschiedener Ringversuche.

Trotz den genannten Einschränkungen geben die **Bilder 7.6 und 7.7** einen Hinweis, in welchem Rahmen die Vergleichsstandardabweichungen variieren können.

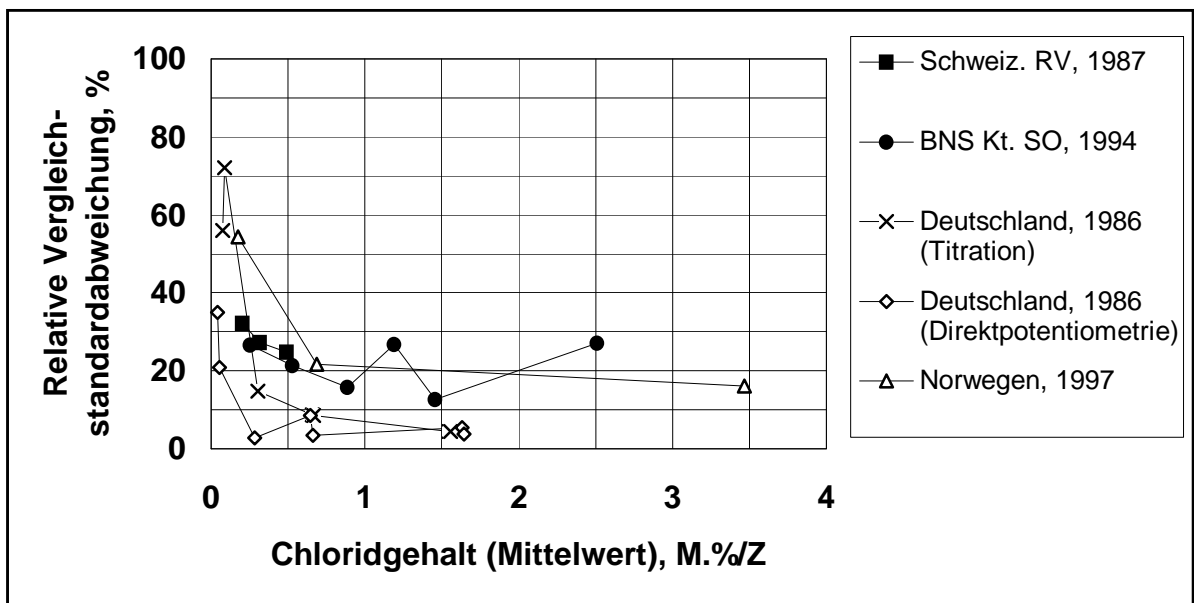
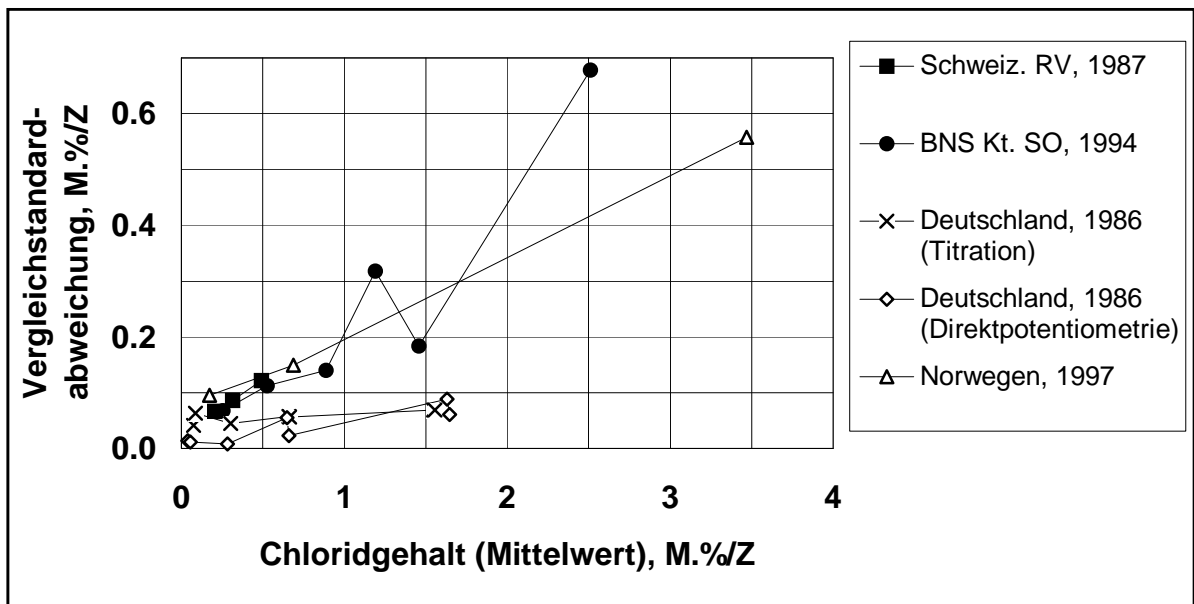
Bei Chloridgehalten  $\geq 0.5$  M.%/Z lagen die relativen Vergleichsstandardabweichungen

- beim deutschen Ringversuch bei 10% oder tiefer
- beim norwegischen Ringversuch bei etwa 16% und 22% (bzw. über 22%)
- beim schweizerischen Ringversuch von 1987 bei etwa 25%
- beim Ringversuch des Kantons Solothurn von 1994 zwischen 13% und 27%
- bei der 1. Stufe dieses Ringversuchs bei etwa 20 bis 25% (Wert des kunststoffmodifizierten Mörtels wurde nicht berücksichtigt)
- bei der 2. Stufe dieses Ringversuchs zwischen etwa 10% und 25%

Die grossen Unterschiede weisen darauf hin, dass es grosser und zusätzlicher Anstrengungen bedarf, um bei Routinemessungen die Vergleichsstandardabweichung unter 10 bis 15% zu halten.



**Bild 7.6:** Mittlere relative, auf den Mittelwert bezogene Vergleichsstandardabweichung bei den schweizerischen Ringversuchen in Abhängigkeit vom Chloridgehalt.



**Bild 7.7:** Mittlere absolute und relative, auf den Mittelwert bezogene Vergleichsstandardabweichung bei verschiedenen Ringversuchen in Abhängigkeit vom Chloridgehalt.

## 8. Folgerungen für die Überarbeitung der Empfehlung SIA 162/2

Die Ergebnisse der zusätzlichen Laboruntersuchungen und des 2-stufigen Ringversuchs zeigen, dass bei der Chloridbestimmung von Beton allen Schritten der Probenvorbereitung, des Aufschlusses und der Analyse noch mehr Beachtung geschenkt werden muss als bisher. Das Ziel der Verbesserungen müsste sein, dass bei Ringversuchen folgende Grenzwerte eingehalten werden können:

- Wiederfindungsrate beim Heisswasseraufschluss bei 90%, beim Säureaufschluss bei 100% mit einer relativen Streuung unter  $\pm 5\%$ .
- Relative Vergleichsstandardabweichung unter 10%.
- Relative „Wiederholstandardabweichung“ unter 5%, bei mindestens 5 verschiedenen Betonsorten („Wiederholstandardabweichung“: Standardabweichung der normierten Messwerte verschiedener Betone eines Labors: Kapitel 5.1)

Bei Ringversuchen kann im Übrigen auf die Ermittlung der Wiederholstandardabweichung an einer einzelnen Probe verzichtet werden, da diese Werte nur für das einzelne Labor, als Hilfsmittel zur laborinternen Qualitätssicherung, nicht aber für den Auftraggeber wichtig sind. Zudem ist eine kleine Wiederholstandardabweichung keine Garantie für einen korrekten Messwert oder für eine kleine Vergleichsstandardabweichung.

Für die Überarbeitung der Empfehlung SIA 162/2 „Bestimmung des Chloridgehalts in Beton“ ergeben sich die folgenden Hinweise:

### Probenvorbereitung

- Bei Bohrkernen: Analyse der ganzen Scheiben
- Trocknen der gesamten Probe (ganze Scheiben, bei Bohrkernen) bis zur Massenkonstanz
- Bei Bohrkernen: Mahlen der ganzen Scheiben
- Mahlfeinheit:  $\leq 0.5$  mm; die Mahlfeinheit ist zu kontrollieren
- Homogenisieren der Probe
- Bildung von Teilproben (2)

### Aufschluss mit Heisswasser

- Mindestens 10 g Pulver
- Mindestens 100 ml destilliertes Wasser
- Mindestens 10 Minuten unter Rühren, knapp unter dem Siedepunkt.
- Neutralisieren auf pH = 5

### Aufschluss mit Salpetersäure

- Mindestens 3 g Pulver
- Mindestens 20 ml Salpetersäure, Konzentration minimal 15%, maximal 40%
- Mindestens 10 Minuten unter Rühren, ohne Kochen
- Neutralisieren auf pH = 5.

### Analyse

- Die Frage der Doppelbestimmung ist zu überprüfen.

Bei der Überarbeitung der Empfehlung SIA 162/2 sollten auch die in anderen Ländern verwendeten Normen und Richtlinien berücksichtigt werden.

Es wird generell empfohlen, bei Chloridanalysen gleichzeitig auch laborinternes Standardmaterial zu prüfen.



In der Empfehlung ist im Übrigen darauf hinzuweisen, dass die Chloridanalyse von kunststoff-modifizierten Mörteln oder Betonen eventuell besondere Vorkehrungen (z.B. beim Aufschluss) erfordert.

Im Weiteren ist zu überprüfen, welche Kombinationen von Aufschluss- und Analyseverfahren weiterhin empfohlen werden sollen und welche nicht. Denn es scheint, dass nicht alle heute angewandten Kombinationen gleich gut geeignet sind (siehe **Zusammenfassung**). Aufgefallen sind auch die höheren Streuungen beim Säure- im Vergleich zum Heisswasseraufschluss. Eventuell müssten hierzu noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

Da in einer Norm oder Richtlinie nicht sämtliche Details einer Prüfung geregelt werden können (dies ist auch nicht sinnvoll, um technische Fortschritte nicht zu verhindern), sollte eine für alle Labors verbindliche und detaillierte Arbeitsanweisung für die Chloridanalyse erarbeitet werden. Diese müsste auch Hinweise für die Qualitätssicherung, für die Eichung und Kalibrierung der Prüfung enthalten.

Weiterhin ist es absolut unerlässlich, dass Labors, die die Chloridanalyse als Dienstleistung für Dritte anbieten, mindestens einmal pro Jahr an einem Ringversuch teilnehmen. Die Resultate des Ringversuchs könnten dann als Leistungsausweis gegenüber von Auftraggebern verwendet werden.

Für Ringversuche, wie auch für die laboreigene Qualitätssicherung, braucht es geeignetes Standard- oder Referenzmaterial. Die durchgeführten Untersuchungen ergaben dazu einige Hinweise:

- Es sollten nur Betone mit einem Grösstkorn von  $\geq 16$  mm verwendet werden (Praxisnähe).
- Die Chloride können dem Anmachwasser zugegeben oder über Aufsaugversuche in den Beton eingebracht werden. Werden die Chloride dem Anmachwasser zugegeben, sind Entmischungen zu vermeiden und mögliche Zementsteinanreicherungen zu beachten (Gradienten über Bohrkernlänge). Werden die Chloride über Aufsaugversuche zugeführt, muss das abgegebene Material vorgängig gemahlen und homogenisiert werden.
- Die Chloridgehalte des Standardmaterials sollten den Bereich zwischen etwa 0.2 und 2.0 M.%/Z abdecken (Chloridgehalte unter 0.2 M.%/Z sind für Ringversuche nicht zu empfehlen, da die Streuungen sehr gross sind und in der Regel in der Praxis geringere technische und wirtschaftliche Konsequenzen haben). Es sollten mindestens 5 verschiedene Proben abgegeben werden.
- Bei der Abgabe von Bohrkernen sind mindestens 3 Scheiben zu prüfen.
- Zusätzlich sollten 1 bis 2 chloridhaltige Lösungen geprüft werden.
- Zur Einstellung des Chloridgehaltes können sowohl NaCl wie auch  $\text{CaCl}_2$  verwendet werden.
- Zur Berechnung des Chloridgehaltes des Standardmaterials muss der Chloridgehalt der Ausgangsstoffe unbedingt berücksichtigt werden.
- An die Betonzusammensetzung (Zementart und -menge, W/Z-Wert etc.) für das Standardmaterial werden im Übrigen keine weiteren Anforderungen gestellt.

## 9. Stellenwert von Chloridanalysen bei der Zustandserfassung und -beurteilung von Stahlbetonbauten

Bei der Zustandserfassung von chloridbelasteten Stahlbetonbauten werden in den allermeisten Fällen Chloridanalysen durchgeführt, um die kurz- oder längerfristige Gefährdung der Bewehrung zu beurteilen und/oder um Fläche und Tiefe des notwendigen Betonabtrags festzulegen. In Anbetracht der wirtschaftlichen und technischen Konsequenzen von zu hohen oder zu tiefen Chloridgehalten muss deshalb unbedingt sichergestellt werden, dass für die Zustandsbeurteilung und Instandsetzung von Stahlbetonbauten korrekte Chloridgehalte verwendet werden. Mit dem vorliegenden Bericht soll ein wesentlicher Beitrag geleistet werden, um gegenüber heute eine wesentliche Verbesserung zu erreichen. Auch die Auftraggeber können einen Beitrag zur Verbesserung leisten, indem sie nur qualifizierte Labors beauftragen und verlangen, dass die Labors die Analysen konsequent nach den geltenden Regelungen ausführen und, dass diese regelmässig an Ringversuchen teilnehmen und ihre Resultate vorlegen. Labors, die nicht an Ringversuchen teilnehmen oder deren Resultate unbefriedigend sind, sollten nicht mehr berücksichtigt werden.

Wie jeder Kennwert oder jede Messgrösse weisen auch die gemessenen Chloridgehalte eine gewisse Streuung auf, die sich auch mit einem noch so grossen Aufwand nicht vermeiden lassen. Weiterhin gibt's materialbedingte (z.B. Verdichtung, Maximalkorn, Zementgehalt) sowie bauwerks- und expositionsbedingte Schwankungen bei den Chloridgehalten (z.B. Höhe über OK Terrain, Betontiefe, Regen, Sonne, Wind). Mit anderen Worten: Chloridgehalte, auch wenn diese korrekt ermittelt und genau sind, sind zwar für eine gesicherte und gute Zustandsbeurteilung notwendig, aber nicht ausreichend. Der Ingenieur muss die Chloridgehalte „interpretieren“, d.h. in Beziehung setzen z.B. zum Zustand, zur Exposition, zum Alter, zur Restnutzungszeit, zum Korrosionsrisiko und zur Bedeutung des Bauwerkes wie auch zur Gefährdung bei Versagen des Tragwerkes. Dies ist eine höchst anspruchsvolle Aufgabe. Der Streuung von Chloridgehalten kann eventuell über probabilistische Ansätze Rechnung getragen werden.

Weiter sei noch darauf hingewiesen, dass, wenn es um die Korrosion der Bewehrung von Stahlbetonbauten geht, grundsätzlich nicht die gebundenen Chloride oder der Gesamtchloridgehalt, sondern nur die freien und ungebunden bzw. die korrosionswirksamen Chloride von Interesse sind. Für die Bestimmung des korrosionswirksamen Chloridgehaltes bzw. zur Differenzierung zwischen gebundenen und freien Chloriden gibt es bis anhin leider keine routinemässig einsetzbare oder etablierte Methoden. In den meisten Ländern bestimmt man daher den Gesamtchloridgehalt und stellt die Beurteilung darauf ab. In einigen Ländern (z.B. USA) wird teilweise auch der kaltwasserlösliche als der korrosionswirksame Chloridgehalt betrachtet. Dieses Vorgehen kann aber zu erheblichen Fehleinschätzungen führen und erhöhte Risiken mit sich bringen.

Abschliessend sei noch darauf hingewiesen, dass bei chloridbelasteten Bauwerken immer wieder die Frage nach dem kritischen Chloridgehalt beantwortet werden muss. Dies ist meist die Schlüsselfrage, wenn es um die Festlegung des Betonabtrages geht. Dieses Thema war nicht Gegenstand dieses Projektes. Diesbezüglich sei auf die vorhandene spezifische Literatur hingewiesen.

## 10. Literaturverzeichnis

### 10.1 Normen, Richtlinien, Empfehlungen

- EN 196-21, 1989 Prüfverfahren für Zement – Teil 21: Bestimmung des Chlorid-, Kohlendioxid- und Alkalianteils von Zement.
- prEN 1015-17, 1993 Prüfverfahren für Mörtel für Mauerwerk - Teil 17: Bestimmung des Gehaltes an löslichem Chlorid in Frisch- und Festmörtel.
- EN 480-10, 1997 Zusatzmittel für Beton, Mörtel und Einpressmörtel – Prüfverfahren, Teil 10: Bestimmung des wasserlöslichen Chloridgehaltes.
- prEN 1744-1, 1997 Prüfverfahren für chemische Eigenschaften von Gesteinskörnungen – Teil 1: Chemische Analyse
- EN 450, 1994 Flugasche für Beton – Definitionen, Anforderungen und Güteüberwachung.
- EN 13263, 1998 Silikastaub für Beton – Definitionen, Anforderungen und Konformitätslenkung.
- SIA 162/2, 1990 Bestimmung des Chloridgehaltes in Beton, Empfehlung SIA, 1990.
- DAfStb, 1989 Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Heft 401, 1989:  
Teil 1: Anleitung zur Bestimmung des Chloridgehaltes von Beton.  
Teil 2: Schnellbestimmung des Chloridgehaltes von Beton.  
Teil 3: Bestimmung des Chloridgehaltes von Beton durch Direktpotentiometrie.
- DIN 4226, Teil 3, 1983 Zuschlag für Beton – Prüfung von Zuschlag mit dichtem oder porigem Gefüge
- ASTM C 1218/ C 1218M-97 American Society for Testing and Materials, Standard Test Method for Water-Soluble Chloride in Mortar and Concrete, 1997.
- ASTM C 1152-90 American Society for Testing and Materials, Standard Test Method for Acid-Soluble Chloride in Mortar and Concrete, 1990.
- ASTM, C 114 American Society for Testing and Materials, Test Method for Chemical Analysis of Hydraulic Cement.
- ACI, 1996 American Concrete Institute, Provisional Standard Test Method for Water-Soluble Chloride Available for Corrosion of Embedded Steel in Mortar and Concrete Using the Soxhlet Extractor.
- AS 1012.20-1992 Australian Standard, Methods of testing concrete, Method 20: Determination of chloride and sulfate in hardened concrete and concrete aggregates.
- BS 1881: Part 124:1988 British Standard, Testing Concrete – Part 124. Methods for analysis of hardened concrete.

## 10.2 Fachartikel

- Arya 1990 C. Arya and J.B. Newman, An assessment of four methods of determining the free chloride content of concrete, *Materials and structure*, Vol. 23, 1990, p. 319-330.
- Birnin-Yauri 1998 Friedel's salt,  $(Ca_2Al(OH)_6(Cl,OH) \cdot 2H_2O)$ : Its solid solutions and their role in chloride binding, *Cement and concrete research*, Vol. 28, 1998, p. 1712-1723.
- CB 1994 Chloridbestimmung im Beton, *Cementbulletin*, Nr. 8, 1994.
- Dhir 1990 R.K. Dhir, M.R. Jones and H.E.H. Ahmed, Determination of total and soluble chlorides in concrete, *Cement and concrete research*, Vol. 20, 1990, p. 579-590.
- Dorner 1986 H.W. Dorner, Ringanalyse zur quantitativen und halbquantitativen Bestimmung des Chloridgehaltes von Beton. Lehrstuhl für Baustoffkunde und Werkstoffprüfung der TU München, 1986, Forschungsauftrag des Bundesministers für Verkehr, FA-Nr. 15.134 R 84 H.
- Elsener 1987 Unterlagen der SIA-Kommission 291, Methoden der Chloridbestimmung
- Manning 1996 D.G. Manning and A.K.C. Ip, Corrosion performance of chloride bearing aggregates in concrete, *Corrosion of reinforcement in concrete construction*, Eds.: C.L. Page, P.B. Bamforth and J.W. Figg, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1996. p. 55-66.
- Martin 1994 B. Martin, Kurzbericht über den kleinen Ringversuch Chloridanalysen, Büro für Nationalstrassen des Kantons Solothurn, 1994.
- Nustad 1997 G.E. Nustad, Experience on accuracy of chloride and sodium analysis of hardened concrete, *Corrosion of reinforcement in concrete – monitoring, prevention and rehabilitation*, Eds.: J. Mietz, B. Elsener and R. Polder, European Federation of Corrosion, Publication No. 25, 1997, p. 150-157.
- Schloemer 1960 H. Schloemer, Über den Einsatz der Röntgenfluoreszenz-Analyse in der Zementchemie, *Zement-Kalk-Gips*, Nr. 11, 1960, S. 522-530.
- Stanjek 1987 Röntgenfluoreszenzanalytische Bestimmung des Chloridgehaltes von Beton – Eignung verschiedener Präparationsverfahren,  
Teil 1: TIZ-Fachberichte, Vol. 111, No. 2, 1987, S. 99-102.  
Teil 2: TIZ-Fachberichte, Vol. 111, No. 3, 1987, S. 159-162.

## **Anhang A1:        Resultate der 1. Stufe des Ringversuchs**

Einzelwerte und Messwerte (Mittelwerte) der verschiedenen Labors für die Betonmischungen

## **Anhang A2:        Resultate der 2. Stufe des Ringversuchs**

Einzelwerte der verschiedenen Labors für die Lösungen  
und die Pulver

Einzelwerte und Messwerte (Mittelwerte) der verschie-  
denen Labors für die Betone

---

**Lösungen Nr. 5 und 6**

<b>Labor</b>	<b>Lösung 5</b> (Sollwert 10 ppm)	<b>Wiederfindungs- rate [%]</b>	<b>Lösung 6</b> (Sollwert 25 ppm)	<b>Wiederfindungs- rate [%]</b>
<b>1</b>	10	100	25	100
<b>5</b>	13	130	27	96.4
<b>6 (IC)</b>	10.2	102	28.5	114
<b>6 (Titration)</b>			34.1	136
<b>8</b>	2.3	23	4.9	19.6
<b>10</b>	40	400	30	120
<b>11</b>	30	300	40	160
<b>13 (Titration)</b>	11	110	26	104
<b>13 (IC)</b>	12	120	23	92
<b>14</b>	10.9	109	27	108
<b>17</b>	10	100	10	40
<b>20</b>	9.83	98.3	24.31	97.2
<b>21</b>	10	100	25	100
<b>26</b>	20	200	30	120
<b>27</b>	13.3	133	13.4	53.6
<b>28</b>	12.9	129	20.4	81.6
<b>29</b>	34.01	340	30.22	121
<b>32 (Titration)</b>	10.7	107	24.9	99.6
<b>33 (Photometrie)</b>	11.6	116	26.1	104
<b>Mittelwert</b>	15.1	151	24.7	98.8
<b>Standardabweichung</b>	9.7	64% von 15.1	8.1	32.8% von 24.7

**Bohrkern Mischung M14 (Sollwert 0.066 M%/Beton bzw. 0.53 M%/Zement)**

Labor	Aufschluss mit Heisswasser					Labor	Aufschluss mit Salpetersäure				
	BK	1. Scheibe	2. Scheibe	3. Scheibe	Mittelwert		BK	1. Scheibe	2. Scheibe	3. Scheibe	Mittelwert
1	137	0.055	0.051	0.050	0.052	1	137	0.070	0.067	0.065	0.067
5	105	0.063	0.078	0.058	0.066	5	105	0.089	0.097	0.104	0.097
6	129	0.047	0.052	0.045	0.048	6	129	0.050	0.061	0.052	0.054
7						7	131	0.130	0.130	0.120	0.127
8	127	0.050	0.046	0.048	0.048	8					
10						10	111	0.090	0.080	0.080	0.083
11						11	101	0.050	0.048	0.050	0.049
13	125	0.058	0.060	0.069	0.062	13	125	0.083	0.079	0.089	0.084
14						14	133	0.091	0.076	0.082	0.083
17						17	123	0.061	0.055	0.056	0.057
20	119	0.058	0.060	0.053	0.057	20					
21						21	109	0.073	0.062	0.070	0.068
26	103	0.066	0.054	0.058	0.059	26	103	0.066	0.067	0.070	0.068
28	115	0.056	0.054	0.050	0.053	28					
29	139	0.056	0.054	0.053	0.054	29					
31	113	0.050	0.048	0.048	0.049	31					
33	121	0.057	0.051	0.052	0.053	33	121	0.070	0.061	0.064	0.065

**Bohrkern Mischung M17 (Sollwert 0.066 M%/Beton bzw. 0.53 M%/Zement)**

Labor	Aufschluss mit Heisswasser					Labor	Aufschluss mit Salpetersäure				
	BK	1. Scheibe	2. Scheibe	3. Scheibe	Mittelwert		BK	1. Scheibe	2. Scheibe	3. Scheibe	Mittelwert
1	151	0.055	0.051	0.054	0.053	1	151	0.069	0.067	0.067	0.068
5	166	0.074	0.073	0.067	0.071	5	166	0.131	0.112	0.148	0.130
6	161	0.055	0.057	0.052	0.055	6	161	0.069	0.068	0.068	0.068
7						7	141	0.130	0.100	0.140	0.123
8	150	0.050	0.046	0.049	0.048	8					
10						10	146	0.070	0.060	0.070	0.067
11						11	144	0.046	0.047	0.049	0.047
13	157	0.061	0.061	0.060	0.061	13	157	0.076	0.067	0.070	0.071
14						14	145	0.081	0.085	0.085	0.084
17						17	162	0.067	0.063	0.058	0.063
20	148	0.065	0.066	0.070	0.067	20					
21						21	159	0.063	0.062	0.062	0.062
26	160	0.061	0.053	0.055	0.056	26	160	0.066	0.067	0.050	0.061
28	152	0.063	0.063	0.056	0.061	28					
29	154	0.052	0.052	0.057	0.054	29					
31	147	0.068	0.060	0.050	0.059	31					
33	164	0.065	0.066	0.061	0.064	33	164	0.079	0.084	0.070	0.078



**Bohrkern Mischung M18 (Sollwert 0.190 M%/Beton bzw. 1.52 M%/Zement)**

Labor	Aufschluss mit Heisswasser					Labor	Aufschluss mit Salpetersäure				
	BK	1. Scheibe	2. Scheibe	3. Scheibe	Mittelwert		BK	1. Scheibe	2. Scheibe	3. Scheibe	Mittelwert
<b>1</b>	122	0.177	0.172	0.164	0.171	<b>1</b>	122	0.197	0.192	0.182	0.190
<b>5</b>	130	0.190	0.187	0.171	0.183	<b>5</b>	130	0.192	0.161	0.172	0.175
<b>6</b>	136	0.130	0.130	0.130	0.130	<b>6</b>	136	0.170	0.170	0.180	0.173
<b>8</b>	134	0.188	0.153	0.163	0.168						
						<b>10</b>	104	0.170	0.150	0.160	0.160
						<b>11</b>	102	0.130	0.138	0.109	0.126
<b>13</b>	116	0.193	0.190	0.188	0.190	<b>13</b>	116	0.199	0.207	0.202	0.203
						<b>14</b>	106	0.173	0.166	0.168	0.169
						<b>17</b>	110	0.206	0.209	0.209	0.208
<b>20</b>	126	0.200	0.210	0.170	0.193						
						<b>21</b>	138	0.158	0.163	0.163	0.161
<b>26</b>	112	0.176	0.154	0.137	0.156	<b>26</b>	112	0.146	0.135	0.151	0.144
<b>28</b>	128	0.190	0.174	0.159	0.174						
<b>29</b>	108	0.159	0.155	0.186	0.167						
<b>31</b>	132	0.164	0.161	0.161	0.162						
<b>33</b>	120	0.132	0.157	0.153	0.147	<b>33</b>	120	0.180	0.171	0.166	0.172

**Gemahlene, homogenisierte Proben**

Labor	Probe Nr. 8 (Sollwert 0.095 M%/Beton)		Labor	Probe Nr. 9 (Sollwert 0.0525 M%/Beton)	
	Heisswasser	Salpetersäure		Heisswasser	Salpetersäure
<b>1</b>	0.077	0.103	<b>1</b>	0.044	0.060
<b>5</b>	0.090	0.166	<b>5</b>	0.058	0.097
<b>6</b>	0.077	0.070	<b>6</b>	0.044	0.046
<b>7</b>		0.140	<b>7</b>		0.080
<b>8</b>	0.075		<b>8</b>	0.043	
<b>10</b>		0.120	<b>10</b>		0.060
<b>11</b>		0.051	<b>11</b>		0.030
<b>13</b>	0.092	0.096	<b>13</b>	0.055	0.056
<b>14</b>		0.096	<b>14</b>		0.062
<b>17</b>		0.078	<b>17</b>		0.044
<b>20</b>	0.076		<b>20</b>	0.046	
<b>21</b>		0.092	<b>21</b>		0.052
<b>26</b>	0.072	0.083	<b>26</b>	0.036	0.050
<b>28</b>	0.067		<b>28</b>	0.040	
<b>29</b>	0.079		<b>29</b>	0.045	
<b>31</b>	0.076		<b>31</b>	0.042	
<b>33</b>	0.076	0.082	<b>33</b>	0.044	0.050