

## II

*(Nicht veröffentlichungsbedürftige Rechtsakte)*

## KOMMISSION

## RICHTLINIE DER KOMMISSION

vom 8. Dezember 1986

zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Verfahren zur Überprüfung der Merkmale, Grenzwerte und der Detonationsfestigkeit von Ammonium-Einnährstoffdünger mit hohem Stickstoffgehalt

(87/94/EWG)

DIE KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN —

gestützt auf den Vertrag zur Gründung der Europäischen Wirtschaftsgemeinschaft,

gestützt auf die Richtlinie des Rates 80/876/EWG vom 15. Juli 1980 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten betreffend Ammonium-Einnährstoffdünger mit hohem Stickstoffgehalt <sup>(1)</sup>, insbesondere auf Artikel 8,

gestützt auf die Richtlinie des Rates 76/116/EWG vom 18. Dezember 1975 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Düngemittel <sup>(2)</sup>, insbesondere auf Artikel 9 Absatz 2,

in Erwägung nachstehender Gründe:

In der Richtlinie 80/876/EWG sind die Merkmale, Grenzwerte und ein Test zur Prüfung der Detonationsfestigkeit der betreffenden Dünger festgelegt. Nach Artikel 8 dieser Richtlinie sind die Prüf-, Analyse- und Testmethoden nach dem Verfahren in Artikel 11 der Richtlinie 76/116/EWG festzulegen.

In der Richtlinie 76/116/EWG ist eine offizielle Kontrolle der Dünger in der Gemeinschaft vorgesehen, um die Übereinstimmung mit den Vorschriften der Gemeinschaft betreffend Qualität und Zusammensetzung der Dünger zu prüfen.

Im Hinblick auf die besondere Art der Ammoniumnitrat-Einnährstoffdünger mit hohem Stickstoffgehalt und die sich daraus ergebenden Anforderungen in bezug auf öffentliche Sicherheit und Schutz der Arbeitnehmer erschien es notwendig, für diese Dünger zusätzliche Vorschriften der Gemeinschaft festzulegen.

Die Probenahmen und Analysen zur Durchführung der offiziellen Düngerkontrollen in der Gemeinschaft werden nach den Methoden gemäß Richtlinie 77/535/EWG der Kommission <sup>(3)</sup>, geändert durch die Richtlinie 79/138/EWG <sup>(4)</sup>, durchgeführt.

Nach dem gleichen Verfahren sind die Zahl der Wärmeyklen, denen die Probe vor Durchführung der Detonationsfestigkeitstests nach Anhang II der Richtlinie 80/876/EWG zu unterwerfen ist, und der Grenzwert für Schwermetalle nach Anhang I derselben Richtlinie zu bestimmen.

Die Methode der beschriebenen geschlossenen thermischen Zyklen wird zur Simulation der im Rahmen der Richtlinie 80/876/EWG in Betracht zu ziehenden Bedingungen als ausreichend anerkannt, doch simuliert sie nicht unbedingt alle bei losem Transport auf dem Wasserweg vorkommenden Umstände.

Die in dieser Richtlinie vorgesehenen Maßnahmen entsprechen der Stellungnahme des Ausschusses für die Anpassung der Richtlinie zur Beseitigung der technischen Handelshemmnisse bei Düngemitteln an den technischen Fortschritt —

HAT FOLGENDE RICHTLINIE ERLASSEN:

*Artikel 1*

(1) Die Mitgliedstaaten ergreifen alle erforderlichen Maßnahmen, damit die in der Richtlinie 80/876/EWG festgelegten Prüf- und Analysemethoden und amtlichen Kontrollen von Ammoniumnitrat-Einnährstoffdünger mit hohem Stickstoffgehalt in Übereinstimmung mit den Methoden in Anhang II und III dieser Richtlinie durchgeführt werden.

<sup>(1)</sup> ABl. Nr. L 250 vom 23. 9. 1980, S. 7.

<sup>(2)</sup> ABl. Nr. L 24 vom 30. 1. 1976, S. 21.

<sup>(3)</sup> ABl. Nr. L 213 vom 22. 8. 1977, S. 1.

<sup>(4)</sup> ABl. Nr. L 39 vom 14. 2. 1979, S. 3.

- (2) Im Anhang I ist folgendes festgelegt:
- der zulässige Gehalt an Schwermetallen,
  - die Zahl der thermischen Zyklen, denen die zur Durchführung des Detonationstests vorgelegte Probe zu unterwerfen ist.

*Artikel 2*

- (1) Die Mitgliedstaaten ergreifen die erforderlichen Maßnahmen, um dieser Richtlinie bis 31. Dezember 1987 nachzukommen, und setzen die Kommission hiervon unverzüglich in Kenntnis.

- (2) Die Mitgliedstaaten teilen der Kommission den Wortlaut der innerstaatlichen Rechtsvorschriften mit, die sie im Geltungsbereich dieser Richtlinie erlassen.

*Artikel 3*

Diese Richtlinie ist an alle Mitgliedstaaten gerichtet.

Brüssel, den 8. Dezember 1986

*Für die Kommission*  
COCKFIELD  
*Vizepräsident*

---

*ANHANG I*

1. **Zulässiger Höchstwert für Schwermetalle nach Anhang I Ziffer 6 der Richtlinie des Rates 80/876/EWG**
    - 1.1. Der Kupfergehalt darf 10 mg/kg nicht übersteigen.
    - 1.2. Für die anderen Schwermetalle werden keine Grenzwerte festgelegt.
  
  2. **Anzahl thermischer Zyklen nach Anhang II der Richtlinie 80/876/EWG**

Die Zahl der thermischen Zyklen wird auf fünf festgelegt.
-

## ANHANG II

## METHODEN ZUR PRÜFUNG DER EINHALTUNG DER GRENZWERTE IN ANHANG I UND II DER RICHTLINIE 80/876/EWG DES RATES

## METHODE 1: VERFAHREN ZUR ANWENDUNG VON WÄRMEZYKLEN

## 1. Zweck und Anwendungsbereich

In diesem Dokument werden die Verfahren zur Anwendung von Wärmezyklen vor der Durchführung von Ölretentions- und Detonationstests bei Ammoniumnitrat mit hohem Stickstoffgehalt festgelegt.

## 2. Wärmezyklen nach Anhang I der Richtlinie des Rates 80/876/EWG

## 2.1. Anwendungsbereich

Wärmezyklen vor Durchführung von Ölretentionsversuchen mit dem Düngemittel.

## 2.2. Prinzip und Definition

Die Probe wird von Raumtemperatur auf 50 °C erwärmt und zwei Stunden lang bei dieser Temperatur belassen (Phase bei 50 °C). Anschließend wird sie auf 25 °C abgekühlt und ebenfalls zwei Stunden bei dieser Temperatur belassen (Phase bei 25 °C).

Die beiden aufeinanderfolgenden Phasen bei 50 und 25 °C bilden einen Wärmezyklus.

Nach Durchführung von zwei Wärmezyklen wird die Probe bis zur Bestimmung des Ölretentionsvermögens bei 20 (± 3) °C belassen.

## 2.3. Geräte

Übliches Laborgerät und insbesondere:

- zwei Wasserbäder mit Thermostat, auf 25 (± 1) °C bzw. 50 (± 1) °C regulierbar,
- Erlenmeyerkolben mit 150 ml Fassungsvermögen.

## 2.4. Durchführung

Eine Probemenge von jeweils 70 (± 5) g wird in einen Erlenmeyerkolben gegeben, der dann verschlossen wird.

Der Kolben wird alle zwei Stunden vom 50 °C-Bad in das 25 °C-Bad und anschließend wieder in das 50 °C-Bad gestellt.

Die Temperatur der Bäder wird konstant gehalten und das Wasser mit rasch laufendem Rührer umgewälzt, um sicherzustellen, daß die Probe ganz untergetaucht ist.

Der Stopfen muß mit einem Schaumgummiüberzug vor Wasserdampfkondensation geschützt sein.

## 3. Wärmezyklen nach Anhang II der Richtlinie des Rates 80/876/EWG

## 3.1. Anwendungsbereich

Wärmezyklen vor Durchführung von Detonationstests mit dem Düngemittel.

## 3.2. Prinzip und Definition

Die Probe wird in einem wasserdichten Behälter von Raumtemperatur auf 50 °C erwärmt und eine Stunde lang bei dieser Temperatur belassen (Phase bei 50 °C). Anschließend wird sie wieder auf 25 °C abgekühlt und eine Stunde lang bei dieser Temperatur belassen (Phase bei 25 °C). Die Kombination der beiden aufeinanderfolgenden Phasen bei 50 und 25 °C bildet einen Wärmezyklus. Nach Durchführung der angegebenen Zahl von Wärmezyklen wird die Probe bis zur Durchführung des Detonationsversuchs bei 20 (± 3) °C belassen.

## 3.3. Geräte

- Thermostatgesteuertes Wasserbad mit Temperatureinstellung von 20 bis 51 °C und einem Mindestheiz- oder Kühlvermögen von 10 °C/h oder zwei Wasserbäder, von denen das eine

thermostatisch auf 20 und das andere auf 51 °C eingestellt ist. Das Wasser in dem Bad (den Bädern) wird fortwährend umgerührt; das Badvolumen muß genügend groß sein, um eine ausreichende Wasserzirkulation zu ermöglichen.

- Ein wasserdichter Behälter aus rostfreiem Stahl, in dessen Mitte ein Thermoelement angebracht ist. Die äußere Weite des Behälters muß  $45 (\pm 2)$  mm und die Wandstärke 1,5 mm betragen (siehe Abbildung 1). Höhe und Länge des Behälters können in Abhängigkeit von der Größe des Wasserbades gewählt werden, z. B. 600 mm Länge und 400 mm Höhe.

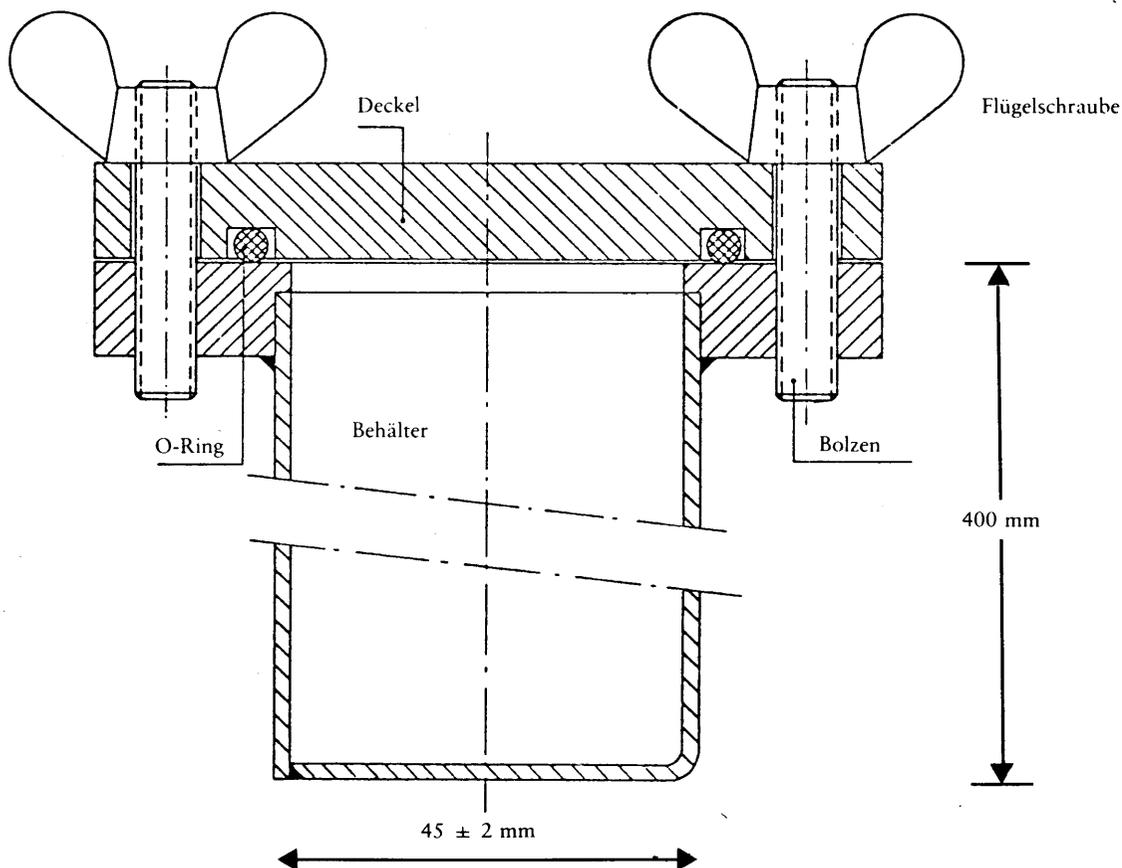
#### 3.4. Durchführung

Eine für einen einzigen Detonationstest ausreichende Menge Düngemittel wird in den Stahlbehälter gegeben, der mit einem Deckel verschlossen wird.

Der Behälter wird in das Wasserbad gestellt, das Wasser auf 51 °C erwärmt und die Temperatur im Zentrum der Probe gemessen. Eine Stunde nach Erreichen von 50 °C wird die Kühlung eingeschaltet und das Wasser abgekühlt. Eine Stunde nach Erreichen der Temperatur von 25 °C im Zentrum der Probe ist die Heizung wieder anzustellen und der zweite Zyklus zu beginnen.

Abbildung 1

840161-2



### METHODE 2: BESTIMMUNG DES ÖLRETENTIONSVERMÖGENS

#### 1. Zweck und Anwendungsbereich

In diesem Dokument wird eine Methode zur Bestimmung des Ölretentionsvermögens von Ammoniumnitrat-Einnährstoffdüngern mit hohem Stickstoffgehalt beschrieben.

Die Methode gilt für Prills und Granulate, die keine in Öl löslichen Stoffe enthalten.

#### 2. Definition

Ölretention eines Düngemittels: Die Ölmenge, die vom Düngemittel zurückgehalten und unter festgelegten Betriebsbedingungen bestimmt und in Massen-% angegeben wird.

**3. Prinzip**

Eine Probe wird für eine bestimmte Dauer vollständig in Dieselöl getaucht, sodann läßt man das überschüssige Dieselöl unter genau festgelegten Bedingungen abtropfen. Man bestimmt die Massenzunahme der entnommenen Probe.

**4. Reagenzien**

Viskosität max.: 5 mPas bei 40 °C,  
Dichte: 0,8 bis 0,85 g/ml bei 20 °C,  
Schwefelgehalt:  $\leq 1,0\%$  (m/m),  
Aschegehalt:  $\leq 0,1\%$  (m/m).

**5. Geräte**

Übliches Laborgerät und:

- 5.1. Waage mit einer Wägegenauigkeit von 0,01 g.
- 5.2. Bechergläser, Inhalt 500 ml.
- 5.3. Trichter aus Kunststoff, vorzugsweise mit einer zylindrischen Wandung am oberen Ende, Durchmesser ca. 200 mm.
- 5.4. Prüfsieb, Maschenweite 0,5 mm, das auf den Trichter (5.3) aufgesetzt werden kann.  
ANMERKUNG: Die Abmessungen des Trichters und des Prüfsiebes müssen so gewählt werden, daß nur wenige Körner übereinanderliegen und das Öl leicht abfließen kann.
- 5.5. Papierfilter, schnellfiltrierend, weich (Krepp), Flächendichte 150 g/m<sup>2</sup>.
- 5.6. Absorbierender Stoff (Laborqualität)

**6. Durchführung**

- 6.0. Mit derselben Probe werden rasch hintereinander zwei Einzelprüfungen durchgeführt.
- 6.1. Mit dem Prüfsieb (5.4) werden Teilchen mit weniger als 0,5 mm Durchmesser entfernt. Für eine Einzelprüfung werden 50 g Probe auf 0,01 g genau abgewogen und in das Becherglas (5.2) gegeben. Ausreichend Dieselöl (Punkt 4) zugeben, bis die Prills vollständig bedeckt sind und sorgfältig umrühren, um sicherzustellen, daß die Oberflächen sämtlicher Prills vollständig benetzt sind. Becher mit einem Uhrglas abdecken und eine Stunde bei 25 ( $\pm 2$ )°C stehenlassen.
- 6.2. Der gesamte Inhalt des Becherglases wird durch den mit einem Prüfsieb (5.4) versehenen Trichter (5.3.) gefiltert. Die im Sieb zurückgehaltene Probe eine Stunde lang abtropfen lassen, damit das überschüssige Dieselöl möglichst vollständig abfließen kann.
- 6.3. Zwei Lagen Filterpapier (5.5) etwa 500 × 500 mm) übereinander auf eine glatte Oberfläche legen, die 4 Seiten der beiden Filterpapiere so nach oben falten, daß eine etwa 4 cm breite Fläche entsteht und die Prills nicht fortrollen können. Man lege in die Mitte der Filterpapiere zwei Lagen eines absorbierenden Stoffes (5.6) und schütte den gesamten Inhalt des Filters (5.4) über das Taschentuch und verteile diesen gleichmäßig mit einer weichen, flachen Bürste. Nach zwei Minuten hebe man eine Seite des Taschentuches an und befördere die Prills auf die darunterliegenden Filterpapiere und verteile sie gleichmäßig mit einer Bürste.

Eine weitere Filterpapierlage mit ebenfalls nach oben gefalteten Seiten auf die Probe legen und die Prills zwischen den Filterpapieren mit kreisförmigen Bewegungen und unter leichtem Druck rollen. Nach jeweils acht kreisförmigen Bewegungen die gegenüberliegenden Seiten der Filterpapiere anheben und die an die Ränder gerollten Prills wieder in die Mitte bringen. Dabei ist folgendermaßen vorzugehen: Jeweils vier volle Kreisbewegungen im und gegen den Uhrzeigersinn, danach werden die Prills wie vorstehend beschrieben in der Mitte zurückgerollt. Dieses Verfahren wird jeweils dreimal durchgeführt (24 × Kreisbewegungen, 2 × Anheben der Kanten). Danach schiebe man einen neuen Filterbogen vorsichtig zwischen den zuunterst liegenden und den darüberliegenden Bogen und lasse die Prills durch Anheben der seitlichen Kanten des letztgenannten Bogens auf den neuen Bogen abrollen. Nach Bedenken der Prills mit einem neuen Filterbogen wird der oben beschriebene Abrollvorgang wiederholt. Unmittelbar nachher werden die Prills in eine austarierte Schale geschüttet und durch Rückwägung das Gewicht der zurückgehaltenen Menge an Dieselöl auf 0,01 g genau ermittelt.

**6.4. Wiederholung des Abrollvorgangs und Rückwägung**

Beträgt die in der Teilmenge enthaltene Menge Dieselöl mehr als 2 g, so wird diese auf einen frischen Satz Filterpapierbögen gegeben, anschließend wird ein neuer Abrollvorgang mit Anheben der Ecken entsprechend Abschnitt 6.3 (2 × 8 Kreisbewegungen, dazwischen einmal Anheben) durchgeführt. Danach wird die Teilmenge erneut gewogen.

**7. Angabe der Ergebnisse****7.1. Berechnungsverfahren und Gleichung**

Die Ölretention jeder Einzelprüfung (6.0), ausgedrückt als Prozentsatz bezogen auf die Masse der Probe, wird nach folgender Formel berechnet:

$$\text{Ölretention} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100$$

wobei:

$m_1$  = Masse der abgeseihten Teilmenge (6.1) in Gramm,

$m_2$  = Masse der Teilmenge nach 6.3 oder 6.4 beziehungsweise das Ergebnis der letzten Rückwägung in Gramm.

Als Ergebnis gilt das arithmetische Mittel der beiden Bestimmungen.

**METHODE 3 — BESTIMMUNG DER BRENNBAREN BESTANDTEILE****1. Zweck und Anwendungsbereich**

In diesem Dokument wird ein Verfahren zur Bestimmung des Gehalts an brennbaren Stoffen in Ammoniumnitrat-Einnährstoffdünger mit hohem Stickstoffgehalt festgelegt.

**2. Prinzip**

Das aus anorganischem Füllstoff entstehende Kohlendioxid wird vor der Bestimmung mit einer Säure ausgetrieben. Die organischen Verbindungen werden mit Hilfe einer Chromschwefelsäuremischung oxidiert. Das entstehende Kohlendioxid wird in einer Bariumhydroxidlösung absorbiert. Der Niederschlag wird in Salzsäurelösung aufgelöst und durch Rücktitrierung mit einer Natriumhydroxidlösung gemessen.

**3. Reagenzien**

3.1. Chromtrioxid,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , analysenrein

3.2. Schwefelsäure, Dichte bei 20 °C = 1,83 g/ml, auf 60 Volumenprozent verdünnt:

in ein 1l-Becherglas 360 ml Wasser einfüllen und vorsichtig 640 ml Schwefelsäure zugeben

3.3. Silbernitrat: Lösung 0,1 M

3.4. Bariumhydroxid:

15 g Bariumhydroxid abwiegen ( $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ), in heißem Wasser auflösen und in eine 1l-Kolbenflasche umfüllen. Bis zur Marke auffüllen, mischen und durch Faltenfilter filtern.

3.5. Salzsäure: Standardlösung 0,1 M

3.6. Natriumhydroxid: Standardlösung 0,1 M

3.7. Bromphenolblau: Lösung von 0,4 g/l in Wasser

3.8. Phenolphthalein: Lösung von 2 g/l in Äthanol zu 60 Volumenprozent

3.9. Natronasbest: Teilchen von rund 1,0 bis 1,5 mm

3.10. Entmineralisiertes Wasser, das zur Austreibung des  $\text{CO}_2$  kurz vorher auf den Siedepunkt erwärmt wird.

4. **Geräte**
- 4.1. Übliches Laborgerät, insbesondere:
- Filtrieriegel mit gefritteter Glasplatte, Inhalt 15 ml; Plattendurchmesser 20 mm; Gesamthöhe: 50 mm; Porosität 4 (Porendurchmesser 5 bis 15  $\mu\text{m}$ ),
  - Becherglas, 600 ml.
- 4.2. Flüssigstickstoff
- 4.3. Geräte mit folgenden Komponenten-Verbindungen wenn möglich mit kugelförmigen Schliffstopfen (siehe Abbildung 2)
- 4.3.1. Absorptionsrohr A von 200 mm Länge und 30 mm Durchmesser, gefüllt mit Natronasbest (3.9), mit Glasfaserverbindungen
- 4.3.2. Reaktionskolben B von 500 ml, mit seitlichem Hals und rundem Boden
- 4.3.3. Vigreux-Fraktionieraufsatz, Länge zirka 150 mm (C')
- 4.3.4. Kühler C mit Oberflächenverdopplung, Länge 200 mm
- 4.3.5. Drechselflasche D zum Auffangen von eventuell zuviel destillierter Säure
- 4.3.6. Eisbad E zur Abkühlung der Drechselflasche
- 4.3.7. Zwei Absorber F<sub>1</sub> und F<sub>2</sub>, Durchmesser 32 bis 35 mm, deren Gasverteiler aus einer 10-mm-Scheibe aus gefrittetem Glas mit niedriger Porosität besteht
- 4.3.8. Saugpumpe und Saugkraftregler G aus einem in den Kreislauf eingefügten T-förmigen Glasstück, dessen freier Arm mit einem kurzen, mit einer Schraubverbindung ausgestatteten Kautschukschlauch an das feine Kapillarrohr angeschlossen ist.

**Vorsicht!**

Der Einsatz siedender Chromsäure unter vermindertem Druck ist gefährlich und erfordert entsprechende Vorsichtsmaßnahmen.

5. **Durchführung**

5.1. *Probeentnahme*

rund 10 g auf 0,001 g genau abgewogenes, gekörntes Ammoniumnitrat.

5.2. *Beseitigung der Karbonate*

Probe in den Reaktionskolben B einfüllen. 100 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3.2) zugeben. Bei Raumtemperatur lösen sich die Körner oder das Granulat in etwa 10 Minuten auf.

Aufbau des Geräts nach Schema: Absorptionsrohr (A) von einer Seite an die Stickstoffquelle (4.2) über einen Druckmesser mit einer Quecksilbersäule von 5 bis 6 mm abschließen; auf der anderen Seite in das in den Reaktionskolben eintauchende Zuführungsrohr anschließen. Einbau des Vigreux-Fraktionieraufsatzes (C') und des an das Kühlwasser angeschlossenen Kühleinsatzes (C). Nach Einstellung des Stickstoffdurchsatzes auf leichtes Durchströmen der Lösung wird diese auf den Siedepunkt erwärmt und 2 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Danach sollte das Sieden abgeschlossen sein. Bei Fortsetzung der Bläschenbildung wird die Erwärmung 30 Minuten fortgesetzt. Anschließend Lösung mindestens 20 Minuten lang im Stickstoffstrom abkühlen lassen.

Gerät nach Schema fertig zusammenbauen, Kühleinsatz mit Drechselflasche (D) verbinden und diese an die Absorber F<sub>1</sub> und F<sub>2</sub> anschließen. Während des Zusammenbaus muß der Stickstoff zirkulieren.

Rasch 50 ml Bariumhydroxydlösung (3.4) in jeden Absorber (F<sub>1</sub> und F<sub>2</sub>) einfüllen.

Stickstoffstrom etwa 10 Minuten durchströmen lassen. Die Lösung in den Absorbern muß klar bleiben. Andernfalls ist das Karbonatbeseitigungsverfahren entsprechend umzustellen.

5.3. *Oxydation und Absorption*

Nach Zurückziehen des Stickstoffzuführungsrohrs werden durch den Seitenarm des Reaktionskolbens (B) rasch 20 g Chromtrioxid (3.1) und 6 ml Silbernitratlösung (3.3) eingefüllt. Das Gerät wird an die Saugpumpe angeschlossen und der Stickstoffstrom so geregelt, daß genügend Gasblasen je Zeiteinheit aus den Absorbern F<sub>1</sub> und F<sub>2</sub> aus gefrittetem Glas entweichen.

Inhalt des Reaktionskolbens (B) anderthalb Stunden sieden lassen<sup>(1)</sup>. Gegebenenfalls muß die Saugpumpe in Gang gesetzt werden, da die gefritteten Scheiben während des Tests durch den Bariumkarbonatniederschlag verstopft werden können. Der Vorgang ist zufriedenstellend, wenn die Bariumhydroxidlösung im Absorber F<sub>2</sub> klar bleibt. Heizung ausschalten und Gerät auseinandernehmen. Beide Verteiler mit frisch abgekochtem, destilliertem Wasser innen und außen reinigen und das hierzu verwendete Wasser im entsprechenden Absorber aufbewahren. Die Verteiler nacheinander in ein 600-ml-Becherglas legen, das später zur Bestimmung verwendet wird.

Den Inhalt des Absorbers F<sub>2</sub> und anschließend des Absorbers F<sub>1</sub> rasch durch den Tiegel aus gefrittetem Glas im Vakuum filtern. Den Niederschlag mit Wasser (3.10) auffangen und den Tiegel mit 50 ml Wasser gleicher Qualität waschen. Tiegel in das 600-ml-Becherglas stellen und etwa 100 ml Wasser zugeben. In beide Absorber 50 ml gekochtes Wasser einfüllen und einen Stickstoffstrom 5 Minuten lang durch die Verteiler fließen lassen. Die einzelnen Wassermengen zu dem Wasser im Becherglas geben und den Vorgang wiederholen, um sicherzustellen, daß die Verteiler gut gespült werden.

5.4. *Messung des aus organischen Stoffen entstehenden Karbonats*

5 Tropfen Phenolphthalein (3.8) in das Becherglas geben. Die Lösung wird rot. Anschließend Salzsäure (3.5) zugeben bis die Färbung vollständig verschwindet. Die Lösung im Tiegel gut schütteln um sicherzustellen, daß sich die Rotfärbung nicht wieder einstellt. 5 Tropfen Bromphenolblau hinzugeben und mit Salzsäure bis zur Gelbfärbung titrieren. Nochmals 10 ml Salzsäure zugeben.

Die Lösung bis zum Siedepunkt erwärmen und nicht länger als eine Minute sieden lassen. Genau prüfen, ob die Flüssigkeit keinen Niederschlag mehr enthält.

Abkühlen lassen und mit Natriumhydroxidlösung (3.6) zurücktitrieren.

6. **Blindversuch**

Parallel zur Bestimmung ist ein Blindversuch mit der gleichen Arbeitsmethode und den gleichen Reagenzienmengen durchzuführen.

7. **Darstellung der Ergebnisse**

Der Gehalt an organischen Verbindungen (C), dargestellt in Prozent der gesamten Kohlenstoffmasse, wird nach folgender Formel berechnet:

$$C \% = 0,06 \times \frac{V_1 - V_2}{E}$$

Hierbei sind:

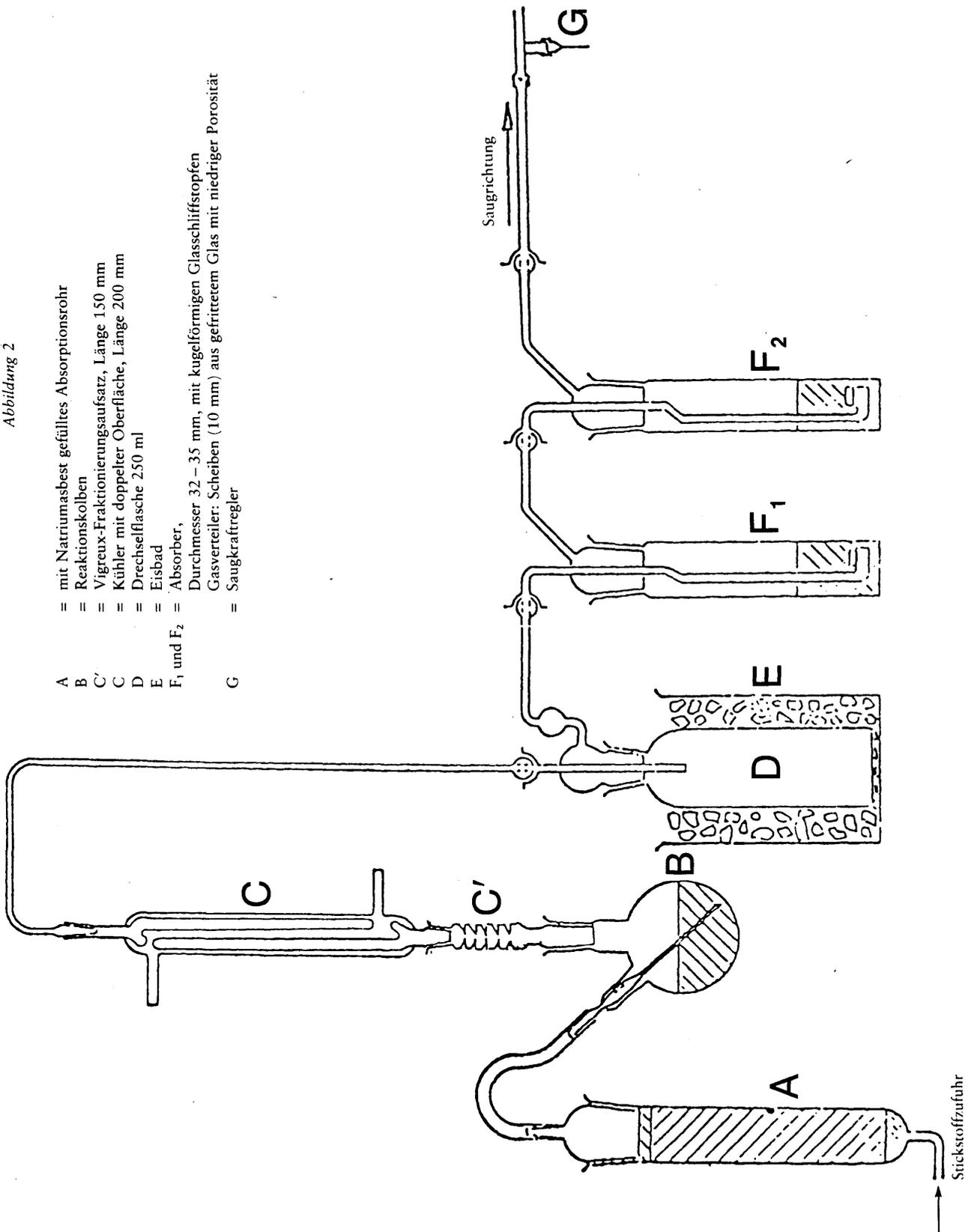
E = Masse der entnommenen Probe in Gramm,

V<sub>1</sub> = Gesamtvolumen der nach dem Phenolphthalein-Farbumschlag hinzugefügten 0,1 M Salzsäure in ml,

V<sub>2</sub> = Volumen der 0,1 M Natriumhydroxidlösung in ml für die Zurückbestimmung.

<sup>(1)</sup> Für die meisten organischen Stoffe genügt bei Verwendung des Silbernitratkatalysators eine Reaktionszeit von anderthalb Stunden.

Abbildung 2



- A = mit Natriumasbest gefülltes Absorptionsrohr
- B = Reaktionskolben
- C = Vigreux-Fraktionierungsaufsatz, Länge 150 mm
- C' = Kühler mit doppelter Oberfläche, Länge 200 mm
- D = Drechselflasche 250 ml
- E = Eisbad
- F<sub>1</sub> und F<sub>2</sub> = Absorber, Durchmesser 32 – 35 mm, mit kugelförmigen Glasschliffstopfen
- G = Gasverteiler: Scheiben (10 mm) aus gefrittem Glas mit niedriger Porosität
- = Saugkraftregler

## METHODE 4 — BESTIMMUNG DES pH-WERTES

## 1. Zweck und Anwendungsbereich

Diese Methode dient der Bestimmung des pH-Wertes einer Lösung von Ammoniumnitratdünger mit hohem Stickstoffgehalt.

## 2. Prinzip

Messung des pH-Werts einer Ammoniumnitratlösung mit einem pH-Meßgerät.

## 3. Reagenzien

Destilliertes oder entmineralisiertes und kohlendioxidfreies Wasser.

## 3.1. Pufferlösung mit pH-Wert, 6,88 bei 20°C

Man löst  $3,40 \pm 0,01$  g Kaliumdihydrogenorthosphat ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) in etwa 400 ml Wasser auf. Dann löst man  $3,55 \pm 0,01$  g Natriumhydrogenorthosphat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) in etwa 400 ml Wasser auf. Man gibt die beiden Lösungen quantitativ in einen Meßkolben von 1 000 ml, füllt bis zur Marke auf und mischt. Diese Lösung wird in einem luftdicht verschlossenen Gefäß aufbewahrt.

## 3.2. Pufferlösung mit pH-Wert 4,00 bei 20 °C

Man löst  $10,21 \pm 0,01$  g Kaliumhydrogenphthalat ( $\text{KHC}_8\text{O}_4\text{H}_4$ ) in Wasser auf, gießt die Lösung quantitativ in einen Meßkolben von 1 000 ml um, füllt bis zur Marke auf und mischt.

Diese Lösung ist in einem luftdicht verschlossenen Behälter aufzubewahren.

## 3.3. Es können gebrauchsfertige, handelsübliche Pufferlösungen verwendet werden.

## 4. Geräte

pH-Meßgeräte mit Glas-, Kalomel- oder entsprechenden Elektroden und einer Empfindlichkeit von 0,05 pH-Einheiten.

## 5. Durchführung

## 5.1. Eichung des pH-Meßgeräts

Das pH-Meßgerät (4) ist bei einer Temperatur von  $20 (\pm 1)$  °C unter Verwendung der Pufferlösungen (3.1, 3.2 oder 3.3) zu eichen. Man leitet während des gesamten Versuchs einen leichten Stickstoffstrom über die Oberfläche der Lösung.

## 5.2. Bestimmung

10 ( $\pm 0,01$ ) g Probe sind in 100,0 ml Wasser in einem 250-ml-Becherglas zu lösen. Nichtlösliche Bestandteile sind durch Filtrieren, Dekantieren oder Zentrifugieren zu entfernen. Der pH-Wert der klaren Lösung wird bei einer Temperatur von  $20 (\pm 1)$  °C nach dem zur Eichung des Meßgeräts angewandten Verfahren gemessen.

## 6. Darstellung der Ergebnisse

Die Ergebnisse sind in pH-Einheiten mit einer Fehlergrenze von 0,1 Einheit und der gegebenen Temperatur anzugeben.

## METHODE 5 — BESTIMMUNG DES KORNGRÖSSENSPEKTRUMS

## 1. Zweck und Anwendungsbereich

Dieses Verfahren dient der Prüfung des Siebverhaltens von Ammoniumnitrat-Einnährstoffdüngern mit hohem Stickstoffgehalt.

**2. Prinzip**

Eine Probe wird von Hand oder mechanisch durch einen Satz von drei Sieben gesiebt. Der Rückstand auf jedem Sieb wird ausgewogen. Die relativen Anteile der die vorgeschriebenen Siebe passierenden Probemenge werden berechnet.

**3. Geräte**

- 3.1. Standardisierte Prüfsiebe aus Drahtgewebe mit 200 mm Durchmesser und Maschenweite von 2,0 mm, 1,00 mm und 0,5 mm mit zugehörigem Deckel und Auffanggefäß.
- 3.2. Waage mit einer Wägegenauigkeit von 0,1 g
- 3.3. Mechanische Schüttelvorrichtung, falls vorhanden, die die Probemenge sowohl in vertikaler als auch in horizontaler Richtung bewegt.

**4. Durchführung**

- 4.1. Die Probe wird in repräsentative Teilmengen von rund 100 g unterteilt.
- 4.2. Diese Teilmengen werden auf 0,1 g genau gewogen.
- 4.3. Der Siebsatz ist in aufsteigender Reihenfolge anzuordnen (Auffanggefäß, 0,5 mm, 1 mm, 2 mm). Die abgewogene Probe wird auf das oberste Sieb gebracht, das mit dem Deckel verschlossen wird.
- 4.4. Man schüttelt von Hand oder mechanisch und zwar so, daß sowohl vertikale als auch horizontale Bewegungen ausgeführt werden; schüttelt man von Hand, so klopft man gelegentlich auf die Siebe. Man schüttelt zehn Minuten oder bis der Siebdurchsatz weniger als 0,1 g/Min. beträgt.
- 4.5. Die Siebe werden nacheinander abgenommen. Der Siebrückstand wird entnommen. Gegebenenfalls wird das entsprechende Sieb von der Gegenseite her mit einem weichen Pinsel leicht ausgepinselt.
- 4.6. Man wiegt den Rückstand von den einzelnen Sieben und vom Auffanggefäß auf 0,1 g genau aus.

**5. Angabe der Ergebnisse**

- 5.1. Die Massenanteile sind in % der Summe der Massenanteile (und nicht der ursprünglichen Einwaage) umzurechnen.

Der prozentuale Anteil im Auffanggefäß (d. h. Korngröße < 0,5 mm) ist als A % zu berechnen. Der Anteil des Rückstandes auf dem 0,5-mm-Sieb ist als B % zu berechnen. Der das 1,00-mm-Sieb passierende Anteil ist als (A + B) % zu berechnen.

Die Summe der Massenanteile sollte um höchstens 2 % von der ursprünglichen Einwaage abweichen.

- 5.2. Es sind mindestens zwei getrennte Bestimmungen durchzuführen. Die einzelnen Ergebnisse für A dürfen nicht um mehr als 1,0 % absolut und diejenigen für B nicht um mehr als 1,5 % absolut voneinander abweichen. Falls dies nicht der Fall ist, ist der Test zu wiederholen.

**6. Darstellung der Ergebnisse**

Für die beiden Werte A und A + B ist der Durchschnittswert anzugeben.

**METHODE 6 — BESTIMMUNG DES CHLORGEHALTS (CHLORIDIONEN)****1. Zweck und Anwendungsbereich**

In diesem Dokument ist ein Verfahren zur Bestimmung des Gehalts an Chlor (Chloridionen) in Ammoniumnitrat-Einnährstoffdüngern mit hohem Stickstoffgehalt festgelegt.

**2. Prinzip**

Die in Wasser gelösten Chloridionen werden in saurem Milieu durch eine potentiometrische Titration mit Silbernitrat-Maßlösung bestimmt.

### 3. Reagenzien

Destilliertes oder vollständig entmineralisiertes Wasser, frei von Chlorid.

- 3.1. Azeton, analyserein
- 3.2. reine konzentrierte Salpetersäure, Dichte bei 20 °C = 1,40 g/ml
- 3.3. Silbernitrat-Maßlösung 0,1 M in brauner Glasflasche aufbewahren.
- 3.4. Silbernitrat-Maßlösung 0,004 M; zum Zeitpunkt der Verwendung herstellen.
- 3.5. Kaliumchlorid-Bezugsmaßlösung 0,1 M; 3,7276 g analysereines Kaliumchlorid, das zuvor eine Stunde bei 130 °C getrocknet und im Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt worden ist, werden auf 0,1 g genau gewogen, in Wasser gelöst und quantitativ in einen 500-ml-Meßkolben umgegossen; der Kolben wird bis zur Marke aufgefüllt und die Lösung durchgemischt.
- 3.6. Kaliumchlorid-Standardlösung 0,004 M; zum Zeitpunkt der Verwendung herzustellen.

### 4. Geräte

- 4.1. Potentiometer mit Silberelektrode und entsprechender Kalomel-Bezugselektrode: Empfindlichkeit 2mV, Meßbereich von - 500 bis + 500 mV.
- 4.2. Brücke, die die gesättigte Kaliumnitratlösung enthält und mit der Kalomelektrode (4.1) verbunden wird. Die Brücke ist an den Enden mit porösen Stopfen versehen.  
Anmerkung: Diese Brücke ist nicht erforderlich, wenn eine Silber- und Quecksilber(I)-Sulfatelektrode als Bezugselektrode verwendet wird.
- 4.3. Magnetrührer mit einem teflonbeschichteten Rührstäbchen.
- 4.4. Mikrobürette mit Feindosierventilhaken und 0,01-ml-Graduierung.

### 5. Durchführung

#### 5.1. *Einstellung des Titors der Silbernitratlösungen*

5,00 ml und 10,00 ml der entsprechenden Kaliumchlorid-Bezugsmaßlösung (3.6) werden in zwei niedrige Bechergläser mit geeignetem Fassungsvermögen (z. B. 250 ml) gegeben. Die Titration des Inhalts jedes Bechers wird folgendermaßen durchgeführt:

5 ml Salpetersäure (3.2), 120 ml Azeton (3.1) hinzufügen und das Gesamtvolumen mit Wasser auf ca. 150 ml auffüllen. Rührstäbchen des Magnetrührers (4.3) in den Titrationsbecher einführen und Rührgerät einschalten. Silberelektrode (4.1) und das freie Ende der Brücke (4.2) in die Lösung eintauchen. Die Elektroden an das Potentiometer (4.1) anschließen und nach Nullabgleich den Wert des Ausgangspotentials des Gerätes notieren.

Man titriert, indem mit der Mikrobürette (4.4) entsprechend der angewandten Kaliumchlorid-Bezugsmaßlösung anfänglich 4 bzw. 9 ml Silbernitratmaßlösung hinzugegeben werden. Die Zugabe der 0,004-M-Titerlösung wird in Teilmengen von 0,1 ml und der 0,1-M-Titerlösung in Teilmengen von 0,05 ml fortgesetzt. Nach jeder Zugabe ist die Potentialeinstellung abzuwarten.

In den beiden ersten Spalten einer Tabelle sind die zugefügten Volumina und die entsprechenden Potentialwerte zu notieren.

In einer dritten Spalte der Tabelle werden die sukzessiven Potentialzunahmen ( $\Delta_1 E$ ) notiert. In einer vierten Spalte notiert man dann die positiven oder negativen Unterschiede ( $\Delta_2 E$ ) zwischen den Potentialdifferenzen ( $\Delta_1 E$ ). Das Ende der Titration wird mit der Zugabe der Teilmenge von 0,1 bzw. 0,05 ml ( $V_1$ ) Silbernitratlösung erreicht, die den Höchstwert von  $\Delta_1 E$  ergibt.

Das genaue Volumen ( $V_{eq}$ ) der Silbernitratlösung, die dem Reaktionsendpunkt entspricht, enthält man durch folgende Formel:

$$V_{eq} = V_0 + (V_1 \times \frac{b}{B})$$

wobei:

$V_0$  = Gesamtvolumen der Silbernitratlösung unmittelbar unterhalb des Volumens, das den höchsten Zuwachs  $\Delta_1 E$  ergibt, in ml;

$V_1$  = Volumen der letzten hinzugefügten Teilmenge der Silbernitratlösung (0,1 oder 0,05 ml) in ml;

b = Wert des letzten positiven  $\Delta_2E$ ;

B = Summe der absoluten Werte des letzten positiven  $\Delta_2E$  und des ersten negativen  $\Delta_2E$  (siehe Beispiel in Tabelle 1).

5.2. *Blindversuch*

Man führt einen Blindversuch durch und berücksichtigt diesen bei der Berechnung des Endergebnisses.

Das Ergebnis des Reagenzienblindwertes  $V_4$ , in ml, wird nach folgender Formel erhalten:

$$V_4 = 2V_3 - V_2$$

wobei:

$V_2$  = genaues Volumen der Silbernitratlösung, die der Titration von 10 ml der verwendeten Kaliumchlorid-Standardlösung entspricht, in ml;

$V_3$  = genaues Volumen  $V_{eq}$  der Silbernitratlösung, die der Titration von 5 ml der verwendeten Kaliumchlorid-Bezugsmaßlösung entspricht, in ml.

5.3. *Kontrollbestimmung*

Der Blindversuch dient gleichzeitig dazu, das einwandfreie Funktionieren des Gerätes und die korrekte Durchführung des Testverfahrens zu prüfen.

5.4. *Bestimmung*

10 bis 20 g der Probe werden auf 0,01 g genau abgewogen und quantitativ in ein 250-ml-Becherglas gegeben.

Zur eingewogenen Probemenge fügt man 20 ml Wasser, 5 ml Salpetersäure (3.2) und 120 ml Azeton (3.1) zu und füllt mit Wasser auf ca. 150 ml auf. Rührstab des Magnetrührers (4.3) in das Becherglas einführen, dieses auf das Rührgerät stellen und das Rührgerät einschalten.

Die Silberelektrode (4.1) und das freie Ende der Brücke (4.2) in die Lösung einführen, die Elektroden an das Potentiometer (4.1) anschließen und den Wert des Ausgangspotentials nach Prüfung des Nullstandes des Gerätes notieren. Titrieren, indem mit der Mikrobürette (4.4) die Silbernitratlösung in Teilmengen von 0,1 ml hinzugefügt wird. Nach jeder Hinzugabe Stabilisierung des Potentials abwarten.

Die Titrierung gemäß 5.1 fortsetzen, wobei ab Absatz 4 zu beginnen ist. („In den beiden ersten Spalten einer Tabelle sind die hinzugefügten Volumen und die entsprechenden Potentialwerte zu notieren.“)

6. *Angabe der Ergebnisse*

Das Analyseergebnis ist in Prozent Chlor des zur Untersuchung eingereichten Düngemittels anzugeben.

Man berechnet den Gehalt an Chlor (Cl) nach folgender Formel:

$$\text{Cl \%} = \frac{0,03545 \times T \times (V_5 - V_4) \times 100}{m}$$

wobei:

T = Molarität der verwendeten Silbernitratlösung;

$V_4$  = Ergebnis des Blindversuchs in ml (5.2);

$V_5$  = Wert von  $V_{eq}$  in ml entsprechend der Bestimmung (5.4);

m = Masse der Testmenge in g.

Tabelle 1

## BEISPIEL

Hinzugegebene Menge Silbernitratlösung V	Potential E	$\Delta_1 E$	$\Delta_2 E$
ml	mV		
4,80	176		
4,90	211	35	+ 37
5,00	283	72	- 49
5,10	306	23	- 10
5,20	319	13	

$$V_{eq} = 4,9 + 0,1 \times \frac{37}{37 + 49} = 4,943$$

## METHODE 7 — BESTIMMUNG VON KUPFER

## 1. Zweck und Anwendungsbereich

Diese Methode dient der Bestimmung von Kupfer in Ammoniumnitrat-Einnährstoffdüngern mit hohem Stickstoffgehalt.

## 2. Prinzip

Die Probe wird in verdünnter Salzsäure gelöst. Die Lösung wird verdünnt und der Kupfergehalt durch Atomabsorptionsspektrophotometrie bestimmt.

## 3. Reagenzien

- 3.1. Salzsäure (Dichte bei 20 °C = 1,18 g/ml)
- 3.2. Salzsäure, 6 M
- 3.3. Salzsäure, 0,5 M
- 3.4. Ammoniumnitrat
- 3.5. Wasserstoffperoxid, 30%ig
- 3.6. Kupferlösung <sup>(1)</sup> (Stammlösung): 1 g reines Kupfer auf 0,001 g genau abwiegen, in 25 ml 6 M Salzsäure (3.2) auflösen, portionenweise 5 ml Wasserstoffperoxid (3.5) hinzugeben und mit Wasser auf 1 l auffüllen, 1 ml dieser Lösung enthält 1 000 µg Kupfer (Cu).
- 3.6.1. Kupferlösung (verdünnt): 10 ml Stammlösung (3.6) mit Wasser auf 100 ml auffüllen und 10 ml der so erhaltenen Lösung mit Wasser auf 100 ml auffüllen, 1 ml der zuletzt erhaltenen Lösung enthält 10 µg Kupfer.

Diese Lösung ist zur Zeit ihrer Verwendung herzustellen.

## 4. Geräte

Atomabsorptionsspektrophotometer mit Kupferlampe (324,8 nm).

<sup>(1)</sup> Es kann auch eine handelsübliche Standard-Kupferlösung verwendet werden.

5. **Durchführung**
- 5.1. *Zubereitung der Probenlösung*
- 25 g der Probe werden auf 0,001 g genau in ein 400-ml-Becherglas abgewogen. Man gibt vorsichtig 20 ml Salzsäure (3.1) zu. (Durch die Bildung von Kohlendioxid kann es zu einer heftigen Reaktion kommen). Falls erforderlich, ist weitere Salzsäure zuzugeben.
- Nach Beendigung der Gasentwicklung wird die Lösung unter gelegentlichem Rühren mit einem Glasstab in einem Dampfbad bis zur Trockne eingedampft. Dann fügt man 120 ml Wasser und 15 ml 6 M Salzsäure (3.2) zu. Mit dem Glasstab, der im Becherglas verbleiben sollte, wird umgerührt. Das Becherglas wird mit einem Uhrglas abgedeckt. Durch vorsichtiges Kochen wird der Rückstand völlig gelöst. Anschließend wird abgekühlt.
- Unter Ausspülen des Becherglases mit 5 ml 6 M Salzsäure (3.2) und zweimaligem Nachspülen mit 5 ml kochendem Wasser wird die Lösung quantitativ in einen 250-ml-Meßkolben überführt. Man füllt bis zur Marke mit 0,5 M Salzsäure (3.3) auf und mischt sorgfältig.
- Man filtriert durch ein kupferfreies Filterpapier <sup>(1)</sup> ab; die ersten 50 ml sind zu entfernen.
- 5.2. *Blindprobenlösung*
- Eine Blindprobenlösung, zu der keine Probe hinzugefügt wird, ist herzustellen und bei der Berechnung der Endergebnisse zu berücksichtigen.
- 5.3. *Bestimmung*
- 5.3.1 *Zubereitung der Probe und der Lösungen für den Blindversuch*
- Die Probenlösung (5.1) und die Blindprobenlösung (5.2) wird mit 0,5 M Salzsäure (3.3) auf eine für den Meßbereich des Spektrophotometers optimale Konzentration verdünnt. Für gewöhnlich ist keine Verdünnung erforderlich.
- 5.3.2. *Herstellung der Eichlösung*
- Durch Verdünnung der Standardlösung (3.6) mit 0,5 M Salzsäure (3.3) werden mindestens 5 Eichlösungen hergestellt, die dem optimalen Meßbereich des Spektrophotometers 0 bis 5,0 mg/l Cu entsprechen.
- Vor dem Auffüllen bis zur Marke wird jeder Eichlösung Ammoniumnitrat (3.4) zugegeben, um eine Konzentration von 10 Gewichts-% zu erhalten.
- 5.4 *Messung*
- Das Spektrophotometer (4) wird auf eine Wellenlänge von 324,8 nm eingestellt. Man verwendet zur Messung eine oxidierende Luft-Acetylenflamme. Nacheinander werden die Eichlösungen (5.3.2), die Probe sowie die Blindprobenlösung (5.3.1) dreifach eingesprüht. Das Gerät wird zwischen jedem Meßvorgang mit destilliertem Wasser durchgespült. Zur Erstellung der Eichkurve werden die durchschnittlichen Extinktionswerte jeder Maßlösung auf der Ordinate und die entsprechenden Kupferkonzentrationen in µg/ml auf der Abszisse abgetragen.
- Die Kupferkonzentration der Proben- und Blindprobenlösung wird mit Hilfe der Eichkurve bestimmt.
6. **Angabe der Ergebnisse**
- Der Kupfergehalt der Probe wird unter Berücksichtigung der Einwaage, der im Verlauf der Analyse durchgeführten Verdünnungen und des Blindwerts berechnet. Das Ergebnis wird in mg Cu/kg angegeben.

<sup>(1)</sup> Whatman 541 oder gleichwertiges Erzeugnis.

## ANHANG III

## BESTIMMUNG DER DETONATIONSFESTIGKEIT

## 1. Zweck und Anwendungsbereich

In diesem Dokument ist ein Verfahren zur Bestimmung der Detonationsfestigkeit von Ammoniumnitrat-Einnährstoffdünger mit hohem Stickstoffgehalt festgelegt.

## 2. Prinzip

Die Probe wird in ein Stahlrohr eingebracht und einem durch eine Sprengstoff-Verstärkungsladung hervorgerufenen Detonationsstoß unterworfen. Die Detonationsfortpflanzung wird aufgrund des Druckes bestimmt, der auf eine Serie von Bleizylindern ausgeübt wird, auf denen das Stahlrohr zur Prüfung waagrecht aufliegt.

## 3. Werkstoffe

## 3.1. Plastiksprengstoff mit 83 bis 86 % Pentrit

Dichte: 1 500 bis 1 600 kg/m<sup>3</sup>

Detonationsgeschwindigkeit: 7 300 bis 7 700 m/s

Gewicht: 500 ± 1 g

## 3.2. Sieben Längen flexible Zündschnur mit Nichtmetallumhüllung

Füllichte: 11 bis 13 g/m

Länge der Zündschnüre: 400 ± 2 mm

## 3.3. Komprimierte Sekundärsprengstofftablette mit Aussparung zur Anbringung des Zünders

Sprengstoff: Hexogen/Wachs 95/5 oder Tetryl oder ähnliches Produkt, mit oder ohne Graphitzugabe

Dichte: 1 500 bis 1 600 kg/m<sup>3</sup>

Durchmesser: 19 bis 21 mm

Höhe: 19 bis 23 mm

Zentrale Aussparung zur Anbringung des Zünders: 7 bis 7,3 mm Durchmesser, 12 mm Tiefe

## 3.4. Stahlrohr ohne Schweißstellen nach ISO 65 — 1981 — Schwere Serie, mit Nennabmessungen nach DN 100 (4'')

Außendurchmesser: 113,1 bis 115,0 mm

Wandstärke: 5,0 bis 6,5 mm

Länge: 1 005 (± 2) mm

## 3.5. Grundplatte

Werkstoff: Stahl (gute schweißbare Qualität)

Abmessungen: 160 × 160 mm

Dicke: 5 bis 6 mm

## 3.6. Sechs Bleizylinder

Durchmesser: 50 (± 1) mm

Höhe: 100 bis 101 mm

Werkstoffe: raffiniertes Blei, Reinheit mindestens 99,5 %

## 3.7. Stahlblock

Länge: mindestens 1 000 mm

Breite: mindestens 150 mm

Höhe: mindestens 150 mm

Gewicht: mindestens 300 kg, wenn keine feste Grundlage für den Stahlblock vorhanden ist

## 3.8. Kunststoff- oder Kartonzyylinder für die Verstärkungsladung:

Wandstärke: 1,5 bis 2,5 mm

Durchmesser: 92 bis 96 mm

Höhe: 64 bis 67 mm

- 3.9. Zünder (elektrisch oder anders): Initialzündungskraft 8 bis 10
- 3.10. Holzscheibe  
Durchmesser: 92 bis 96 mm, muß mit dem Innendurchmesser des Stahlrohres (3.4) übereinstimmen  
Dicke: 20 mm
- 3.11. Holzstab, gleiche Abmessungen wie Zünder (3.9)
- 3.12. Stecknadeln (Höchstlänge 20 mm) und Heftmaschine

#### 4. Durchführung

##### 4.1. Verstärkungsladung zur Einführung in das Stahlrohr bereitlegen

Zur Initialzündung der Verstärkungsladung gibt es je nach den verfügbaren Geräten zwei Methoden.

##### 4.1.1. Gleichzeitige Zündung an sieben Stellen

(Die gebrauchsfertige Verstärkungsladung ist in Abbildung 1 dargestellt)

- 4.1.1.1. Parallel zur Achse der Holzscheibe (3.10), durch das Zentrum und durch sechs symmetrisch auf einen konzentrierten Kreis von 55 mm Durchmesser verteilte Punkte Löcher bohren. Der Durchmesser der Löcher muß je nach Durchmesser der verwendeten Zündschnur (3.2) 6 bis 7 mm betragen (siehe Abschnitt A—B in Abbildung 1).
- 4.1.1.2. Von der flexiblen Zündschnur (3.2) sind 7 Stück von je 400 mm Länge zu schneiden; Sprengverluste sind an beiden Enden durch einen sauberen Schnitt und sofortiges Abdichten mit Klebemittel zu verhindern. Die sieben Zündschnurstücke sind durch die sieben Löcher in der Holzscheibe (3.10) einzuführen, bis ihre Enden einige cm über die andere Seite der Scheibe hinausragen.  
Sodann werden kleine Stecknadeln (3.12) in einer Entfernung von 5 bis 6 mm vom Ende der Zündschnur quer in die Textilhülle der Zündschnurstücke gesteckt und die Zündschnur neben der Stecknadel auf einer Breite von 2 cm mit Klebstoff bestrichen. Schließlich zieht man am längeren Ende der Schnur, bis die Nadel die Holzscheibe berührt.
- 4.1.1.3. Den plastischen Sprengstoff (3.1) zu einem Zylinder von 92 bis 96 mm Durchmesser — je nach dem Durchmesser des Zylinders (3.8) — formen. Diesen Zylinder aufrecht auf eine ebene Fläche stellen und den entsprechend geformten Sprengstoff einführen. Anschließend die Holzscheibe<sup>(1)</sup> mit den sieben Zündschnurstücken ins obere Ende des Zylinders einführen und auf den Sprengstoff pressen. Zylinderhöhe (64 bis 67 mm) so anpassen, daß das obere Ende nicht über das Holz hinausragt. Sodann den Zylinder auf dem großen Kreisumfang mit Heftklammern an die Holzscheibe anheften.
- 4.1.1.4. Die freien Enden der sieben Zündschnurstücke um den Holzstab (3.11) gruppieren, und zwar so, daß die Enden eine senkrecht zum Stab verlaufende Ebene bilden. Sie sind mit Klebeband um den Stab herum zu befestigen<sup>(2)</sup>.

##### 4.1.2. Zentralzündung mit einer komprimierten Tablette

Die gebrauchsfertige Verstärkungsladung ist in Abbildung 2 dargestellt.

##### 4.1.2.1. Zubereitung der komprimierten Tablette

Unter Einhaltung der erforderlichen Sicherheitsvorkehrungen lege man 10 g Sekundärsprengstoff (3.3) in eine Form mit einem Innendurchmesser von 19 bis 21 mm und komprimiere den Inhalt zur vorgeschriebenen Form und Dichte.

(Das Verhältnis Durchmesser/Höhe sollte ungefähr 1:1 betragen).

In der Mitte des Bodens der Form befindet sich eine Erhebung von 12 mm Höhe und 7,0 bis 7,3 mm Durchmesser (je nach Durchmesser des verwendeten Zünders), die in der komprimierten Patrone eine zylindrische Aussparung zum Anbringen des Zünders bildet.

##### 4.1.2.2. Zubereitung der Verstärkungsladung

Den plastischen Sprengstoff in den aufrecht auf einer ebenen Fläche stehenden Zylinder (3.8) einführen, dann mit einem Holzstöpsel nach unten drücken, um ihm eine zylindrische Form mit einer Aussparung in der Mitte zu geben. Die komprimierte Tablette in die Aussparung einfügen. Den zylindrischen Sprengstoff mit der komprimierten Tablette mit einer Holzscheibe abdecken, in deren Mitte sich ein zentrales Loch von 7,0 bis 7,3 mm Durchmesser zur Einfügung des Zünders befindet. Holzscheibe und Zylinder mit kreuzweise angebrachtem Klebeband zusammenfügen. Man vergewissere sich durch Einführung des Holzstabes, daß das Bohrloch in der Scheibe und die Einsparung in der komprimierten Tablette koaxial sind.

<sup>(1)</sup> Der Durchmesser der Scheibe muß dem Innendurchmesser des Zylinders entsprechen.

<sup>(2)</sup> NB: Die sechs peripheren Zündschnurstücke sind nach ihrer Fixierung straff, die zentrale Schnur sollte dagegen locker bleiben.

#### 4.2. *Zubereitung der Stahlrohre für die Detonationsversuche*

An einem Ende des Stahlrohres (3.4) zwei diametral gegenüberstehende Löcher von 4 mm Durchmesser senkrecht zur Seitenwandung in einem Abstand von 4 mm vom Rand bohren.

Grundplatte (3.5) durch Stumpfschweißung an das gegenüberliegende Rohrende anbringen, und zwar so, daß der rechte Winkel zwischen Grundplatte und Rohrwandung auf dem ganzen Kreisumfang des Rohres mit geschweißtem Metall gefüllt ist.

#### 4.3. *Füllen und Belasten des Stahlrohres*

(siehe Abbildungen 1, 2 und 3)

4.3.1. Probe, Stahlrohr und Verstärkungsladung müssen bei  $20 (\pm 5) ^\circ\text{C}$  konditioniert werden. Für zwei Detonationsversuche sind 16 bis 18 kg Probematerial notwendig.

4.3.2. Das Rohr aufrechtstellen, wobei die viereckige Grundplatte auf einer festen, flachen Fläche, wenn möglich Beton, aufliegen muß. Das Rohr zu etwa einem Drittel der Höhe mit der Probe füllen und fünfmal aus einer Höhe von 10 cm senkrecht auf den Boden fallen lassen, um körniges Material im Rohr möglichst zu verdichten. Zur Beschleunigung dieses Vorgangs schlage man mit einem Hammer von 750 bis 1 000 g zwischen zwei Fallvorgängen insgesamt 10mal auf die Außenwandung des Rohres.

Diese Belastungsmethode wird mit einer anderen Portion der Probe wiederholt. Nach einer weiteren Wiederholung und Kompaktierung durch 10maliges Erheben und Fallenlassen des Rohres und insgesamt 20 Hammerschlägen sollte das Rohr bis zu 70 mm unterhalb seiner Öffnung gefüllt sein.

Die Füllhöhe der Probe muß so angepaßt werden, daß die später einzufügende Verstärkungsladung (4.1.1 oder 4.1.2) auf der ganzen Oberfläche mit der Probe in enger Berührung steht.

4.3.3. Verstärkungsladung in das Rohr einführen, bis es die Probe berührt.

Die obere Außenfläche der Holzscheibe muß sich 6 mm unterhalb des Rohrendes befinden. Durch Hinzufügung oder Entfernung kleiner Probemengen ist eine enge Berührung zwischen Sprengstoff und Probe sicherzustellen. Gemäß Abbildungen 1 und 2 sind Drahtbolzen in die Löcher beim offenen Ende des Rohres einzuführen und die Drahtenden gegen die Rohrwandung flachzudrücken.

#### 4.4. *Positionierung von Stahlrohr und Bleizylindern*

4.4.1. Die Grundflächen der Bleizylinder (3.6) sind von 1 bis 6 zu numerieren. In Abständen von 150 mm trage man sechs Zeichen auf der zentralen Linie eines auf einer horizontalen Grundlage aufliegenden Stahlblocks (3.7) ab, von denen das erste mindestens 75 mm vom Rand des Blockes entfernt ist. Auf jedes Zeichen einen Bleizylinder aufrecht hinstellen; das Zentrum der Basis der Zylinder muß sich auf dem Zeichen befinden.

4.4.2. Das nach 4.3 zubereitete Stahlrohr waagrecht auf die Bleizylinder legen, so daß die Rohrachse parallel zur zentralen Linie des Stahlblocks liegt und die verschweißten Enden des Rohres 50 mm über den Bleizylinder Nr. 6 hinausragen. Um das Wegrollen der Rohre zu verhindern, verkeile man diese auf beiden Seiten mit kleinen Holzstücken oder lege ein Holzkreuz zwischen Rohr und Stahlblock.

*Anmerkung:* Man vergewissere sich, daß das Rohr mit allen sechs Bleizylindern in Berührung steht; eine etwaige leichte Wölbung des Rohres kann durch Rollen des Rohres um seine Längsachse ausgeglichen werden; ist einer der Bleizylinder zu hoch (100 mm), so schlage man mit einem Hammer vorsichtig auf den Zylinder, bis er die erforderliche Höhe hat.

#### 4.5. *Vorbereitung der Detonation*

4.5.1. Die Einrichtung ist nach 4.4 in einem Bunker oder geeignet vorbereiteten unterirdischen Raum (z. B. Bergwerkstollen oder Tunnel) aufzubauen. Die Temperatur des Stahlrohres vor der Detonation soll auf  $20 (\pm 5) ^\circ\text{C}$  gehalten werden.

*Anmerkung:* Sind keine geeigneten Räumlichkeiten vorhanden, so kann die Prüfung gegebenenfalls in einer mit Holzbalken überdeckten betonierten Grube erfolgen. Bei der Explosion können Stahlfragmente mit hoher kinetischer Energie weggeschleudert werden; die Explosion muß deshalb in ausreichendem Abstand von Behausungen und Verkehrswegen durchgeführt werden.

4.5.2. Wird die Verstärkungsladung mit einer Initialzündung an sieben Punkten verwendet, so vergewissere man sich, daß die Zündschnüre entsprechend der Fußnote zu 4.1.1.4 gestreckt und möglichst waagrecht angeordnet sind.

4.5.3. Zuletzt entferne man den Holzstab und setze an seine Stelle den Zünder ein. Die Zündung darf nicht vorgenommen werden, bevor die Gefahrenzone geräumt ist und sich das Prüfpersonal in Sicherheit befindet.

4.5.4. Explosion auslösen.

4.6. Genügend lange warten, bis sich der Rauch (gasförmige und manchmal toxische Abbauprodukte wie nitrose Gase) verzogen haben, sodann Bleizylinder einsammeln und ihre Höhe mit einem Nonius messen.

Für jeden numerischen Bleizylinder ist der Kompressionsgrad in Form eines Prozentsatzes der ursprünglichen Höhe von 100 mm anzugeben. Sind die Zylinder schräg verformt, so ist der Höchst- und der Tiefstwert zu messen und der Mittelwert zu berechnen.

- 4.7. Gegebenenfalls kann eine Sonde für eine kontinuierliche Messung der Detonationsstärke eingesetzt werden; sie ist längs der Rohrachse oder entlang der Seitenwand einzuführen.
- 4.8. Je Probe sind zwei Detonationstests durchzuführen.

5. **Prüfbericht**

Für sämtliche Detonationsprüfungen sind in den Prüfberichten die Werte folgende Parameter anzugeben:

- tatsächlich gemessene Werte der Außendurchmesser des Stahlrohres und der Wandstärke,
- Brinell-Härte des Stahlrohres,
- Temperatur des Rohres und der Probe kurz vor Zündung,
- wahrscheinliche Dichte ( $\text{kg/m}^3$ ) der Probe im Stahlrohr,
- Höhe jedes Bleizylinders nach Zündung mit Angabe der Zylinder Nummer,
- Methode der Zündung der Verstärkungsladung.

5.1. *Beurteilung der Ergebnisse*

Ist die Kompression mindestens eines Bleizylinders nach jeder Zündung  $\leq 5\%$ , so ist das Prüfergebnis als positiv und die Probe als den Anforderungen von Anhang II der Richtlinie 80/876/EWG entsprechend zu betrachten.

Abbildung 1

## Verstärkerladung mit Sieben-Punkte-Zündung

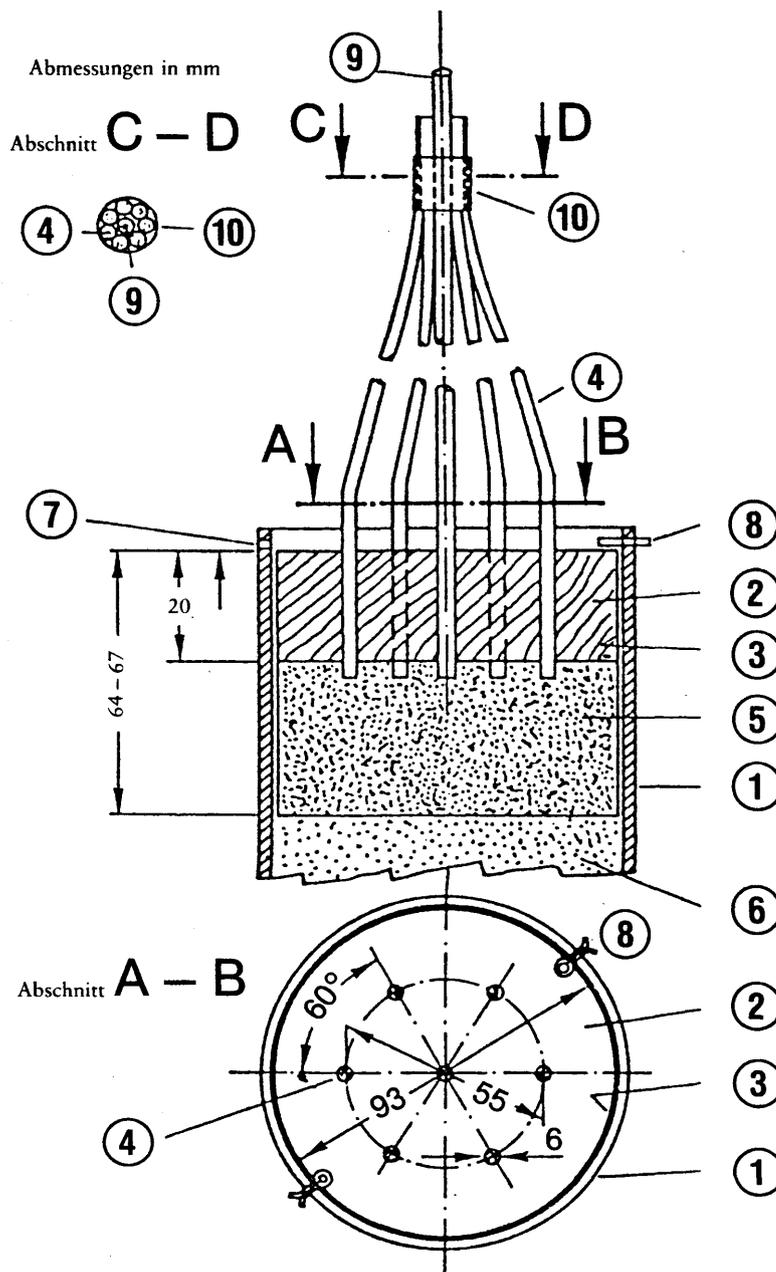
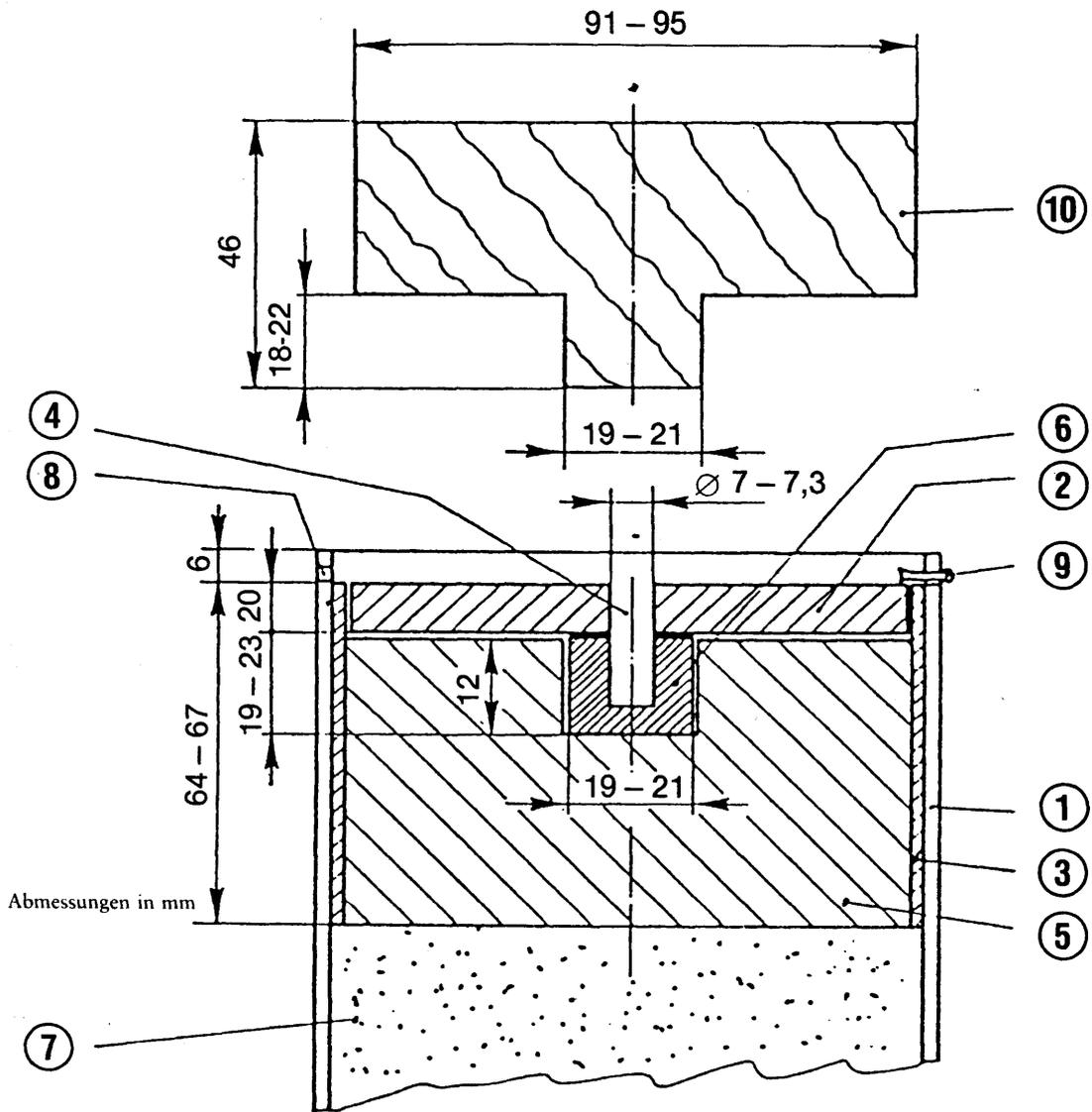


Abbildung 2

Verstärkungsladung mit zentraler Zündung



- |                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| ① Stahlrohr                       | ⑤ Plastischer Sprengstoff                                     |
| ② Holzscheibe                     | ⑥ Komprimierte Tablette                                       |
| ③ Kunststoff- oder Kartonzylinder | ⑦ Prüfprobe   |
| ④ Holzstab                        | ⑧ Loch ( $\varnothing$ 4 mm) zur Einführung der Drahtbolzen ⑨ |
|                                   | ⑨ Drahtbolzen   |
|                                   | ⑩ Holzstöpsel für ⑤   |

