

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



Forschungsvereinigung:	VDZ Technology gGmbH (Zementwerke)
Forschungseinrichtung 1:	VDZ Technology gGmbH Forschungsinstitut der Zementindustrie
Forschungseinrichtung 2:	-
IGF-Vorhaben-Nr.:	21738 N
Bewilligungszeitraum	01.04.2021 – 31.03.2023
Veröffentlicht VDZ-Webseite	https://www.vdz-online.de/wissensportal/forschungsprojekte/nutzung-der-roentgenfluoreszenzanalyse-zur-ermittlung-von-spurenelementgehalten-in-zementen)

Forschungsthema:

Nutzung der Röntgenfluoreszenzanalyse zur Ermittlung von Spurenelementgehalten in Zementen

1 Ziele

Das Ziel dieses Vorhabens war, die Kenndaten, wie z. B. die Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung sowie untere Anwendungsgrenzen der Methode für Zemente mit weiteren Hauptbestandteilen neben Klinker zu ermitteln. Des Weiteren sollten Methodenhinweise und mögliche Einflüsse auf die Analyse untersucht werden, um eine Arbeitsgrundlage für die Spurenelementkalibrierung in Zementwerken zu erarbeiten.

2 Umfang der Untersuchungen

Hierzu wurden zunächst 25 Kalibrierstandards erzeugt, die für die Röntgenfluoreszenzanalyse geeignet sind und die allen Ringversuchsteilnehmern zur Verfügung gestellt wurden. Da tatsächliche Werkszemente als Kalibriermaterialien verwendet werden sollten, um z. B. mineralogische und Präparationseinflüsse berücksichtigen zu können, wurde ein Zement-Screening ausgewertet und geeignete Zemente sowohl aus Deutschland als auch von internationalen Standorten ausgewählt und beschafft. Diese Anzahl war mindestens notwendig, um einerseits möglichst weite Kalibrierbereiche für die relevanten Elemente zu erreichen, eine ausreichende Anzahl an Freiheitsgraden für die Korrekturrechnungen zu erhalten und andererseits auch alle Zementarten einzuschließen. Es wurden zudem 6 Ringversuchsproben ausgewählt, die von den Kalibrierproben unabhängig waren und für die Ableitung der Verfahrenskenndaten verwendet werden sollten. Sowohl die Kalibrier- als auch die Ringversuchsproben umfassten Klinker, Portlandzement, kalkstein-, hüttensand-, puzzolan- und ölschieferhaltigen Zement.

Die Materialien wurden homogenisiert, verpackt und mit verschiedenen Methoden charakterisiert. Durch die Charakterisierung sollten die Referenzwerte für die Kalibrier- und Ringversuchsproben abgeleitet werden. Die Homogenität der abgefüllten Kalibrier- und Ringversuchsproben wurde im VDZ überprüft. Im VDZ wurde anhand der Kalibrierproben eine RFA-Spurenelementkalibrierung erarbeitet und mögliche Einflussfaktoren identifiziert. Ebenso wurden Anwendungsgrenzen abgeleitet. Auf Grundlage dieser Untersuchungen wurde ein Ringversuch organisiert, bei dem in Zementwerken mit Hilfe der Kalibrierproben eigene Spurenelementkalibrierungen erstellt und die Ringversuchsproben gegen diese Kalibrierung analysiert wurden. Die Referenzwerte für die Ringversuchsproben wurden den Ringversuchsteilnehmern nicht mitgeteilt und später zur Überprüfung der Richtigkeit des Verfahrens herangezogen.

Der Ringversuch wurde abschließend ausgewertet, die Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung ermittelt und die Ergebnisse bewertet.

3 Ergebnisse

In dem Vorhaben wurden zunächst 25 Kalibrierzemente aus mehr als 400 Zement-Spuren-elementanalysen ausgewählt. Diese Auswahl umfasste Klinker, Portlandzement, hüt-tensand-, kalkstein-, ölschiefer- und flugaschehaltige Zemente und deckte einen breiten Kalibrierbereich für Haupt-, Neben- und Spurenelemente ab. Die Menge der abgefüllten Kalibrierzemente wurde so gewählt, dass diese auch mit einer Probenautomation als Pres-stabletten präpariert werden konnten. Es wurden Werkszemente als Kalibriermaterialien ausgewählt, um z. B. mineralogische und Präparationseinflüsse berücksichtigen zu können. Zudem wurden 6 Ringversuchsproben ausgewählt, die von den Kalibrierproben unabhängig waren und für die Ableitung der Verfahrenskenndaten verwendet wurden. Diese 31 Zemente wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (Schmelztabletten) nach DIN EN 196-2 hinsichtlich der Haupt- und Nebenelemente charakterisiert. Die Spurenelemente sowie einige Haupt- und Nebenelemente wurden zudem mittels ICP-MS nach einem mikrowellenunterstützten Druckaufschluss (Vollaufschluss) sowie mittels Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) ermittelt. Aus diesen verschiedenen Methoden, die teilweise durch verschiedene Laboratorien angewendet wurden, wurden Referenzwerte für die jeweiligen Elemente abgeleitet und eine Unsicherheit dieser Referenzwerte abgeschätzt. Des Weiteren wurde die Homogenität der Kalibrier- und Ringversuchsproben untersucht. Da die Proben für eine Presstablettenpräparation vorgesehen waren, wurde die Homogenität auf Basis von Presstabletten mit einer Probenmenge von 12 g untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigten, dass die Kalibrier- und Ringversuchsproben für diese Probenmenge als homogen anzusehen sind.

Mit Hilfe der Kalibrierzemente wurde anschließend eine RFA-Spurenelementmethode erstellt. Der Einfluss verschiedener Präparationen, insbesondere verschiedener Vormahldauern der Zemente vor einer Presstablettenpräparation, wurde untersucht. Ziel der Mahlung der Zemente vor der Presstablettenpräparation ist es, mögliche Korngrößeneffekte zu verringern. Der Einfluss der Präparation wurde anhand der Standardabweichung der Residuen bei der Kalibration beurteilt. Verringerte Korngrößeneffekte würden sich dabei in einer verringerten Standardabweichung der Residuen zeigen. Die Ergebnisse stellen dar, dass die in diesem Vorhaben verwendeten Präparationseinstellungen nicht alle Elemente in der gleichen Tendenz beeinflussen. Für einige Elemente wurde tendenziell eine Abnahme der

Standardabweichung der Residuen mit steigender Mahldauer beobachtet, für andere Elemente wurde jedoch auch die gegenteilige Tendenz beobachtet. Eine Zunahme der Standardabweichung kann z. B. dann auftreten, wenn es durch die unterschiedliche Mahlbarkeit der Zementhauptbestandteile zu einer Anreicherung leichter mahlbarer Bestandteile an der Oberfläche kommt. Da diese Tendenzen für die Spurenelemente jedoch nur sehr schwach ausgeprägt waren und zu keinen signifikanten Veränderungen der Spurenelementgehalte führten, lässt sich festhalten, dass übliche Mahldauern in der Presstablettenpräparation für die RFA auch für die Spurenelementanalyse grundsätzlich geeignet erscheinen.

Neben möglichen Präparationseinflüssen wurde auch untersucht, welche Matrix- oder Linienüberlagerungen für Zemente relevant sein könnten. Zunächst wurden alle Haupt- und Nebenelemente mit kalibriert, um eine allgemeine Matrixkorrektur vornehmen zu können. Die relevanten Linienkorrekturen können teilweise jedoch von verschiedenen Faktoren u. A. der Messgerätekonfiguration (z. B. Anodenmaterial, Primärstrahlfilter) abhängen. Auch die Umsetzung der Matrixkorrekturen erfolgt bei verschiedenen Geräteherstellern ggf. unterschiedlich. Die hier beschriebenen Korrekturen, als auch die nachfolgend ermittelten Nachweisgrenzen, beziehen sich daher auf die in diesem Vorhaben verwendete Gerätekonfiguration. Als relevante Linienüberlagerungen bei den Spurenelementen wurden im Wesentlichen die Überlagerung von Titan k_{β} auf Vanadium k_{α} , Eisen k_{β} auf Kobalt k_{α} und Blei L_{β} auf Arsen K_{α} identifiziert. Eine Korrektur eines Rhodium Compton Peaks 2. Ordnung (bei Anregung mit einer Rhodium-Röhre) auf der Linie Arsen K_{α} führte zwar zu einer etwas geringeren Standardabweichung der Residuen bei der Kalibrierung, jedoch bei den Ringversuchszementen teilweise zu einer deutlichen Überbestimmung des Arsengehaltes. Diese ist daher nicht uneingeschränkt empfehlenswert.

Die Nachweisgrenze der RFA-Spurenanalyse wurde mit Hilfe zweier Verfahren abgeschätzt. Zum einen wurden die Nachweisgrenzen in Anlehnung an die Leerwert-Methode derart abgeschätzt, dass die Standardabweichung einer ungestörte Untergrundposition in der Nähe der eigentlichen Analysenlinie des jeweiligen Elementes gemessen wurde. Diese Messung wurde an allen Kalibrierproben durchgeführt. An dieser Untergrundlinienposition enthielt jede Probe alle enthaltenen Matrixbestandteile aber nicht das Zielelement, da nicht auf, sondern neben der Analysenlinie gemessen wurde und entsprach daher gut der Definition eines Leerwertes. Die dreifache Standardabweichung dieses Leerwertes wurde als Nachweisgrenze definiert. Zum anderen wurde die Nachweisgrenze auf Basis der Daten der Homogenitätsprüfung der Kalibrier- und Ringversuchszemente abgeschätzt, die ebenfalls mittels RFA durchgeführt wurde. Mit sinkender Element-Konzentrationen (Annäherung an die Nachweisgrenze) nahm die Standardabweichung des Elementes für eine Probe zu. Dieser funktionelle Zusammenhang konnte durch eine Potenzfunktion bzw. in einer doppelt logarithmischen Darstellung als Gerade beschrieben werden. Wenn die Nachweisgrenze durch die 3-fache Standardabweichung des Leerwertes beschrieben wird, so beträgt die Standardabweichung an der Nachweisgrenze $1/3$. Über den funktionellen Zusammenhang wurde daher die Konzentration inter- oder extrapoliert, an der die Standardabweichung rd. 33% betrug. Insgesamt wurden mit beiden Verfahren sehr ähnliche Nachweisgrenzen ermittelt. Für die meisten Elemente lagen die Nachweisgrenzen unter oder an der niedrigsten Konzentration eines Elements das im Screening ermittelt wurde, sodass der Nachweis und die Quantifizierung für die meisten Elemente selbst bei niedrigen Konzentrationen in Zementen möglich sind. Lediglich für Elemente, deren niedrigster Kalibrierstandard um oder unter $1 \mu\text{g/g}$ lag, z.

B. Arsen, Molybdän, Cadmium, Zinn, Antimon und Thallium lag die Nachweisgrenze oberhalb dieser Konzentration (1 – 3 µg/g). Für Arsen können z. B. Konzentrationen >4,5 µg/g quantitativ bestimmt werden. Für Thallium konnte ein Nachweis für das Vorhandensein aufgrund der geringen Steigung der Kalibrierfunktion ab 3 µg/g erfolgen, eine quantitative Bestimmung demnach ab 9 µg/g. Für Cadmium war ein Nachweis ab 2 µg/g möglich, eine quantitative Bestimmung demnach ab 6 µg/g. Bei den über 400 Zementen im Screening gab es keine oder sehr wenige Zemente, die Konzentrationen an oder über diesen Nachweisgrenzen für Cadmium und Thallium aufwiesen. Die RFA-Spurenanalyse wäre jedoch in der Lage nachzuweisen, wenn ein Zement ungewöhnlicherweise mehr Cadmium oder Thallium (deutlich über der Nachweisgrenze) enthalten würde. Soll die RFA-Spurenanalyse für diese Prüfung eingesetzt werden, so sollte mit einer Probe, die einen Gehalt der doppelten Nachweisgrenze aufweist, der Nachweis erbracht werden, dass diese sicher von den üblichen Zementproben unterschieden werden kann. Dies sollte mindestens nach einer Erstellung einer Spurenelementkalibrierung für Cadmium und Thallium durchgeführt und ggf. regelmäßig überprüft werden. Sollte anschließend bei einer regelmäßigen Prüfung eines Zements eine Konzentration zwischen der Nachweis- und Bestimmungsgrenze der RFA auftreten, so könnte der quantitative Cadmium- und Thalliumgehalt dieser Zemente mit einer anderen Methode ermittelt werden. Da alle Zemente Quecksilbergehalte unterhalb von 0,1 µg/g aufwiesen, war eine Bestimmung mittels RFA unrealistisch, sodass dieses Element nicht im Fokus des Vorhabens stand. Für die Quecksilberbestimmung sind jedoch auch heute schon andere Techniken verfügbar, z. B. Direktanalysatoren, die eine einfache und schnelle Quecksilberbestimmung auch in Zementwerken ermöglichen.

Zur Bestimmung der Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung wurde ein Ringversuch organisiert. Jedem Ringversuchsteilnehmer wurde ein Set mit 25 Kalibrierzementen für eine Spurenelementkalibrierung zur Verfügung gestellt mit Hinweisen zu der Präparation sowie einer Auswahl von Elementlinien, Filtern und möglichen Korrekturen als Startpunkt. Diese waren als Hilfestellung formuliert, die den Teilnehmern den Start in die RFA-Spurenanalyse vereinfachen sollten. Die Methoden mussten durch die Ringversuchsteilnehmer jedoch an die eigenen Messgerätekonfigurationen angepasst werden. Des Weiteren wurden 6 Ringversuchsproben zur Verfügung gestellt, die jeweils dreimal präpariert und jedes Präparat je einmal mit der Zement-RFA-Spurenelementkalibrierung analysiert werden sollte. Verfügte der Ringversuchsteilnehmer darüber hinaus über eine andere RFA-Spurenelementmethode, z. B. eine globale Spurenelementkalibrierung, so konnten diese Ergebnisse zusätzlich berichtet werden. Auf diese Weise war auch ein Vergleich der individuellen Zement- mit universelleren globalen Spurenelementkalibrierungen möglich. Es meldeten sich 18 interessierte Laboratorien für eine Ringversuchsteilnahme zurück, von denen 15 Laboratorien Ergebnisse berichteten. Von diesen 15 Laboratorien führten 13 Laboratorien eine Spurenelementkalibrierung mit den Kalibrierzementen aus, von denen 5 Laboratorien zusätzlich eine werkseigene oder globale Kalibrierung anwendeten und 2 Laboratorien berichteten ausschließlich Ergebnisse mit einer werkseigenen oder globalen Kalibrierung.

Die Wiederholstandardabweichungen waren für die in diesem Vorhaben bzw. Ringversuch untersuchten Konzentrationsbereiche weitgehend konzentrationsunabhängig. Aus diesem Grund wurde für jedes Element eine absolute Wiederholstandardabweichung in µg/g abgeleitet. Hierbei fiel auf, dass die Wiederholstandardabweichung bei der zementspezifischen Kalibrierung mit der Kalibriererserie VDZ500 bis VDZ524 (Variante A) geringer war, als bei

den werkseigenen oder globalen Kalibrierungen (Variante B). Dies kann unter anderem auch dadurch begründet werden, dass weniger Laboratorien Ergebnisse nach Variante B berichtet haben und bei einzelnen Laboratorien größere Streuungen der Einzelwerte vorgefunden wurden. Diese wirken sich bei geringerer Datenanzahl stärker auf die Wiederholstandardabweichung aus. Es kann zudem nicht ausgeschlossen werden, dass die Kalibrierungen nach Variante B eine größere Varianz in den Messdauern je Element aufwiesen und dadurch bedingt größere Wiederholstandardabweichungen resultierten. Werden die einzelnen Ergebnisse der Labore, die Ergebnisse nach Variante B ermittelt haben, differenziert betrachtet, so fällt auf, dass bei einzelnen Laboren über alle Parameter deutlich geringere Streuungen in den Einzelbestimmungen vorlagen als bei den anderen Laboren. Dies zeigt, dass auch mit globalen Kalibrierungen geringere Standardabweichungen erreichbar sind, jedoch nicht mit jeder verfügbaren Applikation tatsächlich erreicht werden. Als Konsequenz sollte bei einem Einsatz einer globalen Kalibrierung die Wiederholbarkeit der Methode für Zemente untersucht werden.

Bei den Vergleichsstandardabweichungen konnten sowohl konzentrationsabhängige als auch konzentrationsunabhängige Standardabweichungen festgestellt werden. Nimmt die Vergleichsstandardabweichung mit steigender Konzentration zu, so konnte diese als eine Funktion oder als relative Vergleichsstandardabweichung für den untersuchten Konzentrationsbereich ausgedrückt werden. Im Falle einer Konzentrationsabhängigkeit wurde sowohl eine Funktion sowie eine absolute und eine relative Standardabweichung berechnet und zusammengefasst. Wie bei der Wiederholstandardabweichung wurde auch bei der Vergleichsstandardabweichung für viele Elemente eine geringere Vergleichsstandardabweichung mit der zementspezifischen Kalibrierung der Kalibriereserie VDZ500 bis VDZ524 (Variante A) beobachtet als bei den werkseigenen oder globalen Kalibrierungen (Variante B). Die Ursachen für die höhere Vergleichsstandardabweichung bei den globalen Kalibrierungen ist analog zu der Wiederholstandardabweichung einerseits die geringere Laboranzahl im Ringversuch sowie ggf. größere Unterschiede zwischen den verschiedenen Applikationen. Eine weitere Ursache kann die bessere Beschreibung der Matrix durch die zementspezifische Kalibrierung (Variante A) sein.

Die Richtigkeit der Ergebnisse der RFA-Spurenelementanalysen wurden durch den Vergleich der Ringversuchsmittelwerte mit den mittels ICP-MS und Neutronenaktivierungsanalyse festgelegten Referenzwerten durch die Berechnung einer Wiederfindung abgeschätzt. Hier zeigte sich, dass sowohl die zementspezifische als auch die globalen Kalibrierungen im Mittel sehr gut mit den Referenzwerten übereinstimmten. Lediglich bei Proben und Elementen, die sehr dicht an oder unter der Nachweisgrenze lagen (Molybdän, Cadmium und Thallium), wurden die Gehalte mit der RFA teilweise überbestimmt. Auch bei Arsen ergab sich bei zwei von sechs Proben mit der zementspezifischen Kalibrierung eine zu hohe Wiederfindung, die sehr wahrscheinlich durch eine Linienkorrektur der Rhodium Compton Linie 2. Ordnung hervorgerufen wurde. Diese Linienkorrektur wird daher nicht uneingeschränkt empfohlen.

Eine zementspezifische RFA-Spurenelementkalibrierung ist demnach für die meisten Spurenelemente gut geeignet. Auch unter den globalen Kalibrierungen gab es Applikationen bzw. Laboratorien, die gute Wiederholbarkeiten und gute Wiederfindungen im Ringversuch erzielt haben. Die Ergebnisse der globalen Kalibrierungen waren jedoch unterschiedlicher

als die der zementspezifischen Kalibrierung, sodass bei der Anwendung einer solchen Applikation geprüft werden sollte, ob diese für Zemente geeignet ist. Bei den Elementen Cadmium und Thallium waren die Konzentrationen in den Zementen durchweg sehr niedrig und unter den hier abgeschätzten Nachweisgrenzen von 2 µg/g bzw. 3 µg/g. Üblicherweise sind die Konzentrationen dieser beiden Elemente in Zementen auch deutlich unter 2 oder 3 µg/g, sodass die RFA in einer regelmäßigen Analyse der gleichen Produkte ein geringes Grundniveau unter der Nachweisgrenze der RFA anzeigen würde. Dies kann je nach Fragestellung ausreichend sein, sofern ein Labor zeigen kann, dass erhöhte Konzentrationen (z. B. durch Dotierung mit Cadmium oder Thallium) durch die RFA identifiziert werden.

Förderhinweis

Das IGF-Vorhaben Nr. 21738 N der VDZ Technology gGmbH, Toulouser Allee 71, 40476 Düsseldorf wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.