



Herausforderung

Spurenelementanalytik in der komplexen Probenmatrix Portlandzement

Lösung

HR ICP-OES mit bester optischer Auflösung, herausragender Empfindlichkeit und Matrixtoleranz, um die niedrigsten Nachweisgrenzen für die Spurenelementanalyse in Portlandzement zu erreichen

Zielpublikum

Chemikalien und Materialien, Zement-Industrie, Qualitätskontrolle

Spurenelementanalytik in Portlandzement mittels HR Array ICP-OES

Einleitung

Zement ist ein wichtiger Werkstoff in der Bauindustrie und fungiert als Bindemittel für Beton, Mörtel oder andere Mischungen. Er wird aus den Rohstoffen Kalkstein und Ton hergestellt, welche die Hauptbestandteile Calciumoxid, Siliciumdioxid, Aluminiumoxid und Eisenoxid bereitstellen. Während der Zementherstellung werden diese Rohstoffe nach Erhitzung, sowie mit möglichen Zusätzen zu einem feinen Pulver verarbeitet. Die Zusammensetzung und Eigenschaften des Zements hängen von der Art und den Verhältnissen dieser Bestandteile ab.^[1]

Während diese Bestandteile und Zusätze die gewünschten Eigenschaften des Zementes bedingen, kann das Vorhandensein von Spurenelementen oder Verunreinigungen die Qualität des Endprodukts beeinträchtigen. Beispielsweise kann Chrom oder Zink die Farbe, Abbindezeit und Festigkeit des Zements beeinflussen.^[2] Über die geringere Zementqualität hinaus können toxische Spurenelemente Gesundheitsrisiken darstellen.^[3] Die Überwachung von

Verunreinigungen ist daher entscheidend, um die Güte und Anforderungen an das Zementprodukt sicherzustellen. Die hier vorgestellte Methode zur Qualitätsüberwachung von Zement umfasst die Detektion von Spurenelementen mit optischer Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas (ICP-OES). Eine hohe Präzision und niedrigste Nachweisgrenzen sind dabei entscheidende Parameter für die Produktkontrolle mittels ICP-OES. Viele Spurenelemente stellen jedoch eine analytische Herausforderung aufgrund von Signalunterdrückung, Drift und spektralen Interferenzen dar. Letztere erfordern oft den Einsatz weniger empfindlicher, alternativer Linien. Die Verwendung der High-Resolution Array ICP-OES bietet eine Lösung für viele dieser analytischen Herausforderungen und ermöglicht es, Herausforderungen im Zusammenhang mit Signalunterdrückung, Drifts und spektralen Interferenzen zu überwinden.

Das PlasmaQuant 9100 Elite von Analytik Jena zeigt herausragendes analytisches Potenzial aufgrund seiner außergewöhnlich hohen spektralen Auflösung (2 pm @ 200 nm) und Empfindlichkeit. Dies ermöglicht eine störungsfreie Analyse von Spurenelementen selbst in komplexen Matrices wie Portlandzement. Die Robustheit des Hochfrequenzgenerators und des Probenzuführungssystems mit der V-Shuttle-Torch ermöglicht die genaue und präzise

Analyse von Proben mit hoher Matrixbelastung. In dieser Studie wurde das PlasmaQuant 9100 Elite eingesetzt, um Spurenelemente in Referenzmaterialien (NIST SRM 635 Portlandzement und SRM 1886b weißer Portlandzement) zu quantifizieren. Die Analyse umfasste auch einen QC-Kontrollstandard zur Methodvalidierung und Langzeitstabilitätsprüfung.

Material und Methoden

Proben und Reagenzien

- SRM 635a Portlandzement (gemischt mit Schlacke)
- SRM 1886b Weißer Portlandzement
- Lithiummetaborat und Lithiumtetraborat auf Spurenelementbasis (Sigma Aldrich)

Probenvorbereitung

0,15 g der SRM-Proben wurden in einen Platintiegel eingewogen. Nach Zugabe von 0,6 g Lithiumsalzen im Verhältnis 1:1 wurden die Proben für 1 Stunde in einem Muffelofen bei 1050 °C behandelt. Nach Abkühlen der Schmelze wurde die erstarrte Masse in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit deionisiertem Wasser auf ein Volumen von 100 ml aufgefüllt, um mit dem PlasmaQuant 9100 Elite analysiert zu werden. Matrixangepasste Kalibrierstandards wurden in verdünnter Salpetersäure mit analoger Konzentration der Lithiumsalze hergestellt.

Kalibrierung

Tabelle 1: Konzentrationen der Kalibrierstandards

Elemente	Einheit	Kal. 0	Kal. 1	Kal. 2	Kal. 3	Kal. 4	Kal. 5	Kal. 6
Ba, Cr, Mn, Sr, Zn	mg/l	0	0,01	0,05	0,1	0,5	1	2

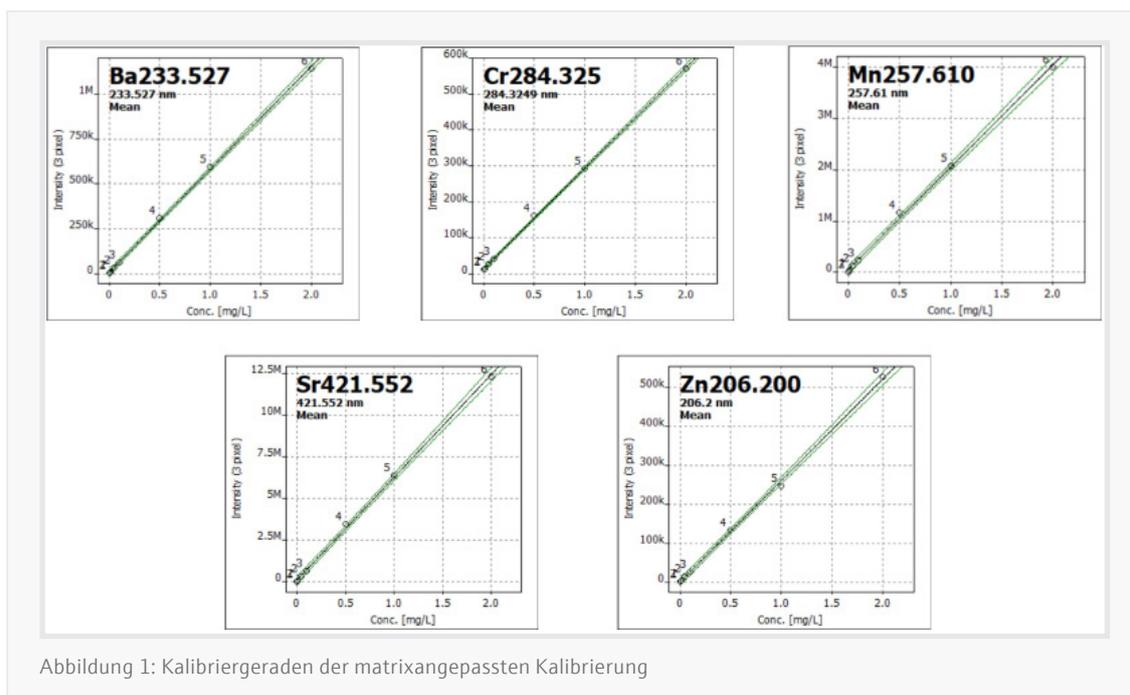


Abbildung 1: Kalibriergeraden der matrixangepassten Kalibrierung

Geräteparameter

Für die Analyse wurde das PlasmaQuant 9100 Elite, ausgestattet mit Standard Kit und AS PQ 3300 Probengeber genutzt. Die genauen Geräteparameter sind in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2: Konfiguration des Plasma- und Probeneinführungssystems

Parameter	Einstellung
Leistung	1300 W
Plasmagasfluss	13 l/min
Hilfsgasfluss	0,65 l/min
Zerstäubergasfluss	0,55 l/min
Zerstäuber	Konischer Zerstäuber für hohe Salzfrachten, 1 ml/min
Sprühkammer	Zyklonsprühkammer, 50ml
Äußeres Rohr / Inneres Rohr	Quarzglas / Quarzglas
Injektor	Quarzglas, ID 2 mm
Pumpschlauch	PVC
Pumprate	1,0 ml/min
Verzögerungszeit	45 s

Methodenparameter

Tabelle 3: Methodenparameter

Element	Linie	Plasma Beobachtung	Integration	Messzeit [s]	Auswertung		
					Pixel	Grundlinien-anpassung	Polynom
Ba	233,527	Atten. axial ⁺	Peak	3	3	ABC ¹	auto
Cr	284,325	Atten. axial	Peak	3	3	ABC	auto
Mn	257,610	Atten. axial	Peak	3	3	ABC	auto
Sr	421,552	Atten. axial	Peak	3	3	ABC	auto
Zn	206,200	Atten. axial	Peak	3	3	ABC	auto

⁺ abgeschwächte axiale Beobachtungsrichtung (attenuated axial view)

¹ Automatische Untergrundkorrektur (Automatic Baseline Correction)

Ergebnisse und Diskussion

Die nachfolgende Tabelle 4 zeigt die gemessenen Konzentrationen für die Spurenelemente im Vergleich zu den zertifizierten Werten der Referenzmaterialien. Die Wiederfindungsraten liegen zwischen 92 und 107 %. Um die Langzeitstabilität des Gerätes zu überprüfen, wurde der Kalibrierungsstandard 4 (0,5 mg/l) als Qualitätskontrolle (QC) verwendet und nach 1 Stunde Analysezeit gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 4: SRM Messungen und Wiederfindungen

Element	SRM 635a		Wiederfindung [%]	SRM 1886b		Wiederfindung [%]
	Zertifizierter Wert [m-%]	Gemessener Wert [m-%]		Zertifizierter Wert [m-%]	Gemessener Wert [m-%]	
Ba als (BaO)	0,0315	0,0289	92	0,009	0,0096	107
Cr als (Cr ₂ O ₃)	0,0101	0,0102	101	0,0040	0,0040	100
Mn als (Mn ₂ O ₃)	0,1279	0,1284	100	0,0264	0,0265	100
Sr als (SrO)	0,1754	0,1830	104	0,0886	0,0952	107
Zn als (ZnO)	0,0262	0,0250	95			

Tabelle 5: Wiederfindung des Qualitätskontrollstandards nach 1h Messzeit

Element	Gemessene Konz. QC-Std. [mg/l]	Wiederfindung [%]
Ba	0,55	110
Cr	0,54	108
Mn	0,53	106
Sr	0,52	104
Zn	0,54	108

Zusammenfassung

Die Überwachung optimaler Zementspezifikationen ist nicht nur für die Eignung des Zements für den jeweiligen Anwendungsbereich von entscheidender Bedeutung, sondern auch, um die Freisetzung schädlicher Schwermetalle in die Luft zu kontrollieren. Folglich stellt die Kontrolle dieser toxischen Elemente eine anspruchsvolle und wichtige Anwendung in der Qualitätskontrolle von Zement dar. Während herkömmliche ICP-OES-Systeme mit analytischen Herausforderungen zu kämpfen haben, wie z. B. Empfindlichkeitsanforderungen, matrixbedingte spektrale Interferenzen und Plasmastabilität bei matrixreichen Proben, meistert das PlasmaQuant 9100 Elite diese anspruchsvolle Anwendung mühelos. Merkmale wie der Hochfrequenzgenerator und die V-Shuttle-Torch tragen zu einer herausragenden Plasmastabilität bei, sowohl was die Kurz- als auch die Langzeitstabilität betrifft. Das Erreichen von QC-Wiederfindungswerten von $100\% \pm 10\%$ nach einer Stunde kontinuierlicher Analyse von Zementproben unterstreicht die Zuverlässigkeit des Systems. Die Nutzung der Dual View Plus-Plasmabetrachtungsfunktion des PlasmaQuant 9100 Elite ermöglicht die Kombination von hochempfindlichen Analysen für Spurenelemente mit der Messung von Hauptkomponenten in hohen Konzentrationen in einer einzigen Methode. Das PlasmaQuant 9100 Elite stellt ein ideales Instrument für Kontroll-Labore in der Zementindustrie dar und bietet eine Kombination aus hoher analytischer Leistung, benutzerfreundlicher Bedienung und effizienter Datenverarbeitung, einschließlich automatischer Untergrundkorrektur.



Abbildung 2: PlasmaQuant 9100 Elite

Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 6: Übersicht benötigter Geräte, Zubehöre und Verbrauchsmaterialien

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
PlasmaQuant 9100 Elite	818-09101-2	Hochauflösendes ICP-OES
STANDARD KIT for PlasmaQuant 9100 series	810-88006-0	Standard Kit
Konzentrischer Zerstäuber SeaSpray 1ml/min Borosilicateglas	418-13-410-484	Zerstäuber für hohe Salzfrachten
Autosampler ASPQ 3300 für ICP-OES oder vergleichbare	810-88002-0	Probengeber

Referenzen

- [1] Dunuweera S.P and Rajapakse R.M.G.; Cement Types, Composition, Uses and Advantages of Nanocement, Environmental Impact on Cement Production, and Possible Solutions. *Advances in Materials Science and Engineering* Volume 2018, Article ID 4158682, pages 1-11
- [2] I Fernández Olmo, E Chacon, A Irabien; Influence of lead, zinc, iron (III) and chromium (III) oxides on the setting time and strength development of Portland cement. *Cement and Concrete Research* Volume 31. Issue 8; 2001, pages 1213-1219
- [3] SCIENTIFIC COMMITTEE ON TOXICITY, ECOTOXICITY AND THE ENVIRONMENT (CSTEE); Opinion on Risks to Health from Chromium VI in Cement. 32th CSTEE plenary meeting, 27 June 2002

Unternehmenshauptsitz

Analytik Jena GmbH+Co. KG
Konrad-Zuse-Straße 1
07745 Jena · Deutschland

Tel. +49 3641 77 70
Fax +49 3641 77 9279

info@analytik-jena.com
www.analytik-jena.com

Version 1.0 · Autor: KiSC
de · 02/2024

© Analytik Jena GmbH+Co. KG | Bilder ©: Adobe Stock/bannafarsai