

AiF-Forschungsvorhaben-Nr.: 16989 N  
Bewilligungszeitraum: 01.06.2012 – 30.05.2014

Forschungsthema:

## **Analysekonzept zur Bestimmung von Spurenelementen in Eluaten zementgebundener Baustoffe**

### **1 Ziel des Forschungsvorhabens**

Ziel dieses Forschungsvorhabens war es, ein einheitliches Konzept zur Analyse von Spurenelementen in Eluaten zementgebundener Baustoffe, inklusive unterschiedlicher Probekörperherstellung, -lagerung und -vorbehandlung, zu entwickeln. Dabei wurden auch alle gängigen Analysemethoden zur Spurenelementbestimmung in den Eluaten systematisch auf Ihre Eignung untersucht.

Hierzu wurde zunächst geprüft welchen Einfluss die Prüfkörperherstellung, -lagerung und -vorbehandlung auf das Freisetzungsverhalten von Spurenelementen besitzt. Zusätzlich wurde untersucht, wie Eluate stabilisiert und analysiert werden können. Um den Einfluss analytischer Streuungen bei der Analyse in verschiedenen Laboratorien berücksichtigen zu können, wurden die gleichen Eluate in zwei Forschungsstellen mit bis zu drei verschiedenen Methoden auf die gleichen Parameter analysiert. Anschließend wurden die Ergebnisse ausgewertet und ein Analysenkonzept zur Bestimmung der Freisetzung anorganischer Stoffe aus zementgebundenen Baustoffen als eine Konkretisierung des horizontalen dynamischen Auslaugtests (DSLIT) entworfen.

### **2 Zusammenfassung der Forschungsergebnisse**

Die wichtigsten Untersuchungsergebnisse des Forschungsprojekts werden im Folgenden zusammenfassend dargestellt.

Als Ausgangsstoffe wurden drei Zemente mit unterschiedlichen Spurenelementgehalten und unterschiedlichen Hauptbestandteilen beschafft, charakterisiert und in Auslaugversuchen untersucht. Die Eluate der Auslaugversuche wurden geteilt und parallel in den Forschungsstellen 1 (VDZ), 2a (ibac) und 2b (FZ Jülich, ZEA) analysiert. Im ersten Schritt wurde der Einfluss verschiedener Eluatbehandlungen und deren Lagerungsbedingungen auf die Stabilität der Eluate ermittelt. Die Ergebnisse zeigen, dass insbesondere die Lagerungstemperatur die Probenstabilität beeinflusst. Ein Einfrieren der Eluate während der Lagerung führte zu schlechter reproduzierbaren Ergebnissen über einen Lagerungszeitraum von 14 Tagen als die Lagerung bei Raumtemperatur oder gekühlt bei  $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ . Ein Ansäuern der Proben führte nicht zu signifikant unterschiedlichen Ergebnissen verglichen mit nicht angesäuerten Eluaten. Für die im Anschluss durchgeführten Untersuchungen wurde daher eine Ansäuerung der Eluate nach der Probenahme und eine Lagerung bei  $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  bis zur Analyse festgelegt.

Es wurden zwei Betonagen mit einem Zement CEM I 42,5 R durchgeführt (Beton B1 und B4). Anschließend wurden mehrere Würfel dieser Betone einem Auslaugtest unterzogen. Bei

dem ersten Beton B1 wurde der Einfluss der Nachbehandlung der Prüfkörper auf das Auslaugverhalten von Spurenelementen systematisch untersucht. Zudem wurde an diesem Beton der Einfluss unterschiedlicher Oberflächenbehandlungen und unterschiedlicher Verhältnisse von Eluentvolumen zu Prüfkörperoberfläche (V/O-Verhältnisse) auf die Auslaugergebnisse ermittelt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Vorlagerung der Prüfkörper, insbesondere die Carbonatisierung der Prüfkörper, einen starken Einfluss auf die Ergebnisse des Auslaugtests haben kann. Hierbei können die Spurenelemente in drei Gruppen eingeteilt werden. In die Elemente, bei denen bei Vorlagerung an Luft und unter versiegelten Bedingungen vergleichbare Ergebnisse erzielt werden, die Elemente die bei Lagerung an Luft geringere Spurenelementefreisetzung zeigen und die Elemente, bei denen die Freisetzung bei Vorlagerung der Prüfkörper an Luft deutlich erhöht ist. Die einzigen Schwermetalle in dem Versuchsprogramm, deren Freisetzung durch die Vorlagerung der Prüfkörper an Luft nicht signifikant beeinflusst wurde waren Kupfer und Zink. Bei den Elementen Barium, Kobalt, Nickel, Blei und Thallium wurden nach der Vorlagerung der Prüfkörper an Luft deutlich geringere Freisetzungen nachgewiesen. Das entgegengesetzte Verhalten zeigten die Elemente, die als Oxoanionen in den Eluaten vorliegen können. Hierzu gehören Arsen, Antimon, Bor, Chrom, Molybdän und Vanadium. Die Elemente Quecksilber, Selen und Cadmium konnten i. d. R. nicht nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse zeigen zudem, dass die Oberflächenbehandlungen (Abbürsten oder Abwaschen der Würfel vor dem Auslaugtest) das Auslaugergebnis nicht signifikant beeinflussen. Die Streuung bei der Dreifachbestimmung bei Beton B1 wurde durch die Oberflächenbehandlung im Mittel etwas verringert. Auch das V/O-Verhältnis beeinflusst das Ergebnis des Auslaugtests nur sehr wenig bis gar nicht. Die Verringerung des V/O-Verhältnisses führte zu den höchsten Elementkonzentrationen in den Eluaten und dadurch erwartungsgemäß zu den geringsten relativen Streuungen in der Dreifachbestimmung.

Der Vergleich der Analyseergebnisse beider Forschungsstellen zeigt eine gute Vergleichbarkeit bei der Analytik. Bei wenigen Elementen ergaben die Analysen der Eluate von Beton B1 unterschiedliche Ergebnisse. Hierzu zählten Antimon, Kupfer und Nickel. Die unterschiedlichen Ergebnisse bei Antimon und Kupfer konnten auf eine Kontamination der Eluate in einer Forschungsstelle zurückgeführt werden, die aus einer Charge von Spritzenvorsatzfiltern resultierte. Nach dem Austausch des Filtermaterials wurden übereinstimmende Ergebnisse erzielt. Die unterschiedlichen Ergebnisse bei Nickel konnten auf eine Interferenz in dem ICP-MS auf der Masse von  $^{60}\text{Ni}$  durch  $^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}$  zurückgeführt werden, die in beiden Forschungsstellen unterschiedlich stark ausgeprägt war.

Zusätzlich wurden ergänzende Untersuchungen an Betonen mit einem Portlandflugaschezement CEM II/B-V 42,5 R (Beton B2) bzw. einem Hochofenzement CEM III/B 32,5 N (Beton B3) durchgeführt. Auch hier konnten, mit Ausnahme von Nickel, gute Übereinstimmungen der Analysenresultate und geringe Streuungen bei der Dreifachbestimmung realisiert werden.

Aus Beton B4, der die gleiche Zusammensetzung wie Beton B1 aufwies, wurden 10 Betonwürfel hergestellt, unter identischen Bedingungen vorgelagert und dem Auslaugtest unterzogen. Diese Zehnfachbestimmung zeigte nur geringe Streuungen zwischen den einzelnen Freisetzungsverläufen der Elemente. Die Ergebnisse für Beton B1 wurden gut wiedergefunden. Die Ergebnisse beider Forschungsstellen stimmten bis auf Nickel gut überein. Es wurde nach einer möglichen Lösung gesucht, um künftig auch bei Nickel

vergleichbare Ergebnisse zu erzielen. Die durchgeführten Versuche ergaben, dass das Isotop  $^{62}\text{Ni}$  am wenigsten durch Interferenzen von Calcium gestört wird. Trotz der geringen natürlichen Isotopenhäufigkeit von  $^{62}\text{Ni}$  könnte ein Lösungsansatz sein, Nickel in calciumreichen Matrices, wie z. B. in Eluaten zementgebundener Baustoffe, auf diesem Isotop zu bestimmen.

Abschließend wurden die erzielten Ergebnisse verwendet, um ein einheitliches Analysenkonzept in Anlehnung an den horizontalen dynamischen Auslaugtest (DSLTL) gemäß Fpr-CEN/TS 16637-2:2013 zu formulieren. Das Konzept umfasst die Herstellung der Prüfkörper, die Durchführung des Auslaugversuches, Hinweise zur Analyse der Eluate sowie zur Auswertung der Ergebnisse.

### 3 Förderhinweis

Das IGF-Vorhaben 16989 N der Forschungsvereinigung VDZ gGmbH wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages