

Zur orts aufgelösten Quantifizierung von Chlorid in Beton mit der laserinduzierten Plasmaspektroskopie

vorgelegt von

M.Eng.
Steven Millar

an der Fakultät VI - Planen Bauen Umwelt
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

Dr.-Ing.

Genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Frank Rackwitz

Gutachterin: Prof. Dr. rer. nat. Sabine Kruschwitz

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Dietmar Stephan

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Ulrich Panne

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 24. Februar 2020

Berlin 2020

meiner Familie | my family

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als Doktorand und wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich 8.2 „Zerstörungsfreie Prüfmethode für das Bauwesen“ der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in Berlin. Für die kollegiale und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre bedanke ich mich bei allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des Fachbereiches 8.2, die mich auf meinem Weg begleitet haben.

Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. rer. nat. Sabine Kruschwitz für die Unterstützung und akademische Betreuung dieser Arbeit. Die stets konstruktiven Diskussionen haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Ganz besonders bedanke ich mich dafür, dass sie es mir ermöglicht hat, diese Arbeit anzufertigen.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Dietmar Stephan danke ich für das Interesse an dieser Arbeit und den wertvollen Hinweisen, die mich vor allem zu Beginn der Arbeit auf den richtigen Weg gelenkt haben. Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Ulrich Panne danke ich vielmals für die bereitwillige und unkomplizierte Übernahme des Korreferats.

Für die ausnahmslos gute und freundschaftliche Zusammenarbeit möchte ich meinem BAM-Betreuer Herrn Dipl.-Phys. Gerd Wilsch danken, dessen stets freundliche, offene Art eine Bereicherung im Arbeitsalltag ist. Seine zahlreichen Ratschläge und Hilfestellungen hatten wesentlichen Anteil an der erfolgreichen Umsetzung dieser Arbeit.

Ganz besonderen Dank möchte ich meinem früheren Kollegen und jetzigem Arbeitgeber Herrn Dr. Ing. Thorsten Eichler aussprechen. Die nicht selbstverständliche zeitliche Flexibilität, die mir vor allem auf der Zielgeraden gewährt worden ist, war wesentliche Voraussetzung für die Realisierung dieser Arbeit. Gleichmaßen danke ich für das Korrekturlesen der Arbeit und die zahlreichen, wertvollen Diskussionen, die mir hilfreiche Anregungen gegeben haben.

Ebenfalls bedanke ich mich bei meinen ehemaligen Kollegen Dr. rer. nat. Cassian Gottlieb, Tobias Günther und Tobias Völker für die fruchtbare, angenehme interdisziplinäre Zusammenarbeit. Dankbarkeit möchte an dieser Stelle auch Nina Sankat, Rachael Hart, Nanine Brunner, Sven Grothe und Robert Hellmerich aussprechen. Weiterhin möchte ich mich bei Dr. Ing. Götz Hüsken, Dr. Ing. Frank Weise, Philipp Drabetzki, Frank Haamkens, Claudia Hagemeyer und Matthias Lindemann bedanken, deren Durchführung von ergänzenden Untersuchungen, fachlichen Anregungen und Hilfestellungen bei der Probenherstellung wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zu guter Letzt möchte ich von ganzem Herzen meiner Familie danken, die mir auf meinem Weg stets zur Seite stand und mir zur richtigen Zeit Mut zugesprochen hat. Besonders möchte ich mich bei meiner Mutter bedanken. Ohne ihre beharrliche Art mich zu fördern und zu stärken, hätte ich sicherlich nicht diese Arbeit angefertigt.

Kurzfassung

Die chemische Analytik von Beton gehört zu den grundlegenden Untersuchungen bei der Zustandserfassung von Stahl- und Spannbetonbauwerken. Insbesondere die Quantifizierung des Chloridgehalts in Abhängigkeit der Bauteiltiefe stellt, neben weiteren Einflussparametern, einen wichtigen Indikator für die Korrosionsgefährdung des eingebetteten Stahls dar. Mit konventionellen Analyseverfahren können, unter vergleichsweise großem Aufwand, ausschließlich Chloridgehalte bezogen auf die Gesamtmasse des Betons quantifiziert werden, ohne dass die beiden Hauptphasen des Betons, Zementstein und Gesteinskörnung, direkt bei der Analytik berücksichtigt werden können. Bisherige Bestrebungen das Mehrphasensystem Beton durch die Verwendung scannender, spektroskopischer Verfahren zu berücksichtigen, weisen vor allem bei der Quantifizierung von Analyten Defizite auf, weshalb ein Transfer von ortsaufgelösten Elementanalysen in die Praxis weitestgehend ausgeblieben ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher ein Modell entwickelt, welches die ortsaufgelöste Quantifizierung von Chlorid in Beton mit der laserinduzierten Plasmaspektroskopie (LIBS) mit einer bekannten Unsicherheit beschreibt. Mit der Herstellung von geeigneten Kalibrierproben für die ortsaufgelöste Quantifizierung von Chlorid sowie der Einführung eines Konzeptes zur Beschreibung der Leistungsfähigkeit des verwendeten LIBS-Systems können unterschiedliche Systeme objektiv bewertet und der Nachweis einer ausreichenden Empfindlichkeit und Präzision des Regressionsmodells erbracht werden. Im Zuge einer Validierung des Regressionsmodells wurde nachgewiesen, dass Zusatzstoffe, die am Hydratationsprozess des Zementes beteiligt sind, unterschiedliche Kationen des Chlorids und der initiierte w/z-Wert keinen signifikanten Einfluss auf die Quantifizierung von Chlorid in Zementstein ausüben. Anhand von zweidimensionalen Messungen an Querschnittsflächen von Mörtel- und Betonprobekörpern sowie der Zuordnung von Messdaten zum Zementstein, konnte ein vollständiger analytischer Bezug zur Zementsteinphase hergestellt werden. Für das Systems Quarz und Portlandzement sind mit dem extrahiertem Modell maximale Unsicherheiten von $\pm 0,06$ M.-% in einem Konzentrationsbereich von 0,05 – 2,38 M.-% bezogen auf den Zementstein erzielt worden. Weiterführende Messreihen an Diffusionsprobekörpern und Praxisproben verdeutlichen zudem, dass LIBS, insbesondere durch die Vielzahl von Messdaten und die simultane Erfassung mehrerer Elemente, einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis von Transportprozessen in Festbeton liefern kann.

Abstract

Chemical analyses of concrete are essential for the condition assessment of reinforced and prestressed concrete structures. Especially, the quantification of the chloride content in dependence of the depth, and other influencing parameters, indicates the corrosion risk of the embedded steel. Conventional analytic techniques are only able to quantify the total chloride content of concrete, without taking into account the main phases, cement paste and aggregates. Previous efforts to take into account the multiphase system concrete, by using scanning, spectroscopic techniques, show deficits especially in quantifying analytes. This fact is one of the reasons, why spatially resolved element measurements are not transferred into practice, yet. Therefore, in the present work a model is developed, which describes the spatially resolved quantification of chloride in concrete with Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) with a known uncertainty. By producing calibration samples, which are appropriate for quantifying spatially resolved chloride contents in concrete and introducing a concept to describe the performance of the used LIBS-system, different system set-ups can be compared objectively and providing evidence of a sufficient sensitivity and precision of the regression model. The validation of the regression model showed no significant influences of admixtures, which take part in the hydration process of the cement, different cations of chloride or different initiated w/c ratios. On the basis of two dimensional measurements on cross-sections of mortar and concrete samples and the classification of data to the cement paste, an analytical relation to the cement paste phase is realised. Using the extracted model on the system quartz and Ordinary Portland cement a maximum uncertainty of $\pm 0,06$ wt.-% in a concentration range of 0,05 – 2,38 wt.-% related to the cement paste was achieved. Further measurement series on diffusion samples and samples from existing structures illustrate the potential of LIBS to contribute on the understanding of transport processes in hardened concrete. Especially, the high number of measured data and the simultaneous detection of several elements is an advantage in chemical analysis of concrete.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
1.1	MOTIVATION UND ZIEL DER ARBEIT.....	1
1.2	GLIEDERUNG DER ARBEIT	4
2	LITERATUR UND GRUNDLAGEN	7
2.1	KORROSION VON STAHL IN BETON	7
2.1.1	Korrosion infolge Karbonatisierung.....	7
2.1.1.1	Karbonatisierung von Beton	7
2.1.1.2	Korrosionsmechanismus	8
2.1.1.3	Messung der Karbonatisierung.....	10
2.1.2	Chloridinduzierte Korrosion	11
2.1.2.1	Kritischer korrosionsauslösender Chloridgehalt	11
2.1.2.2	Chloridtransport	14
2.1.2.3	Korrosionsmechanismus	18
2.1.2.4	Chloridbindung und der Einfluss von Karbonatisierung	20
2.2	QUANTIFIZIERUNG VON CHLORID IN BETON	24
2.2.1	Konventionelle Analyseverfahren	25
2.2.2	Ringversuche	29
2.2.3	Spektroskopische Methoden	33
2.3	LASER-INDUZIERTER BREAKDOWN SPEKTROSKOPIE	40
2.3.1	Laser Ablation am Feststoff.....	42
2.3.2	Laser-induziertes Plasma.....	44
2.3.3	LIBS im Bauwesen.....	46
2.3.3.1	Quantifizierung von Chlorid	47
2.3.3.2	Berücksichtigung des Mehrphasensystems Beton.....	52
2.4	ZUSAMMENFASSUNG.....	56
3	EXPERIMENTELLES	59
3.1	CHARAKTERISIERUNG DES VERWENDETEN LIBS-SYSTEMS.....	59
3.2	KALIBRIERUNG	67
3.2.1	Herstellung von Kalibrierproben	67
3.2.2	Kalibrierung des Messsystems.....	74
3.2.2.1	Erstellung und Beschreibung des Regressionsmodells	74
3.2.2.2	Dauerhaftigkeit und Reproduzierbarkeit.....	81
3.2.2.3	Validierung des Regressionsmodells	82
3.3	QUANTITATIVE ANALYSEN AN HOMOGENISIERTEN PULVERPROBEN	85

3.3.1	Untersuchungen zu Einflüssen aus Zusatzstoffen	85
3.3.1.1	Probenherstellung.....	85
3.3.1.2	Zu erwartende Unsicherheiten aus Zusatzstoffen	87
3.3.2	Untersuchungen zu Einflüssen aus GK < Laserspot.....	90
3.3.2.1	Probenherstellung.....	90
3.3.2.2	Zu erwartende Unsicherheiten aus GK < R _{LIBS}	92
3.4	QUANTITATIVE ANALYSEN AN MÖRTEL UND BETON.....	96
3.4.1	Mörtelprismen	96
3.4.1.1	Probenherstellung.....	96
3.4.1.2	Klassifizierung von Zementstein und Quarz.....	98
3.4.1.3	Qualitative und quantitative Analysen	103
3.4.1.4	Einfluss der Messstrategie und Auflösung auf die Quantifizierung	110
3.4.1.5	Einfluss der Subjektivität beim Ausschluss der Gesteinskörnung.....	114
3.4.2	Diffusionsprobekörper (Beton).....	116
3.4.2.1	Probenherstellung.....	116
3.4.2.2	Qualitative und quantitative Analysen an den Bohrkernen.....	118
3.4.3	Praxisproben	130
3.4.3.1	Quantitative Analysen an Pulverproben	131
3.4.3.2	Quantitative Analysen an Bohrkernen	134
3.4.3.3	Zu beachtende Einflussfaktoren und Grenzen	139
4	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	145
5	LITERATUR.....	155
	ANHANG A: KALIBRIERUNG VON NATRIUM, KALIUM UND LITHIUM	I
	ANHANG B: ANSATZ FÜR DIE HERSTELLUNG VON KALIBRIERPROBEN ZUR MULTIELEMENTKALIBRIERUNG	V

Abkürzungsverzeichnis

Allgemein

Symbol	Einheit	Kurzbezeichnung
$C(x,t)$	M.-%	zeit- und tiefenabhängiger Analytgehalt
C_0	M.-%	anfänglicher Analytgehalt (Grundgehalt des betreffenden Analyten)
C_A bzw. C_i	M.-%	Konzentration bzw. Gehalt des Analyten
cem bzw. z	-	Zement (cement)
cp	-	Zementstein (cement paste)
C_s	M.-%	Analytgehalt an der Oberfläche der Probe
D	m^2/s	Diffusionskoeffizient
D_{nss}	m^2/s	instationärer Diffusionskoeffizient
$I(x,t)$	-	Intensität (bzw. Signal) des zeit- und tiefenabhängigen Analytgehalts
I_0	-	Intensität (bzw. Signal) des anfänglichen Analytgehalts
I_s	-	Intensität (bzw. Signal) an der Oberfläche der Probe
m	kg	Masse
t	s	Zeit
V	cm^3	Volumen
w/z	-	Wasserzementwert
w_n/z	-	nicht evaporierbarer Wassergehalt normiert auf den Zementgehalt
w/z	-	Gesamtwassergehalt normiert auf den Zementgehalt
v	cm^3/g	spezifisches Volumen

Korrosion von Stahl in Beton

Symbol	Einheit	Kurzbezeichnung
i_{corr}	A/m^2	Korrosionsstromdichte
A_{ca}	m^2	Kathodenfläche
A_{an}	m^2	Anodenfläche
i_{an}	A/m^2	Anodenstromdichte
i_{ca}	A/m^2	Kathodenstromdichte
C_{crit}	variiert	kritischer korrosionsauslösender Chloridgehalt (in M.-%/cem, mol/l oder Cl^-/OH^-)
I_{corr}	A	Korrosionsstrom
E	V	Potential
E_{corr}	V	freies Korrosionspotential
E_{pit}	V	Lochkorrosionspotential
R_{an}	Ω	elektrischer Widerstand der Anode
R_{ca}	Ω	elektrischer Widerstand der Kathode
R_{el}	Ω	elektrischer Widerstand des Elektrolyten bzw. Betons
r_{an}	Ωm^2	Polarisationswiderstand der Anode
r_{ca}	Ωm^2	Polarisationswiderstand der Kathode
r_{el}	Ωm	spezifischer Widerstand des Elektrolyten bzw. Betons
k_{el}	m	Geometriefaktor aus spez. Widerstand des Betons und dem elektr. Betonwiderstand
I_{self}	A	Stromstärke infolge Eigenkorrosion

Spektroskopie/ LIBS

Symbol	Einheit	Kurzbezeichnung
A_{ij}	-	Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Zuständen j und i
c	m/s	Lichtgeschwindigkeit
C_p	J/kgK	spezifische Wärmekapazität
cps	-	counts per second
E_i	eV	unteres Energieniveau
E_j	eV	oberes Energieniveau
E_{puls}	J	Laserpulsenergie
F	J/cm ²	Fluenz
g	-	Statistisches Gewicht (Entartung) des jeweiligen Zustandes
h	Js	Planck'sches Wirkungsquantum ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Js)
P	W/cm ²	Leistungsdichte der fokussierten Laserstrahlung
I_{ij}	-	Strahlungsintensität beim Übergang zwischen den Energieniveaus j - i
k_b	J/K	Bolzmannkonstante ($1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K)
L_v	J/mol	latente Verdampfungswärme
m_e	kg	Elektronenmasse
n_{atom}	cm ⁻³	Teilchendichte der Atome
n_e	cm ⁻³	Elektronendichte
n_{ion}	cm ⁻³	Teilchendichte der Ionen
R	-	Reflektivität
SUV	-	Signal-Untergrund-Verhältnis
T	K	Plasmatemperatur
T_0	K	Raumtemperatur
T_b	K	Siedepunkt
t_{delay}	s	Verzögerungszeit zwischen Laserpuls und Beginn der Integrationszeit
t_{int}	s	Integrationszeit (Aufnahmezeit) der Kamera
t_{puls}	s	Pulslänge des Lasers
Z	-	Zustandssumme
κ	W/mK	Wärmeleitfähigkeit
ν bzw. f	s ⁻¹	Frequenz
ρ	kg/m ³	Rohdichte
λ	nm	Wellenlänge

Kalibrierung/ Validierung

Symbol	Einheit	Kurzbezeichnung
s_{x0}	M.-%	Verfahrensstandardabweichung
s_y	-	Standardabweichung der Residuen
s_L	-	Standardabweichung von N_L Messungen zur Bestimmung des Leerwertes
V_{x0}	%	relative Verfahrensstandardabweichung, Verfahrensvariationskoeffizient
WFR	%	Wiederfindungsrate
SD	variiert	Absolute Standardabweichung (hier SUV oder M.-%)
RSD	%	relative Standardabweichung
x_{NWG}	M.-%	Nachweisgrenze (Limit of Detection - LOD)
x_{BG}	M.-%	Bestimmungsgrenze (Limit of Quantification - LOQ)
N_c	Stk.	Anzahl der Kalibrierproben
N_A	Stk.	Anzahl Messungen je Kalibrierprobe
N_L	Stk.	Anzahl Messungen an der Leerprobe
N_u	Stk.	Anzahl der Messungen an der unbekanntnen Probe
y_i	-	Mittelwert SUV für die Messung i
\hat{y}_i	-	erwartetes SUV für die Messung i
\bar{y}	-	Mittelwert aller SUV der Kalibrierung
\bar{x}	M.-%	Mittelwert aller Konzentrationen der Kalibrierung
a	-	Achsenabschnitt der linearen Regression
b	M.-% ⁻¹	Steigung der linearen Regression
$t_{f,\alpha/2}$	-	Quantil der t-Verteilung bei zweiseitiger Fragestellung für den Fehler 1. Art
$t_{f,\alpha}$	-	Quantil der t-Verteilung bei einseitiger Fragestellung für den Fehler 1. Art
Q_x	M.-% ²	Summe der Abweichungsquadrate der Konzentrationen x_i
α	%	Signifikanzniveau
P	%	Prognoseintervall

1 Einleitung

1.1 Motivation und Ziel der Arbeit

Laut dem Bericht der Bundesanstalt für Straßenwesen aus dem Jahr 2011 [1] war schon vor etwa 8 Jahren davon auszugehen, dass in naher Zukunft die Kosten für die Erhaltung von Brücken aus dem Bundesfernstraßennetz weiter steigen werden. Aus den Daten ging hervor, dass rund 67 % aller Stahl- und Spannbetonbrücken in Deutschland älter als 20 Jahre sind und damit ein Alter erreicht haben, in dem erste Instandsetzungs- bzw. Instandhaltungsmaßnahmen notwendig werden. Als maßgebliche Schädigungsprozesse wurden die durch Karbonatisierung und/oder Chlorid induzierten Mechanismen der Bewehrungskorrosion herausgestellt. Weltweit werden die Instandhaltungskosten von Brücken auf etwa 1 Mrd. € geschätzt [2]. An dieser Tatsache hat sich bis heute nichts geändert. Viel mehr trifft dieser Zustand auch auf den Bestand von Parkbauten und vergleichbarer salzbelasteten Stahlbetonbauwerke zu. Gleichzeitig sinkt die Anzahl neu errichteter Bauwerke, womit die Bedeutung und Notwendigkeit der Instandhaltung bestehender Bauwerke stetig steigt.

Für den Erhalt von besonders umweltbelasteten Gebäuden aus Beton, Stahl- und Spannbeton (bspw. Brücken, Straßen, Parkbauten, etc.) sind eine Reihe sog. Instandsetzungsprinzipien entwickelt worden, mit denen bei sach- und fachgerechter Umsetzung die Nutzungsdauer erheblich verlängert werden kann. Für die Nachhaltigkeit solcher Instandsetzungsmaßnahmen ist es unabdingbar, vorab den Ist-Zustand der vorliegenden Bauwerkssubstanz zu ermitteln und basierend auf den Ergebnissen, ein zielgerichtetes, individuell auf das Bauwerk angepasstes Instandsetzungskonzept zu entwickeln sowie die dafür erforderlichen Materialien auszuwählen. Neben einer visuellen Schadensaufnahme und zerstörungsfreien bzw. zerstörungssarmen Bauwerksuntersuchungen (Betondeckungsmessung, Potentialfeldmessung, Bewehrungs- und/oder Spanngliedortung, etc.) sind bei der Zustandserfassung von Stahl- und Spannbetonbauwerken chemische Analysen zur Bestimmung des Chlorideintrags und der Karbonatisierungstiefe ein fester Bestandteil der Substanzanalyse.

Für die Erfassung chemischer, auf das Bauwerk einwirkender Umwelteinflüsse stehen heutzutage eine Vielzahl analytischer Verfahren zur Verfügung. Speziell für die Quantifizierung des Chloridgehaltes in Beton werden konventionelle, sich über die Jahrzehnte bewährte Verfahren, wie bspw. potentiometrische Titration, Direktpotentiometrie oder die Photometrie eingesetzt. Die genannten nasschemischen Verfahren haben gemein, dass das Chlorid vor der eigentlichen Analyse über einen Aufschluss aus dem vorbereiteten Probenmehl extrahiert

werden muss. Als Bezugswert dient das eingewogene Probenmaterial, das Betonmehl. Um einen für die Abschätzung des Korrosionsrisikos erforderlichen Chloridgehalt bezogen auf die Zementmasse zu erhalten, muss der analytisch ermittelte Wert auf Grundlage der Betonzusammensetzung umgerechnet werden. Ist diese nicht bekannt, ist die Umrechnung auf Basis von Erfahrungswerten, in der Regel auf der „sicheren Seite“ liegend, durchzuführen.

Aus der Limitierung heraus, die beiden Hauptbestandteile von Beton, Gesteinskörnung und Zementstein, bei der Analytik nicht getrennt voneinander erfassen zu können, hat sich die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in Form des Fachbereiches 8.2 „Zerstörungsfreie Prüfmethode für das Bauwesen“ zur Aufgabe gesetzt, die Laser-induzierte Plasmaspektroskopie (engl. **L**aser **I**nduced **B**reakdown **S**pectroscopy - LIBS) für die orts aufgelöste chemische Analyse von Beton weiter zu entwickeln. Seit den 90er Jahren wird an der BAM intensiv an der Weiterentwicklung und stetigen Optimierung von LIBS-Systemen für die Baustoffanalytik geforscht. Aufgrund einer immer schneller werdenden Entwicklung der Laser- und Detektortechnologie sowie anderen für LIBS relevanten Systemkomponenten ist das Optimierungspotential solcher Systeme nahezu unerschöpflich. Die Möglichkeit einer orts aufgelösten Quantifizierung von Elementen und die damit verbundene Visualisierung der Elementverteilung innerhalb von Beton wurde bereits Ende der 90er Jahre [3] sowie einige Jahre später, auch für vergleichsweise schwer detektierbare Elemente wie Chlor und Schwefel, aufgezeigt [4, 5].

Um LIBS als analytisches Verfahren in der Praxis einsetzen zu können, sind jedoch noch offene Fragestellungen zu klären, die im Wesentlichen die Quantifizierung und die damit einhergehende Genauigkeit der quantifizierten Analytgehalte betreffen. Bei der Klärung der nachfolgend aufgelisteten Fragestellungen wurde sich in weiten Teilen der Arbeit auf das Element Chlor beschränkt. Jedoch sind die gewonnenen Erkenntnisse dieser Arbeit für die Quantifizierung anderer im Beton vorkommender Elemente hilfreich und stellen für zukünftige Untersuchungen und Forschungsarbeiten, die sich mit der orts aufgelösten chemischen Analyse von Beton mit LIBS (oder anderen spektroskopischen Verfahren) beschäftigen, ein solides Fundament dar.

Die in dieser Arbeit zu bearbeitenden Fragestellungen sind:

- I. Wie müssen Kalibrierproben hergestellt, beschaffen und zusammengesetzt sein, um für die orts aufgelöste Quantifizierung von Chlorid in Beton dauerhaft reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen? In diesem Kontext stellt sich zugleich die Frage, mit welcher Präzision bei der Bestimmung von Chlorid zu rechnen ist?

- II. Welchen Einfluss haben mögliche Zusatzstoffe des Zements auf die Quantifizierung des Chloridgehalts? Mit welchen Unsicherheiten ist die Quantifizierung der Chloridgehalte an Zementsteinproben behaftet?
- III. Welchen Einfluss haben inerte Bestandteile des Betons, die nicht mit der systemgegebenen Auflösung zu erfassen sind, auf die Quantifizierung des Chloridgehalts?
- IV. Inwieweit ist die Separierung von Spektren, die an der Gesteinskörnung und/oder der Zementsteinphase aufgenommen worden sind, möglich? Ist ein vollständiger Bezug der Chloridgehalte auf den Zementstein realisierbar? Wenn ja, mit welcher Unsicherheit ist zu rechnen?
- V. Kann mit LIBS ein zementbezogener Chloridgehalt ausgegeben werden?

Mit der Beantwortung der oben aufgelisteten Fragestellungen wird das globale Ziel dieser Arbeit angestrebt, den Chlorideintrag orts aufgelöst und mit einer für das verwendete System bekannten Unsicherheit an Bohrkernen aus Bestandsbauwerken zu quantifizieren. Neben der Herstellung von geeigneten Kalibrierproben für die orts aufgelöste, quantitative Analytik mit LIBS an Beton, steht vor allem die Zuordnung von Spektren zu den beiden Hauptphasen Zementstein und Gesteinskörnung sowie die Herstellung eines analytischen Bezugs im Fokus dieser Arbeit. Auf Grundlage der Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen an definierten Pulverproben und Mörtelprismen wird ein Modell für die orts aufgelöste Quantifizierung von Chlorid in Beton mit LIBS extrahiert. Die Validierung des Modells wird abschließend anhand von Laborproben aus Beton mit einem definiertem Chlorideintrag als auch an Praxisproben aus unterschiedlichen Stahl- und Spannbetonbauwerken vorgenommen.

1.2 Gliederung der Arbeit

Zur Erreichung des angestrebten Ziels wird die Zusammensetzung der hergestellten Probekörper in dieser Arbeit sukzessive verändert, sodass auftretende Einflussfaktoren direkt erkannt und dem geänderten Parameter zugewiesen werden können. Die Gliederung der vorliegenden Arbeit ist zur Veranschaulichung in Abbildung 1 dargestellt.

Eingangs wird ausführlich auf die Grundlagen der Korrosion von Stahl in Beton und zusätzliche relevante Einflussparameter, wie bspw. Chloridtransport oder Chloridbindung, eingegangen, die für das Verständnis und Interpretation von Ergebnissen der Chloridanalysen in Beton essentiell sind. Weiterhin werden zur Einordnung der Ergebnisse dieser Arbeit, die Verfahrensweisen und Genauigkeit der zurzeit standardisierten Analyseverfahren beschrieben sowie der aktuelle Stand der Forschung hinsichtlich der Quantifizierung von Chlorid in Beton mit spektroskopischen Methoden im Allgemeinen sowie mit LIBS im Speziellen erörtert. Die Ergebnisse der Literaturrecherche werden abschließend im Grundlagenteil zusammengefasst und erste Schlüsse für die eigene Vorgehensweise bei der Probenherstellung und -vorbereitung gezogen.

Der experimentelle Teil der Arbeit wird mit der Beschreibung des verwendeten LIBS-Systems eingeleitet. Vor Durchführung der einzelnen Messkampagnen wird das System für die Detektion von Chlor optimiert. Die ausgewählten Parameter wurden für alle nachfolgenden Messungen beibehalten, um Einflüsse aus veränderten Systemparametern zu minimieren.

Im Kapitel „Kalibrierung“ wird die Herstellung von Zementsteinproben zur Kalibrierung des Messsystems und Validierung des Regressionsmodells detailliert beschrieben. Einflussfaktoren aus dem Herstellungsprozess und der Lagerung werden aufgezeigt und durch geeignete Maßnahmen weitestgehend eliminiert. Weiterhin wird für die Beschreibung der Genauigkeit des Regressionsmodells ein geeignetes Konzept eingeführt, das einen Vergleich unterschiedlicher LIBS-Systeme sowie die Beurteilung der Leistungsfähigkeit des jeweiligen LIBS-Systems und der durchgeführten spektralen Auswertung für die angestrebte Quantifizierung erlaubt. Abschließend wird die Validierung des Regressionsmodells an Pulverproben mit variierender Zusammensetzung durchgeführt und die Ergebnisunsicherheit der Chloridquantifizierung an Zementsteinpulver ermittelt.

Der Einfluss von Zusatzstoffen und inerten Bestandteilen, die kleiner sind als die Auflösungsgrenze des verwendeten LIBS-Systems, werden im Kapitel 3.3 untersucht. Auf Grundlage der bis hierhin gewonnenen Erkenntnisse wird im Kapitel 3.4 direkt an

Querschnittsflächen von Mörtel- und Betonprobekörpern gemessen und der Chloridgehalt orts aufgelöst quantifiziert. Es wird beschrieben, wie und unter welchen Umständen ein vollständiger Ausschluss der die Gesteinskörnung betreffenden Messdaten möglich ist. Durch den Vergleich der mit LIBS bestimmten Chloridgehalte mit denen der potentiometrischen Titration wird die Validierung des Modells aus den vorangegangenen Kapiteln fortgeführt. Zudem wird beschrieben, wie aus den LIBS Daten ein analytischer Bezug zur Gesamt- und Zementmasse hergestellt werden kann.

Anhand weiterführender Untersuchungen an Diffusionsprobekörpern aus Beton wird das Modell zur orts aufgelösten Quantifizierung von Chlorid validiert und aufgezeigt wie, warum und unter welchen Randbedingungen sowohl mit quantitativen als auch mit qualitativen Datensätzen, Diffusionskoeffizienten ermittelt werden können. Anhand von Untersuchungen an Praxisproben werden zu beachtende Einflussfaktoren und die momentanen Grenzen des Modells erörtert.

Im abschließenden Kapitel „Zusammenfassung und Ausblick“ werden die wesentlichen Erkenntnisse dieser Arbeit herausgestellt und das daraus extrahierte Modell eingehend dargestellt und beschrieben. Zusätzliche Erkenntnisse und Ergebnisse dieser Arbeit, die in weiterführenden Forschungsarbeiten eingehender untersucht werden sollten, werden ebenfalls diskutiert sowie zukünftige Themenschwerpunkte für die Betonanalytik mit LIBS herausgestellt.

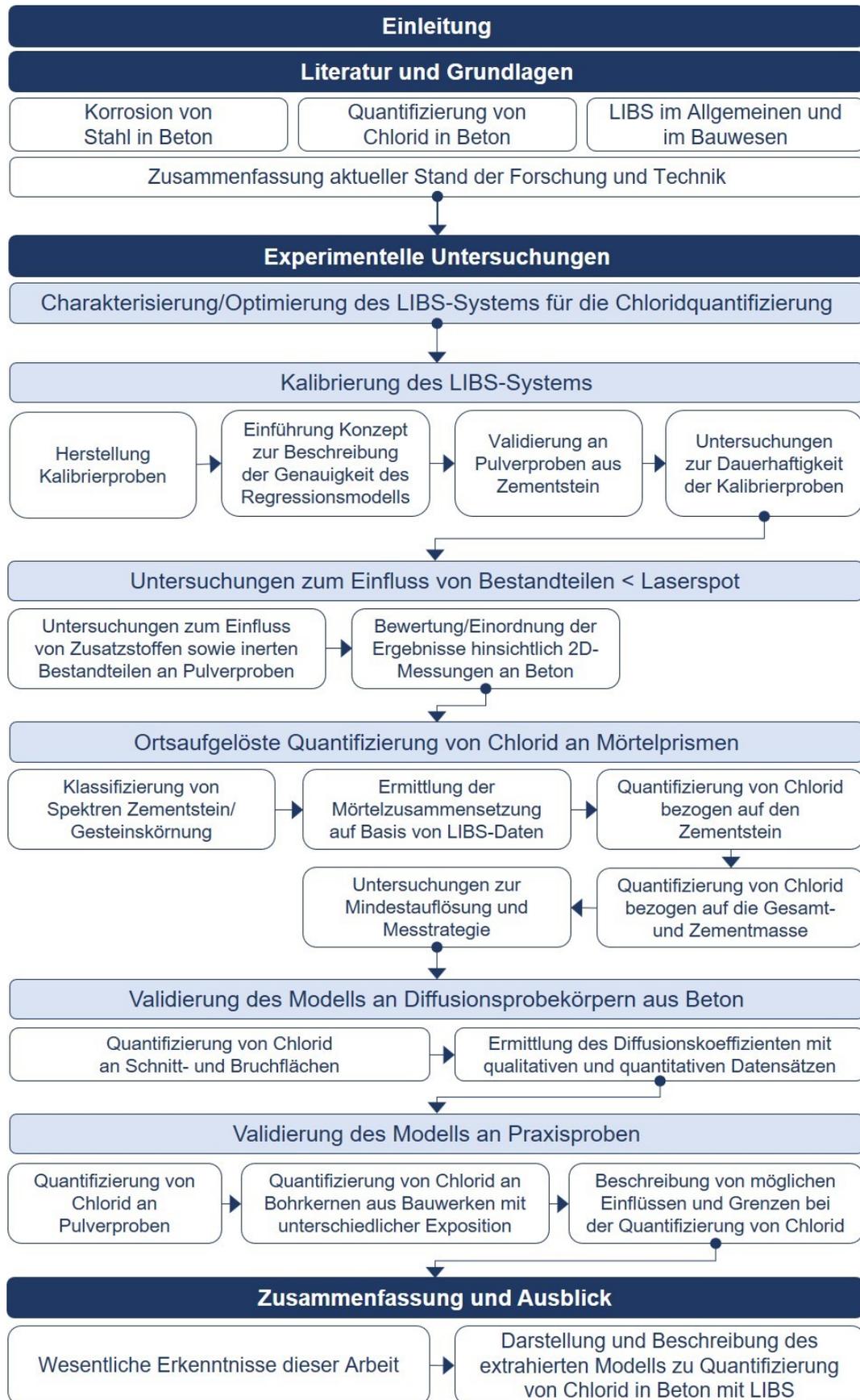


Abbildung 1: Gliederung der Arbeit und Vorgehensweise zur Erreichung der Zielsetzung

2 Literatur und Grundlagen

2.1 Korrosion von Stahl in Beton

Korrosion von Stahl in Beton, induziert durch die Karbonatisierung des Zementsteins und/oder durch extern zugeführtes Chlorid, stellt den dominierenden Schadensprozess von Stahl- und Spannbetonbauwerken dar. In unbelastetem Beton ist der Stahl durch die hohe Alkalität der Porenlösung vor Korrosion geschützt. Die Hydroxide des Erdalkalimetalls Calcium sowie der Alkalimetalle Natrium und Kalium stellen je nach chemischer Zusammensetzung des verwendeten Zementes pH-Werte zwischen 12,5 und 14 ein [6]. In diesem Medium bildet der eingebettete Stahl eine wenige nm dicke Oxidschicht aus, die eine Auflösung des Eisens soweit hemmt, dass diese technisch vernachlässigbar ist. In diesem Zustand bezeichnet man den Stahl auch als passiv. Erfährt das System Stahl/Beton keine externen Einflüsse und verbleibt in dem hergestellten Ausgangsstadium, ist das Bauteil vor einer schädigenden Korrosion der Bewehrung geschützt. Kommen allerdings Belastungen durch die Emission von Kohlenstoffdioxid (CO_2) in industriellen Ballungsräumen oder Chlorideinwirkungen aus Tausalzbeaufschlagung im Winterdienst, Meerwasser oder Polyvinylchlorid ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$) belasteten Löschwasser bei Bränden hinzu, kann die chemische Zusammensetzungen der Betonporenlösung so stark verändert werden, dass ein ausreichender Schutz des Stahls nicht mehr gegeben ist. In dem kontaminierten Medium wird die passivierende Oxidschicht instabil und eine Korrosion der Stahloberfläche setzt ein.

2.1.1 Korrosion infolge Karbonatisierung

2.1.1.1 Karbonatisierung von Beton

Die direkte atmosphärische Belastung der Betonoberfläche durch CO_2 , vor allem in industriellen Ballungszentren und Großstädten ausgeprägt, führt zu einer chemischen Reaktion der in der Porenlösung befindlichen Hydroxidverbindungen mit dem CO_2 unter Bildung von Karbonaten. Das eingetragene CO_2 reagiert zunächst mit dem im Beton enthaltenen Wasser zu Kohlensäure. Die weitere Bildung der Karbonate, zu Beginn der Karbonatisierung vornehmlich infolge der Reaktion von H_2CO_3 mit Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), reduziert den pH-Wert der Porenlösung auf Werte zwischen 6 und 9. Die Reaktionsfolge stellt sich wie folgt dar:

2.1 Korrosion von Stahl in Beton



Der pH-Wert verbleibt solange im Bereich von etwa 12,5 bis das $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vollständig zu CaCO_3 umgesetzt wurde. Solange $\text{Ca}(\text{OH})_2$ noch vorhanden ist, sind die Natrium- und Kaliumkarbonate nicht stabil und reagieren nach KOELLIKER [7] mit hoher Wahrscheinlichkeit weiter mit dem Portlandit, bis dieser vollständig aufgebraucht ist:



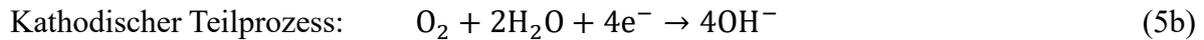
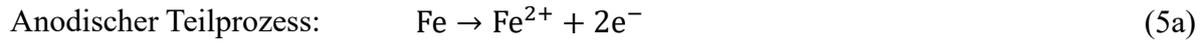
Steht weiterhin CO_2 und H_2O zur Verfügung, stellt sich nach HUNKELER [8] durch das Vorhandensein von HCO_3^- und CO_3^{2-} ein Gleichgewicht zwischen Karbonaten und Bikarbonaten ein, was einen Puffer in der weiteren Reduzierung des pH-Wertes darstellt:



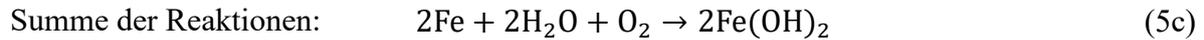
Aus den Reaktionsgleichungen geht hervor, dass der pH-Wert Abfall von dem CO_2 -Gehalt der Umgebungsluft, vom Wassergehalt des Betons und dem Alkaliangebot in der Porenlösung abhängt. Des Weiteren beeinflusst die Temperatur das Gleichgewicht der Reaktionsprodukte sowie die Kinetik des Reaktionsprozesses.

2.1.1.2 Korrosionsmechanismus

Die Reduzierung der Hydroxidkonzentration und der damit verbundene pH-Wert Abfall der Porenlösung kleiner 9 hat zur Folge, dass die passivierende Oxidschicht der Bewehrung instabil wird und Eisen in Lösung geht [9-11]. Bei der Korrosion infolge von Karbonatisierung handelt es sich um eine überwiegend flächige Eisenauflösung. Auf der Stahloberfläche bilden sich weitestgehend gleichmäßig verteilt anodische und kathodische Teilprozesse aus:



und als Folge der Reaktionen reagieren die Eisenionen mit Wasser und Sauerstoff zu Korrosionsprodukten:



Wie in Abbildung 2 dargestellt ist die Stromdichte der ausgebildeten Anoden (i_{an}) gleich der der Kathoden (i_{ca}). Die ausgebildete Korrosionsstromdichte kann näherungsweise wie folgt berechnet werden [8]:

$$i_{\text{corr}} = i_{\text{corr}}^0 \left(1 + \frac{A_{\text{ca}}}{A_{\text{an}}} \right) \quad (6)$$

mit der Korrosionsstromdichte i_{corr} (A/m^2), der Austauschstromdichte i_{corr}^0 (A/m^2), der Kathodenfläche A_{ca} (m^2) und der Anodenfläche A_{an} (m^2). Schließt man den kathodischen Teilprozess aus der Reaktionsgleichung (5b) in die Betrachtung mit ein, wird ersichtlich, dass das Sauerstoffangebot, der Wassergehalt des Betons und das Flächenverhältnis von Kathode zur Anode dominierende Einflüsse auf den Korrosionsstrom darstellen. Durch das flächige Aufwachsen von Korrosionsprodukten hemmt sich der Korrosionsvorgang selbst. Die Ausbildung voluminöser Korrosionsprodukte führt zu vergleichsweise geringeren Korrosionsraten, als es bei der Lochkorrosion in Folge chloridinduzierter Korrosion der Fall ist. Der Querschnittsverlust der Bewehrung infolge der flächigen Korrosion spielt bei dem Schadensbild an Stahlbetonbauteilen eine eher untergeordnete Rolle. Vielmehr ist die Abplatzung der Betondeckung durch den aufgebrachten Druck der voluminösen Korrosionsprodukte problematisch für die Tragfähigkeit betroffener Bauteile. In Folge dessen ist die freigelegte Bewehrung atmosphärischen Einflüssen ungeschützt ausgesetzt [12].

RAUPACH ET. AL fügen dem hinzu, dass die an der Anode gelösten Eisenionen bei der chloridinduzierten Korrosion durch die höheren Korrosionsströme infolge Makroelementbildungen in Richtung Kathode migrieren. Die Bildung der Korrosionsprodukte erfolgt demnach räumlich verteilt zwischen Anode und Kathode. Infolge dessen sind kritische Querschnittsverluste der Bewehrung mit geringer ausgeprägten Expansionsdrücken möglich, die keine Abplatzungen der Betondeckung zur Folge haben [13].

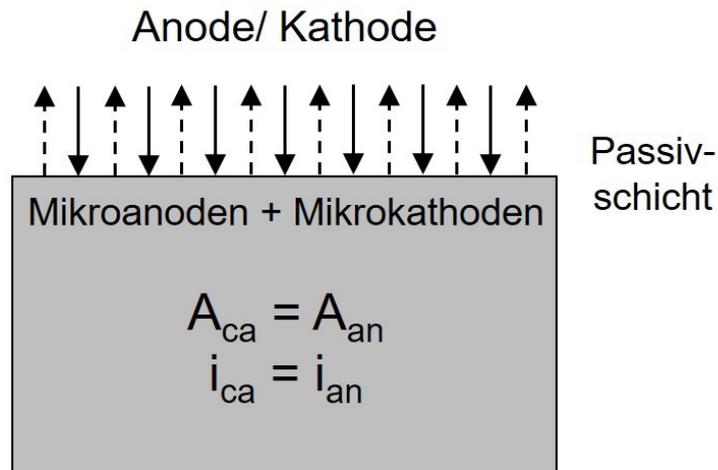


Abbildung 2: Schematische Beschreibung der flächigen Korrosion der Bewehrung infolge Karbonatisierung nach [8]

2.1.1.3 Messung der Karbonatisierung

Zur Bestimmung der Karbonatisierungstiefe wird üblicherweise 1 %-ige Phenolphthaleinlösung als Indikator genutzt. Bei der Herstellung der Lösung werden 1 g Phenolphthalein in 70 g Ethylalkohol gelöst und mit deionisiertem Wasser auf 100 ml verdünnt. Die Bestimmung der Karbonatisierungstiefe wird in DIN EN 14630 [14] geregelt. Bei pH-Werten größer 9 – 10 verfärbt sich die Indikatorlösung violett und in neutralisierten Porenlösungen bleibt ein Farbumschlag aus. Auf diese Weise können stark karbonatisierte Bereiche an Bruchflächen oder Bohrkernen identifiziert werden. In der Praxis stellt dieser Test eine Standardaufgabe bei der Bewertung des Zustandes von Stahlbetonbauwerken dar [15].

Aus dem zuvor beschriebenen Reaktionsablauf einer Karbonatisierung wird deutlich, dass ein bereits eingetretener pH-Wert Abfall infolge der Reaktion von CO_2 mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durch den Indikatortest mit Phenolphthalein nicht erfasst wird. Die Abbildung 3 verdeutlicht diese Limitierung und die Aussagegenauigkeit des Tests. Ein pH-Wert Abfall auf etwa 11 wird nicht mehr erfasst. Bei elektrochemischen Verfahren, die eine Realkalisierung des Betons anstreben, hat sich dieser Zusammenhang als problematisch herausgestellt. MIETZ stellt in seinen Laboruntersuchungen zur Realkalisierung heraus, dass ein Nachweis der Erhöhung des pH-Wertes über einen Indikatortest nur eingeschränkt möglich ist [16].

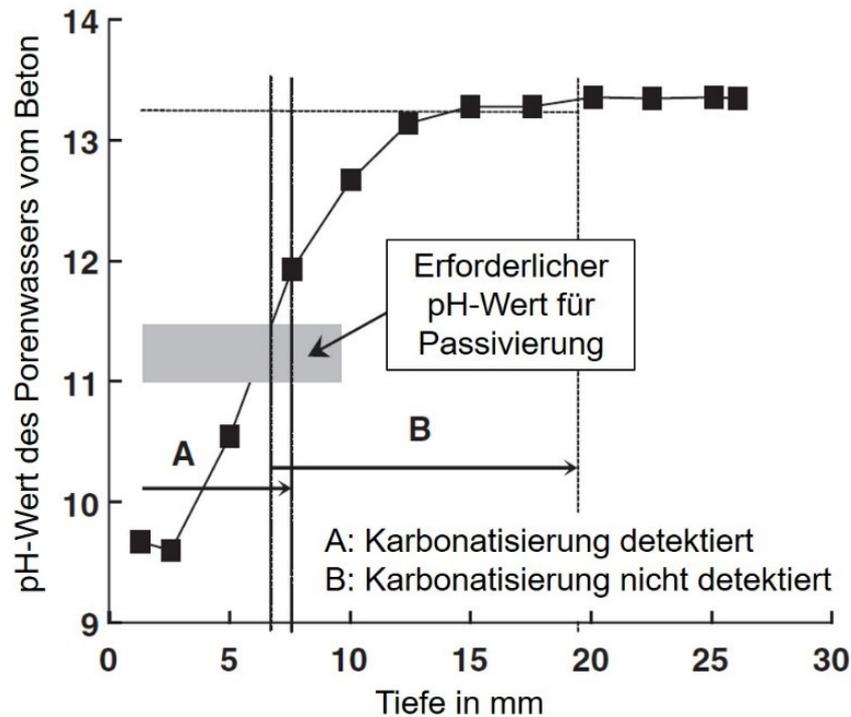


Abbildung 3: pH-Wert der Porenlösung als Funktion über die Tiefe. Bereich A: Farbumschlag Phenolphthalein Test, Bereich B: Kein Farbumschlag Phenolphthalein Test nach [8]

2.1.2 Chloridinduzierte Korrosion

2.1.2.1 Kritischer korrosionsauslösender Chloridgehalt

Zum kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalt C_{crit} wurden umfangreiche Studien durchgeführt und in einschlägiger Fachliteratur veröffentlicht. Die am meisten publizierten kritischen Chloridkonzentrationen wurden als Gesamtchloridgehalt oder freier Chloridgehalt bezogen auf die Zement- bzw. Bindemittelmasse angegeben. Versuche in synthetischen Porenlösungen zeigten wiederum, dass der kritische korrosionsauslösende Chloridgehalt von der OH^- Konzentration der Porenlösung abhängig ist. In Tabelle 1 sind die wesentlichen Ausdrücke für C_{crit} inklusive der von ANGST ET. AL [17] aus der Literatur zusammengetragenen Spannweiten aufgeführt.

Mehrere Forschergruppen stellten einen linearen Zusammenhang zwischen dem pH-Wert und dem Logarithmus der Chloridkonzentration fest [18-20]. Daraus folgt, dass mit abnehmenden pH-Wert auch das korrosionsauslösende $(Cl^-)/(OH^-)$ -Verhältnis abnimmt [21].

GLASS UND BUENFELD [22] stellen dem gegenüber, dass bei diesen Betrachtungen die korrosionshemmenden Eigenschaften von Beton (bspw. Alkalitätspuffer des Bindemittels) und

2.1 Korrosion von Stahl in Beton

Stahl (bspw. Grenzschicht Stahl/Beton oder Oberflächenbeschaffenheit des Stahls) nicht berücksichtigt werden. Am zielführendsten seien C_{crit} -Werte, die den Gesamtchloridgehalt bezogen auf die Bindemittelmasse berücksichtigen. Sie stellten auch heraus, dass bei der Bestimmung des freien Chloridgehalts, das Korrosionsrisiko der gebundenen Chloridionen, die bei ungünstigen Umgebungsbedingungen gelöst werden können, vernachlässigt wird.

Tabelle 1: Ausdruckmöglichkeiten C_{crit} inklusive der aus der Literatur ermittelten Spannweiten aus [17]

Chloridgehalt	Bezug	Ausdruck	Spannweite	Versuchsbedingung		
Gesamt-chloridgehalt	Zement- bzw. Bindemittelmasse	M.-%	0,04 – 8,34	Laborversuche an eingebettetem Stahl in zementgebundenen Materialien		
			0,10 – 1,96	Proben aus Bauwerken mit natürlichen Einflüssen		
Freier Chloridgehalt	Zement- bzw. Bindemittelmasse	M.-%	0,07 – 1,16	Laborversuche an eingebettetem Stahl in zementgebundenen Materialien		
			Lösung	mol/l	0,006 – 0,42	Laborversuche an synthetischen Porenlösungen
			OH ⁻ Konzentration	(Cl ⁻)/(OH ⁻)	0,01 – 4,9	Laborversuche an synthetischen Porenlösungen
			0,09 – 45	Laborversuche an eingebettetem Stahl in zementgebundenen Materialien		

Sowohl ANGST ET. AL [17] als auch BREIT [21] führen die Spannweiten in denen C_{crit} ermittelt wurde, u.a. auf zwei mögliche Definitionen des kritischen Chloridgehaltes zurück. Zum einen kann C_{crit} als derjenige Chloridgehalt definiert werden, bei dem eine Depassivierung des Stahls einsetzt (Definition 1). Aus baupraktischer Sicht kann C_{crit} aber auch als der Chloridgehalt definiert werden, bei welchen die ersten sichtbaren Schäden an den betroffenen Bauteilen auftreten (Definition 2). Beide Autoren erläutern und bewerten die Definitionen anhand eines Modells, das auf den Überlegungen von TUUTTI [23] basiert (Abbildung 4). Der kritische Chloridgehalt nach Definition 2 muss zwangsläufig höher ausfallen, da das Chlorid in dem Zeitraum zwischen Korrosionsinitiierung und sichtbaren Schaden weiter in das Bauteil eingetragen wird. Die Kinetik eines Korrosionsprozesses ist allerdings von einer Vielzahl von Faktoren abhängig, weshalb der ermittelte Chloridgehalt zum Zeitpunkt des festgestellten Schadens stark variieren muss. Auf Grundlage, der nach Definition 2 ermittelten Chloridgehalte können deshalb genauso wenig Relationen zum Schadensausmaß oder zu den Korrosionsraten hergeleitet werden. Zudem unterliegt die Entscheidung, ob eine Korrosionserscheinung als Schaden einzustufen ist oder nicht, der subjektiven Feststellung des Betrachters. Der kritische Chloridgehalt nach Definition 1 stellt hingegen einen direkten Bezug zwischen C_{crit} und der

Depassivierung des Stahls her und ist deshalb als präzisere Relation anzusehen. Üblicherweise wird der kritische korrosionsauslösende Chloridgehalt anhand von elektrochemischen Messungen des sog. Lochkorrosionspotentials E_{pit} bestimmt [9, 24].

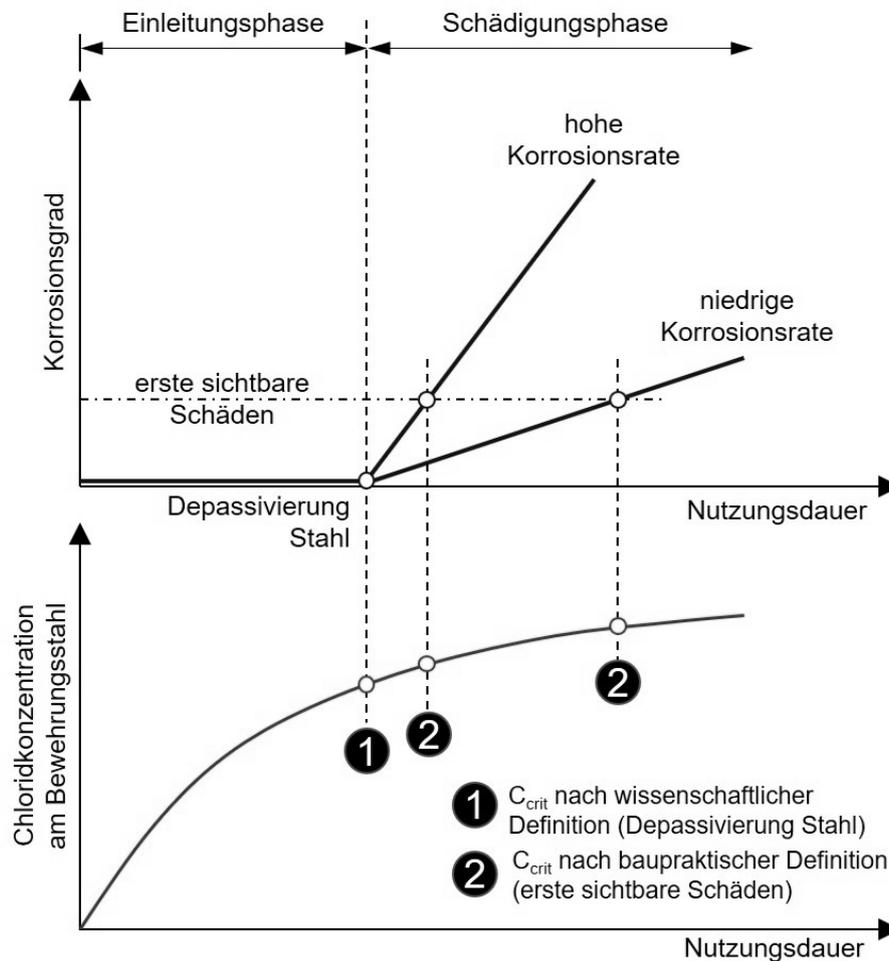


Abbildung 4: Definitionen für den kritischen Chloridgehalt nach [17]

Eigene Untersuchungen von BREIT [21] als auch die statistische Auswertung der in der Fachliteratur veröffentlichten C_{crit} Gehalte durch ALONSO ET. AL [25] zeigen, dass der Gesamtchloridgehalt von ca. 0,2 M.-% bezogen auf die Zementmasse (M.-%/cem) die untere Grenze für kritische korrosionsauslösende Chloridgehalte für Stahl in Beton darstellt. Für Chloridgehalte $> 0,2$ M.-%/cem nimmt die Wahrscheinlichkeit der chloridinduzierten Korrosion stetig zu. Der Median der von ALONSO ET. AL ausgewerteten C_{crit} Gehalte liegt bei ca. 0,8 M.-%/cem was bei der Studie von BREIT einer Korrosionswahrscheinlichkeit von ca. 92 % entspricht. Auf Grundlage der Untersuchungsergebnisse von BREIT sowie HARNISCH UND RAUPACH [26, 27] wurde 2015 vom Deutschen Ausschuss für Stahlbeton (DAfStb) ein Positionspapier veröffentlicht, in dem es heißt, dass in der Praxis bei Chloridgehalten

> 0,5 M.-%/cem ein sachkundiger Planer hinzugezogen werden muss. Bei den Forschungsergebnissen muss berücksichtigt werden, dass die Versuche an intakten ungestörten Stahlbetonprobekörpern durchgeführt worden sind. Wird Chlorid infolge wasserführender Risse bis zur Bewehrung eingetragen, tritt die inhibierende Schutzwirkung der alkalischen Porenlösung weitestgehend außer Kraft. Eine erleichterte Sauerstoffzufuhr kann zudem zu einem beschleunigten Korrosionsprozess führen. Weitere mögliche Einflüsse auf die Korrosionsinitiierung und -kinetik werden später im Text erläutert. Nach DIN EN 206 [28] sind für Stahlbetonbauteile weiterhin Chloridgehalte $\geq 0,4$ M.-%/cem als kritisch anzusehen. Für Spannbetonbauwerke ist ein Grenzwert von 0,2 M.-%/cem maßgebend.

2.1.2.2 Chloridtransport

Seit Mitte des 20. Jahrhunderts ist die Zugabe von CaCl_2 als Beschleuniger für die Zementhydratation nicht mehr zulässig. Durch die Begrenzung der maximal zulässigen „natürlichen“ Chloridgehalte der Ausgangsstoffe ist in einem durchschnittlich zusammengesetzten Beton maximal 0,2 M.-%/cem Chlorid enthalten [29]. Deshalb sind heutzutage höhere Chloridgehalte nur über einen Chlorideintrag aus externen Quellen möglich. Der Chloridtransport stellt nach Abbildung 4 die Einleitungsphase dar. Die wesentlichen Transportprozesse von Chlorid in ungerissenem Beton sind Diffusion und Konvektion. In wassergesättigten Porensystemen erfolgt der Chloridtransport weitestgehend infolge Diffusion. Ein vornehmlicher Transport von Ionen über Diffusion ist insofern nur in Bauteilen möglich, dessen Porenraum dauerhaft wassergesättigt ist. Eine Vielzahl von Bauteilen unterliegen allerdings wechselnden Expositionsbedingungen. Vor allem in oberflächennahen Bereichen des Betons sind die Transportprozesse durch Trocken- und Feuchtephasen sowie jahresbedingte Temperaturunterschiede geprägt. In der sogenannten Konvektionszone erfolgt der Wassereintrag und damit der Chloridtransport über kapillares Saugen. Ist das Bauteil in den Wintermonaten Frost-Tau-Wechseln ausgesetzt, kann zudem ein beschleunigter konvektiver Chlorideintrag infolge der von SETZER beschriebenen Mikrolinspumpe stattfinden [30]. Da sich die Modellierung des Chlorideintrags in Beton unter Berücksichtigung aller beteiligten Prozesse als sehr komplex sowie nicht praxistauglich darstellt, basieren die meisten Modelle auf dem 2. Fick'schen Diffusionsgesetz [31]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (8)$$

mit der Stoff- bzw. Elementkonzentration C (mol/l bzw. M.-%), der Zeit t (s), der Weglänge x (m) und dem Fick'schen Diffusionskoeffizient D (m²/s).

Nach Lösung der Differentialgleichung nach [32] kann der Chloridgehalt in Abhängigkeit von der Expositionsdauer und der Tiefe gemäß folgender Gleichung berechnet werden:

$$C(x, t) = C_s \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right) \right] \quad (9)$$

mit dem zeit- und tiefabhängigen Chloridgehalt $C(x, t)$ (M.-%), dem Chloridgehalt an der Oberfläche C_s (M.-%), der Tiefe x (m), der Expositionsdauer t (s) und dem Fick'schen Diffusionskoeffizienten D (m²/s).

Für die Bemessung der Restnutzungsdauer von Stahlbetonbauwerken, die einer intensiven Chloridbelastung ausgesetzt sind, wird die Gleichung (9) in modifizierter Weise in der kommenden Instandhaltungsrichtlinie des DAfStb enthalten sein [33]. Für die Nachweisführung wird an Chloridtiefenprofilen, die zum Zeitpunkt der Inspektion des Bauteils bestimmt wurden, der sogenannte instationäre Diffusionskoeffizient $D_{\text{app}}(t_{\text{insp}})$ bestimmt. Die Regressionsanalyse und damit die Bestimmung von $D_{\text{app}}(t_{\text{insp}})$ erfolgt numerisch durch Minimierung der Kostenfunktion:

$$\arg \min \operatorname{cost} \left(\sum_{n=2}^N \Delta C(x, t)_i^2 \right) = \sum_{n=2}^N (C(x, t)_{A,i} - C(x, t)_{N,i})^2 \quad (10)$$

mit dem analytisch ermittelten Chloridgehalt $C(x, t)_{A,i}$ in der Tiefe x zum Zeitpunkt t (M.-%) und dem numerisch ermittelten Chloridgehalt $C(x, t)_{N,i}$ in der Tiefe x zum Zeitpunkt t (M.-%).

Die Konvektionszone im Bereich Δx wird in [33] durch die Transformation der x -Achse und unter Verwendung einer Ersatzoberflächenkonzentration $C_{S,\Delta x}$ berücksichtigt. Dadurch werden die in der Randzone des Betons stark wechselnden Transport- und Bindungsprozesse des Chlorids eliminiert und das Modell für die Praxisanwendung vereinfacht. Es existieren durchaus komplexere Modelle, die u.a. das kapillare Saugen, die Bindung von Chlorid oder die Porengrößenverteilung des Betons berücksichtigen [34-36]. Diese Modelle streben eine möglichst genaue Beschreibung der am Chloridtransport beteiligten physikalischen Prozesse an, sind allerdings aufgrund ihrer Komplexität und der größeren Anzahl notwendiger Parameter weniger praktikabel [37]. Aufgrund dessen wurde sich darauf geeinigt, die Restnutzungsdauer

von chloridbelasteten Stahlbetonbauwerken über einen vereinfachten Nachweis zu ermitteln [38]. Dieser erfolgt über die empirische Ermittlung des scheinbaren Diffusionskoeffizienten auf Grundlage der bei den Inspektionen bestimmten Chloridprofile. Nach [33] sind für die Regressionsanalyse innerhalb der Betondeckung, mindestens drei Chloridgehalte zu ermitteln. Unter Berücksichtigung der möglichen Konvektionszone ergeben sich demnach mindestens vier Tiefeninkremente je Entnahmeort für die Führung des Nachweises. KOSALLA UND RAUPACH haben in [39] den Einfluss der Tiefenintervalle bei der Probennahme auf die Genauigkeit der Regressionsanalyse in Laborversuchen untersucht. Verglichen wurden Tiefenintervalle von 10, 15 und 20 mm mit einem Referenzprofil bestehend aus 2 mm Tiefenschritten. Sie stellten fest, dass größere Intervalle auch zu größeren Abweichungen vom tatsächlich vorhandenen Chloridprofil führen können. Die mittleren Abweichungen der Chloridgehalte reichen von 0,07 bis 1,15 M.-%/cem und im Extremfall bis zu 3,0 M.-%/cem. Auch nach der Anpassung der Fick'schen Regression wurden noch Abweichungen zwischen 0,08 und 0,89 M.-%/cem festgestellt. Auf die Problematik weniger Datenpunkte für die Regressionsanalyse zur Beschreibung des Chlorideintrags wies KAPTEINA in [31] ebenfalls hin.

Die mehrphasige Zusammensetzung von Beton bewirkt zudem eine ungleichmäßige Chloridverteilung. Oberflächennahe Bereiche sind vergleichsweise reicher an Zementstein und weisen ein höheres Porenvolumen auf [40]. Allgemein findet der Transport von Wasser und der darin enthaltenen Ionen über das Porensystems des Zementsteins statt. Allerdings kann die Phasengrenzen zwischen Gesteinskörnung/Zementstein bzw. Bewehrung/Zementstein eine größere Porosität aufweisen. Mittels Quecksilberporosimetrie konnten WU ET AL. im Vergleich zur Zementsteinmatrix eine bis zu 20 % höhere Porosität an der Phasengrenze von Gesteinskörnung/Zementstein feststellen [41]. In diesen Phasengrenzen kann bei ungleichmäßiger Wassersättigung des Porenraums ein beschleunigter konvektiver Chlorideintrag stattfinden. Zusätzlich zu den poröseren Phasengrenzen kann ein beschleunigter Chloridtransport auch an gerissenen Beton erfolgen. (Abbildung 5). Eine Rissbildung an zugbeanspruchtem Stahlbeton kann nicht gänzlich vermieden werden. Allerdings können durch konstruktive Maßnahmen die Rissweiten auf ein gebrauchstaugliches Minimum reduziert werden. In gerissenem Beton gelangt das Chlorid über Konvektion wesentlich schneller zum Bewehrungsstahl als in ungerissenem Beton, was zu einer kürzeren Einleitungsphase (vgl. Abbildung 4) und somit zu einem erhöhten Korrosionsrisiko führt [42]. Bei Untersuchungen des Einflusses von Betonbeschichtungen auf die Mechanismen der Bewehrungskorrosion in gerissenem Beton berichteten KEBLER ET. AL von einem nahezu ungehinderten Transport des Chlorids über Risse [43]. Schon nach einer kurzen Expositionszeit

von einer Winterperiode (12 Wochen einmal wöchentlich 100 ml Beaufschlagung der Probenoberfläche mit 1,5 M.-% NaCl-Lösung im Rissbereich) wurden deutlich erhöhte Chloridgehalte von bis zu 1,04 M.-%/cem auf Höhe der Bewehrung in 40 mm Tiefe festgestellt.

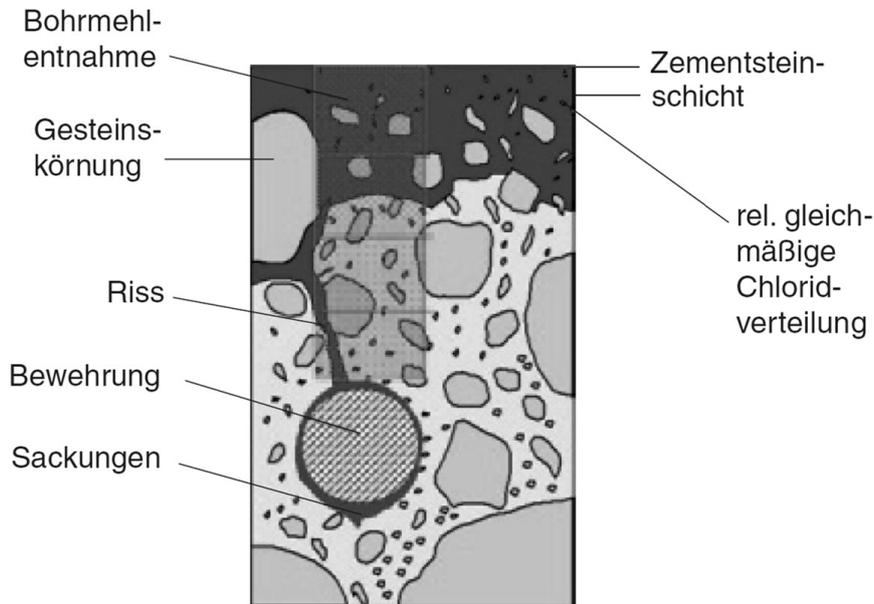


Abbildung 5: Schematische Darstellung einer Chloridverteilung sowie -transport an einem gerissenen Beton inkl. möglicher Bohrmehlentnahme [44].

Die ungleichmäßige Chloridverteilung infolge von Rissen kann bei der Probennahme von Bohrmehl zusätzlich zu Fehleinschätzung des tatsächlich vorhandenen Chloridgehaltes führen (vgl. Abbildung 5). So stellten SAVIJA ET. AL in einer Studie zum Eintrag von Chlorid in Rissen unter Verwendung der Laser induzierten Breakdown Spektroskopie (LIBS) fest, dass Risse entlang der Bewehrung fortgeführt werden können und somit nicht nur ein beschleunigter Chlorideintrag punktuell bis zur Bewehrung erfolgt, sondern auch erhöhte Konzentrationen entlang der Bewehrung vorherrschen können [45]. In Abbildung 6 ist exemplarisch ein zweidimensionaler Chlorideintrag über eine Rissbreite von $w_k = 305 \mu\text{m}$ aus der Studie dargestellt. Der Riss wurde durch das Einbringen einer Zugbeanspruchung im Bereich der Nute initiiert. Nach der Rissinitiierung wurde der Probekörper einer wechselnden Exposition ausgesetzt. Anhand der orts aufgelösten Elementverteilung wird deutlich, dass der Entnahmeort von Probenmaterial für die Bestimmung des Chloridgehaltes einen signifikanten Einfluss auf die Einschätzung des Korrosionsrisikos haben kann. SAVIJA ET. AL stellten zusätzlich fest, dass die Chloridverteilung innerhalb der Proben infolge des Eintrags über Risse von der Zementart abhängig ist. Betonproben bei denen Zemente mit einem hohen Hüttensandmehlanteil verwendet wurden, zeigten im Gegensatz zu Probekörpern mit Portlandzement einen

2.1 Korrosion von Stahl in Beton

geringeren Chlorideintrag über die Rissflanken in die angrenzende Zementmatrix. Dies ist vor allem auf die höheren Chloriddiffusionswiderstände von CEM III Zementen zurückzuführen. Aufgrund dessen ist insbesondere bei gerissenen Betonen, die hüttensandhaltige Zemente enthalten, eine Unterschätzung des Chloridgehaltes bei konventioneller Probennahme möglich.

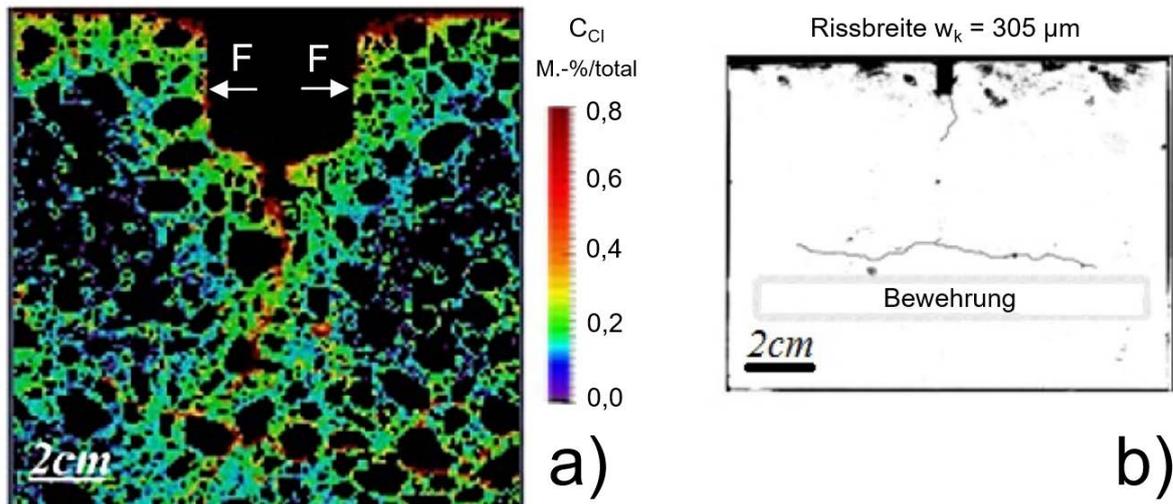


Abbildung 6: a) Zweidimensionaler Chlorideintrag über einen 305 µm breiten Riss in eine Betonprobe (366 kg/m³ Portlandzement, w/z = 0,45), gemessen an der Querschnittsoberfläche mit LIBS. b) Foto der Querschnittsfläche unter UV-Licht inkl. Rissverlauf und Lage der Bewehrung, nach [45].

2.1.2.3 Korrosionsmechanismus

Sind infolge der Transportprozesse ausreichend Cl^- Ionen zur Bewehrung vorgedrungen, wird nach [46] die eigenständige Repassivierung von kurzzeitig auftretenden Fehlstellen in der Passivschicht verhindert. An diesen örtlich begrenzten Stellen erfolgt der Zusammenbruch der Passivschicht und Eisen geht nach der Gleichung (5a) in Lösung. Betrachtet man die Gleichung (6), ist leicht verständlich, dass durch das wesentlich größere Flächenverhältnis A_{ca}/A_{an} der Korrosionsstrom im Vergleich zur flächigen Korrosion stark zunimmt. Eine schematische Darstellung der chloridinduzierten Lochkorrosion kann der Abbildung 7 entnommen werden. Aufgrund der Makroelementbildung mit vergleichsweise großen Stahlflächen als Kathode und kleinen lokal ausgebildeten Korrosionselementen als Anode, können die Korrosionsraten bei Lochkorrosion wesentlich höher ausfallen als bei flächiger Korrosion infolge Karbonatisierung. Bei größeren Flächenverhältnissen von A_{ca}/A_{an} wird der Korrosionsstrom i_{corr} mit der Gleichung (6) überschätzt [8].

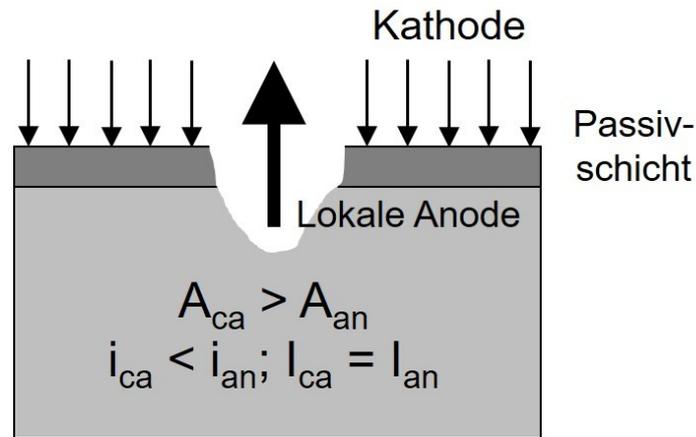


Abbildung 7: Schematische Beschreibung der Chlorid induzierten Lochkorrosion nach [8]

Unter Berücksichtigung der elektrischen Widerstände und der Potentialdifferenz, die dem System zugrunde liegen, kann der Korrosionsstrom mit folgender Gleichung berechnet werden [47]:

$$i_{\text{corr}} = \frac{I_{\text{corr}}}{A_{\text{an}}} = \left(\frac{\Delta E}{R_{\text{an}} + R_{\text{el}} + R_{\text{ca}}} \right) \frac{1}{A_{\text{an}}} + I_{\text{self}} = \frac{E_{\text{corr,ca}} - E_{\text{corr,an}}}{r_{\text{an}} + \frac{\rho_{\text{el}} A_{\text{an}}}{k_{\text{el}}} + \frac{r_{\text{ca}} A_{\text{an}}}{A_{\text{ca}}}} + I_{\text{self}} \quad (11)$$

mit der Korrosionsstromdichte i_{corr} (A/m²), der Korrosionsstromstärke I_{corr} (A), der Potentialdifferenz ΔE zwischen Anode und Kathode (V), dem elektrischen Widerstand der Anode R_{an} (Ω), dem elektrischen Widerstand der Kathode R_{ca} (Ω), dem Elektrolyt- bzw. Betonwiderstand R_{el} (Ω), der Anodenfläche A_{an} (m²), der Kathodenfläche A_{ca} (m²), dem Potential der Anode $E_{\text{corr,an}}$ (V), dem Potential der Kathode $E_{\text{corr,ca}}$ (V), dem Polarisationswiderstand der Anode r_{an} (Ωm^2), dem Polarisationswiderstand der Kathode r_{ca} (Ωm^2), dem spezifischen Widerstand des Betons ρ_{el} (Ωm), dem Geometriefaktor k_{el} (m) und der Stromdichte infolge Eigenkorrosion I_{self} (A)

Bei der Modellierung von Makroelementkorrosion wird die Geometrie des Bauteils bzw. des ausgebildeten Makroelementes über den Faktor k_{el} berücksichtigt. Dieser ist wie folgt definiert:

$$k_{\text{el}} = \frac{\rho_{\text{el}}}{R_{\text{el}}} \quad (12)$$

mit dem spezifischen Widerstand des Betons ρ_{el} (Ωm) und dem Elektrolyt- bzw. Betonwiderstand R_{el} (Ω). Der Einfluss der Bauteilgeometrie sowie des Flächenverhältnisses von Kathode zur Anode auf den Korrosionsstrom wurde von WARKUS UND RAUPACH in [48]

detailliert beschrieben. Neben der Geometrie haben eine Reihe weiterer Faktoren Einfluss auf die Korrosionskinetik als auch auf die Initiierung. Einen direkten Einfluss auf C_{Crit} hat ebenfalls der verwendete Stahl und die Stabilität der ausgebildeten Passivschicht im vorhandenen Medium [49-51]. Wurde eine Korrosion initiiert, hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von den elektrischen Widerständen (vgl. Gleichung 11) sowie dem Sauerstoffangebot an der Stahloberfläche ab. Andere Faktoren wie beispielsweise die Zementart oder der w/z-Wert verändern das Porengefüge und/oder die chemische Zusammensetzung des Betons, beeinflussen dadurch den elektrischen Widerstand des Mediums und haben somit ebenfalls Einfluss auf die ausgebildete Korrosionsstromdichte. Faktoren, die das Porengefüge beeinflussen, wirken sich zudem auf den Diffusionswiderstand von Chlorid und Sauerstoff in Beton aus. Die Reduzierung des Sauerstoffangebots an der Stahloberfläche kann zu einer Hemmung des kathodischen Teilprozesses führen und den Korrosionsstrom deutlich senken.

2.1.2.4 Chloridbindung und der Einfluss von Karbonatisierung

Die Chloridbindung von Zementen, ob chemischer oder physikalischer Natur, hat einen inhibierenden Einfluss auf den Chloridtransport. Chloridionen, die in der Zementsteinmatrix gebunden werden und nicht gelöst in der Porenlösung vorliegen, stehen für die Initiierung von Korrosionselementen nicht zur Verfügung. Äußere Einwirkungen, wie die Karbonatisierung des Betons, haben allerdings einen Einfluss auf die Chloridbindekapazität, und somit auch auf den Transport, die Menge des gelösten Chlorids in der Porenlösung und das Risiko einer Korrosionsinitiierung. Aus diesem Grund wird zur Einschätzung des potentiellen Korrosionsrisikos von Stahlbetonbauteilen der Gesamtchloridgehalt des Betons bestimmt. Zur Bindung von Chlorid in Zement und dem Einfluss der Karbonatisierung existiert eine Vielzahl von publizierten Untersuchungen, auf die nachfolgend näher eingegangen wird. Bei der Hydratation von Zement reagiert Chlorid mit den Zementklinkern Aluminat (C_3A) und Aluminatferrit (C_4AF) unter Bildung des schwer löslichen Aluminatmonochlorids (Friedel'sches Salz: $3CaO \cdot (Al,Fe)_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ [52]). Erst nach Überschreitung eines zementart abhängigen Grenzwertes ist freies Chlorid in der Porenlösung vorhanden und eine chloridinduzierte Bewehrungskorrosion möglich.

RICHARTZ untersuchte bereits 1969 das Chloridbindevermögen von Hydratationsprodukten und deren Beständigkeit bei äußeren chemischen Einwirkungen [29]. Untersuchungen an reinen C_3A Phasen haben ergeben, dass das Chlorid von 0,3 molaren Chloridlösungen vollständig in Friedel'schem Salz eingebaut wird, während bei Überschreitung dieser Konzentration ein

unstabiles Trichloridhydrat entsteht (Kuzel'sches Salz: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaCl}_2\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ [53]). Die chloridreiche Verbindung zersetzt sich leicht in Wasser und gibt das Chlorid infolge dessen an die Lösung ab, wohingegen das Friedel'sche Salz sowohl in Wasser als auch in gesättigter $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Lösung bis zu Temperaturen von $80\text{ }^\circ\text{C}$ stabil bleibt. RICHARTZ konnte weiterhin feststellen, dass in Gegenwart von Gips ($\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$) erst Ettringit ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$) entsteht und chloridhaltige Phasen erst gebildet werden, wenn Gips vollständig aufgebraucht ist. Aus den Ergebnissen zieht RICHARTZ den Schluss, dass unter baupraktischen Bedingungen in dichtem Beton mit niedrigen w/z-Werten bis zu $0,4\text{ M.-%/cem}$ Chlorid dauerhaft gebunden werden können. Auf Grundlage der Ergebnisse wurde der Grenzwert für Chlorid in Stahlbeton in europäischen Standards auf $0,4\text{ M.-%/cem}$ festgelegt [54]. Die Betrachtungen von RICHARTZ beziehen sich auf Portlandzemente mit C_3A Gehalten von 4 bis 5 % und gelöstem CaCl_2 im Zugabewasser. Laborversuche an reinem Alit (C_3S) zeigten, dass bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ noch maximal $0,35\text{ M.-%}$ Chlorid, bezogen auf das nicht hydratisierte Tricalciumsilicat, gebunden werden kann.

ARYA ET. AL untersuchten in [55] die Chloridbindekapazität von Zementen mit definierten Gehalten von Zusatzstoffen sowie den Einfluss des verwendeten Salzes (NaCl und CaCl_2) in Abhängigkeit der Konzentration und des Eintrags. Sie stellten bei direkter Zugabe einer $0,28$ molaren NaCl -Lösung ($C_{\text{Cl}} = 1,0\text{ M.-%/cem}$) fest, dass bei Verwendung von Steinkohleflugasche und Hüttensandmehl Chlorid bis zu $0,71\text{ M.-%}$ gebunden werden kann. Die vermehrte Bindung von Chlorid wird bei der Steinkohleflugasche auf den erhöhten Al_2O_3 Gehalt des Zusatzstoffes zurückgeführt ($30,9\text{ M.-%}$), wohingegen bei den hüttensandhaltigen Zementen die höhere Dichte der Hydratphasen eine zusätzliche physikalische Bindung des Chlorids bewirkt. Bei Verwendung von 15 M.-% Silicastaub als Zusatzstoff reduzierte sich hingegen das Chloridbindevermögen auf $0,28\text{ M.-%/cem}$, was in guter Übereinstimmung zu den Ergebnissen von PAGE UND VANNESLAND steht [56]. Wie RICHARTZ bereits aus seinen Ergebnissen folgerte, stellten ARYA ET. AL auch experimentell fest, dass Portlandzement bei direkter Zugabe von $0,5$, $1,0$ und $2,0\text{ M.-%/cem}$ Chlorid in Form von NaCl maximal $0,40\text{ M.-%/cem}$ chemisch binden kann. Untersuchungen mit CaCl_2 zeigten allerdings, dass mit zunehmender Chlordikonzentration der Lösung auch die Menge des gebundenen Chlorids proportional bis zu $1,30\text{ M.-%}$ ansteigt [55, 57].

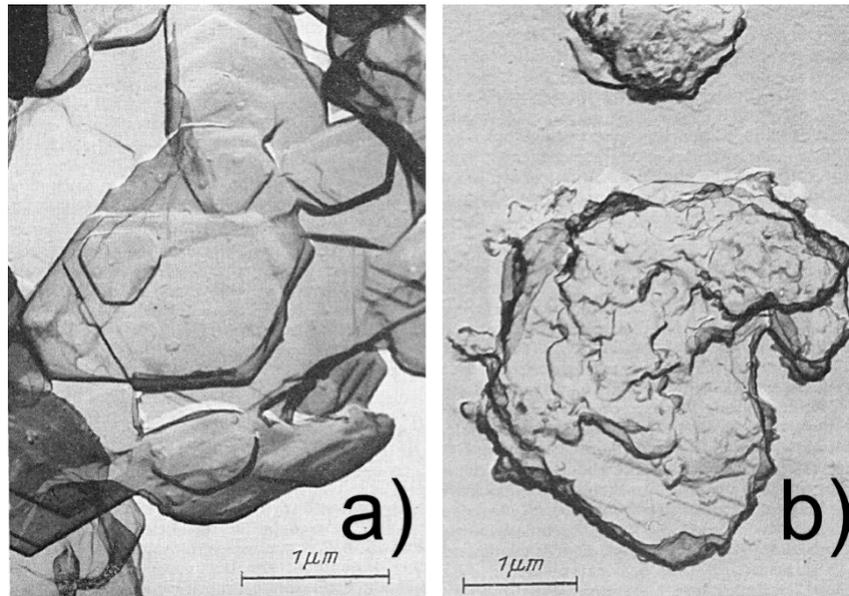


Abbildung 8: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Friedel'schem Salz vor (a) und nach (b) CO₂-Einwirkung und Zersetzung unter Abgabe von Chlorid (aus [29])

Experimente zum externen Chlorideintrag zeigen, dass zwischen 40 und 60 % des eingetragenen Chlorids gebunden werden können. ARYA ET. AL [55] stellten bei einer 28-tägigen Beaufschlagung von Zementsteinprobekörpern mit einer 0,56 molaren NaCl-Lösung eine Chloridbindung zwischen 0,80 und 1,07 M.-%/cem fest. Die vergleichsweise erhöhten Chloridbindekapazitäten sind nicht allein auf die chemische Bindung des Chlorids zurückzuführen. Vielmehr hat bei der externen Einwirkung von Chlorid die Adsorption der Cl⁻ Ionen an der Oberfläche der CSH-Phasen einen verstärkten Einfluss [58, 59]. Allgemein halten YUAN ET. AL in einem Review fest [60], dass die Chloridbindung umso höher ausfällt, je höher die Chloridkonzentration der zugeführten Lösung ist, bis ein Zementart abhängiges Maximum erreicht ist. Die Chloridbindekapazität eines Zementes hat einen wesentlichen Einfluss auf den Chlorideintrag. Es liegt die Vermutung nahe, dass die Bestimmung freier Chloridionen bei der Zustandsermittlung und Lebensdauerermittlung von potentiell gefährdeten Bauwerken aussagekräftiger ist, als die Bestimmung des Gesamtchloridgehaltes. Jedoch ist nicht davon auszugehen, dass die Bindungen von Chlorid dauerhaft und irreversibel sind. Adsorptiv gebundene Chloridionen können bspw. durch eine verstärkte Einwirkung von Wasser wieder freigesetzt werden. Die Einwirkung von CO₂ bewirkt eine vollständige Zersetzung von Friedel'schem Salz unter Freigabe der Chloridionen und Bildung von Calciumcarbonat [29] (vgl. Abbildung 8).

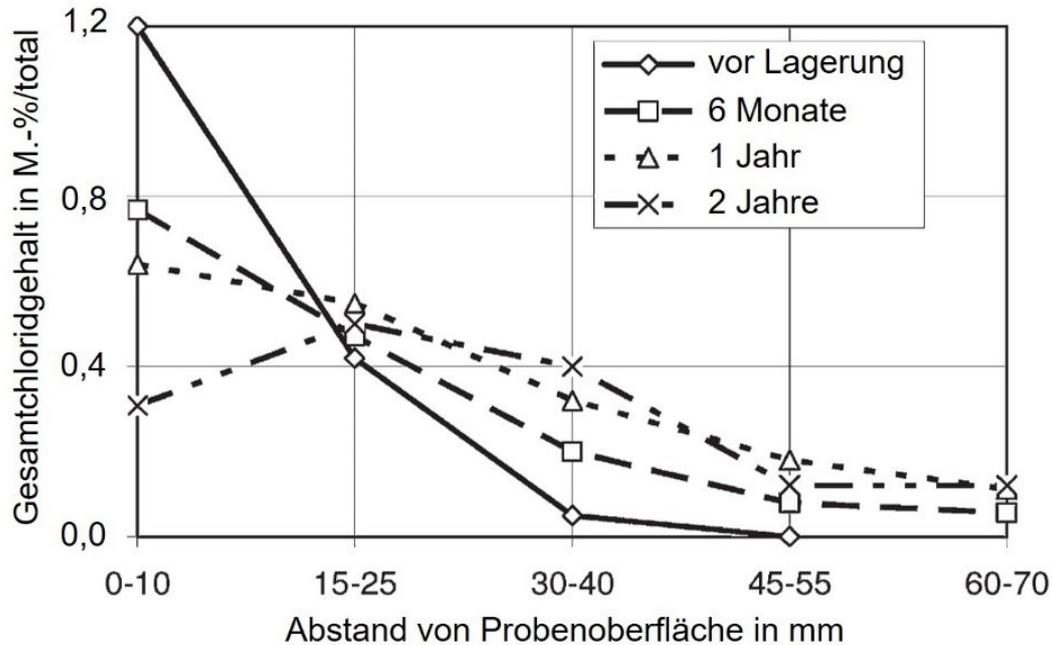


Abbildung 9: Veränderung der Chloridverteilung infolge Karbonatisierung der oberflächennahen Bereiche nach [61]

SURYAVANASHI UND SWAMY [62] stellten in Laborversuchen an Betonen mit unterschiedlichen verwendeten Zusatzstoffen heraus, dass die Stabilität von Friedel'schem Salz unter Einwirkung einer Karbonatisierung und dem damit verbundenen Abfall des pH-Wertes stark abnimmt. TRITTHART untersuchte in [61] den Einfluss der Karbonatisierung auf die Chloridbindung anhand von Auslagerungsversuchen von Zementsteinblöcken ($260 \times 190 \times 180 \text{ mm}^2$). Nach einer 161-tägigen Expositionszeit mit einer 3 %-igen Chloridlösung wurden die Probekörper 6, 12 und 24 Monate ausgelagert. Die dazugehörigen Chloridprofile sind in Abbildung 9 dargestellt. Die Chloridkonzentration im oberflächennahen Bereich nimmt mit zunehmender Auslagerungsdauer ab und in den inneren Probenschichten zu. TRITTHART führt dies auf die Lösung der gebundenen Chloride aus den Hydratphasen durch eine Karbonatisierung der Probenoberflächen zurück. Eine Karbonatisierung führt durch die Zersetzung des Friedel'schen Salzes zu einer Reduzierung der Chloridbindekapazität von Zementen und unter den genannten Umständen zu einer Erhöhung des Chloridgehaltes in tieferen Bereichen des Betons [63-65].

2.2 Quantifizierung von Chlorid in Beton

Zur Quantifizierung von Chlorid in Beton können sowohl elektrochemische als auch spektroskopische Verfahren eingesetzt werden. Elektrochemische Methoden bestechen durch ihre vergleichsweise einfachen und kostengünstigen Aufbauten. Für die Analyse werden üblicherweise die Chloride zuvor über einen Wasser- oder Säureaufschluss aus dem Probenmaterial gelöst. Die anschließende quantitative Analyse des Chlorids erfolgt an der Aufschlusslösung. Die Quantifizierung des wasserlöslichen Chloridgehaltes wird bspw. für Untersuchungen der Chloridbindekapazitäten von Zementen eingesetzt [66]. In diesem Kontext wird die Porenlösung von Zementsteinproben ausgepresst, der freie Chloridgehalt quantifiziert und Rückschluss auf das gebundene Chlorid im Zementstein gezogen [54, 58, 67]. Die Extraktion der Porenlösung über eine Presse stößt bei Mörtel und Beton, aufgrund der enthaltenen Gesteinskörnung, allerdings an Grenzen [54]. Sowohl beim Auspressen der Porenlösung als auch beim Wasseraufschluss wird nur der freie bzw. wasserlösliche Anteil der enthaltenen Chloride im Probenmaterial erfasst. Da dieser Bezug nicht die gesamte Korrosionsgefährdung abbildet [22], wird das Chlorid in der Praxis über einen Säureaufschluss extrahiert [37, 68].

Mit Ausnahme der Photometrie erfolgt die Analyse bei spektroskopischen Verfahren direkt am Probenmaterial. Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) stellt dabei eines der ältesten und am häufigsten eingesetzten spektroskopischen Analyseverfahren für zementgebundene Baustoffe dar [69]. Für die Quantifizierung von Chlorid und anderen im Zement enthaltenen Analyten, wird die RFA als Alternativverfahren in der DIN EN 196-1 [70] aufgeführt. Neuere Verfahren können zwar auch eingesetzt werden, sind aber „[...] *gegen Referenzverfahren oder gegen international anerkannte Referenzmaterialien zu kalibrieren, um ihre Gleichwertigkeit nachzuweisen*“ [70]. Aufgrund der rasanten technischen Entwicklung in den letzten Jahrzehnten, sind eine Vielzahl von elektromagnetischen Verfahren entwickelt worden, die potentiell für die Quantifizierung von Chlorid in Beton eingesetzt werden können. Neben LIBS sind diesbezüglich, Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy (LA-ICP-MS) [71-73], mikro-RFA [74, 75] oder Electron Probe Microanalyser (EPMA) [76] zu erwähnen. Mit den genannten Verfahren können zweidimensionale Elementverteilungen an Probenoberflächen erfasst werden. Aufgrund der vergleichsweise komplexeren Technik sind solche Geräte zwar kostenintensiver in der Beschaffung, eröffnen allerdings durch orts aufgelöste Multielementanalysen in kurzer Zeit neue Möglichkeiten in Forschung und Praxis. Nachfolgend wird auf die verschiedenen Verfahren zur Quantifizierung

von Chlorid in Beton und ihre Genauigkeit näher eingegangen.

2.2.1 Konventionelle Analyseverfahren

Unter konventionelle Analyseverfahren werden hier Verfahren behandelt, die in Regelwerken aufgeführt werden. Eine Übersicht häufig verwendeter Regelwerke für die Bestimmung des Gesamtchloridgehaltes in Beton kann der Tabelle 2 entnommen werden. Die American Society for Testing and Materials (ASTM) regelt neben der Bestimmung des säurelöslichen Chloridgehalts [77] auch die Bestimmung von wasserlöslichen Chloriden in Mörtel und Beton [78]. Zur Bestimmung des Gesamtchloridgehaltes wird das Chlorid über einen Säureaufschluss mit verdünnter Salpetersäure aus dem zuvor gebrochen und gemahlene Probenmaterial extrahiert. Um die vollständige Korrosionsgefährdung von Stahlbetonbauteilen durch extern zugeführtes Chlorid zu erfassen, wird im Heft 401 des DAfStb sowie in der DIN EN 14629 ausschließlich der Säureaufschluss beschrieben. Aufgrund dessen wird nachfolgend nur auf die Genauigkeit von Methoden eingegangen, die das Ziel verfolgen, den gesamten bzw. säurelöslichen Chloridgehalt von Beton zu quantifizieren.

Tabelle 2: Standardisierte Verfahren für die Bestimmung von Chlorid in Beton

Verfahren	Regelwerk
Potentiometrische Titration Direktpotentiometrie Photometrie	Heft 401 des DAfStb: „Anleitung zur Bestimmung des Chloridgehaltes von Beton“ [37]
Volhard Titration Potentiometrische Titration	DIN EN 14629: „Bestimmung des Chloridgehaltes in Festbeton“ [68]
Potentiometrische Titration	ASTM C1152/C1152M-04: „Acid-soluble chloride in mortar and concrete“ [77]

BERMAN beschäftigte sich in [79] ausführlich mit der Genauigkeit der potentiometrischen Titration. Für die Chloridanalyse wurden Proben, basierend auf Portlandzement mit w/z-Werten von 0,4 und 0,5, hergestellt sowie CaCl_2 direkt im Zugabewasser gelöst. Insgesamt wurden 48 Proben in einem Konzentrationsbereich von 0,8 bis 2,0 M.-%/cem hergestellt. Um den Chloridgehalt auf den “trockenen“ Zementanteil zu beziehen, wurden die Analysewerte über die Ermittlung des Glühverlustes bei 950 °C korrigiert. Infolge dessen konnte der Wassergehalt der Zementsteinproben berücksichtigt werden. Die Analysewerte wurden mit den berechneten Chloridgehalten verglichen. Die relative Abweichung aller durchgeführten Chloridanalysen betrug $\pm 2,8\%$. Absolut betrachtet, entspricht dies einer mittleren Abweichung von $\pm 0,04$ M.-%/cem. Neben der potentiometrischen Titration, bei der der Chloridgehalt anhand

der Potentialänderung infolge einer sukzessiven Zugabe einer schwachkonzentrierten Silbernitratlösung (z.B. 0,02 molare AgNO_3 -Lösung) bestimmt wird, beschreibt BERMAN auch die Direktpotentiometrie, bei der eine chloridionensensitive Elektrode vor der Analyse gegen Referenzlösungen kalibriert wird und somit eine direkte Quantifizierung erfolgen kann. Die Gegenüberstellung der Analysewerte beider Verfahren zeigt eine ähnlich einzustufende Genauigkeit. Das Vorgehen bei der Kalibrierung und der Analyse mit einer ionensensitiven Elektrode ($\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{AgCl}$) wird von DORNER ET. AL in [80] beschrieben. In chloridhaltigen Lösung wurde für die Direktpotentiometrie eine Präzision von $\pm 0,005 \text{ M.-%}$ ermittelt, was nach DORNER ET. AL vergleichbar mit der potentiometrischen Titration ist. Allerdings wurden bei dem Säureaufschluss nur etwa 90 % der in den untersuchten Betonprobekörpern befindlichen Chloride in Lösung gebracht und dadurch der Gesamtchloridgehalt systematisch um ca. 10 % unterschätzt. Die Photometrie bildet unter den konventionell gebräuchlichen, quantitativen Verfahren eine Ausnahme, da die Chloridbestimmung an einer Indikatorlösung mittels Absorptionsmessung von monochromatischem Licht erfolgt. Nach DORNER ET. AL [81] bilden sich durch die Zugabe von eisensalzhaltiger Quecksilber(II)thiocyanatlösung in der chloridhaltigen Analyselösung Chloro-komplexe des Quecksilbers:



Die bei der Reaktion freigesetzten Thiocyanate reagieren mit den Eisen(III)-Ionen zu Eisen(III)thiocyanat, was zu einer konzentrationsabhängigen orangeroten Verfärbung der Analyselösung führt:



Die Menge der gebildeten Thiocyanatkomplexe des Eisens wird anhand der Absorption von monochromatischem Licht bei der Wellenlänge 470 nm quantifiziert, wodurch auf die Chloridkonzentration in der Analyselösung geschlossen werden kann. Für die quantitative Analyse muss das Photometer gegen Referenzlösungen mit bekannten Chloridkonzentration kalibriert werden. Bei Messungen direkt an Analyselösungen erzielten DORNER ET. AL eine mit der potentiometrischen Titration vergleichbare Genauigkeit [81]. Nach Heft 401 des DAfStb kann mit allen beschriebenen Analyseverfahren (potentiometrische Titration, Direktpotentiometrie und Photometrie) eine Genauigkeit von $0,40 \pm 0,06 \text{ M.-%/cem}$ ($\pm 15 \%$) bzw. $0,06 \pm 0,01 \text{ M.-%/Beton}$ ($\pm 17 \%$) erreicht werden. Dabei können mit dem beschriebenen Aufschlussverfahren mit heißer, 3 molarer Salpetersäure in etwa 95 % der Chloride erfasst werden.

In [82] vergleichen DHIR ET. AL verschiedene Verfahren zur Quantifizierung von Chlorid in Beton (vgl. Tabelle 3). Neben der Direktpotentiometrie wurden die Volhard Titration und die RFA als Analyseverfahren eingesetzt. Insgesamt wurden 7 Betonwürfel im Konzentrationsbereich von 0,10 bis 2,00 M.-%/cem hergestellt und untersucht. Nach 28 Tagen Lagerung bei 20 °C und 95 % relativer Luftfeuchte wurden die Proben gebrochen und anschließend bis zu einer Korngröße von 150 µm gemahlen. Für die RFA Messungen wurden Pulverpresslinge hergestellt. Für die beiden anderen Verfahren wurde das Chlorid vor der Analyse über einen Säureaufschluss aus dem feinen Pulver extrahiert. Da die Probenzusammensetzung bekannt war, konnten die auf die Gesamtmasse bezogenen Analysewerte auf den Zementgehalt umgerechnet werden. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 3 dargestellt. Die beiden Verfahren, bei denen das Chlorid zuvor über einen Säureaufschluss extrahiert wurde, unterschätzen den Chloridgehalt systematisch um ca. 11-12 %. Dabei zeigt sich, dass der relative Fehler bei geringeren Konzentrationen größer ausgeprägt ist, als bei höheren Konzentrationen. Absolut betrachtet, nehmen die Abweichungen allerdings von 0,02 – 0,12 M.-% zu. Um Missverständnisse zu vermeiden, sind deshalb bei der Fehlerbetrachtung stets die relativen und absoluten Abweichungen, inklusive des betrachteten Konzentrationsbereiches anzugeben. Die systematische Unterschätzung der Chloridgehalte werden von DHIR ET. AL auf die stark gebundenen Chloride in den Hydratphasen zurückgeführt, die beim Säureaufschluss nicht gelöst werden konnten. Im Gegensatz zu einem Chlorideintrag in schon erhärtetem Beton, bei dem die Chloride hauptsächlich an der Oberfläche der Hydratphasen adsorbiert werden, werden Chloride, die direkt bei der Herstellung zugegeben werden im Friedel'schen Salz stärker gebunden. Bei der Probenpräparation für die Analyse mit der RFA wurde hingegen kein Aufschluss benötigt. Infolge dessen wurden nahezu alle in der Probe enthaltenen Chloride erfasst.

Tabelle 3: Vergleich von Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Gesamtchloridgehaltes aus [82]

C _{Cl} M.-%/cem	Verfahren					
	Volhard Titration ^b		Direktpotentiometrie ^b		RFA ^c	
	M.-%/cem	% ^a	M.-%/cem	% ^a	M.-%/cem	% ^a
0,10	0,08	80	0,08	82	0,09	97
0,25	0,21	84	0,21	85	0,24	98
0,50	0,43	86	0,44	88	0,49	98
0,75	0,65	86	0,67	89	0,72	97
1,00	0,89	89	0,91	91	0,98	98
1,50	1,38	92	1,40	93	1,48	99
2,00	1,88	94	1,90	95	2,02	101
Mittlere Abweichung		-12%		-11%		-2%

^a Wiederfindungsrate (siehe Gleichung 17), ^b Extraktion der Chloride mit Säureaufschluss, ^c kein Aufschluss notwendig

2.2 Quantifizierung von Chlorid in Beton

Alle gezeigten Analysen und Betrachtungen zu Genauigkeiten wurden an Proben durchgeführt, bei denen die Zusammensetzung bekannt war oder sie wurden direkt an Zementsteinproben durchgeführt. Der Wassergehalt wird üblicherweise durch darrtrocknen der Proben bei 105 °C reduziert. Der komplette Wassergehalt des Probenmaterials kann, wie bspw. bei BERMAN [79], über den Glühverlust bestimmt werden. Durch das Glühen wird auch das gebundene Wasser aus den Hydratphasen evaporiert. Über Einwaagen und Masseverluste kann dann auf den Wassergehalt der Probe geschlossen werden. Ist der Zementgehalt der zu untersuchenden Betonprobe nicht bekannt, kann dieser über die Bestimmung des unlöslichen Anteils (SiO_2 Gesteinskörnung) nach DIN 52170 Teil 1-4 ermittelt werden. Ein entsprechender Verweis ist auch im Heft 401 des DAfStb vermerkt. Ist allerdings CaCO_3 haltige Gesteinskörnung im Beton enthalten, wird diese beim Säureaufschluss ebenfalls gelöst und der Zementgehalt ggf. signifikant überschätzt. Ist die Betonzusammensetzung nicht bekannt und der Zementgehalt nicht über ein geeignetes Verfahren bestimmbar, kann der Gehalt nach DIN EN 14629 auch abgeschätzt werden.

Als Beispiel, und auch häufig in der Praxis angewandt, wird ein Zementgehalt von 350 kg/m^3 und eine Betonrohddichte von 2400 kg/m^3 aufgeführt. Das entspricht einem universellen Zementgehalt von 14,6 M.-%. Die ungleichmäßige Verteilung der Mengenanteile in Abhängigkeit der Tiefenlage, wie bspw. in Abbildung 5 veranschaulicht, kann dadurch nicht berücksichtigt werden. Der theoretische Fehler, der bei möglichen Abweichungen zum tatsächlich vorliegenden Zementgehalt auftreten kann, ist in Abbildung 10 dargestellt. In der Darstellung wird angenommen, dass die Analysewerte bei der Bestimmung des Chloridgehaltes mit der in der DIN EN 14629 aufgeführten Beispielzusammensetzung eines "Normalbetons" umgerechnet werden. Vereinfachend wurde weiterhin angenommen, dass sich die Rohddichte des Betons mit 2400 kg/m^3 nicht ändert. Dem Diagramm kann entnommen werden, dass bei einer Abweichung um -50 kg/m^3 zum tatsächlichen Zementgehalt ($300 \text{ kg/m}^3 \rightarrow$ Mindestzementgehalt für XD1 und XD2), der Chloridgehalt bezogen auf den Zement um 15 % unterschätzt wird. Bei zementreichen Betonen mit Zementgehalten von 400 kg/m^3 wird auf diese Weise der Chloridgehalt um ca. 12,5 % überschätzt.

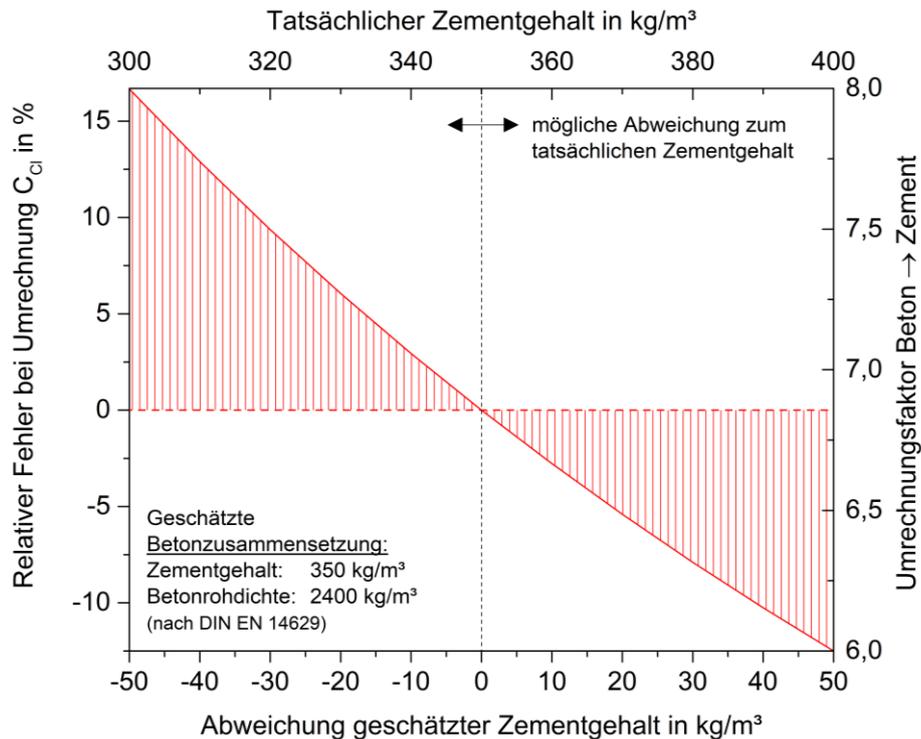


Abbildung 10: Fehlerbetrachtung zur Abschätzung der Betonzusammensetzung bei der Umrechnung der betonbezogenen Analysewerte auf den Zementgehalt

Berücksichtigt man zusätzlich, dass die Probenzusammensetzung infolge der Probennahme mit Bohrlochdurchmessern zwischen 20 und 40 mm bzw. Bohrkerndurchmessern von 50 mm selbst bei bekannter Betonzusammensetzung stark streuen kann, ist mit einer größeren Unsicherheit der zementbezogenen Chloridgehalte zu rechnen, als es im Heft 401 des DAfStb angegeben ist, vgl. [83]. Wird die relative Abweichung bei der Chloridbestimmung in Beton aus Heft 401 des DAfStb zugrunde gelegt ($\pm 17\%$) und mögliche systematische Fehler aus der vorigen Betrachtung bei der Umrechnung von Beton zu Zement berücksichtigt, sind für Einzelwerte relative Abweichung bis zu 32% möglich.

2.2.2 Ringversuche

Um eine möglichst vergleichbare Qualität bei der Quantifizierung von Chlorid in Beton zu gewährleisten, werden regelmäßig Ringversuche durchgeführt. Diese bilden wie bspw. bei den Ringanalysen von DÖRNER [84] oder HUNKELER ET. AL [85] oftmals auch die Grundlage für die Standardisierung der verwendeten Analysemethoden. Anhand der Ergebnisse können mögliche Fehlerquellen identifiziert und korrigiert werden, bevor ein Regelwerk publiziert wird. Eine Reihe von Ringversuchen wurde auch veröffentlicht, auf die folgend eingegangen wird. Um die Ergebnisse zu vergleichen, wurden alle Daten einheitlich ausgewertet (vgl. Tabelle 4).

2.2 Quantifizierung von Chlorid in Beton

Für den jeweiligen Ringversuch ergibt sich die Verfahrensstandardabweichung zu:

$$s_{x_0} = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (x_i - \hat{x}_i)^2} \quad (15)$$

mit s_{x_0} der Verfahrensstandardabweichung (M.-%), n der Anzahl der Chloridbestimmungen, x_i dem tatsächlichen Chloridgehalt bzw. Sollwert (M.-%) und \hat{x}_i dem analytisch ermittelten Chloridgehalt bzw. Analysewert.

Die relative Standardabweichung des Verfahrens, oder auch Verfahrensvariationskoeffizient, ergibt sich durch den Bezug zum Mittelwert der Sollwerte:

$$V_{x_0} = \frac{s_{x_0}}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (16)$$

Mit V_{x_0} der relativen Standardabweichung des Verfahrens (%) und \bar{x} dem Mittelwert der tatsächlichen Chloridgehalte bzw. Sollwerte.

Zusätzlich wurden die mittleren Wiederfindungsraten (WFR) für die im Ringversuch getätigten Analysen bestimmt:

$$\overline{\text{WFR}} = \frac{1}{n} \sum_{n=1}^n \left(\frac{\hat{x}_i}{x_i} \cdot 100 \right) \quad (17)$$

Die Ergebnisse der sieben Ringversuche sind sowohl in der Tabelle 4 als auch in Abbildung 11 dargestellt. Der Ringversuch von HUNKELER ET.AL [85] wurde in zwei Stufen durchgeführt. In der ersten Stufe mussten die Labore Betonproben nach ihrer internen Standardarbeitsanweisung analysieren. Im Rahmen der zweiten Stufe wurden für die Analysen Vorgaben gemacht. Alle Analysewerte mussten auf den Zementgehalt bezogen angegeben werden, wobei in dem Bericht nicht weiter auf die Umrechnung von Beton auf Zement eingegangen wird. Die Proben wurden hinsichtlich der verwendeten Zementart (CEM I, CEM II/A-L, CEM III/C und CEM II/A-D), dem w/z-Wert (0,4, 0,5 und 0,6), dem verwendeten Salz (NaCl und CaCl₂) und dem Chloridgehalt variiert. Die höheren Abweichungen in der ersten Stufe des Ringversuches resultieren vor allem durch unzureichende Aufschlüsse mit Heißwasser, bei denen nur ca. 65 % der Chloride extrahiert werden konnten (bei Säureaufschluss ca. 90 %). In der zweiten Stufe wurden sowohl für den Säureaufschluss als auch für den Heißwasseraufschluss Vorgaben gemacht (bspw. Säuremenge bzw. -konzentration oder Temperatur beim Heißwasseraufschluss), die zu einer Reduzierung der Unsicherheiten

fürten. Beim Heißwasseraufschluss wurden danach ca. 88 % und beim Säureaufschluss ca. 95 % der Chloride aus dem Probenmaterial gelöst. In dem Forschungsbericht von HUNKELER ET. AL [85] wird abschließend auch auf die Ringversuche von ELSENER [86], MARTIN [87] und DORNER [84] eingegangen. Bei allen Ringversuchen wurden die Analysewerte bezogen auf den Beton angegeben. Die ermittelten absoluten und relativen Standardabweichungen bei DORNER und ELSENER sind vergleichbar, wohingegen die Unsicherheit der Analyseergebnisse mit $\pm 34\%$ beim Ringversuch von MARTIN deutlich höher ausfällt.

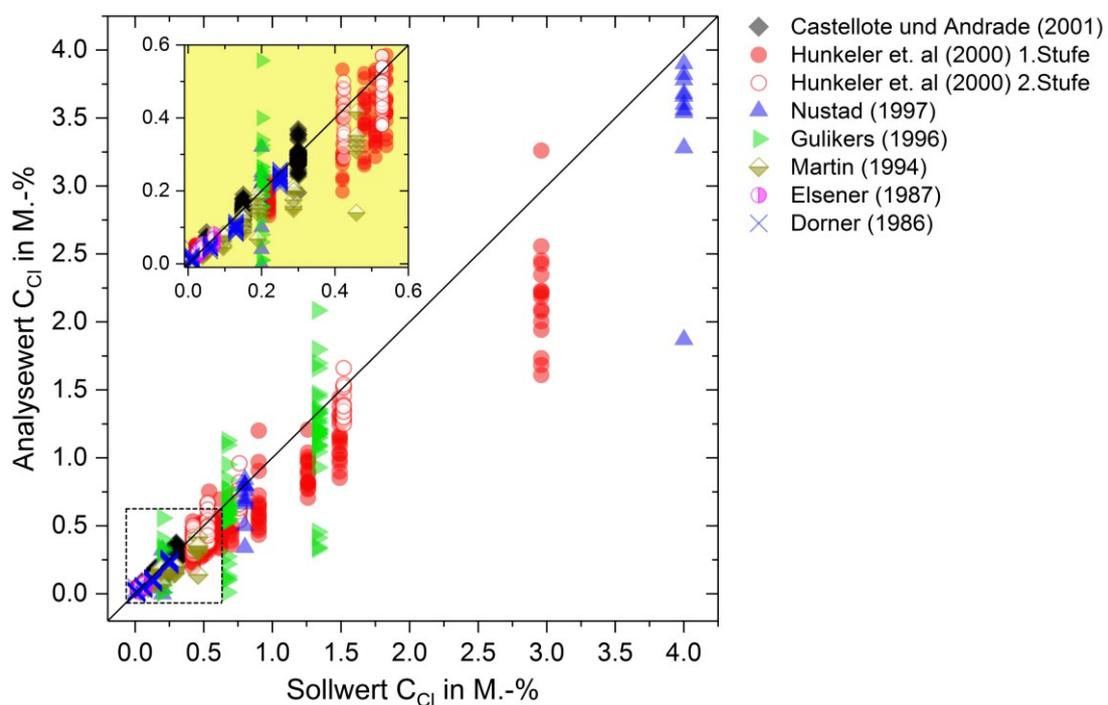


Abbildung 11: Vergleich publizierter Ringversuche zur Bestimmung des Gesamtchloridgehaltes in Beton

Der größte publizierte Ringversuch wurde von CASTELLOTE UND ANDRADE [88] mit 30 teilnehmenden Laboren durchgeführt. Untersucht wurden 3 Betonproben identischer Zusammensetzung und variierenden Chloridgehalten von 0,05, 0,15 und 0,30 M.-%/Beton. Die erzielte Verfahrensstandardabweichung von $\pm 0,02$ M.-%, stimmt mit der von DORNER aus dem Jahr 1986 überein. Allerdings wurden in dem Ringversuch beim Säureaufschluss nahezu alle Chloride gelöst. Die relative Standardabweichung ist sowohl mit der von DORNER als auch der von HUNKELER ET. AL vergleichbar. Das lässt darauf schließen, dass beim Ringversuch von HUNKELER ET. AL die Betonzusammensetzungen bekannt waren, oder durch die Verwendung einer Standardrezeptur keine signifikanten Fehler bei der Umrechnung von Beton zu Zement

2.2 Quantifizierung von Chlorid in Beton

gemacht wurden. Die Vermutung liegt nahe, da bei den beiden Ringversuchen von NUSTAD [89] und GULIKERS ET. AL [90, 91] die Standardabweichungen deutlich zunehmen.

Tabelle 4: Übersicht der publizierten Ringversuche zur Bestimmung von Chlorid in Beton

Ringversuch	Jahr	Variation Proben	Verfahren	Betrachteter Bereich	Bezug	Verfahrensstandardabweichung		Wiederfindungsrate
				C_{Cl}		s_{x0} M.-%	V_{x0} %	WFR %
Castellote und Andrade [88] (30 Labore)	2001	C_{Cl} (NaCl)	Pot. Titration Volhard Titration Direktpotentiometrie Photometrie	0,05 – 0,30 (3 Proben) $\bar{x} = 0,17$	Beton	$\pm 0,02$	± 12	102
Hunkeler et. al 1.Stufe [85] (17 Labore)	2000	C_{Cl} (NaCl) Zementart (inkl. PCC) w/z-Wert	Pot. Titration Mercurim. Titration Photometrie Direktpotentiometrie Ionenchromatographie RFA	0,02 – 2,96 (12 Proben) $\bar{x} = 0,84$	Zement	$\pm 0,24$	± 28	87
Hunkeler et. al 2.Stufe [85] (16 Labore)	2000	C_{Cl} (NaCl, $CaCl_2$)	Pot. Titration Mercurim. Titration Photometrie Direktpotentiometrie Ionenchromatographie	0,42 – 1,52 (5 Proben) $\bar{x} = 0,75$	Zement	$\pm 0,11$	± 14	93
Nustad [89] (5 Labore)	1997	C_{Cl}	Volhard Titration Direktpotentiometrie	0,20 – 4,00 (3 Proben) $\bar{x} = 1,67$	Zement	$\pm 0,35$	± 21	87
Gulikers et. al [90] (17 Labore)	1995	C_{Cl} Zementart	Pot. Titration Volhard Titration Titration nach Mohr Direktpotentiometrie Photometrie	0,20 – 1,33 (6 Proben) $\bar{x} = 0,73$	Zement	$\pm 0,25$	± 34	95
Martin [87] ^a (6 Labore)	1994	C_{Cl}	k.A.	0,04 – 0,46 (6 Proben) $\bar{x} = 0,20$	Beton	$\pm 0,07$	± 34	72
Elsener [86] ^a (7 Labore)	1987	C_{Cl}	k.A.	0,03 – 0,07 (3 Proben) $\bar{x} = 0,05$	Beton	$\pm 0,01$	± 19	103
Dorner [84] ^a (20 Labore)	1986	C_{Cl} Zementart	Pot. Titration Direktpotentiometrie	0,01 – 0,25 (7 Proben) $\bar{x} = 0,12$	Beton	$\pm 0,02$	± 16	91

^a Daten aus HUNKELER ET. AL [85]

In dem Ringversuch von GULIKERS ET. AL. mussten die Labore zusätzlich zum Chloridgehalt den Zementgehalt quantifizieren. Demnach ist in diesem Ringversuch zusätzlich die Unsicherheit aus der Zementgehaltbestimmung enthalten. Von den 17 Laboren haben fünf der teilnehmenden Labore bei der Bestimmung des zementbezogenen Chloridgehaltes eine mittlere relative Abweichung von $\pm 10\%$ erreicht. Weitere sieben Labore erzielten noch Abweichungen zwischen $\pm 10\%$ und $\pm 20\%$. Die übrigen fünf Labore bestimmten die Chloridgehalte mit größeren Abweichungen. Die Ergebnisse der Ringversuche zeigen, dass bei der Bestimmung des Gesamtchloridgehaltes mit konventionellen Methoden mit Abweichungen zwischen $\pm 10\%$ und $\pm 20\%$ zu rechnen ist. Dies kann in den meisten Fällen auf die unvollständige Extraktion

von Chlorid aus dem Probenmaterial zurückgeführt werden. Größere Abweichungen resultieren nach HUNKELER ET. AL [85] vor allem aus der Art der Eichung und Kalibrierung der Analysemethoden oder der zum Teil mangelhaften Routine des Laborpersonals. Kaum berücksichtigt wurde die Fehlerquelle des Umrechnens der Analysewerte auf den Zementgehalt. Ist die Zusammensetzung des Probenmaterials bekannt, so ist der zu erwartende Fehler (bei ausreichender Probenmenge und einer homogenen Chloridverteilung) ausreichend klein. Allerdings trifft dies in der Praxis äußerst selten zu. Wird der Zementgehalt über die Quantifizierung des unlöslichen Anteils ermittelt, sind die daraus resultierenden, zusätzlichen Unsicherheiten zu berücksichtigen.

2.2.3 Spektroskopische Methoden

Die wohl bekanntesten spektroskopischen Methoden im Bauwesen sind die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und die Röntgendiffraktometrie (XRD). Die XRD wird für die Analyse von Kristallgitterstrukturen bspw. für die Phasenanalyse von hydratisierten Zementen eingesetzt. Anhand der Beugung der Röntgenstrahlung, die durch die Kristallgitterstruktur des Probenmaterials hervorgerufen werden, können bspw. Rückschlüsse auf die ausgebildeten Phasen des hydratisierten Zementes geschlossen werden. Bei der Elementanalytik mit der RFA wird hingegen die Röntgenstrahlung für die Anregung des Probenmaterials eingesetzt. Durch kurzwellige Röntgenstrahlung werden Elektronen der inneren Schalen des Atoms herausgeschlagen, woraufhin Elektronen von höheren Energieniveaus auf die innere Schale zurückfallen und elementspezifische Strahlung freisetzen [92]. Da die Anregung von elementspezifischer Strahlung von der Gitterstruktur des untersuchten Probenmaterials abhängt, ist leicht verständlich, dass eine Änderung der Gitterstruktur einen signifikanten Einfluss auf die detektierten Signale haben kann. Diese Problematik betrifft nicht allein die RFA, vielmehr ist der Einfluss variierender Probenzusammensetzungen bei allen analytischen Methoden zu prüfen.

In der analytischen Chemie und folglich auch in der Spektroskopie wird die Oberfläche bzw. das Volumen, in dem die spektroskopische Analyse stattfindet, als Matrix bezeichnet. Die chemische Zusammensetzung und andere Eigenschaften des Probenmaterials, wie bspw. die Kristallgitterstruktur, Absorptionseigenschaften, Reflektivität oder schlicht die Oberflächenbeschaffenheit, können in Abhängigkeit der Anregungsquelle einen signifikanten Einfluss auf Anregungsprozesse von Atomen und Ionen haben. Beeinflussen Probenbestandteile und/oder Probenstruktur die Messung des Analyten, wird dies allgemein als

Matrixeffekt bezeichnet. In den ungünstigsten Fällen wirken sich schon kleinste Veränderungen der Probenzusammensetzung, trotz gleichbleibendem Analytgehalt, auf das gemessene Signal aus. Aus diesem Grund werden nach Möglichkeit für die Kalibrierung Proben verwendet, bei der die interessierenden Elemente in der gleichen Matrix vorliegen, wie in der zu untersuchenden Probe.

RICHARTZ fasst die möglichen Einflussgrößen der Matrix bei der Elementanalyse von Zementen mit der RFA in [69] zusammen. Die gemessene Intensität der charakteristischen Strahlung hängt neben der Konzentration des Elements von der Korngröße und der Dichte der Analyseprobe, dem Bindungszustand des Elements sowie der Absorption der Röntgenstrahlung in die Probe und infolgedessen von der chemischen Zusammensetzung der Analyseprobe (Interelementeffekt) ab. Um die Matrixeffekte bei der Analytik zu berücksichtigen, kann den Pulverproben in einem Schmelzaufschluss bei 1200 °C ein interner Standard in Form von Lithiumtetraborat ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) oder Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) hinzugefügt werden. Durch die Zumischung eines Fremdelements in konstanter Konzentration können die Intensitäten des zu quantifizierenden Elementes mit dem zugegebenen Standardelement korreliert werden.

Bei der Chloridanalyse an Betonmehlproben wird das RFA System üblicherweise mit dem gleichen Probenmaterial kalibriert, aus dem die Analyseprobe besteht. Um das RFA-System zu kalibrieren, mischten LUKAS UND HARTL in [93] den aus dem zu untersuchenden Beton entnommenen Bohrmehl nachträglich definierte Mengen von Chlorid zu. Das entnommene Bohrmehl für die Kalibrier- und Analyseproben wurde vor der Messung "analysefein" gemahlen und bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Im Vergleich zu nasschemischen Untersuchungen wurde in einem Konzentrationsbereich von 0,06 – 0,20 M.-% eine Standardabweichung von $\pm 0,01$ M.-%/Beton ($\pm 6,8$ %) erzielt. GOULD UND HEALY bereiteten in [94] die Proben vor der Chloridquantifizierung mit der RFA mit Borax als internen Standard auf. So können auch Chloridgehalte an Bohrmehlen mit unbekannter Zusammensetzung bestimmt werden. Für die Analyse wurde die Chlor $K\alpha$ Linie bei der Wellenlänge $\lambda = 4,729 \text{ \AA}$ (0,4729 nm) verwendet und Abweichungen von $\pm 0,03$ M.-%/Beton erzielt. STANJEK UND DORNER beschäftigten sich in [95] ausführlich mit verschiedenen Präparationsverfahren von Betonmehl für die Chloridanalyse mit der RFA. So stellten sie eingangs fest, dass es infolge des Vakuums in der Messkammer schon nach wenigen Minuten zu Transportprozessen innerhalb von Presstabletten kommen kann. Die Druckunterschiede in Messkammer und innerhalb der Presstabletten führten zu einem Transport des Chlorids zur Probenoberfläche und infolge dessen zu einer Überschätzung des tatsächlichen

Chloridgehaltes. Schmelztabletten zeigten diesen Effekt allerdings nicht. Bei Untersuchungen zum Temperatureinfluss bei der Schmelze wurde festgestellt, dass mit steigender Temperatur und Zeit der Chloridgehalt der Tabletten sank. Bei 980 °C traten die Verluste nach 7 min und bei 1080 °C schon nach 4 min auf. Demgegenüber wurde bei 980 °C nach etwa 4 min eine Schmelze erreicht und bei 1080 °C nach etwa 3 min. Der abschließende Vergleich mit der potentiometrischen Titration zeigt, dass die Analysewerte der RFA systematisch um etwa - 50 ppm abweichen. Ein plausibler Grund für die Abweichung konnte nicht identifiziert werden. Die Ergebnisse stehen zudem im Widerspruch zu denen von DHIRET. AL [82], bei denen mit der RFA im Vergleich zur Volhard Titration bzw. Direktpotentiometrie systematisch höhere Chloridkonzentrationen ermittelt wurden (vgl. Tabelle 3). Das scheint auch plausibel, da beim Säureaufschluss üblicherweise nicht alle Chloride aus dem Probenmaterial gelöst werden, wohingegen mit der RFA der gesamte Chloridgehalt erfasst wird. Die Ergebnisse zeigen, dass, unter Voraussetzung einer geeigneten Probenvorbereitung, mit der RFA hohe Genauigkeiten bei der Quantifizierung von Chlorid in Bohrmehl erreicht werden. Allerdings wird ebenfalls deutlich, dass durch unbekannte Probenzusammensetzungen systematische Fehler in der Analyse auftreten können.

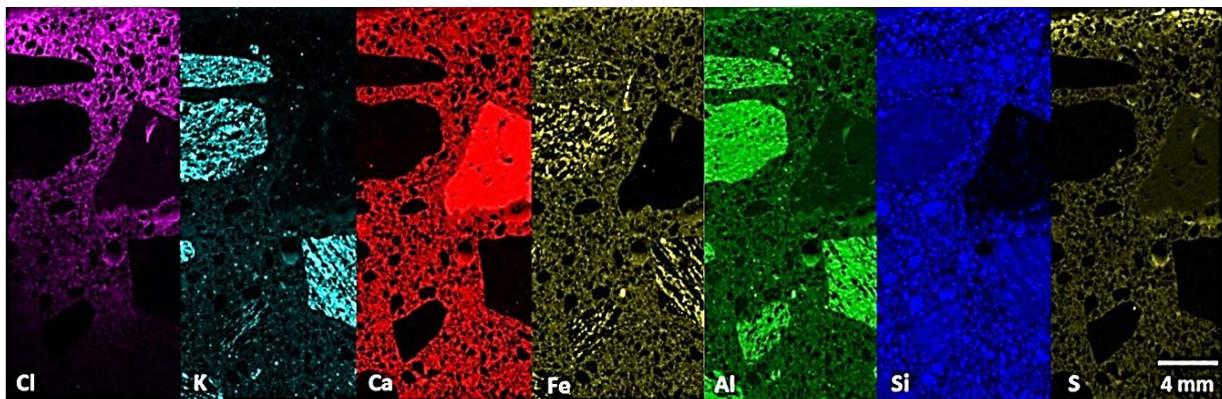


Abbildung 12: Beispiel von Elementverteilungen gemessen mit der mikro-RFA aus [96]

Eine Weiterentwicklung der RFA stellt die orts aufgelöste Messung von Probenoberflächen mit der mikro-RFA dar. Der Röntgenstrahl wird dabei auf die Probenoberfläche fokussiert, so dass ein Spottedurchmesser im μm -Bereich erzeugt wird. Durch schrittweises Scannen der Probenoberfläche können zweidimensionale Elementverteilungen erstellt werden. Die Schrittweiten sowie der Spottedurchmesser können je nach Systemaufbau variiert werden. Für jeden Messpunkt wird ein Spektrum hinterlegt, so dass im Laufe der Messung eine Datenmatrix aus xy-Ortskoordinaten und den dazugehörigen Spektren erzeugt wird. Um das mikro-RFA System zu kalibrieren, nutzten KHANZADEH MORADLLO ET. AL [96] Betonprobekörper mit identischer Zusammensetzung, wie die später zu analysierenden

2.2 Quantifizierung von Chlorid in Beton

Probekörper. Insgesamt wurden sieben Kalibrierproben im Konzentrationsbereich von $C_{Cl} = 0,00 - 0,70 \text{ M.-%/Beton}$ hergestellt. Das lässt darauf schließen, dass der Grundgehalt von Chlorid in den Ausgangsstoffen nicht berücksichtigt wurde. Um eine möglichst ebene Fläche für die mikro-RFA zu erhalten, wurden alle zu messenden Querschnittsflächen 15 min mit einem Schleifband (120er Körnung) poliert und danach mit Ethanol vom überschüssigen Staub gereinigt. Die Messungen an ca. 2 cm x 4 cm großen Flächen wurden mit einem 50 µm Spotdurchmesser (das Messraster wurde nicht angegeben) durchgeführt. Eine Messung dauerte ca. 20 Stunden. Die Gesteinskörnungen wurden über Ca, Si, Al, K und Fe bei der Auswertung ausgeschlossen (vgl. Abbildung 12). So konnten Matrixeffekte bei der Quantifizierung der Chloridgehalte minimiert werden. Der Vergleich der betonbezogenen mikro-RFA Ergebnisse zeigte eine gute Übereinstimmung mit den Analysewerten der potentiometrischen Titration.

DEHGHAN ET. AL nutzten für ihre Untersuchungen zur Bestimmung des Chloriddiffusionskoeffizienten von alkaliaktivierten Geopolymeren ebenfalls die mikro-RFA [74]. Für die Kalibrierung des Systems wurden Proben hergestellt, die lediglich aus dem Bindemittel und definierten Mengen von CaCl_2 bestanden. Untersucht wurden alkaliaktivierte Hüttensandmehle (Schlacken), Flugaschen und Metakaolin. Als Referenz diente ein Beton mit Portlandzement. Die erzeugten Regressionen für die Kalibrierung zeigen einen erheblichen Einfluss auf die Messungen in Abhängigkeit des verwendeten Bindemittels (vgl. Abbildung 13). Die Autoren führen als mögliche Ursache die unterschiedlichen Wasser- und Calciumgehalte auf. Die Messungen für die Kalibrierungen wurden allerdings direkt an den Querschnittsflächen der Kalibrierproben durchgeführt. Je Kalibrierprobe wurde an 30 zufällig ausgewählten Messpunkten Chlor gemessen und der arithmetische Mittelwert für die Kalibrierung verwendet. Bei dieser Verfahrensweise können inhomogene Analytverteilungen innerhalb der Proben zu nicht gewollten Messunsicherheiten führen. Ein Indiz dafür sind die zunehmenden Streuungen der Intensitäten der alkaliaktivierten Flugaschen bzw. Metakaolin. Die genannten Effekte müssen nicht zwangsläufig einen Matrixeffekt darstellen, sondern könnten auch auf eine unzureichende Probenvorbereitung oder eine nicht zielführende Messstrategie zurückzuführen sein. Was schlussendlich der ausschlaggebende Grund für die unterschiedlichen Kalibriergraden ist, konnte nicht geklärt werden.

In [76] stellen MORI ET. AL das Verfahren EPMA (Electron Probe Microanalyzer) in einer umfangreichen Studie zur Bestimmung von Chlorid in Beton vor. Bei dem Verfahren werden Elektronenstrahlen für die Anregung der zu untersuchenden Probe genutzt. Untersuchungen an

Zementsteinprismen aus CEM I, CEM III/A (40 % Hüttensandmehl) und CEM II/B-V (30 % Flugasche) zeigten keine signifikanten Einflüsse auf die Chloridquantifizierung. Eine adäquate Differenzierung zwischen Messpunkten der Gesteinskörnung, Zementsteinmatrix und Bereichen, in denen beide Phasen vorkommen, konnte mit Spotdurchmessern von 25 – 100 µm erzielt werden. Die Zuordnung der Messpunkte erfolgte über Grenzwerte für CaO, SiO₂ und SO₃. Wie allerdings der noch vorhandene Wassergehalt im Porenraum sowie den CSH-Phasen berücksichtigt wurde, wird in der Studie nicht erläutert. Insbesondere beim Vergleich mit den konventionell ermittelten Chloridgehalten, bei denen die Proben vor der Analyse bei 105 °C getrocknet werden, müsste zwangsläufig eine systematische Differenz zwischen den Analysewerten entstehen. Die präsentierten Vergleiche zwischen EPMA und konventionell bestimmten Chloridgehalten zeigen allerdings nahezu identische Ergebnisse.

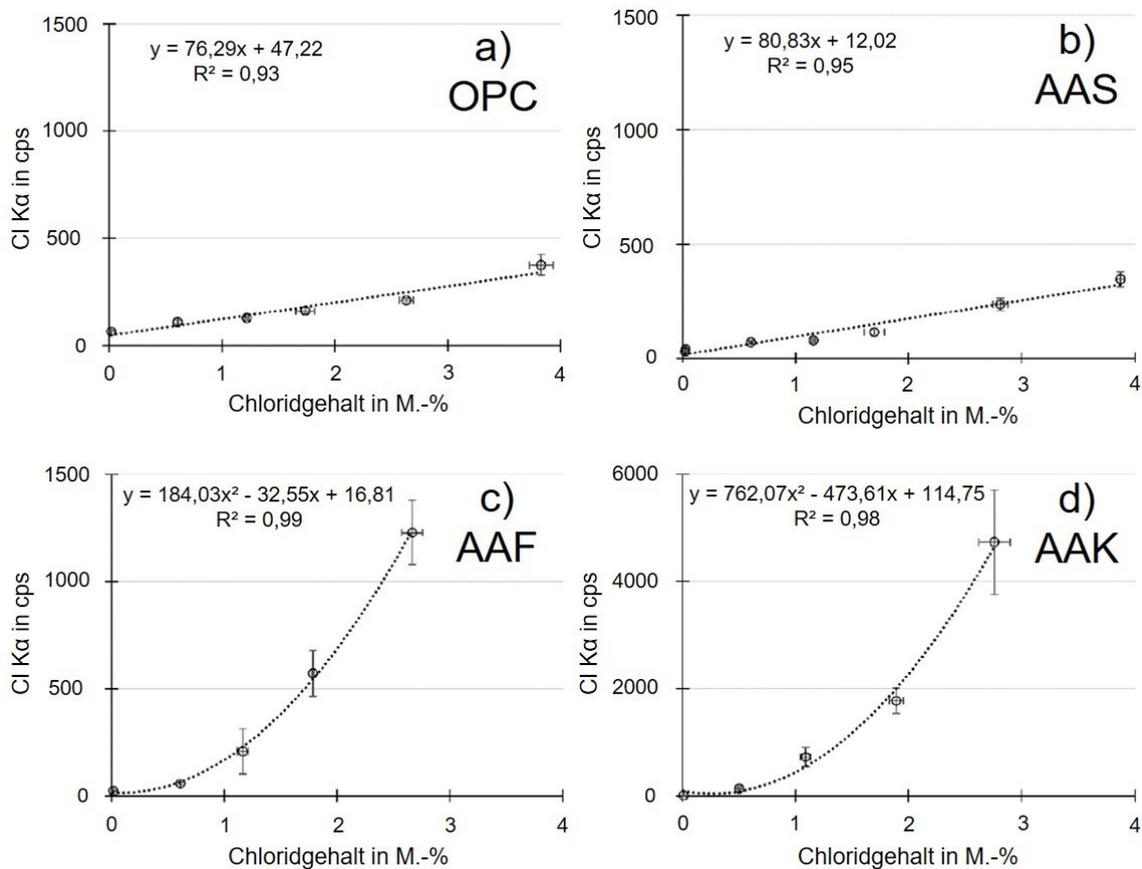


Abbildung 13: Bindemittelabhängige Kalibrierfunktionen der Chlor Intensitäten zur Kalibrierung der mikro-RFA (a) Portlandzement, (b) alkaliaktivierte Schlacke (AAS), (c) alkaliaktivierte Flugasche (AAF) und (d) alkaliaktiviertes Metakaolin (AAK) nach [74].

Ein mit LIBS vergleichbares Verfahren, da ebenfalls ein fokussierter Laserstrahl für die Ablation von Probenmaterial genutzt wird, ist LA-ICP-MS (Laser Ablation – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry). Für die Messung wird ein Laserstrahl auf der Probenoberfläche fokussiert und durch die hohe Leistungsdichte im Fokus einige µg

Probenmaterial ablatiert. Das abgetragene Probenmaterial wird mit einem inerten Gas (z.B. Argon oder Helium) über Schläuche zu einer Plasmafackel geführt, wo das Material über ein induktiv gekoppeltes Plasma ionisiert wird. Die Ionen werden üblicherweise mit Hilfe eines elektrischen Feldes aus der Ionenquelle extrahiert und einem Detektor zugeführt, mit dem das Masse-Ladungs-Verhältnis der Teilchen bestimmt wird. Bei bekannter Ladung der Teilchen kann somit deren Masse ermittelt und Aussagen über die ionisierte Menge getätigt werden. SILVA ET. AL nutzten dieses Verfahren in [72] für die Quantifizierung von Chlorid in Beton. Um eine zweidimensionale Elementverteilung zu erhalten, wurde die Probe auf einem Positioniertisch in xy-Richtung verfahren und punkt- bzw. linienweise Spektren aufgenommen. Für die Ablation von Probenmaterial nutzten sie einen Nd:YAG Laser mit einer Wellenlänge von 266 nm, einer Pulslänge von < 6 ns und einer Pulsenergie von 7,5 mJ. Der Laserstrahl wurde so fokussiert, dass ein Spotdurchmesser von 300 μm erzielt wurde. Das Probenmaterial wurde über einen konstanten Argonstromfluss von 0,85 l/min zum ICP-MS geführt. Für die Kalibrierung des Systems wurden Betonpulverpresslinge basierend auf CEM I (2 Reihen), CEM III/B und CEM II/B-V hergestellt. Die Ausgangsstoffe wurden mit 0,1 g Polyvinylalkoholpulver als Bindemittel homogenisiert und zu Pulvertabletten gepresst. Da die Mengen von Hüttensandmehl und Flugasche nicht angegeben wurden, ist davon auszugehen, dass die Zemente als Sackware bzw. aus Silos entnommen wurden. Insgesamt wurden je Kalibrierprobenreihe fünf Pulverpresslinge in einem Konzentrationsbereich von etwa $C_{\text{Cl}} = 0,02 - 0,33$ M.-% bezogen auf den Beton hergestellt. Für die Kalibrierung wurden je Pulverpressling 3 Analysen durchgeführt. Die Streuungen der Intensitäten lag dabei zwischen 2,0 und 36,6 %. Die Kalibriergeraden für die zweite CEM I-Reihe sowie für CEM III/B und CEM II/B-V lagen dabei in guter Übereinstimmung zueinander. Lediglich für die erste CEM I Reihe wurden signifikante höhere Intensitäten festgestellt. Laut den Autoren wurde diese an einem anderen Tag hergestellt und zum Mahlen der Gesteinskörnung eine andere Methode eingesetzt. Dadurch stellte sich eine feinere Partikelgrößenverteilung ein, was zu höheren Chlorintensitäten führte. Die unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen der Bindemittel haben anscheinend einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Ablation und die Analyse mit LA-ICP-MS. Allerdings scheinen unterschiedliche Partikelgrößenverteilung der Gesteinskörnung in gemahlten Pulverproben einen Matrixeffekt zu erzeugen. Dieser kann, wie BOGAERTS ET. AL in [97] beschreiben, durch unterschiedliche Ablation der verschiedenen enthaltenen Bestandteile, unterschiedliche Transportgeschwindigkeiten des Materials zur ICP-MS oder unterschiedliche Ionisierungsgrade der Partikel erzeugt werden.

Alle genannten spektroskopischen Verfahren haben ihre Leistungsstärken vor allem in der

Multielementanalytik. Durch den Einsatz von Scansystemen, bei denen entweder die Probe oder die anregende Quelle schrittweise verfahren wird, ist es möglich zweidimensionale Elementverteilungen zu erzeugen und zu visualisieren. Bei der Analytik von Beton besteht allerdings die größte Herausforderung darin, geeignete Kalibrierproben herzustellen, die die vielfältige Variation möglicher Beton- und Mörtelzusammensetzung sowohl im sub-mm Bereich (Zementart, Zusatzstoffe, feine Gesteinskörnung, Chloridverbindungen, w/z-Wert, etc.) als auch in der Makroebene (Zementstein/grobe Gesteinskörnung), berücksichtigen. In den meisten Fällen wurde dies durch die Herstellung matrixabhängiger Kalibrierproben gelöst. Ist die Zusammensetzung bekannt, können mit den genannten Verfahren hohe Genauigkeiten erzielt werden. Dieses Vorgehen, kann bei der Analyse von Praxisproben, bei denen die Betonzusammensetzung üblicherweise nicht bekannt ist, allerdings nicht bzw. nur bedingt durchgeführt werden. Unterscheidet sich die Matrix der zu analysierenden Betonprobe stark von der Matrix der Kalibrierproben, können nicht tolerierbare Unsicherheiten bei der Quantifizierung von Elementen auftreten.

2.3 Laser-induzierte Breakdown Spektroskopie

Die Laser-induzierte Breakdown Spektroskopie (LIBS), auch bekannt als Laser-induzierte Plasmaspektroskopie, gehört zu den Verfahren der optischen Emissionsspektroskopie (OES). Seit der Entwicklung der ersten Laser in den 1960er Jahren wird das Potential von Lasern in der spektroskopischen Analytik untersucht. Schon zu Beginn wurde festgestellt, dass durch die Fokussierung eines Laserpulses auf eine Probenoberfläche ein Plasma erzeugt werden kann, dessen Emission sich für die spektroskopische Analyse eignet [98]. Mit der Weiterentwicklung von Lasern, Spektrometern und Detektoren, vergrößerten sich auch rasant die Anwendungsfelder, in denen LIBS eingesetzt werden kann. Spätestens seit der Verwendung von Computern, mit denen die Steuerung der Systeme sowie die Auswertung der Messdaten erheblich erleichtert wurde, wird die Analysetechnik in vielen Bereichen eingesetzt.

Im Vergleich zu anderen spektroskopischen Analyseverfahren zeichnet sich das Messprinzip von LIBS vor allem durch die Einfachheit aus. Üblicherweise wird für eine Messung ein gepulster Laserstrahl auf eine Probenoberfläche fokussiert, ein Plasma erzeugt und dessen Emission für die Bestimmung der Elementzusammensetzung des Materials genutzt. LIBS-Messungen können sowohl an Feststoffen als auch an Flüssigkeiten und Gasen durchgeführt werden [99-101]. Die überwiegenden Anwendungen beschäftigen sich aber mit der chemischen Analytik von Feststoffen [102-108]. Ein schematischer LIBS-Aufbau mit den grundlegenden Komponenten ist in der Abbildung 14 dargestellt.

Für die Erzeugung eines Plasmas werden gepulste Laser mit Energien im mJ-Bereich genutzt (0,1 - 800 mJ). Die Pulsdauer beträgt üblicherweise einige Nanosekunden (< 25 ns). Mittlerweile können aber auch Laserpulsdauern von einigen Pikosekunden (10^{-12} s) oder Femtosekunden (10^{-15} s) erreicht werden. Die Repetitionsraten der Laserpulse reichen dabei von einigen Hz bis hin zu kHz. Die Leistungsdichte bzw. Bestrahlungsstärke, mit der das Plasma erzeugt wird, hängt von der Strahlqualität und der Fokussierung des Laserstrahls ab. Mit optischen Komponenten, wie Linsen und/oder Spiegel werden Spotdurchmesser zwischen 5 und 500 μm erreicht, wodurch typischerweise Leistungsdichten zwischen 0,5 – 200 GW/cm^2 erzeugt werden [109]. Trifft der Laserstrahl auf die Oberfläche der Probe, wird das Material durch Absorption der Strahlung innerhalb kürzester Zeit aufgeheizt, geschmolzen und verdampft. Die hohe Leistungsdichte führt gleichzeitig zur Atomisierung des abgetragenen Materials und zur teilweisen Ionisierung der Probenatome. Das Ablationsverhalten hängt dabei vom Material, den Lasercharakteristika (Energie, Pulsdauer, etc.) und äußeren Einflüssen, wie Temperatur, Druck oder Atmosphäre ab.

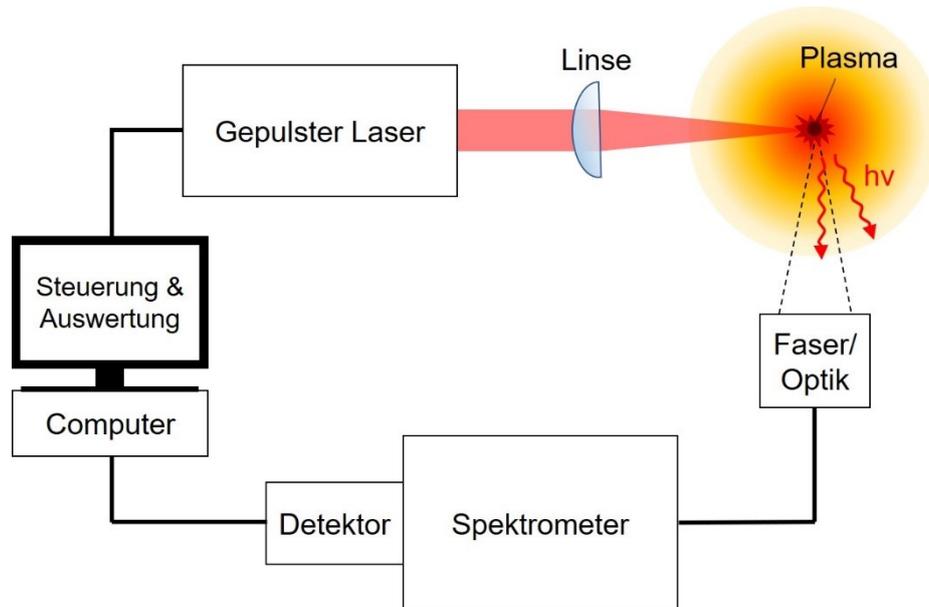


Abbildung 14 Schematischer Aufbau eines LIBS-Systems mit den grundlegenden Komponenten

Bei der Relaxation des Plasmas wird elementsspezifische Strahlung in Form von Photonen freigesetzt. Die emittierte Plasmastrahlung wird über optische Komponenten zum Spektrometer (z.B. Czerny Turner oder Echelle Aufbau) geführt, wo die Beugung und Auffächerung des Weißlichts erfolgt. Allgemein sollte das Spektrometer einen großen Wellenlängenbereich abdecken, damit eine möglichst simultane Erfassung von vielen Elementen gewährleistet ist. Andererseits sollte durch eine hohe spektrale Auflösung ($\lambda/\Delta\lambda$), eine Separierung von nah beieinander liegenden Emissionslinien möglich sein. Je nach Anwendung, muss ein Kompromiss zwischen Auflösung und dem zu erfassenden Wellenlängenbereich gefunden werden.

Die emittierte Plasmastrahlung wird durch ein wellenlängendispersives Element (Prisma, Gitter) getrennt und anschließend auf einem Detektor abgebildet. Als Detektoren können Photomultiplier (PMT), CCDs (Charge Coupled Devices) oder ICCDs (Intensiviert Charge Coupled Devices) eingesetzt werden. Mit PMTs und ICCDs ist es zusätzlich möglich, eine zeitabhängige Messung des Plasmas durchzuführen. Durch die Auswahl eines definierten Zeitfensters kann die Emission der relevanten Elemente von Störsignalen, bspw. aus dem anfänglichen Kontinuum, getrennt und ein optimales Signal-Rausch-Verhältnis der Emissionslinien eingestellt werden [98, 109].

2.3.1 Laser Ablation am Feststoff

Die Ablation von Feststoffen ist abhängig von den Materialeigenschaften, der Lasercharakteristika, den Umgebungsbedingungen und von der Wechselwirkung zwischen Laser und Plasma. Ist die Leistungsdichte im Fokus des Lasers groß genug, um ein Plasma zu generieren, wird die bestrahlte Oberfläche des Materials in kürzester Zeit aufgeheizt, geschmolzen und verdampft. Während sich das Plasma bildet, wird die Laserenergie teilweise weiter in die Probenoberfläche eingetragen und ein Teil der zugeführten Energie vom Plasma bzw. dem bereits ablatierten Material absorbiert (vgl. Abbildung 15). Ist die freigesetzte Energie im Plasma hoch genug, kann der Laserstrahl nicht mehr bis zur Probenoberfläche vordringen und die restliche zugeführte Energie infolge inverser Bremsstrahlung absorbiert [99]. Folge ist eine Nachheizung des Plasmas, was zu einer längeren Lebensdauer und einer intensiveren Emission von Strahlung führt. Eine Abschätzung der minimal benötigten Energiedichte, die einem Material zugeführt werden muss, um eine Verdampfung des Materials zu erreichen, kann nach folgender Gleichung erfolgen [98]:

$$I_{\min} = \rho L_v \sqrt{\frac{\kappa}{\Delta t}} \quad (18)$$

mit der minimal benötigten Leistungsdichte zur Verdampfung des Materials I_{\min} (W/cm^2), der Dichte des Materials ρ (kg/m^3), der latenten Verdampfungswärme L_v (J/mol), der Wärmeleitfähigkeit des Materials κ (W/mK) und der Pulslänge des Lasers Δt (s).

Wie in Gleichung 18 ersichtlich, hat die Pulslänge des Lasers einen wesentlichen Einfluss darauf, ob und wie ein Material verdampft wird. Im Vergleich zu Nanosekundenpulsen, ist bei Pulslängen von einigen Piko- und Femtosekunden die Absorption der Laserenergie sowie die Laser-Material Wechselwirkung bereits abgeschlossen, bevor das Plasma vollständig ausgebildet ist und eine Absorption der Laserstrahlung durch das Plasma erfolgen kann. Ein Vergleich von Kratern, erzeugt mit unterschiedlichen Pulslängen an Stahloberflächen, ist in der Abbildung 16 dargestellt [110]. Bei Nanosekundenpulsen wird das Material aufgeheizt, geschmolzen und verdampft, woraufhin ein Krater mit ausgeprägten Randbereichen entsteht. Pulslängen, die kürzer als die Plasmaausbildung sind, führen hingegen zu einer direkten Verdampfung und Ionisierung des Materials, bevor es überhaupt zu thermischen Effekten innerhalb der Probe kommen kann [111].

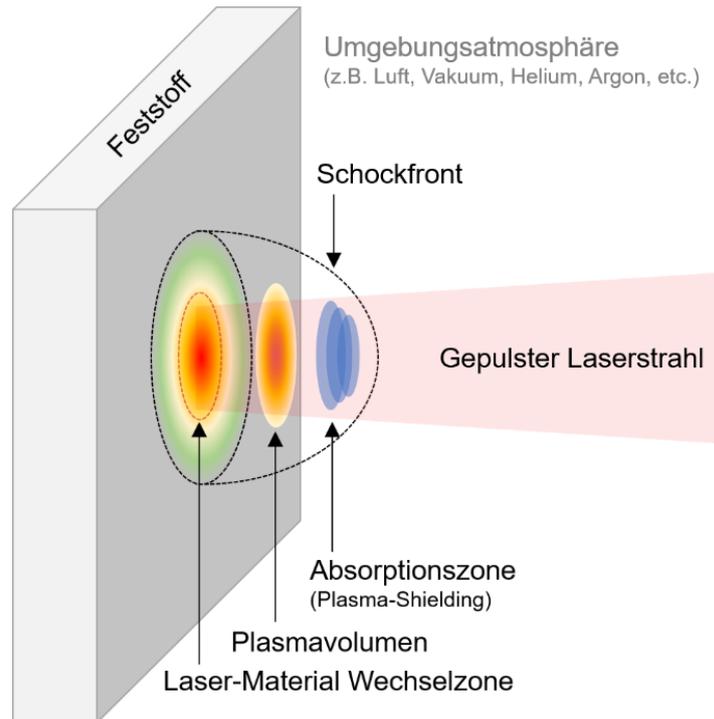


Abbildung 15: Schematische Darstellung einer Plasmaentwicklung an einem Feststoff nach [98]

Die maximale Masse eines Materials, die durch einen Laserpuls verdampft wird, kann wie folgt abgeschätzt werden [98]:

$$m_{\text{Abl}} = E(1 - R) / [C_p(T_b - T_0) + L_v] \quad (19)$$

mit der maximal ablatierten Masse des Materials m_{Abl} (μg), der Laserpulsenergie E (J), der Reflektivität der Probenoberfläche R (-), der spezifischen Wärmekapazität des Materials C_p (J/kgK), dem Siedepunkt des Materials T_b (K), der Raumtemperatur T_0 (K) und der latenten Verdampfungswärme L_v (J/mol). Durch das Einsetzen der Fluenz F (J/cm^2) anstelle der Laserpulsenergie E , kann unter Berücksichtigung der Materialdichte ρ die maximale Ablationstiefe ermittelt werden.

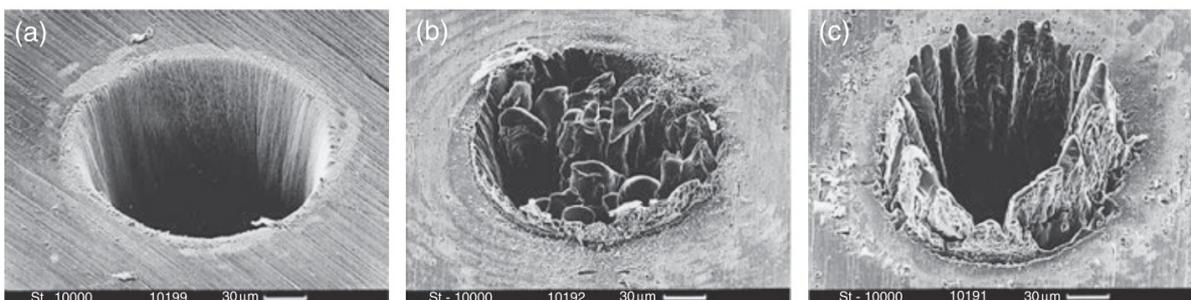


Abbildung 16: REM-Aufnahmen von Ablationskratern auf einer Stahloberfläche. (a) Femtosekundenpuls mit 200 fs, 120 μJ , $F = 0,5 \text{ J}/\text{m}^2$, (b) Pikosekundenpuls mit 80 ps, 900 μJ , $F = 3,7 \text{ J}/\text{cm}^2$ und (c) Nanosekundenpuls mit 3,3 ns, 1 mJ, $F = 4,2 \text{ J}/\text{cm}^2$ [110]

Es existieren weitaus genauere Modelle, die die Ablation von Feststoffen infolge von Laserpulsen beschreiben. Üblicherweise werden die Prozesse des Aufheizens, Schmelzens, Verdampfens bis hin zur Plasmaausbildung getrennt voneinander modelliert [97]. Es wird aber auch anhand der Gleichungen 18 und 19 deutlich, dass Materialparameter wie die spezifische Wärmeleitfähigkeit, der Siedepunkt oder die Reflektivität Einfluss auf den Ablationsprozess haben. Infolge dessen hängen auch die detektierten Intensitäten von der in die Plasmaphase überführten Probenmasse ab. In den meisten Fällen wird bei der Modellierung lediglich ein Element (meist ein Metall) betrachtet. Bei Mehrphasensystemen wie bspw. Beton, die aus einer Vielzahl von Elementen und chemischen Zusammensetzung bestehen können, stoßen diese Modelle weitestgehend an ihre Grenzen. Zusätzlich ist zu berücksichtigen, dass sich bei zweidimensionalen Messungen der Probenoberfläche, die Probenzusammensetzung im Fokusbereich des Lasers kontinuierlich ändert. Bei Spotdurchmessern von einigen μm verändert sich die enthaltene Gesteinskörnungsmenge und -größe in Abhängigkeit der Lage des Laserspots. Ergänzend hinzu kommen mögliche Unterschiede in der Phasenausbildung der Zemente, unterschiedliche Bindungszustände der Elemente (Ionen und Moleküle) sowie Wassergehalte der Proben (freies und gebundenes Wasser). All diese Faktoren müssen bei der Quantifizierung von Analyten berücksichtigt werden, da sie schon bei der Ablation und Plasmabildung einen Einfluss auf die detektierten Intensitäten haben können.

2.3.2 Laser-induziertes Plasma

Ein Plasma ist eine lokale Ansammlung von Atomen, Ionen, Molekülen und freien Elektronen, das sich in der Gesamtbetrachtung im elektrisch neutralen Zustand befindet. Plasmen werden bspw. über den Ionisierungsgrad, die Plasmatemperatur oder die Elektronendichte charakterisiert [98]. Durch die schlagartige Zufuhr von Energie wird das abgetragene Material atomisiert und im weiteren Verlauf teilweise ionisiert. In der frühen Phase eines Plasmas ist die Ionisationsgrad am größten. In dieser Phase dominiert die Kontinuumsstrahlung infolge Ion-Elektron-Wechselwirkung und Absorption freier Elektronen (Rekombinations- und Bremsstrahlung). Die nicht charakteristische Kontinuumsstrahlung klingt bei der Relaxation des Plasmas schneller als die elementspezifische Strahlung ab [109]. Elementspezifische Strahlung entsteht beim atomaren Übergang von Elektronen von einem energetisch höheren in einen energetisch niedrigeren Zustand. Die emittierte Strahlung ist dabei proportional zur Differenz der beiden Energieniveaus, in dem der Übergang stattfindet:

$$\Delta E = E_j - E_i = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (20)$$

mit der Differenz der Energieniveaus ΔE , dem Energieniveau E_j , dem Energieniveau E_i , dem Planck'schen Wirkungsquantum h , der Frequenz ν , der Lichtgeschwindigkeit c und der Wellenlänge λ .

Unter Annahme eines lokalen thermodynamischen Equilibriums (LTE), d. h. Temperatur, Teilchenzahldichte und Zusammensetzung der Teilchen stehen im Gleichgewicht, kann das laserinduzierte Plasma über die Plasmatemperatur beschrieben werden [109, 112]. Die relative Populationen der Energieniveaus können unter dieser Voraussetzung über die Boltzmann Verteilung beschrieben werden:

$$\frac{n_j}{n_0} = \frac{g_j}{Z} \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right) \quad (22)$$

mit der Anzahl der Teilchen n_j in Abhängigkeit des Energieniveau E_j , der Gesamtanzahl der Teilchen im Plasma n_0 , dem Entartungsgrad g_j des jeweiligen Energieniveaus E_j , der Zustandssumme Z , der Boltzmann-Konstanten k_B und der Plasmatemperatur T .

Das Verhältnis der Teilchendichte von Ionen und Atomen eines Elementes kann mit der Saha-Gleichung bestimmt werden, die für ein einfach ionisiertes Plasma lautet:

$$n_e \frac{n_{\text{ion}}}{n_{\text{atom}}} = \frac{2(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{h^3} \frac{Z_{\text{ion}}}{Z_{\text{atom}}} \exp\left(-\frac{E_{\text{ion}} - \Delta E_{\text{ion}}}{k_B T}\right) \quad (23)$$

mit der Teilchendichten der Ionen n_{ion} und Atome n_{atom} , der Elektronendichte n_e , der Elektronenmasse m_e , der jeweiligen Zustandssumme Z_{ion} und Z_{atom} , der ersten Ionisierungsenergie E_{ion} und dessen Defekt ΔE_{ion} . Die element- und wellenlängenspezifischen Parameter können aus Datenbanken entnommen werden (bspw. NIST Atomic Spectra Database [113]). Ist die Temperatur bekannt, kann mit den Parametern die theoretische Intensität atomarer und ionischer Emissionslinien für ein optisch dünnes Plasma wie folgt berechnet werden:

$$I_{ij} = \frac{h c n_0 g_i A_{ij}}{4\pi \lambda_{ij} Z} \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right) \quad (24)$$

mit der Strahlungsintensität I_{ij} beim Übergang zwischen zwei Energieniveaus, der Wellenlänge λ_{ij} der Emission des Übergangs und der Übergangswahrscheinlichkeit A_{ij} zwischen den Zuständen j und i .

Typischerweise wird die Plasmatemperatur von LIBS-Messungen über den Boltzmann-Plot bestimmt. Näheres zur Bestimmung der Plasmatemperatur und der Elektronendichte sowie zu weiteren Grundlagen von LIBS kann den Literaturstellen [98-101, 109, 112, 114, 115] entnommen werden.

2.3.3 LIBS im Bauwesen

Für die Analytik von zementgebundenen Baustoffen wird LIBS seit den 90er Jahren eingesetzt und stetig weiterentwickelt. PAKHOMOV ET. AL nutzten LIBS in [116] zur Detektion von Blei in Beton. Unter Verwendung der Emissionslinie Pb I 405,8 nm konnten die Autoren mit zeitaufgelösten Messungen eine Nachweisgrenze von 10 ppm erreichen. Die Nachweisgrenze (Limit of Detection - LOD) wurde dabei mit der 2-fachen Standardabweichung des Untergrundrauschens bestimmt. Das heißt, dass sich ein Signal um den Faktor 2 vom Untergrundrauschen der Leerprobe abheben muss, bevor ein ausreichendes Signal vorhanden ist, mit dem das Analyt nachgewiesen werden kann (97,7% Konfidenzintervall).

In [3] stellten WIGGENHAUSER ET. AL LIBS als bildgebendes Analyseverfahren für die Betonanalytik vor. Durch die Implementierung eines xy-Positioniertisches konnten die Probekörper mit dem Laser schrittweise analysiert werden. Für jede Position, an der ein Plasma gezündet wurde, wurde ein Spektrum aufgenommen und infolge dessen eine Datenmatrix erstellt, mit der eine orts aufgelöste Multielementanalyse möglich war. Durch die Auswertung einzelner Spektrallinien konnten so Elementverteilungen visualisiert werden. Messungen im UV-Bereich von 195 – 215 nm ermöglichten die simultane Erfassung von Ca, Si, C, Fe, Al und Mg. An Betonproben, die zuvor 28 Tage einer CO₂ Atmosphäre ausgesetzt waren, konnte an den gebrochenen Querschnittsflächen mit der Emissionslinie C I 193,1 nm der Kohlenstoffeintrag visualisiert werden. Ergänzend wurden Untersuchungen an Proben mit bekannten NaCl Konzentrationen durchgeführt. Für die Detektion von Na und K wurde der Spektralbereich von 720 – 840 nm ausgewählt. Für die semi-quantitative Bestimmung der Na Konzentrationen wurden die Spektrallinien Na I 818,3 nm und Na I 819,4 nm verwendet. Die Ergebnisse wurden mit der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) verglichen, bei der für die Quantifizierung von Natrium üblicherweise die Na-Doppellinie bei 589 nm herangezogen

wird. Die Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung zueinander. Mit den orts aufgelösten Messungen konnten nicht nur Stoffe erfasst werden, die nachträglich in den Beton eingetragen wurden, es konnte durch die simultane Erfassung mehrerer Elemente, zwischen der Zementsteinmatrix und den unterschiedlichen Gesteinskörnungen unterschieden werden. In der Folge wurde die weitere Entwicklung von LIBS für die chemische Analytik von Beton an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) forciert. Neben der Differenzierung von Zementsteinmatrix und Gesteinskörnung [117-119] standen vor allem, die Quantifizierung von Spurenelementen wie Schwefel [5, 120] und Chlor [4, 121-124] im Fokus der Forschung. Andere Forschergruppen beschäftigten sich mit der Detektion von Kohlenstoff zur Bestimmung der Karbonatisierungsfront [125], der Bestimmung von Curium bei der Lagerung von giftigen und radioaktiven Stoffen in Betonbehältern [126] oder der Quantifizierung der Hauptelemente von Rohzementen bei ihrer Herstellung [127]. Durch die vergleichsweise einfache Detektion von leichten Elementen fand LIBS in den letzten Jahren auch Anwendung bei der Bestimmung von Li, Na und K [128, 129]. Im Kontext der Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) konnte mit LIBS ein Beitrag zum Verständnis des Elementtransportes in Fahrbahndeckenbetonen infolge der Alkalizufuhr durch Tausalzbeaufschlagung im Winterdienst geleistet werden [129-134]. Die schnelle Multielementanalyse nutzten XIA UND BAKKER zur Sortierung von Altbeton in Recyclingprozessen [103]. Mithilfe multivariater Datenanalyse konnten die Autoren mit den LIBS-Spektren Stoffe wie Zement, Gesteinskörnungen, Stahl, PVC, Glass oder Holz ohne weitere Probenvorbereitung klassifizieren. Das Hauptaugenmerk lag aber auch international auf der Bestimmung des Chloridgehaltes von Beton [135-143]. Nachfolgend wird auf die bisher veröffentlichten Untersuchungen zur Quantifizierung von Chlorid in Beton mit LIBS genauer eingegangen.

2.3.3.1 Quantifizierung von Chlorid

Das Element Chlor liegt im Beton nur gelöst als Ion oder in gebundener Form in Salzen und Hydratphasen des Zementes vor. Folglich können die detektierten Intensitäten der Chlorlinien mit dem Gesamtchloridgehalt des Probenmaterials korreliert werden. Festzuhalten ist, dass nicht zwischen gelösten und gebundenen Chloriden unterschieden werden kann. Die Tabelle 5 beinhaltet eine Literaturübersicht von Veröffentlichungen, die sich mit der Quantifizierung von Chlorid in zementgebundenen Baustoffen mit LIBS beschäftigen. Neben den Systemaufbauten und den verwendeten Emissionslinien, ist auch die Probenmatrix der Kalibrierproben angegeben. Zusätzlich ist das jeweilige Kriterium aufgelistet, mit welchem die Nachweisgrenze für die Quantifizierung von Chlorid ermittelt wurde.

WILSCH ET. AL [4] nutzten für die Korrelation der Chlorsignale mit bekannten Chloridgehalten von Mörtel- und Betonpulverproben die Emissionslinie Cl I 837,6 nm. Um die Intensität der Chlorlinie zu verbessern und atmosphärische Einflüsse aus der Umgebungsluft zu minimieren, verwendeten die Autoren Helium als Prozessgas (5 l/min). Durch die Akkumulation von acht Laserpulsen je Messpunkt konnte der niedrigste Chloridgehalt von 0,15 M.-% bezogen auf die Gesamtmasse (Mörtel) sicher detektiert werden. Mit dem selben LIBS-Aufbau, aber unter Verwendung von Zementsteinproben konnten noch Konzentrationen bis 0,50 M.-% bezogen auf den Zementstein detektiert werden [122]. Die Nachweisgrenze wurde mit $y_{\text{blank}} + 3\sigma_{\text{blank}}$ ermittelt, mit y_{blank} dem Chlorsignal der Leerprobe und σ_{blank} der Standardabweichung des Untergrundrauschens (3σ Kriterium). Der entsprechende Chloridgehalt wurde mit der aufgestellten Kalibrierfunktion berechnet.

BURAKOV ET. AL konnten durch Funkennachheizung des laserinduzierten Plasmas die Nachweisgrenze auf 0,05 M.-% bezogen auf Mörtel verbessern [135]. Als Kalibrierproben wurden homogenisierte Mörtelproben mit bekannten NaCl-Gehalten verwendet. Dabei wurde die Chlorlinie Cl I 837,6 nm auf die Sauerstofflinie O I 844,5 nm normiert und der Mittelwert aus 500 Spektren/Probe für die Kalibrierung verwendet. In diesem Fall wurde die Nachweisgrenze mit dem 2σ Kriterium ermittelt. GEHLEN ET. AL kalibrierten ihr LIBS-System direkt an Querschnittsflächen von hydratisiertem Zementsteinproben mit bekannten Chloridgehalten [137]. Mit zeitaufgelösten Messungen der Plasmaemission erzielte die Forschergruppe für die Emissionslinie Cl I 837,6 nm eine Nachweisgrenze von 0,20 M.-% und für die Linie im Cl I 134,7 nm im UV-Bereich von 0,10 M.-% bezogen auf den Zementstein. Aufgrund des natürlichen Chloridgehaltes des Zementes wurde von der klassischen Bestimmung der Nachweisgrenze, bei der eine Null- bzw. Leerprobe vorausgesetzt wird, abgesehen. Die DIN 32645 [144] stellt in solchen Fällen die Kalibriergeradenmethode (indirekte Methode) zu Verfügung, bei der die Streuung der Kalibrierdaten um die erzeugte Regression für die Ermittlung der Nachweisgrenze herangezogen wird.

Tabelle 5: Literaturübersicht zur Quantifizierung von Chlorid in zementgebundenen Baustoffen mit LIBS

Verw. Proben	Literatur/ Jahr	Linie nm	Nachweisgrenze X_{NWG}		LIBS-Setup
			M.-%	Kriterium	
Mörtel	WILSCH ET. AL [4]/ 2005	837,6	0,15	c_{min}	SP (1064 nm, 300 mJ, 10 ns, 10 Hz), He, CCD
Zement	WERITZ ET. AL [122]/ 2007	837,6	0,50	3σ	SP (1064 nm, 300 mJ, 10 ns, 10 Hz), He, CCD/ ICCD
Mörtel	BURAKOV ET. AL [135]/ 2007	837,6	0,05	2σ	SP + Spark (1064 nm, 190 mJ, 8 ns, 10 Hz), Luft, CCD
Zement	GEHLEN ET. AL [137]/ 2009	837,6	0,20	DIN 32645	SP (1064 nm, 400 mJ, 8.5 ns, 50 Hz), He, PMT
		134,7	0,10	DIN 32645	SP (1064 nm, 400 mJ, 8.5 ns, 50 Hz), He, PMT
Zement	MOLKENTHIN [129]/ 2009	837,6	0,08	c_{min}	SP (1064 nm, 400 mJ, 7 ns, 10 Hz), He, CCD
Beton	SUGIYAMA ET. AL [136]/ 2010	837,6	0,008	c_{min}	DP (523 nm + 523 nm, 200 mJ + 300 mJ, delay: 1.5 μ s, 10 Hz), He, ICCD
Beton	GONDAL ET. AL [138]/ 2011	837,6	0,20	c_{min}	DP (266 nm + 1064 nm), Luft, CCD
Beton	LABUTIN ET. AL [139]/ 2013	837,6	0,005	c_{min}	DP (532 nm + 540 nm, 60 mJ + 64 mJ, delay: 4 μ s, 5 Hz), Luft, ICCD
Beton	LABUTIN ET. AL [140]/ 2014	837,6	0,04	3σ	DP (355 nm + 540 nm, 10-70 mJ + 70 mJ, delay: 4 μ s, 5 Hz), Luft, ICCD
			0,15	3σ	SP (1064 nm, 55 mJ, 8 ns, \leq 10 Hz), Luft, CCD
Beton	ETO ET. AL [141]/ 2014	837,6	-	-	SP (200 mJ, 10 Hz, He) + DP (5 mJ + 25 mJ, Air), beide Setups mit ICCD
Mörtel	OMENETTO ET. AL [142]/ 2016	479,5	0,02	3σ	SP (1064 nm, 320 mJ, 7 ns, 1 Hz) He, ICCD
			0,04	DIN 32645	SP (1064 nm, 320 mJ, 7 ns, 1 Hz) He, ICCD
			0,05	3σ	DP (different set-ups were used), Luft/He, ICCD
Zement		593,5	0,05	DIN 32645	SP (1064 nm, 250 mJ, 7 ns, 1 Hz) He, ICCD
			0,07	DIN 32645	SP (1064 nm, 250 mJ, 7 ns, 1 Hz) Luft, ICCD
Mörtel	GOTTLIEB ET. AL [143]/ 2017	837,6	0,03	DIN 32645	SP (1064 nm, 3 mJ, 1,5 ns, 80 Hz) He, CCD
Mörtel	MATEO ET. AL [145] / 2019	837,6	-	-	SP (532 nm, 320 mJ, 10 ns, 10 Hz), He, ICCD
Zement	ZHANG ET. AL [146]/ 2019	837,6	1,80	3σ	SP (1064 nm, 70 mJ, 6 ns, 10 Hz), Luft, ICCD
		621,2	0,04	3σ	
Zement	DIETZ ET. AL [147]/ 2019	593,5	0,07	DIN 32645	SP (1064 nm, 100 mJ, 4 ns, 10 Hz), Luft, ICCD

SP: Single Pulse, DP: Double Pulse
 CCD: Charged Coupled Device
 ICCD: Intensified Charged Coupled Device
 PMT: Photomultiplier

2.3 Laser-induzierte Breakdown Spektroskopie

OMENETTO ET. AL verwendeten in ihren Untersuchungen sowohl homogenisierte Kalibrierproben aus Zementstein als auch aus Mörtel [142]. Dabei verglichen die Autoren unterschiedliche Laser und Laserkombinationen zur Einzelpuls- bzw. Doppelpulsanregung des Probenmaterials (Nd:YAG, XeCl und ArF). Mit Einzelpulsen und einer Heliumatmosphäre konnten sie für die Mörtelproben mit der Emissionslinie Cl II 479,5 nm eine Nachweisgrenze von 0,02 M.-%/Mörtel (3σ Kriterium) bzw. 0,04 M.-%/Mörtel (nach DIN 32645) erzielen. Die Verwendung von Doppelpulsen zum Nachheizen des Plasmas konnte keine Verbesserung der Empfindlichkeit bewirken. Zusätzlich wurde die CaCl-Molekülbande bei 593,5 nm als Alternative für die Quantifizierung untersucht. An den Zementsteinproben konnte in Luft eine Nachweisgrenze von 0,07 M.-% und unter Heliumatmosphäre von 0,05 M.-% bezogen auf den Zementstein erreicht werden.

GOTTLIEB ET. AL vergleichen in [143] uni- und multivariate Auswertemethoden von Spektren für die Quantifizierung. Die Spektren für die Kalibrierung wurden mit einer hochempfindlichen CCD-Kamera (Laborsystem) sowie einer für den mobilen Einsatz vorgesehenen kompakten CCD-Kamera (mobiles System) aufgenommen. Als Kalibrierproben wurden Pulverpresslinge aus homogenisiertem Mörtel verwendet. Für die univariate Auswertung der Emissionslinie Cl I 837,6 nm wurde für das Laborsystem eine Nachweisgrenze von 0,02 M.-%/Mörtel bestimmt (nach DIN 32645). Für die multivariate Auswertung der Daten (Partial Least Square Regression – PLS-R) des mobilen Systems wurde für die Qualitätskontrolle die mittlere quadratische Abweichung (Root Mean Square Error – RMSE) ermittelt. Dieser Wert beschreibt, ähnlich wie bei der Kalibriermethode nach DIN 32465, die Abweichung der Kalibrierdaten zum erstellten Regressionsmodell. Für das mobile LIBS-System mit dem kompakten CCD-Detektor konnte aufgrund der multivariaten Auswertemethode eine Präzision von 0,03 M.-%/Mörtel erreicht werden.

MATEO ET. AL kalibrierten in [145] ihr LIBS-System direkt an den Querschnitten von Mörtelprismen (6 Stk.) und geben zur Beschreibung der Präzision den Korrelationskoeffizienten des Regressionsmodells ($R = 0,98$) und die relative Streuung der Residuen (21,6 %) an. Für die Auswertung wurde die Emissionslinie Cl I 837,6 nm verwendet und gegen die Calciumlinie Ca II 849,8 nm normiert. Je Messpunkt wurden 20 Laserpulse akkumuliert und der Mittelwert aus insgesamt 40 Messungen je Probe für die Kalibrierung verwendet. Ein Vergleich mit nasschemischen Analysen zeigte Abweichungen von bis zu 0,38 M.-%/Mörtel.

In [146] vergleichen ZHANG ET. AL Regressionsmodelle von Cl I 837,6 nm und der CaCl-Molekülbande bei 621,2 nm, die in Luftatmosphäre erstellt worden sind. Für die Kalibrierung des Systems wurden in Schalen hydratisierte Zementsteinproben mit definierten NaCl-Gehalten hergestellt. Die Chlorlinie Cl I 837,6 nm wurde gegen die Emissionslinie Fe I 837,2 nm normiert. Mit Verwendung des 3σ Kriterium konnte lediglich eine Nachweisgrenze von 1,80 M.-% erreicht werden. Durch Verwendung der CaCl Molekülbande bei 616,2 nm und Normierung auf die Emissionslinie Ca I 616,9 nm konnte hingegen eine Nachweisgrenze von 0,04 M.-% bezogen auf den Zementstein erreicht werden. Zusätzlich konnte durch PLS-R (Partial Least Square-Regression) die Präzision der Kalibrierung von $\pm 0,42$ M.-% auf $\pm 0,20$ M.-% (RMSE – Root Mean Square Error) optimiert werden.

DIETZ ET. AL untersuchen in [147] ebenfalls CaCl-Molekülbanden als Alternative für die Quantifizierung von Chlorid in zementgebundenen Baustoffen. Im Gegensatz zu ZHANG ET. AL [146] raten die Autoren, aufgrund spektralen Interferenzen mit der ebenfalls in dem Wellenlängenbereich vorkommenden CaO-Molekülbande, von der Verwendung der CaCl Molekülbande bei 621,2 nm ab. Stattdessen nutzen DIETZ ET. AL die CaCl-Molekülbande bei 593,4 nm für die Quantifizierung des Chloridgehaltes. Als Kalibrierproben wurden Pulverpresslinge aus Zementstein mit definierten Chloridgehalten verwendet. Durchgeführt wurden die Messungen in Luftatmosphäre. Mit der Normierung auf die CaOH-Molekülbande bei 555,4 nm konnte nach DIN 32645 eine Nachweisgrenze von 0,07 M.-% und eine Bestimmungsgrenze von 0,24 M.-% bezogen auf Zementstein erreicht werden. Mit dem Regressionsmodell wurde eine Präzision von $\pm 0,07$ M.-% erzielt (RMSE). Weiterhin konnte durch die Normierung die relative Streuung der Einzelmessungen von 16,5 % auf 2,5 % reduziert werden.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass mit unterschiedlichen LIBS-Systemen durchaus Nachweisgrenzen unter 0,10 M.-% möglich sind. Allerdings werden, wie auch bei anderen spektroskopischen Verfahren, Kalibrierproben verwendet, die nach Möglichkeit mit der Probenmatrix der späteren Analyseprobe übereinstimmen. Mögliche Matrixeffekte durch bspw. variierender Zementart oder inerte Bestandteile, die mit der verwendeten lateralen Auflösung nicht berücksichtigt werden können, werden kaum diskutiert. Das Hauptaugenmerk der Forschungsarbeiten lag auf der Systemoptimierung für die Detektion von Chlor und die Erstellung eines Regressionsmodells. ETO ET. AL umgehen in [141] die Problematik der Quantifizierung, indem sie die effektiven Diffusionskoeffizient von Cl und Na anhand der Intensitäten ermittelten. Eine Validierung der Quantifizierung einschließlich einer

Fehlerbetrachtung zur Ermittlung der Richtigkeit der Verfahrensweise wurde weitestgehend nicht durchgeführt. Ein Vergleich der Forschungsarbeiten wird zusätzlich durch die unterschiedliche Bestimmung der Nachweisgrenzen erschwert. Die statistische Beschreibung der Kalibrierung beschränkt sich in den meisten Fällen auf die Angabe der Nachweisgrenze und des Korrelationskoeffizienten der Kalibriergeraden. In einigen Arbeiten wird zusätzlich noch die Bestimmungsgrenze (Limit of Quantification – LOQ) [122, 129, 142, 143] oder die relative Streuung der Signale [139, 140, 142] angegeben. Insgesamt muss aber festgehalten werden, dass die statistische Aufarbeitung von Kennwerten zur Präzision und Richtigkeit, mit denen die Genauigkeit eines Verfahrens beschrieben werden kann, bislang nicht durchgeführt wurde. GOTTLIEB ET. AL nutzen in [143] zur Ermittlung der Richtigkeit eine Kreuzvalidierung der Kalibrierdaten, mit dem eine erste Schätzung der Genauigkeit erfolgen kann. Inwiefern die Ergebnisse reproduzierbar sind, muss hingegen an Validierproben und durch Wiederholungsmessungen ermittelt werden.

2.3.3.2 Berücksichtigung des Mehrphasensystems Beton

In der Makroebene besteht Beton vor allem aus zwei Phasen, der Zementsteinphase und den Gesteinskörnungen. Bei Betrachtung des sub-mm Bereiches wird hingegen deutlich, dass es sich bei Beton um ein Mehrphasensystem handelt. Unterschiedlich ausgebildete Hydratphasen des verwendeten Zementes, die Verteilung und Größe von Feinstgesteinskörnungen oder inerten Zusatzstoffen, freies und gebundenes Wasser oder Porenvolumen und -verteilung machen vor allem den Zementstein zu einem mehrphasigem System. Ähnlich verhält es sich bei den Gesteinskörnungen, die je nach Herkunft und Entstehungsprozess aus unterschiedlichen Mineralen zusammengesetzt sein können. Zweidimensionale Messungen an Querschnittsflächen von Betonprobekörpern ermöglichen die Darstellung ortsaufgelöster Elementverteilungen innerhalb der Messfläche. Durch die Auswertung einzelner Emissionslinien können Spektren dem Zementstein oder der groben Gesteinskörnung zugeordnet werden und die beiden Phasen direkt bei der Analyse berücksichtigt werden. Bei Verwendung eines Portlandzementes (reich an CaO) und quarzhaltiger Gesteinskörnung (arm an CaO) kann die Differenzierung allein anhand der Ca-Intensitäten im Spektrum stattfinden. Durch Verwendung weiterer Elemente (O, Si, Al, Mg, C oder Fe), deren Mengenanteile im Zementstein und der Gesteinskörnung unterschiedlich sind, kann eine zusätzliche Separierung der Spektren erfolgen. WILSCH ET. AL nutzen in [4] für die Zuordnung der Spektren das Ca/O-Verhältnis der Emissionslinien Ca II 849,8 nm und O I 844,6 nm. Für die Klassifizierung der Daten wurden Spektren mit Ca/O-Verhältnissen $< 0,5$ ausgeschlossen und bei der Analyse nicht

weiter berücksichtigt. Mit einem Spottdurchmesser von 1 mm konnten auf diese Weise grobe Gesteinskörnungen (> 1 mm) aus den Messdaten ausgeschlossen werden. WERITZ ET. AL untersuchen in [5] und in weiteren Arbeiten [119, 148] den Effekt der Gesteinskörnung auf die Quantifizierung von Schwefel. Für die Untersuchungen stellten WERITZ ET. AL drei Probenreihen aus Zementstein, Mörtel und Beton mit bekannten Schwefelgehalten her. Die LIBS-Messungen wurden an den Querschnittsflächen der Proben durchgeführt. An den Zementstein- und Mörtelproben wurden je Probe 100 Spektren und an den Betonproben jeweils 300 Spektren mittels mäanderförmigem Scannen der Querschnittsfläche aufgenommen. Auch hier wurde ein Laserspottdurchmesser von 1 mm verwendet. Die Streuung der Emissionslinie S I 921,3 nm nahm von Zementstein (8 %) über Mörtel (13 %) bis zum Beton (30 %) aufgrund der Gesteinskörnungen stetig zu. Für die Bildung des Ca/O-Verhältnisses wurden die im beobachteten Spektralbereich (890 – 940 nm) vorhandenen Emissionslinien Ca II 892,7 nm und O I 926,6 nm herangezogen. In Abbildung 17 ist exemplarisch die Streuung der gemessenen Ca/O-Verhältnisse von Zement, Mörtel und Beton dargestellt.

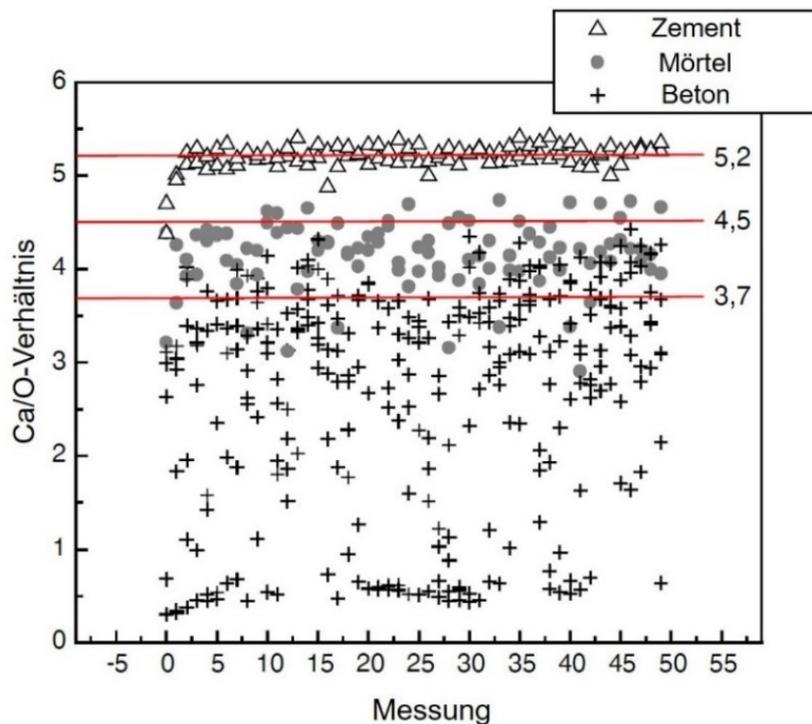


Abbildung 17: Streuung der gemessenen Ca/O-Verhältnisse an Querschnittsflächen von Zement, Mörtel und Beton nach [5].

Für Zementstein wurden wie erwartet Ca/O-Verhältnisse mit der geringsten Streuung detektiert. Mit steigenden Gesteinskörnungsanteilen nimmt die Streuung der Werte für Mörtel und Beton zu. Sehr geringe Ca/O-Verhältnisse deuten auf Spektren hin, bei dem das Plasma direkt auf einem Gesteinskorn generiert wurde. Nimmt man die gemessenen Ca/O-Verhältnisse des

2.3 Laser-induzierte Breakdown Spektroskopie

Zementsteins als Referenzwerte an, wird deutlich, dass sowohl beim Mörtel als auch beim Beton kein Spektrum dem reinen Zementstein zuzuordnen ist. WERITZ ET. AL definierten trotz dessen für jede Probenreihe ein Grenzwertkriterium, um möglichst auf den Zementstein bezogene Analysewerte zu erhalten. Die Grenzwerte für Zement ($\text{Ca/O} > 5,2$), Mörtel ($\text{Ca/O} > 4,5$) und Beton ($\text{Ca/O} > 3,7$) wurden so gewählt, dass jeweils ca. 20 % der Daten erhalten blieben. An den verbleibenden 20 % der Spektren wurde die Spektrallinie S I 921,3 nm ausgewertet und gegen die bekannten Schwefelgehalte bezogen auf den Zementgehalt aufgetragen (vgl. Abbildung 18). Wie zu erwarten, weichen die Kalibriergeraden signifikant voneinander ab. Die Streuung der Schwefelsignale konnte zwar durch den Ausschluss von Daten auf Werte zwischen 7 % und 8 % reduziert werden. Da allerdings kein Spektrum der Mörtel- und Betonproben auf den Zementstein bezogen werden konnte, ist davon auszugehen, dass im Plasma weiterhin feine Gesteinskörnung enthalten ist, die eine Dämpfung der Signale zur Folge hat. Zusätzlich wurden Untersuchungen an Bohrkernen aus einem Klärwerk präsentiert. Bei Berücksichtigung aller Messwerte konnten auf die Gesamtmasse bezogene Schwefeleinbringprofile erzeugt werden, die in guter Übereinstimmung mit nasschemischen Analysewerten liegen.

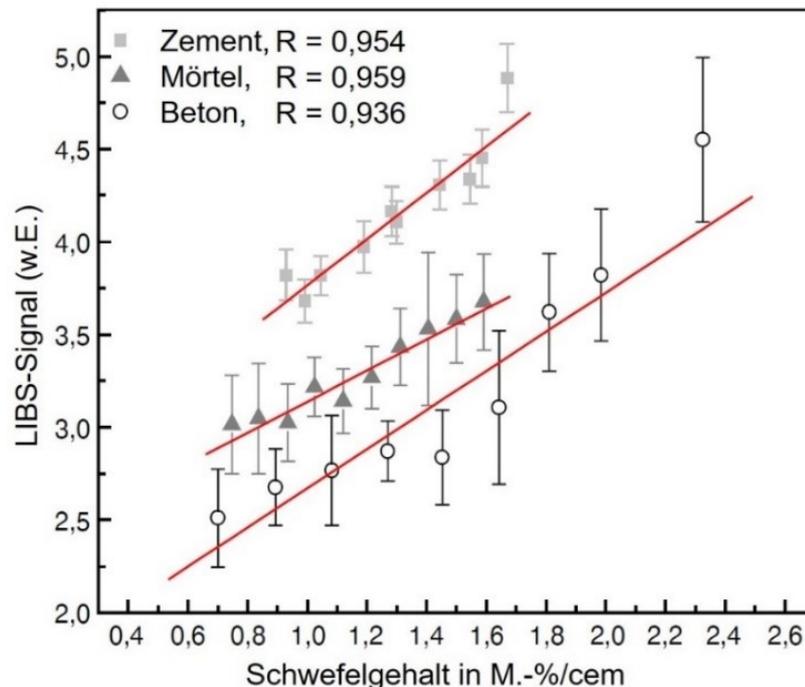


Abbildung 18: Kalibriergeraden für Schwefel (S I 921,3 nm) gemessen an Zement ($\text{Ca/O} > 5,2$), Mörtel ($\text{Ca/O} > 4,5$) und Beton ($\text{Ca/O} > 3,7$). Es wurden jeweils nur die Spektren für die Auswertung verwendet die ein definiertes Ca/O-Verhältnis überschreiten nach [5].

Die Veröffentlichungen zur Berücksichtigung des Mehrphasensystems Beton sind überschaubar. Dies betrifft nicht nur LIBS, sondern alle anderen spektroskopischen

Analyseverfahren. In den meisten Fällen wird lediglich die Zementsteinphase und die grobe Gesteinskörnung berücksichtigt. Einflüsse aus unterschiedlichen Zementsteinzusammensetzungen, latent hydraulischen, puzzolanischen und inerten Zusatzstoffen oder feinen Gesteinskörnungs-anteilen, die kleiner als der Laserspot sind (oder anderen Anregungsquellen), sind kaum dokumentiert oder werden bei der Analytik von Beton nicht berücksichtigt. Die Ergebnisse von WERITZ ET. AL verdeutlichen, dass die nicht aufzulösenden Bestandteile einen wesentlichen Einfluss auf die Analyseergebnisse haben können. Gänzlich außer Acht gelassen, werden bisher Einflüsse aus der Zementart (Zusatzstoffe), dem w/z-Wert und dem Wassergehalt der Probe.

In einer parallel zur vorliegenden Arbeit durchgeführten Forschungsarbeit untersuchte GOTTLIEB den Einfluss der Korngröße und -menge von Quarz auf die quantitative Elementanalyse mit LIBS an zementgebundenen Baustoffen [149]. GOTTLIEB stellte fest, dass die Energie der Laserstrahlung, auch bei Anwesenheit feiner Gesteinskörnungspartikel, primär durch den Zementstein absorbiert wird. Die Ermittlung der Grenzfluenz, d.h. die Energie, die pro Fläche benötigt wird, um das jeweilige Material in die Plasmaphase zu überführen, ergab für Zementstein ca. 8 J/cm^2 und für Quarzsand $> 20 \text{ J/cm}^2$. Weiterführende Untersuchungen zum Einfluss der Korngröße auf die optischen Eigenschaften von Quarz zeigten, dass die Reflexion unabhängig von der Korngröße konstant bei Werten $\geq 75 \%$ verbleibt, wohingegen die Transmission der Laserstrahlung (1064 nm) mit kleiner werdenden Gesteinskörnung ($100 \mu\text{m} - 0,1 \mu\text{m}$) um ca. 50 % abnimmt. Der Rückschluss auf die Absorptionseigenschaften ergab, dass ab einer Korngröße von $< 30 \mu\text{m}$ die Absorption von 3 % bis ca. 15 % (Silikastaub) deutlich zunimmt. Die Absorption der Laserstrahlung lag für hydratisierten Zement gegenüber Korngrößen zwischen $100 \mu\text{m}$ und $30 \mu\text{m}$ um den Faktor 10 höher. Gegenüber Korngrößen $< 20 \mu\text{m}$ konnte noch ein Faktor von 4 festgestellt werden, wohingegen Quarzmehle $< 10 \mu\text{m}$ die Laserstrahlung in gleicher Größenordnung absorbieren wie hydratisierter Zement. Weiterhin wurde festgestellt, dass durch die unterschiedlichen Absorptionseigenschaften und die daraus resultierende nicht stöchiometrische Ablation und Ionisierung der beiden Hauptphasen, die spektrale Information im Wesentlichen dem Zementstein zuzuordnen ist. Die Experimente von GOTTLIEB zeigten, dass Quarz unterhalb der Auflösungsgrenze des verwendeten LIBS-Systems, mit Korngrößen zwischen $40 \mu\text{m}$ und $120 \mu\text{m}$ und maximalen Massenanteilen von 40 – 50 M.-%, keinen signifikanten Einfluss auf die spektrale Information gegenüber reinen Zementstein haben. Übertragen auf praxisrelevante Messungen, schlussfolgert GOTTLIEB, dass feine Gesteinskörnungen erst ab einer hohen Mahlfeinheit ($< 30 \mu\text{m}$) und einem hohen Mengenanteil ($> 40 \text{ M.-%}$) bei der Analytik mit LIBS zu

berücksichtigen sind.

2.4 Zusammenfassung

Die Quantifizierung des Chloridgehalts über die Tiefe gehört, genauso wie die Messung der Karbonatisierungstiefe, zur Grundlagenermittlung bei der Erfassung des Zustandes von Bauwerken aus Stahl- und Spannbeton [14, 28, 37, 38, 68]. Anhand dieser und weiterer Parameter lässt sich das Korrosionsrisiko der Bewehrung abschätzen oder über regelmäßige Inspektionen und empirische Ermittlung des Transportfortschritts, die Restnutzungsdauer des Bauwerkes bestimmen [33, 38]. Aufgrund der Instabilität des Friedel'schen Salzes bei geringen pH-Werten [29, 61] und der möglichen Freisetzung der gebundenen Chloride infolge Karbonatisierung, hat sich zur Erfassung des Korrosionsrisikos durch Chloride, in der Praxis die Bestimmung des Gesamtchloridgehaltes bezogen auf die Zementmasse durchgesetzt [17]. Konventionelle Methoden, wie die potentiometrische Titration, Direktpotentiometrie oder Photometrie erfassen den säurelöslichen Chloridgehalt des Betons. Üblicherweise werden Bohrkern- oder Bohrmehle in 10 mm Tiefenstaffelung bei 105 °C bis zur Massekonstanz getrocknet, analysefein gemahlen und die Chloride mit einem Säureaufschluss aus dem Probenmaterial extrahiert. An der Aufschlusslösung erfolgt schlussendlich die analytische Quantifizierung der Chloride. Die quantitativen Chloridgehalte beziehen sich in diesen Fällen auf die Einwaage bzw. die Gesamtmasse. Um die Analysewerte auf die Zementmasse beziehen zu können, muss die Zusammensetzung des untersuchten Probenmaterials bekannt sein, bestimmt oder abgeschätzt werden [37, 91, 150]. Eine direkte Berücksichtigung des mehrphasigen Betons ist mit diesen Verfahren nicht möglich. Mit der Weiterentwicklung von spektroskopischen Methoden, wie bspw. mikro-RFA [74, 96, 151], EPMA [76], LA-ICP-MS [72, 73] oder LIBS [3, 4, 117, 121], wird seit Ende der 90er Jahre versucht, über zweidimensionale Messungen an Querschnittsflächen von Bohrkernen, die beiden Phasen Zementstein und Gesteinskörnung zu identifizieren und somit direkt bei der Analyse zu berücksichtigen. Unabhängig von der Methode wurden bisher für die jeweiligen Untersuchungen separate Kalibrierproben hergestellt, die eine vergleichbare Probenmatrix vorweisen wie die zu analysierenden Probekörper. Systematische Studien, die mögliche Einflüsse aus veränderten Probenzusammensetzungen aufzeigen, beschreiben oder quantifizieren, sind überschaubar. Neben der parallel zur dieser Arbeit durchgeführten Forschungsarbeit von Gottlieb zum Einfluss der Korngröße auf die quantitative Elementanalyse mit LIBS [149], konnten einzig für die RFA Beschreibungen zu Matrixeinflüssen und mögliche Ansätze zum Ausschalten bzw. zur Berücksichtigung dieser Effekte (interner Standard, z.B.

Borax) bei der Betonanalytik gefunden werden [69, 95]. Eine Übertragbarkeit der Methode des Beimischens eines internen Standards ist auf orts aufgelöste Messungen der Querschnittsflächen von Betonprobekörpern allerdings nicht möglich. Wie in Abbildung 19 dargestellt, verändert sich in Abhängigkeit der Lage der Anregungsquelle kontinuierlich die Probenzusammensetzung. Für jeden Messpunkt ändern sich die Anteile von Zementstein, Gesteinskörnung, Analyten sowie Wasser (gebundenes und freies). Die stetige Veränderung der Probenmatrix betrifft nicht nur zweidimensionale Messungen mit LIBS, sondern ist auch auf alle anderen spektroskopischen Verfahren übertragbar, die eine orts aufgelöste Messung von Betonoberflächen anstreben.

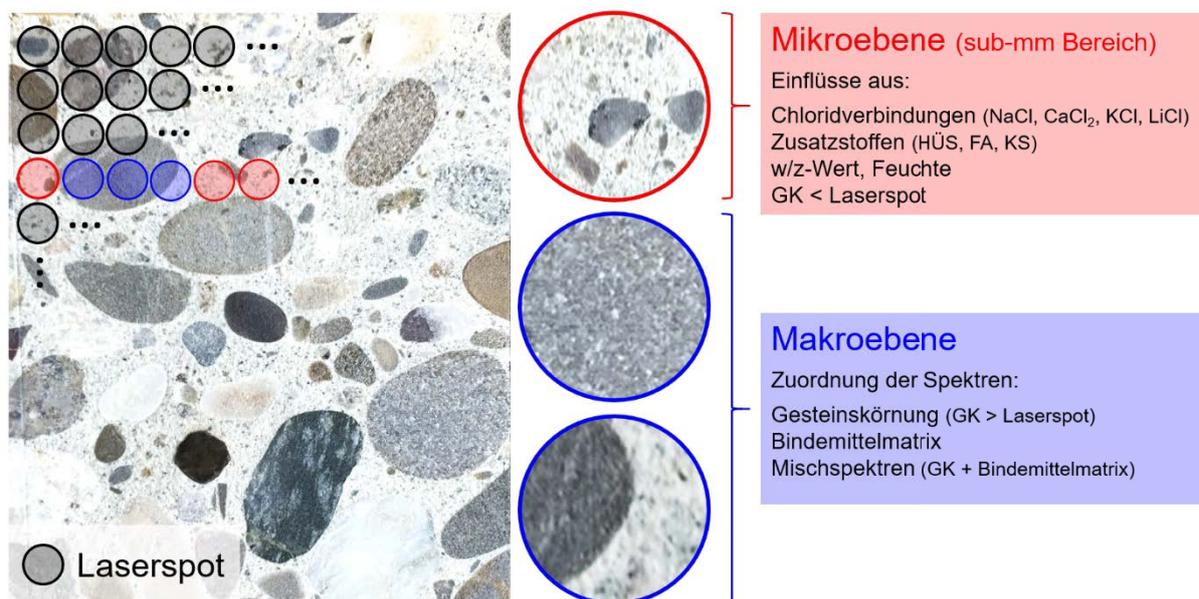


Abbildung 19: Zu untersuchende und berücksichtigende Einflussparameter des Mehrphasensystems Beton bei der Quantifizierung von Chlorid mit LIBS

In den nachfolgenden Kapiteln werden die möglichen Einflüsse auf die Quantifizierung des orts aufgelösten Chloridgehalts in Beton aus veränderten Probenzusammensetzungen systematisch mit LIBS untersucht. Dieses Vorgehen ermöglicht in der Folge zielgerichtete Ansätze zu entwickeln, mit denen mögliche Fehlerquellen bei der Analyse berücksichtigt werden können. Weiterhin soll anhand der Ergebnisse eine geeignete Kalibrierprobenzusammensetzung abgeleitet werden, die eine hinreichend genaue, orts aufgelöste Quantifizierung von Chlorid an Betonquerschnitten erlaubt. In Anbetracht der in der Literatur zu findenden Variation von statistischen Parametern zur Beschreibung der Präzision von Kalibrierfunktionen im Kontext der Quantifizierung von Chlorid in zementgebunden Baustoffen mit LIBS, wird zur Sicherung der Qualität ein Konzept für die in dieser Arbeit betrachtete Anwendung eingeführt, welches die Beurteilung der

Leistungsfähigkeit von LIBS-Systemen sowie univariaten Auswertemethoden ermöglicht. Anhand von orts aufgelösten LIBS-Analysen an Mörtel- und Betonprobekörpern sowie dem stetigen Vergleich mit der potentiometrischen Titration erfolgt eine Validierung der einzelnen Quantifizierungsschritte. Neben ca. 383 Laborproben werden zusätzlich ca. 167 Praxisproben in den Validierungsprozess mit einbezogen sowie mögliche Einflussfaktoren, die in der Praxis auftreten können, beschrieben. Aus den Ergebnissen der Messkampagnen wird abschließend ein Modell extrahiert, das die orts aufgelöste Quantifizierung des Chloridgehalts in Beton mit LIBS und die zu erwartende Unsicherheit beschreibt. Aus der gesamtheitlichen Betrachtung werden zudem die momentanen Grenzen des Modells aufgezeigt.

3 Experimentelles

3.1 Charakterisierung des verwendeten LIBS-Systems

Der schematische Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten LIBS-Systems ist in der Abbildung 20 dargestellt. Es wurde bewusst ein kommerziell erhältliches System verwendet (FiberLIBS*lab* der Secopta Analytics GmbH), dessen Hardwarekomponenten und Aufbau während der kompletten Arbeit nicht ausgetauscht oder verändert wurde, um Systemeinflüsse so gering wie möglich zu halten. Für die Anregung wird ein Dioden-gepumpter NdCr:YAG Mikrochip-Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm, einer maximalen Pulsfrequenz von 100 Hz und einer Pulsenergie von 3 mJ verwendet. Mit einer Pulslänge von 1,5 ns und einem Laserspotdurchmesser von ca. 80 μm wird eine Leistungsdichte von ca. 39 GW/cm² im Fokusbereich erzeugt. Die emittierte Strahlung des laserinduzierten Plasmas wird über zwei Parabolspiegel und eine optische Faser zu zwei Kompaktspektrometern geführt. Beide Spektrometer (Avantes USL-2048XL) sind nach einer Czerny-Turner Anordnung aufgebaut. Zur Beugung und Auffächerung des einfallenden Lichtes werden Reflektionsgitter mit 1200 Linien/mm genutzt. Um die Temperatur ≤ 20 °C zu halten, werden die Spektrometer mit einer konstanten Luftströmung gekühlt. Ein Spektrometer wird für die Betrachtung des UV-Bereiches von 175 – 360 nm eingesetzt, das andere für den NIR-Bereich von 740 – 940 nm. Als Detektor dient jeweils eine CCD-Zeile aus 2048 Pixeln.

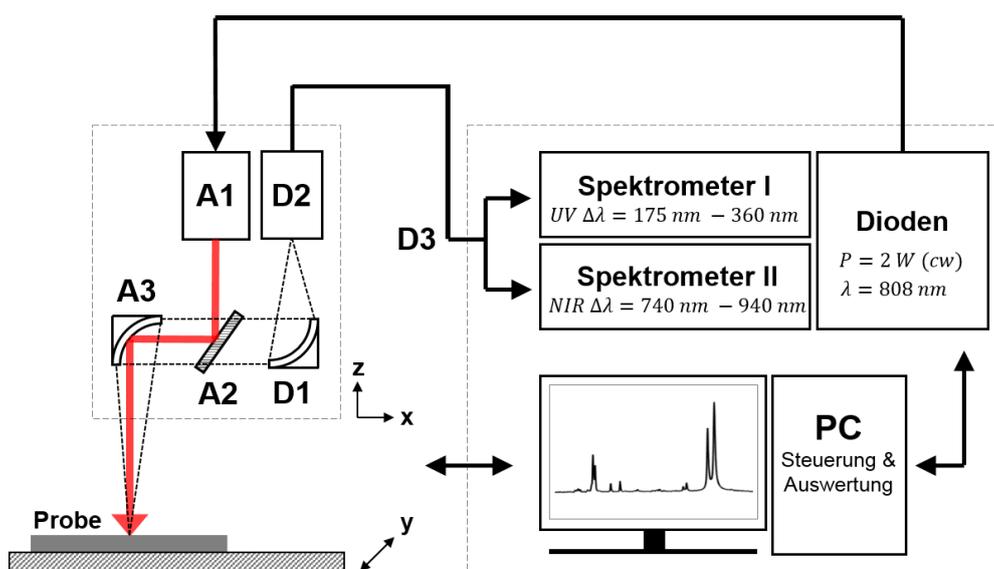


Abbildung 20: Schematischer Aufbau FiberLIBS*lab* (Secopta Analytics GmbH); A1: NdCr:YAG Mikrochip-Laser ($\lambda_{\text{Laser}} = 1064$ nm, $E_{\text{Puls}} = 3$ mJ, $f_{\text{Puls}} = 1,5$ ns); A2: Dichroitischer Spiegel; A3/D1: Parabolspiegel; D2: Einkopplung in optische Faser; D3: Y-Faser

3.1 Charakterisierung des verwendeten LIBS-Systems

Der Messkopf kann sowohl vertikal (z-Achse) als auch horizontal (x-Achse) verfahren werden. Der zu messende Probekörper wird für eine Messung auf einer Platte positioniert, die zusätzlich in y-Richtung verfahrbar ist. Aufgrund der drei Achsen sind zwei- und dreidimensionale Messungen von Probenoberflächen möglich. Unebenheiten oder Bruchflächen können über einen Höhenscan der Probenoberfläche vor den eigentlichen Messungen berücksichtigt werden. Damit der Laser durchgehend im Fokusbereich arbeitet, wird der Messkopf entsprechend des Höhenscans nachgefahren.

In dieser Arbeit werden zwei Messstrategien für den flächigen Scan verwendet, zum einen kontinuierliche Messungen und zum anderen schrittweises punktuell Scannen der Probenoberflächen (vgl. Abbildung 21). Kontinuierliche Messungen von Probenoberflächen sind vor allem bei homogenen Stoffen sinnvoll, da diese zeitsparend sind. Allerdings hängt die Auflösung von der Anzahl der akkumulierten Laserpulse pro detektiertem Spektrum ab. Werden bei einem Messpunktabstand Δy n Laserpulse akkumuliert, ist im Falle von kontinuierlichen Messungen die Ortsauflösung gleich dem Messpunktabstand ($\Delta y = R_{LIBS}$). Punkt-für-Punkt Messungen sind zwar zeitaufwändiger, erhöhen allerdings die laterale Auflösung. Die Akkumulation der Laserpulse erfolgt an einem Messpunkt, wodurch die Ortsauflösung erhöht wird. In diesem Falle entspricht die laterale Auflösung dem Spotdurchmesser im Fokusbereich ($\varnothing_{Spot} = R_{LIBS}$). Welche Messstrategie verwendet wurde, wird bei der jeweiligen Untersuchung beschrieben.

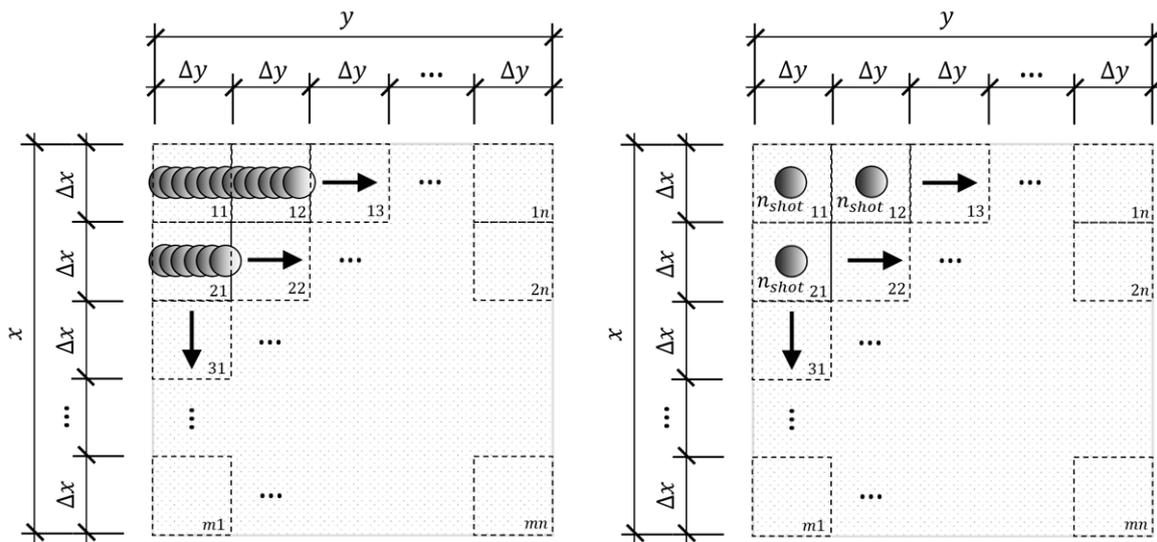


Abbildung 21: Mögliche Messstrategien mit dem FiberLIBS/lab System; Links: Kontinuierliche Messung, Rechts: Punkt-für-Punkt Messung

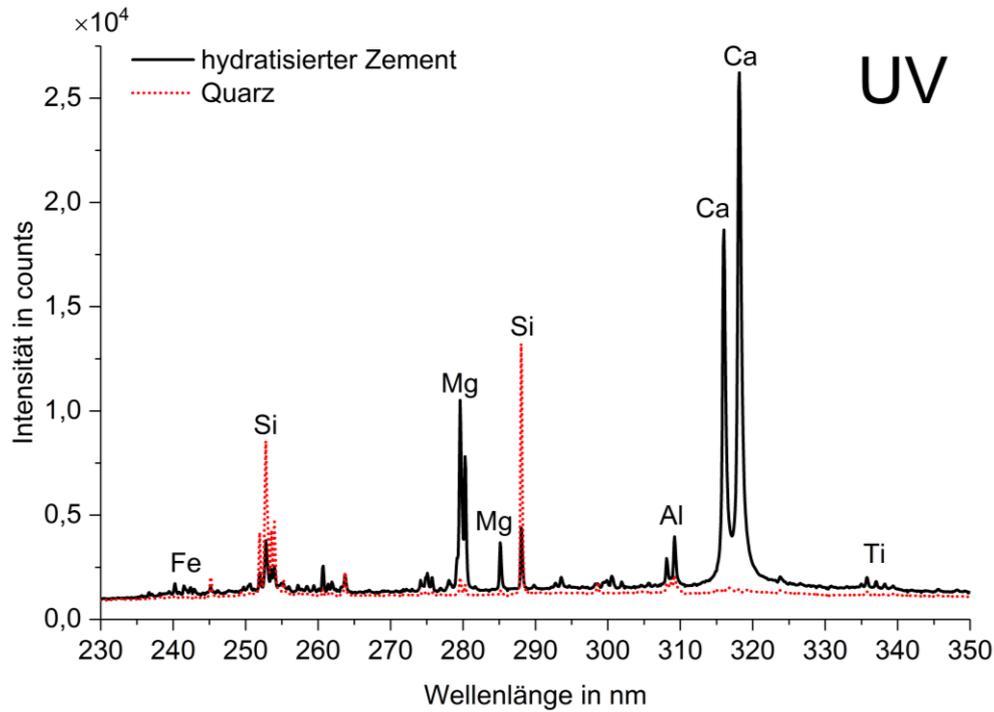


Abbildung 22: Spektren von hydratisiertem Zement und Quarz gemessen im UV-Bereich (230 nm – 350 nm)

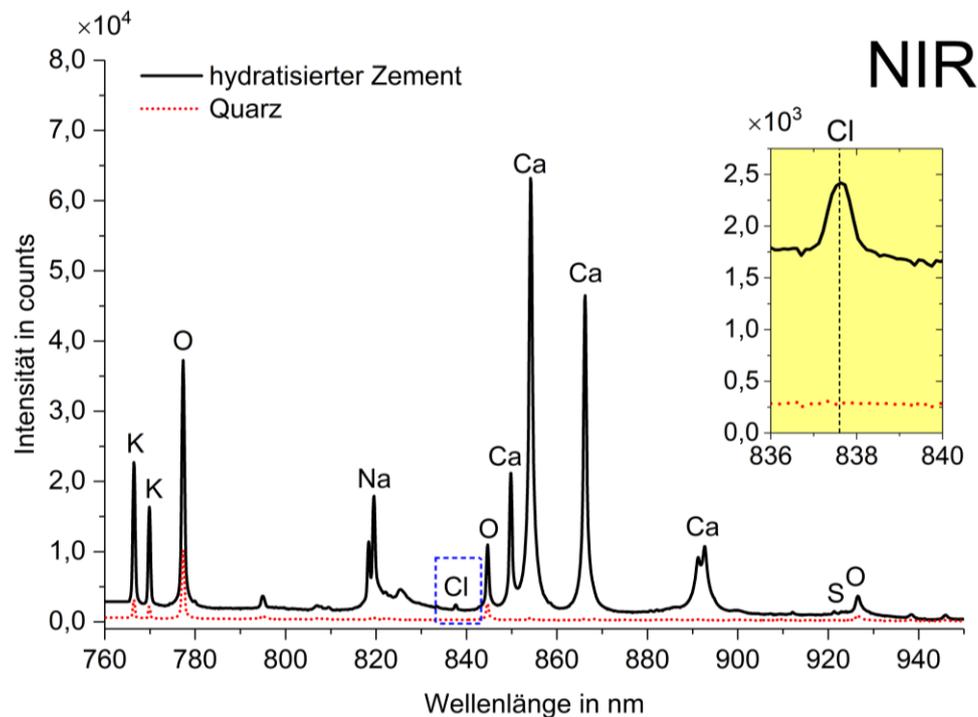


Abbildung 23: Spektren von hydratisiertem Zement ($C_{Cl} = 2,38$ M.-%, $C_{Na} = 1,30$ M.-%) und Quarz gemessen im NIR Bereich (750 nm – 950 nm)

3.1 Charakterisierung des verwendeten LIBS-Systems

Tabelle 6: Übersicht relevanter Emissionslinien in den betrachteten Spektralbereichen

Element	Ion	Wellenlänge nm	Elektronenkonfiguration		1. Ionisierungsenergie E_{ion} eV	Energie-niveaus	
			tieferer Zustand -	angeregter Zustand -		E_i eV	E_j eV
Natrium	Na I	818,3	2p ⁶ 3p	2p ⁶ 3d	5,14	2,10	3,62
	Na I	819,5				2,10	3,62
Kalium	K I	766,5	2p ⁶ 4s	2p ⁶ 4p	4,34	0,00	1,62
	K I	769,0				0,00	1,61
Lithium	Li I	812,6	1s ² 2p	1s ² 3s	5,39	1,85	3,37
Magnesium	Mg II	279,6	2p ⁶ 3s	2p ⁶ 3p	7,65	0,00	4,43
	Mg II	280,3				0,00	4,42
	Mg I	285,2	2p ⁶ 3s ²	3s3p		0,00	4,35
Calcium	Ca II	315,9	3p ⁶ 4p	3p ⁶ 4d	6,11	3,12	7,05
	Ca II	317,9				3,15	7,05
	Ca II	849,8	3p ⁶ 3d	3p ⁶ 4p		1,69	3,15
	Ca II	854,2				1,70	3,15
Aluminium	Al I	308,2	3s ² 3p	3s ² 3d	5,99	0,00	4,02
	Al I	309,3				0,01	4,02
Eisen	Fe I	238,2	3d ⁶ 4s ²	3d ⁶ (³ P)4s4p(³ p°)	7,90	0,11	5,31
	Fe I	838,8	3d ⁷ (⁴ P)4s	3d ⁶ (⁵ D)4s4p(³ p°)		2,18	3,65
Titan	Ti I	335,8	3d ² 4s ²	3d ² (³ F)4s4p(¹ p°)	6,83	0,00	3,69
	Ti I	838,3	3d ² (⁴ F)4s ²	3d ² (³ F)4s4p(¹ p°)		0,82	2,30
Kohlenstoff	C I	247,9	2s ² 2p ²	2s ² 2p3s	11,26	2,68	7,68
	C I	833,5	2s ² 2p3s	2s ² 2p3p		7,68	9,17
	C I	909,5				7,49	8,85
Silizium	Si I	251,6	3s ² 3p ²	3s ² 3p4s	8,15	0,03	4,95
	Si I	288,2				0,78	5,08
Sauerstoff	O I	777,2	2s ² 2p ³ (⁴ S°)3s	2s ² 2p ³ (⁴ S°)3p	13,62	9,15	10,74
	O I	844,6				9,52	10,99
Schwefel	S I	921,3	3s ² 3p ³ (⁴ S°)4s	3s ² 3p ³ (⁴ S°)4p	10,36	6,52	7,86
	S I	922,8				6,52	7,86
	S I	923,8				6,52	7,86
Chlor	Cl I	833,3	3s ² 3p ⁴ (³ P)4s	3s ² 3p ⁴ (³ P)4p	12,97	8,99	10,47
	Cl I	837,6				8,92	10,40

Typische Spektren von Portlandzement und Quarz, die mit dem System aufgenommen worden sind, können der Abbildung 22 (UV-Bereich) und Abbildung 23 (NIR-Bereich) entnommen werden. Zur Aufnahme der Spektren des Portlandzementes wurde eine homogenisierte Pulverprobe mit einem Chloridgehalt von 2,38 M.-% verwendet. Die Spektren für Quarz wurden an in Epoxidharz eingebettetem Kies der Fraktion 4 - 8 mm gemessen. Im UV-Bereich werden Emissionslinien der Elemente Fe, Si, Mg, Al, Ca und Ti erfasst. Durch die zusätzliche Verwendung eines Spektrometers, welches für den NIR-Bereich optimiert ist, können weitere Emissionslinien von K, O, Na, Cl, C, Ca und S simultan mit einer Messung detektiert werden. Anhand der charakteristischen Spektren für Zement und Quarz wird deutlich, dass zwischen Stoffen mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung differenziert werden kann. Eine Übersicht der für diese Arbeit relevanten Emissionslinien, ist in der Tabelle 6 wiedergegeben. Neben den Emissionslinien sind die jeweiligen Ionisationsenergien des

Elementes angegeben. Die Zuordnung der Emissionslinien kann bspw. über die Datenbank der NIST (Atomic Spectra Database) [113] erfolgen. In solchen Datenbanken werden zusätzlich die Energieniveaus und Elektronenkonfigurationen des jeweiligen Übergangs angegeben. Die Auswertung von Spektrallinien kann über viele Wege erfolgen. Die einfachste Auswertemethode ist die Verwendung der maximalen Intensität der betrachteten Spektrallinie. Ebenfalls häufig verwendet wird das Flächenintegral der Emissionslinien. Um das Untergrundsignal aus der Kontinuumstrahlung zu berücksichtigen, wird üblicherweise eine Basislinienkorrektur durchgeführt oder die Intensitäten auf den Untergrund normiert. In Abbildung 24 ist exemplarisch eine Spektrallinie dargestellt und werden die für diese Arbeit relevanten Parameter für die Auswertung definiert. Sofern nicht anders beschrieben, werden die Emissionslinien in den nachfolgenden Kapiteln mit dem Signal-Untergrund-Verhältnis (SUV) ausgewertet.

Der Untergrund wurde dabei über eine konstante Gerade, die das Minimum des betrachteten Bereiches ($U_{\lambda,i-j}$) darstellt, erfasst. Das Verhältnis ergibt sich aus der Intensität der Emissionslinie I_λ bei der Wellenlänge λ zum lokalen Untergrund $U_{\lambda,i-j}$.

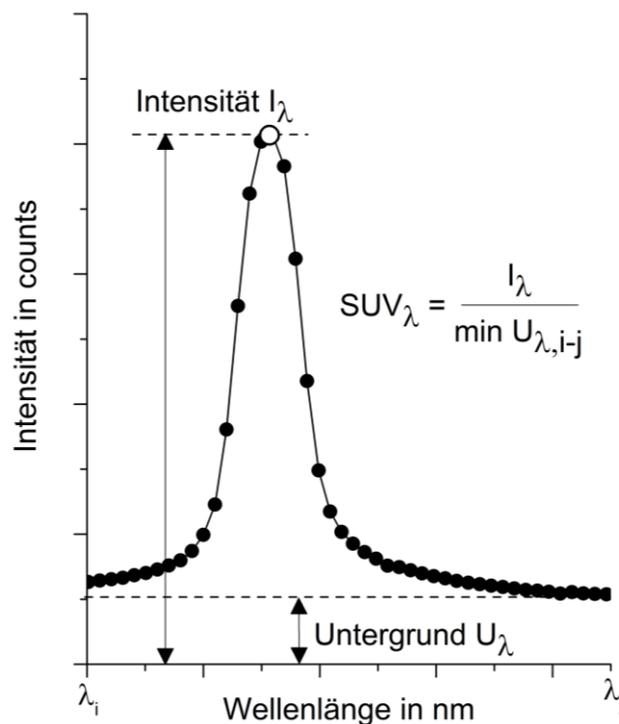


Abbildung 24: Erläuterung der Auswertung von Spektrallinien

Eine Optimierung des SUV von Spektrallinien kann über die bereits erwähnte Akkumulation von Plasma-Ereignissen erreicht werden. Dabei wird die emittierte Plasmastrahlung über die Zeit t detektiert bzw. integriert. Innerhalb der Zeit t wird der Detektor zur Erfassung der

3.1 Charakterisierung des verwendeten LIBS-Systems

Emission belichtet. Vereinfacht kann die Integration der emittierten Strahlung wie folgt ausgedrückt werden:

$$I_{\lambda} = \int_{t_0}^{t_{\text{int}}} I(\lambda, t) dt \quad (25)$$

mit I_{λ} der emittierten Strahlung an der Wellenlänge λ über den integrierten Zeitraum t_0 bis t_{int} . Eine schematische Darstellung der Detektionsmöglichkeiten mit der verwendeten CCD-Zeile kann der Abbildung 25 entnommen werden. Über welchem Zeitraum der Detektor nach dem Laserpuls belichtet werden soll, kann an dem verwendeten System eingestellt werden. Mit einer Pulsfrequenz von 100 Hz wird alle 10 ms ein Plasma auf der Probenoberfläche gezündet. Für die Detektion einzelner Laserpulse wurde eine Integrationszeit von 2 ms verwendet und für drei Laserpulse demnach 22 ms (vgl. Abbildung 25).

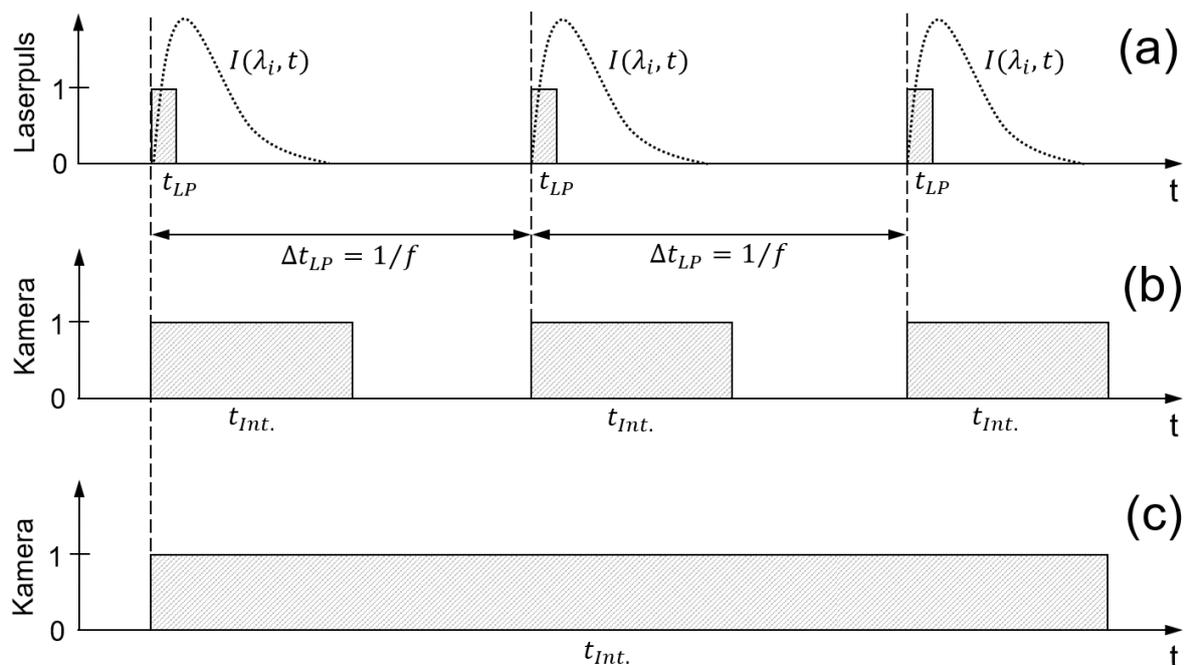


Abbildung 25: Schemata zur Pulsfrequenz und akkumulierte Detektion emittierter Strahlung durch Variation der Integrationszeit des Detektors

In Abbildung 26 (a) sind die auf das jeweilige Maximum normierten SUV-Werte für die Emissionslinien Cl I 837,6 nm, Na I 818,3 nm, K I 769,0 nm und Ca II 315,9 nm als Funktion der akkumulierten Laserpulse dargestellt. Die Messungen wurden an einer Zementpulverprobe mit Elementgehalten von $C_{\text{Cl}} = 1,08 \text{ M.-%}$, $C_{\text{Na}} = 0,71 \text{ M.-%}$, $C_{\text{K}} = 0,52 \text{ M.-%}$ und $C_{\text{Ca}} = 38,00 \text{ M.-%}$ durchgeführt. Sofern nicht weiter beschrieben sind die relativen Massen auf die Gesamtmasse bezogen. Für alle vier Emissionslinien steigen die SUV mit der Anzahl der integrierten Plasmen kontinuierlich an. Als Optimum wurden sechs Akkumulationen gewählt,

da die Integration von mehr Laserpulsen keine signifikante Verbesserung der SUV bewirken. Für die Emissionslinien von Chlor und Kalium konnten die SUV etwa um 50 % erhöht werden und für Natrium und Calcium um etwa 60 % bzw. 70 %.

Die Untersuchungen zur Akkumulation von Laserpulsen wurden bereits mit dem gewählten Heliumdurchfluss von 5 L/min durchgeführt. Es ist allgemein bekannt, dass die Verwendung von inerten Prozessgasen eine Verbesserung des SUV, vor allem von Nichtmetallen und Halogenen, bewirken kann. Zusätzlich werden durch ein Prozessgas unerwünschte Einflüsse aus der Atmosphäre reduziert. WILSCH ET. AL konnten bspw. in [4] durch die Verwendung von Helium als Prozessgas den Einfluss von Stickstoff aus der Umgebungsluft auf die Emissionslinien von Natrium bei 818,3 nm bzw. 819,5 nm auf ein vernachlässigbares Niveau reduzieren. ASIMELLIS ET. AL untersuchten in [152] den Einfluss von Helium auf die Detektion von Chlor und Fluor an pharmazeutischen Pulverproben. Für die Messungen platzierten die Autoren die Pulvertabletten in einer Vakuumkammer, mit der unterschiedliche Drücke von Helium eingestellt werden konnten. Bis zu einem Druck von ca. 80 mbar konnten die Chlorsignale (Cl I 837,6 nm) stetig gesteigert und eine Verbesserung von etwa 90 % erzielt werden. Höherer Druck bewirkt wiederum einen Abfall der Signale. GEHLEN ET. AL nutzten für die Detektion von Chlor in Zement ebenfalls eine Vakuumkammer und Helium als Prozessgas [137]. Mit einem Druck von ebenfalls 80 mbar erzielten sie eine Verbesserung des SUV für Cl I 837,6 nm von etwa 30 %. Höhere Drücke führen dagegen nur zu einer geringfügigen Reduzierung der SUV. Andere Forschergruppen, die sich mit der Bestimmung von Chlorid in Beton beschäftigten, nutzten dagegen eine kontinuierliche Heliumspülung des Plasmas, um die Signale von Chlor zu verstärken (vgl. Tabelle 5). CREMERS UND RADZIEMSKI führen die Verbesserung der Signalintensitäten von Halogenen unter Heliumatmosphäre vor allem auf die Reduzierung des Untergrundlevels zurück [153]. Gleichzeitig, so vermuten die Autoren, führt die im Vergleich zur Luftatmosphäre schnellere Expansion des Plasmas zu einem höheren Ionisationsgrad des verdampften Materials. ST. ONGE ET. AL untersuchten in [154] zusätzlich die Verwendung von Argon als Prozessgas und konnten ebenfalls die Intensitäten für Cl I 837,6 nm verbessern. Allerdings wurde das Untergrundsignal nicht so stark reduziert wie unter Heliumatmosphäre und deshalb eine geringere Verbesserung der SUV erzielt. Zur Optimierung der SUV der Emissionslinie Cl I 837,6 nm wurde in dieser Arbeit eine Messreihe mit variierenden Heliumströmen von 0 – 7 L/min durchgeführt. Es wurden dieselben Zementpulver verwendet, wie bei der Akkumulationstestreihe. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 26 (b) dargestellt. Wie erwartet, wird das SUV der Chlorlinie erheblich verbessert (+ 80 %). Die Steigerung der Intensitäten erfolgt vor allem zwischen den Durchflussströmen 2

3.1 Charakterisierung des verwendeten LIBS-Systems

und 4 L/min. Ab diesen Strömen ist konstant ausreichend Helium im Fokusbereich des Lasers vorhanden, um eine signifikante Verbesserung der Intensitäten zu erzeugen. Gleiches gilt für die Emissionslinie von Ca II 315,2 nm. Für die Emissionslinien Na I 818,3 nm und K I 769,0 nm der Alkalimetalle ist allerdings ein gegensätzlicher Verlauf zu erkennen, der mit den bisherigen publizierten Ergebnissen nicht zu erklären ist. Da die betrachteten Spektrallinien für Na und K aber eine ausreichende Intensität aufweisen (vgl. Abbildung 23) und die Optimierung des Heliumdurchflusses vor allem auf die Verbesserung des Chlorsignals abzielt, wurden für die nachfolgenden Untersuchungen ein Durchfluss von 5 L/min verwendet. Abschließend wurde der Einfluss der Pulsfrequenz von 10 – 100 Hz auf die Intensitäten untersucht. Wie in Abbildung 26 (c) dargestellt hat die Pulsfrequenz des Lasers keinen signifikanten Einfluss auf die SUV. Aufgrund dessen wurde die maximale Pulsfrequenz von 100 Hz in dieser Arbeit verwendet.

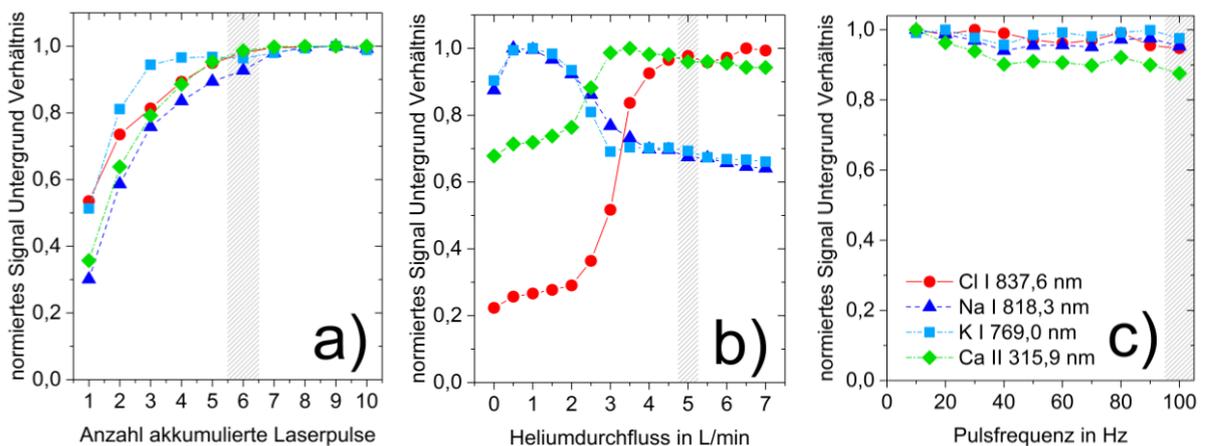


Abbildung 26: Optimierung und Auswahl der Messparameter für die Emissionslinien Cl I 837,6 nm, Na I 818,3 nm, K I 769,0 nm und Ca II 315,9 nm. (a) Akkumulation von Laserpulsen; (b) Heliumdurchfluss; (c) Pulsfrequenz (die schraffierten Bereiche kennzeichnen die gewählten Messparameter)

3.2 Kalibrierung

Die Quantifizierung von Analyten mit LIBS erfolgt üblicherweise indirekt. Das bedeutet, dass das verwendete LIBS-System mit Referenzproben kalibriert werden muss, bevor quantitative Aussagen zum Analytgehalt getroffen werden können. Es existieren durchaus Ansätze zur direkten Quantifizierung mit LIBS, bei denen keine Referenzproben benötigt werden [114], die aber besonders im Falle von Spurenelementen noch nicht die Genauigkeiten der indirekten Quantifizierung erreichen.

Wie im Grundlagenteil dieser Arbeit herausgearbeitet, wurden bisher individuell, je nach Fragestellung und Zielsetzung, Kalibrierproben hergestellt, die möglichst gleiche Eigenschaften wie die der Probenmatrix besitzen, an der die eigentliche Analyse durchgeführt werden soll. Gleichzeitig werden statistische Parameter zur Beschreibung der Präzision der Kalibriergerade nur teilweise berechnet oder sie fehlen gänzlich. Nachfolgend wird die Herstellung von Kalibrierproben für die Quantifizierung von Chlorid beschrieben, mögliche Fehlerquellen aufgezeigt und eine Reihe statistischer Parameter vorgestellt, die eine einheitliche und bessere Beschreibung der Leistungsfähigkeit ermöglichen.

3.2.1 Herstellung von Kalibrierproben

Eines der Ziele dieser Arbeit ist es, die Analytgehalte durch ortsaufgelöste Messungen direkt an den Querschnittsflächen von Betonproben zu ermitteln. Da der Eintrag von Chlorid in Beton vornehmlich über die Zementsteinmatrix erfolgt, soll der Bezug der Konzentrationen auf diese Phase hergestellt werden. Deshalb wurden für die Kalibrierung des LIBS-Systems im ersten Schritt Proben basierend auf einem Portlandzement (CEM I 42,5 R) mit einem w/z-Wert von 0,5 hergestellt. Diese Proben bilden die Basis für weitere Studien in dieser Arbeit, bei denen systematisch mögliche Einflüsse aus w/z-Wert, Kationen des Chloridsalzes, Zusatzstoffen und inerten Bestandteilen < Laserspot bzw. Messraster auf die Quantifizierung von Chlorid untersucht werden. In Tabelle 7 sind die verwendeten Massenanteile für die Herstellung der 15 Kalibrierproben wiedergegeben. Für jede Chloridkonzentration wurden drei Zementsteinprismen hergestellt. Es wurden jeweils 1200 g Portlandzement und 600 g deionisiertes Wasser verwendet. Zum Einstellen unterschiedlicher Chloridgehalte wurde NaCl verwendet, das bei der Herstellung der Proben direkt im Zugabewasser gelöst wurde. Nach 24 Stunden wurden die Zementsteinprismen ausgeschalt, mit Folie umhüllt und weitere 27 Tage bei 23 °C und einer relativen Luftfeuchte von 60 % in einem Klimaraum gelagert (Lagerung A, vgl. Tabelle 7).

3.2 Kalibrierung

Tabelle 7: Massenanteile und Lagerung der Kalibrierproben

Zementart	Anzahl Proben	Masse Portlandzement	Masse deion. Wasser	Salz	Lagerung		Konzentrationsbereiche	
					A	B	Cl	Na
	Stk.	g	g	-	-	-	M. %	M.-%
CEM I 42,5 R	15	1200	600	NaCl	28 Tage bei 23°C und 60% rel. Luftfeuchte	Trockenofen bei 105°C bis Massenkonstanz	0,052 bis 2,384	0,19 bis 1,30

Für die Analysen mit LIBS und potentiometrischer Titration wurden die Zementsteinprismen nach den 28 Tagen bei 105 °C bis zur Massekonstanz getrocknet (Lagerung B, vgl. Tabelle 7). Jeweils ein Prisma wurde gebrochen und mit einer Scheibenschwingmühle, gemäß Heft 401 des DAfStb analysefein gemahlen (< 0,09 mm). Die anderen beiden Zementsteinprismen wurden zum einen für zweidimensionale LIBS-Messungen an den Querschnittsflächen verwendet oder dienten als Rückstellproben. Die Massenverluste infolge der Evaporation von Wasser während der Herstellung und Lagerung wurden vor jedem Arbeitsschritt durch gravimetrische Messungen dokumentiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 27 dargestellt. Die absolute Masse reduzierte sich im Laufe des Herstellungsprozesses von etwa 480 g auf 380 g je Prisma, was einen relativen Masseverlust von etwa 20 % darstellt. Zusätzlich sind die relativen Massenanteile von Portlandzement und Wasser auf die jeweilige Gesamtmasse zum betrachteten Zeitpunkt wiedergegeben. Aufgrund der Evaporation von Wasser ändern sich stetig die relativen Massenanteile. Die Darstellung wurde vor allem deshalb gewählt, um zu verdeutlichen, dass sich dadurch auch die Element- bzw. Analytgehalte der Probe in Abhängigkeit des vorhandenen Wasseranteils ändern. Exemplarisch sind die Chloridgehalte einer Kalibrierprobe bezogen auf die Gesamtmasse und auf die Zementmasse dargestellt. Da die Zementmasse während des Herstellungsprozesses konstant bleibt, ändert sich auch nicht der zementbezogene Chloridgehalt von 1,27 M.-%/cem. Bezieht man allerdings den Chloridgehalt auf die Gesamtmasse der Probe, die schlussendlich mit LIBS und der potentiometrischen Titration analysiert wird, ändert sich in Abhängigkeit des Wassergehaltes auch die Chloridkonzentration. Unabhängig vom Analyseverfahren werden sich die bestimmten Chloridgehalte immer auf die Gesamtmasse beziehen. Im Falle von LIBS wird neben dem Zement immer auch der Wasseranteil in der ablatierten Masse enthalten sein. Genauso beziehen sich die Analytgehalte von nasschemischen Analysen auf die eingewogene Gesamtmasse des Probenmaterials.

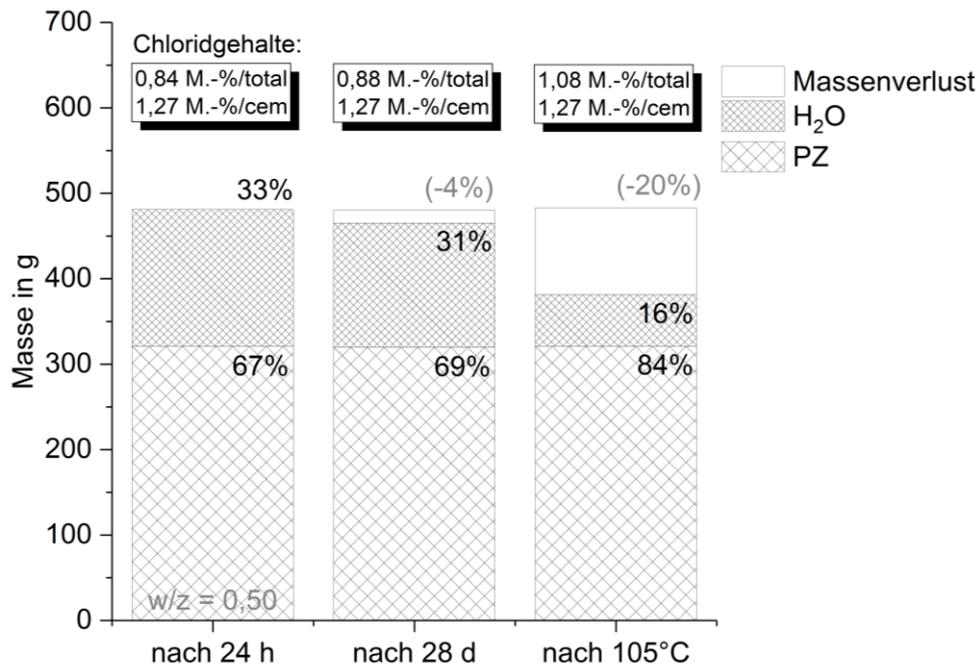


Abbildung 27: Veränderung der relativen Massenanteile durch Massenverluste infolge der Evaporation von Wasser bei der Herstellung und Lagerung der Kalibrierproben

Die Zusammenhänge zwischen relativen Massenanteilen, Wassergehalt und Analytkonzentration sind leicht nachzuvollziehen, werden dennoch häufig nicht beachtet und können zu Fehlern bei der Kalibrierung des Messsystems führen. Um eine Korrelation zwischen Analytgehalt und Messsignal herzustellen, müssen die relativen Massenanteile bezogen auf die Gesamtmasse verwendet werden. Werden die zementbezogenen Chloridkonzentrationen verwendet, ist davon auszugehen, dass systematische Fehler bei den nachfolgenden Analysen auftreten.

Tabelle 8: Ergebnisse der Zementanalyse nach DIN EN 196-2

Bestandteil	CEM I 42,5 R (Rüdersdorf)				
	Rohzement		Abgebunden und bei 105°C dargetrocknet		
	Gesamt M.-%	Glühverlustfrei M.-%	Gesamt M.-%	Glühverlustfrei M.-%	
Glühverlust	2,77	-	17,68	-	
davon CO ₂	1,93	-	2,62	-	
Silizium	SiO ₂	19,62	20,17	17,66	21,45
Aluminium	Al ₂ O ₃	4,60	4,73	3,48	4,23
Eisen	Fe ₂ O ₃	2,45	2,52	2,25	2,73
Titan	TiO ₂	0,18	0,19	0,12	0,15
Calcium	CaO	64,28	66,11	53,17	64,59
Magnesium	MgO	2,22	2,28	1,43	1,74
Natrium	Na ₂ O	0,20	0,20	0,22	0,27
Kalium	K ₂ O	0,86	0,88	0,63	0,77
Sulfat	SO ₃	2,59	2,66	2,74	3,32
Rest		0,25	0,26	0,61	0,74

3.2 Kalibrierung

Die Berücksichtigung des Wassergehaltes betrifft nicht nur die Chloridgehalte, sondern auch alle anderen Analytkonzentrationen. In der Tabelle 8 sind Ergebnisse von chemischen Analysen des verwendeten Rohzementes und der Nullprobe aus der Kalibrierprobenreihe enthalten. Die Konzentrationen der Oxidverbindungen sind sowohl bezogen auf die Gesamtmasse angegeben als auch auf die glühverlustfreie Masse. Während des Glühens wird das enthaltene CO_2 freigesetzt, die Hydratphasen zerstört und das gebundene Kristallwasser evaporiert. Auf diese Weise können die Analysewerte auf die glühverlustfreie Masse, in diesem Fall den Zement, umgerechnet werden. Die angegebenen Oxidkonzentrationen zeigen, dass diese Herangehensweise nicht fehlerfrei ist, die chemische Zusammensetzung des verwendeten Rohzementes nach bereits erfolgter Hydratation aber näherungsweise bestimmt werden kann. An den beiden Pulvern wurden auch LIBS-Messungen durchgeführt. Die Pulver wurden mit ca. 100 N/mm^2 zu Tabletten gepresst und jeweils 1600 Spektren aufgenommen. Die mittleren Intensitäten der Emissionslinien Si I 288,2 nm und Ca II 315,9 nm bzw. Ca II 317,9 nm sind in Abbildung 28 dargestellt. Auch hier wirkt sich der Wassergehalt von ca. 15 -16 % (vgl. Tabelle 8 bzw. Abbildung 27) auf die detektierten Intensitäten aus. Neben dem Zement ist auch das Wasser im Plasma enthalten, was zu einer Reduzierung der Signalintensitäten führt. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass unabhängig vom Analyseverfahren ein direkter Bezug auf die Zementmasse nur mit ergänzenden Untersuchungen möglich ist. Sofern nicht anders beschrieben, sind nachfolgend alle relativen Analysewerte auf die Gesamtmasse bezogen.

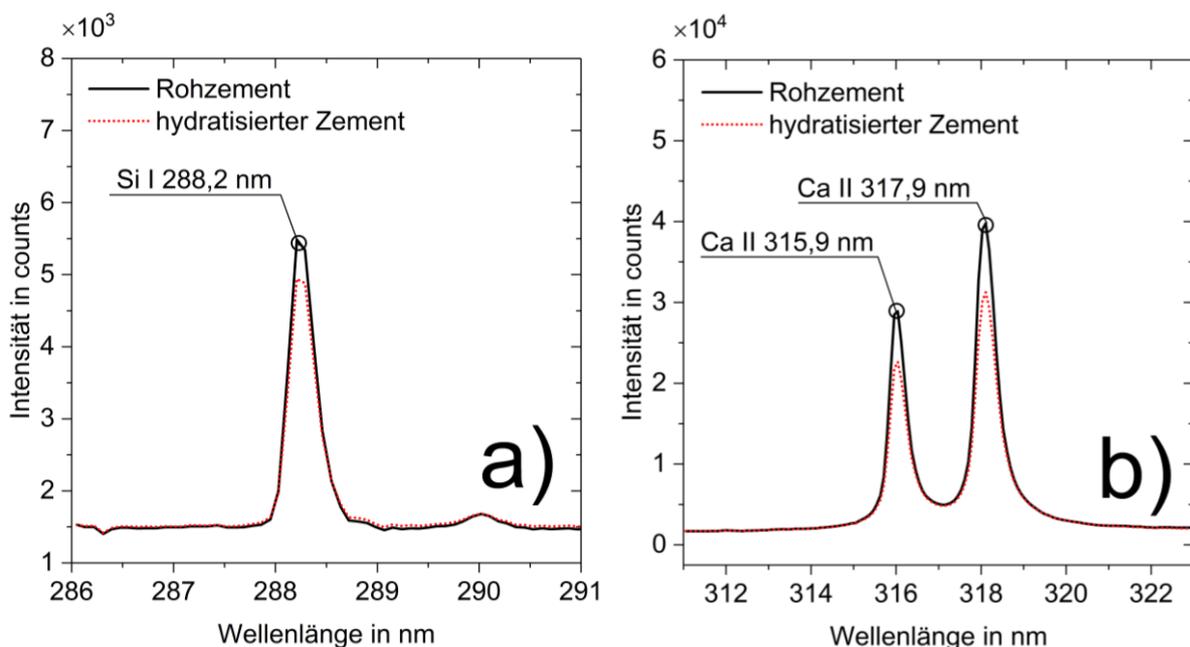


Abbildung 28: Vergleich von Spektren gemessen an Rohzement und hydratisiertem Zement. (a) Emissionslinie Si I 288,2 nm; (b) Emissionslinien Ca II 315,9 nm und Ca II 317,9 nm

Die Chloridgehalte der Kalibrierproben wurden unter Berücksichtigung des nicht evaporierten Wassergehaltes berechnet und mit der potentiometrischen Titration bestimmt. In Abbildung 29 sind die berechneten und analytisch bestimmten Chloridgehalte gegenübergestellt. Die nasschemisch bestimmten Chloridgehalte weichen systematisch um ca. - 5 % von den berechneten Gehalten ab. Das stimmt mit den in der Literatur publizierten maximal zu extrahierenden Chloridmengen von etwa 95 % überein [37, 85].

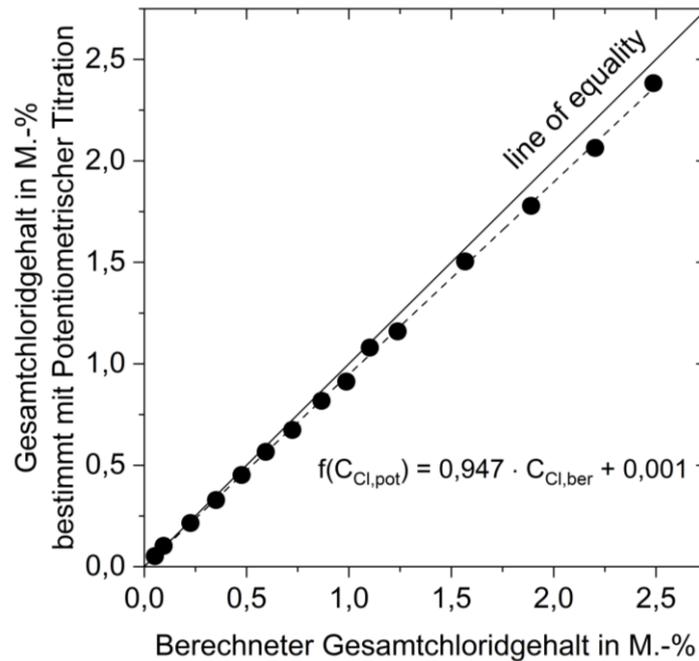


Abbildung 29: Vergleich der berechneten und mit der potentiometrischen Titration quantifizierten Chloridgehalte der Kalibrierproben

Trotz der systematischen Abweichungen wurde beschlossen, die mittels potentiometrischer Titration bestimmten Konzentrationen als Referenzwerte für die Kalibrierung des LIBS-Systems zu verwenden. Zum einen kann nicht gänzlich ausgeschlossen werden, dass die Verluste im Laufe der Probenvorbereitung zustande gekommen sind und zum anderen, sind bei Verwendung der berechneten Chloridgehalte systematische Abweichung bei der Chloridbestimmung mit LIBS nur schwer zu erkennen. Auf diese Weise wird zwar die systematische Abweichung auf die mit LIBS bestimmten Chloridgehalte übertragen, systematische Abweichungen durch Veränderung der Probenmatrix können hingegen einfacher erfasst werden.

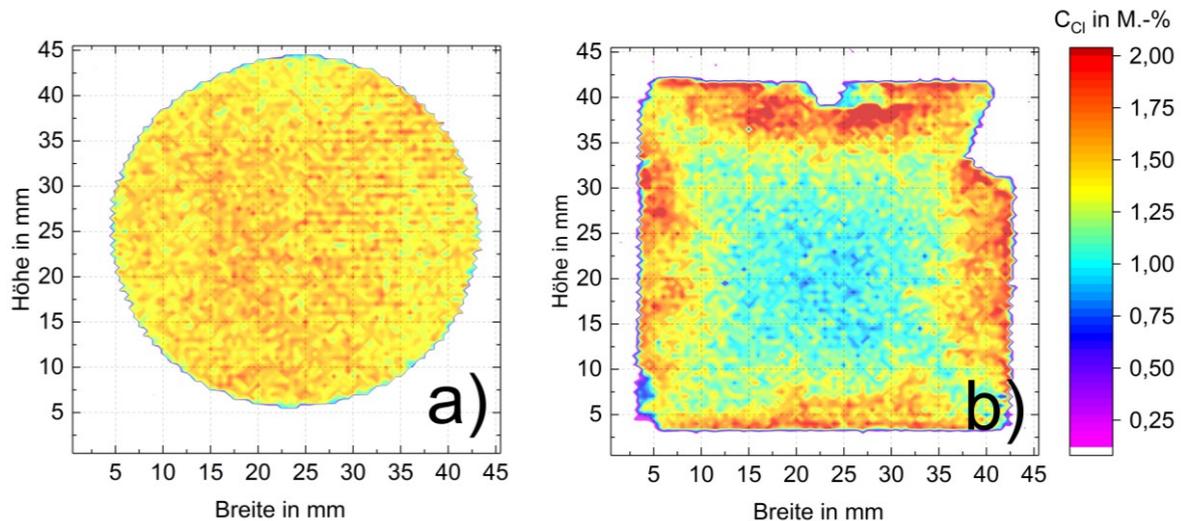


Abbildung 30: Quantitative Chloridverteilungen gemessen an (a) Pulverpressling und (b) Querschnittsfläche Prisma ($C_{Cl} = 1,50$ M.-%, quantifiziert mit potentiometrischer Titration)

Für die Kalibrierung des LIBS-Systems wurden insgesamt 15 Proben mit Chloridgehalten zwischen 0,052 und 2,384 M.-% hergestellt. Aus dem gewonnenen Pulver für die nasschemischen Analysen wurden auch Pulvertabletten mit 100 N/mm² gepresst. Parallel wurde ein Teil der Prismen gebrochen und plan geschliffen. Um zu prüfen, ob die gemessenen Chlorsignale der Pulvertabletten, mit denen der Prismen übereinstimmen und übertragbar sind, wurden sowohl die Tabletten als auch die Querschnittsflächen vollflächig mit LIBS gemessen. Gleichzeitig sollte auf diese Weise festgestellt werden, wie homogen das Chlorid in den Proben verteilt ist. Die Ober- bzw. Querschnittsflächen wurden mit einem Messraster von 0,5 mm × 0,5 mm gemessen. Als Messstrategie wurde die kontinuierliche Messung gewählt. In Abbildung 30 sind exemplarisch von einer Konzentrationsstufe die Chloridverteilungen in Tablette (a) und Prisma (b) dargestellt. Beide Proben haben einen Gesamtchloridgehalt von 1,50 M.-% (bestimmt mit potentiometrischer Titration). Der einzige Unterschied besteht in der Probenvorbereitung. Durch das Brechen und Mahlen des Prismas wird eine homogenere Verteilung des Analyten erzielt. Das Trocknen der Prismen bewirkt einen konvektiven Transport des Chlorids an die Probenoberflächen. In den oberflächennahen Bereichen haben sich hohe Chloridgehalte zwischen 1,50 und 2,00 M.-% eingestellt und im Probeninneren vergleichsweise geringere Chloridgehalte zwischen 1,00 und 1,50 M.-%. Werden von den Pulvertabletten und Prismen nur die mittleren SUV miteinander verglichen, so ergeben sich trotz der Umverteilung des Chlorids vergleichbare Ergebnisse (vgl. Abbildung 31). Damit konnte nachgewiesen werden, dass die an Pulverproben gemessenen SUV, auf Zementsteinprismen übertragbar sind und aufgrund der Probenvorbereitung keine signifikanten Einflüsse auf die Kalibrierung zu erwarten sind. Kalibrierungen, die hingegen direkt an den

Querschnittsflächen von Zementsteinproben durchgeführt werden, können aufgrund der inhomogenen Analytverteilung fehleranfällig sein. Wenn nicht die komplette Querschnittsfläche der Proben gemessen wird, kann es zu einer Fehlinterpretation der tatsächlich vorhandenen Chloridgehalte kommen. Im exemplarisch dargestellten Fall (Abbildung 30) kann das zu einem Kalibrierfehler von bis zu $\pm 0,50$ M.-% (30 %) führen. Die Homogenisierung der Prismen durch das Brechen und Mahlen kann solchen Fehlinterpretationen vorbeugen. Die relativen Standardabweichungen (RSD) der SUV sind bei Verwendung der Pulvertabletten bis zu 10 % geringer ausgeprägt als bei Messungen an den Querschnittsflächen der Prismen. Bei Chloridgehalten $< 0,50$ M.-% nähert sich die RSD der Pulvertabletten den Prismen an, was vor allem auf eine geringe ausgeprägte Umverteilung der Chloride innerhalb der Prismen zurückzuführen ist. Um einen möglichst repräsentativen Messwert für den jeweiligen Chloridgehalt der Kalibrierprobe zu erhalten, sind Pulvertabletten besser geeignet, da diese nicht vollflächig gemessen werden müssen. Mit der erstellten Kalibriergerade kann, wie bereits aufgezeigt wurde, Chlorid quantifiziert werden. Allerdings sind bislang noch keine statistischen Parameter ermittelt worden, welche die Leistungsfähigkeit und Grenzen des Verfahrens beschreiben. Nachfolgend wird auf wichtige statistische Parameter zur Beschreibung der Leistungsmerkmale des erstellten Regressionsmodells eingegangen.

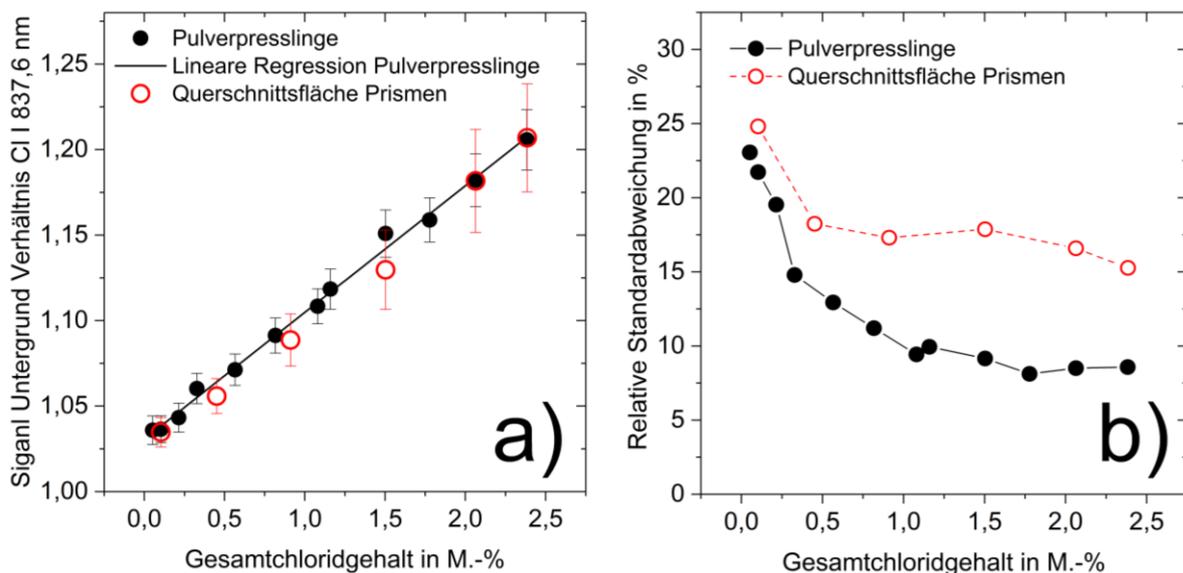


Abbildung 31: Vergleich von vollflächigen LIBS-Messungen an Pulverpresslingen und Prismen (a) Signal Untergrund Verhältnisse und (b) Relative Standardabweichungen von Cl I 837,6 nm in Abhängigkeit des Chloridgehaltes

3.2.2 Kalibrierung des Messsystems

3.2.2.1 Erstellung und Beschreibung des Regressionsmodells

Die Qualität eines Regressionsmodells kann mit einer Vielzahl von statistischen Parametern beschrieben werden [144, 155-159]. Der in der Literatur am häufigsten angegebene Parameter ist die Nachweisgrenze, die die niedrigste detektierbare Konzentration des zu quantifizierenden Analyten beschreibt. Um aber die Genauigkeit der Regression zu ermitteln, sind statistische Parameter notwendig, die sowohl die Präzision als auch die Richtigkeit des gesamten Modells erfassen. Die Präzision einer Regression im betrachteten Konzentrationsbereich kann mit der Verfahrensstandardabweichung s_{x0} ausgedrückt werden [155, 156]. Der Wert beschreibt wie gut die Mittelwertpaare x_i/y_i mit der erstellten Regression wiedergegeben werden können. Die Standardabweichung s_y der Residuen ergibt sich zu:

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{N_c - 2}} \text{ mit } \hat{y}_i = a + bx_i \quad (26)$$

mit dem Mittelwert des gemessenen LIBS-Signals y_i für eine gegebene Konzentration x_i , dem erwarteten LIBS-Signal \hat{y}_i aus dem erstellten Regressionsmodells, der Anzahl der Kalibrierproben N_c sowie dem Achsenabschnitt a und der Steigung b der linearen Regression. Die Verfahrensstandardabweichung s_{x0} kann dann wie folgt berechnet werden:

$$s_{x0} = \frac{s_y}{b} \quad (27)$$

Die Standardabweichung des Verfahrens s_{x0} kann auch direkt über die Residuen der Konzentrationen berechnet werden, wie es bereits im Grundlagenteil der Arbeit bei der Auswertung der Ringanalysen für die konventionelle Chloridquantifizierung durchgeführt wurde (vgl. Gleichung 15). Die relative Standardabweichung oder auch Verfahrensvariationskoeffizient V_{x0} ergibt sich dann zu $s_{x0}/\bar{x} \cdot 100$, wobei \bar{x} der Mittelwert bzw. der Schwerpunkt der Konzentrationen ist (vgl. Gleichung 16). Für die in Abbildung 32 dargestellte Kalibrierung der Chlorlinie Cl I 837,6 nm wurde eine Verfahrensstandardabweichung s_{x0} von $\pm 0,026$ M.-% und ein Verfahrensvariationskoeffizient V_{x0} von $\pm 2,8$ % ermittelt. Jeder Datenpunkt wurde aus dem arithmetischen Mittelwert des SUV aus 1600 Spektren bestimmt. Um ein repräsentatives Chlorsignal für die Chloridgehalte zu erhalten, wurde jeweils eine Fläche von $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ mit einem Messraster von

0,5 mm × 0,5 mm kontinuierlich abgefahren. Die absolute und relative Standardabweichung des Verfahrens sind Parameter, mit denen die Leistungsfähigkeit von LIBS und anderen Messverfahren für die betrachtete Anwendung beschrieben werden kann. Ein höheres s_{x_0} führt bspw. bei der Kalibriergeradenmethode auch zu höheren Nachweis- und Bestimmungsgrenzen. Eine Reduzierung des Arbeitsbereiches kann zudem zu einer höheren Präzision der Regression führen.

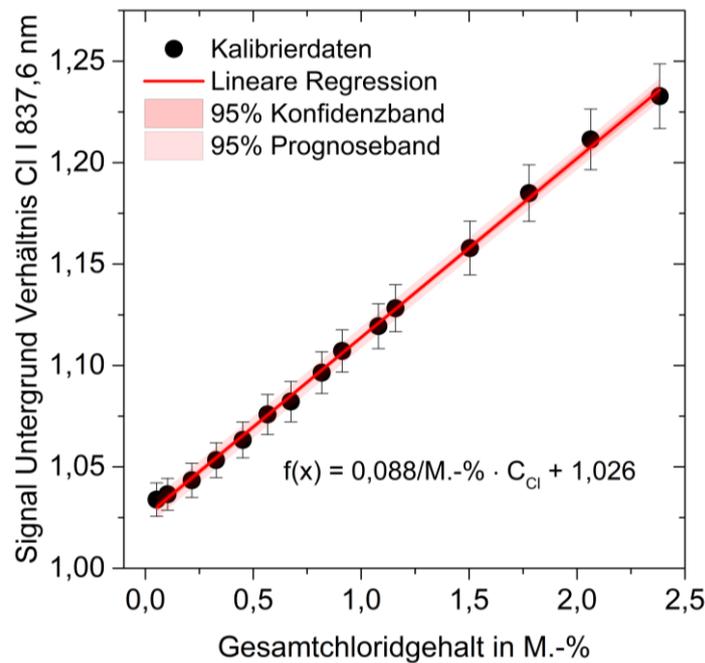


Abbildung 32: Kalibrierung des LIBS-Systems für die Quantifizierung von Chlor; statistische Parameter siehe Tabelle 9

Tabelle 9: Statistische Parameter des Regressionsmodells für Chlor (vgl. Abbildung 32)

Element:	Chlor
Emissionslinie:	Cl I 837,6 nm
Konzentrationsbereich:	0,052 - 2,384 M.-%
Nachweisgrenze, x_{NWG} :	0,020 M.-%
Bestimmungsgrenze, x_{BG} :	0,071 M.-%
Verfahrensstandardabweichung s_{x_0} :	0,026 M.-%
Verfahrensvariationskoeffizient V_{x_0} :	2,8 %
Anzahl Kalibrierproben, N_C :	15 Stk.
Anzahl Messpunkte/ Probe, N_A :	1600 Stk.
Konfidenzintervall:	95,0 %
k-Wert:	3

3.2 Kalibrierung

Die Präzision einer Einzelmessung mit N detektierten Spektren kann mit der Standardabweichung SD oder der relativen Standardabweichung RSD beschrieben werden. Die zwei Parameter ergeben sich zu:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum(y_i - \bar{y})^2}{N}} \quad (28)$$

und

$$RSD = \frac{SD}{\bar{y}} \cdot 100 \quad (29)$$

mit dem Mittelwert \bar{y} und der Standardabweichung SD der detektierten LIBS-Spektren y_i . In Abbildung 31 b sind die RSD als Funktion des Chloridgehaltes dargestellt. Mit steigendem Chloridgehalt bzw. Chlorsignal reduziert sich die RSD. Zum einen hängt die Streuung der Messwerte von der Empfindlichkeit der betrachteten Emissionslinie ab, zum anderen aber auch von der Analytverteilung innerhalb der Proben. Zusätzlich können Störungen aus den Systemkomponenten die Streuung der Messwerte verstärken. Um zu ermitteln welchen Einfluss das Messsystem und die verwendeten Pulvertabletten auf die Streuung der Messwerte haben, wurde exemplarisch an einer Probe eine Mehrfachbestimmung des Chloridgehaltes durchgeführt. Für die Messreihe wurde eine Pulvertablette mit einem Chloridgehalt von 1,16 M.-% verwendet. Die Ergebnisse der insgesamt zehn Wiederholungsmessungen sind in der Tabelle 10 wiedergegeben. Nach jeder Messung wurde die Probe gedreht und eine neue Fläche gemessen. Neben den quantitativen Werten sind auch die mittleren SUV der Chlorlinie Cl I 837,6 nm inklusive der absoluten und relativen Standardabweichung aus jeweils 400 Spektren angegeben. Die RSD der Einzelmessungen liegen zwischen 9 und 11 %, wohingegen die RSD der Mittelwerte aller Messungen lediglich bei 1,7 % liegt. Auch die quantitativen Chloridgehalte streuen mit 2,0 % vergleichsweise geringer. Die absolute Standardabweichung der Chloridgehalte ist zudem mit der Verfahrensstandardabweichung der kompletten Kalibriergerade vergleichbar. Den Ergebnissen nach kann angenommen werden, dass etwa 7 - 9 % der relativen Streuung aus der Analytverteilung innerhalb der Pulvertablette resultieren und lediglich 2 % aus dem LIBS-System und anderen Einflussfaktoren. Diese Aussage ist allerdings nur für ausreichend hohe Signalamplituden zutreffend. Je näher der Analytgehalt der Nachweisgrenze ist, desto größer werden die Anteile des Messsystems an den relativen Streuungen der detektierten Signale. Um ein repräsentatives LIBS-Signal zu erhalten, müssen auch bei vermeintlich homogenisierten Proben ausreichend Datenpunkte aufgenommen

werden. Die Anzahl der Datenpunkte hängt dabei vom verwendeten Laserspotdurchmesser ab. Mit einem größeren Spotdurchmesser erhält man schon durch die Verdampfung einer größeren Probenmenge ein repräsentatives LIBS-Signal bei vergleichsweise weniger Messpunkten.

Tabelle 10: Mehrfachmessungen an einer Pulvertablette mit einem Chloridgehalt von 1,16 M.-%

Nr.	LIBS-Messwert			Gesamtchloridgehalt M.-%
	SUV -	SD -	RSD %	
1	1,113	0,012	11	1,14
2	1,112	0,012	11	1,14
3	1,118	0,011	10	1,20
4	1,115	0,012	10	1,17
5	1,115	0,012	11	1,17
6	1,116	0,012	10	1,17
7	1,116	0,013	11	1,18
8	1,115	0,012	10	1,17
9	1,119	0,011	9	1,21
10	1,117	0,012	10	1,19
Mittelwert:	1,115	0,012	10	1,17
SD:	0,002	0,0005	1	0,02
RSD:	1.7	4.0	-	2.0

Mit dem in dieser Arbeit verwendeten Messsystem erhält man ab ca. 100 Spektren ein repräsentatives mittleres Chlorsignal. Für Routinemessungen werden aber üblicherweise mehr Spektren aufgenommen. Standardmäßig wurden für die Erstellung der Kalibrierung Messflächen von 10 mm × 10 mm mit einer Auflösung von 0,5 mm × 0,5 mm kontinuierlich aufgenommen. Auf diese Weise wurden je Kalibrierprobe 400 Spektren verteilt über eine repräsentative Fläche aufgenommen. Die Messzeit für eine Pulvertablette beträgt mit diesen Einstellungen lediglich 24 Sekunden und eine vollständige Kalibrierung nimmt nicht mehr als 15 Minuten in Anspruch.

Die Unsicherheit aus dem Regressionsmodell muss bei der Angabe von quantitativen Ergebnissen mit angegeben werden. Mit der ermittelten Präzision der Kalibrierfunktion ist ein unbekannter Analytgehalt x_u nur in einem bestimmten Bereich $x_u \pm \Delta x$ anzutreffen [155-158]. Der Bereich, in dem ein Analyt mit einer gegebenen Wahrscheinlichkeit gefunden werden kann, ist in Abbildung 32 durch das Prognoseband gekennzeichnet und kann wie folgt berechnet werden:

$$x_{1,2} = \frac{\hat{y} - a}{b} \pm s_{x0} \cdot t_{f,\alpha/2} \sqrt{\frac{1}{N_u} + \frac{1}{N_c} + \frac{\sum(\hat{y} - \bar{y})^2}{b^2 \cdot Q_x}} \quad (30)$$

mit dem detektierten LIBS-Signal \hat{y} für die unbekannte Probe, dem Quantil $t_{f,\alpha/2}$ der t-Verteilung bei zweiseitiger Fragestellung für den Fehler 1. Art ($f = N_c - 2$), der Anzahl der Messungen der unbekanntes Probe N_u , der Anzahl der Kalibrierproben N_c und dem Mittelwert aller LIBS-Signale aus der Kalibrierung \bar{y} . Die Summe der Abweichungsquadrate der Konzentrationen x_i ergibt sich zu:

$$Q_x = \sum (x_i - \bar{x})^2 \quad (31)$$

Das Prognoseintervall P wird üblicherweise mit 95 % oder 99 % vorab geschätzt. Eine Festlegung des Intervalls kann erst nach Ermittlung der Richtigkeit des Regressionsmodells erfolgen. Anhand von Validiermessungen wird das Prognoseintervall entweder bestätigt oder muss gegebenenfalls angepasst werden.

In der Spektroskopie wird am häufigsten die Nachweisgrenze x_{NWG} als statistischer Parameter angegeben. Bei der Quantifizierung von Chlorid in zementgebundenen Baustoffen mit LIBS wird in der Literatur x_{NWG} am häufigsten mit der geringsten Konzentration angegeben oder über das 3σ -Kriterium ermittelt. Für eine schnelle Abschätzung kann in der Spektroskopie x_{NWG} mit $3\sigma_{\text{Noise}}/b$ ermittelt werden. Mit dieser Gleichung wird x_{NWG} als das niedrigste nachweisbare Signal definiert, welches dreimal größer ist als die Standardabweichung des Untergrundrauschens. Mit dem 3σ -Kriterium bzw. Rauschwertmethode wurde für die Chloridbestimmung eine Nachweisgrenze von 0,032 M.-% ermittelt. Eine vergleichbare Methode zur Bestimmung von x_{NWG} stellt die Leerwertmethode dar, die häufig in der analytischen Chemie Anwendung findet. Nach DIN 32645 [144] kann die Nachweisgrenze mit der Leerwertmethode wie folgt ermittelt werden:

$$x_{\text{NWG}} = \frac{s_L}{b} \cdot t_{f,\alpha} \sqrt{\frac{1}{N_a} + \frac{1}{N_L}} \quad (32)$$

Mit der Standardabweichung s_L von N_L Messungen zur Bestimmung des Leerwertes, der Anzahl der Messungen an der Analyseprobe N_a und dem Quantil $t_{f,\alpha}$ der t-Verteilung bei einseitiger Fragestellung für den Fehler 1. Art. In diesem Fall wird nur die obere Grenze der Leerprobe betrachtet, weshalb der Freiheitsgrad f mit $N_L - 1$ angenommen werden kann. Nach DIN 32645 stellt die Nachweisgrenze die kleinste Konzentration des Analyten dar, die mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % noch detektiert werden kann. In dieser Arbeit wurde die Pulvertablette mit der niedrigsten Konzentration zehnmal gemessen und mit der Leerwertmethode eine Nachweisgrenze von 0,013 M.-% ermittelt ($\alpha = 5\%$). Mit einem

Signifikanzniveau von 1 % ergibt sich noch eine Nachweisgrenze von 0,021 M.-%.

In dem hergestellten Kalibrierprobenset hat die Nullprobe noch ein Chloridgehalt von 0,052 M.-%. In solchen Fällen kann nach DIN 32645 die Nachweisgrenze mit der Kalibriergeradenmethode ermittelt werden. Diese Methode ist aufgrund des Fehlens einer Leerprobe der Rauschwert- oder der Leerwertmethode vorzuziehen. Das kritische LIBS-Signal y_c ergibt sich nach der Kalibriergeradenmethode zu:

$$y_c = a + s_y \cdot t_{f,\alpha} \sqrt{\frac{1}{N_a} + \frac{1}{N_c} + \frac{\bar{x}^2}{Q_x}} \quad (33)$$

Nach Berechnung des kritischen Wertes y_c kann die Nachweisgrenze mit der erstellten Kalibrierfunktion ermittelt werden:

$$x_{\text{NWG}} = \frac{y_c - a}{b} \quad (34)$$

Für die in Abbildung 32 dargestellte Kalibrierung ergibt sich nach der Kalibriergeradenmethode eine Nachweisgrenze von 0,020 M.-%. Wird ein Signifikanzniveau von 1 % angesetzt, erhöht sich die Nachweisgrenze auf 0,030 M.-%. Seltener angegeben wird die Bestimmungsgrenze des Verfahrens. Der Term ist definiert als die kleinste Menge des Analyten, die mit einer vorgegebenen Richtigkeit und Präzision quantitativ erfasst werden kann [156]. Die maximal zulässige Unsicherheit im unteren Arbeitsbereich ist nach DIN 32645 [144] wie folgt definiert:

$$\frac{\Delta x_{\text{BG}}}{x_{\text{BG}}} = \frac{1}{k} \quad (35)$$

wobei k frei wählbar ist, üblicherweise aber mit einem Faktor von 3 angegeben wird, was einer relativen Ergebnisunsicherheit von 33 % entspricht. Nach Umstellen der Gleichung 35 kann die Bestimmungsgrenze x_{BG} iterativ bestimmt werden:

$$x_{\text{BG}} = k \cdot \Delta x_{\text{BG}} = k \cdot s_{x0} \cdot t_{f,\alpha/2} \sqrt{\frac{1}{N_a} + \frac{1}{N_c} + \frac{\sum(x_{\text{BG}} - \bar{x})^2}{Q_x}} \quad (36)$$

Als gute Näherung kann zur Ermittlung der Bestimmungsgrenze der Term x_{BG} unter der Wurzel mit $k \cdot x_{\text{NWG}}$ ersetzt werden [144, 155]. Für die Kalibrierung des LIBS-Systems zur Chloridbestimmung wurde eine Bestimmungsgrenze von 0,071 M.-% ($\alpha = 5\%$) bzw. 0,098 M.-% ($\alpha = 1\%$) ermittelt. Vereinfachend kann die Bestimmungsgrenze auch mit $3,3 \cdot x_{\text{NWG}}$ bzw. $10 \cdot s_L/b$ abgeschätzt werden [158, 159]. In Tabelle 11 sind alle berechneten

3.2 Kalibrierung

statistischen Parameter zur Beschreibung der Präzision der Chlorkalibrierung zusammengetragen. Im Falle der Rauschwert- und Leerwertmethode wird davon ausgegangen, dass die Null- bzw. Leerprobe den zu findenden Analyten nicht enthält. Dies ist in der Praxis allerdings selten gegeben. In diesen Fällen muss nach [144] auf die Kalibriergeradenmethode ausgewichen werden, die zusätzlich die Unsicherheit der Kalibrierung berücksichtigt. Alle drei Methoden ergeben aber gleichwertige Resultate für die Ermittlung der unteren Grenzwerte. Alle Nachweisgrenzen liegen knapp unter der geringsten Konzentration des Kalibrierprobensets. Die ermittelten Bestimmungsgrenzen liegen nahe dem maximal zulässigen Grundgehalt von Chlorid in Zement (0,1 M.-%, vgl. [160]), was für die Quantifizierung bei den meisten Anwendungen und Fragestellungen vollkommen ausreichend sein sollte. Mit den berechneten Parametern ergibt sich für das erstellte Regressionsmodell ein Arbeitsbereich von ca. 0,10 bis 2,38 M.-%. Die höchste Konzentration im Kalibrierprobenset stellt die obere Grenze des Modells dar. Die zu erwartende Präzision innerhalb des Arbeitsbereiches beträgt $\pm 0,03$ M.-% ($\pm 2,8$ %). Werte, die außerhalb des Arbeitsbereiches liegen, sind nicht zwangsläufig mit der ermittelten Präzision wiederzufinden und deshalb nur als semi-quantitative Gehalte einzustufen. Insbesondere in der Spektroskopie kann nicht davon ausgegangen werden, dass die Regression über den gesamten möglichen Konzentrationsbereich linear verläuft. Deshalb ist von einer Extrapolation der Kalibrierfunktion abzusehen. Innerhalb des Arbeitsbereiches können unbekannte Analytgehalte in einem Bereich nach Gleichung 30 mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit quantifiziert werden. Da die Berechnung des Prognosebereiches auf dem Fehlerfortpflanzungsgesetz beruht, liegen die gesuchten Werte zwischen zwei Hyperbeln [156]. Für das Regressionsmodell in Abbildung 32 werden in Abhängigkeit der Konzentration, mit Einfachbestimmungen und einem Prognoseintervall von $P = 95$ % Unsicherheiten von ca. $\pm 0,05$ M.-% prognostiziert. Mit einem Prognoseintervall von $P = 99$ % erhöhen sich die vorhergesagten Unsicherheiten auf Werte zwischen $\pm 0,07$ und $\pm 0,08$ M.-%. Mit welcher Genauigkeit die Chloridgehalte schlussendlich wirklich bestimmt werden können, lässt sich nur anhand einer Validierung und der Ermittlung der Richtigkeit erfassen.

Tabelle 11: Vergleich statistischer Methoden zur Ermittlung der Präzision der Chlorkalibrierung

Methode	X _{NWG}		X _{BG}		S _{x0}	V _{x0}
	$\alpha = 5$ % ^a	$\alpha = 1$ % ^a	$\alpha = 5$ % ^a	$\alpha = 1$ % ^a		
	M.-%	M.-%	M.-%	M.-%		
Kalibriergeradenmethode	0,020	0,030	0,071	0,098	0,026	2,8
Leerwertmethode	0,013	0,021	0,044	0,069		
Rauschwertmethode	0,032	0,050	0,095	0,167		

^a gewähltes Signifikanzniveau im unteren Arbeitsbereich der Kalibriergeraden

3.2.2.2 Dauerhaftigkeit und Reproduzierbarkeit

Bei routinemäßigen Messungen und zur Qualitätssicherung der Quantifizierung stellt sich zwangsläufig die Frage, ob die Kalibrierung über einen gewissen Zeitraum reproduzierbar ist und in welchen Zeitintervallen eine Rekalibrierung des LIBS-Systems erforderlich ist. Werden Komponenten des Systems ausgetauscht, neu justiert, Einstellungsparameter oder Umgebungsbedingungen verändert, muss zwingend eine neue Kalibrierung erstellt werden. Die Leistungsparameter des neu erstellten Regressionsmodells müssen ebenfalls gesondert ermittelt werden. Zusätzlich ist sicherzustellen, dass die Kalibrierproben in einem gegebenen Zeitraum einen konstanten Chloridgehalt vorweisen. Wie STANJEK UND DORNER bereits bei der Herstellung von Kalibrierproben für die RFA festgestellt haben, kann der Restwassergehalt von Pulvertabletten durch bspw. ein aufgebrachtes Vakuum in der Messkammer, zu einer Umverteilung des Chlorids innerhalb der Proben führen [95]. Genauso kann über die Zeit infolge Trocknung oder Kontaminierung der Proben eine Umverteilung des Analyten erfolgen, was wiederum zu systematischen Fehlern bei der Kalibrierung führt. Um die Dauerhaftigkeit der Kalibrierproben zu prüfen, wurden zwei Kalibrierproben mit Chloridgehalten von 0,57 M.-% und 1,08 M.-% über einen Zeitraum von 200 Tagen regelmäßig quantifiziert. Zur Bestimmung der Chloridgehalte wurde ausschließlich die Kalibrierfunktion des ersten Tages verwendet.

Die Proben wurden über den gesamten Betrachtungszeitraum in verschließbaren Kunststofftüten im Labor gelagert. Von einer Lagerung in einem Exsikkator wurde vorerst abgesehen, weil die Kalibrierproben zukünftig auch für in-situ Messungen verwendet werden sollen, wodurch eine kontinuierliche Lagerung in einer definierten Umgebung nicht immer gegeben ist. Die Ergebnisse der Studie sind in Abbildung 33 dargestellt. Die Residuen vom bestimmten zum erwarteten Chloridgehalt sind in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen. Als Grenzen wurden die auf Grundlage der Kalibrierung ermittelten Prognosebereiche mit den Intervallen 95 % ($\pm 0,05$ M.-%) und 99 % ($\pm 0,08$ M.-%) gewählt. Die markierten Ausreißer wurden an den Tagen 86, 100 und 165 detektiert. Nach Austausch des Schutzglases (zum Schutz der optischen Komponenten) am Messkopf, konnten allerdings wieder Chloridgehalte innerhalb des vorgegebenen Prognosebereiches bestimmt werden. Durch die Staubentwicklung bei den parallellaufenden Routinemessungen ist es zu einer leichten Verschmutzung der Schutzgläser gekommen, die ausreicht, um die Transmission der Gläser zu beeinträchtigen. Anhand der Streuung der Residuen wird deutlich, dass innerhalb eines Prognosebereiches mit $P = 99$ % bzw. $\pm 0,08$ M.-%, der Chloridgehalt reproduzierbar bestimmt werden kann. Über den

3.2 Kalibrierung

Zeitraum der Studie wurde deutlich, dass bei gleichbleibenden LIBS-Komponenten und Mess-einstellungen die größten Einflussfaktoren aus der Verschmutzung des Schutzglases und dem Heliumstrom zu erwarten sind. Werden diese beiden Komponenten stetig überwacht, ist eine Reproduzierbarkeit der Quantifizierung auch über einen großen Zeitraum möglich.

Die Dauerhaftigkeit der Kalibrierproben ist ebenfalls über einen längeren Zeitraum gegeben. Allerdings muss beachtet werden, dass in dieser Studie für alle Messungen dieselben zwei Proben verwendet wurden. Bei jeder Messung wurde ein Teil der Probenoberfläche abgetragen und eine neue Oberfläche generiert. Das bedeutet, dass eine eventuelle Kontamination der Probenoberfläche bspw. infolge Luftfeuchtigkeit oder CO₂ durch wiederholte Messung derselben Fläche eingedämmt wurde und in den dargestellten Ergebnissen in Abbildung 33 lediglich als Streuung der Residuen wahrzunehmen ist. Weiterführende Testmessungen haben ergeben, dass über einen Zeitraum von ca. 90 Tagen auch an nicht benutzten Pulverproben keine signifikanten Veränderungen zu erwarten sind.

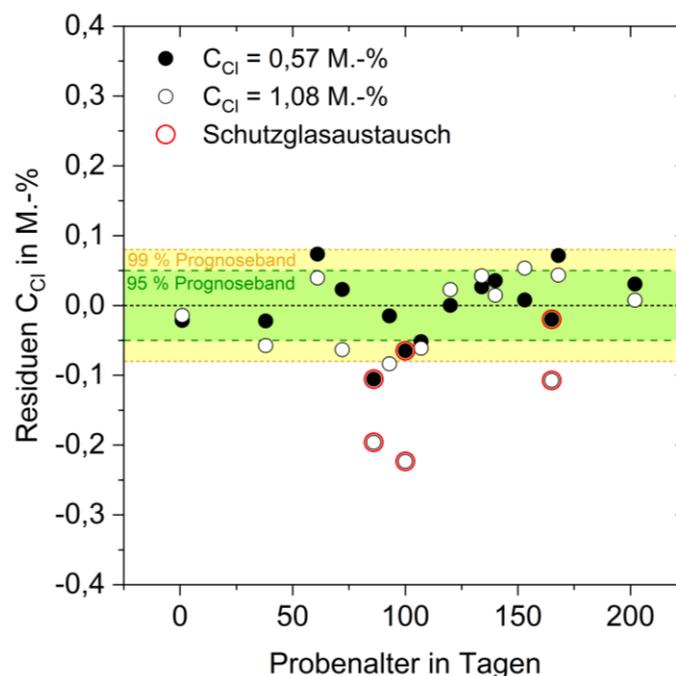


Abbildung 33: Reproduzierbarkeit der Quantifizierung in Abhängigkeit vom Kalibrierprobenalter

3.2.2.3 Validierung des Regressionsmodells

Mit der Ermittlung der statistischen Parameter in den vorangegangenen Unterkapiteln wurde lediglich die Präzision des Regressionsmodells beschrieben. Um die Richtigkeit zu bestimmen und damit die Genauigkeit zu erfassen, muss das Regressionsmodell validiert werden. Im ersten Schritt wurden sieben unterschiedliche Probenserien hergestellt. Für jede der Probenserien

wurde die Zusammensetzung systematisch verändert. Dadurch wurden Einflüsse aus der Art des Chloridsalzes (Variation des Kations), unterschiedlichen w/z-Werten und der Verwendung von hüttensandmehl- bzw. kalksteinmehlhaltigen Zementen untersucht. Als Salze wurden NaCl, KCl, LiCl und CaCl₂ verwendet. Die w/z-Werte wurden zwischen 0,4 und 0,6 variiert. Um den möglichen Einfluss von Zusatzstoffen zu untersuchen, wurden Teile des Portlandzementes mit Hüttensandmehl (50 M.-%) bzw. Kalksteinmehl (30 M.-%) ersetzt. Die Zusammensetzung der Proben in Abhängigkeit der Probenserie kann der Tabelle 12 entnommen werden. Insgesamt wurden 55 Pulverproben mit Chloridgehalten zwischen 0,03 und 2,41 M.-% hergestellt. Die verwendeten Salze wurden während des Herstellungsprozesses im deionisierten Zugabewasser gelöst. Nach 28 Tagen Lagerung bei 23 °C und 60 % relativer Luftfeuchte wurden die Prismen bei 105 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet und für die potentiometrische Titration analysefein gemahlen (< 0,09 mm). Für die LIBS-Messungen wurde das gewonnene Pulver genauso wie die Kalibrierproben zu Pulvertabletten gepresst.

An jeder Pulvertablette wurden 400 Spektren aufgenommen und der Chloridgehalt bestimmt. Der Vergleich von LIBS mit der potentiometrischen Titration (a) und die dazugehörige Residuenanalyse (b) sind in Abbildung 34 dargestellt. Die unterschiedlichen Probenzusammensetzungen scheinen keinen Einfluss auf die Quantifizierung von Chlorid zu haben. Um die Unsicherheit bei der Chloridbestimmung zu quantifizieren, wurde für jeden Einzelwert das Residuum ($C_{Cl,LIBS} - C_{Cl,PT}$) ermittelt. Die Residuenverteilung aller Validierproben nähert sich einer Normalverteilung an. Einzig für die Probenserie, die 30 M.-% Kalksteinmehl enthält (CEM II/B-LL), wurde eine systematische Abweichung der Analysewerte festgestellt.

Tabelle 12: Übersicht Zusammensetzung Validierproben inklusive Fehleranalyse der Cl-Quantifizierung mit LIBS

Nr.	Zementart	Anzahl Proben	Portland-	Hütten-	Kalkstein-	w/z-	Salz	Mittlerer Fehler	
			zement	sand-	mehl			Wert	M.-%
		Stk.	M.-%	M.-%	M.-%	-	-	M.-%	%
V1	CEM I	15	100	-	-	0,5	KCl	± 0,043	± 4,6
V2	CEM I	6	100	-	-	0,43	LiCl	± 0,045	± 4,7
V3	CEM I	6	100	-	-	0,43	CaCl ₂	± 0,021	± 2,2
V4	CEM II/B-LL	10	70	-	30	0,5	NaCl	± 0,058	± 6,2
V5	CEM III/A	10	50	50	-	0,5	NaCl	± 0,039	± 4,1
V6	CEM I	4	100	-	-	0,4	NaCl	± 0,048	± 5,1
V7	CEM I	4	100	-	-	0,6	NaCl	± 0,045	± 4,7
Gesamt		55	-	-	-	-	-	± 0,044	± 5,5

3.2 Kalibrierung

Ergänzend wurde für jede Probenserie der mittlere quadratische Fehler berechnet. Die Ergebnisse sind ebenfalls in der Tabelle 12 zusammengestellt. Die Unsicherheiten streuen zwischen $\pm 0,021$ und $\pm 0,058$ M.-%, wobei auch hier die Probenserie CEM II/ B-LL die größten Abweichungen aufweist. Insgesamt liegen aber alle bestimmten Chloridgehalte in dem Prognosebereich des aufgestellten Regressionsmodells ($P = 99 \%$, $\pm 0,08$ M.-%). Chloridgehalte die unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,10 M.-% liegen, können nur ungenügend quantifiziert werden. Aufgrund der Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass die hier untersuchten Chloridsalze und w/z-Werte keinen Einfluss auf die Quantifizierung von Chlorid mit LIBS haben. Die Untersuchungen des Einflusses von Zusatzstoffen haben keine eindeutigen Ergebnisse ergeben. Die Messdaten deuten zwar daraufhin, dass Zusatzstoffe wie Hüttensandmehl, die an der Bildung von Hydratphasen beteiligt sind, keinen signifikanten Einfluss auf die Quantifizierung haben. Ob die Aussage auch auf andere Zusatzstoffe übertragbar ist, kann auf Grundlage der Ergebnisse allerdings nicht beurteilt werden. Kalksteinmehl, das als inerter Zusatzstoff nicht am Hydratationsprozess teilnimmt [6], scheint einen Einfluss auf die detektierten LIBS-Signale zu haben. Im nachfolgenden Kapitel werden deshalb die Einflüsse von Zusatzstoffen nochmal genauer untersucht. Zusammenfassend wurde bei der Validierung zur Bestimmung des Chloridgehalts mit LIBS eine Genauigkeit von $\pm 0,044$ M.-% ($\pm 5,5 \%$) erreicht.

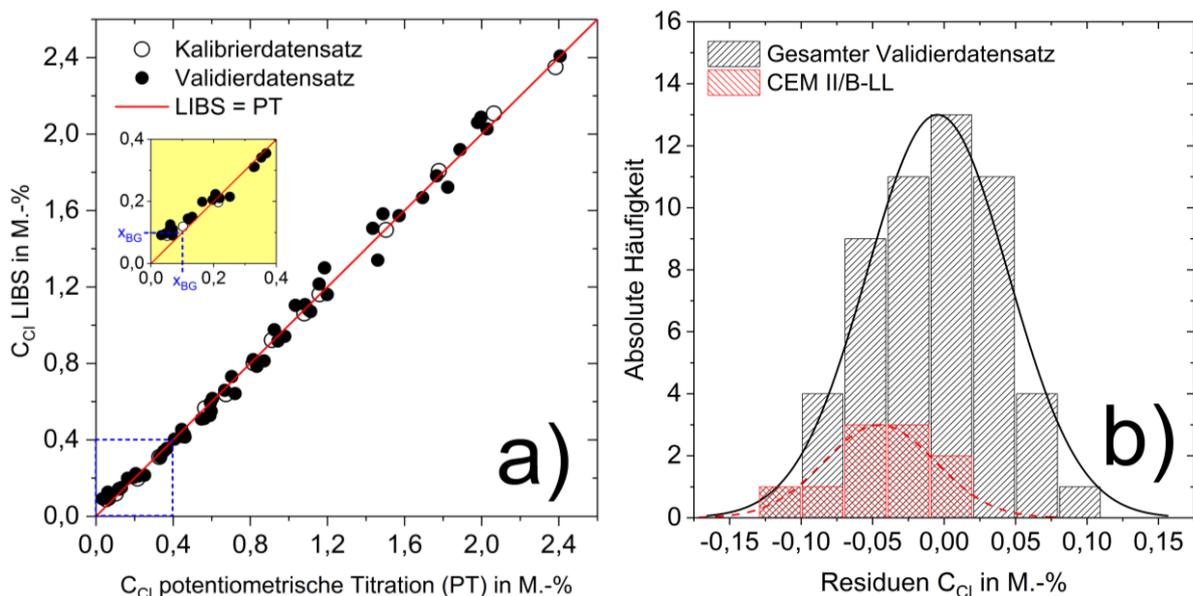


Abbildung 34: Validierung der Chloridquantifizierung an Pulverproben mit LIBS, (a) Vergleich LIBS mit potentiometrischer Titration, (b) Verteilung der Residuen des Validierdatensatzes

3.3 Quantitative Analysen an homogenisierten Pulverproben

Nach der Herstellung von Kalibrierproben für die Quantifizierung des Chloridgehalts mit LIBS werden in diesem Kapitel mögliche Einflüsse aus Zusatzstoffen sowie inerten Bestandteilen untersucht, die nicht mit der lateralen Auflösung des LIBS-Systems zu erfassen sind. Im ersten Validierungsschritt wurde festgestellt, dass das Kation des Chloridsalzes sowie unterschiedliche w/z-Werte keinen nennenswerten Einfluss auf die Quantifizierung haben. Die Untersuchungen an Proben mit Hüttensandmehlanteilen von 50 M.-% ergaben ebenfalls keinen erkennbaren Einfluss. An Proben die Kalksteinmehlanteile von 30 M.-% enthielten, wurde der Chloridgehalt systematisch, wenn auch noch innerhalb der prognostizierten Unsicherheit, überschätzt. Aufgrund der erzielten Ergebnisse werden nachfolgend die Massenanteile von Zusatzstoffen variiert und deren Einfluss detaillierter untersucht. Der Einfluss von Gesteinskörnungsanteilen kleiner als die verwendete Auflösung des LIBS-Systems wurde bereits ausführlich durch GOTTLIEB in [149] beschrieben. Da der Einfluss des Mehlkornanteils bzw. von Gesteinskörnungen und anderen Bestandteilen kleiner als die Auflösungsgrenze des verwendeten LIBS-Systems für die Interpretation der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit eine entscheidende Rolle spielt, die zu erwartenden Unsicherheiten bei der Quantifizierung aber nicht aus der Arbeit von GOTTLIEB hervorgehen, wird dieser Aspekt nachfolgend im Kontext der ortsaufgelösten Quantifizierung von Chlorid in Beton einschließlich der Fehlerabschätzung herausgearbeitet. Alle nachfolgenden Studien wurden an homogenisierten Pulverproben durchgeführt, um Unterschiede der Probenzusammensetzung innerhalb der Messpunkte so gering wie möglich zu halten.

3.3.1 Untersuchungen zu Einflüssen aus Zusatzstoffen

3.3.1.1 Probenherstellung

Für die Untersuchung des Einflusses von Zusatzstoffen wurden drei Probenreihen hergestellt. Um möglichst viele Normalzemente gemäß DIN EN 197-1 [160] zu erfassen, wurden die Massenanteile von Hüttensandmehl (HÜS), Flugasche (FA) und Kalksteinmehl (KS) in den jeweiligen Probenreihen systematisch erhöht, bis nur noch der reine Zusatzstoff vorhanden war. Das Chlorid wurde zuvor dem Portlandzement (PZ) in Form von NaCl beigemischt, so dass 1,0 M.-% Chlorid bezogen auf die Zementmasse als Grundgehalt eingestellt wurde. Durch das Beimischen von deionisiertem Wasser mit einem w/b-Wert von 0,5

3.3 Quantitative Analysen an homogenisierten Pulverproben

sowie definierten Teilen des jeweiligen Zusatzstoffes wird der Portlandzement systematisch verdünnt, was zu einem linearen Abfall der Chlorintensität führen sollte, sofern keine Unterschiede in der Ablation und Ionisation auftreten. Im Falle von Flugasche und Kalksteinmehl sind aus baupraktischer Sicht nur Massenanteile bis zu 35 M.-% von Interesse (vgl. [160]). Um aber die möglichen Einflüsse auf die Quantifizierung des Chloridgehalts ganzheitlich zu erfassen, wurde entschieden, dass der Portlandzementanteil soweit reduziert wird, bis ein vollständiger Austausch mit dem jeweiligen Zusatzstoff stattgefunden hat. Die chemische Zusammensetzung des Portlandzementes und der verwendeten Zusatzstoffe sind in Tabelle 13 wiedergegeben.

Tabelle 13: Ergebnisse chemische Analysen Portlandzement und Zusatzstoffe nach DIN EN 196-1

Bestand- teil	Oxidgehalte in M.-%											
	Glühverlust		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Rest
	Gesamt	davon CO ₂										
PZ	2,77	1,93	19,62	4,60	2,45	0,18	64,28	2,22	0,20	0,89	2,59	0,25
HÜS	1,37	0,81	38,29	7,37	0,49	0,51	41,62	6,56	0,39	0,43	2,71	0,29
FA	2,22	-	52,05	23,22	7,75	0,80	7,35	2,40	1,21	1,83	0,83	0,38
KS	43,40	43,39	0,13	0,15	0,08	0,02	55,10	0,46	0,04	0,08	0,16	0,40

Tabelle 14: Zusatzstoff- und Chloridgehalte der hergestellten Probenreihen

Zusatzstoffgehalt M.-%	Probenreihe		
	Hüttensandmehl	Flugasche	Kalksteinmehl
	Chloridgehalte M.-%		
0	0,78		
5	0,72	0,75	0,75
10	0,70	0,73	0,72
15	0,68	0,64	0,68
20	0,63	0,64	0,64
25	0,60	0,60	0,64
30	0,57	0,57	0,58
35	0,52	0,54	0,53
40	0,45	0,50	0,52
50	0,41	0,42	0,46
60	0,33	-	-
70	0,25	0,27	0,28
80	0,15	-	-
90	0,09	0,10	0,10
100	0,03	0,02	0,02

Der Portlandzement wurde bei der Herstellung mit definierten Anteilen der Zusatzstoffe händisch homogenisiert. Die Gesamtmasse der homogenisierten Probenpulver betrug jeweils 150 g. Alle Proben wurden anschließend mit 75 g Wasser gemischt (w/b = 0,5) und die erhaltene Suspension in 50 ml Kunststoffflaschen abgefüllt. Nach einer Lagerungsdauer von 90 Tagen

bei 23 °C und 60 % relativer Luftfeuchte wurden die Proben ausgeschalt und bei 105 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet. Danach wurde das Probenmaterial mit einer Schwingmühle gemahlen und der Chloridgehalt mit der potentiometrischen Titration bestimmt. Die Zusammensetzung der hergestellten Probenpulver inklusive der dazugehörigen Chloridgehalte können der Tabelle 14 entnommen werden. Den Proben mit Kalksteinmehlanteilen > 35 M.-% wurde bei der Herstellung wesentlich mehr Wasser zugegeben als für die Hydratation des Zementes notwendig war. Das überschüssige Wasser stand während der Lagerung durchgehend auf dem Probenmaterial und wurde erst beim Ausschalen der Proben entfernt. Bei den Flugascheproben wurden mit zunehmenden Zusatzstoffgehalt die CaO-Anteile drastisch reduziert, so dass die Hydratation der Proben mit 70 und 90 M.-% Flugasche nur ungenügend ausfiel. Für eine gesamtheitliche Betrachtung wurden aber auch diese Proben für die LIBS-Analysen verwendet. Die Proben mit 100 M.-% Zusatzstoffanteilen stellen die Ausgangsmehle dar und wurden keiner zusätzlichen Vorbehandlung unterzogen.

3.3.1.2 Zu erwartende Unsicherheiten aus Zusatzstoffen

Für die LIBS-Analysen wurden die hergestellten Pulverproben mit ca. 100 N/mm² zu Tabletten gepresst. Parallel wurde an den Pulverproben der Gesamtchloridgehalt mit der potentiometrischen Titration bestimmt. An jeder Pulvertablette wurde eine Messfläche von 20 mm × 20 mm mit einer Auflösung von 0,5 mm × 0,5 mm gescannt und 1600 Spektren aufgenommen. Die Ergebnisse der Messreihen sind in Abbildung 35 dargestellt. In den Diagrammen sind die normierten Signal-Untergrund-Verhältnisse der Emissionslinien Cl I 837,6 nm, Na I 818,3 nm und Ca II 315,2 nm über die Gehalte von Hüttensandmehl, Flugasche und Kalksteinmehl aufgetragen. Zusätzlich wurde für jede Messreihe das Untergrundsignal bei 809,5 nm ausgewertet, da bei dieser Wellenlänge und den verwendeten Materialien keine Emissionslinien von Elementen zu erwarten sind. Die gemessenen Signal-Untergrund-Verhältnisse sowie das Untergrundsignal wurden zur besseren Vergleichbarkeit auf das jeweilige Maximum normiert. Der maximale Chloridgehalt ist mit 0,78 M.-% bei allen drei Probenreihen identisch. Auch die Chloridgrundgehalte aller Zusatzstoffe sind mit 0,02 und 0,03 M.-% vergleichbar. In allen Messreihen fallen durch die Verdünnung des Portlandzementes mit den Zusatzstoffen die Signal-Untergrund-Verhältnisse von Cl I 837,6 nm um etwa 60 – 70 % ab. Bei den Probenreihen der Flugasche und des Hüttensandmehls stellt sich der Abfall des SUV von Cl I 837,6 nm linear dar. Für das Kalksteinmehl fallen die Signal-Untergrund-Verhältnisse bis etwa 70 M.-% vergleichsweise weniger stark ab und danach rapide

3.3 Quantitative Analysen an homogenisierten Pulverproben

bis zum Grundgehalt. Der Natriumgehalt des Portlandzementes beträgt durch die Zugabe von NaCl 0,66 M.-%. Über die Molmassenverhältnisse ergibt sich für Hüttensandmehl eine Natriumkonzentration von 0,29 M.-%, für Flugasche 0,90 M.-% und für Kalksteinmehl 0,03 M.-%. Bei den Proben mit Zusatzstoffanteilen von 0 – 90 M.-% ist zu beachten, dass diese zusätzlich gebundenes Wasser enthalten. Das könnte den geringen Abfall der Signal-Untergrund-Verhältnisse für Natrium bei der Flugaschereihe bis zu 90 M.-% erklären. Bei der Probe mit 100 M.-% Flugasche wurde direkt an dem reinen Mehl gemessen. Die Flugasche konnte zwar gepresst werden, wurde allerdings während der Messungen durch den Heliumstrom und die Laserpulse wieder aufgewirbelt und verblieb nicht in kompakter Form. Die Intensität des gesamten Spektrums fällt für diese Messung geringer aus. Die Signal-Untergrund-Verhältnisse für Na I 818,3 nm fallen bei der Hüttensandmehlreihe in gleicher Weise ab wie Cl I 837,6 nm. Obwohl Kalksteinmehl so gut wie kein Natrium enthält und der Untergrund mit zunehmenden Kalksteinmehlgehalt ansteigt, verändert sich das Signal-Untergrund-Verhältnis von Na I 818,3 nm bis zu einem Gehalt von 50 M.-% Kalksteinmehl nicht. Erst höhere Massenanteile von Kalksteinmehl bewirken einen Abfall der Signal-Untergrund-Verhältnisse.

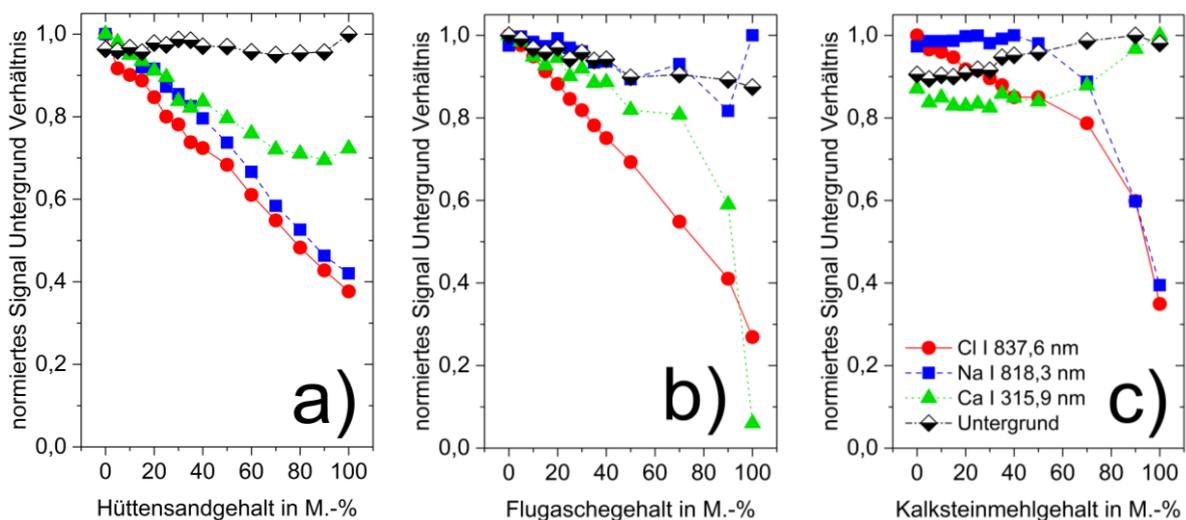


Abbildung 35: Einfluss des Zusatzstoffgehaltes auf die detektierten SUV und den Untergrund (a) Hüttensandmehl, (b) Flugasche, (c) Kalksteinmehl

Die Verläufe der Signal-Untergrund-Verhältnisse von Ca II 315,9 nm für die Hüttensandmehl- und Flugaschereihe sind plausibel, da in beiden Reihen der CaO-Gehalt abfällt. Bei der Kalksteinmehlreihe ist wiederum der Wasseranteil der Hydratphasen zu berücksichtigen. Das zugegebene Wasser reagiert ausschließlich mit dem Portlandzement, wohingegen das inerte Kalksteinmehl als CaCO_3 in der Probe verbleibt. Aufgrund dessen ist davon auszugehen, dass der CaO-Gehalt aus der Tabelle 13 für den Portlandzement (64,23 M.-%) hier nicht zugrunde

gelegt werden kann und sich ein geringer Gehalt eingestellt hat (ca. 53,17 M.-%, vgl. Tabelle 8). Die Massenanteile von Flugasche und Kalksteinmehl wirken sich geringfügig auf die Untergrundsignale aus. Für die Probenreihe der Flugasche fällt das Untergrundsignal um etwa 10 % ab und nimmt bei der Probenreihe des Kalksteinmehls um etwa 10 % zu.

Um abschließend zu bewerten, ob von den untersuchten Zusatzstoffen ein signifikanter Einfluss auf die Bestimmung von Chlorid mit LIBS zu erwarten ist, wurden die Gesamtchloridgehalte der Pulverproben quantifiziert und mit den Ergebnissen der potentiometrischen Titration verglichen. In Abbildung 36 sind die mit LIBS bestimmten Chloridgehalte gegen die der potentiometrischen Titration aufgetragen. Wie bereits im Kapitel zuvor festgestellt, hat der latent hydraulische Zusatzstoff Hüttensandmehl keinen Einfluss auf die Quantifizierung. Für die Probenreihe des Hüttensandmehls wurde eine mittlere Ergebnisunsicherheit von $\pm 0,044$ M.-% ermittelt. Auch der puzzolanische Zusatzstoff Flugasche weist mit einer ermittelten mittleren Unsicherheit von $\pm 0,040$ M.-% keinen erkennbaren Einfluss auf die Chloridquantifizierung auf. Einzig für das inerte Kalksteinmehl wurde erneut eine mittlere systematische Abweichung der Chloridgehalte von $+0,102$ M.-% festgestellt. Werden allerdings nur die Massenanteile von Kalksteinmehl bis zu 35 M.-% berücksichtigt, die nach DIN EN 197-1 maximal zulässig sind, reduziert sich die mittlere Abweichung auf $+0,042$ M.-%.

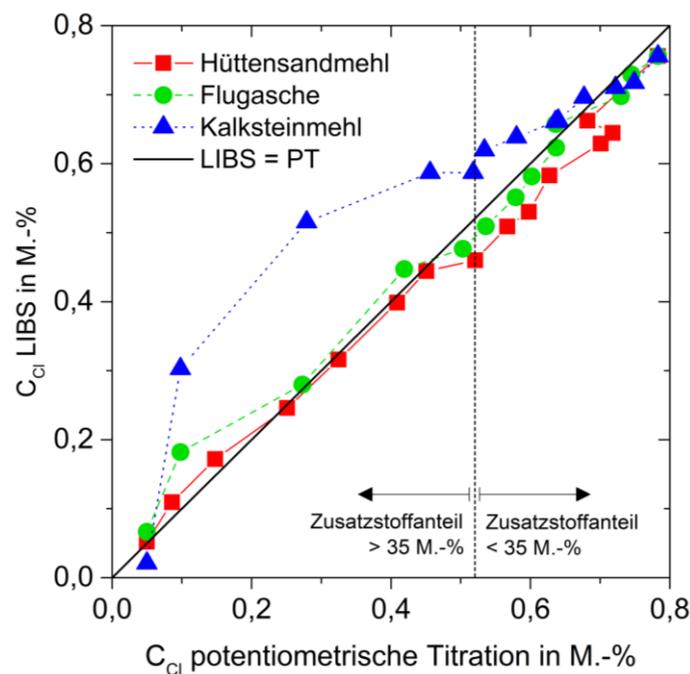


Abbildung 36: Einfluss des Zusatzstoffgehaltes auf die Chloridquantifizierung mit LIBS, Vergleich mit potentiometrischer Titration

Auf Grundlage der Ergebnisse kann festgehalten werden, dass Zusatzstoffe, die an der Bildung von Hydratphasen beteiligt sind, mit hoher Wahrscheinlichkeit keinen signifikanten Einfluss auf die Quantifizierung des Gesamtchloridgehaltes mit LIBS haben. Kalksteinmehl scheint allerdings nicht in gleichem Maße ablatiert und ionisiert zu werden. Sowohl für Chlor als auch für Natrium wurden systematisch höhere Signal-Untergrund-Verhältnisse detektiert. Betrachtet man lediglich die nach DIN EN 197-1 maximal zulässigen Massenanteile der verwendeten Zusatzstoffe, sind alle mit LIBS ermittelten Chloridgehalte innerhalb einer Ergebnisunsicherheit von $\pm 0,044$ M.-% anzutreffen und befinden sich damit im Prognoseintervall des Regressionsmodells ($\pm 0,08$ M.-%).

3.3.2 Untersuchungen zu Einflüssen aus GK < Laserspot

Die laterale Auflösung, mit der die Probenoberfläche gemessen wird, hängt zum einen vom Laserspotdurchmesser und zum anderen von der gewählten Messstrategie ab (vgl. Abbildung 21). Bei einer verwendeten Auflösung von 0,5 mm (laterale Auflösung innerhalb der Messlinie) und einer kontinuierlichen Messung der Probenoberfläche, ist davon auszugehen, dass zwar grobe Gesteinskörnungen $> 0,5$ mm eindeutig klassifiziert werden können, allerdings feinere Kornfraktionen $< 0,5$ mm in den übrigen Messdaten verbleiben. Aus der Arbeit von GOTTLIEB [149] ist bereits bekannt, dass in Abhängigkeit der Korngröße und -menge mit einem Einfluss auf die LIBS-Signale zu rechnen ist und im ungünstigsten Falle kein quantitativer Bezug zur Zementsteinmatrix hergestellt werden kann.

Nachfolgend werden die Massenanteile unterschiedlicher Quarzfraktionen analog zu der Arbeit von GOTTLIEB systematisch variiert. Abschließend wird der Chloridgehalt an den homogenisierten Pulverproben mit LIBS quantifiziert und mit den entsprechenden Analysewerten der potentiometrischen Titration verglichen. Auf Grundlage der Messergebnisse wird ein Zwischenfazit zur Quantifizierung von Chlorid an homogenisierten Pulverproben erstellt und die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf zweidimensionale Messungen an Querschnittsflächen diskutiert.

3.3.2.1 Probenherstellung

Für die Untersuchungen zum Einfluss feiner Gesteinskörnungsanteile, die aufgrund der limitierten Auflösung des verwendeten LIBS-Systems nicht eindeutig erfasst werden können, wurden fünf Quarzmehle mit unterschiedlichen Korngrößenverteilungen verwendet. Der Median ($d_{50\%}$ -Werte) der Korngrößen inklusive der chemischen Zusammensetzung der

jeweiligen Mehle sind in Tabelle 15 wiedergegeben. Die vollständige Summenverteilung in Abhängigkeit der Korngrößen ist der Abbildung 37 zu entnehmen. Die Quarzmehle mit $d_{50\%} = 0,2 \mu\text{m}$, $d_{50\%} = 2 \mu\text{m}$, $d_{50\%} = 8 \mu\text{m}$ und $d_{50\%} = 30 \mu\text{m}$ entsprechen den von GOTTLIEB verwendeten Mehlen. Zusätzlich zu den Quarzmehlen ist in Abbildung 37 die Summenverteilung einer ausgewählten quarzhaltigen Kornfraktion von 0,1 – 0,3 mm sowie von Normsand dargestellt. Normsand wird nach DIN EN 196-1 für die Bestimmung der Festigkeit von Zementen an definiert zusammengesetzten Mörtelprismen verwendet und kommt im späteren Verlauf dieser Arbeit bei der Herstellung von Mörtelprismen zum Einsatz. In der Darstellung dient die Summenverteilung von Normsand sowie der Kornfraktion 0,1 – 0,3 mm als Referenz. Es wird deutlich, dass alle für die Untersuchungen herangezogenen Quarzmehle feinere Korngrößenverteilungen vorweisen. Die Mehle wurden bewusst so ausgewählt, dass die feine Gesteinskörnung bei einer lateralen Auflösung von 0,5 mm und einer kontinuierlichen Messstrategie nicht mehr eindeutig erfasst werden kann.

Tabelle 15: Chemische Zusammensetzung des abgebundenen Zementes und der verwendeten Quarzmehle

Probe	Oxidgehalte in M.-%											
	Glühverlust		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Rest
	Gesamt	CO ₂										
CEM I	17,69	2,62	17,66	3,49	2,25	0,12	53,17	1,43	0,23	0,63	2,74	0,59
Quarzmehle:												
250 μm^{a}	0,22	0,21	96,47	1,45	0,87	0,05	0,17	0,08	0,03	0,48	0,02	0,16
30 $\mu\text{m}^{\text{a,b}}$	0,15	-	99,40	0,10	0,03	0,07	-	-	-	-	-	-
8 $\mu\text{m}^{\text{a,b}}$	0,25	-	97,75	1,75	0,05	-	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	-	-
2 $\mu\text{m}^{\text{a,b}}$	0,25	-	97,70	2,00	0,05	-	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	-	-
0,2 μm^{a}	1,84	-	94,57	0,17	0,04	0,01	1,17	0,23	0,14	0,72	0,21	0,98

^a $d_{50\%}$ -Werte, ^b Chemische Zusammensetzung gemäß Hersteller

Für die Herstellung definiert zusammengesetzter Probenmehle wurden zwei Rückstellproben des in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Kalibrierprobensets verwendet. Die beiden Zementsteinprismen mit einem Gesamtchloridgehalt von 1,78 M.-% bezogen auf den Zementstein wurden bei 105 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet, gebrochen und mit einer Scheibenschwingmühle gemahlen. Das erhaltende Zementsteinpulver wurde analog zu [149] mit den Quarzmehlen systematisch verdünnt und homogenisiert. Die Verdünnung erfolgte in 10 M.-%-Schritten bis zum jeweiligen reinen Quarzmehl. Wie bereits bei den Kalibrierproben und den Pulverproben für die Untersuchungen des Einflusses von Zusatzstoffen, wurde auch in dieser Studie das Probenmehl mit ca. 100 N/mm² zu Tabletten gepresst. Auf diese Weise wurden insgesamt fünf Probenreihen mit variierenden Korngrößen und -mengen erzeugt (je Probenreihe 11 Proben mit steigenden Mengenanteilen von Quarzmehl).

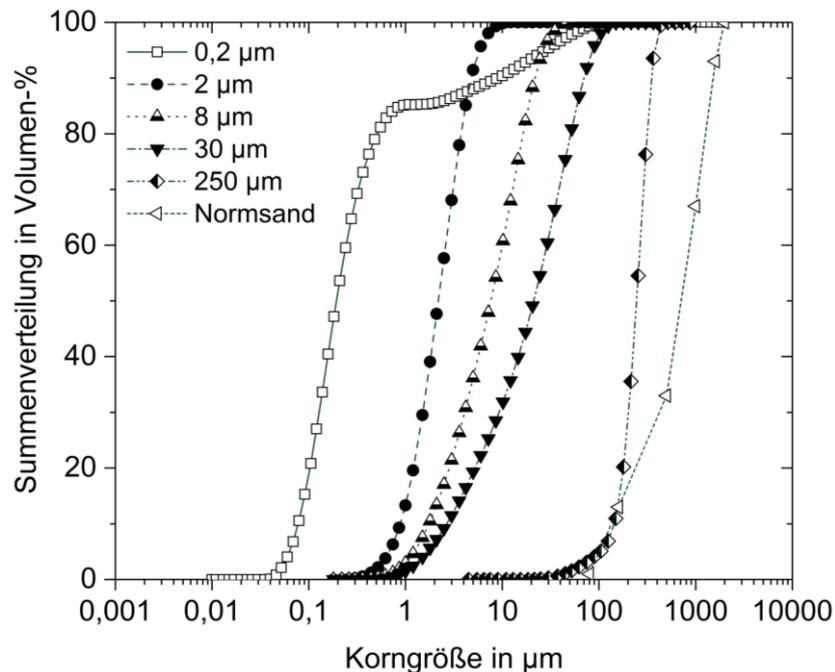


Abbildung 37: Korngrößenverteilungen der verwendeten Quarzmehle und- sande

3.3.2.2 Zu erwartende Unsicherheiten aus $GK < R_{LIBS}$

An den Pulvertabletten wurde jeweils eine Fläche von 10 mm × 10 mm mit einer Auflösung von 0,5 mm x 0,5 mm kontinuierlich gescannt und 400 Spektren pro Probe aufgenommen. Die aus den Spektren ermittelten Signal-Untergrund-Verhältnisse von Ca II 315,9 nm, Si I 288,2 nm und Cl I 837,6 nm wurden auf die jeweiligen Maxima der Messreihen normiert und in Abbildung 38 über den Quarzmehlanteil aufgetragen. Calcium und Silizium wurden aufgrund der hohen charakteristischen Konzentrationen in Portlandzement (CaO-Anteil ca. 64,3 M.-%) bzw. Quarz (SiO₂-Anteil > 94,6 M.-%) für die Betrachtung hinzugezogen. Das Zementsteinpulver enthielt bereits durch die Beimischung von NaCl zum Zugabewasser während des Herstellungsprozesses einen Chloridgehalt von 1,78 M.-%. Die verwendeten Quarzmehle weisen Chloridgehalte < 0,01 M.-% auf. Die CaO-Gehalte der Quarzmehle betragen maximal 1,17 M.-% und sind damit im Vergleich zum Zementsteinpulver (ca. 53,17 M.-%, vgl. Tabelle 8) sehr gering. Durch die Verdünnung des Zementsteinpulvers wurden sukzessive der Gesamtcalcium- als auch der Gesamtchloridgehalt reduziert. Im Falle von Silizium wurden mit Zugabe der Quarzmehle die Gehalte schrittweise erhöht. Da die beigemischte Quarzmehlmenge bei allen Probenreihen in identischen Schritten erhöht wurde ($\Delta m = 10$ M.-%), kann durchaus angenommen werden, dass die Probenmehle bei gleichen Mengenanteilen von Quarzmehl auch vergleichbare Gesamtgehalte von Calcium, Silizium und Chlorid aufweisen. Geht man von dieser Annahme aus, zeigen die in Abbildung 38 dargestellten

Ergebnisse eine Abhängigkeit der mit LIBS detektierten Signal-Untergrund-Verhältnisse von der in den Probenmehlen enthaltenen Korngrößen und -mengen.

Mit Korngrößen $d < 2 \mu\text{m}$ lässt sich die Zugabe des Quarzmehls näherungsweise linear über die Signal-Untergrund-Verhältnisse abbilden. Demgegenüber hat die Zugabe von Gesteinskörnungen mit $d_{50\%} = 30 \mu\text{m}$ und $d_{50\%} = 250 \mu\text{m}$ offensichtlich einen Effekt auf die detektierten Spektren. Die Signal-Untergrund-Verhältnisse von Ca II 315,9 nm und Si I 288,2 nm dieser beiden Messreihen weichen erst ab Quarzmehlanteilen von 40 M.-% um ca. 10 % vom gemessenen Signal-Untergrund-Verhältnis des reinen Zementsteins ab. Im Falle der Probenreihe $d_{50\%} = 250 \mu\text{m}$ wurden für Quarzmehlgehalte von 0 bis 30 M.-% konstante Signal-Untergrund-Verhältnisse für Cl I 837,6 nm detektiert.

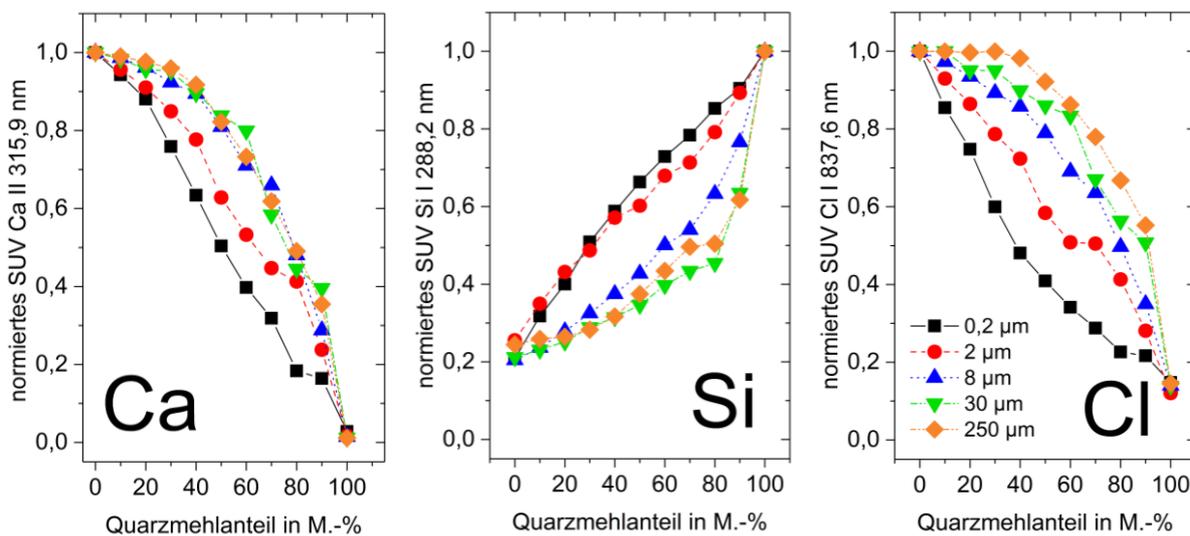


Abbildung 38: Einfluss des Quarzmehlanteils und der Partikelgröße auf das Signal-Untergrund-Verhältnis der Emissionslinien Ca II 315,9 nm, Si I 288,2 nm und Cl I 837,6 nm (vgl. [149, 161])

Um die Unsicherheiten auf die Quantifizierung von Chlorid besser erfassen zu können, wurden die Chloridgehalte mit LIBS quantifiziert und mit den berechneten Gesamtchloridgehalten der Proben verglichen. Die Gegenüberstellung der Ergebnisse kann der Abbildung 39 entnommen werden. Zusätzlich ist der Quarzmehlanteil der Pulverproben in M.-% auf der oberen Sekundärachse des Diagramms aufgetragen. Für die Probenreihe $d_{50\%} = 2 \mu\text{m}$ wird am ehesten eine Übereinstimmung mit den berechneten und den mit LIBS ermittelten Chloridgehalten erzielt. Je größer die enthaltene Gesteinskörnung ist, desto ausgeprägter ist die Abweichung zum tatsächlich vorhandenen Gesamtchloridgehalt. So wird für die Probenreihe $d_{50\%} = 250 \mu\text{m}$ für die Proben mit Quarzmehlanteilen von 0 bis 40 M.-% der Chloridgehalt mit $1,779 \pm 0,015 \text{ M.-%}$ ermittelt, was dem Chloridgehalt des reinen Zementsteins entspricht. Für die Pulverprobe mit einem Quarzmehlanteil ($d_{50\%} = 250 \mu\text{m}$) von 40 M.-% beträgt die

3.3 Quantitative Analysen an homogenisierten Pulverproben

Abweichung zum reinen Zementstein $-0,025$ M.-%. Erst ab einem Quarzmehlanteil von 50 M.-% wird der Chloridgehalt des Zementsteins um $-0,143$ M.-% unterschätzt und fällt somit aus dem für das Regressionsmodell ermittelten Prognoseintervall von $\pm 0,08$ M.-%. Bei der Probenreihe $d_{50\%} = 30 \mu\text{m}$ wird der Chloridgehalt der Proben mit Quarzmehlanteilen von 0 bis 40 M.-% mit $1,737 \pm 0,083$ M.-% bestimmt. Für die Pulverprobe mit einem Quarzmehlanteil ($d_{50\%} = 30 \mu\text{m}$) von 30 M.-% beträgt die Abweichung zum reinen Zementstein noch $-0,060$ M.-%. Für einen Quarzmehlanteil von 40 M.-% wird allerdings schon eine Abweichung von $-0,162$ M.-% zum reinen Zementstein ermittelt. Bei kleineren Korngrößen und steigenden Mengenanteilen von Quarz, sind signifikante Abweichungen vom Chloridgehalt bezogen auf den Zementstein zu erwarten.

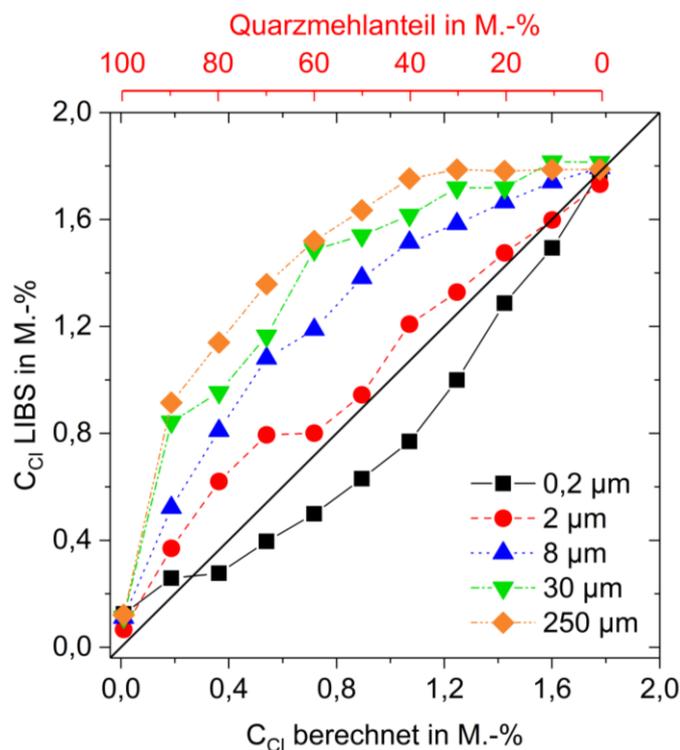


Abbildung 39: Einfluss der Korngröße und -menge von Quarz auf die Chloridquantifizierung mit LIBS, Vergleich mit berechneten Gesamtchloridgehalten

Die Ergebnisse dieser Studie stehen in guter Übereinstimmung zu den Untersuchungen von GOTTLIEB [149, 161] und erlauben die Einordnung und Beurteilung der zu erwartenden Ergebnisunsicherheiten bei der orts aufgelösten Quantifizierung des Chloridgehaltes in die vorliegende Arbeit. Die wissenschaftliche Abhandlung sowie das daraus resultierende Modell der nicht stöchiometrischen Ablation und Ionisierung von Zementstein und Quarz ist der Arbeit von GOTTLIEB zu entnehmen. Unter Berücksichtigung der Untersuchungen von GOTTLIEB kann geschlussfolgert werden, dass bei Quarzkörnungen ($> 8 \mu\text{m}$) die Energie des Laserpulses zum größten Teil von der umgebenen Zementsteinphase absorbiert und nur ein Teil der Energie vom

Quarz selbst aufgenommen wird. Im Kontext der orts aufgelösten Quantifizierung von Chlorid und der zur erwartenden Ergebnisunsicherheit ist bei Korngrößen von ca. 30 μm und Massenanteilen von 30 – 40 M.-% bereits mit signifikanten Abweichung zu rechnen, die über die prognostizierte Unsicherheit des Regressionsmodells hinaus gehen. Quarzhaltige Mehlkornanteile mit Korngrößen $> 30 \mu\text{m}$ sowie $< R_{\text{LIBS}}$ haben bis maximal 40 M.-% keinen signifikanten Einfluss auf die zementsteinbezogene Quantifizierung des Chloridgehalts. Können die genannten Bedingungen bei der orts aufgelösten Analyse von Beton eingehalten werden, ist ein analytischer Bezug zum Zementstein möglich.

3.4 Quantitative Analysen an Mörtel und Beton

Das Ziel dieser Arbeit ist es den Chloridgehalt orts aufgelöst, direkt an Querschnittsflächen von Festbeton bzw. -mörtel mit LIBS zu quantifizieren. Der Mehrwert zweidimensionaler Multielementanalysen ergibt sich aus der orts aufgelösten Information der Elementverteilungen, die es ebenso ermöglicht, Gesteinskörnungen und Zementsteinmatrix voneinander zu unterscheiden. Die Idee von WILSCH ET. AL [4] und WERITZ ET. AL [5] war es, über die Identifizierung und Ausschluss der Messdaten, die die Gesteinskörnung betreffen, einen analytischen Bezug zum Zementstein herzustellen. Die Motivation liegt darin begründet, dass die Transportprozesse schädigender Stoffe innerhalb des Betons primär über das Porensystem der Zementsteinmatrix erfolgt. Vor allem Aufgrund feiner Bestandteile, die nicht eindeutig zu identifizieren bzw. auflösen sind ($GK < \text{Laserspot}$), konnte bisher kein analytischer Bezug zum Zementstein hergestellt werden [5]. In den nachfolgenden Kapiteln werden die Ergebnisse aus Untersuchungen an Mörtelproben sowie Betonproben aus Labor und Praxis vorgestellt, die einen eindeutigen Bezug der mit LIBS quantifizierten Analytgehalte erlauben. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der vorangegangenen Kapitel wird ein belastbares Modell für die orts aufgelöste Quantifizierung von Chlorid in Mörtel und Beton mit LIBS entwickelt.

3.4.1 Mörtelprismen

3.4.1.1 Probenherstellung

Für die nachfolgende Studie wurden insgesamt 7×3 Mörtelprismen mit definierten Chloridgehalten hergestellt. Für die Herstellung der Prismen wurden je eingestellter Chloridkonzentration 1350 g Normsand, 450 g Portlandzement (CEM I 42,5 R) und 250 g deionisiertes Wasser verwendet ($w/z = 0,5$). Die kumulative Korngrößenverteilung von Normsand ist der Abbildung 37 zu entnehmen. Das Größtkorn von Normsand hat einen Korndurchmesser von $2000 \mu\text{m}$ und das Kleinstkorn von $80 \mu\text{m}$. Zur Einstellung der Chloridgehalte wurden definierte Mengen von NaCl im Zugabewasser gelöst. Je Konzentrationsstufe wurden drei Prismen hergestellt. Nach 24 h wurden die Prismen ausgeschalt und für 90 Tage bei $23 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer relativen Luftfeuchte von 60 % in einem Klimaraum gelagert. Nach der Lagerung wurden je zwei Prismen bei $105 \text{ }^\circ\text{C}$ bis zur Massenkonstanz getrocknet und das dritte Prisma im Klimaraum als Rückstellprobe belassen. Je eines der beiden getrockneten Prismen wurde mit einem Backenbrecher gebrochen und die Bruchstücke in einer Schwingmühle analysefein gemahlen ($\leq 0,09 \text{ mm}$). Zur Validierung der

LIBS Ergebnisse und Kontrolle des Herstellungsprozesses wurde an den erhaltenen Mörtelpulvern mittels potentiometrischer Titration der Chloridgehalt bestimmt.

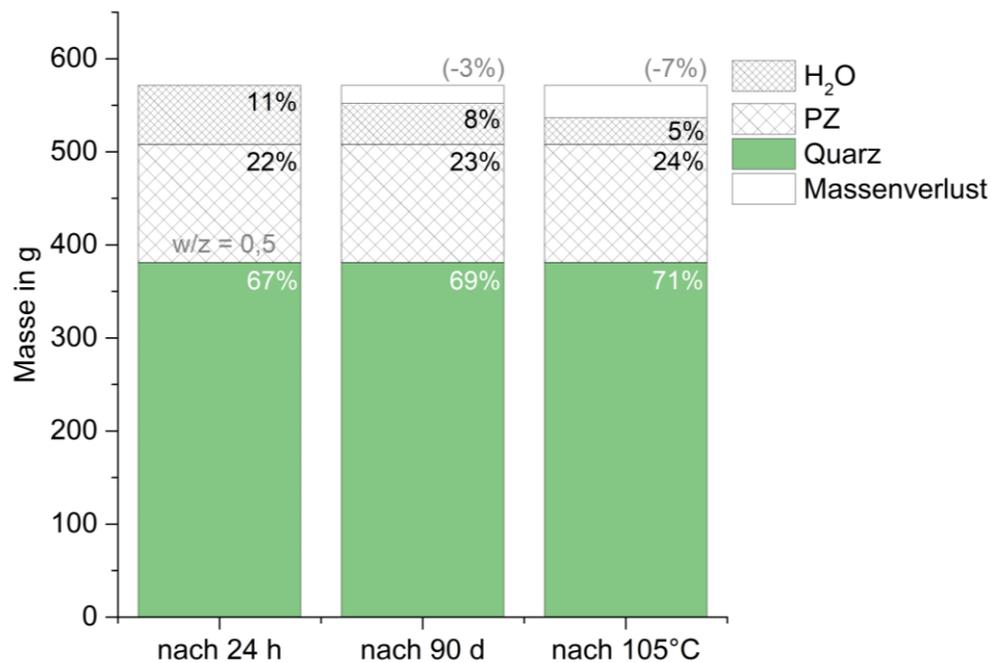


Abbildung 40: Änderung der Massenanteile infolge Wasserverlust durch Lagerung und Trocknung der Mörtelprismen

Wie bereits bei der Herstellung der Zementsteinprismen für die Kalibrierproben (vgl. Kapitel 3.2.1) beschrieben, verändern sich die Gehalte der Analyten bezogen auf die Gesamtmasse infolge des Wasserverlustes bei der Lagerung der Mörtelprismen. Die Veränderung der relativen Massenanteile von Quarz, Zement und Wasser infolge des evaporierten Wassers während der Lagerung und Trocknung der Probekörper ist in der Abbildung 40 dargestellt. Nach 90 Tagen Lagerung wurde im Mittel ein Wasserverlust von 3,0 M.-% festgestellt. Nach dem Trocknen der Prismen erhöhte sich der Massenverlust auf etwa 7,0 M.-%. Damit enthalten die Proben zum Ende des Herstellungsprozess im Mittel 29,0 M.-% Zementstein und 71,0 M.-% Quarz. Die Ergebnisse der potentiometrischen Titration sowie die Massenanteile von Zement, Wasser und Quarz nach der Trocknung der Proben sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

3.4 Quantitative Analysen an Mörtel und Beton

Tabelle 16: Zusammensetzung der Mörtelprismen für die LIBS-Analysen nach Trocknung bei 105 °C

Proben- bezeichnung	Gesamt g	NaCl		Zement		Quarz (Normsand)		Wasser		Chloridgehalt	
		g	M.-%	g	M.-%	g	M.-%	g	M.-%	Total ^a M.-%	CP ^b M.-%
CEM I-NaCl-M-A	545,8	0,0	0,0	129,1	23,7	387,3	71,0	29,4	5,4	0,02	0,07
CEM I-NaCl-M-B	536,8	0,6	0,1	127,0	23,7	381,0	71,0	28,3	5,3	0,08	0,27
CEM I-NaCl-M-C	544,9	1,4	0,3	128,6	23,6	385,7	70,8	29,2	5,4	0,18	0,60
CEM I-NaCl-M-D	537,0	2,3	0,4	126,8	23,6	380,5	70,9	27,4	5,1	0,27	0,93
CEM I-NaCl-M-E	537,6	2,8	0,5	126,3	23,5	378,8	70,5	29,7	5,5	0,33	1,14
CEM I-NaCl-M-F	532,7	3,8	0,7	125,2	23,5	375,5	70,5	28,3	5,3	0,43	1,50
CEM I-NaCl-M-G	538,9	4,5	0,8	126,6	23,5	379,7	70,5	28,2	5,2	0,51	1,77

^a Chloridgehalt bezogen auf die Gesamtmasse nach 105 °C Trocknung

^b Chloridgehalt bezogen auf die Zementsteinmasse nach 105 °C Trocknung (Zement + Wasser)

Die durch die nasschemischen Analysen erhaltenen Chloridgehalte beziehen sich auf die eingewogenen Gesamtmassen des Probenmaterials. Da die Zusammensetzung der Proben sowie der Massenverlust über den Zeitraum der Lagerung bekannt ist, konnten die nasschemisch bestimmten Konzentrationen bezogen auf die Zementsteinmasse umgerechnet werden. Es wurde bewusst der Bezug zur Zementsteinmatrix hergestellt, damit nach dem Ausschluss der Gesteinskörnung aus den Messdaten der LIBS-Analysen ein direkter Vergleich zwischen den beiden Analyseverfahren stattfinden kann. Es wurden Gesamtchloridgehalte im Konzentrationsbereich von 0,02 – 0,51 M.-%/total hergestellt. Bezogen auf die Zementsteinmasse ergeben sich Chloridgehalte zwischen 0,07 und 1,77 M.-%/CP.

Zusätzlich zu den Mörtelprismen wurde ein Zementsteinprisma (CEM I 42,5 R, w/z = 0,5) hergestellt und Quarz der Kornfraktion 4,0 – 8,0 mm in Epoxidharz eingebettet. An den beiden Proben wurden Referenzmessungen durchgeführt, um repräsentative Spektren für Zementstein und Quarz für die Klassifizierung zu erhalten.

3.4.1.2 Klassifizierung von Zementstein und Quarz

Alle Prismen wurden direkt vor den LIBS-Messungen trocken geschnitten, um einen optischen Zugang zu den Querschnittsflächen der Proben zu ermöglichen. Um repräsentative LIBS-Signale für die Phasen Zementstein und Quarz zu erhalten, wurden an dem Zementsteinprisma etwa 5600 Spektren und an den eingebetteten Gesteinskörnung etwa 7300 Spektren aufgenommen. Aufgrund der signifikanten Unterschiede der CaO und SiO₂ Konzentrationen, wurde als Merkmal das Ca/Si-Verhältnis für die Klassifizierung von Zementstein und Quarz ausgewählt. In der Abbildung 41 a sind in Abhängigkeit der Referenzproben die Signal-Untergrund-Verhältnisse der Emissionslinie Ca II 315,9 nm gegen die der Emissionslinie Si I 288,2 nm aufgetragen.

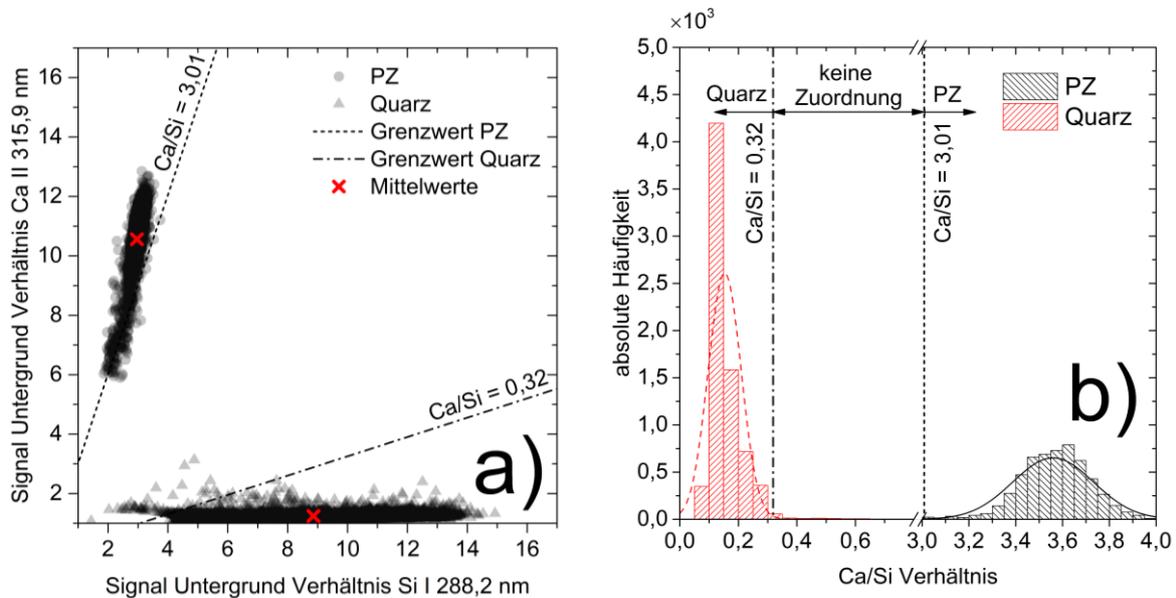


Abbildung 41: Referenzmessungen und die daraus ermittelten Ca/Si-Grenzwerte für den verwendeten Portlandzement (PZ) und Quarzgesteinskörnung

Neben den Einzelwerten sind die Mittelwerte der Ca/Si-Verhältnisse dargestellt. Die Entscheidungsgrenzen für die Messwerte für Zementstein und Quarz wurden wie folgt festgelegt:

$$x_j = \frac{1}{n_j} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{Ca_{i,j}}{Si_{i,j}} \pm 3 \cdot s_{Ca_{i,j}/Si_{i,j}} \quad (37)$$

mit x_j dem jeweiligen Grenzwert für Zementstein bzw. Quarz, n_j der Anzahl der detektierten Messwerte $Ca_{i,j}/Si_{i,j}$ und $s_{Ca_{i,j}/Si_{i,j}}$ der Standardabweichung der Messwerte. Bei Verwendung der dreifachen Standardabweichung als Grenzwert ergeben sich folgende Entscheidungskriterien für die Zuordnung der Messwerte:

Zementstein: $Ca_i/Si_i > 3,01$
 Keine Zuordnung: $0,32 \leq Ca_i/Si_i \leq 3,01$
 Quarz: $Ca_i/Si_i < 0,32$

Die Entscheidungsgrenzen sind sowohl im zweidimensionalen Merkmalsraum (vgl. Abbildung 41 a) als auch eindimensional (vgl. Abbildung 41 b) darstellbar. Nach Festlegung der Ca/Si-Grenzwerte für Zementstein und Quarz wurden alle sieben Querschnittsflächen der Mörtel vollflächig Punkt-für-Punkt gescannt. Als laterale Auflösung wurde ein Punkt- und Linienabstand von $0,5 \text{ mm} \times 0,5 \text{ mm}$ gewählt. Bei einer Querschnittsfläche von

3.4 Quantitative Analysen an Mörtel und Beton

40 mm × 40 mm der Prismen wurden somit je Probekörper 6400 Spektren orts aufgelöst detektiert. In Abbildung 42 sind exemplarisch die Messwerte des Mörtelprismas F (CEM I-NaCl-M-F, vgl. Tabelle 16) dargestellt.

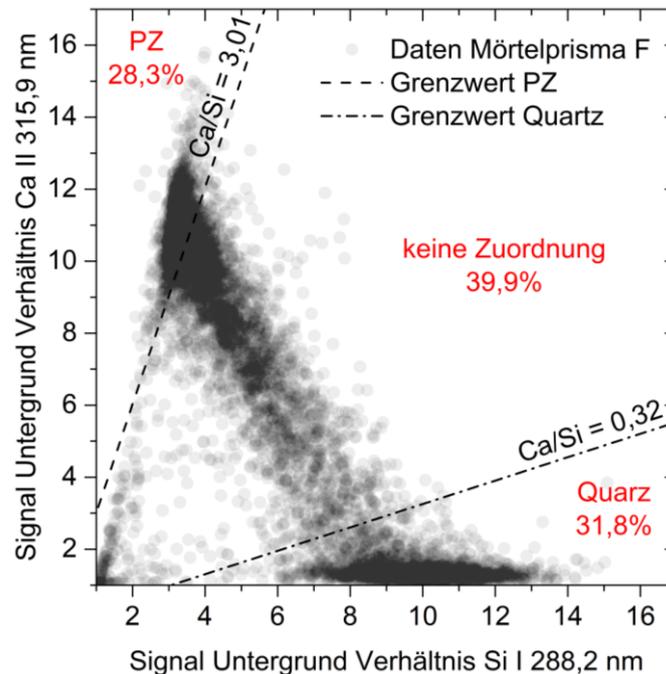


Abbildung 42: Exemplarisches Beispiel der Zuordnung von Spektren (Punkt-für-Punkt Messung an der Querschnittsfläche des Mörtelprismas F) über die ermittelten Ca/Si-Grenzwerte an den Referenzproben

Nach Anwendung der zuvor definierten Entscheidungskriterien und Klassifizierung der Messwerte konnten 28,3 % der Messdaten dem Zementstein und 31,8 % dem Quarz zugeordnet werden. 39,9 % der Messdaten konnten wiederum keiner der beiden Phasen zugeordnet werden. Auf Basis der Erkenntnisse aus Kapitel 3.3.2 stellen die nicht zuzuordnenden Spektren Messpunkte dar, die Quarzmehl von mehr als 40 M.-% enthalten bzw. nicht direkt von einem Gesteinskorn stammen. Messpunkte mit Quarzmehlanteilen von weniger als 40 M.-% werden aufgrund des Matrixeffekts als Zementstein klassifiziert. Im Falle von LIBS-Messungen an Querschnittsflächen von Mörtelproben hat der Effekt, dass die Laserenergie vornehmlich durch den als Zementstein absorbiert wird, positive Auswirkungen auf das gesetzte Ziel dieser Arbeit. Mit den gewählten Messeinstellungen und -parametern konnten Messdaten eindeutig der Zementsteinmatrix zugeordnet werden. Geht man näherungsweise von einer stöchiometrischen Ablation der Zementstein klassifizierten Messpunkte aus, beziehen sich die 28,3 % (vgl. Abbildung 42) auf das Volumen des Zementsteins innerhalb der betrachteten Fläche. Alle übrigen Datenpunkte (71,7 %) enthalten einen Quarzanteil von > 40 M.-% und werden nachfolgend vereinfachend als der Volumenanteil des Quarzes betrachtet.

BOSCHMANN-KÄTHLER ET. AL bestimmten in [83] den Bindemittelanteil von Betonproben über eine einfache Bildanalyse der Querschnittsflächen. Um die Zementsteinmatrix von den Gesteinskörnungen farblich abzuheben, wurden Betonproben drei Minuten in einer Farbstofflösung (0,1 g Alizarinrot in 100 g H₂O) gelagert. Diese Behandlung führt zu einer Färbung der Zementsteinmatrix in einem dunkelvioletten Farbton. Danach wurden die Proben mit einem handelsüblichen Scanner und einer Auflösung von 300 dpi gescannt. Mit der Software “Fiji” (“imageJ”) konnte an den erhaltenen Bildern eine Klassifizierung der Datenpunkte durchgeführt werden. Ähnlich wie im Falle der LIBS-Messungen an den Querschnittsflächen der Mörtelproben konnten anhand der klassifizierten Datenpunkte die relativen Volumenanteile des Zementsteins und der Gesteinskörnung bestimmt werden. Für die Umrechnung der relativen Volumenanteile auf die relativen Massen von Zement, Zementstein und Gesteinskörnung wurde das Modell von POWERS AND BROWNYARD [162] herangezogen. In ihrer Arbeit untersuchten POWERS AND BROWNYARD systematisch die Reaktion von Portlandzement und Wasser und deren Reaktionsprodukte. Das resultierende Modell wird ebenfalls ausführlich in [6, 163, 164] beschrieben und gilt heute als Standardwerk in der Betontechnologie. Geht man davon aus, dass die Mörtelproben nach der Trocknung bei 105 °C nur noch den nicht zu evaporierenden Wasseranteil enthalten, kann die Rohdichte des Zementsteins nach dem Modell wie folgt berechnet werden:

$$\rho_{cp} = \frac{z/z + w_n/z \cdot \alpha}{v_c + v_{w_n}} = \frac{1 + 0,23 \cdot \alpha}{0,32 \text{ cm}^3/\text{g} + 0,17 \text{ cm}^3/\text{g}} \quad (38)$$

mit z/z und w_n/z den normierten Massen von Zement und des nicht zu evaporierenden Wassers auf die Zementmasse, v_c dem spezifischen Volumen von Zement (0,32 cm³/g), v_{w_n} dem spezifischen Volumen des nicht zu evaporierenden Wassers (0,17 cm³/g) und α dem Hydratationsgrad des Zementsteins. Setzt man für den Hydratationsgrad einen Wert von 0,95 an, erhält man für die getrockneten Mörtelproben eine Zementsteinrohndichte von 2,49 g/cm³. Mit den klassifizierten Datenpunkten aus den LIBS-Messungen, der ermittelten Zementsteinrohndichte und der Rohdichte von Quarz ($\rho_Q = 2,6 \text{ g/cm}^3$) ergibt sich der relative Massenanteil von Zementstein zu:

$$m_{cp,\%} = \frac{V_{cp,\%} \cdot \rho_{cp}}{V_{cp,\%} \cdot \rho_{cp} + V_{Q,\%} \cdot \rho_Q} \cdot 100 \quad (39)$$

3.4 Quantitative Analysen an Mörtel und Beton

mit $m_{cp,\%}$ der relativen Masse des Zementsteins, $V_{cp,\%}$ dem relativen Volumenanteil von Zementstein und $V_{Q,\%}$ dem relativen Volumenanteil von Quarz. Die relative Masse von Zement kann wiederum durch die erneute Verwendung des Modells von POWERS AND BROWNYARD wie folgt berechnet werden:

$$m_{cem,\%} = \frac{m_{cp,\%}}{z/z + w_n/z \cdot \alpha} = \frac{m_{cp,\%}}{1 + 0,23 \cdot \alpha} \quad (40)$$

mit $m_{cem,\%}$ der relativen Masse von Zement. Die durch die Klassifizierung der LIBS-Messdaten ermittelten relativen Volumenanteile sowie die auf dem Ansatz des Modells von POWERS AND BROWNYARD berechneten relativen Massenanteile von Zement, Zementstein und Quarz aller sieben Mörtelprismen sind in Tabelle 17 zusammengefasst. Parallel zu den LIBS-Messungen wurde der Bindemittelgehalt des Mörtelprismas CEM I-NaCl-M-A (Nullprobe, vgl. Tabelle 16) nasschemisch nach DIN 52170 bestimmt. Nach DIN 52170 wird der Wasseranteil durch das Glühen von pulverförmigem Probenmaterial bestimmt. Durch die zusätzliche Bestimmung säureunlöslicher Bestandteile (quarzhaltige Gesteinskörnung) kann entsprechend auf den Bindemittelanteil der Probenpulver geschlossen werden. Als Referenzwerte sind die über die Massenverluste bestimmten Gehalte während der Lagerung und Trocknung der Mörtelproben angegeben.

Tabelle 17: Vergleich der gravimetrisch, nach DIN 52170 und LIBS bestimmten Zusammensetzungen der Mörtelprismen

Probenbezeichnung	Bestimmung der Probenzusammensetzung											
	Gravimetrisch			DIN 52170			LIBS					
	CP M.-%	CEM M.-%	GK M.-%	CP M.-%	CEM M.-%	GK M.-%	CP ^a Vol.-%	GK ^a Vol.-%	Rest ^a Vol.-%	CP ^b M.-%	CEM ^b M.-%	Rest ^b M.-%
CEM I-NaCl-M-A	29,0	23,7	71,0	28,3	22,0	71,7	27,7	31,1	41,2	26,8	22,0	73,2
CEM I-NaCl-M-B	29,0	23,7	71,0	-	-	-	30,1	26,8	43,1	29,2	23,9	70,8
CEM I-NaCl-M-C	29,2	23,6	70,8	-	-	-	30,1	28,2	41,7	29,2	23,9	70,8
CEM I-NaCl-M-D	29,1	23,6	70,9	-	-	-	30,1	27,6	42,3	29,2	23,9	70,8
CEM I-NaCl-M-E	29,5	23,5	70,5	-	-	-	26,6	31,7	41,7	25,7	21,1	74,3
CEM I-NaCl-M-F	29,5	23,5	70,5	-	-	-	28,3	31,8	39,9	27,4	22,5	72,6
CEM I-NaCl-M-G	29,5	23,5	70,5	-	-	-	31,1	28,1	40,8	30,2	24,7	69,8
Mittelwert:	29,6	23,6	70,7	28,3	22,0	71,7	29,1	29,3	41,5	28,2	23,2	71,8
Standardabw.:	0,2	0,1	0,2	-	-	-	1,6	2,1	1,0	1,6	1,6	1,3

CP: Zementstein (cement paste), CEM: Zement (cement), GK: Gesteinskörnung bzw. Quarz

^a relative Volumenanteile aus den klassifizierten LIBS-Daten

^b relative Massenanteile berechnet aus den klassifizierten LIBS-Daten

Die mit LIBS ermittelten Massenanteile von Zement, Zementstein und Quarz stehen in guter Übereinstimmung mit den Referenzwerten. Für die Massenanteile von Zementstein und Zement wurde eine Standardabweichung der Fehlerquadrate von $\pm 1,6$ M.-% und für Quarz von $\pm 1,3$ M.-% ermittelt. Zu beachten ist, dass die LIBS-Messung lediglich an den Querschnittsflächen der Proben durchgeführt wurden, wohingegen die Referenzwerte das gesamte Volumen der Proben berücksichtigen. Eine Übereinstimmung mit den Referenzwerten ist demnach umso größer, je repräsentativer die Zusammensetzung der betrachteten Querschnittsfläche für die gesamte Probenzusammensetzung ist. Eine weitere Fehlerquelle stellt der beschriebene Matrixeffekt aus Kapitel 3.3.2 dar. Es ist davon auszugehen, dass Messpunkte, die dem Zementstein zugeordnet worden sind, noch Anteile von Quarz enthalten. Genauso wurden die nicht zuzuordnenden Messpunkte vereinfachend als Quarzanteil definiert. Basierend auf den Ergebnissen aus Tabelle 17 ist davon auszugehen, dass sich die beiden Fehlerquellen aus dieser vereinfachten Betrachtung weitestgehend gegenseitig aufheben und bei den untersuchten Mörtelproben vernachlässigbar klein sind. Der Wassergehalt von $w_n/z = 0,23$ konnte durch die definierte Lagerung und Trocknung der Mörtelprismen realistisch abgeschätzt werden. Inwiefern die Abschätzung des Wassergehaltes einen Einfluss auf die Genauigkeit der Bestimmung der Probenzusammensetzung mit LIBS hat, muss über weiterführende Studien geklärt werden. Allgemein kann aber festgehalten werden, dass LIBS-Messdaten eindeutig der Zementsteinmatrix zugeordnet werden können. Wird der Wassergehalt des Zementsteins realistisch abgeschätzt, kann durch die Verwendung des Modells von POWERS AND BROWNYARD die Zementsteinrohichte berechnet werden und die Massenanteile von Zement, Zementstein und Gesteinskörnung auf Grundlage der LIBS-Messdaten ermittelt werden.

3.4.1.3 Qualitative und quantitative Analysen

Die Gesamtchloridgehalte der Mörtelproben wurde mit der potentiometrischen Titration bestimmt. Die Ergebnisse dienen nachfolgend als Referenzwerte, auf deren Grundlage die Fehleranalyse durchgeführt wird. Ziel ist es, die mit LIBS bestimmten Chloridgehalte durch den Ausschluss der Gesteinskörnung auf den Zementstein zu beziehen. Naheliegend ist allerdings auch ein direkter Vergleich der LIBS-Analysen mit den Ergebnissen der potentiometrischen Titration ohne Ausschluss von Messdaten. An den Mörtelproben wurde die komplette Querschnittsfläche von $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ mit einer Auflösung von $0,5 \text{ mm} \times 0,5 \text{ mm}$ Punkt-für-Punkt mit LIBS orts aufgelöst gemessen.

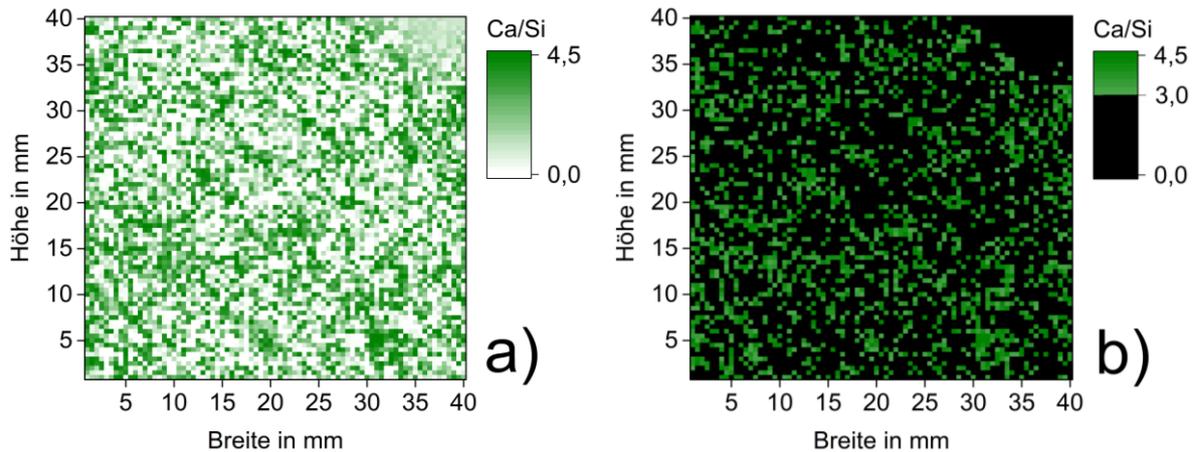


Abbildung 43: Zweidimensionale, orts aufgelöste Ca/Si-Verteilung der Querschnittsfläche der Mörtelprobe CEM I-NaCl-M-F, (a) alle Messpunkte, (b) Messpunkte, die nicht dem Zementstein zuzuordnen waren, ausgeschlossen (schwarz)

In Abbildung 47 ist exemplarisch die zweidimensionale Ca/Si-Verteilung mit (a) und ohne (b) Ausschluss von Messdaten der Mörtelprobe CEM I-NaCl-M-F dargestellt. Der Ausschluss der Messdaten, die nicht der Zementsteinmatrix zuzuordnen waren, erfolgte durch Anwendung des beschriebenen Entscheidungskriteriums aus Kapitel 3.4.1.2. Um die Chloridgehalte auf den Zementstein beziehen zu können, wurden alle Messpunkte mit einem Ca/Si-Verhältnis $\leq 3,01$ aus den LIBS-Ergebnissen extrahiert. In Abbildung 43 (b) sind die extrahierten Messpunkte schwarz dargestellt. Alle verbleibenden Messpunkte mit einem Ca/Si-Verhältnis $> 3,01$ wurden für die Bestimmung des Chloridgehaltes bezogen auf den Zementstein herangezogen. Zusätzlich zu den Chloridgehalten wurden bei dieser Betrachtung die Natriumgehalte der Proben mit LIBS bestimmt. Die Kalibrierung von Natrium (Na I 818,3 nm) erfolgte an denselben Pulvertabletten, die auch für die Kalibrierung von Chlor (Cl I 836,7 nm) genutzt wurden (vgl. Kapitel 3.2.1). Eine ausführliche Beschreibung der Natriumkalibrierung kann dem Anhang A entnommen werden.

In der Abbildung 44 und Tabelle 18 sind die Ergebnisse der LIBS-Messungen im Vergleich mit den Chloridgehalten aus der potentiometrischen Titration und den berechneten Natriumgehalten zusammengefasst. Die mit der potentiometrischen Titration bestimmten Chloridgehalte beziehen sich auf die Einwaage und somit auf die Gesamtmasse der Mörtelproben, die sowohl den Zementstein als auch die Gesteinskörnung enthält. In Abbildung 44 (a) werden u.a. die LIBS-Messungen, die alle Datenpunkte enthalten (kein Ausschluss von Messdaten), direkt mit den nasschemisch bestimmten Gesamtchloridgehalten verglichen. Die Berücksichtigung aller Messpunkte der LIBS-Analysen führt zu einer systematischen Überschätzung der Gesamtchloridgehalte. Ursache für die systematische Fehlanalyse ist der beschriebene

Matrixeffekt in Kapitel 3.3.2. Die vornehmlich durch den Zementstein absorbierte Energie der Laserpulse hat zur Folge, dass bei Betrachtung aller LIBS-Messwerte im Mittel ein höherer Gesamtchloridgehalt bestimmt wird, als es tatsächlich der Fall ist. Die Ergebnisse der Natriumquantifizierung bestätigen diese Annahme (Abbildung 44 b).

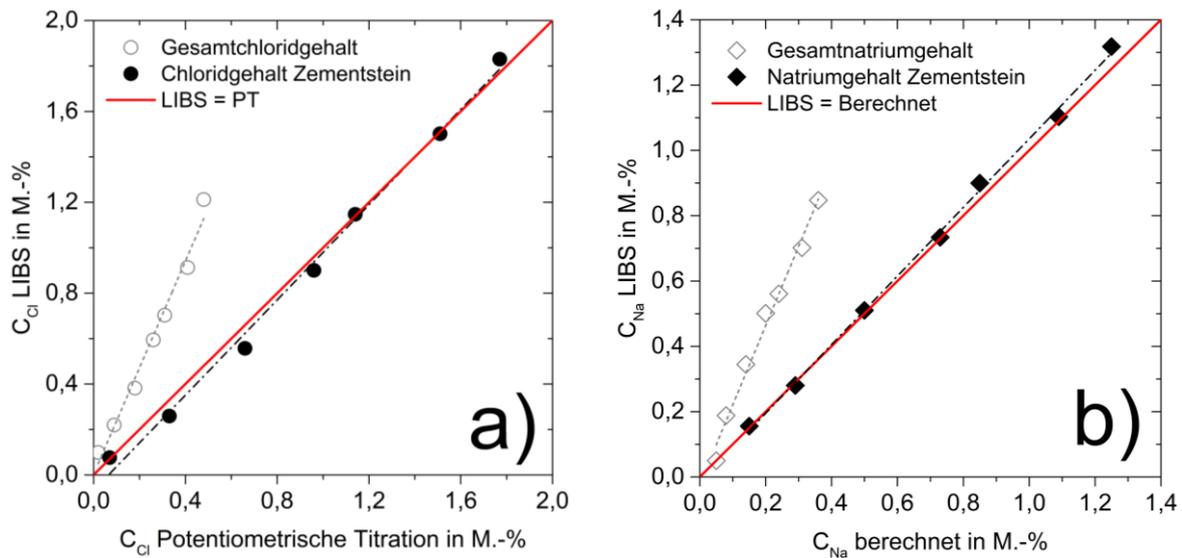


Abbildung 44: Validierung der Quantifizierung von Cl und Na mit LIBS. Die Konzentrationen sind jeweils auf die Gesamtmasse und Zementsteinmatrix bezogen. (a) Vergleich mit potentiometrischer Titration und (b) Vergleich mit berechneten Natriumgehalten

Werden allerdings alle Messpunkte ausgeschlossen, die nicht der Zementsteinmatrix zuzuordnen sind, hat der Matrixeffekt einen positiven Einfluss auf die LIBS-Analysen. Auch bei Messpunkten mit geringen Massenanteilen von Quarzmehl (< 40 M.-%) repräsentieren die Spektren fast ausschließlich die chemische Zusammensetzung der Zementsteinmatrix. Der Vergleich mit den zementsteinbezogenen Chloridgehalten der potentiometrischen Titration ergibt eine Ergebnisunsicherheit der LIBS-Ergebnisse von $\pm 0,03$ M.-% ($\pm 3,4$ %). Die mittlere Abweichung der LIBS-Analysen liegt somit innerhalb der prognostizierten Ergebnisunsicherheit der Kalibriergeraden aus Kapitel 3.2.2.1 ($\pm 0,08$ M.-%). Für die zementsteinbezogenen Natriumgehalte wurde eine vergleichbare Unsicherheit von $\pm 0,05$ M.-% ($\pm 6,5$ %) ermittelt. Ein direkter Bezug der Analytgehalte auf die Zementmasse ist allein durch den Ausschluss von Messdaten nicht möglich. Die Zementsteinmatrix enthält im Allgemeinen sowohl gebundenes als auch freies Wasser, welches bei der Analytik berücksichtigt werden muss. Die Umrechnung der zementsteinbezogenen Chlorid- und Natriumgehalte auf die Zementmasse kann wiederum durch die Verwendung des Modells von POWERS UND BROWNYARD wie folgt durchgeführt werden:

3.4 Quantitative Analysen an Mörtel und Beton

$$C_{A,cem} = C_{A,cp} \cdot \frac{z}{z} + \frac{w_t}{z} \cdot \alpha \quad (41)$$

mit $C_{A,cem}$ dem zementbezogenen Analytgehalt (M.-%/cem), $C_{A,cp}$ dem zementsteinbezogenen Analytgehalt (M.-%/cp) und w_t den auf den Zement normierten Gesamtwassergehalt des Zementsteins. Durch die Trocknung der Mörtelproben bei 105 °C bis zur Massenkonstanz ist $w_t/z \approx w_n/z$. Entsprechend kann für w_n/z ein Wert von 0,23 angesetzt werden. Für den Hydratationsgrad α wurde wie in Kapitel 3.4.1.2 ein Wert von 0,95 angenommen.

Tabelle 18: Zusammenfassung und Vergleich der bestimmten Chlorid- und Natriumgehalte

Probenbezeichnung	Analytgehalte							
	C _{Cl} in M.-%/total		C _{Na} in M.-%/total		C _{Cl} in M.-%/CP		C _{Na} in M.-%/CP	
	PT	LIBS	Berechnet	LIBS	PT	LIBS	Berechnet	LIBS
CEM I-NaCl-M-A	0,02	0,10	0,03	0,05	0,07	0,08	0,15	0,08
CEM I-NaCl-M-B	0,08	0,22	0,08	0,19	0,27	0,26	0,29	0,28
CEM I-NaCl-M-C	0,18	0,38	0,14	0,34	0,60	0,56	0,50	0,51
CEM I-NaCl-M-D	0,27	0,60	0,20	0,50	0,93	0,90	0,73	0,73
CEM I-NaCl-M-E	0,33	0,70	0,24	0,56	1,14	1,15	0,85	0,90
CEM I-NaCl-M-F	0,43	0,91	0,31	0,70	1,50	1,50	1,09	1,10
CEM I-NaCl-M-G	0,51	1,21	0,36	0,85	1,77	1,83	1,25	1,32
s _{x0} in M.-%	-	+ 0,39	-	+ 0,30	-	± 0,03	-	± 0,05
V _{x0} in %	-	+ 148,0	-	+ 155,4	-	± 3,4	-	± 6,5

Total: Gesamt, CP: Zementstein (cement paste), PT: potentiometrische Titration

Die Umrechnung der mit LIBS bestimmten Analytgehalte auf die Gesamtmasse der Mörtelproben kann über das Verhältnis der relativen Massenanteile von Zementstein und der Gesamtmasse erfolgen:

$$C_{A,total} = C_{A,cp} \cdot \frac{m_{cp,\%}}{m_{total,\%}} = C_{A,cp} \cdot \frac{m_{cp,\%}}{100} \quad (42)$$

mit $C_{A,total}$ dem Analytgehalt bezogen auf die Gesamtmasse (M.-%/total). Die Ergebnisse der korrigierten Chlorid- und Natriumgehalte sind in der Tabelle 19 zusammengefasst. Die nasschemisch bestimmten Chloridgehalte sowie die berechneten Natriumgehalte wurden mit Hilfe der gravimetrisch ermittelten Zusammensetzungen der einzelnen Mörtelproben aus Tabelle 17 auf die Zementmasse umgerechnet. Für die Umrechnung der zementsteinbezogenen LIBS-Ergebnisse wurden ausschließlich die durch die Klassifizierung der Messdaten und mit dem Modell von POWERS AND BROWNYARD ermittelten Massenanteile von Zement und Zementstein verwendet. Dadurch sind die mit LIBS ermittelten Analytgehalte gänzlich

unabhängig von den konventionell bestimmten Analytgehalten. Mit der hier vorgestellten Verfahrensweise konnte nachgewiesen werden, dass mit LIBS Chlorid- und Natriumgehalte bezogen auf die Masse von Zement, Zementstein und auch auf die Gesamtmasse der Mörtelproben ermittelt werden können. Für die korrekte Quantifizierung von Chlorid und Natrium müssen die Messdaten, die nicht dem Zementstein zugehörig sind, extrahiert werden. Dadurch wirkt sich der in Kapitel 3.3.2 beschriebene Matrixeffekt positiv auf die Messergebnisse aus und ermöglicht einen Bezug der Analytgehalte auf die Zementsteinmatrix. Ein Bezug auf die Zementmasse ist durch die Abschätzung des Gesamtwassergehaltes der Zementsteinmatrix und Umrechnung der Analysewerte nach Gleichung 41 möglich. Durch den Matrixeffekt kann eine korrekte Bestimmung der Analytgehalte bezogen auf die Gesamtmasse nur durch die Umrechnung der Analysewerte nach Gleichung 42 erfolgen. Bei korrekter Verfahrensweise ergeben sich maximale mittlere Unsicherheiten von $\pm 0,04$ M.-% für die Bestimmung des Chloridgehaltes und von $\pm 0,05$ M.-% für die Bestimmung des Natriumgehalts.

Tabelle 19: Zusammenfassung und Vergleich der korrigierten Chlorid- und Natriumgehalte bezogen auf die Gesamt- und Zementmasse

Probenbezeichnung	Analytgehalte							
	C _{Cl} in M.-%/total		C _{Na} in M.-%/total		C _{Cl} in M.-%/cem		C _{Na} in M.-%/cem	
	PT	LIBS ^a	Berechnet	LIBS ^a	PT	LIBS ^b	Berechnet	LIBS ^b
CEM I-NaCl-M-A	0,02	0,02	0,03	0,02	0,09	0,10	0,18	0,10
CEM I-NaCl-M-B	0,08	0,08	0,08	0,08	0,33	0,32	0,35	0,34
CEM I-NaCl-M-C	0,18	0,16	0,14	0,15	0,74	0,68	0,62	0,62
CEM I-NaCl-M-D	0,27	0,26	0,20	0,21	1,15	1,10	0,90	0,90
CEM I-NaCl-M-E	0,33	0,30	0,24	0,23	1,43	1,40	1,07	1,10
CEM I-NaCl-M-F	0,43	0,41	0,31	0,30	1,88	1,83	1,37	1,34
CEM I-NaCl-M-G	0,51	0,55	0,36	0,40	2,22	2,23	1,57	1,61
s _{x0} in M.-%	-	$\pm 0,02$	-	$\pm 0,02$	-	$\pm 0,04$	-	$\pm 0,04$
V _{x0} in %	-	$\pm 8,9$	-	$\pm 8,6$	-	$\pm 3,4$	-	$\pm 4,6$

Total: Gesamt, cem: Zement (cement), PT: potentiometrische Titration

^a mit LIBS bestimmte Analytgehalte C_{A,cp} umgerechnet nach Gleichung 42

^b mit LIBS bestimmte Analytgehalte C_{A,cp} umgerechnet nach Gleichung 41

Durch die orts aufgelösten LIBS-Messungen ist es zudem möglich, die quantitativen und qualitativen Elementverteilungen über den Querschnitt der Proben zu visualisieren. Wie in Abbildung 45 dargestellt, hat sich durch die Lagerung und Trocknung der Mörtelprismen eine Umverteilung der Elemente eingestellt. Alle LIBS-Daten sind nach dem Ausschluss der Gesteinskörnung (schwarze Messpunkte) auf den Zementstein bezogen. Für Cl und Na sind die Verteilungen quantitativ dargestellt und für K und C qualitativ als Signal-Untergrund-Verhältnisse der Emissionslinien Cl I 909,5 nm und K I 769,9 nm. Das dargestellte Prisma

3.4 Quantitative Analysen an Mörtel und Beton

CEM I-NaCl-F-M hat einen mittleren Chloridgehalt C_{Cl} von 1,50 M.-%/CP und einen mittleren Natriumgehalt C_{Na} von 1,09 M.-%/CP (vgl. Tabelle 18). Anhand der bildgebenden LIBS-Analysen wird aber deutlich, dass ein globaler Chlorid- oder Natriumgehalt bei genauerer Betrachtung irreführend sein kann. Insbesondere in den Randzonen der Mörtelprobe haben sich Chloridgehalte zwischen 0,50 und 2,00 M.-%/CP eingestellt (vgl. Abbildung 46). Das ist vor allem auf den CO_2 -Eintrag und der damit einhergehenden Karbonatisierung des Zementsteins in diesem Bereich zurückzuführen. Aufgrund der Reaktion des eingetragenen CO_2 mit dem Porenwasser zu Kohlensäure (H_2CO_3) und der anschließenden Reaktion mit den in der Porenlösung befindlichen Hydroxidverbindungen bilden sich Alkalicarbonate, was zu einem pH-Wert Abfall von ca. 13 auf 9 in dem betreffenden Volumen führt.

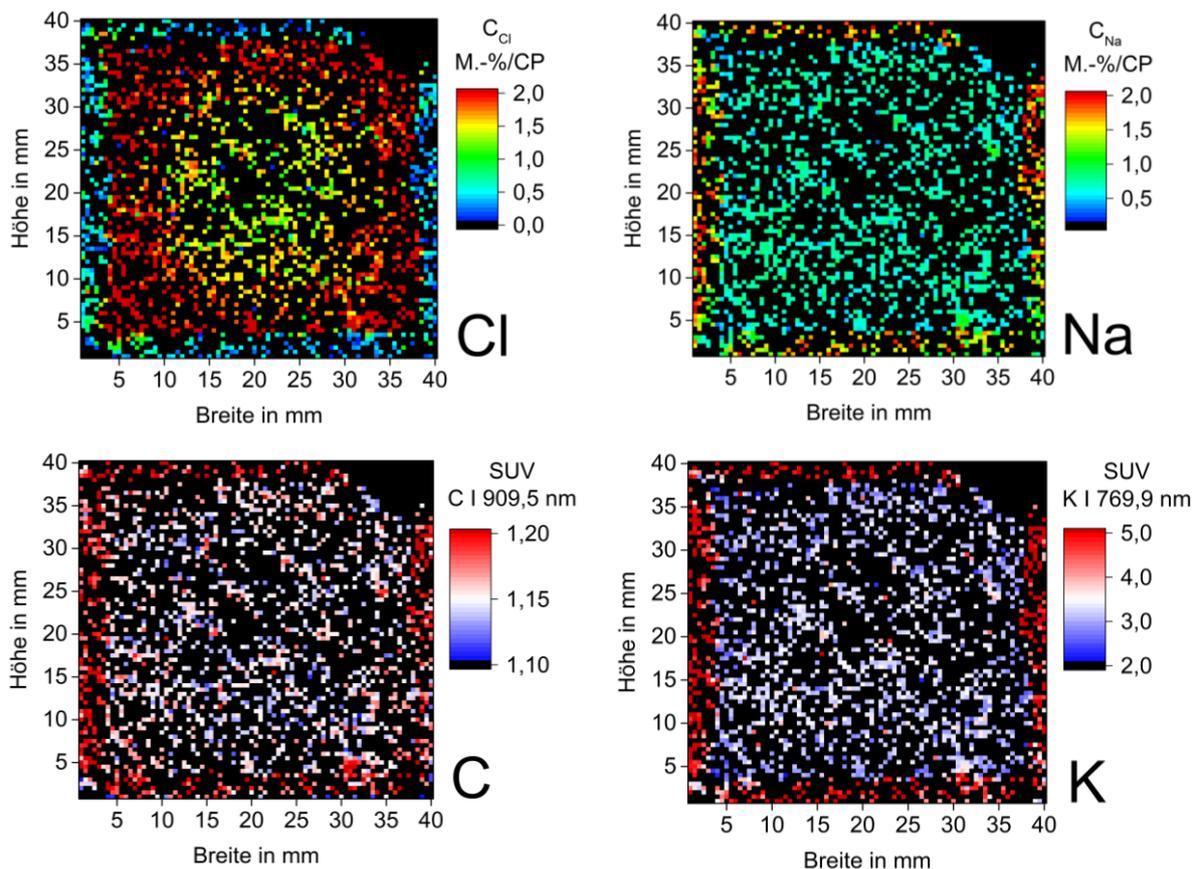


Abbildung 45: Ortsaufgelöste Elementverteilungen von Cl, Na, K und C, gemessen an der Querschnittsfläche des Mörtelprismas F (Ausgeschlossene Messpunkte sind schwarz dargestellt)

Wie RICHARTZ bereits in [29] festgestellt hat, führt eine Karbonatisierung und der damit verbundene pH-Wert Abfall zu einer vollständigen Zersetzung des Friedel'schen Salzes und somit zum Verlust der Chloridbindekapazität des Zementsteins. Die zuvor im Friedel'schen Salz gebundenen Chloride gehen in Lösung und bilden, aufgrund der Konzentrationsdifferenz

zwischen Probenkern und den karbonatisierten Randbereichen, ein chemisches Potential aus. Dieser Umstand resultiert in einer Diffusion der freien Chloride in Richtung des Probenkerns [165]. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Tritthart [61] (vgl. Kapitel 2.1.2.4).

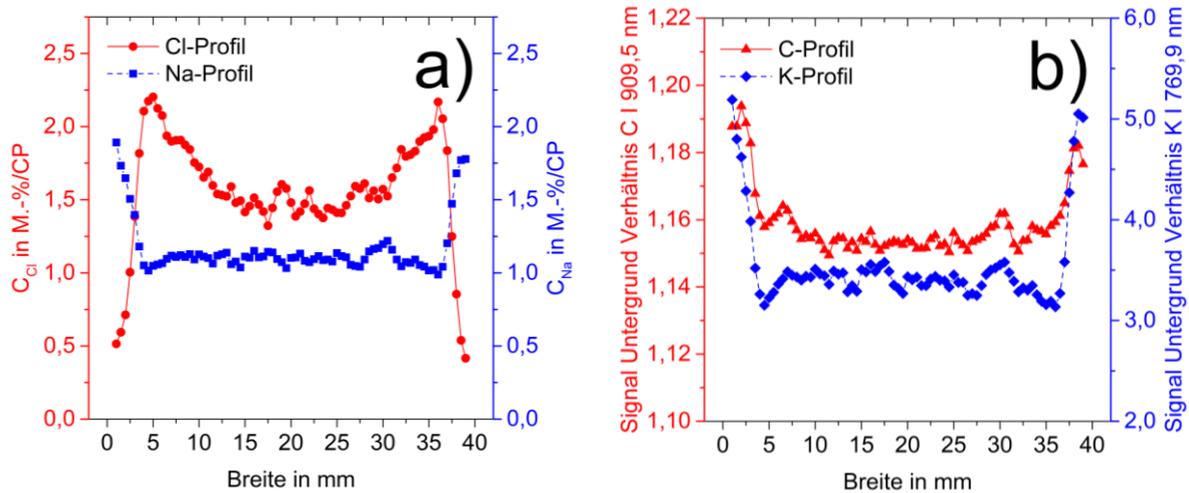


Abbildung 46: Elementprofile über die Breite der Querschnittsfläche (Mörtelprisma F); (a) quantitative Profile von Cl und Na, (b) qualitative Profile von C und K

Auffällig sind die erhöhten Natrium- und Kaliumgehalte in den karbonatisierten Randbereichen der Probe. Diese lassen sich auf eine Diffusion der Alkalihydroxide in die Randbereiche infolge der Bildung von Kohlensäure (H_2CO_3) zurückführen [166]. Die Neutralisation der Porenlösung infolge der Reaktion von CO_2 mit H_2O stellt ein Konzentrationsgefälle von OH^- in Richtung der Randbereiche ein. Aus den Ergebnissen der LIBS-Messungen kann folglich abgeleitet werden, dass durch das ausgebildete chemische Potential eine Diffusion der Alkalihydroxide NaOH und KOH in die karbonatisierten Randbereiche der Probe bewirkt wird.

Die gezeigten Ergebnisse werden zum einen durch die potentiometrische Titration und zum anderen durch den in Abbildung 47 dargestellten Phenolphthalein Test an der Querschnittsfläche der Mörtelprobe F unterstützt. Der Indikatorstest bestätigt die Karbonatisierung der Randbereiche und den damit verbundenen pH-Wert Abfall. Bei den LIBS-Analysen kann der Kohlenstoffeintrag für die indirekte Messung der Karbonatisierungstiefe hinzugezogen werden. Um den Eintrag von CO_2 zu ermitteln, reicht eine qualitative Auswertung des Kohlenstoffpeaks aus. Da die Kohlenstofflinie C I 833,5 nm bei höheren Chloridkonzentrationen von der Chlorlinie C I 833,3 nm überlagert sein kann, hat sich für die Bestimmung des Kohlenstoffeintrags die Emissionslinie C I 909,5 nm als günstig erwiesen.

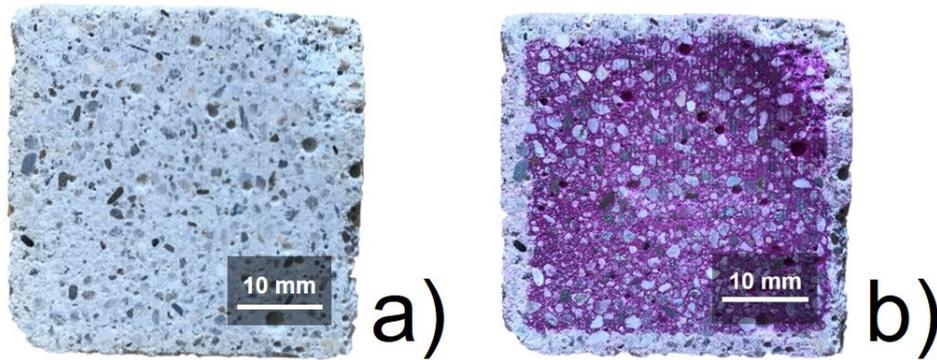


Abbildung 47: Querschnittsfläche des Mörtelprismas F; (a) vor und (b) nach Durchführung des Phenolphthalein Tests (violetter Umschlag: pH-Wert < 9, kein Farbumschlag: pH-Wert > 9)

3.4.1.4 Einfluss der Messstrategie und Auflösung auf die Quantifizierung

Mit dem LIBS-System sind zwei Messstrategien für das Scannen von Querschnittsflächen möglich. Zum einen kontinuierliche Messungen, bei denen der Probekörper während der Messung kontinuierlich verfahren wird und die sechs zu akkumulierenden Laserpulse in dem gewählten Messraster abgegeben werden (bspw. sechs Laserpulse über einen Weg von 0,5 mm). Bei dieser Messstrategie entspricht das gewählte Messraster innerhalb der Messlinie (laterale Auflösung) der Auflösung der LIBS-Messung (R_{LIBS}). Zum anderen können punktuelle Messungen durchgeführt werden, bei denen der Probekörper schrittweise verfahren wird und die sechs zu akkumulierenden Laserpulse an einem Punkt abgegeben werden.

Bei beiden Messstrategien stellt der Laserspotdurchmesser von etwa 80 μm die maximale Auflösung dar, die mit den gewählten Systemparametern gefahren werden kann. Wird ein weiteres Messraster als 80 μm gewählt, verändert sich R_{LIBS} bei der kontinuierlichen Messung auf den Wert des gewählten Messrasters innerhalb der Messlinie. Bei der punktuellen Messstrategie verbleibt hingegen R_{LIBS} bei etwa 80 μm . Allerdings verringert sich aufgrund der reduzierten Anzahl von Messpunkten auch die absolute Anzahl der klassifizierbaren Datenpunkte, was zu einer Verschlechterung der statistischen Aussagekraft führen kann. Idealerweise soll eine Messung in möglichst kurzer Zeit durchgeführt werden, ohne dass Informationsverluste auftreten. Aus diesem Grund wurden mit den beiden beschriebenen Messstrategien je fünf Messungen mit unterschiedlicher lateraler Auflösung durchgeführt. Als Probekörper wurde das Mörtelprisma F aus dem vorangegangenen Kapitel 3.4.1.3 verwendet. Das Prisma hat einen zementsteinbezogenen Chloridgehalt von 1,50 M.-%/CP. Alle bisherigen Ergebnisse zu diesem Prisma wurden mit einer Auflösung von $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$ und punktuellen Messungen durchgeführt. Mit dieser Messstrategie konnten 28 % der Daten auf den

Zementstein, 32 % auf die quarzhaltige Gesteinskörnung und 40 % keiner der beiden Phasen zugeordnet werden.

Nachfolgend wird der Einfluss der lateralen Auflösung und der gewählten Messstrategie auf die Klassifizierung der Spektren und die Quantifizierung von Chlorid untersucht. Der Linienabstand verblieb bei allen Messungen bei 0,5 mm. Nur der Messpunktabstand wurde mit 0,1 mm, 0,2 mm, 0,5 mm, 1,0 mm und 2,0 mm variiert. Damit reduzieren sich die Datensätze von 32000 Spektren (0,1 mm) auf 1600 Spektren (2,0 mm) und entsprechend die Messzeit von etwa 45 min auf 3 min. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 48 dargestellt. Bei punktuellen Messungen findet trotz des veränderten Messrasters kein Informationsverlust statt. Bei allen gewählten Messrastern wird der zementsteinbezogene Chloridgehalt von 1,50 M.-%/CP korrekt bestimmt. Auch die relative Anzahl der klassifizierten Datenpunkte verbleibt nahezu identisch. Daraus lässt sich schließen, dass auch bei Messpunktabständen von 1,0 mm und 2,0 mm und punktuellen ortsaufgelösten Messungen, kein signifikanter Informationsverlust zu erwarten ist. Die Ergebnisse der kontinuierlichen Messungen zeigen hingegen einen signifikanten Einfluss des gewählten Messrasters sowohl auf die Quantifizierung des Chloridgehalts als auch auf die Zuordnung der Datenpunkte. Ein Messraster $> 0,5$ mm führt zu einer Unterschätzung des zementsteinbezogenen Chloridgehaltes. Dies ist vor allem auf die geringe Anzahl von als Zementstein klassifizierten Datenpunkten und einer Überschreitung des Quarzmehlteils innerhalb der Messpunkte zurückzuführen.

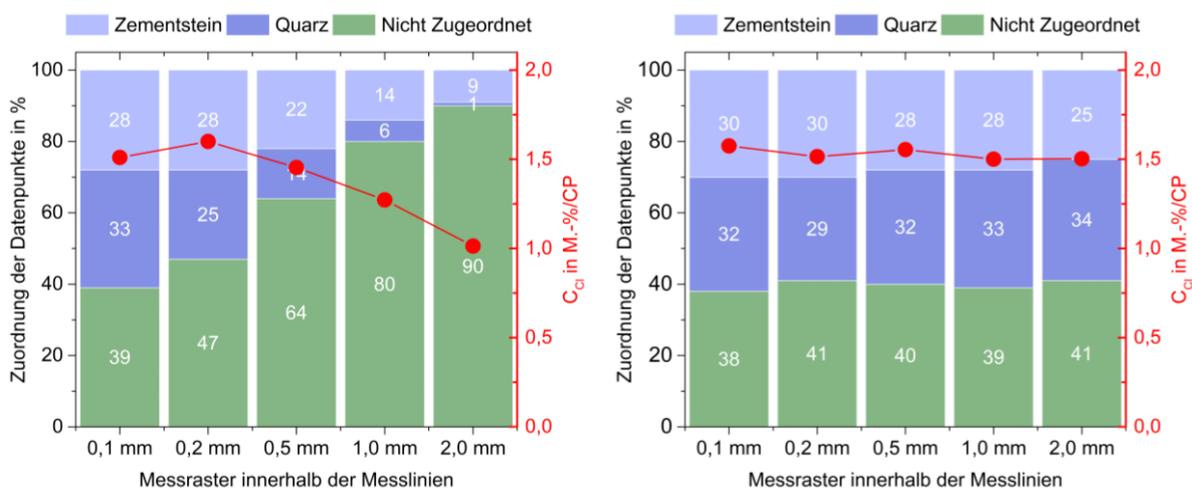


Abbildung 48: Relative Anzahl der klassifizierten Spektren an der Querschnittsfläche des Mörtelprismas F in Abhängigkeit der Scanstrategie inkl. der quantifizierten Chloridgehalte. Links: Kontinuierliche Messungen; Rechts: Punkt-für-Punkt Messungen

Erst ab einem Messraster von 0,5 mm wird ein korrekter Chloridgehalt wiedergegeben. Aber auch bei diesem Messraster werden 6 % weniger Datenpunkte dem Zementstein zugeordnet. Um den Einfluss der lateralen Auflösung zu veranschaulichen, wurden in Abbildung 49 die bisherigen Erkenntnisse zusammengefasst. Aus Untersuchungen von GOTTLIEB ET. AL [167] ist bekannt, dass die maximal mögliche identifizierbare Gesteinskörnungsgröße mit $\sim 2d_{\text{Spot}}$ vom Laserspotdurchmesser abhängig ist. Im vorliegenden Fall bedeutet dies, dass das kleinste zu identifizierende Gesteinskorn $\sim 160 \mu\text{m}$ groß ist. Alle kleineren Gesteinskörnungsfractionen können nicht eindeutig erfasst werden. Je nach Zementstein- und Gesteinskörnungsgehalt innerhalb der bestrahlten Fläche werden diese Messpunkte entweder dem Zementstein ($m_{\text{Quarz}} < 40 \text{ M.-%}$) oder keiner der beiden Phasen ($40 \text{ M.-%} < m_{\text{Quarz}} < 100 \text{ M.-%}$) zugeordnet. In Abbildung 49 ist die Sieblinie des für die Mörtelproben verwendeten Normsands wiedergegeben. Bei der punktuellen Messstrategie entspricht R_{LIBS} in allen Fällen $\sim 160 \mu\text{m}$. Dadurch verbleibt nach dem Ausschluss der Gesteinskörnungen $> 160 \mu\text{m}$ theoretisch ein nicht zuzuordnender Restquarzanteil von etwa 13 M.-%. Zu berücksichtigen ist, dass sich dieser Wert in Bezug auf die gesamte Mörtelzusammensetzung um den Anteil des Zementstein (ca. 28 M.-%) reduziert, da die 100 M.-% auf die Masse des reinen Normsands bezogen sind. Aus den vorgenannten Überlegungen ergibt sich für die Analyse der verbleibenden Messpunkte ein maximal enthaltender Quarzmehlanteil von:

$$m_{\text{Q,MP,\%}} = \frac{0,72 \cdot m_{\text{Q,Sieb,\%}}}{(0,72 \cdot m_{\text{Q,Sieb,\%}} + m_{\text{cp,\%}})} = \frac{0,72 \cdot 13 \text{ M. \%}}{(0,72 \cdot 13 \text{ M. \%} + 28 \text{ M. \%})} = 25 \text{ M. \%} \quad (42)$$

mit $m_{\text{Q,MP,\%}}$ dem maximal vorhandenen Quarzmehlanteil innerhalb eines Messpunktes nach Ausschluss der Gesteinskörnung in M.-% (hier $> 160 \mu\text{m}$) und $m_{\text{Q,Sieb,\%}}$ dem verbleibenden Quarzmehlanteil nach Ausschluss der Gesteinskörnung in M.-% bezogen auf die Masse des verwendeten Normsands.

Die nach dem Ausschluss verbleibenden Messpunkte mit einem Quarzanteil von $< 40 \text{ M.-%}$ werden nach den Erkenntnissen aus Kapitel 3.3.2, aufgrund des Matrixeffektes, dem Zementstein zugeordnet. Korrekte LIBS-Analysen sind demnach nur möglich, wenn der Quarzmehlanteil von 40 M.-% innerhalb der bestrahlten Fläche nicht überschritten wird.

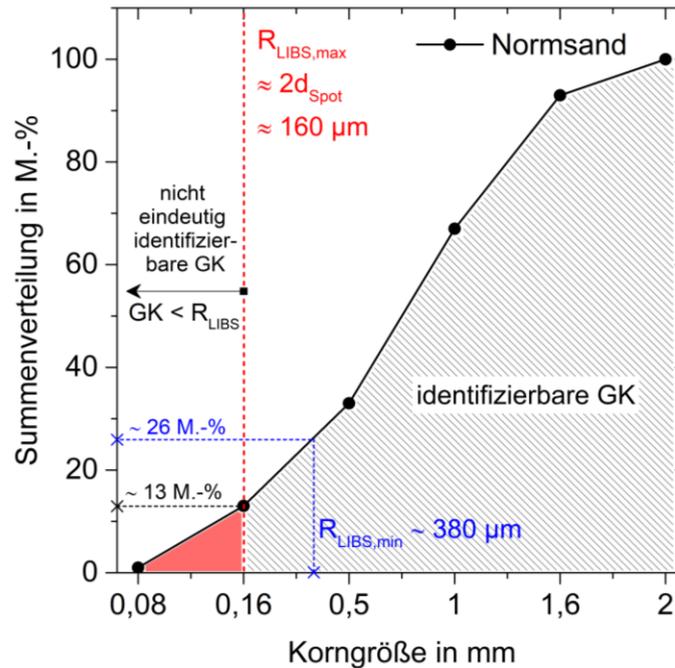


Abbildung 49: Vorhandene und minimale Auflösung für korrekte Analysewerte an Querschnittsflächen von Mörtelproben am Beispiel der Sieblinie von Normsand

Die Ermittlung der Mindestauflösung, die für LIBS-Analysen an Mörtel notwendig ist, kann aus der maximal zulässigen Masse von Quarzmehl innerhalb eines Messpunktes und einer graphischen Auswertung, wie am Beispiel der Abbildung 49 erfolgen. Der maximale Quarzmehlanteil bezogen auf die Masse des Normsands ergibt sich zu:

$$m_{Q,\text{Sieb},\%,\text{max}} = \frac{m_{Q,\%,\text{max}}}{0,72} = \frac{(m_{\text{total},\%} - m_{\text{cp},\%})}{0,72} = \frac{m_{\text{cp},\%}/0,6 - m_{\text{cp},\%}}{0,72} = 26 \text{ M. \%} \quad (43)$$

Mit $m_{Q,\text{Sieb},\%,\text{max}}$ dem maximal zulässigen Quarzmehlanteil innerhalb eines Messpunktes bezogen auf die Masse des verwendeten Normsands in M.-% und $m_{Q,\%,\text{max}}$ dem maximal zulässigen Quarzmehlanteil innerhalb eines Messpunktes bezogen auf eine Gesamtmasse mit Massenanteilen von 40 M.-% Quarz und 60 M.-% Zementstein. Aus der graphischen Auswertung lässt sich entnehmen, dass für die LIBS-Analysen eine Mindestauflösung $R_{\text{LIBS},\text{min}}$ von $\sim 300 \mu\text{m}$ notwendig ist, um einen ausreichenden Ausschluss der Gesteinskörnung zu gewährleisten und die Analysewerte korrekt auf die Zementsteinmatrix beziehen zu können. Das entspricht einem maximalen Laserspotdurchmesser von $\sim 190 \mu\text{m}$.

3.4.1.5 Einfluss der Subjektivität beim Ausschluss der Gesteinskörnung

Der Ausschluss der quarzhaltigen Gesteinskörnung ist in Kapitel 3.4.1.2 über die Ermittlung des Ca/Si-Grenzwertes an einem Zementsteinprisma erfolgt. Anhand der Referenzmessung konnten für den Zementstein charakteristische Spektren aufgenommen werden. Auf Grundlage der Daten wurde ein Entscheidungskriterium festgelegt, das besagt, dass alle Spektren mit einem Ca/Si-Verhältnis $> 3,01$ dem Zementstein zuzuordnen sind. Beton und Mörtel kann aber durchaus aus anderen Ausgangsstoffen zusammengesetzt sein, als den hier verwendeten Portlandzement und Normsand. Aufgrund der Vielzahl von möglichen Zusammensetzungen kann der Grenzwert nicht als global gültig angesehen werden. Bei anderen Zementarten mit abweichender chemischer Zusammensetzung kann der tatsächliche Ca/Si-Grenzwert anders ausfallen. Ist außerdem calciumhaltige Gesteinskörnung in der zu untersuchenden Probe enthalten, kann der Fall eintreten, dass andere Elemente bzw. Emissionslinien für den Ausschluss hinzugezogen werden müssen. In den genannten, häufig vorkommenden Szenarien muss der Ausschluss subjektiv ohne zuvor ermitteltem Entscheidungskriterium erfolgen. Aus diesem Grund wird folgend der Einfluss eines solchen subjektiven Ausschlusses auf die Bestimmung des zementsteinbezogenen Chloridgehaltes untersucht. Übersichtshalber wurden die Messdaten des Mörtelprismas F aus den vorangegangenen Untersuchungen verwendet.

Wie in Abbildung 50 a dargestellt, wurde für diese Studie der Grenzwert systematisch verändert, um eine subjektive Entscheidungsgrenze zu simulieren. Die Ca/Si-Grenzwerte wurden zwischen 3,4 und 0,0 in 18 Schritten variiert ($\Delta\text{Ca/Si} = 0,2$). Die quantifizierten Chloridgehalte in Abhängigkeit des Ca/Si-Grenzwertes sind in Abbildung 50 b wiedergegeben. Neben den mit LIBS quantifizierten Chloridgehalten ist der mit der potentiometrischen Titration bestimmte Gesamtchloridgehalt sowie der dazugehörige zementsteinbezogene Chloridgehalt angegeben. Bis zu einem Ca/Si Grenzwert von etwa 2,0 werden noch korrekte zementsteinbezogene Chloridgehalte mit LIBS bestimmt. Erst bei Werten von $\text{Ca/Si} < 2,0$ wird der Chloridgehalt mit einer Abweichung $> 0,10$ M.-% wiedergegeben. Die Ergebnisse zeigen, dass der subjektive Ausschluss der Gesteinskörnung wider Erwarten nicht den entscheidenden Einfluss auf die Quantifizierung hat. Viel mehr wird auch bei einem vermeintlich ungenügenden Ausschluss der Gesteinskörnung der zementsteinbezogene Chloridgehalt richtig bestimmt. Eine unzureichende Klassifizierung der Datenpunkte kann aber durchaus einen Einfluss auf die Ermittlung der Probenzusammensetzung haben, die auf Grundlage der relativen Anzahl der zugewiesenen Spektren basiert.

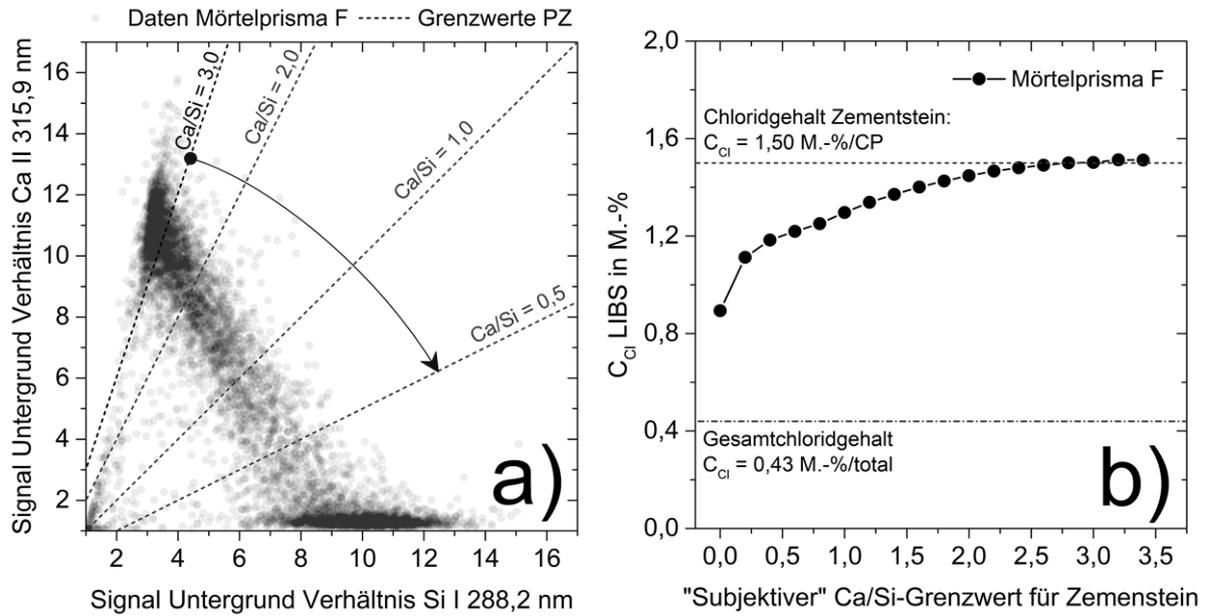


Abbildung 50: Einfluss des subjektiven Ausschlusses der Gesteinskörnung am Beispiel der Mörtelprobe F. (a) Systematische Veränderung der Ca/Si-Grenzwerte, (b) Chloridgehalte in Abhängigkeit der verwendeten Ca/Si-Grenzwerte

3.4.2 Diffusionsprobekörper (Beton)

Die Prüfung des Chlorideindringwiderstandes von Betonen und Mörteln stellt heutzutage eine der wesentlichen Prüfaufgaben im Stahl- und Spannbetonbau dar. Die Bestimmung des Widerstandes gegen den Eintrag von Chlorid von potentiellen Betonrezepturen, die für ein geplantes Bauwerk in Frage kommen, wird in Normen und Richtlinien wie die DIN EN 12390-11 [168] oder NT BUILD 443 [169] geregelt. Um die Durchlässigkeit des Betons für eine zu erwartende Chloridexposition zu ermitteln, werden Betonprobekörper definierten Expositionsbedingungen ausgesetzt und der Diffusionskoeffizient bzw. die Diffusionsgeschwindigkeit von Chlorid bestimmt. Üblicherweise werden für diese Prüfungen zylindrische Probekörper hergestellt und mit einer chloridhaltigen Lösung über einen definierten Zeitraum beaufschlagt. Nach der Chlorideinwirkung wird von der Probenoberfläche in 1-2 mm Intervallen schichtintegrales Probenmehl abgetragen. Bei beiden genannten Regelwerken sind mindestens acht Schichten trocken abzuschleifen. An den Betonmehlen wird der säurelösliche Chloridgehalt mit nasschemischen Verfahren bestimmt. Die Berechnung des Chloriddiffusionskoeffizienten erfolgt mit Hilfe des 2. Fick'schen Diffusionsgesetzes (vgl. Kapitel 2.1.2.2). Die Probenmehlgewinnung für die Bestimmung des Chloridgehaltes sowie die nasschemische Analyse selbst ist für eine routinemäßige Prüfung personal- und zeitintensiv. Aus diesem Grund soll nachfolgend untersucht werden, inwiefern eine Analyse mit LIBS einen Mehrwert für die Ermittlung des Chloridwiderstandes von Beton darstellen kann. Des Weiteren stellen die nachfolgenden Untersuchungen einen praxisnahen Leistungsvergleich der konventionellen Analytik mit der in dieser Arbeit vorgestellten Verfahrensweise zur Auswertung von LIBS-Messungen an Beton dar.

3.4.2.1 Probenherstellung

Die Herstellung, Lagerung und Vorbereitung der Probekörper wurde in Anlehnung der in NT BUILD 443 beschriebenen Testmethode durchgeführt. Als Betonrezeptur wurde die in Tabelle 20 zusammengefasste Zusammensetzung eines Referenzbetons C045 nach DIN EN 1766 gewählt.

Tabelle 20: Betonzusammensetzung der Diffusionsprobekörper

Portlandzement		Wasser		Fließmittel ^a		Gesteinskörnung (Quarz)						GK Gesamt	
kg/m ³	M.-%	kg/m ³	M.-%	kg/m ³	M.-%	0,0/0,5	0,5/1,0	1,0/2,0	2,0/4,0	4,0/8,0	8,0/16,0	kg/m ³	M.-%
375	15,9	169	7,1	5,63	0,2	236	145	163	254	327	690	1815	76,8

^a MasterRheobuild 1021, Hersteller: BASF

In Abbildung 51 ist das Ablaufschema der Herstellung und Vorbereitung der Prüfkörper für die Analysen wiedergegeben. Für die Prüfung des Chloridwiderstandes des Referenzbetons wurden drei Betonwürfel mit den Maßen $150 \times 150 \times 150 \text{ mm}^3$ hergestellt. Diese wurden nach 24 h ausgeschalt und weitere 27 Tage in einem Wasserbad ($20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) gelagert. Nach 28 Tagen wurden aus den Würfeln Bohrkern mit einem Durchmesser von 100 mm entnommen. Jeweils 25 mm der ursprünglichen Probenoberfläche wurden verworfen bzw. für die nasschemische Bestimmung des anfänglichen Chloridgehaltes C_0 verwendet. Der verbliebende 100 mm lange Bohrkern wurde in zwei 50 mm lange Prüfkörper geschnitten. Jeweils ein Prüfkörper wurde für die bereits erwähnte Bestimmung des Chloridwiderstandes nach NT BUILD 443 verwendet und der zweite Prüfkörper für die Schnellbestimmung über den Migrationstest nach NT BUILD 492 [170]¹.

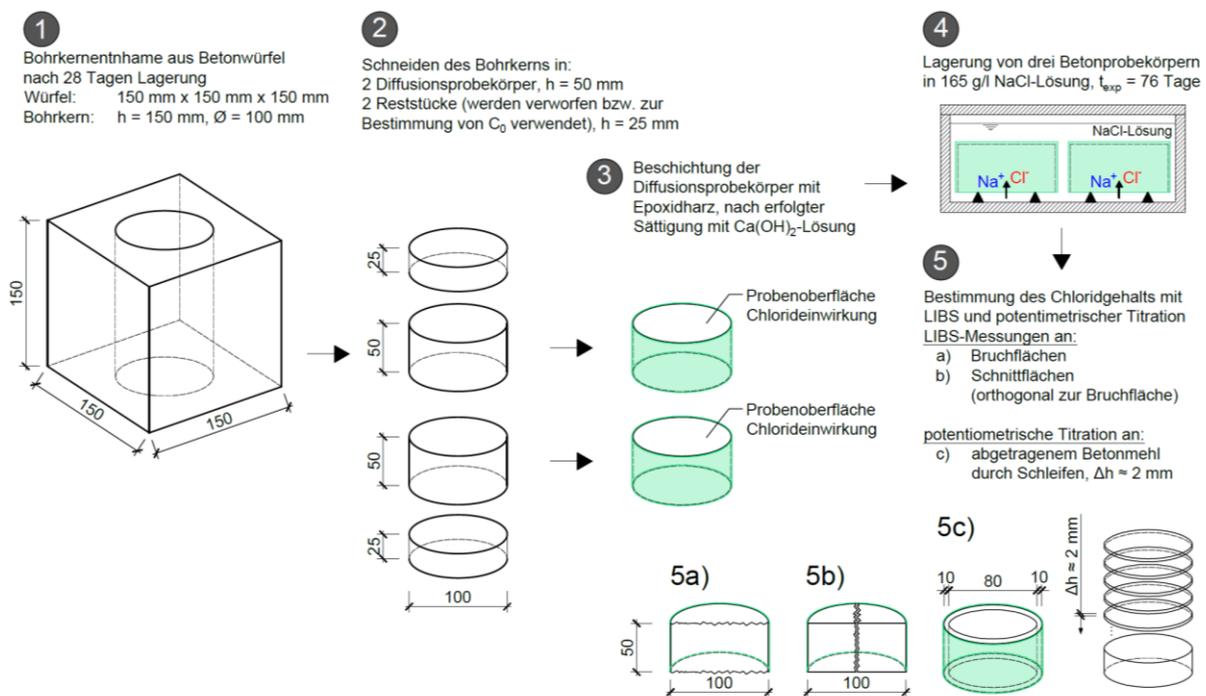


Abbildung 51: Ablaufschema zur Herstellung, Lagerung und Vorbereitung der Diffusionsprobekörper

Die drei Prüfzylinder wurden in einer Vakuumkammer mit gesättigter $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Lösung gelagert, bis eine vollständige Sättigung des Porenraums erfolgt ist (vgl. [168]). Direkt nach der Vakuumsättigung wurden die Prüfkörperflächen, mit Ausnahme der für die Chloridexposition vorgesehenen Oberfläche, zur Sicherstellung einer einseitig gerichteten Diffusion mit einer Schicht aus Epoxidharz versiegelt. Nach der Beschichtung wurden die Prüfzylinder in eine 2,8 molare NaCl -Lösung ($165 \text{ g} \pm 1 \text{ g}$ in 1000 dm^3 deionisiertem Wasser) getaucht und in dieser

¹ Die Ergebnisse des Schnelltests zur Bestimmung des Chloridwiderstandes (**R**apid **C**hloride **M**igration **T**estmethod) sind nicht Bestandteil dieser Arbeit und werden aufgrund dessen nicht weiter thematisiert

3.4 Quantitative Analysen an Mörtel und Beton

für einen Zeitraum von 76 Tagen bei 23 ± 2 °C gelagert. Nach 35 Tagen wurde die anfängliche Lösung gegen eine neu hergestellte NaCl-Lösung mit identischer NaCl-Konzentration ausgetauscht, um eine gleichbleibende Chloridkonzentration der Prüflösung sicherzustellen. Die LIBS-Messungen sowie die Probenmehlgewinnung für die potentiometrische Titration erfolgten direkt nach Ende der Chlorideinwirkung. Für die LIBS-Analysen wurden drei verschiedene Verfahren der Probenvorbereitung angewandt und verglichen. Zur Bestimmung des Chlorideintrags mit LIBS wurden Messungen an den Bruch- und Schnittflächen sowie den geschliffenen Oberflächen nach schichtintegralelem Abtrag des Probenmehls für die potentiometrische Titration durchgeführt. Um Einflüsse aus der Kontaktzone Mantelfläche/Beschichtung zu vermeiden, wurde vor dem Abschleifen des Prüfzylinders ein Randbereich von 10 mm verworfen. Bei den LIBS-Analysen war dieser Vorbereitungsschritt nicht notwendig, da die Effekte aus der Kontaktzone über die Anpassung der Datenmatrix bei Auswertung berücksichtigt werden kann. Die Ergebnisse der Messungen werden im nachfolgenden Kapitel vorgestellt und diskutiert.

3.4.2.2 Qualitative und quantitative Analysen an den Bohrkernen

Grundsätzlich sind im Hinblick auf die Prüfung des Chloridwiderstandes mit LIBS zwei mögliche Verfahrensweisen zielführend und praktikabel. Um den Eintrag des Chlorids mit LIBS zu quantifizieren muss eine optisch zugängliche Fläche in Richtung des Chlorideintrags hergestellt werden. Dies wurde im vorliegenden Fall über brechen (Abbildung 52 a) bzw. einen Schnitt (Abbildung 52 b) orthogonal zur Prüfoberfläche der Prüfkörper realisiert. Um eine möglichst hohe Vergleichbarkeit der LIBS-Messungen zu gewährleisten, wurde, wie in Abbildung 52 ersichtlich, zunächst die Probe gebrochen und nach Messung der Bruchfläche ein Schnitt orthogonal zu derselbigen hergestellt, sodass an einem Prüfkörper beide Verfahrensweisen für die Probenvorbereitung untersucht werden konnten.



Abbildung 52: Fotos der Querschnittsflächen für die LIBS-Messungen des Betonprobekörpers BET-3.2. a) Bruchfläche und b) Schnittfläche

Das beschriebene Vorgehen wurde an zwei der insgesamt drei Prüfkörper durchgeführt. Als dritte Variante wurden, die bei der schichtintegralen Probenmehlgewinnung für die potentiometrische Titration hergestellten Oberflächen, vollständig mit LIBS gemessen. Dieses Vorgehen hat sich aufgrund der begleitenden konventionellen Bestimmung des Chlorideintrags angeboten, ist aber aufgrund des erheblichen Mehraufwands für zukünftige Prüfungen weniger praktikabel. Mit dem verwendeten FiberLIBS*lab* System kann mithilfe eines integrierten Abstandssensors das Höhenprofil der zu messenden Probenoberfläche aufgenommen werden. Dadurch ist während der Messung ein Nachfahren des Laserkopfes zur Sicherstellung einer gleichbleibenden Fokusslage der einfallenden Strahlung möglich. Aufgrund weiterer Systemkomponenten, wie bspw. die Düse zur Spülung des Plasmas mit Helium als Prozessgas, ist das Nachfahren des Laserkopfes beim vorliegenden Systemaufbau auf eine maximale Tiefe von etwa 20 mm limitiert (ausgehend vom Nullpunkt). Exemplarisch ist in Abbildung 53 das Höhenprofil der Bruchfläche des Prüfkörpers BET-3.2 dargestellt. Der maximale Höhenunterschied, der durch Nachfahren des Laserkopfes korrigiert werden muss, beträgt weniger als 7 mm. Das Messraster, sowohl für den Höhenscan als auch für die Messung selbst wurde mit $0,5 \text{ mm} \times 0,5 \text{ mm}$ gewählt (Punkt-für-Punkt Messungen). Bei den Schnittflächen ist aufgrund der verhältnismäßig geringeren Rauigkeit der Probenoberfläche kein Höhenscan notwendig. Poren oder Vertiefungen $> 1 \text{ mm}$ führen zu einer signifikanten Defokussierung der einfallenden Strahlung, was mit einer Dämpfung der Signale einhergeht, oder bei Ausbleiben einer Plasmazündung in vollständiges Rauschen übergeht. LIBS-Signale dieser Art können in den Auswertungen einfach erkannt und aus den Messdaten extrahiert werden.

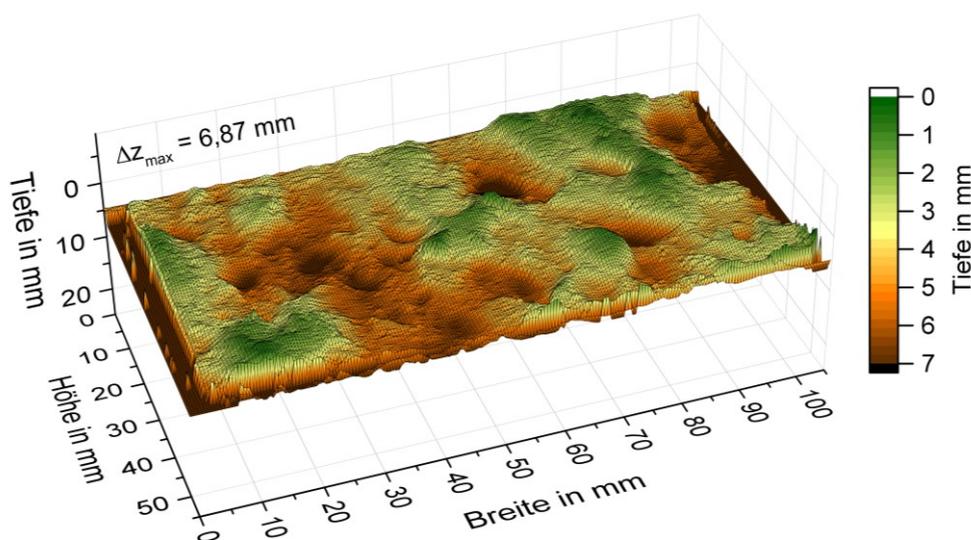


Abbildung 53: Höhenscan der Bruchfläche des Probekörpers BET-3.2 zur messpunktabhängigen Korrektur der Fokusslage des Lasers

3.4 Quantitative Analysen an Mörtel und Beton

In Abbildung 58 sind die aus den Messergebnissen des Prüfkörpers BET-3.2 extrahierten quantitativen Chloridverteilungen der Bruchfläche (links) und der Schnittfläche (rechts) dargestellt. Die Datenpunkte der quarzhaltigen Gesteinskörnungen konnten aufgrund des verwendeten Portlandzementes ebenfalls mit einem Ca/Si Grenzwert von 3,0 identifiziert werden (vgl. Kapitel 3.4.1.2). Auffällig ist vor allem, dass bei der Bruchfläche weitaus weniger Messdaten ausgeschlossen wurden (51,2 %), als es bei der Schnittfläche der Fall ist (76,9 %). Dieser Effekt ist auf den erhöhten Zementsteinanteil, innerhalb der Bruchfläche zurückzuführen. Der Bruch- bzw. Rissverlauf erfolgt vorzugsweise entlang der Zementsteinmatrix, da diese eine geringere Zugfestigkeit vorweist als die Gesteinskörnung. Resultierend daraus sind Teile der Gesteinskörnung innerhalb der Bruchflanke mit Zementstein umhüllt. Folglich werden bei LIBS-Messungen an Bruch- oder Rissflächen deutlich mehr Messwerte dem Zementstein zugeordnet. Anhand der Chloridverteilung der Bruchfläche wird zudem deutlich, weshalb nach [168] und [169] ein Randbereich von 10 mm Breite ausgelassen wird. Augenscheinlich konnte der Kontakt zwischen Beschichtung und Probe nicht vollständig hergestellt werden, was zu einem beschleunigten Chloridtransport über die Kontaktzone geführt hat und sich in punktuell erhöhten Chloridgehalten in tieferen Bereichen der Probe äußert. Die 10 mm Randbereiche wurden bei den LIBS-Messungen infolge der Auswertung berücksichtigt. Bei der konventionellen Methode wurde vor dem Schleifen ein 80 mm Bohrkern entnommen und dadurch ein umlaufender Randbereich von 10 mm verworfen.

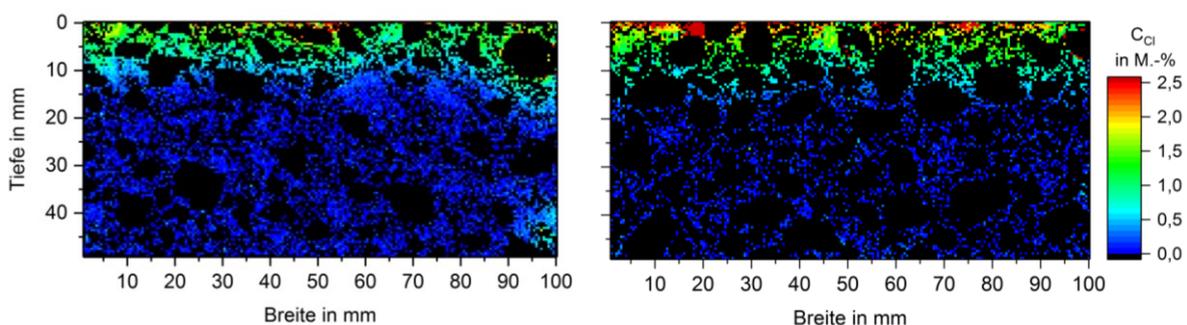


Abbildung 54: Zweidimensionale, quantitative Darstellungen der Chloriddiffusion an der Bruchfläche (links) und Schnittfläche (rechts) des Probekörpers BET-3.2

Als dritte Variante wurden nach jedem Schleifen zur Gewinnung des Probenmehls für die nasschemischen Analysen die resultierenden Oberflächen vollständig mit einem Messraster von 1,0 mm × 1,0 mm gemessen. Die niedrigere Auflösung wurde aus Zeitgründen gewählt, sodass alle Messungen an einem Tag durchgeführt werden konnten. Einschließlich der Prüfoberfläche wurden insgesamt zwölf Oberflächenmessungen in unterschiedlichen Tiefenlagen des Prüfkörpers durchgeführt, bis der Grundchloridgehalt der Probe erreicht worden ist. Die zweidimensionalen, quantitativen Chloridverteilungen aller Oberflächenmessungen sind in

Abbildung 55 zusammengefasst. Die Skalierung der quantitativen Farbgebung ist bewusst auf 2,5 M.-%/CP begrenzt worden. Dieser Wert stellt die obere Grenze des verwendeten Kalibrierprobensets dar. Höhere Chloridgehalte können ohne die Erweiterung des Kalibrierbereiches nur als qualitative Werte ausgegeben werden, da strenggenommen der weitere Verlauf der Regression nicht bekannt ist und etwaige Änderungen über einen weiteren Kalibrierbereich nicht berücksichtigt werden können.

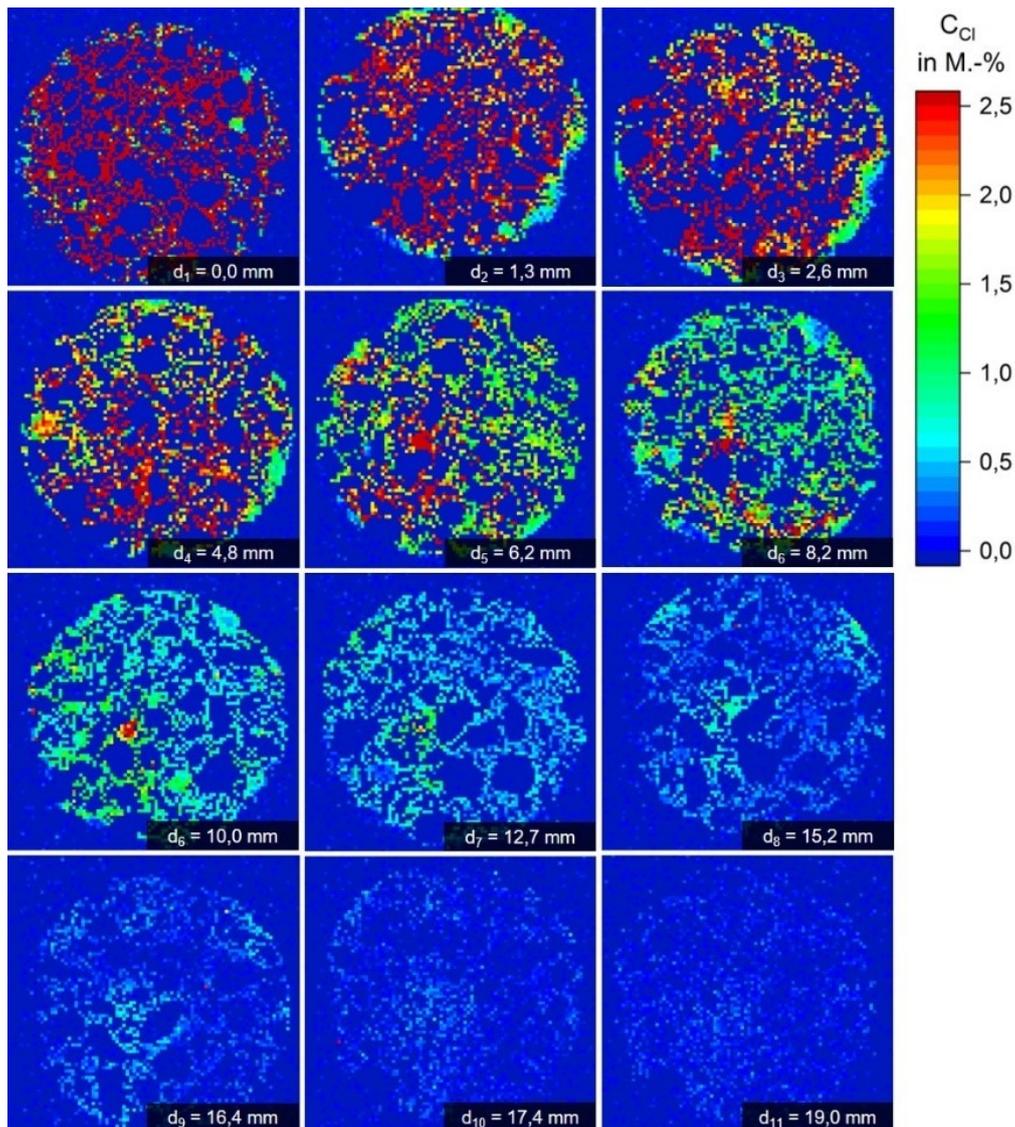


Abbildung 55: Chloridverteilungen der geschliffenen Oberflächen nach Abtrag des tiefenabhängigen Probenmehls für die Quantifizierung des Chloridgehaltes mit potentiometrischer Titration (Prüfkörper BET-1.2)

Die Diffusion des Chlorids kann anhand der bildgebenden, tiefenabhängigen Chloridanalysen der Oberflächen visualisiert werden. Aus den einzelnen Chloridverteilungen lässt sich zudem entnehmen, dass der Eintrag nicht zwangsläufig gleichmäßig über die gesamte Fläche erfolgt. Die Betrachtung des Chlorideintrags im sub-mm Bereich weist punktuell erhöhte

Chloridgehalte auf, die im Wesentlichen auf Bereiche mit erhöhter Porosität zurückzuführen sind. Aufgrund der erhöhten mechanischen Beanspruchung beim Schleifen der Probe, ist ebenso eine Umverteilung des Chlorids innerhalb der hergestellten Oberflächen in Betracht zu ziehen.

Die Klassifizierung der Datenpunkte aller durchgeführten Messungen ist in den Tabellen 21 und 22 zusammengefasst. Auffällig ist, dass die Zuordnung der Messdaten in Abhängigkeit der hergestellten Messfläche stark variiert. Wie bereits zuvor im Text erwähnt, kann die Differenz zwischen Bruch- und Schnittfläche auf den tatsächlich vorhandenen Zementsteinanteil innerhalb der Messflächen zurückgeführt werden. Die Unterschiede zwischen den Schnittflächen und den Oberflächenmessungen nach dem Schleifen haben sich mit hoher Wahrscheinlichkeit aufgrund der gewählten Messraster eingestellt. Durch die Verwendung einer höheren lateralen Auflösung konnten an den Schnittflächen etwa 10 % mehr Datenpunkte der Gesteinskörnung zugeordnet werden. Die nicht zuzuordnenden Datenpunkte reduzieren sich entsprechend um diesen Betrag. Mit durchschnittlich 21,6 % bzw. 23,6 % wurden der Zementsteinmatrix in beiden Fällen eine vergleichbare relative Anzahl von Datenpunkten zugeordnet.

Die Ergebnisse stehen vermeintlich in Kontrast zu den Auswertungen der Mörtelproben aus Kapitel 3.4.1.2. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass sich die Sieblinien der Mörtel- und Betonproben stark voneinander unterscheiden. Es wurde zudem darauf hingewiesen, dass davon auszugehen ist, dass Messpunkte, die dem Zementstein zugeordnet werden, noch Anteile von bis zu 40 M.-% Quarzmehl enthalten können. Demgegenüber enthalten nicht zuzuordnende Messpunkte sowohl Anteile von mehr als 40 M.-% Quarzmehl als auch Zementstein. Diese Messpunkte wurden im Falle der Mörtelproben vereinfachend als Gesteinskörnung definiert. Bei der Bestimmung der Massenanteile von Zementstein und Gesteinskörnung an den Mörtelproben basierend auf den LIBS-Daten, haben sich diese beiden Fehlerquellen weitestgehend substituiert, sodass korrekte Werte ermittelt werden konnten.

Hinsichtlich der hier vorgestellten Untersuchungen an den Betonprobekörpern ist ein derartiger vereinfachter Ansatz für die Ermittlung der Massenanteile nicht zielführend. Die Ergebnisse zeigen vielmehr, dass sowohl das gewählte Messraster als auch die Sieblinie die Ergebnisse signifikant beeinflussen können. Weiterführende Untersuchungen zur Ermittlung der Massenanteile basierend auf den LIBS-Daten wurden in dieser Arbeit nicht durchgeführt. Allerdings kann der vereinfachte Ansatz durch systematische Untersuchungen der aufgeführten Einflussparameter soweit optimiert und verfeinert werden, dass anhand von LIBS-Daten eine

Abschätzung der Probenzusammensetzung möglich sein sollte.

Tabelle 21: Übersicht der zugeordneten LIBS-Messdaten, Proben BET-2.2 und BET-3.2

Probe	Messung	Zuordnung der Messdaten		
		CP	GK	Rest
-	-	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%
BET-2.2	Schnittfläche	20,0	59,8	20,2
BET-3.2	Schnittfläche	23,1	56,0	20,9
BET-2.2	Bruchfläche	46,5	24,2	29,3
BET-3.2	Bruchfläche	48,8	28,5	22,7

Tabelle 22: Übersicht und Vergleich der am Prüfkörper BET-1.2 durchgeführten Analysen

Nasschemische Analysen						LIBS				
Schliff	Tiefe		Feuchte ^b		C _{Cl}	Tiefe	C _{Cl}	Zuordnung der Messdaten		
Nr.	von	bis	M.-%	M.-%/total	M.-%/CP ^c	mm	M.-%/CP	CP	GK	Rest
-	mm	mm	M.-%	M.-%/total	M.-%/CP ^c	mm	M.-%/CP	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%
1	0,0	1,3	0,17	0,59	2,16	1,3	2,26	25,7	45,9	28,4
2	1,3	2,6	0,33	0,60	2,21	2,6	2,19	25,2	44,7	30,1
3	2,6	4,8	0,20	0,54	1,99	4,8	1,98	22,6	44,9	32,5
4	4,8	6,2	0,17	0,44	1,62	6,2	1,56	22,5	41,5	36,0
5	6,2	8,2	0,21	0,37	1,36	8,2	1,22	25,7	35,6	38,7
6	8,2	10,0	0,11	0,31	1,14	10,0	0,82	23,8	41,6	34,6
7	10,0	12,7	0,38	0,21	0,77	12,7	0,49	20,9	47,7	31,4
8	12,7	15,2	0,45	0,12	0,44	15,2	0,30	21,1	51,9	27,0
9	15,2	16,4	0,22	0,08	0,29	16,4	0,22	20,8	47,4	31,8
10	16,4	17,8	0,79	0,05	0,18	17,8	0,12	25,8	49,8	24,4
11	17,8	19,0	0,62	0,03	0,11	19,0	0,08	25,0	42,2	32,8
12 ^a	19,0	50,0	4,04	0,02	0,07	-	-	-	-	-

^a Das Reststück des Prüfkörpers BET-1.2 wurde zur Bestimmung der Feuchte und des Grundgehaltes von Chlorid verwendet

^b Der Feuchtegehalt wurde durch Trocknen der Proben bei 105°C bestimmt und ist auf die Trockenmasse bezogen

^c Die Umrechnung der mit potentiometrischer Titration bestimmten Chloridgehalte erfolgte unter Berücksichtigung des freien und gebunden Wasseranteils ($m_{cp,ges} \sim 27,2$ M.-%)

Bezüglich der Quantifizierung des Chloridgehalts haben die Differenzen bei der Zuordnung der Messpunkte keinen Einfluss. In allen Fällen wurden ausreichend viele Messpunkte aufgenommen und vergleichbare Messergebnisse erzielt. In der Tabelle 22 sind die nasschemisch ermittelten Chloridgehalte und die LIBS-Ergebnisse der Oberflächenmessungen an der Probe BET-1.2 gegenübergestellt. Zur Vergleichbarkeit wurden die mit der potentiometrischen Titration bestimmten Chloridgehalte auf die Zementsteinmasse umgerechnet. Offensichtlich sind die ermittelten Feuchtegehalte an den gewonnenen Probenmehlen infolge der Wärmeentwicklung beim Schleifen nicht repräsentativ. Deshalb wurde die Probenfeuchte zusätzlich durch Trocknen des Reststücks bei 105 °C bis zur Massenkonstanz bestimmt (Schliff Nr. 12, Tiefenbereich 19 mm – 50 mm, vgl. Tabelle 22). Bei der Umrechnung der Chloridgehalte wurde deshalb ein Feuchtegehalt von etwa 4,0 M.-% bezogen auf die Trockenmasse angenommen. Unter Ansatz der in Tabelle 20 aufgeführten

3.4 Quantitative Analysen an Mörtel und Beton

Betonzusammensetzung ergibt sich für die Zementsteinmatrix ein durchschnittlicher Massenanteil von 27,2 M.-% und folglich ein Umrechnungsfaktor von 3,68. Bei der Bewertung der gegenübergestellten Analysewerte ist zu beachten, dass die nasschemisch bestimmten Chloridgehalte auf die jeweiligen schichtintegralen Volumina bezogen sind. Die LIBS-Werte stellen hingegen die Chloridgehalte der Oberflächen nach Abtrag des Probenmehls dar. Aufgrund dieser Tatsache müssen die mit LIBS bestimmten Chloridgehalte zwangsläufig zwischen den volumenbezogenen Chloridgehalten liegen. In der Abbildung 56 sind alle mit LIBS bestimmten Chloridprofile dargestellt. Zur Vergleichbarkeit ist in allen drei Diagrammen das konventionell ermittelte Chloridprofil wiedergegeben. Die Primär- und Sekundärachse unterscheiden sich um den Faktor 3,68, sodass aus den Diagrammen sowohl die zementsteinmatrixbezogenen als auch die gesamtmassebezogenen Chloridgehalte zu entnehmen sind. Aus dem Vergleich wird deutlich, dass mit allen drei Varianten der Probenvorbereitung weitestgehend übereinstimmende Ergebnisse erzielt werden. Weiterhin ist festzuhalten, dass die LIBS-Ergebnisse mit denen der potentiometrischen Titration nahezu identisch ausfallen und sich lediglich im Bezugswert unterscheiden. Hervorzuheben ist der deutlich geringere Arbeits- und Zeitaufwand für die Ermittlung der Chloridprofile an geschnittenen und gebrochenen Probenoberflächen mit LIBS. Die Dauer der Messungen betrug je nach Probenvorbereitung und Notwendigkeit eines Höhenscans 20 bzw. 40 Minuten (Messraster $0,5 \text{ mm} \times 0,5 \text{ mm}$). Somit können bei routinemäßigen LIBS-Messungen die Ergebnisse bereits am Tag des Expositionsendes zur Verfügung gestellt werden.

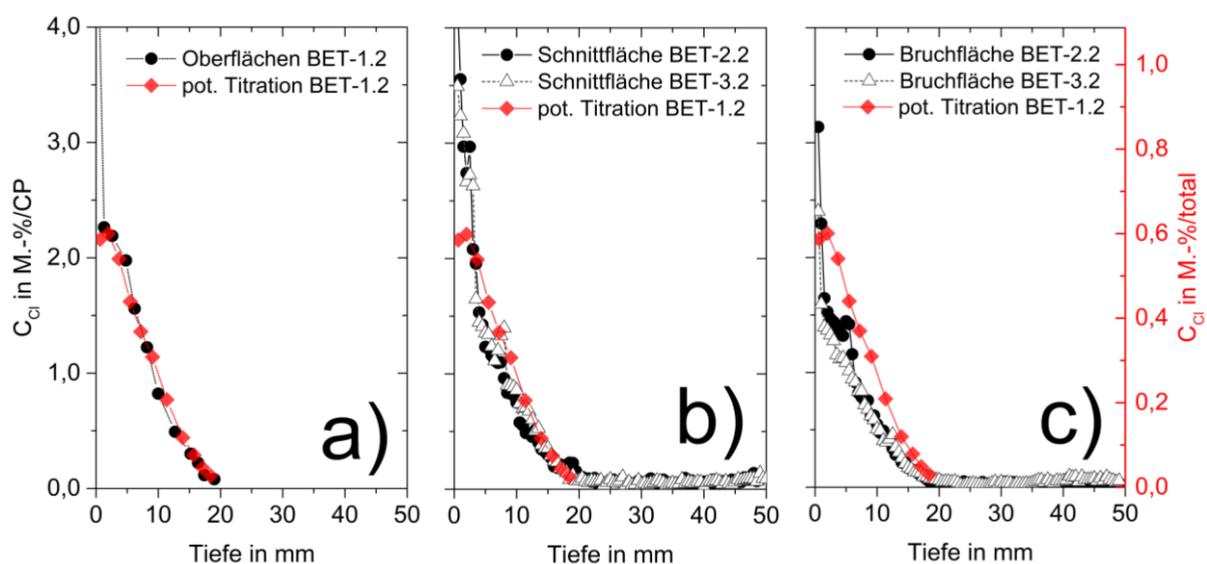


Abbildung 56: Vergleich der mit LIBS und potentiometrischer Titration quantifizierten Chloridprofile a) Oberflächen nach Abtrag des Probenmehls für die potentiometrische Titration, b) Schnittflächen und c) Bruchflächen

Hintergrund der Prüfung des Chlorideindringwiderstandes von Betonen ist vor allem die Bestimmung des Chloriddiffusionskoeffizienten im instationären Zustand [168, 169]. Anhand der Ergebnisse kann die Eignung der Betonzusammensetzung für Chlorid exponierte Bauteile beurteilt werden. Der instationäre Chloriddiffusionskoeffizient D_{nss} und der Chloridgehalt an der Oberfläche C_s wird durch Anpassung des 2. Fick'schen Diffusionsgesetzes an die ermittelten Chloridgehalte über die Probentiefe bestimmt:

$$C_{(x,t)} = C_s - (C_s - C_0) \cdot \operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{4 \cdot D_{nss} \cdot t}} \right) \quad (44)$$

Der anfängliche Chloridgehalt C_0 ist an unbelastetem Probenmaterial zu quantifizieren, sodass mit der Regressionsanalyse lediglich die Parameter D_{nss} und C_s zu ermitteln sind. Die Kurvenanpassung erfolgt numerisch durch Minimierung der Fehlerquadrate nach Gleichung 10 (vgl. Kapitel 2.1.2.2). Aufgrund möglicher Einflüsse aus den oberflächennahen Bereichen, ist der Chloridgehalt der obersten Schicht bei der Analyse nicht mit einzubeziehen. Bei den vorliegenden nasschemischen Chloridgehalten entspricht das der Schicht von 0,0 mm bis 1,3 mm. Zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurden entsprechend die Chloridgehalte der ersten drei Linien der LIBS-Messung (0,0 mm bis 1,5 mm) nicht berücksichtigt. Somit standen für die Regressionsanalysen 11 (konventionell) bzw. 97 Datenpunkte (LIBS) zur Verfügung. Ein exemplarischer Vergleich der Kurvenanpassung ist in der Abbildung 57 dargestellt.

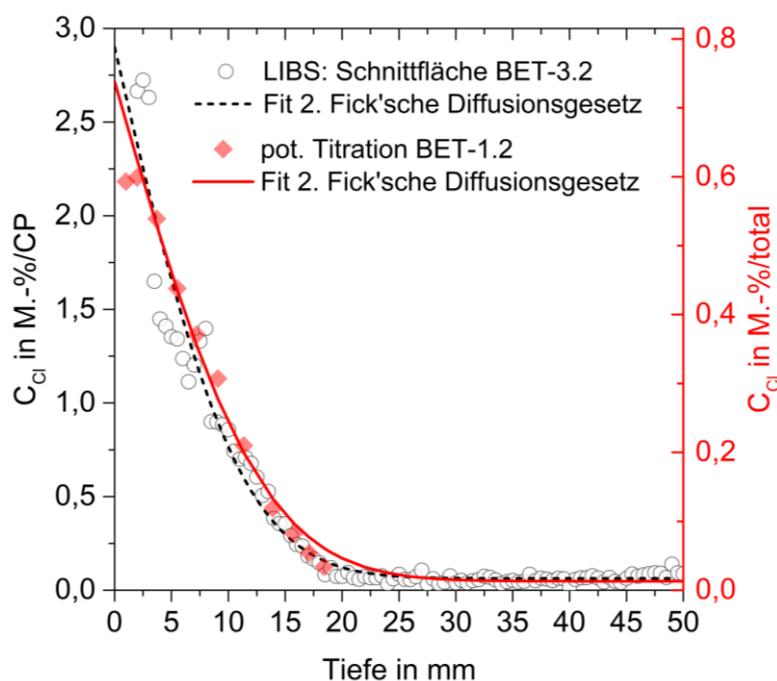


Abbildung 57: Exemplarischer Vergleich der Kurvenanpassung nach dem 2. Fick'schen Diffusionsgesetz an die mit LIBS (Schnittfläche BET-3.2) und potentiometrische Titration (Probenmehl BET-1.2) ermittelte Chloridgehalte

3.4 Quantitative Analysen an Mörtel und Beton

Die Ergebnisse aller Regressionsanalysen sind in der Tabelle 23 zusammengefasst. Neben den Parametern $D_{Cl,nss}$ und $C_{Cl,s}$ werden die anfänglichen Chloridgehalte $C_{Cl,0}$ sowie die jeweiligen Korrelationskoeffizienten aufgeführt. Bei den LIBS-Ergebnissen der Schnitt- und Bruchflächen stellt $C_{Cl,0}$ den Mittelwert der Chloridgehalte in den Tiefenlagen von 30 mm bis 50 mm dar. Die in [168] gestellte Forderung eines Korrelationskoeffizienten $> 0,95$ wird in allen Fällen eingehalten. Auch die bestimmten Chloriddiffusionskoeffizienten liegen in guter Übereinstimmung zueinander. Hinsichtlich der Oberflächenchloridgehalte sind die Werte an den Bruchflächen auffällig. Bei genauerer Betrachtung der Chloridprofile in Abbildung 56 c ist festzustellen, dass an den Bruchflächen geringfügig niedrigere Chloridgehalte bestimmt worden sind. Die Ursachen dafür können vielschichtig sein. Zum einen können systembedingte Einflüsse infrage kommen, wie bspw. eine ungleichmäßige Heliumspülung des Plasmas aufgrund der rauen Oberflächen, und zum anderen Einflüsse aus der Bruchfläche selbst (bspw. differente Chloridgehalte an der Phasengrenze Zementsteinmatrix/Gesteinskörnung). Aufgrund der geringen Anzahl von Messungen können die vorgefundenen Effekte auch aus zufälligen Abweichungen resultieren. Eine abschließende Klärung der Ursache für die systematischen Abweichungen konnte nicht erfolgen.

Tabelle 23: Vergleich der Verfahrensweise zur Bestimmung von $C_{Cl,0}$, $C_{Cl,s}$ und $D_{Cl,nss}$

Messverfahren	Probe	Messung	$C_{Cl,0}$		$C_{Cl,s}$		$D_{Cl,nss}$ m ² /s	R^2
			M.-%/CP	M.-%/total	M.-%/CP	M.-%/total		
LIBS	BET-2.2	Schnittfläche	0,064	0,017	3,064	0,832	$4,42 \cdot 10^{-12}$	0,980
	BET-3.2	Schnittfläche	0,063	0,017	2,900	0,788	$5,70 \cdot 10^{-12}$	0,977
	BET-2.2	Bruchfläche	0,037	0,010	2,055	0,558	$5,85 \cdot 10^{-12}$	0,992
	BET-3.2	Bruchfläche	0,050	0,014	1,721	0,468	$6,52 \cdot 10^{-12}$	0,995
	BET-1.2	Oberflächen ^a	0,080	0,022	2,777	0,755	$6,77 \cdot 10^{-12}$	0,989
pot. Titration	BET-1.2	Probenmehl	0,048	0,013	2,716	0,738	$7,65 \cdot 10^{-12}$	0,996

^a LIBS-Messungen der geschliffenen Oberflächen nach Abtrag des tiefenabhängigen Probenmehls für die potentiometrische Titration

Aufgrund der Korrelation zwischen Analytgehalt C_i und elementspezifischer Emission kann mit LIBS die Bestimmung von D_{nss} auch direkt über die ausgewerteten Intensitäten der Emissionslinien I_i erfolgen:

$$I_i = f(C_i) \quad (45)$$

Im einfachsten Fall besteht eine lineare Beziehung zwischen emittierter Strahlung und den Elementgehalten im betrachteten Konzentrationsbereich:

$$I_i = a + bC_i \quad (46)$$

mit I_i der Intensität (bzw. das Signal) der betrachteten Emissionslinie i , a dem Achsenabschnitt und b der Steigung der Regressionsgeraden sowie C_i dem dazugehörigen Elementgehalt in M.-%. Durch Umformen der Gleichung 46 nach C_i und Einsetzen des Terms in Gleichung 44 ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\frac{(I_{(x,t)} - a)}{b} = \frac{(I_s - a)}{b} - \frac{((I_s - I_0) - a)}{b} \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4 \cdot D_{\text{nss}} \cdot t}}\right) \quad (47a)$$

Durch Multiplikation der Terme mit der Steigung b und anschließender Addition mit dem Achsenabschnitt a ergibt sich das 2. Fick'sche Diffusionsgesetz in Abhängigkeit der emittierten Strahlung zu:

$$I_{(x,t)} = I_s - (I_s - I_0) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4 \cdot D_{\text{nss}} \cdot t}}\right) \quad (47b)$$

Ein exemplarischer Vergleich der Kurvenanpassung basierend auf qualitativen und quantitativen LIBS Daten ist in der Abbildung 58 wiedergegeben. Es wird deutlich, dass für die Quantifizierung von D_{nss} die qualitativen Datensätze ausreichend sind.

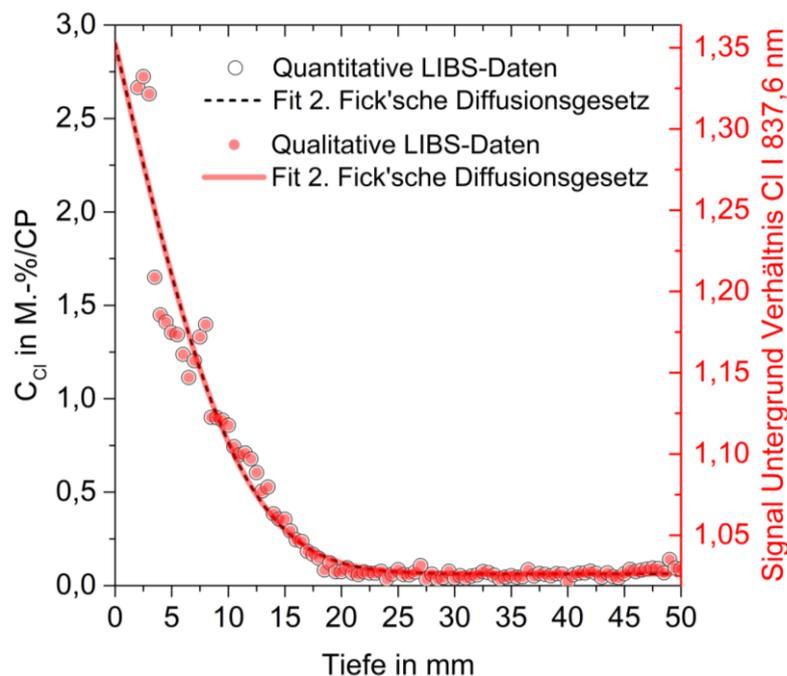


Abbildung 58: Exemplarischer Vergleich der Kurvenanpassung nach dem 2. Fick'schen Diffusionsgesetz mit quantitativen und qualitativen LIBS-Datensätzen (Schnittfläche BET-3.2)

Die Quantifizierung des Diffusionskoeffizienten für Chlorid in Beton basierend auf qualitativen Datensätzen wurde bereits 2014 von ETO ET. AL in [141] erfolgreich umgesetzt. Bisher fehlte allerdings eine Validierung der Ergebnisse, sodass ein Transfer in die Praxis weitestgehend ausgeblieben ist. Durch den Ansatz von ETO ET. AL kann bei der Bestimmung von Diffusionskoeffizienten auf Kalibrierproben verzichtet werden und die Quantifizierung anhand qualitativer Datensätze erfolgen. Dies ist vor allem dann sinnvoll, wenn Kalibrierproben nicht existieren oder die Dauerhaftigkeit solcher nicht gewährleistet werden kann (bspw. für Kohlenstoff bzw. CO_2). Weiterhin ist auch bei zu erwartenden Matrixeffekten eine Quantifizierung auf Basis der emittierten Strahlung möglich, solange sich die Matrix innerhalb der Messungen nicht ändert. Der vorgestellte Ansatz gilt nicht ausschließlich für LIBS-Messungen, sondern kann vielmehr auch bei anderen spektroskopischen Verfahren für die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten angewandt werden.

Ein wesentlicher Vorteil von LIBS ist die simultane Erfassung mehrerer Elemente mit einer Messung. Durch die Verwendung von NaCl bei der Herstellung der Kalibrierproben konnte neben dem Eintrag von Chlorid auch der Eintrag von Natrium quantifiziert werden. In Abbildung 59 sind exemplarisch die quantitativen Natrium- und Chloridprofile der Probe BET-3.2 (Schnittfläche) dargestellt. Die Diffusionsprofile von Natrium und Chlorid zeigen einen vergleichbaren Verlauf, was sich auch in den ermittelten Diffusionskoeffizienten widerspiegelt (vgl. Tabelle 24).

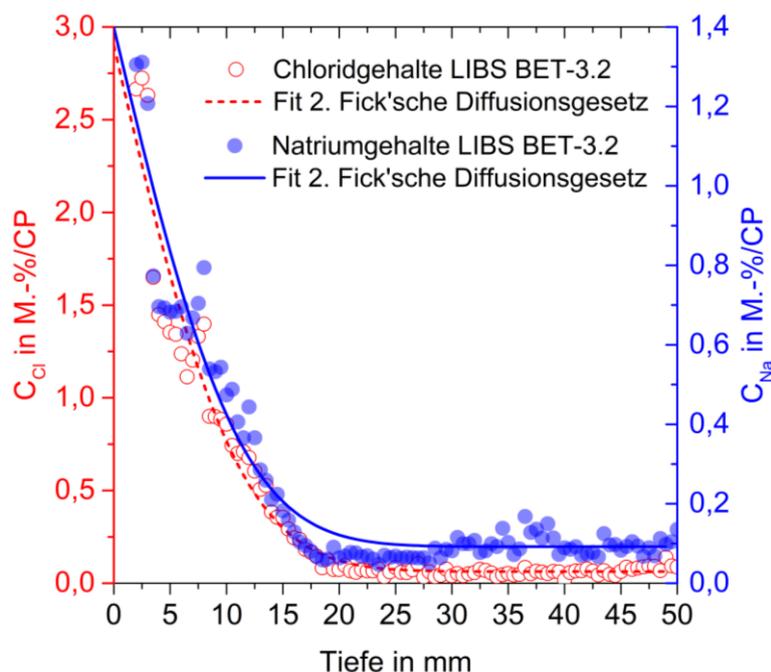


Abbildung 59: Exemplarischer Vergleich der Diffusion von Chlorid und Natrium (Schnittfläche BET-3.2)

Ähnlich wie bei den Chloridprofilen fallen die an den Bruchflächen bestimmten Natriumgehalte an den Oberflächen geringer aus als bei den Schnittflächen. Im Gegensatz zur Emissionslinie Cl I 837,6 nm ist für Na I 818,3 nm kein Helium zur Verbesserung der Empfindlichkeit notwendig. Wie in Kapitel 3.1, Abbildung 26 dargestellt, ist bei einer unzureichenden Heliumspülung des Plasmas eher von einer Steigerung des Signal-Untergrund-Verhältnisses auszugehen. Demzufolge kann die zuvor in Betracht gezogene unzureichende Heliumspülung aufgrund der rauen Bruchflächen als Ursache für die vorgefundenen Effekte ausgeschlossen werden.

Tabelle 24: Zusammenfassung der mit LIBS Bestimmten Parameter $C_{Na,0}$, $C_{Na,s}$ und $D_{Na,nss}$

Probe	Messung	$C_{Na,0}$ M.-%/CP	$C_{Na,s}$ M.-%/CP	$D_{Na,nss}$ m ² /s	R ² -
BET-2.2	Schnittfläche	0,103	1,556	$5,67 \cdot 10^{-12}$	0,964
BET-3.2	Schnittfläche	0,092	1,399	$5,82 \cdot 10^{-12}$	0,969
BET-2.2	Bruchfläche	0,162	1,181	$5,59 \cdot 10^{-12}$	0,959
BET-3.2	Bruchfläche	0,140	0,979	$7,59 \cdot 10^{-12}$	0,966
BET-1.2	Oberflächen	0,101	1,245	$7,46 \cdot 10^{-12}$	0,957

In diesem Kapitel konnte nachgewiesen werden, dass mit LIBS eine gleichwertige Quantifizierung des Chlorideintrags, einschließlich der Bestimmung von $D_{Cl,nss}$, $C_{Cl,s}$ und $C_{Cl,0}$, in Beton erfolgen kann. Durch den Ausschluss der Gesteinskörnung können die quantitativen Gehalte direkt auf die Zementsteinmatrix bezogen werden. Um die Chloridgehalte auf die Zementmasse beziehen zu können, muss der Gesamtwassergehalt (gebundenes und freies Wasser) des Zementsteins zurzeit noch abgeschätzt und die Analysewerte entsprechend angepasst werden (vgl. Kapitel 3.4.1.3, Gleichung 41). Die Quantifizierung von Diffusionskoeffizienten von Elementen kann hingegen nachweislich anhand von qualitativen Datensätze erfolgen. Wesentliche Vorteile von LIBS-Messungen sind außerdem die simultane Erfassung mehrerer Elemente mit einer Messung, die Darstellung orts aufgelöster Elementverteilung im sub-mm Bereich und die Vielzahl von Messdaten, mithilfe derer Regressionsanalysen an Genauigkeit gewinnen. Zudem kann der zeitliche und personelle Aufwand bei der Probenvorbereitung und den Messungen selbst signifikant verringert werden.

3.4.3 Praxisproben

Der Großteil der Untersuchungen in den vorangegangenen Kapiteln wurde an dem System Portlandzement, quarzhaltige Gesteinskörnung und deionisiertem Wasser durchgeführt. Der Wassergehalt aller Proben war bekannt und konnte bei der Auswertung der Messdaten berücksichtigt werden. Aus der Validierung der Kalibrierfunktion ist weiterhin bekannt, dass die Zusatzstoffe Hüttensandmehl und Flugasche keinen signifikanten Einfluss auf die Quantifizierung von Chlorid ausüben (vgl. Kapitel 3.2.2.3 und 3.3.1). Wird dem Zement Kalksteinmehl als inerter Zusatzstoff bis zu einem maximal zulässigen Massenanteil von 35 M.-% zugesetzt, ist zwar eine systematische Überschätzung des Chloridgehalts zu erwarten mit einem mittleren Fehler von + 0,044 M.-% aber im erwarteten Prognosebereich der Kalibrierfunktion wiederzufinden ($P = 99 \%$, $\pm 0,08$ M.-%). Praxisproben sind hingegen einer weitaus größeren Variation möglicher Beton- bzw. Mörtelzusammensetzungen unterworfen. Das verwendete Ca/Si-Kriterium von 3,0 zur Klassifizierung des Zementsteins gilt ausschließlich für den in dieser Arbeit verwendeten Portlandzement und die quarzhaltige Gesteinskörnung (vgl. Kapitel 3.4.1 und 3.4.2). Bei Zementarten, die von dem Portlandzement differente Ca- oder Si-Gehalte aufweisen, muss der Grenzwert angepasst werden. Liegen bspw. kalzitische Gesteinskörnungen im zu untersuchenden Beton vor, ist es zudem notwendig, weitere Elemente für die Extraktion der Gesteinskörnung hinzuzuziehen. Ein allgemein gültiges Klassifizierungskriterium existiert zurzeit nicht und ist aus den genannten Gründen auch nicht praktikabel. Deshalb ist der Ausschluss der Gesteinskörnung bei Praxisproben mit unbekannter Zusammensetzung momentan noch subjektiv durchzuführen. Für die Auswertung und Interpretation von Messdaten, die an Praxisproben aufgenommen worden sind, ist die Kenntnis und Erfahrung des Laborpersonals von entscheidender Bedeutung. Im Zeitraum zwischen 2013 und 2018 wurden eine Vielzahl von Labor- und Praxisproben mit LIBS analysiert und mit nasschemischen Chloridanalysen verglichen. Wie der Tabelle 25 zu entnehmen ist, stammen die untersuchten Praxisproben aus unterschiedlichen Bauwerken, die aufgrund ihrer Lage und Nutzung unterschiedlichen Expositionen ausgesetzt waren bzw. sind. Die aufgeführten Laborproben stammen aus diversen Forschungsarbeiten, bei denen LIBS bereits für die chemische Analyse von Beton- bzw. Mörtelproben eingesetzt worden ist. In den nachfolgenden Kapiteln wird exemplarisch auf die Besonderheiten, die zu erwartenden Einflüsse und momentanen Grenzen von LIBS-Messungen an Praxisproben eingegangen. Die vorgestellten Ergebnisse geben zukünftigen Anwendern wichtige Hinweise für die Auswertung von LIBS-Datensätzen an zementgebundenen Baustoffen. Darüber hinaus ergeben sich weitere

Ansätze und Fragestellungen, die in zukünftigen Forschungsarbeiten untersucht werden sollten.

Tabelle 25: Übersicht der Pulverproben inkl. der nach DIN 52170 bestimmten Zusammensetzungen

lfd. Nr.	Jahr	Probenart		Anzahl Proben	Bauwerk	Glühverlust	unlöslicher Rückstand	Bindemittelgehalt	Bindemittelgehalt + Glühverlust
-	-	-	-	Stk.	-	M.-%	M.-%	M.-%	M.-%
1	2013	Laborproben	Mörtel	6	-	6,08	79,74	14,18	20,26
2	2015	Praxisproben	Beton	7	Brücke	6,17	77,35	16,48	22,65
3	2016	Praxisproben	Beton	21	Parkhaus	-	74,62	-	25,38
4	2016	Laborproben	Mörtel	12	-	5,94	70,35	23,71	29,65
5	2016	Laborproben	Beton	12	-	5,37	73,90	20,73	26,10
6	2017	Laborproben	Mörtel	11	-	5,18	73,28	21,54	26,72
7	2017	Praxisproben	Beton	4	Meerwasserbauwerk	7,01	70,52	22,47	29,48
8	2017	Praxisproben	Beton	15	Parkhaus	6,91	65,39	27,70	34,61
9 ^a	2017	Praxisproben	Beton	7	Salzwasserbecken	24,46	36,62	38,92	63,38
10	2017	Praxisproben	Beton	12	Tiefgarage	6,36	71,16	22,48	28,84
11	2017	Praxisproben	Beton	13	Tiefgarage	6,68	79,63	13,69	20,37
12	2018	Laborproben	Mörtel	7	-	5,80	71,73	22,48	28,28
13	2018	Laborproben	Beton	40	-	-	-	-	-
Gesamt:				167					

^a Die Betonprobekörper der Praxisreihe 9 enthält kohlenstoffhaltige Gesteinskörnungen bzw. Mineralien, die nicht glüh- bzw. säurebeständig sind

3.4.3.1 Quantitative Analysen an Pulverproben

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit ist es, den Chloridgehalt ortsaufgelöst, bezogen auf die Zementsteinmatrix quantifizieren zu können. Durch den Ausschluss der Gesteinskörnung aus den Messdaten soll vor allem die Fehlerquelle des Abschätzens der Betonzusammensetzung und Umrechnung der nasschemisch bestimmten Chloridgehalte eliminiert werden. Trotz erfolgreicher Umsetzung des Vorhabens wird vor allem aus Gründen der Vergleichbarkeit mit nasschemischen Analysemethoden, häufig die Messung an homogenisierten Pulverproben (bspw. Bohrmehl) angefragt. Bei der Verwendung der im Zuge dieser Arbeit hergestellten Kalibrierproben, basierend auf Portlandzement, deionisiertem Wasser und aufsteigenden NaCl-Gehalten, ist die Quantifizierung von Chlorid und Natrium an homogenisierten Beton- bzw. Mörtelproben allerdings stark fehleranfällig und führt zu systematischen Abweichung. Die Massenanteile und Korngrößen der Gesteinskörnung in homogenisierten Mörtel- (ca. 70 M.-%) und Betonproben (ca. 80 M.-%) kann stark variieren. Wie aus [149] zu entnehmen ist, ist die Ablation und Ionisierung von Quarz abhängig von der Korngrößenverteilung innerhalb der homogenisierten Pulverprobe (bzw. innerhalb des Laserspots). Quarzkörnungen > 30 µm und Massenanteil von etwa 40 M.-% sind einer nicht stöchiometrischen Ablation unterworfen, bei der vorzugsweise der Zementstein ablatiert und ionisiert wird. Liegen diese Verhältnisse vor

3.4 Quantitative Analysen an Mörtel und Beton

(bspw. durch einen ausreichenden Ausschluss der Gesteinskörnung bei ortsaufgelösten Messungen) können die detektierten Signale ohne signifikante Einflüsse auf die Quantifizierung von Chlorid und Natrium auf den Zementstein bezogen werden. Bei höheren Massenanteilen der Gesteinskörnung oder Korngrößen $\leq 30 \mu\text{m}$ ist allerdings, eine systematische Abweichung der quantitativen Analysen zu erwarten. Um die Abweichungen zu verdeutlichen, wurde an den Pulverproben aus Tabelle 25 der Chloridgehalt mit LIBS bestimmt und mit den Ergebnissen der potentiometrischen Titration verglichen (vgl. Abbildung 60).

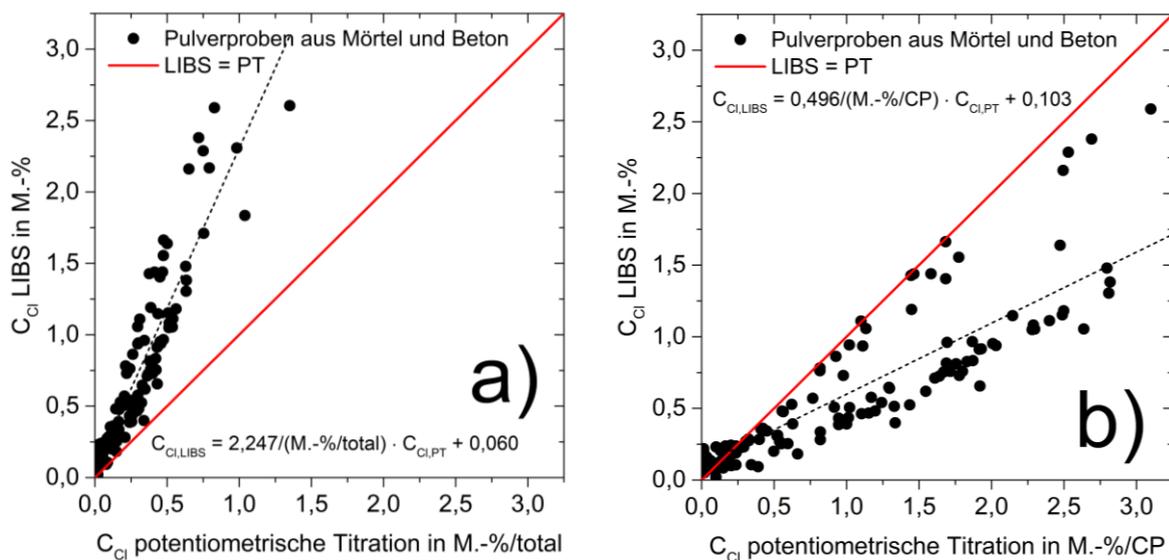


Abbildung 60: Quantitativer Vergleich der Bestimmung von Chloridgehalten mit LIBS und potentiometrischer Titration an homogenisierten Mörtel- und Betonproben. Die Referenzchloridgehalte (PT) sind in a) auf die Gesamtmasse und in b) auf die Zementsteinmasse bezogen

Wie in Abbildung 60a ersichtlich und aus den vorangegangenen Erläuterungen zu erwarten war, werden aufgrund der nicht stöchiometrischen Ablation von Gesteinskörnung und Zementstein die Gesamtchloridgehalte an homogenisierten Mörtel- und Betonproben mit LIBS überschätzt. Da vorzugsweise der Zementstein ablatiert und ionisiert wird, werden in Abbildung 60b die mit der potentiometrischen Titration bestimmten Gesamtchloridgehalte auf die Zementsteinmasse umgerechnet und ebenfalls mit den LIBS-Ergebnissen verglichen. Diejenigen LIBS-Analysen, die mit den Chloridgehalten bezogen auf die Zementsteinmasse übereinstimmen, sind vorwiegend Mörtelproben aus den Probenreihen Nr. 4, 6 und 12 der Tabelle 25. Trotz der hohen Massenanteile der Gesteinskörnung von $> 70 \text{ M.-%}$ konnten mit LIBS vereinzelt korrekte auf die Zementsteinmasse bezogene Chloridgehalte bestimmt werden. Aus den Ergebnissen lässt sich ableiten, dass der zuvor beschriebene Matrixeffekt bei abgebundenen und homogenisierten Pulverproben aus Mörtel und Beton aufgrund des anhaftenden Zementsteins an den Gesteinskörnungen deutlich ausgeprägter ausfällt, als bisher

festgestellt. Andererseits muss auch festgehalten werden, dass durch die unterschiedlichen Massenanteile der Gesteinskörnung, keine einheitliche Abweichungen zu beobachten sind. Aufgrund unterschiedlicher Massenanteile sowie mit hoher Wahrscheinlichkeit bei der Probenvorbereitung (brechen und mahlen der Proben) unterschiedlich eingestellten Korngrößenverteilungen innerhalb der Probenmehle, stellt sich eine starke Streuung der Abweichungen ein. Dadurch ist eine einfache Faktorisierung zur Korrektur der Analysewerte nicht möglich. Vielmehr wird deutlich, dass der vorzugsweise gewählte Ansatz, Matrix abhängige Kalibrierproben herzustellen (vgl. Tabelle 5), für unbekannte Proben nicht zielführend ist und zu signifikanten Fehlanalysen führen kann. Es ist zwar denkbar und bereits umgesetzt worden [171], dass durch eine geeignete Probenvorbereitung vergleichbare Korngrößenverteilungen eingestellt werden können, allerdings können auch dann noch unterschiedliche Massenanteile von Gesteinskörnung und Zementstein innerhalb der Pulverpresslinge vorliegen.

Bei der RFA hat sich in solchen Fällen die Beimischung eines internen Standards (bspw. Borax) bewährt [69, 70, 94, 95]. Durch die Normierung der Signale auf den internen Standard können die Matrixeffekte bei der Auswertung der Spektren berücksichtigt werden. Ein solcher Ansatz der Probenvorbereitung und Auswertung ist auch für LIBS-Messungen an homogenisierten Mörtel- und Betonproben denkbar. Eleganter und ebenfalls vorstellbar, ist die Korrektur der Analysewerte über Plasmaparameter, wie bspw. Plasmatemperatur oder Elektronendichte [172-174]. Durch zeitaufgelöste Messungen der emittierten Strahlung können diese Parameter parallel zu der eigentlichen Analyse bestimmt werden, womit eine aufwendige Präparation nach dem Brechen und Mahlen der Proben nicht zwingend notwendig sein muss. Allgemein muss festgehalten werden, dass eine Quantifizierung von Chlorid an homogenisierten Mörtel- und Betonproben nicht ohne weiterführende Überlegungen und Untersuchungen durchführbar ist. Aus den vorliegenden Kenntnissen und Ansätzen ist es aber durchaus möglich, in weiterführenden Forschungsarbeiten Analysekonzepte zu erstellen, die die Quantifizierung von Analyten an Pulverproben ermöglichen sollte. Auch wenn das Konzept der Quantifizierung von Chlorid an Pulverproben bei erster Betrachtung als rückständig aufgefasst wird, stellt es eine direktere Vergleichbarkeit zu bereits standardisierten Messtechniken her. Insbesondere als Teil einer visuellen Ist-Zustandserfassung vor Ort, wie es bei einer Erstbegehung oder bei wiederkehrender Untersuchungen üblich ist, könnten schnelle und einfach durchführbare chemische Analysen an ausgewählten Bauteilen einen Mehrwert für Wartungs- und Instandhaltungsmaßnahmen infrastruktureller Bauwerke aus Beton darstellen.

3.4.3.2 Quantitative Analysen an Bohrkernen

Im Zeitraum dieser Arbeit wurden neben den im Labor hergestellten Mörtel- und Betonproben zahlreiche Bohrkern aus bestehenden Bauwerken entnommen und mit LIBS der Chlorideintrag quantifiziert. Anhand dieser Praxisproben konnte das hier vorgestellte Modell zur Bestimmung orts aufgelöster Chloridgehalte an Querschnittsflächen von Betonprobekörpern tiefergehend validiert werden. Exemplarisch werden nachfolgend Ergebnisse von drei Bohrkernen aus unterschiedlichen Bauwerken vorgestellt und diskutiert. Bei den in den Abbildungen 61 – 64 dargestellten Proben handelt es sich um Bohrkern aus einem Brückenbauwerk über Meerwasser, einem Parkhaus sowie einem Salzwasserbecken (vgl. Probenreihen Nr. 2, 3 und 9 der Tabelle 25). Folglich ist bei allen drei Bauwerken, eine differente Exposition von Chlorid und CO₂ zu erwarten, was sich in den Messergebnissen widerspiegelt. Die Zusammensetzung der Betone war bei allen Proben nicht bekannt, weshalb parallel die Bestimmung des Glühverlustes, der nichtlöslichen Anteile sowie der Bindemittelgehalte nach DIN 52170 veranlasst wurde (vgl. Tabelle 25). Der Vergleich der Messergebnisse erfolgte wie bei allen anderen Messungen dieser Arbeit mit den Ergebnissen der potentiometrischen Titration. In allen Diagrammen sind sowohl die Ausgabewerte der Messverfahren dargestellt (Gesamtchloridgehalt bei potentiometrischer Titration und Chloridgehalt bezogen auf die Zementsteinmatrix bei LIBS) als auch die umgerechneten Chloridgehalte bezogen auf die Zementmasse.

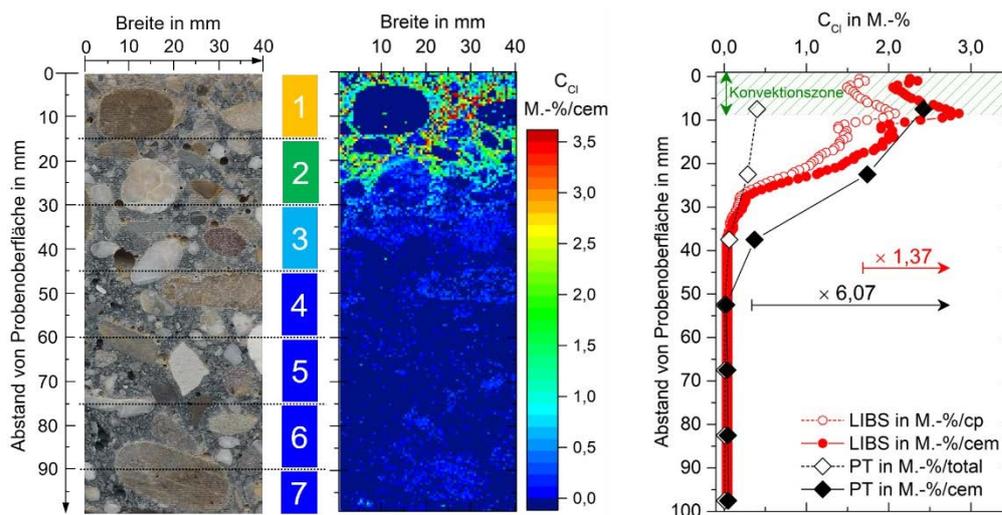


Abbildung 61: Ortsaufgelöste Quantifizierung von Chlorid an einem Bohrkern aus einem Brückenbauwerk (über Meerwasser). Vergleich und Umrechnung der Ergebnisse von LIBS und potentiometrischer Titration auf die Zementmasse (vgl. Probenreihe Nr. 2, Tabelle 25).

Im ersten Beispiel handelt es sich um einem Bohrkern aus der Untersicht eines Brückenbauwerks über Meerwasser (Expositionsklasse XS1). In der Abbildung 61 ist links die

Messfläche in einem Foto dargestellt, mittig die orts aufgelösten quantitativen Chloridgehalte aus den LIBS-Messungen und rechts die dazugehörigen Profile zum Eintrag des Chlorids. Die Vergleichsanalysen der potentiometrischen Titration wurden an den tiefengestaffelten Segmenten der äquivalenten Bohrkernhälfte durchgeführt. Insgesamt wurde die Bohrkernhälfte in sieben Tiefensegmente mit jeweils 15 mm Höhe geschnitten, getrocknet, gebrochen und analysefein gemahlen. Die Ergebnisse der potentiometrischen Titration können dem Diagramm ebenfalls farbcodiert und als Tiefenprofil entnommen werden. Die LIBS-Messungen wurden in einem Raster von $0,5 \text{ mm} \times 0,5 \text{ mm}$ durchgeführt, was bei einer Messfläche von $40 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 16.000 Einzelergebnisse ergibt. Mit einer Pulsfrequenz von 100 Hz und sechs akkumulierten Laserpulsen je Messpunkt betrug die Messzeit etwa 20 Minuten. Die Extraktion der Gesteinskörnung zugehörigen Messdaten erfolgte subjektiv über die Emissionslinien von Calcium und Sauerstoff im NIR-Bereich (UV-Bereich wurde zum Zeitpunkt der Messung noch nicht mit detektiert). Die quantitativen Ausgabewerte der LIBS-Messungen beziehen sich nach Ausschluss der Gesteinskörnung aus den Messdaten auf die Zementsteinmatrix. Die Umrechnung der Werte auf die Zementmasse ist unter Berücksichtigung der ermittelten Probenzusammensetzung in Tabelle 25 erfolgt. Der Gesamtwassergehalt nach glühen des Probenmaterials wurde vereinfachend mit 6,17 M.-%/total sowie die Masse des Bindemittels mit 16,48 M.-%/total angenommen. Unter Annahme einer vollständigen Hydratation des Zementes ergibt sich der zementbezogene Chloridgehalt nach Einsetzen der Parameter in Gleichung 41 zu $1,37 \cdot C_{\text{Cl,LIBS}}$. Die Umrechnung der Gesamtchloridgehalte der potentiometrischen Titration erfolgt ebenfalls unter Berücksichtigung des bestimmten Bindemittelgehaltes ($100 \text{ M.-%} // 16,48 \text{ M.-%} = 6,07$). Der Vergleich der zementbezogenen Tiefenprofile verdeutlicht, dass lediglich die Bezüge der Ausgabewerte von LIBS und potentiometrischer Titration unterschiedlich sind. Durch die orts aufgelöste Messung und vergleichsweise hohe Anzahl an Einzelmessung kann mit LIBS hingegen die Konvektionszone deutlich genauer dargestellt werden und somit Lebensdauerprognosen, wie bspw. in [33, 38, 175] beschrieben, zu einer präziseren Aussage verhelfen. Das Tiefenprofil mit insgesamt 200 Datenpunkten kann zudem für Modelle, die den Chlorideintrag über die Zeit beschreiben sollen, einen erheblichen Mehrwert darstellen.

Der zweite exemplarische Bohrkern wurde aus einem Parkhaus im Bereich einer PKW-Stellfläche entnommen (Expositionsklasse XD3). Die Abbildung 62 ist analog zu der zuvor beschriebenen Abbildung 61 aufgebaut. Für die konventionelle Bestimmung des Chlorideintrags wurde die äquivalente zweite Hälfte des dargestellten Bohrkerns in vier 15 mm (bzw. 25 mm) Tiefensegmente geschnitten und entsprechend für die Analyse vorbereitet.

3.4 Quantitative Analysen an Mörtel und Beton

Die Messfläche von 65 mm × 80 mm wurde ebenfalls mit einem Messraster von 0,5 mm × 0,5 mm, einer Pulsfrequenz von 100 Hz und sechs akkumulierten Laserpulsen je Messpunkt gescannt (20.800 Einzelmessungen, Messzeit ca. 26 Minuten). Der Ausschluss der Gesteinskörnung konnte zum großen Teil mit dem in Kapitel 3.4.1 bzw. 3.4.2 beschriebenen Ca/Si-Kriterium erfolgen. Aufgrund kalzitischer Gesteinskörnungen wurden Datenpunkte mit einem Ca/Si-Wert > 4,0 ebenfalls aus den Messdaten entfernt sowie Magnesium (Mg I 285,2 nm) als zusätzliches Element zur Extraktion von Datenpunkten hinzugezogen (vgl. nachfolgendes Kapitel 3.4.3.3).

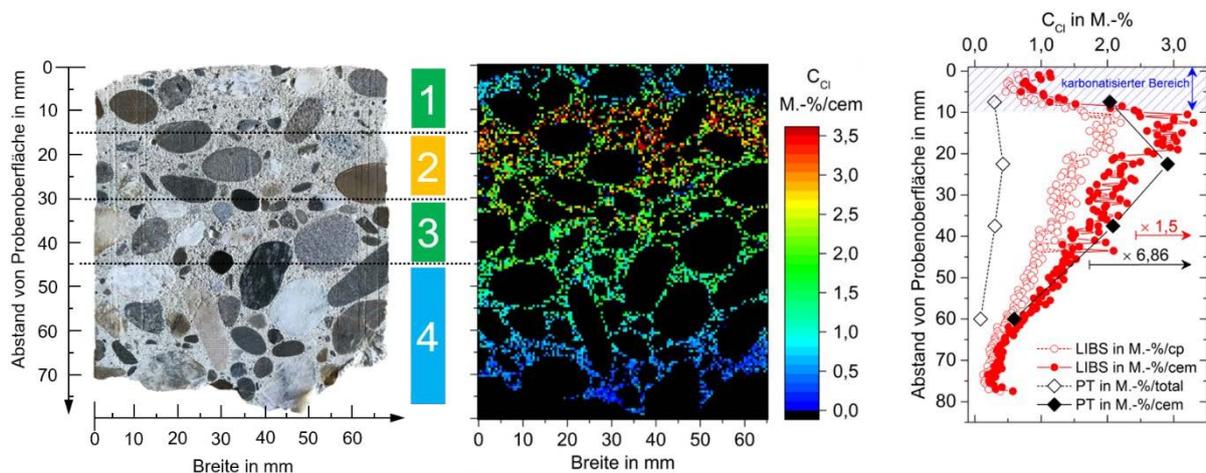


Abbildung 62: Ortsaufgelöste Quantifizierung von Chlorid an einem Bohrkern aus einem Parkhaus. Vergleich und Umrechnung der Ergebnisse von LIBS und potentiometrischer Titration auf die Zementmasse (vgl. Probenreihe Nr. 3, Tabelle 25)

Aufgrund des nicht bekannten Bindemittelgehaltes der Probe erfolgt die Umrechnung der Ergebnisse der potentiometrischen Titration auf Grundlage der in DIN 14629:2007 beschriebenen Empfehlung. Diese geht bei nicht bekannter Betonzusammensetzung bei der Umrechnung des Gesamtchloridgehaltes von einem Zementanteil von 350 kg/m³ und einer Gesamtdichte von 2400 kg/m³ des Betons aus. Aus diesem Ansatz heraus, ergibt sich ein Umrechnungsfaktor für die konventionell bestimmten Gesamtchloridgehalte von 6,86. Die Umrechnung der LIBS Werte auf zementbezogene Chloridgehalte muss folglich ebenfalls auf Basis realistischer Faktoren erfolgen. Geht man von einer vollständigen Hydratation des Zementes aus sowie unter Berücksichtigung der Exposition des Bauteils von einer Teilsättigung des Porenraums, kann näherungsweise ein w_t/z-Wert von 0,5 angenommen werden. Anhand dieser Annahmen ergibt sich für die LIBS-Werte ein Umrechnungsfaktor von 1,5. Die Gegenüberstellung der zementbezogenen Messergebnisse zeigt eine gute Übereinstimmung der verwendeten Analyseverfahren einschließlich der angesetzten Umrechnungsfaktoren. Anhand des Vergleiches wird wiederum deutlich, dass mit der ortsaufgelösten LIBS-Messung die

Beschreibung des Chlorideintrags detailreicher ausfällt als bei der konventionellen Bestimmung. Die oberflächennahe Randzone des Bohrkerns weist eine Karbonatisierungsfront von etwa 10 mm auf, die einen pH-Wert Abfall und eine damit einhergehende Zersetzung des Friedel'schen Salzes zur Folge hat. Die Bestimmung der Karbonatisierungstiefe kann mit LIBS indirekt über den Eintrag von Kohlenstoff - hier mit der Emissionslinie C I 909,5 nm visualisiert - erfolgen (vgl. Abbildung 63).

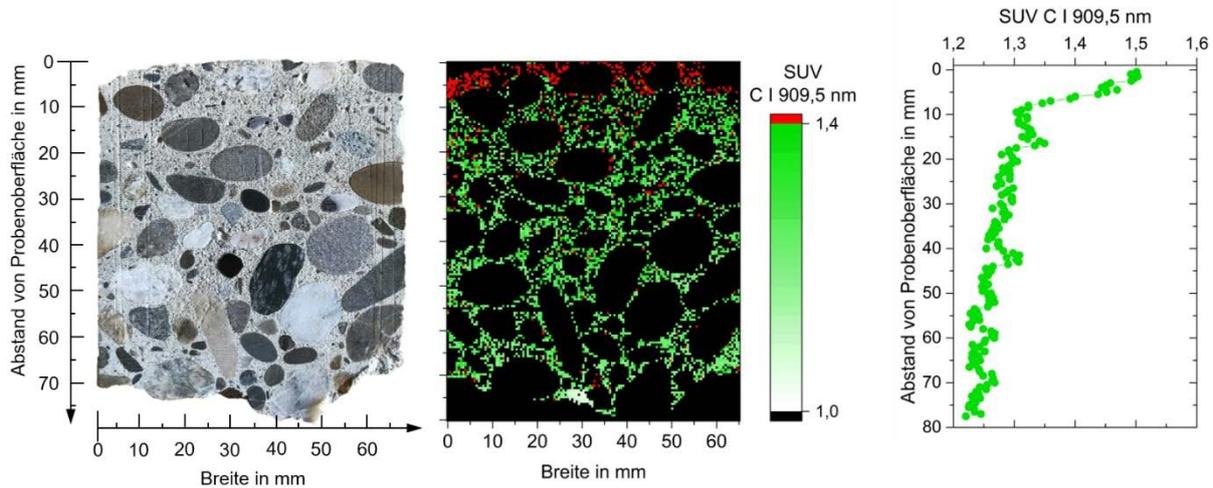


Abbildung 63: Indirekte Ermittlung der Karbonatisierungstiefe über C I 909,5 nm an einem Bohrkern aus einem Parkhaus. (vgl. Probenreihe Nr. 3, Tabelle 25)

Der dritte Bohrkern ist aus einem Salzwasserbecken entnommen worden (Expositionsklasse XD2 bzw. XS2). Das betreffende Bauteil ist dauerhaft unter Wasser gelagert und somit einer ständigen Chloridexposition ausgesetzt. Die konventionelle Bestimmung der tiefengestaffelten Chloridgehalte erfolgte in 10 mm Schritten an der in Abbildung 64 dargestellten äquivalenten Bohrkernhälfte. Die LIBS-Messungen wurden analog zu den zuvor beschriebenen Messungen in einem Messraster von 0,5 mm × 0,5 mm, mit einer Pulsfrequenz von 100 Hz und sechs akkumulierten Laserpulsen je Messpunkt durchgeführt (Messfläche: 50 mm × 65 mm, 13.000 Einzel-messungen, Messzeit ca. 16 Minuten).

Aufgrund kohlenstoffhaltiger Gesteinskörnung konnte die Betonzusammensetzung des Bohrkerns nicht bestimmt werden (vgl. Tabelle 25). Deshalb wurde auch im vorliegenden Fall die Umrechnung der Gesamtchloridgehalte mit einem Faktor von 6,86 ($2400 \text{ kg/m}^3 / 350 \text{ kg/m}^3$) durchgeführt. Da durch die dauerhafte Einwirkung von Wasser mit einem wassergesättigtem Porenraum zu rechnen ist, wurde für die LIBS-Ergebnisse der Umrechnungsfaktor auf 2,0 angepasst. Der Umrechnungsfaktor ergibt sich unter der Annahme, dass der Zement vollständig hydratisiert ist und eine vollständige Sättigung des Porenraums vorliegt. Mit einem Zementgehalt von 350 kg/m^3 (14,58 M.-%/total bei 2400 kg/m^3 Betonrohddichte) ergibt sich

3.4 Quantitative Analysen an Mörtel und Beton

nach POWERS UND BROWNYARD [162] der im Zementstein gebundene Wassergehalt zu $0,44 \cdot 14,58 \text{ M.-%/total} = 6,42 \text{ M.-%/total}$. Wie in [8] beschrieben, kann der freie Wasseranteil im gesättigtem Porenraum für Beton näherungsweise und auf der sicheren Seite liegend mit etwa $8,0 \text{ M.-%/total}$ abgeschätzt werden. Damit ergibt sich der w_t/z -Wert für die dauerhaft mit Salzwasser beaufschlagte Probe zu $14,42 \text{ M.-%/total} / 14,58 \text{ M.-%/total} = 0,98$. Die Umrechnung der LIBS-Werte kann somit über die Gleichung 41 erfolgen und ergibt sich nach Einsetzen der Parameter in Gleichung 41 zu $1,98 \cdot C_{\text{Cl,LIBS}}$ (bzw. $2,0 \cdot C_{\text{Cl,LIBS}}$).

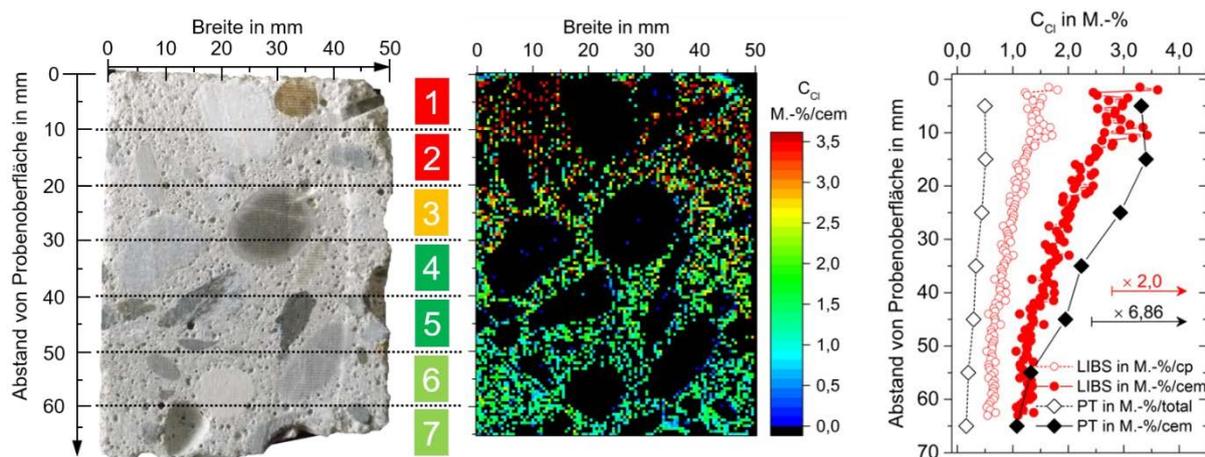


Abbildung 64: Ortsaufgelöste Quantifizierung von Chlorid an einem Bohrkern aus einem Salzwasserbecken. Vergleich und Umrechnung der Ergebnisse von LIBS und potentiometrischer Titration auf die Zementmasse (vgl. Probenreihe Nr. 9, Tabelle 25)

Die Gegenüberstellung der LIBS-Messungen mit denen der potentiometrischen Titration zeigen ebenfalls vergleichbare Ergebnisse. Die Abweichungen sind mit hoher Wahrscheinlichkeit, auf die Abschätzungen der Betonzusammensetzung bzw. des Wassergehaltes bei der Umrechnung der Chloridgehalte auf die Zementmasse zurückzuführen.

Auf weitere Einflussfaktoren, die bei LIBS-Messungen zu beachten sind, wird im nachfolgendem Kapitel detaillierter eingegangen. Insbesondere aufgrund der Ergebnisse des letzten Beispiels, lässt sich festhalten, dass die Umrechnung anhand geschätzter Probenzusammensetzungen stark fehlerbehaftet sein kann. Ist die Betonzusammensetzung hingegen bekannt, lassen sich für die Praxisanwendung mit beiden Verfahren hinreichend genaue Chloridgehalte bezogen auf die Zementmasse quantifizieren. Entscheidend für die Genauigkeit der Ergebnisse ist dabei die homogene Verteilung derjenigen Parameter, die den jeweiligen Umrechnungsfaktor bestimmen. Bei der konventionellen Verfahrensweise wird durch einen globaler Umrechnungsfaktor eine homogene Verteilung des Zementes und der Gesteinskörnung über die gesamte Probe bzw. Probenreihe vorausgesetzt. Gleichmaßen wird bei der Umrechnung der LIBS-Ergebnisse ein gleichbleibender Wassergehalt

(freies + gebundenes Wasser) über die gesamte Probe bzw. Probenreihe vorausgesetzt. Beide Ansätze sind aus analytischer Sicht unbefriedigend. Hinsichtlich des Umrechnungsfaktors für die LIBS-Werte, kann zumindest der freie Wassergehalt der Proben über eine einfache Trocknung der Probekörper bestimmt werden und der Umrechnungsfaktor individuell auf die jeweilige Messreihe angepasst werden. Ein weiterer Ansatz ist die parallele Messung der Wasserstoffintensität (H 656,3 nm) und Korrelation dieser mit den orts aufgelösten Wassergehalten der Probe. Dadurch könnten die ermittelten Chloridgehalte für den jeweiligen Einzelmesswert auf den reinen Zementgehalt umgerechnet werden. Ob und wie dieser Ansatz überhaupt umzusetzen ist, muss in einer weiterführenden Studie mit definiert hergestellten und gelagerten Probekörpern ermittelt werden.

Weiterhin auffällig ist, dass der subjektive Ausschluss der Gesteinskörnungsdaten nicht zu signifikanten Fehlanalysen führt. Dies bestätigt die Ergebnisse aus Kapitel 3.4.1.5, in dem der Einfluss der Subjektivität bei der Klassifizierung der Messdaten auf die Quantifizierung von Chlorid mit LIBS untersucht wurde. Das wesentliche Ziel des Ausschlusses der Gesteinskörnung besteht in der Reduzierung des Matrixeffektes durch Minimierung der Gesteinskörnungsanteile innerhalb des Laserspots auf Massenanteile $< 40 \text{ M.-%}$ (bei $d_{50\%} > 30 \mu\text{m}$). Ist diese Grundvoraussetzung erreicht, ist eine präzise und richtige Quantifizierung von Chlorid, im Sinne der vorliegenden Messergebnisse dieser Arbeit, gegeben.

3.4.3.3 Zu beachtende Einflussfaktoren und Grenzen

Im vorangegangenen Kapitel wurde bereits die Limitation des Ca/Si-Kriterium bei der Extraktion der Gesteinskörnung bei Messungen an Praxisproben erwähnt. Liegt beim zu untersuchenden Betonprobekörper Portlandzement sowie silikatische Gesteinskörnung vor, kann der Ausschluss, wie in Kapitel 3.4.1.2 beschrieben, über das Ca/Si-Kriterium ($\text{Ca/Si} < 3,0$) durchgeführt werden. Wurde hingegen ein anderer Zement eingesetzt, der sich in der elementaren Zusammensetzung signifikant vom Portlandzement unterscheidet oder nicht-silikatische Gesteinskörnungen verwendet, kann ein ausreichender Ausschluss der Gesteinskörnungen momentan nur subjektiv erfolgen.

Zur Veranschaulichung sind in der Abbildung 65 die Elementverteilungen von Ca, Si und Mg des im vorigen Kapitel beschriebenen Bohrkerns aus einem Parkhaus dargestellt (vgl. Probenreihe Nr. 2, Tabelle 25 sowie Abbildungen 62 und 63).

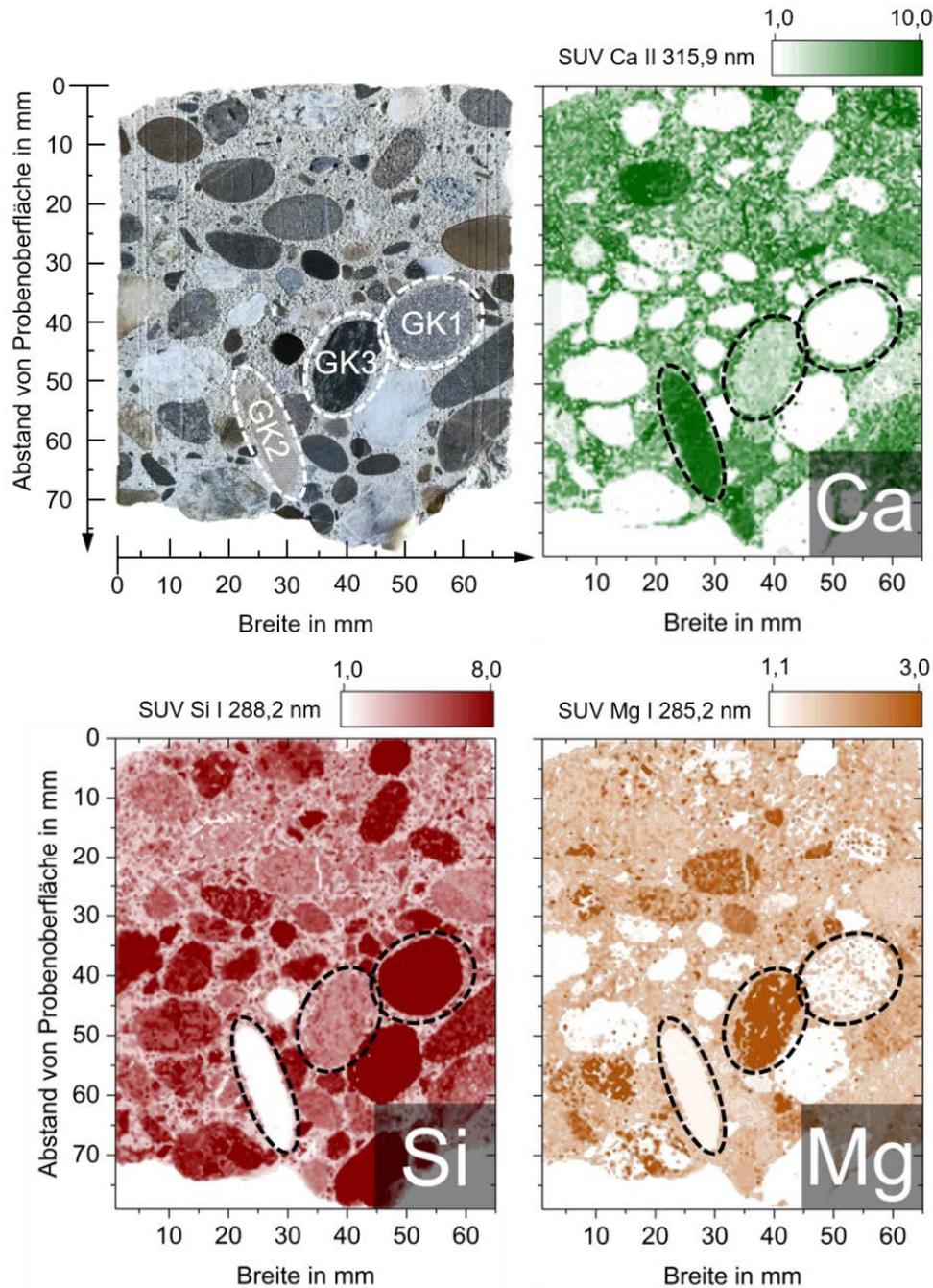


Abbildung 65: Ortsaufgelöste Calcium-, Silizium- und Magnesiumverteilungen innerhalb einer Querschnittsfläche eines Bohrkerns aus einem Parkhaus.

Markiert sind drei ausgewählte Gesteinskörner, die sich in ihrer elementaren Zusammensetzung und folglich in den detektierten Spektren unterscheiden. Die Spektren zu den markierten Gesteinskörnern sowie der Zementsteinmatrix können der Abbildung 66 entnommen werden. Das Gesteinskorn GK 1 (und alle vergleichbaren Gesteinskörnungen) kann wie gehabt mit $\text{Ca}/\text{Si} < 3,0$ aus den Messdaten extrahiert werden. Die kalzitischen Gesteinskörnungen, wie bspw. das Gesteinskorn GK 2, enthalten keine silikatischen Verbindungen und weisen eine höhere Ca-Emission auf, als die vorliegende Zementsteinmatrix. Der Ausschluss der Messdaten

dieser kalzitischen Gesteinskörnungen ist durch die zusätzliche Implementierung des Schwellwertes $\text{Ca/Si} > 4,0$ möglich. Lediglich für die Fe-, Mg- und Ti-haltigen Gesteinskörnung (bspw. GK 3) ist ein zusätzliches Element zum vollständigen Ausschluss der Gesteinskörnung erforderlich. Mit allen drei genannten Elementen bzw. deren Emissionslinien ist der Ausschluss möglich. Wie die Ergebnisse und der Vergleich mit der potentiometrischen Titration in Abbildung 62 zeigt, konnte der Ausschluss auch subjektiv in einem ausreichendem Maße erfolgen (GK-Anteile innerhalb des Laserspots < 40 M.-%, $d_{50\%} > 30$ μm). Welche Kriterien zu einer hinreichenden Minimierung der Gesteinskörnungsanteile innerhalb des Laserspots führen, muss für die jeweilige Probenreihe ermittelt und ggf. angepasst werden. Messdaten die offensichtlich Gesteinskörnungen zuzuordnen sind, können dabei zur Findung des Ausschlusskriteriums beitragen.

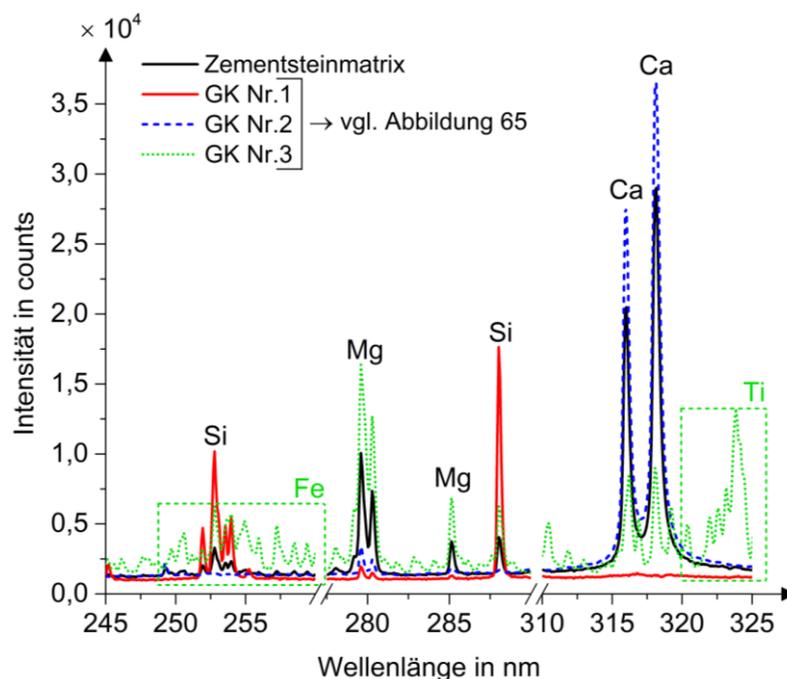


Abbildung 66: Vergleich von ausgewählten Spektren von Gesteinskörnungen und Zementsteinmatrix, gemessen an einem Bohrkern aus einem Parkhaus (vgl. Abbildung 65)

Eine Quantifizierung von Chlorid kann aufgrund einer für LIBS-Messungen ungünstigen Betonzusammensetzung auch bei einem sonst ausreichenden Ausschluss der Gesteinskörnung zu signifikanten Fehlanalysen führen. Wie in Kapitel 3.4.1.4 erörtert, liegt der Mehlkornanteil innerhalb des etwa 80 μm großen Laserspots bei Mörtelproben nach Ausschluss der Gesteinskörnung bei etwa 30 M.-%. Enthält der verwendete Zement zudem inerte Bestandteile in Form von Zusatzstoffen, wie bspw. Kalksteinmehl, kann der Mehlkornanteil innerhalb des Laserspots über 40 M.-% liegen und somit zu systematischen Abweichungen bei der Quantifizierung führen (Unterschätzung der Chloridgehalte). Eine Lösung für diese

3.4 Quantitative Analysen an Mörtel und Beton

Problematik wurde bisher nicht erarbeitet, weshalb Betone mit Zementen, die als Zusatzstoff inerte Bestandteile > 10 M.-% beinhalten, momentan nicht, wie in dieser Arbeit beschrieben, mit LIBS quantitativ untersucht werden können.

Ein weiterer oft hervorgehobener und zu beachtender Faktor ist die mögliche Beeinflussung der Emissionslinie Cl I 837,6 nm durch die Emissionslinie Fe I 838,7 nm [129, 140, 141]. Um den Einfluss der Eisenlinie auf die Chlorlinie für das verwendete LIBS-System zu verifizieren, wurden repräsentative Spektren an Baustahl und Halit aufgenommen. Aufgrund von Ergebnissen an Betonproben aus der Praxis wurden zusätzlich Spektren an einer Ti-MMO (Titanmetallmischoxid) Anode, die üblicherweise im kathodischen Korrosionsschutz von Stahl in Beton Anwendung findet, aufgenommen. Die jeweils auf das Maximum normierten Spektren sind in der folgenden Abbildung 67 dargestellt.

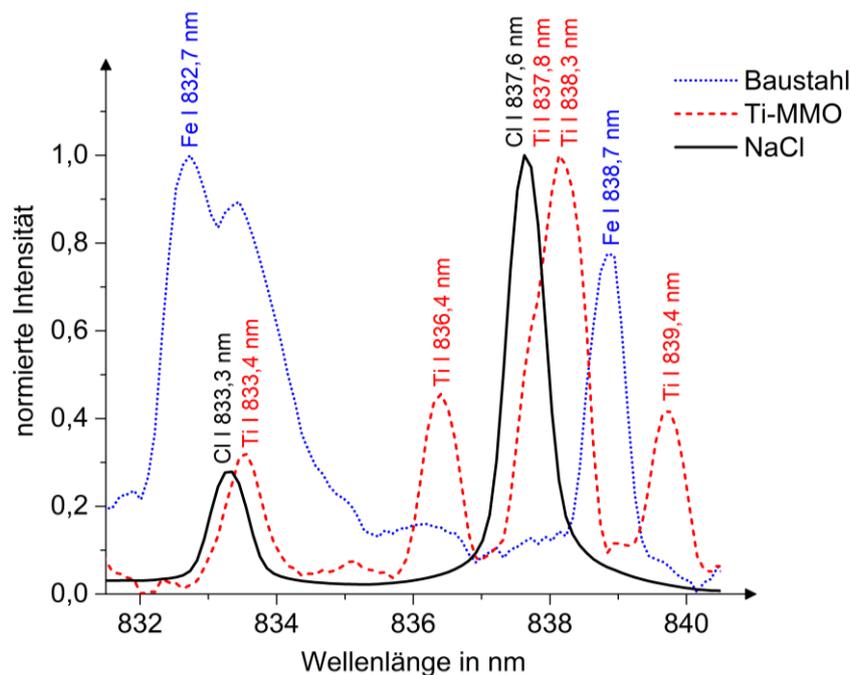


Abbildung 67: Einfluss von Emissionslinien von Eisen und Titan auf die Emissionslinie von Chlor (Cl I 837,6 nm)

Aus der Abbildung 67 geht hervor, dass das verwendete Spektrometer über eine ausreichende Auflösung verfügt, um die Linien Fe I 838,7 nm und Cl I 837,6 nm voneinander zu separieren. Die bisher nicht publizierten Emissionslinien von Titan, Ti I 837,6 nm und Ti I 838,3 nm, liegen hingegen direkt im Beeinflussungsbereich der für die Quantifizierung verwendeten Chlorlinie. Wie in Abbildung 66 ersichtlich, können durchaus Gesteinskörnungen mit einem erhöhten Titangehalt im Beton vorliegen, die unter gegebenen Umständen zu einer Beeinflussung der Quantifizierung des Chloridgehaltes führen können. Aufgrund dessen ist bei der Auswertung der detektierten Spektren darauf zu achten, dass neben vermeintlich

eisenhaltigen, vor allem titanhaltige Gesteinskörnungen und Mineralien aus den Daten extrahiert werden.

Weiterhin wird durch die Abbildung 67 deutlich, dass im Bereich der Kohlenstofflinie C I 833,5 nm sowohl eine Emissionslinie von Chlor (Cl I 833,3 nm) als auch eine Emissionslinie von Titan (Ti I 833,4 nm) anzutreffen ist. In vorangegangenen Publikationen wurde die Kohlenstofflinie C I 833,5 nm für die indirekte Bestimmung der Karbonatisierungstiefe verwendet [132, 141]. Jedoch wird, wie in Abbildung 68 dargestellt, die Emissionslinie C I 833,5 nm schon bei geringen Konzentrationen von Chlorid durch Cl I 833,3 nm beeinflusst. Die Empfindlichkeit von Cl I 833,3 nm ist zwar um eine Dezimalstelle geringer ausgeprägt als die von Cl I 837,6 nm, reicht aber, aufgrund der ebenfalls unempfindlich einzustufenden Kohlenstofflinie, für eine mögliche Fehlinterpretation der Messdaten aus. Im NIR-Bereich hat sich für die Erfassung des Kohlenstoffeintrags die Emissionslinie C I 909,5 nm als geeignet herausgestellt (vgl. Abbildung 63). KAGAWA ET. AL [125] sowie LABUTIN ET. AL [140] verwenden in ihren Forschungsarbeiten hingegen die Emissionslinie C I 247,9 nm, wobei LABUTIN ET. AL auch hier von einer möglichen Beeinflussung der Linie durch Emissionslinien von Eisen berichten (Fe II 248,0 nm).

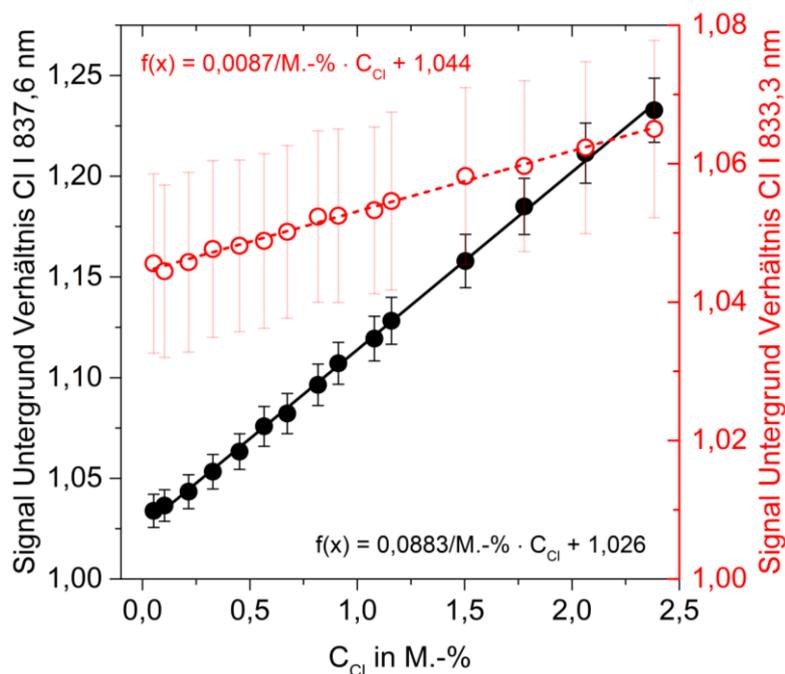


Abbildung 68: Einfluss der Emissionslinie Cl I 833,3 nm auf die Emissionslinie C I 833,5 nm von Kohlenstoff

4 Zusammenfassung und Ausblick

Das globale Ziel dieser Arbeit war es, den Chlorideintrag in Beton ortsaufgelöst mit einer für das verwendete LIBS-System bekannten Unsicherheit zu quantifizieren. Zur Erreichung des Ziels wurden auf Grundlage der in der Einleitung spezifizierten Fragestellungen und der bei der Literaturrecherche gewonnen Erkenntnisse, Probereihen hergestellt und systematische Messkampagnen durchgeführt mithilfe derer, Einflussfaktoren aus differenten Probenzusammensetzungen erkannt worden sind und die Möglichkeit der Zementsteinmatrix bezogenen Chloridbestimmung an Querschnittsflächen von Mörtel und Beton nachgewiesen werden konnte. Zur Klärung der einzelnen Fragestellungen wurden insgesamt ca. 370 Proben hergestellt, deren Zusammensetzung im Laufe der Arbeit systematisch verändert wurde. Die Fragen I – V können wie folgt beantwortet werden:

- I. Zur Quantifizierung des Zementstein bezogenen Chloridgehalts an Querschnittsflächen von Mörtel und Beton sind homogenisierte Pulverproben basierend auf Portlandzement, deionisiertem Wasser und definierten Gehalten von NaCl für die meisten, in dieser Arbeit betrachteten Fälle zielführend. Das Trocknen, Brechen und Mahlen von abgebundenen Zementsteinprismen führt zu einer ausreichend homogenen Verteilung des Analyten im Probenmehl und somit in den Pulverpresslingen, die zur Kalibrierung des Messsystems verwendet wurden. Eine Kalibrierung des Messsystems direkt an der Querschnittsfläche der Zementsteinprismen kann hingegen durch die Umverteilung der Analyten, infolge von Umwelteinflüssen zu signifikanten Fehlanalysen bereits bei der Kalibrierung führen. An den hergestellten Pulverpresslingen sind, auch ohne eine vor Umwelteinflüssen schützende Lagerung der Proben in einem Exsikkator, über mindestens drei Monate reproduzierbare Ergebnisse erzielt worden (mit einem Reinigungsscan auch 200 Tage möglich). Größere Einflussfaktoren sind, aufgrund der Staubentwicklung und der verstellbaren Prozessgasdüse, zurzeit eher aus veränderlichen Systemparametern zu erwarten, die aber bei regelmäßiger Rekalibrierung des Systems weitestgehend ausgeschaltet werden können. Mit den hergestellten Kalibrierproben wurde für die Emissionslinie Cl I 837,6 nm und dem verwendeten System eine Nachweisgrenze von 0,02 M.-% ermittelt, was für die praktische Anwendung mehr als ausreichend ist. Die zu erwartende Präzision des Regressionsmodells innerhalb des betrachteten Konzentrationsbereiches (0,05 – 2,38 M.-%) beträgt dabei $\pm 0,026$ M.-% bzw. $\pm 2,8$ %. Über eine Validierung

des Modells an homogenisierten Zementsteinproben, deren Zusammensetzung hinsichtlich des initiierten w/z-Werts (0,4, 0,5 und 0,6), des Kations (NaCl, KCl, CaCl₂ und LiCl) sowie Anteilen von Hüttensandmehl (50 M.-%) und Kalksteinmehl (30 M.-%) variiert wurden, konnte zudem für die Chloridquantifizierung mit LIBS eine Genauigkeit von $\pm 0,044$ M.-% erzielt werden.

- II. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass von den verwendeten Zusatzstoffen, die sich an der Hydratation des Zementes beteiligen, keine signifikante Beeinflussung des Chlorsignals und somit auf die Quantifizierung des Chloridgehalts zu erwarten ist. Untersucht wurden homogenisierte Pulverproben mit differenten Anteilen von Hüttensandmehl, Steinkohleflugasche und Kalksteinmehl. Inerte Zusatzstoffe, wie Kalksteinmehl, bewirken hingegen eine nicht-stöchiometrische Ablation, was zu einer systematischen Überschätzung der Chloridgehalte führt. Bis zu einem maximal zulässigen Kalksteinmehlanteil von 35 M.-% sind die Chloridgehalte allerdings innerhalb des Prognoseintervalls des Regressionsmodells von $\pm 0,08$ M.-% wiederzufinden. Innerhalb der normativ maximal zulässigen Anteile der verwendeten Zusatzstoffe beträgt die Ergebnisunsicherheit $\pm 0,044$ M.-%, was die Ergebnisse der ersten Validierprobenreihe bestätigt.
- III. Die Messungen an den homogenisierten Quarzmehlproben in Kapitel 3.3.2 bestätigen die Ergebnisse an den Pulverproben mit differenten Anteilen von inertem Kalksteinmehl. Analog zu den Untersuchungen von GOTTLIEB [149] konnte bei der Quantifizierung von Chlorid eine Abhängigkeit von der Korngrößenverteilung und -menge des beigemischten Quarzmehls festgestellt werden. Eine näherungsweise stöchiometrische Ablation und Ionisierung von Quarz und Zementstein liegt nach [149] nur bei Partikelgrößen des Quarzmehls $< 10 \mu\text{m}$ vor. Quarzmehle, die größere Körnungen vorweisen, werden gegenüber dem Zementstein in geringerem Ausmaß ablatiert und ionisiert, was sich entsprechend auf die gemessenen Intensitäten der einzelnen Emissionslinien auswirkt. Für Quarzmehle mit $d_{50\%} > 30 \mu\text{m}$ und $< R_{\text{LIBS}}$ wurden bei Quarzmehlanteilen von bis zu 40 M.-% an homogenisierten Pulverproben keine signifikanten Einflüsse auf die zementsteinbezogene Quantifizierung festgestellt. Die zu erwartende Ergebnisunsicherheit liegt bei Einhaltung der beiden Bedingungen innerhalb des Prognoseintervalls des Regressionsmodells ($\pm 0,08$ M.-%) in dem ein unbekannter Analytgehalt anzutreffen ist. Höhere Quarzmehlanteile oder kleinere Kornfraktionen führen hingegen zu einer signifikanten Unterschätzung des

zementsteinbezogenen Chloridgehalts. Übertragen auf ortsaufgelöste Messungen an Querschnittsflächen von Mörtel- und Betonproben bedeuten die Ergebnisse, dass der Anteil inerter Bestandteile innerhalb des bestrahlten Volumens soweit reduziert werden muss, bis dieser < 40 M.-% ist. Wird dieser Wert unterschritten, ist mit LIBS ein vollständiger Bezug der Chloridgehalte auf die Zementsteinmatrix möglich.

- IV. Die Klassifizierung von Spektren, die an Gesteinskörnung oder Zementstein aufgenommen worden sind, kann bei dem System Portlandzement, Quarz und Wasser über die Emissionslinien Ca I 315,9 nm und Si I 288,2 nm erfolgen. Als Entscheidungskriterium für die Zuordnung von Spektren zum Zementstein wurde ein SUV-Verhältnis von $\text{Ca/Si} > 3,0$ herangezogen. Bleiben die Systemkomponenten gleich kann dieses Entscheidungskriterium sowohl an Mörtel als auch an Beton angewandt werden. Die Anzahl der als Gesteinskörnung, Zementstein oder keine von beiden Phasen klassifizierten Spektren ist abhängig von der Spotgröße des fokussierten Laserpulses, der gewählten Messstrategie (kontinuierliche oder Punkt-für-Punkt Messungen), der Korngrößenverteilung sowie dem tatsächlich vorliegenden Zementgehalt innerhalb der Messfläche. Mit Punkt-für-Punkt Messungen und einem Laserspotdurchmesser von etwa $80 \mu\text{m}$ konnte an den untersuchten Probekörpern, unabhängig von dem gewählten Messraster, ein Mehlkornanteil innerhalb des Laserspots unter 40 M.-% sichergestellt werden. Der Vergleich mit der potentiometrischen Titration zeigte, dass die Ergebnisunsicherheit bei der Bestimmung von Zementstein bezogenen Chloridgehalten an Mörtelproben bei $\pm 0,03$ M.-% verbleibt. Bei weiterführenden Untersuchungen an Diffusionsprobekörpern aus Beton konnte die ermittelte Genauigkeit der Quantifizierung von Chlorid bestätigt werden und weiterhin aufgezeigt werden, dass sowohl mit den quantitativen Chloridgehalten als auch mit qualitativen Messwerten der instationäre Diffusionskoeffizient von Chlorid (und anderen Elementen bzw. Ionen) ermittelt werden kann.

Die Minimierung des Mehlkornanteils innerhalb des Laserspots kann bzw. muss bei einer abweichenden Probenzusammensetzung auch über andere Emissionslinien erfolgen. Die Subjektivität beim Ausschluss der Gesteinskörnung betreffenden Messdaten hat dabei einen untergeordneten Einfluss auf die Genauigkeit der Quantifizierung.

Wie beim verwendeten Ca/Si-Kriterium, besteht die Aufgabe darin, den Anteil der Gesteinskörnung innerhalb der bestrahlten Fläche soweit zu minimieren, dass diese

unter 40 M.-% liegt (bei $d_{50\%} > 30 \mu\text{m}$). Ist diese Vorgabe erreicht, können die ermittelten Chloridgehalte auf den Zementstein bezogen werden. Ausnahmen bilden Betonzusammensetzungen, bei denen Zemente mit hohen Anteilen von inerten Zusatzstoffen verwendet worden sind. In diesen Fällen ist es wahrscheinlich, dass innerhalb des Laserspots Zementsteinmatrix systematisch unterschätzt wird.

- V. Ein direkter Bezug der Analysewerte zum Zementgehalt der Proben konnte im Zuge dieser Arbeit nicht hergestellt werden. Um die Chloridgehalte auf die Zementmasse zu beziehen, muss zurzeit der Gesamtwassergehalt der Zementsteinmatrix abgeschätzt und die Analysewerte entsprechend auf den Zementgehalt umgerechnet werden. Für eine bessere Abschätzung des Gesamtwassergehaltes kann zumindest der freie Wassergehalt der Probe im Zuge einer Trocknung ermittelt werden.

Modellvorstellung

Aus den Erkenntnissen dieser Arbeit lässt sich das in Abbildung 69 dargestellte Modell für die orts aufgelöste Quantifizierung von Chlorid in Beton ableiten. Unter Berücksichtigung, dass an Betonprobekörpern etwa 20 % der detektierten Spektren der Zementsteinmatrix zuzuordnen sind, erscheint es zur Wahrung einer statistischen Aussagekraft sinnvoll den minimalen Durchmesser von Bohrkernen auf 50 mm zu begrenzen. Enthält der Beton, wie bspw. bei den Diffusionsprobekörpern dieser Arbeit, eine Sieblinie mit einem Größtkorn von 16,0 mm, können mit Punkt-für-Punkt Messungen und einer lateralen Auflösung innerhalb der Messlinie von 1,0 mm im Mittel noch 10 Spektren je Messlinie der Zementsteinmatrix zugeordnet werden. Sind bei dem zu untersuchenden Betonprobekörper größere Kornfraktionen enthalten, sollten nach Möglichkeit Bohrkern mit größeren Durchmessern verwendet und/oder die laterale Auflösung erhöht werden. Im Zuge dieser Arbeit hat sich allgemein eine laterale Auflösung von $0,5 \text{ mm} \times 0,5 \text{ mm}$ bewährt. Aus den Ergebnissen geht weiterhin hervor, dass das verwendete LIBS-System für die orts aufgelöste Quantifizierung von Analyten in Beton einen maximalen Laserspotdurchmesser von $\sim 190 \mu\text{m}$ nicht überschreiten sollte. Mit einem größeren Spotdurchmesser kann unter Umständen (abhängig von der Sieblinie) der Anteil von inerten Bestandteilen innerhalb der bestrahlten Fläche nicht auf maximal 40 M.-% reduziert werden.

Die Verteilung der Analyten im Betonprobekörper soll im Allgemeinen den Zustand des zu untersuchenden Bauteils im Bauwerk abbilden. Folglich sind Umlagerungsprozesse von Analyten infolge Probenahme sowie Transport und Lagerung der Bohrkern zu vermeiden. Mit

LIBS-Messungen besteht die Möglichkeit etwaige Einflüsse, die die Mantelfläche des Bohrkerns betreffen (z.B. durch das Kühlwasser bei der Bohrkernentnahme), infolge der Auswertung der Messdaten zu berücksichtigen. Allerdings ist, wie aus den Ergebnissen des Kapitels 3.4.1 deutlich wird, vor allem der Einfluss aus Karbonatisierung und der damit einhergehenden Lösung und Umlagerung zuvor gebundener Chloride, zu beachten. Der zeitliche Abstand zwischen Probennahme und LIBS-Messung ist deshalb kurz zu halten. Insbesondere die Probenvorbereitung, sprich das Schneiden bzw. Brechen des Bohrkerns, ist so zu terminieren, dass diese möglichst am Tag der Messung erfolgt. Der zu erwartende Karbonatisierungsfortschritt und die daraus resultierende Umlagerung der Ionen hängt u.a. von der relativen Luftfeuchtigkeit, der Temperatur und dem Alkalitätspuffer der Porenlösung (Ca(OH)_2 , NaOH und KOH) des Betons ab. Bei günstigen Umgebungsbedingungen (z.B. $20\text{ }^\circ\text{C}$ und 65% relative Luftfeuchte) kann die Karbonatisierungsgeschwindigkeit durchaus Werte von 5 mm/a bzw. $14\text{ }\mu\text{m/d}$ und mehr annehmen [176]. Aufgrund der lediglich oberflächennahen Analyse mit LIBS, ist zur Vermeidung von Umlagerungsprozessen infolge Karbonatisierung, der Zeitabstand zwischen Probenvorbereitung und Messung so kurz wie möglich zu halten.

Die Kalibrierung des LIBS-Systems ist an homogenisierten Pulverproben aus Zementstein mit definiertem Chloridgehalt durchzuführen. Es ist sicherzustellen, dass die Systemkomponenten und Einstellungsparameter bei der Kalibrierung und Messung der zu untersuchenden Proben identisch sind. Werden Änderungen am System oder den Einstellungen vorgenommen, oder sind durch hohe Durchsatzzahlen von Probekörpern Verunreinigungen von optischen Komponenten wahrscheinlich, ist das System zu rekalisieren. Zur Qualitätskontrolle ist es ratsam während der jeweiligen Messkampagne, regelmäßige Messungen an einer Referenzprobe vorzunehmen. Für das aufgestellte Regressionsmodell sind alle wichtigen statistischen Parameter zur Beschreibung der zur erwartenden Präzision zu ermitteln und im späteren Prüfbericht mit anzugeben. Bei Verwendung eines univariaten Regressionsmodells sind die Nachweisgrenze (LOD), die Bestimmungsgrenze (LOQ) sowie die relative und absolute Verfahrensstandardabweichung (s_{x0} , V_{x0}) wiederzugeben. Der Arbeitsbereich, indem quantitative Chloridgehalte ausgegeben werden können, ergibt sich aus LOQ und dem höchstem Chloridgehalt des verwendeten Kalibrierprobensets. Kommen multivariate Regressionsmodelle zum Einsatz muss die Präzision durch Parameter wie bspw. RMSE (**R**oot-**M**ean-**S**quare-**E**rror) für die Trainings- und Validierdatensätze angegeben werden. Die Erfassung des Arbeitsbereiches und der Präzision des Regressionsmodells erlaubt eine objektive Beurteilung, ob mit dem verwendeten Messsystem und der durchgeführten spektralen Auswertung eine hinreichend genaue Quantifizierung von Chlorid in Beton möglich ist.

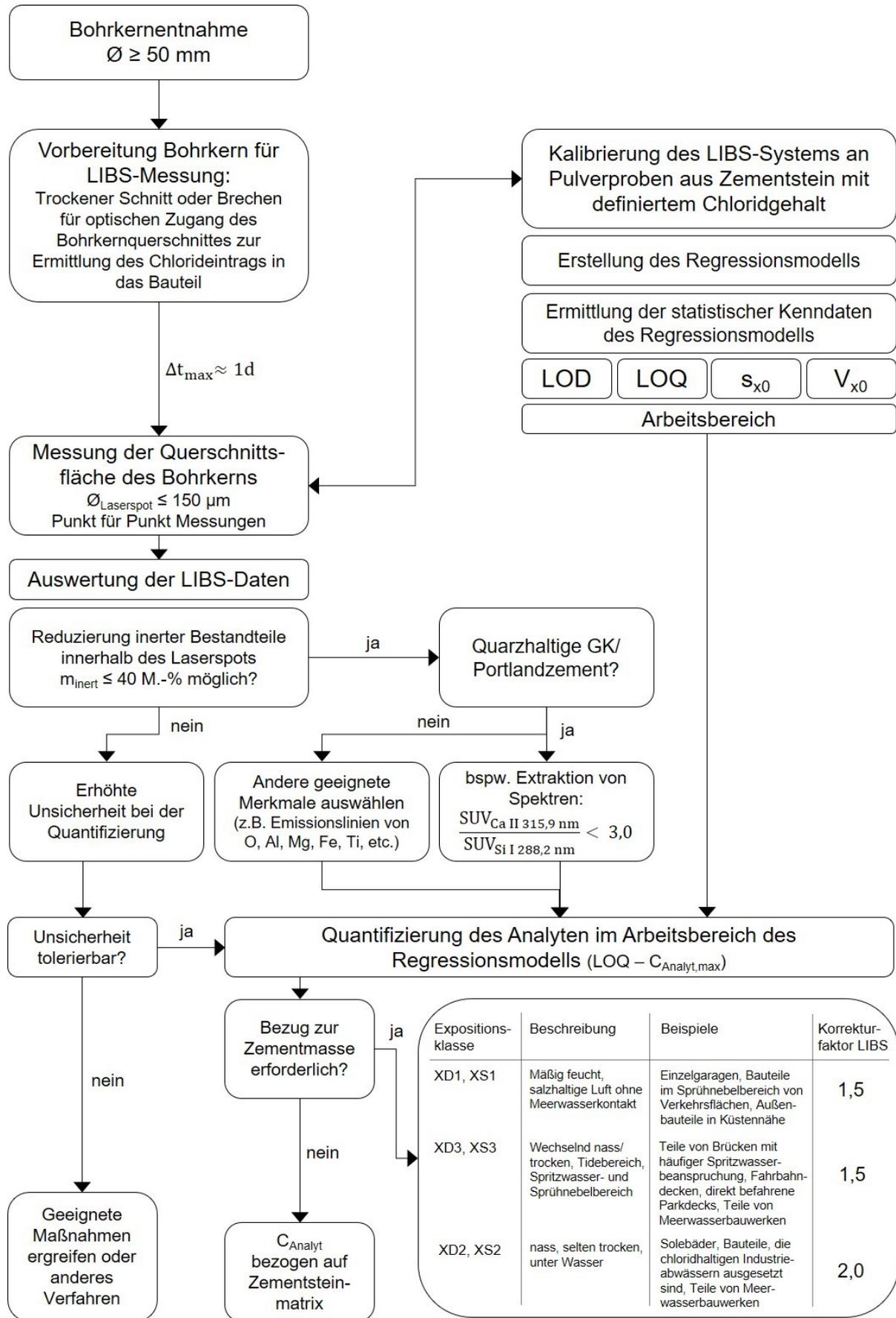


Abbildung 69: Modell zur orts aufgelösten Quantifizierung von Chlorid in Beton mit LIBS

Das primäre Ziel des hier vorgestellten Modells zur orts aufgelösten Quantifizierung von Chlorid in Beton ist die Reduzierung der inerten Bestandteile innerhalb des Laserspots auf Massenanteile $< 40 \text{ M.-%}$ ($d_{50\%} < 30 \mu\text{m}$). Durch die unterschiedlichen Absorptionseigenschaften von Zementstein und inerten Bestandteilen, wie bspw. Quarz oder Kalksteinmehl, ist mit dem Modell kein direkter Bezug auf die Gesamtmasse möglich. Allerdings kann, bei Einhaltung der oben genannten Bedingung, ein analytischer Bezug zur Zementsteinmatrix hergestellt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde dieser Bezug durch die Extraktion aller Messdaten, die nicht dem Zementstein zugeordnet werden konnten, erreicht. Besteht der zu untersuchende Beton aus quarzhaltiger Gesteinskörnung und Portlandzement, ist der Ausschluss der Spektren mit dem in dieser Arbeit ermittelten Ca/Si-Kriterium (Ca II 315,9 nm und Si I 288,2 nm) möglich. Die Ergebnisse an den Praxisproben aus Kapitel 3.4.3 verdeutlichen, dass der Ausschluss und die Zuordnung der Spektren auch über andere Merkmale bzw. Emissionslinien anderer Elemente durchgeführt werden kann. Bei abweichenden Betonzusammensetzungen sind die Merkmale momentan noch individuell auszuwählen. Die objektive Zuordnung der Spektren über Cluster-Algorithmen ist zwar ebenfalls möglich [167], jedoch muss deren Einfluss auf die Genauigkeit der orts aufgelösten Quantifizierung von Chlorid im Zuge eines fortschreitenden Validierungsprozesses eingehend untersucht werden.

Ist ein analytischer Bezug zur Zementmasse gefordert, ist der freie und gebundene Wasseranteil der Zementsteinmatrix mit einzubeziehen. Da die quantitativen LIBS-Werte auf die Zementsteinmatrix bezogen sind, ist eine Umrechnung der Analyseergebnisse erforderlich. Den Ausführungen des Kapitels 3.4.3.2 Rechnung tragend, kann für Bohrkerne, die lediglich eine Teilsättigung des Porensystems vorweisen, ein Korrekturfaktor von 1,5 verwendet werden. Ist eine nahezu vollständige Wassersättigung des Porenraums durch die Exposition des Bauteils zu erwarten, ist ein Korrekturfaktor von 2,0 zu verwenden. Eine Abschätzung des Sättigungsgrades der zu untersuchenden Probekörper kann über eine parallele Trocknung separater Proben (bspw. zweite Bohrkernhälfte) erfolgen.

Als kritisch zu bewerten ist der Umstand, dass auch geringe Mengen von inerten Zusatzstoffen $> 10 \text{ M.-%}$ in Kombination mit dem nicht auflösenden feinen Gesteinskörnungsanteilen dazu führen können, dass die Massenanteile von inerten Bestandteilen innerhalb des Laserspots die 40 M.-% überschreiten. Dieser Grenzfall stellt eine Limitierung des vorgestellten Modells dar. Sind inerte Bestandteile $> 40 \text{ M.-%}$ innerhalb der bestrahlten Fläche enthalten, werden die Chloridgehalte mit LIBS systematisch unterschätzt. Ein Konzept zur Berücksichtigung dieses

Grenzfälle konnten bislang nicht entwickelt werden und sind in fortgeführten Forschungsarbeiten anzustreben. Als Indikator für erhöhte Mengenanteile von Kalksteinmehl können bspw. Emissionslinien von Kohlenstoff verwendet werden.

Weitere Erkenntnisse und zukünftige Themenschwerpunkte

Neben den oben aufgeführten Punkten können aus den Versuchen und Messkampagnen eine Reihe weiterer Erkenntnisse für die Anwendung von LIBS im Bauwesen festgehalten werden.

- Für eine detailliertere Erfassung des Korrosionsrisikos kann mit Hilfe des Kohlenstoffeintrags indirekt auf die Karbonatisierungstiefe geschlossen werden. Um mögliche Einflüsse aus anderen Emissionslinien zu vermeiden, ist die Kohlenstofflinie C I 909,5 nm gegenüber den anderen, in den detektierten Wellenbereichen vorkommenden Emissionslinien von Kohlenstoff vorzuziehen. Zur Bestimmung der Karbonatisierungstiefe sind qualitative Datensätze ausreichend, wobei die Emissionslinie C I 909,5 nm beim verwendeten LIBS-System simultan zur Chloridbestimmung erfolgt.
- Aufgrund der Verwendung von NaCl für die Einstellung der Chloridgehalte an einer Vielzahl von Proben konnten parallel zur Validierung der Chloridbestimmung, erste Validierungsschritte für die Quantifizierung von Natrium eingeleitet werden. Die Kalibrierung des Messsystems sowie die Validierung der Natriumbestimmung erfolgte über den Vergleich mit berechneten Analytgehalten. Die Ergebnisse sind aus Gründen der Übersicht gesondert in der Anlage A zusammengefasst. Die Kalibrierung des LIBS-Systems mit der Emissionslinie Na I 818,3 nm führt unter Verwendung der NaCl-Kalibrierproben zu einer Nachweisgrenze von 0,027 M.-%. Auf Basis von Pulverproben aus Zementstein konnte im betrachteten Konzentrationsbereich von 0,12 M.-% - 1,72 M.-% zudem eine Ergebnisunsicherheit von $\pm 0,052$ M.-% ($\pm 7,2$ %) ermittelt werden. Mit einem mittleren Fehler von $\pm 0,05$ M.-% bezogen auf die Zementsteinmatrix konnten die Ergebnisse an den Querschnittsflächen von Mörtelproben mit definierten NaCl-Gehalten (Kapitel 3.4.1.3) bestätigt werden. Analog zur Chloridbestimmung können hingegen inerte Zusatzstoffe zu einem systematischen Fehler bei der Quantifizierung von Natrium führen. Die Beimischung von 30 M.-% Kalksteinmehl zeigt eine deutliche Überschätzung des Natriumgehaltes.
- Neben NaCl wurden ebenso LiCl und KCl bei der Herstellung der Pulverproben aus Zementstein verwendet. Durch die Auswertung der Emissionslinien Li I 812,6 nm und

K I 769,9 nm konnten für Lithium und Kalium ebenfalls Kalibrierungen erstellt werden (vgl. Anhang A). Eine Validierung der beiden Regressionsmodelle steht allerdings noch aus und ist in zukünftigen Forschungsarbeiten anzustreben.

- Für die Ermittlung des Chlorideintrags muss für LIBS ein optischer Zugang orthogonal zur beanspruchten Probenoberfläche hergestellt werden. In dieser Arbeit wurde dies über einen Schnitt der Proben, ohne Verwendung von Kühlflüssigkeiten für die Säge (bspw. Wasser, Petroleum oder Schneidöl), realisiert. Die Messergebnisse der Chlorid- und Natriumquantifizierung zeigen, dass dieses Vorgehen keinen nennenswerten Effekt auf die Quantifizierung mit LIBS hat. Die Messergebnisse an frisch hergestellten Bruchflächen der Diffusionsprobekörper wiesen hingegen eine geringe systematische Abweichung gegenüber den an den Schnittflächen aufgenommenen Datensätzen (und der Ergebnisse der potentiometrischen Titration) auf. Die Gründe für diesen Effekt können vielfältig sein. Zum einen erfolgt die Messung an der zementsteinreichen Bruchfläche, die vornehmlich entlang der Grenzfläche Gesteinskörnung/ Zementsteinmatrix verläuft. Die differente Porosität der Grenzflächen und der Zementsteinmatrix könnten einen Einfluss auf den Chlorideintrag ausüben und entsprechend zu abweichenden Messergebnissen führen. Zum anderen erfolgt die Heliumspülung des Plasmas über eine ca. 45° Anordnung der Prozessgasdüse. Durch die notwendige Nachführung des Messkopfes zur gleichbleibenden Fokussierung des Laserpulses an Bruchflächen kann es lokal zu einer nicht ausreichenden Heliumspülung des Plasmas kommen. Zur Klärung der Fragestellung und der maßgebenden Einflüsse bei Messungen an Bruchflächen sind bereits weitergehende Untersuchungen eingeleitet worden.
- In einem ersten Versuch konnte die Zusammensetzung der Mörtelproben (Volumen- und Massenanteile von Zementstein und Gesteinskörnung) auf Grundlage der zugewiesenen Messdaten ermittelt werden (vgl. Kapitel 3.4.1.2). Weiterführende Untersuchungen zu dieser Thematik an den Diffusionsprobekörpern aus Kapitel 3.4.2.2 zeigten aber, dass der gewählte Ansatz von der verwendeten lateralen Auflösung, der in der Probe vorliegenden Sieblinie der Gesteinskörnung sowie von der Herstellung des optischen Zugangs für die LIBS-Messung (Brechen oder Schneiden des Probekörpers) abhängig ist. Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse an den Mörtelproben ist eine Fortführung der Untersuchungen wünschenswert.

Mit den in dieser Arbeit hergestellten Kalibrierproben, des vorgestellten Modells zur Messung von Mörtel- und Betonprobekörpern sowie Auswertung der gemessenen LIBS-Datensätze kann bereits zum jetzigen Zeitpunkt, an Praxisproben der zementsteinbezogene Chlorideintrag mit einer ausreichenden Genauigkeit quantifiziert werden. Insbesondere die hohe Anzahl der orts aufgelösten Messwerte, die vergleichsweise kurze Messzeit sowie simultane Erfassung mehrerer Elemente mit einer Messung stellt einen erheblichen Mehrwert gegenüber konventionellen Analyseverfahren dar. Um die vollständige Leistungsfähigkeit des Verfahrens entfalten zu können, sollte in naher Zukunft die Quantifizierung aller für die Betonanalytik relevanter Elemente angestrebt werden. Ein erster Ansatz für die Multielementkalibrierung an einem einzigen Kalibrierprobensatz kann dem Anhang B entnommen werden. Auf Basis der Pulverproben, die zur Verdünnung des Zementsteinpulvers Quarzmehl $d_{50\%} = 2 \mu\text{m}$ enthalten (vgl. Kapitel 3.3.2.2), konnten lineare Regressionsmodelle für Si, Al, Fe, Ti, Ca, Mg, S, Na und Cl erstellt werden. Liegt bei den verwendeten Proben ein dem Zementstein vergleichbarer Ablations- und Ionisierungsgrad vor, spricht eine stöchiometrische Ablation des Probenmaterials, ist es mit hoher Wahrscheinlichkeit möglich, mit diesem Probensatz die genannten Elemente direkt an Querschnittsflächen von Mörtel und Beton zu quantifizieren. Zur Erfassung der zu erwartenden Messunsicherheiten ist eine Validierung der Regressionsmodelle notwendig. Weitere mögliche Einflussfaktoren auf die Quantifizierung, wie Wassergehalt oder inerte Bestandteile des Zementes, sollten zur Vermeidung von Fehlanalysen in zukünftigen Forschungsarbeiten tiefergehend untersucht werden. Zudem sollte die Validierung auf Instandsetzungsmörtel und Geopolymersysteme ausgeweitet werden. LIBS ist als spektroskopisches Verfahren mit der simultanen Erfassung von mehreren Elementen zudem prädestiniert für die Klassifizierung von Zement- und Gesteinskörnungsarten bzw. Mineralien. Es ist denkbar, dass auf Grundlage der LIBS-Datensätze die Betonbestandteile über Methoden der Chemometrie bzw. Machine Learning Algorithmen klassifiziert werden können und somit wesentliche Parameter der Betonzusammensetzung erfasst werden könnten.

5 Literatur

- [1] H. S. Müller, M. Vogel, and T. Neumann, "Quantifizierung der Lebensdauer von Betonbrücken," in "Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen: Brücken- und Ingenieurbau," Institut für Massivbau und Baustofftechnologie - Universität Karlsruhe 2011, vol. B 81.
- [2] M. Raupach and J. Orłowski, *Erhaltung von Bauwerken - Baustoffe und ihre Eigenschaften*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner, Fachverlagsgruppe Springer Science+Business Media, 2008, p. 454.
- [3] H. Wiggenhauser, D. Schaurich, and G. Wilsch, "LIBS for non-destructive testing of element distributions on surfaces," *NDT&E International*, vol. 31, no. 4, pp. 307-313, 1998.
- [4] G. Wilsch, F. Weritz, D. Schaurich, and H. Wiggenhauser, "Determination of chloride content in concrete structures with laser-induced breakdown spectroscopy," *Construction and Building Materials*, vol. 19, no. 10, pp. 724-730, 2005.
- [5] F. Weritz, S. Ryahi, D. Schaurich, A. Taffe, and G. Wilsch, "Quantitative determination of sulfur content in concrete with laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 60, no. 7-8, pp. 1121-1131, 2005.
- [6] T. H.F.W., *Cement Chemistry*, 2 ed. London: Thomas Telford Services Ltd., 1997, p. 459.
- [7] E. Koelliker, "Die Karbonatisierung von Stahlbeton - ein Überblick," *Beton- und Stahlbetonbau*, vol. 85, no. 6, pp. 148-153, 1990.
- [8] F. Hunkeler, "Corrosion in reinforced concrete: processes and mechanisms," in *Corrosion in reinforced concrete structures*, H. Böhni, Ed. Woodhead Publishing Limited: Cambridge England, 2005, pp. 1-45.
- [9] H. Kaesche, *Die Korrosion der Metalle*. 2011.
- [10] M. Pourbaix, "Anwendung der Elektrochemie auf Korrosionsuntersuchungen," *Werkstoffe und Korrosion*, vol. 5, no. 11, pp. 433-440, 1954.
- [11] M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. National Association of Corrosion Engineers, 1974.
- [12] T. Eichler, "Zu den sekundären Schutzmechanismen beim kathodischen Korrosionsschutz von Stahl in alkalischen Medien," Dissertation, Fakultät für Bauingenieurwesen, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2012.
- [13] M. Raupach, G. Weizhong, and J. Wei-Liang, "Korrosionsprodukte und deren Volumenfaktor bei der Korrosion von Stahl in Beton," *Beton- und Stahlbetonbau*, vol. 105, no. 9, pp. 572-578, 2010.
- [14] *DIN EN 14630 Produkte für den Schutz und die Instandsetzung von Betontragwerken: Prüfverfahren - Bestimmung der Karbonatisierungstiefe im Festbeton mit der Phelndolphthalein-Prüfung*, 2007.
- [15] K. Reichling *et al.*, "Local detailed inspection methods regarding reinforcement corrosion of concrete structures," *Materials and Corrosion*, vol. 64, no. 2, pp. 128-134, 2013.
- [16] J. Mietz, "Electrochemical realkalisation for rehabilitation of reinforced concrete structures," *Materials and Corrosion/Werkstoffe und Korrosion*, vol. 46, no. 9, pp. 527-533, 1995.
- [17] U. Angst, B. Elsener, C. K. Larsen, and Ø. Vennesland, "Critical chloride content in reinforced concrete — A review," *Cement and Concrete Research*, vol. 39, no. 12, pp. 1122-1138, 2009.

- [18] D. A. Hausmann, "Steel corrosion in concrete," *Materials Protection*, vol. 6, no. 11, pp. 19-23, 1967.
- [19] V. K. Gouda, "Corrosion and Corrosion Inhibition of Reinforcing Steel: I. Immersed in alkaline solutions," *British Corrosion Journal*, vol. 5, pp. 198-203, 1970.
- [20] W. Breit, "Kritischer Chloridgehalt - Untersuchungen an Stahl in chloridhaltigen alkalischen Lösungen," *Materials and Corrosion*, vol. 49, no. 8, pp. 539-550, 1998.
- [21] W. Breit, "Kritischer korrosionsauslösender Chloridgehalt - Sachstand und neuere Untersuchungen," *Betontechnische Berichte, Concrete Technology Reports*, pp. 145-167, 2001.
- [22] G. K. Glass and N. R. Buenfeld, "The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete," *Corrosion Science*, vol. 39, no. 5, pp. 1001-1013, 1997.
- [23] K. Tuutti, "Corrosion of steel in concrete," Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, 1982.
- [24] U. M. Angst, B. Elsener, C. K. Larsen, and Ø. Vennesland, "Chloride induced reinforcement corrosion: Electrochemical monitoring of initiation stage and chloride threshold values," *Corrosion Science*, vol. 53, no. 4, pp. 1451-1464, 2011.
- [25] C. Alonso, C. Andrade, M. Castellote, and P. Castro, "Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar," *Cement and Concrete Research*, vol. 30, no. 7, pp. 1047-1055, 2000.
- [26] J. Harnisch and M. Raupach, "Untersuchungen zum kritischen korrosionsauslösenden Chloridgehalt unter Berücksichtigung der Kontaktzone zwischen Stahl und Beton," *Beton- und Stahlbetonbau*, vol. 106, no. 5, pp. 299-307, 2011.
- [27] W. Breit, C. Dauberschmidt, C. Gehlen, C. Sodeikat, A. Taffe, and U. Wiens, "Zum Ansatz eines kritischen Chloridgehaltes bei Stahlbetonbauwerken," *Beton- und Stahlbetonbau*, vol. 106, no. 5, pp. 290-298, 2011.
- [28] *DIN EN 206 Beton - Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität*, 2014.
- [29] W. Richartz, "Die Bindung von Chlorid bei der Zementerhärtung," *Zement, Kalk, Gips*, vol. 22, no. 10, pp. 447-456, 1969.
- [30] M. J. Setzer, "Frostschaden Grundlagen und Prüfung," *Beton- und Stahlbetonbau*, vol. 97, no. 7, pp. 350-359, 2002.
- [31] G. Kapteina, "Modell zur Beschreibung des Eindringens von Chlorid in Beton von Verkehrsbauwerken," Lehrstuhl für Baustoffkunde und Werkstoffprüfung, Technische Universität München, München, 2011.
- [32] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2 ed. Oxford University Press, Ely House, London, 1975, p. 421.
- [33] *Instandhaltungs-Richtlinie DAfStb: GELBDRUCK - Instandhaltung von Betonbauteilen*, 2016.
- [34] F. P. Glasser, J. Marchand, and E. Samson, "Durability of concrete — Degradation phenomena involving detrimental chemical reactions," *Cement and Concrete Research*, vol. 38, no. 2, pp. 226-246, 2008.
- [35] V. Q. Tran, A. Soive, and V. Baroghel-Bouny, "Modélisation of chloride reactive transport in concrete including thermodynamic equilibrium, kinetic control and surface complexation," *Cement and Concrete Research*, vol. 110, pp. 70-85, 2018.
- [36] L. Tang, "Chloride Transport in Concrete," Department of Building Materials, Chalmers University of Technology, Göteborg, 1996.
- [37] *DAfStb Heft 401: Anleitung zur Bestimmung des Chloridgehaltes von Beton*, 1989.
- [38] C. Gehlen, P. Schießl, and A. Schießl-Pecka, "Hintergrundinformationen zum Positionspapier des DAfStb zur Umsetzung des Konzepts von leistungsbezogenen Entwurfsverfahren unter Berücksichtigung von DIN EN 206-1, Anhang J, für dauerhaftigkeitsrelevante Problemstellungen," *Beton- und Stahlbetonbau*, vol. 103, no. 12, pp. 840-851, 2008.

- [39] M. Kosalla and M. Raupach, "Diagnosis of concrete structures: the influence of sampling parameters on the accuracy of chloride profiles," *Materials and Structures*, vol. 51, no. 3, 2018.
- [40] J. Stark and B. Wicht, *Dauerhaftigkeit von Beton*, 2 ed. Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg, 2013, p. 488.
- [41] K. Wu, H. Shi, L. Xu, G. Ye, and G. De Schutter, "Microstructural characterization of ITZ in blended cement concretes and its relation to transport properties," *Cement and Concrete Research*, vol. 79, pp. 243-256, 2016.
- [42] C. Gehlen and C. Sodeikat, "Gerissener Stahlbeton: Wie korrosionsgefährdet ist die Bewehrung?," *Materials and Corrosion*, vol. 54, no. 6, pp. 424-429, 2003.
- [43] S. Keßler, F. Hiemer, and C. Gehlen, "Einfluss einer Betonbeschichtung auf die Mechanismen der Bewehrungskorrosion in gerissenem Stahlbeton," *Beton- und Stahlbetonbau*, vol. 112, no. 4, pp. 198-206, 2017.
- [44] K. Schöppel, "Aussagekraft von Chloridwerten aus Betonbauwerken hinsichtlich der Korrosionsgefährdung," *Beton- und Stahlbetonbau*, vol. 105, no. 11, pp. 703-713, 2010.
- [45] B. Šavija, E. Schlangen, J. Pacheco, S. Millar, T. Eichler, and G. Wilsch, "Chloride ingress in cracked concrete: a laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) study," *Journal of Advanced Concrete Technology*, vol. 12, no. 10, pp. 425-442, 2014.
- [46] P. Marcus, V. Maurice, and H. H. Strehblow, "Localized corrosion (pitting): A model of passivity breakdown including the role of the oxide layer nanostructure," *Corrosion Science*, vol. 50, no. 9, pp. 2698-2704, 2008.
- [47] M. Beck *et al.*, "Deterioration model and input parameters for reinforcement corrosion," *Structural Concrete*, vol. 13, no. 3, pp. 145-155, 2012.
- [48] J. Warkus and M. Raupach, "Modelling of reinforcement corrosion - geometrical effects on macrocell corrosion," *Materials and Corrosion*, vol. 61, no. 6, pp. 494-504, 2009.
- [49] M. Stefanoni, U. Angst, and B. Elsener, "Local electrochemistry of reinforcement steel – Distribution of open circuit and pitting potentials on steels with different surface condition," *Corrosion Science*, vol. 98, pp. 610-618, 2015.
- [50] T. U. Mohammed and H. Hamada, "Corrosion of Steel Bars in Concrete with Various Steel Surface Conditions," *ACI Materials Journal*, vol. 103, no. 4, pp. 233-242, 2006.
- [51] H. S. Klapper, A. Heyn, A. Burkert, and J. Goellner, "The effect of passive layer stability on electrochemical noise signals arising from pitting corrosion of stainless steels," *Materials and Corrosion*, vol. 64, no. 8, pp. 671-674, 2013.
- [52] G. M. Friedel, "Sur un chloro-aluminate de calcium hydraté se maclant par compression," in *Bulletin de la Société française de minéralogie - Société française de minéralogie et de cristallographie*, 1897, pp. 122-136.
- [53] H.-J. Kuzel, "Röntgenuntersuchungen im System $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$," *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, vol. 13, pp. 193-200, 1966.
- [54] C. Arya and J. B. Newman, "An assessment of four methods of determining free chloride content of concrete," *Materials and Structures/ Matériaux et Constructions*, no. 5, pp. 319-330, 1990.
- [55] C. Arya, N. R. Buenfeld, and J. B. Newman, "Factors influencing chloride binding in concrete," *Cement and Concrete Research*, vol. 20, no. 2, pp. 291-300, 1990.
- [56] C. L. Page and Ø. Vennesland, "Pore solution composition and chloride binding capacity of silica fume pastes," *Matériaux et Constructions*, vol. 16, no. 91, pp. 19-25, 1983.

- [57] V. S. Ramachandran, R. C. Seeley, and G. M. Polomark, "Free and combined chloride in hydrating cement and cement components," *Matériaux et Constructions*, vol. 17, no. 100, pp. 285-289, 1984.
- [58] J. Tritthart, "Chloride binding in cement I. Investigations to determine the composition of porewater in hardened cement," *Cement and Concrete Research*, vol. 19, no. 4, pp. 586-594, 1989.
- [59] J. Tritthart, "Chloride binding in cement II. The influence of the hydroxide concentration in the pore solution of hardened cement paste on chloride binding," *Cement and Concrete Research*, vol. 19, no. 5, pp. 683-691, 1989.
- [60] Q. Yuan, C. Shi, G. De Schutter, K. Audenaert, and D. Deng, "Chloride binding of cement-based materials subjected to external chloride environment – A review," *Construction and Building Materials*, vol. 23, no. 1, pp. 1-13, 2009.
- [61] J. Tritthart, "Pore solution of concrete: The equilibrium of bound and free chloride," *Materials and Corrosion*, vol. 60, no. 8, pp. 579-585, 2009.
- [62] A. K. Suryavanashi and R. N. Swamy, "Stability of Friedel's salt in carbonated concrete structural elements," *Cement and Concrete Research*, vol. 26, no. 5, pp. 729-741, 1996.
- [63] J. Liu *et al.*, "Understanding the interacted mechanism between carbonation and chloride aerosol attack in ordinary Portland cement concrete," *Cement and Concrete Research*, vol. 95, pp. 217-225, 2017.
- [64] Y. Wang, S. Nanukuttan, Y. Bai, and P. A. M. Basheer, "Influence of combined carbonation and chloride ingress regimes on rate of ingress and redistribution of chlorides in concretes," *Construction and Building Materials*, vol. 140, pp. 173-183, 2017.
- [65] H. Chang, "Chloride binding capacity of pastes influenced by carbonation under three conditions," *Cement and Concrete Composites*, vol. 84, pp. 1-9, 2017.
- [66] B. B. Hope, J. A. Page, and J. S. Poland, "The Determination of the chloride content of concrete," *Cement and Concrete Research*, vol. 15, no. 5, pp. 863-870, 1985.
- [67] C. Arya, N. R. Buenfeld, and J. B. Newman, "Assessment of simple methods of determining the free chloride ion content of cement paste," *Cement and Concrete Research*, vol. 17, no. 6, pp. 907-918, 1987.
- [68] *DIN EN 14629 Produkte und Systeme für den Schutz und die Instandsetzung von Betontragwerken - Prüfverfahren - Bestimmung des Chloridgehaltes in Festbeton*, 2007.
- [69] W. Richartz, "Ausschalten von Fehlerquellen bei der Röntgenfluoreszenzanalyse," *Zement, Kalk, Gips*, no. 2, pp. 72-78, 1971.
- [70] *DIN EN 196-2 Prüfverfahren für Zement, Teil 2: Chemische Analyse von Zement*, 2013.
- [71] H. Hilbig, R. Beddoe, L. Urbonas, and D. Heinz, "Eindringen von NaCl in Beton und Auslaugung von umweltrelevanten Stoffen," in *Wissenschaftlicher Kurzbericht Nr. 34*, ed. München: cbm - Centrum für Baustoffe und Materialprüfung, 2012, pp. 1-2.
- [72] N. Silva, L. Tang, and S. Rauch, "Application of LA-ICP-MS for meso-scale chloride profiling in concrete," *Materials and Structures*, vol. 46, no. 8, pp. 1369-1381, 2012.
- [73] M. Bonta, A. Eitzenberger, S. Burtscher, and A. Limbeck, "Quantification of chloride in concrete samples using LA-ICP-MS," *Cement and Concrete Research*, vol. 86, pp. 78-84, 2016.
- [74] A. Dehghan, K. Peterson, G. Riehm, and L. Herzog Bromerchenkel, "Application of X-ray microfluorescence for the determination of chloride diffusion coefficients in concrete chloride penetration experiments," *Construction and Building Materials*, vol. 148, pp. 85-95, 2017.

- [75] P. Bran-Anleu, F. Caruso, T. Wangler, E. Pomjakushina, and R. J. Flatt, "Standard and sample preparation for the micro XRF quantification of chlorides in hardened cement pastes," *Microchemical Journal*, vol. 141, pp. 382-387, 2018.
- [76] D. Mori, K. Yamada, Y. Hosokawa, and M. Yamamoto, "Applications of Electron Probe Microanalyzer for Measurement of Cl Concentration Profile in Concrete," *Journal of Advanced Concrete Technology*, vol. 4, no. 3, pp. 369-383, 2006.
- [77] *ASTM C 1152/ C1152M - 04 Standard Test Method for Acid-Soluble Chloride in Mortar and Concrete*, 2006.
- [78] *ASTM C 1218/ C 1218M-99 Standard Test Method for Water-Soluble Chloride in Mortar and Concrete*, 1999.
- [79] H. A. Berman, "Determination of chloride in hardened Portland cement paste, mortar and concrete," *Journal of Materials*, vol. 7, no. 3, pp. 330-335, 1972.
- [80] H. W. Dorner, H. Dietlmeier, and R. Letsch, "Schnelle Bestimmung des Chloridgehaltes von Beton durch Direktpotentiometrie," *TIZ-Fachberichte*, vol. 111, no. 5, pp. 329-331, 1987.
- [81] H. W. Dorner, A. Atzinger, and H. J. Klein, "Photometrische Schnellbestimmung des Chloridgehaltes von Beton am Bauwerk," *TIZ-Fachberichte*, vol. 112, no. 2, pp. 133-136, 1988.
- [82] 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, no. 4, pp. 579-590, 1990.
- [83] C. Boschmann Käthler, U. M. Angst, M. Wagner, and B. Elsener, "Image analysis for determination of cement content in concrete to improve accuracy of chloride analyses," *Cement and Concrete Research*, vol. 99, pp. 1-7, 2017.
- [84] H. W. Dorner, "Ringanalyse zur quantitativen und halbquantitativen Bestimmung des Chloridgehaltes in Beton," Forschungsauftrag des Bundesministers für Verkehr, FA-Nr. 15.134 R 84 H., Lehrstuhl für Baustoffkunde und Werkstoffprüfung der TU München 1986.
- [85] F. Hunkeler, H. Ungricht, and F. Deillon, "Untersuchungen zur Chloridbestimmung im Beton und Durchführung eines 2-stufigen Ringversuchs," Forschungsauftrag Nr. 88/97 auf Antrag der Arbeitsgruppe Brückenforschung, Wildeg 2000.
- [86] B. Elsener, "Unterlagen der SIA-Kommission 291, Methoden der Chloridbestimmung," Schweiz 1987.
- [87] B. Martin, "Kurzbericht über den kleinen Ringversuch Chloridanalysen," Büro für Nationalstrassen des Kantons Solothurn 1994.
- [88] M. Castellote and C. Andrade, "Round-Robin test on chloride analysis in concrete - Part I: Analysis of total chloride content," *Materials and Structures/ Matériaux et Constructions*, vol. 34, no. 9, pp. 532-556, 2001.
- [89] G. E. Nustad, "Experience on Accuracy of Chloride and Sodium Analysis of Hardened Concrete," presented at the EUROCORR'97, Trondheim, Norway, 1997.
- [90] J. Gulikers, R. B. Polder, and J. de Vries, "Evaluatierapport van onderzoek naar laboratoriummethoden voor de bepaling van het chloridegehalte in verhard cementbeton," Bouwdienst Rijkswaterstaat, afdeling Bouwspuurwerk - BSW rapportnr. 95-20, Utrecht 1995.
- [91] J. Gulikers, "Reliability of chloride analysis in determining the corrosivity of concrete," in *Recent Advances in Bridge Engineering - Evaluation, management and repair*, Barcelona, 1996: CIMNE, International Centre for Numerical Methods in Engineering.
- [92] H. Schloemer, "Über den Einsatz der RFA in der Zementchemie," *Zement, Kalk, Gips*, no. 11, pp. 522-530, 1960.

- [93] W. Lukas and G. Hartl, "Die Bestimmung von Chlorid im Beton mit Röntgenfluoreszenzanalyse und ihre Genauigkeit," *Zement und Beton*, vol. 26, no. 4, pp. 180-185, 1981.
- [94] R. W. Gould and J. T. Healy, "X-Ray Spectrometric Analysis of Chlorine in Concrete," *X-Ray Spectrometry*, vol. 3, pp. 170-171, 1974.
- [95] H. Stanjek and H. W. Dorner, "Röntgenfluoreszenzanalytische Bestimmung des Chloridgehaltes von Beton - Eignung verschiedener Präparationsverfahren, Teil II," *TIZ-Fachberichte*, vol. 111, no. 3, pp. 159-162, 1987.
- [96] M. Khanzadeh Moradillo *et al.*, "Using micro X-ray fluorescence to image chloride profiles in concrete," *Cement and Concrete Research*, vol. 92, pp. 128-141, 2017.
- [97] A. Bogaerts, Z. Chen, R. Gijbels, and A. Vertes, "Laser ablation for analytical sampling: what can we learn from modeling?," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 58, no. 11, pp. 1867-1893, 2003.
- [98] D. A. Cremers and L. J. Radziemski, *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, 2 ed. The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, PO19 8SQ, United Kingdom: John Wiley & Sons, Ltd., 2013.
- [99] S. Musazzi and U. Perini, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy - Theory and Applications* (Springer Series in Optical Sciences). Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2014.
- [100] J. P. Singh and S. N. Thakur, J. P. Singh and S. N. Thakur, Eds. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Amsterdam, Oxford: Elsevier Science, 2007, p. 454.
- [101] R. Noll, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy - Fundamentals and Applications*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2012.
- [102] K. Kuhn, J. A. Meima, D. Rammlair, and C. Ohlendorf, "Chemical mapping of mine waste drill cores with laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) for mineral resource exploration," *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 161, pp. 72-84, 2016.
- [103] H. Xia and M. C. Bakker, "Reliable classification of moving waste materials with LIBS in concrete recycling," *Talanta*, vol. 120, pp. 239-47, Mar 2014.
- [104] P. Pořízka *et al.*, "Application of laser-induced breakdown spectroscopy to the analysis of algal biomass for industrial biotechnology," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 74-75, pp. 169-176, 2012.
- [105] A. Kiros, V. Lazic, G. E. Gigante, and A. V. Gholap, "Analysis of rock samples collected from rock hewn churches of Lalibela, Ethiopia using laser-induced breakdown spectroscopy," *Journal of Archaeological Science*, vol. 40, no. 5, pp. 2570-2578, 2013.
- [106] B. Sallé *et al.*, "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Mars surface analysis: capabilities at stand-off distances and detection of chlorine and sulfur elements," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 59, no. 9, pp. 1413-1422, 2004.
- [107] W. Rapin *et al.*, "Quantification of water content by laser induced breakdown spectroscopy on Mars," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 130, pp. 82-100, 2017.
- [108] S. Eto, J. Tani, K. Shirai, and T. Fujii, "Measurement of concentration of chlorine attached to a stainless-steel canister material using laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 87, pp. 74-80, 2013.
- [109] M. Müller, "Neue Wege zur Quantifizierung mit der laserinduzierten Plasmaspektroskopie (LIBS)," Mathematisch-Naturwissenschaften Fakultät I - Humboldt-Universität zu Berlin, BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, 2010.

- [110] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. Alvensleben, and A. Tünnermann, "Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids," *Applied Physics A Materials Science & Processing*, vol. 63, no. 2, pp. 109-115, 1996.
- [111] R. E. Russo, X. Mao, and S. S. Mao, "Peer Reviewed: The Physics of Laser Ablation in Microchemical Analysis," *Analytical Chemistry*, vol. 74, no. 3, pp. 70 A-77 A, 2002.
- [112] D. W. Hahn and N. Omenetto, "Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part I: review of basic diagnostics and plasma-particle interactions: still-challenging issues within the analytical plasma community," *Appl Spectrosc*, vol. 64, no. 12, pp. 335-66, Dec 2010.
- [113] A. Kramida, K. Olsen, Y. Ralchenko, and N. A. Team. NIST Spectra Database (version 5.6) [Online].
- [114] I. B. Gornushkin, T. Völker, and A. Y. Kazakov, "Extension and investigation by numerical simulations of algorithm for calibration-free laser induced breakdown spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 147, pp. 149-163, 2018.
- [115] D. W. Hahn and N. Omenetto, "Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields," *Appl Spectrosc*, vol. 66, no. 4, pp. 347-419, Apr 2012.
- [116] A. V. Pakhomov, W. Nichols, and J. Borysow, "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Detection of Lead in Concrete," *Applied Spectroscopy*, vol. 50, no. 7, pp. 880-884, 1996.
- [117] G. Wilsch and F. Weritz, "Anwendung der Laser-induzierten Breakdown Spektroskopie (LIBS) im Bauwesen," in *Bauphysik-Kalender 2004: Schwerpunkt: Zerstörungsfreie Prüfung*, vol. 1, E. Cziesielski, Ed.: Ernst & Sohn, 2004, pp. 386-392.
- [118] A. Taffe, G. Wilsch, D. Schaurich, and F. Weritz, "Einsatz der Laser-Induzierten Breakdown Spektroskopie (LIBS) im Bauwesen – Teil 1," *Beton- und Stahlbetonbau*, vol. 99, no. 8, pp. 693-694, 2004.
- [119] F. Weritz, D. Schaurich, A. Taffe, and G. Wilsch, "Effect of heterogeneity on the quantitative determination of trace elements in concrete," *Anal Bioanal Chem*, vol. 385, no. 2, pp. 248-55, May 2006.
- [120] A. Taffe, M. Pohl, W. Roeser, and B. Schwamborn, "Betonkorrosion durch Schwefelsäure an Abwasserbauwerken. Innovative Schadensdiagnose," *Beton- und Stahlbetonbau*, vol. 102, no. 10, pp. 691-698, 2007.
- [121] F. Weritz and G. Wilsch, "Einsatz der Laser-induzierten Breakdown Spektroskopie (LIBS) zur Bestimmung des Chloridgehaltes in Beton," in *Bauphysik-Kalender 2004: Schwerpunkt: Zerstörungsfreie Prüfung*, vol. 1, E. Cziesielski, Ed.: Ernst & Sohn, 2004, pp. 393-397.
- [122] F. Weritz, D. Schaurich, and G. Wilsch, "Detector comparison for sulfur and chlorine detection with laser induced breakdown spectroscopy in the near-infrared-region," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 62, no. 12, pp. 1504-1511, 2007.
- [123] A. Taffe, G. Wilsch, D. Schaurich, and F. Weritz, "Einsatz der Laser-Induzierten Breakdown Spektroskopie (LIBS) im Bauwesen - Teil 2," *Beton- und Stahlbetonbau*, vol. 99, no. 9, pp. 761-762, 2004.
- [124] T. Eichler, B. Isecke, G. Wilsch, S. Goldschmidt, and M. Bruns, "Investigations on the chloride migration in consequence of cathodic polarisation," *Materials and Corrosion*, vol. 61, no. 6, pp. 512-517, 2010.

- [125] K. Kagawa, N. Idris, M. Wada, K. H. Kurniawan, K. Tsuyuki, and S. Miura, "Carbon Analysis for Inspecting Carbonation in Concrete Using a TEA CO₂ Laser-Induced Plasma," *Applied Spectroscopy*, vol. 58, no. 8, pp. 887-896, 2004.
- [126] T. Stumpf, J. Tits, C. Walther, E. Wieland, and T. Fanghanel, "Uptake of trivalent actinides (curium(III)) by hardened cement paste: a time-resolved laser fluorescence spectroscopy study," *J Colloid Interface Sci*, vol. 276, no. 1, pp. 118-24, Aug 1 2004.
- [127] A. Mansoori, B. Roshanzadeh, M. Khalaji, and S. H. Tavassoli, "Quantitative analysis of cement powder by laser induced breakdown spectroscopy," *Optics and Lasers in Engineering*, vol. 49, no. 3, pp. 318-323, 2011.
- [128] W. Dridi and J.-L. Lacour, "Experimental investigation of solute transport in unsaturated cement pastes," *Cement and Concrete Research*, vol. 63, pp. 46-53, 2014.
- [129] A. Molkenthin, "Laser-induzierte Breakdown Spektroskopie (LIBS) zur hochauflösenden Analyse der Ionenverteilung in zementgebundenen Feststoffen," fachbereich für Ingenieurwissenschaften - Abteilung Bauwissenschaften - Universität Duisburg-Essen, BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, 2008.
- [130] C. Giebson, K. Voland, H.-M. Ludwig, and B. Meng, "Untersuchungen zur Alkali-Kieselsäure-Reaktion in vorgeschädigten Fahrbahndeckenbetonen," *Beton- und Stahlbetonbau*, vol. 110, no. 1, pp. 13-21, 2015.
- [131] R. Przondziono *et al.*, "Vorschädigungen in Beton infolge zyklischer Beanspruchungen und deren Auswirkung auf Transportprozesse im Hinblick auf eine schädigende AKR," *Beton- und Stahlbetonbau*, vol. 110, no. 1, pp. 3-12, 2015.
- [132] S. Millar, G. Wilsch, T. Eichler, C. Gottlieb, and H. Wiggenhauser, "Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) im Bauwesen - automatisierte Baustoffanalyse," *Beton- und Stahlbetonbau*, vol. 110, no. 8, pp. 501-510, 2015.
- [133] K. Voland, "Einfluss der Porosität von Beton auf den Ablauf einer schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion," F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde an der Fakultät Bauingenieurwesen, Bauhaus-Universität Weimar, Weimar, 2015.
- [134] F. Weise, S. Millar, and G. Wilsch, "Analyse des Tausalzeintrags in Fahrbahndeckenbetone mit neuartiger Prüftechnik," *Beton- und Stahlbetonbau*, vol. 113, no. 9, pp. 656-666, 2018.
- [135] V. S. Burakov, V. V. Kiris, and S. N. Raikov, "Optimization of conditions for spectral determination of chlorine content in cement-based materials," *Journal of Applied Spectroscopy*, vol. 74, no. 3, pp. 321-327, 2007.
- [136] K. Sugiyama, T. Fujii, T. Matsumura, M. Shiogama, M. Yamaguchi, and K. Nemoto, "Detection of chlorine with concentration of 0,18 kg/m³ in concrete by laser-induced breakdown spectroscopy," *Applied Optics*, vol. 49, no. 13, pp. 181-190, 2010.
- [137] C. D. Gehlen, E. Wiens, R. Noll, G. Wilsch, and K. Reichling, "Chlorine detection in cement with laser-induced breakdown spectroscopy in the infrared and ultraviolet spectral range," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 64, no. 10, pp. 1135-1140, 2009.
- [138] M. A. Gondal, M. A. Dastageer, M. Maslehuddin, A. J. Alnehmi, and O. S. B. Al-Amoudi, "Detection of chloride in reinforced concrete using a dual pulsed laser-induced breakdown spectrometer system: comparative study of the atomic transition lines of Cl I at 594.85 and 837.59 nm," *Applied Optics*, vol. 50, no. 20, pp. 3488-3496, 2011.
- [139] T. A. Labutin, A. M. Popov, S. N. Raikov, S. M. Zaytsev, N. A. Labutina, and N. B. Zorov, "Determination of Chlorine in concrete in air," *Journal of Applied Spectroscopy*, vol. 80, no. 3, pp. 315-318, 2013.
- [140] T. A. Labutin *et al.*, "Determination of chlorine, sulfur and carbon in reinforced concrete structures by double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 99, pp. 94-100, 2014.

- [141] S. Eto, T. Matsuo, T. Matsumura, T. Fujii, and M. Y. Tanaka, "Quantitative estimation of carbonation and chloride penetration in reinforced concrete by laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 101, pp. 245-253, 2014.
- [142] N. Omenetto, E. Ewusi-Annan, T. Günther, W. B. Jones, and B. W. Smith, "Research Final Report: Feasibility of atomic and molecular laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) to in situ determination of chlorine in concrete," Florida Department of Transportation, Tallahassee, BDV31-977-32, 2016.
- [143] C. Gottlieb, S. Millar, T. Günther, and G. Wilsch, "Revealing hidden spectral information of chlorine and sulfur in data of a mobile Laser-induced Breakdown Spectroscopy system using chemometrics," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 132, pp. 43-49, 2017.
- [144] *DIN 32645 Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung*, 2008.
- [145] J. Mateo, M. C. Quintero, J. M. Fernández, M. C. García, and A. Rodero, "Application of LIBS technology for determination of Cl concentrations in mortar samples," *Construction and Building Materials*, vol. 204, pp. 716-726, 2019.
- [146] W. Zhang *et al.*, "Determination of chlorine with radical emission using laser-induced breakdown spectroscopy coupled with partial least square regression," *Talanta*, vol. 198, pp. 93-96, Jun 1 2019.
- [147] T. Dietz, J. Klose, P. Kohns, and G. Ankerhold, "Quantitative determination of chlorides by molecular laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 152, pp. 59-67, 2019.
- [148] F. Weritz, A. Taffe, D. Schaurich, and G. Wilsch, "Detailed depth profiles of sulfate ingress into concrete measured with laser induced breakdown spectroscopy," *Construction and Building Materials*, vol. 23, no. 1, pp. 275-283, 2009.
- [149] C. Gottlieb, "Einfluss der Korngröße auf die quantitative Elementanalyse heterogener, mineralischer Werkstoffe mittels laserinduzierter Plasmaspektroskopie," Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften, Technische Universität Clausthal, Clausthal, 2019.
- [150] *DIN 52170-1 Bestimmung der Zusammensetzung von erhärtetem Beton*, 1980.
- [151] J. M. Davis, D. E. Newbury, P. r. Rangaraju, S. Soundrapanian, and C. Giebson, "Milli X-ray fluorescence X-ray spectrum imaging for measuring potassium ion intrusion into concrete samples," *Cement and Concrete Composites*, vol. 31, no. 3, pp. 171-175, 2009.
- [152] G. Asimellis, S. Hamilton, A. Giannoudakos, and M. Kompitsas, "Controlled inert gas environment for enhanced chlorine and fluorine detection in the visible and near-infrared by laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 60, no. 7-8, pp. 1132-1139, 2005.
- [153] D. A. Cremers and L. J. Radziemski, "Detection of chlorine and fluorine in air by laser-induced breakdown spectrometry," *Analytical Chemistry*, vol. 55, no. 8, pp. 1252-1256, 2002.
- [154] L. St-Onge, E. Kwong, M. Sabsabi, and E. B. Vadas, "Quantitative analysis of pharmaceutical products by laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 57, no. 7, pp. 1131-1140, 2002.
- [155] W. Funk, V. Dammann, and G. Donnevert, *Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie - Anwendung in der Umwelt-, Lebensmittel- und Werkstoffanalytik, Biotechnologie und Medizintechnik*, 2 ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- [156] S. Kromidas, *Handbuch Validierung in der Analytik*, 2 ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000, p. 726.

- [157] J.-M. Mermet, "Calibration in atomic spectrometry: A tutorial review dealing with quality criteria, weighting procedures and possible curvatures," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 65, no. 7, pp. 509-523, 2010.
- [158] J. El Haddad, L. Canioni, and B. Bousquet, "Good practices in LIBS analysis: Review and advices," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 101, pp. 171-182, 2014.
- [159] A. Gustavo González and M. Ángeles Herrador, "A practical guide to analytical method validation, including measurement uncertainty and accuracy profiles," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 26, no. 3, pp. 227-238, 2007.
- [160] *DIN EN 197-1 Zement - Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement*, 2011.
- [161] C. Gottlieb, T. Günther, and G. Wilsch, "Impact of grain sizes on the quantitative concrete analysis using laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 142, pp. 74-84, 2018.
- [162] T. C. Powers and T. L. Brownyards, "Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste," *Bull. 22, Res. Lab. of Portland Cement association, Skokie, IL, U.S., reprinted from J. Am. Concrete Inst. (Proc.)*, vol. 43, pp. 101-132, pp. 249-336, pp. 469-505, pp. 549-602, pp. 669-712, pp. 845-880, pp. 933-992, 1948.
- [163] H. J. H. Brouwers, "The work of Powers and Brownyard revisited: Part 1," *Cement and Concrete Research*, vol. 34, no. 9, pp. 1697-1716, 2004.
- [164] H. J. H. Brouwers, "The work of Powers and Brownyard revisited: Part 2," *Cement and Concrete Research*, vol. 35, no. 10, pp. 1922-1936, 2005.
- [165] W. Jost and K. Hauffe, *Diffusion - Methoden der Messung und Auswertung*. Darmstadt: Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, 1972, p. 339.
- [166] B. Siegert and J. Gerlach, "Chemischer Angriff auf Beton," in *Beton Kalender 2019: Parkbauten, Geotechnik und Eurocode 7*, K. Bergmeister, F. Fingerloos, and J.-D. Wörner, Eds. Berlin: Wilhelm Ernst & Sohn, Verlag für Architektur und technische Wissenschaften GmbH & Co. KG, 2019, pp. 907-940.
- [167] C. Gottlieb, S. Millar, S. Grothe, and G. Wilsch, "2D evaluation of spectral LIBS data derived from heterogeneous materials using cluster algorithm," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 134, pp. 58-68, 2017.
- [168] *DIN EN 12390-11 - Prüfung von Festbeton - Teil 11: Bestimmung des Chloridwiderstandes von Beton - Einseitig gerichtete Diffusion*, 2015.
- [169] *NORDTEST Method NT Build 443: Concrete, hardened: Accelerate chloride penetration*, 1995.
- [170] *NORDTEST Method NT Bulid 492: Concrete, mortar and cement-based repair materials: Chloride migration coefficient from non-steady-state migration experiments*, 1999.
- [171] J. B. Miller, "On the importance of using known reference materials for the calibration of analytical methods - with particular reference to chloride and sodium content in hardened concrete," *Materials and Corrosion*, vol. 60, no. 8, pp. 602-607, 2009.
- [172] U. Panne, C. Haisch, M. Clara, and R. Niessner, "Analysis of glass and glass melts during the vitrification process of fly and bottom ashes by laser-induced plasma spectroscopy. Part I: Normalization and plasma diagnostics," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 53, no. 14, pp. 1957-1968, 1998.
- [173] S. I. Gornushkin, I. B. Gornushkin, J. M. Anzano, B. W. Smith, and J. D. Winefordner, "Effective Normalization Technique for Correction of Matrix Effects in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Detection of Magnesium in Powdered Samples," *Applied Spectroscopy*, vol. 56, no. 4, pp. 433-436, 2002/04/01 2002.
- [174] T. Takahashi and B. Thornton, "Quantitative methods for compensation of matrix effects and self-absorption in Laser Induced Breakdown Spectroscopy

- signals of solids," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 138, pp. 31-42, 2017.
- [175] C. Gehlen, A. Rahimi, T. Reschke, and A. Westendarp, "Bewertung der Leistungsfähigkeit von Instandsetzungsmaterialien und der Lebensdauer von instand gesetzten Stahlbetonbauteilen unter Chlorideinwirkung," in *Beton Kalender 2015 - Bauen im Bestand, Brücken*, K. Bergmeister, F. Fingerloos, and J.-D. Wörner, Eds. Berlin: Wilhelm Ernst & Sohn, Verlag für Architektur und technische Wissenschaften GmbH & Co. KG, 2015, pp. 289-316.
- [176] B. Elsener, D. Flückiger, H. Wojtas, and H. Böhni, "Methoden zur Erfassung der Korrosion von Stahl in Beton," Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Institut für Baustoffe, Werkstoffchemie und Korrosion, Eidgenössisches Verkehrs- und Energiewirtschaftsdepartement - Bundesamt für Straßenbau 1996.
- [177] C. B. Stipe, E. Guevara, J. Brown, and G. R. Rossman, "Quantitative laser-induced breakdown spectroscopy of potassium for in-situ geochronology on Mars," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 70, pp. 45-50, 2012.

Anhang A: Kalibrierung von Natrium, Kalium und Lithium

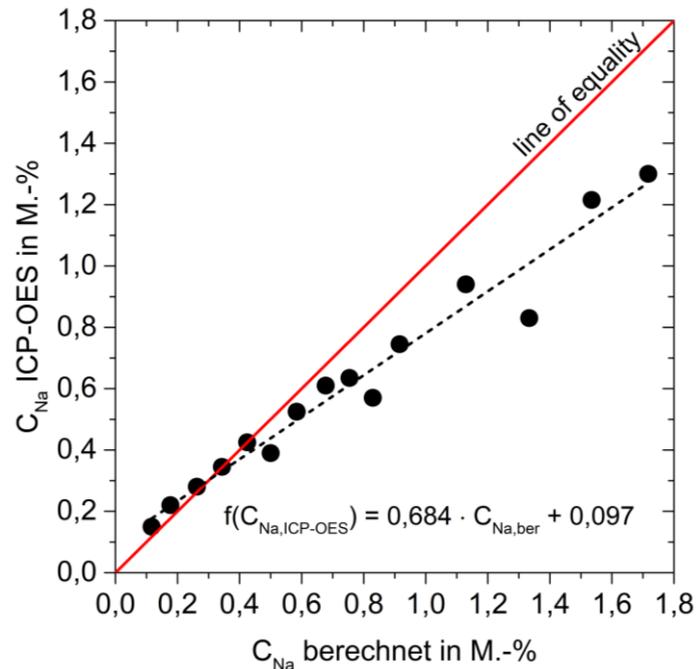


Abbildung A. 1: Vergleich der berechneten und mit ICP-OES bestimmten Natriumgehalte der Kalibrierproben

Auf Basis der hergestellten Kalibrier- und Validierproben für die Chloridquantifizierung (vgl. Kapitel 3.2.2) konnten parallel Regressionsmodelle für Natrium, Kalium und Lithium erstellt werden. Die bevorzugte Verwendung von NaCl zur Einstellung des Chloridgehalts der Proben erlaubt zudem erste Validierungsschritte für Natrium. Ursprünglich wurde ein Vergleich der Natriumbestimmung mit ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy) angestrebt. Der Vergleich der ICP-OES bestimmten Natriumgehalten zeigt gegenüber den Berechneten deutliche Abweichungen (Abbildung A.1). Aufgrund dessen wurde die Kalibrierung und Validierung ausschließlich auf Grundlage der berechneten Natriumgehalte durchgeführt. Ein systematischer Vergleich der Quantifizierung mit einem anderen Verfahren (bspw. AAS) steht noch aus und sollte in weiterführenden Forschungsarbeiten umgesetzt werden.

Tabelle A. 1: Statistische Parameter der Kalibrierungen aus Abbildung A.2

Element	Emissionslinie	Konzentrationsbereich	x _{NWG}	x _{BG}	s _{x0}	V _{x0}
-	-	M.-%	M.-%	M.-%	M.-%	%
Natrium	Na I 818,3 nm	0,12 – 1,72	0,027	0,091	± 0,031	± 4,1
Kalium	K I 769,9 nm	0,67 – 3,36	0,112	0,298	± 0,057	± 3,3
Lithium	Li I 812,6 nm	0,00 – 0,50	0,018	0,062	± 0,016	± 10,7

Die Kalibrierungen von Na, K und Li sind in der Abbildung A.2 dargestellt. Zur Kalibrierung des LIBS-Systems wurden die Emissionslinien Na I 818,3 nm, K I 769,9 nm und Li I 812,6 nm verwendet. Für Na I 818,3 nm und Li I 812,6 nm konnten lineare Regressionsmodelle erstellt

werden, wohingegen für K I 769,9 nm ein quadratisches Regressionsmodell zur Beschreibung des Kaliumgehalts abhängigen SUV besser geeignet ist. Die Verringerung der Steigung bei höheren Kaliumgehalten kann auf Selbstabsorptionsprozesse des betrachteten Übergangs zurückgeführt werden [177]. Die wesentlichen statistischen Parameter der Regressionsmodelle sind in der Tabelle A.1 zusammengefasst. Zusätzlich sind die betrachteten Konzentrationsbereiche der Elemente aufgelistet.

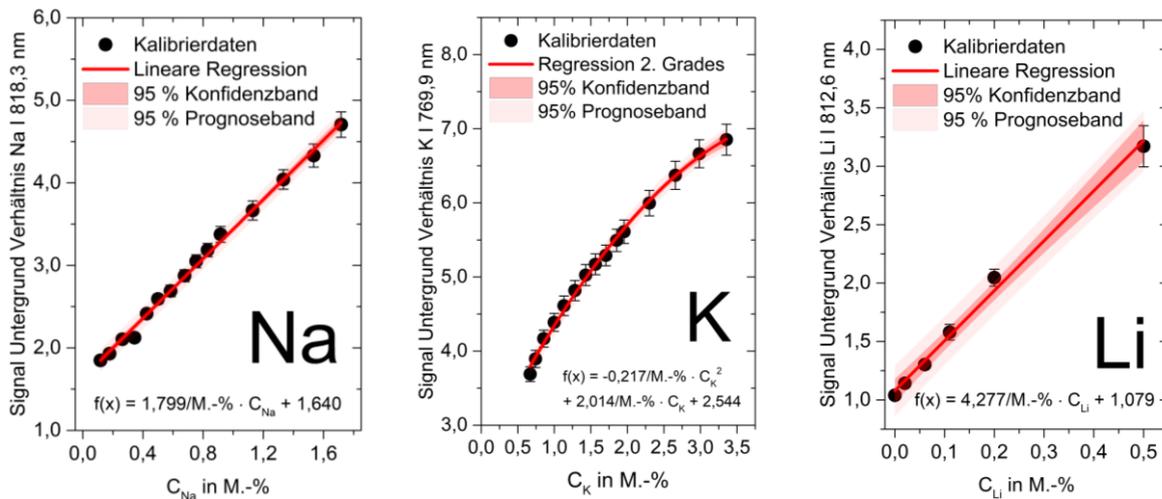


Abbildung A. 2: Kalibrierung des LIBS-Systems für die Elemente Na, K und Li

Der Vergleich der mit LIBS bestimmten und den berechneten Natriumgehalten zeigt vergleichbare Ergebnisse mit der Validierung der Chloridquantifizierung (vgl. Abbildung A.3). Die Ergebnisse der Validierung für die Bestimmung von Natrium sind ebenfalls in der Tabelle A.2 enthalten. Für die Proben bestehend aus 50 M.-% Hüttensandanteil sowie initiierten w/z-Werten von 0,4 und 0,6 wurden mittlere Fehler von $\pm 0,052$, $\pm 0,054$ sowie $\pm 0,051$ M.-% ermittelt. Für die Probenreihe CEM II/B-LL, die Anteile von 30 M.-% Kalksteinmehl enthalten, wurde hingegen eine systematische mittlere Abweichung von $+ 0,255$ M.-% festgestellt, was mit den Erfahrungen aus dieser Arbeit übereinstimmt. Das inerte Kalksteinmehl führt zu einer nicht-stöchiometrischen Ablation gegenüber reinem Zementstein und entsprechend zu abweichenden Ergebnissen bei der Quantifizierung von Elementgehalten.

Tabelle A. 2: Übersicht Zusammensetzung Validierproben inklusive Fehleranalyse der Na-Quantifizierung mit LIBS

Nr.	Zementart	Anzahl Proben	Portland-	Hütten-	Kalkstein-	w/z-	Salz	Mittlerer Fehler	
			zement	sand-	mehl			M.-%	M.-%
		Stk.	M.-%	M.-%	M.-%	-	-	M.-%	%
V4	CEM II/B-LL	10	70	-	30	0,5	NaCl	+ 0,255	+ 29,1
V5	CEM III/A	10	50	50	-	0,5	NaCl	$\pm 0,052$	$\pm 7,0$
V6	CEM I	4	100	-	-	0,4	NaCl	$\pm 0,054$	$\pm 7,5$
V7	CEM I	4	100	-	-	0,6	NaCl	$\pm 0,051$	$\pm 7,1$

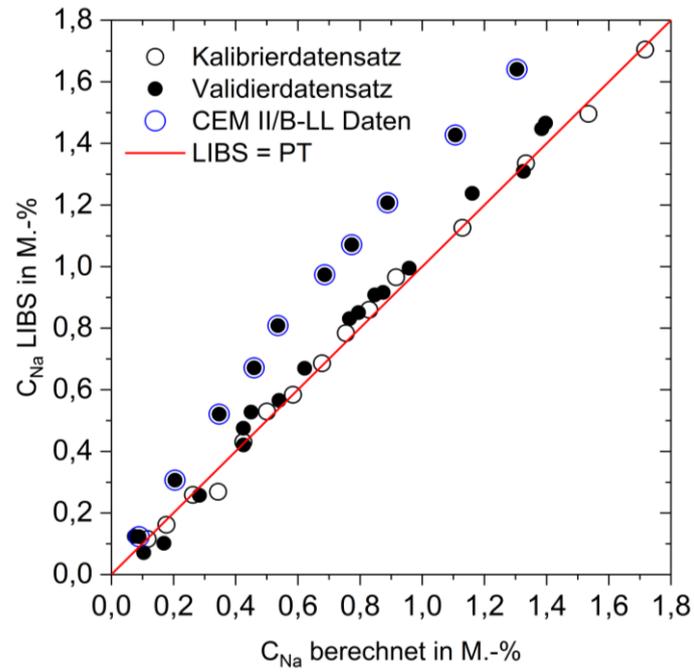


Abbildung A. 3: Validierung der Natriumquantifizierung an Pulverproben mit LIBS. Vergleich LIBS mit berechneten Natriumgehalten

Anhang B: Ansatz für die Herstellung von Kalibrierproben zur Multielementkalibrierung

Durch die simultane Erfassung mehrerer Elemente mit einer Messung ist in naher Zukunft anzustreben, möglichst viele der für die Betonanalytik relevanten Elemente mit LIBS zu quantifizieren und somit die potentielle Leistungsfähigkeit von LIBS weiter auszunutzen. Die Erkenntnisse von GOTTLIEB [149] sowie die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse in der vorliegenden Arbeit erlauben die Annahme, dass über die Beimischung von Quarzmehl $\leq 2 \mu\text{m}$ zum Zementsteinpulver Kalibrierproben hergestellt werden können, mit denen es möglich ist, das LIBS-System für die Multielementquantifizierung bezogen auf die Zementsteinmatrix zu kalibrieren.

Die Auswertung der Messreihe mit dem Quarzmehl $d_{50\%} = 2 \mu\text{m}$ zur Verdünnung des Zementsteinpulvers (vgl. Kapitel 3.3.2) zeigt, dass auf Basis dieser Proben für Emissionslinien von Si, Al, Fe, Ti, Ca, Mg, S, Na und Cl lineare Regressionsmodelle erstellt werden können (Abbildung B.1). Die Kalibrierfunktionen von Cl I 837,6 nm und Na I 818,3 nm sind zudem vergleichbar mit denen, die aus Portlandzement, deionisiertem Wasser und NaCl bestehen und für die quantitativen Analysen dieser Arbeit eingesetzt worden sind. Die vergleichsweise hohe Streuung der Einzelmessungen ist auf die händische Homogenisierung der Pulver zurückzuführen. Die Auswertung der gesamten Messdaten verdeutlicht aber, dass bei Mehrfachbestimmung der einzelnen Proben repräsentative Mittelwerte der SUV ermittelt werden können. Die statistischen Parameter sowie die betrachteten Konzentrationsbereiche der Regressionsmodelle können der Tabelle B.1 entnommen werden. Der Nachweis für die Richtigkeit der Quantifizierung mit diesen Modellen ist in weiterführenden Studien zu erbringen. Jedoch stellen die Ergebnisse einen ersten Ansatz für die Herstellung von Kalibrierproben für die quantitative Multielementanalyse mit LIBS dar.

Tabelle B. 1: Statistische Parameter der Kalibrierungen aus Abbildung B.1

Element	Emissionslinie	Konzentrations- bereich	x_{NWG}	x_{BG}	s_{x0}	V_{x0}
-	-	M.-%	M.-%	M.-%	M.-%	%
Silizium	Si I 288,2 nm	8,26 – 44,21	1,77	5,46	$\pm 1,27$	$\pm 4,8$
Aluminium	Al I 309,2 nm	0,09 – 1,84	0,08	0,24	$\pm 0,07$	$\pm 7,4$
Eisen	Fe I 238,2 nm	0,03 – 1,57	0,06	0,18	$\pm 0,06$	$\pm 6,8$
Titan	Ti I 335,8 nm	0,006 – 0,072	0,003	0,010	$\pm 0,003$	$\pm 6,8$
Calcium	Ca I 315,9 nm	0,84 – 38,19	1,27	4,05	$\pm 1,19$	$\pm 6,1$
Magnesium	Mg I 285,3 nm	0,14 – 0,86	0,04	0,11	$\pm 0,03$	$\pm 5,3$
Schwefel	S I 921,3 nm	0,08 – 1,10	0,04	0,11	$\pm 0,03$	$\pm 5,2$
Natrium	Na I 818,3 nm	0,10 – 1,12	0,05	0,16	$\pm 0,04$	$\pm 7,4$
Chlor	Cl I 837,6 nm	0,05 – 1,78	0,09	0,27	$\pm 0,09$	$\pm 9,3$

Anhang B: Ansatz für die Herstellung von Kalibrierproben zur Multielementkalibrierung

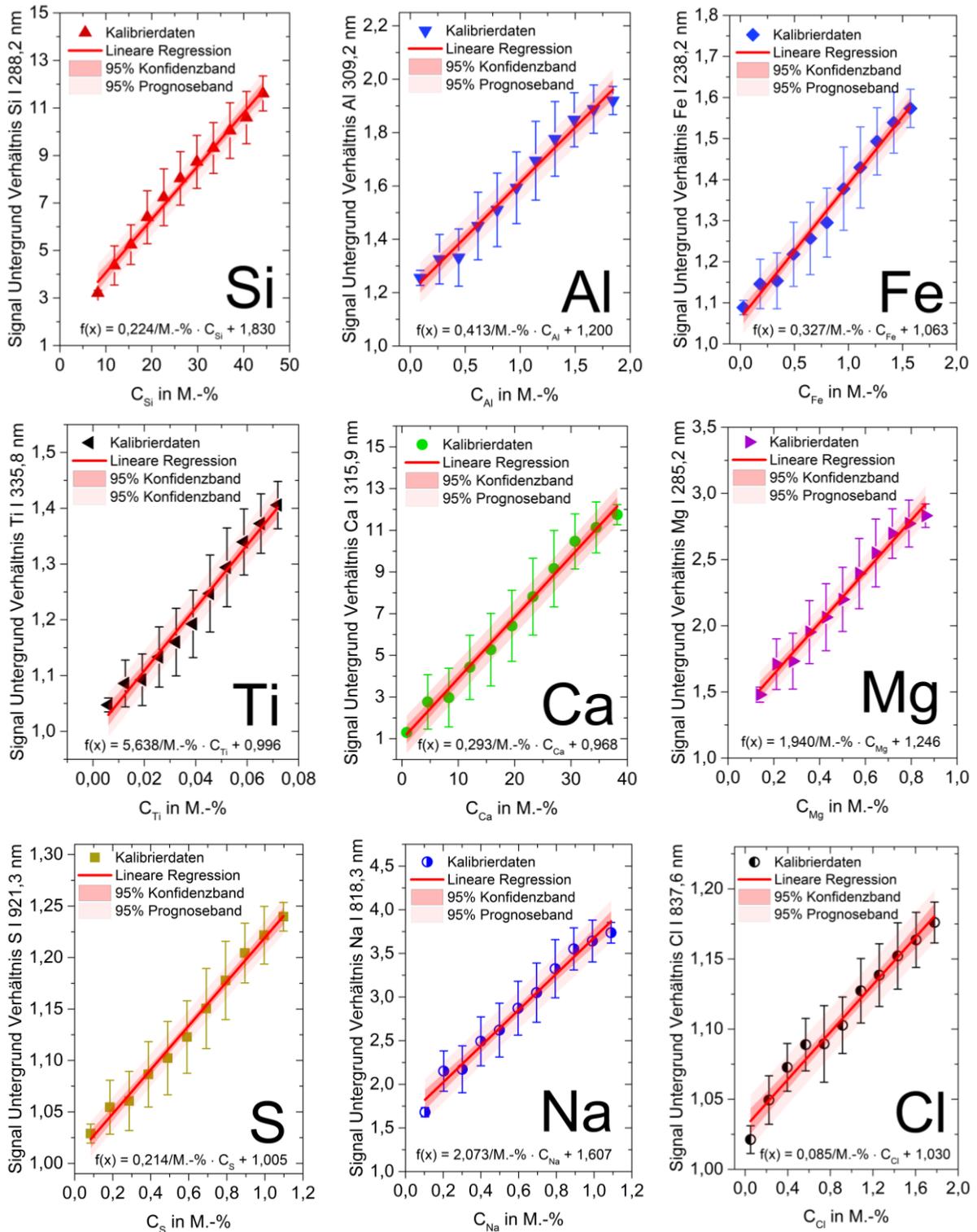


Abbildung B. 1: Simultane Kalibrierung des LIBS-Systems für mehrere Elemente mit einem Kalibrierprobensatz