

Praktische Anwendungen der Laser-Induzierten Plasma Spektroskopie im Bauwesen – Fallstudien an einem Klärbehälter und einem Parkdeck

Friederike Weritz, Alexander Taffe, Dieter Schaurich, Gerd Wilsch,
Fachgruppe VIII.2, Bundesanstalt für Materialforschung
und -prüfung (BAM), Berlin

Abstract

Die Laser-Induzierte Breakdown Spektroskopie (LIBS) wird zur Untersuchung von Bohrkernen oder anderen Baustoffproben im Labor eingesetzt. Mit LIBS lässt sich die elementare Zusammensetzung des Materials sowohl bezüglich der Hauptkomponenten wie z. B. Ca, Si, Al, Na als auch von Spurenelementen wie z. B. Cl, S bestimmen. Über eine Kalibration lassen sich quantitative Gehalte ermitteln, wobei derzeit eine Kalibration für Chlorid- und Sulfatgehalte existiert. Aufgrund der Ortsauflösung von 1 mm lassen sich detaillierte Tiefenprofile messen. Ebenso kann die Elementverteilung auf der Messfläche bildgebend dargestellt werden.

LIBS wurde zur Untersuchung von Betonbohrkernen aus einem Klärbehälter und von einer Probe aus einem Parkdeck herangezogen. Bei der Probe aus dem Klärbehälter war zu untersuchen, ob Sulfate oder Schwermetalle aus dem Klärgut in den beschichteten Beton eingedrungen sind. Bei der Probe von dem Parkdeck waren insbesondere die Chloridgehalte von Interesse, sowie weitere Hinweise auf die Schädigungsursachen. Die Ergebnisse der Untersuchungen werden vorgestellt und die praktischen Anwendungsmöglichkeiten der Methode werden diskutiert.

Laser-Induzierte Breakdown Spektroskopie (LIBS)

Die Laser-Induzierte Breakdown Spektroskopie (LIBS) ist eine Methode zur zerstörungsfreien Untersuchung der Elementgehalte bzw. der Elementverteilung auf Oberflächen mit Hilfe eines gepulsten energiereichen Laserstrahls. Eine Messung erfolgt durch Fokussierung des Laserstrahls auf die zu untersuchende Oberfläche. Es werden geringe Mengen des Baustoffes in der Größenordnung einiger Mikrogramm in Abhängigkeit der Eigenschaften des Materials verdampft und ein Plasma erzeugt. Für baupraktische Erfordernisse ist die Methode an den untersuchten Flächen praktisch zerstörungsfrei. Die Methode dient der Bestimmung der Gehalte einzelner Elemente. Sie erlaubt jedoch keine Aussagen über den Bindungszustand dieser Elemente. So kann z. B. nicht zwischen Sulfaten, Sulfiten und Sulfiden unterschieden werden. Die Methode und Anwendungen ist in [1], [2], [3], [4], [5] beschrieben.

In Abbildung 1 ist der Versuchsaufbau schematisch dargestellt und ein Foto des sichtbar gemachten Laserstrahls gezeigt. An der Oberfläche der Probe ist das erzeugte hell leuchtende Plasma zu sehen.

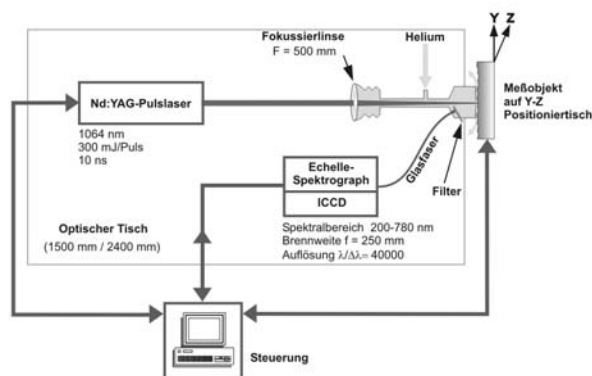


Abbildung 1: Links: Schematischer Versuchsaufbau. Rechts: Fotografie des sichtbar gemachten Laserstrahls und des Plasmas an der Oberfläche einer Baustoffprobe

Durchführung der Messungen

Die Messungen werden mit einem Aufbau gemäß Abbildung 1, links, durchgeführt. Für die Chlor- und Schwefel-Messungen wurde als Detektor ein Aufbau aus Monochromator und Optical Multichannel Analyser (OMA IV, EG&G) zur Erfassung der Fluoreszenzstrahlung des Plasmas genutzt. Für den Nachweis der Schwermetalle wurde ein Echelle-Spektrometer (ESA 3000, LLA) eingesetzt. Das Licht wird über eine optische Faser in den Detektor geführt. Der verwendete NdYAG-Laser (1064 nm) wurde mit einer Pulsleistung von 400 mJ, einer Pulsdauer von 7 ns und einer Frequenz von 10 Hz betrieben. Der Laserstrahl wird auf die Probenoberfläche fokussiert. Die Probe wurde auf einem xy-Verschiebetisch positioniert.

Probe aus einem Parkdeck

Die wesentliche Fragestellung bestand in der Ermittlung der Chloridgehalte und der Eindringprofile. Der für die Chlor-Messungen betrachtete Wellenlängenbereich von 811 – 869 nm erlaubt die gleichzeitige Messung von Spektrallinien der Elemente Calcium, Natrium, Kohlenstoff, Eisen und Sauerstoff.

Die Messungen wurden direkt auf der rauen Probe durchgeführt. Da es sich bei der Probe um eine Abplattung handelt, sind die Probenränder nicht glatt und die Dicke ist uneinheitlich. Teilweise, insbesondere in der Nähe einer Fugenkante treten dunkle Verfärbungen auf. Es wurden Messungen auf der Fugenkante, der Unter- und Oberseite durchgeführt, sowie seitlich zur Ermittlung eines Tiefenprofils. Dabei wurde die Probe entlang einer Strecke von 100 mm bzw. 65 mm bewegt (Linien-scan). Ein Spektrum repräsentiert die Zusammensetzung gemittelt über einen Millimeter, pro Linien-scan werden dementsprechend 100 bzw. 65 Einzelspektren gemessen, die statistisch ausgewertet werden.



Abbildung 2 Messfläche auf der Unterseite der Probe aus einem Parkdeck.

Ergebnisse Parkdeck

Im untersuchten Wellenlängenbereich von 811 nm bis 869 nm treten in einem typischen Spektrum gemessen auf Beton Spektrallinien der Elemente Natrium, Sauerstoff, Calcium und bei Anwesenheit Spektrallinien der Spurenelemente Kohlenstoff, Chlor und Eisen auf. Die Spektren, die auf einer visuell unveränderten Betonoberfläche gemessen wurden, zeigen die aus Voruntersuchungen bekannten, charakteristischen Spektrallinien von Ca, Na und O. Ein Beispiel hierfür, gemessen auf der Unterseite der Probe ist in Abbildung 3, links oben, gezeigt. Die Ausschnitt-Vergrößerung zeigt die Spektrallinien der Spurenelemente Kohlenstoff, Chlor und Eisen. Die Spektren, die auf dem braun verfärbten Beton gemessen wurden, unterscheiden sich signifikant, zum einen durch das Auftreten von Spektrallinien des Eisens, zum anderen durch andere Intensitätsverhältnisse der Spektrallinien. Ein Beispiel ist in Abbildung 3, links unten, dargestellt. Das Auftreten der Spektrallinien des Eisens ist ein Hinweis darauf, dass es sich bei dem braunen Material um Korrosionsprodukte (Rost) handelt, wie es auch die Farbe vermuten lässt. **Chloride** treten nur in der Zementmatrix auf und werden durch das Auftreten der Spektrallinie des Chlors nachgewiesen. Die Spektrallinie des Chlors ist in fast allen Spektren zu erkennen. Bei den Messungen für das Tiefenprofil (Abbildung 4, links) ergibt sich ein typisches Eindringprofil für Chlorid. Die LIBS-Signale lassen sich anhand einer vorläufigen Kalibration für Beton in Chlorgehalte umrechnen. Dabei lassen sich aus den maximalen LIBS-Signalen Chlorgehalte in der Größenordnung von 0,2 M% bezogen auf die Gesamtmasse (Beton) abschätzen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4, links, dargestellt. Die Spektrallinien des **Eisens** zeigen insbesondere bei Messungen auf dem braun-schwarzen Material (Korrosionsprodukte), z.B. im Bereich der Fuge, eine hohe Intensität (Abbildung 4, rechts). Bei Messungen auf dem unverfärbten Beton tritt die Spektrallinie des Eisens in geringer Intensität auf. Die Spektren erlauben die Unterscheidung von Beton, Gesteinskörnung und Korrosionsprodukten.

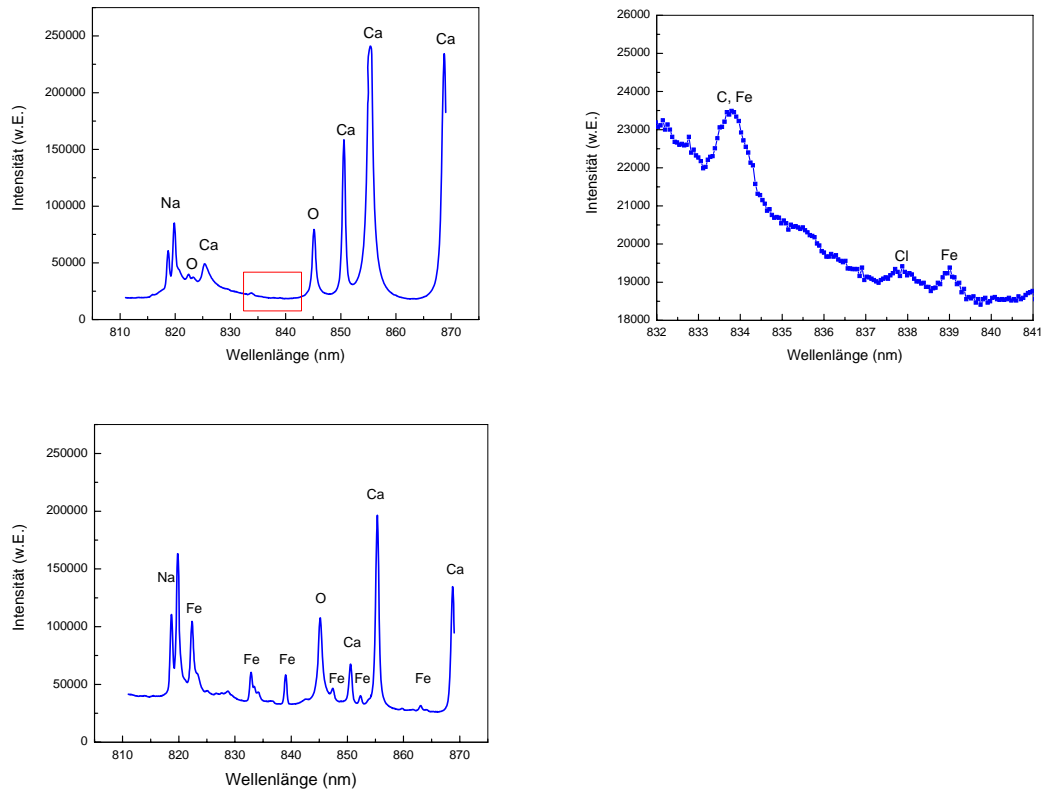


Abbildung 3 Links oben: Spektrum, gemessen auf unverfärbtem Beton, Unterseite. Rechts oben: Ausschnitt im Bereich der Spektrallinie des Chlors. Links unten: Spektrum, gemessen auf braun verfärbtem Beton (Korrosionsprodukte).

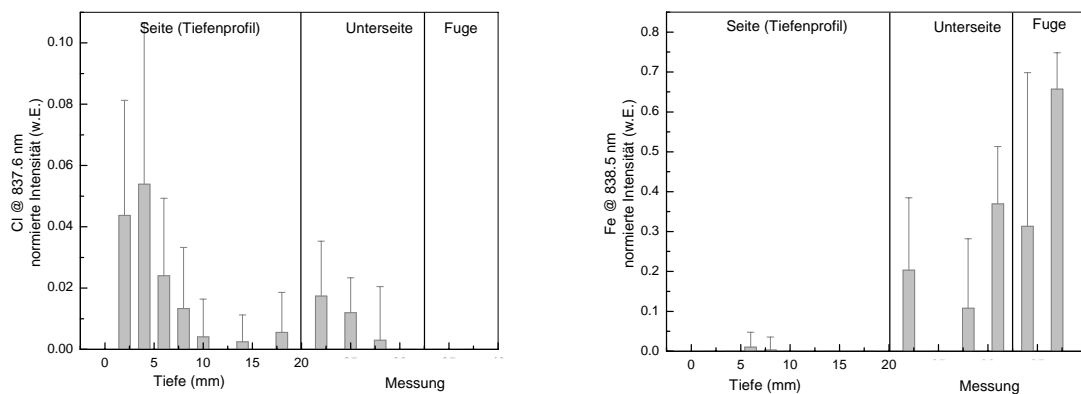


Abbildung 4 Links: Gemittelte, normierte Intensität der Spektrallinie des Chlors an verschiedenen Messorten. Rechts: Gemittelte, normierte Intensität einer Spektrallinie des Eisens an verschiedenen Messorten (Auswertung der selben Spektren für Chlor und Eisen).

Proben aus einem Klärbehälter

Für die Untersuchung der Betonbohrkerne war die Fragestellung, ob chemische Substanzen aus dem Faulschlamm in den Beton eingedrungen sind, sowie ob Unterschiede zwischen den Bereichen mit konstanter Bedeckung durch den Klärschlamm und Bereichen der Wechselzone, in der zusätzlich eine Einwirkung durch Faulgase besteht, festgestellt werden können.

Insgesamt wurden 6 Betonbohrkerne aus dem Klärbehälter mit LIBS untersucht, 5 dieser Betonbohrkerne entstammen einem Bereich, der konstant mit Klärschlamm bedeckt ist, ein Bohrkern entstammt dem Bereich der Wechselzone. Der Konstruktionsbeton ist mit 30 mm Spritzbeton überdeckt, worauf sich eine 5 mm dicke Epoxidharzbeschichtung anschließt. Daher wurden Linienscans über 20 mm in den 3 Bereichen durchgeführt. Für die Multi-Element-Analyse zum Nachweis von Schwermetallen wurden jeweils in den 3 Bereichen Punktmessungen durchgeführt. In Abbildung 5, links, ist die Messfläche eines gespaltenen Bohrkerns mit sichtbaren Linienscans dargestellt. Rechts ist die dem Klärschlamm bzw. den Faulgasen ausgesetzte Oberfläche, wiederum mit Messspuren, dargestellt. Der Großteil der Fläche zeigte keine dunklen Ablagerungen.

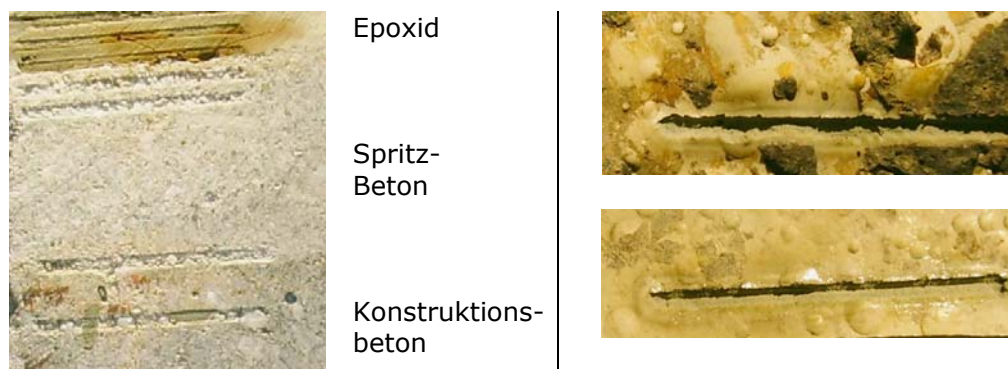


Abbildung 5 Links: Messfläche eines gespaltenen Betonbohrkerns mit sichtbaren Linienscans. Rechts: Messfläche auf der Epoxidharzoberfläche mit und ohne Verunreinigungen, sichtbare Linienscans.

Ergebnisse Klärbehälter

In Abbildung 6 sind typische Spektren für den Konstruktionsbeton (links) und die Epoxidharzbeschichtung (rechts) im Wellenlängenbereich von 890 – 940 nm dargestellt. Die Zuordnung der Spektrallinien ist in den Grafiken angegeben. Die Spektren, die auf der Epoxidharzschicht gemessen wurden zeigen mehrere Spektrallinien des Kohlenstoffs im Bereich von 906 nm bis 912 nm, die drei Spektrallinien des Schwefels in deutlicher Auflösung und die breite Überlagerung mehrerer Spektrallinien des Sauerstoffs bei 926,6 nm. Die Spektren, die auf dem Beton gemessen wurden, lassen sich anhand des Auftretens bzw. der Intensität der beiden Spektrallinien des Calciums in Zement und Zuschlag unterteilen. Die Spektrallinie des Schwefels bei 921,3 nm zeigt eine deutlich geringere Intensität als in der Epoxidharzschicht.

Zudem können in den Spektren die Spektrallinie des Sauerstoffs und des Kohlenstoffs nachgewiesen werden.

Die Spektren des Spritzbetons entsprechen in ihrer Charakteristik denen des Konstruktionsbetons, aufgrund des kleinen Größtkorns können jedoch keine Spektren gemessen werden, die eindeutig der Gesteinskörnung zuzuordnen sind.

Die Spektrallinie des Schwefels bei 921,3 nm wurde weiter ausgewertet, indem für jedes Einzelspektrum die normierte Intensität ermittelt wurde. Die Ergebnisse der Auswertung sind in Abbildung 7 dargestellt. Für jede Probe ist eine Art Tiefenprofil dargestellt, wobei die Abstände der Linienscans nicht äquidistant sind. Auf der glatten Fläche des gespaltenen Bohrkerns sind jeweils eine bis zwei Messlinien auf der Epoxidharzschicht, und mindestens zwei Linienscans auf dem Spritzbeton in 2 mm Abstand durchgeführt worden. Dann wurde der Abstand erhöht, um in den Bereich des Konstruktionsbetons zu kommen, auf dem mindestens ein Linienscan pro Probe durchgeführt wurde.

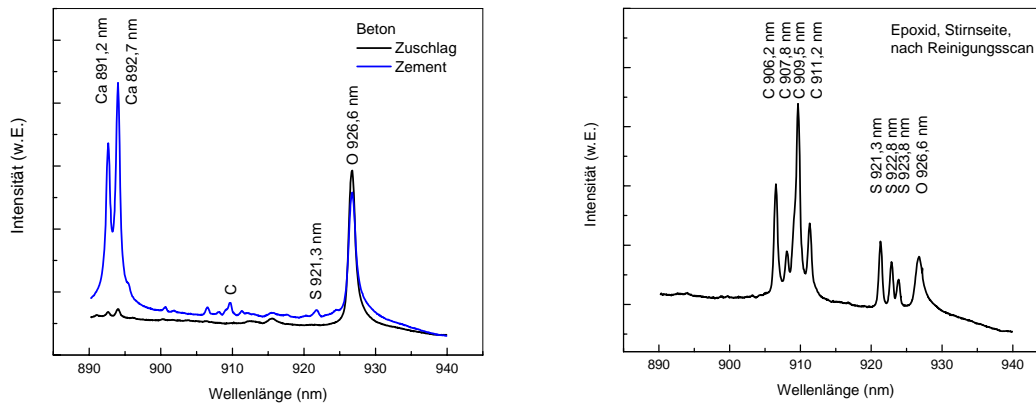


Abbildung 6 Links: Spektren, gemessen auf Konstruktionsbeton. Rechts: Spektrum, gemessen auf der Epoxidharzbeschichtung.

| Material | Ermittelter Schwefelgehalt M % bezogen auf Gesamtmasse |
|---------------------|---|
| Epoxid | 0,4 – 0,6 |
| Epoxid, Wechselzone | > 1 |
| Spritzbeton | 0,2 – 0,3 |
| Konstruktionsbeton | 0,2 – 0,3 |

Tabelle 1 Schwefel-Gehalte

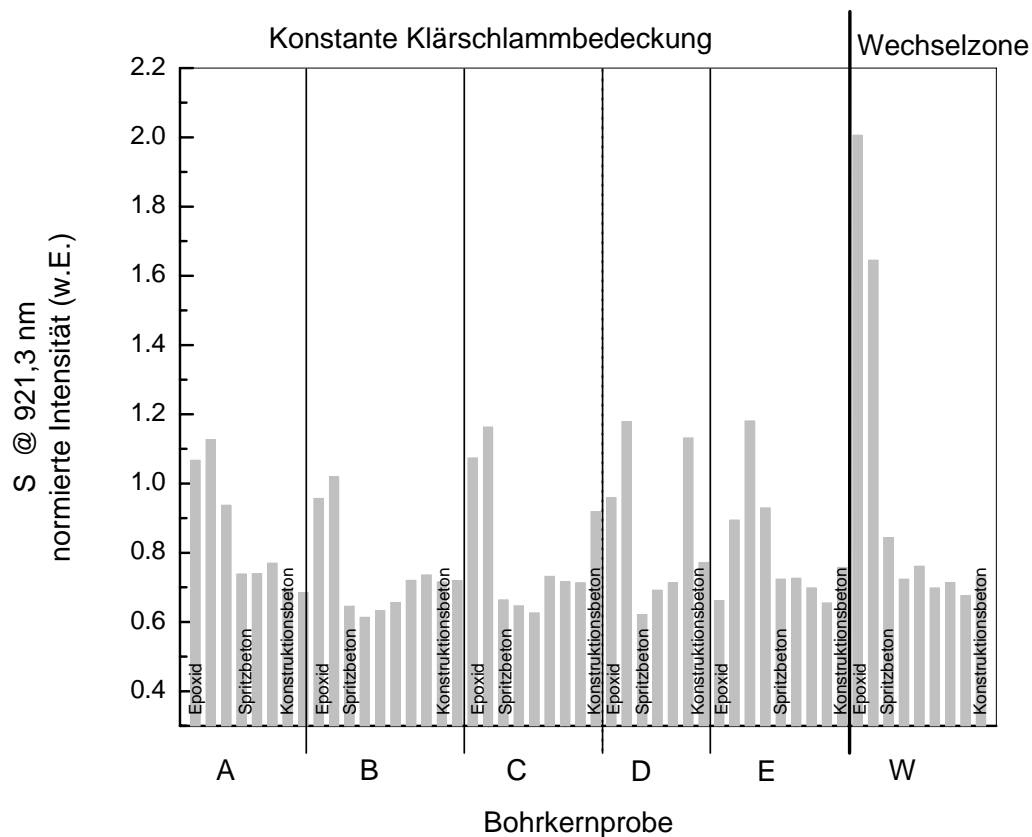


Abbildung 7 Ergebnisse der Schwefelmessung

Es ist zu erkennen, dass der Schwefelgehalt in der Epoxidharzschicht deutlich höher ist als im Spritz- und Konstruktionsbeton. Der Schwefelgehalt des Spritz- und Konstruktionsbetons liegt in einer vergleichbaren Größenordnung. Der Schwefelgehalt in der Epoxidharzschicht des Bohrkerns aus der Wechselzone ist signifikant höher als in der Epoxidharzschicht der Bohrkerns aus Bereichen konstanter Klärschlammbedeckung.

Über die an Referenzproben ermittelte Kalibrationsfunktion können die normierten Intensitäten in Schwefelgehalte in M% umgerechnet bzw. für die Epoxidharzschicht abgeschätzt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben. Eine genauere Berechnung ist noch nicht möglich, da weiterer Forschungsbedarf besteht. Insbesondere die Abschätzung des Schwefelgehalts der Epoxidharzschicht ist mit großem Vorbehalt zu sehen, da die Kalibration für Beton ermittelt wurde und nicht für ein organisches Bindemittel. Die Ergebnisse legen die Schlussfolgerung nahe, dass lediglich in der Epoxidharzschicht schwefelhaltige Verbindungen aus dem Klärschlamm eingedrungen sind. Die Epoxidharzschicht in der Wechselzone zeigt eine stärkere Belastung. Ein Eindringen in den Spritz- bzw. Konstruktionsbeton

kann mit den Messungen nicht festgestellt werden und der gemessene Schwefelgehalt könnte dem Grundgehalt des Betons entsprechen.

Die Messbereiche für die Multi-Element-Analyse wurden entsprechend der Hauptbestandteile des Betons und der chemischen Analyse des Klärschlammes ausgewählt.

Es wurde ein Messmodus verwendet, in dem nur die Daten in vorher spezifizierten Wellenlängenbereichen gespeichert werden. Ein Ergebnisbeispiel gemessen auf Konstruktionsbeton ist in Abbildung 8 dargestellt. Die Spurenelemente K, P und Zn konnten nicht nachgewiesen werden. Die Elemente Cr, Cu und Pb konnten in einzelnen Spektren der Epoxidharzschicht nachgewiesen werden. Cd konnte in fast jeder Messung bei 346,6 nm nachgewiesen werden. Da keine Kalibration vorliegt, können keine Gehalte berechnet werden. Der Cd-Gehalt des Klärschlammes liegt jedoch deutlich unter dem zulässigen Grenzwert. Da bei der Intensität der Spektrallinie des Cd auch kein Eindringprofil zu erkennen ist, sondern die Intensität auch in großer Tiefe in derselben Größenordnung auftritt, scheint der verwendete Beton einen gewissen Cd-Gehalt aufzuweisen. Es konnte keine Eindringung von Schwermetallen oder anderen Spurenelementen in den Beton nachgewiesen werden.

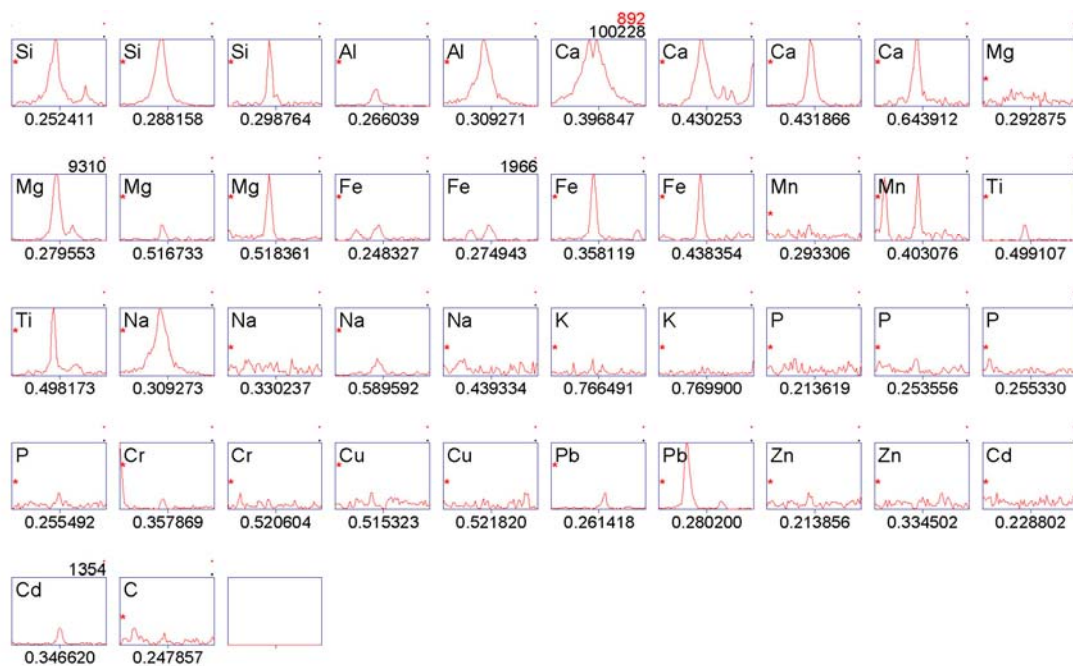


Abbildung 8 Beispiel einer Multi-Element-Analyse zur Schwermetallbestimmung

Zusammenfassung und Ausblick

Der Spektralbereich von 811 nm bis 869 nm ist geeignet um Fragestellungen zu Elementgehalten von Ca, O, Na, C, Cl und Fe zu bearbeiten. Der Spektralbereich von 890 nm bis 940 nm ist geeignet, um Fragestellungen zu Elementgehalten von Ca, S, Mg und O zu bearbeiten. Die Erarbeitung von Kalibrationen für weitere Elemente ist möglich.

Anhand von zwei Beispielen aus der Baupraxis wurden die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von LIBS aufgezeigt. Die Anwendungsfelder umfassen:

- Qualitativer Materialnachweis bzw. -identifikation
- Quantitative Bestimmung von Elementgehalten über eine an Referenzproben bestimmte Kalibrationsfunktion
- Bestimmung detaillierter Tiefenprofile (Auflösung im mm-Bereich)

Zudem bietet die Methode im Vergleich zu klassischen Bestimmungsverfahren die folgenden Vorteile:

- Gleichzeitige Bestimmung mehrerer Elementgehalte
- Höhere Messgeschwindigkeit
- Messgeschwindigkeit und Ortsauflösung erlauben die Bestimmung von mehr Messpunkten und damit eine bessere statistische Absicherung der Ergebnisse.

Literatur

- [1] G. Wilsch, F. Weritz, Anwendung der Laser-Induzierten Breakdown Spektroskopie (LIBS) im Bauwesen, in: Cziesielski, E. (Hrsg.) Bauphysik-Kalender 2004, Berlin: Ernst und Sohn (2004) Kap. C1, 3 Materialeigenschaften, Absch. 3.2, S. 386-392
- [2] F. Weritz, G. Wilsch, Einsatz der laserinduzierten Breakdown Spektroskopie (LIBS) zur Bestimmung des Chloridgehalts in Beton, in: Cziesielski, E. (Hrsg.) Bauphysik-Kalender 2004, Berlin: Ernst und Sohn (2004) Kap. C1, 3 Materialeigenschaften, Absch. 3.3, S. 393-397
- [3] A. Taffe, D. Schaurich, F. Weritz, H. Wiggerhauser, G. Wilsch, Ermittlung des Chloridgehalts von Betonproben mit laser-induzierter Breakdown Spektroskopie (LIBS) , Gieler-Breßmer, S. (Hrsg.) 1. Kolloquium Verkehrsbauten, Schwerpunkt Parkhäuser, 27.-28. Januar 2004, Technische Akademie Esslingen, Tagungshandbuch 2004, tae-Esslingen
- [4] G. Wilsch, F. Weritz, D. Schaurich, H. Wiggerhauser, Determination of chloride content in concrete structures with laser-induced breakdown spectroscopy, Construction and Building Materials 19, 2005, 724 – 730
- [5] F. Weritz, S. Ryahi, D. Schaurich, A. Taffe, G. Wilsch, Quantitative determination of sulfur content in concrete with laser-induced breakdown spectroscopy, Spectrochimica Acta B 60, 2005, 1121 – 1131