



Technische Universität München  
TUM School of Engineering and Design

Optimierung der Laserablations-ICP-MS für mikrochemische Untersuchungen  
an zementgebundenen Bauwerkstoffen

Marco Joe Decker

Vollständiger Abdruck der von der TUM School of Engineering and Design der Technischen  
Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigten Dissertation

Vorsitzende: Prof. Dr. rer. nat. Alisa Machner

Prüfende der Dissertation:

1. Prof. Dr.-Ing. Detlef Heinz
2. Prof. Dr. rer. nat. Torben Gädt

Die Dissertation wurde am 31.10.2022 bei der Technischen Universität München eingereicht  
und durch die TUM School of Engineering and Design am 23.01.2023 angenommen.



*Menschen, die nur arbeiten, haben keine Zeit zum Träumen.  
Nur wer träumt, gelangt zur Weisheit.*

*Erst wenn der letzte Baum gerodet, der letzte Fluss vergiftet, der letzte Fisch gefangen,  
werdet ihr feststellen, dass man Geld nicht essen kann.*

Weisheiten der Smohalla und Cree

## Vorwort und Danksagung

Die Dissertation entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am cbm. Von Anfang an begeisterte mich das realitätsnahe Arbeiten mit dem Werkstoff Beton, welcher sich für mich schnell zu mehr als einer monotonen grauen Paste entwickelte. Die chemische und mineralogische Heterogenität auf Mikrometerebene und die unzähligen chemischen und physikalischen Vorgänge haben mein Interesse vom ersten bis zum letzten Tag immer wieder aufs Neue geweckt.

Die Ergebnisse der Arbeit stammen unter anderem aus dem zweigeteilten Forschungsvorhaben:

### **Aufklärung dauerhaftigkeitsrelevanter Transportphänomene in Beton durch Optimierung der orts aufgelösten mikrochemischen Analyse mit Laserablations-ICP-MS**

Förderer: Deutsche Forschungsgemeinschaft

Die Anfertigung dieser Arbeit geschah in deutscher Sprache. Aufgrund der internationalen Verwendung der LA-ICP-MS werden anerkannte Fachtermini in dieser Arbeit nicht ins Deutsche übersetzt, da dies keineswegs zur besseren Verständlichkeit beitragen würde. Darüber hinaus wurden chemische Elemente nicht immer ausgeschrieben, sondern in Anbetracht der Vielzahl an Nennungen mit der Kurzform aus dem Periodensystem der Elemente abgekürzt. Alle Normen und Richtlinien sind zur besseren Lesbarkeit ohne Quellenverweis im Fließtext in dieser Arbeit aufgeführt. Sie wurden durch den Beuth-Verlag, Berlin publiziert und sind im Verzeichnis für Normen und Richtlinien detailliert aufgelistet.

Aufgrund der starken analytisch-chemischen Ausrichtung der Arbeit in der Fakultät BGU wird auf die Erklärung der Arbeitsweise der LA-ICP-MS besonderer Wert gelegt.

Ich danke besonders Herrn Prof. Dr.-Ing Detlef Heinz für die Möglichkeit, diese interessante Promotion an der Professur für Gesteinshüttenkunde zu ermöglichen, durchzuführen und zu betreuen.

Ein riesiger Dank soll an dieser Stelle an Dr. rer. nat. Harald Hilbig gehen, für die vielen wissenschaftlichen Anregungen und das stets offene und hilfsbereite Zusammenarbeiten.

Für REM-EDX-Messungen möchte ich mich auch bei Katia Rodewald vom WACKER-Lehrstuhl für makromolekulare Chemie in Garching bedanken. Ebenfalls bei meinem Kollegen Matthias Wagner, der mir immer bei Fragen zum REM-EDX zur Verfügung stand.

Für Messungen an der Elektronenstrahl-Mikrosonde danke ich Dr. Dirk Müller von der LMU.

Danke auch an das Team der AG 4 Chemie, hier vor allem an Andreas Gmell, für die Einführung in die LA-ICP-MS und die wertvolle softwareseitige Unterstützung.

Für die tatkräftige Unterstützung danke ich den vielen Studierenden und wissenschaftlichen Hilfskräften, wovon hier insbesondere Eva, Andreas, Paul, Martin, Dominik, Julian, Joe und Raphael zu nennen sind.

Darüber hinaus möchte ich mich bei allen Leuten des CBM für die großartige Zeit bedanken.

Ein großer Dank geht an meine Freunde und Familie für die fortwährende Unterstützung. Der größte Dank geht an meine Frau Jessica und die Katzen Baylee, Massimo und Cooper, die mich stets von den grauen Gedanken an Beton abgelenkt haben.

## Kurzfassung

Die LA-ICP-MS bietet auf Baustoffen die Möglichkeit der gleichzeitigen Messung von Haupt- und Nebenelementen in niedrigen Konzentrationen mit hohen Wiederfindungsraten bei Linien- und Flächenanalysen. Bei orts aufgelösten Messungen spiegeln Multielementanalysen mit der LA-ICP-MS die vielfältige und unterschiedliche chemische Zusammensetzung im Mikrometermaßstab von zementgebundenen Baustoffen in geringer Zeit und mit minimaler Probenpräparation wider.

Ziel der Arbeit ist, die zahlreichen Messeinstellungen des komplexen, aber leistungsstarken gekoppelten Analysesystems differenziert zu betrachten, deren Einflüsse auf das Messsignal zu verstehen und für die Analyse von Baustoffen zu optimieren. Die aus einem 213 nm Laser und sequenzieller Quadrupol-ICP-MS bestehende Messeinrichtung zeigt eine fraktionierungsarme Ablation und Messung im ICP-MS auf zementgebundenen Systemen bei Ablation mit Fluenzen von 2 - 6 J/cm<sup>2</sup>, wobei andere Messeinstellungen wie Gasfluss oder *Dwell-Time* stets konstant zu halten sind. So ist das detektierte Messsignal am ICP-MS ein Zusammenspiel zahlreicher Messeinstellungen der Lasereinheit und der ICP-MS, aber auch der Probeneigenschaften des Zementsteins, hier vor allem der Feuchte. Sind niedrige Nachweisgrenzen bei geringer Ortsauflösung auf Baustoffproben erwünscht, sollten die Proben, wenn möglich, bis zur Massenkonstanz getrocknet werden, da nur dann die durch das freie und physikalisch gebundene Wasser auftretenden und störenden polyatomaren Interferenzen verhindert werden können. Die Wechselwirkung von Laser und Zementstein in dem Vielphasenmaterial ist nicht mit anderen literaturbekannten Einphasensystemen wie Glas vergleichbar, wobei die grundlegenden Mechanismen der Aerosolpartikelbildung ähnlich sind.

Darüber hinaus sollen literaturbekannte Kalibrationsstrategien, welche das am ICP-MS detektierte relative Messsignal in eine Konzentration umwandeln, kritisch evaluiert und für die quantitative Zementsteinquerschnittsanalyse angepasst werden. Es stellt sich eine externe Kalibration mit Zementstein mit bekanntem, beliebigem w/z-Wert und interner Standardisierung über die Summe aller Oxide und Wasser zu 100 % als zielführendste Methode heraus. Allerdings muss der Wassergehalt des Zementsteins bekannt sein oder abgeschätzt werden, was die Wiederfindungsraten aber nur leicht verschlechtert. Verglichen mit den in DIN EN 196-2 geltenden Kriterien für Präzision und Richtigkeit, ist die Konzentrationsbestimmung von Zementsteinproben mittels LA-ICP-MS für Hauptelemente meist nicht ausreichend, aber aufgrund der hohen Nachweisgrenze für Spurenelemente fast immer zu Genüge.

Bei orts aufgelösten Linienanalysen auf Zementstein ist eine Schwankung des transienten Signals der LA-ICP-MS über die ablatierte Länge aus einem Zusammenspiel von orts aufgelöst unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung des Vielphasensystems und geräteeigenen Fluktuationen, etwa der Laserenergie und Plasmaleistung, zu beobachten. Des Weiteren verstärkt die Schussfrequenz der ns-Laserpulse die Schwankung gerade bei geringen Schussfrequenzen signifikant. Letztere Effekte zeigen sich auch auf homogenen Materialien wie Glas und können durch optimierte Anpassung der Messeinstellungen minimiert werden.

Durch die mögliche Aufnahme aller Haupt- und Nebenelemente von Baustoffen kann auf Mörteln und Betonen mithilfe von Elementverhältnissen schnell und orts aufgelöst zwischen Zementstein und Gesteinskörnung unterschieden werden. Die Bestimmung der quantitativen chemischen Zusammensetzung mit hohen Wiederfindungsraten beider Hauptgefügebestandteile gelingt nur mit einer externen Kalibration auf dem jeweiligen Gefügebestandteil, was der literaturbekannten Matrixabhängigkeit der LA-ICP-MS zuzuschreiben ist.

## Abstract

The LA-ICP-MS on building materials offers the possibility of simultaneous measurement of major and minor elements in low concentrations with high recovery rates in line and map analyses. For spatially resolved measurements, multi-element analyses with the LA-ICP-MS reflect the diverse and different chemical composition on a micrometer scale of cement-bound building materials in a short time and with minimal sample preparation.

The aim of this work is to examine the numerous measurement settings of the complex but enormously powerful coupled analysis system to understand their influences on the signal and to optimize them for the analysis of building materials. The measuring system consisting of a 213 nm laser and sequential quadrupole ICP-MS shows a low fractionation during ablation and measurement on cement-bound materials with fluences of 2–6 J/cm<sup>2</sup>, whereas other measuring settings like gas flow or *Dwell-Time* have to be kept constant. Thus, the detected ICP-MS signal is an interaction of numerous measuring settings of the laser unit and the ICP-MS, but also of the hardened cement paste's properties, here especially the moisture. If low detection limits with low spatial resolution are desired on building materials, the samples should be dried to mass constancy, if possible, since only then the polyatomic interferences caused by the free water can be prevented. The interaction of laser and hardened cement paste on the multiphase material is unique and not comparable with other systems known from literature such as glass. However, the basic mechanisms of aerosol particle formation are similar.

In addition, calibration strategies known from literature, which convert the relative measurement signal detected at the ICP-MS into a concentration, will be critically evaluated and adapted for quantitative hardened cement paste surface analysis. An external calibration with hardened cement paste with a known, arbitrary w/c value and internal standardization over the sum of all oxides and water to 100 % turns out to be the most appropriate method. However, the water content of the hardened cement paste must be known or estimated, which only slightly worsens the recovery rates. Compared to the criteria for precision and correctness applicable in DIN EN 196-2, the concentration determination of cement stone samples using LA-ICP-MS is usually not sufficient for main elements, but due to the high detection limit for trace elements it is almost always sufficient.

In spatially resolved line analyses on hardened cement paste, a scattering of the transient LA-ICP-MS signal over the ablated length is observed due to an interaction of fluctuating chemical composition of the multiphase system on a micrometer level and device-specific fluctuations such as that of the laser and plasma energy. Furthermore, the shot frequency of the ns laser pulses significantly increases the scattering, especially at low shot frequencies. The latter effects are also apparent on homogeneous materials such as glass and can be minimized by optimized adjustment of the measurement settings.

Due to the possible measurement of all major and minor elements of building materials, it is possible to differentiate quickly and spatially resolved between hardened cement paste and aggregate on mortars and concretes by means of element ratios. The determination of the quantitative chemical composition with high recovery rates of both main concrete phases is only possible with an external calibration on the respective main phase, which is due to the literature-known matrix effect of LA-ICP-MS.

## Abkürzungsverzeichnis

Kurzschreibweise der Zementchemie:

A	$\text{Al}_2\text{O}_3$
C	CaO
F	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
H	$\text{H}_2\text{O}$
N	$\text{Na}_2\text{O}$
K	$\text{K}_2\text{O}$
S	$\text{SiO}_2$

Einheitenverzeichnis:

amu	Atomare Masseneinheit mit der Masseneinheit u (engl. atomic mass unit)
d	Tag(e)
kV	Kilovolt
fs	Femtosekunde
M.-%	Massenprozent
mm	Millimeter
ms	Millisekunde
N	Newton
nA	Nanoampere
ns	Nanosekunde
s	Sekunde

Sonstige Abkürzungen:

AKR	Alkali-Kieselsäure-Reaktion
a. u.	Willkürliche Einheit (engl. arbitrary unit)
BG	Bestimmungsgrenze ( $\text{MW} + 9\sigma$ )
BSE	Rückstreuielektronen (engl. backscattered electrons)
CEM	Zement
CH	Calciumhydroxid (Portlandit)
CSH	Calciumsilicathydrat
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie ((engl. energy dispersive X-ray spectroscopy; kurz EDS)
EM	Elektronenstrahl-Mikrosonde (engl. EPMA)
EOI	Analytelement bzw. untersuchtes Element, engl. element of interest
GK	Gesteinskörnung, Menge der Gesteinskörnung
IS	Interner Standard
ITZ	Kontaktzone (engl. Interfacial Transition Zone)
k. A.	keine Angaben vorhanden
KSM	Kalksteinmehl
LA-ICP-MS	Laserablation mit induktiv gekoppeltem Plasma-Massenspektroskopie
LIMB	Lithiummetaborat

$\Delta m$	Geradensteigung (im analytischen Kontext oft auch Empfindlichkeit)
MK	Metakaolin
MW	Mittelwert
n. b.	nicht bestimmt
NIST	National Institute of Standards and Technology (Gaithersburg, USA)
NWG	Nachweisgrenze ( $MW + 3\sigma$ )
ObjT	Objektträger aus Glas
OF	Oberfläche
OPC	Portlandzement CEM I (engl. Ordinary Portland Cement)
OZ	Ordnungszahl
$\mu$ -RFA	Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (engl. XRF)
PSE	Periodensystem der Elemente
pZ	gepresster Zement (Pulverpressling)
pZS	gepresster Zementstein (Pulverpressling)
QUAD	Quadrupol
QM	Quarzmehl
QXRD	quantitative Röntgendiffraktometrie
REM	Rasterelektronenmikroskop (engl. SEM)
RSD	relative Standardabweichung (engl. relative standard deviation)
SCM	Zusatzstoffe (engl. supplementary cementitious materials)
SE -	Sekundärelektronen
SF-MS	Sektorfeld-Massensepektrometer
SF	Silicastaub, engl. Silica Fume
SRM	Standardreferenzmaterial
STABW ( $\sigma$ )	Standardabweichung
TO	Total-Oxide-Ansatz der internen Standardisierung
WDX	Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (engl. WDS)
WK	Wassergehaltskorrektur
w/z	Wasser zu Zementverhältnis oder auch w/z-Wert
XRD	qualitative Röntgendiffraktometrie
ZS	Zementstein

## Inhaltsverzeichnis

Vorwort und Danksagung.....	I
Kurzfassung .....	III
Abstract .....	V
Abkürzungsverzeichnis.....	VII
Inhaltsverzeichnis.....	IX
1 Einleitung.....	1
2 Aktueller Forschungs-und Wissensstand .....	4
2.1 Mikrostruktur des Zementsteins .....	4
2.1.1 Aufbau und Struktur des Klinkers .....	4
2.1.2 Aufbau und Struktur des Zementsteins.....	5
2.1.3 Kontaktzone Zementstein/Gestein.....	10
2.1.4 Schlussfolgerungen für orts aufgelöste Analysen der Mikrostruktur des Zementsteins und Betons.....	10
2.2 Quantitative Messverfahren an Querschnittsflächen von Baustoffen zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung .....	12
2.2.1 Allgemeines.....	12
2.2.2 Quantitatives Messverfahren an Oberflächen von Zementpresslingen oder Zementschmelztabletten ohne Ortsauflösung nach DIN EN 196-2 .....	13
2.2.3 Ausgewählte etablierte Verfahren zur Oberflächenanalyse auf Baustoffen .....	16
2.2.4 Genormte, quantitative und orts aufgelöste Analyseverfahren .....	19
2.2.5 Referenzmaterialien für Zement .....	21
2.2.6 Schlussfolgerungen zur quantitativen Analyse an Querschnittsflächen von Baustoffen (mittels LA-ICP-MS).....	23
2.3 Die LA-ICP-MS als gekoppeltes Messinstrument.....	24
2.3.1 Allgemeines.....	24
2.3.2 Lasereinheit der LA-ICP-MS .....	25
2.3.3 Grundlagen der ICP-MS .....	26
2.3.4 Grundlagen der LA-ICP-MS-Analyse .....	32
2.3.5 Schlussfolgerungen LA-ICP-MS .....	59
2.4 LA-ICP-MS an Beton und ergänzende mikrochemische Methoden .....	61
2.4.1 LA-ICP-MS an Beton .....	61
2.4.2 Ergänzende Methoden für Oberflächenanalysen an Baustoffen .....	64
2.4.3 Schlussfolgerungen zur Untersuchung von Zementstein mit LA-ICP-MS.....	67

3 Ziele der Arbeit .....	70
4 Experimentalteil .....	72
4.1 Ausgangsstoffe .....	72
4.2 Probenherstellung .....	73
4.2.1 Zementsteinproben .....	73
4.2.2 Mörtelproben.....	74
4.3 Probenpräparationsmethoden für Untersuchungen mit der LA-ICP-MS.....	75
4.3.1 Gesägte Prismenquerschnitte und Dünnschliffe .....	75
4.3.2 Pulverpresslinge .....	75
4.3.3 Gefriergetrocknete Pulverpresslinge oder Bruchstücke .....	75
4.3.4 Probennomenklatur.....	76
4.4 LA-ICP-MS: System, Ablationseinstellungen und Datenaufbereitung.....	77
4.4.1 Verwendetes LA-ICP-MS System .....	77
4.4.2 Ablationseinstellungen .....	77
4.4.3 Aerosol-Untersuchungen.....	81
4.4.4 Datenaufbereitung und Kalibration.....	81
4.4.5 Driften der ICP-MS .....	83
4.5 Weitere Untersuchungsmethoden.....	84
4.5.1 Röntgendiffraktometrie (XRD).....	84
4.5.2 Chemische Gesamtanalyse (ICP-OES) .....	84
4.5.3 Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse ( $\mu$ -RFA) .....	84
4.5.4 Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX) .....	84
4.5.5 Elektronenmikrosonde (EM).....	85
4.5.6 Mikroindenter .....	85
4.5.7 Quecksilberdruckporosimetrie .....	87
4.5.8 Bestimmung der Normsteife .....	87
4.5.9 Lasergranulometrie.....	87
4.5.10 Licht- und Lasermikroskopie .....	87
5 Ergebnisse und Diskussion .....	89
5.1 Charakterisierung der Probekörper vor der Untersuchung mit LA-ICP-MS.....	89
5.2 Einordnung der verwendeten Gerätekombination an der TU München in einen Gesamtkontext zu anderen Gerätekombinationen .....	94
5.3 Grundlegende Untersuchungen .....	96
5.3.1 Oberflächenpräparation durch Präablation mit der LA.....	96

5.3.2 Auswirkungen der Messeinstellungen der LA-Einheit auf das Signal.....	98
5.3.3 Auswirkungen der Messeinstellungen der ICP-MS auf das Signal.....	108
5.3.4 Auswirkungen der Zementsteifeuchte und des Gefüges auf das Messsignal ...	121
5.3.5 Wechselwirkung zwischen Laser und Zementstein .....	134
5.3.6 Wechselwirkung Partikel – Plasma und Fraktionierung .....	146
5.3.7 Betontechnologische Einflüsse als Kombination aller Einflüsse auf das Signal...	151
5.3.8 Schlussfolgerungen aus den grundlegenden Untersuchungen .....	154
5.4 Kalibrationstechniken zur Bestimmung der chemischen durchschnittlichen Zementsteinzusammensetzung durch Linienanalysen .....	158
5.4.1 Kalibration mit NIST SRM 612 Glas .....	159
5.4.2 Kalibration mit Zementstein mit und ohne Bestimmung des Massenabtrags....	161
5.4.3 Externe Kalibration mit Zementstein und Calcium als interner Standard.....	163
5.4.4 Externe Kalibration mit Zementstein und Total-Oxide-Korrektur als interne Standardisierung .....	166
5.4.5 Schlussfolgerungen Kalibrationstechniken .....	170
5.5 Kontrolle der entwickelten Kalibration an Proben mit laufend kontrollierter chemischer Zusammensetzung .....	172
5.5.1 Allgemeines und Vorgehen.....	172
5.5.2 Ergebnisse der LA-ICP-MS-Analysen zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des Bulk-Zementsteins.....	175
5.5.3 Schlussfolgerungen .....	183
5.6 Ortsaufgelöste Analysen und Auswertestrategien auf Zementsteinen und Mörtelproben .....	185
5.6.1 Ortsaufgelöste Analysen bei Verwendung der entwickelten Kalibration .....	185
5.6.2 Alternative Methoden zur LA-ICP-MS und zu deren Validierung.....	189
5.6.3 Auswertealgorithmus für Mörtelproben .....	196
5.6.4 Schlussfolgerungen zu ortsaufgelösten Analysen und Auswertestrategien auf Zementsteinen und Mörtelproben .....	201
6 Zusammenfassung der Arbeit .....	202
7 Ausblick.....	207
Tabellenverzeichnis .....	209
Abbildungsverzeichnis.....	212
Literatur.....	218
Normen und Richtlinien .....	229
Veröffentlichungen aus der Zeit an der TU München .....	230
Veröffentlichungen in Verbindung mit der LA-ICP-MS .....	230

Weitere Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Baustoffanalytik .....	230
Anhang.....	231
Anhang I: Chemische Zusammensetzung VDZ Referenzzemente .....	231
Anhang II: Zusätzliche Charakterisierung der Ausgangsstoffe .....	232
Anhang III: Zusätzliche physikalische und chemische Charakterisierungen der Zementsteine und Mörtel .....	233
Anhang IV: Drift der ICP MS und Einzelwerte der statistischen Untersuchung .....	235
Anhang V: Ausgewählte Einzelmesswerte dargestellter LA-ICP-MS-Analysen .....	237
Anhang VI: Nachweisgrenzen von Spurenelementen an VDZ 100.....	243
Anhang VII: Weitere Inferenzmuster.....	244
Anhang VIII: EM-Farbbilder weiterer Elemente: .....	245
Anhang IX: $\mu$ -RFA Bilder.....	248

## 1 Einleitung

Chemische und mikrochemische Untersuchungen der Konzentration und Verteilung von Stoffen liefern in Chemie und Werkstoffwissenschaften eine Erklärung für die makroskopischen Eigenschaften von Materialien. Gerade bei dem chemisch und mineralogisch komplex zusammengesetzten Zementstein und Beton ist ein Verständnis der Stoffkonzentration und -verteilung für die Erklärung der makroskopischen Eigenschaften wie bspw. Härte oder Säurebeständigkeit essenziell.

Als Produkt eines Aufbereitungsprozesses natürlicher Rohstoffe enthält Zementstein zahlreiche Neben- und Spurenelemente. Deren Gesamtkonzentration sowie die mögliche Auslaugung in Kontakt mit Wässern soll aufgrund potenzieller Risiken für Umwelt und Gesundheit einiger dieser Elemente (bspw. Chrom oder Blei) limitiert sein. Folglich sollen quantitative chemische Analysen die parallele Messung der Konzentration von Haupt-, Neben- und Spurenelementen im Zement erlauben und darüber hinaus zusätzlich auch deren orts aufgelöste Verteilung im Zementstein ermöglichen. Dieser besteht auf Mikrometerebene aus einem heterogenen Gefüge mit nicht vollständig hydratisierten Zementkörnern, verfilzten Nadeln und Kristallen verschiedenster Größe, vom Nanometer- bis in den unteren Millimeterbereich [1]. Somit stellt das Material eine besondere Herausforderung für die orts aufgelöste Elementanalytik in Form von Punktanalysen, Linienscans oder Elementmappings dar.

Solche quantitativen, teils orts aufgelösten, chemischen Analysen werden durch gängige Normierung der Verfahren, Auswerteprozesse und Geräte vergleichbar gemacht. Auch legen normativ geregelte Wiederhol- und Vergleichsgrenzen fest, welche Präzision und Richtigkeit von einem korrekt ausgeführten Analyseverfahren zu erwarten sind. Zusätzliche Anforderungen an quantitative Analyseverfahren sind niedrige Nachweisgrenzen, eine gute Verfügbarkeit, kurze Analysezeiten, geringe Probenvorbereitung, hohe Linearität und optimierte Kosten.

Bisher häufig verwendete Methoden zur parallelen chemischen und mikrochemischen Analyse mehrerer Elementoxide in Zementstein wie REM-EDX, EM oder  $\mu$ -RFA geben Erkenntnisse über Haupt- und gut detektierbare Nebenelemente höherer Konzentration bei entsprechender Probenvorbereitung. Die Verteilungen von Neben- und Spurenelementen sowie von leichten Elementen (Ordnungszahl  $<23$ ) sind aufgrund von Gerätelimitationen weniger erforscht als jene Verteilungen von Hauptelementen [2], obwohl diese Verteilungen bspw. bei AKR oder Auslaugung in die Umwelt äußerst relevant sind [3]. Folglich werden stets neue ergänzende mikrochemische Methoden gesucht, welche schnell sind und die Möglichkeit der orts aufgelösten mikrochemischen Analyse von Haupt-, Neben- und Spurenelementen aufzeigen.

Die aus der Geologie und Biologie bereits etablierte, aber nicht genormte Analyseverfahren der Laserablation, gekoppelt mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP) und Massenspektrometrie (LA-ICP-MS), zeichnet sich durch zahlreiche schon genannte Vorteile wie hohe Ortsauflösung, niedrige Nachweisgrenzen für zahlreiche Elemente, hohe Linearität im Messbereich über mehrere Größenordnungen und geringe Probenvorbereitung aus, um nur einige vorteilhafte Eigenschaften zu nennen [4, 5]. Anwendungsbeispiele der Methode sind das Mapping einer Vielzahl von Schwermetallen mit geringen Konzentrationen (ppm-Bereich) in entsprechend präparierten Gesteinsproben [6] oder die Lokalisation von schwermetallbasierten Medikamenten zur Krebstherapie an Gewebedünnschliffen, was zum Verständnis der Wirkungsweise des Medikaments beiträgt [7]. Hierbei trägt ein gepulster Laser kleinste Mengen Probe ab, welche in einem induktiv gekoppelten Plasma atomisiert und ionisiert werden und dann der Masse nach analysiert werden. Als quasi-zerstörungsfreie Multi-elementanalysetechnik mit niedrigen Nachweisgrenzen, aber geringem Probenpräparationsaufwand hat sie zahlreiche Vorteile gegenüber z. B. nasschemischen Verfahren oder anderen ortsaufgelösten Analysemethoden. Für die Untersuchung von Hauptelementen wurde die LA-ICP-MS allerdings selten genutzt, da andere Methoden, wie REM-EDX, hier eine höhere Präzision zeigen.

Darüber hinaus ist die LA-ICP-MS ein relatives Analyseverfahren, bei dem die Daten in Abhängigkeit zahlreicher Probeneigenschaften und Messeinstellungen wie Ionisierungspotential und Abtrag des jeweiligen Elements in Detektoraufschlägen pro Sekunde aufgezeichnet werden. Die Anzahl der Detektoraufschläge ist zwar proportional zur vorhandenen Konzentration eines Stoffes, jedoch ist der Proportionalitätsfaktor für jedes Element unterschiedlich. Somit ist eine Kalibration stets notwendig. Diese erfolgt nach verschiedenen analytischen Prinzipien, wobei die externe Kalibration über zertifizierte Referenzmaterialien bekannter Konzentration die höchsten Wiederfindungsraten ergibt und daher am häufigsten angewendet wird. Die Matrices von Probe und Standard sollten sich entsprechen, damit unvermeidliche Fraktionierungseffekte, wie eine selektive und nicht-stöchiometrische Ablation bestimmter Elemente oder Phasen aufgrund thermischer Effekte auf der Probe, auch vom Standard abgebildet werden. Wie die Fraktionierung ausgeprägt ist, hängt von einer Vielzahl an probenspezifischen Materialeigenschaften ab, wie Absorptionseigenschaften, freie Elektronendichte, aber auch gerätetechnischen Parametern wie Pulslänge, Wellenlänge des Lasers oder Messeinstellungen wie der Plasmapower des ICP [8-10]. Eine Eindämmung der Fraktionierung ist durch genaue Kenntnisse aller Schritte und Prozesse der Analyse möglich, vom Ablationsvorgang über den Transport des Aerosols bis zur Ionisierung im Plasma und optimalen Messeinstellungen. Hierbei müssen die Ursachen der Fraktionierung identifiziert und minimiert werden.

Bisher fand die LA-ICP-MS nur wenige, teils auch nur qualitative Anwendungen auf Beton: zum einen als ortsaufgelöste Analyseverfahren in Form von Linienscans und zum anderen als Konzentrationsbestimmung von Spurenelementen an Pulverpresslingen. Hierbei sind die genaue Kenntnis aller Schritte des Ablationsvorgangs und der Signalbildung sowie der Einfluss von Messeinstellungen und betonspezifischer Kennwerte wie w/z-Wert, Feuchte oder

Zementart bisher nahezu unerforscht [11]. Für zahlreiche Materialien, wie Gläser, ist dies allerdings bereits charakterisiert worden und kann daher als Anhaltspunkt verwendet werden. Bei Zementstein stellen Trocknungsprozesse beim Schneiden oder anderweitigem Präparieren an einer Oberfläche/Querschnittsfläche ein zusätzliches Problem dar. So kann es zu einer unerwünschten Umverteilung von Salzen kommen, weshalb sich bei Zementstein ebenfalls noch die Frage nach einer bestmöglichen Probenpräparation stellt.

In dieser Arbeit soll die Ablation an Zementsteinquerschnitten grundlegend untersucht und optimiert, sowie verschiedene Kalibrationstechniken für den heterogenen, wasserhaltigen Baustoff evaluiert werden. Hierbei soll geprüft werden, ob die bisher nicht genormte Analysemethode mit ihren einzigartigen Möglichkeiten als alternative Methode zu bereits verwendeten physikalisch-chemischen Analysemethoden für eine chemische und/oder mikrochemische Charakterisierung des Zementsteins herangezogen werden sollte. Geltende Normen für die Analyse von Zement oder die Durchführung orts aufgelöster Analysetechniken sollen einen Zielrahmen für die zu erreichende Messperformance der LA-ICP-MS vorgeben. Ebenfalls sollen analog zu DIN ISO 22309 Kriterien für den Erfolg oder Misserfolg einer normgerechten Messung erarbeitet sowie weiteres Optimierungspotenzial der Gerätekombination und des Messablaufs aufgezeigt werden.

## 2 Aktueller Forschungs-und Wissensstand

### 2.1 Mikrostruktur des Zementsteins

Aus chemischer Sicht ist die Heterogenität des Zementsteins (ZS) besonders ausgeprägt, da im Ausgangsprodukt Klinker und später auch im Zementstein nicht alle Neben- und Spurenelemente zu gleichen Teilen in den verschiedenen Nahordnungen die Hauptelemente Ca, Si, Al und Fe substituieren können. Da bei der Hydratation des Klinkers zusammen mit dem Sulfatträger keine Homogenisierung, sondern eine erneute Phasenbildung mit bevorzugtem Einbau von Neben- und Spurenelementen abläuft, bleibt die inhomogene chemische Zusammensetzung des Klinkers teilweise auch im Zementstein erhalten.

#### 2.1.1 Aufbau und Struktur des Klinkers

Klinker ist das Ergebnis des energieintensiven Brennprozesses von Kalkstein, Ton, Mergel und Sand in unterschiedlichen Anteilen bei 1450 °C in einem Drehrohrofen. Im Anschluss daran werden die Produkte des Brennprozesses schnell abgekühlt und dann fein aufgemahlen, um die reaktive Oberfläche des Materials zu vergrößern. Ein Klinkergefüge besteht aus vier verwachsenen, calciumhaltigen und  $\mu\text{m}$ -großen kristallinen Phasen mit unterschiedlichen mineralogischen Eigenschaften: Tricalciumoxysilicat ( $\text{C}_3\text{S}$ ), Dicalciumsilicat ( $\text{C}_2\text{S}$ ), Tricalciumaluminat ( $\text{C}_3\text{A}$ ) und Calciumaluminatferrit ( $\text{C}_4\text{AF}$ ), die alle gegenüber Wasser reaktiv sind, wobei  $\text{C}_3\text{A}$  am reaktivsten ist [12]. Die Größe und Morphologie der einzelnen Klinkerphasen in einem Klinkerkorn lässt sich grob einteilen, ist aber wiederum von Parametern wie Brenntemperatur, Nebenelementanteil und Haltedauer im Drehrohrofen abhängig. Der Nebenelementgehalt im Klinker ist abhängig vom Nebenelementgehalt der verwendeten Rohstoffe, aber auch der eingesetzten Brennstoffe, welche den Drehrohrofen befeuern. Eine Einteilung der Elemente im Zementklinker als Haupt-, Neben- und Spurenelement nach der Systematik Otto findet sich in Tabelle 1 [13]. Der Einbau von Nebenelementen kann zu unterschiedlichen kristallinen Modifikationen der Hauptphasen führen. So tritt  $\text{C}_3\text{A}$  in Abhängigkeit der eingebauten Natriummenge (bis zu 5,9 M.-%  $\text{Na}_2\text{O}$ ) in vier Modifikationen auf [14]. Die Kristallstrukturen unterscheiden sich teils lediglich in minimalen Differenzen der Atomabstände und geringfügig in Koordinationssphären der Ionen. Dennoch sind die Eigenschaften der Modifikationen hinsichtlich praxisrelevanter Parameter wie Stabilität (beim Abkühlen) und Reaktivität gegenüber Wasser stark unterschiedlich [12].

Tabelle 1: Einteilung der Elemente als Haupt-, Neben- und Spurenelementoxide nach Otto; vgl. [13]

Name	Konzentration [ $\mu\text{g/g}$ ]	Konzentration [%]	Zuordnung im Zementstein
Hauptelementoxid	10.000 – 1.000.000	1 – 100	$\text{CaO}$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{SO}_3$ , $\text{CO}_2$ , $\text{MgO}$ ,
Nebenelementoxid	100 – 10.000	0,01 – 1	$\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{Cl}$ , $\text{K}_2\text{O}$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{V}_2\text{O}_5$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{MnO}_2$ , $\text{ZnO}$ , $\text{SrO}$ , $\text{BaO}$
Spurenelementoxid	<100	<0,01	Alle weiteren Elemente wie bspw. $\text{Rb}_2\text{O}$ und $\text{Li}_2\text{O}$

Stephan fasst in [15] die Bedingungen für eine Substitution eines Ions einer der vier Hauptklinkerphasen durch ein Neben- oder Spurenelement wie folgt zusammen: So dürfen sich Ionenradien und Koordinationssphären des eintretenden und des zu substituierenden Ions nicht zu stark unterscheiden, um in einem Kristallgitter ein stabiles Gitter beizubehalten, wobei Ladungsneutralität beim Austausch vorliegen muss (was auch durch zwei Ionen geschehen kann). Aufgrund der genannten Kriterien treten z. B. folgende Substitutionen durch Nebenelemente auf: Mangan kann nach Taylor beispielsweise Eisen in der Mischreihe  $C_3A-C_4AF$  vollständig ersetzen und Aluminium bis zu 60 Atomprozent [1, 16]. Magnesium kann im Klinker als Periklas auftreten, aber auch bis zu 2 M.-% das Ca im  $C_4AF$  substituieren. Chrom (1,20 M.-%), Zink (4,00 M.-%) [17] und Barium (1,85 M.-%) [18] können zu niedrigen einstelligen Gehalten in  $C_3S$  eingebaut werden.

## 2.1.2 Aufbau und Struktur des Zementsteins

### 2.1.2.1 Allgemeines

Wird Zement mit Wasser gemischt, beginnt ein hochkomplexer, chemisch mineralogischer Löse-Auskristallisationsvorgang, die sogenannte Hydratation, an deren Ende ein stark verfilztes und verwachsenes sowie aus nanometergroßen, kristallinen Phasen bestehendes Produkt steht: der Zementstein [19]. Ein Portlandzement (OPC, CEM I) enthält neben dem Klinker als Hauptanteil noch Nebenbestandteile und Sulfatträger. Andere Zemente (CEM II bis V) enthalten darüber hinaus noch weitere mineralische Bestandteile (siehe Kapitel 2.1.2.4). Die kinetisch angetriebene Auflösung und Ausfällung verschiedener Phasen führt zu einer Hydratationsreaktion, die auch nach einem Zeitraum von Tagen noch nicht abgeschlossen ist. Die Geschwindigkeit der Hydratation hängt von zahlreichen Faktoren wie Wasserangebot, Temperatur sowie Größe und Reaktivität der Klinkerphasen ab. Folglich liegt in der Praxis zu jeder Zeit ein Vielphasensystem aus Produkten und teilweise noch Edukten vor. Bei Normalbetonen beobachten beispielsweise Kjellsen und Kollegen nach 96 d bei einem w/z-Wert von 0,50 einen Hydratationsgrad (Anteil reagierter Zement- Gesamtanteil des Zements) von ca. 80 % [20].

Die aus der Hydratation entstehenden Produkte bilden ein Gefüge aus zahlreichen mineralogischen Phasen wie Portlandit, Ettringit, Monosulfat und den röntgenamorphen CSH-, CASH- und CAH-Phasen, die alle signifikante Mengen an chemisch gebundenem Wasser enthalten [2][14] (siehe 2.1.2.3). Den massenmäßig größten Teil des Zementsteins machen die röntgenamorphen CSH- (und CASH-) Phasen aus, welche zusammen mit Portlandit aus der Hydratation von Alit und Belit (und entsprechendem Aluminiueinbau [21]) resultieren [14]. Diese bilden eine dreidimensionale Struktur in Form vorwiegend verfilzter und ineinander verzahnter Nadeln mit einer Größe im Nanometerbereich aus, deren Form im Elektronenmikroskop bereits vielfach gezeigt wurde [1, 12]. Dennoch zeigen die CSH- und CASH-Phasen bei Röntgenbeugungsanalysen nur eine geringe kristalline Ordnung, da keine ausreichende Fernordnung gegeben ist, weshalb häufig von einem CSH-Gel gesprochen wird. Chemische Hauptbestandteile der CSH-Phasen im erhärteten Zementstein sind neben

Sauerstoff und Wasserstoff auch Calcium und Silicium mit einem Molverhältnis zwischen 1,2 und 2,3 mit einem Mittelwert von 1,75 [12]. In die CSH-Phasen können verschiedenste Haupt-, Neben- und Spurenelemente in unterschiedlichen Konzentrationen eingebaut werden, was u. a. von Stephan in [15] zusammengefasst ist.

Neben den Hydratationsprodukten und abhängig von dem Wasser-Zement-Verhältnis und dem Alter der Probe, enthält Zementstein signifikante Mengen an Poren variabler Größe, die teilweise mit Wasser gefüllt sind [3] (siehe 2.1.2.2). Ab einem w/z-Wert von 0,40 aufwärts bildet sich ein zusammenhängendes Kapillarporennetzwerk, das den Ein- und Austrag von Stoffen in den Zementstein beschleunigt. Die Porosität nimmt mit abnehmendem w/z-Wert und mit zunehmendem Alter ab, da sich bildende Kristallnadeln die Poren mit der Zeit überwuchern [3, 4][14].

Die daraus resultierende Inhomogenität der Elementverteilungen wird durch Elementmappings hydratisierter Betone mit Ortsauflösungen im unteren Mikrometerbereich gezeigt [22-24]. Hierbei zeigt Calciumoxid als Elementoxid mit dem höchsten Anteil (50–65 % im OPC [1]) noch die homogenste Verteilung. Aufgrund der schlechteren Löslichkeit vieler Übergangselemente im basischen Milieu des hydratisierenden Zementsteins verteilen sich diese Stoffe bei der Hydratation nicht homogen im Zementstein. Vielmehr liegen sie aufgrund der geringen Diffusionsgeschwindigkeit in der Nähe des Zementkorns vor, in dem sie eingebaut waren. Taylor und Newbury berichten aus Ergebnissen einer Elektronenstrahl-Mikroanalyse von dieser unterschiedlichen Beweglichkeit verschiedener gelöster Elemente im Zementstein [23]: So ist bspw. Aluminium, verglichen mit Eisen, über den betrachteten Probenausschnitt relativ homogen verteilt, wohingegen Eisen stark auf den Ort des Lösens, also den  $C_4AF$ -Partikel beschränkt ist, was mit der gegenüber Eisen höheren Löslichkeit von Aluminium in alkalischen Lösungen begründet wird. Die geringe Beweglichkeit wird bei Mg-Mappings ebenfalls deutlich: Vormalige Periklaskörner im Klinker lösen sich nicht homogen auf, sondern bleiben als hydratisierte Formen des Magnesiumoxids im Bereich des vormaligen Kornes bestehen [23]. Die im verwendeten Zement inhomogen vorliegenden Neben- und Spurenbestandteile werden ähnlich wie im Klinker auch in den sich bildenden Phasen nach denselben Substitutionsregeln eingebaut [15]. Des Weiteren liegen die im basisch vorherrschenden Milieu des Zementsteins gut löslichen Alkalien zumeist im Porenwasser vor [25, 26].

#### 2.1.2.2 Poren im Zementstein

Im Zementstein bilden sich je nach w/z-Wert verschiedene Porenarten aus. Hierin wird nach verschiedenen Größenverteilungen wie beispielsweise nach Setzer in Luft-, Kapillar- und Gelporen unterschieden [27]. So füllen die Hydratationsprodukte des Zementsteins auch bei dichtester Packung das Raumvolumen nicht vollständig aus. Die verbleibenden Zwischenräume werden als Gelporen bezeichnet und deren Anteil am Gesamtvolumen ist weitgehend unabhängig vom w/z-Wert bei ca. 25 Vol.-%. Der mittlere Durchmesser der Gelporen entspricht wenigen nm, weshalb sie zumeist mit physikalisch gebundenem Wasser gefüllt sind (siehe Kapitel 2.1.2.3).

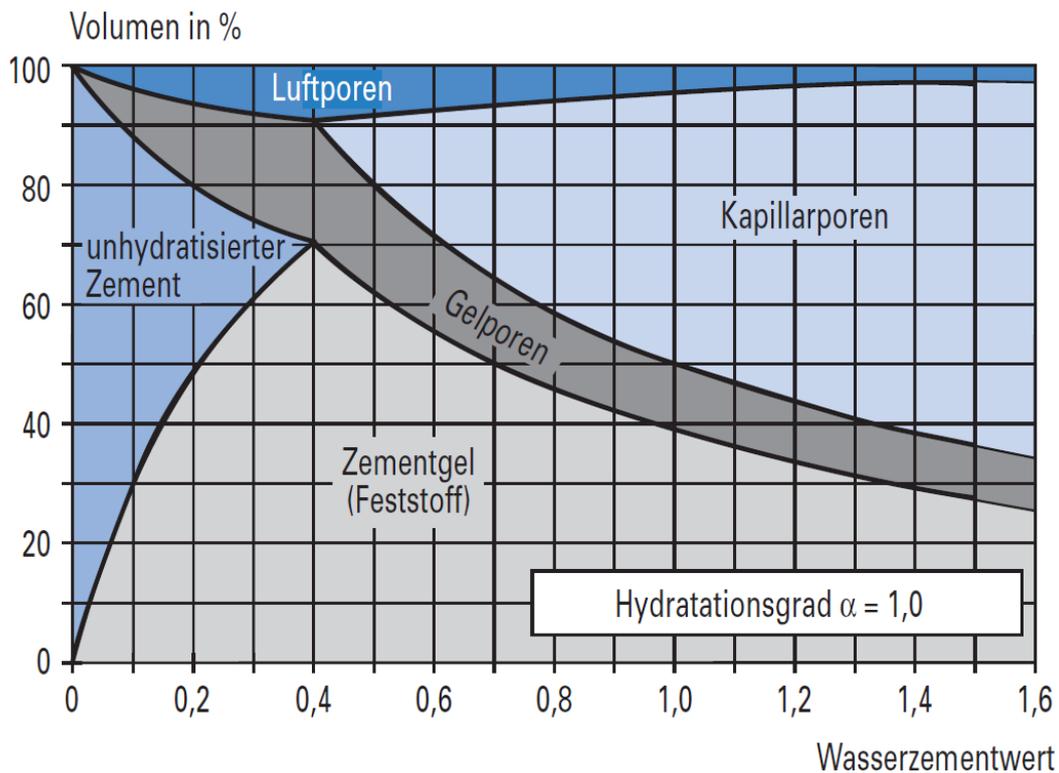


Abbildung 1: Zusammensetzung des Zementsteinvolumens in Abhängigkeit vom w/z-Wert [28]

Bei einer Zugabe von Wasser oberhalb des w/z-Werts von 0,4 wird auch bei einem Hydratationsgrad von 1 nicht das gesamte Wasser für die Hydratation des Zements benötigt. Es verbleibt das sogenannte Überschusswasser, das in 0,07 bis 75  $\mu\text{m}$  großen Kapillarporen verbleibt. Ihr Anteil wächst sehr stark mit zunehmendem w/z-Wert. Poren oberhalb von 75  $\mu\text{m}$  werden Luftporen genannt und sind oftmals das Resultat mangelnder Verdichtung oder des Einsatzes von Luftporenbildnern, die dem Zement zugesetzt werden, um Luftporen zu bilden, welche das Kapillarporennetzwerk unterbrechen und folglich die Dauerhaftigkeit des Zementsteins erhöhen (bspw. [29, 30]).

### 2.1.2.3 Wasser und Bindungsarten des Wassers im Zementstein

Wasser kann im Zementstein in verschiedenen Bindungsarten auftreten. Tabelle 2 gibt hierbei einen Überblick über die verschiedenen Bindungsarten und darüber, wie die jeweiligen Anteile im Zementstein bestmöglich bestimmt werden können. Locher nennt eine zuverlässige Trennung zwischen den verschiedenen Bindungsarten bei der Bestimmung des Wassergehalts kaum möglich, jedoch kann sie durch verschiedene Trockenstufen weitestmöglich abgeschätzt werden [12].

In Kapillarporen oder Gelporen über 10 nm liegt Wasser als freies Wasser (auch Kapillarwasser genannt) vor, das heißt die Moleküle sind frei beweglich [14]. Der Wassergehalt in den Kapillarporen steht in direkter Abhängigkeit zu den Umgebungsbedingungen, insbesondere der relativen Luftfeuchte. Zu bestimmen ist dieses Wasser beispielsweise durch Trocknung im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C und unter reduzierten Drücken. In (Gel-)Poren unter 5 nm

oder an der Porenwand größerer Poren ist das Wasser nicht mehr frei beweglich, sondern physikalisch durch Van-der-Waals-Kräfte und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen orientiert und somit gebunden [31]. Diese Orientierung nimmt mit wachsendem Abstand zu der jeweiligen Oberfläche ab und ist somit nicht überall gleich. Es wird von physikalisch gebundenem Wasser oder auch Gelwasser gesprochen. Bei einer Trocknung bei 105 °C im Trockenschrank bis zur Massenkonstanz kann auch dieses physikalisch gebundene Wasser bestimmt werden.

Die Summe aus freiem und physikalisch gebundenem Wasser wird seit den Untersuchungen von T. C. Powers auch verdampfbare Wasser genannt. Im Gegensatz dazu steht das-chemisch gebundene oder nicht verdampfbare Wasser [32].

Chemisch gebunden ist Wasser, wenn es in das Kristallgitter mineralogischer Phasen in Form von OH-Gruppen oder als Kristallwasser eingebaut ist. Auch hier zeigen sich je nach Kristallstruktur – von Ettringit (Wasser ist chemisch gebunden, aber bereits bei 40 °C beginnen erste Wassermoleküle aus dem Kristallgitter herausgelöst zu werden) bis  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – (Entwässerung zwischen 425 und 600 °C [12]) nochmals deutliche Unterschiede in der Bindungsstärke. Durch Bestimmung des Glühverlusts (GV) nach DIN-EN 196-2 bei 975 °C abzüglich des  $\text{CO}_2$ -Gehalts und des Trockenverlusts (TV) bei 105 °C kann der Anteil chemisch gebundenen Wassers allerdings gut abgeschätzt werden, einige Zementsteinphasen werden jedoch zerstört. Zu Fehlern in der Wassergehaltsbestimmung führt bspw. der Ettringit, welcher schon zwischen 40 °C und 60 °C zu entwässern beginnt.

Tabelle 2: Bindungsarten des Wassers im Zementstein, Vorkommen und analytische Methodik zu dessen Bestimmung

Bindungsart	Vorkommen im Zementstein	Analytisch bestimmbar via
<b>Frei</b>	Poren über 5 nm [31]	40 °C Vakuumtrockenschrank
<b>Physikalisch (adsorptiv)</b>	Poren unter 5 nm [31] und Oberflächen	105 °C bis zur Massenkonstanz (Trockenverlust [TV])
<b>Chemisch</b>	Mineralphasen	1000 °C Glühverlust *

\*abzüglich  $\text{CO}_2$ -Konzentration und TV

#### 2.1.2.4 Zemente nach DIN EN 197-1

Die EN 197-1 klassifiziert Zemente nach ihrer Zusammensetzung und unterteilt folgende fünf Hauptzementarten:

CEM I – Portlandzement

CEM II – Portlandkompositzement

CEM III – Hochofenzement

CEM IV – Puzzolanzement

CEM V – Kompositzement

Zusätzlich werden die fünf Hauptzementarten über die prozentualen Gewichtsanteile der Ausgangsstoffe in 27 Normalzementarten unterteilt. Neben dem Hauptbestandteil

(Hauptbestandteil ist ein anorganischer Stoff, dessen Massenanteil mehr als 5 % der Gesamtsumme aller Haupt- und Nebenbestandteile beträgt) Portlandzementklinker enthalten die Zementarten CEM II bis CEM V jeweils noch einen oder mehrere Zusatzstoffe wie Hüttensand, Silicastaub, Puzzolane, Flugasche, gebrannten Schiefer oder Kalkstein in verschiedenen Masseanteilen. Diese Zusatzstoffe reagieren unselbstständig erst mit einem Anreger (meist  $\text{CaOH}_2$ ) puzzolanisch.

#### 2.1.2.5 Puzzolanische Reaktion

Die puzzolanische Reaktion beschreibt im Zementstein die Reaktion von Portlandit mit amorph vorliegendem Siliciumdioxid zu festigkeitsgebenden, röntgenamorphen CSH-Phasen. Unter anderem sind eine steigende Druck- und Biegezugfestigkeit und eine geringere Porosität nur einige positive Resultate der puzzolanischen Reaktion im Zementstein, die vielfach in der Literatur nachzulesen sind [1, 12, 14, 29, 33, 34]. Quellen des Siliciumdioxids für die puzzolanische Reaktion sind Stoffe mit geringer Kristallinität und hohem Gehalt an amorphem  $\text{SiO}_2$  wie beispielsweise Silicastaub. Enthalten die Stoffe neben  $\text{SiO}_2$  noch Anteile an Aluminium, wie beispielsweise Metakaolin oder Flugasche, so führt dies zur verstärkten Bildung von CASH-Phasen durch Einbau des Aluminiums in die entstehenden CSH-Ketten [35]. Kristalline Phasen wie Kalkstein- oder Quarzmehl sind an einer puzzolanischen Reaktion nahezu unbeteiligt, ihre positiven Eigenschaften für die Dichtigkeit des Zementsteins beruhen auf dem sog. Füllereffekt und der Wirkung als Kristallisationskeim für festigkeitsgebende Phasen [36].

### 2.1.3 Kontaktzone Zementstein/Gestein

Bei einer mikroskopischen Betrachtung des Betons werden drei Bereiche unterschieden: die Gesteinskörnung, z. B. zusammengesetzt aus Kies-, Splitt- und Sandpartikeln, die Bindemittelmatrix aus hydratisiertem Zement und nicht vollständig hydratisierten Resten, sowie die Kontaktzonen zwischen Gesteinskörnung und Bindemittelmatrix [37], welche auch als Interfacial Transition Zone (ITZ) bezeichnet wird. Dieser Teil des Zementsteins weist eine unterschiedliche mineralogische Struktur mit größeren Portlanditplättchen und Ettringitnadeln auf, als der durchschnittliche Zementstein [38]. Die ITZ ist nicht als klar abgegrenzte Zone definiert, sondern durch die mit zunehmender Nähe zum Gesteinskorn stärker beeinflussten Eigenschaften des Zementsteins [39]. Die meisten Studien zeigen eine Dicke der ITZ von 15 bis 40  $\mu\text{m}$  mit einer abweichenden Zusammensetzung zum Bulk-Zementstein [39-42]. So zeigt die ITZ im Gegensatz zum Bulk-Zementstein einen erhöhten w/z-Wert und folglich eine höhere Porosität, was die Dauerhaftigkeit des gesamten Betons signifikant beeinflusst [39, 40, 43-45]. Ebenfalls weist die ITZ eine geringere mechanische Stabilität auf: Unter Last werden Mikrorisse hier bevorzugt gebildet. Puzzolane zeigen aufgrund des Füllereffekts und der puzzolanischen Reaktion einen positiven Einfluss auf die Festigkeit und Dauerhaftigkeit von Betonen, was mit dem Wirken in der ITZ begründet wird. Unter anderem Scrivener und Kollegen setzen dem Beton den puzzolanisch reagierenden Silicastaub zu und beobachten eine reduzierte Porosität, die sie mit der Füllerwirkung und der puzzolanischen Reaktion des Silicastaubs mit dem in der ITZ überproportional stark vorhandenen Portlandit begründen [38]. Bei Untersuchungen an selbstverdichtendem Beton wurde die chemische Zusammensetzung der ITZ an Dünnschliffen mittels REM-EDX untersucht. Die Forscher zeigen, dass in der ITZ das Ca/Si Verhältnis von 3,16 im Bulk-Zementstein auf 3,40 erhöht ist [46].

### 2.1.4 Schlussfolgerungen für ortsaufgelöste Analysen der Mikrostruktur des Zementsteins und Betons

Soll eine mikrochemische Analyse der chemischen Zusammensetzung (Elementverteilung) durch Punkt-, Linien- oder Flächenmessung im Zementstein, Klinker oder Mörtel mit bildgebenden Analysetechniken durchgeführt werden, so muss vor allem die mögliche Ortsauflösung der Analysemethode der benötigten Ortsauflösung der Aufgabenstellung auf dem jeweiligen Material entsprechen.

Zementstein als Hydratationsprodukt von Zementen umfasst einen Größenbereich von unhydratisierten Klinkermaterialien im Bereich mehrerer Mikrometer bis zu feinen Hydratationsprodukten im Nanometerbereich. Zwischenräume (Poren) können sogar noch etwas kleiner als die Hydratationsprodukte sein. Bei der ortsaufgelösten Elementverteilung auf Mikrometerebene in einer Zementsteinprobe ist von einer vielfältigen chemischen Verteilung auszugehen. Aus EM-Bildern und anderen Analysen geht hervor, dass einzig Ca als nahezu homogen verteilt angenommen werden kann. Aufgrund der schlechteren Löslichkeit vieler Übergangselemente im basischen Milieu des hydratisierenden Zementsteins verteilen sich diese bei der Hydratation nicht homogen im Zementstein. Vielmehr liegen sie aufgrund der geringen Diffusionsgeschwindigkeit in der Nähe des Zementkorns, in dem sie eingebaut

waren, oder dessen hydratisierten Äquivalents vor. Die Homogenität der Verteilung hängt also von der Löslichkeit im basischen Milieu und der ursprünglichen Verteilung im unhydratisierten Zementkorn ab. Bei im Porenwasser löslichen Elementen, wie den Alkalien, ist bei Kontakt mit Wasser auf eine hohe Mobilität durch Huckepack-Transport in Folge von Trocknungsprozessen zu achten.

Sollen Elementverteilungen in Zementsteinen und Mörteln mikrochemisch analysiert werden, so muss die Ortsauflösung des Geräts sich auf die Partikelgrößen von Klinkerrelikten und Hydratphasen beziehen, also im unteren Mikrometer-, besser noch im oberen Nanometerbereich liegen.

## **2.2 Quantitative Messverfahren an Querschnittsflächen von Baustoffen zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung**

### **2.2.1 Allgemeines**

In dieser Arbeit wird die orts aufgelöste Analyse an Querschnittsflächen von Baustoffen zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung mit dem abtragenden Analyseverfahren der LA-ICP-MS untersucht. Weder das Verfahren noch die Gerätekombination aus LA und ICP-MS sind bisher genormt, sodass es zu einer hohen Zahl an Kombinationen von LA- und ICP-MS-Geräten kommt, welche z. B. verschiedene Laserwellenlängen nutzen oder bei unterschiedlichsten Plasmaenergien zwischen 1200 und 1600 W betrieben werden (siehe Kapitel 2.3.3). Auch die Länge des Schlauchs beispielsweise, der beide Geräte verbindet und Einfluss auf das Messergebnis hat (Wash-Out Time, siehe Kapitel 2.3.4), ist unterschiedlich lang. Geltende Normen für die chemische Analyse von Zement sowie genormte, orts aufgelöste Analysetechniken sollen einen Rahmen vorgeben, in dem die Eignung der LA-ICP-MS als quantitatives, orts aufgelöstes Analyseverfahren auf Zementstein evaluiert werden kann. In Abbildung 2 sind die drei Hauptthemenbereiche benannt, welche die untersuchte Aufgabenstellung anschnitten und durch verschiedene DIN-Normen geregelt sind. Eine allgemeingültige Norm für orts aufgelöste chemische Analyseverfahren, die alle drei Themenbereiche umfasst, ist nicht bekannt.

Allgemeine Anforderungen an ein quantitatives Analyseverfahren sind u. a. eine hohe Präzision und Richtigkeit, welche gemeinsam als Genauigkeit bezeichnet werden und in DIN EN ISO 17025 und nochmals detaillierter in DIN 55350 normativ geregelt sind.

Die DIN ISO 22309 beschreibt Anforderungen an die quantitative Mikrobereichsanalyse mittels EDX und verweist zusätzlich auf die ISO 15632, die den apparativen Aufbau einer EDX-Einheit regelt. Eine solche Norm wie die ISO 15632 würde bei LA-ICP-MS zu einem geregelten Gerätekombinationsaufbau führen, aber auch den auf die jeweilige Fragestellung zugeschnittenen Geräteaufbau einschränken.

Die chemische Analyse sowie die Grenzen zulässiger Konzentrationen von Haupt- und Nebenelementen des Zements sind in der DIN EN 196-2 zusammengefasst.

Im Folgenden sollen u. a. diese drei Themenbereiche und die Normen, welche diese regeln, näher erläutert werden. Zuvor wird allerdings noch der Begriff Ortsauflösung näher erläutert, der bei mikrochemischen Analysen von Relevanz ist.

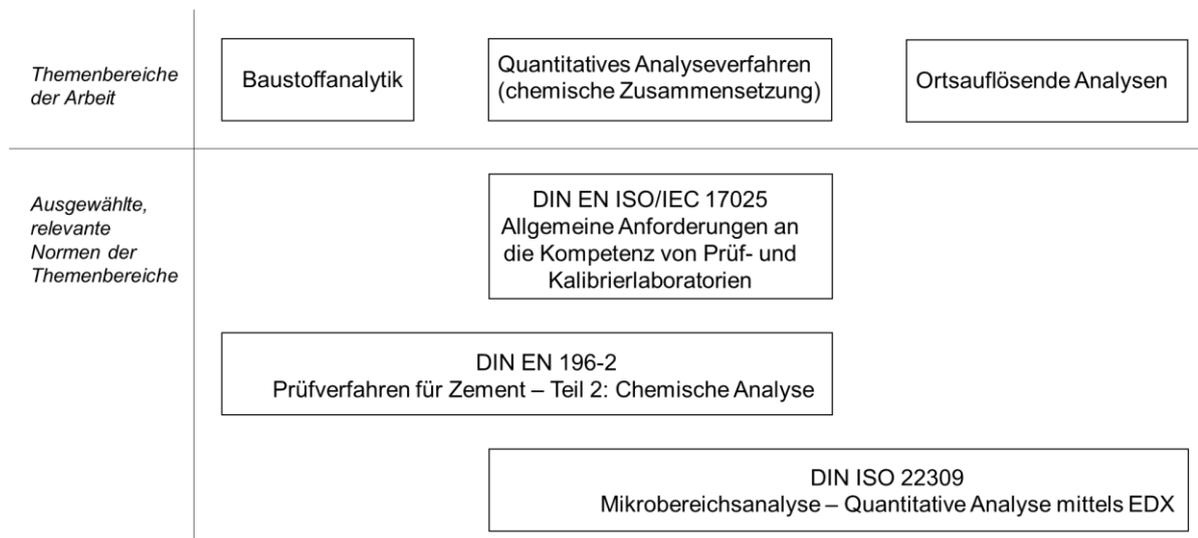


Abbildung 2: Themenbereiche der Arbeit und jeweilige themenbereichsspezifische, relevante Normen

### 2.2.1.1 Definition Ortsauflösung

Die LA-ICP-MS wird durch die Fokussierung des abtragenden Laserstrahls auf Spotgrößen von weniger als  $0,01 \text{ mm}^2$  und dessen steuerbare Position auf der zu analysierenden Oberfläche als ortsaufgelöst eingestuft. Im Gegensatz dazu erfassen andere Methoden der (instrumentellen) Analytik, wie bspw. die Referenzverfahren in DIN EN 196-2, das gesamte Volumen der zu untersuchenden Probe und besitzen somit keine Ortsauflösung. In DIN EN 196-2 werden auch die normativen Vorgaben an die Oberflächenanalyse von Zementpresslingen oder -schmelztabletten mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) erläutert – allerdings ohne definierte Ortsauflösung. DIN ISO 22309 beschreibt hingegen die ortsaufgelöste Oberflächenanalyse mit REM-EDX an homogenen metallischen Referenzmaterialien.

Hierin (DIN ISO 22309) wird die räumliche Auflösung definiert als „*räumliche Spezifität der Mikroanalyse*“ mit folgender Anmerkung: „*Sie wird im Allgemeinen als lineares oder volumetrisches Maß des Bereiches der Probe angegeben, der durch die gemessene charakteristische Strahlung abgetastet wurde.*“ Die Auflösung für die Analyseverfahren REM-EDX und EM wird in der ISO 22493 definiert als *Mindestabstand, bei dem zwei Merkmale des Bildes als eindeutig und getrennt erkannt werden können.*

### 2.2.2 Quantitatives Messverfahren an Oberflächen von Zementpresslingen oder Zementschmelztabletten ohne Ortsauflösung nach DIN EN 196-2

Diese Norm legt die Verfahren zur Durchführung der chemischen Analyse der Elementoxide  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}$  sowie  $\text{Cl}$  und  $\text{Br}$  im Zement fest. Für jeweils ein Elementoxid werden an einer geglähten Probenmenge das jeweilige Referenzverfahren sowie die Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) an Zementpresslingen oder Zementschmelztabletten als Alternativverfahren beschrieben, wobei

bei korrekter Ausführung eine gleichzeitige Messung der oben genannten Elementoxide möglich ist.

Eine Bestimmung der chemischen Zusammensetzungen an einem definierten Ort auf der Oberfläche der Schmelztablette oder des Pulverpresslings ist nicht beschrieben, allerdings kann die hierin normativ geregelte XRF-Analyse als vergleichende Grundlage zur LA-ICP-MS herangezogen werden, da auch hier ein definierter Strahldurchmesser vorliegt (im Bereich von Zentimetern [47]). Die Norm beschreibt ebenfalls die Herstellung der zu untersuchenden Pulverpresslinge oder Schmelztabletten. Ebenso werden die Kalibration, Validierung und Sicherstellung der Genauigkeit durch Rekalibration etc. beschrieben.

Bei der Präzision wird in Wiederhol- und Vergleichspräzision unterschieden. Hierbei ist die Wiederholpräzision definiert als *„Präzision unter Wiederholbedingungen, unter denen voneinander unabhängige Prüfergebnisse mit demselben Verfahren an gleichen Prüfkörpern (am gleichen Material) im selben Labor vom selben Prüfer und mit demselben Gerät innerhalb einer kurzen Zeitspanne erhalten werden.“* Die Vergleichspräzision dagegen beschreibt die erzielte Präzision *„in verschiedenen Prüflabors von verschiedenen Prüfern mit unterschiedlichen Geräten“*. In der Norm werden beide Arten der Präzision als Standardabweichungen angegeben, z. B. in Prozent oder Gramm absolut, je nach der geprüften Eigenschaft und somit als zulässige Abweichung in Abhängigkeit von der Gesamtmenge des Elementoxids im System. Die Wiederhol- und Vergleichspräzision des Verfahrens ist validiert, wenn die Differenz der Ergebnisse für jede neue Herstellung im Vergleich zum vorherigen Beispiel innerhalb der Wiederholgrenzen nach Tabelle 3 liegt. Hierbei werden für verschiedene Konzentrationsbereiche eine „Normal“- und eine „Experten/Gutachten“- Leistungsfähigkeit definiert, wobei die „Normal“-Leistungsfähigkeit stets höhere Abweichungen zulässt.

Tabelle 3: Anhand der Analyse zertifizierter Referenzmaterialien erreichte Wiederhol- und Vergleichsgrenzen nach DIN EN 196-2 Abschnitt 5.7.5 für die XRF-Analyse an Zementen; alle angegebenen Tabellenwerte beruhen auf Schmelz-Aufschluss-Proben, d. h. glühverlustfrei.

Konzentrationsbereich des Elementoxids	Wiederholgrenze für „Normal“-Leistungsfähigkeit	Wiederholgrenze für „Experten“-Leistungsfähigkeit	Vergleichsgrenze für „Normal“-Leistungsfähigkeit	Vergleichsgrenze für „Gutachten“-Leistungsfähigkeit
0 bis 0,49	0,057	0,023	0,112	0,045
0,50 bis 0,99	0,08	0,032	0,15	0,06
1,00 bis 1,99	0,11	0,044	0,225	0,09
2,00 bis 3,99*	0,135	0,054	0,262/0,3	0,105/0,12
4,00 bis 4,99	0,155	0,062	0,352	0,135
5,00 bis 6,99	0,172	0,069	0,412	0,165
7,00 bis 9,99	0,202	0,081	0,487	0,195
10,00 bis 14,99	0,24	0,096	0,562	0,225
15,00 bis 19,99	0,29	0,116	0,675	0,27
20,00 bis 24,99	0,335	0,134	0,75	0,3
25,00 bis 29,99	0,372	0,149	0,825	0,33
30,00 bis 34,99	0,405	0,162	0,862	0,345
35,00 bis 39,99	0,437	0,175	0,937	0,375
40,00 bis 44,99	0,465	0,186	0,975	0,39
45,00 bis 49,99	0,492	0,197	1,05	0,42
50,00 bis 54,99	0,517	0,207	1,087	0,435
55,00 bis 59,99	0,542	0,217	1,125	0,45
60,00 bis 64,99	0,565	0,226	1,162	0,465
65,00 bis 69,99	0,587	0,235	1,237	0,495
70,00 bis 74,99	0,61	0,244	1,275	0,51
75,00 bis 79,99	0,63	0,252	1,312	0,525
80,00 bis 100	0,65	0,26	k. A.	k. A.

\*Für die Vergleichsgrenzen wird in DIN EN196-2 zwischen 2,00–2,99 und zwischen 3,00–3,99 unterschieden.

Alle angegebenen Leistungsfähigkeiten in Tabelle 3 zeigen prozentual höhere zulässige Abweichungen je geringer die Konzentration des zu bestimmenden Elementoxids in der analysierten Probe ist. Bspw. liegt die Wiederholgrenze für die „Normal“-Leistungsfähigkeit bei einem Elementoxidgehalt zwischen 60,00 und 64,99 M.-%, was für einige CEM I-Zemente der CaO-Konzentration entspricht, bei 0,565 M.-%. Prozentual beträgt die Schwankung in diesem Beispiel weniger als ein Prozent. Für einen Elementgehalt von 0,49 M.-% oder geringer beträgt dieselbe Wiederholgrenze 0,057 M.-%, was prozentual mehr als 10 % entspricht. Solche niedrigen Elementoxidkonzentrationen kleiner 0,49 M.-% finden sich etwa in Zement für das Nebenelementoxid TiO<sub>2</sub> (beispielhafte Zusammensetzung des verwendeten CEM-I in Tabelle 6). Hauptgrund dieser Tendenz ist die geringere Präzision der XRF für Neben- und Spurenelemente. Eine Analyse von Zementstein ist in DIN EN 196-2 mit XRF nicht aufgeführt. Aufgrund der Ähnlichkeit in der chemischen Zusammensetzung von Zementstein und Zement, welche sich nur in der Zugabe von Wasser und einer entsprechenden Verdünnung der Elementkonzentrationen zeigt, werden die Präzisionswerte aus DIN EN 196-2 in dieser Arbeit zur Beurteilung der Genauigkeit der LA-ICP-MS an Zementsteinquerschnittsflächen verwendet.

### 2.2.3 Ausgewählte etablierte Verfahren zur Oberflächenanalyse auf Baustoffen

Durch die speziellen Anforderungen (Analyse reaktiver, wasserhaltiger Proben mit komplexen Geometrien und großen Abmessungen z.B. gespaltene Bohrkerne) an orts aufgelöste Analyseverfahren von Baustoffen wurden teils individuelle Messeinrichtungen angeordnet, die nicht genormt sind. Teilweise sind, so etwa bei REM-EDX der EDX-Detektor, Teile der Messeinrichtung genormt (ISO 15632) aber nie die komplette Messanordnung. Dennoch zeigt die Literatur eine resultierende Wiederholpräzision der einzelnen Anwendungsbeispiele an Querschnittsflächen von Baustoffen. Für ein umfänglicheres Verständnis sollen im Folgenden zusätzlich noch das zugrundeliegende Funktionsprinzip der jeweiligen Analyse sowie des Geräts grob dargestellt werden.

#### 2.2.3.1 Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX)

Bei Analysen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) wird die Probe im Vakuum (Hoch- oder Nieder-) mit beschleunigten, durch magnetische Felder fokussierten Elektronen beschossen. Durch elektromagnetische Linsensysteme wird der Elektronenstrahl fokussiert und rastert dann die Probe ab [48]. Ein Vorteil der Elektronenmikroskopie liegt in der erreichbaren Ortsauflösung unter 100 nm, die unter anderem stark von der verwendeten Strahlungsquelle und der Qualität des Vakuums abhängt [48-50].

Proben im REM müssen die Analysebedingungen im Vakuum größtenteils unbeschadet überstehen und darüber hinaus muss der Elektronenstrom des Analysestrahls abgeleitet werden können. Daraus folgt, dass Proben keinerlei flüchtige Bestandteile wie ungebundenes Wasser enthalten dürfen und vor der Untersuchung entweder getrocknet oder eingefroren werden müssen [50]. Nicht elektrisch leitfähige Proben müssen heutzutage nicht mehr zwingend mit einer 10 bis 20 nm dünnen Schicht eines leitfähigen Materials wie Gold oder Kohlenstoff überzogen werden [51], sondern können für eine Untersuchung auch unbedampft auf spezielle leitfähige Klebepads aufgeklebt werden.

Die untersuchte Oberfläche wird nicht gleichzeitig mit einem Elektronenstrahl beschossen, sondern zeilenförmig abgerastert. Die bei der Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe auftretenden verschiedenen Elektronen (Sekundärelektronen (SE) und Rückstreuungselektronen [BSE]) werden mittels dafür geeigneter Detektoren gemessen. Aus diesen Informationen wird anschließend die Graustufe für die jeweilige X- und Y-Koordinate bestimmt und als Graustufenbild zusammengefügt [2, 49-51]. Neben den Elektronen entstehen beim Auftreffen des Primärelektronenstrahls auf die Probenoberfläche zusätzlich elementcharakteristische Röntgenstrahlen, die eine Elementanalyse der untersuchten Probe ermöglichen [2, 49, 50]. Bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) wird die Energie aller freigesetzten Röntgenstrahlung gemessen, um einen quantitativen Schätzwert der Elementzusammensetzung der Probe zu erhalten. Eine genaue quantitative Bestimmung der Elementverteilung ist nicht möglich, da das Verhältnis der Intergrale zwischen zwei gemessenen Energiepeaks nicht genau mit dem Verhältnis der tatsächlich vorhandenen

Elemente übereinstimmt. Dies ist darin begründet, dass nicht alle Elemente mit der gleichen Effizienz Röntgenstrahlung emittieren [51]. Meist erfolgt eine standardlose Kalibration über Rechenalgorithmen. Die Nachweisgrenze kann für die meisten Elemente mit Ordnungszahl größer elf (also ab Natrium) grob mit 0,1 M.-% abgeschätzt werden.

Während REM-EDX-Mappings theoretisch eine Ortsauflösung im Bereich von ca. 1  $\mu\text{m}$  ermöglichen, hängt die Aussagekraft des Mappings, bedingt durch den Ort des EDX-Detektors in den meisten Geräten (seitlich, bezogen auf die Position des vertikal eintreffenden Analysestrahls), signifikant von der Rauigkeit der Oberfläche ab. So kommt es bei unebenen Proben zu Abschattungen tieferliegender Bereiche, was die Datenpunktanzahl dieser Bereiche im Mapping und somit auch die Aussagekraftsignifikant reduziert. Moderne Geräte erlauben die vollautomatisierte Flächenanalyse größerer Proben bis ca. 10 cm x 10 cm.

REM-EDX wird als bildgebendes Verfahren sehr häufig zur genauen Beschreibung morphologischer und mineralogischer Phänomene wie Neuphasenbildung im Schadensfall verwendet. So untersuchten Jakobsen und Kollegen mittels Lichtmikroskopie und REM-EDX 21 Betone, welche über Zeiträume zwischen 2 und 34 Jahren der Meeresumwelt ausgesetzt waren. Die chemische und mineralogische Zonierung durch Austausch mit dem Meerwasser wurde in den Oberflächenregionen der Betone untersucht. Hierbei wurden drei nacheinander in die Tiefe der Probekörper hineinragende Zonen festgestellt: eine magnesiumreiche Zone, eine schwefelreiche Zone und eine chlorreiche Zone [52].

### 2.2.3.2 Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDX)/Elektronenstrahl-Mikrosonde (EM)

Die wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDX) ähnelt vom Grundprinzip stark der EDX und nutzt bei der Messung ebenfalls die von der Probe unter Elektronenbeschuss emittierte Röntgenstrahlung. Anders als bei der EDX wird bei der WDX die Wellenlänge der emittierten Röntgenstrahlung gemessen, welche invers proportional zur Strahlungsenergie ist [48, 51]. Bei der WDX kann ein Detektor/Messkristall nur eine spezifische, vorher eingestellte Wellenlänge und somit ein Element messen. WDX-Geräte sind zur parallelen Messung verschiedener elementspezifischer Wellenlängen daher mit mehreren (bis zu fünf) Detektoren ausgestattet. Solche Geräte werden Elektronenstrahl-Mikrosonde (kurz EM *Elektronenmikrosonde* oder EPMA vom englischen *Electron-Probe-Micro-Analyser*) genannt [48, 51]. Die EM erlaubt lediglich die Analyse von Dünnschliffproben mit polierter und bedampfter Oberfläche. Eine Kalibration des Geräts für alle gemessenen Elemente erlaubt es, mit dieser Methode die quantitative Verteilung der verschiedenen Elemente zu messen. Je nach Probe und Messbedingungen lassen sich dabei Bestimmungsgrenzen im Bereich von 10 bis 100  $\mu\text{g/g}$  für Elemente mit einer Massenzahl über 15 erreichen. Ansonsten liegen übliche Nachweisgrenzen mehr als eine Größenordnung unter denen eines REM-EDX. Durch die Besputterung mit Kohlenstoff sind Elemente mit einer niedrigeren atomaren Masse (als jene 12 amu des Kohlenstoffs) nicht mehr sinnvoll messbar bzw. der Messaufwand steigt extrem an. Während

zum Beispiel für Na im Allgemeinen Bestimmungsgrenzen im Bereich von größer 1000  $\mu\text{g/g}$  angegeben werden, erreicht Kropf [53] mit der EM eine Bestimmungsgrenze für Na von 15  $\mu\text{g/g}$ , jedoch mit einer Messzeit von 10 Minuten pro Messpunkt. Bei Flächenscans ist eine Bestimmung von Na nur bei in der Praxis irrelevant hohen Gehalten möglich.

An Betonen wurde die EM bei Fragestellungen im unteren Mikrometerbereich angewendet. Beispiele sind die Punktmessungen zur Bestimmung von Atomverhältnissen in CSH-Phasen [54] oder Elementverteilungen bei der Hydratation von flugaschehaltigen Betonen [55]. Gerade Elementmappings hydratisierter Betone zeigen die große Inhomogenität der Elementverteilungen sowie nicht vollständig hydratisierte Zementkörner verschiedenster chemischer Zusammensetzung mit hoher Ortsauflösung [22]. Die EM zeigt, verglichen mit der LA-ICP-MS, eine deutlich geringere Fraktionierung [56, 57]. Butt zeigte allerdings, dass gerade für das flüchtigere Natrium auch fehlerhafte Bestimmungen durch Verdampfen während der Anregung möglich sind [58, 59].

### 2.2.3.3 Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse ( $\mu$ -RFA)

Die  $\mu$ -RFA ist eine Variante der RFA, bei der der Elektronenstrahl durch geeignete Optiken auf  $\mu\text{m}$ -große Spots fokussiert wird. Die physikalischen Grundlagen der  $\mu$ -RFA ähneln stark der EDX-Analyse. Auch hier werden kernnahe Elektronen durch den hochenergetischen Elektronenstrahl herausgeschlagen, wobei Elektronen höherer Schalen unter Aussendung charakteristischer Röntgenstrahlung auf das freie Energieniveau nachrücken.

Vorteil moderner  $\mu$ -RFA Geräte sind die, im Vergleich zu den hier genannten Methoden, großen Probenkammern (bei LA-ICP-MS als Ablationskammer/-zelle bezeichnet). Diese erlauben die Untersuchung von Probekörpern bis zu 50 cm x 50 cm mit Flächenscans im Bereich von mehreren Quadratzentimetern und einer maximalen Auflösung von 20  $\mu\text{m}$ . Durch matrixangepasste Standards können quantitative Ergebnisse erzielt werden, wobei einige  $\mu$ -RFA-Geräte eine standardlose Rechenkorrektur zur semiquantitativen Analyse nutzen (ähnlich EDX) [60]. Auch bei dieser Analysemethode erreichen die Nachweisgrenzen für die meisten Elemente mit Ordnungszahl größer elf (also ab Natrium) Werte von ca. 0,1 M.-%. Moderne Geräte wie das Bruker M4 Tornado ermöglichen allerdings durch Messung im Vakuum auch die Detektion leichterer Elemente bis zum Kohlenstoff [3] mit ähnlichen NWGs wie für die schwereren Elemente.

Die  $\mu$ -RFA findet als orts aufgelöste Analysemethode auf Beton einige Anwendungen, wobei die Methode selten quantitativ genutzt wird. Beispielsweise nutzen Bae und Kollegen die  $\mu$ -RFA für Eisen- und Chrommappings in flugaschehaltigen Betonen, um die Position der Flugaschekugeln vor weitergehenden Untersuchungen grob zu identifizieren [61]. An einem von AKR betroffenen Damm stellten Forscher mittels  $\mu$ -RFA-Mappings ein Auslaugen von Kalium fest, während Natrium messbar war und von dem Auslaugen unbeeinflusst schien. Darüber hinaus konnte nach einer Vielzahl gescannter Elemente eines Mappings mittels des

in der Gerätesoftware enthaltenen Post-Processings der Daten schnell zwischen Zementstein und Gestein unterschieden werden [3].

### 2.2.4 Genormte, quantitative und orts aufgelöste Analyseverfahren

Nahezu alle Gerätekombinationen zur Mikrobereichsanalyse wie REM-EDX,  $\mu$ -RFA (siehe Kapitel 2.2.3.3) oder LIBS (Kapitel 2.4.2.2) sind nicht normativ geregelt. Jedoch regelt die DIN ISO 22309 und ISO 15632 zumindest die quantitative Analyse mittels energiedispersiver Spektroskopie (EDX) für Elemente mit der Ordnungszahl 11 (Na) oder höher.

Im Folgenden werden für diese Arbeit relevante Punkte aus DIN ISO 22309 aufgelistet, welche helfen sollen, das Messverfahren und die Gerätekombination der LA-ICP-MS mit bestehenden, bereits normativ geregelten Verfahren vergleichen zu können:

- *„Diese Internationale Norm gibt Hinweise zu den verschiedenen Vorgehensweisen und gilt für die normale quantitative Analyse von Massenanteilen bis zu 1 % unter Verwendung von Referenzmaterialien oder „standardfreien“ Verfahren.“ [...] Bei sorgfältiger Messung können Massenanteile bis auf 0,1 % gemessen werden, wenn es keine Peaküberlappung gibt und die charakteristische Linie stark angeregt ist.“ (Teil 1 Anwendungsbereich)*
- *„Für eine zuverlässige quantitative Analyse muss die Probe eine ebene, glatte Oberfläche senkrecht zum Elektronenstrahl aufweisen. Diese Anforderung ist im Allgemeinen erfüllt, wenn konventionelle metallografische oder petrografische Techniken angewandt werden [...]“ (Teil 4.2 Probenpräparation). „Die grundlegenden Verfahren sind auch bei der Analyse von Proben ohne polierte Oberfläche anwendbar, es kommen allerdings zusätzliche Komponenten der Unsicherheit dazu.“ (Teil 1 Anwendungsbereich)*
- *„Mit einem geeigneten Vakuum und bei eingeschaltetem Elektronenstrahl sollten Voruntersuchungen durchgeführt werden, um Strahlstabilität (besser als 1 % Impulsschwankung je Stunde an einer Standardprobe oder im Strahlstrom, mit einem Faraday-Becher gemessen) und stabile Detektorleistung sicherzustellen, bevor mit dem Kalibrieren und den Analysenverfahren begonnen wird. Die Detektorstabilität ist durch Messen der Detektorauflösung und Energiekalibrierung zu überwachen.“ (siehe auch ISO 15632) (Teil 5 Vorsichtsmaßnahmen)*
- *„Vom Hersteller des Messgeräts könnten Softwareprogramme zur automatischen Peakidentifizierung zur Verfügung stehen und einige Softwareprogramme werden sich mit dem Überlappen von Peaks beschäftigen. Die Leistung hängt jedoch von der Genauigkeit der Modellierung des Peakprofils ab und folglich können unterschiedliche Kombinationen von Programmen, Elektronik und Detektoren zu unterschiedlichen Ergebnissen an derselben Probe führen.“ (Teil 7.2 Peak-Identifizierung)*

- *„Die Quantifizierung leichter Elemente (d. h. Ordnungszahl  $Z < 11$ , unter Natrium) mittels EDS ist deutlich schwieriger“* als die Quantifizierung schwerer Elemente. (Teil 1 Anwendungsbereich)
- *„Für eine genaue quantitative EDS-Analyse leichter Elemente gibt es kein anerkanntes Verfahren.“* Dennoch beschreibt die Norm mehrere Messausführungen, welche geringere Genauigkeiten zeigen und bei denen der Messaufwand größer ist. (Teil 1 Anwendungsbereich)
- *„Die  $k$ -Verhältnisse (Netto-Peakintensität [nach Untergrundsubtraktion] für ein in der Probe nachgewiesenes Element dividiert durch die aufgezeichnete oder berechnete Intensität des zugehörigen Peaks im Spektrum eines Referenzmaterials [Teil 3.18]) für die in der Probe identifizierten Elemente werden um die Matrixeffekte korrigiert, indem eine der vielen zur Verfügung stehenden Korrekturroutinen angewandt wird. Die Korrekturen sind für Ordnungszahl- ( $Z$ ), Röntgenabsorptions- ( $A$ ) und Fluoreszenz- ( $F$ ) Effekte möglich, was zu der häufig verwendeten allgemeinen Bezeichnung ZAF führte. Unzählige weitere Verfahren wurden entwickelt, um die Leistung zu optimieren, und dürfen den rein numerischen ZAF-Routinen vorgezogen werden [...].  
Nach dieser Korrektur, jedoch bevor eine Normalisierung in Betracht kommt, sind die Summen aller Konzentrationen zu beachten. Bei einem Verfahren mit einer separaten Messung an mindestens einem Referenzmaterial sind nichtnormalisierte Analysensummen im Bereich von 95 % bis 105 % zulässig. Werte außerhalb dieses Bereiches müssen untersucht werden, um zu bestimmen, ob nicht identifizierte Elemente enthalten sind, einschließlich Elemente mit Ordnungszahl  $< 10$ , oder ob während der Analyse gerätetechnische Instabilitäten aufgetreten sind.  
Bei einer Analysensumme  $< 100$  % und wenn bekannt ist, dass ein einziges Element mit  $Z < 11$  enthalten ist, kann dessen Konzentration als Differenzwert abgeleitet werden, vorausgesetzt, die Auswirkungen dieses Elements auf die Matrixkorrekturen sind bekannt.“* (Teil 7.5 Matrixeffekte)
- In Anhang C der Norm sind die Ergebnisse eines Ringversuchs von sechs Laboren sowie den Ergebnissen der von NIST durchgeführten WDS- und chemischen Analysen zur Bestimmung der Elementkonzentration in M.-% und Standardabweichung bei der Mikroanalyse des SRM NBS 479a (Metalllegierung aus 71,0 M.-% Fe, 10,9 M.-% Ni und 18,1 M.-% Cr) gezeigt (siehe Tabelle 4). Hierbei liegen einzelne Ergebnisse von Nickel bei 9,8 % (Labor B; entspricht einer Abweichung von 11,2 %) und für Chrom bei 19,8 % (Labor F; entspricht einer Abweichung von 8,6 %), was einer Abweichung über 8 % gegenüber der angegebenen Konzentration entspricht. In der Norm wird dies wie folgt zusammengefasst: *„[...] Die WDS-Untersuchung von NIST bestätigte, dass die Probe nicht homogen war und dass die Massenanteile von Cr und Ni um  $\pm 0,5$  % variieren konnten. Außerdem stimmten alle EDS- und WDS-Ergebnisse innerhalb ihrer 95 % Unsicherheitsgrenzen überein, wobei sich sogar bei dem zertifizierenden Laboratorium der Massenanteil von Cr mittels EDS und WDS signifikant von den nasschemischen Werten unterschied. [...] Das wiederum spiegelt eine Konsistenz in der Software und*

*Hardware der benutzten Systeme und der Methodik und Kalibrierverfahren in den einzelnen Laboratorien wider“.*

Dabei zeigt sich zwar eine hohe Präzision, aber eine geringe Richtigkeit der Analyse, was hier mit schwankenden Massenanteilen im Referenzmaterial begründet wird.

Tabelle 4: Ringversuch zur Elementkonzentration [% (Massenanteil)] und Standardabweichung bei der Mikroanalyse CRM NBS 479a nach DIN ISO 22309

Laboratorium	Fe % (Massenanteil)	2(SD)	Cr % (Massenanteil)	2(SD)	Ni % (Massenanteil)	2(SD)	Anzahl der Analysen
A	70,9	—	18,8	—	10,3	—	2
B	71,0	0,21	19,2	0,15	9,8	0,12	10
C	70,5	0,13	19,2	0,09	10,2	0,07	5
D1	70,5	0,4	18,9	0,19	10,6	0,20	20
D2	70,3	0,18	19,3	0,14	10,4	0,13	20
E (WDS)	70,5	0,21	19,2	0,13	10,3	0,18	40
F	69,5	1,5	19,8	0,2	10,7	0,4	5
NIST (WDS)	70,7	0,57	19,45	0,28	10,65	0,25	—
NIST (chemisch)	71,0	—	18,1	—	10,7	—	—

Der Aufbau des EDX sowie auch der EM und die zu erreichenden Performanceparameter sind detailliert in ISO 15632 geregelt. Die EM ist nochmals normativ im internationalen Regelwerk ISO 14594:2014 geregelt, wobei der Fokus hier auf der Bestimmung/Berechnung der experimentellen Parameter wie Strahlstrom, Detektorparameter oder Analysenvolumen vor und während einer Messung liegt. Die Oberflächenqualität sollte auch nach dieser Norm „so glatt wie möglich“ sein.

### 2.2.5 Referenzmaterialien für Zement

Bei Ringversuchen nach DIN ISO 13528 und zum Vergleich verschiedener Messmethoden sind zertifizierte Referenzmaterialien (CRMs, vom englischen *certified reference material*) als Vergleichsproben mit möglichst homogener und gleichbleibender chemischer Zusammensetzung zwingend notwendig. Nach DIN ISO 22309 ist ein zertifiziertes Referenzmaterial ein Material, von dem der oder die Werte einer oder mehrerer Eigenschaften durch ein technisch entsprechendes Verfahren zertifiziert ist bzw. sind, ergänzt durch oder rückführbar auf ein Zertifikat oder ein anderes Dokument, das durch die zertifizierende Stelle herausgegeben wurde. Für Zemente bietet bspw. das National Institute of Standards (NIST) aus den USA eine Reihe von Referenzmaterialien, wobei die Gehalte an Spurenelementen nicht bestimmt und zertifiziert sind, sondern nur die von Haupt- und Nebenbestandteilen [62].

Für vergleichende Bestimmungen von Neben- und Spurenelementen in verschiedenen Zementarten bietet der Verein Deutscher Zementwerke (VDZ) zwar keine zertifizierten Referenzmaterialien, aber Zemente mit extern überwachter chemischer Zusammensetzung von Haupt-, Neben- und Spurenelementen an. Die Haupt- und einige Nebenelemente wurden hierbei nach DIN EN 196-2 in einem Ringversuch verschiedener Fachlaboratorien bestimmt.

Die angegebenen Schwankungsbreiten ergeben sich aus den Ergebnissen der teilnehmenden Laboratorien, erfüllen die Anforderungen an die Vergleichspräzision nach DIN EN 196-2 und sind gemeinsam mit den chemischen Zusammensetzungen im Anhang angegeben (siehe Anhang Tabelle-A 1, Tabelle-A 2 und Tabelle-A 3). Die Spurenelemente wurden mittels ICP-MS nach Auflösung in Säure einer zuvor bei 975 °C behandelten Probe bestimmt. Tendenziell zeigen sich, wie bereits in Kapitel 2.2.2 erwähnt, steigende Schwankungen bei abnehmenden Element(oxid)gehalten im jeweiligen Zement. Bei den Spurenelementen zeigen sich prozentuale Schwankungen von größer  $\pm 20\%$  für bspw. Be, Mo und Sn.

Im Gegensatz zu zertifizierten Referenzmaterialien von NIST (NIST1889A Portland cement, blended with limestone [62]) sind bei den VDZ-Referenzmaterialien auch die Spurenelementgehalte angegeben [63]. Daher wurden diese für Analysen zur Bestimmung der Richtigkeit (siehe Kapitel 5.5) der LA-ICP-MS herangezogen.

### 2.2.6 Schlussfolgerungen zur quantitativen Analyse an Querschnittsflächen von Baustoffen mittels LA-ICP-MS

Soll die LA-ICP-MS zukünftig als alternative Analyseverfahren zur quantitativen, mikrochemischen Bestimmung von Elementkonzentrationen in Zementstein einsetzbar sein, muss sie die durch Normen definierte Performance jener bestehenden Methoden zumindest in Teilen erreichen oder übertreffen. In diesem Kapitel wurden vor allem die DIN ISO 22309, welche sich auf REM-EDX und EDX bezieht, und die DIN EN 196-2 (Zementanalyse) näher betrachtet. Allgemein gelten noch die normativen Anforderungen an Präzision und Richtigkeit (DIN EN ISO 17025) wie für jede andere analytische Methode auch. Diese Normen sind aber das Resultat jahrzehntelanger Arbeit und Weiterentwicklung von Geräten, Abläufen und Auswertestrategien. Was das verhältnismäßig junge Analyseverfahren LA-ICP-MS aber heute schon leisten kann, soll in dieser Arbeit untersucht werden.

Bei der Analyse mit dem abtragenden Verfahren der LA-ICP-MS ist die Bestimmung der Wiederholpräzision nach Norm allerdings nicht feststellbar. Nach DIN EN 196-2 ist die Wiederholpräzision definiert als *„Präzision unter Wiederholbedingungen, unter denen voneinander unabhängige Prüfergebnisse mit demselben Verfahren an gleichen Prüfkörpern (am gleichen Material) im selben Labor vom selben Prüfer und mit demselben Gerät innerhalb einer kurzen Zeitspanne erhalten werden.“* Da mittels LA-ICP-MS bspw. auf einem homogenisierten Pulverpressling ein Linienscan an einer gewissen Stelle analysiert wird, welche danach abgetragen ist, kann zwar durch erneute Ablation auf dem Pulverpressling eine Wiederholpräzision bestimmt werden, die Probe kann aber nicht wie bei anderen mikrochemischen Analysemethoden (bspw. REM-EDX) an derselben Stelle analysiert werden.

Für vergleichbare Analyseverfahren zur Bestimmung der orts aufgelösten chemischen Zusammensetzung ist die Probenpräparation von besonderer Bedeutung. Bei REM EDX muss die Oberfläche nach Norm bspw. glattpoliert sein. Da der in dieser Arbeit untersuchte Zementstein ein unter Umgebungsbedingungen reaktives System ist, ist an der Grenzfläche zur Umgebung, also an der Analysefläche, mit Reaktionen zu rechnen. So kommen der Frage der Oberflächenpräparation wie auch der von geeigneten Referenzmaterialien eine große Bedeutung zu.

Darüber hinaus soll in dieser Arbeit auch kritisch evaluiert werden, ob die LA-ICP-MS für einen Routinebetrieb geeignet ist und die Präzision und Richtigkeit, aber auch eine ähnliche Anwenderfreundlichkeit und einen hohen Automatisierungsgrad erreichen kann. Die Ergebnisse sollen mit der für den EDX-Betrieb betreffenden Norm DIN ISO 22309 verglichen werden, um bspw. sicherzustellen, ob auch ohne eine interne Standardisierung oder weitere nachträgliche Rechenschritte schon eine Summenkonzentration von 95 bis 105 M.-% erreicht werden kann. Ebenfalls zählen Normen wie die DIN ISO 22309 mögliche Unsicherheiten sowie Lösungswege daraus auf, was hier ebenfalls für LA-ICP-MS (zumindest in Teilen) erarbeitet werden soll. Nach Studie bestehender Normen und vergleichbarer Analysemethoden soll vor allem die potenziell niedrige Nachweissgrenze bei der Analyse von Neben- und Spurenelementen kritisch evaluiert werden.

## 2.3 Die LA-ICP-MS als gekoppeltes Messinstrument

### 2.3.1 Allgemeines

In den 1985er-Jahren wurde durch Gray und Mitarbeiter erstmals ein Laser als Probeneinführungssystem für die ICP-MS genutzt [64]. Als Tool für die direkte und orts aufgelöste Analytik von Matrix- sowie Spurenbestandteilen mit niedrigen Nachweisgrenzen fester Probekörper zeigt die Kombination aus Laserablation (Ablation, lat. *ablatus* = hinwegtragen, forttragen) und ICP-MS-Analytik viele Vorteile gegenüber der bis dahin ausschließlich durchgeführten ICP-MS-Analytik an Lösungen. Es entfallen eine kosten- und zeitintensive Präparation der Lösungen und die Gefahr von Kontaminationen durch Aufmahlen, verunreinigte Lösemittel o. ä. So können auch schwerlösliche Substanzen wie  $\text{CaF}_2$  oder  $\text{CaWO}_4$  analysiert werden.

Bei dieser Methode wird die zu untersuchende Probe in eine bewegliche Ablationskammer unter den durch Spiegel umgelenkten Laser gelegt und die Ablationskammer mit einem inerten Trägergas konstant durchspült. Die Ablationskammer kann sich dabei in den drei Raumrichtungen bewegen, um eine orts aufgelöste Ablation des Probenmaterials zu ermöglichen. Üblicherweise wird dabei Material in einem Tiefenbereich von 1 bis 100  $\mu\text{m}$  abgetragen [65-67]. Über die computergesteuerte, variable und gepulste Laserenergie lassen sich je nach verwendetem System Spotgrößen von 3 bis 110  $\mu\text{m}$  einstellen. Hierbei wird der Laserstrahl über ein System aus Blenden und Spiegeln auf die Probenoberfläche fokussiert. Durch zusätzliche Blenden können neben den herkömmlichen runden Spots auch rechteckige Spots mit einstellbaren Kantenlängen realisiert werden. Um ausgewählte Einzel-Messpunkte zu untersuchen, kann mit kleineren Spotgrößen gearbeitet werden. Eine wiederholte Ablation an einer Messposition kann auch dazu genutzt werden, um Tiefenprofile zu erstellen oder Einflüsse aus der Probenpräparation an der Oberfläche zu erkennen bzw. zu eliminieren [68]. Trifft der Laserstrahl auf die Probe, wechselwirkt er mit dieser und ablatiert nach verschiedenen Mechanismen Material, welches dann als Aerosol vorliegt. Mittels eines Kunststoff-Spezialschlauchs wird das Aerosol vom inerten Trägergas in Sekundenbruchteilen zum ICP-MS transportiert. Als Trägergas werden verschiedene Inertgase verwendet. In der Literatur werden aus Gründen der Verfügbarkeit, Kosten und Sicherheit vor allem Argon und Helium genutzt und miteinander verglichen. Helium zeigt bei der LA-ICP-MS-Analyse zahlreicher verschiedener Referenzmaterialien gegenüber Argon 2- bis 4-mal höhere Signalintensitäten aufgrund einer schnelleren Ionisation im Plasma [69]. Folglich wird seit einigen Jahren fast ausschließlich Helium als Trägergas verwendet [69, 70].

Im ICP-MS wird das Probenaerosol bei 5.000–10.000 °C verdampft, in seine atomaren Bestandteile zerlegt und anschließend ionisiert. Die erhaltenen Ionen der einzelnen Elementisotope werden dann im Analysator des Massenspektrometers der Masse nach getrennt und am Detektor messtechnisch erfasst. Bei der Kombination aus LA-ICP-MS werden massenunabhängig sehr niedrige Nachweisgrenzen im Bereich von wenigen  $\mu\text{g/g}$  erreicht, auch bei Elementen mit geringen Massen wie Lithium und Bor. Die Nachweisgrenze ist in DIN 32645 genormt und gibt bei analytischen Messverfahren an, welche Konzentration eines

Elements in einer Probe mindestens enthalten sein muss, damit ein Nachweis mit einer definierten statistischen Sicherheit erfolgen kann. Für die Berechnung der Nachweisgrenze mit einem Konfidenzintervall von 95 % gilt Gleichung 1 [47]. Für die Berechnung der Bestimmungsgrenze statt der Nachweisgrenze wird der Term  $9 sd_{Blindwert}$  statt  $3 sd_{Blindwert}$  mit dem Mittelwert des Blindwerts ( $MW_{Blindwert}$ ) addiert [47].

$$NWG = MW_{Blindwert} + 3 sd_{Blindwert} \quad (1)$$

Mit:

$NWG$ : Nachweisgrenze [M%]

$MW_{Blindwert}$ : Mittelwert des Blindwerts [M%]

$sd_{Blindwert}$ : Standardabweichung des Blindwerts [M%]

Das durch die hohe Ortsauflösung und die lokale Verschiedenheit vieler Proben schnell variierende Proben-aerosol kann mittels Massenspektrometer als transientes Signal aufgezeichnet werden. Abbildung 3 zeigt eine schematische Darstellung eines Geräteaufbaus.

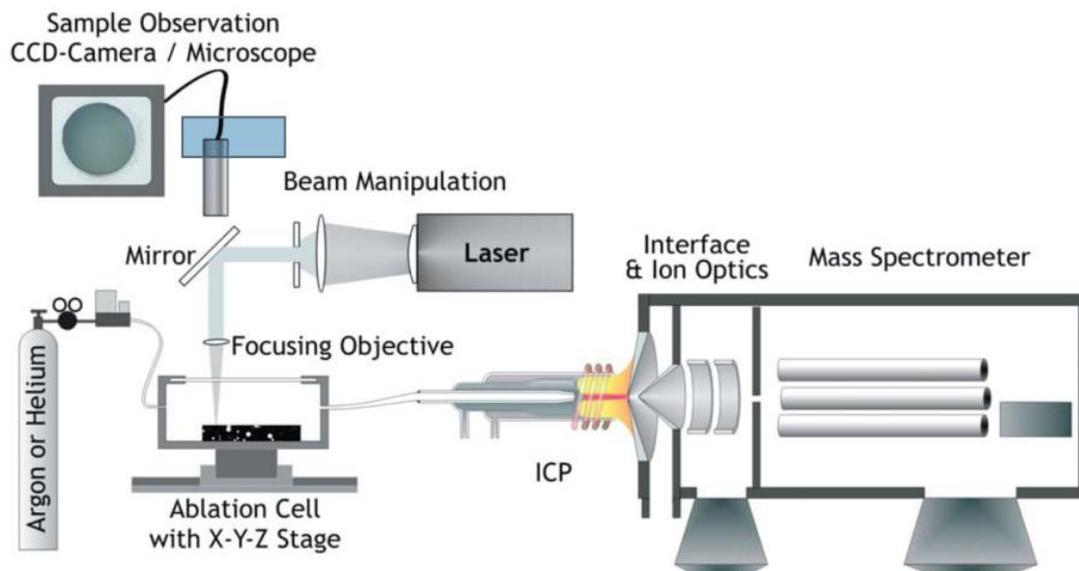


Abbildung 3: Schematischer Aufbau der Messeinrichtung der LA-ICP-MS; vgl. [71]

### 2.3.2 Lasereinheit der LA-ICP-MS

Laser stellen eine ideale Anregungsquelle zur Erzeugung eines Aerosols auf der Probenoberfläche dar, welches für die LA-ICP-MS notwendig ist. Die Möglichkeit, monochromatische Laserstrahlung auf einen Bereich von nur wenigen  $\mu\text{m}$  Durchmesser zu fokussieren, erlaubt es, hohe Strahlungsintensitäten zu generieren, die in der Folge eine Ablation von Material hervorrufen [72]. Neben der monochromatischen Strahlung ist die Kohärenz (phasengleich verlaufende Wellen, die sich über die zurückgelegte Distanz nur sehr wenig aufweiten) eine weitere charakteristische Eigenschaft von Laserstrahlung, welche für die Ablation vorteilhaft ist [72, 73]. Neben kontinuierlich betriebenen Lasern gibt es Puls-laser, die sehr energiereiche, kurze Laserpulse ( $<10^{-9}\text{s}$ ) mit hoher Pulsleistung aussenden. So wird die hohe Wärme-

entwicklung an der Stelle am Fokuspunkt verhindert, die bei kontinuierlicher Laserstrahlung auftritt. Die hohen Intensitäten von Pulslasern werden daher speziell zur Ablation von Material eingesetzt [66, 72].

Laser lassen sich nach dem Material klassifizieren, das zur Erzeugung des Laserstrahls verwendet wird, und können in Farbstoff-, Gas-, Halbleiterdioden- und Festkörperlaser unterteilt werden [72, 74]. Von diesen vier Typen werden Festkörper- und Gaslaser (Excimer) für die Lasereinheit der LA-ICP-MS favorisiert [4]. Festkörperlaser, wie der verbreitete Neodym-dotierte Yttrium-Aluminium-Granat-Laser (Nd:YAG-Laser), stellen einen guten Kompromiss zwischen steter Energieleistung und Preis dar und sind kompakt in ihrer Bauweise. Werden Excimer-Laser für die Laserablation eingesetzt, resultiert ein Krater mit flacher Bodenform aufgrund der homogenen Energiedichteverteilung entlang des gesamten Strahlprofils [75]. Im Gegensatz dazu ist das Strahlprofil des Nd:YAG-Laser gaußförmig und somit in der Mitte von höherer Energiedichte als am Rand [76], was in entsprechenden konkaven Bodenformen resultiert [77, 78]. Bei Nd:YAG-Lasern liegt die Grundwellenlänge im Nah-IR bei 1064 nm. Durch optische Frequenzverdoppelung, -verdreifung, -vervierfachung und -verfünffachung (Wellenlängen bei 532, 355, 266 und 213 nm) der Nd:YAG-Laser lassen sich kürzere Wellenlängen einstellen und für die Laserablation verwenden [4]. Im Zuge der Frequenzvervielfachungen wurden nahezu alle verfügbaren Wellenlängen von Lasern mit ICP-MS-Geräten kombiniert und deren Auswirkungen auf die Genauigkeit der mikrochemischen Analyse untersucht [71]. Hierbei ging der Trend stets zu kürzeren Wellenlängen, welche energieintensiver sind und bei denen die Proben mehr Laserlicht absorbieren, was zu einer stöchiometrischen Ablation des Zielmaterials führt (Details siehe Kapitel 2.3.4) und so letztendlich zu genaueren Analyseergebnissen. Die häufig verwendeten Laserwellenlängen bei 266 und 213 nm entsprechen hierbei einer Photonenenergie von 4,66 und 5,83 eV und liegen somit im Bereich von Bindungsenergien von Einzelbindungen (Bsp. O-H-Bindung = 4,80 eV). Folglich wird der Bindungsbruch und die Ionisierung von Feststoffen erleichtert [5].

### 2.3.3 Grundlagen der ICP-MS

Die ICP-MS wird hauptsächlich zur Analyse von flüssigen Proben verwendet, ist jedoch auch für die Analyse des durch die Laserablation generierten Aerosols geeignet [79]. Das Aerosol wird zu diesem Zweck von dem Trägergas in das induktiv gekoppelte Plasma geleitet.

#### 2.3.3.1 Funktionsweise eines ICP-MS

##### ICP und Interface

Die ICP-MS teilt sich im Wesentlichen in drei Bereiche: den Normaldruckbereich des ICP mit Probeneinführsystem (angepasst an die jeweilige Matrix) und Plasmafackel, das Interface, das mittels verschiedener Konen den Übergang vom Normaldruck in den Vakuumbereich bildet, und den Niederdruckbereich mit Analysator und Detektor, der permanent im Hochvakuum operiert [79]

Das Plasma wird erzeugt, indem eine gekühlte Spule mit wenigen Windungen mit einem hochfrequenten Strom versorgt wird und somit Mikrowellenstrahlung aussendet. Als Trägergase für ein Plasma dienen meist Edelgase wie beispielsweise Argon, die durch die Zufuhr von elektromagnetischer Energie in ein Plasma umgewandelt werden [79]. Im Plasma herrschen Temperaturen von 5.000–10.000 °C, sodass Atome und Moleküle ionisiert vorliegen. Das Probenaaerosol durchquert das Plasma im Inneren eines äußerlich gekühlten, mehrwandigen Quarzrohrs für eine Dauer unter 1 s [79, 80]. Im Plasma absorbiert das Probenaaerosol einen Teil der Plasmaleistung und wird so getrocknet und in die Elemente zerlegt, also atomisiert und durch Elektronenabgabe ionisiert. Bei der Ionisation ist zu erwähnen, dass diese für verschiedene Elemente sehr unterschiedlich ist, je nach (erster) Ionisierungsenergie. Ist diese gering, wird eine deutlich höhere Prozentzahl der Atome ionisiert und umgekehrt. Wird beispielsweise NaCl (äquivalente Anzahl von Na und Cl) in das ICP eingeführt und ionisiert, so werden einige Größenordnungen mehr Na (5,14 eV) als Cl (12,97eV) ionisiert [79, 80].

Im Anschluss gelangen die Ionen und Teilchen in das Interface, das aus drei ineinander angeordneten Konen das Bindeglied zwischen Plasmakammer (atmosphärischem Druck) und Hochvakuum des Massenspektrometers bildet. Die Durchmesser der Durchlässe der Konen liegen im Größenbereich von 0,5 bis 2,0 mm und stellen so eine technisch anspruchsvolle Lösung für den Übergang der Druckbereiche dar [81]. Im Anschluss an das Interface liegt der Ionenstrahl extrem fokussiert vor, wodurch keine anschließende Ionenoptik notwendig ist. Durch die extreme Fokussierung und die geringen Durchlässe der Konen führen Änderungen an der Form des Durchlasses im Laufe der Analyse aufgrund von Temperatureinflüssen oder Partikelablagerungen [82] zu einem leicht abweichenden Weg des Ionenstrahls, was aber in dem sensiblen Gerät eine Drift des Signals zur Folge hat ([82]; Beispiel einer Drift siehe Anhang Abbildung-A 2).

### Massenspektrometer und Detektor

Massenspektrometer werden durch den zum Einsatz kommenden Analysator typisiert. Verschiedene Bauweisen von Massenspektrometern werden heute verwendet, wobei hier die Grundprinzipien des in dieser Arbeit verwendeten Quadrupol-Massenspektrometers erklärt werden sollen. Zusätzlich soll aber auch das Sektorfeldmassenspektrometer, welches das erste kommerziell erhältliche Massenspektrometer darstellt, erläutert werden. Hierbei ist das Grundprinzip die Ablenkung beschleunigter Ionen in einem Magnetfeld und/oder einem elektrischen Feld. Der Radius der Kreisbahnen, die sie in den Feldern durchlaufen, hängt von der Energie (im elektrischen Feld) und vom Impuls (im magnetischen Feld) der Ionen ab. In Kenntnis der Ladung, der Energie und des Impulses kann dann die Masse bestimmt werden. Der Ablenkradius hängt vom Masse zu Ladungsverhältnis ( $m/z$ ) ab, wobei das angelegte magnetische oder elektrische Feld eine Richtungsfokussierung bewirkt. So treffen die Ionen abhängig des  $m/z$ -Verhältnisses an unterschiedlichen Positionen auf dem Detektor (manchmal auch mehrere nebeneinander) auf und wird dort über eine Spannung detektiert, die in ein Messsignal umgewandelt wird. Schematisch ist der Aufbau in Abbildung 4 links gezeigt.

Beim Quadrupol-Massenspektrometer handelt es sich um einen später entwickelten, kompakteren, günstigeren sowie deutlich robusteren und somit wartungsärmeren Gerätetyp [13, 47]. Hierbei gelangt der aus dem Interface kommende fokussierte Ionenstrahl zunächst in einen Quadrupol-Ionen-Deflektor, welcher ein mit dem Hauptquadrupol synchronisierter Ionenfilter ist, der nur die positiv geladenen Ionen im 90°-Winkel in die Universalzelle lenkt. Neutralteilchen werden dagegen nicht abgelenkt und durch die Turbomolekularpumpe aus dem Spektrometer entfernt. Zur Erklärung der Funktionsweise eines Quadrupols wird auf weiterführende Literatur verwiesen [13, 47, 79].

Daran anschließend können in der Universalzelle, auch Reaktionszelle genannt, mögliche im Hauptquadrupol-Massenfilter auftretende Interferenzen (siehe Kapitel 2.2.2 *Interferenzen*) durch eingeleitetes Gas beseitigt werden, womit aber eine Reduktion der Empfindlichkeit einhergeht [83, 84]. Eine Reaktionszelle besteht selbst aus einem Quadrupol als aktivem Massenfilter. Für die genaue Funktionsweise wird auf die weiterführende Literatur verwiesen [79, 83, 84]. Im sogenannten Standardmodus wird kein Gas in die Reaktionszelle geleitet, sodass der Ionenstrom die Zelle auf einer unbeeinflussten Flugbahn ohne Empfindlichkeitsverlust passiert.

Das anschließende Massenspektrometer, das ebenfalls aus einem Quadrupol besteht, welchen die Ionen parallel zu den Stäben durchschreiten, filtert diese nach ihren  $m/z$ -Verhältnissen. Über die Spannung und die Frequenz der Stäbe ermöglicht es der Quadrupol nur Ionen mit einem bestimmten Masse-Ladungsverhältnis, das Magnetfeld auf einer stabilen Flugbahn (Trajektorie) zu durchqueren (siehe Abbildung 4 rechts) [79, 80]. Sollen verschiedene Elemente gemessen werden, kann der Quadrupol zwar zwischen verschiedenen Einstellungen hin- und herwechseln, diese jedoch nie parallel analysieren. Diese Wechsel liegen im Bereich weniger Millisekunden, sodass in der Praxis verschiedene Elemente im Ionenstrom bestimmt werden können [79].

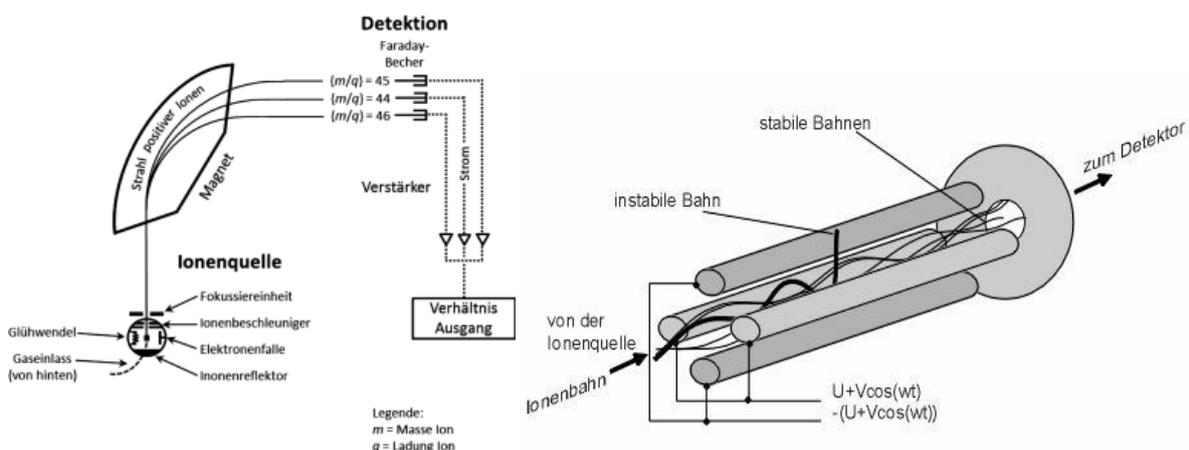


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Sektorfelds (links) [85] und eines Quadrupols (rechts) [86] als Massefilter

Nach dem Quadrupol treffen die selektierten Ionen dann auf den aus mehreren diskreten Dynoden bestehenden Detektor, um das Signal zu verstärken und in der Einheit Einschläge pro

Sekunde (engl. *counts per second*, kurz cps) messen zu können [79]. Der minimale Massenunterschied  $\Delta m$ , den zwei Ionen haben müssen, damit sie auf dem Detektor als zwei unterschiedliche  $m/z$ -Verhältnisse aufgelöst werden können, wird als Massenauflösung bezeichnet. Als Kenngröße verschiedener Spektrometertypen wird das Auflösungsvermögen  $R$  angegeben, das als Quotient aus einer Masse  $m$  zum Massenunterschied  $\Delta m$  ( $R = m / \Delta m$ ) definiert ist. Das Auflösungsvermögen kommerzieller Quadrupol-ICP-MS beträgt ca.  $R = 300\text{--}400$ , d. h.  $\Delta m$  beträgt ca. 0,7 amu (*atom mass unit*) bei einem üblichen Messbereich von 1–285 amu. Bei  $R = 300$  können also ganzzahlige Atommassen gemessen werden, wobei Interferenzen mit demselben  $m/z$ -Verhältnis nach wie vor stören.

#### Andere Massenspektrometer

Für höhere Anforderungen an die Analytik und aufgrund der genannten geringen Auflösung der Quadrupol-Massenspektrometer gibt es eine Vielzahl alternativer Bauweisen von Massenspektrometern. Zumeist sind diese wartungsintensiver und deutlich teurer als die robusten Quadrupole. Die Auflösung dieser Geräte ist jedoch besser, was die Möglichkeit der interferenzfreien Messung ohne zusätzliche Reaktionszelle erlaubt. Hinzu kommt bei einigen Bauweisen die stete Aufnahme des Gesamtspektrums aller Elemente in sehr kleinen Zeiteinheiten (Simultane Aufnahme). Beispiele sind Flugzeitmassenspektrometer (ToF-MS) mit einer Auflösung von  $R = \sim 15000$ , wobei hier die unterschiedliche Flugzeit der Ionen gleicher Energie und Ladung, aber unterschiedlicher Massen genutzt wird. Weitere Beispiele sind die beschriebenen Sektorfeldmassenspektrometer, Multikollektor-Massenspektrometer oder Ionenfallen-MS. Durch die nahezu interferenzfreie Messung der Isotope werden diese Geräte unter anderem zu Isotopenanalysen und -datierungen in der Geologie verwendet, wo auch die LA als Probeneinführungssystem für die hochauflösenden Massenspektrometer genutzt wird [87, 88].

#### 2.3.3.2 Interferenzen

Obwohl die ICP-MS für niedrige Nachweisgrenzen (NWG) für eine große Anzahl von Elementen bekannt ist, wird die Analyse oft bis zu einem gewissen Grad durch zwei Arten von Interferenzen behindert: spektroskopische und nichtspektroskopische. Beide Klassen von Interferenzen können durch eine Vielzahl von Techniken reduziert werden, die eine Änderung der Probenvorbereitung, der Probeneinführung und der Variation der ICP-MS-Messeinstellungen umfassen. Spektroskopische Interferenzen können als eine Verstärkung des Analytsignals definiert werden, die durch atomare oder molekulare Ionenspezies desselben  $m/z$ -Verhältnisses wie die der Analytspezies verursacht wird. Diese Klasse von Interferenzen kann aus verschiedenen Gründen auftreten und wird entsprechend unterkategorisiert.

#### Isobare Interferenzen

Überlappende Isotopensignale, die von verschiedenen Isotopen mit dem gleichen  $m/z$ -Verhältnis stammen, werden als isobare Interferenzen bezeichnet und können mit der typischen (Single)-Quadrupoltechnik nicht aufgelöst werden. Beispiele, bei denen eine isobare Störung die Analyse beeinträchtigt, sind die Bestimmung von  $^{40}\text{Ca}$ , dessen Signal durch das

Argon-Isotop  $^{40}\text{Ar}$  überlagert wird, oder die Analyse von  $^{114}\text{Cd}$ , die durch  $^{114}\text{Sn}$  überlagert wird [89].

#### Polyatomare Interferenzen

Ionische Molekülspezies, die als polyatomare Ionen bekannt sind und teilweise nur unter Plasmabedingungen entstehen, können das m/z-Verhältnis des Analytisoltops stören. Solche polyatomaren ionischen Molekülspezies können entweder aus einer nicht vollständigen Atomisierung innerhalb des ICP oder der Bildung aus Atomionen und neutralen Spezies innerhalb des Plasmas durch Kombinations- oder Ionisierungsreaktionen herrühren. Eine häufige polyatomare Interferenz ist bspw.  $^{32}\text{O}_2^+$ , welches die Analyse von  $^{32}\text{S}^+$  stört [79, 89].

#### Doppelt geladene Ionenspezies als Interferenz

Doppelt geladene Spezies können vor allem unter hohen Plasmaleistungen für einige Elemente, insbesondere solche, die eine niedrige zweite Ionisierungsenergie haben, entstehen. Das Signal eines solchen doppelt geladenen Ions erscheint im Massenspektrum bei einem m/z-Verhältnis, welches halb so groß ist wie das gleiche Isotop, das eine einzige Ladung trägt. Daher treten solche Störungen vermehrt in den unteren Regionen des Massenspektrums auf. Ein Beispiel für eine doppelt geladene ionische Spezies ist  $^{138}\text{Ba}^{2+}$ , welches die Bestimmung von  $^{69}\text{Ga}$  stört [79, 89].

#### Nicht spektroskopische Interferenzen

Nicht-spektroskopische Interferenzen können als jede Änderung der Signalintensität definiert werden, die sich aus den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Probe ergibt und oft als Matrixeffekt bezeichnet wird. Zu nennen sind beispielsweise das Vorhandensein vieler Ionen mit niedriger Ionisationsenthalpie, die das Ionisationsgleichgewicht im Plasma stören können, oder das Abscheiden hoher Matrixbeladungen auf den Konen, was zu einem Intensitätsverlust führt. „Memoryeffekte“ durch Quecksilber, Bor oder Iod sind auch eine wiederkehrende Problematik, die darauffolgende Messungen mit Interferenzen überlagern. Hierbei verbleiben diese Elemente lange Zeit im Probeneinführsystem und im Messgerät, stören nachfolgende Messungen und müssen zeitaufwendig herausgespült werden. Unter die nicht spektroskopischen Interferenzen fällt auch ein nicht optimal auf die Probenmatrix abgestimmtes Plasma, wobei hier aufgrund der Komplexität der zahlreichen Messeinstellungen wie Plasma-power und Gasdruck etc. auf weiterführende Literatur verwiesen wird [79].

#### Techniken zur Vermeidung von Interferenzen

Ähnlich umfangreich wie die Variation der Interferenzen sind auch die Möglichkeiten, diese zu vermeiden. Zur Vermeidung von Interferenzen ist eine optimal auf die Probe eingestellte ICP-MS das probateste Mittel. Hier sind Faktoren wie die richtige Aufschlussmatrix, eine nicht zu hohe Matrixbeladung, die optimale Plasmalage, -leistung und Gasflussrate zu nennen, was unter anderem durch die tägliche Plasmaoptimierung bei der Analyse von chemisch nicht veränderlichen Referenzmaterialien gewährleistet werden kann [79]. Bei solch einem täglichen „Daily Performance Check“ müssen gewisse Minimumintensitäten auf verschiedenen Massen, die sich über das gesamte PSE verteilen, erreicht werden. Hierbei darf die

Oxidrate, die sich aus  $^{248}\text{ThO}/^{232}\text{Th}$  berechnet, einen niedrigen einstelligen Wert (ca. 2,5 %) nicht überschreiten [71].

Speziell für spektroskopische Interferenzen ist auch die Erhöhung der Auflösung ein einfaches Mittel zur Vermeidung von Interferenzen. So ist die Bestimmung von  $^{32}\text{S}$  (32,06 amu) zwar bei der Messung in einem Single-Quadrupol ICP-MS durch  $^{32}\text{O}_2^+$  (31,99 amu) überlagert, dennoch gibt es eine Massendifferenz (0,07 amu), die bei Multikollektor oder ToF-MS-Geräten aufgelöst werden kann und somit nicht mehr die Messung des Analyten überlagert [90]. Des Weiteren bieten Reaktionszellen die Möglichkeit, auf kinetischem oder chemischem Wege Interferenzen zu verringern, welche bereits zuvor erläutert wurden [84].

### 2.3.3.3 Relevante Analyseinstellungen am ICP-MS

Die Datenerfassung ist ein wichtiger Gesichtspunkt für die ICP-MS, insbesondere bei der Verwendung der LA als Probeneinführungstechnik. An der ICP-MS können daher folgende Parameter für eine optimale Datenerfassung eingestellt werden oder sind hierfür relevant:

#### *Spectrometer Settling Time*

Diese Zeit ist definiert als diejenige, die der Massenanalysator und der Detektor brauchen, um im *Peak Hopping Mode* eine neue Masse messen zu können. Hierbei müssen Spannungen im Quadrupol geändert und geregelt werden, was je nach Quadrupol-Gerät zwischen 0,1 und 2 ms beträgt und durch das verwendete Gerät vorgegeben ist.

#### *Dwell-Time*

Die *Dwell-Time* ist definiert als die Zeitdauer, für die der Detektor die Signale eines ausgewählten  $m/z$ -Verhältnisses registriert. Je höher die *Dwell-Time* ist, desto länger misst der Detektor nur dieses  $m/z$ -Verhältnis, während alle anderen Informationen verloren sind. Nach der *Dwell-Time* werden die aufgenommenen Detektoraufschläge summiert, durch die Zeitdauer der Aufnahme geteilt und als *counts per second* am Ende der Zeitdauer ausgegeben. Es werden kürzere (<50 ms) *Dwell-Times* für Multiisotopenbestimmungen in sich verändernden Stoffströmen empfohlen, um das transiente Signal aufzuzeichnen, wobei kürzere *Dwell-Times* zu einem höheren Signalrauschen führen.

#### *Spectrometer Sweep Time/Massenliste*

Die *Spectrometer Sweep Time* bezeichnet diejenige Zeit, die das Spektrometer benötigt, um die ausgewählten Massen in der Massenliste nacheinander durchzumessen. Sie ist folglich die Summe aus den jeweiligen *Dwell-Times* und den *Spectrometer Settling Times*.

Gerade für orts aufgelöste Analysen, wie sie mit der LA als Probeneinführungssystem oftmals relevant sind, sollte die *Spectrometer Sweep Time* kurz sein, damit der sich ändernde Massenstrom auch schnell wiederkehrend vermessen wird. Da die *Spectrometer Settling Time* nicht veränderbar ist, sollte hierfür zum einen eine kurze *Dwell-Time* gewählt werden und zum anderen auch die Anzahl der zu messenden Massen möglichst klein sein. So wird auch in dieser Arbeit stets auf nicht relevante Massen in der Massenliste verzichtet.

### Elektronische Verdünnung

Sollen leicht ionisierbare Matrixelemente der Probe neben Spurenelementen gemessen werden, kann es trotz des linearen Arbeitsbereichs des diskreten Dynodendetektors auf der Masse des leicht ionisierbaren Matrixelements zu Messwerten außerhalb dieses Arbeitsbereichs kommen. Folglich ist der notwendige lineare Zusammenhang zwischen aufgenommenem Signal und Konzentration nicht mehr gegeben, was in der Folge zu Fehlbestimmungen führt. Die in dieser Arbeit verwendete ICP-MS bietet die Möglichkeit der sogenannten elektronischen Verdünnung. Hierbei wird im Quadrupol der Reaktionszelle eine einstellbare Spannung angelegt, welche die im Standardmodus normalerweise unbeeinflusste Flugbahn des ausgewählten Isotops verändert. Folglich ist die Flugbahn bewusst nicht mehr ideal, sodass nur noch ein verminderter Teil der Isotope den Detektor erreicht. Eingestellt wird dies über den sogenannten *Rejection Parameter*  $\alpha$  (rpA-Faktor), der diejenige Spannung beschreibt, mit der die Flugbahn des Isotops in der Reaktionszelle beeinflusst wird. Durch die Einstellung von rpA-Faktoren kann dann wieder im linearen Arbeitsbereich des diskreten Dynodendetektors gemessen werden.

### Auswahl der zu messenden Isotope

Bei zahlreichen Elementen stehen dem Anwender mehrere Isotope zur Auswahl. Wie bereits erwähnt, sollte die Massenliste allerdings kurz ausfallen, weshalb in diesem Fall meist nur ein Isotop repräsentativ für das Element gemessen wird. Hierbei sollte jenes Isotop verwendet werden, bei dem die meisten polyatomaren und/oder isobaren Interferenzen vermieden werden können. Bei monoisotopischen Elementen wie Phosphor gibt es allerdings nur eine vorkommende Masse. Stellt sich trotz der oben genannten Einschränkungen dennoch die Wahl zwischen zwei möglichen Isotopen, sollte jenes mit der höheren natürlichen Häufigkeit in die Massenliste aufgenommen werden, da so ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis und folglich eine niedrigere Nachweisgrenze erreicht werden kann.

## 2.3.4 Grundlagen der LA-ICP-MS-Analyse

In den folgenden Unterkapiteln wird das Zusammenspiel von LA und ICP-MS bei der LA-ICP-MS näher diskutiert. Die Themenfelder Wechselwirkung Laser-Material, Partikelbildung, Ablationsmechanismen, Signalgewinnung und Fraktionierung werden beleuchtet, die allesamt zusammenhängen. Dabei wird es zu Doppelnennungen sowie Vorgriffen auf noch nicht diskutierte Themenfelder kommen.

### 2.3.4.1 Wechselwirkung von Laser und Material sowie Ablationsmechanismen

Wenn ein Laserstrahl auf Material trifft, wird ein Teil der Energie absorbiert und bei Phasenumwandlungsvorgängen im Material umgesetzt. Die Absorption ist abhängig von dem Material und der Wellenlänge. Somit kann bei Materialien zwischen stark absorbierend (vor allem Metalle) und schwächer absorbierend (vor allem Keramiken/Gläser) unterschieden werden. Abhängig von der verwendeten Strahlung werden verschiedene optische Eindringtiefen erreicht. Nach dem Lambert Beer'schen Gesetz gilt [91]:

$$I(r) = I_0 * e^{-\alpha * r} \quad (2)$$

Mit:

$I(r)$ : optische Eindringtiefe in Abhängigkeit der Dicke des Absorbers  $r$

$I_0$ : Anfangsintensität

$\alpha$ : Absorptionskonstante

$r$ : Dicke des Absorbers

Das bedeutet, dass die Intensität über die Eindringtiefe in den Absorber und in Abhängigkeit der Absorptionskonstante exponentiell abnimmt. Die Absorptionskonstante ist hierbei wellenlängenabhängig und kann beschrieben werden als:

$$\alpha = \frac{4 * \pi * k}{\lambda} \quad (3)$$

Mit:

$k$ : Absorptionskoeffizient

$\lambda$ : Wellenlänge der verwendeten Strahlung

Je kleiner also die verwendete Wellenlänge ist, desto größer wird die Absorptionskonstante und desto kleiner die Eindringtiefe der Strahlung. Im Ultraviolettbereich ist die Eindringtiefe der Strahlung somit wesentlich geringer als im Infrarotbereich, da mehr Photonen nahe der Oberfläche absorbiert werden. Es wird folglich mehr Energie auf ein kleineres Volumen konzentriert.

Diese Zeitdauer, die vergeht, bis absorbierte Energie von den Elektronen an das Gitter eines Werkstoffes übertragen wird, nennt sich Relaxationszeit und liegt für die meisten Werkstoffe im Picosekundenbereich. Ist die Energie an das Gitter übertragen, kommt es zu Wärmeleitprozessen innerhalb des Materials. Bleibt die Pulsdauer eines Lasers unter der Relaxationszeit, tritt, wie im Falle der Nutzung von fs-Lasern, kaum Wärmeleitung auf. Dies ermöglicht eine begrenzte und geringe Wärmeeinflusszone und somit einen quasi kalten Abtrag (siehe 2.3.4.6 Femtosekunden-LA-ICP-MS-Systeme). Bei nicht idealen (ns-Laserpuls) Bedingungen treten Wärmeleitungsvorgänge innerhalb der Pulsdauer auf, sodass ein Teil der Wärmeenergie an das umgebende Material außerhalb der Wechselwirkungszone abgeführt wird und dem eigentlichen Phasenumwandlungsprozess nicht mehr zur Verfügung steht. Die Wärmeleitungsmechanismen in Festkörpern unterscheiden sich aufgrund materialspezifischer Eigenschaften. Der Hauptwärmeleitungsmechanismus bei Isolatoren ist die Wärmeübertragung mittels Gitterschwingungen. Bei Leitern (z. B. metallischen Werkstoffen) überwiegt die Elektronenleitfähigkeit [91].

Die Wechselwirkung des ns-Laserstrahls mit Materie untersuchten Diwakar und Kollegen an verschiedenen Materialien. Die Autoren [8] fanden heraus, dass die resultierenden Kratertiefen nach gleicher Ablation bei Messing (Metall) im Vergleich zu NIST-Glas (Halbleiter) aufgrund der unterschiedlichen Laser-Material-Wechselwirkungen geringer sind. Dieses Phänomen wurde von Gamaly et al. [92] erklärt. In einem Metall sind die für die Wärmeleitung

wichtigen freien Elektronen leicht verfügbar; in einem Halbleiter (wie z. B. NIST 612 oder speziell Beton) wird dagegen Energie benötigt, um die Elektronen vom Leitungs- in das Valenzband anzuregen. Liegen die Elektronen im Valenzband vor, sind die Ablationsprozesse und -mechanismen ähnlich wie bei Dielektrika und Metallen. Die Laser-Material-Wechselwirkung ist somit neben dem Ablationskoeffizienten noch von der Atomdichte, der Bindungsenergie des Materials und bei Halbleitern zusätzlich von dem durchschnittlichen Ionisierungspotential pro Atom abhängig [93].

Eine wichtige Rolle für den Wechselwirkungsprozess zwischen ns-Laser und Material spielt die Fluenz des Laserstrahls. Abhängig von der Fluenz des Laserstrahls treten verschiedene Prozesse nacheinander auf: Die vier Phasen sind Erwärmen, Schmelzen, Verdampfen und Ionisieren. Bei Fluenzen höher als  $\sim 10^8 \frac{W}{cm^2}$  tritt Ionisation und somit Plasma auf. Durch die Materialerwärmung entsteht ein hoher Druck in der bearbeiteten Probe, der zu einer schnellen Beförderung der Partikel an die Oberfläche führt [91].

Die typischen vier zeitabhängigen Phasen der thermischen Wechselwirkung zwischen ns-Laser und einer Materialprobe sind:

- Absorption der optischen Energie an der Probenoberfläche
- Ausbildung eines Bereichs mit hoher thermischer Energie
- Ausbreitung der Wechselwirkungszone durch Wärmeleitung und Änderung der Aggregatzustände (flüssig, dampfförmig, Plasma; siehe Abbildung 5)
- Materialabtrag

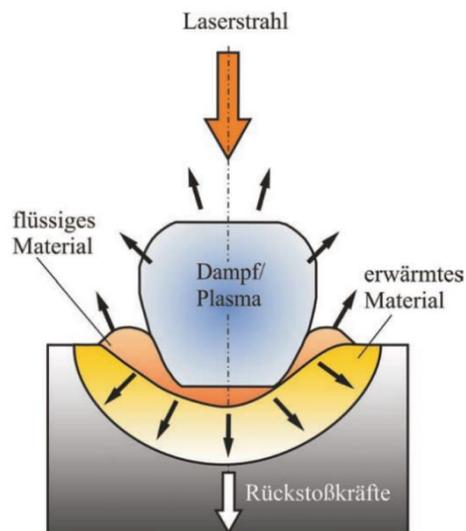


Abbildung 5: Schaubild der grundsätzlichen Wechselwirkung zwischen ns-Laserstrahl und Material; vgl. [91]

Die Probe wechselwirkt mit den Photonen, schmilzt und verdampft (siehe Abbildung 5). Aufgrund des Unterschieds der latenten Verdampfungswärme für verschiedene chemische

Elemente kann ein thermischer Mechanismus eine Anreicherung flüchtigerer Elemente in der Partikelwolke (Fraktionierung) bewirken.

Durch das schnelle Verdampfen und das auf der Probe gezündete Plasma entsteht ein Druck, der ein sogenanntes *Plasma Plume* erzeugt, eine sich von der Probe wegbewegende Partikelwolke (siehe Abbildung 5). Die Ausbreitung dieser Partikelwolke und eine weitere Kondensation der Partikel sind wesentlich von dem verwendeten Gas in der Ablationskammer abhängig [69, 70].

Da ein Plasma auf der Oberfläche eines Festkörpers nach einem ns-Puls nach wenigen  $\mu\text{s}$  wieder abgeklungen ist, spielt das *Plasma Shielding*, also eine Wechselwirkung mit dem Plasma des vorhergehenden Pulses [94], für Schussfrequenzen unterhalb 1 kHz (wie in dieser Arbeit) keine Rolle [95]. Weitere Folgen des auf der Probe gezündeten Plasmas sind Risse, Schock- und Druckwellen, die bis weit über den zu ablatierenden Bereich hinausgehen (siehe Abbildung 5) [91].

Unterschiedliche Materialeigenschaften und die daraus resultierenden Laser-Material-Wechselwirkungen wurden intensiv an NIST-SRM-Gläsern der 600er-Serie unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und unterschiedlicher optischer Eigenschaften durchgeführt. Diese Serie besteht aus vier Gläsern mit unterschiedlichen Konzentrationen von etwa 60 Spurenelementen in einer Matrix aus 72 %  $\text{SiO}_2$ , 14 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 12 %  $\text{CaO}$  und 2 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die Konzentrationen der Spurenelemente sind in etwa 500 (NIST 610 Standard), 50 (612), 1 (614) und 0,02  $\mu\text{g/g}$  (616). Die NIST-SRM-Gläser können nach [96] für die Hauptelemente und für LA-ICP-MS-Analysen mit Spotgrößen bis auf 25  $\mu\text{m}$  als homogen angenommen werden. Darunter kommt es aufgrund der hohen Ortsauflösung, der geringen Konzentration der Spurenelemente in der Glasmatrix und der sehr geringen Probenmenge durch eine Laserablation zu Inhomogenitäten in der Konzentration der Spurenelemente von Analysespot zu Analysespot.

Vor allem Russo und Mitarbeiter untersuchten alle vier NIST-Gläser bezüglich deren Transmission für Licht im Wellenlängenbereich häufig verwendeter Nd:YAG-ns-Laser (266, 213 und 193 nm). Die Forscher zeigten, dass alle NIST-Gläser ab einer Laser-Wellenlänge unter 213 nm fast vollständige Absorption aufweisen, bei 266 nm hingegen zeigen NIST 614 und 616 noch eine unvollständige Absorption (siehe Abbildung 6). Hierbei wurde die Transmission mit einem Spektrometer vor und nach dem Standard gemessen, welcher im Laserstrahl jeweils bei den unterschiedlichen Wellenlängen platziert war. Die Absorption wurde dann aus Transmission errechnet. Je höher die Absorption, desto geringer ist der Transmissionsgrad, da der größte Teil des Lichts bereits absorbiert wird. Folglich kann die größere Ablationsrate bei 266 nm (siehe Abbildung 7) in diesen beiden NIST-Gläsern auf die höhere optische Eindringtiefe zurückgeführt werden. So zeigen die NIST-Gläser bei 266 nm noch unterschiedliche Ablationsraten (siehe Abbildung 7 rechts), wobei diese für 193 nm dann alle gleich sind (siehe Abbildung 7 links). Folglich sind die gemessenen Kratertiefen bei 193 nm gering und bei 266 nm am höchsten, wie aus Abbildung 8 hervorgeht. Grundlegend hängt die Wechselwirkung zwischen

Laser und Material also signifikant von der verwendeten Wellenlänge ab, wie Gleichung 3 zeigt.

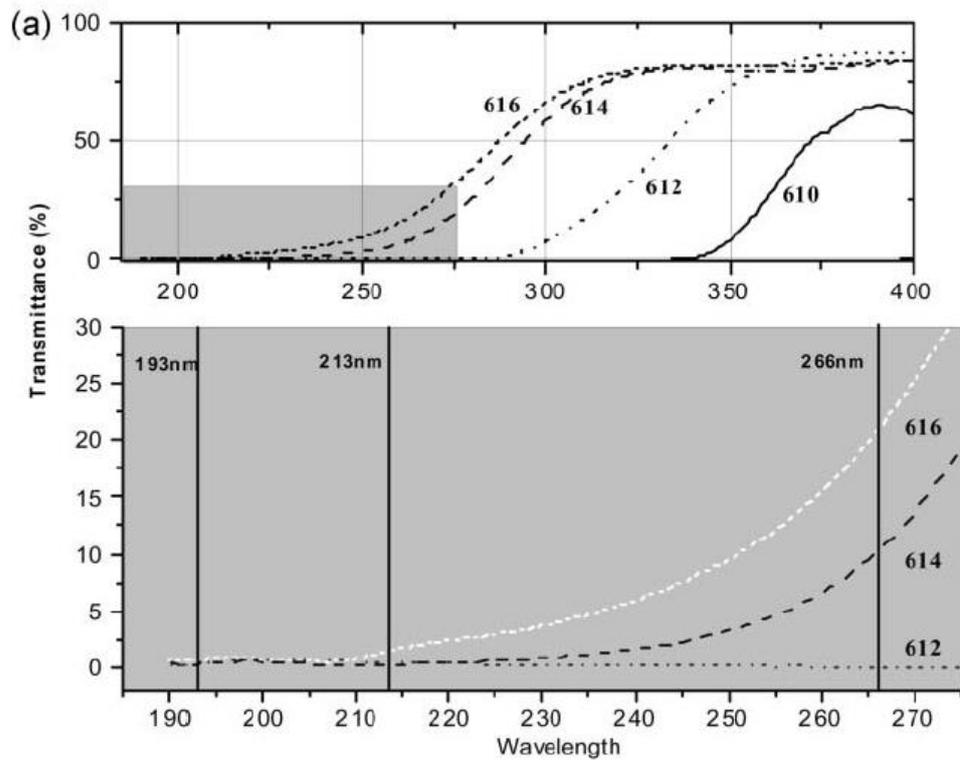


Abbildung 6: Prozentuale Transmission der NIST-Gläser 610, 612, 614 und 616 (jeweils unterschiedliche Gehalte an Spurenelementen); vgl. [97]

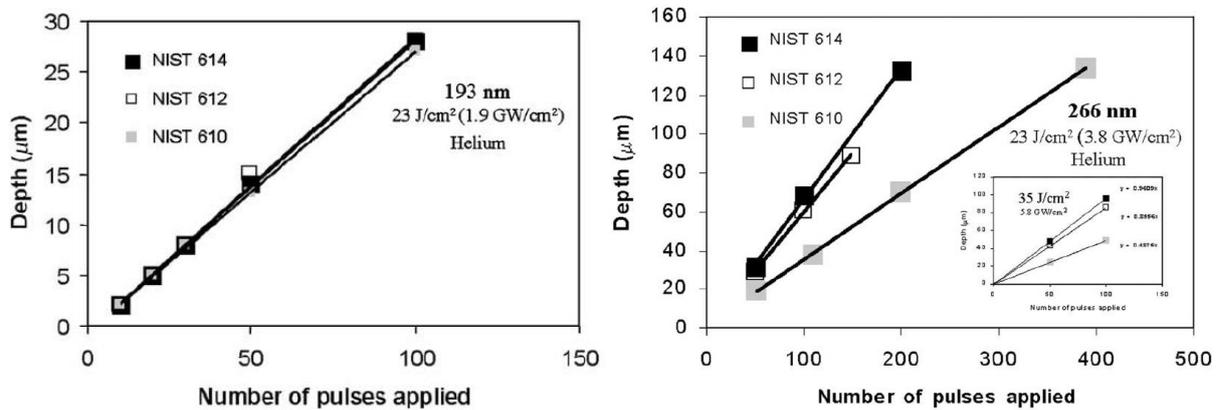


Abbildung 7: Tiefe vs. Anzahl der Laserpulse auf NIST SRM 610, 612 und 614 bei einer Fluenz von 23 J/cm<sup>2</sup> eines Excimer-Lasers; vgl. [77]

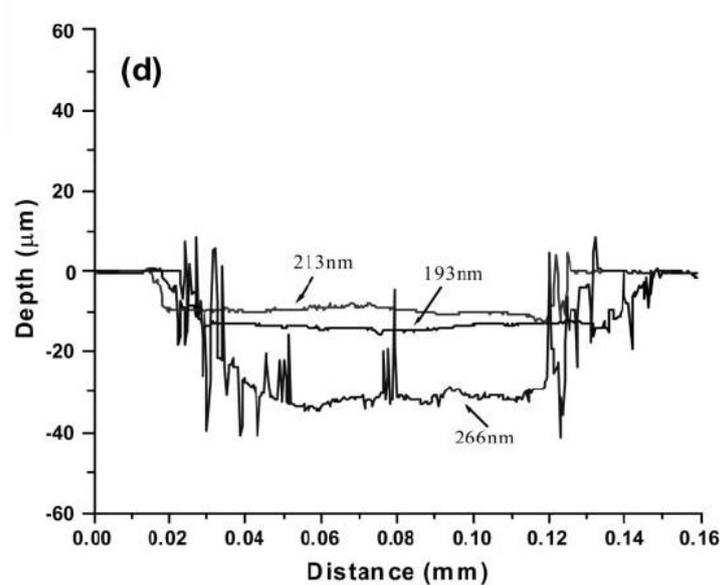


Abbildung 8: Höhenprofil eines Querschnitts eines Ablationskraters in NIST-Glas jeweils nach 40 Schüssen 614 mit einer Fluenz von  $21 \text{ J/cm}^2$  eines Nd:YAG-Lasers, aufgenommen mit einem Weißlichtinterferometer; vgl. [97]

Horn und Kollegen präsentieren Ablationsraten für Metalle (Al, Cu, Ni, Ti, Mo, Pt, Zn, Cr und Si), der NIST-SRM-600-Glasserie und von natürlichem Calciumfluorid bei Fluenzen zwischen  $3,5$  und  $35 \text{ J/cm}^2$  mit Helium und Argon als Trägergas und zwei verschiedenen Laserwellenlängen (auch Lasertypen) bei  $193 \text{ nm}$  (Excimer) und  $266 \text{ nm}$  (Nd:YAG) [77]. In einer anderen Studie (siehe Abbildung 9) wurden bei fast gleicher Fluenz verschiedenste Ablationsraten im Nanometerbereich pro Puls erzielt. Granate zeigen eine Ablationstiefe von unter  $50 \text{ nm}$  pro Schuss bei einer Fluenz von ca.  $5 \text{ J/cm}^2$ , während die drei getesteten NIST-Referenzgläser 610, 612 und 614 bei gleicher Fluenz Ablationstiefen von über  $150 \text{ nm}$  zeigen [98]. Bisher wurden für Untersuchungen zur Laser-Material-Wechselwirkung oftmals sehr reine Materialien wie Gold, Aluminium, Messing, Eisen, Stahl [99-102], Siliciumwafer [103], Calcit [104], Quarz [105] Zirkon und Glas [106] und vor allem SRMs verwendet, ohne Zusammenhänge oder Proportionalität zu Materialeigenschaften wie Schmelzpunkt oder Härte aufzeigen zu können. Genaue Ablationsmechanismen in Mehrphasensystemen wurden aufgrund der gezeigten Komplexität einer Interpretation nicht berücksichtigt.

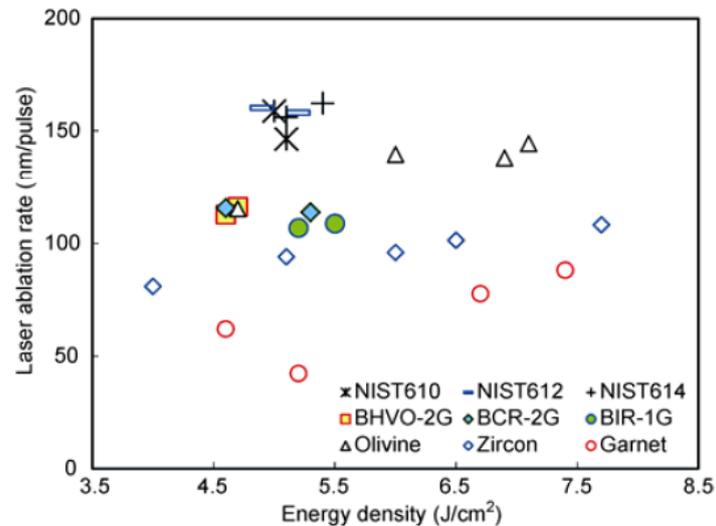


Abbildung 9: Ablationsraten (Abtragstiefen pro Laserschuss) nach 193 nm Laserablation auf unterschiedlichen Referenzmaterialien; vgl. [98]

#### 2.3.4.2 Partikelbildung bei der Laserablation

Wechselwirkt ein ns-Laserstrahl mit der Probenoberfläche, beginnen sich, wie oben erwähnt, durch direkten Bindungsbruch, Ionisation oder nur durch das Aufheizen und das darauffolgende Verdampfen Partikel zu bilden. Welcher Partikelbildungsmechanismus vorliegt, hängt sowohl vom Material und seinen physikalischen Eigenschaften als auch vom verwendeten Laser ab, wobei hier vor allem die Wellenlänge und die Pulsdauer sowie die Fluenz eine Rolle spielen. Dennoch gibt es drei Hauptmechanismen, die hier vorgestellt werden sollen [64, 65].

Bogaerts et al. beschrieben die Bildung von Partikeln im Schmelz-Kondensations-Mechanismus. Der verwendete ns-Laser wechselwirkt mit der Probe, wobei ein kleiner Bereich an der Oberfläche auf hohe Temperaturen erwärmt wird, sodass das Material schmilzt. Über dem geschmolzenen Material verdampfen einige Atome und bilden eine expandierende Gasblase (siehe Abbildung 10), die durch einen Gasstrom aus Helium abgeführt wird. Da das Trägergas etwa Raumtemperatur hat, wird der Dampf schnell abgekühlt, während die Phasen der Kondensationsstadien durchschritten werden und anschließend das Kristallwachstum beginnt. Viele Kristalle wachsen solange, wie noch dampfförmiges Material vorhanden ist. Danach ist auch eine Agglomeration der einzelnen Kristalle möglich. Es wird erwartet, dass dieser Mechanismus der Hauptmechanismus der Partikelbildung ist, da er die Bildung des Hauptanteils der Partikel in einem Aerosolstrom beschreibt [107]. Diese Aerosolpartikel liegen von der Größe im unteren Nanometerbereich und sind hochgradig kondensiert.

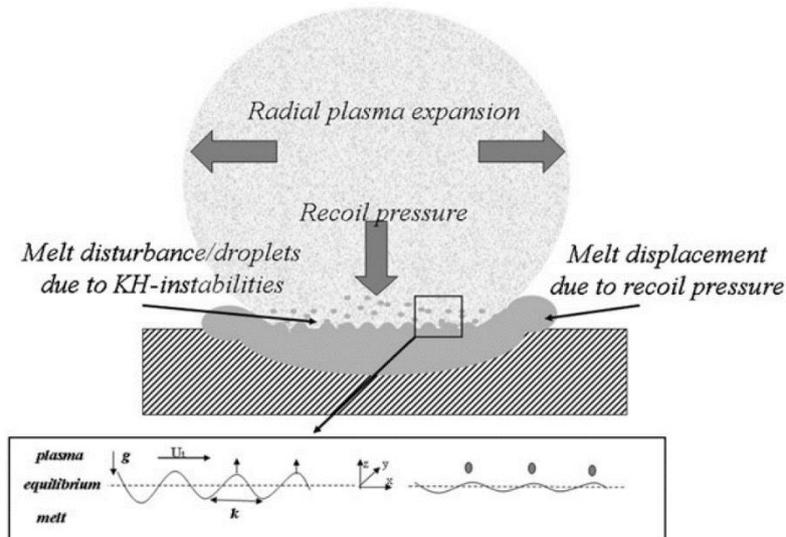


Abbildung 10: Schematische Darstellung der beiden dominierenden Partikelbildungsmechanismen (Schmelz-Kondensations-Mechanismus in der expandierenden Gasblase und direkter Ausstoß aufgrund KH-Instabilitäten; vgl. [108])

Größere (wenige  $\mu\text{m}$ ), sphärische Partikel werden nach Hergenröder im Mechanismus des sogenannten *Hydrodynamic Sputterings* gebildet. Dieser Mechanismus beruht auf dem direkten Ausstoß sphärischer Partikel aus der obersten Schmelzschicht nach dem Laserimpuls aufgrund von plasmainduzierten Kelvin-Helmholtz-Instabilitäten [108]. Der Mechanismus beschreibt die Stoßübertragung vom expandierenden Plasma auf die flüssige Schmelzschicht und die anschließende Erzeugung von Partikeln unterschiedlicher Größe. Das erzeugte Tröpfchenspektrum hängt hierbei von der Schmelzschichtdicke, der umgebenden Atmosphäre und den Laserlichteigenschaften ab. Ebenfalls kann die chemische Zusammensetzung großer sphärischer Partikel erklärt werden, die nach der Ablation auf Messing gefunden werden. Diese Partikel sind kupferreicher als die kleineren Partikel aus dem Schmelz-Kondensations-Mechanismus, was durch die bevorzugte Verdampfung des leichteren Zinks in der Schmelzschicht zu begründen ist. Somit ist die verbleibende Schmelzschicht kupferreicher. Da die gefundenen sphärischen Partikel ebenfalls kupferreicher sind, unterstützt dies die Hypothese des direkten Ursprungs der Partikel aus der Schmelzschicht ohne Verdampfen.

Ein weiterer Partikelbildungsmechanismus ist die Phasenexplosion, die auch als explosives Sieden bezeichnet wird. Hierbei kann die Schmelze durch hohe Bestrahlungsstärken bei einem Puls laserstrahl unter 10 ns über ihre thermodynamische Siedetemperatur hinaus erwärmt werden. Dichteschwankungen in der überhitzten Schmelze können dann zur Blasenbildung unterschiedlicher Größe führen. Die sich schnell ausdehnenden Blasen üben Druck innerhalb des Volumens aus und führen zum Ausstoß von unterschiedlichen Massen [109, 110].

#### 2.3.4.3 Lasererzeugte Struktur (Morphologie) der Aerosolpartikel

Die vorgestellten Mechanismen führen zu unterschiedlichen Partikeln, welche aufgefangen aus dem Gastrom untersucht werden können. Die Struktur und Größe des in das ICP

eintretenden Aerosols ist für die LA-ICP-MS relevant, da zu große Partikel in der begrenzten Zeit im Plasma nicht vollständig prozessiert werden können und dadurch zur Fraktionierung neigen. Um die Struktur des Aerosols im Gasstrom zu untersuchen, wurden sowohl Labormembranfilter in den Gasstrom zum ICP eingebaut [9, 102, 106, 111], als auch TEM-Grids oder Membranen [100, 111, 112] und Siliciumwafer [101]. Um detailliertere Informationen über den Partikelstrom zu erhalten, wurde von mehreren Gruppen die zeitaufgelöste Partikelgrößenverteilung gemessen, um die LA-ICP-MS Daten mit genauen Analysen der Laserbeugung oder Messung der elektrischen Mobilität zu ergänzen [111, 113, 114].

Die Analyse von Partikeln auf Labormembranfiltern, die im Gasstrom zum ICP eingebaut sind, validierten Kuhn und Günther, um die Struktur (Morphologie) der Aerosolpartikel und den Agglomerationszustand der kondensierten Nanopartikel qualitativ mittels REM zu untersuchen [106]. Hierbei wurde in Untersuchungen mit fünf Pulsen zunächst sichergestellt, dass es nicht zu einer nachträglichen Agglomeration der Partikel auf dem Filter kommt [106]. Die Partikel sind bei dieser qualitativen Methode allerdings nicht gleichmäßig auf der Filteroberfläche verteilt, sondern bedingt durch die Geometrie des Filterträgers und Variationen der Gasdurchlässigkeit in speziellen Bereichen des Filters angereichert. Daher können keine absoluten Partikelzahlen und auch nicht die Partikelmasse mit der Anzahl der Laserpulse korreliert werden.

Tendenzen bezüglich der Größe und Form von Partikeln, die aus verschiedenen Materialien resultieren, sind schwer vorherzusagen. Kuhn stellte aus seinen Ergebnissen fest, dass für jede Probenmatrix unterschiedlich geformte Agglomerate erwartet werden müssen [106]. Zahlreiche Experimente und theoretische Berechnungen zeigen jedoch, dass für fast jede halbleitende Matrix sowohl hoch agglomerierte nm- als auch  $\mu\text{m}$ -große kugelförmige Partikel zu erwarten sind, abhängig von der Art des Hintergrundgases und dessen Druck, der chemischen Zusammensetzung und der Absorptionsfähigkeit der Probenmatrix [70, 106].

Bei Isolatoren wie Glas beobachteten Kuhn et al. aufgrund der beiden unterschiedlichen Ablationsmechanismen unterschiedliche Partikelformen. In ihrem Experiment wurden Partikel aus 100 Ablationspulsen auf Filtern gesammelt, um die Gesamtgröße und Form des Aerosols aus zwei verschiedenen Laserwellenlängen zu bestimmen. Auf der Filteroberfläche wurde eine gitterartige Struktur von Partikeln kleiner als etwa 10 nm beobachtet [106, 115].

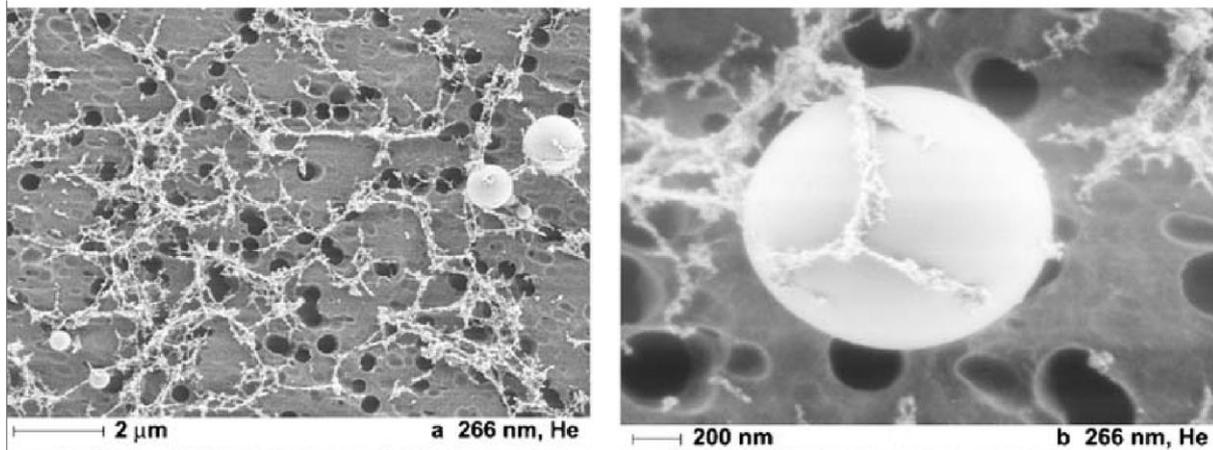


Abbildung 11: Aerosol von NIST-SRM-610-Glas nach 100 Pulsen mit einem 266-nm-Laser, 100 µm Spotgröße bei verschiedenen Vergrößerungen nach [106]

Die Kondensation aus der Dampfphase ist der wahrscheinlichste Ursprung dieser Partikel. Das bei einer Wellenlänge von 266 nm erzeugte Aerosol enthält signifikante Mengen kugelförmiger Partikel in einem Größenbereich von bis zu 2 µm. Diese Partikel stammen höchstwahrscheinlich aus dem Mechanismus des *Hydrodynamic Sputterings*. Auf der NIST-SRM-610-Glasserie wurde gezeigt, dass mehr große, isoliert voneinander vorliegende, kugelförmige Partikel im Mikrometerbereich in der Reihenfolge der Laserwellenlänge 266 nm >213 nm >193 nm erzeugt werden. Im untersuchten Aerosol bei 193 nm wurden gar keine sphärischen Partikel gefunden. Bei fs-Lasern sind die Partikel in der Regel kleiner und neigen daher weniger zur Fraktionierung [106].

Bei der Aerosolanalyse von dunklem BCR-2G-Basaltglas wurden sowohl für 266 nm als auch für 193 nm ausschließlich stark agglomerierte Partikel aus Dampfkondensation beobachtet. Diese unterscheiden sich in ihrer Struktur nur marginal von denen des NIST-Glases. Die Autoren begründen das Fehlen größerer sphärischer Partikel mit der vollständigen Absorption des Laserlichts in einer sehr dünnen Oberflächenschicht schon bei 266 nm [106].

Im Gegensatz dazu wurde bei transparentem Fluorit ( $\text{CaF}_2$ ), welches eines der transparentesten Materialien im VUV ist, selbst bei 193 nm Ablation eine signifikante Menge an Partikeln mit einem Durchmesser von bis zu 2 µm erzeugt. Die gebildeten Agglomerate sind etwas größer und haben im Vergleich zu Glas eine baumwollähnliche Struktur [106].

#### 2.3.4.4 Ablationskrater nach LA

Die Form und Gestalt der Krater nach der LA wird in der Literatur verwendet, um Informationen über die Ablation und ihre vorherrschenden Mechanismen zu erhalten. Wie bei der Partikelbildung erwähnt, laufen Schmelz- und Kondensationsprozesse auf der Probenoberfläche ab. So zeigen Metalle wie Messing und Gold Schmelzreste an Kraterrändern, -böden und die charakteristischsten ausgeworfenen Flüssigkeitstropfen außerhalb des Kraters (siehe Abbildung 15) [9, 108]. Diese rühren auch von den Kelvin-Helmholtz-Instabilitäten auf der

Schmelzschicht her, aus der die großen sphärischen Partikel austreten. Bei Kupfer, Zink und Gold sind große Kondensationsrückstände (engl. *chimneys*) direkt am Kraterrand feststellbar. Diese entstehen, wenn das verdampfte Material nicht vollständig und dauerhaft in die Gasphase übergeht, sondern am deutlich kühleren Rand des Ablationskraters kondensiert und sich dadurch auftürmt [10, 77, 101]. Diese Kondensationsrückstände an den Kraterrändern können doppelt so groß werden, wie der Ablationskrater tief ist.

Bei Ablationskratern auf Glas nach ns-LA sind keine so deutlichen Schmelzrückstände wie bei Metallen erkennbar (siehe Abbildung 13 und Abbildung 14). Dennoch finden sich in einem Bereich um den Krater, welcher deutlich größer ist als der Krater selbst, deutliche und sehr fein strukturierte Rückstände der Ablation. Der Kraterboden zeigt eine etwas kugelige Struktur, die aber nicht erklärt wird [77, 111, 116]. Ein Vergleich zwischen Kratern nach LA mit 266, 213 und 193 nm stellt die tiefsten und undefiniertesten Krater für die LA nach 266 nm dar, während jene Krater nach einer LA bei 213 und 193 nm viel glatter und flacher sind. Dies wird, wie bereits in den Grundlagen der Laser-Material-Wechselwirkung zu Beginn des Kapitels erwähnt, auf die stärkere Absorption bei niedrigeren Wellenlängen zurückgeführt [97]. Auf Siliciumdioxid nach fs-Laserablation zeigten sich wirkliche Krater erst ab ca.  $30 \text{ J/cm}^2$ , mit kleineren Abplatzungen an den Rändern. Für zwei kleinere Energien ergaben sich Aufrauungen undefinierter Struktur [103].

Bei kristallinem biogenem Calciumcarbonat zeigt sich der Unterschied der Wellenlänge sehr deutlich. So zeigen die Autoren für Krater nach Ablation bei 213 nm ein sehr undefiniertes, flächiges Bruchmuster, während der Krater bei 193 nm wohl definiert mit einem kleinen Kondensationsrückstand am Rand scheint (siehe Abbildung 12). Die Autoren führen dies auf unterschiedliche Absorptionen der jeweiligen Wellenlängen auf dem Material zurück [117].

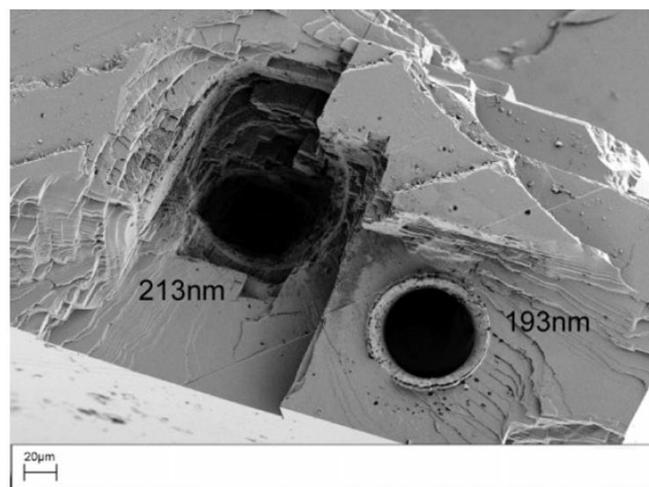


Abbildung 12: REM-Aufnahme eines Laserablationskrater in Calcit nach Ablation mit einem 213-nm-Laser (links) und einem 193-nm-Laser (rechts); vgl. [117]

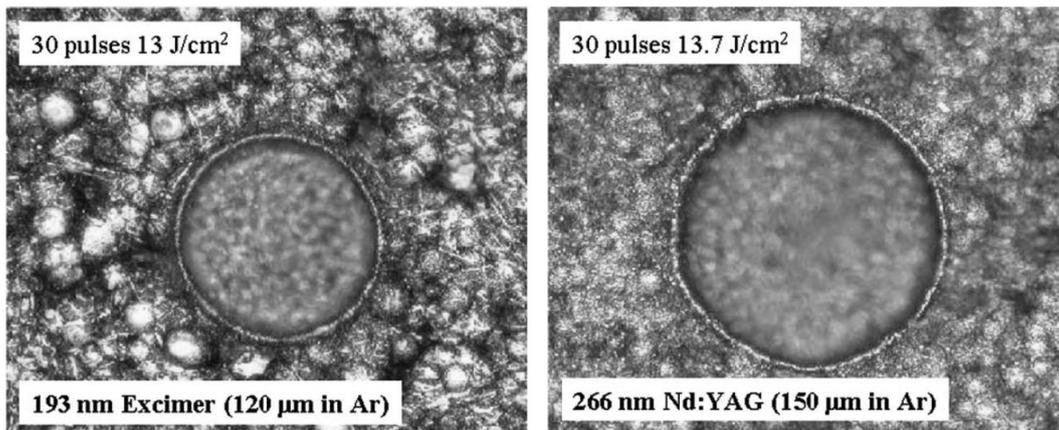


Abbildung 13: REM-Aufnahme eines Laserablationskrater in NIST-SRM-610-Glas nach Ablation mit einem 193-nm-Laser (links) und einem 266-nm-Laser (rechts); vgl. [77]; in der Originalpublikation sind keine Maßstäbe angegeben, die Durchmesser der Krater liegen aber bei 120 µm (links) und 150 µm (rechts)

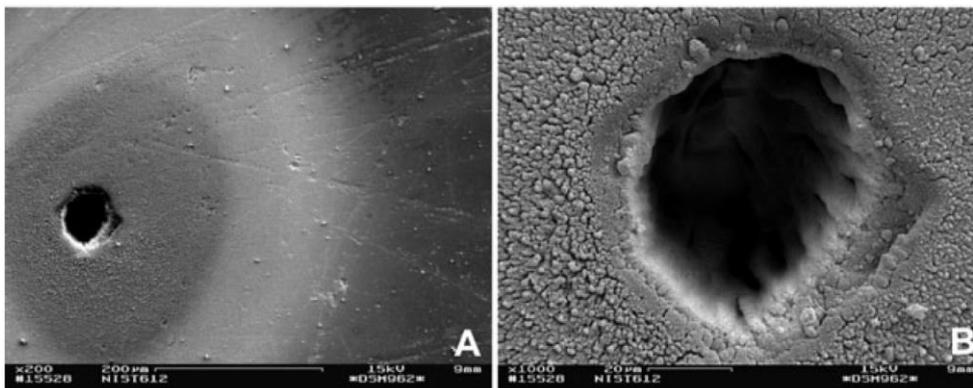


Abbildung 14: REM-Aufnahme eines Laserablationskrater in NIST-SRM-612-Glas nach Ablation mit einem 266-nm-Laser; vgl. [111]

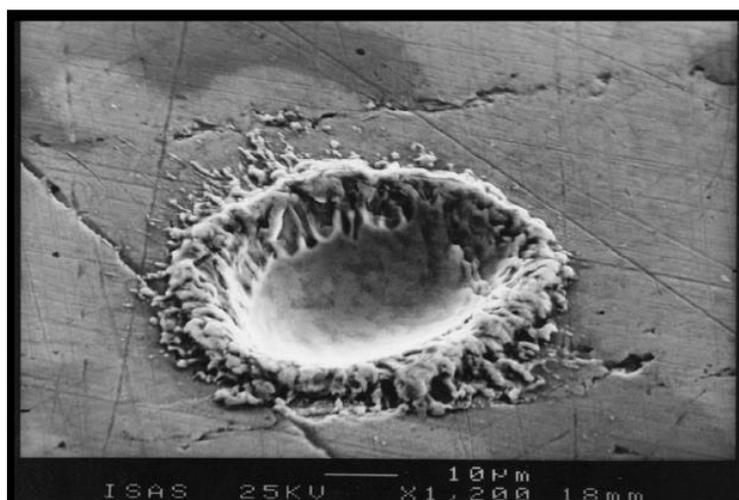


Abbildung 15: REM-Aufnahme eines Laserablationskraters in Messing nach Ablation mit einem 266-nm-Laser; vgl. [108]

#### 2.3.4.5 Fraktionierungsprozesse in ns-LA-ICP-MS-Systemen

Als Fraktionierung wird allgemein die Erzeugung eines nicht-repräsentativen Probenaaerosols bzw. die unterschiedliche Reaktion verschiedener Anteile dieses Aerosols im ICP und dessen Detektion im MS bezeichnet. Diese vielschichtigen Effekte sind seit den Ursprüngen der LA-ICP-MS bekannt, häufig thematisiert und hängen wie auch der Ablationsprozess von einer Vielzahl an Parametern und Messeinstellungen ab [9, 10, 99, 116, 118]. Eine Unterteilung der Fraktionierungseffekte wird daher häufig nach dem Ort ihrer Entstehung vorgenommen: Fraktionierung bei der Ablation, während des Transports und im ICP, wobei eine Abgrenzung der Orte nicht immer gelingt [65].

##### Fraktionierung während des Ablationsprozesses

Fryer und Mitarbeiter (1995) untersuchten ab Mitte der 1990er-Jahre als erste systematisch die relative Fraktionierung von Spurenelementen zu Calcium während einer kontinuierlichen Ablation von homogenem NIST-610-Glas [119]. Hierzu wurden normalisierte Elementverhältnisse der zu untersuchenden Elemente zu Calcium über die Zeit der Ablation gebildet. Zahlreiche normalisierte Elementverhältnisse, wie beispielsweise jenes von Zink zu Calcium, drifteten signifikant über die Zeit der Ablation ab, weswegen sich ein normalisiertes Elementverhältnis, hier Fraktionierungsindex genannt, von über 2 ergibt [119]. Die Ergebnisse zeigen, dass die lithophilen Elemente, einschließlich REEs, Th und U, Fraktionierungsfaktoren nahe bei 1 aufweisen, was einer vernachlässigbaren oder keiner Fraktionierung im Vergleich zu Ca entspricht (siehe Abbildung 16). Im Gegensatz dazu zeigen chalkophile Elemente (z. B. Cu, Zn, Cd, Pb) höhere Faktoren ( $>2$ ), was auf eine signifikante Fraktionierung hindeutet. Es konnte grob festgestellt werden, dass je mehr die Siedetemperatur des Elements von der des Calciums abweicht, desto weniger das zu untersuchende Element anfällig für Fraktionierung ist. [119]

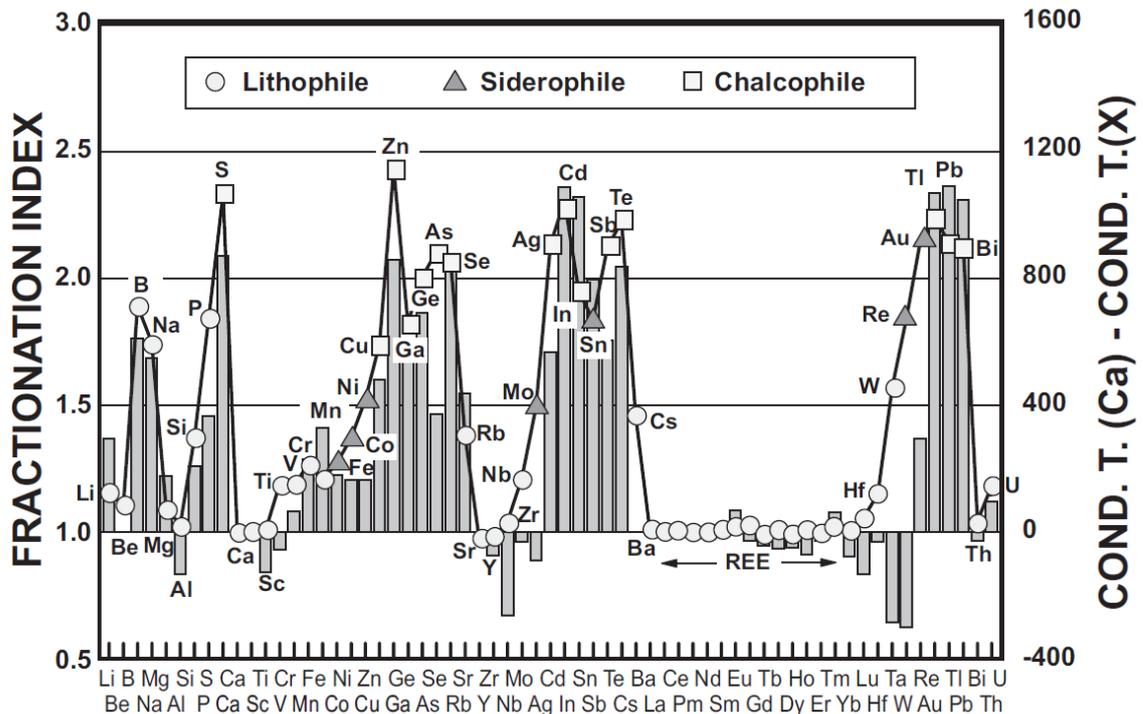


Abbildung 16: Fraktionierungsindizes für 62 Elemente relativ zu Ca nach Fryer; vgl. [119]; die Symbole kategorisieren die Elemente gemäß der Klassifizierung der Elemente von Goldschmidt (1923); Balken stellen die Differenz der Kondensationstemperatur relativ zu jener von Ca dar

Weitere Studien zeigen auch einen Zusammenhang zwischen Fraktionierung und Schmelztemperatur oder der thermischen Zersetzbarkeit von Salzen. So wurden beispielsweise Mg-Verbindungen mit verschiedenen Gegenionen unter gleichen Bedingungen ablatiert und die Signalausbeute (Signal pro abgetragener Masse) untersucht. Die Signalausbeute war für MgO mit einem Schmelzpunkt von 2826 °C am niedrigsten, während für MgSO<sub>4</sub> und MgF<sub>2</sub> (Schmelzpunkte von 1127 bzw. 1263 °C) höhere Signalausbeuten detektiert wurden. Mg(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (Magnesiumacetat), welches sich bereits bei Temperaturen über 135°C zersetzt, ergab die höchste Signalausbeute [120]. Ein ähnliches Ergebnis wurde bei der LA-ICP-MS-Analyse von Al-Verbindungen erzielt, bei der die geringste Signalausbeute der Verbindung (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mit dem höchsten Schmelzpunkt von 2054 °C zugeordnet werden konnte [121].

Chen zeigte, dass der Grad der Fraktionierung auch von den Ionisationsenthalpien der Elemente in der Probe abhängt, nämlich der Summe der ersten und zweiten Ionisationsenthalpie. In dieser Studie wurden in einer abgetragenen Masse mehr Elemente mit niedriger Ionisationsenthalpie als Elemente mit hoher Ionisationsenthalpie gefunden [118].

Die Fraktionierung wurde auch mittels Elementverhältnissen bei verschiedenen Fluenzen unter sonst gleichbleibenden Ablationseinstellungen untersucht. So analysierten Borisov et al. Pulverpresslinge aus Stoffmischungen verschiedener Elementoxide mit einem Polyethylen-Binder [122]. Die Mischung aus verschiedenen Oxiden enthielten unter anderem PbO und CeO<sub>2</sub>. Aufgrund der Differenz der Siedepunkte beider Materialien (PbO 886 °C; CeO<sub>2</sub> 2600 °C) wurde das Verhältnis Pb/Ce über verschiedene Fluenzen untersucht. Die vorliegende Form

der Elemente (gediegen, im Metall, als Oxid etc.) ist für diese Betrachtung essenziell. Das Elementverhältnis zeigte somit eine fluenzabhängige Fraktionierung.

Mank und Manson untersuchten Fraktionierungen in Abhängigkeit der Spotgröße und der Kratertiefe. In dieser Studie wurden die Fraktionierungseffekte während der Ablation von tiefen Kratern, d. h.  $>200 \mu\text{m}$ , in einer Glasmatrix auf Siliciumdioxidbasis (unter anderem NIST SRM 610) untersucht, wobei der Grad der Fraktionierung durchaus von der Form des durch den Ablationsprozess gebildeten Kraters bestimmt wird. Mank und Mason kamen zu dem Schluss, dass die Fraktionierung mit zunehmendem Kraterseitenverhältnis an Bedeutung gewinnt. Das Kraterseitenverhältnis wird als das Verhältnis zwischen Tiefe und Durchmesser des Kraters beschrieben. Der Fraktionierungsindex zwischen Elementen zeigte eine Veränderung, als dieses Seitenverhältnis 6:1 überschritt [123].

Spätere Forschungen haben sich darauf konzentriert, das Auftreten der Elementfraktionierung mit der Größe der während des LA-Prozesses erzeugten Partikel in Beziehung zu setzen. Hierbei zeigt sich, dass eine Verschiebung hin zu kleineren Partikeln eine Verringerung der Elementfraktionierung bewirkt [106]. So zeigten Kuhn und Günther durch Analyse der beiden auftretenden Partikelarten bei der Ablation der binären Legierung Messing, die aus den unterschiedlichen Partikelbildungsmechanismen stammen, dass die beiden Partikelarten unterschiedliche chemische Zusammensetzungen haben. Folglich sind die Partikelbildungsmechanismen ein Ursprung der Fraktionierung. Die enthaltenen Elemente des Messings zeigen in der vorliegenden metallischen Form einen signifikanten Unterschied in ihrem Schmelz- und Siedepunkt, wobei sie für Cu bei  $1083 \text{ °C}$  bzw.  $2567 \text{ °C}$  und Zn bei  $420 \text{ °C}$  bzw.  $907 \text{ °C}$  liegen. Die Autoren zeigten, dass Aerosolpartikel größer als  $100 \text{ nm}$  zinkärmer sind, während kleinere Partikel und die Dampfphase in Zn angereichert sind. Das kondensierte Material um den Ablationskrater zeigt eine Verarmung des flüchtigeren Zinks. Sobald also thermische Prozesse während der Ablation eines Multielementsystems auftreten, ist die Neigung zur Fraktionierung gegeben [9, 106, 115].

Generell erhöht die kürzere Wellenlänge und Pulsdauer des Lasers die Partikelausbeute des Ablationsprozesses und mindert die Neigung zur Fraktionierung [10], wobei diese aber nicht vollständig eliminiert werden kann.

#### Fraktionierung während des Transports zum ICP-MS

Unter der Fraktionierung während des Transports des Aerosols wird der Verlust von Partikeln im Verbindungsschlauch zwischen der Ablationskammer und dem Plasma verstanden. Sie wird durch die Kollision von Partikeln mit der Wand des Transportschlauchs und der Einwirkung der Schwerkraft ausgelöst. Ein Verlust während des Partikeltransports kann durch die Wahl eines geeigneten Transportsystems minimiert, jedoch nicht verhindert werden. Ein größerer Schlauchdurchmesser verringert den Verlust durch die Kollisionen mit der Schlauchwand, senkt jedoch die Transportgeschwindigkeit, was die Verluste aufgrund der Schwerkraft erhöht. Ein Kompromiss aus den beiden Parametern führt zu einem optimalen Ergebnis [65].

O'Connor beschreibt, wie schon Guillong und Günther zuvor, die gezielte Partikelabscheidung im Schlauch [124, 125]. Hierbei werden größere Partikel aus dem Aerosolstrom entfernt, um später Matrixeffekte im ICP aufgrund der Partikelgröße zu bestimmen. Die Vorrichtung besteht aus einem Kunststoffschlauch mit einem Innendurchmesser von 0,6 mm, der um einen Glasstab von 4 mm Durchmesser gewickelt ist und größere Partikel aufgrund von Zentrifugalkräften abscheidet. Unter der Prämisse, dass größere Partikel und kleinere Partikel aufgrund ihrer unterschiedlichen Bildungsmechanismen eine abweichende chemische Zusammensetzung aufweisen, zeigt die Studie, dass unter Abscheidung der größeren Partikeln im Schlauch eine weitere Fraktionierung stattfindet. So passieren vor allem die kleineren Partikel den Schlauch, die tendenziell an flüchtigen Elementen angereichert sind. Deren Prozessierung im ICP-MS führt so zu einer Überbestimmung dieser Elemente [124].

Der Transport der erzeugten Partikelwolke hängt im Wesentlichen vom einstellbaren Gasstrom und dem Querschnitt des Verbindungsschlauchs zwischen LA und ICP-MS ab. Beide Parameter legen die Geschwindigkeit der Partikelwolke fest und haben dementsprechend einen hohen Einfluss auf die Verweildauer im ICP und somit auf die Atomisierung und Ionisierung des Aerosols und letztendlich auch auf die Halbwertsbreite der Partikelwolke.

#### Fraktionierung im Plasma des ICP-MS

Die Fraktionierung im Plasma hängt stark von der Partikelgröße des ablatierten Materials ab und wird vor allem durch die unvollständige Ionisierung größerer Partikel ausgelöst. [65]. So zeigten Forscher um Günther unter Einbezug des ICP-MS-Signals bei der Ablation auf NIST-SRM-610-Glas mit einem 266-nm-Laser, dass Partikelgrößen größer 150 nm nicht mehr proportional zur Steigerung des ICP-MS-Signals beitragen. Mittels eines selbst entworfenem Partikelseparationsgeräts (ähnlich dem von O'Connor in Kapitel 2.3.2) gelang es einzelne Größenchargen abzutrennen und das resultierende ICP-MS-Signal zu untersuchen. Die Autoren fanden heraus, dass für Partikel größer 150 nm die Leistung des Plasmas und die Zeit, in der die Anregung stattfindet, nicht mehr ausreicht, um die Partikel vollständig zu prozessieren (siehe Abbildung 17). Es kommt während dieser unvollständigen Prozessierung im Plasma aber zu einer überproportionalen Ionisierung flüchtiger Elemente aus den großen Partikeln, was zu einem Fehler bei der Bestimmung der Elementzusammensetzung führt [115, 126].

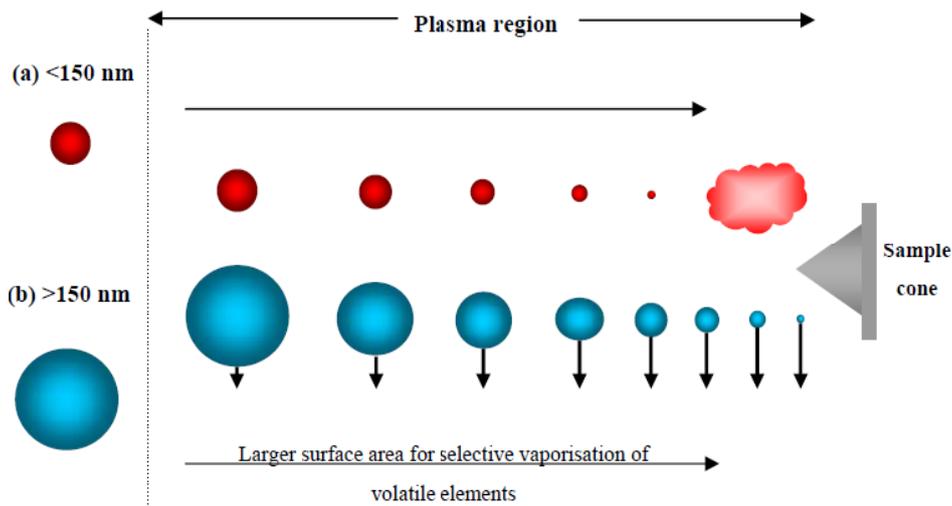


Abbildung 17: Schematische Darstellung der größenabhängigen Fraktionierung im ICP-MS für NIST-610-Glaspartikel aus [124] nach [115]

Neben der Größe der Partikel ist auch die absolute Masse der in das ICP eingetragenen Partikel von Bedeutung. Pisonero et al. zeigten für zu hohen Masseneintrag ins Plasma eine unvollständige Prozessierung der Partikel, was mit einer sinkenden Plasmatemperatur bei hohem Masseneintrag begründet wird. Die Leistung reicht somit nicht mehr für die energieintensive vollständige Prozessierung aller Partikel aus [127]. Guillon und Günther beschreiben das gleiche Phänomen ebenfalls in [128].

Weiter zeigten Forscher um Günther, dass die Einführung eines lasergenerierten Aerosols in zwei verschiedene ICP-Instrumente zu einem signifikant unterschiedlichen Signalverhältnis führt, was darauf hinweist, dass die Prozessierung nicht für alle ICP-Quellen/Geräte gleich ist. Dies wird unter anderem mit dem unterschiedlichen ICP-Aufbau der jeweiligen Hersteller begründet [129]. Des Weiteren haben die Plasmatemperatur bedingt durch die einstellbare Plasma-Forward Power, die Lage des Probeneinführungssystems und den eingestellten Gasfluss und dessen Zusammensetzung großen Einfluss auf das resultierende Signal [67, 130].

#### 2.3.4.6 Femtosekunden-LA-ICP-MS-Systeme

Getrieben durch die starken Entwicklungen auf dem Markt der Industrie- und Medizinlaser, gelang es, Laser mit immer kürzeren Pulszeiten zu entwickeln. Diese Femtosekunden-Laser (fs-Laser) finden auch in der LA-ICP-MS ihre Anwendung. Zwar sind die Preise dieser Systeme deutlich höher als die von ns-LA Geräten, jedoch zeigen sie verbesserte Genauigkeit nach DIN 55350-13, erhöhen die Empfindlichkeit der Messung und reduzieren die Element-/Isotopenfraktionierung.

Wie erwähnt, profitieren die fs-Laser von der kurzen Pulszeit, die kaum thermische Anregung auf der Probe verursacht. Hierbei treten bei der Partikelbildung kaum Schmelz- und Kondensationsprozesse auf. Stattdessen erfolgt eine direkte Atomisierung beim Auftreffen des Lasers. Die geringe Dauer des Pulses hat außerdem zur Folge, dass keine Energie durch

eine Plasmawolke abgeschirmt wird, da die Pulsdauer geringer ist als die Bildungszeit des Plasmas [65].

Die Wahl kürzerer Pulse wirkt sich somit positiv auf Partikelgrößenverteilung und Fraktionierung aus [131, 132]. Garcia beschrieb die Ablation mit fs-Lasern erneut auf Messingproben und anderen binären Metallen und zeigte, dass Fraktionierung nur noch in den ersten Pulsen auftritt, aber gegenüber ns-Lasern stark reduziert ist [133]. Die Ablation mit Femtosekunden-Lasern resultiert außerdem in definierteren und flacheren Kratern auf allen bisher untersuchten Materialien wie Gold, Messing und Glas, wobei auch deutlich weniger Schmelzrückstände und nahezu keine Kondensationsrückstände zu finden sind [101, 133-135]. Die durch fs-Laser erzeugten kleineren durchschnittlichen Partikelgrößen des Aerosols reduzieren folglich auch die Fraktionierung im Schlauch und im ICP und das Messsignal schwankt deutlich weniger, wie exemplarisch im Unterkapitel *Signalschwankungen* nochmals besprochen wird.

#### 2.3.4.7 Nasses/Trockenes Plasma

Die ICP-MS ist in der Analyse flüssiger Proben weit verbreitet. Die meist in Salpetersäure aufgelöste Probe der jeweils passenden Verdünnung wird in einem von Wasser dominierten Plasma gemessen. Dessen Verdampfung und Ionisierung bestimmen im Wesentlichen die Temperatur und weitere Eigenschaften des Plasmas, weshalb dieses auch als „nasses“ Plasma bezeichnet wird.

Auch bei der LA-ICP-MS als Probeneinführsystem kann im nassen Plasma gearbeitet werden. O'Connor verbindet hierzu beispielsweise in einem Mischzyklon vor der Zuführung ins Plasma den Heliumgasstrom aus der LA mit einem zuvor erzeugten Flüssigaerosolstrom aus 1 % HNO<sub>3</sub>-Lösung mit internem Standard [124]. Für die Laserablation gekoppelt mit ICP-MS hat sich für eine Vielzahl von Anwendungen aber ein „trockenes“ Plasma etabliert, bei dem der Aerosolstrom aus der LA nur mit dem Argonstrom des ICP-MS in einem Y-Stück vermischt in die ICP-MS geleitet wird. Hierbei ist die Zusammensetzung nicht mehr von einer Spezies (Wasser) dominiert, sondern hat eine variable Zusammensetzung in Abhängigkeit der Probenmatrix des gerade ablatierten Materials. Neben der Zusammensetzung ist auch die Masse an zu prozessierendem Material variabel je nach Ablationseigenschaften des Probenmaterials. Trockene Plasmas werden heute favorisiert, da durch den massiven Eintrag von Wasser die Bildung polyatomarer Interferenzen stark ausgeprägt ist [47, 89]. Vorteile eines nassen Plasmas sind vor allem dessen Robustheit aufgrund geringer Matrixschwankungen mit einer einzigen dominanten Plasmaspezies und die Möglichkeit der variablen Kalibration über einen zugeführten flüssigen Standard. [136]

#### 2.3.4.8 Ablationsstrategien und deren Ortsauflösung

Da die LA-ICP-MS keine genormte Methode ist und die Anwender aus der Vielzahl der möglichen Messeinstellungen wie Schussfrequenz, Vorschubgeschwindigkeit und Spotgröße eigene Ablationssetups wählen, gibt es mehrere Ablationsstrategien. Hierbei nutzt jede Gruppe jene Strategien, welche bestmöglich an die jeweilige individuelle Fragestellung und Zielsetzung angepasst sind. So können durch die automatisierte Abfolge von Punkten hintereinander mit beliebiger Überschneidung neben der Punkt- auch Linien- und Flächenmessungen realisiert werden. In vielen dieser Fälle ist die Ableitung räumlicher Informationen über die Spurenelementverteilung aus Einzelpunktanalysen unpraktisch und zu zeitaufwendig. Daher wurden Linienscans und Interpolationen eingesetzt, um chemische Veränderungen über mehrere Zonen oder Bereiche in einer Probe zu visualisieren (z. B. [137]). Das Hauptziel der meisten Autoren besteht jedoch darin, ein vollständiges, quantitatives 2D-Element-Verteilungsbild zu erhalten. Dies kann durch die Kombination paralleler, benachbarter Linienabtastungen zu einem kohärenten Spurenelementbild erreicht werden, das auf chemischer Variabilität basierende Merkmale zeigt, die mit anderen Abbildungsmethoden (z. B. optische Mikroskopie, rückgestreute Elektronenbilder, Röntgenelementkarten) möglicherweise nicht sichtbar sind. Beim Linienscan resultiert der Abtrag pro Fläche aus eingestellter Schussfrequenz, Spotgröße, Laserenergie/-fluenz und der Vorschubgeschwindigkeit der Ablationskammer unter dem fixierten Laser [68]. Um eine gute räumliche Auflösung zu erhalten, ist es entscheidend, eine Ablationskammer mit geringen Auswaschzeiten zu wählen, um so eine Vermischung der nacheinander erzeugten Partikelwolken zu verhindern. Die Erfassungszeit eines Linienscans ist abhängig von der Länge und Anzahl der Linien sowie von der Geschwindigkeit, mit der die Probe unter dem Laser bewegt wird. Die Anzahl der Zeilen, die zur Abdeckung des interessierenden Bereichs erforderlich ist, hängt von der gewählten Spotgröße und dem gewählten Zeilenabstand ab. Darüber hinaus beeinflusst die Spotgröße die Nachweisgrenzen der Analyten, da die Menge an zu analysierender Probe bei gleichbleibendem Hintergrundsignal der ICP-MS abnimmt, wie Hattendorf und Kollegen in [67] zeigten.

Kosler vergleicht in [68] die beiden Ablationsmodi des Linienscans und der Mehrfachablation auf einem Punkt bei ns-Lasern. Höhere Präzision aufgrund homogenerer Partikelverteilungen und eine geringere Fraktionierung aufgrund der geringen Tiefe der Krater (siehe [123]) sind dort als Vorteile des Linienscans genannt. Allerdings werden auch Änderungen bei der Ablation einer bereits zuvor beschossenen Stelle als nachteilig für beide Methoden herausgestellt. Hiermit gehen eine veränderte Partikelgrößenverteilung und ein streuendes Signal einher.

Auch die Detektion der erzeugten Partikelwolken mit der ICP-MS muss an die Ablationsstrategie angepasst werden. Hierbei sind die Auswahl/Anzahl der Isotope und die *Dwell-Time* maßgeblich für die wiederkehrende Messung des Analyten im transienten Signal. Auch hier gibt es keine normierte Vorgehensweise. Vielmehr orientieren sich die möglichen Messeinstellungen an dem vorhandenen ICP-MS Gerät und dem Ziel der Analyse. Hierbei kann bei

geeigneter Zellgeometrie das Signal integriert werden, der Verlauf analysiert werden oder nur das Maximum des Einzelpeaks betrachtet werden.

Ist die Gerätekombination eine Ablationskammer mit Auswaschzeiten über 20 ms und einem sequenziell arbeitenden Quadrupol (wie in dieser Arbeit), wird meistens die Analyse des Signalverlaufs gewählt. Bei dieser Strategie kommt es bei Ablationskammern mit geringeren *Wash-Out*-Geschwindigkeiten zu einer Vermischung der einzelnen Schüsse (*pulse-to-pulse mixing*) [138, 139], was der häufigste Grund für Bildunschärfen in Elementmappings und somit eine limitierte Ortsauflösung ist [140]. Eine Bildunschärfe (*Image Blurring*) entsteht, wenn der flächenmäßig größere gepulste Laserstrahl ein kleines Artefakt beim Linienscan mit geringer Vorschubgeschwindigkeit mehrmals ablatiert (siehe Abbildung 18) [138, 140, 141]. Nachträgliche Datenbearbeitungen können die Bildunschärfen aber teilweise beheben [140, 141]. Vorteilhaft wäre daher die Trennung der einzelnen Aerosolpakete mittels niedriger Schussfrequenz und höchstmöglicher *Wash-Out*-Geschwindigkeit und die anschließende Auswertung jedes Aerosolpakets. Hierbei ist die Detektion des Aerosolpakets bei der Analyse mehrerer Isotope für sequenziell arbeitende Geräte herausfordernd. Da die *Dwell-Time* sowohl aus gerätetechnischen Gründen als auch aus Gründen der hohen Signalschwankungen bei niedrigen *Dwell-Times* nicht beliebig verkürzt werden kann, können bei der Messung mehrerer Isotope in einem separiert auftreffenden Aerosolpaket nicht genügend Datenpunkte ermittelt werden, um den Signalverlauf ausreichend darzustellen. Folglich wird im Allgemeinen mit Schusszahlen von 20 Hz (maximale Schussfrequenz vieler Laser mit Baujahr vor 2010) ein Massenstrom erzeugt, bei dem durch Überlappung von Einzelpulsen die Schussfrequenz im Spektrum kaum mehr erkennbar ist. Die Messeinstellungen des Lasers und der ICP-MS müssen für eine Auswertung der Signale allerdings aufeinander abgestimmt werden, was unter anderem [68, 142, 143] detailliert beschreiben. So versuchen bspw. Lear und Kollegen bei großflächigen Mappings, die *Spectrometer Sweep Time*, die Vorschubgeschwindigkeit und die Spotgröße so aufeinander anzupassen, um später eine optimierte Bildauflösung zu erreichen [143]. Da aber nahezu jeder Anwender der LA-ICP-MS andere Ziele verfolgt und über eine individuelle Gerätekombination verfügt (mehrere LA und ICP-MS-Hersteller mit verschiedenen Ausführungen der Geräte), hat sich im Multielementmapping bzw. bei Multielementanalysen mit ns-Lasern und Quadrupol-ICP-MS-Geräten keine klare Strategie beim Setup durchgesetzt. Je nach verwendeter Gerätekombination und Spotgröße werden Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 0,75 bis 100  $\mu\text{m/s}$  und Schussfrequenzen von 5 bis 20 Hz als „ideal“ zur Vermeidung von zeitbedingter Variation der Elementsignale und zur Steigerung der Präzision (und folglich auch der Genauigkeit nach DIN 55350-13) bezeichnet.

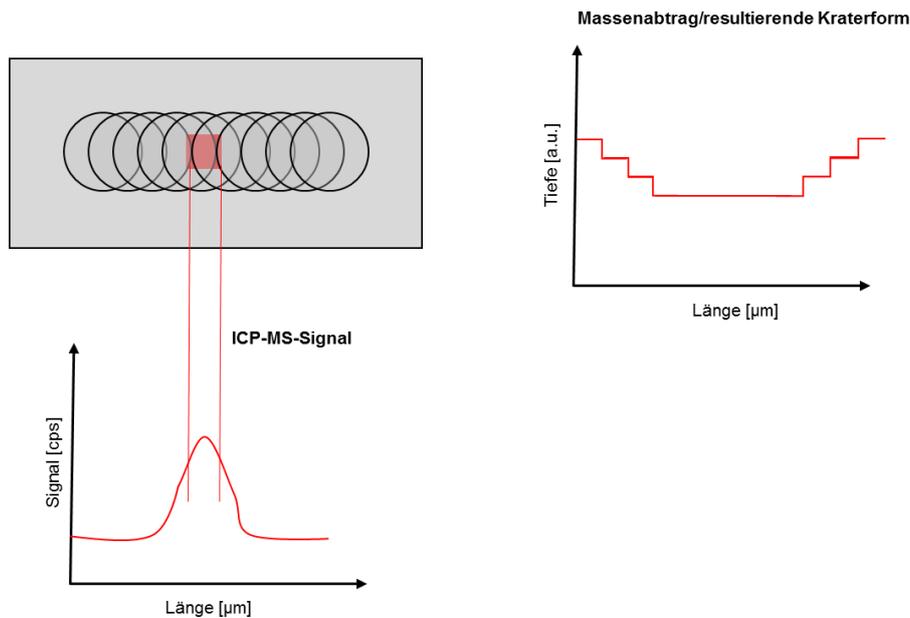


Abbildung 18: Schematische Darstellung eines Linienscans als Abfolge mehrerer kreisrunder Schüsse mit Massenabtrag (rechts) und Signalverbreiterung im ICP-MS-Signal (links unten)

In den 2010er-Jahren wurden immer kleinere Schlauchdurchmesser und sog. *Fast-Wash-Out-Cells* verwendet, wodurch Aerosolpakete mit sehr kurzer Halbwertsbreite, getrennt vom nächsten entstehenden Aerosol und ohne Vermischung der beiden, abgesaugt und analysiert werden. Ebenfalls erlauben neuere LA-Geräte (Baujahr nach 2010) auch höhere Schussfrequenzen bis über 200 Hz. Werden diese Laser mit modernen Ablationskammergeometrien und geringem Schlauchdurchmesser ausgestattet, gelingt die Auflösung einzelner Pulse/-Aerosolpakete, welche mit Schussfrequenzen über 200 Hz erzeugt wurden [144, 145]. Gekoppelt mit den neu entwickelten ToF-Analysatoren in ICP-MS-Geräten können durch die simultane Aufnahme aller Isotope des PSE bei hoher zeitlicher Auflösung die schnellen transienten Signale sogar bis 200 Hz für alle Massen aufgezeichnet werden. [6, 146]. Das schmale Aerosolpaket kann bei hohen Schussfrequenzen und kurzen *Wash-Out*-Zeiten genügend häufig aufgenommen werden, sodass eine Integration der Isotopenpeaks bei ausreichendem Signal-Rausch-Verhältnis möglich ist [6, 147]. Somit kann jeder einzelne Schuss ausgewertet werden, da sich die Aerosolpakete bei hoher Schussfrequenz nicht mehr wie bei älteren Ablationskammergeometrien überlappen, was in der Folge eine Erhöhung der Ortsauflösung ermöglicht.

#### 2.3.4.9 Signalschwankungen

Unter anderem zeigten Müller [148] und Perdian [149] in ihren Studien, dass auch bei der ns-Ablation homogener Materialien eine deutliche Streuung der ausgegebenen MS-Werte einer Messlinie vorhanden ist. In Abbildung 19 ist beispielsweise unten links das Cu-Signal bei kontinuierlicher Ablation in Messing zu sehen, das um einen Mittelwert von ca. 700 Mio. cps schwankt, wobei auch zahlreiche Einzelwerte über dem doppelten Mittelwert von 1400 Mio. cps liegen. Hierbei kann zwischen lokalen Hochpunkten, den sog. Spikes, und einer

wellenartigen Schwankung über einen Zeitraum von mehreren Sekunden unterschieden werden (siehe Abbildung 20). Wie im Unterkapitel *Femtosekunden-LA-ICP-MS-Systeme* vorgestellt, ist die Signalstreuung bei gleichem Ablationssetup aufgrund der kleineren durchschnittlichen Partikelgröße mit einem fs-Laser geringer. Darüber hinaus können die kleineren Partikel besser prozessiert werden, weshalb das Nettosignal höher liegt als bei der ns-LA (siehe Abbildung 19). Die einzelnen Streuwerte einer Ablationslinie aus mehreren einhundert Punkten verteilen sich aber gaußförmig um einen Mittelwert (auf homogenen Materialien), der für weitere Auswertungen genutzt werden kann. Die Autoren führen das Auftreten der Spikes auf große, nicht prozessierbare Partikel zurück (siehe Unterkapitel *Fraktionierung im ICP-MS*). Ist der Partikel noch intakt und nähert sich dem Konus, erzeugt er durch die nach wie vor stattfindende Prozessierung dort einen sehr kurzzeitigen Anstieg der Ionenzahl. Abbildung 20 zeigt, dass dies bei der Signalverarbeitung eines einzelnen Schusses mehrmals vorkommen und nahezu zu jeder Zeit der Prozessierung eine Signalwolke hoher Ionenzahl auftreten kann, was zu einem kurzzeitig deutlich erhöhten Einzelwertsignal führt.

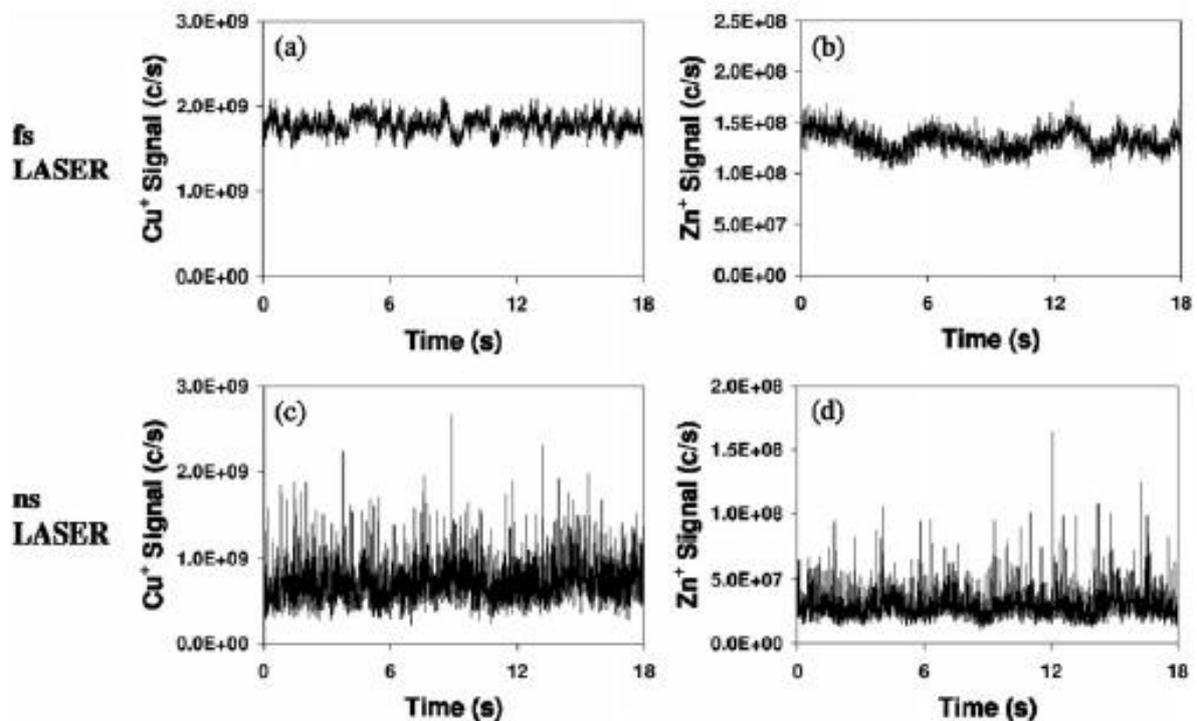


Abbildung 19: Kontinuierliches ICP-Sektorfeld-MS-Signal für Cu und Zn auf NIST-SRM-C1102-Messing nach Ablation mit einem 266 nm ns-Laser (Pulslänge 5 ns) und fs-Laser (Pulslänge 370 fs) bei 50 µm Spot, 32,5 µm/s Vorschubgeschwindigkeit, 20 Hz Schussfrequenz und 6 ms *Dwell-Time*; vgl

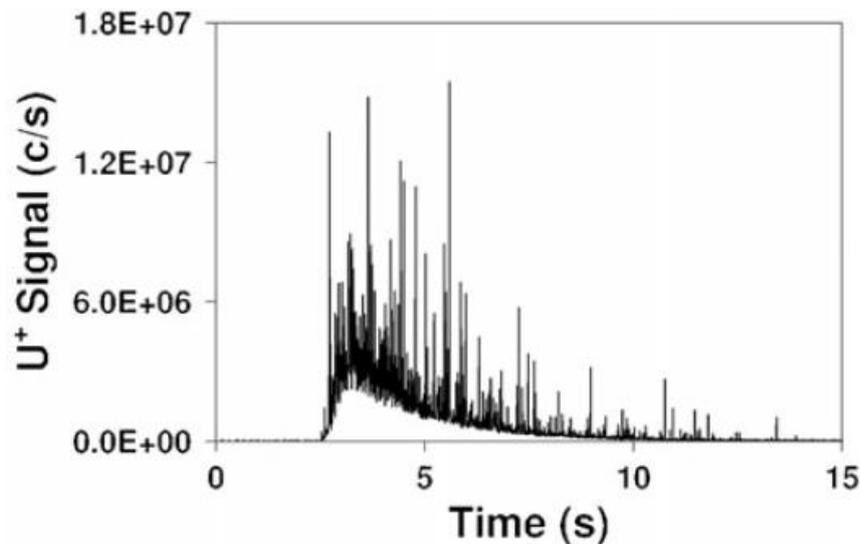


Abbildung 20:  $^{238}\text{Uran}$  ICP-Sektorfeld-MS-Signal eines einzelnen 266 nm ns-Laserschusses auf NIST-SRM-610-Glas über die Zeit; vgl. [149]

Hierbei ist hervorzuheben, dass es bei der Kopplung von LA und ICP aufgrund zahlreicher Übergänge von Schläuchen und Konen ineinander, Fraktionierungseffekten, mangelnder ICP-Effizienz und Abscheidung von gasförmigem Material (auf der Probe, in der Ablationskammer und im Schlauch) nie zu einer vollständigen Analyse der gesamten ablatierten Masse kommt. Waldner und Kollegen ermittelten ein Verhältnis von ablatierten Bleisotopen zu detektierten Bleisotopen von 450:1 bei der Ablation des NIST-SRM-610-Glases. Die Berechnung gelang nur aufgrund genauer Kenntnisse des ablatierten Volumens/Masse, Konzentration der Stoffe in der Probe, Probenstromdichte u. v. m. sowie der Verwendung eines doppelt fokussierenden Sektorfeld-Massenspektrometers zur interferenzfreien Isotopenbestimmung [150].

#### 2.3.4.10 Kalibration und Referenzmaterialien der LA-ICP-MS

Die Untersuchung mittels LA-ICP-MS soll eine elementare Zusammensetzung an einem bestimmten Ort einer Probe mit höchster Genauigkeit ergeben. Die Messdaten der ICP-MS müssen aus erwähnten Gründen kalibriert werden. Für Flüssigmessungen wird die ICP-MS zur quantitativen Ermittlung von Elementgehalten anhand externer Kalibrierkurven für jedes Element kalibriert. Diese werden durch die Messung flüssiger Kalibrierstandards generiert [79]. Bei der Feststoffanalytik mittels LA-ICP-MS stellen die Kalibration und die richtige Quantifizierung im Gegensatz zur Analyse wässriger Lösungen mittels ICP-MS eines der größten Probleme dar. Eine Kalibration anhand flüssiger Standards ist genau wie die Verwendung eines beliebigen Feststoffstandards nicht ohne Weiteres möglich: Sowohl die Ablationseigenschaften als auch das Verhalten im Plasma von Analyt und Referenz müssen sich ähneln, da es ansonsten zu Abweichungen in der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung kommt [151, 152]. Auch hier wird dann von Fraktionierung gesprochen. Obwohl zahlreiche

Kalibrationsstrategien entwickelt wurden, ist bislang keine dieser Methoden universell verwendbar [153, 154]. Im Folgenden sollen die häufigsten Methoden vorgestellt werden.

Wie in der Literatur üblich, werden die Ergebnisse von Kalibrationsexperimenten als Wiederfindungsraten bzw. Abweichungen im Vergleich zum Sollwert angegeben [67, 71, 155, 156]. Hierzu wird der mit der LA-ICP-MS erhaltene Messwert (Ist-Wert) durch den (zertifizierten) Wert des jeweiligen Standards (Sollwert) dividiert, anschließend von 1 subtrahiert und in Prozent ausgegeben. Ist das Ergebnis positiv (negativ), wurde eine höhere (niedrigere) Konzentration gegenüber dem (zertifizierten) Sollwert ermittelt. Ist das Referenzmaterial nicht zertifiziert, wird der Sollwert nach chemischer Analyse mittels ICP-OES oder RFA an einer repräsentativen Probenmenge ermittelt.

Messunsicherheiten dieser Wiederfindungsraten werden aus  $n$  Wiederholungen der Messungen auf der Probe in Anlehnung an DIN 32632 und DIN 1319-3 ermittelt. Hierbei ist  $n$  für die LA-ICP-MS nicht normativ festgelegt, sondern wird, wie auch das Ablationssetup, von jeder Forschungsgruppe selbst festgelegt und beträgt in den meisten Fällen zwischen  $n = 2$  und  $n = 5$  [67, 71, 157]. Bei der Linienablation muss darüber hinaus auch die Länge der einzelnen ablatierten Linie berücksichtigt werden, welche ebenfalls nicht genormt ist. Da in der Literatur meist Proben wie Schmelztabletten oder Referenzmaterialien aus Glas oder Metall untersucht werden, kann hier eine homogene chemische Zusammensetzung auch auf Mikrometerebene angenommen werden. Bei heterogenen Materialien wie bspw. dem Zementstein gibt es wenig Anhaltspunkte, wie viele Wiederholungen einer Messung nötig sind oder wie lang eine Messlinie sein muss, um die Bulk-Konzentrationen analytisch richtig bestimmen zu können.

### Festkörperstandards

Die häufigste Kalibration der LA-ICP-MS wird mit zertifizierten Referenzmaterialien wie den NIST-Gläsern oder zertifizierten Metalllegierungen sowie Gesteinen durchgeführt. Hierbei sind sowohl die Element- als auch die Isotopengehalte laufend kontrolliert und zertifiziert. Kalibrierstandards existieren zwar für viele, aber nicht für alle Probekörpermatrices [158]. Da es schon bei geringen Abweichungen der chemisch-physikalischen Eigenschaften von Probe und Analytmatrix zu einem veränderten Messsignal in der ICP-MS kommt, sollten stets probenähnliche Referenzmatrices als Kalibrationsstandard genutzt werden. Ist dies der Fall, kann eine (Einpunkt-) Kalibration erfolgen.

Hierbei wird das auf dem Referenzstandard gemessene Signal um das Signal des Blindwerts subtrahiert und gegen die bekannte Konzentration aufgetragen. Durch diesen Punkt und den Ursprung wird eine Gerade gezogen, deren Geradensteigung als Empfindlichkeit bezeichnet wird. Mittels der bestimmten Empfindlichkeit kann dann nach Gleichung 4 die Konzentration der unbekannt Probe bestimmt werden. Bei Konzentrationsunterschieden zwischen Referenz- und Analytmatrix im Bereich von mehreren Größenordnungen können Einpunkt-kalibrationen zu größeren Abweichungen der ermittelten Konzentration zum Sollwert führen [13]. Um die Genauigkeit über mehrere Größenordnungen des Analyten zu erhöhen,

werden bei der Bestimmung von Neben- oder Spurenbestandteilen Mehrpunktkalibrationen über verschiedene Konzentrationsbereiche durchgeführt.

$$C_{Pr}^i = C_{Ref}^i \cdot \left( \frac{cps_{Pr}^i}{cps_{Ref}^i} \right) \cdot [151] \quad (4)$$

Mit:

$C_{Pr}^i$ : Die Konzentration von Element  $i$  in der untersuchten Probe

$C_{Ref}^i$ : Die bekannte Konzentration von Element  $i$  im Referenzmaterial

$cps_{Pr}^i$ : Der Netto-cps-Wert (*counts per second*) des Elements  $i$  in der untersuchten Probe  
(Netto-Messwert = Messsignal abzüglich Hintergrundrauschen)

$cps_{Ref}^i$ : Der Netto-cps-Wert des Elements  $i$  im Referenzmaterial [152]

Da die Verfügbarkeit zertifizierter Referenzmaterialien limitiert ist, werden speziell für Mehrpunktkalibrationen die nötigen Reihen an Kalibrationsstandards aus den Hauptbestandteilen der zu untersuchenden Proben und einer bekannten Konzentration an Spurenelementen oft selbst hergestellt. Hierbei haben sich zwei Herstellungsverfahren und Kalibrationstechniken durchgesetzt:

Zum einen die in der Geologie für lose und schwer zu präparierende Materialien (Bsp. Flugasche [45]) häufig verwendete Herstellung von Lithiummetaboratschmelztabletten [159, 160], zum anderen die Herstellung von Pulverpresslingen mit unterschiedlichen zugesetzten Gehalten des *Element of Interest* (EOI), welche entweder als Lösung mit anschließender Trocknung hinzugefügt werden [152] oder direkt als Feststoff mit anschließender Vermengung [79]. In diesem Schritt kann ebenfalls ein Spurenelement als interner Standard hinzugefügt werden [161].

#### Interne Standards (IS)

Der IS ist ein durch Beimischung oder auf anderen Wegen zugeführtes, homogen verteiltes Element/Isotop bekannter Konzentration. Er durchläuft die gleiche Probenaufarbeitung und Messung wie der Analyt, wodurch systematische Fehler ausgeglichen werden können. Bei der LA-ICP-MS wird der IS zusätzlich zum externen Standard zur nachträglichen Korrektur der Messdaten genutzt. Hierbei werden die Messwerte des IS in der zu analysierenden Probe und der Referenz sowie der bekannten Konzentration des IS mit der oben gezeigten Einpunktkalibration multipliziert (siehe Gleichung 5). Diese Methode bietet den Vorteil, dass die Kalibrierung auch für jeden Messpunkt neu errechnet werden kann, da das Isotop, welches den IS darstellt, permanent mitgemessen wird [79]. Dies ermöglicht es beispielsweise, Unterschiede in der ablatierten Masse aufgrund unterschiedlicher Ablationseigenschaften von Probe und Referenz zu berücksichtigen [79]. Eine solche Probenpräparation ist aufwendig und zeitintensiv und darüber hinaus muss oftmals eine erhebliche Menge an Probe für die Herstellung des IS bereitgestellt werden.

$$C_{Pr}^i = C_{Ref}^i \cdot \left( \frac{cps_{Pr}^i}{cps_{Ref}^i} \right) \cdot \left( \frac{cps_{Ref}^{IS}}{cps_{Pr}^{IS}} \right) \cdot \left( \frac{C_{Pr}^{IS}}{C_{Ref}^{IS}} \right) \quad [151] \quad (5)$$

Mit:

$cps_{Ref}^{IS}$ : Der Netto-cps-Wert des internen Standards im Referenzmaterial

$cps_{Pr}^{IS}$ : Der Netto-cps-Wert des internen Standards in der untersuchten Probe

$C_{Pr}^{IS}$ : Die bekannte Konzentration des internen Standards in der untersuchten Probe

$C_{Ref}^{IS}$ : Die bekannte Konzentration des internen Standards im Referenzmaterial [152]

Bei der LA-ICP-MS werden zur Vereinfachung der Probenpräparation teilweise auch Matrixelemente als IS verwendet. Diese sollten homogen verteilt sein (nicht immer der Fall im Zementstein) und deren Konzentration in Probe wie Referenz muss bekannt sein. So verwendet beispielsweise Bonta für die Analyse von Betonproben das Hauptelement Calcium als internen, bereits in der Probe vorhandenen und homogen verteilten Standard [152]. Die homogene Verteilung wird hier aufgrund der hohen Konzentration im Zementstein und der Spotgröße von 250 µm angenommen. Mithilfe des IS können in der Studie Messsignale von Referenz (hier Zementsteinpressling) und Probe (hier gesägter Bohrkern), welche sich in ihren Ablationseigenschaften unterscheiden, über den internen Standard in Bezug gesetzt werden. Auch Messungenauigkeiten im Signal, was beispielsweise ein nachlassender Gesamtanalytstrom bei der Ablation in einer Pore sein kann, können durch den internen Standard herausgerechnet werden.

Interne Standardisierung über Aufsummierung der Oxide zu 100 M.-%

Leach und Hieftje ergänzen die externe Kalibration um eine modifizierte interne Standardisierung, bei der angenommen wird, dass die Summe aller Elemente stets 100 % ergibt (siehe Gleichung 6) [147]. Voraussetzungen sind die Detektion aller (Haupt-) Elemente des zu analysierenden Materials und die Kenntnis des nicht zu detektierenden Anions (Oxid, Carbonat, Sulfid etc.). Durch die Anwendung dieser Methode können matrixbedingte Ablationsunterschiede ohne Kenntnis eines separat zugesetzten IS ausgeglichen werden [6].

Ein solches Verfahren wurde von Liu et al. für die Anwendung an wasserfreien Mineralien und Gläsern validiert [151]. Hierbei werden zunächst die Signalintensitäten gemessener Isotope in Elementoxid-Konzentrationen umgerechnet. Anschließend wird aus der Summe aller Oxide der Ablationsausbeute-Korrekturfaktor (engl. *ablation yield correction factor* [AYCF]) berechnet und mit dem aus der externen Kalibration erhaltenen Konzentrationswert multipliziert (siehe Gleichung 6). Liu et al. wiesen darauf hin, dass mit diesem Verfahren größere Konzentrationen wesentlich präziser bestimmt werden können als geringe Konzentrationen.

$$C_{Pr}^i = C_{Ref}^i \cdot \left( \frac{cps_{Pr}^i}{cps_{Ref}^i} \right) \cdot \left( \frac{100}{\sum C_{Pr}^i} \right) \quad [151] \quad (6)$$

Speziell bei ToF-MS-Geräten ist diese Kalibrationsstrategie durch die stete simultane Aufnahme aller Elemente ohne die Nachteile einer großen Massenliste (bei Quadrupolen siehe

Kapitel 2.3.3) realisierbar. So nutzen Gundlach-Graham und Kollegen die 100%-Summe nach Kalibration mit externen Referenzmaterialien zur orts aufgelösten Analyse eines texturmäßigen komplexen Verwerfungsgesteins mit oxidischen, sulfidischen und carbonatischen Bereichen [6]. Das Verwerfungsgestein wurde mittels LA-ICP-ToF-MS hochauflösend (5 µm Spot) und über mehrere Größenordnungen für verschiedene Elemente quantitativ untersucht. Aufgrund der unterschiedlichen mineralischen Phasen, in denen ein Element in diesem Beispiel vorliegen kann, wurde die Empfindlichkeit an oxidischen, sulfidischen und carbonatischen Referenzmaterialien für jedes Element bestimmt. Die drei unterschiedlichen Mineralphasen der Gesteinsprobe wurden direkt aus LA-ICP-ToF-MS-Daten zugeordnet, wobei die Trennung untereinander über festgelegte Schwellwerte von Schwefel und Calcium geschah, welche als Zonendiskriminierungsfaktor bezeichnet werden. Im Anschluss wurden für jedes Pixel unter Verwendung der jeweiligen Empfindlichkeit in der vorliegenden Mineralphase und mittels interner Standardisierung über Aufsummierung zu 100 M.-% die Konzentrationen bestimmt.

#### Standardaddition

Neben der Einpunkt- oder Mehrpunktkalibration nutzen einige wenige Gruppen die Standardaddition. Hierbei wird das EOI in der unbekanntem Analytmatrix mit einer unterschiedlichen Menge des EOI aufgestockt und dann analysiert [13]. Diese Methode kann allerdings nur verwendet werden, wenn die Probe zerkleinert und homogenisiert werden kann. Darüber hinaus sollten die Ablationseigenschaften des EOI in zugegebener wie auch enthaltener Form ähnlich sein. Diese Methode wurde unter anderem erfolgreich für die Analyse von zähflüssigem Rohöl [162] und Zirkonen, die in Glas eingeschmolzen waren [163], genutzt. *Isotope Dilution* ist eine der Standardaddition sehr ähnliche und häufig angewendete Methode zur Bestimmung von Isotopenverhältnissen für beispielsweise verschiedene Altersdatierungen in der Geochronologie gemessen [164-167]. Für eine exakte Bestimmung von Isotopenverhältnissen werden hochauflösende Multikollektor- oder ToF-MS-Geräte verwendet, damit etwaige polyatomare Störungen nicht bei der genauen Bestimmung des Isotopenverhältnisses stören.

#### Flüssige Standards

Deutlich seltener als mit Festkörperstandards ist die Kalibration mit Flüssigstandards, wobei hier zahlreiche Variationen zu finden sind [153, 154, 168]. Vorteilhaft bei der Verwendung flüssiger Standards ist die leichte und genaue Präparation eines Flüssigstandards mit variabler Elementzusammensetzung. Bei der Anwendung von flüssigen Standards wird typischerweise im nassen Plasma gearbeitet, wobei es auch Anwendungen gibt, bei der das wässrige Aerosol vorher in einer Desolvationseinrichtung getrocknet wird.

Bei der von O'Connor verwendeten und von Thomphson entwickelten *'Dual sample/standard Calibration'* wird das Aerosol der Ablation mit dem der Verdampfung des flüssigen Standards in einem Mischzyklon vor der Plasmafackel zusammengeführt und anschließend als nasses Gesamtaerosol analysiert. Eine Kalibration gelingt durch einen internen Standard in der zu analysierenden Probe, welcher die Massenflüsse beider Elementquellen zueinander in Bezie-

hung setzt. Darüber hinaus erwähnt der Autor das Problem der Signalverhältnisse, die aufgrund der verschiedenen Probentypen vorher für jedes Element bestimmt werden müssen. O'Connor zeigt, dass ein nasses Plasma robuster bei Zuführung eines flüssigen Standards ist als ein trockenes Plasma. Ebenfalls gelang es, im nassen Plasma bessere Kalibrierungsergebnisse auf Referenzmaterialien ohne Betrachtung der Ortsauflösungen zu erzielen [136]. Die Einschränkung dieses Ansatzes liegt in den unterschiedlichen Proben- und Standardmatrices, die zu unterschiedlichen Atomisierungs- und Ionisierungseigenschaften innerhalb des ICP führen. Durch die Zuführung des flüssigen Standards können zwar Unterschiede im ICP-MS wie bspw. Plasmafluktuationen ausgeglichen werden, unterschiedliche Ablationseigenschaften von Probe und Referenzmaterial allerdings nicht, da der Standard erst dem schon bestehenden Aerosolstrom zugeführt wird und nicht in der Probe enthalten ist.

### 2.3.5 Schlussfolgerungen LA-ICP-MS

Die LA-ICP-MS ist mit niedrigen Nachweisgrenzen im ppm-Bereich und darunter für Metalle und Halbmetalle, flexibler Form und Ort des Ablationsspots und einfacher Probenpräparation von Festkörperproben mit niedriger Kontaminationsgefahr ein ideales Analysetool für die mikrochemische Analyse von Zementstein und Beton. Durch die miteinander gekoppelten Geräte Laserablation und ICP-MS stellt die LA-ICP-MS allerdings eine Kombination aus zahlreichen Einzelbereichen dar, die alle in Kontakt mit der Probe oder dem daraus resultierenden Aerosol stehen. Abbildung 21 zeigt die verschiedenen Zusammenhänge dieser Gerätekombination: Jeder der drei Hauptbereiche LA, ICP-MS und Probe hat eine Vielzahl von Einflussparametern (in Abbildung 21 kursiv dargestellt), die sich unterschiedlich auf die Messung auswirken. Darüber hinaus bildet jeder der drei Bereiche Schnittmengen mit einem der beiden anderen Bereiche, welche eigene forschungsintensive Themenfelder mit den jeweiligen Einflussparametern darstellen. Die einzelnen Schnittmengen der drei Bereiche aus Abbildung 21 wurden in der Literatur bereits für SRMs wie NIST-Gläser oder Messing vielfach diskutiert und liefern eine Begründung für zahlreiche Fraktionierungserscheinungen, die unter anderem eine weitere Verbreitung der LA-ICP-MS limitieren. Allerdings kann mit materialspezifisch angepassten Einstellungen von LA und ICP-MS eine Fraktionierung verstanden und minimiert werden. Eine Fraktionierung kann aber für die hier verwendete ns-Laserwellenlänge von 213 nm nicht gänzlich eliminiert werden. Für Multiphasensysteme wie Zementstein wurden bisher weder Untersuchungen zu Themenfeldern wie Kraterform oder Struktur (Morphologie) der Aerosolpartikel noch optimale Ablationsfluenzen durchgeführt. Prognosen zur Laser-Material-Wechselwirkung für Mehrphasensysteme wie ZS sind aufgrund der Komplexität der Wechselwirkung nicht bekannt. Allerdings sind Werkstoffeigenschaften wie Druckfestigkeiten und Härten bisher nie als relevante Größen identifiziert worden, welche die Wechselwirkung von Laser und Material beeinflussen.

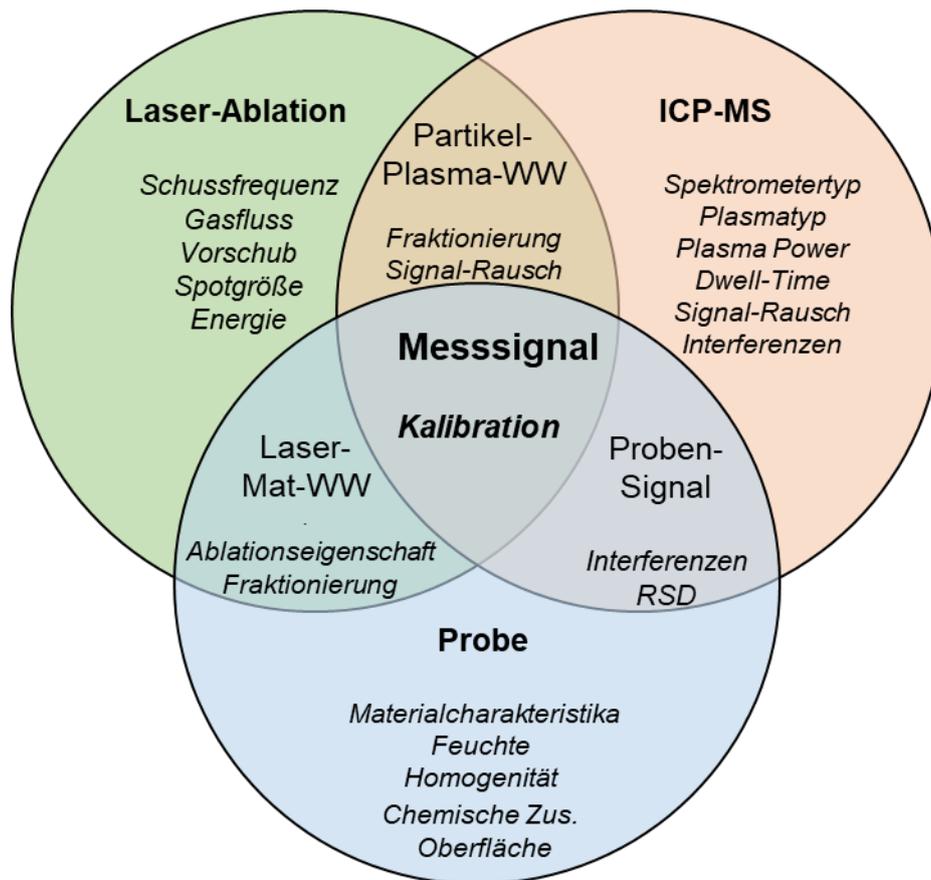


Abbildung 21: Übersicht der Hauptbereiche der LA-ICP-MS-Messung mit deren Einflussparametern (kursiv) sowie Schnittmengen, die wiederum Einflussparameter haben

Das ausgegebene Messsignal ist die Schnittmenge aller Bereiche und dadurch von zahlreichen Messeinstellungen und Parametern beeinflusst. Dieses Messsignal sollte zuletzt noch durch eine der möglichen Kalibrationsstrategien kalibriert werden. Hierbei wird grob zwischen Kalibration mit internen oder externen Standards unterschieden. Bei der externen Standardisierung sollten die Ablationseigenschaften der Probe der des Standards so ähnlich wie nur möglich sein, um Matrixeffekte und schließlich Fraktionierung zu vermeiden. Da dies aufgrund der limitierten Anzahl an externen Standards für die vielen Probenmatrices in der Praxis nicht möglich ist, werden die Vorteile beider Methoden oftmals kombiniert: ein externer Standard mit möglichst ähnlichen Ablationseigenschaften, kombiniert mit einem internen Standard, der die verbleibenden Unterschiede in den Ablationseigenschaften kompensieren kann.

Die Abweichungen im Vergleich zum Sollwert bei der Untersuchung von zertifizierten homogenen Referenzmaterialien liegt bei Anwendung passender Kalibrationsstrategien bei  $\pm 10\%$ , für Haupt-, Neben- und Spurenelemente. Diese Wiederfindungsrate wird im Großteil der Analysen als Zielwert vorgegeben, wobei hier stets ein Mittelwert aus mehreren Einzelwerten betrachtet wird, da diese deutlich stärker streuen.

## 2.4 LA-ICP-MS an Beton und ergänzende mikrochemische Methoden

### 2.4.1 LA-ICP-MS an Beton

Während die LA-ICP-MS in der Geologie und Biologie sehr verbreitet ist, gibt es bis heute nur wenige Gruppen, die im Bereich der Baustoffe tätig sind bzw. waren.

Becker und Mitarbeiter [169, 170] untersuchten radioaktive Betonabfälle hinsichtlich ihrer Gehalte an Spurenelementen und Isotopenverhältnisse. Hierzu stellten die Forscher Zementsteinproben her, welche mit verschiedenen Mengen typischer langlebiger Radionuklide (z. B.  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{233}\text{U}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ) im ng/g- bis  $\mu\text{g/g}$ -Konzentrationsbereich im Anmachwasser angereichert wurden. Nach 28 Tagen wurde das Material mit unbekanntem w/z-Wert getrocknet, in Scheiben gesägt und analysiert. Es wurde ein Laserablationssystem mit einem Nd:YAG-Laser verwendet, der sowohl an ein ICP-QUAD-MS als auch an ein doppelt fokussierendes ICP-SF-MS gekoppelt wurde. Nachweisgrenzen für langlebige Radionuklide im 10-ng/g-Bereich werden für LA-ICP-QUAD-MS erreicht und erfüllen somit die Anforderungen an die Analyse von Abfallgebinden für alle untersuchten Nuklide außer  $^{129}\text{I}$  und  $^{233}\text{U}$ . Bei der doppelt fokussierenden ICP-SF-MS liegen die Nachweisgrenzen in der Regel eine Größenordnung niedriger und erreichen den sub-ng/g-Bereich für  $^{233}\text{U}$  und  $^{237}\text{Np}$ . Die RSD-Werte werden mit  $\pm 20\%$  basierend auf drei unabhängigen Messungen für die LA-ICP-MS angegeben.

Feng [171] nutzte bei der Untersuchung der Wirkungsweise von Lithiumnitrat gegen eine Alkali-Kieselsäurereaktion LA-ICP-MS zur qualitativen Bestimmung der Si-Ca-B-Li-Verteilung in seinen Glas-Zementstein-Probekörpern. Anhand von Linienscans wurden Änderungen in der chemischen Zusammensetzung beim Übergang der Glas- in die Zementsteinmatrix in deren Übergangszone untersucht, wo ein AKR-Gel teilweise vermutet wurde. Die Ergebnisse zeigen zwar ein starkes Rauschen, erlauben aber die Untermauerung zuvor gezeigter REM- und XRD-Ergebnisse.

Disch untersuchte in seiner Dissertation neben der Zementmatrix mit feinen Sanden auch die verwendeten Gesteine [172]. Ein interner Standard wurde hier aufgrund der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung der carbonatischen und silicatischen Gesteine zwar untersucht, aber später aufgrund der unterschiedlichen Matrix-Wechselwirkungen der verschiedenen Systeme als unzureichend ausgeschlossen. Auch eine Aufsummierung aller bestimmbarer Komponenten zu 100 % lieferte unzureichende Ergebnisse, da Hauptkomponenten wie Wasser und  $\text{CO}_2$  in Carbonat nicht gemessen werden konnten. Bei Zementen wurde daher eine Aufsummierung zu 90 % vorgeschlagen. Die Kalibrationsstrategie der Standardaddition von Elementen zu einem CEM I zeigte eine hohe Linearität über mehrere Größenordnungen, jedoch wurden konstant zu geringe Werte der Analyten detektiert. Diese reichten von -4 % für Sr bis zu -78 % für Li. Begründet wurde dies durch den nicht vorhandenen Einbau der zur Mehrpunktkalibration zugegebenen Elemente in mineralische Phasen bei den Referenzmischungen. Folglich kommt es zu unterschiedlichen Ablationseigenschaften eines Elements in einem Probekörper, je nach mineralischer Phase, in die es eingebaut ist. [172]

Disch erzielte die geringsten Abweichungen zum Sollwert von LA-ICP-MS-Ergebnissen in Betonen (Messung auf Gestein und Zementsteinmatrix) nach einer Ein-Punkt-Kalibration auf NIST 610 und anschließender TO-Korrektur. Die wichtigsten Hauptelemente Ca, Si, Al etc. wurden mit einer Sicherheit von  $\pm 20\%$  gemessen, während die meisten Spurenelemente innerhalb von  $\pm 80\%$  des wahren Werts ermittelt wurden. Die Arbeit stellt generell die Komplexität der Matrix Beton dar. Neben einem unzureichenden Kalibrationsbereich des NIST-SRM-610-Glases, polyatomarer Interferenzen der Zementsteinelemente und der Heterogenität des Systems werden zahlreiche Schwierigkeiten aufgezählt. Unter anderem wurde gezeigt, dass bei Gesteinskörnungen auch externe Kalibrationsstandards ähnlicher Matrix (bspw. für carbonatische Gesteinskörnung das Carbonatreferenzmaterial MACS-3) durch Einschlüsse, minimale Verunreinigungen, unterschiedliche Kristallitgrößen etc. zu Abweichungen zum Sollwert bei Nebenelementen von über 50 % führen. Über verschiedene Plots und einen „Fingerprint“ bei Neben- und Spurenelementen können Gesteinskörnungen allerdings gut und schnell semiquantitativ voneinander unterschieden werden. [172]

Silva [11] beschrieb die Anwendung der LA-ICP-MS zur Bestimmung von Chlorideindringprofilen in Beton. Es sollte der kritische korrosionsauslösende Chloridgehalt an der Übergangszone zwischen Stahl und Beton bestimmt werden. Silva nutzte zur Kalibration *inhouse*-Standards in Form von Pulverpresslingen aus gemahlenem hydratisiertem Portlandzementpulver, welche mit verschiedenen Mengen Chlorid angereichert wurden. Das im Zementstein enthaltene Ca wird als interner Standard für die Auswertungen genutzt. Vier verschiedene Zementarten (zweimal CEM I unterschiedlicher Korngröße, CEM III/B und CEM II/B-V) wurden untersucht, wobei der Einfluss verschiedener Zementtypen auf das Ablationsverhalten beobachtet werden konnte. Hierbei zeigte der Pulverpressling aus Zementsteinpulver mit der geringsten Korngröße die höchste Signalausbeute. Bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100  $\mu\text{m/s}$ , einer Schussfrequenz von 20 Hz und einer Spotgröße von 300  $\mu\text{m}$  wurden eine räumliche Auflösung von 300–400  $\mu\text{m}$  und Nachweisgrenzen von 0,05 M.-% Zement erreicht. Zur Validierung wurden die Ergebnisse der LA-ICP-MS mit den durch potentiometrische Titration repräsentativer Betonproben gemessenen Chloridgehalten verglichen. Es zeigte sich, dass LA-ICP-MS die Chloridkonzentrationen ohne einen internen Standard um den Faktor 2,3 wegen der unterschiedlichen Matrices unterschätzt. Trotz der verhältnismäßig großen Spotgröße wurden relative Standardabweichungen von bis zu 12,4 % erreicht, was mit unterschiedlicher Oberflächentopografie der Probe, Inhomogenitäten des Materials und Fluktuationen in der Laserfluenz sowie möglicherweise mit Unterschieden in der Chloridbindungskapazität der Zementhydratationsprodukte begründet wird. OPC-Zemente zeigten aber deutlich geringere RSD-Werte als die Kompositzemente.

Ein weiteres Anwendungsbeispiel der LA-ICP-MS in der Baustoffanalytik ist die Bestimmung von Chlorideindringprofilen an Bohrkernen eines Autobahnbrückenpfeilers in Österreich durch Bonta und Kollegen [152]. Die Bestimmung des Chloridgehalts mit der LA-ICP-MS wurde ohne spezielle Probenpräparation direkt an trocken gesägten Bohrkernen (in Längsrichtung) durchgeführt, was zu einer schnellen Gesamtanalysezeit führt. Es wurde Calcium als interner Standard verwendet, um Signalunterschiede durch Matrixeinflüsse oder einen auf der

unebenen Oberfläche variierenden Laserfokus auszugleichen. Schwankungen durch die eventuell inhomogene Verteilung des internen Standards wurden vor dem Hintergrund der großen Linearität der Methode über mehrere Größenordnungen in Kauf genommen. Modellmischungen bekannter Konzentrationen untersuchten sie sowohl titrimetrisch mittels Vollhardt-Titration als auch mittels LA-ICP-MS mit einem Laserspot von 250  $\mu\text{m}$  und einer Lasergeschwindigkeit von 40  $\mu\text{m/s}$ , um die Methode erfolgreich zu validieren. Bei der Bohrkernanalyse konnten die Autoren hochaufgelöste Chlorid-Eindringprofile ermitteln und die Verwendung der Methode für differenzierte Eindringprofile mit einer Chlorid-Nachweisgrenze von 0,008 M.-% bekräftigen. Durch die Nutzung der Multielement-Analyse der ICP-MS kann in den gemessenen Profilen zwischen Gesteinskörnern und Zementstein unterschieden werden. Hierzu wird ein Kriterium für jeden Messpunkt eingeführt: Liegt Calcium und oder Aluminium über einem empirisch festgelegten Schwellwert, der aus der Gesamtheit aller Werte ermittelt wurde, wird der Punkt dem Zementstein zugeordnet.

Auch Vollpracht nutzte in ihrer Dissertation die LA-ICP-MS als Alternativverfahren zur Spurenanalytik von Vanadium, Chrom, Blei, Antimon und weiteren Spurenelementen in Portlandzementen anhand von Pulverpresslingen [173]. Sie weist auf die höheren Streuungen bei der LA-ICP-MS aufgrund von Inhomogenitäten in den Pulverproben (trotz 160  $\mu\text{m}$  Spotgröße) im Vergleich zur Analytik an Lösungen mit ICP-MS hin. Bei den Feststoffproben traten bei den Alkalien erhebliche Streuungen auf (>38 % RSD), während für die übrigen gemessenen Elemente die Abweichungen im Vergleich zum Sollwert bei  $\pm 10\%$  lagen. Für die Analyse wurde den untersuchten Pulverproben Rhenium als interner Standard zugesetzt, um mögliche Schwankungen bei der Ablation und auftretende Plasmastabilitäten zu korrigieren. Das entwickelte Analyseverfahren hat sich für die Spurenelemente und selbst für die Matrixelemente als praktikabel und zuverlässig erwiesen. Dennoch bleibt die Röntgenfluoreszenzanalyse an Schmelztabletten (Lithiummetaborat) für die Hauptbestandteile aufgrund der geringen Streuungen (häufig unter 1 %) präferiert. Allerdings kann Natrium auf diese Weise nicht korrekt bestimmt werden, da es beim Schmelzaufschluss zum Großteil verdampft. Hier werden mit der LA-ICP-MS an Pulverpresslingen trotz der hohen Streuungen zuverlässigere Werte ermittelt.

Bei Untersuchungen zum Säurewiderstand von Zementsteinen und Betonen konnte an in Salzsäure oder Schwefelsäure gelagerten Zementsteinproben der Schädigungsfortschritt untersucht werden [174]. So konnte nachgewiesen werden, dass Chloridionen deutlich tiefer in die Zementsteinmatrix eindringen, als es auf Basis der optisch unterscheidbaren Dicken der korrodierten Schicht zu erwarten ist bzw. als es über den Phenolphthaleintest als Neutralisationstiefe bestimmt wird. Bei Untersuchungen zum biogenen Schwefelsäureangriff konnte qualitativ an Zementstein- und Betonproben der Korrosionsfortschritt untersucht werden. Gleichzeitig konnte das Eindringen des im Nährmedium enthaltenen Phosphats gemessen werden [175, 176].

Kleiner und Kollegen kombinierten die LA-ICP-MS mit REM-EDX zur Analyse der chemischen Zusammensetzung von Zementklinkerphasen an realen Portlandzementklinkerproben

{Kleiner, 2022 #530}. Es zeigte sich, dass dieser Ansatz eine Bestimmung der Haupt- und Spurenelementkonzentrationen in Phasen wie Alit, Belit und der Aluminatphase an Portlandzementklinker ermöglicht. Es wird ein Protokoll gezeigt, wie die Datensätze aus LA-ICP-MS und REM-EDX als solche erfasst und anschließend verschmolzen werden, sodass die kombinierte Analyse einen Mehrwert liefert. So wird mittels REM-EDX die Verteilung der Hauptelemente mit einer Ortsauflösung unter einem Mikrometer ermittelt, woraus dann die Hauptklinkerphasen abgeleitet werden. Die geringe Nachweisgrenze der LA-ICP-MS liefert danach die Spurenelementkonzentrationen, welche dann den Hauptklinkerphasen zugeordnet werden können. Die Ergebnisse zeigen, dass Barium, Kalium, Vanadium und Rubidium bevorzugt in Belit eingebaut werden. Die Autoren beschreiben die Matrix des Klinkers als glasartig, weshalb bei den durchgeführten Punktanalysen in einzelnen Alit- oder Belitphasen NIST-SRM-612-Glas als Referenzmaterial genutzt wurde. Die Messergebnisse zeigen hohe Messfehler in der chemischen Konzentration von Hauptelementen, was auf eine Überlappung unterschiedlicher Klinkerphasen zurückgeführt wurde. Bei Flächenanalysen wurde die Summe aller Messpunkte mit der chemischen Zusammensetzung des gesamten Portlandzementklinkers kalibriert und dann wieder auf die jeweiligen Einzelmesswerte der Messpunkte heruntergebrochen. Auch hier zeigten sich bei Elementen, welche ebenfalls mittels REM-EDX gemessen wurden, größere Abweichungen bei der Konzentrationsbestimmung mittels LA-ICP-MS. Dennoch ist die LA-ICP-MS einzig in der Lage Spurenelemente wie Barium oder Vanadium zu messen, was mittels REM-EDX aufgrund der niedrigeren Nachweisstärke nicht mehr möglich ist.

## 2.4.2 Ergänzende Methoden für Oberflächenanalysen an Baustoffen

### 2.4.2.1 Allgemeines

Für die orts aufgelöste Oberflächenanalytik (bspw. an Querschnittsflächen von Baustoffen) sind heute verschiedene Systeme in der Anwendung. Neben der am cfm eingesetzten LA-ICP-MS und der Kombination Rasterelektronenmikroskop mit energiedispersiver Röntgenfluoreszenz (REM-EDX) sind hier vor allem die Elektronenstrahl-Mikrosonde (EM), Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse ( $\mu$ -RFA), Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) und die Laserablation gekoppelt mit ICP-Optischer Emissionsspektroskopie (LA-ICP-OES) als relevante Techniken zu nennen (siehe Abbildung 22). Alle Methoden bieten die Möglichkeit von automatisierten Linien- oder Flächenscans. Dabei werden verschiedene Ortsauflösungen und Nachweisgrenzen erreicht.

Weitere Oberflächenanalysen wie die SIMS (Sekundärionen-Massenspektrometrie) oder Neutronen-EDX sind an einzelnen Beispielen durchgeführt worden, aber aufgrund hoher apparativer Aufwendungen und der geringen Verbreitung hier nicht näher beschrieben. Die Qualität dieser Messmethoden ist in Bezug auf Nachweisgrenzen und Ortsauflösung aber unerreicht: So zeigt SIMS NWGs im ppm- bis ppb-Bereich für alle Elemente bei Auflösungen von 0,1  $\mu$ m oder kleiner [177].

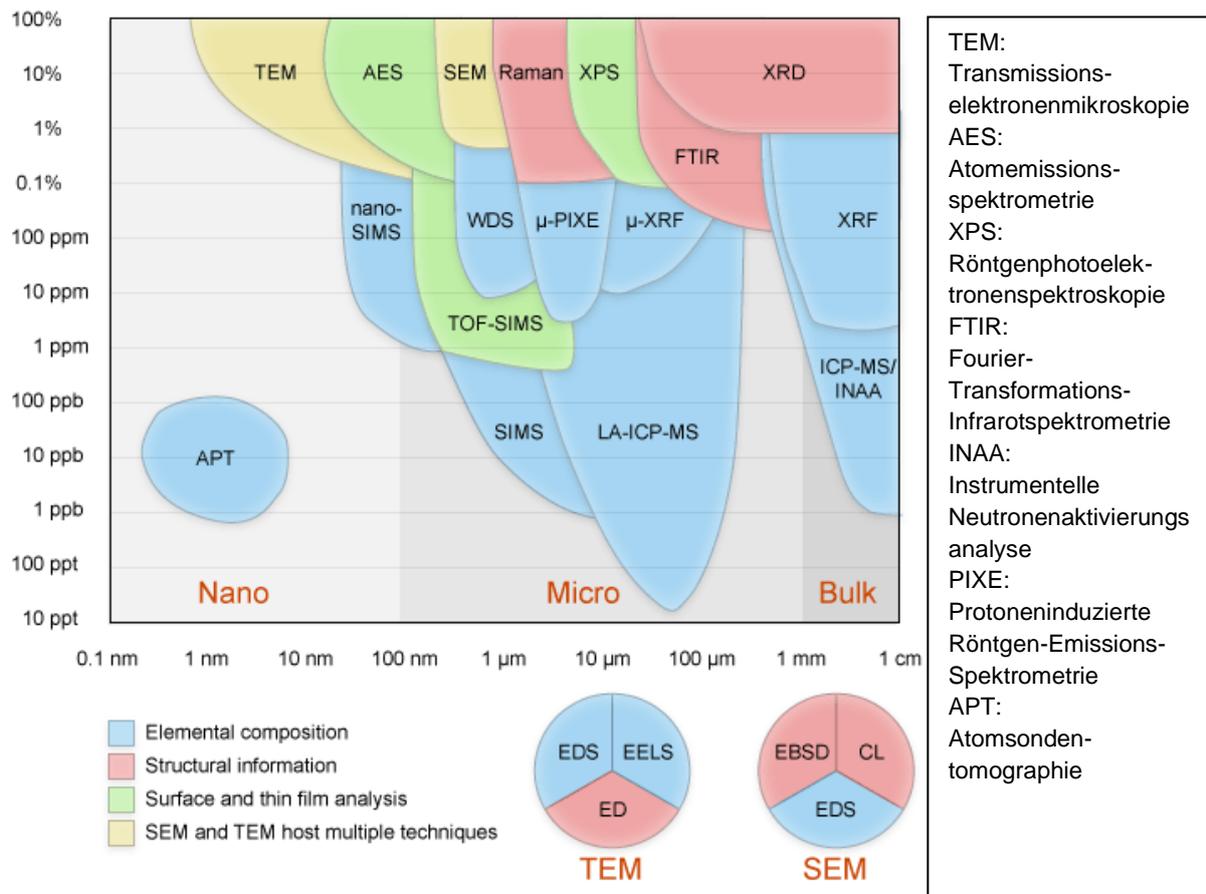


Abbildung 22: Übersicht verschiedener analytischer Techniken zur Strukturaufklärung mit Nachweisgrenzen auf der x-Achse und der Ortsauflösung der y-Achse sowie TEM und SEM nochmals kreisförmig unterteilt; TEM- und SEM-Unterteilungen sind in [51] nachzulesen; alle Abkürzungen sind in englischer Sprache und werden rechts nochmals auf Deutsch ausgeschrieben, sofern nicht anders in der Arbeit zu finden; Originalbild aus <https://serc.carleton.edu/details/images/187236.html>; vgl. [178]

#### 2.4.2.2 Laser-induzierte Breakdown-Spektroskopie (LIBS)

Als weitere relativ junge Methode wird die laser-induzierte Breakdown-Spektroskopie (LIBS) zur Untersuchung unter anderem von Baustoffen eingesetzt [179]. Wie bei der LA-ICP-MS erfolgt auch hier die Anregung durch einen Laserpuls. Es werden ebenfalls Nd:YAG-Feststofflaser mit beispielsweise einer Wellenlänge von 1064 nm mit Schussfrequenzen von 10 Hz sowie Pulsenergien von 100–400 mJ genutzt [180]. Durch den flexiblen Aufbau mithilfe einer Faser als Lichtleiter stellen Probengrößen von 50 cm x 50 cm kein Problem dar, wobei die Probendicke irrelevant ist. Die Emission des auf der Probe gezündeten Plasmas wird direkt in einem über eine Faser angekoppelten Spektrometer analysiert. Spektrometer und Detektoren ähneln hier sehr stark denen einer herkömmlichen ICP-OES zur Flüssigkeitsanalyse. Dabei werden Elementlinien auf verschiedenen Wellenlängen stets simultan gemessen, was eine höhere Messsicherheit bei gleichbleibender Messzeit erlaubt. Durch die direkte Emissionsmessung werden schlechtere Nachweisgrenzen für die meisten Elemente im Vergleich zu LA-ICP-MS erzielt, allerdings erlaubt die Methode unter Ausschluss von Luft auch die Messung leichter Elemente wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Bor und eine interferenzfreie

Messung von Schwefel. Jedoch stören teilweise Emissionen aus der Rekombination von Molekülen im Plasma. Durch die einfache (teilweise verzichtbare) Probenpräparation und den simplen Geräteaufbau ist es möglich, mobile Anlagen zu bauen [22]. Kalibrationsstrategien sind aufgrund des Geräteaufbaus sehr ähnlich zu denen der Laserablation. Wilsch und Mitarbeiter untersuchten intensiv die externe Kalibration für Anwendungen an Querschnittsflächen von Baustoffen, hier speziell die Detektion schädigender Chloride im Beton, wobei NWGs von 0,013–M.-% Chlorid erzielt wurden.

Auch bei LIBS werden Fraktionierungsprozesse im Zementstein festgestellt. Bei Proben mit Portlandzement und 30 M.-% KSM ändert sich die Matrix dahingehend, dass es zu Fehlbestimmungen bei der Kalibration kommt, wenn diese mit reinen Zementsteinpresslingen durchgeführt wird. Auch bei Quarzsand ab einer Größe von 0,125 mm und 30 M.-% kommt es zu einer signifikanten Fraktionierung. Die Autoren führen dies auf eine teilweise Absorption des Laserlichts im Quarz zurück, während die Zementpartikel vollständig in die Plasmaphase überführt werden können [181]. Diese selektive Absorption führt zu einem nicht-stöchiometrischen Abtragsprozess, der wiederum zu einem nichtlinearen Verhalten der Emissionssignale bei Zumischung von Quarz führt. Verschiedene Zementsteine mit w/z-Werten von 0,40, 0,50, und 0,60 konnten nach externer Kalibration mit einem einzigen Standard mit hohen Wiederfindungsraten gemessen werden, sodass gefolgert wurde, dass der w/z-Wert keinen Einfluss auf die Kalibration hat [182]. Da ein Plasma auf der Probenoberfläche im Gegensatz zur LA-ICP-MS zwingende Voraussetzung für die Analyse ist, kann die Spotgröße und somit die Ortsauflösung nur bis ca. 80 µm reduziert werden [179, 180, 182, 183]. Dennoch erreichten Sugiyama und Kollegen unter optimalen Bedingungen und einem Signal-Rausch-Verhältnis von größer zwei die Detektion von Chlor in einer Probe mit 0,008 M.-% [184].

LIBS-Geräte überzeugen durch ihre Schnelligkeit und einfache Handhabung. So entwickelten Wilsch und Mitarbeiter ein Verfahren, bei dem eine Oberfläche vor der Messung ganzheitlich gescannt wird und dann mithilfe der gescannten z-Koordinate für jeden Punkt der Laser bei der anschließenden Messung stets im Fokus liegt. So erlaubt der Aufbau sogar die ortsaufgelöste Messung eines chloridbeaufschlagten, gespaltenen Probekörpers [182].

Colucci und Kollegen entwickelten eine Kombination namens tandem-LA-ICP-MS/LIBS, um Vorteile beider Methoden zu nutzen, ohne eine Probe zweimal für eine Analyse vorzubereiten [185].

#### 2.4.2.3 LA-gekoppelt mit ICP und optischer Emissionsanalyse (LA-ICP-OES)

Die LA-ICP-OES ist aus den bereits beschriebenen Komponenten Laserablation, ICP- und OES-Detektor aufgebaut. Hierzu wird die LA-Einheit wie bei der LA-ICP-MS über einen Schlauch an eine ICP-OES-Anlage gekoppelt. Vorteile sind der einstellbare Beobachtungswinkel in das Plasma (axial und radial), nahezu keine Verschmutzungen im Messgerät und die Unterscheidungsmöglichkeit zwischen polyatomarer Interferenz und Analyt.

Einige Studien beschäftigten sich intensiv mit dem Vergleich von LA-ICP-MS und LA-ICP-OES (teilweise auch  $\mu$ -RFA und EDX) bei der Analyse auf Gläsern und Flugaschen [186-188]. Bei den Flugascheuntersuchungen wurde mittels LA-ICP-MS V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba, As und Pb nachgewiesen und quantifiziert [187]. Alle Elemente wurden ebenfalls mit der LA-ICP-OES-Kopplung quantifiziert, mit Ausnahme von Arsen und Blei. Hierbei konnte die LA-ICP-OES nicht die NWGs der LA-ICP-MS erreichen: Für Haupt- und Nebenelemente ergaben sich aber keinerlei Nachteile. Selbst in Fällen, in denen die LA-ICP-OES-Empfindlichkeit sehr gut ist, verhindert die hohe Hintergrundemission, die durch das Plasma selbst verursacht wird, niedrigere LODs. Die Kalibration über externe Standards bleibt auch hier die bevorzugte Variante. Mittels LA-ICP-OES konnte Calcium, welches in der ICP-MS stark von den Molekülinterferenzen mit Argon betroffen ist, interferenzfrei gemessen werden.

Thyssen und Kollegen zeigen ein LA-ICP-OES-Mapping mit geringer Spotgröße von 15  $\mu\text{m}$  der Nebenelemente Natrium, Kalium und Calcium in Tabakblättern im Vergleich zu LA-ICP-MS. Die Aufzeichnung eines transienten Signals gelingt auch hier mit hoher Ortsauflösung durch die Verwendung der gleichen LA-Einheit und der gleichen Standards wie bei LA-ICP-MS. Die Autoren verweisen auf die Vorteile der simultanen Detektion und der Vermeidung zahlreicher Interferenzen bei leicht anregbaren Elementen [189].

### **2.4.3 Schlussfolgerungen zur Untersuchung von Zementstein mit LA-ICP-MS**

Die LA-ICP-MS ist eine Messmethode mit großem Potenzial in Bezug auf mikrochemische Analysen in Form von Flächen- und Tiefenprofilanalysen von Elementverteilungen an Querschnittsflächen von Baustoffen. Selbst die Messung schlecht ionisierbarer Elemente wie Chlorid gelang, wobei genügend groß gewählte Spotgrößen verwendet wurden, um ausreichend Material pro Schuss ins ICP zu transportieren. Hierbei wurden neue Erkenntnisse über die Elementverteilung bei der AKR oder dem Tausalangriff generiert. Dennoch wurden bisher kaum die in der Biologie und Geologie genutzten Alleinstellungsmerkmale der Methode wie die Bestimmung geringer Konzentrationen von Schwermetallen in verschiedenen Matrices bei hoher Ortsauflösung genutzt.

Die Kalibration auf dem inhomogenen Material Zementstein ist herausfordernd, wobei trotz Evaluation einiger Methoden noch verschiedene Ansätze genutzt werden. Disch zeigte allerdings, dass es bei der Kalibration mit NIST-SRM-610-Glas zu deutlichen Abweichungen der erhaltenen Konzentrationen zu denen des Sollwerts kommt, und begründet dies mit den unterschiedlichen Matrices der beiden Materialien. Kalibrationsversuche mit Zementstein als externem Standard und interner Kalibration über die Summe aller Oxide zu 100 % oder Calcium als internem Standard führen für den Autor zu zufriedenstellenden Ergebnissen. Im Falle der internen Standardisierung werden die Problematik der nicht bestimmbareren Anteile diskutiert (Wasser und in seinem Fall  $\text{CO}_2$ ) und eine Aufsummierung auf weniger als 100 % vorgeschlagen. Die Kalibration bei unterschiedlichen Zementsteinarten gelingt Silva nur bei Anpassung des externen Standards ZS an die jeweilige Analytmatrix. So zeigte er die aus den

Matrixunterschieden resultierenden Abweichungen zum Sollwert bei zwei Zementsteinen aus CEM I und CEM III. Auch werden die unterschiedliche Signalausbeute auf Pulverpresslingen und einer gesägten ZS-Oberfläche erwähnt und der Unterschied mittels interner Standardisierung beseitigt. Das Phänomen wird allerdings nicht näher erläutert.

Wenig untersucht ist allerdings die Güte der Referenzmaterialien zur Kalibration des Zementsteins. Die Wiederfindungsrate bezieht sich auf die Untersuchung eines für die Analyse aufbereiteten, also homogenisierten Materials. Dieser Zustand ist aber nicht einmal in einem feinst-vermahlenden Pulverpressling aus vollständig hydratisiertem Zementstein gegeben und soll daher kritisch untersucht werden. Bisherige Studien nutzen Ablationsspots  $>100\ \mu\text{m}$ , bei denen dieses Problem weniger auftritt und daher noch nicht ausreichend diskutiert wurde. Eine allgemeine Kalibration auf dem Multiphasensystem Beton scheint aber aufgrund der unterschiedlichen Matrices nicht möglich, wenn nur mit einem externen Standard kalibriert werden soll. Allerdings wurde die Möglichkeit der schnellen Unterscheidung beider Hauptmatrices anhand von Elementverhältnissen oder Schwellwerten für Elemente gezeigt, die vorwiegend im Zementstein oder der Gesteinskörnung vorkommen.

Alle Autoren beschreiben durchweg die hohen Schwankungen der einzelnen Messwerte innerhalb einer Messlinie mit mehreren Messpunkten, aber auch zwischen den Mittelwerten verschiedener Messlinien. Für Hauptelemente sind innerhalb einer Linie aus mehreren Dutzend Einzelwerten RSD-Werte von über 10 % die Regel. Zwischen den Linien wurde eine deutlich höhere Reproduzierbarkeit erreicht. Bei Nebenelementen geben einige Gruppen auch Abweichungen zum Sollwert von bis zu 80 % zwischen verschiedenen Messungen an, wobei dies immer mit der Heterogenität der chemischen Zusammensetzung des Betons auf Mikrometer- und Millimeterebene begründet wird. Als Ursachen der Signalschwankungen innerhalb einer Linie werden zusätzlich noch gerätetechnische Fluktuationen wie die Defokussierung des Laserstrahls aufgrund von Poren oder die Fluktuation der Laserenergie genannt. Je geringer die verwendeten Spotgrößen, desto höher waren folglich auch die Signalschwankung innerhalb der Messlinie sowie die Streuung der Mittelwerte einzelner Linien untereinander [67]. Alkalien ließen sich aber durch die hohe Mobilität oftmals nur mit geringeren Wiederfindungsraten messen, wobei dies stets mit der Probenvorbereitung zusammenhing. Die Richtigkeit der mikrochemischen Analyse von Zementstein wurde aber mehrfach durch vergleichende analytische Methoden wie EM, REM-EDX oder  $\mu$ -RFA gezeigt.

Grundlegende Zusammenhänge wie die Kenntnisse über optimale Ablationsenergien oder die Partikelformen des Aerosols sind für eine Ablation mit geringer Fraktionierung notwendig, wurden bisher aber nie für Zementstein untersucht. So arbeitet jede Gruppe mit unterschiedlichen Fluenzen, Spotgrößen und ICP-MS-Einstellungen. Darüber hinaus zeigen Veröffentlichungen zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung an Querschnittsflächen von Baustoffen oftmals nur valide Ergebnisse, wenn die LA-ICP-MS mit einer weiteren Oberflächenanalysemethode ähnlicher Güte ergänzt wird. Hierbei zeigt die LA-ICP-MS die niedrigsten Nachweisgrenzen für Metalle und Halbmetalle und vor allem leichte Elemente. Ergänzende Analysemethoden zeichnen sich teilweise neben den automatisierten Prozess-

---

schritten bei der Datenauswertung (REM-EDX,  $\mu$ -RFA) durch höhere Ortsauflösungen (EM) und geringere Fraktionierungen aus.

### 3 Ziele der Arbeit

Das Hauptziel dieser Arbeit ist die Optimierung der LA-ICP-MS für mikrochemische Untersuchungen an zementgebundenen Werkstoffen. Die gewählte Vorgehensweise lässt sich in vier Abschnitte gliedern, die mit den wesentlichen Unterpunkten als Stichpunkte in dargestellt sind.

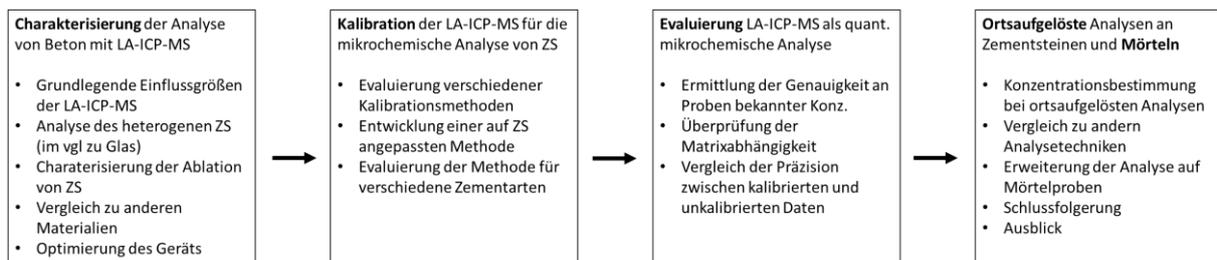


Abbildung 23: Vier Teilschritte der Vorgehensweise der Dissertation mit den jeweiligen Unterpunkten

Im ersten Teilschritt sollen die unter 2.3.5 definierten Schnittmengen und deren Einflussparameter, also vor allem die verschiedenen Messeinstellungen der LA-ICP-MS, optimiert werden. Zusätzlich sollen alle wesentlichen Prozessschritte der Analyse mit der LA-ICP-MS, welche Einfluss auf das detektierte Signal nehmen, genannt und untersucht werden. Die einzelnen Kapitel sind nach den drei Hauptbereichen und den jeweiligen Schnittmengen unterteilt. Zusätzlich ist noch die Probenpräparation zu nennen, welche prozessunabhängig, aber bei Zementstein dennoch entscheidend ist. Bei allen Teilschritten sollen stets Vergleiche zu bisher charakterisierten Materialien wie NIST-SRM-612-Glas gezogen werden. Erst nach Etablierung eines optimalen Setups mit minimaler Fraktionierung und einer Charakterisierung der Ablation auf dem Multiphasensystem kann eine Kalibrationsstrategie entwickelt werden.

Die Kalibrationsstrategien sollen sich im zweiten Teil der Arbeit an den in der Literatur vorgestellten zahlreichen Strategien orientieren, wenn nötig für Zementstein modifiziert werden und für verschiedene Zementsteinarten und w/z-Werte getestet werden. Hierbei sollen gezielt nochmals alle relevanten Kalibrationsstrategien erläutert werden, auch wenn sie am Ende nicht die Strategie der Wahl sein sollten.

Im dritten Teilbereich soll dann an Proben mit extern überwachten Gehalten der Elementoxide herausgearbeitet werden, ob die Ergebnisse der LA-ICP-MS-Analyse den realen Gehalten der untersuchten Proben entsprechen, also eine analytische Richtigkeit aufweisen, und welche analytische Präzision erzielt werden kann. Anhand der drei eingesetzten Zemente können auch Schlussfolgerungen zur Matrixabhängigkeit zwischen Zementarten bei der Analyse mit LA-ICP-MS getroffen werden.

Ortsaufgelöste Analysen und Auswertestrategien auf Zementsteinen und Mörtelproben sind Thema des letzten Teilbereichs der Arbeit. Hierbei werden die Erkenntnisse der Arbeit zur Ablation an Gesteinskörnungen und auf Zementstein sowie zur Kalibration zusammengeführt.

Ebenso ist eine Methode für die Datenauswertung bei Mörteln oder Betonen mit einer hohen Anzahl von Übergängen von ZS zu GK zu entwickeln. Zusätzlich sollen Analyseergebnisse der orts aufgelösten LA-ICP-MS kurz mit Ergebnissen der EM auf gleichen Proben verglichen werden.

Alle Untersuchungen sollen sich an den bisherigen Studien zur LA-ICP-MS an Querschnittsflächen von Zementstein oder Beton orientieren, aber auch Ablationssetups sowie Kalibrations- und Auswertestrategien bspw. aus der Geologie sollen in Betracht gezogen werden.

Am Schluss soll kritisch evaluiert werden, in welchen Analysebereichen die LA-ICP-MS bereits eingesetzt werden kann und einen Mehrwert ergibt und wo nicht. Darüber hinaus soll auch definiert werden, was der LA-ICP-MS für eine Verbesserung der Genauigkeit von Analysen fehlt und ob dies in absehbarer Zeit durch gerätetechnische oder softwarebasierte Weiterentwicklungen zu leisten ist. Zusätzlich soll stets die vorhandene gekoppelte Messeinrichtung - nach DIN 1319-1 ist das die Gesamtheit aller Messgeräte und zusätzlichen Einrichtungen zur Erzielung eines Messergebnisses - in einen Kontext zu anderen heute verfügbaren Laserablations- und ICP-MS-Geräten gesetzt werden.

## 4 Experimentaltteil

### 4.1 Ausgangsstoffe

Für die Hauptuntersuchungen wurden ein Portlandzement (CEM I 42,5 R [hohe Anfangsfestigkeit; R = rapid]) und drei verschiedene Zusatzstoffe sowie Splittkörnung (dolomitisch, calcitisch, quarzitisches) verwendet. Die chemische und mineralogische Zusammensetzung der Ausgangsstoffe sind in Tabelle 5 und Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 5: Chemische Zusammensetzung der Ausgangsstoffe in M.-% (ICP-OES)

Elementoxid	Zement	Zusatzstoffe			Gesteinskörnungen		
		Metakaolin	Quarzmehl	Kalksteinmehl	Calcit	Quarz	Dolomit
GV	1,71	0,94	0,24	43,2	43,0	0,28	47,4
CO <sub>2</sub> *	0,9	0,3	<0,2	42,8	42,7	<0,2	47,0
CaO	63,1	0,02	0,02	55,1	55,6	0,01	30,7
SiO <sub>2</sub>	20,2	54,5	100,7	0,43	0,58	102,0	0,13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,00	44,3	0,42	0,17	0,11	0,73	0,03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,76	0,57	0,13	0,12	0,10	0,29	0,05
MgO	1,83	0,03	0,01	0,26	0,34	0,02	21,4
SO <sub>3</sub>	3,32	0,02	<0,01	0,02	0,02	<0,01	0,02
K <sub>2</sub> O	0,72	0,11	0,05	0,02	0,03	0,22	0,02
Na <sub>2</sub> O	0,11	0,23	0,03	0,02	0,01	0,02	0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,37	0,06	<0,01	0,02	0,01	0,01	<0,01
TiO <sub>2</sub>	0,27	1,37	0,05	0,01	<0,01	0,04	<0,01
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	0,05	0,02	0,01	0,01	0,04	0,01
MnO <sub>2</sub>	0,05	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
ZnO	0,04	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
SrO	0,09	<0,01	<0,01	0,01	0,02	<0,01	0,01
BaO	0,02	0,01	0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01
Cl	0,07	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

\*Aufgrund der Bestimmungsgrenze des Messgeräts für TC (aus dem der CO<sub>2</sub>-Gehalt abgeleitet ist) sind die Werte hier weniger genau

Aufgrund der hohen chemischen Reinheit des Kalkstein- und Quarzmehls zeigt die mineralogische Analyse hier nahezu keine Nebenphasen. Alle anderen Werte liegen innerhalb der literaturbekannten Erwartungswerte [1].

Tabelle 6: Mineralogische Zusammensetzung der Ausgangsstoffe in M.-% (XRD-Rietveld)

Zement	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	Periklas	Calcit	Dolomit	Gips	Bassanit	Anhydrit	Quarz	amorph
<b>CEM I 42,5 R</b>	59	13	7	9	1	2	1	3	1	2	1	0
<b>MK</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	<1	98*
<b>KSM</b>	0	0	0	0	0	99	0	0	0	0	<1	0
<b>QM</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0
<b>SF</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	97

\*Metakaolin enthält noch ca. 1 M.-% Anatas (TiO<sub>2</sub>)

Für die Herstellung als Referenzmaterialien wurden zusätzlich die in Kapitel 2.2.5 beschriebenen Referenzzemente des VDZ ohne vorherige Analyse verwendet. Alle chemischen und physikalischen Kenngrößen der Zemente waren bereits vorhanden und sind im Anhang Tabelle-A 1, Tabelle-A 2 und Tabelle-A 3 aufgelistet.

Tabelle 7 zeigt die Normsteife nach DIN EN 196-3 der verwendeten Zementmischungen mit 20 M.-% Zusatzstoffanteil. Die Einheit Wasser % drückt aus, wie viel M.-% der Zementmischung mit Zusatzstoff an Wasser für die erforderliche Normsteife benötigt wird.

Tabelle 7: Normsteife verwendeter Zementmischungen mit 20 M.-% Zusatzstoffanteil

Zementstein	CEM	CEM + MK	CEM + KSM	CEM + QM
<b>Normsteife[ Wasser %]</b>	29	40	29	29

## 4.2 Probenherstellung

### 4.2.1 Zementsteinproben

Für die Untersuchungen wurden Zementsteinprismen (CEM I 42.5 R, Schwenk Zement Allmendingen) in Anlehnung an die DIN EN 196-1 mit w/z-Werten zwischen 0,25 und 0,50 der Größe 4 cm x 4 cm x 16 cm hergestellt (siehe Abbildung 24). Prismen wurden auch mit 20 M.-% Zusatzstoff (Kalksteinmehl (KSM), Quarzmehl (QM), oder Metakaolin (MK)) angefertigt, wobei bei KSM und QM die w/z-Werte 0,30 und 0,40 und bei MK die w/z-Werte 0,40 und 0,50 eingestellt wurden. Bei niedrigen w/z-Werten wurden dem Zementleim solange 0,5 g (entspricht einer Fließmitteldosierung von 0,025% vom Zement bei 2000 g Zement) Fließmittel hinzugegeben, bis eine Konsistenz erreicht wurde, bei der (qualitativ) eine Verdichtung der steifen Mischung auf dem Rütteltisch festgestellt werden konnte. Das genaue Ausbreitmaß wurde nicht bestimmt. Die Fließmittelmengen der Mischungen sind Tabelle-A 5 des Anhangs zu entnehmen. Beim Fließmittel (Sika® Fließmittel FM 62) handelte es sich um ein Melamin-/Naphthalinsulfonatfließmittel der Sika Deutschland GmbH. Bei hohen w/z-Werten wurden die Zementsteine in PP-Röhrchen hergestellt und drei Tage im Überkopfschüttler kontinuierlich gedreht. Um eine Auslaugung im Randbereich oder eine Kontamination durch den Eintrag von im Wasser gelösten Salzen zu vermeiden, wurden alle Proben nach dem Ausschalen luftdicht unter Argon in PE-Beutel eingeschweißt. Eine chemisch/mineralogische Charakterisierung sowie die Porositäten der erhaltenen Zementsteine findet sich in Kapitel 5.1. Die Druckfestigkeiten finden sich im Anhang Tabelle-A 5.

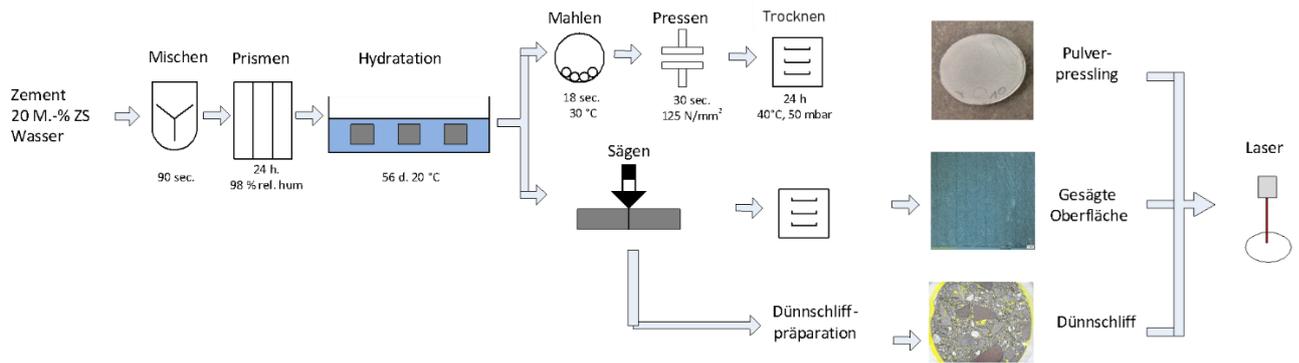


Abbildung 24: Schematische Probenherstellung und Probenpräparation verschiedener untersuchter Probenkörpertypen (Pulverpressling, gesägter Zementstein und Dünnschliff)

Bei den gewählten Zusammensetzungen wurden Leime (und in Kapitel 4.2.2 auch Mörtel) sehr unterschiedlicher Konsistenzen (siehe Normsteife in Kapitel 4.1) mit teils praxisfern hoher Zusatzstoff-Dosierung (MK) erhalten, welche nicht mehr nur durch Rütteln verdichtet werden konnten. Hier konnten keine Mischungen mit  $w/z$ -Werten unter 0,40 hergestellt werden. Dagegen waren Mischungen mit KSM und QM sehr fließfähig, weshalb hier keine Mischungen mit  $w/z$ -Werten über 0,40 hergestellt wurden. Folglich zeigen sich in den resultierenden freien Wassermengen (siehe Anhang Tabelle-A 7) und Porositäten (siehe Kapitel 5.1) teils erhebliche Unterschiede zwischen den Mischungen eines vergleichbaren  $w/z$ -Werts. Allerdings erlaubt nur eine hohe und für alle Proben identische Zusatzstoffdosierung eine Untersuchung der Wechselwirkung von Laser mit Zementsteinen unterschiedlicher chemisch/mineralogischer Zusammensetzung, was das primäre Ziel der Arbeit ist. Zusätzlich zeigen sich durch den ausschließlichen Bezug der Wasserdosierung auf den Zement und nicht auf das Gemisch Zement/Zusatzstoff vergleichbare Anteile chemisch gebundenen Wassers in den Mischungen (siehe Anhang Tabelle-A 7).

#### 4.2.2 Mörtelproben

Für die Untersuchungen wurden Mörtelprismen (CEM I 42.5 R, Schwenk Zement Allmendingen) mit  $w/z$ -Werten zwischen 0,25 und 0,50 und 20 M.-% Zusatzstoff (Kalksteinmehl [KSM], Quarzmehl [QM] oder Metakaolin [MK]) und 20 M.-% dolomitischer Splittkörnung (Korngröße zwischen 0,5 und 1 mm) der Größe 4 cm x 4 cm x 16 cm hergestellt. Bezüglich der Zugabereihenfolge der Komponenten erfolgte eine Anlehnung an DIN EN 196-1. Analog zum Zementleim, wurde auch bei Mörteln mit niedrigen  $w/z$ -Werten mit Fließmittel gearbeitet (siehe Kapitel 4.2.1). Eine chemisch/mineralogische Charakterisierung der erhaltenen Mörtelproben findet sich in Kapitel 5.1. Um auch hier eine Auslaugung im Randbereich oder eine Kontamination durch den Eintrag von im Wasser gelösten Salzen zu vermeiden, wurden alle Proben nach dem Ausschalen luftdicht unter Argon in PE-Beutel eingeschweißt. Die genauen Rezepturen und die Druckfestigkeiten finden sich im Anhang (siehe Tabelle-A 5).

## 4.3 Probenpräparationsmethoden für Untersuchungen mit der LA-ICP-MS

### 4.3.1 Gesägte Prismenquerschnitte und Dünnschliffe

Zur Analyse wurden 5 mm dicke Stücke aus der Probenmitte des Zementstein- oder Mörtelprismas nach 56 Tagen entweder mittels Präzisionssäge Bühler IsoMet 5000 nass oder mittels Asphalttrennsäge trocken herausgesägt. Anschließend wurden die gesägten Proben für 24 h bei 40 °C und 50 mbar im Vakuumtrockenschrank bis zur Massenkonstanz gelagert und danach stets luftdicht und trocken verpackt und über Trocknungsmitteln gelagert, sodass alle Proben während der Messung den gleichen Feuchtigkeitszustand hatten (siehe Abbildung 24). Generell sollte eine Restfeuchte des Zementsteins vermieden werden, da dies zu unerwünschten polyatomaren Interferenzen während der LA-ICP-MS-Messung führt. Durch Ausfälle und Störung zu Beginn mancher Messtage wurden Proben teilweise später als nach 57 d mittels LA-ICP-MS untersucht. Durch die fortgeschrittene Hydratation nach 57 d kann allerdings davon ausgegangen werden, dass es zu keinen signifikanten Änderungen der chemisch-physikalischen Eigenschaften des Zementsteins mehr kommt.

Zusätzlich wurden von der Firma *Dettmar Dissection Technology* an einigen ausgewählten Proben Dünnschliffe hergestellt.

### 4.3.2 Pulverpresslinge

Zur Herstellung von Pulverpresslingen aus Zementstein wurde dieser erst grob mit einem Brecher (Siebtechnik, Deutschland) mit 50 Hz und 4 kW gebrochen und dann in einer Kugelmühle (Retsch Cryo Mill (Retsch GmbH, Haan, Deutschland) für eine Minute aufgemahlen. Vor der Herstellung der Pulverpresslinge wurde die Korngröße der verwendeten Pulverpartikel mit Lasergranulometrie zu  $d_{50, \text{volumetrisch}} = 23 \mu\text{m}$  ermittelt. Bei Pulverpresslingen aus verschiedenen pulverförmigen Materialien wie zur Untersuchung der Fraktionierung wurden ca. 2 g Material in den jeweiligen Anteilen 60 Sekunden in einem Mörser vermischt. Anschließend wurden 2 g vermishtes Material oder gemahlener Zementstein in ein Aluminiumschälchen (32 mm Durchmesser) überführt und für 30 Sekunden in einer Laborpresse Vaneox PR-40 (Fluxana, Deutschland) bei ca. 125 N/mm<sup>2</sup> gepresst. Das Aluminiumschälchen diente der Stabilisierung der Pulverpresslinge. Diese wurden nach dem Pressen luftdicht unter Schutzgas (Argon) in PE-Beuteln eingeschweißt.

### 4.3.3 Gefriergetrocknete Pulverpresslinge oder Bruchstücke

Um gefriergetrocknetes Zementsteinmehl und Zementsteinbruchstücke herzustellen, wurde entsprechend gemahlenes Zementsteinmehl (siehe Kapitel 4.3.2) oder ein gesägtes Prismenstück (siehe Kapitel 4.3.1) ohne vorherige Trocknung 20 Minuten in flüssigem Stickstoff (-196 °C) eingefroren und dann für 24 h bei ca. 5 mbar an einer Zirbus VaCo 5-II-D-Anlage gefriergetrocknet. Anschließend wurden wasserfrei ein Bruchstück aus dem Prismenstück herauspräpariert und ein Pulverpressling des gefriergetrockneten Zementsteinmehls analog zu 4.3.2 hergestellt.

#### 4.3.4 Probennomenklatur

Die Nomenklatur der in dieser Arbeit verwendeten Proben ist in Tabelle 8 schematisch für eine Auswahl der wichtigsten Probengruppen aufgelistet.

Tabelle 8: Schematische Probennomenklatur der in dieser Arbeit verwendeten Proben

<b>Präparationsmethode</b>	<b>Zementzusatz abweichend von OPC</b>	<b>w/z</b>	<b>Verwendete Kurzschreibweise</b>
<b>Gesägte Prismenquerschnitte</b>	20 M.-% Metakaolin (MK)	0,40	ZS MK 0,40
<b>Dünnschliffe</b>	20 M.-% Metakaolin (MK)	0,40	DS MK 0,40
<b>Pressling</b>	Nur OPC verwendet	0,40	pZS MK 0,40
<b>Pressling</b>	100 M.-% Zement (unhydratisiert)	--	pZ
<b>Zementstein bei 550 °C getrocknet</b>	Nur OPC verwendet		ZS550°C
<b>Gesägte Prismenquerschnitte</b>	20 M.-% Metakaolin (MK) 20 M.-% dolomitischer Sand	0,40	Mö dS MK 0,40

## 4.4 LA-ICP-MS: System, Ablationseinstellungen und Datenaufbereitung

### 4.4.1 Verwendetes LA-ICP-MS System

Das LA-ICP-MS-System am cbm besteht aus einer Laserablationseinheit NWR 213 der Firma New Wave Research Inc. mit einer 2-Volumenablationskammer und einem 213 nm Nd:YAG-Laser. Bei Verwendung der 2-Volumenablationskammer muss nicht das ganze Volumen der Ablationskammer ausgewaschen werden, sondern nur ein deutlich kleineres Volumen über dem zu ablatierenden Bereich, wodurch schnellere Auswaschzeiten ermöglicht werden und eine Vermischung der nacheinander erzeugten Aerosolpakete vermieden wird [148]. Es erlaubt eine Ablation eines Spots von Durchmesser oder Kantenlängen zwischen 3 bis 110  $\mu\text{m}$ . Die Laserenergie ist in % der Gesamtenergie des Lasers einstellbar, wobei kurz vor dem Auftreffen des Laserstrahls auf die Probe die resultierende Fluenz in  $\text{J}/\text{cm}^2$  gemessen und angezeigt wird. Die LA-Einheit ist über einen Tygon S50HL-Class VI Kunststoffschlauch (Innendurchmesser: 4.0 mm) mit dem Quadrupol-ICP-MS NexION 300D von Perkin Elmer verbunden. Als Trägergas wird Helium (BIP 99.990 % [5.0]) aufgrund der vielerforschten Vorteile gegenüber anderen inerten Trägergasen verwendet (siehe Kapitel 2.3.3). Der Kunststoffschlauch wird über ein Y-Stück mit dem Trägergas des ICP-MS (Argon 5.0) zusammengeführt und nach weiteren 30 cm Kunststoffschlauch (Strecke dient der Vermischung beider Gase) in das ICP-MS geleitet. Das ICP-MS ist mit einer argonbetriebenen Plasmafackel mit Quarz-Innenrohr, freilaufendem HF-Generator (40 MHz) mit einem Regelbereich von 500 bis 1700 W, *Triple Cone Interface* und Quadrupol-Ionen-Deflektor ausgestattet. Analysiert werden  $m/z$ -Verhältnisse von 1 bis 285 amu mit einer Auflösung von 0,3–1 amu, wobei die minimale *Dwell-Time* 0,1 ms und die *Spectrometer Settling Time*  $<0,2$  ms beträgt. Der dynamische Arbeitsbereich des diskreten Dynodendetektors erstreckt sich über  $9\frac{1}{2}$  Dekaden. Das verwendete Perkin-Elmer-Gerät besitzt darüber hinaus als einziges Quadrupolgerät unter den verschiedenen Herstellern die Option der in Kapitel 2.3.3 beschriebenen elektronischen Verdünnung beliebiger Isotope [190].

### 4.4.2 Ablationseinstellungen

#### 4.4.2.1 Daily Performance Optimierung der Spektrometereinstellungen

Zu Beginn eines Messtags, unabhängig des Setups, wird die Ablationskammer jeweils mindestens 10 Minuten im Spülmodus (engl. *Purge*) mit der maximalen Flussrate an Helium durchströmt, um die verbleibende Luftatmosphäre gegen eine Helium-Inertgasatmosphäre auszutauschen. Im Anschluss wird die ICP-MS gestartet und 15 Minuten der Blindwert der teilweise stark von polyatomaren Interferenzen überlagerten Isotope  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{34}\text{S}$  und  $^{54}\text{Fe}$  aufgenommen, bis dieser konstant ist. Somit ist die ICP-MS für einen stabilen Betrieb bereit, wobei es noch zu Drifts kommen kann (siehe Kapitel 5.3.2). Anschließend werden die x- und y-Koordinate des Anfangs- und Endpunkts einer Messlinie auf dem in der Ablationskammer befindlichen NIST-SRM-612-Glas festgelegt und durch die Software als Linie verbunden. Die Anpassung des Fokus (der z-Koordinate) ist nur am Anfangs- und Endpunkt möglich und ist vor jeder Messung mit der LA einzustellen, um eine permanente Fokussierung

des Ablationsspot zu gewährleisten. Anschließend wird der tägliche „Daily Performance Check“ auf NIST SRM 612 mit rundem 50 µm Spot und 10 µm/s Vorschubgeschwindigkeit durchgeführt, um maximale Signalintensität bei geringen Oxidraten zu gewährleisten. Die Signalintensitäten sollten auf  $^{11}\text{B}$ ,  $^{25}\text{Mg}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{115}\text{In}$ ,  $^{238}\text{U}$  (Auswahl aus dem gesamten PSE) maximiert werden, wobei die Oxidrate ( $^{248}\text{ThO}/^{232}\text{Th}$ ) von 2,5 % nicht überschritten werden sollte. Die Parameter in Tabelle 9 werden täglich optimiert, wobei genaue Zusammenhänge der Optimierung unter anderem [130], [71] und [191] zu entnehmen sind.

Tabelle 9: Daily Performance Parameter mit jeweiligem Kriterium

Parameter	Kriterium
X-Y-Position der Torch	$^{115}\text{In}$ max.
Gasflussoptimierung	$^{115}\text{In}$ max., Oxidrate ( $^{248}\text{ThO}/^{232}\text{Th}$ ) <2,5 %
Quadrupoloptimierung	Max.-Intensität der detektierten Elemente

#### 4.4.2.2 Ablation an gesägten Prismenquerschnitten und Pulverpresslingen

Alle Proben wurden vor der Untersuchung für 24 h im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C und 50 mbar bis zur Massenkonstanz getrocknet, um störende oxidische Interferenzen durch ausgasendes Wasser zu minimieren. Anschließend wurden diese zeitnah in die Ablationskammer gelegt und mehrmals ca. 90 s mit Helium kräftig gespült. Um Experimente der LA-ICP-MS miteinander vergleichbar zu machen, wurde für Kalibrationsversuche aus den verschiedenen Messeinstellungen ein Standard-Setup für Ablation und Präablation gewählt (siehe Tabelle 10). Zur besseren Vergleichbarkeit wurden stets drei parallele Linien in einem Abstand von 300 µm ablatiert, deren Signale bei Kalibrationsexperimenten gemittelt und eine Standardabweichung berechnet wurde. Um die Oberfläche/Querschnittsfläche von angereicherten Salzen und anderen Kontaminationen zu reinigen, wurde vor jeder Messung zunächst eine Präablation mit erhöhter Geschwindigkeit und einem vergrößerten runden Spot maximaler Größe durchgeführt. Die Einstellungen wurden so gewählt, dass die obersten 2 - 4 µm in z-Richtung der späteren Analysefläche (siehe Kapitel 5.1.4) und jeweils 35 µm darüber hinaus in x- und y-Richtung zügig (Vorschubgeschwindigkeit von 70 µm/s) abgetragen werden. Visuell konnten nach der Präablation keine Verunreinigungen wie z.B. Rückstände des Sägeblatts mehr festgestellt werden. In Kapitel 5.1.4 ist allerdings erläutert, dass die chemische Zusammensetzung an der Oberfläche nach der Präablation noch nicht der des Bulk-Zementsteins entspricht. Zu An-/Abreicherungsseffekten von chemischen Elementen durch die Präablation kommt es aber, wie in Kapitel 5.3.6 gezeigt, nicht. Alle Einstellungen sind in Tabelle 10 aufgelistet.

Tabelle 10: Messeinstellungen für Ablation und Präablation von Prismen und Pulverpresslingen

Parameter	Einstellung Ablation	Einstellung Präablation
Schussfrequenz [Hz]	20	20
Spotgröße [ $\mu\text{m}$ ]	40 x 40 (eckiger Spot)	110 (runder Spot)
Vorschubgeschwindigkeit [ $\mu\text{m/s}$ ]	30	70
Fluenz [ $\text{J/cm}^2$ ]	2	2
Linienlänge [mm]	3	3
Gasstrom [ml Helium/min]	700	700

In Kapitel 5.3.6 wird für die bestehende Messeinrichtung eine fraktionierungsarme Ablation und Messung im ICP-MS auf zementgebundenen Systemen bei einer Ablation mit Fluenzen von 2–6  $\text{J/cm}^2$  gezeigt, weshalb für die Hauptuntersuchungen mit einer Fluenz von 2  $\text{J/cm}^2$  gearbeitet wurde. Der Partikelstrom ins ICP-MS sollte nämlich so gering wie möglich gehalten werden, um die Lebensdauer des vorhandenen Quadrupol-ICP-MS nicht zu verkürzen. So konnte festgestellt werden, dass durch starken Feststoffeintrag über die Laserablation, wie er bei erhöhten Fluenzen stattfindet, die Lebensdauer erheblich verkürzt wird. Hierbei konnten nicht entfernbare Feststoffablagerungen auf dem Quadrupol der Reaktionszelle gefunden werden, wodurch dieser nicht mehr zuverlässig optimiert werden kann.

Zur Analyse der zementgebundenen Baustoffe wurden 18 Isotope mit einer *Dwell-Time* von 10 ms nacheinander wiederkehrend gemessen, welche massenmäßig die häufigsten Elemente abbilden [1]:  $^{13}\text{C}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{25}\text{Mg}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{34}\text{S}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{39}\text{K}$ ,  $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Ba}$ . Die Isotope wurden nach folgenden Kriterien ausgewählt: Vermeidung isobarer Interferenzen, Vermeidung der häufigsten polyatomaren Interferenzen und relative natürliche Häufigkeit. Generell bilden diese 18 Elemente auch die Hauptmatrix eines Zementsteins [1].

Aus den gewählten Messeinstellungen Schussfrequenz, Vorschub und Spotgröße sowie der *Dwell-Time* ergaben sich folglich die in Tabelle 11 zusammengefassten Ablationskennwerte. Hierbei ist der Messpunkt als infinitesimal kleiner, beliebiger Punkt auf der Zementsteinquerschnittsfläche definiert, welcher nicht durch die Randeffekte beeinflusst ist. Diese Effekte betreffen den Linienanfang und das Linienende sowie beim runden Präablationsspot Punkte außerhalb der Linienmitte.

Tabelle 11: Aus Schussfrequenz, Vorschubgeschwindigkeit und Spotgröße sowie der *Dwell-Time* resultierende Ablationskennwerte für Ablation und Präablation von Prismen und Pulverpresslingen

Kennwert	Ablation	Präablation
Beschusszeit pro Messpunkt [s]	1,33	1,57
Schüsse pro Messpunkt [-]	26,7	31,4
x-Achsen Versatz zweier Spots [ $\mu\text{m}$ ]	1,50	3,50
ICP-MS-Signale, bei denen der Messpunkt abgebildet wird [-]	7,26	--

In Kapitel 5.5 wurden zu den 18 Isotopen des Standardsetups zusätzlich die Isotope von  $^9\text{Be}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{98}\text{Mo}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{202}\text{Hg}$  und  $^{208}\text{Pb}$  ebenfalls mit 10 ms *Dwell-Time*

mitgemessen. Alle anderen Ablations- und ICP-MS-Parameter blieben gleich zum Standard-setup. Die Fluenz wurde allerdings von 2,0 auf 2,5 J/cm<sup>2</sup> erhöht, um einen höheren Massenstrom und somit höhere Signale zu erhalten.

#### 4.4.2.3 Punktablation zur Krateranalyse

Für Untersuchungen an Ablationskratern wurden Punktablationen durchgeführt. Hierbei schoss der Laser mit einer Frequenz von 10 Hz (angelehnt an [106]) mit einem Spotdurchmesser von 100 µm und den Fluenzen 0,4; 2,0; 8,3 und 22,0 J/cm<sup>2</sup> 200-mal auf die selbe Stelle. Alle anderen Messeinstellungen blieben analog zur Linienablation. Um die Kraterböden auch bei den beiden höheren Fluenzen noch mittels REM sichtbar zu machen, wurde die Schussanzahl in zwei weiteren Experimenten auf 50 Schuss für 8,3 J/cm<sup>2</sup> und auf 20 Schuss für 22,0 J/cm<sup>2</sup> reduziert.

#### 4.4.2.4 Analysen an Dünnschliffen zum Vergleich mit EM

Aus einem weiteren Forschungsprojekt resultierte ein zusätzliches Ablationssetup, mit dem vergleichende Analysen mit der LA-ICP-MS auf Proben durchgeführt wurden, welche vorher mittels EM analysiert wurden. Der Hauptunterschied ist die Messung zusätzlicher Alkali-metalle (Rb und Li) sowie die Ablation mit einem rechteckigen, länglichen Spot. (siehe Tabelle 12), was für das damalige Forschungsprojekt notwendig war. Da die Analysen auf Dünnschliffen durchgeführt wurden, entfiel eine Präablation.

Tabelle 12: Messeinstellungen für Ablation der ITZ-Proben

Parameter	Einstellung Ablation
Schussfrequenz [Hz]	20
Spotgröße [µm]	6 x 20 (eckiger Spot)
Vorschubgeschwindigkeit [µm/s]	8
Fluenz [J/cm <sup>2</sup> ]	2,5
Linienlänge [mm]	500
Gasstrom [ml Helium/min]	700
Anzahl der Linien	25
Abstand zwischen den Linien [µm]	0
Untersuchte Elemente	<sup>7</sup> Li, <sup>13</sup> C, <sup>23</sup> Na, <sup>25</sup> Mg, <sup>27</sup> Al, <sup>29</sup> Si, <sup>34</sup> S, <sup>39</sup> K, <sup>43</sup> Ca, <sup>47</sup> Ti, <sup>51</sup> V, <sup>52</sup> Cr, <sup>57</sup> Fe, <sup>66</sup> Zn, <sup>85</sup> Rb, <sup>88</sup> Sr
Dwell-Time [ms]	5

Es ergaben sich die in Tabelle 13 zusammengestellten Ablationskennwerte für einen Messpunkt ohne Einfluss von Randeffekten der Linienablation.

Tabelle 13: Aus Schussfrequenz, Vorschubgeschwindigkeit und Spotgröße sowie der *Dwell-Time* resultierende Ablationskennwerte für Ablation

Kennwert	Ablation
Beschusszeit pro Messpunkt [s]	0,75
Schüsse pro Messpunkt [-]	15,00
x-Achsen-Versatz zweier Spots [ $\mu\text{m}$ ]	1,33
ICP-MS-Signale, bei denen der Messpunkt abgebildet wird [-]	9,01

#### 4.4.3 Aerosol-Untersuchungen

Zur Analyse des durch die Laserablation entstandenen Aerosols wurden zwei verschiedene Methoden aus der Literatur (siehe Kapitel 2.3.3) verwendet, um Partikel aufzufangen, welche danach mittels REM analysiert wurden:

Methode 1: Ein runder  $0,22 \mu\text{m}$  Polytetrafluoroethylen- (PTFE) oder Polyethersulfon- (PES) Spritzenvorsatzfilter (PES nur im Falle von  $22,0 \text{ J/cm}^2$  pZS) wurde nach ca. 60 cm Schlauchlänge vor dem Y-Stück platziert, welches den Aerosol-Gasstrom mit dem Trägergas des ICP-MS-Trägergases kombiniert. Nach 200 Schüssen wurde der Filter in einem geschlossenen Plastikbeutel aufbewahrt und später mittels REM analysiert.

Methode 2: Anstatt die Aerosolpartikel direkt auf dem Filter aufzufangen, wurde ein Kupfer-Grid mit 300 Maschen, das normalerweise für TEM-Messungen verwendet wird, auf die Filteroberfläche gelegt. Die Aerosolpartikel wurden durch Adhäsion fixiert. Die Grids wurden kurz vor der REM-Messung vom Filter entfernt. Das leitende Grid verhindert im Gegensatz zum Filter eine Aufladung im REM und führt so zu schärferen Bildern. Für diese Methode wird aufgrund der Hohlräume von über  $30 \mu\text{m}$  zwischen den Maschen des Grids ebenfalls keine repräsentative Aerosolzusammensetzung erwartet.

In beiden Fällen konnte kein signifikantes ICP-MS-Signal nach Platzierung der Filter im Schlauch aufgezeichnet werden, was auf eine nahezu vollständige Ablagerung der Aerosolpartikel auf dem Filtermaterial schließen lässt.

#### 4.4.4 Datenaufbereitung und Kalibration

Die Messdateien werden im Massenspektrometer als *.xl*-Dateien gespeichert und können so nach einem Datentransfer zur weiteren Bearbeitung in *Microsoft Excel* eingelesen werden. Im ersten Schritt der Datenaufbereitung wurden sogenannte Ausreißer aus den Messdaten herausgefiltert und ersetzt. Ausreißer sind einzelne Datenpunkte, die im Vergleich zu den umliegenden Messdaten einen extrem hohen oder niedrigen Wert aufweisen [192]. Solche Ausreißer können u. a. auf Verunreinigungen oder eine tatsächliche Inhomogenität des Materials zurückzuführen sein. Auch nicht repräsentative Partikel, welche durch bestimmte *m/z*-Verhältnisse die Quadrupole passiert haben und auf dem Detektor auftreffen, können zu Ausreißern führen. In jedem dieser Fälle sind diese nicht repräsentativ für die tatsächliche

Zusammensetzung der Probe und werden daher ersetzt. Als Ausreißer wurden Messwerte definiert, die 10-mal größer waren als der Mittelwert aus vorausgegangenem und nachfolgendem Messwert. Wurde ein Messwert als Ausreißer definiert, wurde dieser durch den Mittelwert aus dem vorausgegangenem und dem nachfolgenden Messwert ersetzt.

Bei jeder Messung wurde das ICP-MS-Signal bereits 20 s vor Beginn und nach dem Ende der Ablation zur Detektion des Blindwerts aufgezeichnet. Die Messdaten lassen sich folglich in drei Abschnitte einteilen: Blindwert vor Ablation, Messdaten während der Ablation, Blindwert nach Ablation. Der Blindwert wurde als lineare Funktion aus dem Mittelwert des vorderen und hinteren Blindwerts berechnet. Diese Blindwertfunktion wurde von dem gemessenen Signal (Bruttosignal) abgezogen, um das vom Blindwert unbeeinflusste Signal (Nettosignal) des Isotops zu erhalten. Trotz automatisierter Ansätze geschieht die Einteilung in die drei Bereiche immer noch händisch, wobei durch die hohe Differenz zum Blindwert das Signal oft klar identifiziert werden kann. Im letzten Schritt der Datenaufbereitung wurde aus der bekannten Länge der Linien, der Spotgröße und der Vorschubgeschwindigkeit die Messzeit auf der x-Achse in eine Wegstrecke umgerechnet.

Anschließend wurden die Elemente mittels Einpunktkalibration auf Zementstein kalibriert. Hierbei wurde die Zementsteinprobe tagesaktuell und wenn möglich sogar in einem Bereich des Bulk-Zementsteins auf derselben Probe gemessen. Für die Einpunktkalibration wurde für jedes Isotop ein Mittelwert aus mindestens 1000 Messpunkten gebildet. Diese isotopenspezifische und tagesaktuelle Signalantwort wurde dann mit der chemischen Zusammensetzung über eine lineare Ursprungsgerade in einen Zusammenhang gebracht. Es wird von der tagesaktuellen Empfindlichkeit gesprochen. Die chemische Zusammensetzung des Bulk-Zementsteins wurde für eine Durchschnittsprobe nach Aufschluss mittels ICP-OES bestimmt oder im Falle der Zemente mit den extern überwachten Gehalten aus den beigefügten Analysezertifikaten entnommen.

Für die interne Standardisierung mittels der 100%-Oxid-Korrektur der gemessenen Oxide wurde zuerst der aus dem Glühverlust bestimmte Wassergehalt in M.-% der jeweiligen getrockneten Zementsteinmischung von 100 % subtrahiert. Der Wassergehalt wird aus der Differenz des Glühverlusts und des Carbonatgehalts, welcher wiederum aus dem Gesamtkohlenstoffgehalt berechnet wird, ermittelt. War der Glühverlust nicht bekannt, wurde er mit 13,41 M.-% angenommen und die Elementoxide auf 86,59 M.-% summiert. (100 M.-% – 13,41 M.-% Wasseranteil des Glühverlusts). Der Wert 13,41 M.-% ermittelt sich aus den Mittelwerten der Glühverluste aller in dieser Arbeit bestimmter Zementsteine/Mörtel mit und ohne Zusatzstoffen (siehe Anhang Tabelle-A 7). Hierbei wurde folglich angenommen, dass alle Elemente als Oxide vorliegen. Bei genügend großem Spot und der Möglichkeit, C im Rahmen der NWG zu detektieren, können so auch Carbonate wie  $\text{CaCO}_3$  korrekt bestimmt werden. So ist  $\text{CaCO}_3$  als oxidische Form von Ca und C zu sehen ( $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ ) Für die quantitative Auswertung der Messsignale wurde ein Tabellenkalkulationsprogramm verwendet.

Jede abgetragene Linie (Länge 1–4 mm je nach Experiment) lieferte 500–1500 Datenpunkte für jedes Isotopensignal. Wurde für Untersuchungen zu Messeinstellungen nur eine Linie pro

ausgewertetem Datenpunkt gemessen, wurde die Linie in vier Abschnitte mit äquidistanten Datenpunktzahlen unterteilt, von denen der Mittelwert für jeden Abschnitt berechnet wurde. Aus diesen vier Mittelwerten wurden jeweils Datenpunkte und Standardabweichungen berechnet. Lagen drei oder mehr Linien pro ausgewertetem Datenpunkt vor, wurde aus den Mittelwerten der ganzen Linien der Datenpunkt und die zugehörige Standardabweichung nach DIN 32645 und Messunsicherheiten nach DIN 1319-3 berechnet. Ansonsten wurde die DIN 55350-13 zur Bestimmung der analytischen Präzision und Richtigkeit zugrunde gelegt.

#### **4.4.5 Driften der ICP-MS**

ICP-Massenspektrometer sind, wie unter 2.3.2 ICP-MS erwähnt, keine absoluten Messinstrumente, sondern relative, welche einer täglichen Kalibration bedürfen. Bekannt ist ein Driften der Geräte, d. h. die Einführung einer identischen Probemenge und -zusammensetzung zu unterschiedlichen Zeitpunkten führt zu unterschiedlichen Signalen, die aber zumeist einem Trend folgen [193]. Korrigierbar ist dies beispielsweise durch die permanente parallele Messung eines internen Standards, auf den die Probe referenziert wird [152, 193]. Gründe für die Drift sind unter anderem eine Veränderung der Form der Konen durch die Hitze und das Auftreffen von Material, was wiederum die Gasdynamik und somit das Signal im ganzen MS verändert [153] (siehe Kapitel 2.3.3.1). Infolge der Drift werden Rohdaten einer Driftkorrektur unterzogen, um diese miteinander vergleichbar zu machen. Dies geschieht durch regelmäßige Messung des externen NIST-SRM-612-Glasstandards und anschließende Rohdatenkorrektur sowie bei späteren Messungen über eine interne Standardisierung über die Aufsummierung aller Elemente zu 100 %.

## 4.5 Weitere Untersuchungsmethoden

### 4.5.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Bestimmung der mineralogischen Zusammensetzung der Gesamtprobe erfolgte mit Röntgendiffraktometrie (XRD). Für die mineralogische Untersuchung wird die Zementstein-/Mörtelprobe aufgemahlen, wobei die Hydratation vorher mit Isopropanol gestoppt wird. Die Messungen erfolgen an einem Advance-D8-Diffraktometer der Firma Bruker mit einer  $\theta$ - $\theta$ -Konfiguration und  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ). Das Gerät ist mit einer automatischen Divergenzblende, einer Primärstrahlblende und einem rotierenden Probenträger ausgestattet. Als Detektor wurde ein 1d-Detektor LYNXEYE XE-T auf Basis der „*silicon strip*“-Technologie verwendet. Der quantitative Phasenbestand wird mit der Rietveld-Methode mit dem Programm Autoquan berechnet.

### 4.5.2 Chemische Gesamtanalyse (ICP-OES)

Die Bestimmung der chemischen Gesamtzusammensetzung der gemahlten Proben erfolgte über einen Lithiummetaboratschmelzaufschluss mit der dreifachen Probeneinwaage an Lithiummetaborat (LIMB) bei  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  für ca. 15 min, wobei der Glühverlust dokumentiert wurde. Die anschließende Analytik mit einem Perkin Elmer Avio500 ICP-OES an den in Salpetersäure gelösten Schmelztabletten geschah in Anlehnung an die DIN EN 196-2. Die Elementgehalte wurden über die Einwaage auf den Massenanteil der ursprünglichen Probe zurückgerechnet.

Der Kohlenstoffgehalt wurde mit einem Element Analyzer EA 4000 der Firma Analytik Jena bei  $1350 \text{ }^\circ\text{C}$  in Keramikschieffchen unter Sauerstoffatmosphäre über einen auf die Detektion von  $\text{CO}_2$  kalibrierten IR-Detektor ermittelt.

### 4.5.3 Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse ( $\mu$ -RFA)

Die Messungen wurden mit einem Bruker M4Tornado Plus an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) durchgeführt. Bei den Untersuchungen der Schnitte der idealisierten Kontaktzone wurde mit einer Fläche von  $29,2 \text{ mm} \times 20,6 \text{ mm}$  mit  $2086 \times 1471$  Messpunkten der Spotgröße  $20 \text{ }\mu\text{m}$  gemessen, was einem Abstand von  $14 \text{ }\mu\text{m}$  zwischen den Punkten entspricht. Die Punktmesszeit betrug  $20 \text{ ms}$ /Messpunkt bei einer Hochspannung von  $50 \text{ kV}$  und einem Anodenstrom von  $299 \text{ }\mu\text{A}$  und einer Rhodium-Anode. Auch hier wird die Probe bei einem reduzierten Luftdruck von  $20 \text{ mbar}$  gemessen.

### 4.5.4 Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX)

Für Aufnahmen mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) im Hochvakuum wurden die Proben für 16 Stunden über Nacht in einem Trockenschrank bei  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  und einem Vakuum von  $50 \text{ mbar}$  getrocknet. Im Falle vorheriger Analysen mit der LA-ICP-MS wurden die Proben direkt aus der Ablationskammer entnommen,

in einem luftdichten PE-Beutel zum REM-EDX transportiert und dort ohne erneutes Trocknen für eine Messung verwendet.

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene REM-EDX-Systeme verwendet, die sich im Aufbau und folglich in der daraus resultierenden Datenqualität unterschieden. Beide Geräte erlauben aber die Analyse unbedampfter Proben. Ablationskrater- und Aerosoluntersuchungen wurden an einem JEOL JSM-7500F unter Hochvakuum mit einer Beschleunigungsspannung von 0,8 keV untersucht. Des Weiteren stand für Untersuchungen an Zementsteinen oder Dünnschliffen am Institut ein Wolframhaarnadelkathoden-REM (Hitachi FlexSEM 1000) mit einer EDX-Einheit (Oxford Instruments AZtec One, 30 mm<sup>2</sup>) zur Verfügung, das auch Messungen im Niedervakuum-Modus erlaubt. Dieses bietet die Möglichkeit, auch große und nicht bis zur Massenkonstanz getrocknete Probekörper zu untersuchen. Für die Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit mittels SE-Detektor wurde eine standardmäßige Elektronenbeschleunigungsspannung von 5 kV verwendet, für EDX-Messungen 15 kV. Für die Untersuchungen an Dünnschliffen wurde aufgrund von Aufladungen ein BSE-Detektor verwendet.

#### 4.5.5 Elektronenmikrosonde (EM)

Elektronenstrahl-Mikrosondenmessungen konnten am Lehrstuhl für Angewandte Vulkanologie der LMU München an einem Cameca SX 100 mit fünf WDX-Detektoren durchgeführt werden. Polierte Dünnschliffe wurden vor der Messung mit einer ca. 10 nm dicken Schicht Kohlenstoff bedampft, um Aufladungen durch den Elektronenstrahl zu vermeiden. Mittels Silberleitlack wurde zusätzlich an vier Punkten an den Rändern des Dünnschliffs ein Übergang zur leitfähigen Metallhalterung geschaffen. Die Messungen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 30 kV und einem Strahlstrom von 500–800 nA durchgeführt. Es wurden Mappings mit 100 x 100 Punkten auf einer Fläche von 70 µm x 70 µm mit einer Spotgröße von ca. 1 µm und 100 ms *Dwell-Time* pro Element durchgeführt. Folgende Elemente wurden gemessen und auf den Reinstoffstandards (in Klammern) kalibriert: Silicium (Wollastonit), Calcium (Wollastonit), Eisen (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Natrium (Albit), Kalium (Orthoklas), Aluminium (Orthoklas), Schwefel (Anhydrit), Mangan (Bustamit), Magnesium (Periklas), Vanadium (Vanadinit). Nach der Kalibration wurden alle Elemente auf Oxide gerechnet und die Differenz zu 100 M.-% wurde komplett dem H<sub>2</sub>O-Anteil zugerechnet.

#### 4.5.6 Mikroindenter

Mittels µ-Indenter wurde in dieser Arbeit die statische Kleinlasthärte (von 2 bis 20 N) von Zementstein und Gesteinskörnungen gemessen. Hierbei wird automatisiert eine pyramidenförmigen Diamantspitze (Breite ca. 1 mm) mit definierter Kraft (hier 3 N) auf die Probenfläche gedrückt. Im Anschluss wird die Diamantspitze wieder in die Ausgangsposition über der Probenfläche zurückgefahren. Es bleibt ein rechteckiger Abdruck auf der Probenfläche zurück (siehe Abbildung 25), aus dessen Kantenlängen  $d$  (werden unter dem Mikroskop bestimmt) die Vickershärte des Materials nach folgender Formel berechnet [194]. Der Faktor 0,102 resultiert aus der Umrechnung von der alten Einheit Kilopond in Newton und der Winkel der pyramidenförmigen Diamantspitze des Indenters entspricht 136°:

$$HV = \frac{0,102 * 2 * F * \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{d^2} = \frac{0,1892 * F}{d^2} \quad (7)$$

Sobald die Spitze auf die Probe trifft, kommt es zu Verformungen mit reversiblen elastischem und irreversiblen plastischem Anteil. Die elastische Verformung ist nach Heben des Indenters nicht aus dem Abdruck bestimmbar, die plastische Verformung hingegen bleibt bestehen. Anhand der bleibenden Verformungsgeometrie werden die Längendiagonalen bestimmt. [194]



Abbildung 25: Beispielhafter Indenterabdruck nach Indentation mit den in Tabelle 14 aufgelisteten Einstellungen auf Pulverpressling aus Zementsteinpulver w/z 0,40 aus [195]

Die Messungen wurden mit einem *Hardness Tester* der Marke Nanovea durchgeführt, der mit einem Mikroskop mit beliebig einsetzbaren Objektiven ausgestattet ist. Vor der Messung wurden die Prüfkörper wie folgt vorbereitet: Die Mörtelprismen wurden an ihrer Oberfläche mit feinem Schleifpapier glattgeschliffen oder es wurden mittels Präzisionssäge gesägte Querschnittsflächen verwendet. Pro Probe wurden stets mehr als drei Werte aufgenommen. Die Messungen wurden mit den in Tabelle 14 aufgelisteten Messeinstellungen durchgeführt, wobei sich die Kantenlängen der Indenterabdrücke stets im Größenbereich zwischen 20 und 200  $\mu\text{m}$  bewegten und somit stets auf mehreren Gefügebestandteilen des Zementsteins gemessen wurde.

Tabelle 14: Verwendete Messeinstellungen des  $\mu$ -Indenters mit Beschreibung des Parameters

Parameter	Wert	Kurzbeschreibung
Approach Speed [ $\mu\text{m}/\text{min}$ ]	15	Geschwindigkeit, mit der der Indenter auf die Probe trifft
Contact Load [mN]	3	Kraft, ab der die Aufzeichnung beginnt
Load [N]	3	Prüfkraft
Loading Rate [N/min]	6	Geschwindigkeit der Laststeigerung
Unloading Rate [N/min]	6	Geschwindigkeit der Lastsenkung
Creep [s]	1	Halten der Prüfkraft
Testart	Standard	Testart

#### 4.5.7 Quecksilberdruckporosimetrie

Die Gesamtporosität sowie die Porengrößenverteilung der nach außen offenen Poren der Zementsteine wurde mittels Quecksilberdruckporosimetrie mit einem Micromeritics AutoPore III mit Drücken von 0,004 bis 400 MPa gemessen. Damit sind Porengrößen von 1,6 nm bis 0,5 mm messbar. Vor der Messung wurden die Proben zum Beenden der Hydratation sieben Tage in Isopropanol gelagert und anschließend bei 40 °C bis zur Massenkonzanz getrocknet. Genaue Abgrenzungen zwischen den Porenarten im Beton werden kontrovers diskutiert, wobei hier die Abgrenzung nach Setzer als Anhaltspunkt diente [27]. Weiterhin wurden prozentuale Porenklassenanteile bezogen auf das Gesamtporenvolumen berechnet.

#### 4.5.8 Bestimmung der Normsteife

Die Bestimmung der Normsteife erfolgt nach DIN EN-196-3. Hierbei wird der Wasserbedarf einer Trockenmischung von Zement und eventuellen Zusatzstoffen zur Einstellung einer vorgegebenen Normsteife/Viskosität ermittelt. Da auch die Intensität des Mischens die Viskosität des Zementleims beeinflusst, schreibt die Zementnorm eine bestimmte Mischmaschine und Mischzeit vor. Bei den Versuchen wurden jeweils 500 g der Trockenmischung mit unterschiedlichen Wassermengen gemischt. Anschließend wurde die Normsteife durch das Eindringen einer nadelförmigen Prüfgeometrie von  $6 \pm 2$  mm in den Zementleim mit einer vorgegebenen Belastung bestimmt. Die Genauigkeit der Bestimmung lag bei 0,5 M.-% Wasser bezogen auf die Zementmischung.

#### 4.5.9 Lasergranulometrie

Die Korngrößenverteilung ist sowohl für die Beurteilung der Homogenität von Pulvern, aus denen später die Pulverpresslinge für die Laserablation gepresst werden, wie auch für die spätere Interpretation der orts aufgelösten Analysen relevant. Die einzelnen Feststoffe wurden in Isopropanol dispergiert und unter Bewegung mit einem Mastersizer 2000 von Malvern Instruments Ltd. im Messbereich zwischen 20 nm bis 2 mm analysiert. Die Ergebnisse werden als Volumenanteile bezogen auf Partikelgrößen ausgegeben. Zur Steigerung der Präzision erfolgte jeweils eine Doppelbestimmung.

#### 4.5.10 Licht- und Lasermikroskopie

Zur genaueren Auswertung der Materialien wurden mikroskopische Aufnahmen an einem Stereomikroskop Olympus SZX10 gemacht.

Zur Kontrolle des Ablationsvorgangs werden die Ablationskrater bzw. -rinnen aus der Linienablation mithilfe eines Laserscanningmikroskops (Keyence VK-X160K) ausgemessen. Das Mikroskop ist mit einem automatisierten Probentisch ausgestattet und ermöglicht hochaufgelöste 3D-Bilder, aus denen die Software Volumina berechnen kann. Ein 3D-Bild der abgetragenen Linien wurde, wenn nicht anders angegeben, mit 10-fach-Objektiv und mit einer z-Achsen-Auflösung von 1  $\mu$ m aufgenommen. Das Volumen wurde mit dem mitgelieferten

Softwarepaket nach Basislinienkorrektur bestimmt. Es wurden alle Volumina unterhalb einer händisch festzulegenden Schwelle in x- und y-Richtung vom Tiefpunkt bis zur Schwelle bestimmt. Hierbei konnten Volumina auf einem Pulverpressling mit glatter Oberfläche (Rauigkeit  $R_a = 2,76 \mu\text{m}$ ) mit einer Genauigkeit von  $\pm 5,37 \%$  gemessen werden. Aufgrund der geringen Abtragtiefe der LA-ICP-MS im Mikrometerbereich ist eine verlässliche Messung bei raueren Proben wie trocken gesägtem Zementstein (Rauigkeit  $R_a = 9,50 \mu\text{m}$ ) nur noch mit deutlich höherer Messunsicherheit von  $\pm 30 \%$  möglich. Ebenso können sehr tiefe/schmale Ablationskrater kaum volumetrisch erfasst werden, da ab einem gewissen Tiefe/Breite-Verhältnis des Kraters der Messstrahl des Mikroskops nicht mehr am Boden des Kraters fokussiert werden kann.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Charakterisierung der Probekörper vor der Untersuchung mit LA-ICP-MS

Abbildung 26 zeigt grafisch die in dieser Arbeit untersuchten Proben und die Analytik auf, die an diesen Proben durchgeführt wurden.

<b>Untersuchte Proben</b>				
<i>Jeweils nur ausgewählte Parameter im Zementstein/Mörtel variiert</i>				
<p><b>Grundlegende Untersuchungen (Signalentstehung und Matriceinfluss)</b></p> <p>NIST SRM 612 Glas Glasobjektträger ZSquerschnitt w/z 0,40</p> <p><i>Setupparameter wie Dwell-Time, Schussfrequenz, Isotopenanzahl, Spotgröße oder Fluenz variiert</i></p>	<p><b>Grundlegende Untersuchungen (Zementsteinparameter)</b></p> <p>ZSquerschnitte und -pulverpresslinge</p> <p><i>w/z-Wert 0,25-0,50 20 M.-% Zusatzstoff (MK,KSM,QM) Feuchte Einzel- und Zweiphasenpresslinge Vickershärte</i></p>	<p><b>Kalibrationsuntersuchungen</b></p> <p>NIST SRM 612 Glas, ZSquerschnitte und -pulverpresslinge</p> <p><i>w/z-Wert 0,30/0,40 20 M.-% MK</i></p>	<p><b>Überprüfung Präzision und Richtigkeit</b></p> <p>CEM I (VDZ 100) CEM II (VDZ 200) CEM III (VDZ 300) -pulverpresslinge und Querschnitte</p> <p><i>w/z-Wert 0,40 105 °C getrocknet* vollständig homogenisiert</i></p>	<p><b>Ortsauflösung und Mörtelanalytik</b></p> <p>ZSquerschnitte und -pulverpresslinge</p> <p><i>w/z-Wert 0,40 20 M.-% Zusatzstoffe (MK,KSM,QM) Gesteinskörnung (calcitisch, silicatisch, dolomitisch)</i></p>
<p>Zementsteinachbehandlung: Bis 1d 20°C/98% rel. Feuchte, dann unter Wasser bis 56d, Trocknung bei 105°C zur Massenkonstanz, Analytik: Chemische und mineralogische Analyse, Bestimmung Wassergehalt, (teilweise: Dichte, Normsteife, KGV, Porosität)</p>				

Abbildung 26: Überblick über die in dieser Arbeit untersuchten Proben

Vor der Oberflächenuntersuchung mit LA-ICP-MS wurden die Bulk-Zusammensetzungen der in dieser Arbeit verwendeten Materialien chemisch, mineralogisch und physikalisch bestimmt. Im Folgenden werden die Normsteife, die chemische und mineralogische Zusammensetzung sowie die Porositäten der Proben diskutiert. Die Korngrößenverteilung (KGV) wurde bereits von Silva in [196] ebenfalls als Einflussgröße auf die Signalbildung bei der Ablation von Pulverpresslingen diskutiert. Abbildung-A 1 gibt zwar eine KGV von ZS 0,40 an, jedoch wird in dieser Arbeit die KGV nur am Rande diskutiert, da der Fokus mehr auf der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung des Zementsteins (egal ob als Querschnitt oder Pulverpressling) liegt.

### 5.1.1 Mineralogische Zusammensetzung der hydratisierten Proben

In Tabelle 15 sind die quantitativen Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse der in dieser Arbeit wichtigsten untersuchten Proben nach 56 d Lagerung im PE-Beutel dargestellt. Die Ergebnisse werden aufgrund der Genauigkeit der Methode nur ohne Nachkommastelle angegeben [2].

Tabelle 15: Mineralogische Zusammensetzung der Zementsteine nach 56 d in M.-% (XRD-Rietveld); 0 steht hierbei für nicht nachweisbar; <1 für nachweisbar, aber nicht quantifizierbar

Name	Phasenanteil [M.-%]									
	Amorpher Anteil	Quarz	Calcit	Port-Landit	Ettringit	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	Mono-carbonat
CEM 0,25	44	1	<1	11	6	16	15	1	5	0
CEM 0,30	44	0	<1	15	8	12	12	2	5	0
CEM 0,40	45	1	<1	16	7	11	13	1	5	0
QM 0,30	48	12	<1	10	5	10	11	2	3	0
QM 0,40	50	12	<1	13	4	6	11	1	2	0
MK 0,40	59	0	<1	6	8	10	13	2	3	0
MK 0,50	64	0	<1	6	6	8	12	3	2	0
KSM 0,30	32	0	20	9	6	12	10	1	3	7
KSM 0,40	33	0	21	13	7	5	9	1	2	10

### 5.1.2 Chemische Zusammensetzungen

In Tabelle 16 sind die chemischen Zusammensetzungen sowie der Glühverlust ausgewählter Probekörper aufgelistet. Bei der Hydratation ergeben sich bis auf den Verdünnungseffekt durch das Zugabewasser keine Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung im Vergleich zur Zusammensetzung der bereits in Tabelle 5 aufgelisteten chemischen Zusammensetzung der Ausgangsstoffe.

Tabelle 16: Chemische Zusammensetzungen der wichtigsten untersuchten Probekörper in M.-% nach 56 d Hydratation

Elementoxid	ZS 0,40	ZS MK 0,40	ZS KSM 0,40	ZS QM 0,40	ObjT	NIST 612*
<b>GV</b>	18,8	19,5	22,4	15,4	0,08	<0,01
<b>CO<sub>2</sub></b>	1,40	3,04	10,3	2,75	n. b.	<0,01
<b>CaO</b>	55,0	40,4	52,3	42,0	6,71	12,0
<b>SiO<sub>2</sub></b>	17,8	22,0	14,3	30,7	71,4	72,0
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4,56	10,9	3,86	3,76	0,04	2,00
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,43	2,06	2,19	2,20	0,09	<0,01
<b>MgO</b>	1,79	1,21	1,38	1,32	0,03	<0,01
<b>SO<sub>3</sub></b>	3,13	2,39	2,51	2,42	0,33	<0,01
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,55	0,28	0,10	0,09	7,35	<0,01
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,09	0,14	0,11	0,11	7,69	14,0
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,32	0,30	0,30	0,29	0,01	<0,01
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,25	0,43	0,20	0,21	0,41	<0,01
<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,01	0,02	0,02	0,01	<0,01	<0,01
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	<0,01
<b>MnO<sub>2</sub></b>	0,04	0,04	0,04	0,04	<0,01	<0,01
<b>ZnO</b>	0,04	0,05	0,04	0,04	3,94	<0,01
<b>SrO</b>	0,08	0,06	0,07	0,06	0,03	<0,01
<b>BaO</b>	0,01	0,01	0,01	0,01	2,05	<0,01
<b>Cl</b>	0,05	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	<0,01

\*Werte für NIST 612 aus Zertifikat entnommen. Alle Spurenelemente liegen mit einer Konzentration von 50 µg/g vor (Spurenelementgehalt nicht als Oxid gerechnet)

### 5.1.3 Porositäten

Die Gesamtporosität und die detaillierte Verteilung der Porengrößen relevanter Proben mit verschiedenen w/z-Verhältnissen sind in Tabelle 17 dargestellt. Sowohl die Gesamtporosität als auch die Anzahl der Kapillarporen nimmt bei höheren w/z-Verhältnissen zu, was in guter Übereinstimmung mit der Literatur steht [197]. Ausnahmen bilden die beiden Zementsteinproben mit den in dieser Arbeit niedrigsten w/z-Werten von 0,25 und 0,30. Hierbei ist der erhöhte Anteil an Luftporen auf eine unvollständige Verdichtung zurückzuführen, welche wiederum auf die hohe Steifigkeit des Zementleims zurückzuführen ist (siehe 5.1.1). Für LA-ICP-MS-Analysen an Querschnitten der Zementsteine konnten, durch das manuelle

Positionieren der Ablationslinien unter digitaler Vergrößerung, die Luftporen aber zum Großteil von der Analyse ausgeschlossen werden.

Tabelle 17: Gesamtporosität und detaillierte Verteilung der Porengrößen ausgesuchter Proben, abgeleitet aus Porengrößenfraktionen der Quecksilberdruckporosimetrie

Probenart	w/z-Wert	Gesamtporosität [Vol.-% des ZS]	Anteil Luftporen [%]	Anteil Kapillarporen [%]	Anteil Gelporen [%]
ZS	0,25	15,04	19,03	11,88	69,09
ZS	0,30	14,06	14,60	7,50	77,90
ZS	0,35	15,93	7,11	10,88	82,01
ZS	0,40	19,36	7,67	40,87	51,46
ZS	0,45	25,25	7,93	40,93	51,58
ZS	0,50	23,70	11,31	36,07	52,62
ZS550°C	0,40	26,23	7,81	63,73	28,46
pZS	0,40	14,68	14,59	70,55	14,86
pZS550°C	0,40	28,79	5,91	70,06	24,03
pZ	-	28,37	7,37	91,68	0,96

#### 5.1.4 Salzanreicherung an Zementsteinquerschnittsflächen

Wird ein frisch gesägter Probekörper, beispielsweise ein Bohrkern, untersucht, findet an dessen Oberfläche ein Trocknungsprozess statt. Wasser, das zur Kühlung des Sägeblatts verwendet wird (nass Sägen) oder einfach nur Porenwasser, das nun in Kontakt mit der Luft steht (trocken Sägen, Brechen), verdampft an der Schnittstelle. Infolge dieses Trocknungsprozesses gelangen in der Porenlösung gelöste Salze (v. a. Kalium und Natrium [198]) durch Huckepack-Transport an die Oberfläche und lagern sich dort ab [199]. Um bestimmen zu können, wie dick diese beeinflusste Zone an der Oberfläche des Probekörpers ist, wurde eine tiefengestaffelte Elementanalyse mit LA-ICP-MS auf ZS 0,40 durchgeführt. Dabei wurden wiederholt Schichten (insgesamt 15) mit einer Dicke von ca. 3–5  $\mu\text{m}$  abgetragen und analysiert. Hierbei wurden Elementverhältnisse eines Strukturelements des Zementsteins (Calcium, Silicium, Aluminium), welches normalerweise in geringer Konzentration (in Bezug auf die Gesamtkonzentration in der Probe) im Porenwasser gelöst ist, aber im Zementstein ausreichend vorkommt, und eines Porenwasserelements gebildet und über die Tiefe aufgetragen [200].

Exemplarisch werden die Ergebnisse an trocken gesägten Prismenquerschnitten in Abbildung 27 gezeigt. Das normierte Elementverhältnis von Natrium zu Silicium (x-Achse) zeigt eine Anreicherung auf der Oberfläche/Querschnittsfläche. Diese verläuft ungefähr bis zu einer Tiefe von 25  $\mu\text{m}$  und pendelt sich dann auf einem Gleichgewichtswert ein, auf den auch normiert wurde. Bei einem niedrigeren w/z-Wert (0,25) fällt die Salzanreicherung stärker aus, fällt aber auch schneller wieder auf den Gleichgewichtswert ab. Dies wurde auf die geringere Gesamtporosität bei niedrigerem w/z-Wert zurückgeführt. Durch die weniger poröse Matrix kann das Porenwasser, in dem die Salze gelöst sind, schlechter an die Oberfläche transportiert werden. Es ist davon auszugehen, dass der ermittelte Gleichgewichtswert in ca. 30  $\mu\text{m}$  Tiefe auch die Elementverteilung im Bulk-Zementstein darstellt. Die hohen Fehlerbalken deuten darauf hin, dass die Natriumanreicherung nicht homogen auf der Querschnittsfläche verteilt ist. Allerdings tragen auch Geräteschwankungen zur Messunsicherheit bei, was detailliert in späteren Kapiteln (5.3.2 und 5.3.3) diskutiert wird.

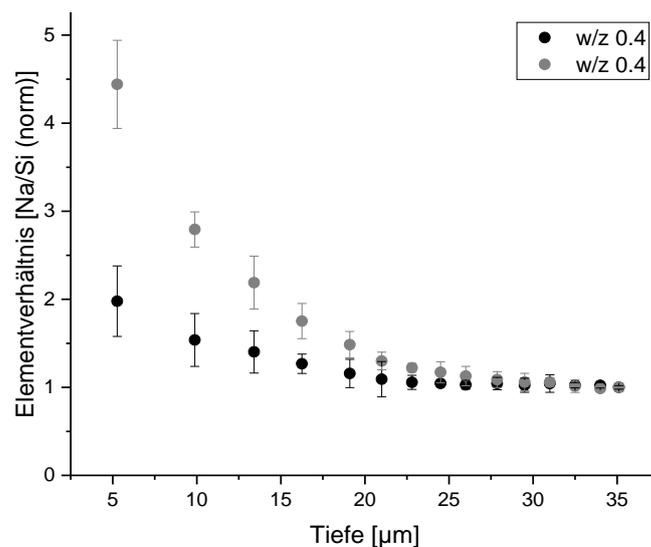


Abbildung 27: Elementverhältnis von Na/Si an trocken gesägten Prismenquerschnitten über die Tiefe

Bei gefriergetrockneten und anschließend gebrochenen oder gepressten Proben wurden keinerlei Anreicherungen auf der Bruchfläche/Oberfläche ermittelt [200]. Dies bestätigt den wasserabhängigen Transportmechanismus der Salzanreicherung bzw. dass dies durch die Entfernung des Wassers durch Sublimation verhindert werden kann [201].

Für eine unverfälschte Ermittlung von Elementprofilen ist es zunächst nötig, im Vorfeld die beeinflusste Schicht, die ca. 30 µm dick ist, zu entfernen. Dennoch ist eine repräsentative Ablation mit kleinen Spots, wie sie für die orts aufgelöste Analytik verwendet wird, in einem 30 µm tiefem Krater nicht immer ideal, was bereits Mank und Manson in [123] sowie Fricker et al. in [202] zeigten und in Kapitel 5.3.1 nochmals aufgegriffen wird. Daher wird in dieser Arbeit stets eine Präablation durchgeführt, aber nicht bis zu einer Tiefe von 30 µm, sondern zwischen 5 und 10 µm. Damit werden wohl die größten Anreicherungen abgetragen, jedoch bleibt die genaue Analyse von Na und K kritisch, wie aus der Literatur bekannt ist [173]. Bei den Alkalimetallen sind auch die zu erreichenden Sollwerte im Bulk-Zementstein nach Bestimmung mittels LIMB-Schmelzaufschluss und ICP-OES im Labor der TU München stets kritisch zu prüfen (siehe Kapitel 5.4.3 und Tabelle-A 4).

## 5.2 Einordnung der verwendeten Gerätekombination an der TU München in einen Gesamtkontext zu anderen Gerätekombinationen

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Gerätekombination handelt es sich um einen Nd:YAG-Laser der Wellenlänge 213 nm, welcher mit einem sequenziell arbeitenden (Single)-Quadrupol-Massenspektrometer mit Quadrupolreaktionszelle gekoppelt ist. Da bei der LA-ICP-MS jeder Laser mit jedem ICP-Massenspektrometer gekoppelt werden kann, sind beide Geräte separat zu betrachten.

Der verwendete 213 nm ns-Laser stellt einen guten Kompromiss zwischen geringer aber vorhandener Fraktionierung (siehe Kapitel 5.3.5 bis 5.3.7) und großer Robustheit bei vergleichsweise geringen Kosten (Anschaffung und Wartung) dar. Eine Fraktionierung kann bei ns-Lasern nie ganz verhindert werden, wobei sie von 266 nm zu 213 nm bereits deutlich abnimmt. Bei einem 193 nm ns-Laser ist die Fraktionierung zwar weiter reduziert, jedoch ist das verwendete Lasermedium kein Feststoff mehr, sondern ein Gas, was Preis und Wartungsaufwand erhöht. Dieser ist auch bei fs-Lasern deutlich höher, jedoch ist die Fraktionierung durch den anderen Wechselwirkungsmechanismus mit Materie stark reduziert. So bieten fs-Laser außerdem höhere Schussfrequenzen, was den Zeitaufwand gerade großer Elementmappings deutlich reduziert. Die maximale Schussfrequenz des in dieser Arbeit genutzten Lasers beträgt 20 Hz.

Das verwendete ICP-MS Massenspektrometer ist durch die sequenzielle Arbeitsweise faktisch nicht in der Lage, Einzelschüsse aufzunehmen, wenn mehrere Elemente detektiert werden sollen. Hierzu wäre ein simultan arbeitendes Massenspektrometer (beispielsweise ToF-MS) notwendig. Die simultane Aufnahme aller Elemente wäre ein weiterer Vorteil eines ToF-MS-Geräts. Die Massentrennung in lediglich einem Quadrupol erlaubt ebenfalls nur schwer die Analyse genauer Isotopenverhältnisse, da die Interferenzen aufgrund der geringen Auflösung ( $R = 300$ ) am Detektor nicht vom Analyt getrennt werden können. *Triple-Quad*- oder *Multikollektor*-Geräte erlauben dies, sind aber deutlich teurer.

Bei der vorhandenen Gerätekombination bleibt zu überprüfen, ob Einzelschuss-/Einzelpeakauswertungen bei Detektion der zahlreichen nachzuweisenden Elemente mit hoher Ortsauflösung und ohne *Image Blurring* etc. machbar und sinnvoll sind. Eine alternative Möglichkeit ist die Detektion bei einem möglichst konstanten Massenstrom bei maximaler Schussfrequenz von 20 Hz, wie es in der Literatur bisher für solche Gerätekombinationen üblich ist [6, 68].

### 5.3 Grundlegende Untersuchungen

Die grundlegenden Untersuchungen zur LA-ICP-MS-Analyse an festen Proben orientieren sich im Aufbau an der Übersichtsgrafik der Einflussgrößen der LA-ICP-MS aus dem Kapitel 2.3.5 *Schlussfolgerungen LA-ICP-MS* mit den drei Hauptbereichen *Probe*, *LA* und *ICP-MS* sowie den jeweiligen Schnittmengen der Hauptbereiche *Wechselwirkung (WW) Laser-Zementstein* und *Wechselwirkung Partikel-Plasma* als eigene Kapitel (siehe Abbildung 21). Da die Schnittmenge *Probensignal* mit ihren Einflussgrößen *Interferenzen* und *RSD* bei der LA-ICP-MS stets Einfluss hat, wurde diese nicht separat, sondern aufgeteilt in den anderen Kapiteln betrachtet. So finden sich beide Einflussgrößen auch schon im Hauptbereich *ICP-MS* wieder.

Im Folgenden sollen die Auswahl der wichtigsten Messeinstellungen/Einflussparameter und deren Wirkung auf den Ablationsprozess und/oder das Signal evaluiert werden. Da für eine Messung alle drei Bereiche eingestellt sein müssen, kommt es stets zu einer Vielzahl an Abhängigkeiten der Messeinstellungen/Einflussparameter untereinander, was teilweise zu Doppelnennungen führt. So treten Interferenzen und Einflüsse auf das Signal-Rausch-Verhältnis an mehreren Stellen auf und sind durch mehrere Messeinstellungen beeinflussbar.

Unter Vernachlässigung des Einflusses der heterogenen Mikrostruktur des Zementsteins wird nach Möglichkeit die homogene Modellmatrix Glas für grundlegende Untersuchungen verwendet, da sich diese unter den Umwelt- und Ablationseinflüssen chemisch und mineralogisch nicht ändert und eine homogene Mikrostruktur aufweist. Im Anschluss sollen ausgewählte Versuche auf dem chemisch heterogen zusammengesetzten Zementstein ergänzt und Unterschiede der beiden Systeme herausgearbeitet werden. Darüber hinaus sollen die Schnittmengen aller Bereiche nochmals separat betrachtet werden, bevor im Folgekapitel *Kalibrationsversuche* das gemessene Signal weiterverarbeitet wird.

#### 5.3.1 Oberflächenpräparation durch Präablation mit der LA

Um die Oberfläche/Querschnittsfläche von angereicherten Salzen und anderen Präparationseffekten zu reinigen, wurde vor jeder Messung eine Präablation mit der größtmöglichen wählbaren Spotgröße (hier 110  $\mu\text{m}$ ) durchgeführt. Diese Möglichkeit der mehrmaligen Ablation an einem Ort auf der Probe, welche auch zur Gewinnung von Elementverteilungen in z-Richtung dient [139], hebt die LA-ICP-MS von vergleichbaren Analysemethoden wie  $\mu$ -RFA oder REM-EDX ab. Für quantitative Untersuchungen, bei denen auch die Verteilung der löslichen Alkalien eine Rolle spielt, werden Proben bei REM-EDX und  $\mu$ -RFA allerdings stets in Form von wasserfrei polierten Dünnschliffen untersucht (bspw. [52, 61, 188]), um so eine Anreicherung der Alkalien an der zu analysierenden Oberfläche zu vermeiden. Diese Probenpräparation ist deutlich aufwendiger, weshalb in dieser Arbeit die Präablation als alternative Präparationsmethode zur Befreiung der Analysefläche von Artefakten kritisch überprüft werden soll. Am Ende muss aber sichergestellt sein, dass der Zustand der Analysefläche nach der Präablation eine vergleichbare Qualität hat, wie z. B. bei einem wasserfrei

polierten Dünnschliff. Hierbei muss auch auf die mögliche Problematik der Fraktionierung während der Präablation geachtet werden.

Um das standardmäßig genutzte Präablationssetup zu visualisieren, wurden REM und konfokalmikroskopische Aufnahmen der Präablation, Ablation und Ablation kombiniert mit Präablation gemacht. Aufgrund der hohen Inhomogenitäten auf ZS wurde für dieses Experiment mit Cellulosenitrat ein sehr homogener und glatter Kunststoff gewählt. Hier wurde bei einer Linie nur das Präablationssetup (Spotgröße: runder Spot, Durchmesser 110  $\mu\text{m}$ ) ausgeführt und dann eine Linie nach dem Ablationssetup (Spotgröße: quadratischer Spot mit 40  $\mu\text{m}$  Kantenlänge) ablatiert. Zuletzt wurden beide Setups zum Standardablationssetup zusammengefasst und eine Linie hiermit gelasert (siehe Abbildung 28).

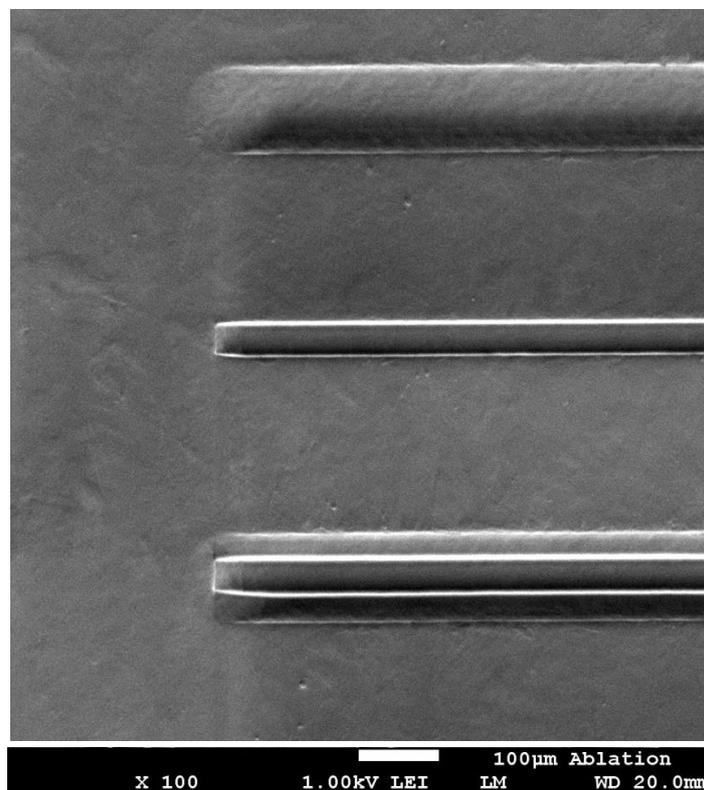


Abbildung 28: Ablationslinien auf Cellulosenitrat; oben: Präablationssetup (110  $\mu\text{m}$  Spotdurchmesser [runder Spot], 70  $\mu\text{m/s}$ ); Mitte: Ablationssetup (40  $\mu\text{m}$  Spotkantenlänge [quadratischer Spot], 30  $\mu\text{m/s}$ ); unten: Kombination beider Setups zum Standardablationssetup

Bei Detailaufnahmen mittels REM (siehe Abbildung 29) ist der Abstand der einzelnen runden Spots der Präablation von 3,50  $\mu\text{m}$  zu erkennen, welcher sich, wie in Tabelle 11 aufgelistet, aus der gewählten Vorschubgeschwindigkeit ergibt. Des Weiteren zeigt Abbildung 29 (unten), wie zu Beginn der Ablation der Laserstrahl mit jedem neuen Schuss terrassenförmig immer tiefer in das Material eindringt, bis sich eine konstante Tiefe von ca. 40  $\mu\text{m}$  einstellt. Hieraus resultiert ein Abtrag pro Schuss von ca. 1  $\mu\text{m}$  auf dem gewählten Cellulosenitrat. Beim Lasern mit dem Standardablationssetup aus Präablation und Ablation liegt die Ablationslinie in einer präablatierten Linie sichtbar unterhalb der Oberfläche des nicht-ablatierten Bereichs.

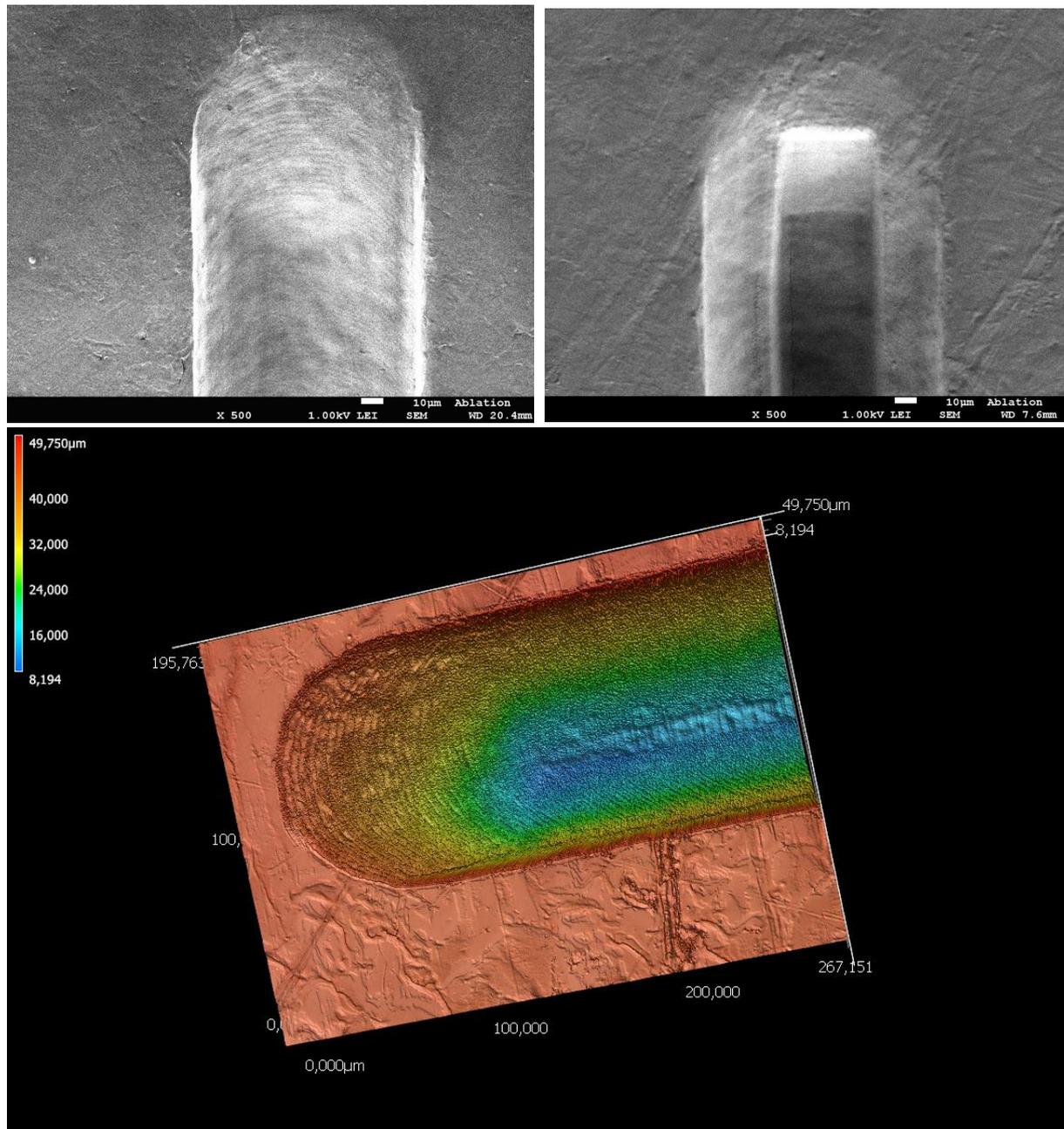


Abbildung 29: Aufnahmen einer Ablationslinie auf Cellulosenitrat; oben links: REM-Aufnahme des Beginns einer Präablationslinie; oben rechts: REM-Aufnahme des Beginns einer Präablationslinie mit darauffolgender Ablation; unten: konfokalmikroskopische Aufnahme des Beginns einer Präablationslinie mit tiefengestaffelter Einfärbung

### 5.3.2 Auswirkungen der Messeinstellungen der LA-Einheit auf das Signal

In diesem Kapitel sollen alle Messeinstellungen der LA-Einheit und deren Einfluss auf das gemessene MS-Signal erläutert werden. Eine in der Literatur intensiv diskutierte Messeinstellung mit signifikanten Auswirkungen auf das gemessene MS-Signal ist die Laserenergie. Diese Größe mit nichtlinearem Verlauf (bei Erhöhung der Laserenergie steigt das gemessene MS-Signal nicht linear an, siehe Kapitel 2.3.4.5) spielt im Hinblick auf die Fraktionierung eine entscheidende Rolle und wird daher in Kapitel 2.3.4.5 ausführlich diskutiert.

### 5.3.2.1 Schussfrequenz

An der verwendeten Laserablationseinheit ist eine Schussfrequenz zwischen 1 und 20 Hz einstellbar. Um Effekte auf die Signalbildung detailliert darzustellen, wurde in diesem Unterkapitel nur das Isotop  $^{29}\text{Si}$  mit einer *Dwell-Time* von 5 ms bei der Ablation mit  $\sim 5 \text{ J/cm}^2$  auf einem Glasobjektträger mit einem  $100 \mu\text{m}$  großen, runden Spot wiederkehrend aufgezeichnet. In Abbildung 31 ist das gemessene Signal über die Zeit in ms dargestellt. Bei einer Schussfrequenz von 1 Hz ergibt sich ein Signal, welches etwa 200 ms nach dem Auftreffen des ns-Laserpulses auf das Probenmaterial schnell ansteigt. Die Zeit zwischen dem Auftreffen des ns-Laserpulses auf dem Probenmaterial und der ersten Signaldetektion am MS wird Totzeit genannt und hängt unter anderem von den Ausmaßen (Länge und Durchmesser) des verwendeten Verbindungsstücks (meist Polytetrafluoroethylen-Schlauch) zwischen Ablationskammer und ICP und dem Gasfluss (siehe Kapitel 5.2.1 *Gasfluss*) ab. Nach einem Signalmaximum nimmt dieses logarithmisch ab. Nach ca. 300 ms ist das Signal bei der hier verwendeten Gerätekombination wieder im Bereich des Rauschens, wobei die Halbwertsbreite des Peaks nach ca. 200 ms erreicht ist. Diese Zeit wird als Auswaschzeit (*Wash-Out-Time*) bezeichnet. Schematisch sind die zeitlichen Abläufe mit Laserstrahl, Partikelerzeugung, Transport zum ICP und Signalerzeugung schematisch in Abbildung 30 gezeigt. Bei einer Schussfrequenz von 4 Hz nimmt die Signalintensität nicht mehr bis in den Bereich des Rauschens ab, es kommt zu einer Überlappung der Peaks. Das nächste Aerosolpaket wird erzeugt, bevor das vorherige Aerosolpaket vollständig aus der Ablationskammer ausgewaschen ist, sodass sich die Signale zu überlappen beginnen. Der Prozess des Überlappens von Signalen kann ebenfalls schematisch aus Abbildung 30 entnommen werden.

#### Zeitablauf LA-ICP-MS

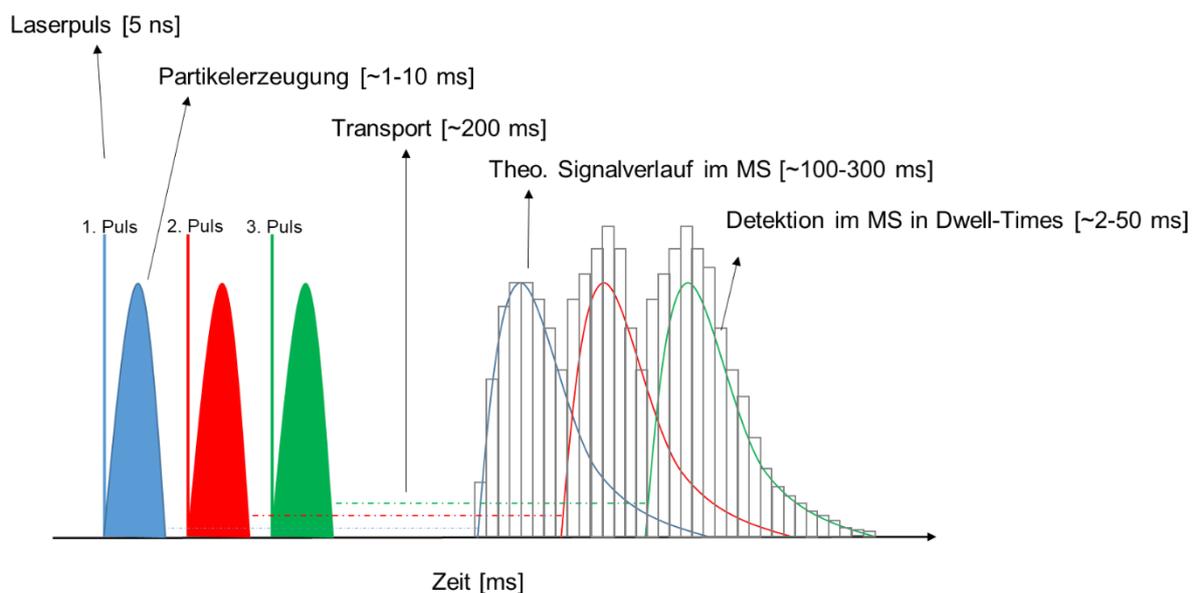


Abbildung 30: Schematische Darstellung der zeitlichen Abläufe bei der LA-ICP-MS

Bei steigender Schussfrequenz werden Aerosolpakete immer häufiger erzeugt und es kommt zu einer deutlichen Signalerhöhung. Bei der hier maximalen Schussfrequenz von 20 Hz nimmt das Signal nicht mehr erkennbar ab, schwankt aber dennoch signifikant. Ursachen dieser Schwankungen sind nach Perdian [149] u. a. die unterschiedlichen Partikelgrößen des mittels *ns*-Laser erzeugten Aerosols und sind in Kapitel 2.3.4.9 *Signalschwankungen* detailliert erläutert. Die Signalverläufe bei 20 Hz ähneln hierbei sehr stark jenen in Abbildung 31. Dennoch ist zu diskutieren, ob von einem konstanten Massenstrom auszugehen ist.

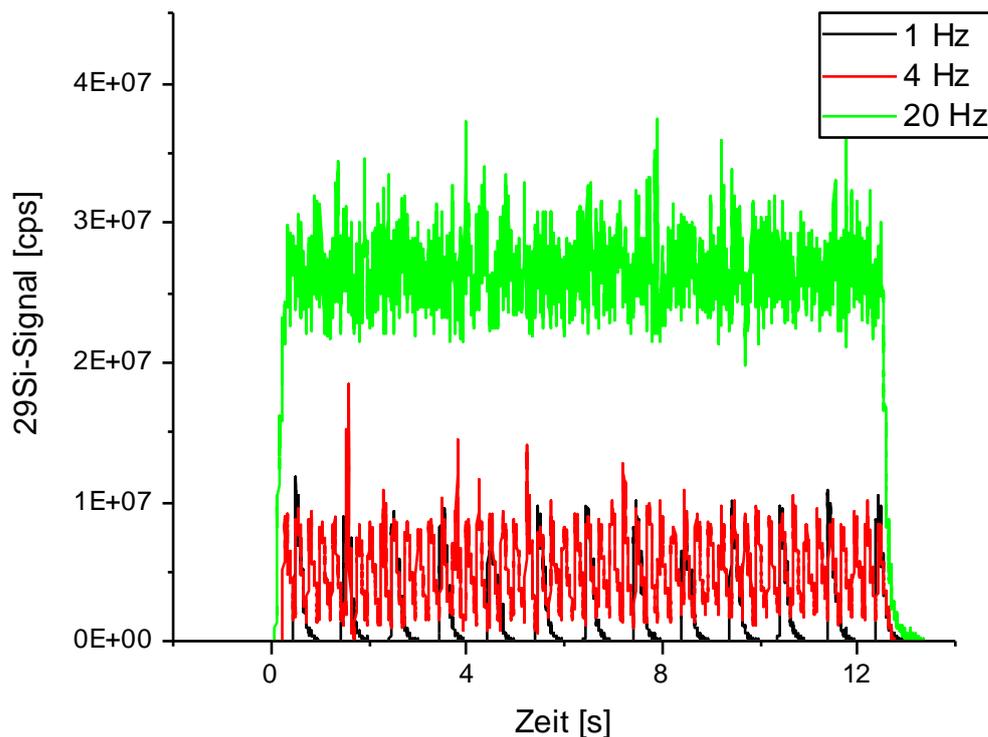


Abbildung 31:  $^{29}\text{Si}$ -Signal bei 5 ms *Dwell-Time* bei verschiedenen Schussfrequenzen auf einem Glasobjektträger

Das durchschnittliche Nettosignal in cps über die gemessene Zeit von 13 s ist in Tabelle 18 gezeigt. Hierbei fällt die nichtlineare Entwicklung des Signals bei höheren Schussfrequenzen auf. Werden die Signale zu Vergleichszwecken durch die Schussfrequenz dividiert (Tabelle 18 Zeile 3) oder deren theoretisches Signal bei 20 Hz bei linearem Verlauf errechnet (Tabelle 18 Zeile 4), fallen die Abweichungen auf. So steigt zwar das Signal mit höherer Schussfrequenz und folglich mehr erzeugten Aerosolpartikeln, jedoch nicht linear. Grund hierfür ist höchstwahrscheinlich der schon von Pisonero [127] beschriebene Effekt der geringeren Signalausbeute bei höherem Massenstrom ins Plasma. Hierbei sinkt u. a. die Plasmatemperatur und es können nicht mehr alle Partikel gleich prozessiert werden. Es bleibt allerdings zu prüfen, ob dieser Effekt auch bei kleineren Spotdurchmessern und damit weniger eingebrachter Masse ebenso ausgeprägt ist.

Tabelle 18: Nettosignale und theoretisch errechnete Signale bei verschiedenen Schussfrequenzen nach Ablation auf Glasobjektträger bei 100 µm Spotdurchmesser

Schussfrequenz [Hz]	1	2	4	5	10	20
Nettosignal [Mio. cps]	1,57	3,03	5,49	6,90	13,3	24,7
Theoretisches Signal bei 1 Hz (lineares Verhalten) [Mio. cps]	1,57	1,52	1,37	1,38	1,33	1,24
Theoretisches Signal bei 20 Hz (lineares Verhalten) [Mio. cps]	31,4	30,3	27,4	27,6	26,7	24,7

Abbildung 32 stellt die Peaks bei einer Schussfrequenz von 1 Hz bei einer *Dwell-Time* von 5 ms dar. Die Auswertung der 12 betrachteten Peakintegrale ergibt, dass diese um einen Mittelwert von 34.500 counts schwanken. Die Standardabweichung beträgt 4.100 counts und somit ca. 11,97 %. Folglich sind die Ablation und die Signalgewinnung von Schuss zu Schuss unterschiedlich. Gründe hierfür können Schwankungen in der emittierten Laserfluenz, Schwankungen der Transporteffizienz oder des Plasmas sein. Folglich ist die beobachtete Schwankung bei 20 Hz die Summe aus den Schwankungen der einzelnen Schüsse und dem inkonstanten Massenstrom. Weiterführende Untersuchungen zu den Signalschwankungen werden in Kapitel 5.3.3 durchgeführt.

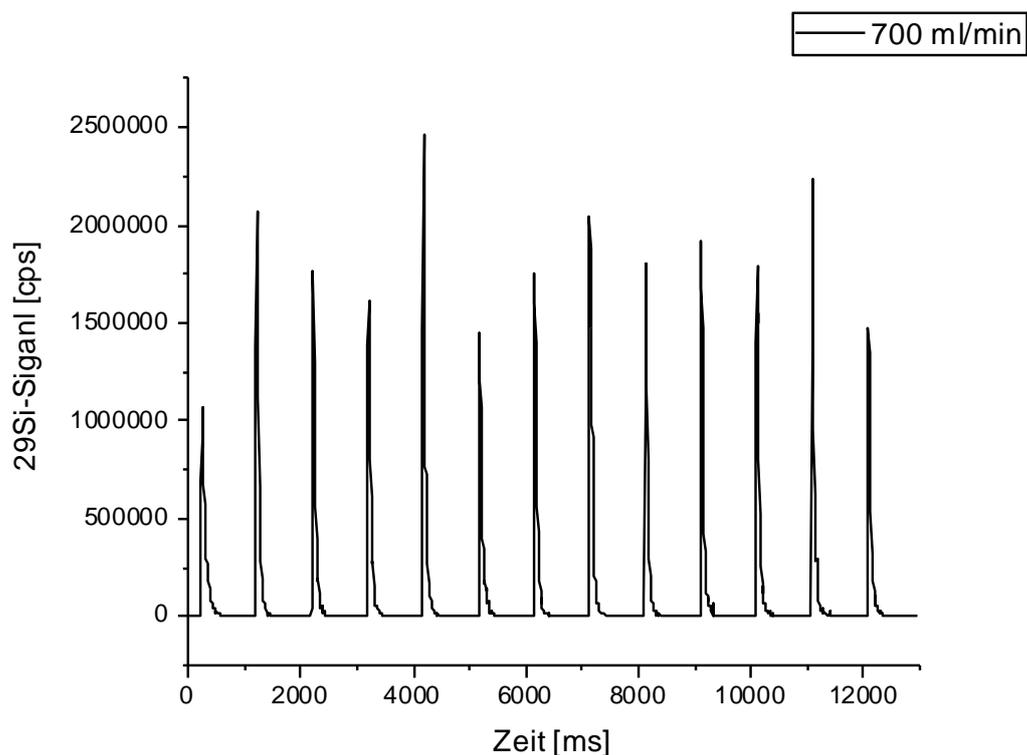


Abbildung 32:  $^{29}\text{Si}$ -Signal über die Zeit nach Ablation auf einem Glasobjektträger mit 1 Hz und ausschließlicher  $^{29}\text{Si}$ -Detektion mit einer *Dwell-Time* von 5 ms

### 5.3.2.2 Spotgröße

Die Spotgröße des Lasers wird mechanisch durch das sogenannte *Aperture Wheel* festgelegt. Dieses elektronisch gesteuerte, drehbare Rad besteht aus einer Speziallegierung mit darin eingefrästen Aussparungen verschiedener Größen und Formen, welche den Laserspot nach anschließender Spiegelung und Fokussierung definieren. Hierbei können runde Spots von 3 bis 110  $\mu\text{m}$  eingestellt werden. Das *Aperture Wheel* lässt nur die eingestellte Spotgröße durch definierte Aussparungen, sodass der Laserstrahl rein mechanisch verkleinert wird. Die anschließende Spiegelung und Fokussierung bleiben gleich. Zur Erzeugung eckiger Spots wird am *Aperture Wheel* eine Größe von 110  $\mu\text{m}$  eingestellt. Hinter dem *Aperture Wheel* werden bewegliche Platten so verschoben, dass der Strahl nur noch durch eine einstellbare rechteckige Öffnung passieren kann, wodurch der eckige Spot definiert wird. Wie in Kapitel 4.3.1 beschrieben, ist nur die Laserenergie in % der Gesamtenergie des Lasers einstellbar und nicht die Fluenz selbst, wobei diese vor dem Auftreffen des Laserstrahls auf die Probe gemessen und angezeigt wird.

Der Laserstrahl ist vor dem *Aperture Wheel* allerdings nicht überall gleich intensiv. In der Mitte ist dieser energiereicher als an den Seiten der runden Form [77]. In Abbildung 33 links ist die durchschnittliche Fluenz des Spots gegen die Spotgröße aufgetragen. Generell zeigt die Fluenz bei allen untersuchten Spotgrößen einen Fehler größer 1 %. Nach DIN ISO 22309 ist für die quantitative Analyse mittels energiedispersiver Spektroskopie (EDS) eine Schwankung der Strahlenergie von maximal 1 % zulässig. Dies zeigt, dass die LA-ICP-MS bei Anwendung gültiger Normen für vergleichbare Analyseverfahren nicht normgerecht wäre. Beim Spot von 3  $\mu\text{m}$  resultiert der unverhältnismäßig große Fehler aus Einstellungsfehlern des *Aperture Wheels*, weshalb in dieser Arbeit nicht mit dieser Spotgröße gearbeitet wurde. Bis auf kleine Spots bis 20  $\mu\text{m}$  Spotgröße nimmt die durchschnittliche Fluenz mit steigender Spotgröße ab. Deutlicher wird der Effekt der geringeren durchschnittlichen Fluenz mit zunehmender Spotgröße, wenn das gemessene Signal gegen die Spotgröße aufgetragen wird (siehe Abbildung 33 rechts). Hierbei nimmt das Signal pro Flächeneinheit bezogen auf die eingestellte Spotgröße um mehr als die Hälfte ab, wenn die Spotgröße beispielsweise von 10 auf 80  $\mu\text{m}$  vergrößert wird. Der Abfall der Messwerte ist hier stärker ausgeprägt als beim Vergleich der Spotgröße mit der Fluenz (linkes Diagramm in Abbildung 33), da der Abfall durch die in Kapitel 5.3.3.1 beschriebene hohe Partikelbeladung des Plasmas und die daraus resultierende geringe Signalausbeute verstärkt wird. Folglich sollten Messwerte nur bei gleicher Spotgröße verglichen und die Spotgröße während einer Messreihe stets konstant gehalten werden.

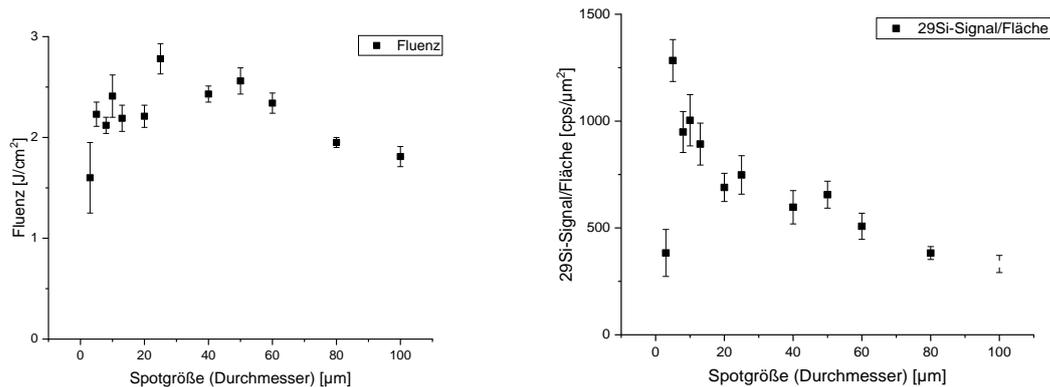


Abbildung 33: Gemessene Laserfluenz (links) und  $^{29}\text{Si}$ -Signal eines Objektträgers pro ablatierter Fläche bei ausgewählten einstellbaren Spotgrößen von 3 bis 100  $\mu\text{m}$  Durchmesser bei 20 Hz und 4 % Laserenergie

Die Spotgröße hat einen wesentlichen Einfluss auf das detektierte Signal. Je größer der Spot, desto größer die ablatierte Fläche und somit auch der Massenabtrag und das gemessene Signal. Folglich hebt sich das Signal stärker vom konstanten Blindwert aus der polyatomaren Interferenz ab und die NWG sinkt, wie bereits Hattendorf [67] und Jackson [164] für die LA-ICP-MS und Miller auch für LIBS berichteten [179]. Da für eine genaue Betrachtung des Einflusses der Spotgröße auf die NWG und das Messsignal jedoch auch die Interferenzen relevant sind, soll dies erst nach der Vorstellung der Interferenzen in Kapitel 5.3.3 betrachtet werden.

### 5.3.2.3 Vorschubgeschwindigkeit

Als Vorschubgeschwindigkeit wird diejenige Geschwindigkeit bezeichnet, mit der sich der verschiebbare Probentisch unter der Laseroptik bewegt. Bei gleichbleibender Schussfrequenz und Spotgröße wirkt sich die Vorschubgeschwindigkeit direkt proportional auf die Tiefe des ablatierten Kraters aus. Niedrige Vorschubgeschwindigkeiten führen zu tieferen Kratern im zu ablatierenden Material und umgekehrt, da häufiger auf derselben Stelle ablatiert wird. Da die Schussfrequenz für die Hauptexperimente stets auf 20 Hz eingestellt wird, definiert die Vorschubgeschwindigkeit allein die Tiefe des Ablationskraters bzw. der Ablationslinie. Die Vorschubgeschwindigkeit sollte allerdings nicht allzu stark verkürzt werden, da die ablatierten Krater sonst zu tief werden, was zu Auswaschproblemen des Aerosols aus dem Krater und somit zu Signaleinbußen führt.

### 5.3.2.4 Gasfluss

Als Gasfluss wird meist nur der Anteil des Gesamtgasflusses verstanden, welcher am *Mass Flow Controller* der LA-Einheit eingestellt wird und die erzeugten Aerosolpakete von der Ablationskammer zum ICP-MS transportiert. Wie bereits in Kapitel 4.3.1 beschrieben, wird der Heliumstrom vor dem Eintritt ins ICP in einem Y-Stück mit einem Argonstrom des ICP-MS ähnlichen Flusses (0,85–0,99 ml/min je nach *Daily Performance*) kombiniert. Nach einer Schlauchstrecke von ca. 30 cm, welche der Vermischung der beiden Gasströme dient, tritt das

Aerosol-Gas-Gemisch in das ICP ein, wo es danach weiter durch das Interface strömt. Hierbei ist das Interface mit den drei ineinanderliegenden Konen als Flaschenhals zu verstehen, welcher nach der Gleichung von Bernoulli zu einem höheren statischen Druck des Gases vor der Engstelle (Interface), also im Schlauchsystem und in der Kammer, führt. In Tabelle 19 ist der durch das Manometer gemessene Druck in der Laserablationskammer in Spalte 2 eingetragen und der eingestellte Gasstrom am *Mass Flow Controller* in Spalte 1. Der Argongasfluss war stets mit 0,96 ml/min konstant. Auch bei einem eingestellten Gasstrom aus der Ablationskammer von 0 ml/min kommt es durch das Argon des ICPs zu einem Druckaufbau in der Ablationskammer von 14 mbar. Der resultierende Druck in der Ablationskammer verhält sich, wie zu erwarten, nicht linear zum eingestellten Gasstrom: Bei 500 ml/min liegt dieser bei 34 mbar, wohingegen er bei 1000 ml/min bei 55 mbar liegt.

Tabelle 19: Eingestellter Heliumgasstrom zu Druck in der Ablationskammer bei der verwendeten Messeinrichtung bei eingeschaltetem Plasma

Eingestellter Gasstrom [ml/min]	Druck in Ablationskammer* [mbar]
0	14
100	21
300	28
500	34
700	41
1000	55
Purge	124

\*Bei einem Argongasfluss von 0,96 ml/min

Dieses nichtlineare Verhalten zeigt sich auch in den Peakbreiten und später sogar in den Flächen unter den Signalpeaks, was dem Gesamtsignal eines Schusses entspricht. Hierbei wurde zur Untersuchung eine Schussfrequenz von 1 Hz gewählt und der Heliumstrom innerhalb der Ablationskammer von 700 ml/min bis 500 und 1000 ml/min variiert.

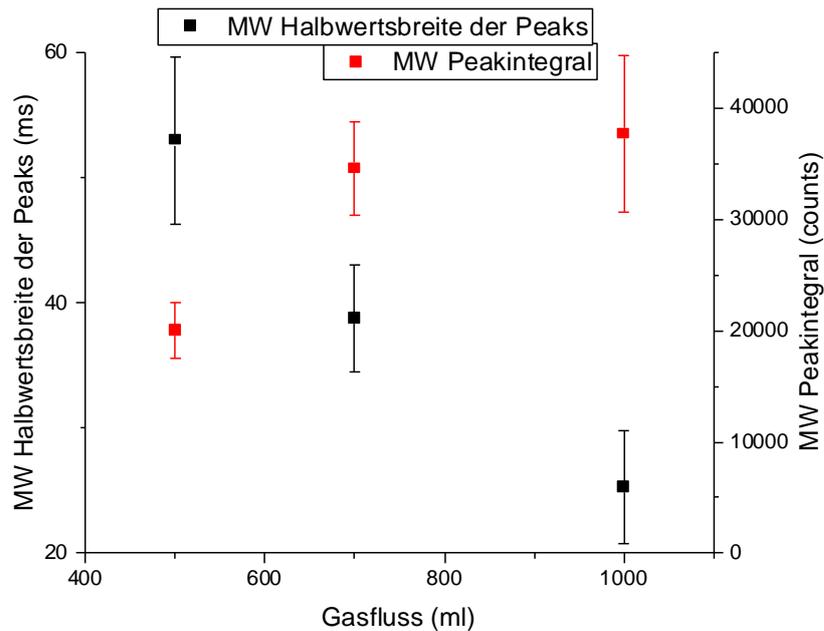


Abbildung 34: Halbwertsbreiten und Peakintegrale des  $^{29}\text{Si}$ -Signalpeaks bei verschiedenen Gasflüssen nach Ablation auf NIST-SRM-612-Glas

Ein höherer Gasstrom resultiert in geringeren Halbwertsbreiten der Peaks (ausgedrückt in ms, da die Peakintensitäten am Detektor zeitabhängig aufgenommen werden). So halbiert sich etwa die Halbwertsbreite durch Erhöhung des Heliumgasstroms von 500 ml/min auf 1000 ml/min (siehe Abbildung 34). Das Peakintegral hingegen nimmt mit abnehmendem Heliumgasstrom ab, obwohl an den Einstellungen des Lasers nichts verändert wurde. Die übertragene Laserenergie auf den Festkörper ist also gleichgeblieben, aber das detektierte ICP-MS-Signal nimmt ab. Mögliche Theorien sind ein verbesserter Partikeltransport ins ICP-MS bei höheren Gasströmen oder veränderte Partikelbildungsmechanismen bei geringerem Gasfluss/Laserablationskammerdruck. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde für weitere Experimente stets ein konstanter Gasfluss von 700 ml/min verwendet, was der beste Kompromiss zwischen Peakbreite, ICP-MS-Signal und dem teuren Heliumverbrauch darstellt.

### 5.3.2.5 Abhängigkeit des MS-Signals von der z-Position des Lasers bei der Ablation

Bisherige Anwendungen der LA-ICP-MS in Biologie oder Geologie arbeiten zumeist mit nicht abgedeckten, wasserfrei polierten und glatten Dünnschliffen. Auf speziellen Probenhaltern sind die Proben stets waagrecht eingebaut. Bei eventueller Schräglage bietet das hier verwendete Lasersystem die Möglichkeit, den Anfangs- und Endpunkt einer beliebig langen Linie in den für eine positionsgetreue Ablation notwendigen Fokus zu bringen. Zwischen den hierbei zugewiesenen z-Positionen/Koordinaten interpoliert das Lasersystem linear. An den hier untersuchten gesägten oder gebrochenen Baustoffproben soll überprüft werden, ob die Proben möglichst ohne Präparation durch Polieren analysiert werden können. So kann eventuell eine zeit- und kostenintensive Probenpräparation umgangen werden.

Bei der Ablation an Schnitten oder Bruchstücken kommt es zur Ablation in Poren, in denen der Laser nicht mehr auf die Oberfläche der Pore fokussiert ist. Die Einflüsse der Defokussierung eines gepulsten Lasers untersuchten bspw. Elsayed und Kollegen bei der Herstellung von Gold-Nanopartikeln mittels LA. Eine Defokussierung des Laserstrahls resultierte in veränderten Partikelgrößen mit verschobenen Absorptionsmaxima im visuellen Spektrum [203]. Zur Untersuchung der Abhängigkeit des MS-Signals von der z-Position des Lasers bei der Ablation auf Zementstein wurde in einem Experiment von einer Fokusebene  $z=0$  (Probe ist im Fokus) in 50- $\mu\text{m}$ -Schritten die Probe in positive (oberhalb der Probenoberfläche) wie negative Richtung (unterhalb der Probenoberfläche in der Probe) auf einer nicht zuvor ablatierten Stelle auf einem ObjT defokussiert und das detektierte Hauptelementsignal von  $^{29}\text{Si}$  gegen die defokussierte Tiefe aufgetragen (siehe Abbildung 36 links).

So nehmen die  $^{29}\text{Si}$ -Signale bei Defokussierung in beide Richtungen ab, wobei bei einer Defokussierung von 200  $\mu\text{m}$  das Signal ca. 20 % weniger ist. Bei weiterer Defokussierung von der Probenoberfläche sinkt das Signal in beiden Richtungen weiter ab, wobei es in negativer Richtung bei einer Defokussierung um 1 mm auf ca. ein Drittel des Ursprungssignals reduziert wird, während es in positiver Richtung auf nahe null absinkt. Die geringere Reduktion des ICP-MS-Signals bei Defokussierung von 1 mm in negativer Richtung (Fokus in der Probenoberfläche) wird mit der Lage der Fokusebene begründet, die nach wie vor im Probekörper liegt. Hierbei kann ebenfalls beobachtet werden, wie sich durch die Defokussierung die ablatierten Krater deutlich aufweiten. Dies ist auf die Bauweise des Lasers zurückzuführen, welcher die energiereichen Strahlen nur in der Fokusebene auf die eingestellte Spotgröße bündelt, was schematisch in Abbildung 35 dargestellt ist.

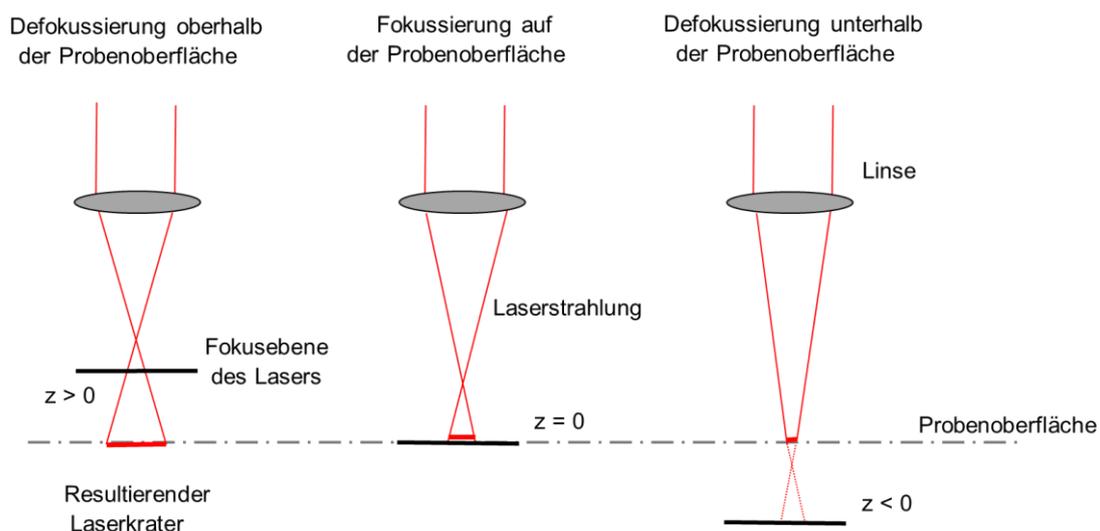


Abbildung 35: Schematische Darstellung der Defokussierung in positive wie negative z-Richtung

Signalreduzierungen durch Defokussierung betreffen in der Regel alle Elemente und können durch interne Standards oder durch das Bilden von Elementverhältnissen ausgeglichen

werden. Hilbig nutzte bereits Elementverhältnisse, um die Einbindung von Schwermetallen in eine eisenhaltige Filtermatrix tiefenabhängig zu beschreiben [204]. Hierbei wurde Eisen als Matrixelement definiert und das Nettosignal des Eisens durch das Nettoanalytsignal geteilt. Voraussetzung ist aber eine fraktionierungsfreie Ablation. Abbildung 36 rechts zeigt eine starke Abweichung des durchschnittlichen Ca/Si-Elementsignalverhältnisses bei positiver Defokussierung ab 200  $\mu\text{m}$ , was bei der Ablation in der Praxis allerdings weniger relevant ist. In negativer Richtung ist trotz des Verlusts an Signalintensität keine Fraktionierung erkennbar. Genauer Begründungen wurden nicht gefunden, es konnte aber gezeigt werden, dass eine Defokussierung vermieden werden muss, vor allem wenn ohne IS gearbeitet wird (siehe Reduktion des Nettosignals in Abbildung 36 links).

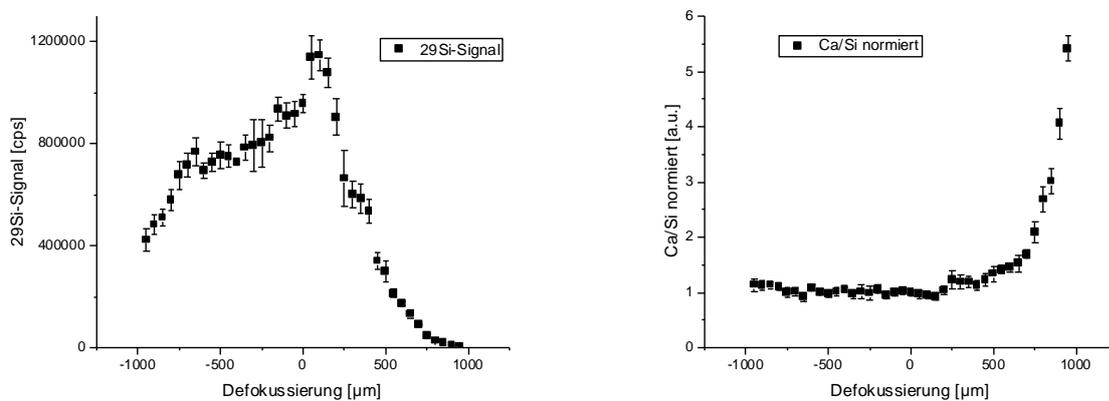


Abbildung 36: Links: Abhängigkeit des  $^{29}\text{Si}$ -Nettosignals von der z-Position des Lasers bei der Ablation bei gezielter Defokussierung in 50- $\mu\text{m}$ -Schritten auf einem Glasobjektträger; rechts: Elementverhältnis von  $^{43}\text{Ca}/^{29}\text{Si}$  bei gezielter Defokussierung in 50- $\mu\text{m}$ -Schritten; Fehlerbalken resultieren aus der Standardabweichung der Einzelwerte der 1000  $\mu\text{m}$  langen Messlinien, welche jeweils einen Datenpunkt darstellen

Demzufolge wurde die Rauigkeit verschiedener Proben, welche bei der hier betrachteten einfachen Probenpräparation nicht vermieden werden kann, mittels Konfokalmikroskop bestimmt, um eine mögliche Defokussierung zu erkennen: Bruchstück 14,34  $\mu\text{m}$ ; trocken gesägte Zementsteinscheibe 9,50  $\mu\text{m}$ ; nass gesägte Zementsteinscheibe 3,80  $\mu\text{m}$ ; Pulverpressling 2,76  $\mu\text{m}$  und Glasobjektträger 0,02  $\mu\text{m}$ . Aus den Betrachtungen sollten Defokussierungen kaum eine Rolle auf Oberflächen spielen, auch wenn möglich Luftporen über 100  $\mu\text{m}$  Tiefe (negative Defokussierung ohne Fraktionierung) vorhanden sind.

Durch die Ablationszellgeometrie und den damit verbundenen Gasfluss bei tiefen und sehr engen Kratern kann, wie schon von Mank und Manson beschrieben [123], nicht mehr das gesamte Material aus dem „engen“ Linienkrater heraustransportiert werden. Somit kommt es bei der Ablation in Kratern im Gegensatz zu den hier gezeigten Experimenten auf einem nicht ablatierten Objekt schon bei geringeren Tiefen (ab ca. 20  $\mu\text{m}$ ) zu einer stärkeren Signalabnahme und Fraktionierung [123, 202]. Daher wurde versucht, die Tiefe der durch die Präablation erzeugten Krater zu limitieren, wie bereits in 5.1.4 und 5.3.1 gezeigt.

### 5.3.3 Auswirkungen der Messeinstellungen der ICP-MS auf das Signal

#### 5.3.3.1 Plasmaleistung

Eine relevante Messeinstellung, die das ICP-MS-Signal beeinflusst, ist die Plasmaleistung. Diese hat auf jedes Element in Abhängigkeit von dessen Ionisierungspotenzial Auswirkungen auf die Ionisationsausbeute und somit direkt auf das Signal [67]. Tendenziell neigen höhere Plasmaleistungen zu mehr doppelt geladenen Ionen und niedrigeren Oxidraten, zumindest für die meisten Elemente [205]. In unserem Fall wurde die Plasmaleistung empirisch auf 1200 W für eine optimierte Ionisation (niedrige Oxidrate) eingestellt. Diese Messeinstellung wird nicht weiter untersucht, um den Rahmen dieser Arbeit nicht zu sprengen. Dennoch birgt diese Messeinstellung großen Optimierungsbedarf (besonders auf die Empfindlichkeit) für die LA-ICP-MS, was unter anderem in [67, 191] ausführlich diskutiert wurde.

#### 5.3.3.2 MS-Verweilzeit (Dwell-Time)

Die *Dwell-Time* wurde bereits im Kapitel 2.3.3 *Grundlagen der ICP-MS* erklärt und kann beim verwendeten ICP-MS Gerät bis auf 0,1 ms reduziert werden, wobei sie für jedes zu messende Element separat einstellbar ist.

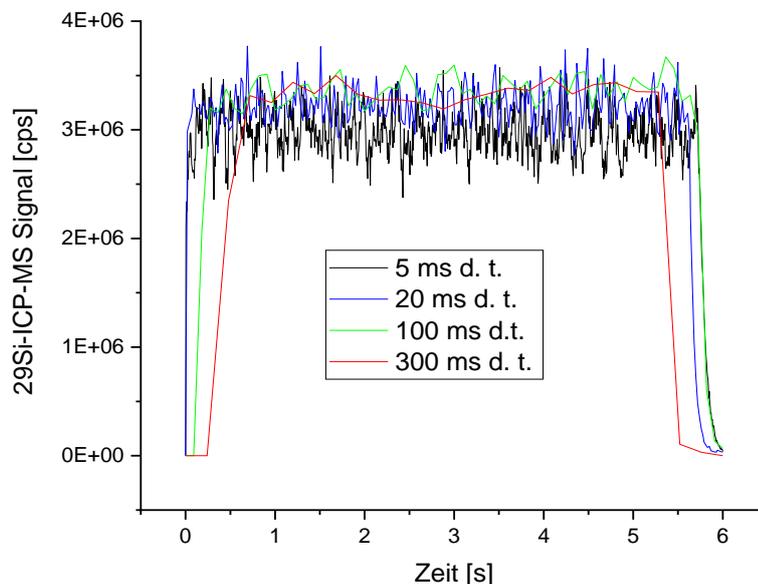


Abbildung 37:  $^{29}\text{Si}$ -Signal gegen die Zeit nach Ablation auf NIST SRM 612 bei 20 Hz mit verschiedenen *Dwell-Times*

In Abbildung 37 wird der Einfluss der *Dwell-Time* auf das  $^{29}\text{Si}$ -Signal gezeigt. Die Standardabweichungen bei verschiedenen *Dwell-Times* werden später aufgelistet und erläutert. Bei homogenen Materialien wie dem hier verwendeten NIST-SRM-612-Glas und dem inkonstanten Massenstrom bei 20 Hz ist der aus steigenden *Dwell-Times* resultierende Effekt eine geringere Schwankung des Signals. Das spätere und flachere Ansteigen des Signals

zu Aufnahmebeginn ist durch die hohen *Dwell-Times* begründet, bei denen ein Messsignal weniger häufig ausgegeben wird und nach Integration aller Detektoraufschläge während der Aufnahmezeit als über die Zeit normierter cps-Wert vorliegt. Derselbe Effekt tritt umgekehrt auch nach Ende der Aufnahme auf. Eine längere *Dwell-Time* kann somit mit einer Mittelwertbildung mehrerer Signale, welche bei kürzeren *Dwell-Times* aufgenommen wurden, verglichen werden. Lange *Dwell-Times* sind folglich nachteilig, wenn das Material vielfältig zusammengesetzt ist und ein transientes Signal detektiert werden soll. Eine lange *Dwell-Time* kann somit die schnellen Material- oder Massenstromänderungen nicht darstellen, sodass der Informationsgehalt wesentlich geringer ist. Ein weiteres Beispiel ist in Abbildung 38 dargestellt, wobei das  $^{29}\text{Si}$ -Signal aus der Ablation eines NIST-SRM-612-Glases mit einer Schussfrequenz von 2 Hz resultiert. Bei einer *Dwell-Time* von 5 ms ist der schwankende Aerosolstrom aus der Laserablation gut darstellbar, während bei einer *Dwell-Time* von 300 ms der eigentlich vorherrschende Signalverlauf nicht dargestellt werden kann.

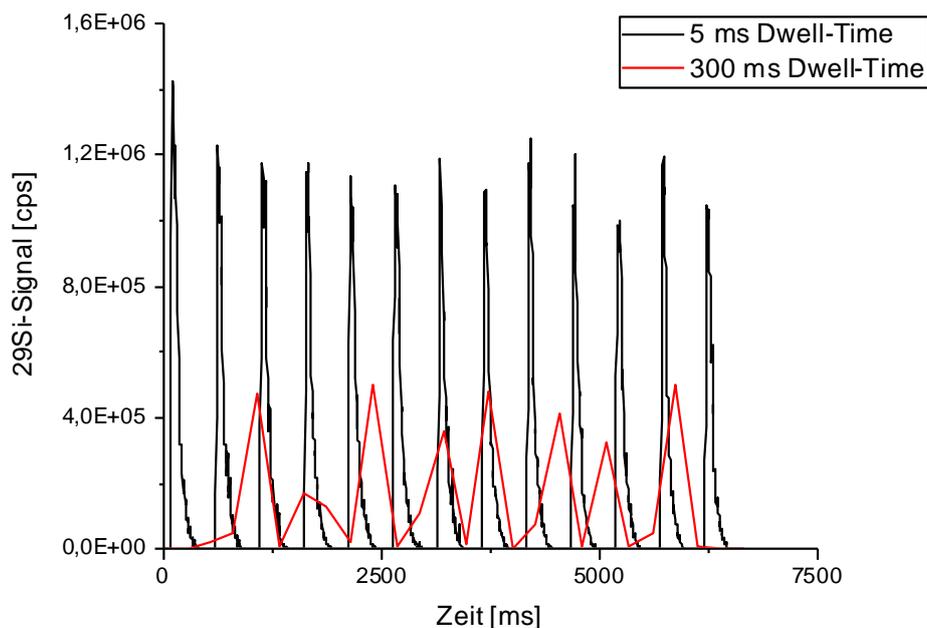


Abbildung 38:  $^{29}\text{Si}$ -Signal gegen die Zeit nach Ablation auf NIST SRM 612 bei 2 Hz mit verschiedenen *Dwell-Times*

In Abbildung 39 links ist der Signalverlauf von  $^{29}\text{Si}$  bei einer Schussfrequenz von 2 Hz und einer *Dwell-Time* von 5 ms gezeigt. Es wurde ausschließlich das  $^{29}\text{Si}$ -Signal aufgezeichnet. Werden nun nicht mehr nur ein Isotop, sondern 18 verschiedene Isotope nacheinander gemessen (schematisch in Abbildung 40), wird aufgrund der sequenziellen Arbeitsweise des Quadrupols des MS das hier dargestellte  $^{29}\text{Si}$ -Signal nur noch in 1/18 der Gesamtmesszeit gemessen, wenn die *Dwell-Time* wie hier für alle Isotope gleich eingestellt ist (siehe Abbildung 40). Die blauen Kästen sind eine schematische Darstellung der *Dwell-Time* eines beliebigen Isotops der

Massenliste. Ändert sich der am ICP-MS auftreffende Massenstrom (hier durch die geringe Schussfrequenz von 2 Hz), resultiert dies bei nicht abgestimmter Folge von Schussfrequenz und *Dwell-Time* in einer Signaldarstellung, die das Vorhandensein einer Schwankung (Mittelwerte der Werte in den blauen Kästchen) suggeriert. In Abbildung 39 rechts ist dieser Verlauf als rote Kurve dargestellt. Dieses Phänomen wird Over- bzw. Undersampling genannt und wurde von Van Malderen et al. detailliert in [142] beschrieben. Die Autoren schlagen Formeln zur Berechnung einer täglich neu abzustimmenden Optimierung von Schussfrequenzen, Vorschubgeschwindigkeiten, Spotgrößen, *Dwell-Times*, gerätespezifischer *Spectrometer Settling Time* und einer Anpassung der Dauer des Triggersignals für den Laser vor (Laser beginnt nicht sofort mit dem Triggersignal der ICP-MS zu schießen. Hier kommt es immer wieder zu einem Zeitversatz von  $<0,1$  s). Alternativ werden hohe Schussfrequenzen vorgeschlagen, bei denen sich die einzelnen Aerosolpeaks überlappen, aber das Signal weniger schwankt und somit eine Abstimmung mit den *Dwell-Times* für die einzelnen Isotope nicht mehr nötig ist. Nachteile hierbei sind allerdings eine geringere Ortsauflösung. Bei simultan messenden ToF-MS-Geräten entfällt die Anpassung, da alle Isotope in sehr kurzen *Dwell-Times* gleichzeitig gemessen werden und genügend Punkte gesammelt werden können, um schmale Signalpeaks der Fläche nach auswerten/integrieren zu können [146].

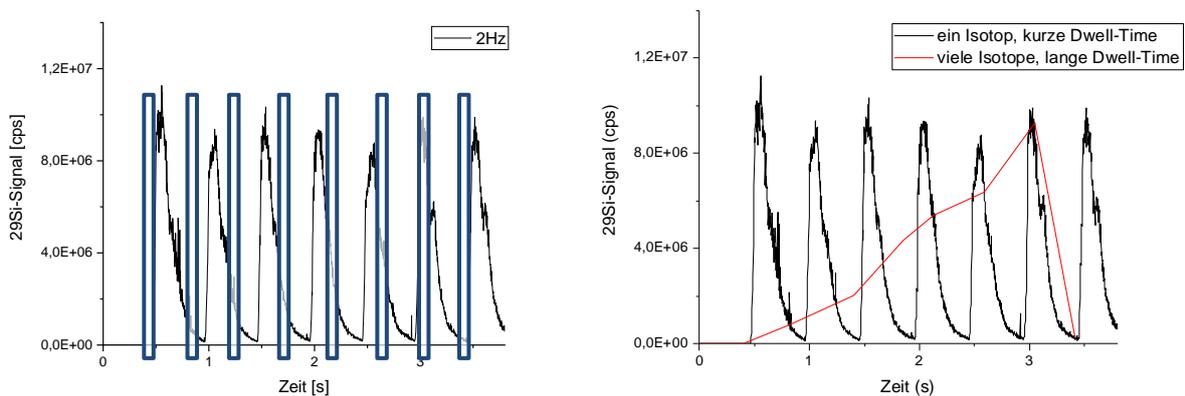


Abbildung 39: Links:  $^{29}\text{Si}$ -Signal gegen die Zeit nach Ablation auf NIST SRM 612 bei 2 Hz mit Markierungen, die den Aufnahmezeitpunkt im Millisekundenbereich bei einer Massenliste mit mehreren Isotopen in einem sequenziell arbeitenden Quadrupol schematisch darstellen; rechts:  $^{29}\text{Si}$ -Signal gegen die Zeit nach Ablation auf NIST SRM 612 bei 2 Hz mit hypothetisch resultierendem Signalverlauf bei langer *Dwell-Time* und mehreren Isotopen in der Massenliste

Folglich wird in dieser Arbeit mit dem noch leicht schwankenden Massenstrom bei der maximalen Schussfrequenz von 20 Hz gemessen, da kein simultan messendes MS vorhanden ist. Da die Anpassung der Aufnahme an die Schussfrequenz einer täglichen Optimierung bedarf, wurde nach Abwägung von Aufwand und Verbesserungspotenzial auf eine in der Literatur geforderte tägliche Optimierung verzichtet. Allerdings muss mit einer deutlichen Überlappung einzelner Aerosolpakete gerechnet werden, was wie erwähnt in einer reduzierten Ortsauflösung resultiert.

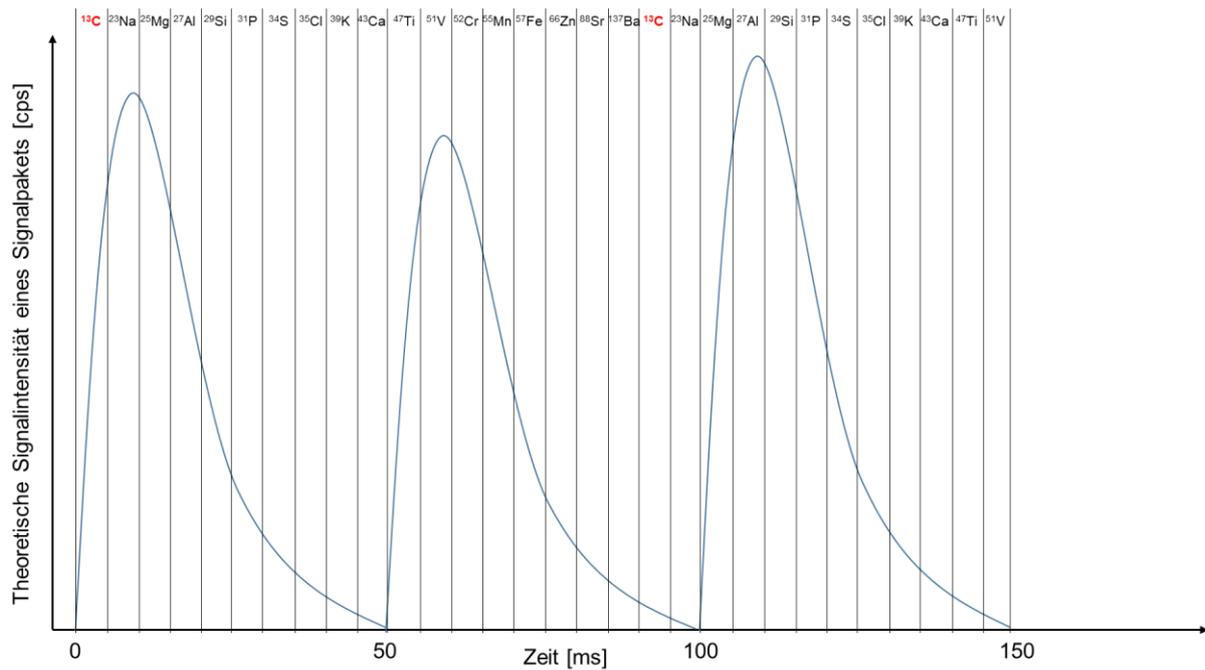


Abbildung 40: Theoretische Signalintensität verschiedener Signalpakete gegen die Zeit bei einer Schussfrequenz von 20 Hz und einer theoretischen *Wash-Out-Zeit* von ca. 50 ms (realistisch liegt diese bei 200 bis 500 ms für diese Gerätekombination); die sequenzielle Messung der 18 Isotope mit einer *Dwell-Time* von ca. 5 ms des Standardsetups sind als vertikale Bereiche eingezeichnet

### 5.3.3.3 Einfluss der Dwell-Time auf das Signalrauschen (bei maximaler Schussfrequenz)

Die Präzision einer analytischen Methode ist ein entscheidender Performanceparameter und wird u. a. durch die Streubreite der Einzelmesswerte definiert. In Abbildung 37 fällt bereits auf, dass das Signal bei 20 Hz und 5 ms *Dwell-Time* zwischen 2,5 und 3,5 Mio. cps schwankt, obwohl der hier ablatierte Glasobjektträger als chemisch homogen anzunehmen ist. Selbst ICP-MS-Signale von stark von polyatomaren Interferenzen überlagerten Isotopen oder von Isotopen mit hohen Blindwerten ( $^{13}\text{C}$ ) zeigen bei deren Messung vor dem Beginn der Ablation (*Gasblank*) den Effekt des erkennbaren Schwankens der Messwerte. Nachdem von einer homogenen Gaszusammensetzung auszugehen ist, lassen die Signalschwankungen darauf schließen, dass neben der chemischen Homogenität auch noch Faktoren wie Plasmafluktuationen o. ä. zu Signalschwankungen führen.

In Tabelle 20 sind die relativen Standardabweichungen (RSD) aus über 500 Einzelmesswerten der beiden Hauptelemente Silicium (gemessen als  $^{29}\text{Si}$ ) und Calcium ( $^{43}\text{Ca}$ ) auf einem Glasobjektträger und auf ZS bei verschiedenen *Dwell-Times* sowohl im *Gasblank* als auch im Messsignal gezeigt. Die Größe des Spots soll erst später in die Auswertung einbezogen werden, wobei hier die mittlere Spotgröße von  $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$  im Messsignal betrachtet werden soll. Die höheren RSD-Werte des Calciums im Blindwert sind mit den geringen Netto-signalen im Blindwert im Vergleich zu Silicium zu begründen. Bei Calcium schwankt dieser teilweise zwischen 100, 200 und 300 counts, was einen sehr geringen Blindwert darstellt, aber zu einem hohen RSD-Wert führt. Die hohen Streubreiten der Messsignale bei der Analyse

fester Proben mit der LA-ICP-MS wurden bereits in Kapitel 2.3.3 erläutert. Aus Tabelle 20 ist zu entnehmen, dass sich bei einer Verdopplung der *Dwell-Time* die Standardabweichung sowohl auf homogenen (ObjT) wie heterogenen Materialien (ZS) oder im *Gasblank* nicht automatisch halbiert. In Abbildung 41 ist hierzu beispielhaft der Verlauf der RSD-Werte für  $^{29}\text{Si}$  (ausgeprägter *Gasblank* durch Interferenz) gezeigt. Hierbei ist ein logarithmisch abfallender Trend erkennbar. Zu Beginn nimmt der RSD-Wert noch stärker ab, wobei bei weiterer Erhöhung der *Dwell-Time* über 20 ms hinaus der Effekt nur noch marginal ist und ein Grundrauschen zurückbleibt.

Beim Vergleich der RSD-Werte des Blindwerts mit denen des Messsignals fällt für beide betrachtete Isotope für den ObjT insbesondere bei höheren *Dwell-Times* ab 5 ms eine Diskrepanz der beiden Werte auf. Hierbei sind die RSD-Werte im Messsignal bis 2 ms für beide Isotope kleiner als in der Blindwertmessung. Ab 5 ms sind dann die RSD-Werte des *Gasblanks* kleiner. Bei Zementstein sind die RSD-Werte des *Gasblanks* bei Silicium immer niedriger als die des Messsignals. Folglich können die RSD-Werte wie folgt geordnet werden:

$$\text{RSD Blindwert} < \text{RSD Messsignal ObjT} < \text{RSD Messsignal ZS}$$

Tabelle 20: Relative Standardabweichungen (RSD) von  $^{29}\text{Si}$  und  $^{43}\text{Ca}$  im Blindwert und Messsignal auf ObjT und ZS 0,40 bei verschiedenen Spotgrößen und *Dwell-Times*

		Blindwert RSD [%]		Messsignal RSD [%]					
		Silicium	Calcium	Silicium			Calcium		
				Spotgröße [ $\mu\text{m}$ ]					
	<i>Dwell-Time</i> [ms]			10	40	90	10	40	90
Obj T	0,5	28	278	30	22	14	78	25	16
	1	20	169	22	18	11	50	19	14
	2	17	116	17	14	10	36	14	9
	5	12	78	15	11	9	24	10	8
	10	9	55	10	10	7	16	10	7
	20	7	38	9	10	7	12	8	7
	50	4	23	6	7	7	9	7	5
	100	3	15	6	5	7	8	5	8
ZS	0,5	25	263	79	42	20	133	39	14
	1	18	157	60	31	12	109	27	11
	2	15	105	59	22	13	86	19	9
	5	11	51	48	20	14	53	16	7
	10	8	38	39	20	10	39	13	8
	20	6	30	41	18	10	29	11	7
	50	4	19	45	23	19	23	10	6
	100	3	15	36	21	12	20	8	6

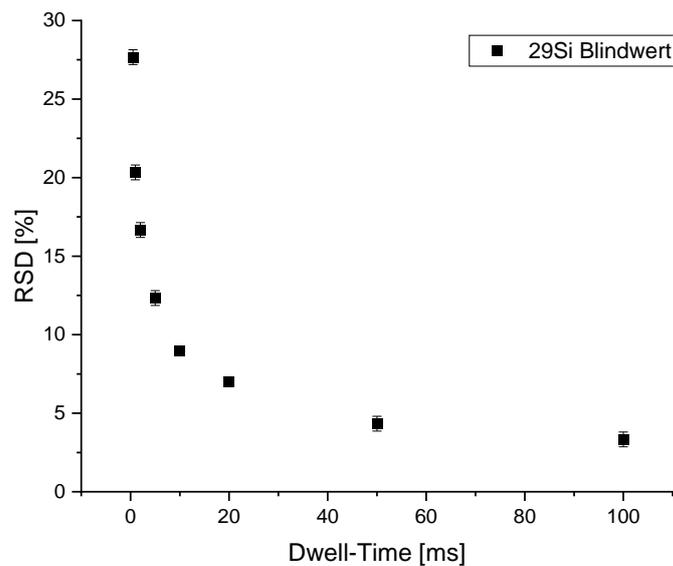


Abbildung 41: RSD-Werte des  $^{29}\text{Si}$ -Signals im Blindwert bei unterschiedlichen *Dwell-Times*; der angegebene Fehler beschreibt eine Wiederholstandardabweichung aus drei Messreihen

Bei Routinemessungen von Spurenelementen in Flüssigkeiten zeichnen sich Messungen mit der ICP-MS durch die geringen Streuungen von teilweise unter  $\pm 1\%$  der ausgegebenen Messsignale aus [13, 47, 79, 130], was aus den bisherigen Untersuchungen an Feststoffoberflächen und bei Analyse der transienten Signale nur selten gefolgert werden kann. Zurückzuführen sind die geringen Streuungen bei Messungen von Flüssigkeiten auf die verwendeten langen *Dwell-Times* von  $>50$  ms und der Messung mehrerer Replicates zur Mittelwertbildung. Die Ortsauflösung und somit die Notwendigkeit eines transienten Signals ist bei diesen Anwendungen nicht von Interesse, da meist genügend flüssige Probe vorhanden ist, was die Messung mit hohen *Dwell-Times* ermöglicht. Wird wie in Abbildung 42 und Tabelle 21 ein transientes Signal betrachtet, fallen ähnliche Schwankungen wie im Signalverlauf der LA-ICP-MS bei der Messung des Blindwerts oder bei der Ablation homogener Glasproben auf. So sinken die RSD-Werte auch hier drastisch bei höheren *Dwell-Times* für alle Isotope (exemplarisch einige in Tabelle 21 aufgelistet). Als zusätzliches Beispiel ist hier Rhodium aufgeführt, was bei der Messung von Flüssigkeiten als interner Standard verwendet wird (50 ppm). Dessen transientes Signal über die Zeit von einer halben Sekunde bei verschiedenen *Dwell-Times* ist in Abbildung 42 dargestellt. Im Anhang Tabelle-A 10 sind die Einzelwerte des transienten Signals für alle aufgenommenen Isotope exemplarisch bei einer *Dwell-Time* von 5 ms aufgelistet. Es zeigt sich auch bei Messungen von Flüssigkeiten dieselbe bereits diskutierte Abhängigkeit von Messsignal-RSD und *Dwell-Time* wie bei der Messung trockener Aerosole. Weiterhin ergibt sich, dass, wie in Tabelle 22 beschrieben, die Blindwerte für  $^{29}\text{Si}$  und  $^{52}\text{Cr}$  im Wesentlichen aus der polyatomaren Interferenz mit Wasser bei der Flüssigmessung hervorgehen. Bei  $^{43}\text{Ca}$  und weiteren Isotopen ist aus den niedrigen nominellen Messwerten erkennbar, dass der Blindwert auf Messungen von Verunreinigungen im Ultraspurenbereich

zurückzuführen ist, die unter den gegebenen Umständen des Labors unvermeidbar und daher als Artefakt zu werten sind. Bei dem stark von polyatomaren Interferenzen überlagerten Element  $^{29}\text{Si}$  zeigen sich aufgrund der steten Flüssigkeitszufuhr bei Anwendung eines nassen Plasmas konstantere Messsignal-RSDs (zwischen 15,1 und 9,98) als bei der Messung im trockenen Plasma (zwischen 28 und 3).

Tabelle 21: Relative Standardabweichungen (RSD) auf den Massen von  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{52}\text{Cr}$  und dem verbreitet genutzten internen Standard  $^{103}\text{Rh}$  im Messsignal bei Messung einer 1 %  $\text{HNO}_3$ -Lösung (ultrapur) mit 50 ppm Rh als IS und ohne zugesetzte Mengen von Silicium, Calcium und Chrom bei verschiedenen *Dwell-Times*

<i>Dwell-Time</i> [ms]	Messsignal RSD [%]			
	$^{29}\text{Si}$	$^{43}\text{Ca}$	$^{52}\text{Cr}$	$^{103}\text{Rh}$
0.5	15,1	199	35,4	19,3
1	14,9	197	22,7	17,7
2	12,3	127	15,6	15,4
5	11,3	84,8	10,2	12,4
10	12,2	51,1	6,01	9,31
20	14,1	36,4	8,63	7,61
50	10,4	28,6	3,38	5,84
100	9,98	18,7	2,45	3,88

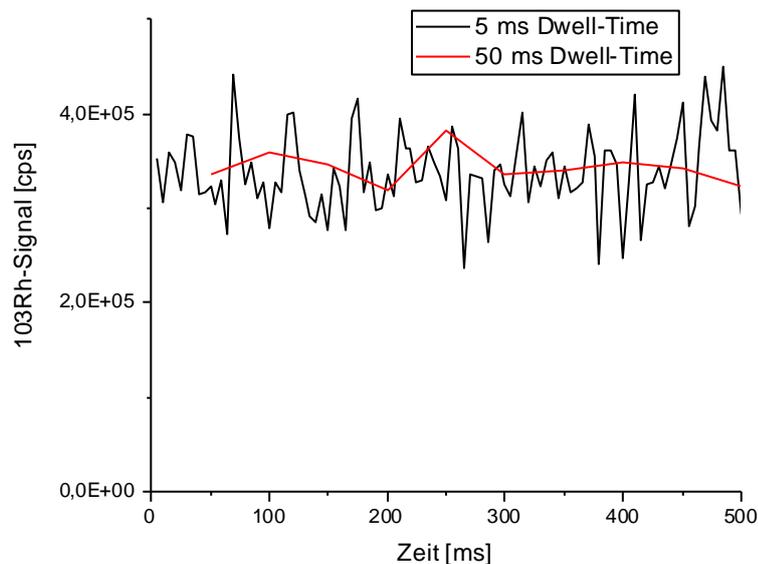


Abbildung 42: Transientes Signal über die Zeit von  $^{103}\text{Rh}$  bei Flüssigmessung einer 1 %  $\text{HNO}_3$ -Lösung mit 50 ppm Rh als IS bei verschiedenen *Dwell-Times*

Somit kommt bei der verwendeten Gerätekombination die Schwankung auch von dem ICP-MS Gerät selbst, was die Messung des homogenen *Gasblanks* zeigt. Zurückzuführen ist dies bspw. auf Plasmainstabilitäten. Zusammen mit den Ergebnissen zum inkonstanten Massenstrom bei 20 Hz und den Schwankungen der Ablation, welche sich in unterschiedlich großen Peakintegralen nach 1 Hz Schussfrequenz zeigen, ergibt sich die Zusammensetzung von Signal-

schwankungen auf homogenen Materialien, wie im folgenden Diagramm (siehe Abbildung 43) gezeigt:

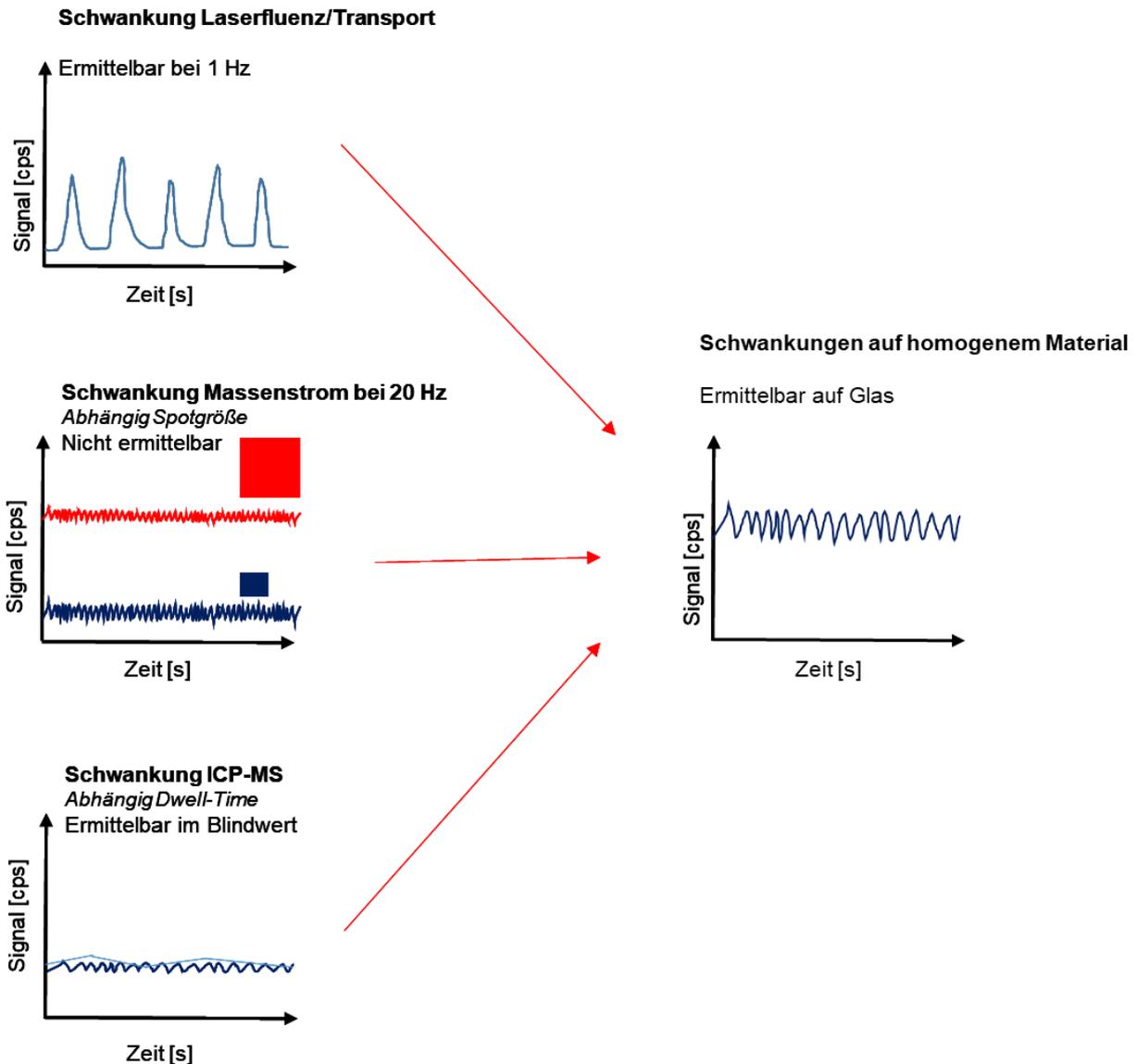


Abbildung 43: Einflüsse auf die Signalschwankung der LA-ICP-MS auf homogenen Materialien

Bei einer orts aufgelöst variierenden Probenzusammensetzung wie bei Zementstein ist mit stärkeren Schwankungen des Messsignals zu rechnen, was in Kapitel 5.3.3 besprochen wird.

#### 5.3.3.4 Interferenzen und Besonderheiten der Elemente/Isotope des Standardsetups

Bei der Massenspektroskopie kommt es, wie in Kapitel 2.2.2 erläutert, vor allem zu polyatomaren Interferenzen, wenn das zu analysierende Material Wasser enthält oder adsorbiert, wie es bei Zementstein der Fall ist.

Tabelle 22: Häufigste, zumeist polyatomare Interferenzen bei Isotopen des Standardsetups

Element-oxid	Gehalt ZS 0,40 [M.-%]	Gemesenes Isotop	Nat. Häufigkeit des Isotops [%]	Polyatomare Interferenz [89]	Hindernis
CO <sub>2</sub>	1,4	<sup>13</sup> C	1,10	Keine	Restgas in Ablationskammer, Gasverunreinigung
Na <sub>2</sub> O	0,09	<sup>23</sup> Na	100	Keine	Oberflächenanreicherung
MgO	1,79	<sup>25</sup> Mg	10,13	<sup>12</sup> C <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	Gute Ionisierbarkeit, häufigeres Isotop <sup>24</sup> Mg würde Verdünnung nötig machen
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,56	<sup>27</sup> Al	100	<sup>12</sup> C <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>13</sup> C <sup>14</sup> N <sup>+</sup>	
SiO <sub>2</sub>	17,81	<sup>29</sup> Si	4,70	<sup>14</sup> N <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>14</sup> N <sub>2</sub> <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>13</sup> C <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	Signifikante Interferenzen, alternative Isotope noch stärker von Interferenzen überlagert
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,32	<sup>31</sup> P	100	<sup>14</sup> N <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>15</sup> N <sup>15</sup> N <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>15</sup> N <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>13</sup> C <sup>18</sup> O <sup>+</sup>	
SO <sub>3</sub>	3,13	<sup>34</sup> S	4,21	<sup>15</sup> N <sup>18</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>17</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>16</sup> O <sup>17</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>	Signifikante Interferenzen, alternative Isotope noch stärker von Interferenzen überlagert
Cl	0,05	<sup>35</sup> Cl	75,77	<sup>16</sup> O <sup>18</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>34</sup> S <sup>1</sup> H <sup>+</sup>	Geringer Gehalt, schlechte Ionisierbarkeit
K <sub>2</sub> O	0,55	<sup>39</sup> K	93,08	<sup>38</sup> Ar <sup>1</sup> H <sup>+</sup>	Oberflächenanreicherung, signifikante Interferenzen
CaO	54,95	<sup>43</sup> Ca	0,145	<sup>27</sup> Al <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , BO <sub>2</sub> , Sr <sup>++</sup>	Interferenzen, alternative Isotope noch stärker von Interferenzen überlagert
TiO <sub>2</sub>	0,25	<sup>47</sup> Ti	7,32	<sup>32</sup> S <sup>14</sup> N <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>30</sup> Si <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>32</sup> S <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>15</sup> N <sup>16</sup> O <sup>2+</sup>	alternative Isotope noch stärker von Interferenzen überlagert
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	<sup>51</sup> V	99,76	<sup>34</sup> S <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>13</sup> C <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>15</sup> N <sup>+</sup>	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	<sup>52</sup> Cr	83,76	<sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>12</sup> C <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>37</sup> Cl <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>34</sup> S <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>35</sup> Cl <sup>17</sup> O <sup>+</sup>	Signifikante Interferenzen
MnO <sub>2</sub>	0,04	<sup>55</sup> Mn	100	<sup>34</sup> S <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>36</sup> S <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>+</sup>	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,43	<sup>57</sup> Fe	2,19	<sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>17</sup> O <sup>+</sup> , <sup>38</sup> Ar <sup>18</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>	Signifikante Interferenzen, alternative Isotope noch stärker von Interferenzen überlagert
ZnO	0,04	<sup>66</sup> Zn	27,81	<sup>50</sup> Ti <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>34</sup> S <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>32</sup> S <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>32</sup> S <sup>34</sup> S <sup>+</sup>	
SrO	0,08	<sup>88</sup> Sr	82,58	Keine	
BaO	0,01	<sup>137</sup> Ba	11,23	Keine	

Für die Isotope des Standardsetups sind die häufigsten, zumeist polyatomaren Interferenzen in Tabelle 22 aufgelistet, wobei die häufigsten polyatomaren Interferenzen von Molekülen mit Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff oder Argon herrühren. Argon stammt hierbei aus dem verwendeten Trägergas der ICP-MS. Teile des Stickstoffs, Sauerstoffs und Wasserstoffs sind

als Verunreinigungen in den verwendeten Gasen enthalten. Andere Teile der drei Gase stammen auch von der ablatierten Zementsteinprobe. Hier liegen sie entweder adsorbiert an der Oberfläche vor, als Gas in Poren oder chemisch gebunden (außer Stickstoff). Für alle gemessenen Isotope außer  $^{13}\text{C}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{88}\text{Sr}$  und  $^{137}\text{Ba}$  sind polyatomare Interferenzen bekannt. Einige Intensitäten der Interferenzen, wie die Sauerstoffinterferenzen  $^{17}\text{O}_2^+$  oder  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$  auf  $^{34}\text{S}^+$ , sind im Vorhinein aus der Literatur bekannt und daher zu erwarten, andere müssen empirisch ermittelt werden. Zu welchem Grad diese relevant/messbar sind, ist schwer anhand der Literaturdaten abzuschätzen, da die Häufigkeit einer Interferenz von den herrschenden Bedingungen und zu untersuchenden Proben anhängt.

Um dies genauer zu untersuchen, wurden mithilfe der *Total-Quant*-Methode (Aufnahme aller Massen außer 40 amu über ca. zwei Minuten während laufender Ablation; jeweils ohne rpA-Faktor, Details siehe [206]) alle vorhandenen Isotope der Massen 1 bis 235 amu auf ZS gemessen. Anschließend wurden alle gemessenen Intensitäten mit den natürlichen Verteilungen der Isotope verglichen, wie in Abbildung 44 für  $^{43}\text{Ca}$  und in Abbildung 45 für  $^{29}\text{Si}$  gezeigt. Hierbei ist in Blau die gemessene Intensität und in Grün die natürliche Häufigkeitsverteilung der zu erwartenden Intensität gezeigt, wenn das zu untersuchende Isotop ( $^{43}\text{Ca}$  bzw.  $^{29}\text{Si}$ ) vollständig das detektierte Signal auf dieser Masse abbilden würde. Somit kann von der Differenz der natürlichen Häufigkeitsverteilung mit der gemessenen Intensität auf den anderen Isotopen des Elements auf das Ausmaß der Interferenz der anderen Isotope geschlossen werden. Folglich kann für  $^{43}\text{Ca}$  auf messbare Interferenzen geschlossen werden, da die theoretische natürliche Häufigkeit von  $^{42}\text{Ca}$  (grüner Balken) über der tatsächlich gemessenen Intensität liegt. Auf der Masse 40 amu wird beim TQ nichts gemessen, daher ist hier kein blauer Balken zu sehen.

Für  $^{29}\text{Si}$  sind ebenfalls Interferenzen erkennbar (siehe Abbildung 45). Allerdings zeigt die hohe Differenz der natürlichen Häufigkeitsverteilung mit der gemessenen Intensität auf  $^{30}\text{Si}$ , dass auf diesem Isotop des Siliciums noch stärkere Interferenzen zu erwarten wären, weshalb  $^{29}\text{Si}$  als Isotop des Siliciums in die Massenliste aufgenommen wurde.

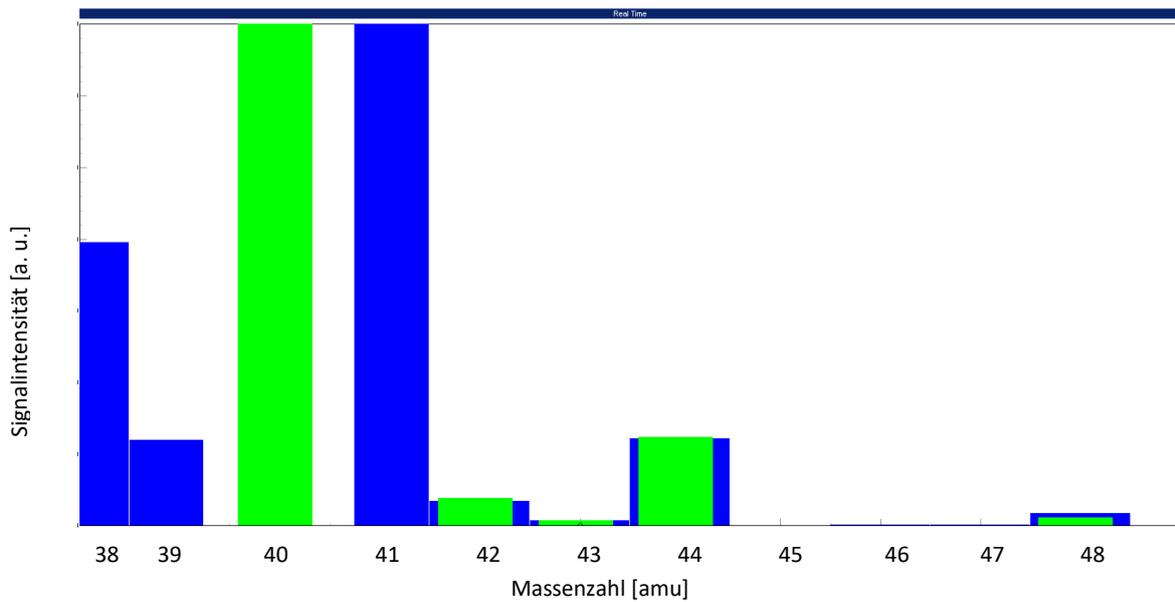


Abbildung 44: Interferenzmuster für Calcium bei Messung eines ZS 0,40; blaue, breitere Balken stellen die gemessenen Signale im Zementstein dar; grüne, schmalere Balken stellen die theoretische natürliche Häufigkeit der Ca-Isotope dar, wenn das gemessene  $^{43}\text{Ca}$ -Signal interferenzfrei wäre

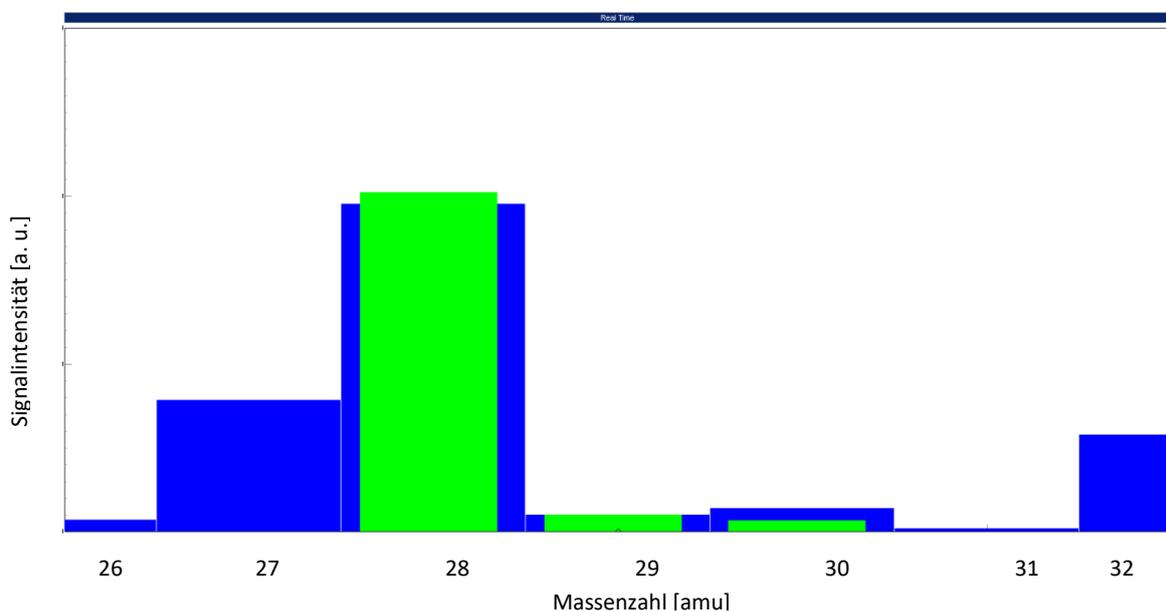


Abbildung 45: Interferenzmuster für Silicium bei Messung eines ZS 0,40; Beschreibung der Farben und Breiten siehe Abbildung 44

Ein nahezu interferenzfreies Muster von Mg und ein stark von Interferenzen überlagertes, literaturbekanntes Muster von Cr sind im Anhang in Abbildung-A 5 und Abbildung-A 6 dargestellt. Interferenzen unter Beteiligung von Zementsteinelementen wie Al, Mg etc. finden sich nur in vernachlässigbaren Häufigkeiten während der Ablation im Zementstein. Folglich resultieren die meisten Interferenzen aus Bestandteilen des Trägergases oder der Gas-

atmosphäre in der Ablationskammer und sind somit schon vor dem Beschuss einer Zementsteinprobe durch den Laser im bereits aufgezeichneten Gasblindwert messbar. Die Subtraktion des Gasblindwerts vor und nach einer Messung eines transienten Signals während der Ablation korrigiert demnach einen Großteil aller auftretenden Interferenzen im Messsignal des ablatierten Zementsteins.

Um den diskreten Dynodendetektor nicht zu übersättigen, was zum einen dessen Lebensdauer erheblich verringern und zum anderen zu falschen Messergebnissen führen würde, wird bei häufigen oder gut ionisierbaren Elementen im Zementstein ein weniger häufiges Isotop verwendet, sofern dieses nicht mit mehr Interferenzen behaftet ist. Im Falle des gut ionisierbaren Kaliums wäre das Isotop  $^{41}\text{K}$  aufgrund der geringeren nat. Häufigkeit von 6,91 % besser als  $^{39}\text{K}$  (nat. Häufigkeit 93,08 %) zur Schonung des Detektors geeignet, ist aber selbst von dem häufig vorkommenden  $^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$  gestört, wohingegen  $^{39}\text{K}$  nur von der selteneren  $^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$ -Interferenz überlagert wird. Folglich wird doch das Isotop  $^{39}\text{K}$  gemessen.

Wiederum andere Isotope von schlecht ionisierbaren Elementen werden für Messungen aufgrund signifikanter Interferenzen (trotz höherer natürlicher Häufigkeit im Vergleich zu anderen Isotopen) nicht ausgewählt: So ist bspw.  $^{32}\text{S}$  (nat. Häufigkeit: 95,02 %) von der  $^{16}\text{O}_2^+$ -Interferenz stark überlagert, weshalb auf das weniger von Interferenzen überlagerte  $^{34}\text{S}$  (nat. Häufigkeit: 4,21 %) ausgewichen wird.

Der hohe Blindwert des Kohlenstoffs ist nicht durch Interferenzen zu erklären. Bei einer Umleitung des Ablationsgases (Messungen im Bypass-Modus), bei der das Gas nicht durch die Ablationskammer geleitet wird, also der Blindwert aus Verunreinigungen des Gases resultiert, werden durch Kohlenstoffverbindungen erhöhte Signale auf dem m/z-Verhältnis 13 verzeichnet. Folglich ist das Ablationsgas selbst als Ursache des Blindwerts zu werten. Dasselbe gilt in extremerem Maße auch für Stickstoff, weshalb dieser nicht messbar ist.

#### 5.3.3.5 Nachweisgrenzen bei der Ablation an Zementsteinquerschnittsflächen

Aufgrund der unterschiedlichen Tagesperformances des ICP-MS kann folglich für jede Ablationslinie und an jedem Messtag eine eigene Nachweisgrenze ermittelt werden. In Kapitel 2.3.2 wurde die in DIN 32645 genormte Nachweisgrenze bereits diskutiert. Hierbei ist die Nachweisgrenze eine Elementkonzentration, die nach Einpunktkalibration und Bestimmung des Blindwerts der jeweiligen Elemente berechnet wird (vgl. Berechnung der Elementkonzentrationen).

In Tabelle 23 sind in Spalte 5 und 6 die NWGs bei Ablation auf einem gesägten ZS für zwei verschiedene Spotgrößen an einem beliebigen Messtag gezeigt. Zur Verdeutlichung wird in Tabelle 23 ebenfalls der tatsächliche Gehalt des Elementoxids in M.-% in Spalte 2 angegeben. Auch hier sinkt erwartungsgemäß die NWG mit steigender Spotgröße, wie bereits vielfach in der Literatur diskutiert. Die Auflistung zeigt, dass die NWG im Wesentlichen von den Interferenzen und den Ionisierungsenergien der gemessenen Elemente geprägt wird. So zeigen bei einer Spotgröße von 90  $\mu\text{m}$   $\text{CO}_2$  und Cl NWGs über 1 M.-%. Für die weiterhin ebenfalls stark

von polyatomaren Interferenzen überlagerten Elementoxide  $\text{SiO}_2$  und  $\text{SO}_3$  liegen die NWGs bei über 0,1 M.-% und für Calcium bei über 0,01 M.-%. Alle anderen Elementoxide zeigen NWGs unter 0,01 M.-%, wobei die Oxide der Nebenelemente Ti, V, Mn, Zn, Sr und Ba sowie die leichten Elemente Na und Mg am niedrigsten liegen. Für Spotgrößen von  $10\ \mu\text{m}$  sind die NWGs entsprechend deutlich größer, da deutlich weniger Masse abgetragen wird (abgetragene Fläche wird von  $90\ \mu\text{m} \times 90\ \mu\text{m}$  ( $8100\ \mu\text{m}^2$ ) auf  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  ( $100\ \mu\text{m}^2$ ) reduziert).

Generell sind die hohen Nachweisgrenzen der für den Zementstein wichtigen Elementoxide  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{SO}_3$  auffällig und ein Nachteil bei der ganzheitlichen Untersuchung der chemischen Zusammensetzung einer Zementsteinquerschnittsfläche. Aufgrund der Berechnungsmethode der Nachweisgrenze hebt der sehr hohe, aber konstante Blindwert (geringe Standardabweichung) bei Kohlenstoff, Silicium und Schwefel diese stark an. Bei der Auswertung der LA-ICP-MS Daten wird dieser Blindwert vom deutlich abgesetzten Messsignal subtrahiert (siehe beispielhaft in Anhang Abbildung-A 3), weswegen eine wie in dieser Arbeit gezeigte Bestimmung dieser Elementoxide auch bei kleineren Spots als  $1600\ \mu\text{m}^2$  ( $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$ ) in Einzelfällen noch gelingen kann. Die Richtigkeit der Ergebnisse beim Unterschreiten der NWG ist im Folgenden aber kritisch zu bewerten.

#### 5.3.3.6 Nasses Plasma

Wie in Kapitel 2.3.4.7 *Nasses/Trockenes Plasma* beschrieben, wählen einige Forschungsgruppen nicht das häufig für die LA-ICP-MS verwendete trockene Plasma, sondern arbeiten in einem nassen Plasma. Vorteilhaft ist hier unter anderem die erhöhte Signalstabilität über die Zeit durch Wasser, welches permanent dem Plasma zugeführt wird und dessen Eigenschaften signifikant beeinflusst. Als Nachteil wurden aber stets die stärkere Neigung zur Bildung von oxidischen Interferenzen und eine für manche Elemente höhere Nachweisgrenze genannt. Tabelle 23 zeigt in Spalte 3 und 4 auch die Nachweisgrenzen im nassen Plasma.

Tabelle 23: Vergleich der Nachweisgrenzen eines ZS 0,40 in trockenem und nassem Plasma mit einer großen Spotgröße von 90 µm und einer kleinen Spotgröße von 10 µm

	Gehalt [M.-%]	Nachweisgrenze [M.-%]			
		Nasses Plasma		Trockenes Plasma	
Spaltennr.	2	3	4	5	6
Elementoxid	CEM 0,4	Spot 10 µm	Spot 90 µm	Spot 10 µm	Spot 90 µm
CO <sub>2</sub>	1,4	n. b.	10,902	13,295	15,252
Na <sub>2</sub> O	0,09	0,5441	0,0068	0,0055	0,0001
MgO	1,79	0,4056	0,0053	0,0538	0,0003
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,56	0,7616	0,0077	0,3598	0,0019
SiO <sub>2</sub>	17,81	90,335	1,1764	11,094	0,1372
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,32	5,8306	0,0901	0,2179	0,0028
SO <sub>3</sub>	3,13	218,53	7,5360	17,594	0,3721
Cl	0,05	n. b.	n. b.	0,2848	4,2863
K <sub>2</sub> O	0,55	1,0895	0,0672	0,1140	0,0060
CaO	54,95	2,1110	0,0214	2,0187	0,0165
TiO <sub>2</sub>	0,25	0,0342	0,0003	0,0146	0,0001
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	0,0087	0,0001	0,0032	0,0001
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,4393	0,0054	0,1040	0,0057
MnO <sub>2</sub>	0,04	0,0081	0,0001	0,0053	0,0001
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,43	7,7906	0,0740	0,2354	0,0024
ZnO	0,04	0,0429	0,0006	0,0082	0,0001
SrO	0,08	0,0029	<0,0001	0,0004	<0,0001
BaO	0,01	0,0118	0,0001	0,0014	<0,0001

In Tabelle 23 ist für alle Elemente im nassen Plasma, wie für das trockene Plasma bereits beschrieben, zu erkennen, dass mit steigender Spotgröße die NWG fällt. Darüber hinaus ist für alle Elemente kleiner einer Atommasse von 43 amu und Eisen die NWG im nassen Plasma mindestens 10-mal höher als im trockenen Plasma, wobei für die verbleibenden untersuchten Elemente die NWG ebenfalls stets höher ist. Lediglich bei Calcium und Mangan sind die NWGs ähnlich. Aus dieser Betrachtung geht im Hinblick auf die hier bearbeitete Aufgabenstellung mit der Notwendigkeit einer hohen Ortsauflösung eine klare Präferenz für das trockene Plasma hervor.

### 5.3.4 Auswirkungen der Zementsteifeuchte und des Gefüges auf das Messsignal

#### 5.3.4.1 Einfluss der Probenfeuchte des Zementsteins auf die Nachweisgrenzen der LA-ICP-MS

Die Nachbehandlung spielt für die Erhärtung des Zementsteins eine entscheidende Rolle. Zur besseren Vergleichbarkeit sind bei mechanischen Prüfungen definierte Klima- und Feuchtebedingungen zwingend erforderlich. Feuchtigkeit im Probenaerosol fördert allerdings die Bildung störender, polyatomarer Interferenzen und führt, wie bereits vorgestellt, zu höheren

NWGs. In Tabelle 24 ist der Einfluss der Probenart und der Probenvorbereitung für verschiedene Klimabedingungen deutlich zu erkennen. Die Untersuchung der Nachweisgrenze für verschiedene Vorbehandlungen zeigt tendenziell schlechtere NWGs, je feuchter der Probekörper beim Einbau in die Ablationskammer ist. Zwar wird diese vorher gespült, jedoch steht die Zementsteinprobe definierter Feuchte stets mit der trockeneren Umgebung in der Ablationskammer in Kontakt, wobei Wasserdampf an die Gasumgebung abgegeben wird und später im ICP-MS zu Interferenzen führt. Die im Zementstein relevanten Elemente Silicium und Schwefel sind besonders von der Bildung polyatomarer Interferenzen betroffen und zeigen daher niedrigere Nachweisgrenzen für die vakuumgetrocknete Probe (Wassergehalt nach eigenen Untersuchungen [200] bei 8,97 M.-%) und den wasserfrei bearbeiteten Dünnschliff (siehe Tabelle 24 Spalte 6+7), und hohe NWG für nicht getrocknete Proben (siehe Tabelle 24 Spalte 3–5). Unabhängig von der Kenntnis der genauen Umgebungsfeuchte in der Ablationskammer zeigen diese Vorlagerungsarten keine zufriedenstellenden NWG, was die Notwendigkeit eines Trocknungsschrittes vor dem Einbau in die Ablationskammer zeigt. Beim Dünnschliff ist davon auszugehen, dass nach einer *Purgezeit* von 15 Minuten nahezu sämtliches Atmosphärgas durch Helium ersetzt wurde. Elemente, die wenig von Interferenzen überlagert sind, wie bspw. Aluminium, Magnesium oder Vanadium, zeigen unabhängig von der Präparation geringere Nachweisgrenzen als solche, die stark von Interferenzen überlagert sind, wie bspw. Silicium oder Schwefel. Für Kalium sind die Nachweisgrenzen aber auf dem Dünnschliff (Tabelle 24 Spalte 7) im Gegensatz zu den anderen Präparations- und Vorlagerungsbedingungen am höchsten, was hier nicht erklärt werden kann.

In Anbetracht der Zielsetzung einer hohen Ortsauflösung, niedriger NWGs und einer schnellen Probenpräparation (nicht möglich bei Dünnschliff) sollte ein Probekörper vor der Ablation mindestens bis zur Massenkonstanz im 40 °C Vakuumtrockenschrank vorbehandelt werden, also kein freies oder physikalisch gebundenes Wasser mehr enthalten. Allerdings zeigt ein Wassergehalt im vakuumgetrockneten Zementstein (w/z 0,40) von 8,97 M.-% (v. a. chemisch gebundenes Wasser), dass noch immer polyatomare Interferenzen nach der Ablation des Zementsteins auftreten können, was die Unterschiede zwischen Ergebnissen aus Spalte 6 und 7 in Tabelle 24 beweisen. Nach Möglichkeit wird zum Erreichen sehr niedriger Nachweisgrenzen mit der LA-ICP-MS die Präparation eines wasserfreien Dünnschliffs empfohlen.

Die Werte für die Nachweisgrenze in Spalte 8 von Tabelle 24 wurden ebenfalls an einem 56 d alten ZS 0,40 (Schwenk Allmendingen) nach der gleichen Probenpräparation/Vorlagerung wie die Probe in Spalte 6 ermittelt, nur an einem anderen Messtag (ca. 1 Jahr später; Lagerung währenddessen im verschlossenen PE-Beutel). Hierbei sind die Unterschiede in den ermittelten Nachweisgrenzen anzumerken, welche für bspw. CO<sub>2</sub> und SiO<sub>2</sub> über und für SO<sub>3</sub> unter jenen aus Spalte 6 liegen. Wie in Kapitel 4.4.2.1 beschrieben, liegt dies vor allem an der variablen Tagesperformance des ICP-MS.

Tabelle 24: Vergleich der Nachweisgrenzen eines ZS 0,40 in mit einer mittleren Spotgröße von 40 µm x 40 µm nach verschiedenen Präparations- und Vorlagerungsbedingungen

Spaltennr.	Nachweisgrenze [M.-%]						
	2	3	4	5	6	7	8
Elementoxid	Gehalt [M.-%]	20 °C/ 98 %	20 °C/ 60 %	Aus Tüte*	40 °C Vak.	Dünn- schliff	40 °C Vak.**
CO <sub>2</sub>	1,40	8,5077	13,202	7,5400	15,913	3,4486	24,171
Na <sub>2</sub> O	0,09	0,0003	0,0002	<0,0001	<0,0001	0,0001	0,0002
MgO	1,79	0,0068	0,0100	0,0013	0,0004	0,0004	0,0002
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,56	0,0147	0,0140	0,0028	0,0071	0,0110	0,0030
SiO <sub>2</sub>	17,81	1,2699	0,4865	0,8275	0,3942	0,4009	1,4402
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,32	0,0378	0,0108	0,0165	0,0078	0,0098	0,0158
SO <sub>3</sub>	3,13	16,3673	1,5504	3,5761	2,6128	0,3385	0,9789
Cl	0,05	0,5593	0,1983	0,2488	0,1867	0,0181	0,2886
K <sub>2</sub> O	0,55	0,0089	0,1243	0,0092	0,0191	0,4316	0,0240
CaO	54,95	0,2120	0,0881	0,0275	0,0259	0,0403	0,0498
TiO <sub>2</sub>	0,25	0,0014	0,0010	0,0004	0,0005	0,0008	0,0004
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	0,0001	0,0001	<0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,0051	0,0070	0,0064	0,0078	0,0035	0,0053
MnO <sub>2</sub>	0,04	0,0003	0,0004	0,0002	0,0003	0,0004	0,0205
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,43	0,0197	0,0180	0,0070	0,0055	0,0057	0,0127
ZnO	0,04	0,0006	0,0004	0,0003	0,0004	0,0005	0,0003
SrO	0,08	0,0003	0,0002	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0002
BaO	0,01	0,0001	0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0001	<0,0001

\*aus Tüte beschreibt den undefinierten Feuchtezustand nach einer Lagerung von ungefähr 56 d im verschlossenen PE-Beutel unter Schutzgas bei 20 °C mit anschließendem Einbau in die Ablationskammer

\*\*wurde an einem anderen Tag gemessen als die Daten in Spalte 6, aber unter gleichen Bedingungen, um den Einfluss unterschiedlicher Messtage der NWG zu zeigen

#### 5.3.4.2 Signalverläufe und Wiederholbarkeit von Messungen in Zementstein

In Kapitel 5.3.3.3 Abbildung 43 wurden bereits schematisch alle Einflüsse erläutert, die zu einer Signalschwankung auf homogenen Materialien beitragen. Nun soll der Beitrag der vielfältigen chemischen Zusammensetzung im Mikrometerbereich einer Probe, wie es beim ZS der Fall ist, untersucht werden. In dieser Arbeit wurden Linien mit einer Länge von 1 bis 4 mm untersucht, die mehr als 1000 Datenpunkte für jedes Element enthalten. In dieser Größenordnung (Mikrometermaßstab) muss bei den Erwartungen an die Höhe der Nettosignalschwankungen also später der Konzentrationsschwankungen aufgrund der Heterogenität des Zementsteins (siehe Kapitel 2.1.2) zwischen Haupt- und Nebenelementen unterschieden werden. So sind Nebenelemente nicht in allen Hydratphasen/unhydratisierten Zementphasen zu gleichen Teilen in die jeweilige Gitterstruktur der vorliegenden Phase eingebaut und daher teilweise deutlich heterogener als Hauptelemente wie Ca und Si, die in zahlreichen Zementsteinphasen enthalten sind.

Als Beispiel für die vielfältige und unterschiedliche chemische Zusammensetzung des ZS im Mikrometermaßstab werden die Nettosignale einer 2 mm langen Messlinie auf ZS 0,40 mit einer Spotgröße von  $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$  in Abbildung 46 gezeigt. Bei den dargestellten Elementen sind Signalstreuungen zu erkennen, welche qualitativ über denen homogener Proben wie Glas liegen (vgl. Abbildung 37 für Glas). Allerdings ist an der Streubreite zu erkennen, dass Calcium und Silicium als Hauptelemente hier prozentual weniger schwanken als das Nebenelement Zink. Dieses zeigt bei ca. 100 und 650  $\mu\text{m}$  Domänen hoher Signale, die deutlich über den Streuungen der anderen betrachteten Elemente liegen.

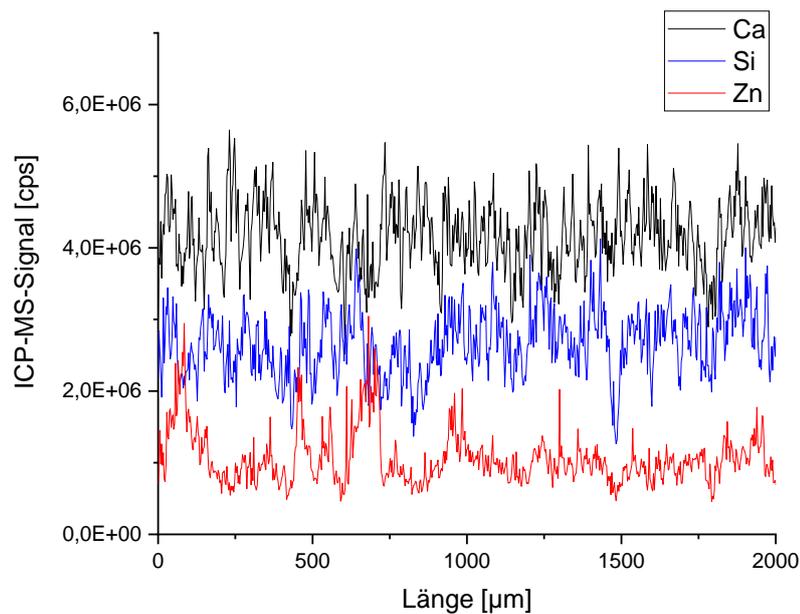


Abbildung 46: LA-ICP-MS-Signale für  $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{29}\text{Si}$  und  $^{66}\text{Zn}$  auf ZS 0,40 auf einer Linie von 2 mm Länge bei einer Spotgröße von  $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$  sowie einer *Dwell-Time* von 10 ms

Abbildung 47 zeigt jeden Messwert als einzelnen Punkt. Hieraus geht hervor, dass einzelne Messwerte aufgrund von Messstreuungen, wie sie auch für homogene Proben beobachtet wurden, deutlich entfernt vom Mittelwert aus vorherigem und nachfolgendem Punkt liegen. Dennoch zeigt sich für die Mehrzahl der Punkte, dass diese einem steigenden oder fallenden Verlauf folgen. So bauen sich lokale Maxima und Minima stets aus mehreren Punkten auf und sind folglich nicht auf Messschwankungen des Geräts zurückzuführen. Vielmehr stellen sie den Verlauf der variierenden Elementgehalte (noch nicht kalibriert) im chemisch vielfältig zusammengesetzten System auf Mikrometerebene dar.

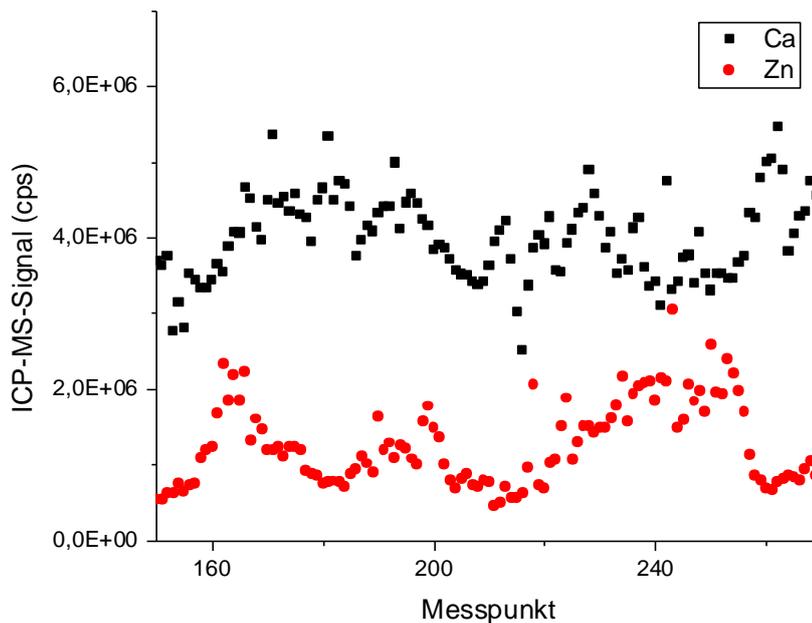


Abbildung 47: ICP-MS-Signal von Ca und Zn eines Ausschnitts einer Messlinie auf ZS 0,40 als Punktdiagramm (Ausschnitt von 300 bis ca. 700  $\mu\text{m}$  vom Diagramm zuvor in Abbildung 46)

Histogramme (grafische Darstellungen von Häufigkeitsverteilungen) der unkalibrierten Daten einer Messlinie zeigen, dass die Messwerte für jedes gemessene Isotop mit einer nahezu symmetrischen Verteilung um den Mittelwert streuen. Die Breite der Verteilung wird über die Standardabweichung definiert, die sich aus der Streubreite der Messwerte um den Mittelwert ergibt. Da Histogramme der einzelnen Isotope um unterschiedliche Erwartungswerte streuen, wurden alle Einzelwerte auf den jeweiligen Mittelwert der Linien normiert. In Abbildung 48 oben sind Histogramme der normierten Verteilungen der jeweiligen Hauptelemente der Messlinien des *Gasblanks* ( $^{13}\text{C}$ ), auf NIST-SRM-612-Glas ( $^{29}\text{Si}$ ) und von  $^{43}\text{Ca}$  auf Zementstein dargestellt. Zusätzlich ist noch das Histogramm von  $^{66}\text{Zn}$  als Beispiel für ein Nebenelement abgebildet. Hierbei zeigt die Messung von  $^{13}\text{C}$  im *Gasblank* erwartungsgemäß die geringste Streubreite. Auf dem homogenen NIST-SRM-612-Glas ist die  $^{29}\text{Si}$ -Verteilung durch eine breitere Verteilung als die von  $^{13}\text{C}$  im *Gasblank* abgebildet. Bei der Darstellung einer Messlinie des heterogenen Zementsteins verbreitert sich diese Verteilung nochmals: So ist sie für  $^{43}\text{Ca}$  im ZS nur marginal breiter als für  $^{29}\text{Si}$  auf NIST und für das heterogen verteilte Nebenelement Zn im ZS deutlich breiter. Darüber hinaus zeigen weitere Histogramme für Silicium und Aluminium in Abbildung 48 die Streubreite der normierten Signale zum einen auf dem homogenen NIST-SRM-612-Glas und zum anderen die breitere Verteilung im Zementstein. Die gaußförmig verteilten Standardabweichungen wurden ebenfalls normiert und sind in Tabelle 25 als Variationskoeffizienten angegeben. Im *Gasblank* treten auf den gemessenen Massen wie zuvor bereits erläutert (Tabelle 22) zumeist nur polyatomare Interferenzen auf, welche dennoch konstant vorliegen. Bei Massen ohne signifikante polyatomare Interferenz wie bspw. Ca kann daher kein Variationskoeffizient bestimmt werden. In Tabelle 25 bestätigen sich die

Ergebnisse der Histogramme: So sind die Variationskoeffizienten im *Gasblank* deutlich kleiner als jene von Isotopen auf dem homogenen Material Glas. Für ZS zeigen die Variationskoeffizienten deutliche Unterschiede: So ist der Variationskoeffizient der Hauptelemente Ca und Si nahe den Variationskoeffizienten derselben Elemente im Glas, welche als homogen verteilt angenommen werden können. Dies kann auf eine homogene Verteilung der Hauptelemente in der Zementsteinmatrix unter Berücksichtigung der Spotgröße von  $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$  zurückgeführt werden. Aber auch Nebenelemente wie Ti, V, Mn und Sr liegen mit Variationskoeffizienten zwischen 0,20 und 0,26 im Bereich der homogen verteilten Hauptelemente des Glases. Grund hierfür ist höchstwahrscheinlich ein homogener Einbau in mehreren Zementsteinphasen. So kann bspw. Sr in Anbetracht der doppelten positiven Ladung des Ions Calcium als homogen verteiltes Element in verschiedenen Phasen ersetzen. Andere Nebenelemente treten dagegen deutlich heterogener verteilt auf, was sich in höheren Variationskoeffizienten äußert. Aber auch das Hauptelement Eisen liegt mit einem Variationskoeffizienten von 0,33 nicht so homogen verteilt vor wie manche Nebenelemente. Folglich kann kein Zusammenhang zwischen der Konzentration eines Elements im Zementstein und seiner Verteilung hierin gefunden werden. Vielmehr können durchaus auch Nebenelemente homogen verteilt sein und umgekehrt.

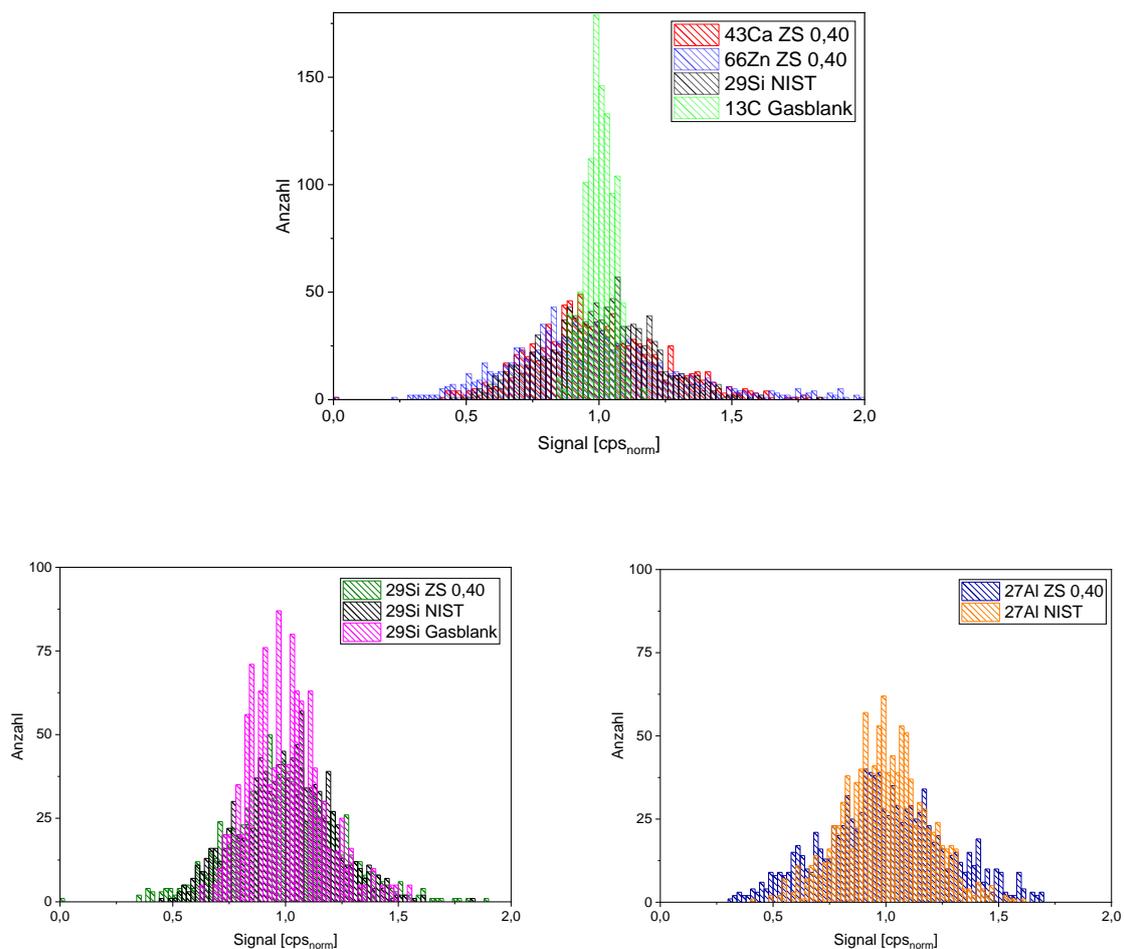


Abbildung 48: Histogramme der Messwerte einer 2 mm langen Linie mit 1200 Datenpunkten auf verschiedenen Proben und von verschiedenen Isotopen

Tabelle 25: Variationskoeffizienten verschiedener Isotope auf Zementstein, NIST-SRM-612-Glas und im *Gasblank*

Isotop	Variationskoeffizient (VarCov)								
	<sup>13</sup> C	<sup>23</sup> Na	<sup>27</sup> Al	<sup>29</sup> Si	<sup>34</sup> S	<sup>39</sup> K	<sup>43</sup> Ca	<sup>52</sup> Cr	<sup>55</sup> Mn
<b>ZS 0,40</b>	0,77	0,49	0,28	0,23	0,33	0,60	0,25	0,99	0,24
<b>NIST 612</b>	0,41	0,27	0,18	0,20	0,51	0,75	0,35	0,71	0,31
<b>Gasblank</b>	0,05	n. b.	n. b.	0,16	0,12	0,82	n. b.	0,09	0,37
Isotop	<sup>25</sup> Mg	<sup>31</sup> P	<sup>35</sup> Cl	<sup>47</sup> Ti	<sup>51</sup> V	<sup>57</sup> Fe	<sup>66</sup> Zn	<sup>88</sup> Sr	<sup>137</sup> Ba
<b>ZS 0,40</b>	0,36	0,42	0,66	0,26	0,25	0,33	0,36	0,20	0,26

Für die Untersuchung der einzelnen Messpunkte innerhalb einer Messlinie ist es vorteilhaft, auch auf Elementmappings anderer Methoden wie REM-EDX oder EM, welche die vielfältige chemische Zusammensetzung des Zementsteins im Mikrometerbereich darstellen, zurückzugreifen. Die lokal unterschiedliche Elementverteilung im Zementstein ist in der Verteilung der drei Hauptelementoxide in Abbildung 49 erkennbar, die mit der EM an einem Dünnschliff des 28 d alten ZS 0,40 quantitativ aufgenommen wurde.

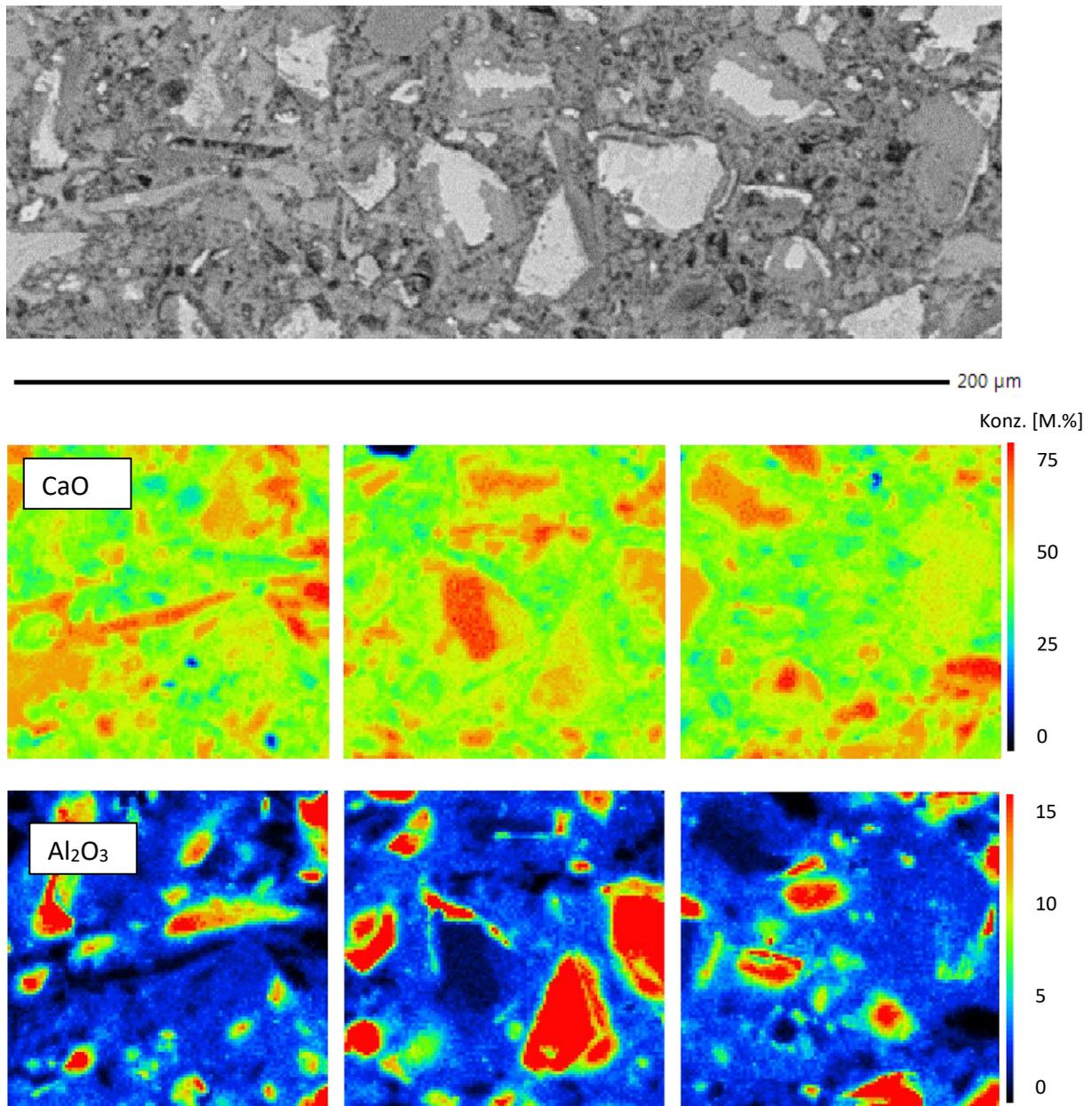


Abbildung 49: BSE-Aufnahme und EM-Mappings von CaO, SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; aufgenommen an einem 28 d alten Dünnschliff des ZS 0,40 mit drei Messfeldern von jeweils 65 μm x 65 μm

In der BSE-Aufnahme sind nicht vollständig hydratisierte Zementkörner als dichtere, hellere Bereiche mit üblichen Größen von 1 μm bis zu mehr als 50 μm erkennbar [12]. In der Aufnahme der Calciumoxidverteilung sind Bereiche mit hoher Konzentration von bis zu 70 % CaO sowie Bereiche geringerer Konzentrationen zwischen 30 und 40 M.-% erkennbar. Es zeigt sich, dass keines der dargestellten Elemente homogen verteilt in der Probe vorliegt. Die Verteilung von Aluminium ist nochmals heterogener als die des Calciums. Hier kann die Konzentration von nahezu null Massenprozent auf fast 20 M.-% innerhalb von ca. drei Mikrometern ansteigen. Folglich führt eine Ablation mit geringeren Spots zu höheren Messsignal-Standardabweichungen (RSD-Werten), da die Heterogenität des Zementsteins besser aufgelöst werden

kann. So ist bei den drei in Abbildung 50 dargestellten Elementen auf allen drei untersuchten Proben (ZS 0,40, NIST-SRM-612-Glas und ObjT) bei einer Vergrößerung des Spots eine deutlich geringere Messsignal-Standardabweichung (RSD-Wert) bei gleichbleibender Linienlänge, *Dwell-Time* (5 ms) und Messpunktanzahl (ca. 1000) zu erkennen.

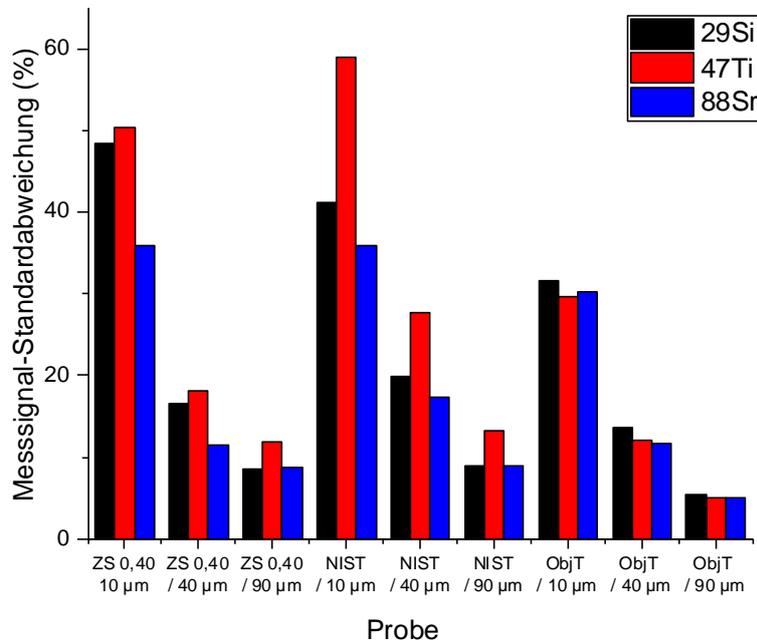


Abbildung 50: Messsignal-Standardabweichung von  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{47}\text{Ti}$  und  $^{88}\text{Sr}$  bei Spotgrößen von 10, 40 und 90 µm auf ZS, NIST SRM 612 und dem ObjT

So sinkt die Messsignal-Standardabweichung signifikant mit steigender Spotgröße für alle drei untersuchten Matrices und Elemente, nahezu unabhängig von deren Gehalt in der untersuchten Matrix und der Heterogenität der Matrix selbst. Bei Zementstein reduzieren sich die Abweichungen um ca. zwei Drittel bei Vergrößerung der Spotkantenlänge von 10 auf 40 µm und nochmals um mehr als 30 % bei einer Vergrößerung auf 90 µm. Die geringen RSD-Werte des Hauptelements Silicium bei gleichen Spotgrößen der beiden Gläser sind auf deren homogene Glasstruktur im Gegensatz zu ZS zurückzuführen. Die höhere Messsignal-Standardabweichung für Titan bei der Ablation auf NIST-SRM-612-Glas mit 10 µm Ablations-spotgröße im Gegensatz zu Zementstein kann mit der geringen Konzentration von Ti in NIST SRM 612 (50 ppm) und der sehr geringen Probenmenge bei der Ablation einer Spotgröße von 10 µm x 10 µm begründet werden, was bereits in [96] intensiv diskutiert wurde. Dennoch bleiben die in Abbildung 43 zusammengefassten Einflüsse auf den RSD-Wert eines Messsignals bei der Ablation auf homogenen Materialien dominant, da eine Homogenität (zumindest von Hauptelementen und bei Spots größer 10 µm x 10 µm) in beiden Gläsern angenommen werden kann.

Auch die *Dwell-Time* hat, wie zuvor beschrieben, einen merklichen Einfluss auf die Schwankung des Signals. So wurde in Tabelle 20 bereits der Einfluss der *Dwell-Time* auf die Schwankung des Blindwerts gezeigt. In Abbildung 51 sind die RSD-Werte des  $^{29}\text{Si}$ -Signals bei verschiedenen *Dwell-Times* für drei verschiedene Spotgrößen gezeigt. Wie zuvor erwähnt, zeigen alle Kurven den nichtlinearen Verlauf des RSD-Werts bei steigenden *Dwell-Times*. Anders als beim Blindwert (ab 20 ms) ist bei Zementstein schon ab einer *Dwell-Time* >10 ms keine Abnahme des RSD-Werts mehr zu erkennen, wenn die *Dwell-Time* weiter erhöht wird. Hier dominiert die Heterogenität der chemischen Zusammensetzung des ZS im Mikrometerbereich den RSD-Wert. Der RSD-Wert nimmt mit größer werdendem Spot ab, was auf eine Mittelung der Heterogenität bei Vergrößerung der ablatierten heterogenen Zementsteinfläche zurückzuführen ist. Der Vergleich der RSD-Werte bei einer Spotkantenlänge von 40  $\mu\text{m}$  zeigt, dass die Streubreiten der Werte auf dem ObjT (Abbildung 51 schwarze Quadrate) stets unter denen des Zementsteins (Abbildung 51, rote Punkte) liegen. Allerdings zeigen die RSD-Werte in Abbildung 51 auch, dass bspw. eine Vervielfachung der *Dwell-Time* nicht mit derselben Vervielfachung der ablatierten Fläche gleichzusetzen ist. So sind die zugrunde liegenden Schwankungen beider Parameter (*Dwell-Time* = ICP-MS-Schwankungen bzw. Aerosolschwankungen und ablatierte Fläche = chemische Heterogenität der Probenoberfläche) unterschiedlich.

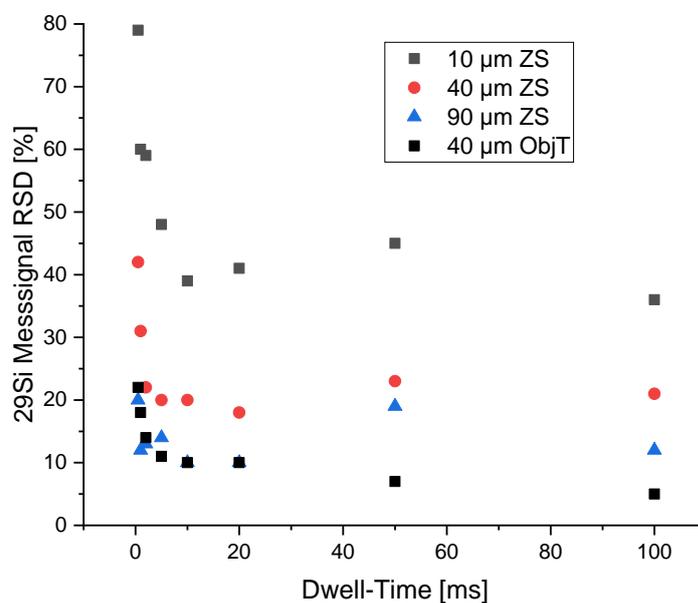


Abbildung 51: RSD-Wert von  $^{29}\text{Si}$  über die *Dwell-Time* für verschiedene Spotgrößen

#### 5.3.4.3 Mindestlänge einer Linie

Bei der Ablation wurde bisher stets eine Linienlänge zwischen 1 und 3 mm gewählt. Bei heterogenen Materialien wie bspw. Dem Zementstein gibt es in der Literatur wenig Anhaltspunkte, wie viele Wiederholungen einer Messung nötig sind oder wie lang eine Messlinie sein

muss, um die Bulk-Konzentrationen analytisch richtig bestimmen zu können. Um dies zu untersuchen, werden hier die Mittelwerte unterschiedlich langer Linien aller aufgenommenen Isotope auf ZS 0,40 verglichen, indem die Wiederholpräzision der LA-ICP-MS-Linien in Abhängigkeit der Linienlänge verglichen wird. Hervorzuheben ist, dass eine angepasste Wiederholpräzision nach DIN EN 196-2 (beschrieben in Kapitel 2.2.2) verwendet wird, da die LA-ICP-MS ein abtragendes Verfahren ist und die Probe folglich, nach der Analyse an einer Stelle  $x$ , dort nicht mehr für Wiederholmessungen zur Verfügung steht. Vielmehr werden hier auf einer  $4 \times 4$  cm großen, nass gesägten Probe Linien verschiedener Länge bei einer Spotbreite und -Länge von  $40 \mu\text{m}$  und einem Linienabstand von  $200 \mu\text{m}$  untersucht. Da die Wiederholpräzision des Signals bei der LA-ICP-MS von zahlreichen Faktoren wie Spotgröße und Dwell-Time abhängt (siehe Kapitel 5.3.3), werden diese bei der folgenden Untersuchung auf die Einstellungen des Standardsetups fixiert. Wie zuvor in Kapitel 5.3.4.3 diskutiert, kann bei Zementstein aber aufgrund der unterschiedlich heterogenen Verteilung der verschiedenen Elementoxide keine einheitliche Mindestlinienlänge/-Spotgröße angegeben werden. Ebenfalls ist hervorzuheben, dass die in DIN EN 196-2 definierte Wiederholpräzision auch für die in der Norm alternativ genannte Analyse mittels RFA gilt, welche allerdings eine Ortsauflösung im cm-Bereich zeigt. Die Ortsauflösung der LA-ICP-MS ist allerdings deutlich geringer, wodurch die Heterogenität des Zementsteins besser abgebildet wird und die Präzision zwischen Einzelpunktmessungen entsprechend geringer ist. Die Analysefläche der untersuchten Proben (gesägt) ist ebenfalls abweichend zu den analysierten Flächen in der Norm, in der ausschließlich Pulverpresslinge oder Schmelztabletten als Proben untersucht werden. Die Norm definiert zwei Qualitäten von Wiederholgrenzen („Normal“- und „Experten“-Leistungsfähigkeit) auf zementären Oberflächen für Elemente verschiedener Konzentrationsbereiche (Spalte 3–5 in Tabelle 26) und ist daher trotz der Unterschiede der Verfahren ein guter Anhaltspunkt. In Spalte 5 wurde hierbei der Konzentrationsbereich aus Spalte 4 von M.-% Oxid auf % der Gesamtmenge umgerechnet, um die erhaltenen Werte des Experiments vergleichbar zu machen.

Bei der LA-ICP-MS müssen allerdings vor dem Vergleichen der angepassten Wiederholstandardabweichungen die Rohdaten noch korrigiert werden. Wie in Anhang Abbildung-A 2 zu sehen und Kapitel 4.4.5 beschrieben, driften die Daten ab. Darüber hinaus wird bei der Ablation in Poren oder bei einer nicht idealen Fokussierung weniger Signal aufgezeichnet, obwohl die chemische Zusammensetzung sich nicht zwingend unterscheiden muss. Zur Korrektur beider Effekte wurden die Elementverhältnisse zum Hauptelement Ca gebildet (Einzelwerte siehe Anhang Tabelle-A 8). Zur besseren Vergleichbarkeit wurden statt der in der Norm geforderte 10 Wiederholmessungen sogar 36 Linien auf ZS 0,40 für die Linienlänge von  $3000 \mu\text{m}$  mittels Standardabweichung ausgewertet. Die Ca-normierten und einheitslosen Wiederholstandardabweichungen der  $3000 \mu\text{m}$  langen Linien wurden über einen Vergleich zum Mittelwert in % umgerechnet und sind in Spalte 7 in Tabelle 26 aufgelistet. Hierbei liegen alle bestimmten Elementoxide mit Konzentrationen über 0,50 M.-% sowie Natrium über den nach Norm zulässigen Wiederholgrenzen und sind daher rot markiert. Alle Elementoxide mit einem Massenanteil am Zementstein unter 0,50 M.-% außer Natrium liegen im Rahmen der

geforderten Wiederholgrenze für „Normal“-Leistungsfähigkeit nach DIN EN 196-2 und sind entsprechend grün markiert. Viele davon sogar über der Wiederholgrenze für „Experten“-Leistungsfähigkeit von 4,69 % (außer Cr, Zn). Folglich müsste hier für die normgerechte Bestimmung der Bulk-Konzentration die Linienlänge von 3000  $\mu\text{m}$  (zumindest bei den Hauptelementen) verlängert werden, um die Wiederholpräzision zu verbessern.

Wird die Linie hypothetisch auf 12.000  $\mu\text{m}$  verlängert, indem jeweils vier der 36 Linien mit ihren Mittelwerten zusammengefasst werden, ergeben sich hieraus 9 Linien, deren Wiederholstandardabweichung untereinander in Spalte 6 aufgelistet ist. Hierbei steigt die Präzision der Messung, wie zu erwarten, bei allen betrachteten Elementoxiden an, wobei die dargestellten prozentualen Werte sinken. Aluminium-, Magnesium- und Schwefeloxid können aufgrund der längeren Messlinien auch innerhalb der Wiederholgrenze für „Normal“-Leistungsfähigkeit bestimmt werden. Silicium- und Eisenoxid und die beiden Alkalioxide aber nach wie vor nicht.

Wird eine einzige der 36 Linien in sechs 500  $\mu\text{m}$  lange (hypothetische) Teile zerlegt und deren Wiederholpräzision untereinander bestimmt, liegen alle Elementoxide außer Mangan über der Wiederholgrenze für „Normal“-Leistungsfähigkeit. Hierbei zeigt sich, dass auch für Neben- und Spurenelemente unterhalb einer Linienlänge von 3000  $\mu\text{m}$  die Heterogenität des Zementsteins sich deutlich in den Einzelwerten zeigt. Daher ist eine Linienlänge in dieser Größenordnung zu vermeiden.

Zusammenfassend können aus diesen Untersuchungen zwei für diese Arbeit wichtige Erkenntnisse vorläufig (da Daten noch nicht vollständig kalibriert sind und noch nicht an zertifizierten Referenzmaterialien gearbeitet wurde) festgehalten werden:

- 1) Um die in DIN EN 196-2 genannte Wiederholpräzision für die verschiedenen Haupt- und Nebenelementoxide zu erreichen, muss eine Messlinie zur Bestimmung eines Mittelwerts für Hauptelemente länger sein als für Nebenelemente. Dies ist mit der niedrigen Nachweisgrenze für Neben- und Spurenelemente und der gerätetypischen Schwankung, die für alle Elemente ähnlich ist, zu begründen.
- 2) Die gewählte Linienlänge von 1000 bis 3000  $\mu\text{m}$  stellt einen Kompromiss dar, bei dem die untersuchten Elementoxide in einer für den Anwender praxisnahen Zeit bei definierten Wiederholpräzision gemessen werden können. Eine signifikante Verlängerung der Linie hilft nur bei wenigen Elementen eine normgerechte Wiederholpräzision zu erreichen.

Tabelle 26: Nach DIN EN 196-2 definierte Wiederholgrenzen und mittels LA-ICP-MS an ZS 0,40 bestimmte Wiederholstabw. [%] bei versch. Linienlängen; rot: geforderte Wiederholgrenze für „Normal“-Leistungsfähigkeit nicht erreicht; grün: erreicht

Element-oxid	Konz. in ZS 0,40 [M.-%]	Gruppierung nach Konzentrationsbereichen nach DIN EN 196-2 [M.-%]	Wiederholgrenze für „Normal“-Leistungsfähigkeit nach DIN EN 196-2 [M.-%]*	Wiederholgrenze für „Normal“-Leistungsfähigkeit nach DIN EN 196-2 [%]*	Mittels LA-ICP-MS bestimmte Wiederholstabw. [%] bei versch. Linienlängen		
					12000 µm	3000 µm	500 µm
Spaltennr.	2	3	4	5	6	7	8
GV	18,8	--			n.b.	n.b.	n.b.
CO <sub>2</sub>	1,40	1,00–1,99	0,110	5,53	n.b.	n.b.	n.b.
CaO	55,0	55,00–59,99	0,542	0,90	n.b.*	n.b.*	n.b.*
SiO <sub>2</sub>	17,8	15,00–19,99	0,290	1,45	1,57	2,85	7,34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,56	4,00–4,99	0,155	3,11	2,57	4,18	9,51
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,43	2,00–3,99	0,135	3,38	3,72	4,83	14,47
MgO	1,79	1,00–1,99	0,110	5,53	3,34	7,57	11,04
SO <sub>3</sub>	3,13	2,00–3,99	0,135	3,38	2,73	4,82	19,63
K <sub>2</sub> O	0,55	0,50–0,99	0,080	8,08	14,59	15,55	13,46
Na <sub>2</sub> O	0,09	0–0,49	0,057	11,63	21,01	31,06	20,21
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,32	0–0,49	0,057	11,63	2,95	3,94	18,60
TiO <sub>2</sub>	0,25	0–0,49	0,057	11,63	2,61	3,94	22,21
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	0–0,49	0,057	11,63	1,99	3,30	33,40
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0–0,49	0,057	11,63	3,83	8,03	26,21
MnO <sub>2</sub>	0,04	0–0,49	0,057	11,63	3,42	4,25	7,04
ZnO	0,04	0–0,49	0,057	11,63	5,79	9,18	21,68
SrO	0,08	0–0,49	0,057	11,63	1,65	2,73	16,20
BaO	0,01	0–0,49	0,057	11,63	2,30	3,66	25,19
Cl	0,05	0–0,49	0,057	11,63	n.b.	n.b.	n.b.

\*bezogen auf den höchsten Wert des Konzentrationsbereichs \*\*nicht bestimmbar, da Verhältnis zu Ca gebildet

Aus den Untersuchungsergebnissen lässt sich das Schema der Ursache des Signalverlaufs bei der LA-ICP-MS, das in Abbildung 43 gezeigt ist, auch auf Zementstein, als Beispiel für ein Material mit variierender Mikrostruktur, erweitern. Hierbei sind die detektierten Streuungen im Messsignal größer als auf homogenen Materialien (siehe Abbildung 52), da die variierende Mikrostruktur des Zementsteins erfolgreich dargestellt werden kann.

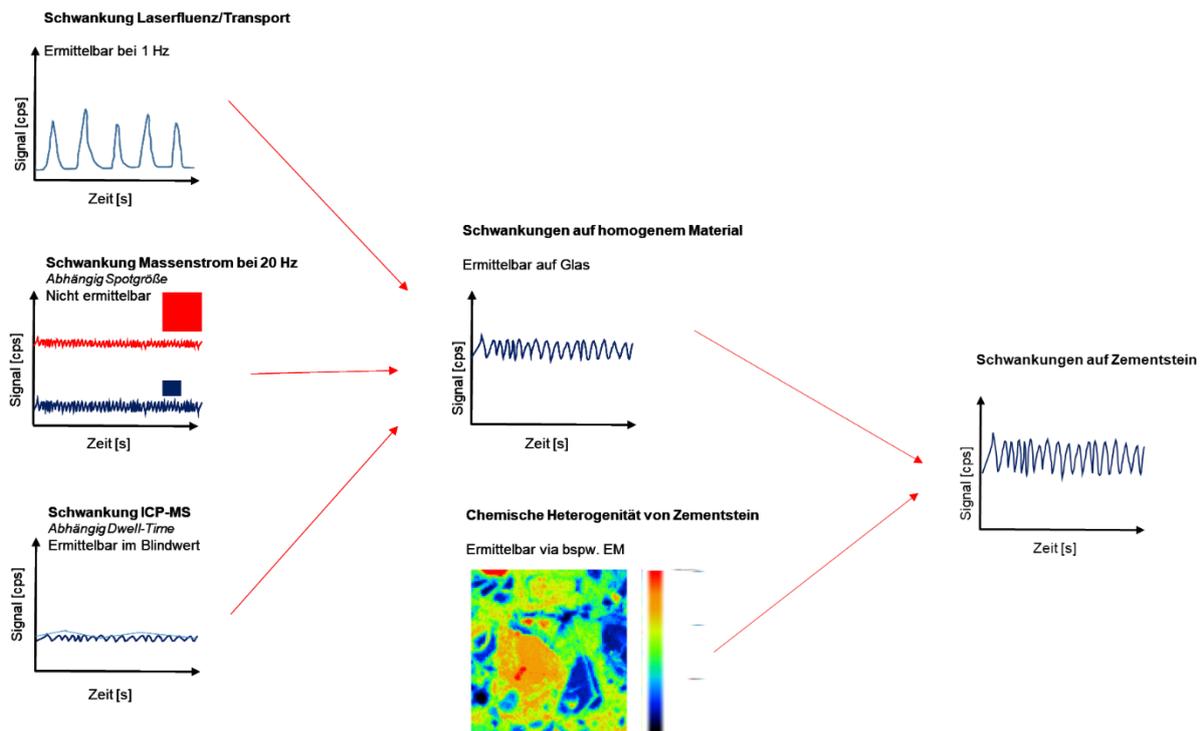


Abbildung 52: Einflüsse auf den Signalverlauf der LA-ICP-MS auf Zementstein

### 5.3.5 Wechselwirkung zwischen Laser und Zementstein

Auch in dieser Arbeit werden die Fraktionierungseffekte nach dem Ort ihrer Entstehung unterteilt, wobei die Fraktionierung während des Transports hier nicht untersucht wird. Die Schlauchleitung, welche LA und ICP verbindet, wird in dieser Arbeit nicht verändert.

#### 5.3.5.1 Zusammenhang zwischen der Wechselwirkung des Lasers und der Härte des Materials

Für Werkstoffe und somit auch für Beton spielt die Härte des Materials eine entscheidende Rolle für dessen Performance unter Last. Wird der polymineralische Werkstoff Beton mit einem ns-Laserstrahl beschossen, so könnte aus mechanischer Sicht vermutet werden, dass härtere Bereiche wie die Gesteinskörnung weniger abgetragen werden. Aus den Grundlagen der Wechselwirkung von Licht und Materie ist dies aber nicht zu entnehmen. Eigenschaften wie freie Elektronendichte und Absorptionsgrad entscheiden über die Wechselwirkung und somit auch über die ablatierte Masse und nicht die Härte.

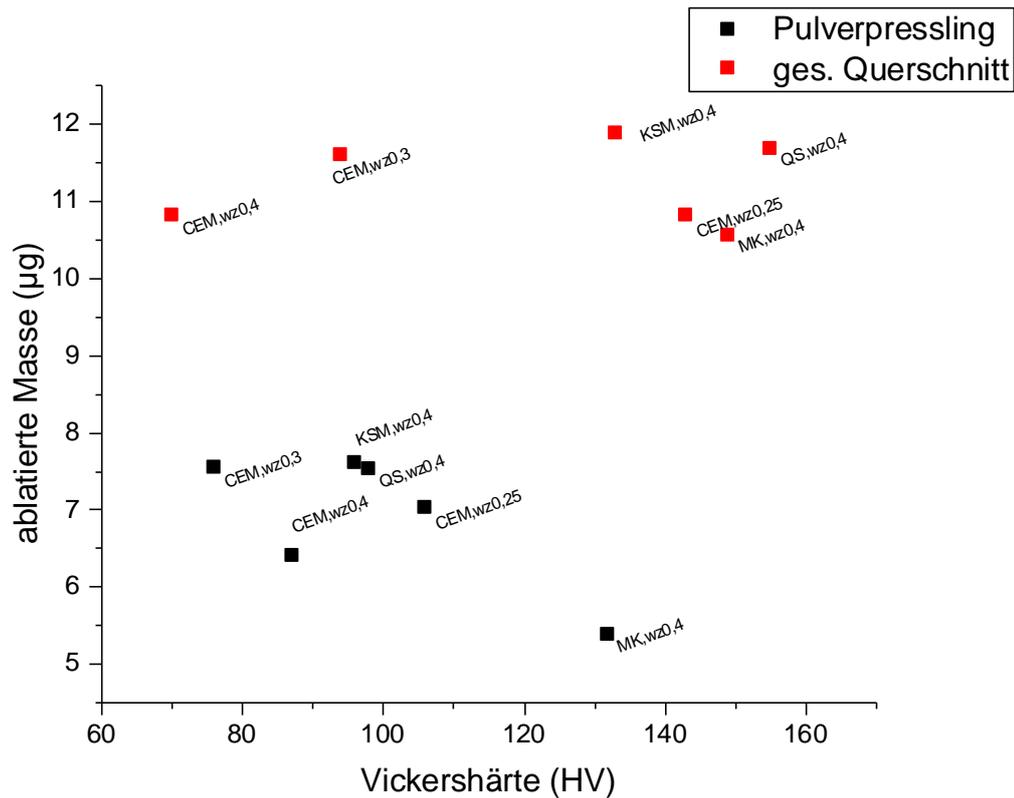


Abbildung 53: Zusammenhang zwischen Vickershärte (Einstellungen siehe Kapitel 4.5.6) und ablatierter Masse beim Materialabtrag mit LA (Linienablation; Länge: 2000 µm; Frequenz: 20 Hz; Spotgröße: 100 µm rund; Fluenz: 2 J/cm<sup>2</sup>). Materialzusammensetzung als Kurzschreibweise schräg neben jeweiligem Messpunkt nach der vorgestellten Probenomenklatur (siehe Kapitel 4.3.4)

In Abbildung 53 ist die abgetragene Masse gegen die mit dem µ-Indenter bestimmte Vickershärte verschiedener Pulverpresslinge aus Zementstein und gesägter Zementsteine aufgetragen. Für die Zementsteine wird das breite Spektrum an Härten nach 28 Tagen durch Variation des w/z-Werts und unter teilweiser Verwendung von Zusatzstoffen erzielt. Hierbei ist keinerlei Zusammenhang zwischen der Härte und der abgetragenen Masse zu erkennen. Lediglich die Präparation des Zementsteins als Pulverpressling oder gesägte Probe hat einen Einfluss. So ist der Abtrag bei Pulverpresslingen geringer, was später weiter untersucht wird.

Der nicht vorhandene Zusammenhang wird nochmals bei Betrachtung der abgetragenen Massen bei gleicher Linienform auf den wesentlich härteren Gesteinskörnungen deutlich. So streut der Massenabtrag auf untersuchten silicatischen Gesteinskörnungen zwischen ca. 4 und 10 µg pro Linie (siehe Abbildung 62), also grob im Bereich der Zementstein-Pulverpresslinge. Die Härte der silicatischen GK liegt jedoch mit ungefähr 1000 HV deutlich über jener der Zementstein-Pulverpresslinge.

### 5.3.5.2 Untersuchungen zur Fraktionierung bei der Ablation auf Zementstein/GK

#### Ablationskrater auf Zementstein

Zur Beurteilung des Ablationsverhaltens von ZS bei verschiedenen Fluenzen wurden die Krater von Punktablationen mittels REM untersucht. In Kapitel 2.3.4.5 Unterkapitel *Fraktionierung während des Ablationsprozesses* wurde bereits beschrieben, dass stark geschmolzene Bereiche eher zur Fraktionierung neigen, weshalb dies u. a. genauer beobachtet werden soll. Abbildung 54 stellt eine Übersicht über die sechs untersuchten Setups mit vier Fluenzen auf einem gesägten Zementstein dar. Um den Kraterboden auch bei hohen Fluenzen (8,3 und 22,0 J/cm<sup>2</sup>) sichtbar zu machen, wurde die Schusszahl von 200 auf 50 bzw. 20 reduziert. Der Einfluss der Fluenz auf den Abtrag wird hier deutlich sichtbar. So steigen die Kratertiefen mit höherer Fluenz an.

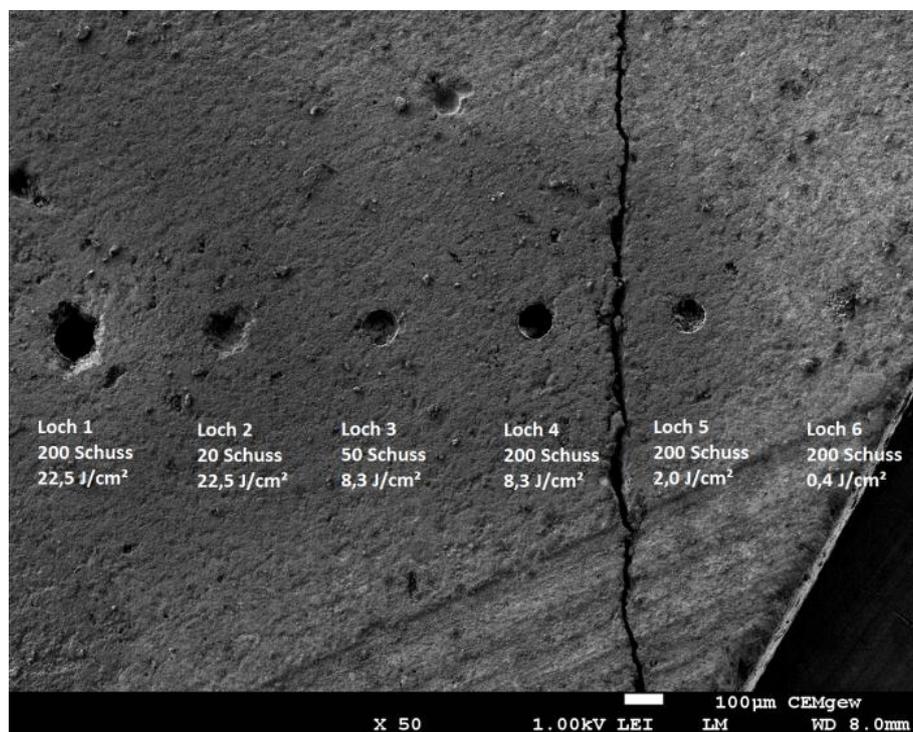


Abbildung 54: Übersicht der Ablationskrater nach unterschiedlichen Schussexperimenten auf ZS

Detailinformationen zu den einzelnen Untersuchungen wurden in [207] beschrieben und ausgewertet. Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass in allen abgetragenen Kratern kugelige Strukturen sichtbar sind, die mit einem speziellen Ablationsmechanismus des aus nanometergroßen, kristallinen Phasen bestehenden Materials zusammenhängen oder auf vorhandenes Wasser zurückzuführen sein könnten. Auf einer Silberoberfläche, die in Wasser mit einem fs-Laser bei einer Fluenz von 4,5 J/cm<sup>2</sup> abgetragen wurde, wurden ähnliche Strukturen gefunden [208]. Die Wirkung von Wasser wird jedoch später im Detail betrachtet. Ab Fluenzen von 8,3 J/cm<sup>2</sup> sind nach [207] kleine aufgetürmte Kondensationsrückstände sichtbar, da das abgetragene Material schnell abkühlt und an den kälteren Rändern des Kraters abgelagert wird. Sowohl bei der Ablationsfluenz von 8,3 und 22,0 J/cm<sup>2</sup> konnte kein Unterschied in der Struktur des Kraterbodens zu den Ablationen mit niedrigeren Fluenzen

beobachtet werden. Zudem wurden Rückstände eines Schmelzprozesses bei Fluenzen ab  $8,3 \text{ J/cm}^2$  am Kraterrand festgestellt, was bei Vergrößerungen ab 3000 deutlich sichtbar wird (siehe Abbildung 55).

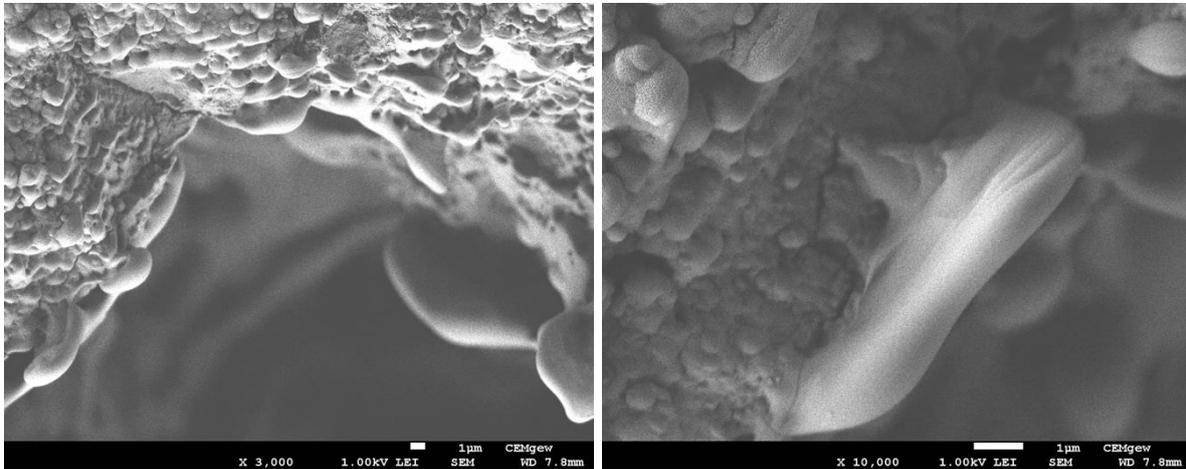


Abbildung 55: REM-Aufnahmen nach Punktablation auf ZS mit 200 Schüssen;  $22,0 \text{ J/cm}^2$ , 3000-fache (links), 10000-fache (rechts) [207]

#### Ablationskrater auf Pulverpresslingen aus Zementstein

Für pZS können durch REM-Untersuchungen ähnliche Krater beobachtet werden. Wie bereits in Teilen in [207] erwähnt, wird für pZS ebenfalls die kugelige Struktur auf Kraterböden gefunden. Der Ablationsmechanismus scheint sich folglich nicht merklich zu ändern. Es kann also kein Einfluss des Aufmahl- und Pressvorgangs auf die resultierenden Krater beobachtet werden. Folgende Aussagen können noch hinzugefügt werden, die aufgrund der glatten Oberfläche der Probekörper besonders auffällig sind:

- Einzelne Bereiche zeigen nicht die kugelige Struktur. Diese können als nicht vollständig hydratisierte Zementkörner interpretiert werden (Bspw. Abbildung 56 oben links im Bild im roten Kreis).
- Bei Ablationskratern, die mit Fluenzen  $>8 \text{ J/cm}^2$  ablatiert wurden, zeigen sich abgeplatzte Bereiche außerhalb des Kraters. Die größer werdende Druckwelle kann hier als Grund vermutet werden, die eine gepresste Scholle wegreißen könnte.
- Erst ab  $22,0 \text{ J/cm}^2$  sind deutliche Schmelzrückstände an den Rändern zu erkennen.
- Die Rekondensation von bereits verdampftem Material auf der Probenoberfläche ist nicht signifikant zu beobachten.

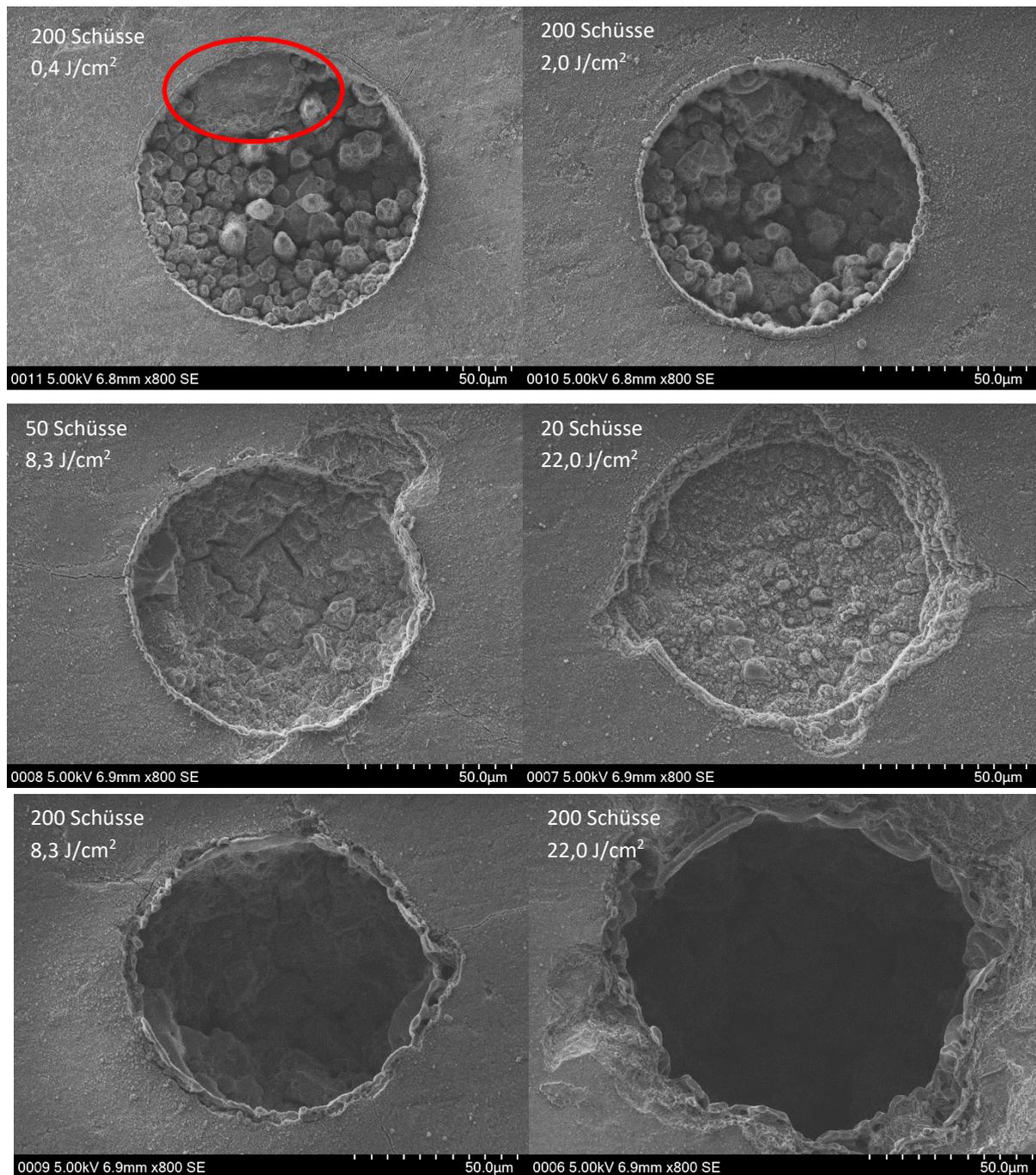


Abbildung 56: REM-Aufnahmen nach Punktablation auf ZS-Pulverpresslingen mit 200 Schüssen, 0,4 J/cm<sup>2</sup> (oben links) [207], 200 Schüssen sowie 2,0 J/cm<sup>2</sup> (oben rechts); 50 Schüssen und 8,3 J/cm<sup>2</sup> (Mitte links); 20 Schüssen und 22,0 J/cm<sup>2</sup> (Mitte rechts); 200 Schüssen und 8,3 J/cm<sup>2</sup> (unten links); 200 Schüssen und 22,0 J/cm<sup>2</sup> (unten rechts) jeweils bei 800-facher Vergrößerung

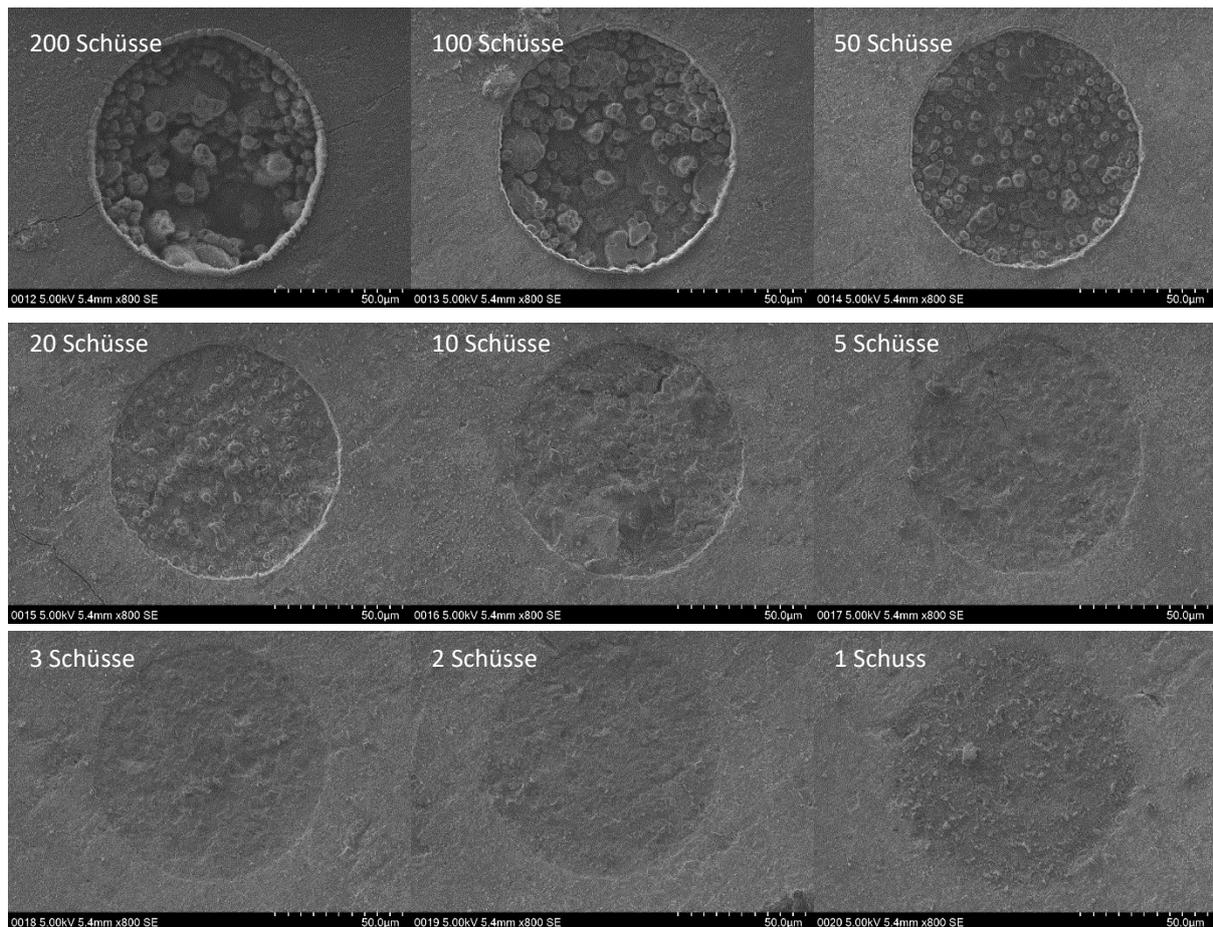


Abbildung 57: REM-Aufnahmen nach Punktablation auf ZS-Pulverpresslingen mit  $2,0 \text{ J/cm}^2$  bei 200 Schüssen (oben links), 100 Schüssen (oben Mitte), 50 Schüssen (oben rechts), 20 Schüssen (Mitte links), 10 Schüssen (Mitte), 5 Schüssen (Mitte rechts), 3 Schüssen (unten links), 2 Schüssen (unten Mitte) und 1 Schuss (unten rechts) jeweils bei 800-facher Vergrößerung

Bei der Untersuchung verschiedener Schusszahlen wurden verschiedene Stellen auf einem pZS mit Schusszahlen von 200, 100, 50, 20, 10, 5, 3, 2 und 1 ablatiert und anschließend mittels REM der Krater untersucht (siehe Abbildung 57). Ab 5 Schüssen können bereits erste typische kugelige Strukturen am Kraterboden festgestellt werden (siehe Abbildung 57, Mitte rechts), welche dann mit steigender Schusszahl deutlicher werden. Bei 20 Schüssen können die Strukturen klar erkannt werden, wobei sie bei zunehmender Zahl der Schüsse in ihrer Anzahl abnehmen und in ihrer Größe zunehmen. So scheinen mehrere kleine kugelige Strukturen wie die Kristallisationskeime bei einer Kristallisation mit fortwährendem Beschuss (Kristallisation) zu größeren kugeligen Strukturen zu verschmelzen. Die nanostrukturierte ZS-Oberfläche scheint nach wenigen Schüssen und somit nach mehreren Schmelz-/Abkühlzyklen die aus nanometergroßen, kristallinen Phasen bestehende Struktur mehr und mehr zu verlieren, wie es schon Kosler für die Linienablation beschrieben hat [68]. Ab 20 Schuss kann auch ein erster Schmelzrand erkannt werden, welcher bei 50 Schüssen klar erkennbar ist. Bei weiterer Erhöhung der Schusszahl wird dieser Schmelzrand immer deutlicher und ausgeprägter, was auf fortwährende Wiederabscheidung von Material bei immer tiefer werdenden Kratern hindeutet.

### Ablationskrater auf Pulverpresslingen aus Zement

Um das beobachtete Verhalten mit einem Material ähnlicher elementarer (aber nicht mineralogischer) Zusammensetzung zu vergleichen, wurde in [207] statt dem hydratisierten Zement trockenes Zementpulver gepresst (pZ) und unter den gleichen Bedingungen ablatiert.

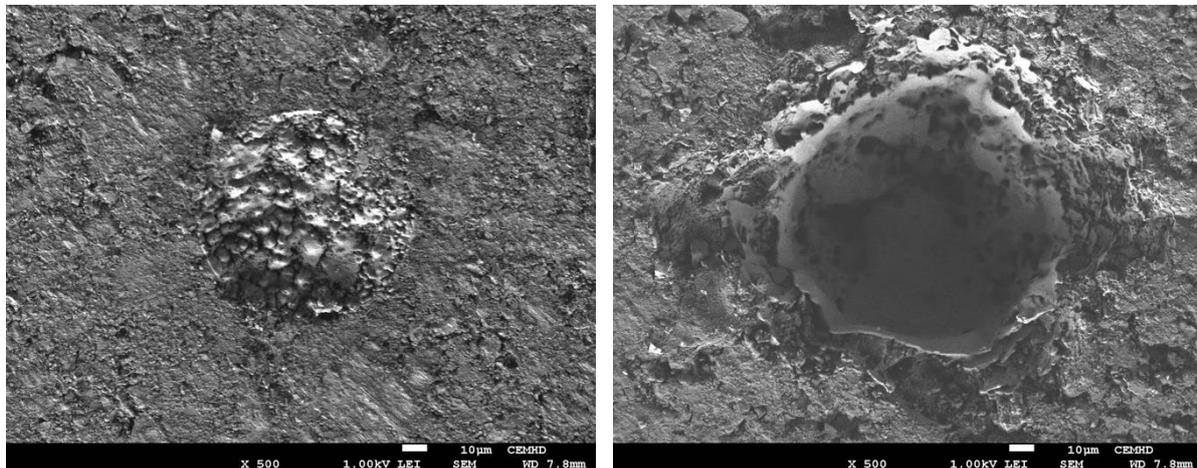


Abbildung 58: REM-Aufnahmen nach Punktablation auf pZ mit 200 Schüssen, 0,4 (links) und 22,0 J/cm<sup>2</sup> (rechts) bei 500-facher Vergrößerung [207]

Die in [207] gezeigten Unterschiede zwischen den Materialien sind signifikant. Gepresster Zement (pZ) zeigt mehr Schmelzrückstände (siehe Abbildung 58) als bereits hydratisierter Zementstein. Für die Ablation mit hoher Fluenz und selbst für die Ablation mit niedriger Fluenz (2,0 J/cm<sup>2</sup>) sind Schmelzrückstände an den Rändern des Kraters sichtbar. Darüber hinaus ist die kugelige Struktur am Kraterboden viel weniger ausgeprägt als bei ZS. Mögliche Gründe sind die nanostrukturierte Zusammensetzung von ZS, die viel Wasser unter verschiedenen Zuständen (chemisch, physikalisch, adsorbiert etc.) enthält [209]. Das Vorhandensein einer großen Anzahl von Poren (28 %), meist im Kapillargrößenbereich, deutet jedoch darauf hin, dass die Poren den Ablationsmechanismus offenbar nicht signifikant beeinflussen, da ZS (19 %) oder pZS (15 %) ebenfalls signifikante, aber nicht so große Mengen an Poren enthalten wie pZ [207].

### Einfluss des Wassers auf die Ablationskrater auf Zementstein

Um den Einfluss von Wasser zu untersuchen, wurden pZS und ZS bei 550 °C für 24 h getempert, um Kristallwasser aus den Hydratationsprodukten wie Portlandit oder CSH-Phasen sowie das Porenwasser zu entfernen [210]. Das Erhitzungsverfahren führt zu einer signifikanten Veränderung der Porosität, wie in Tabelle 17 zu sehen ist (pZS 29 % und ZS 28 %), während die nanometergroßen, kristallinen Phasen mittels REM immer noch zu beobachten sind. Wenn ZS oder pZS auf 550 °C erhitzt wird, verdoppelt sich die Gesamtporosität nahezu, während sich hauptsächlich Kapillarporen zu bilden scheinen, da z. B. Portlanditkristalle im Mikrometerbereich verschwinden und Freiraum schaffen [210]. Somit verändert sich die chemische und mineralogische Zusammensetzung des Gefüges (Wasser entweicht und es

kommt zu Phasenumwandlungen), während die aus nanometergroßen, kristallinen Phasen bestehende Struktur immer noch vorhanden ist und nicht aufgeschmolzen wird. Jedoch besitzt das getemperte Material nach Tabelle 17 mehr Kapillarporen. Die Krater nach der Ablation wurden unter den gleichen Einstellungen in [207] erneut mit dem REM begutachtet. Hierbei ist keine merkliche Veränderung zu beobachten (siehe Abbildung 59). Sowohl die getemperte als auch die nicht getemperte Probe zeigen kugeligen Strukturen, die offensichtlich materialspezifisch sind und höchstwahrscheinlich auf den nanostrukturierte Zementstein selbst und nicht auf das eingelagerte Wasser zurückzuführen sind [207].

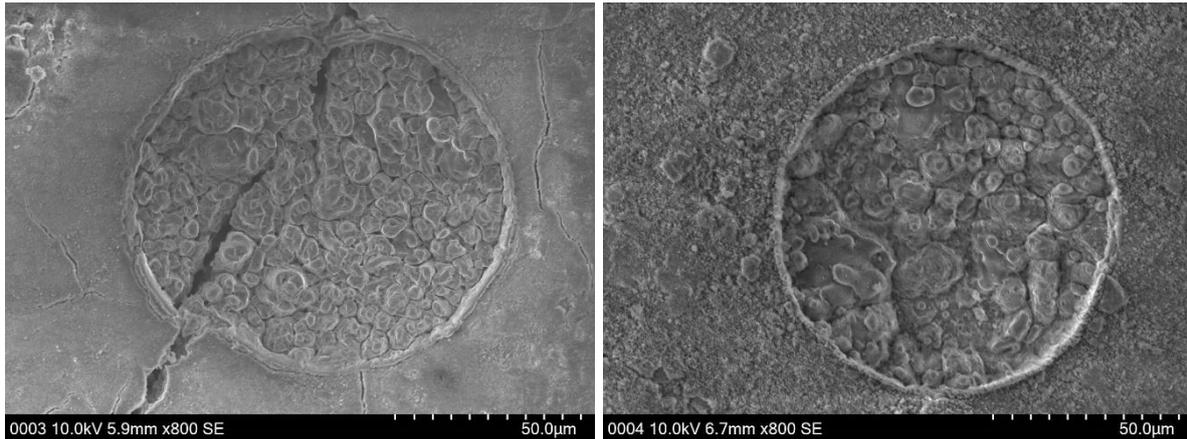


Abbildung 59: REM-Aufnahmen nach Punktablation auf ZS mit 200 Schüssen,  $2,0 \text{ J/cm}^2$ , 800-fache Vergrößerung nach Temperierung bei  $550 \text{ °C}$  für 24 h (links) und ohne Temperierung (rechts) [207]

#### Ablationskrater auf ungemahlenem Klinker

An einem wasserfrei polierten Klinker, der aus einem Projekt mit der Bauhaus-Universität Weimar vorlag [211], wurden REM-Aufnahmen nach einem Mapping mit 20 Hz,  $6 \text{ µm} \times 6 \text{ µm}$  Spot und einer Ablationsfluenz von  $3.5 \text{ J/cm}^2$  erstellt. Der Klinker zeigte in vorhergehenden Untersuchungen eine typische feinkristalline Aufteilung mit größeren Alit- und Belit-Kristalliten, die in einer Matrix aus aluminiumhaltigen Phasen und Nebenphasen eingebettet sind. Nach der Ablation sind Krater erkennbar (siehe Abbildung 60), die deutliche Schmelzerscheinungen zeigen. Die Wechselwirkung des Lasers mit unterschiedlichen Klinkerphasen ist unterschiedlich anzunehmen, wurde hier aber nicht weitergehend überprüft. Der Versuch unterstreicht erneut die Unterschiede zwischen hydratisiertem Zementstein und unhydratisiertem Klinker/Zement bei der Wechselwirkung mit dem hier genutzten Laserstrahl.

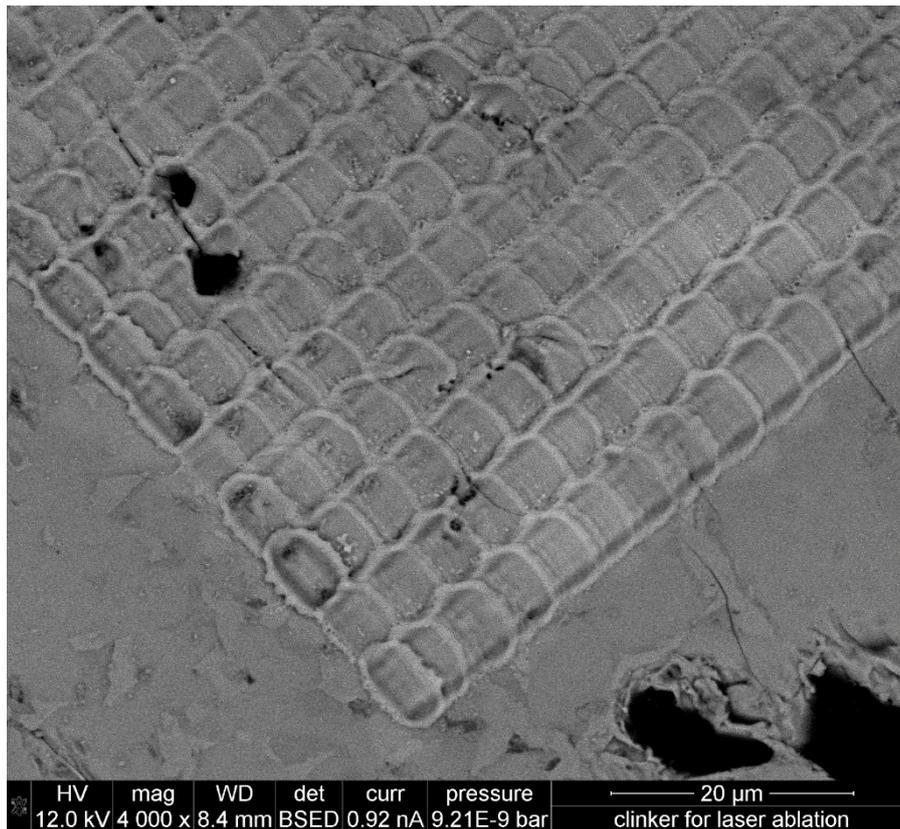


Abbildung 60: REM-Aufnahmen nach Mapping auf poliertem Klinkerkorn mit einem  $6\ \mu\text{m} \times 6\ \mu\text{m}$  Spot,  $10\ \mu\text{m}/\text{s}$  Vorschub, 20 Hz Schussfrequenz und keinem Abstand zwischen den Linien; jeder Ort in der Linienmitte wurde rechnerisch 12-mal beschossen

### Partikelaerosol

Trifft der Laserstrahl auf Feststoffmaterie, wechselwirkt er mit dieser und es werden nach den im Literaturteil beschriebenen Mechanismen Partikel verschiedener Größen erzeugt. Wie in [207] detailliert beschrieben, wurden diese Partikel im Gasstrom auf Laborfiltern aufgefangen und anschließend mittels REM charakterisiert. ZS und pZS wurden bei  $2,0$  bzw.  $22,0\ \text{J}/\text{cm}^2$  ablatiert und die resultierenden Partikel untersucht.

Zwei Arten von Partikeln können nach der Ablation sowohl aus ZS als auch auf pZS auf dem Filter beobachtet werden (siehe Abbildung 61), welche zwei grundlegend unterschiedlichen Partikelerzeugungsmechanismen zugeordnet werden können [207]: Es sind zum einen einzeln vorliegende sphärische Partikel mit unterschiedlicher Größe zwischen  $0,1$  und  $1\ \mu\text{m}$  als Ergebnis einer auf dem Mechanismus des *Hydrodynamic Sputtering* basierenden Ablation, die kleiner sind als solche bei der Ablation von NIST-SRM-Gläsern [115]. Zum anderen sind es auch stark agglomerierte/kondensierte Strukturen, höchstwahrscheinlich das Ergebnis eines Schmelz-Kondensations-Mechanismus, welche sich nur geringfügig von feinen Strukturen unterscheiden, die aus NIST-610- oder oder dunklen Basaltgläsern bekannt sind [106].

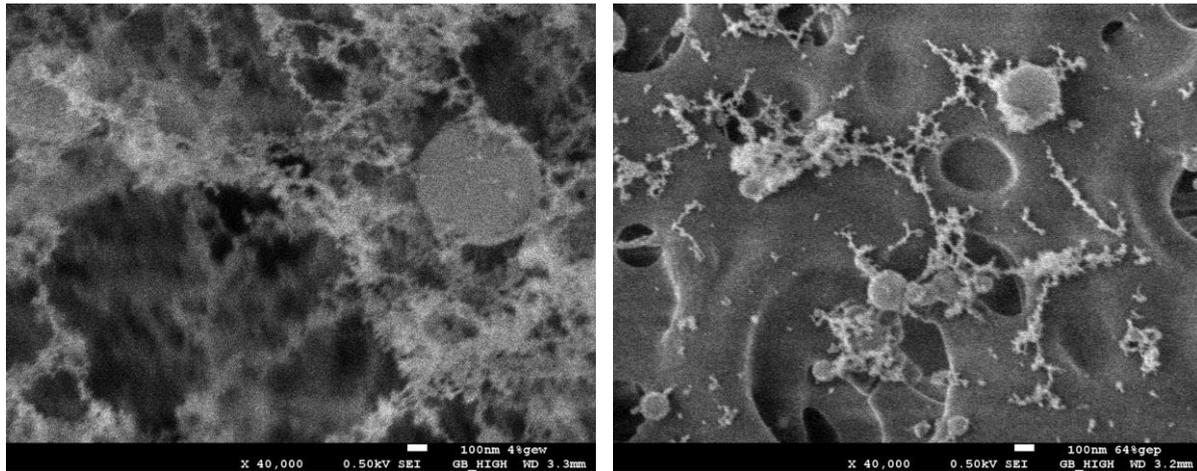


Abbildung 61: REM-Aufnahmen des Partikelaerosols nach Punktablation auf pZS und ZS mit 40000-facher Vergrößerung mit  $2,0 \text{ J/cm}^2$  auf ZS (links) und  $22,0 \text{ J/cm}^2$  auf pZS (rechts) [207]

### 5.3.5.3 Wechselwirkung des Lasers mit vollständig kristallinen Materialien/ Gesteinskörnungen

Transportprozesse im Beton laufen zum größten Teil im Zementstein ab, während die meisten Gesteinskörnungen als inert angenommen werden können. Eine Ausnahme ist die AKR. Neben den Transportprozessen, zu deren Aufklärung die LA-ICP-MS verwendet wird, ist aber auch die mikrochemische Analyse von Mörtel oder Beton immer wieder gefragt, weshalb auch eine Analyse der inerten Gesteinskörnung für die Leistungsfähigkeit der Methode an Mörtel- und Betonquerschnitten relevant ist. Daher soll in diesem Unterkapitel die Ablation auf Gesteinskörnungen angeschnitten und mit der Ablation auf Zementstein verglichen werden. Nach der Literaturstudie wird eine Ablation erwartet, die zu einem Materialabtrag durch Absprengen von Partikeln führt, wie sie bereits mit einem 213 nm ns-Laser für  $\text{CaCO}_3$  beschrieben wurde. Gründe für die unkontrollierte Ablation sind die geringere Absorption im Kalkstein und ein tieferes Eindringen des Lasers in die Probe, was zu größeren Wärmeeinflusszonen mit geringeren Temperaturen im Festkörper führt (vgl. Kapitel 2.3.4.1 *Wechselwirkung von Laser und Material und Ablationsmechanismen*). Für die Untersuchungen wurden die drei häufig verwendeten Gesteinskörnungen Calcit, Dolomit und Quarz genauer untersucht. Sofern verfügbar, wurden diese auch in verschiedenen Reinheiten untersucht, um den Einfluss von Fremdeinschlüssen in kristallinen Materialien hervorzuheben.

Zur Untersuchung der Laser-Material-Wechselwirkung bei kristallinen silicatischen Gesteinskörnungen wurden verschiedene Gesteinskörner in Epoxidharz eingegossen, gesägt und gelasert (siehe Abbildung 62 links). Diese zeigen bei gleichem Energieeintrag größere ablatierte Volumina als Zementstein. Zudem werden deutlich unterschiedliche ablatierte Massen bei der Ablation auf den verschiedenen Gesteinskörnern beobachtet (siehe Abbildung 62 rechts). Da die Matrix der Gesteinskörner allerdings mindestens zu 97 % aus  $\text{SiO}_2$  bestand, kann daraus geschlossen werden, dass Inhomogenitäten in der Gitterstruktur wie Fremdeinschlüsse oder Bruchebenen im Kristall (unter anderem 0,22 M.-%  $\text{K}_2\text{O}$ , 0,29 M.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und

0,73 M.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) für das Einkoppeln des Lasers und somit auch für die Ablation entscheidend sind. Hinzu kommt die optische Absorption bei der Laserwellenlänge von 213 nm, die eben durch die chemischen Einschlüsse beeinflussbar ist [212]. Hier kann angenommen werden, dass u. a. der Einfluss von Eisenoxiden, welche aufgrund der unterschiedlichen Absorptionsmaxima im visuellen Wellenlängenbereich auch als Farbpigmente in der Industrie zum Einsatz kommen, die optischen Eigenschaften der silicatischen Gesteinskörnung beeinflussen [213]. Bei der Signalbildung zeigte sich ein umgekehrt proportionaler und von Guillong et. al beschriebener (und in 2.3.4.5 erläuteter) Effekt [128]: Je weniger Material ablatiert wurde, desto mehr Signal wurde an der ICP-MS aufgezeichnet. Dies kann mit der höheren Signalausbeute feiner Partikel im ICP-MS erklärt werden. Hierbei ist bei der Ablation größerer Massen mit einer sehr starken Fraktionierung zu rechnen [128].

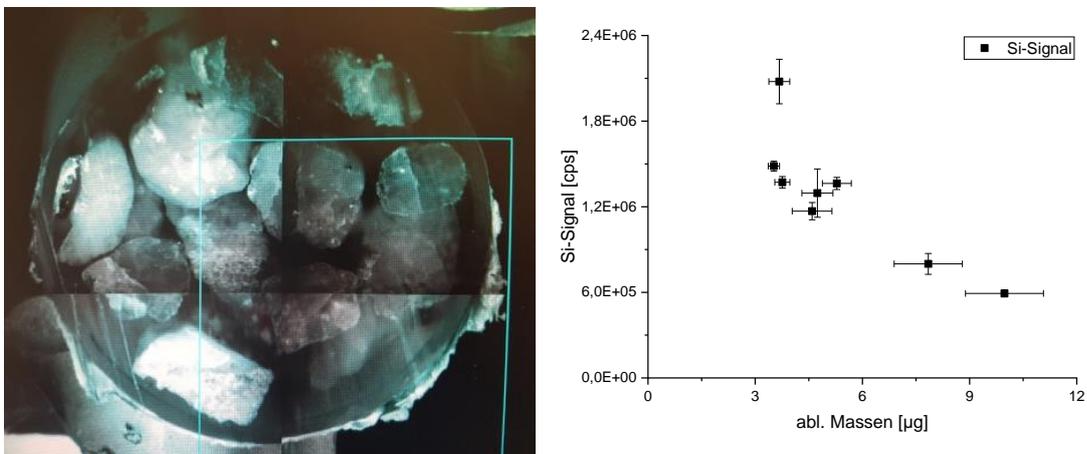


Abbildung 62: Links: Querschnitt verschiedener, in Epoxidharz eingebetteter silicatischer Gesteinskörner; rechts: Gegenüberstellung von abgetragener Masse und gemessenem  $^{29}\text{Si}$ -Signal in cps verschiedener silicatischer Gesteinskörner bei LA (Linienablation; Länge: 2000 µm; Frequenz: 20 Hz; Spotgröße: 100 µm rund; Fluenz: 2 J/cm<sup>2</sup>)

An einer hochreinen (daher transparenten) Dolomitprobe konnte die schlechte Einkopplung in reine Materialien nochmals visuell verdeutlicht werden (siehe Abbildung 63). Während der Ablation kristalliner Materialien ablatierte der Laserstrahl sehr unspezifische, große, in der Kamera wahrnehmbare Bruchstücke. Hierbei traten trotz der eingestellten Schussfrequenz von 20 Hz immer wieder ca. 0,5 s lange Perioden auf, bei denen keine Ablation beobachtet wurde, gefolgt von einer starken, plötzlichen Ablation großer Stücke. Eine bruchartige Ablation ist anhand der deutlich ausgerissenen Linien zu erkennen. Es kann geschlussfolgert werden, dass auch in Bereichen Material abgetragen wurden, die außerhalb der Spotbreite liegen.

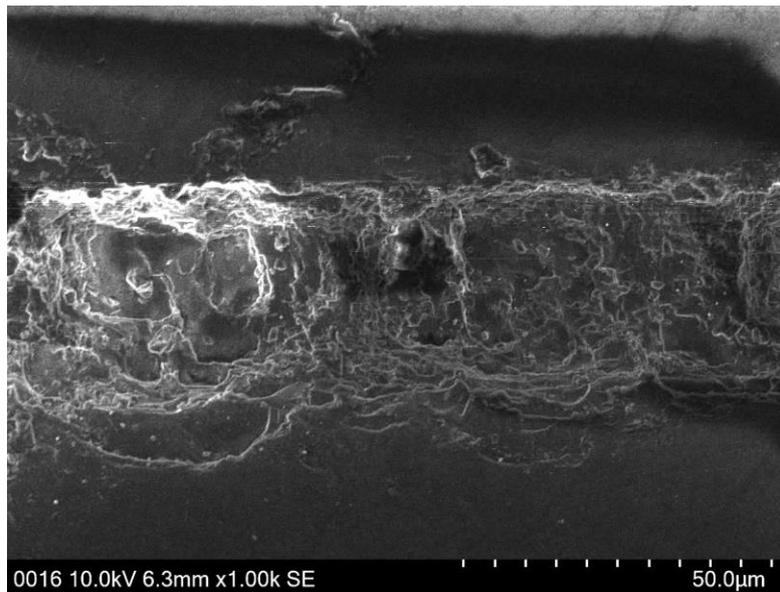


Abbildung 63: 40 µm x 40 µm Ablationslinie auf einer hochreinen Dolomitprobe. Flächiges Absprengen von Partikeln außerhalb des beschossenen Bereichs erkennbar

Eine Ablation, die weniger zu einem Materialabtrag durch Absprengen von Partikeln führt, ist bei kristallinen Materialien auch nicht mit einer Änderung der eingestrahlten Fluenz zu erwarten. Vielmehr ist dies eher mit geringer Wellenlänge oder mittels höherer Energiestromdichte (wie sie bei fs-Lasern auftritt) zu erwarten, wie bereits auf natürlichem  $\text{CaCO}_3$  gezeigt wurde [117]. Bei der Signalgewinnung macht sich die inhomogene Ablation durch ein schwankendes Hauptelementsignal und somit hohe RSD-Werte bemerkbar. Diese liegen, wie in Tabelle 27 zu sehen, deutlich höher als die des ZS, wobei die RSD-Werte der natürlichen Materialien noch niedriger sind als die der reinen Materialien. Perdian [149] beschrieb bereits, dass eine breite Partikelgrößenverteilung zu hohen Schwankungen im ICP-MS-Signal führt, was hier bestätigt werden kann. Pulverpresslinge des Mahlguts der reinen Gesteinskörnungen zeigten trotz der aufgewendeten Presskraft keinen für eine Untersuchung mittels LA-ICP-MS ausreichenden Zusammenhalt und konnten daher nicht untersucht werden.

Tabelle 27: RSD-Werte auf kristallinen Materialien (natürlich [nat.] und rein) mit der Spotgröße 40 µm x 40 µm in %;

Material	Zement-stein	NIST* 612	Calcit nat.	Dolomit nat.	Quarz* nat.	Calcit rein	Dolomit rein	Quarz* rein
RSD des Hauptelements	25,3	20,1	42,0	36,3	40,7	68,8	43,0	73,0

\*Bei silicatischen Materialien wurde Silicium statt Calcium als Hauptelement ausgewählt

### 5.3.6 Wechselwirkung Partikel – Plasma und Fraktionierung

#### 5.3.6.1 Fraktionierung im ICP-MS

Sowohl bei der Krater- als auch bei der Aerosolcharakterisierung wurden keine wesentlichen Unterschiede zwischen den untersuchten Fluenzen beobachtet. Allerdings findet auch im ICP eine größenselektive Fraktionierung statt, die das detektierte Signal beeinflusst. Um grundlegende Einblicke in die Wechselwirkung Partikel–Plasma eines unbekanntes Materials zu erhalten, wurde ein Fluenz-zu-Signal-Diagramm erstellt, um die optimale Ablationsfluenz mit geringster Fraktionierung zu finden. Beim verwendeten 213 nm ns-LA-System ist eine Fraktionierung jedoch nur schwer vollständig auszuschließen [9, 10, 118].

#### Signalbildung in Abhängigkeit der Laserfluenz

In [207] wurde das  $^{43}\text{Ca}$ -Signal von NIST-SRM-612-Glas, ZS 0,40, pZS 0,40 sowie pZ bei Fluenzen von ca.  $0,2 \text{ J/cm}^2$  bis etwa  $19 \text{ J/cm}^2$  verglichen. Eine Ablationsschwelle konnte für kein Material nachgewiesen werden mit Ausnahme des NIST-Glases, über das zuvor in der Literatur für Glas berichtet wurde [214]. Alle anderen Materialien liefern auch bei sehr niedrigen Fluenzen ein detektierbares Signal. Generell können für beide Zementsteinmaterialien drei Fluenzbereiche definiert werden:

- 1) Bei niedrigen Fluenzen  $< 2 \text{ J/cm}^2$  ist das Signal niedrig und nichtlinear. Dieser Sektor scheint von inkonstanter Ablation dominiert zu sein. Es ist jedoch keine Ablationsschwelle nachweisbar.
- 2) Bei mittleren Fluenzen von 2 bis  $6 \text{ J/cm}^2$  nehmen die ICP-MS-Signale mit zunehmender Fluenz proportional zu. Aufgrund höherer Energien wird mehr Material abgetragen, was zu höheren ICP-MS-Signalen führt. Dieses proportionale Verhalten ist ein Hinweis auf konstante Ablationsmechanismen sowie Plasmaprozesse in diesem Fluenzbereich.
- 3) Bei höheren Fluenzen von  $> 6 \text{ J/cm}^2$  nehmen die Signale weiterhin zu, aber nicht so stark wie in Sektor 2. Ein unterproportional zur Fluenz steigender Massenabtrag, unterschiedliche Partikelbildungsmechanismen bei hohen Fluenzen, Fraktionierung im Plasma oder eine Kombination verschiedener Einflüsse sind mögliche Gründe. Folglich ist dieser Punkt als Roll-Over-Punkt zu definieren. Verglichen mit O'Connor ist der Roll-Over-Punkt aber nicht so stark ausgeprägt und abrupt wie in seiner Studie [124]. Dies kann mit der anderen Probenmatrix begründet werden.

Im Vergleich zum nanostrukturierten ZS (sowohl für ZS als auch für pZS) zeigt pZ bei den untersuchten Fluenzen unterschiedliche resultierende ICP-MS Signale. Diese sind im Bereich niedriger Fluenzen geringer, bei höheren Fluenzen aber größer als die ICP-MS Signale von ZS. Ursache hierfür könnte nach [207] wahrscheinlich der abweichende Ablationsmechanismus sein, der bereits bei den Ablationskratern beobachtet wurde. Für NIST-Glas kann, wie bereits erwähnt, eine Ablationsschwelle beobachtet werden. Des Weiteren zeigt das Glas bei höheren Fluenzen ab  $8 \text{ J/cm}^2$  nur noch schwach ansteigende ICP-MS-Signale, was auf eine stärkere Fraktionierung bei hohem Energieeintrag [9] zurückzuführen ist.

### Elementfraktionierung

Neben der gezeigten fluenzabhängigen Fraktionierung kann es auch Fraktionierung zwischen Elementen geben, die sogenannte Elementfraktionierung (siehe Kapitel 2.3.4.5). In [207] wurde die Elementfraktionierung für die Hauptelemente des Zementsteins (Ca/Si, Ca/Al und für Al/Si) untersucht und im fraktionierungsarmen Ablationsbereich zwischen 2 und 6 J/cm<sup>2</sup> keine Elementfraktionierung festgestellt.

#### 5.3.6.2 Wechselwirkung der 213-nm-Laserstrahlung mit reinen Zementsteinphasen

Um das komplexe Phänomen der Fraktionierung im Mehrphasensystem ZS genauer zu verstehen, wurden vorhandene reine Phasen, die in verschiedenen Anteilen im Zementstein vorhanden sind, auf deren Ablationsverhalten hin untersucht. Hierbei wurden die reinen Phasen als Pulverpresslinge präpariert und dann mit dem Standardsetup ablatiert. Alle Sollwerte der Calciumoxidkonzentration in Abbildung 64 werden aus einer Einpunkt-kalibration auf Zementstein mit dem w/z-Wert 0,40 und der literaturbekannten chemischen Zusammensetzung des jeweiligen Stoffes ermittelt. Es kann gezeigt werden, dass die Materialien uneinheitlich stark mit der LA-ICP-MS als Gesamtsystem wechselwirken, was sowohl zu Über- als auch Unterbestimmungen gegenüber den Sollwerten führt (siehe Abbildung 64). Es ist beispielsweise zu erkennen, dass das erhaltene Ca-Signal aus einem Portlandit deutlich höher ausfällt als erwartet, wohingegen das Ca-Signal einer CASH-Phase deutlich geringer ausfällt als erwartet. Mögliche Gründe hierfür sind, wie oben bereits erwähnt, beispielsweise die UV-Absorption der Materialien bei 213 nm oder der Wassergehalt. Dies unterstreicht die Notwendigkeit von Kalibrationsstandards ähnlicher Matrices. Demnach ist die Wechselwirkung des Lasers auf ZS stets eine Summenbetrachtung vieler Wechselwirkungen, die allerdings bei sehr kleinen Spots wieder mehr von einer einzigen Phase geprägt werden kann. Folglich kann es speziell bei kleinen Spots zu einer starken Fraktionierung kommen. Die UV-Absorption ist mittels UV-Spektrometern im visuellen Bereich des Lichts (350–700 nm Wellenlänge) einfach messbar. Bei 213 nm ist die Eigenabsorption des Messkristalls allerdings signifikant, sodass zahlreiche Versuche, einzelne Zementsteinphasen sowie den Zementstein selbst zu messen, ergebnislos verliefen.

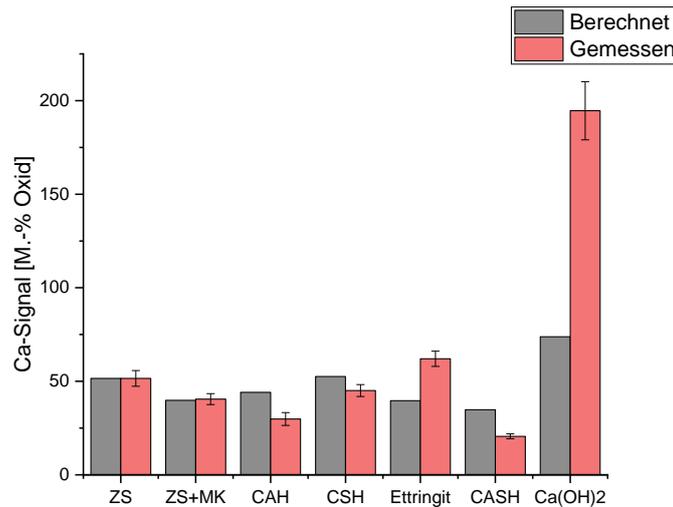


Abbildung 64: Soll/Ist-Vergleich reiner Phasenpresslinge im Ca-Signal kalibriert auf einen Pulverpressling aus ZS 0,40

### 5.3.6.3 Fraktionierung in Mörtelmodellsystemen

Um die Interaktion zweier Phasen im Zementstein, wo zahlreiche der obigen Phasen nebeneinander vorliegen und oftmals gleichzeitig ablatiert werden, zu untersuchen, wurden Mischreihen zwischen zwei bekannten Phasen als Pulverpresslinge hergestellt. Bei beiden in Abbildung 65 dargestellten Mischreihen wurden Pulverpresslinge aus einer CASH-Phase (oberes Diagramm) und einem Dolomitpulver (unteres Diagramm) jeweils mit Ettringit in verschiedenen Anteilen in der LA-ICP-MS analysiert, wobei bei der quantitativen Auswertung jeweils Pulverpresslinge aus reinem Ettringit als Standard dienten. Somit wird bspw. bei einer 50/50-Mischung aus Ettringit (Ca-Gehalt: 39,68 M.-%) und CASH (Ca-Gehalt: 34,82 M.-%) rechnerisch („berechnet“) ein Ca-Gehalt von 37,25 M.-% erwartet. Gemessen wurde allerdings nur ein Ca-Gehalt von 25,16 M.-%, nachdem die Rohdaten, wie beschrieben, mittels reinem Ettringit als Standard kalibriert wurden (siehe Abbildung 65 oberes Diagramm). Die große Diskrepanz zwischen gemessenen und berechneten Werten spiegelt die stark unterschiedlichen Ablationseigenschaften und Fraktionierungstendenzen der Materialien wider, die in unterschiedlichen Element-Empfindlichkeiten resultieren. Wird dies bei der Kalibration nicht berücksichtigt (wie hier der Fall, da nur auf Ettringit kalibriert wird), kommt es zu falschen Ergebnissen. Die Abweichung vom errechneten Soll-Wert des Ca-Signals scheint linear mit Zunahme des Anteils des unkalibrierten Materials am Pulverpressling (CASH für das obere und Dolomitpulver für das untere Diagramm) zuzunehmen. Sinkt der Anteil an Ettringit, so steigt die Dominanz der nicht kalibrierten Phase linear. Hieraus kann gefolgert werden, dass es keine Dominanz einer einzelnen Phase gibt, die in einer Mischung komplett über die Ablationseigenschaften entscheidet. Da die Wechselwirkungen verschiedener Phasen und auch Mischungen nicht vorhersehbar sind, muss für unterschiedliche Systeme jeweils eine individuelle Kalibration durchgeführt werden. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen auch Gottlieb und Kollegen bei der Untersuchung der Fraktionierung bei LIBS in Ablationssps

[181], welche zu unterschiedlichen Teilen in quarzitischem Gestein und Zementstein liegen. Eine Kalibration der Ergebnisse im Zementstein war in den durchgeführten Untersuchungen nur bis zu einem Zementsteinanteil an Position  $x$  von ca. 50 % sinnvoll möglich. Darunter dominieren Fraktionierungseffekte und es kommt zu Fehlbestimmungen.

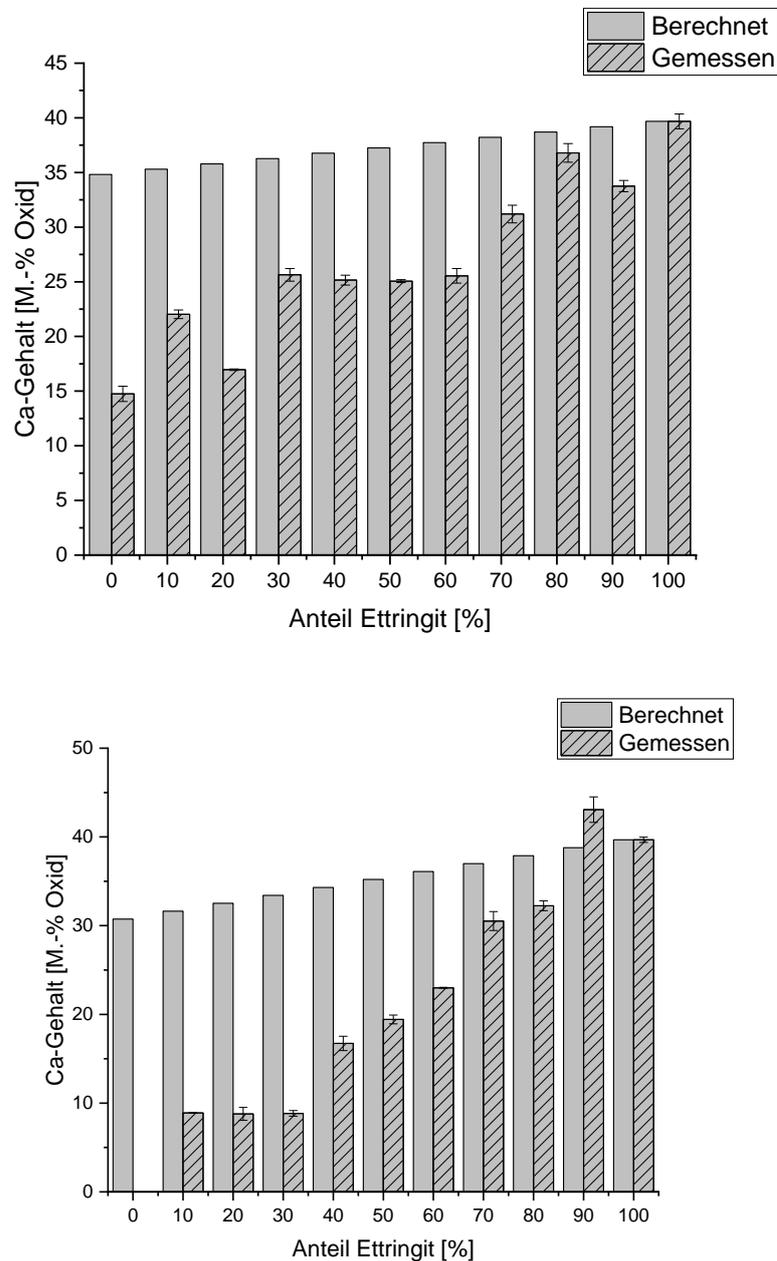


Abbildung 65: Ca-Signal einer Mischreihe aus Ettringit und CASH (oben) und Ettringit und Dolomitpulver (unten) kalibriert auf einen reinen Ettringitpressling (Anteil 100); bei der Abbildung unten kann kein Ca-Wert für 0 M.-% Ettringit bestimmt werden, da die Ablation zu unregelmäßigen Bruchstücken auf dem reinen, brüchigen Dolomitpulverpressling führte

#### 5.3.6.4 Reale Zementsteinsysteme

Nach Betrachtung einzelner Phasen oder Mischungen wurden reale Zementsteine, die aus verschiedenen Hydratphasen, aber auch noch nicht hydratisierten Zementanteilen bestehen, qualitativ mittels REM-EDX untersucht. Bereits aus den XRD-Daten geht ein nennenswerter Anteil (20 bis 30 %) an noch nicht hydratisiertem Zement hervor, der in BSE-Aufnahmen als hellere eckige Bereiche unterschiedlicher Größe (1–87  $\mu\text{m}$ ) deutlich sichtbar wird (siehe Abbildung 66).

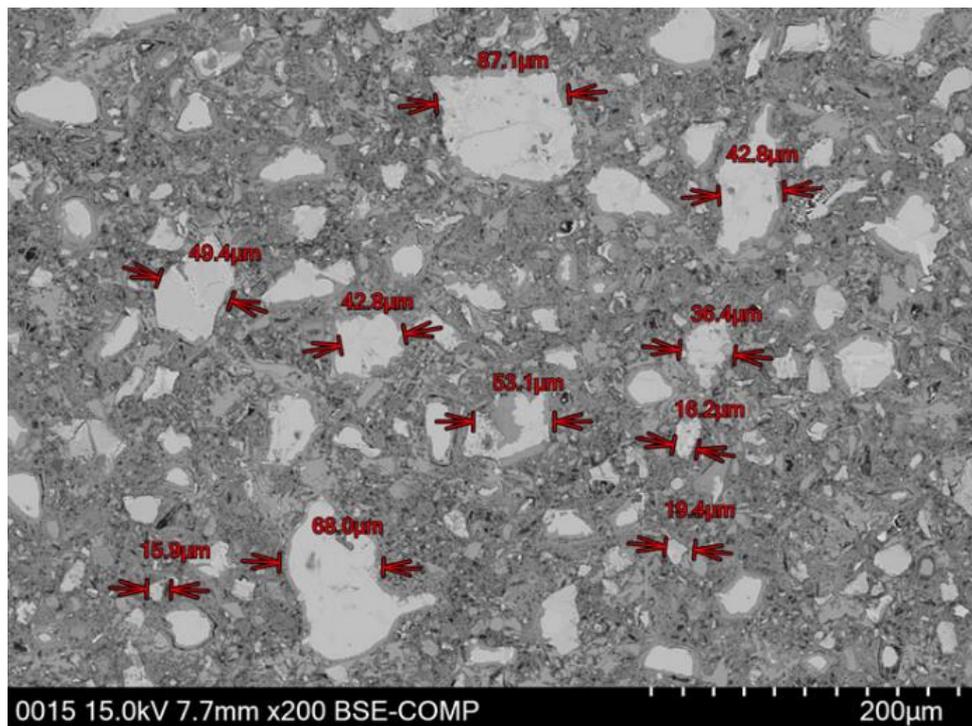


Abbildung 66: BSE-Aufnahme eines nicht abgedeckten Dünnschliffs eines Bulk-Zementsteins w/z-Wert 0,40 nach 28 d; Abmessungen verschiedener nicht vollständig hydratisierter Zementkörner aus [215]

In Abbildung 67 ist ein gesägter Zementstein ohne Ablation, nach Präablation und nach Präablation und Ablation abgebildet. Es ist zu erkennen, dass der Laser auf dem Zementstein nicht überall gleich tief eindringt. Die nicht ablatierte Fläche weist kaum ein Profil auf, während die präablatierte und vor allem die ablatierte Fläche durchaus profiliert wirken. Die nicht vollständig hydratisierten Zementkörner sind als erhöhte Bereiche erkennbar, resultierend aus dem Abtrag eines geringeren Volumens an diesen Stellen. Da die nicht vollständig hydratisierten Zementkörner jedoch über eine höhere Dichte als die Hydratphasen verfügen, können die Auswirkungen des unterschiedlichen Volumenabtrags auf das Messsignal nur schwer abgeschätzt werden. Dennoch zeigten Untersuchungen in Kapitel 5.3.5.2 bereits die geringere Signalausbeute bei der Ablation auf gepresstem, nicht hydratisiertem Zement. In weitergehenden Untersuchungen [216] wird an Dünnschliffen eines ZS 0,40 festgestellt, dass das Nettosignal aus einem nicht vollständig hydratisierten Zementkorn merklich geringer im Vergleich zum hydratisierten Zementstein ist. Der Laserstrahl wechselwirkt mit Zementkörnern also anders als mit bereits hydratisiertem Zementstein, der sich in

den Zwischenräumen befindet. So kommt im realen System eine weitere Inhomogenität durch die nicht vollständig hydratisierten Zementkörner hinzu.

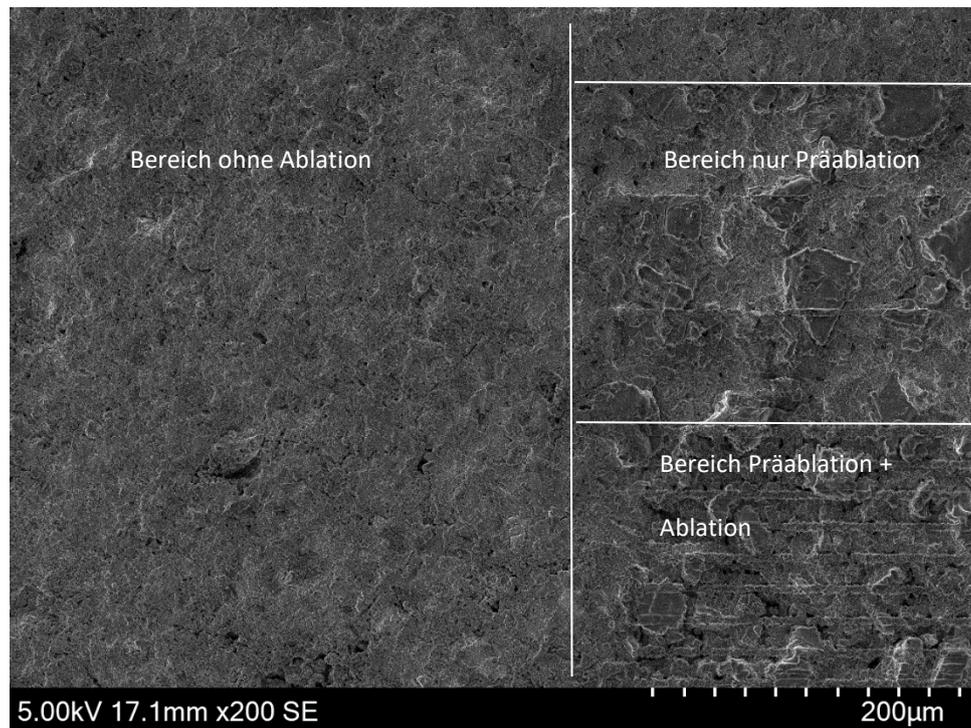


Abbildung 67: Gesägter Zementstein ohne Ablation (links), nach Präablation (oben rechts) und nach Präablation und Ablation (unten rechts) jeweils mit dem Standardsetup der Ablation für ITZ-Proben

### 5.3.7 Betontechnologische Einflüsse als Kombination aller Einflüsse auf das Signal

Um abschätzen zu können, wie der Laserstrahl mit dem Material wechselwirkt, wird der Einfluss sich ändernder Materialcharakteristika von Zementstein auf den Massenabtrag (Wechselwirkung Laser-Material) und die Signalbildung (Wechselwirkung Partikel-Plasma) untersucht.

#### 5.3.7.1 Zusammenhang zwischen ICP-MS-Signal und w/z-Wert des Zementsteins

Der w/z-Wert des Zementleims hat einen zu erwartenden Einfluss auf die Dichte des späteren Zementsteins, wie aus der Literatur zu entnehmen ist [12]. So verringert sich die Dichte des Zementsteins um wenige Prozent mit einem Anstieg des w/z-Werts um 0,05. Weitere Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen ICP-MS-Signal und w/z-Wert werden vor allem für das Hauptelement Calcium in [207] ausgeführt. So verhält sich das durch den Laser ablatierte Volumen, das mittels Konfokalmikroskop bestimmt wurde, invers zum Ansteigen der Dichte bei höheren w/z-Werten. Ebenfalls wird dargestellt, dass die ablatierte Masse pro Messlinie zwischen ca. 2,8 µg (w/z-Wert 0,30) und ca. 4 µg (w/z-Wert 0,50) schwankt, also doch mit steigendem w/z-Wert tendenziell zunimmt. Das aus der Ablation resultierende Ca-Signal zeigt allerdings keine erkennbare w/z-Wert-Abhängigkeit. Somit wird vermutet, dass eine externe

Kalibration mit Zementstein ohne Berücksichtigung des w/z-Werts möglich ist, was allerdings kritisch überprüft werden muss. [207]

### 5.3.7.2 Einfluss der Probenpräparation als Pulverpressling oder ZS sowie des Zusatzstoffanteils in der Zementsteinmatrix

Bereits in Abbildung 53 und in Kapitel 5.3.5 ist der deutliche Unterschied in der ablatierten Masse zwischen pZS und ZS aufgefallen. So ist der Abtrag auf Pulverpresslingen aus Zementstein stets kleiner als auf gesägtem ZS.

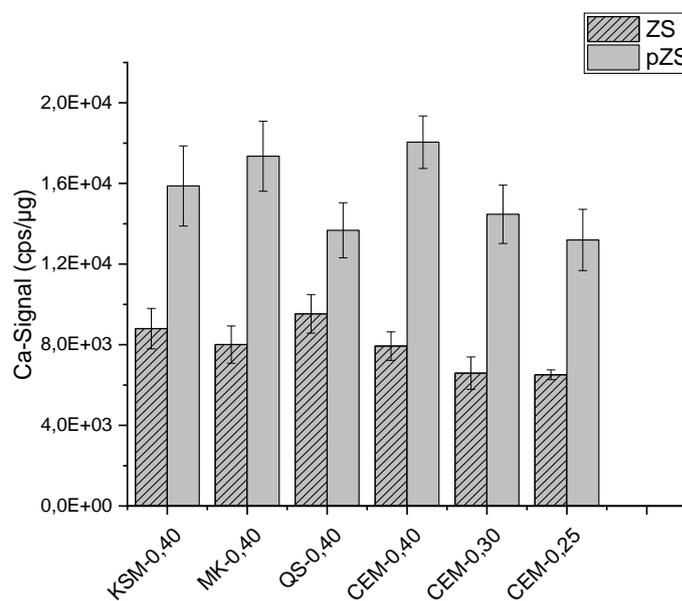


Abbildung 68: Über Dichte, Ablationsvolumen und chemische Zusammensetzung korrigierte Signalintensität für Probekörper mit abweichender Zusammensetzung aus Zementstein (gestreift) und gemahlenem Zementsteinpulver (ohne Muster) nach Ablation bei  $2,0 \text{ J/cm}^2$

Für ablatierte (Standardsetup bei  $2,0 \text{ J/cm}^2$  allerdings mit Spotgröße von  $100 \mu\text{m}$  [rund]), 56 d alte Zementsteinprobekörper und Pulverpresslingen aus Zementstein mit drei verschiedenen w/z-Werten (0,25; 0,30; und 0,40) sowie mit 20 M.-% Zusatzstoff bei einem w/z-Wert von 0,40 (Herstellung und Lagerung siehe 4.2, Charakterisierung der Probekörper siehe 5.1) wurden ebenfalls die abgetragenen Volumina bestimmt und wieder mit der Dichte multipliziert, um die abgetragenen Massen zu erhalten. Im Anschluss wurden die ablatierten Massen wie zuvor auch mit dem detektierten Signal in Beziehung gesetzt. Die Verrechnung mit dem anteiligen Calciumgehalt ist bei der Zumischung calciumarmer Zusatzstoffe besonders relevant, um die Ergebnisse vergleichbar zu machen. Die Dichten finden sich im Anhang in Tabelle-A 5 und Tabelle-A 6 sowie in [195] [207]; die abgetragenen Massen in Kapitel 5.3.5.1.

Abbildung 68 zeigt, dass es bei allen Proben Unterschiede im korrigierten Signal der Zementstein-Pulverpresslinge und gesägten Zementsteinproben gibt. Die Signalausbeute ist bei pZS stets höher als bei ZS, wobei sie bei ZS 0,40 ungefähr das Doppelte beträgt und bei der Zumischung von 20 M.% QM nur weniger als 50 %. Auf pZS sind für alle Mischungen höhere Signalausbeuten erkennbar, was an den zusätzlichen, durch das Mahlen eingeführten Korngrößen liegen könnte. Hier wird der Laserstrahl gebrochen und dringt folglich weniger tief in das Material ein. Folglich wird die Energie in einem kleineren Volumen absorbiert. Von den unterschiedlichen Signalausbeuten aufgrund differenter Laser-Material-Wechselwirkung berichteten bereits Bonta und Kollegen in [152], wobei auf eine Begründung der Beobachtung verzichtet wurde. Die Autoren schlugen die Verwendung eines internen Standards vor, um die Unterschiede auszugleichen. Aufgrund der vorherigen Untersuchungen zum Ablationsmechanismus und der Partikelbildung, die keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Materialien feststellen, sollte dieser Ansatz des internen Standards zielführend sein.

Auch kann in Abbildung 68 ein Einfluss der Zumischung von 20 M.% Zusatzstoff jeweils in beiden Probekörperformen vermutet werden. Erneut können aufgrund der großen Messunsicherheiten bei der Volumenbestimmung keine detaillierten Aussagen getroffen werden. So scheint die Signalausbeute bei der Zumischung von KSM und MK zu steigen und bei QM zu fallen. Silva zeigte ähnliche Tendenzen für verschiedene Zemente, die vom OPC abweichen [11]. Es bleibt folglich zu prüfen, ob unter Anwendung der richtigen Kalibrationsstrategie die unterschiedlichen Signalausbeuten eine erfolgreiche Kalibration zulassen. Prämisse hierfür ist, dass sich die Elementsignale untereinander alle gleich intensiv durch den Zusatz von Zusatzstoffen ändern.

Wird dem Zementstein ein Zusatzstoff beigemischt, so enthält die Mischung eine zusätzliche, chemisch ungleiche Komponente. Es wurde geprüft, wie sich bei Zumischung verschiedener Zusatzstoffe die Streubreite des Hauptelementsignals Calcium während einer kontinuierlichen Signalaufzeichnung bei der Ablation mit dem Standardsetup verhält (siehe Tabelle 28). Der Anstieg des RSD-Werts bei Zumischung von Zusatzstoffen kann mit der Zumischung einer Komponente unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung begründet werden (siehe Tabelle 5). In der dritten Spalte von Tabelle 28 ist zusätzlich noch die Korngröße der Zusatzstoffkomponente aufgelistet. Bei den inerten Zusatzstoffen Kalkstein- und Quarzmehl steigt die Standardabweichung im Calcium-Signal. Die Zusatzstoffe bilden durch ihre unterschiedliche chemische Zusammensetzung im Gegensatz zu Zement eine starke lokale Anreicherung (oder Verarmung), die folglich den RSD-Wert erhöht. Bei der Verwendung des Metakaolins ist aufgrund dessen geringer Dichte der Volumenanteil deutlich höher als 20 Vol.-%, weswegen die hohen RSD-Werte nachvollziehbar sind. Wie zu erwarten, ergeben sich für den reinen Zementstein die geringsten RSD-Werte.

Tabelle 28: Standardabweichung des Hauptelementsignals Calcium auf Zementstein und Zementstein mit Zusatzstoffen bei einer runden Spotgröße mit 40 µm Spotdurchmesser innerhalb einer Messlinie von 2 mm, bestehend aus 1400 Messpunkten

Zusatzstoff (w/z 0,40; 20 M.-%)	Ca-RSD [%]	Korngröße (d <sub>50</sub> vol) [µm]
Metakaolin	20,2	3,90
Quarzmehl	14,7	3,80
Kalksteinmehl	14,1	2,19
CEM I 42,5 R	12,2	15,1

### 5.3.8 Schlussfolgerungen aus den grundlegenden Untersuchungen

Nach Untersuchung und Optimierung möglicher Messeinstellungen sind für das Multiphasensystem Zementstein die in Tabelle 29 zusammenfassend beschriebenen Parameter für eine Ablation mit minimaler Fraktionierung zu wählen. Bei Änderung einiger Messeinstellungen, unter anderem Laserfluenz, Gasfluss und Spotgröße, zeigt sich ein nichtlinearer Einfluss auf das resultierende Messsignal am ICP-MS. Bei einer Änderung dieser Parameter ändert sich das resultierende Messsignal der ICP-MS also nicht proportional dazu. Folglich sind diese Einstellungen während einer Messreihe konstant zu halten, wenn die Ergebnisse einzelner Linien als Teile der Messreihe untereinander qualitativ und/oder quantitativ ausgewertet werden sollen.

Tabelle 29: Optimale Messeinstellung für die Ablation auf Zementstein mit einem 213 nm ns-Laser mit maximaler Schussfrequenz von 20 Hz, gekoppelt mit einem ICP-MS mit sequenziell arbeitendem Quadrupol

Parameter	Optimale Messeinstellung	Kurze Begründung
Schussfrequenz	Max. (20 Hz)	Konstantester Massenstrom
Gasfluss	Angepasst an Experiment, aber während einer Messreihe konstant zu halten	Bei Änderung des Parameters nichtlineare ICP-MS Signalantwort
Spotgröße	Angepasst an Experiment, aber während einer Messreihe konstant zu halten	Bei Änderung des Parameters nichtlineare ICP-MS Signalantwort
Vorschub	Variabel	Kein Einfluss
Plasma Power	Angepasst an Experiment, aber während einer Messreihe konstant zu halten	Bei Änderung des Parameters nichtlineare ICP-MS Signalantwort
Dwell-Time	5 - 10 ms	Optimum aus häufiger Aufnahme und geringer RSD
Anzahl Isotope	Möglichst gering	Bei Erhöhung geringere Detektionsfrequenz
Isotopauswahl	Geringste Interferenz	Bestes Signal-Rausch-Verhältnis
Linienlänge	Variabel	Kein Einfluss
Plasmatyp	Trocken	Im nassen Plasma zu viele polyatomare Interferenzen
Präablation	Notwendig, es sollten keine zu tiefen Krater resultieren, 2 - 6 J/cm <sup>2</sup>	Geringste Fraktionierung
Laserfluenz	2 - 6 J/cm <sup>2</sup>	Geringste Fraktionierung
Probenvorlagerung	Mindestens 24 h bei 40 °C und reduzierten Drücken (50 mbar)	Bestes Signal-Rausch-Verhältnis wegen geringer polyatomarer Interferenzen

Da die Gerätekombination der LA-ICP-MS, anders als bspw. die EDX-Einheit (DIN ISO 22309), keiner Norm unterliegt, bestehen zahlreiche Freiheitsgrade, diese Gerätekombination auf die Anwendungen des Nutzers anzupassen. Fehlende Normen machen sich allerdings bei fehlenden/wenigen zu erbringenden Performanceparametern bemerkbar. Ein in der Literatur

beschriebener Daily-Performance-Check [71] zur Optimierung der Gerätekombination auf höchste Empfindlichkeiten bei geringer Oxidrate wird zumeist durchgeführt, andere Parameter werden aber nicht geprüft. Bspw. ist die Laserfluenz über 1 % schwankend (bei Wiederholmessungen), was in DIN ISO 22309 für die Strahlstabilität der EDX-Einheit vor Analysebeginn gewährleistet sein muss. Die somit schwankende Laserfluenz führt wiederum zu schwankenden Messwerten auf homogenen Proben und schließlich zu sinkender Wiederholpräzision der Analysemethode.

Die Nachweisgrenzen der Analysen auf Zementstein mittels LA-ICP-MS hängen aufgrund polyatomarer Interferenzen, die zumeist von Wasser stammen, direkt mit der Probenfeuchte zusammen. Folglich ist ein nasses Plasma bei der mikrochemischen Bestimmung der chemischen Konzentration an Querschnittsflächen von Baustoffen mit deutlich höheren NWGs verbunden und nicht zu empfehlen. Darüber hinaus sinkt die NWG bei Vergrößerung der Spotgröße. Sollen an einer Zementsteinquerschnittsfläche die Elemente Cr, C, S und Chlor bei Untersuchungen im trockenen Plasma gemessen werden, sollte die minimale Spotgröße tagesabhängig bestimmt werden und eine Ablationsfläche von  $1600 \mu\text{m}^2$  ( $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$ ) nicht unterschreiten.

Ablationskrater auf ZS-Materialien (gesägter Zementstein oder Pulverpressling) zeigen materialcharakteristische kugelige Strukturen auf dem konkav geformten Kraterboden. Der Einfluss von Wasser auf die spezielle Ablation von ZS und pZS konnte ausgeschlossen werden. Es wurde ein großer Unterschied zu Kratern auf Zement-Pulverpresslingen (unhydratisiert) beobachtet, bei denen mehr ausgeworfenes Material ohne Nanostruktur im und um den Krater herum sichtbar ist.

Im Aerosol werden vorwiegend sphärische Partikel mit Größen zwischen  $0,1$  und  $1 \mu\text{m}$  und feine Strukturen aus stark agglomerierten/kondensierten Partikeln von  $10$  bis  $50 \text{ nm}$  Größe beobachtet. Sowohl Partikeltypen und -größenbereiche als auch ihr Entstehungsmechanismus können den literaturbekannten Hypothesen, welche aus der Untersuchung bekannter SRMs entwickelt wurden, zugeordnet werden. Größe und Form der Partikel sind einzigartig, aber mit denen aus der Ablation von NIST SRM Glas vergleichbar. Die Aerosolpartikel und Ablationskrater von pZS scheinen dem ZS gleich zu sein, während das Fluenz-Signal-Diagramm von pZ geringe Unterschiede zu ZS zeigt. Hierin kann ein Bereich geringer Fraktionierung von  $2\text{--}6 \text{ J/cm}^2$  identifiziert werden, welcher für die Experimente zu empfehlen ist. Elementfraktionierung ist weder bei Zement noch bei ZS-Materialien zu beobachten. Folglich gilt es zu untersuchen, wie sich der Hydratationsgrad einer Probe, also das Verhältnis von unhydratisiertem Zement zu Zementstein, auf die Ablationseigenschaften und eine Kalibration auswirkt.

Es kann festgestellt werden, dass die Signalausbeute auf Pulverpresslingen höher ist, wobei insgesamt weniger Material ablatiert wird. Eine Veränderung des  $w/z$ -Werts von ZS führt nicht zu signifikanten Änderungen der abgetragenen Masse oder zu charakteristischen Veränderungen des Hauptelementsignals. Es kann darüber hinaus kein Einfluss der Härte auf die Ablationseigenschaften des Lasers festgestellt werden.

Für die Art der Untersuchung von mehr als einem Punkt stellt sich der Linienscan mit überlappenden eckigen Spots als die sinnvollste Option bei der Verwendung eines Quadrupol-ICP-MS heraus. Dennoch zeigt die LA-ICP-MS eine hohe Schwankungsbreite innerhalb eines Linienscans, die nicht nur mit der vielfältigen chemischen Zusammensetzung des Zementsteins im Mikrometerbereich begründet werden kann, sondern auch auf Schwankungen der Laserfluenz, der Plasmaleistung des ICP-MS und einer inkonstanten Wechselwirkung des Lasers mit dem Material zurückzuführen ist. Auch erzeugt eine Schussfrequenz von 20 Hz noch keinen konstanten Massenstrom. So lag der RSD-Wert für das Hauptisotop  $^{29}\text{Si}$  (5 ms *Dwell-Time*) bei einer Linienablation auf einem homogenen NIST-SRM-612-Glas bei ca. 20 %. Der RSD-Wert kann durch die Verwendung größerer Spotgrößen oder höherer *Dwell-Times* reduziert werden, wobei beide Maßnahmen die Ortsauflösung verringern. Die Ablation auf Gesteinskörnungen ist mit den für den Zementstein optimierten Messeinstellungen nicht als zufriedenstellend anzusehen. Die verwendete Laserwellenlänge von 213 nm erlaubt bei den gewählten Einstellungen keine fraktionierungsfreie und repräsentative Ablation. Kürzere Laserwellenlängen wurden in der Literatur hierzu bereits als vorteilhaft beschrieben.

Die in DIN EN 196-2 definierten Wiederholpräzisionen für die Zementanalyse mittels RFA als Oberflächenanalyse zur Bestimmung einer repräsentativen chemischen Zusammensetzung des Bulks können nicht direkt auf die LA-ICP-MS-Analyse von Zementstein übertragen werden, da diese als abtragendes Verfahren keine mehrmalige Analyse am selben Messpunkt erlaubt. Es können aber auf einer Probenfläche mehrere Linien in kurzen zeitlichen und örtlichen Abständen analysiert werden. Mittels einer LA-ICP-MS-Linienlänge von 3000  $\mu\text{m}$  und anschließenden Mittelung der Einzelwerte der Analyselinie können die geforderten Wiederholpräzisionen für Hauptelemente des Zementsteins nicht erreicht werden. Für die Neben- und Spurenelemente mit Konzentrationen unter 0,5 M.-% im Zementstein werden diese aber stets erreicht. Sollen mittels LA-ICP-MS ebenfalls die Wiederholpräzision für die Hauptelemente erreicht werden, muss zumindest die Linie verlängert werden (auf 12.000  $\mu\text{m}$ ), wobei diese Maßnahme für Si und Fe nicht zielführend ist, da hier die Wiederholstandardabweichungen nach wie vor zu hoch liegen. Begründet wird dies mit den starken Interferenzen auf diesen Isotopmassen und der nach DIN EN 196-2 geringen erlaubten Schwankungsbreite für Hauptelemente. Hierbei sinkt die erlaubte Schwankungsbreite der Präzision nach DIN EN 196-2 mit der Konzentration des Elementoxids im Zementstein. Da die Schwankungsbreite der LA-ICP-MS aber nahezu unabhängig von der Konzentration des Analyten im Zementstein ist, führt dies bei den Hauptelementen zu den nicht normgerechten Wiederhol- bzw. Vergleichspräzisionen. Die Schwankungsbreite resultiert hierbei hauptsächlich aus:

- Driften der ICP-MS
- Schwankende Plasma- sowie Laserenergie
- Fokusabhängigkeit
- Interferenzen/schwankende Interferenzen durch Driften
- Inhomogenität des Signalverlaufs bei 20 Hz
- Heterogenität des Zementsteins

## 5.4 Kalibrationstechniken zur Bestimmung der chemischen durchschnittlichen Zementsteinzusammensetzung durch Linienanalysen

Nachdem die Wechselwirkungen zwischen Laser und zementgebundenen Materialien untersucht und die Notwendigkeit einer Kalibration aufgezeigt wurde, sollen nun die in Abbildung 69 dargestellten externen Kalibrationsstrategien getestet und validiert werden.

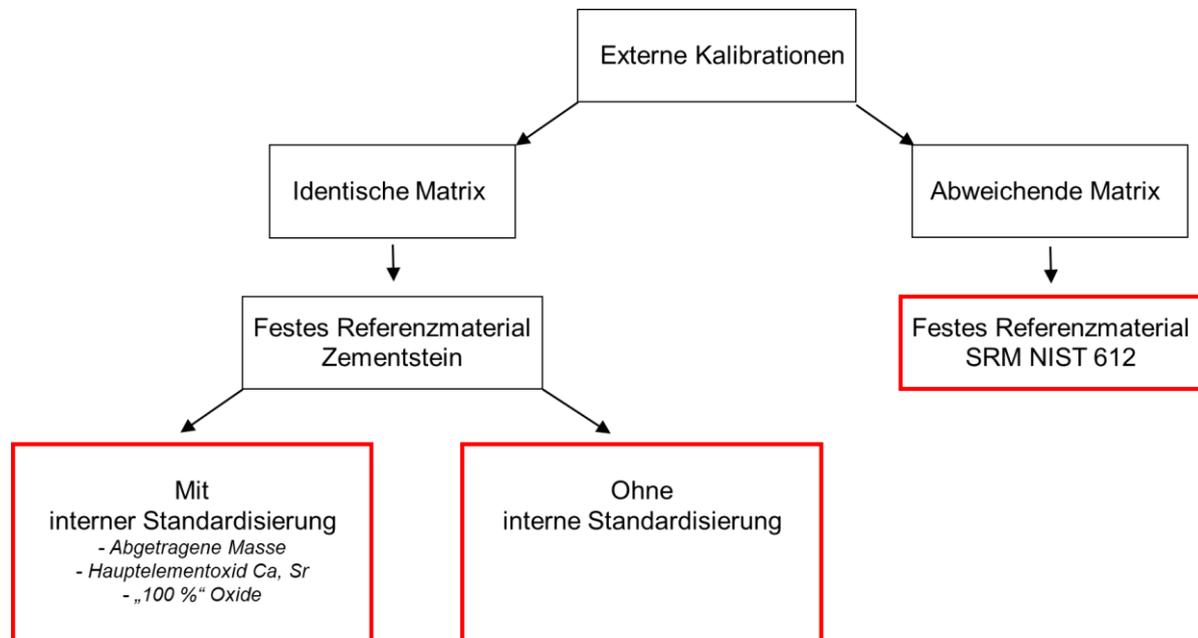


Abbildung 69: In dieser Arbeit getestete mögliche externe Kalibrationen (rote Kästchen) und deren Einteilung in einen Gesamtkontext

Da Zementstein und Beton reaktiv gegenüber Umwelteinflüssen wie  $\text{CO}_2$  sind (Carbonatisierung) und die Anwendungen bisher nur eine Nische in der Analytik mit LA-ICP-MS darstellten, gibt es keine zertifizierten SRMs. Folglich müssen Referenzmaterialien selbst hergestellt oder bestehende SRMs auf ihre Tauglichkeit zur Kalibration überprüft werden. Für die hier zu kalibrierenden Baustoffe mit ihren verschiedenen chemischen Zusammensetzungen (auch innerhalb einer Probe, Mehrphasensystem) wäre eine Flüssigkalibration eigentlich die optimale Lösung. So wären die Robustheit des nassen Plasmas und die Vorteile der flüssigen Standards wie beispielsweise die unbegrenzte Flexibilität in deren Zusammensetzung und die schnelle und einfache Präparation zu nennen. Allerdings stand bei keiner der bisherigen Anwendungen eine Ortsauflösung, wie sie in Teilen hier angestrebt wird, im Vordergrund (siehe Kapitel 5.3.2). Der Ablationsvorgang und somit der örtliche Abtrag auf dem Probenmaterial bleibt unverändert während wie bereits in Kapitel 5.3.3.6 erörtert, sich bei einem nassen Plasma die Nachweisgrenzen nahezu aller Elemente (v.a. Si, Fe, S) signifikant und in Größenordnungen erhöhen, dass eine ortsaufgelöste Analyse mit Spotgrößen unter  $100 \mu\text{m}$  Durchmesser unmöglich ist. Somit werden in diesem Kapitel nur Kalibrationsstrategien im trockenen Plasma mit verschiedenen Referenzmaterialien und internen Standards aufgezeigt. Ziel ist es, die Gehalte der Elemente im Zementstein so genau wie möglich zu bestimmen.

Hierbei soll der ermittelte Gehalt für die Hauptelemente des ZS Ca, Si, Al und Fe nicht weiter als 10 % vom Sollwert abweichen und für Nebenelemente nicht weiter als 20 %. Diese Grenzen werden zwar nicht explizit in der Literatur definiert, aber in zahlreichen Publikationen unter Berücksichtigung einer Streuung als zufriedenstellend bezeichnet [67, 71, 155].

#### 5.4.1 Kalibration mit NIST SRM 612 Glas

Viele Kalibrationen werden in der Geologie oder auch an Beton [172] mit NIST SRM Gläsern der 600er Reihe durchgeführt. Selten ist die Matrix der meist kristallinen/mikrokristallinen untersuchten Beton-/Zementsteinprobe ähnlich derer der amorphen Glasmatrix des SRMs. Da der Standard aber verfügbar ist, nahezu alle Elemente des PSE enthält, chemisch in einigen Elementgehalten ähnlich zu Beton ist und unter den gegebenen Umwelteinflüssen nicht chemisch reagiert, wurde das vorhandene NIST SRM 612 Glas als Kalibrationsstandard für Zementsteinproben in Betracht gezogen. Disch berichtet von einer unzureichenden Kalibration mit NIST 610 trotz interner Standardisierung und Aufsummierung aller Elemente zu 100 % [172]. Als Grund wird die unterschiedliche Empfindlichkeit jedes Elements im Gegensatz zur verwendeten Probe OPC1 angegeben, was zu Abweichungen zum Sollwert von bis zu  $\pm 80$  % bei Nebenelementen führt. Dennoch soll mit dem in dieser Arbeit betrachteten Zementstein und dem NIST SRM 612 Glas die Kalibration nochmals untersucht werden.

Um die Ablation auf beiden Materialien vergleichbar zu machen, wurden bei gleichen Einstellungen jeweils drei Linien bei verschiedenen Spotgrößen (10, 40 und 90  $\mu\text{m}$  Kantenlänge, eckiger Spot) ablatiert. Im Anschluss wurden die erhaltenen Signalintensitäten in Abbildung 70 über die ablatierte Fläche (Volumen bei Spotgrößen 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  und 40  $\mu\text{m}$  x 40  $\mu\text{m}$  nicht verlässlich im ZS bestimmbar, daher nur Fläche als Produkt von Spotbreite x Linienlänge) geplottet und die Geradensteigung bestimmt. Am Beispiel des Aluminiums, welches in beiden Materialien in derselben Größenordnung vorkommt (NIST 612: 2,00 M.-%, Zementstein: 4,56 M.-%; siehe Tabelle 30), sind die resultierenden Geradensteigungen in Abbildung 70 dargestellt und in Tabelle 30 aufgelistet. In der Grafik sind die unterschiedlichen Steigungen sichtbar. Auf den ersten Blick kann die erhöhte Geradensteigung im Zementstein mit dem höheren Gehalt an Aluminium begründet werden. Werden beide Geradensteigungen aber mit dem jeweiligen Aluminiumgehalt der Probe korrigiert (Geradensteigung [Al]/Konzentration[Al]) und ins Verhältnis gesetzt, so resultiert eine Zahl abweichend von 1, welche in diesem konkreten Fall 1,97 beträgt (Rechnung siehe Tabelle 30). Diese korrigierte Geradensteigung wird auch als Empfindlichkeit bezeichnet und ist bei der LA-ICP-MS auf Feststoffen stark matrixabhängig.

Tabelle 30: Rechenbeispiel zur Erklärung des Matrixeffekts anhand der Detektion von Aluminium bei 10, 40 und 90  $\mu\text{m}$  Spotbreite in NIST-SRM 612-Glas und ZS 0,40

	NIST 612 Glas	Zementstein w/z 0,40
Geradensteigung (Al)	$y=3,89x$	$y=17,52x$
Konzentration (Al) [M.-%]	2,00	4,56
Korrigierte Geradensteigung (Al)	$y=1,95x$	$y=3,84x$
Verhältnis der korrigierten Geradensteigungen (Al)	1,97	

Bei unveränderten Geräteeinstellungen führt folglich die gleiche Menge (an Atomen) bei der Analyse mit LA-ICP-MS in Zementstein zu einem 1,97-mal so hohem Signal wie bei NIST SRM 612 Glas. Dies wurde für alle Elemente des Standardsetups durchgeführt. Die Empfindlichkeitsverhältnisse sind in Tabelle 31 aufgelistet (bei den Elementen des ZS untereinander zeigte sich bei steigenden Ablationsfluenzen keine Elementfraktionierung, wie in [207] gezeigt). Natrium ( $V = 5,65$ ) und Kalium ( $V = 0,61$ ) zeigen verglichen mit den anderen Elementverhältnissen Extremwerte. Dies kann u.a. an den bereits in Kapitel 5.3.1 diskutierten Oberflächenanreicherungen beider Salze auf dem Zementstein (trotz Präablation) oder an der Rolle als Netzwerkwandler im Glas liegen, bei der die Ionen nicht über eine kovalente Bindung Teil des silicatischen Netzwerks sind. Ebenso sind alle Isotope des Schwefels stark von polyatomaren Interferenzen überlagert und dessen Gehalt im NIST SRM 612 nicht zertifiziert angegeben. Somit schwanken alle weiteren Elementverhältnisse in Tabelle 31 zwischen 1,3 und 3,0. Wären diese Verhältnisse für alle Elemente ähnlich, könnte ein IS die Diskrepanz in der Empfindlichkeit ausgleichen. Folglich kommt es aber bei einer Kalibration zu erheblichen Abweichungen zum Sollwert aufgrund der unterschiedlichen Matrices von Standard und Probe. Die Schlussfolgerungen von Disch können somit bestätigt werden: NIST SRM 612 Glas ist kein geeigneter Kalibrationsstandard für eine quantitative Analyse von Zementstein. Hinzu kommt, dass trotz der ähnlichen Form der Aerosolpartikel beider Materialien (ZS 0,4 und NIST-SRM-612) eine Elementfraktionierung stattfindet.

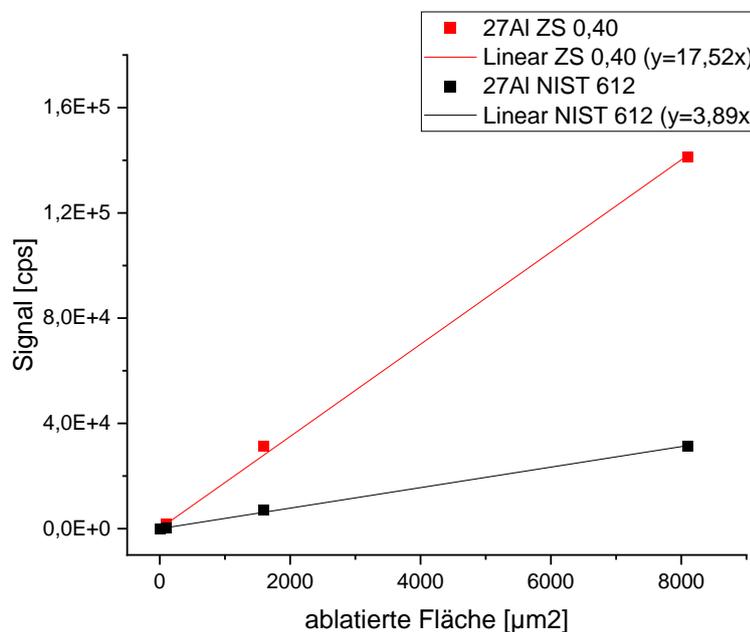


Abbildung 70: Linearer Zusammenhang von ICP-MS-Signal und ablatierter Fläche am Beispiel des Aluminiums aus NIST SRM 612 Glas und ZS 0,40

Tabelle 31: Empfindlichkeitsverhältnisse von NIST-SRM 612-Glas zu ZS 0,40 ausgewählter Isotope nach Korrektur mit den Elementgehalten

Isotop	<sup>23</sup> Na	<sup>25</sup> Mg	<sup>27</sup> Al	<sup>29</sup> Si	<sup>31</sup> P	<sup>34</sup> S	<sup>39</sup> K	<sup>43</sup> Ca
Verhältnis ZS 0,40 /NIST	5,65	1,79	1,97	1,50	2,07	0,06	0,61	2,48
Isotop	<sup>47</sup> Ti	<sup>51</sup> V	<sup>52</sup> Cr	<sup>55</sup> Mn	<sup>57</sup> Fe	<sup>66</sup> Zn	<sup>88</sup> Sr	<sup>137</sup> Ba
Verhältnis ZS 0,40 /NIST	1,88	1,23	1,03	1,61	1,62	1,24	2,81	1,54

#### 5.4.2 Kalibration mit Zementstein mit und ohne Bestimmung des Massenabtrags

Grundvoraussetzung für eine erfolgreiche Kalibration ist ein Standard, dessen Matrix der des zu analysierenden Materials möglichst ähnlich ist (siehe Kapitel 2.3.4.10 *Kalibration und Referenzmaterialien der LA-ICP-MS*). Bereits Bonta, Silva, Becker usw. nutzen daher hydratisierten Zementstein als Referenzmaterial, meist in Form von Pulverpresslingen. Ein interner Standard half etwaige Schwankungen der ablatierten Masse oder Schwankungen in der Empfindlichkeit des ICP sowie des Lasers auszugleichen. Zunächst soll in dieser Arbeit allerdings versucht werden auf ein Element des Zementsteins, welches als interner Standard genutzt wird, zu verzichten.

In den Experimenten in dieser Arbeit war die zu untersuchende Probe ein ZS 0,30 und der externe Standard ein ZS 0,40 also auch ein hydratisierter gesägter Zementstein. Die Ergebnisse der Einpunktkalibration für alle 18 untersuchten Elemente sind in Tabelle 32 gezeigt, wobei in Spalte 9 die Abweichungen im Vergleich zum Sollwert nach Messung einer Referenzlinie und einer Messlinie auf einer Probenserie gezeigt sind und in Spalte 10 die Abweichungen zum Sollwert nach Messung von 36 Referenz- und Messlinien auf einer anderen Probenserie. Die Probenserien unterscheiden sich durch das Datum der Messung an unterschiedlichen Tagen. So zeigen die Probenserien unterschiedliche Empfindlichkeiten und können nicht als Referenz füreinander ausgewählt werden. Durch die unterschiedliche Anzahl von Referenz- und Messlinien wird der Einfluss Probenmenge/Heterogenität des Materials für alle Kalibrationsstrategien beleuchtet. Negative Werte stellen hierbei eine Unterbestimmung dar, während positive Werte eine Überbestimmung signalisieren.

Die Werte zeigen für die Messung mit einer Referenz- und Messlinie für alle Werte außer S und Ti zu niedrige Wiederfindungsraten. Für die Messung mit 36 Referenz- und Messlinien (Spalte 10) zeigen sich stets zu hohe Wiederfindungsraten. Ohne im Detail auf einzelne Abweichungen einzugehen, zeigen die nahezu einheitlichen Abweichungen zum Sollwert in eine Richtung aller Elemente (mal fast alle zu hoch, mal fast alle zu niedrig) den Bedarf eines IS. Dieser kann in der Regel das bekannte Phänomen der einheitlichen Abweichungen zum Sollwert beheben (siehe Kapitel 2.3.2). Zumeist liegen den einheitlichen Abweichungen unterschiedliche Stoffströme von Referenz- und Analytmatrix zugrunde, welche hiermit angepasst werden. Die Unterschiede der beiden Probenserien zeigen zudem, dass sich diese Stoffströme von Tag zu Tag (zwischen den Probenserien, die an unterschiedlichen Tagen auf demselben Material aufgenommen wurden) unterscheiden können. Vor den Untersuchungen

mit einem IS soll hier allerdings noch versucht werden, die Vergleichbarkeit über die Bestimmung der abgetragenen Masse herzustellen.

In Kapitel 5.3.6 wurden die unterschiedliche Wechselwirkung und der unterschiedliche Abtrag aufgrund des  $w/z$ -Werts, des Anteils an Zusatzstoffen sowie der Probenart (Pressling oder ZS) gezeigt. Vergleichbar wurden die gemessenen Signale für Zementstein erst nach Bestimmung der Dichte, des ablatierten Volumens und des Gehalts des jeweiligen Elements.

Trotz zahlreicher Versuche gelang es für die Hauptelemente Ca, Si und Al nur selten, Werte genauer  $\pm 10\%$  zum Sollwert zu erhalten, was als unbefriedigend einzuordnen ist. So sollten die Abweichungen der Hauptelemente zumindest verlässlich innerhalb dieser (im Vergleich zu DIN EN 196-2 schon hohen) Spanne liegen. Daher wird auf eine detaillierte Ergebnismbetrachtung verzichtet. Gründe sind unterschiedliche Ablationsraten und vor allem die geringe Präzision der zeitaufwendigen Volumenbestimmung. Diese hat im besten Fall immer noch eine Messunsicherheit größer  $\pm 5\%$  und trägt somit zusätzliche Streuungen ein. Ebenfalls kann trotz einer regelmäßigen Messung eines externen Standards (NIST-SRM-612-Glas) und der entsprechenden Korrekturrechnung der Rohdaten nicht ausgeschlossen werden, dass Messwerte eine Drift zeigen, wenn die lineare Annahme bei der Korrekturrechnung nicht vollständig korrekt ist.

Die Literatur [11, 152, 196] sowie die in Kapitel 5.3.6 untersuchten unterschiedlichen Signalausbeuten auf verschiedenen Oberflächen (Pulverpresslinge und gesägte Prismenquerschnitte) zeigen die Notwendigkeit eines internen Standards. Dieser kann sowohl Drifts als auch verschiedene Signalausbeuten ausgleichen. Zuletzt kann zwar für eine Linie eine gesamte ablatierte Masse ermittelt werden, für die orts aufgelöste Analyse müsste dies aber an jedem Punkt der Ablation erfolgen. Dies ist durch den Linienscan mit überlappenden Spots allerdings nicht für jeden Spot durchführbar. Eine interne Standardisierung kann auch Punkt für Punkt durchgeführt werden (siehe Kapitel 2.3.3).

Die Notwendigkeit einer internen Standardisierung zeigen die Datensätze, die in diesem Kapitel detailliert ausgewertet werden (siehe Anhang Tabelle-A 11). Hierin sind die summierten Konzentrationen aller Elemente vor der internen Standardisierung aufgelistet. Zahlreiche Summenwerte, sowohl für die Datensätze auf ZS 0,40 oder ZS MK 0,40 (unabhängig ob bei 36 Linien oder 1 Linie) liegen außerhalb der Grenze von 95 bis 105 M.-%, welche in DIN ISO 22309 für eine normgerechte Messung (mittels EDX) gefordert ist. Somit bestätigt sich die Tatsache, dass die Untersuchungen mittels LA-ICP-MS nach der DIN ISO 22309 für EDX nicht normgerecht ist. Nach der Norm müsste die Messanordnung folglich neu kalibriert werden, bis Ergebnisse im definierten Ergebniskorridor erzielt werden.

### 5.4.3 Externe Kalibration mit Zementstein und Calcium als interner Standard

Schon Bonta [152] und Silva [11] nutzen Calcium als bereits in der Probe (relativ) homogen verteiltes Element zur Kalibration der LA-ICP-MS-Messdaten auf Zementstein, welches in der Literatur und hier als interner Standard (IS) bezeichnet wird (obwohl es per Definition kein IS ist, wie in Kapitel 2.3.4 beschrieben). Bei einer verwendeten Spotgröße von 250  $\mu\text{m}$  (Bonta) [152] und 300  $\mu\text{m}$  (Silva) [11] ist es durchaus eine valide Annahme, dass Calcium homogen verteilt in der Matrix vorliegt.

Wie in Kapitel 5.3.3 gezeigt, ist auch bei der hier verwendeten Spotgröße von 40  $\mu\text{m}$  x 40  $\mu\text{m}$  davon auszugehen, dass Calcium homogen im ZS verteilt ist. Es zeigt ähnliche Variationskoeffizienten wie die Hauptelemente im NIST-SRM-612-Glas, die unter den gegebenen Ablationsbedingungen als homogen verteilt betrachtet werden (siehe Tabelle 25 in Kapitel 5.3.3 und Spalte 3 in Tabelle 32). Andere Hauptelemente sind heterogener verteilt, weisen folglich höhere Variationskoeffizienten auf und sind daher nicht als IS geeignet. Da Strontium mit 0,20 den niedrigsten Variationskoeffizienten aller untersuchter ZS-Elemente zeigt (siehe Tabelle 25 in Kapitel 5.3.3 und Spalte 3 in Tabelle 32) und Calcium in der Struktur (auf den Gitterplätzen) ersetzen kann, ist auch dies als IS zu prüfen.

Zunächst wird aber für Calcium die Möglichkeit der internen Standardisierung an Zementstein mit mittleren Spots des Standardsetups überprüft. Hierbei wird der bereits vorher beschriebene Datensatz mit einer Referenzlinie auf ZS 0,40 und einer Analyselinie auf ZS 0,30 und äquivalent mit 36 Linien genutzt (siehe Anhang Tabelle-A 8). Die Ergebnisse sind in Tabelle 32 wieder als Abweichung vom Sollwert aufgelistet. Darüber hinaus wurde auch eine 20 M.-% MK Probe (ZS MK 0,40) mit Ca als IS gemessen (siehe Tabelle 32 Spalte 8). Zur besseren Einordnung der Ergebnisse sind die Elementoxidgehalte und die Variationskoeffizienten aus Kapitel 5.3.3 in den Spalten 2 und 3 aufgetragen.

Zunächst fallen die stets signifikanten Abweichungen zu den Sollwerten von Natrium und Kalium nach den verschiedenen angewendeten Kalibrationstechniken auf. Sowohl in Kapitel 5.1.4 als auch von Vollpracht [173] wurde bereits auf die schwierige Bestimmung der Alkalien aufgrund von Oberflächenanreicherungen hingewiesen. Wie in Kapitel 5.1.4 beschrieben, wurde die Probe zwar präablatiert, um die Analysefläche von den stärksten Alkalianreicherungen zu befreien, jedoch reichte die Präablation nicht aus, um die gesamte Alkalianreicherung (bis zu einer Tiefe von ca. 30  $\mu\text{m}$ ) zu entfernen. So ist die Präablations-tiefe limitiert, da bei zu tiefen Linienkratern das Aerosol nicht mehr aus dem engen Krater heraustransportiert werden kann. Sollen Alkalien genau bestimmt werden, muss, wie in Kapitel 5.1.4. beschrieben, der Probekörper vorher gefriergetrocknet und dann gebrochen werden, was wiederum zu unebenen Analyseflächen führt. Wird ein gefriergetrockneter Probekörper nämlich nass gesägt, resultieren wieder Alkalianreicherungen auf dessen Schnittfläche. Beim Trockensägen eines gefriergetrockneten Probekörpers resultieren keine Alkalianreicherungen, allerdings ist die Schnittfläche durch Rückstände des Sägeblatts oftmals verschmutzt und nicht so eben wie nach dem Nasssägen. In Kapitel 5.5.2.3 wird mittels Versuchsergebnissen gezeigt, dass Pulverpresslinge aus vorher aufgemahlenem und getrock-

netem Zementstein ideale Referenzprobekörper darstellen. Allerdings muss hierbei ein IS angewendet werden.

Bei der Kalibration mit einer Referenz- und Messlinie zeigt Ca als IS definitionsgemäß keine Abweichung zur realen Konzentration. Die Hauptelementoxide Si, Al und Fe zeigen Abweichungen zum Sollwert von <10,82 M.-%. Die Nebenelementoxide weichen bis auf die stark von polyatomaren Interferenzen überlagerten Elementoxide des Chroms und Schwefels im selben Schwankungsbereich von der realen Konzentration ab. Titan bildet mit einer Abweichung zum Sollwert von 31,11 % die einzige Ausnahme. Gründe können eine lokal höhere Konzentration am Analyseort sowohl in der zu analysierenden Probe als auch in der Referenz sein. So beträgt die ablatierte Fläche einer einzelnen Linie lediglich 0,12 mm<sup>2</sup>, wodurch es bei geringer Linienanzahl auf Zementstein zu höheren Abweichungen von Soll- zu Istwert führen kann.

Tabelle 32: Ergebnisse der Kalibration der LA-ICP-MS-Oberflächenanalyse an Zementstein mit und ohne interner Standardisierung, dargestellt als Abweichung zum Sollwert, welcher mittels ICP-OES zuvor am Bulk-Zementstein bestimmt wurde; interne Standardisierung sowohl mit Calcium als auch Strontium; Standardisierung auf ZS 0,40 und Messung auf ZS 0,25; bei Proben mit Zusatzstoff lag der w/z-Wert bei 0,40

Element-oxid	Gehalt ZS 0,40 [M.-%]	VarCov	Sollwert-Abweichung [%] aus jeweiliger Kalibration						
			Ca IS 1L	Ca IS 36L	Sr IS 1L	Sr IS 36 L	Ca IS 36L 20 MK	Ohne IS 1L	Ohne IS 36L
Spaltennr.	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CO <sub>2</sub>	1,4	0,77	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Na <sub>2</sub> O	0,09	0,49	3,05	43,20	9,63	36,45	61,73	-10,11	75,91
MgO	1,79	0,36	-2,65	-4,00	3,57	-8,53	-8,20	-15,08	17,92
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,56	0,28	10,82	3,63	17,89	-1,26	-7,21	-3,34	27,30
SiO <sub>2</sub>	17,81	0,23	-1,65	-7,19	4,63	-11,57	-7,92	-14,21	14,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,32	0,42	-9,22	-0,68	-3,43	-5,36	28,31	-20,82	22,01
SO <sub>3</sub>	3,13	0,33	16,06	-12,25	23,47	-16,38	-7,66	1,23	7,80
Cl	0,05	0,66	n. b.	15,28	n. b.	9,85	-4,45	n. b.	41,61
K <sub>2</sub> O	0,55	0,6	8,68	26,41	15,62	20,45	98,48	-5,21	55,28
CaO	54,95	0,25	n. b.	n. b.	6,38	-4,71	n. b.	-12,78	22,84
TiO <sub>2</sub>	0,25	0,26	31,11	3,20	39,48	-1,66	-7,17	14,36	26,78
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	0,25	3,77	2,07	10,40	-2,74	69,87	-9,49	25,38
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,99	13,20	-5,85	20,43	-10,28	-14,53	-1,26	15,66
MnO <sub>2</sub>	0,04	0,24	0,19	-2,45	6,59	-7,05	6,09	-12,61	19,83
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,43	0,33	3,91	-2,08	10,55	-6,70	3,54	-9,36	20,29
ZnO	0,04	0,36	5,00	-3,91	11,70	-8,44	62,63	-8,42	18,04
SrO	0,08	0,2	-6,00	4,95	n. b.	n. b.	19,04	-18,01	28,92
BaO	0,01	0,26	3,67	3,25	10,29	-1,62	5,57	-9,57	26,83

Bei Erhöhung der Linienzahl auf 36 Referenz- und Messlinien nimmt die Abweichung zum Sollwert des Titans deutlich auf 3,20 M.-% ab. Dies kann auf die vorher vermutete lokale Anreicherung bei einzelnen Messlinien zurückzuführen sein. Bis auf die Alkalien sowie Schwefel und Chlor zeigen alle gemessenen Elemente Abweichungen im Vergleich zum

Sollwert von <7,19 M.-% bei der Mittelung der 36 Linien. Unter anderem Magnesium und Silicium zeigen beim Durchschnitt aus 36 Linien (neben Kalium und Natrium) höhere Abweichungen zum Sollwert als bei einer Linie, jedoch wie beschrieben immer noch bei guten Wiederfindungsraten. Grund hierfür sind die Streubreiten der gemessenen Konzentrationen einzelner Linien. In diesem Falle liegen die gemessenen Elementkonzentrationen der betrachteten Elemente wohl bei der betrachteten Einzelinie näher am Sollwert als der Mittelwert der 36 Linien. Auf die Streubreite der Ergebnisse der 36 Linien, deren Mittelwert hier als Berechnungsgrundlage dient, wird im nächsten Kapitel näher eingegangen.

Wird Sr statt Ca als IS auf den betrachteten Proben verwendet, zeigen sich bei nur je einer Referenz- und Messlinie in Spalte 6 tendenziell sehr ähnliche Abweichungen im Vergleich zum Sollwert wie in Spalte 4, in der Ca als IS verwendet wird. Allerdings liegen die Abweichungen im Vergleich zum Sollwert für jedes Element stets 5 bis 8 M.-% über denen in Spalte 4. Beim Vergleich der Untersuchungen mit 36 Referenz- und Messlinien liegen die Abweichungen im Vergleich zum Sollwert für Sr als IS hingegen stets 4–7 M.-% unter denen von Ca als IS. Die einheitlichen Änderungen bei Verwendung von Sr anstatt Ca als IS für alle Elemente liegen in der Korrekturrechnung der internen Standardisierung begründet. So werden die Nettodaten ja zunächst über den externen Standard Zementstein kalibriert, also ohne interne Standardisierung. Die Ergebnisse hiervon sind in Spalte 9 für eine und in Spalte 10 für 36 Referenz- und Messlinien zu erkennen. Der bei der internen Standardisierung verwendete und in Kapitel 2.3.4 Gleichung 5 erläuterte Term der internen Standardisierung ist dann nur noch ein zweiter Rechenschritt, welcher die zuvor festgesetzten Werte korrigiert. Der Term ergibt in dieser Arbeit eine Zahl um 1, maximal jedoch zwischen ca. 0,5 und ca. 2,0, die dann mit den jeweiligen ermittelten Konzentrationen der restlichen 17 Elemente multipliziert wird und auch als Korrekturfaktor bezeichnet werden kann. Je nach verwendetem IS ist dieser Korrekturfaktor unterschiedlich, wird aber mit demselben Datensatz (errechnete Konzentration aus der externen Kalibration mit Zementstein, Datensatz siehe Anhang Tabelle-A 11) multipliziert, weshalb die Abweichungen im Vergleich zum Sollwert für alle Elemente tendenziell ähnliche Abweichungen zueinander zeigen.

Die Abweichungen zum Sollwert sind für die Hauptelemente Ca, Si, Al und Fe bei Sr als IS sowohl bei einer als auch bei 36 Referenz- und Messlinien stets höher und in einigen Fällen über 10 M.-%. Folglich ist Ca dem Sr als IS vorzuziehen. Soll jedoch die Konzentration an Ca ebenfalls gemessen werden, kann auch Sr als IS verwendet werden, wobei die Richtigkeit der Ergebnisse von der Genauigkeit der Bestimmung der Konzentration des IS im Zementstein abhängt. Diese Richtigkeit ist für Sr aufgrund der geringen Konzentration schwieriger zu erreichen als für Ca.

Bei der Messung auf ZS MK 20 nach Kalibration auf ZS 0,40 zeigen sich ebenfalls höhere Abweichungen zum Sollwert für eine Referenz- und Messlinie wie für 36. Bei 36 Referenz- und Messlinien zeigen sich für die Hauptelemente wieder zufriedenstellende Abweichungen zum Sollwert unter 10 %, was gegen eine merkliche Fraktionierung bei Zumischung eines Zusatzstoffes in dieser Höhe spricht. Für Nebenelemente werden auch über die Ergebnisse der

Alkalien hinaus zwei sehr hohe Abweichungen zum Sollwert von über 60 M.-% für Vanadium und Zink ermittelt. Bei den zuvor betrachteten Beispielen auf reinem ZS zeigen sich bei 36 Referenz- und Messlinien allerdings keine solch hohen Abweichungen für Nebenelemente. Da MK weniger Zn und V als ZS enthält, kann auch nicht von einer lokalen Anreicherung ausgegangen werden. Darüber hinaus ist die Mittelung über 36 Messlinien hier bereits eine Maßnahme, um den Einfluss der heterogenen chemischen Zusammensetzung auf die Wiederfindungsraten der Nebenelemente zu unterdrücken. Weitere Gründe für die unterschiedlichen Abweichungen könnten auf eine Elementfraktionierung für die Nebenelemente bei Zumischung von Zusatzstoff hindeuten, was aber vermutlich bereits bei Hauptelementen auffallen sollte. Eine nicht korrekte Bestimmung des Sollwerts könnte ebenfalls die Ursache der geringen Wiederfindungsraten sein. Dieser wird stets, wie beschrieben, nach Gesamtaufschluss mittels ICP-OES ermittelt. Hierbei beträgt dieser für ZnO 0,0544 M.-%. Für ZS 0,40 Prismen wurden allerdings Gehalte an ZnO von 0,0455 M.-%; 0,0355 M.-% und 0,0477 M.-% (Mittelwert 0,0429 M.-%) für pures Metakaolin von 0,0026 M.-% ermittelt. Folglich sollte der rechnerische Gehalt des ZS MK 0,40 Prismas bei 0,0348 M.-% ZnO liegen (Einzelwerte siehe Kapitel 4.1 und 5.1.2). Würde dieser Wert als Sollwert verwendet werden, würde es zu einer Abweichung vom Sollwert von lediglich 1,8 % kommen. Dies zeigt, dass die Richtigkeit der LA-ICP-MS-Ergebnisse direkt mit der Genauigkeit des Sollwerts bzw. der Richtigkeit der Konzentrationen des Referenzmaterials zusammenhängt. Für die Hauptelemente des ZS sowie Nebenelemente mit höheren Konzentrationen wie Mg oder Ti kann eine Bestimmung der Konzentrationen des Standards „in-house“ durchgeführt werden, bei Nebenelementen geringerer Konzentration und Spurenelementen muss auf (zertifizierte) Referenzmaterialien ausgewichen werden, da die Fehler der Bestimmung mittels ICP-OES zu groß sind. In Kapitel 5.5.2.3 wird daher die Richtigkeit der mittels LA-ICP-MS bestimmten Ergebnisse des Zementsteins dann an Zementsteinproben des VDZ mit extern überwachten Gehalten aller Elementoxide detaillierter untersucht. Hierin (Kapitel 5.5.2.3) wird dann auch nochmals auf Fehler bei der Zement(stein)-Bulk-Analyse aus Lösung mittels ICP-OES (gerade bei gering konzentrierten Neben- und Spurenelementen) hingewiesen.

#### **5.4.4 Externe Kalibration mit Zementstein und Total-Oxide-Korrektur als interne Standardisierung**

Als Alternative zu einem Element als IS wird die Bildung einer 100-%-Summe aller gemessenen Elementoxide auf Zementstein als IS-Methode getestet. Bei der Methode wird ebenfalls eine 1-Punkt-Kalibration auf einem Zementstein durchgeführt, wobei davon ausgegangen wird, dass die zu analysierende Baustoffmatrix zum einen nur aus oxidischem Material und Wasser und zum anderen lediglich aus Oxiden der 18 gemessenen Elemente besteht. Dringend nötig, aber nicht immer realisierbar, ist die Detektion von Kohlenstoff. Hiermit kann das im Zementstein vorkommende Calciumcarbonat auch als Summe von Calciumoxid und Kohlenstoffdioxid korrekt bestimmt werden. Alle weiteren Elemente (außer Chlor) liegen sowieso in der oxidischen Form vor. Da im Bulk-Zementstein auch nach der Trocknung im Vakuum-

trockenschrank neben den Oxiden je nach w/z-Wert auch 10 bis 20 M.-% chemisch gebundenes Wasser vorhanden ist, wird dieses aus der Aufsummierung herausgerechnet (siehe Kapitel 4.4.4).

Für die Auswertung wurde derselbe Testdatensatz verwendet wie zuvor bei der internen Standardisierung mit Ca und Sr. In Tabelle 33 ist abzulesen, dass die ermittelten Werte nur marginal (maximal 2.5 % der Abweichungen) von denen der internen Standardisierung mit Ca abweichen. Dies wird mit der Verwendung derselben Empfindlichkeiten bei der Einpunktkalibration begründet. Folglich unterscheiden sich die internen Standardisierungen bei Betrachtung einer ganzen Linie nur gering. Die Ergebnisse der Kalibration mit 36 Referenz- und Messlinien zeigen ebenfalls nur maximal eine Abweichung von  $\pm 3\%$  zu den ermittelten Abweichungen mit Ca als IS.

Bei der Zumischung von 20 M.-% Metakaolin sind die Abweichungen zwischen den beiden vorgestellten internen Standardisierungen aus denselben Gründen ebenfalls gering. Wird der Wasseranteil des Glühverlusts ( $\text{CO}_2$  muss bei der Bestimmung des Wasseranteils des Glühverlusts durch vorherige TC-Messungen herausgerechnet werden) wie in Spalte 4, 5 und 8 von Tabelle 33 mit dem Mittelwert des Wasseranteils des Glühverlusts aller in dieser Arbeit untersuchter Proben von 13,41 M.-% abgeschätzt, so ist in den gezeigten Beispielen ein Unterschied von maximal  $\pm 5\%$  zu den Abweichungen, bei denen der tatsächliche Glühverlust (und WK) bekannt war, zu sehen. Da der ermittelte und nicht mit der LA-ICP-MS bestimmbare Anteil bei den Proben mit Metakaolin bei 15,14 M.-% liegt, ist der Unterschied zwischen der Kalibration ohne bekannten Wasseranteil (Spalte 8) und mit bekanntem Wasseranteil (Spalte 9) nennenswert ausgeprägt. Speziell für die Bestimmung der Hauptelemente Ca, Si und Al sind Abweichungen zum Sollwert von über 10 % wie in Spalte 8 signifikant, weshalb der Wasseranteil, wenn möglich, vor einer Untersuchung mittels LA-ICP-MS bekannt sein bzw. bestimmt werden sollte. Im Anhang Tabelle-A 11 ist erkennbar, dass die mittels LA-ICP-MS bestimmten Konzentrationen für Neben- und Spurenelemente nur im Bereich weniger  $\mu\text{g/g}$  liegen, während sie für Hauptelemente höher liegen. Detailliertere Untersuchungen zu Präzision und Richtigkeit der LA-ICP-MS-Analyse finden sich dann in Kapitel 5.5.

Tabelle 33: Kalibrierungsergebnisse aus Standardisierung auf ZS 0,40 und Messung auf ZS 0,25; bei Proben mit Zusatzstoff lag der w/z-Wert bei 0,40

Spaltennr.	2	3	Sollwert-Abweichung [%] aus jeweiliger Kalibration					
			4	5	6	7	8	9
Element-oxid	Gehalt CEM 0,4	VarCov	TO 1L	TO 36L	TO-WK 1L	TO-WK 36 L	TO 20MK 36L	TO-WK 20MK 36L
CO <sub>2</sub>	1,4	0,77	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Na <sub>2</sub> O	0,09	0,49	-0,11	42,63	3,36	47,58	55,01	58,17
MgO	1,79	0,36	-5,63	-4,38	-2,36	-1,07	-12,01	-10,22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,56	0,28	7,42	3,21	11,15	6,8	-11,06	-9,26
SiO <sub>2</sub>	17,81	0,23	-4,66	-7,56	-1,36	-4,35	-11,75	-9,95
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,32	0,42	-12,01	-1,07	-8,95	2,36	22,97	25,47
SO <sub>3</sub>	3,13	0,33	12,50	-12,60	16,41	-9,56	-11,49	-9,69
Cl	0,05	0,66	n. b.	14,82	n. b.	18,81	-8,42	-6,56
K <sub>2</sub> O	0,55	0,6	5,35	25,90	9	30,27	90,23	94,1
CaO	54,95	0,25	-3,07	-0,40	0,3	3,06	-4,16	-2,21
TiO <sub>2</sub>	0,25	0,26	27,09	2,79	31,5	6,36	-11,03	-9,22
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	0,25	0,59	1,66	4,08	5,19	62,82	66,13
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,99	9,73	-6,22	13,54	-2,97	-18,08	-16,41
MnO <sub>2</sub>	0,04	0,24	-2,88	-2,84	0,49	0,53	1,68	3,75
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,43	0,33	0,73	-2,47	4,22	0,91	-0,77	1,25
ZnO	0,04	0,36	1,78	-4,29	5,31	-0,97	55,87	59,04
SrO	0,08	0,2	-8,88	4,53	-5,72	8,16	14,10	16,42
BaO	0,01	0,26	0,49	2,84	3,98	6,41	1,18	3,24

Die Streubreiten um die mittlere Abweichung zum Sollwert der 36 Einzellinien mit einem Abstand von 200 µm nach IS mit TO-WK sind in Abbildung 72 für jedes Element aufgetragen. Verglichen mit dem Variationskoeffizienten der Standardabweichung der unkalibrierten Nettodaten sind die Streubreiten nach Kalibration deutlich geringer, was hier an den ausgewählten Beispielen Calcium und Zink gezeigt wird. So beträgt der Variationskoeffizient für das Hauptelement Ca für die Nettodaten 0,11 und nur 0,01 für die IS mit TO-WK Daten. Für das Nebenelement Zn beträgt dieser 0,17 für die Nettodaten sowie 0,11 für die IS mit TO-WK-Daten. Das Hauptelement Ca zeigt nach der IS mit TO-WK-Kalibration folglich eine geringere Schwankung als die ermittelten Werte des Nebenelements Zink, wie in Abbildung 71 dargestellt ist. Gründe hierfür sind unter anderem der geringere Gehalt von Zink und dessen variierende Verteilung im Zementstein. Dies unterstreicht die in Kapitel 5.3.6 getroffene und bekannte Aussage, dass niemals Nettodaten für eine Analyse herangezogen werden sollten. Mittels ZS als externem Kalibrationsstandard und IS mit TO-WK zeigt die LA-ICP-MS für alle Hauptelemente maximale Abweichungen zum Sollwert von  $\pm 10\%$  innerhalb einer Linie mit hoher Präzision. Für die Nebenelemente können sogar dieselben Genauigkeiten erzielt werden. Ausnahmen bilden Elemente, die im Porenwasser gut löslich sind, wie die Alkalien und Chlorid, und die bei der Probenpräparation an der Querschnittsfläche

angereichert sind. Die hohen Streubreiten der Abweichungen zum Sollwert dieser Elemente deuten aber auch auf eine sehr inhomogene Anreicherung an der Querschnittsfläche hin.

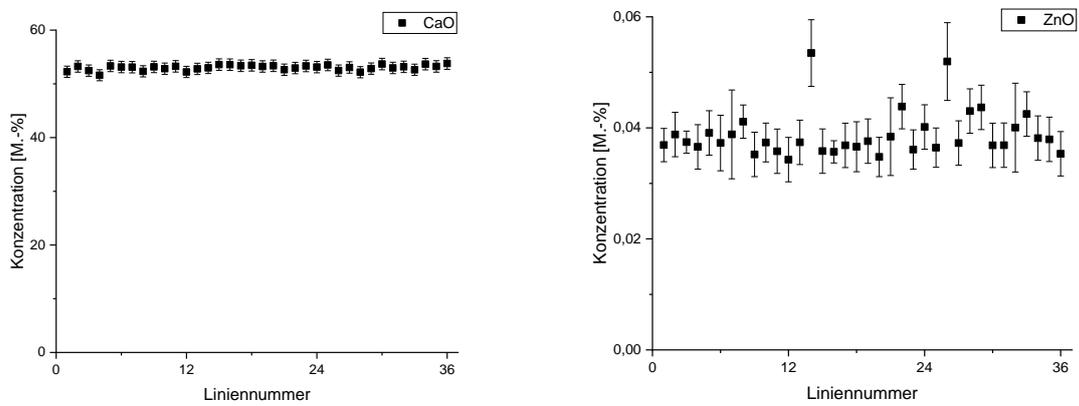


Abbildung 71: Kalibrierte Messwerte für Calcium (links) und Zink (rechts) von 36 ausgewerteten Messlinien auf ZS 0,30, Referenz 0,40

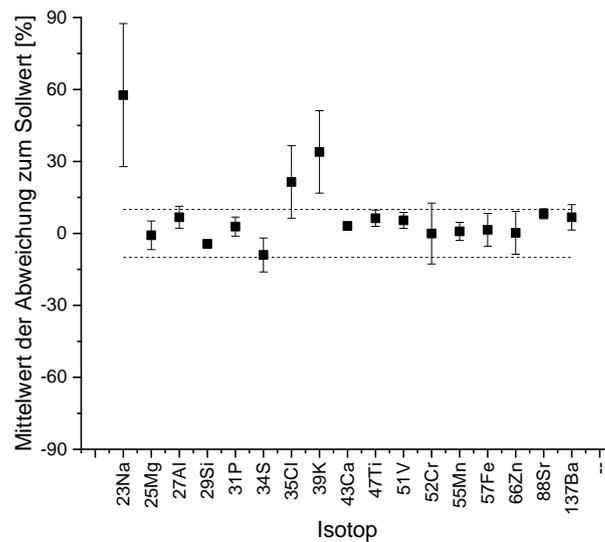


Abbildung 72: Streubreiten um den Mittelwert für alle gemessenen Isotope nach IS mit TO-WK auf ZS 0,30

#### 5.4.5 Schlussfolgerungen Kalibrationstechniken

In diesem Kapitel sollten verschiedene Kalibrationstechniken ergebnisoffen untersucht werden, um schlussendlich eine allgemein verwendbare, schnelle und verlässliche Kalibrationstechnik zu entwickeln, welche die ICP-MS-Daten von cps in M.-% übersetzt. Die Ergebnisse des Kapitels zeigen, dass das untersuchte NIST-SRM-612-Glas nicht als Standard für die anschließende Untersuchung von Zementsteinproben geeignet ist. Die unterschiedlichen Matrices der Körper (Zementstein vs. Glas) führen zu abweichenden Empfindlichkeiten. Ein für alle untersuchten Haupt- und Nebenelemente individueller Empfindlichkeitsunterschied schließt auch die Kalibration mit einem internen Standard aus. Somit kann die von Disch [172] getroffene Aussage, dass ein NIST-SRM-Glas zur Kalibration untauglich ist, bestätigt werden.

Eine interne Standardisierung über eine nachträglich zur Ablation stattfindende Volumen- und Dichtebestimmung ist in ihrer Präzision stark durch die Ungenauigkeit der Volumensbestimmung auf nicht polierten Analyseflächen limitiert. Eine Standardisierung der aus der ICP-MS erhaltenen, unterschiedlichen Signale in cps mittels nachträglicher Volumen- und Dichtebestimmung wurde folglich nicht näher untersucht.

Ist die Ortsauflösung weniger relevant und nur die chemische Bulk-Zusammensetzung von Interesse (dennoch im Bereich weniger mm), kann Zementstein mit einem externen Zementsteinstandard und interner Standardisierung über ein Zementsteinelement homogener Verteilung oder die Summe aller Elemente zu 100 % kalibriert werden. Durch diese Kalibration können gute Wiederfindungsraten mit Abweichungen zum Sollwert unter  $\pm 10\%$  erzielt werden. Hierbei muss stets eine tagesaktuelle Messung des externen, matrixähnlichen Standards durchgeführt werden. Für die Kalibration spielt der w/z-Wert des externen Standards durch eine nachträgliche Rechenkorrektur in beiden Fällen keine Rolle. Als homogene Zementsteinelemente werden Ca und Sr vorgeschlagen. Hierbei muss die Konzentration des internen Standards vorher genau bekannt sein, was für Sr mit hohen Messunsicherheiten bei nicht zertifizierten Referenzmaterialien aufgrund der geringen Konzentration verbunden sein kann, oder wie bei Bonta [152] abgeschätzt werden. Sollen alle Elementgehalte genau bestimmt werden, bleibt die interne Standardisierung über die Summe aller Elemente zu 100 % als weitere Möglichkeit. Die durchgeführte Multielementanalyse erlaubt hier die Bestimmung aller Haupt- und Nebenelemente abgesehen von Wasser (also Sauerstoff und Wasserstoff). Dessen Anteil muss wiederum vorher über den Glühverlust abzüglich des Gehalts an CO<sub>2</sub> bestimmt werden, wird aber dann als homogen verteilt angenommen und aus der Summenbetrachtung ausgeschlossen. So wird, wie bereits in der Literatur von Disch vorgeschlagen, auf einen Wert „100 – gebundenes Wasser“ aufsummiert, welches chemisch und physikalisch gebundenes Wasser inkludiert. Ist der Wassergehalt nicht bestimmbar, verschlechtert sich die Abweichung im Vergleich zum Sollwert bei einer Abschätzung des Wassergehalts auf einen Durchschnittswert aller untersuchter Proben von 17,54 M.-% um bis zu  $\pm 4\%$ . Notwendig für eine hohe Richtigkeit der Ergebnisse ist die Detektion von Kohlenstoff mittels LA-ICP-MS, um die carbonatischen Anteile des Zementsteins mitzubestimmen. Für beide Varianten des internen Standards können

Abweichungen im Vergleich zum Sollwert auf einer 2 mm langen 40  $\mu\text{m}$  x 40  $\mu\text{m}$  Linie in ZS 0,40 für Hauptelemente mit einer Genauigkeit von  $\pm 10\%$  bestimmt werden. Für Nebenelemente liegt diese bei  $\pm 15\%$ . Die Alkalimetalle (v. a. Na und K) und Chlor können mit einer Genauigkeit von  $\pm 10\%$  bestimmt werden, jedoch führen Anreicherungen an der Querschnittsfläche teilweise zu größeren Abweichungen zum Sollwert des Bulk-Zementsteins. So reicht die Präablation der Analysefläche, wie schon in Kapitel 5.3.1 angedeutet, nicht aus, um diese von allen Anreicherungen durch mobile Salze wie Alkalien zu befreien. Folglich ist entweder die Trocknungsart zu ändern, die Präablation zu intensivieren oder die Proben sollten doch in Form von Dünnschliffen präpariert werden. Nur bei Letzterem ist eine repräsentative Oberfläche bereits belegt. Die Eignung von Pulverpresslingen wird erst in Kapitel 5.5 diskutiert.

Die Streuungen der Einzelwerte zwischen 3 mm LA-ICP-MS-Messlinien sind vor allem auf die lokal variierende chemische Zusammensetzung im Mikrometerbereich zurückzuführen und nur in geringerem Maße auf gerätetechnische Limitationen. Bei Analyse von 36 Linien mit anschließender Mittelwertbildung ergaben sich stets deutlich bessere Wiederfindungsraten als bei der Betrachtung einzelner Linien. Je mehr Linien als Datenbasis herangezogen werden, desto genauer werden die Analyseergebnisse. Dies gilt sowohl für die Werte der Referenzmessung wie auch für die Werte der zu untersuchenden Probe und ist nach Möglichkeit stets zu berücksichtigen.

Bei Zumischung von 20 M.-% SCM (hier MK) können die Hauptelemente mittels beider vorgeschlagener Kalibrationsmethoden ebenfalls mit hoher Genauigkeit quantitativ (Abweichungen zum Sollwert ebenfalls  $\pm 10\%$ ) bestimmt werden, ohne dass der externe Standard genau auf die veränderte Matrix angepasst werden muss (immer noch ZS 0,40). Nebenelemente zeigten hier hohe Abweichungen, wobei der Grund hierfür eine fehlerhafte Bestimmung des Sollwerts für niedrig konzentrierte Nebenelemente wie Zn und V bei der chemischen Gesamtanalyse mittels ICP-OES ist. Für weiterführende Untersuchungen zur Präzision, vor allem aber auch für Untersuchungen zur Richtigkeit, zeigt sich der zwingende Bedarf von Referenzementen mit kontrollierten Gehalten der Elemente.

Aufgrund der Möglichkeiten in den Laboren der TU München, welche eine Bestimmung des Glühverlusts abzüglich des Anteils des Kohlenstoffs (Total Carbon) erlauben, wurde für weiterführende Untersuchungen die interne Standardisierung über die Summe aller Elemente zu 100 % gewählt. Liegen diese Möglichkeiten nicht vor, ist eine genaue Evaluation der zu wählenden internen Standardisierung zu prüfen.

## 5.5 Kontrolle der entwickelten Kalibration an Proben mit extern überwachter chemischer Zusammensetzung

In diesem Abschnitt soll nun an Proben mit extern überwachten Gehalten der Elementoxide herausgearbeitet werden, ob die Ergebnisse der LA-ICP-MS-Analyse den realen Gehalten der untersuchten Proben entsprechen, also eine analytische Richtigkeit aufweisen, und welche analytische Präzision erzielt werden kann. Anhand der drei eingesetzten Zemente können auch Schlussfolgerungen zur Matrixabhängigkeit zwischen Zementarten bei der Analyse mit LA-ICP-MS getroffen werden.

### 5.5.1 Allgemeines und Vorgehen

Zur Bestimmung der Richtigkeit der LA-ICP-MS sowie der entwickelten Kalibrationstechnik und zur erneuten Untersuchung der Präzision wurden beide Kennwerte an Proben mit extern überwachter chemischer Zusammensetzung bestimmt. Die Proben wurden als Pulverpresslinge und gesägte Probenkörper aufbereitet und vermessen (siehe Kapitel 4.3 und 4.4). Weiterhin wurde das bisher verwendete Standardsetup verwendet, wobei zusätzlich die Isotope folgender Spurenelemente mitbestimmt wurden, da diese als Schwermetalle im Zement relevant sind und somit deren Konzentration im Analysezertifikat des VDZ angegeben war:  $^9\text{Be}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{98}\text{Mo}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{202}\text{Hg}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ . Aufgrund der geringen Gehalte liegen einige dieser Isotope nahe der NWG (v. a. Mo, Sn und Hg; siehe Anhang Abbildung-A 4 und Tabelle-A 13). Somit zeigt sich die Nachweisstärke der LA-ICP-MS für Spurenelemente als bestätigt, aber dennoch mit Grenzen.

Um bei der Auswertung die erhaltenen Signalintensitäten der Linienablation ohne vorherige Rechenkorrektur mit einem weiteren externen Standard zu manipulieren, wurden für die Untersuchungen mit den Referenzzementen alle Untersuchungen an einem Tag durchgeführt. Dies hatte zur Folge, dass die Linienanzahl auf einer Zementsteinprobe von 36 auf 25 Linien reduziert werden musste. Ansonsten wurden die Ablationsbedingungen, wie sie bereits in Kapitel 4.4.2.2 beschrieben wurden, angewendet. Abbildung 73 gibt einen Überblick über die untersuchten Proben.

<b>Messtag Referenzzemente</b>		
<i>8 Proben, 12 h Messdauer inkl. vollständigem Warm-Up und Daily Performance der LA-ICP-MS</i>		
<b>3 Pulverpresslinge - Referenzzement</b>  CEM I (VDZ 100) CEM II (VDZ 200) CEM III (VDZ 300)  <i>w/z-Wert 0,40            105 °C getrocknet*            vollständig homogenisiert</i>	<b>3 gesägte Querschnittsflächen - Referenzzement</b>  CEM I (VDZ 100) CEM II (VDZ 200) CEM III (VDZ 300)  <i>w/z-Wert 0,40            105 °C getrocknet,            Salzanreicherung an OF</i>	<b>1 gesägte Querschnittsfläche - „Normaler“ Zement</b>  CEM I 42,5 R <b>Schwenk Allmendingen</b>  <i>w/z- 0,25/ 0,40            105 °C getrocknet,            Salzanreicherung an OF</i>
25 Linien à 3000 µm mit 200 µm Abstand zueinander; 40 x 40 µm Spotgröße**; Präablation**		

\*vor dem Homogenisieren und Pressen getrocknet

Abbildung 73: Überblick über die Zementsteinproben mit extern überwachter chemischer Zusammensetzung zur Bestimmung von Präzision und Richtigkeit der LA-ICP-MS

Durch das Trocknen bei 40 °C unter reduziertem Druck vor dem Homogenisieren und anschließenden Pressen ist bei den Pulverpresslingen nicht von einer Anreicherung löslicher Salzen an der Oberfläche auszugehen, was durch die Ergebnisse aber nochmals verifiziert werden soll.

Die Kalibration, Datenaufbereitung und Ergebnisberechnung erfolgt nach dem in dieser Arbeit entwickelten Verfahren. So wird einer der drei untersuchten Zementsteine als externer Standard genutzt (und deren jeweilige Tauglichkeit geprüft) und die interne Standardisierung über die Summe aller Oxide inkl. Wasserkorrektur (TO-WK) angewendet. Alle Trocken- und Glühverluste sowie die jeweiligen TOC-Gehalte wurden vorher bestimmt (siehe Anhang Tabelle-A 7) und bei der Ergebnisberechnung berücksichtigt.

Da die Ergebnisse zu Präzision und Richtigkeit hier aus Mittelwerten Hunderter Messpunkte (verteilt auf 25 Linien) pro Element gezogen werden, kann nicht von Ortsauflösung nach Kapitel 2.2.1.1 gesprochen werden. Vielmehr soll die Mittelwertbildung eine repräsentative Darstellung der chemischen Zusammensetzung der Probe geben, auch wenn die Ablationslinien nur in einem ca. 15 mm<sup>2</sup> großen Bereich liegen, wovon wiederum nur ein Teilbereich ablatiert wurde (Abstand von 200 µm zwischen den 40 µm breiten Linien). Die Voruntersuchungen aus Kapitel 5.3.4.3 zeigten aber bereits, dass die gewählte Größe durchaus eine repräsentative chemische Zusammensetzung der Probe liefert.

Aus den sieben untersuchten Proben ergibt sich bei beliebiger Verwendung der Proben als Analyt oder Referenz eine Matrix von 6!, also über 700 mögliche Kombinationen von Analysen, wobei in dieser Arbeit nur die 9 in Tabelle 34 aufgeführten Kombinationen aufgrund der aufgelisteten Untersuchungsgegenstände (Spalte 2) ausgewertet werden sollen. Eine Darstellung der Mittelwerte aus den 25 Analyselinien als Nettodaten der aufgenommenen Linien findet sich im digitalen Anhang.

Tabelle 34: Überblick über die in Kapitel 5.5 durchgeführten Untersuchungen, jeweils mit Analyt und Referenz; die Beschreibung verschiedener Proben findet sich in Abbildung 73; die Untersuchungen wurden jeweils an Mittelwerten aus 25 bzw. 12 einzelnen 3 mm langen Linien an einem Messtag durchgeführt

Kombination	Untersuchungsgegenstand	Analyt	Referenz
1	Wiederfindungsraten bei gleicher Matrix (Ohne OF Einflüsse)	VDZ 100 Pulverpressling	VDZ 100 Pulverpressling
2/3	Wiederfindungsraten bei unterschiedlicher Matrix (ohne OF-Einfluss in )	VDZ 100 Pulverpressling	VDZ 200/300 Pulverpressling
4	Wiederfindungsraten bei unterschiedlicher Matrix (ohne OF-Einflüsse)	VDZ 200 Pulverpressling	VDZ 300 Pulverpressling
5	Wiederfindungsraten bei gleicher Matrix (mit OF Einflüsse)	VDZ 100 Pulverpressling	VDZ 100 gesägte Querschnittsfläche
6/7	Wiederfindungsraten bei unterschiedlicher Matrix (mit OF-Einflüssen)	VDZ 100 Pulverpressling	VDZ 200/300 gesägte Querschnittsfläche
8	Wiederfindungsraten bei unterschiedlicher Matrix (mit OF-Einflüssen)	VDZ 200 Pulverpressling	VDZ 300 gesägte Querschnittsfläche
9	Wiederfindungsraten bei gleicher Matrix aber unterschiedlichem Zement (mit OF-Einflüssen) und im eigenen Labor bestimmten Referenzwerten	CEM I w/z 0,25 und 0,40	VDZ 100 Pulverpressling

Zur Einordnung der erhaltenen Werte der gemessenen und schließlich errechneten Elementoxide für Präzision und Richtigkeit werden die Ergebnisse mit den zulässigen Standardabweichungen für Zement aus DIN EN 196-2 verglichen. Wie in Kapitel 2.2.2 vorgestellt, ist hierin eine „Normal“- und eine „Experten/Gutachten“-Leistungsfähigkeit definiert, wobei die „Normal“-Leistungsfähigkeit stets höhere Abweichungen zulässt. Aufgrund der in Kapitel 5.3 und 5.4 festgestellten Schwankungen der LA-ICP-MS werden in diesem Kapitel nur die Werte der „Normal“-Leistungsfähigkeit als Vergleich herangezogen. Allerdings beruhen die hier angegebenen Werte nicht auf Schmelz-Aufschluss-Proben, d. h. glühverlustfrei, sondern auf den nach der internen Standardisierung erhaltenen Konzentrationen inkl. chemisch gebundenem Wasser.

## 5.5.2 Ergebnisse der LA-ICP-MS-Analysen zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des Bulk-Zementsteins

Die Präzision der Messmethode wird hier als abgewandelte Wiederholpräzision nach DIN EN 196-2 ermittelt, da die LA-ICP-MS, wie in Kapitel 2.2.6 beschrieben, als abtragendes Verfahren keine Bestimmung der Präzision an immer derselben Stelle erlaubt.

Die Vorgehensweise zur Bestimmung der Richtigkeit der neun Untersuchungskombinationen wird zuerst detailliert an einem Beispiel beschrieben, bevor anschließend nur noch die Resultate der Untersuchungen tabellarisch aufgelistet und wesentliche Ergebnisse stichpunktartig diskutiert werden.

### 5.5.2.1 Präzision nach DIN EN 196-2

Abweichend von der beschriebenen Systematik wurden bei der ersten Untersuchungskombination die Anzahl an Referenz- und Analytlinien von 25 auf 12 reduziert, da der Vergleich innerhalb der 25 gemessenen Linien durchgeführt wurde. Nach den Untersuchungen aus Kapitel 5.4.4 ist aber nicht mit einer signifikanten Abweichung zu 25 Linien zu rechnen, da, zumindest bei Haupt- und den meisten Nebenelementen, eine Linie repräsentativ für die Bulk-Zusammensetzung eines Zements ist.

Anhand von homogenisierten Pulverpresslingen der drei Zementarten soll die Präzision nach DIN EN 196-2 untersucht werden. Hierzu wurden auf den drei Pulverpresslingsproben die Messwerte für alle 25 Messlinien untersucht und eine abgewandelte Wiederholpräzision ermittelt, nachdem CEM I als externes Referenzmaterial für die Untersuchungen ausgewählt wurde. Auf eine Bestimmung der Präzision an gesägten Zementsteinproben wird verzichtet, da die Heterogenität des Zementsteins ohne vorherige Homogenisierung einen weiteren Unsicherheitsfaktor für die Bestimmung der Präzision des Messgeräts darstellt.

Tabelle 35 zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen zur Präzision. Hierbei sind nach DIN EN 196-2 normgerechte Standardabweichungen für einzelne Elemente grün markiert, nicht normgerechte hingegen rot. Die bisherigen Erkenntnisse aus Kapitel 5.3.4.3 können bestätigt werden: So zeigt sich auch hier vermehrt normgerechte Ergebnisse mit sinkender Gesamtkonzentration des Element(oxids) im Zement. Bei Haupt- und höher konzentrierten Nebenelementen (bis CO<sub>2</sub>) zeigt die Präzision somit manchmal normgerechte und manchmal nicht normgerechte Ergebnisse.

Tabelle 35: Wiederholpräzision der LA-ICP-MS (in Tabelle als LA-ICP-MS-Stabw. [%] ausgedrückt) an Pulverpresslingen von VDZ 100, 200 und 300 jeweils mit w/z 0,40; grüne Felder kennzeichnen Ergebnisse, die innerhalb der in DIN EN 196-2 zulässigen „Normal“-Leistungsfähigkeit liegen; rote Felder entsprechend jene Ergebnisse außerhalb

Zementart	CEM I (VDZ 100)			CEM II (VDZ 200)			CEM III (VDZ 300)		
Elementoxid	LA-ICP-MS-Konzentration [M.-%]	LA-ICP-MS-Stabw. [M.-%]	LA-ICP-MS-Stabw. [%]	LA-ICP-MS-Konzentration [M.-%]	LA-ICP-MS-Stabw. [M.-%]	LA-ICP-MS-Stabw. [%]	LA-ICP-MS-Konzentration [M.-%]	LA-ICP-MS-Stabw. [M.-%]	LA-ICP-MS-Stabw. [%]
CaO	45,58	0,1574	0,35	49,21	0,7760	1,58	42,14	0,2586	0,61
SiO <sub>2</sub>	14,29	0,4211	2,95	19,29	0,8167	4,23	28,33	0,3311	1,17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,200	0,0118	0,37	4,952	0,1005	2,03	8,188	0,1081	1,32
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,093	0,0124	0,59	1,858	0,0179	0,96	1,001	0,0292	2,92
SO <sub>3</sub>	2,067	0,0465	2,25	2,500	0,0038	0,15	2,600	0,0083	0,32
CO <sub>2</sub>	1,512	0,3240	21,43	2,301	0,1717	7,46	1,904	0,2559	13,44
MgO	0,6160	0,0038	0,61	2,336	0,0130	0,56	3,903	0,0010	0,03
K <sub>2</sub> O	0,3244	0,0096	2,95	0,7215	0,0373	5,17	0,6494	0,0278	4,29
Na <sub>2</sub> O	0,1997	0,0038	1,90	0,2707	0,0084	3,09	0,1876	0,0059	3,16
TiO <sub>2</sub>	0,1655	0,0068	4,12	0,2602	0,0131	5,03	0,3692	0,0017	0,46
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1010	0,0042	4,20	0,1229	0,0006	0,48	0,0501	0,0007	1,34
SrO	0,0925	0,0008	0,83	0,2019	0,0006	0,29	0,0862	0,0006	0,64
Cl	0,0574	0,0009	1,62	0,0554	0,0018	3,20	0,0732	0,0033	4,54
BaO	0,0359	0,0029	8,12	0,0292	0,0010	3,55	0,0714	0,0015	2,09
MnO <sub>2</sub>	0,0464	0,0003	0,61	0,0886	0,0018	2,01	0,2206	0,0056	2,55
ZnO	0,0267	0,0006	2,41	0,0136	0,0006	4,62	0,0170	0,0006	3,81
CuO	0,0221	0,0002	0,99	0,0136	0,0004	2,64	0,0028	0,0002	6,91
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0217	0,0019	8,60	0,0120	0,0009	7,67	0,0087	0,0003	3,34
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0149	0,0004	2,57	0,0087	0,0001	0,29	0,0092	0,0001	0,72
PbO	4,15E-03	1,30E-05	0,31	2,36E-03	7,16E-05	3,04	2,43E-03	3,04E-04	12,49
NiO	3,38E-03	1,44E-05	0,43	2,00E-03	3,43E-04	17,16	8,23E-04	1,24E-05	1,51
SnO <sub>2</sub>	9,90E-04	1,08E-04	10,92	1,16E-03	3,09E-04	26,63	1,13E-03	5,27E-04	46,50
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,15E-03	2,33E-04	10,83	1,21E-03	5,48E-05	4,52	3,77E-04	1,69E-05	4,48
CoO	2,54E-03	3,16E-05	1,24	1,67E-03	2,70E-05	1,62	9,52E-04	4,21E-05	4,43
MoO	5,26E-04	1,21E-05	2,30	1,52E-04	4,17E-06	2,74	1,35E-04	1,41E-06	1,04
AsO <sub>2</sub>	1,04E-03	4,20E-05	4,05	8,35E-04	2,88E-05	3,45	7,59E-04	3,73E-06	0,49
BeO	2,34E-04	2,65E-06	1,14	3,24E-04	6,48E-06	2,00	7,90E-04	2,34E-05	2,95
Hg	9,99E-07	3,06E-08	3,07	4,93E-07	1,29E-07	26,12	7,24E-07	4,06E-08	5,60

Zusätzlich gehen aus den Ergebnissen, im Speziellen aus den Untersuchungen zur normgerechten Schwankungsbreite, ergänzende Beobachtungen hervor:

- Bei gering konzentrierten Nebenelementen und Spurenelementen ist die erzielte Präzision bis auf PbO, NiO, SnO<sub>2</sub> und Hg immer normgerecht. Begründungen für die einzelnen Abweichungen dieser Element(oxide) sind:
  - Bei Hg liegen die Werte nahe der NWG.

- Bei Sn liegen sie nahe der NWG und sind von Interferenzen betroffen (siehe Blindwert in Anhang Abbildung-A 4 und Tabelle-A 13).
- Ni und Pb liegen im Zementstein in Clustern vor. Die mangelnde Wiederholpräzision ist also eher auf die geringe ablatierte Fläche zurückzuführen als auf die Präzision des Messinstruments selbst (siehe Anhang Abbildung-A 4).
- CO<sub>2</sub> ist nie normgerecht zu messen, was an der geringen Empfindlichkeit und folglich hohen NWG (siehe Kapitel 5.3.3.5) liegt.

Die Alkalien Na und K zeigen eine normgerechte Präzision (K unter 5,2 % und Na unter 3,2 % Schwankung). Hieraus folgt, dass es an der Oberfläche von Pulverpresslingen zu einer homogenen Alkalienverteilung kommt. In den Untersuchungen zur Richtigkeit der mittels LA-ICP-MS ermittelten Ergebnisse ist nun zu prüfen, ob die Alkalien durch die Probenpräparation als Pulverpressling überhaupt an der Oberfläche angereichert sind. Aus den vorherigen Ergebnissen, welche bei Alkalienanreicherung stets eine geringe Präzision zeigten, kann allerdings vermutet werden, dass es nicht zu einer Alkalienanreicherung auf der Oberfläche der Pulverpresslinge kommt.

Des Weiteren zeigt sich die LA-ICP-MS als geeignetes Messinstrument zur präzisen Bestimmung der Gehalte von Neben- und Spurenelementen in Zementsteinen bei geringer Probenmenge (Pulverpresslinge wiegen lediglich 2 g). Bei Hauptelementen dagegen sind XRF und Referenzverfahren aus der Norm präziser und daher zielführender.

#### 5.5.2.2 Standardabweichung kalibrierter Daten im Verhältnis zu Unkalibrierten

Am Beispiel der 25 Linien von CEM I soll noch vor den Untersuchungen zur Richtigkeit gezeigt werden, wie die Schwankungsbreite nach der Kalibration mit externem Zementsteinstandard und interner Standardisierung abnimmt. Am Beispiel des Hauptelements Calcium auf dem Pulverpressling aus CEM I kann dies verdeutlicht werden (siehe Tabelle 36): So sinkt die prozentuale Standardabweichung (Zeile 4) mithilfe der Kalibration von 6,08 % auf 1,58 %.

Tabelle 36: Standardabweichung von kalibrierten und unkalibrierten Daten am Beispiel des Mittelwerts von 25 Ablationslinien auf einem CEM-I-Pulverpressling mit w/z 0,40

	Ca [cps] (unkalibriert)	CaO [M.-%] (kalibriert)
<b>Mittelwert über 25 Linien</b>	960629	49,21
<b>Stabw. 25 Linien [absolut]</b>	58360	0,78
<b>Stabw. 25 Linien [%]</b>	6,08	1,58

Grund für die geringere Schwankungsbreite ist die Kalibration jeder Einzellinie mittels interner Standardisierung auf 100 M.-%. Folglich werden Signalschwankungen aufgrund von Drifts und Unterschieden in der Ablation bei den kalibrierten Daten rechnerisch korrigiert. Wird beispielsweise auf einer unebenen Fläche ablatiert, schwanken die unkalibrierten Werte in Abhängigkeit der Fokusebene (siehe Kapitel 5.3.2.5). Werden diese Werte stets auf 100 % kalibriert, werden solche Schwankungen rechnerisch korrigiert, was nach der Kalibration zu geringeren Schwankungsbreiten führt.

### 5.5.2.3 Richtigkeit – Wiederfindungsraten bei gleicher und unterschiedlicher Matrix von Referenz und Analyt

In diesem Abschnitt werden die in Tabelle 34 ausgesuchten Kombinationen aus Referenz und Analyt diskutiert. Ähnlich der Untersuchungen zuvor zur Präzision gibt auch hier die DIN EN 196-2 mit den Vergleichsgrenzen einen normativen Rahmen in Abhängigkeit der Konzentration des zu bestimmenden Elementoxids vor.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 38 dargestellt. Hierbei wurde im Gegensatz zu Tabelle 35 aus den gesagten Gründen auf die Auflistung von HgO und SnO verzichtet. Zur Beschreibung der Ergebnisse wird nun exemplarisch am Beispiel der Kombination 2 mit CEM-I-Pulverpressling als Referenz und dem Pulverpressling aus CEM II als Analyt der Terminus „Abweichung zum Sollwert“ beschrieben (siehe Tabelle 37). So wurde in diesem Beispiel in Spalte 3 die mit der LA-ICP-MS nach allen Kalibrationsschritten ermittelten Elementoxidgehalte aufgelistet. Im Vergleich zu den in Spalte 2 aufgelisteten Referenzwerten des VDZ ergibt sich eine Abweichung zum Sollwert in Spalte 4 in Prozent. Hierbei zeigen sich für einzelne Haupt-, Neben- und Spurenelementen nur sehr geringe Abweichungen wie bspw. für Kalium oder Zink von unter 0,5 %. Andere Nebenelemente zeigen höhere Abweichungen, wie das stark von Interferenzen betroffene Schwefeloxid. Die Farbsymbolik in Spalte 4 zeigt auf, ob die Werte nach den in DIN EN 196-2 definierten Vergleichsgrenzen für „Normal“-Leistungsfähigkeit die Norm erfüllen (grün) oder nicht (rot). Die Abweichungen in % sind zur Verdeutlichung in Abbildung 74 als Balken exemplarisch abgebildet. Hierin ist auch die in DIN EN 196-2 definierte Vergleichsgrenze für „Normal“-Leistungsfähigkeit als Bereich zwischen den beiden roten Linien dargestellt. Die bereits in Kapitel 5.4.4 beschriebenen Erkenntnisse können hierbei vollständig validiert werden: Während sich mittels LA-ICP-MS die Elementgehalte von Spurenelementen im Rahmen der „Normal“-Leistungsfähigkeit richtig bestimmen lassen, liegen die ermittelten Gehalte für Haupt- und einige Nebenelemente nicht verlässlich darin.

Tabelle 37: Beispielhafte Erläuterung der Abweichung zum Sollwert am Beispiel der Kombination 2 mit CEM-I-Pulverpressling als Referenz und dem Pulverpressling aus CEM II als Analyt. Die ermittelte LA-ICP-MS-Konzentration zeigt das Ergebnis nach allen Kalibrationsschritten (extern und intern) an. Grüne Werte liegen in den zulässigen Schwankungsbreiten für „Normal“-Leistungsfähigkeit nach DIN EN 196-2, rote außerhalb

Element-oxid	Vorgegebene VDZ-Konzentration [M.-%]	ermittelte LA-ICP-MS-Konzentration [M.-%]	Abweichung zum Sollwert [%]
CaO	49,1	49,21	0,62
SiO <sub>2</sub>	19,17	19,29	1,64
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,727	4,952	4,43
MgO	2,646	2,336	-13,79
SO <sub>3</sub>	2,115	2,499	18,22
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,635	1,858	12,54
K <sub>2</sub> O	0,7331	0,7215	0,46
TiO <sub>2</sub>	0,2949	0,2602	-9,4
Na <sub>2</sub> O	0,2444	0,2707	11,71
ZnO	0,0134	0,0136	0,22
CuO	0,0132	0,0136	4,32
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0119	0,012	1,53
PbO <sub>2</sub>	0,0024	0,0024	4,82
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0012	0,0012	2,58
AsO	0,001	0,0008	-9,88
BeO	0,0004	0,0003	-7,14

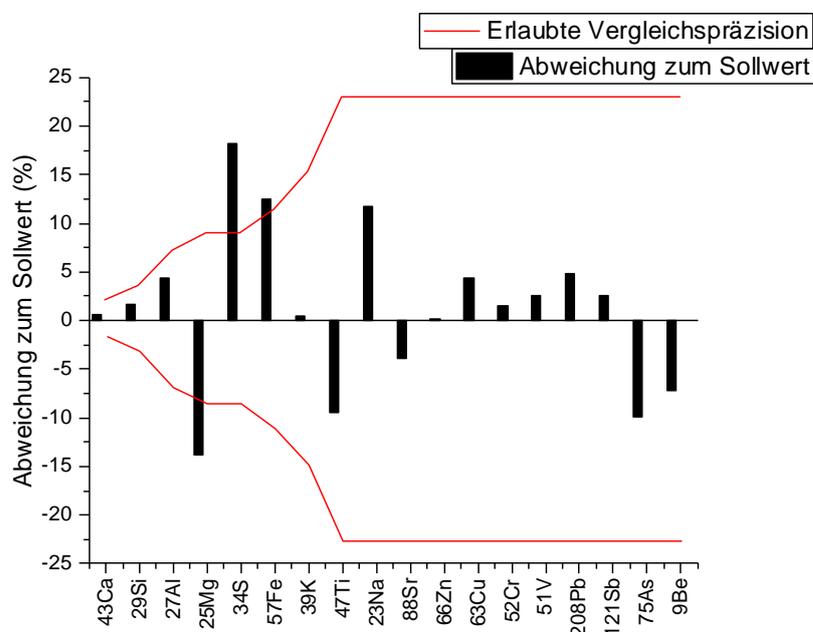


Abbildung 74: Abweichungen zum Sollwert am Beispiel der Kombination 2 aus Tabelle 38 mit CEM-I-Pulverpressling als Referenz und dem Pulverpressling aus CEM II als Analyt. Die Abweichungen in % sind als Balken abgebildet; die in DIN EN 196-2 definierte Vergleichsgrenze für „Normal“-Leistungsfähigkeit ist als Bereich zwischen den beiden roten Linien dargestellt

Im digitalen Anhang sind auch für die Untersuchungen an den Proben mit extern überwachten Gehalten an Haupt-, Neben- und Spurenelementen die summierten Konzentrationen aller Elemente vor der internen Standardisierung aufgelistet. Wie bereits in Kapitel 5.4.2 detailliert diskutiert und in Anhang Tabelle-A 11 gezeigt, fallen auch hier die meisten Summen (7 von 9 Analysen) außerhalb der Grenze von 95 bis 105 M.-%, welche in DIN ISO 22309 (gilt für EDX) für eine normgerechte Konzentrationsbestimmung gefordert ist. Somit bestätigt sich die Notwendigkeit der nachträglichen (internen) Kalibration der mittels LA-ICP-MS gemessenen Rohdaten.

In Tabelle 38 sind die Abweichungen zum Sollwert der neun Analyt-Referenz-Kombinationen aufgelistet. Wie bei der Präzision bereits erkennbar, zeigen auch bei Untersuchungen zur Richtigkeit die Hauptelemente eine ähnliche Schwankungsbreite wie die Nebenelemente. Werden auch hier die erlaubten Standardabweichungen zur Vergleichspräzision („Normal“-Leistungsfähigkeit) aus DIN EN 196-2 als Maßstab genommen, können die Hauptelemente nur unregelmäßig normgerecht gemessen werden. Zusätzlich ergeben sich weitere Erkenntnisse:

- Eine Matrixabhängigkeit der LA-ICP-MS-Messungen ist zwischen den drei untersuchten Zementarten nicht erkennbar. So zeigen sich keine systematischen Abweichungen bei den Haupt- und Nebenelementen mit höheren Konzentrationen. Eine Kalibration mit CEM I o. ä. für die anderen Zementarten ist also möglich.
- Bei gesägten Zementsteinquerschnitten führen die Transportprozesse mobiler Ionen (v. a. Na und K) hier zu Anreicherungen, die auch nach der Präablation zu Ergebnissen führen, welche nicht der Bulk-Konzentration entsprechen. Somit sind diese Proben nicht als Referenz geeignet. Gerade bei CEM I ist eine Anreicherung der Alkalien sehr ausgeprägt, bei Systemen mit CEM II/CEM III weniger.
- Abgesehen von löslichen Salzen wie den Alkalien können auch auf gesägten Probenkörpern durchaus repräsentative Bulk-Elementgehalte mit hoher Richtigkeit bestimmt werden.
- Im Vergleich zu den LA-ICP-MS-Analysen aus Kapitel 5.4 ist die Grenze bei den Abweichungen zum Sollwert von  $\pm 10\%$  nur bei einzelnen Werten überschritten worden. Hierbei handelt es sich zumeist um Spurenelemente in sehr niedrigen Konzentrationen.
- Stark von Interferenzen betroffene Elemente (besonders S, Fe) zeigen im Vergleich zu Elementen, die davon nicht betroffen sind, deutlich häufiger Messwerte mit größeren Abweichungen zur vorhandenen Konzentration. Hier sind zur normgerechten Bestimmung an Zementsteinen andere Messverfahren einzusetzen.
- Bei einigen Spurenelementen wie Pb, Zn oder Hg ist eine geringe Richtigkeit zu erkennen. Es wird vermutet, dass die Elemente nicht immer homogen in die Kristallstruktur der Hydratphasen eingebaut werden, sondern eher in Clustern lokal angereichert vorliegen. Aufgrund der geringen Ablationsfläche kann es so zu starken Abweichungen in der Bestimmung der Konzentration kommen, wenn bspw. auf dem Standard oder der Probe eine Anreicherung vorhanden ist.

Der Kohlenstoff zeigt auch hier große Abweichungen zum Sollwert, was, wie bereits diskutiert, auf die hohe NWG zurückzuführen ist. Wie bei Fe und S erwähnt, sind zur normgerechten Bestimmung der Kohlenstoffkonzentration an Zementsteinen andere Messverfahren einzusetzen. Gradientenmessungen einer fortschreitenden Carbonatisierung sind mit der LA-ICP-MS, wie in [217] gezeigt, dennoch möglich. Allerdings ist dann eine Ablationsfläche von größer 1600  $\mu\text{m}^2$  (40  $\mu\text{m}$  x 40  $\mu\text{m}$ ) zu wählen (in [217] auf 60  $\mu\text{m}$  x 60  $\mu\text{m}$ ) und die Fluenz zu erhöhen, um sicher über der NWG zu liegen. Ebenfalls ist eine auftretende Carbonatisierung an der Oberfläche durch eine geeignete Lagerung (luftdicht unter Schutzgas) auszuschließen.

Bei VDZ 100 mit gesägter Querschnittsfläche als Analyt ist eine enorme Abweichung im Aluminium zu beobachten. Im Anhang Tabelle-A 12 sind die Einzelmesswerte von Analyt und Referenz zu sehen. Durch ein Driften der Aluminiumwerte in den ersten Messlinien unterscheiden sich diese bemerkbar von anderen Messwerten wie Calcium oder Silicium. Dennoch ist kein zum Trend abweichender Wert zu beobachten, der auf eine lokale An- oder Abreicherung schließen lässt. Warum das Ergebnis bei einem der Hauptelemente so deutlich daneben liegt, kann folglich nicht genauer begründet werden.

Bei Kombination 9 in der letzten Spalte von Tabelle 38 zeigen alle Hauptelemente und eine Vielzahl der Neben- und Spurenelemente eine nicht normgerechte Abweichung zu den Werten, die aus der Einzelmessung mit der ICP-OES vorliegen. Die Untersuchung zeigt, dass Proben, die keine Referenzmaterialien oder zumindest Materialien mit extern überwachten Gehalten sind, nicht als Referenzmaterial zu verwenden sind. Vorherige Untersuchungen zeigten bereits Präzision und Richtigkeit der LA-ICP-MS als Analyseinstrument. Große Abweichungen aufgrund eines nicht vorhandenen Matrix-Matchings sind bei den beiden CEM-I-Zementen ebenfalls auszuschließen. Folglich sind die enormen Abweichungen auf fehlerhaft bestimmte chemische Zusammensetzung der Referenz zurückzuführen. Diese wurde im Labor der TU München nach dem in Kapitel 4.5.2 beschriebenen Verfahren bestimmt. Bei der Bestimmung von Nebenelementen niedriger Konzentrationen sowie Spurenelementen ist aber keine hohe Richtigkeit mehr gewährleistet, wie ein Vergleich im Anhang Tabelle-A 4 zeigt, indem das Referenzmaterial VDZ 200 nach demselben Prozedere wie der Schwenk Zement 0,40 untersucht wird. Hierbei sind bei zahlreichen Messwerten drastische Abweichungen erkennbar.

Bei Vergleichen mit den Fehlern der vom VDZ angegebenen Ringanalyse für die Spurenelemente zeigen die mittels LA-ICP-MS bestimmten kalibrierten Messwerte dennoch oftmals eine zuverlässigere Richtigkeit. Zur Verdeutlichung dienen die in Tabelle 38 gelb markierten Werte für Berylliumoxid. Hierbei liegt die Abweichung zum Sollwert mit jeweils unter 25 % zwar deutlich über den in der Norm geforderten 11 %, aber dennoch unter den Abweichungen der Ringanalyse des VDZ von jeweils über 26 % (siehe Anhang Tabelle-A 2).

Tabelle 38: Richtigkeit der verschiedenen Kombinationen aus Referenz und Analyt an hydratisierten VDZ-Zementen, welche als Pulverpresslinge (PP) oder gesägte Querschnittsfläche (ges. OF) analysiert wurden; grüne Werte liegen in den zulässigen Schwankungsbreiten für „Normal“-Leistungsfähigkeit nach DIN EN 196-2, rote außerhalb

Referenz				VDZ 100 PP	VDZ 100 PP	VDZ 100 PP	VDZ 200 PP	VDZ 100 PP	VDZ 100 PP	VDZ 100 PP	VDZ 200 PP	CEM I 0,40	
Analyt				VDZ 100 PP	VDZ 200 PP	VDZ 300 PP	VDZ 300 PP	VDZ 100 ges. OF	VDZ 200 ges. OF	VDZ 300 ges. OF	VDZ 300 ges. OF	VDZ 100 PP	
Kombination				1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Elementoxid	Konzentration [m.-%]	erlaubte Schwankung nach DIN EN 196-2	Schwankung VDZ 100 in Analyse-zertifikat	Abweichung zu Sollwert [%]									
CaO	55,00	1,88	0,86	-0,16	0,62	-4,76	-5,47	-4,90	-0,92	-5,58	-6,19	-7,09	
SiO <sub>2</sub>	17,80	3,38	0,79	1,33	1,64	3,46	1,66	6,12	6,76	6,91	5,15	-4,06	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,56	7,05	1,09	-0,13	4,43	2,37	-2,10	21,10	8,42	1,32	-3,01	11,14	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,43	7,52	3,91	-2,81	12,54	1,94	-9,54	19,79	19,13	19,71	6,34	20,84	
SO <sub>3</sub>	3,13	7,52	1,39	1,08	18,22	90,95	61,30	2,56	6,88	66,62	40,89	207,70	
CO <sub>2</sub>	1,40	11,31	3,03	-3,64	-	119,2	2	234,26	-11,34	-44,11	106,54	215,24	-80,22
MgO	1,79	11,31	6,82	0,66	13,79	10,88	3,24	11,51	-16,78	-17,40	-4,22	23,06	
K <sub>2</sub> O	0,55	15,15	4,35	-1,01	0,46	-6,14	-6,70	48,42	11,00	6,84	6,31	-83,35	
Na <sub>2</sub> O	0,09	22,86	7,14	1,91	11,71	1,76	-9,02	32,22	10,69	19,11	6,59	-78,71	
TiO <sub>2</sub>	0,25	22,86	4,17	-5,26	-9,40	11,02	-1,92	23,21	-1,14	-13,38	-4,42	-0,82	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,32	22,86	6,67	3,67	6,55	9,99	3,10	6,93	-7,30	10,32	3,50	25,65	
SrO	0	22,86	19,60	0,03	-3,83	-6,01	-2,40	15,47	-0,70	-7,35	-3,69	-11,92	
Cl	0	22,86	5,26	-0,67	3,38	3,78	0,25	-5,27	-12,86	-43,59	-45,46	262,30	
BaO	0	22,86	19,61	1,83	3,34	9,80	6,12	-2,53	-15,46	-6,85	-9,89	29,11	
MnO <sub>2</sub>	0	22,86	28,57	-2,36	-0,29	9,84	10,02	33,69	0,39	-6,08	-5,84	26,66	
ZnO	0	22,86	7,67	-4,47	0,22	5,52	5,15	17,72	6,60	12,27	11,98	35,74	
CuO		22,86	7,45	-3,31	4,32	-7,05	-11,01	29,07	34,44	155,73	145,07	33,97	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	22,86	10,52	-4,52	1,53	11,78	-13,22	4,32	10,63	-8,45	-9,86	-18,96	
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	22,86	8,10	-5,09	2,50	11,04	-13,32	21,52	14,99	-10,25	-12,47	-22,65	
PbO		22,86	8,46	-1,46	4,82	9,64	4,46	2,55	-9,98	12,22	7,03	40,97	
NiO		22,86	8,53	-3,30	-8,97	18,49	29,99	19,77	-8,52	27,94	40,49	274,05	
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		22,86	23,08	-0,95	2,58	-7,70	-10,14	6,72	-3,89	-5,85	-8,24	-9,10	
CoO		22,86	5,90	-2,22	-5,74	36,70	-32,93	21,29	-0,20	-29,56	-25,29	1323,64	
MoO		22,86	47,38	-0,27	n. b.	n. b.	n. b.	-6,99	n. b.	n. b.	n. b.	13,57	
AsO <sub>2</sub>		22,86	26,01	-15,19	-9,88	11,27	-1,67	2,47	-11,54	-9,02	0,92	2212,05	
BeO		22,86	38,02	0,02	-7,14	18,06	-11,88	24,99	-1,42	-24,94	-19,20	55,76	
	Normgerecht			nicht normgerecht				nicht normgerecht, aber besser als in Analyse-zertifikat			n. b.	nicht bestimmt	

### 5.5.3 Schlussfolgerungen

In diesem Kapitel wurden die bestehende Gerätekombination und die entwickelte Kalibrationstechnik mit externer sowie interner Kalibration hinsichtlich bestehender Normen zur a) analytischen Präzision und Richtigkeit, b) der Mikrobereichsanalyse und c) der chemischen Analyse von Zementstein untersucht. Die Untersuchungen wurden an drei Zementsteinproben (CEM I, II und III) mit extern überwachter chemischer Zusammensetzung durchgeführt.

Für einige Elemente können mittels LA-ICP-MS hohe Genauigkeiten erzielt werden, wobei die in DIN EN 196-2 geforderte Wiederholpräzision in „Normal“-Leistungsfähigkeit erfüllt werden können. Die einzelnen Elemente sind aber differenziert zu betrachten: Mit dem aufgezeigten Messprozedere sind folgende Element(oxide) mit einer für den Zement (DIN EN 196-2 beschreibt lediglich die Analyse von Zement, nicht Zementstein) notwendigen Präzision und Richtigkeit aus DIN EN 196-2 messbar: K, Na, Ti, P, Sr, Ba, Mn, Zn, Cu, V, Sb, As und Be. Bei ausreichend großem Messspot, der es zulässt, die NWG zu senken, können auch Cl, Cr, Pb, Ni, Co, Mo und Hg gemessen werden. Die Hauptelemente sowie höher konzentrierte Nebenelemente des Zementsteins können ebenfalls präzise und richtig gemessen werden, jedoch nicht nach den in DIN EN 196-2 geforderten Kriterien, welche für diese Elemente geringere Schwankungsbreiten als für Spurenelemente erlaubt. Da die Schwankungsbreite der LA-ICP-MS nahezu unabhängig von der Konzentration des Analyten im Zementstein ist, führt dies bei den Hauptelementen zu nicht normgerechten Wiederhol- bzw. Vergleichspräzisionen. Die Schwankungsbreite der LA-ICP-MS-Messung resultiert hierbei hauptsächlich aus:

- Driften der ICP-MS
- Schwankende Plasmaenergie
- Schwankende Laserenergie
- Fokusabhängigkeit
- Interferenzen/schwankende Interferenzen durch Driften
- Inhomogenität des Massenstroms bei 20 Hz und innerhalb einer einzelnen Aerosolwolke
- Heterogenität des Zementsteins

Ab welcher genauen Zementsteinquerschnittsfläche diese für die (Spuren-)elementkonzentration repräsentativ für den gesamten Bulk-Zementstein ist, muss, wenn gewollt, stets tagesabhängig statistisch errechnet werden. Für die in dieser Arbeit untersuchten  $1600 \mu\text{m}^2$  (Spot  $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$ ) war dies aber zumeist für Spurenelemente ausreichend, wenn die zulässige Schwankungsbreite für die „Normal“-Leistungsfähigkeit nach DIN EN 196-2 erreicht werden sollte.

Im Vergleich zu gesägten Zementsteinquerschnitten zeigen Pulverpresslinge, die nach der in dieser Arbeit gezeigten Präparationsmethode und nach vorherigem Trocknen des hydratisierten Zementsteins präpariert wurden, bei allen Elementkonzentrationen die höchste Genauigkeit. Hier sind besonders die Alkalien hervorzuheben, welche an Oberflächen gesägter

Zementsteinquerschnitte stets in nicht für den Bulk-Zementstein repräsentativen Konzentration vorliegen. Durch den Pressvorgang zeigen die Pulverpresslinge auch eine nach DIN EN 196-2 geforderte glatte Oberfläche. Somit sind sie ein ideales, schnell herstellbares und stets matrixähnliches Referenzmaterial für die Kalibration von Zementstein.

Die LA-ICP-MS ermöglicht die quantitative orts aufgelöste Messung von Elementen mit  $Z < 11$ , was nach DIN ISO 22309 mittels EDX gar nicht oder nur mit deutlich erhöhtem Messaufwand erreichbar ist. Für Zement/Zementstein ist dies besonders bei Natrium, das an zahlreichen Transportreaktionen beteiligt ist, interessant. Ebenso können im Gegensatz zu EDX Neben- und Spurenelemente mit Massenanteilen unter 0,1 M.-% quantitativ gemessen werden. Abhängig von der Empfindlichkeit der zu messenden Isotope können bspw. bei den Alkalien (niedrige NWG wegen hoher Empfindlichkeit) Nachweisgrenzen unter 0,0001 M.-% erzielt werden.

Bereits die Norm (DIN ISO 22309) weist bei der Mikrobereichsanalyse mit EDX in Absatz 7 auf die Möglichkeiten der Automatisierung wie die automatische Peakidentifikation hin. Die in dieser Arbeit genutzte Gerätekombination der LA-ICP-MS sowie die nachgeschaltete Datenprozessierung weisen hingegen einen sehr geringen Automatisierungsgrad auf. Moderne LA-ICP-ToF-MS-Kombinationen zeigen hier bereits schon höhere Automatisierungsgrade, dennoch bedarf die LA-ICP-MS bis heute vergleichsweise vieler händischer Prozessschritte, bis ein Ergebnis (bspw. quantitativer Konzentrationsverlauf oder Mapping) erzielt wird.

Bei der Kalibration liegen die Werte vor der internen Standardisierung selten zwischen den in DIN ISO 22309 (für die EDX) geforderten 95 und 105 M.-%, weshalb die Analyse in diesem Aspekt nicht normgerecht ist. Der Effekt ist auf das Driften der ICP-MS zurückzuführen. Dieses bekannte Phänomen der Drift wird teilweise rechnerisch korrigiert, indem ein unreaktiver Glasstandard (meist NIST-SRM 610 bis 616) regelmäßig gemessen wird. Allerdings ist festzuhalten, dass die nachträgliche rechnerische Bearbeitung der finalen Konzentrationswerte der Elementoxide immens ist. Zwar zeigen die Untersuchungen eine nach der Zementnorm DIN EN 196-2 ausreichende Richtigkeit, dennoch sollte die rechnerische Korrektur nach Möglichkeit, etwa durch den Einsatz driftstabilerer Gerätekombinationen wie bspw. ToF, auf ein Minimum reduziert werden.

## 5.6 Ortsaufgelöste Analysen und Auswertestrategien auf Zementsteinen und Mörtelproben

In dieser Arbeit wurden bisher nur die Mittelwerte einzelner Linien zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung in Zementstein diskutiert. Dennoch ist gerade die ortsaufgelöste Analyse, also die Konzentrationsermittlung jedes einzelnen Messpunkts, eine häufig aufgeführte Stärke der Analyse von Proben mittels LA-ICP-MS. Im Folgenden soll dies erneut kritisch für Haupt-, Neben- und Spurenelemente beleuchtet werden. Durch vergleichende Untersuchungen mit der Elektronenmikrosonde sollen die mittels LA-ICP-MS gemessenen und anschließend kalibrierten Daten auf deren Richtigkeit überprüft werden.

### 5.6.1 Ortsaufgelöste Analysen bei Verwendung der entwickelten Kalibration

Bis hierhin wurde bei den Untersuchungen zur Kalibration immer der Mittelwert einer Linie aus mehreren hundert Einzelpunkten verwendet. Für ortsaufgelöste Analysen ist aber die Konzentration an jedem Messpunkt entscheidend. Hierzu wird aus den Nettodaten nun eine Kalibration mit externem Standard und interner Standardisierung an jedem Messpunkt durchgeführt. Dabei wird ein *Sweep* durch die Massenliste als ein Messpunkt gesehen und nach Verrechnung mit der Vorschubgeschwindigkeit einem Punkt auf dem Probekörper zugeordnet. Das Vorgehen der Kalibration ist dann äquivalent zu den beschriebenen Rechenschritten für eine ganze Linie. Als Referenz wird aber nach wie vor der Mittelwert einer oder mehrerer Referenzlinien verwendet. Folglich wird bei der IS mit TO-WK an jedem Punkt eine Aufsummierung nach der vorgestellten Methodik durchgeführt.

In Abbildung 75 sind exemplarisch die Nettodaten der Hauptelemente Ca und Si sowie der Nebenelemente Sr und Zn für eine 2 mm lange Linie auf ZS 0,40 gezeigt. Dabei ist die bereits erläuterte Streubreite (siehe Kapitel 5.3.3) der Messwerte innerhalb der Messlinie zu erkennen, wobei diese für Zn verhältnismäßig höher ist als für Sr, Ca und Si, was sich, wie bereits erläutert, in einem höheren Variationskoeffizienten zeigt.

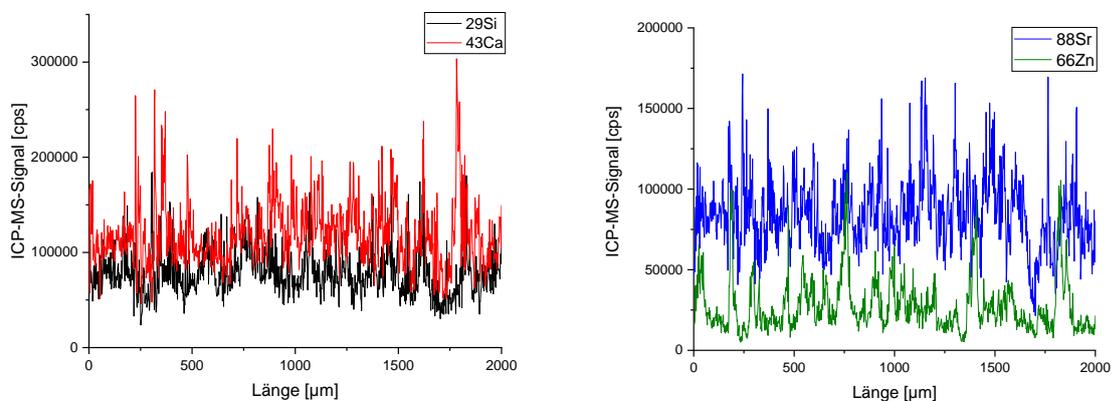


Abbildung 75: Nettodaten für die Isotope  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{88}\text{Sr}$  und  $^{66}\text{Zn}$  einer Messlinie auf ZS 0,40

Werden die Daten nach externer Kalibration auf gesägtem Zementstein betrachtet, zeigen diese prozentual noch dieselbe Schwankung und denselben Verlauf (siehe Abbildung 76). Es fällt die Notwendigkeit einer internen Standardisierung an jedem Punkt auf: So liegt allein die ermittelte Ca-Konzentration an zahlreichen Punkten schon über 100 M.-%, was in der Praxis nicht möglich ist. Hierbei handelt es sich höchstwahrscheinlich um calciumreiche Bereiche des Zementsteins mit guten Absorptionseigenschaften für das eingestrahlte Laserlicht. So kommt es in diesen Bereichen zu einer überproportionalen Signalausbeute, welche nach der externen Kalibration ohne IS in solch hohen Calciumkonzentrationen resultiert. Wie in Kapitel 5.3.6.3 und in Abbildung 64 zu sehen, kann vor allem Portlandit so eine Phase sein. Da bei der verwendeten externen Kalibration mit Zementstein allerdings ein Mittelwert aus zahlreichen (1400) Ablationspunkten auf einer Länge von 2000  $\mu\text{m}$  (also eine statistische Mittelung über viele Zementsteinphasen mit ihren jeweiligen Empfindlichkeiten) genutzt wird, kann es bei der Ablation an Einzelpunkten zu abweichenden lokalen Empfindlichkeiten und somit zu den beschriebenen Effekten kommen.

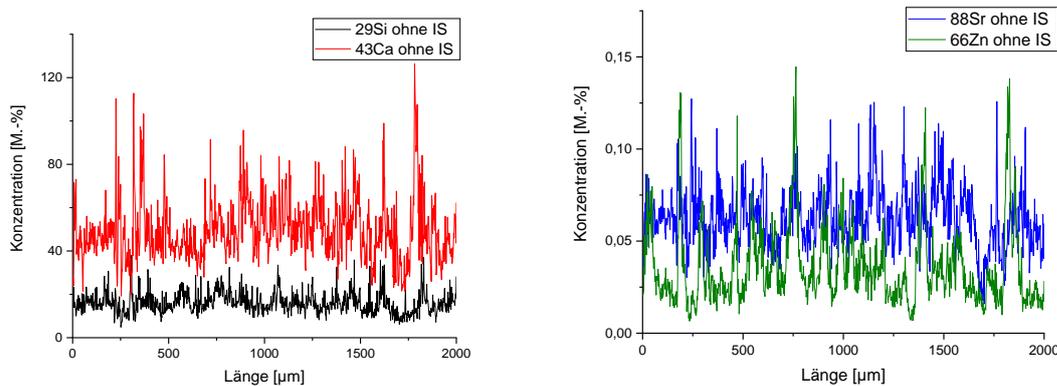


Abbildung 76: Elementgehalte nach externer Kalibration für die Elementoxide des Si, Ca, Sr und Zn einer Messlinie auf ZS 0,40

In diesem Kapitel soll auf die Diskussion der internen Standardisierung mittels Ca oder Sr verzichtet werden. Die Daten würden für diese Elemente bei den jeweiligen Gehalten (bspw. Ca von 54,95 M.-%) festgesetzt werden, was nach den bisherigen Untersuchungen (Kapitel 5.4) für den Mittelwert einer Linie aus über 1000 Einzelpunkten eine Option darstellen kann, aber für eine orts aufgelöste Analyse nicht. Ca liegt nämlich nicht an jedem Messpunkt mit einer Konzentration von 54,95 M.-% vor. Außerdem führt die Kalibration durch die Fixierung der Ca-Konzentration an jedem Punkt auf einen festen Wert zu Fehlern, da die anderen Werte zwangsläufig nach oben oder unten korrigiert werden.

Die orts aufgelösten ermittelten Konzentrationen nach IS mit TO-WK sind in Abbildung 77 zu sehen. Die Calciumwerte steigen hierbei nur noch selten über 60 M.-% und nie über 70 M.-%, was im Vergleich zu den Verläufen ohne IS deutlich realistischer ist (Portlandit als calciumreiche Phase enthält ca. 76 M.-% CaO, wird aber nie ausschließlich auf der Größe eines Ablationsspots von 1600  $\mu\text{m}^2$  (40  $\mu\text{m}$  x 40  $\mu\text{m}$ ) vorliegen). Der einheitslose Korrekturfaktor für

die IS mit TO-WK an jedem Messpunkt einer Messlinie auf ZS 0,40 ist in Abbildung 78 dargestellt und schwankt lokal zwischen 0,5 und 2, was das lokal unterschiedliche Ablationsverhalten auf Zementstein widerspiegelt. Des Weiteren tritt in den ortsaufgelösten Konzentrationsverläufen ein lokales Maximum von Silicium oftmals (nicht immer!) zusammen mit einem lokalen Minimum bei Ca auf. Dies wird mit dem Aufbau des Zementsteins begründet: Wenn eines der beiden Hauptelemente, die den Hauptanteil der Hauptphasen des Zementsteins ausmachen, sehr stark an einem Punkt vorkommt, ist das andere meist etwas weniger vorhanden. In Abbildung 79 ist ein theoretischer und schematischer Signalverlauf über die häufigsten Zementsteinphasen ohne Berücksichtigung von deren Anteil am Gesamtsystem gezeigt. Ausnahmen bilden hierbei die  $AF_M$ - und  $AF_T$ -Phasen, in denen beide Hauptbestandteile in geringeren Konzentrationen vorhanden sind.

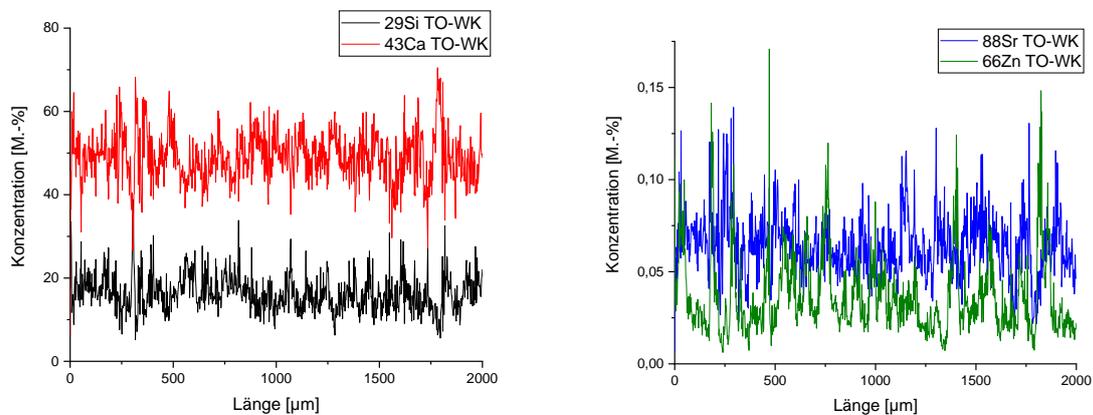


Abbildung 77: Elementgehalte nach externer Kalibration und IS mit TO-WK für die Elementoxide des Si, Ca, Sr und Zn einer Messlinie auf ZS 0,40

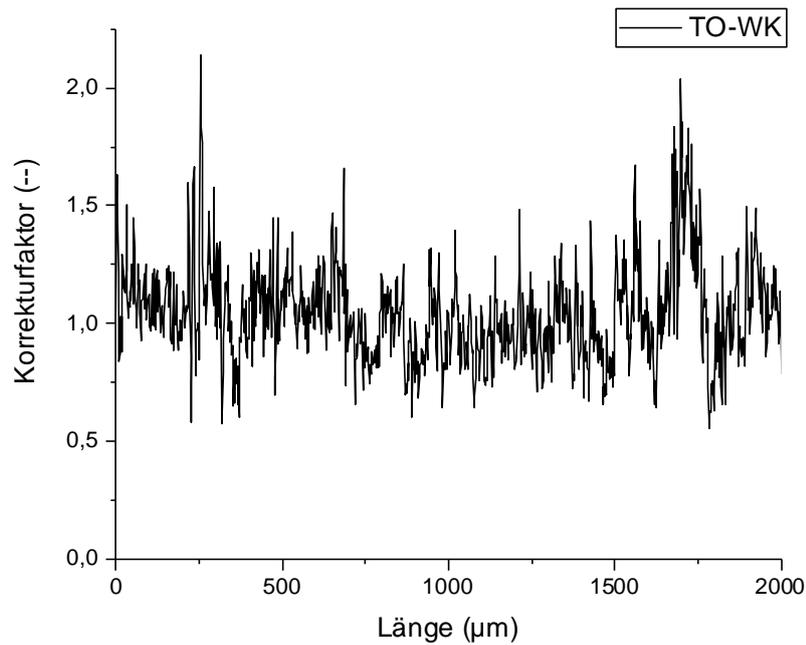


Abbildung 78: Einheitsloser Korrekturfaktor für die IS mit Ca (Ca-int.) und TO-WK an jedem Messpunkt einer Messlinie auf ZS 0,40

	Chemische Zusammensetzung [M.-%]										
	C-A-S-H	Monosulfat	Ca(OH) <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S	C-S-H	Ettringit	C <sub>3</sub> A	C-S-H	C <sub>2</sub> S	Ca(OH) <sub>2</sub>	Monocarbonat
CaO	35	36	76	72	54	26	62	54	64	76	39
SiO <sub>2</sub>	46	0	0	26	33	0	0	33	32	0	0
H <sub>2</sub> O	13	35	24	0	13	45	0	13	0	24	35
Rest	6	29	0	2	0	29	38	0	4	0	26

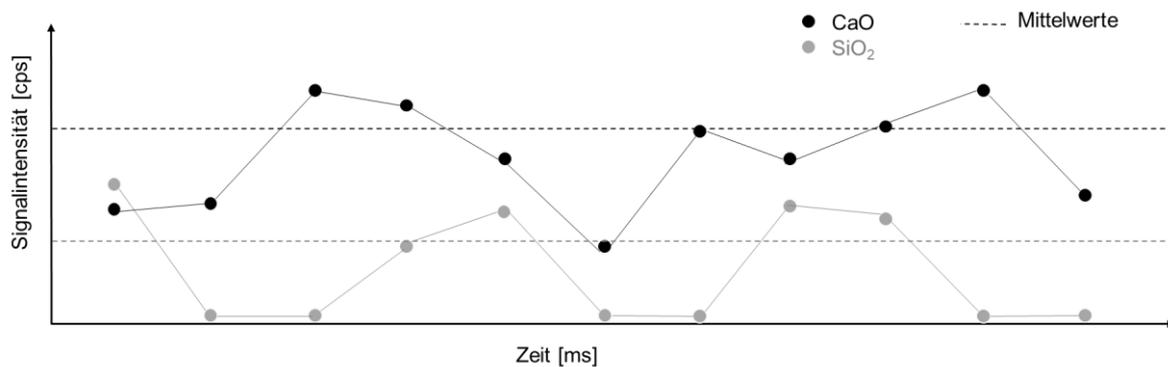


Abbildung 79: Theoretischer schematischer Signalverlauf in einem Zementstein eines OPC über verschiedene Phasen; chemische Zusammensetzungen gerundet, vgl. [1, 12, 21, 24, 218]

Abweichungen der mit LA-ICP-MS und IS mit TO-WK bestimmten Konzentrationen zum wirklichen Gehalt der Probe können aber beispielsweise bei nicht vollständig hydratisierten Zementkörnern vorkommen, die kein Wasser enthalten. So müsste hier die Summe aller Elementoxide 100 % betragen und nicht „100-GV“ % (hier ca. 81 M.-%). Da die Abweichung der Annahme einer konstanten Ca-Konzentration bei der IS mit Ca größer sein kann als die

Abweichung des lokalen festen Wassergehalts bei TO-WK, ist bei orts aufgelösten Analysen die IS mit TO-WK vorzuziehen, eine fehlerfreie Alternative kann die LA-ICP-MS nach jetzigem Wissens- und Gerätestand allerdings nicht bieten.

### 5.6.2 Alternative Methoden zur LA-ICP-MS und zu deren Validierung

Um Ergebnisse der Untersuchungen mit der LA-ICP-MS zu überprüfen, wurden an Zementsteinproben mit dem w-z-Wert 0,40, welche als Dünnschliff präpariert wurden (notwendig für EM-Analysen), quantitative Untersuchungen mit der Elektronenmikrosonde durchgeführt. Ebenfalls wurden gesägte Probenkörper semiquantitativ mittels  $\mu$ -RFA untersucht. Die Ergebnisse und Erkenntnisse der  $\mu$ -RFA-Analyse werden aber nur qualitativ mit denen der LA-ICP-MS verglichen.

#### 5.6.2.1 Elektronenmikrosonde

Für die Überprüfung mittels EM wurden erneut die bereits beschriebenen wasserfrei polierten Dünnschliffe genutzt. Wie in Kapitel 4.4.5 geschildert, bietet die EM nicht die Möglichkeit, anderweitig präparierte Proben zu analysieren. Es können nur Dünnschliffproben gemessen werden, während die LA-ICP-MS auch die Messung gesägter oder gebrochener Proben mit größeren Abmessungen erlaubt. Die Elementoxidgehalte sind bei EM-Messungen durch Kalibration an externen Standards aber quantitativ bestimmbar. Fraktionierung wie bei der LA-ICP-MS ist bei der EM ebenfalls vorhanden, jedoch deutlich weniger ausgeprägt als bei der LA-ICP-MS [56, 57].

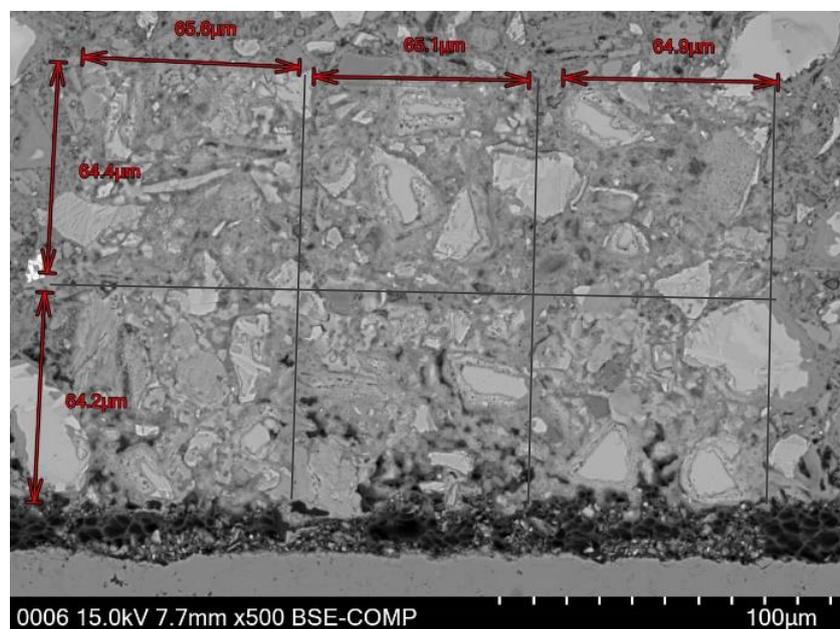


Abbildung 80: Sechs einzelne Messfelder der Elektronenstrahl-Mikrosonde mit ca.  $65 \mu\text{m} \times 65 \mu\text{m}$ . Die unteren Messfelder grenzen an einen kalksteinhaltigen eckigen Gesteinsquader; die drei oberen Messfelder liegen im Bulk-Zementstein [215]

Die Elementverteilung wurde in sechs nebeneinanderliegenden Messfeldern im Rahmen einer Masterarbeit ermittelt [215]. Die Abmessungen und die Anordnung der sechs Messfelder sind in Abbildung 80 eingezeichnet. Jedes Messfeld hat Abmessungen von ca.  $65\ \mu\text{m} \times 65\ \mu\text{m}$ , wobei die Ortsauflösung der Messungen bei etwa  $0,7\ \mu\text{m}$  lag. Als Beispiel der orts aufgelösten Elementverteilung ist in Abbildung 81 die Verteilung von Kaliumoxid in den sechs Messfeldern dargestellt.

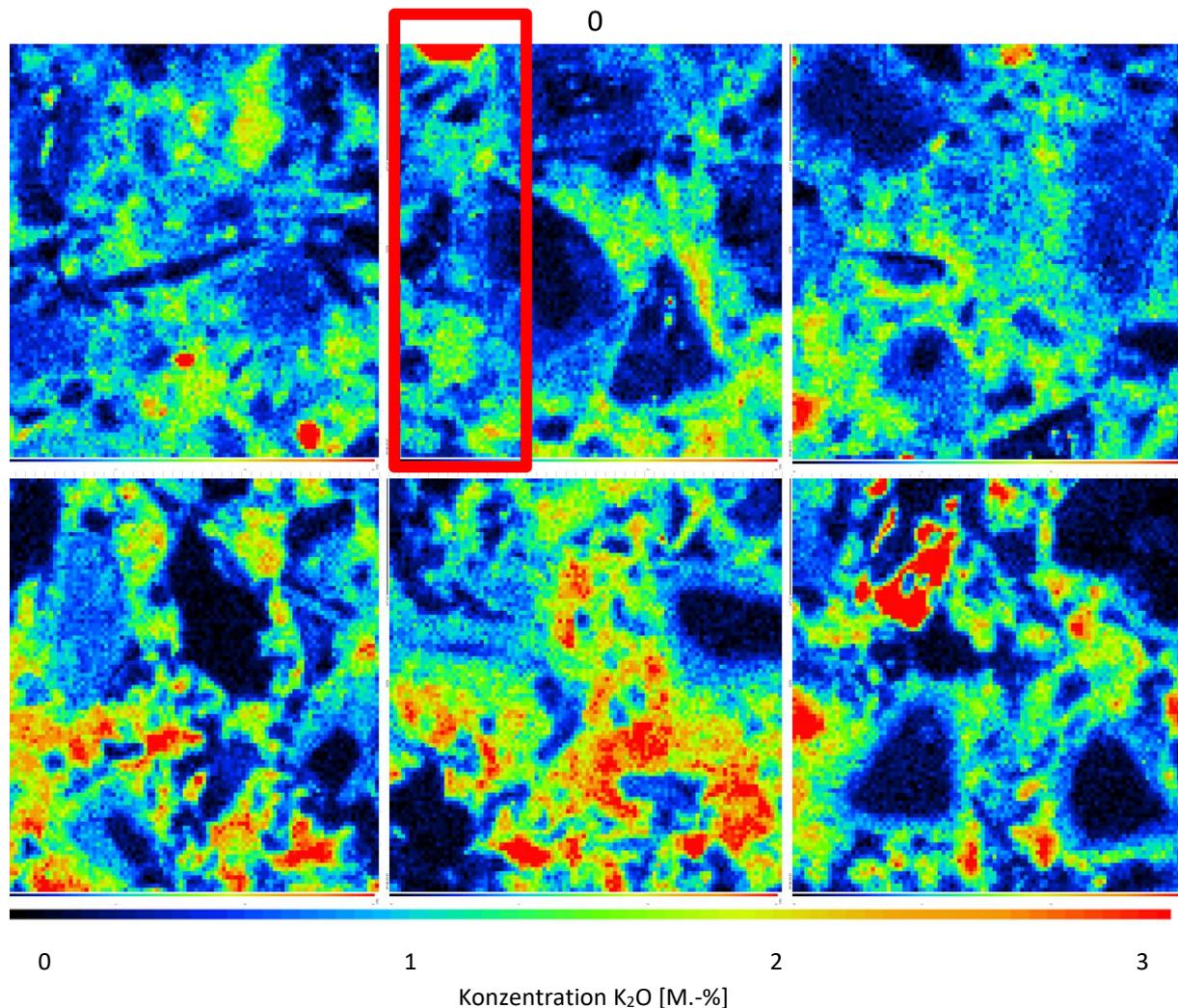


Abbildung 81: Konzentrationsverteilung von Kaliumoxid in Zementstein in sechs  $65 \times 65\ \mu\text{m}$  großen aneinanderliegenden Messfeldern nach Bestimmung mittels Elektronenmikrosonde; Farbskala der Massekonzentration reicht von Blau (0 M.-%) bis zu Rot (3 M.-%) nach [215]; das rote Rechteck zeigt die nachträglich zur EM-Messung ablatierte Fläche

Wie bereits in Kapitel 5.3.4.2 diskutiert, ist auch hier erkennbar, wie heterogen einzelne Elemente (hier Kalium) verteilt sind (weitere Elementmappings siehe Anhang Abbildung-A 7 ff). Während wenige nicht vollständig hydratisierte Zementkörner hohe Mengen an Kalium enthalten, ist in vielen dieser Zementkörner kein Kalium enthalten.

Aus den kalibrierten Messdaten der EM können auch Liniendiagramme konstruiert und im Folgenden mit kalibrierten Konzentrationsverläufen der LA-ICP-MS verglichen werden. Zur

Bildung der Liniendaten werden die Werte der Spotgröße  $0,7 \mu\text{m} \times 0,7 \mu\text{m}$  erst zu  $20 \mu\text{m}$  langen und  $0,7 \mu\text{m}$  breiten Blöcken (in ITZ-Richtung) gemittelt, um mit den ebenfalls  $20 \mu\text{m}$  langen Bereichen (LA-Spotgröße deutlich größer) aus der LA-ICP-MS vergleichbar zu sein. Da es sich hierbei um die Bildung von Mittelwerten aus 29 Datenpunkten handelt, wurde auch ein Streubreite ermittelt. Bei lokal sehr konzentriert auftretenden Elementen wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  führt diese Mittelwertbildung zu hohen Streubreiten (siehe Abbildung 82), wogegen Calciumoxid als eher homogen verteiltes Elementoxid in den Verläufen deutlich geringere Streubreiten (siehe Abbildung 82) zeigt. Die beispielhaft betrachtete,  $20 \mu\text{m}$  lange und  $65 \mu\text{m}$  breite Linie ist in Abbildung 81 als rotes Rechteck im mittleren oberen Bild dargestellt. Als Orientierungspunkt und Startpunkt der x-Achse wurde die lokale Kaliumanreicherung gewählt, die in Abbildung 81 oben im roten Rechteck als Anreicherung erkennbar ist. Für die EM stehen allerdings nur die Daten für die Oxide von Ca, Si, Al, Fe, Na, K, S, Mn und V zur Verfügung, jedoch geht aus den Bilddaten schon ein enormes Rauschen für V, Mn und Na hervor, weswegen diese Elemente nicht betrachtet werden.

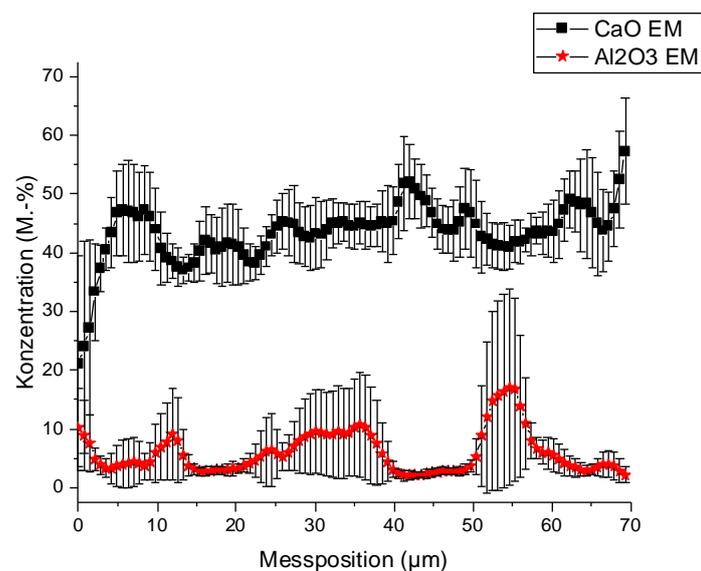


Abbildung 82: Verlauf gemittelter Elementoxidkonzentrationen von CaO und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aus der EM-Messung auf einem Dünnschliff von ZS 0,40

Beim Vergleich der Verläufe der Hauptelementoxidgehalte von Ca, Si, Al und Fe sowie der Nebenelementoxide K und S (siehe Abbildung 83) ergeben sich folgende Erkenntnisse:

- Die LA-ICP-MS-Messlinie schwankt deutlicher aufgrund von Geräteschwankungen (siehe Kapitel 5.3.3).
- In Verläufen der Konzentrationen, die mit LA-ICP-MS gemessen sind, werden extreme lokale Anreicherungen (Länge und Breite der Anreicherung geringer als Laserspot von  $6 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ ) durch die größere Spotgröße der LA-ICP-MS gemittelt. Mittels EM betrug die Abmessung der ausgewerteten Datenpunkte lediglich  $0,7 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$

(Spots der Größe  $0,7 \mu\text{m} \times 0,7 \mu\text{m}$  wurden zu  $20 \mu\text{m}$  langen und  $0,7 \mu\text{m}$  breiten Blöcken zusammengefasst), war also 9-mal kleiner. Demnach sind die mittels LA-ICP-MS ermittelten Konzentrationen geringer als die der lokalen Anreicherungen und durch das *Image Blurring* erscheinen die lokalen Anreicherungen breiter, als sie tatsächlich sind.

- Die mit der LA-ICP-MS ermittelten Gehalte sind nach Abgleich mit den Daten der EM ähnlich. Wird die mit der EM ermittelte Konzentration als richtig betrachtet, zeigt auch die LA-ICP-MS nach Kalibration häufig die richtigen Konzentrationen. Die beiden Hauptelemente Calcium und Silicium zeigen allerdings Abweichungen zu den mit der EM ermittelten Konzentrationen. Gründe können neben dem *Image Blurring* auch die bereits in 5.5.3 diskutierten Punkte darstellen, da auch schon bei Untersuchung ohne Ortsauflösung in den Hauptelementen Abweichungen zu den richtigen Gehalten auftraten. Welche der Methoden tatsächlich näher an der richtigen Konzentration liegt, kann hier nicht vollständig geklärt werden, da auch bei der EM Fraktionierungen auftreten (siehe Kapitel 2.4.2) und nur eine Einpunktkalibration an Referenzmaterialien mit abweichender Matrix durchgeführt wird (siehe Kapitel 4.4.5).
- Die LA-ICP-MS ermöglicht die orts aufgelöste Messung von Nebenelementen des Zementsteins wie bspw. V, Mn und Na, welche mit der EM aufgrund deren höherer NWG nicht mehr messbar sind.
- Schwefel ist in der EM mit einer üblichen NWG bestimmbar. Da die Detektion mittels LA-ICP-MS aber stark durch polyatomare Interferenzen überlagert wird, ist die EM hier nachweisstärker.

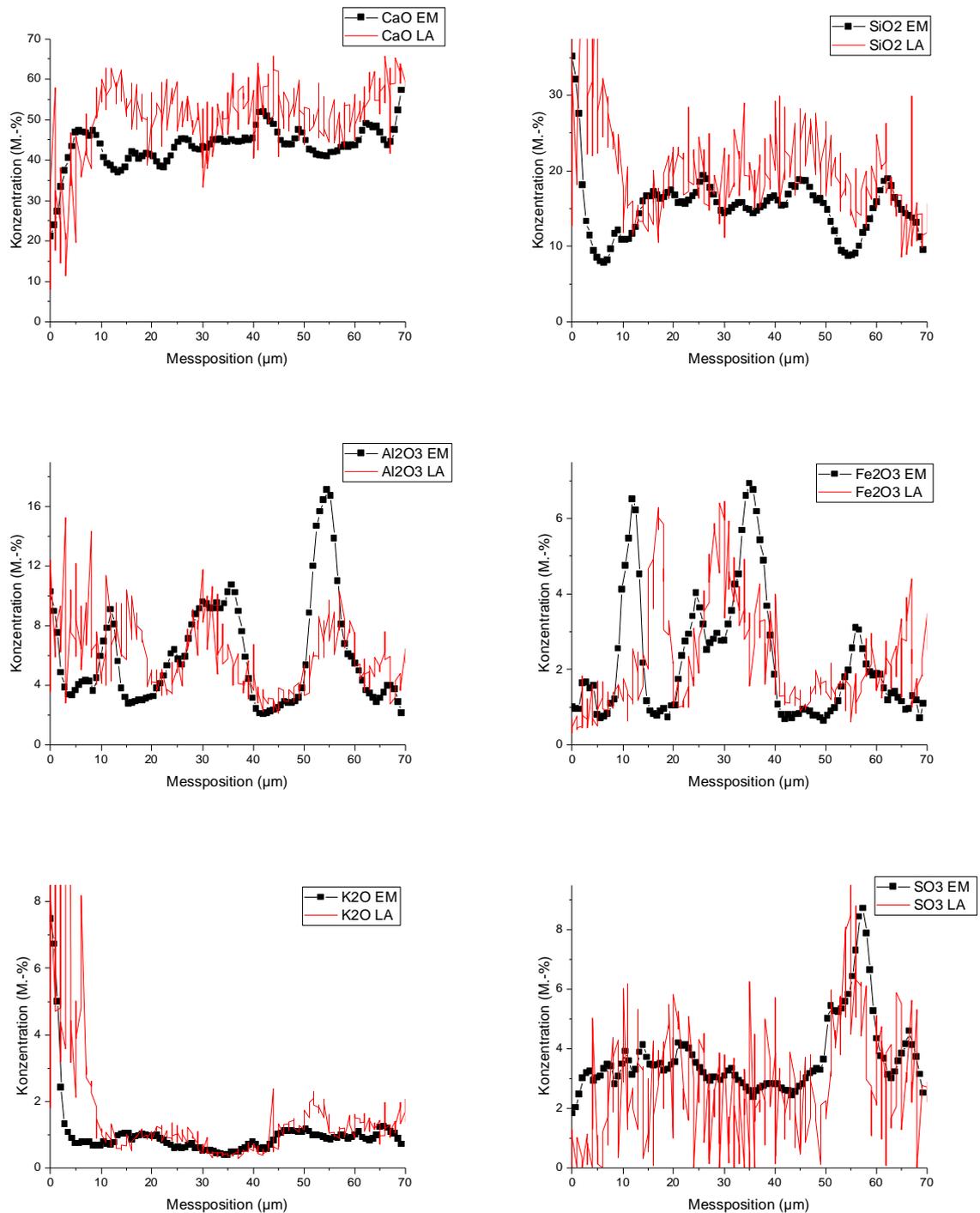


Abbildung 83: Verlauf der gemittelten EM-Daten und der errechneten LA-ICP-MS-Elementgehalte im markierten Zementsteinbereich für die Elementoxide des Ca, Si, Al, Fe, K und S

### 5.6.2.2 Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse ( $\mu$ -RFA)

Zum weiteren Vergleich orts aufgelöster Analysen an Zementsteinoberflächen wurde eine ca. 21 d alte Zementsteinprobe mittels  $\mu$ -RFA mit einem  $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$  Spot (kleinstmöglicher Spot) analysiert. Der Zementstein (w/z-Wert 0,40) umgibt einen Kalksteinquader, der mittig im Zementstein platziert wurde. Die Elementmappings zeigen im Zementstein keine lokalen Konzentrationsunterschiede bei der gewählten Ortsauflösung für alle untersuchten Elemente außer Kalium, Schwefel und Zink. Weitere Nebenelemente mit homogener Verteilung sind im Anhang (siehe Abbildung-A 12) dargestellt. Für Natrium zeigt das Elementmapping starkes Rauschen, was für dieses Analysetool bereits bekannt ist (siehe Kapitel 2.4.2). Das Signal des Kalksteinwürfels hebt sich hier kaum von dem des Zementsteins ab.

Zink tritt im gesamten Zementstein in Clustern auf, welche statistisch verteilt zu sein scheinen. (Vergrößerung siehe Anhang Abbildung-A 13). Kalium zeigt hingegen Bereiche unterschiedlicher Konzentrationen. So ist das Element in einem sehr schmalen Streifen um das Gesteinskorn angereichert, aber auch in einigen Bereichen im Bulk-Zementstein (siehe Abbildung 84). Gründe hierfür sind Salzanreicherungen auf der Oberfläche infolge ungleicher Wassertransportprozesse.

Im Vergleich zur LA-ICP-MS und EM zeigt die  $\mu$ -RFA:

- Hohe NWG für Natrium
- Durch den minimalen Spot von  $20\ \mu\text{m}$  zeigt die eine geringere Ortsauflösung als LA-ICP-MS und EM und somit auch weniger die Vielfalt auf Mikrometerebene. Folglich wirkt die Streubreite der Zementsteinwerte geringer.
- Durch punktuelle Analyse wie bei EM zeigt die  $\mu$ -RFA auch kein *Image Blurring*.
- Die  $\mu$ -RFA ermöglicht die orts aufgelöste Messung von Nebenelementen wie V oder Mn (siehe Anhang Abbildung-A 12) im Zementstein. Allerdings liegen die NWGs höher als bei der LA-ICP-MS, sodass Nebenelemente geringer Konzentration wie Cr oder Spurenelemente wie Be nicht gemessen werden können.
- Bei den Abmessungen der Probe und der Probenpräparation bietet die  $\mu$ -RFA die höchste Flexibilität. So können neben Dünnschliffproben auch gesägte und sogar gebrochene Probekörper mit ähnlichen Abmessungen wie für die LA-ICP-MS ( $10\ \text{cm} \times 10\ \text{cm} \times 2\ \text{cm}$ ) vollautomatisch gemessen werden.

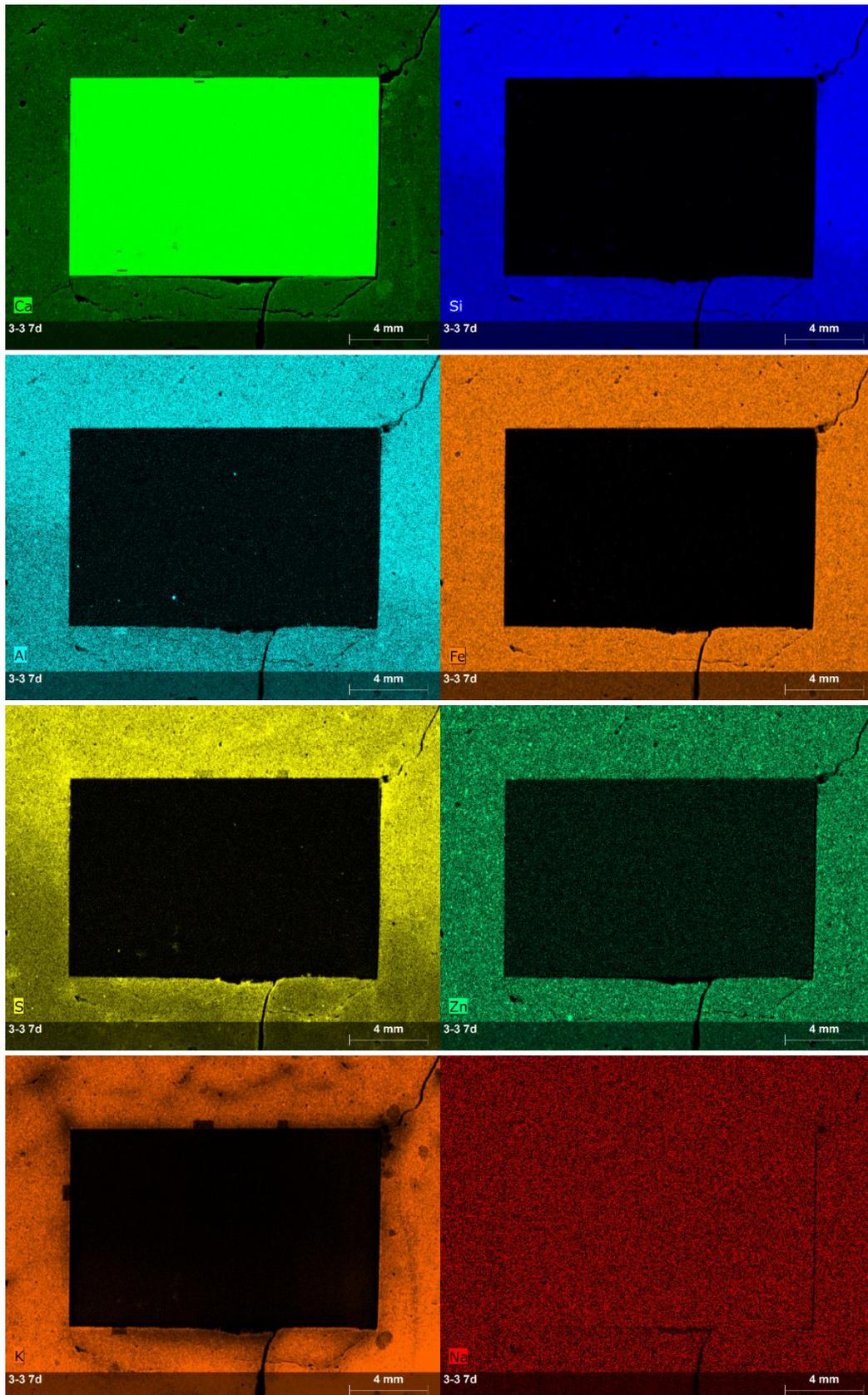


Abbildung 84:  $\mu$ -RFA Bilder verschiedener Elemente in Zementstein mit w/z-Wert 0,40 an Dünnschliffproben, welche im Alter von 7d geschnitten und nach ca. 21 Tagen als Dünnschliffe präpariert wurden; mittig im Zementstein wurde ein Kalksteinquader platziert

### 5.6.3 Auswertalgorithmus für Mörtelproben

Wird die interne Standardisierung über die Summe der Elementoxide zur Kalibration für Mörtelproben gewählt, wird diese zwangsläufig auch auf dem kristallinen Gesteinskorn angewendet. Hier kommt es durch die Festsetzung der zu erreichenden Summe auf einen Wert kleiner 100 % zu Fehlern, da die Gesteinskörnung in der Regel kein Wasser enthält. Folglich muss die Gesteinskörnung in dem gemessenen Datensatz identifiziert und dann separat kalibriert werden. Bereits in vorhergehenden Kapiteln wurde die unterschiedliche Wechselwirkung des Lasers mit Gesteinsmaterialien und Zementsteinen getrennt voneinander betrachtet. In den Realsystemen wie Mörteln liegen diese beiden Phasen nebeneinander vor und bei einer verwendeten Spotgröße von  $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$  kommt es in einem Übergangsbereich der beiden Phasen zur Ablation. Im Folgenden wird der Übergangsbereich sogar als Dreiphasensystem aus Gesteinskörnung, ITZ und Bulk-Zementstein betrachtet. Eine Unterscheidung zumindest zwischen Zementstein und Gesteinskörnung kann mithilfe von Elementverhältnissen durchgeführt werden, wie es schon Bonta [152] und Gundlach-Graham [6] zeigten. Bonta nutzte Schwellwertkriterien für Calcium und Aluminium als Marker für den Zementstein oder die Gesteinskörnung.

Mithilfe von Elementverhältnissen kann an hier untersuchten Mörtelproben mit dolomitischer Gesteinskörnung und auch 20 M.-% SCM im Zementstein schnell zwischen Gesteinskorn und Zement unterschieden werden bzw. können deren Anteile nach einer Kalibration ausgerechnet werden. Die Korngrößenverteilung der dolomitischen Gesteinskörnung von 0,5 – 1 mm erlaubt eine Vereinfachung des Systems, da feinere Sand/Splittpartikel fehlen und so die Übergänge zwischen Zementstein und Gesteinskörnung am Querschnitt klar zu erkennen sind. Es wurde nach der Formel *Elemente im ZS (Nebenelemente)/Elemente im GK* (wird später noch präzisiert) qualitativ zwischen beiden Systemen unterschieden (siehe grünes Signalverhältnis in Abbildung 85). Sollten wie im Falle der dolomitischen Gesteinskörnung Elemente nicht klar zuzuordnen sein (Ca auch im ZS), fällt dies über die Aufsummierung mehrerer Elemente nicht ins Gewicht. Im Zweifel werden Elemente nicht in die Berechnung mit einbezogen. Wie in Abbildung 85 ebenfalls zu sehen, ist beispielsweise Schwefel ein klarer Indikator für die Ablation auf Zementstein, da dieser in der Regel nicht in einer Gesteinskörnung enthalten ist (ausgenommen pyritische GK, die aber normalerweise nicht verwendet wird).

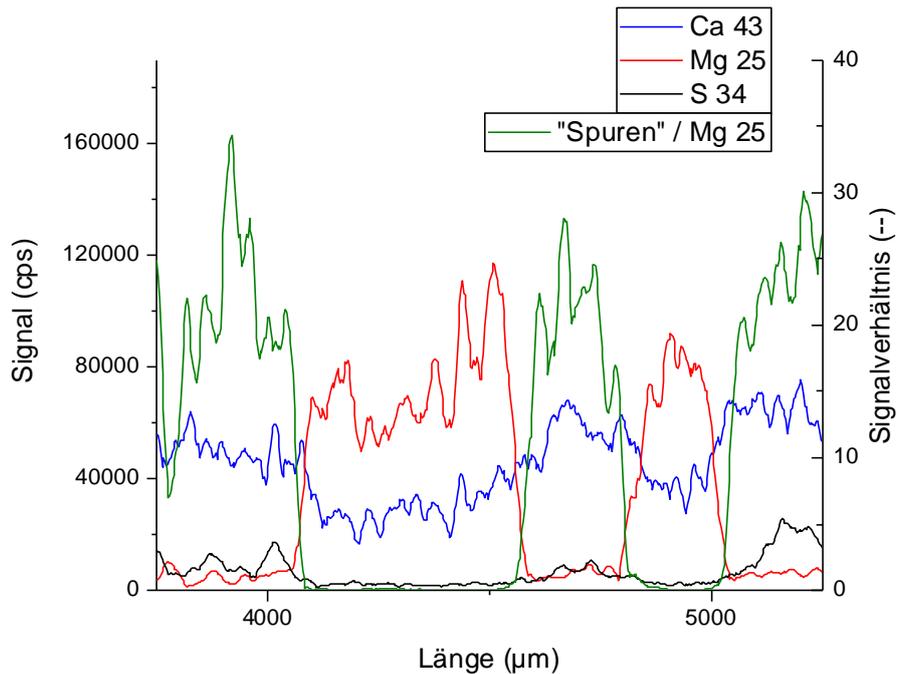


Abbildung 85: Elementsignale von S, Mg, und Ca in ZS 0,40 mit 20 M.-% Quarzmehl und 20 M.-% dolomitischer Gesteinskörnung (0,5–1 mm); Als „Spuren“ sind hier die Neben- und Spurenisotope  $^{31}\text{P}$ ,  $^{34}\text{S}$ ,  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{137}\text{Ba}$  bezeichnet

Bei anderen Mischungen wurde der Auswertalgorithmus weiter validiert, wie in Tabelle 39 zu sehen. So kann nach Anpassung der Kriterien für jede Gesteinsart in Mischungen mit Zusatzstoff der Zementstein klar von der Gesteinskörnung unterschieden werden. Hierbei wird der Term Elemente in Zementstein (Nebenelemente) für die Summe der Isotopensignale von  $^{31}\text{P}$ ,  $^{34}\text{S}$ ,  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{66}\text{Zn}$  und  $^{137}\text{Ba}$  genutzt. Die genannten Isotope werden im Folgenden unter dem Begriff „Spuren“ zusammengefasst. Für das Kriterium wurden  $^{13}\text{C}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{25}\text{Mg}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{39}\text{K}$ ,  $^{43}\text{Ca}$  und  $^{88}\text{Sr}$  vernachlässigt, da diese häufig auch Bestandteile der GK bilden und somit die Unterscheidung erschweren würden. Entscheidend für die Güte und Anwendbarkeit der Formel ist folglich die Messung mehrerer Nebenelemente.

Tabelle 39: Kriterium zur Unterscheidung von Zementstein und Gesteinskörnung bei Mörtelmischungen mit verschiedenen Zusatzstoffen und Gesteinskörnungen

Mischung	Zusatzstoff	Gesteinskörnung	Kriterium
1	Quarzmehl	Dolomit	„Spuren“/Mg
2	Metakaolin	Quarz	„Spuren“
3	Kalksteinmehl	Quarz	„Spuren“
--	Variabel	variabel	„Spuren“ (reduziert um $^{57}\text{Fe}$ )

Bei höheren Gehalten von GK ist eine vollständige Messung im ZS selten. Oftmals werden Übergangsbereiche ablatiert, bei denen ein Teil des Spots im ZS liegt und ein Teil im GK. Jedoch sollte auch bei einem geteilten Spot eine Zementsteinanalyse möglich sein. Hierzu wird im

Folgendes eine Methodik untersucht, welche an die von Gundlach-Graham und Kollegen [6] angelehnt ist.

In dem oben vorgestellten Kriterium wird ein Maximalfaktor festgelegt (grüne Signalverhältnislíne Abbildung 85; hier 30), der die vollständige Ablation im ZS beschreibt. Grob kann der theoretische Anteil an Zementstein und Gesteinskörnung mit diesem Maximalfaktor nach der untenstehenden Formel berechnet werden. Diese Betrachtung funktioniert, da, wie in Kapitel 5.3.4 gezeigt, niemals eine Phase allein den Ablationsprozess dominiert und verteilt im Zementstein vorkommt.

Beispielrechnung:

$$\frac{\sum \text{counts (Elemente CEM)}}{\sum \text{counts (Elemente GK)}} = \frac{\text{Ba} + \text{Zn} + \text{Fe} + \text{Mn} + \text{Cr} + \text{V} + \text{Ti} + \text{S} + \text{P}}{\text{Mg}} = 21$$

$$\text{Anteil Zementstein an Pos } x \text{ [\%]} = \frac{\text{Elementverhältnis}}{\text{Maximalfaktor}} * 100 = \frac{21}{30} * 100 = 70 \%$$

$$\text{Anteil GK an Pos } x \text{ [\%]} = 100 - \text{Anteil Zementstein an Pos } x \text{ [\%]} = 100 - 70 = 30 \%$$

Mit dem aus der Gleichung berechneten Anteil an Zementstein an Position  $x$  kann die Konzentration eines im Zementstein vorhandenen Elements (bspw.  $^{29}\text{Si}$ ), welches nicht im verwendeten Gesteinskorn vorhanden ist, errechnet werden. Dies ist nach Gottlieb bis zu einem Zementsteinanteil an Position  $x$  von ca. 50 % sinnvoll möglich [181]. Darunter dominieren Fraktionierungseffekte des Ablationsspots, der sowohl im Gesteinskorn als auch im Zementstein liegt, das Signal und es kommt zu Fehlbestimmungen (siehe auch Kapitel 5.3.6.3 und [181]). In Abbildung 86 links ist das gemessene Nettosignal in Rot und das mithilfe der Formel errechnete  $^{29}\text{Si}$ -Signal im Zementstein in Blau zu erkennen. In den gezeigten Übergangszonen steigt das errechnete  $^{29}\text{Si}$ -Signal sehr deutlich, allerdings sind die Daten nicht kalibriert. Eine Kalibration dieser Daten mittels der vorgestellten IS mit TO-WK ist hier nur eingeschränkt möglich, da die Elemente der GK, die auch signifikante Anteile im ZS ausmachen, wie Ca, aus der Summenbetrachtung weggelassen werden müssen. Folglich wird im anteiligen Zementstein nur auf eine Summe von ca. 30 M.-% normiert ( $100 \text{ M.-%} - c[\text{CaO}] - c[\text{MgO}] - c[\text{CO}_2] - c[\text{H}_2\text{O}]$ ). Dennoch zeigt die in Abbildung 86 (rechts) kalibrierte Kurve für  $\text{SiO}_2$  realistische Verläufe auch im Bereich der Übergangszone. Eine alternative Kalibration wäre bspw. die IS über Sr, falls dieses in der GK nicht vorkommen sollte.

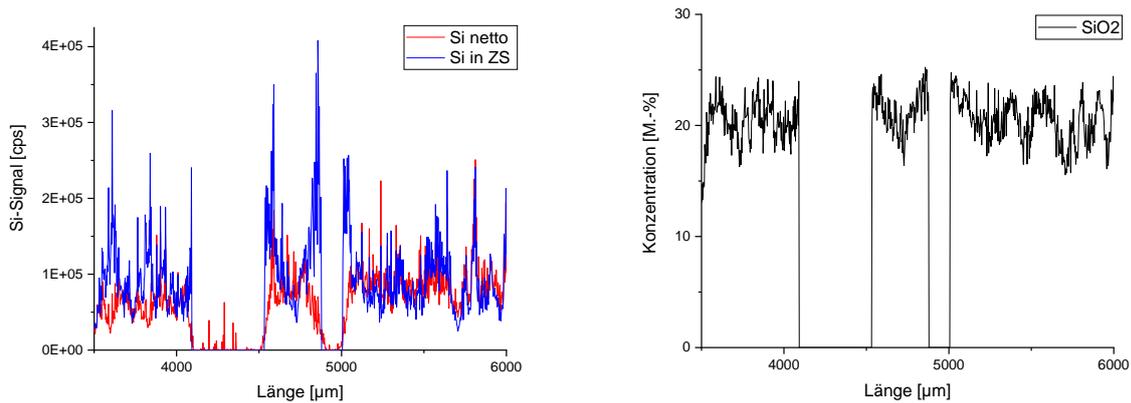


Abbildung 86: Links:  $^{29}\text{Si}$ -Rohdaten und korrigiertes  $^{29}\text{Si}$ -Signal nach Anwendung des vorgestellten Kriteriums zur Berechnung der Elementkonzentration im Zementstein; rechts: mittels TO-WK als IS kalibrierte Siliciumoxidkonzentration jeweils in den Übergangsbereichen von ZS und GK in 20 QM 0,40 mit 20 M.-% dolomitischer GK

Im Übergangsbereich zwischen GK und ZS ist also eine quantitative Berechnung der Gehalte jener Elemente, welche auch im Gesteinskorn vorkommen (hier: C, Mg, Ca), nicht möglich, wenn der Spot sowohl im Zementstein als auch im Gesteinskorn liegt. Beispielhaft ist dies in Abbildung 87 zu sehen.

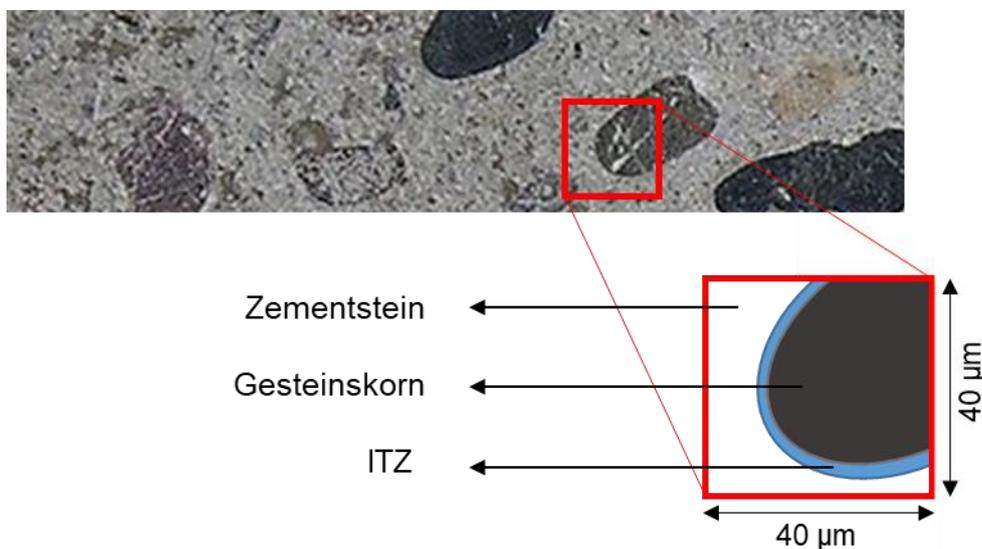


Abbildung 87: Beispielhafter schematischer Zoom eines  $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$  großen Ablationsspots, welcher sich sowohl im Zementstein (weiß), Gesteinskorn (schwarz) und der dem Gesteinskorn umliegenden ITZ (blau) befindet

Beispielsweise setzt sich das Gesamtsignal von Calcium hier aus dem Signal des Calciums aus dem Zementstein, dem Calcium aus dem Gesteinskorn und dem Calcium aus der ITZ zusammen. Auf allen drei Matrices zeigt Calcium hierbei unterschiedliche Empfindlichkeiten. Zusätzlich kann, wie in Kapitel 5.3.5.3 beschrieben, die Empfindlichkeit auf einem einzelnen Gesteinskorn aufgrund der Komplexität der Wechselwirkung von Laser und Gesteinskörnung nur durch einen Mittelwert abgeschätzt werden. Dieser weicht jedoch möglicherweise

deutlich von der tatsächlichen Empfindlichkeit an der ablatierten Stelle des Gesteinskorns ab. Des Weiteren ist in der ITZ eine dem Zementstein unterschiedliche Empfindlichkeit anzunehmen, die tendenziell näher an den Empfindlichkeiten der hier primär vorliegenden Phasen Ettringit und Portlandit liegt. Zuletzt muss der Zementstein, wie in diesem Kapitel beschrieben, am Ablationsort mindestens 50 M.-% ausmachen, damit mithilfe der vorgestellten Formel noch die Konzentration einzelner Elementoxide quantitativ bestimmt werden kann. Somit liegen bei der Kalibration einer Punktanalyse, die im erweiterten Sinne auch bei der orts aufgelösten Analyse vorliegt, viele Annahmen zugrunde, die keine sinnvolle Konzentrationsberechnung einzelner Elemente erlauben. Folglich muss für eine orts aufgelöste Analyse des Übergangsbereichs der Spot dahingehend verkleinert/optimiert werden, dass eine gleichzeitige Ablation in Gesteinskorn und Zementstein möglichst vermieden wird. So wählten Gundlach-Graham und Kollegen Spots von 5  $\mu\text{m}$  Kantenlänge, unterschieden anhand eines ähnlichen Kriteriums verschiedene Phasen und ordneten jedem Punkt eine Mineralphase mit zugehöriger Kalibration und Standard zu [6]. Alternativ können auch einzeln im Zementstein eines Mörtels/Betons gesetzte Punktanalysen entlang einer gedachten Linie zu sinnvollen Ergebnissen führen. Durch den drehbaren und flexibel einstellbaren Spot bietet die LA-ICP-MS für solche angepassten Punktanalysen ideale Voraussetzungen.

#### 5.6.4 Schlussfolgerungen zu orts aufgelösten Analysen und Auswertestrategien auf Zementsteinen und Mörtelproben

Bei orts aufgelösten Untersuchungen ermöglicht die externe Kalibration mit interner Standardisierung eine Kalibration an jedem Punkt. Das Ergebnis zeigt auch nach der Kalibration die für die LA-ICP-MS typischen Schwankungen des Messsignals. Von den beiden vorgeschlagenen IS-Methoden ergibt die IS mit TO-WK die besseren Resultate, wobei die Vorteile der IS mit TO-WK die realitätsnahe Limitierung auf 100 M.-% ist, während die IS mit einem Element eine genauere Bestimmung in nicht vollständig hydratisierten Zementsteinphasen zeigt.

Eine ausgewählte Vergleichsmessung an einem polierten Dünnschliff eines Zementsteins (w/z-Wert 0,40) mittels Elektronenmikrosonde und LA-ICP-MS bestätigt die Richtigkeit der Ergebnisse, die mittels LA-ICP-MS-Messung und anschließender Kalibration erzielt werden. Allerdings folgt aus der geringeren Ortsauflösung der LA-ICP-MS im Vergleich zur EM und des erläuterten Image-Blurrings ein gemittelt und etwas „verschmiert“ wirkender Konzentrationsverlauf der einzelnen Elemente. Gegenüber EM und  $\mu$ -RFA liegen die Vorteile der LA-ICP-MS in der effizienteren Messung von Alkalien sowie Spurenelementen. Der hohe Automationsgrad von EM und  $\mu$ -RFA bei Messung und Datenauswertung gegenüber dem verwendeten LA-ICP-MS System mit teilweise händischer *MS-Excel*-Auswertung spricht wiederum für EM und/oder  $\mu$ -RFA. Für eine analytisch richtige Bestimmung aller Elementgehalte sind bei allen drei Messmethoden polierte oder angeschliffene Proben notwendig.

Ein Auswertealgorithmus für Mörtelproben kann über die Elementverhältnisse realisiert werden. Hierbei wird die Tatsache genutzt, dass manche Elemente nur im ZS vorkommen. Mithilfe der IS mit TO-WK können Elementgehalte auch bei gleichzeitiger Ablation von ZS und GK in der Übergangszone bestimmt werden, sofern das zu bestimmende Element nicht im GK vorhanden ist. Die bis hierhin nicht prognostizierbare Fraktionierung in der Übergangszone zwischen ZS und GK verhindert eine Bestimmung von Konzentrationen in diesem Bereich. Somit können Elementverteilungen in Mörtelproben mit der verwendeten Gerätekombination nicht ganzheitlich quantitativ ermittelt werden.

## 6 Zusammenfassung der Arbeit

Sowohl die Literaturstudie als auch die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit zeigen, dass die hohe Leistungsfähigkeit der LA-ICP-MS als (ergänzende) Analyseverfahren neben den bekannten Anwendungen in Biologie und Geologie auch bei der chemischen Untersuchung der Mikrostruktur von zementgebundenen Baustoffen zu Erkenntnisgewinnen beitragen kann. Hierbei ist die Probenpräparation, Signalgewinnung und Kalibration von zahlreichen Messeinstellungen und Probenparametern beeinflusst. Ziel dieser Forschungsarbeit war daher, die zahlreichen möglichen Messeinstellungen des gekoppelten Analysesystems LA-ICP-MS und der Probenparameter wie Härte und w/z-Wert differenziert zu betrachten, deren Einflüsse auf das Messsignal zu verstehen und für die mikrochemische Analyse von zementgebundenen Baustoffen zu optimieren. Darüber hinaus werden auch die Grenzen der Analyseverfahren bei dieser Anwendung aufgezeigt sowie Geräte- und Auswerteoptionen genannt, welche die Leistungsfähigkeit des Analysegeräts weiter erhöhen.

Ausgehend von einem Zementstein und einem bereits vielfältig untersuchten Referenzglas NIST-SRM-612 sollen die Erkenntnisse der Optimierung des vorhandenen 213 nm ns-LA-Systems, gekoppelt mit einer Single-Quad ICP-MS, zusammenfassend beurteilt werden. Eine eindeutige Abgrenzung des jeweiligen Beitrags der verschiedenen einstellbaren Parameter ist dabei aufgrund der komplexen Zusammenhänge herausfordernd. Auf die Möglichkeiten anderer (weiterentwickelter) Gerätekombinationen wird auf Basis der literaturbekannten Leistungsfähigkeit eingegangen.

Für eine Ablation mit minimaler Fraktionierung ist eine Laserfluenz von 2–6 J/cm<sup>2</sup> für zementgebundene Systeme zu wählen. Ferner sollten innerhalb eines Experiments die weiteren Messeinstellungen von LA und ICP-MS wie Gasfluss oder *Dwell-Time* nicht verändert werden, da zahlreiche dieser Einstellungen nichtlineare Auswirkungen auf das Messsignal zeigen und somit eine Kalibration erschweren. Bei der optimierten Ablation zeigen sich in der materialcharakteristischen Struktur (Morphologie) der Aerosolpartikel und den Ablationskratern trotz der Optimierung eindeutige Hinweise auf eine Fraktionierung. Diese kann zwar verringert, aber bei Verwendung eines 213 nm ns-Lasersystems, wie in der Literatur beschrieben, nicht gänzlich verhindert werden. Um dies dennoch zu erreichen, müsste ein fs-Laser verwendet werden. Die Wechselwirkung eines 213-nm-Lasers und dem Vielphasenmaterial Zementstein ist nicht mit anderen literaturbekannten Einphasensystemen wie Glas vergleichbar, wengleich die grundlegenden Mechanismen der Aerosolpartikelbildung ähnlich sind. Bei Verwendung von Zementstein als matrixähnliches externes Referenzmaterial kann trotz der Fraktionierung aber quantitativ, präzise und richtig die Konzentration von Haupt- und Nebenbestandteilen bestimmt werden, da die Fraktionierung hier im gleichen Maße wie auf der Probe auftritt. Zur Verringerung der Nachweisgrenzen der verschiedenen Isotope und Unterdrückung polyatomarer Interferenzen sollten Baustoffproben bei der Analyse möglichst bis zur Massenkonstanz getrocknet werden also kein freies oder physikalisch gebundenes Wasser mehr enthalten. Signifikante Einflüsse betonspezifischer Parameter wie Härte oder

w/z-Wert auf das Signal können nicht oder nur untergeordnet festgestellt werden. Die Querschnittsflächen von Baustoffen sollten vor der Untersuchung präablatiert werden, um die Analysefläche von angereicherten Salzen, die aus dem Trocknungsprozess resultieren, zu befreien. Nach der Präablation weniger Mikrometer Material von der Oberfläche des Zementsteins ist diese, bezogen auf die Konzentration der löslichen Alkalien, in ihrer chemischen Zusammensetzung noch nicht repräsentativ für den Bulk-Zementstein. Insofern müssen für eine Richtigkeit (Abweichungen zum Sollwert von unter  $\pm 10\%$ ) bei der Analyse aller Elemente (v.a. aber der Alkalien) Dünnschliffe oder wasserfrei präparierte Anschliffe des Querschnitts eines Baustoffs angefertigt werden. Sind die Alkalien nicht von Relevanz, ergeben sich bei LA-ICP-MS Messungen an Querschnitten Abweichungen zum Sollwert von unter  $\pm 10\%$  bei den Haupt- und Nebenelementen des Zementsteins. Die LA-ICP-MS bietet durch den Materialabtrag bei der Messung auch die Möglichkeit der tiefengestaffelten Analyse (fraktionierungsfrei nur bis in eine Tiefe von ca.  $20\ \mu\text{m}$  bei einer Spotgröße von  $1600\ \mu\text{m}^2$ , da ab dann Fraktionierungseffekte zunehmen), was für mikrochemische Analysetechniken in dieser Form einzigartig ist.

Der Linienscan mit überlappenden eckigen Spots stellt, verglichen mit der Punktablation oder der Verwendung runder Spots, die bestmögliche Ablationsstrategie bei Kopplung der LA-ICP-MS mit einem Quadrupol-ICP-MS dar. Dennoch zeigt die hier verwendete LA-ICP-MS (sowie die Studien von Perdian [149]) eine Streubreite der Einzelmesswerte von  $20\%$  relativer Standardabweichung innerhalb eines Linienscans auf homogenem Material aufgrund schwankender Laserfluenz, schwankender Plasmaleistung des ICP-MS, einer inkonstanten Wechselwirkung des Lasers mit dem lokal doch unterschiedlichen Material und vor allem aufgrund des inkonstanten Massenstroms, welcher v. a. aus der Schussfrequenz der Laserpulse resultiert. Diese sollte auf die hier maximale Frequenz von  $20\ \text{Hz}$  eingestellt werden, da die durch die Ablation resultierenden Aerosolpakete sich dann stark überlappen. Bei niedrigeren Schussfrequenzen wird diese Überlappung reduziert, bzw. bei Schussfrequenzen von  $<2\ \text{Hz}$  resultiert sogar eine vollständige Trennung der Aerosolpakete. Eine Auswertung dieser einzelnen Aerosolpakete ist mit einem ICP-TOF-MS-Gerät möglich und vorteilhaft, aber mit dem verwendeten Single-Quad-ICP-MS bei einer Multielementanalyse nachteilig. Die verwendete Laserwellenlänge von  $213\ \text{nm}$  erlaubt auf kristallinen Gesteinskörnungen bei den gewählten Einstellungen nur eine Ablation, die zu einem Materialabtrag durch Absprengen von Partikeln führt und somit keine fraktionierungsarme und repräsentative Ablation. Kürzere Laserwellenlängen wurden in der Literatur hierzu bereits als vorteilhaft beschrieben.

Für die Kalibration der ausgegebenen Messdaten zeigt sich eine tagesaktuelle externe Kalibration mit Zementstein und zusätzlicher interner Standardisierung über die Summe aller Elemente zu  $100\%$  als zielführende Strategie für Bulk-Messungen ohne Berücksichtigung der Ortsauflösung. Zementstein ist als Referenzmaterial aufgrund der notwendigen ähnlichen Matrix des Standards ohne Alternative, jedoch spielt der w/z-Wert hier nur eine untergeordnete Rolle. Pulverpresslinge aus zuvor bei  $40\ \text{°C}/50\ \text{mbar}$  getrocknetem und aufgemahlenem Zementstein stellen v. a. in Bezug auf die löslichen Alkalien einen homogenen Referenzkörper mit glatter Oberfläche nach DIN EN 196-2 dar. Somit sind sie ein ideales,

schnell herstellbares und stets matrixähnliches Referenzmaterial für die Kalibration von Zementsteinen. Die Zementart spielt bezogen auf das Matrix-Matching nur eine untergeordnete Rolle. Die untersuchten drei Zementarten (CEM I, II, III) zeigten keine Auswirkungen aufgrund fehlendem Matrix-Matching. Folglich scheinen also die Zusatzstoffmenge und der bei der Hydratation resultierende unterschiedliche Phasenbestand ebenfalls nur eine untergeordnete Rolle zu spielen.

Eine interne Standardisierung über ein als homogen verteilt angenommenes Element führt zu geringfügig anderen Ergebnissen als die interne Standardisierung über die Summe aller Elemente zu 100 %. Hierbei sind als homogen verteiltes Element Ca und Sr geeignet, die dann aber nicht mehr selbst ortsaufgelöst dargestellt werden können. Bei der internen Standardisierung über die Summe aller Elemente zu 100 % müssen alle Haupt- und Nebenelemente bestimmt werden und der Wasseranteil des Glühverlusts sollte bekannt sein. Abschätzungen des Wasseranteils des Glühverlustes auf einen Durchschnittswert von 13,41 % verschlechtern die ermittelten Elementkonzentrationen um bis zu  $\pm 4$  % im Vergleich zum Sollwert. Für beide Varianten des internen Standards ergeben sich für Hauptelemente bei einer Bulk-Messung auf einer 2 mm langen Linie in Zementstein w-z 0,40 mit einer Spotgröße von  $1600 \mu\text{m}^2$  ( $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$ ) Abweichungen von  $\pm 10$  % im Vergleich zum Sollwert. Dennoch macht die Bestimmung des Wasseranteils des Glühverlusts, was oftmals mit einer Bestimmung des TC-Gehalts der Probe einhergeht, die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung mittels LA-ICP-MS aufwendiger. Vorteilhaft gegenüber anderen mikrochemischen Analyseverfahren ist die LA-ICP-MS allerdings bei der genauen Messung von Nebenelementen geringer Konzentrationen. So können bspw. Vanadium, Zink, Mangan etc. mit einer Genauigkeit von  $\pm 15$  % auf einer Ablationsfläche von unter  $1 \text{mm}^2$  gemessen werden. Die Alkalimetalle (v. a. Na und K) und Chlor können ebenfalls mit einer Genauigkeit von  $\pm 10$  % bei niedrigen Nachweisgrenzen für die Alkalien bestimmt werden, jedoch führen Anreicherungen aus der Probenpräparation an der Querschnittsfläche teilweise zu größeren Abweichungen zum Sollwert des Bulk-Zementsteins. Je mehr Linien bzw. Messpunkte als Datenbasis sowohl für die Referenzmessung als auch die Messwerte der zu untersuchenden Probe herangezogen werden, desto genauer werden die Analyseergebnisse im chemisch heterogenen Material Zementstein.

Für alle Elemente, aber speziell für jene mit niedrigen Konzentrationen, müssen als Referenz Materialien mit extern überwachten Gehalten von Haupt-, Neben- und Spurenelementen verwendet werden. Werden die in DIN EN 196-2 geltenden Kriterien für Präzision und Richtigkeit für die Analyse von Zementproben auf die Analyse von Zementsteinproben mittels LA-ICP-MS angewendet, ergeben sich elementspezifische Erkenntnisse. So ist die Genauigkeit der Analyse der Hauptelemente meist nicht normgerecht, während jene von Neben- und Spurenelementen oftmals die Ansprüche der Norm erfüllt. Für einige Elemente können hohe Genauigkeiten erzielt werden, wobei die in DIN EN 196-2 geforderte Wiederholpräzision in „Normal“-Leistungsfähigkeit erfüllt werden können. Die einzelnen Elemente sind aber differenziert zu betrachten: Mit dem aufgezeigten Messprozedere sind folgende Element(oxide) mit einer für den Zement notwendigen Präzision und Richtigkeit aus

DIN EN 196-2 messbar: K, Na, Ti, P, Sr, Ba, Mn, Zn, Cu, Cr, V, Sb, As und Be. Bei ausreichend großem Messspot (Größe tagesabhängig und elementspezifisch zu bestimmen), der es zulässt, die NWG zu senken, können auch Cl, Cr, Pb, Ni, Co, Mo und Hg gemessen werden. Die Hauptelemente sowie höher konzentrierte Nebenelemente können ebenfalls präzise und richtig gemessen werden, jedoch nicht nach den in DIN EN 196-2 geforderten Kriterien. Erklärt wird dies mit der grundsätzlichen Standardabweichung der LA-ICP-MS-Messung, welche bei den normativ zugelassen Werten mit dem Gehalt des untersuchten Elements ansteigt, bei der LA-ICP-MS aber für alle Elemente gleichbleibt. Ausnahmen bilden Eisen, Schwefel und Kohlenstoff, deren Messung stark durch polyatomare Interferenzen gestört wird, und Elemente mit sehr niedrigen Gehalten wie Molybdän. Eine exakte Konzentrationsgrenze, ab der die entsprechenden Spurenelemente noch nachweisbar/bestimmbar sind, kann aufgrund der tagesaktuell schwankenden Elementempfindlichkeiten nicht angegeben werden – es muss im Einzelfall geprüft werden. Die in dieser Arbeit untersuchte LA-ICP-MS-Gerätekombination ist sowohl im Hinblick auf weitere gültige Normen für die Analyse von Zementstein als auch auf vergleichbare andere Normen zur Qualitätssicherung in der orts aufgelösten Analytik (wie die DIN ISO 22309) noch nicht als normgerecht einzustufen. Allerdings ergeben sich durch mögliche Änderungen des Aufbaus und der Weiterentwicklung von Geräten hier noch Verbesserungsmöglichkeiten.

Bei orts aufgelösten Untersuchungen ermöglicht die externe Kalibration mit interner Standardisierung IS die Kalibration an jedem Messpunkt im Mikrometerbereich. Der ermittelte Konzentrationsverlauf der Elemente zeigt auch nach der Kalibration die für die LA-ICP-MS bereits bekannten Schwankungsbreiten des Messsignals. Beide vorgeschlagenen IS-Methoden führen zu sehr ähnlichen Resultaten, wobei die ermittelten Elementgehalte der IS mit Total-Oxide-Ansatz und Wassergehaltskorrektur TO-WK durch die Limitierung auf 100 M.-% genauer sind, da bei der hohen Ortsauflösung die Annahme einer konstant vorliegenden Konzentration von Ca oder Sr nicht richtig ist. Hingegen ist bei der IS mit TO-WK gerade auf im Zementstein vorkommenden nicht vollständig hydratisierten Zementkörnern die Annahme einer konstanten Wasserverteilung falsch.

Die mittels LA-ICP-MS ermittelten, orts aufgelösten Elementkonzentrationen wurden durch Elektronenstrahl-Mikrosondenmessungen EM bestätigt. So kann mittels LA-ICP-MS eine quantitative chemische Charakterisierung an Schnitten erfolgen. Die zeitaufwendige Präparation von Dünnschliffen kann bei ausreichender Spotgröße entfallen, wenn Na und K nicht relevant sind und die Probe geringe Rauigkeit besitzt. Vergleiche mit der EM zeigen richtige Ergebnisse für die LA, wobei die Ortsauflösung und Genauigkeit der Kalibration geringer als bei der EM bleibt. So sind Anreicherungen, welche kleiner als die verwendete LA-Spotgröße sind, aufgrund des *Image Blurrings* nur verschmiert detektierbar. Im Vergleich zur  $\mu$ -RFA zeigt die LA höhere Ortsauflösungen und die Möglichkeit, Neben- und Spurenelemente in niedrigen Konzentrationen zu messen. Die LA-ICP-MS ermöglicht die quantitative orts aufgelöste Messung von Elementen mit  $Z < 11$ , was nach DIN ISO 22309 mittels EDX gar nicht oder nur mit deutlich erhöhtem Messaufwand erreichbar ist. Für Zement/Zementstein ist dies besonders bei Na interessant, das an zahlreichen Transportreaktionen beteiligt ist.

Ebenso können im Gegensatz zu EDX Neben- und Spurenelemente mit Massenanteilen unter 0,1 M.-% quantitativ gemessen werden. Abhängig von der Empfindlichkeit der zu messenden Isotope können bspw. bei den Alkali (niedrige NWG wegen hoher Empfindlichkeit) Nachweisgrenzen unter 0,0001 M.-% erzielt werden.

Durch die mögliche orts aufgelöste Aufnahme aller Haupt-, Neben- und Spurenelemente von Baustoffen kann auf Mörteln und Betonen mithilfe von Elementverhältnissen schnell und orts aufgelöst zwischen Zementstein und Gesteinskörnung unterschieden werden. Hierbei wird die Tatsache genutzt, dass Elemente wie z. B. S und Sr im Zementstein überproportional im Vergleich z.B. zu dolomitischen Gesteinskörnungen vorliegen. Die Bestimmung der quantitativen chemischen Zusammensetzung mit hohen Wiederfindungsraten beider Hauptgefügebestandteile gelingt v. a. an den Grenzflächen nur eingeschränkt. So können Elementkonzentrationen im Zementstein mit einer externen Kalibration an Grenzflächen zu Sand- oder Gesteinskörnern nur bis zu einem Anteil von 50 M.-% bestimmt werden. Zur quantitativen Bestimmung aller Gefügebestandteile müssen aufgrund der literaturbekannten Matrixabhängigkeit der LA-ICP-MS mehrere spezifische Kalibrationsstandards verwendet werden, was den Aufwand deutlich steigert.

Die LA-ICP-MS ist folglich für eine quantitative, orts aufgelöste Analyse der Hauptelementkonzentrationen an Mörtel- und Betonquerschnitten nicht das Verfahren der Wahl. Zum einen die komplexe Bedienung, fehlende Softwarelösungen, starke Matrixabhängigkeiten und zum anderen eine schlechte Wiederholpräzision bei Hauptelementen machen das Verfahren im Gegensatz zu  $\mu$ -RFA und REM-EDX-Geräten der heutigen Zeit unattraktiv. Hinzu kommt der hohe Zeit- und Nachbereitungsaufwand der Datenanalyse bei Flächenmessungen.

Mithilfe des festgelegten Setups, den bekannten Grenzen der Standards und der Auswertelgorithmen können aber chemische Transportreaktionen innerhalb von Zementsteinen sowie Elementverteilungen hierin ergänzend mit der LA-ICP-MS auch orts aufgelöst untersucht werden. Im Vordergrund sollten hier stets die geringen NWGs der LA-ICP-MS bei metallischen und halbmethallischen Nebenelementen niedriger Konzentration und leichten Elementen stehen, wie bereits in [211] umgesetzt. Mittels der internen Standardisierung mit TO-WK können hierbei auch Matrixänderungen nach einem schädigenden Angriff durch die Kalibration ausgeglichen werden. Die Spotgröße kann aber unter Anwendung der internen Standardisierung mit TO-WK kaum geringer als 40  $\mu$ m x 40  $\mu$ m eingestellt werden, da hier zahlreiche Elemente nahe der NWG liegen.

## 7 Ausblick

Die LA-ICP-MS, eher noch die in dieser Arbeit untersuchte Gerätekombination der LA-ICP-MS, zeigt als Analysemethode zahlreiche Vorteile, wie etwa die Analyse der Verteilung von Spurenelementen. Allerdings limitierten vor allem gerätetechnische Parameter wie die maximale Schussfrequenz von 20 Hz oder der sequenziell arbeitende Quadrupol als Massentrenner eine noch bessere Analyseperformance. Eine weitere Erhöhung der Auflösung, Nachweisgrenzen, Schnelligkeit und Anzahl der Elemente kann allerdings mit einem simultan messenden Gerät wie bspw. einem ToF-MS erfolgen. Die simultane Messung des gesamten PSEs mit deutlich geringeren NWGs würde sicherlich zusätzliche Erkenntnisse aus den gewonnenen Daten ergeben. Ein fs-Laser würde zudem die Fraktionierung bei der Ablation verringern sowie höhere Schussfrequenzen und folglich geringere Analysezeiten ermöglichen. Optimierte Kammergeometrien und Sampling Cups könnten darüber hinaus kürzere Auswaschzeiten erlauben [144-146, 202, 219]. An geologischen Proben zeigen sich mit einer optimierten Geräteauswahl bereits neue Anwendungsmöglichkeiten und zusätzliche Erkenntnisse [98, 145]. So haben sich Ortsauflösungen bei Elementmappings mit einer Punkt-für-Punkt-Analyse im Gegensatz zum Linienscan mit überlappenden Punkten deutlich verbessert, da nun jeder einzelne Schuss durch die kurzen Auswaschzeiten und die simultane Datenaufnahme am MS ausgewertet werden kann. Zudem könnte auch die IS mit TO-WK bei der simultanen Analyse aller Elemente des PSE und geringeren Streubreiten und NWGs der Werte deutlich verbessert werden.

Für zementgebundene Baustoffe ergeben sich an realen Systemen noch Hindernisse, welche es zu überwinden gilt. So ist eine reale, gekrümmte und geometrisch unbekannte Phasengrenze herausfordernd, wenn auch hier die chemische Zusammensetzung bestimmt werden soll. Für die Auswertung wird an einer Auswertestrategie gearbeitet, die das hier vorgestellte Kriterium zur Unterscheidung von Zementstein und Gesteinskörnung nutzt.

Nach dieser Optimierung können dann speziell in der ITZ von Zementstein und Gesteinskorn weitere offene Fragestellungen untersucht werden:

- Wie wirken sich Puzzolane auf die chemische Zusammensetzung der ITZ aus? Werden die Puzzolane homogen verteilt in den Hydratationsprodukten gebunden?
- Wie verändert sich die chemische Zusammensetzung der ITZ bei einem konvektiven/diffusiven Schadstoffeintrag in den Probekörper? Kommt es hier aufgrund der höheren Porosität der ITZ zu einer Anreicherung von Schadstoffen?

Zuletzt ist zu hoffen, dass die Datenauswertung weiter beschleunigt wird. Da viele Schritte der nachträglichen Datenbearbeitung noch händisch durchgeführt werden, ist dieser Prozess sehr zeitintensiv, was die Verbreitung der LA-ICP-MS limitiert. Gerade REM-EDX und  $\mu$ -RFA sind in der nachträglichen Datenprozessierung weitaus automatisierter. Für häufig genutzte Applikationen wie die Geochronologie drängen bereits neue Softwarelösungen auf den Markt [156]. Es wäre wünschenswert, dass auch für die LA-ICP-MS auf Beton verbesserte

Auswertetools entwickelt oder hierfür selbst passende, schnelle und einfach zu bedienende Lösungen gefunden werden.

Mit einer verbesserten Datenbearbeitung können auch Mischkalibrationen aus mehreren Standards, wie von Gundlach-Graham und Kollegen gezeigt [6], einfach umgesetzt werden. Auch eine Hauptkomponentenanalyse könnte so durchgeführt werden, um auch auf kleinsten Spots eine Phasenanalyse auf Basis der chemischen Zusammensetzung zu ermöglichen.

Im Folgenden sind bereits kommerziell erhältliche Geräte- und Prozessverbesserungen sowie Kopplungen mit weiteren Geräten zur Lösung der Hauptprobleme aufgeführt, die bei der in dieser Arbeit verwendeten Gerätekombination der LA-ICP-MS sowie der durchgeführten Auswerteprozesse auftraten.

Automatisierte Datenprozessierung	→ neuste Geräte inklusive Software
Parallele Messung aller Elemente	→ ICP-TOF-MS-Geräte
Messung von Wasser	→ Kopplung mit ICP-OES/LIBS
Hauptelementmessung	→ Kopplung mit ICP-OES/LIBS/REM-EDX
Driften des Geräts	→ Automatisierte Standardmessung

Wie in [211] gezeigt, sind bei der Kopplung der LA-ICP-MS mit REM-EDX die Vorteile beider Geräte vereint, sodass die Nachteile der LA-ICP-MS als alleiniges Analysegerät deutlich weniger ins Gewicht fallen. Im Hinblick auf den hohen Preis eines modernen fs-LA-ICP-TOF-MS-Geräts ist daher die Kopplung mit einem weiteren Analysegerät möglicherweise die effizientere Art der qualitativen Verbesserung der orts aufgelösten Elementanalytik.

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Einteilung der Elemente als Haupt-, Neben- und Spurenelementoxide nach Otto; vgl. [13] .....	4
Tabelle 2: Bindungsarten des Wassers im Zementstein, Vorkommen und analytische Methodik zu dessen Bestimmung .....	8
Tabelle 3: Anhand der Analyse zertifizierter Referenzmaterialien erreichte Wiederhol- und Vergleichsgrenzen nach DIN EN 196-2 Abschnitt 5.7.5 für die XRF-Analyse an Zementen; alle angegebenen Tabellenwerte beruhen auf Schmelz-Aufschluss-Proben, d. h. glühverlustfrei.....	15
Tabelle 4: Ringversuch zur Elementkonzentration [% (Massenanteil)] und Standardabweichung bei der Mikroanalyse CRM NBS 479a nach DIN ISO 22309.....	21
Tabelle 5: Chemische Zusammensetzung der Ausgangsstoffe in M.-% (ICP-OES).....	72
Tabelle 6: Mineralogische Zusammensetzung der Ausgangsstoffe in M.-% (XRD-Rietveld) ...	73
Tabelle 7: Normsteife verwendeter Zementmischungen mit 20 M.-% Zusatzstoffanteil .....	73
Tabelle 8: Schematische Probenomenklatur der in dieser Arbeit verwendeten Proben .....	76
Tabelle 9: <i>Daily Performance</i> Parameter mit jeweiligem Kriterium .....	78
Tabelle 10: Messeinstellungen für Ablation und Präablation von Prismen und Pulverpresslingen .....	79
Tabelle 11: Aus Schussfrequenz, Vorschubgeschwindigkeit und Spotgröße sowie der <i>Dwell-Time</i> resultierende Ablationskennwerte für Ablation und Präablation von Prismen und Pulverpresslingen .....	79
Tabelle 12: Messeinstellungen für Ablation der ITZ-Proben .....	80
Tabelle 13: Aus Schussfrequenz, Vorschubgeschwindigkeit und Spotgröße sowie der <i>Dwell-Time</i> resultierende Ablationskennwerte für Ablation.....	81
Tabelle 14: Verwendete Messeinstellungen des $\mu$ -Indenters mit Beschreibung des Parameters .....	86
Tabelle 15: Mineralogische Zusammensetzung der Zementsteine nach 56 d in M.-% (XRD-Rietveld); 0 steht hierbei für nicht nachweisbar; <1 für nachweisbar, aber nicht quantifizierbar .....	90
Tabelle 16: Chemische Zusammensetzungen der wichtigsten untersuchten Probekörper in M.-% nach 56 d Hydratation .....	91
Tabelle 17: Gesamtporosität und detaillierte Verteilung der Porengrößen ausgesuchter Proben, abgeleitet aus Porengrößenfraktionen der Quecksilberdruckporosimetrie .....	92
Tabelle 18: Nettosignale und theoretisch errechnete Signale bei verschiedenen Schussfrequenzen nach Ablation auf Glasobjektträger bei 100 $\mu$ m Spotdurchmesser....	101
Tabelle 19: Eingestellter Heliumgasstrom zu Druck in der Ablationskammer bei der verwendeten Messeinrichtung bei eingeschaltetem Plasma .....	104
Tabelle 20: Relative Standardabweichungen (RSD) von $^{29}\text{Si}$ und $^{43}\text{Ca}$ im Blindwert und Messsignal auf ObjT und ZS 0,40 bei verschiedenen Spotgrößen und <i>Dwell-Times</i> .....	112

Tabelle 21: Relative Standardabweichungen (RSD) auf den Massen von $^{29}\text{Si}$ , $^{43}\text{Ca}$ , $^{52}\text{Cr}$ und dem verbreitet genutzten internen Standard $^{103}\text{Rh}$ im Messsignal bei Messung einer 1 % $\text{HNO}_3$ -Lösung (ultrapur) mit 50 ppm Rh als IS und ohne zugesetzte Mengen von Silicium, Calcium und Chrom bei verschiedenen <i>Dwell-Times</i> .....	114
Tabelle 22: Häufigste, zumeist polyatomare Interferenzen bei Isotopen des Standardsetups .....	116
Tabelle 23: Vergleich der Nachweisgrenzen eines ZS 0,40 in trockenem und nassem Plasma mit einer großen Spotgröße von 90 $\mu\text{m}$ und einer kleinen Spotgröße von 10 $\mu\text{m}$ .....	121
Tabelle 24: Vergleich der Nachweisgrenzen eines ZS 0,40 in mit einer mittleren Spotgröße von 40 $\mu\text{m}$ x 40 $\mu\text{m}$ nach verschiedenen Präparations- und Vorlagerungsbedingungen.....	123
Tabelle 25: Variationskoeffizienten verschiedener Isotope auf Zementstein, NIST-SRM-612-Glas und im <i>Gasblank</i> .....	127
Tabelle 26: Nach DIN EN 196-2 definierte Wiederholgrenzen und mittels LA-ICP-MS an ZS 0,40 bestimmte Wiederholstabw. [%] bei versch. Linienlängen; rot: geforderte Wiederholgrenze für „Normal“-Leistungsfähigkeit nicht erreicht; grün: erreicht.....	133
Tabelle 27: RSD-Werte auf kristallinen Materialien (natürlich [nat.] und rein) mit der Spotgröße 40 $\mu\text{m}$ x 40 $\mu\text{m}$ in %; .....	145
Tabelle 28: Standardabweichung des Hauptelementsignals Calcium auf Zementstein und Zementstein mit Zusatzstoffen bei einer runden Spotgröße mit 40 $\mu\text{m}$ Spotdurchmesser innerhalb einer Messlinie von 2 mm, bestehend aus 1400 Messpunkten .....	154
Tabelle 29: Optimale Messeinstellung für die Ablation auf Zementstein mit einem 213 nm ns-Laser mit maximaler Schussfrequenz von 20 Hz, gekoppelt mit einem ICP-MS mit sequenziell arbeitendem Quadrupol.....	155
Tabelle 30: Rechenbeispiel zur Erklärung des Matrixeffekts anhand der Detektion von Aluminium bei 10, 40 und 90 $\mu\text{m}$ Spotbreite in NIST-SRM 612-Glas und ZS 0,40 .....	159
Tabelle 31: Empfindlichkeitsverhältnisse von NIST-SRM 612-Glas zu ZS 0,40 ausgewählter Isotope nach Korrektur mit den Elementgehalten.....	161
Tabelle 32: Ergebnisse der Kalibration der LA-ICP-MS-Oberflächenanalyse an Zementstein mit und ohne interner Standardisierung, dargestellt als Abweichung zum Sollwert, welcher mittels ICP-OES zuvor am Bulk-Zementstein bestimmt wurde; interne Standardisierung sowohl mit Calcium als auch Strontium; Standardisierung auf ZS 0,40 und Messung auf ZS 0,25; bei Proben mit Zusatzstoff lag der w/z-Wert bei 0,40 .....	164
Tabelle 33: Kalibrationsergebnisse aus Standardisierung auf ZS 0,40 und Messung auf ZS 0,25; bei Proben mit Zusatzstoff lag der w/z-Wert bei 0,40 .....	168
Tabelle 34: Überblick über die in Kapitel 5.5 durchgeführten Untersuchungen, jeweils mit Analyt und Referenz; die Beschreibung verschiedener Proben findet sich in Abbildung 73; die Untersuchungen wurden jeweils an Mittelwerten aus 25 bzw. 12 einzelnen 3 mm langen Linien an einem Messtag durchgeführt.....	174
Tabelle 35: Wiederholpräzision der LA-ICP-MS (in Tabelle als LA-ICP-MS-Stabw. [%] ausgedrückt) an Pulverpresslingen von VDZ 100, 200 und 300 jeweils mit w/z 0,40; grüne Felder kennzeichnen Ergebnisse, die innerhalb der in DIN EN 196-2 zulässigen „Normal“-Leistungsfähigkeit liegen; rote Felder entsprechend jene Ergebnisse außerhalb .....	176

- Tabelle 36: Standardabweichung von kalibrierten und unkalibrierten Daten am Beispiel des Mittelwerts von 25 Ablationslinien auf einem CEM-I-Pulverpressling mit w/z 0,40 ..... 177
- Tabelle 37: Beispielhafte Erläuterung der Abweichung zum Sollwert am Beispiel der Kombination 2 mit CEM-I-Pulverpressling als Referenz und dem Pulverpressling aus CEM II als Analyt. Die ermittelte LA-ICP-MS-Konzentration zeigt das Ergebnis nach allen Kalibrationsschritten (extern und intern) an. Grüne Werte liegen in den zulässigen Schwankungsbreiten für „Normal“-Leistungsfähigkeit nach DIN EN 196-2, rote außerhalb ..... 179
- Tabelle 38: Richtigkeit der verschiedenen Kombinationen aus Referenz und Analyt an hydratisierten VDZ-Zementen, welche als Pulverpresslinge (PP) oder gesägte Querschnittsfläche (ges. OF) analysiert wurden; grüne Werte liegen in den zulässigen Schwankungsbreiten für „Normal“-Leistungsfähigkeit nach DIN EN 196-2, rote außerhalb ..... 182
- Tabelle 39: Kriterium zur Unterscheidung von Zementstein und Gesteinskörnung bei Mörtelmischungen mit verschiedenen Zusatzstoffen und Gesteinskörnungen ..... 197

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Zusammensetzung des Zementsteinvolumens in Abhängigkeit vom w/z-Wert [28].....	7
Abbildung 2: Themenbereiche der Arbeit und jeweilige themenbereichsspezifische, relevante Normen.....	13
Abbildung 3: Schematischer Aufbau der Messeinrichtung der LA-ICP-MS; vgl. [71] .....	25
Abbildung 4: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Sektorfelds (links) [85] und eines Quadrupols (rechts) [86] als Massfilter .....	28
Abbildung 5: Schaubild der grundsätzlichen Wechselwirkung zwischen ns-Laserstrahl und Material; vgl. [91] .....	34
Abbildung 6: Prozentuale Transmission der NIST-Gläser 610, 612, 614 und 616 (jeweils unterschiedliche Gehalte an Spurenelementen); vgl. [97] .....	36
Abbildung 7: Tiefe vs. Anzahl der Laserpulse auf NIST SRM 610, 612 und 614 bei einer Fluenz von 23 J/cm <sup>2</sup> eines Excimer-Lasers; vgl. [77].....	36
Abbildung 8: Höhenprofil eines Querschnitt eines Ablationskraters in NIST-Glas jeweils nach 40 Schüssen 614 mit einer Fluenz von 21 J/cm <sup>2</sup> eines Nd:YAG-Lasers, aufgenommen mit einem Weißlichtinterferrometer; vgl. [97].....	37
Abbildung 9: Ablationsraten (Abtragstiefen pro Laserschuss) nach 193 nm Laserablation auf unterschiedlichen Referenzmaterialien; vgl. [98] .....	38
Abbildung 10: Schematische Darstellung der beiden dominierenden Partikelbildungsmechanismen (Schmelz-Kondensations-Mechanismus in der expandierenden Gasblase und direkter Ausstoß aufgrund KH-Instabilitäten; vgl. [108] ...	39
Abbildung 11: Aerosol von NIST-SRM-610-Glas nach 100 Pulsen mit einem 266-nm-Laser, 100 µm Spotgröße bei verschiedenen Vergrößerungen nach [106].....	41
Abbildung 12: REM-Aufnahme eines Laserablationskrater in Calcit nach Ablation mit einem 213-nm-Laser (links) und einem 193-nm-Laser (rechts); vgl. [117] .....	42
Abbildung 13: REM-Aufnahme eines Laserablationskrater in NIST-SRM-610-Glas nach Ablation mit einem 193-nm-Laser (links) und einem 266-nm-Laser (rechts); vgl. [77]; in der Originalpublikation sind keine Maßstäbe angegeben, die Durchmesser der Krater liegen aber bei 120 µm (links) und 150 µm (rechts) .....	43
Abbildung 14: REM-Aufnahme eines Laserablationskrater in NIST-SRM-612-Glas nach Ablation mit einem 266-nm-Laser; vgl. [111] .....	43
Abbildung 15: REM-Aufnahme eines Laserablationskraters in Messing nach Ablation mit einem 266-nm-Laser; vgl. [108].....	43
Abbildung 16: Fraktionierungsindizes für 62 Elemente relativ zu Ca nach Fryer; vgl. [119]; die Symbole kategorisieren die Elemente gemäß der Klassifizierung der Elemente von Goldschmidt (1923); Balken stellen die Differenz der Kondensationstemperatur relativ zu jener von Ca dar.....	45
Abbildung 17: Schematische Darstellung der größenabhängigen Fraktionierung im ICP-MS für NIST-610-Glaspartikel aus [124] nach [115] .....	48

Abbildung 18: Schematische Darstellung eines Linienscans als Abfolge mehrerer kreisrunder Schüsse mit Massenabtrag (rechts) und Signalverbreiterung im ICP-MS-Signal (links unten) .....	52
Abbildung 19: Kontinuierliches ICP-Sektorfeld-MS-Signal für Cu und Zn auf NIST-SRM-C1102-Messing nach Ablation mit einem 266 nm ns-Laser (Pulslänge 5 ns) und fs-Laser (Pulslänge 370 fs) bei 50 µm Spot, 32,5 µm/s Vorschubgeschwindigkeit, 20 Hz Schussfrequenz und 6 ms <i>Dwell-Time</i> ; vgl.....	53
Abbildung 20: <sup>238</sup> Uran ICP-Sektorfeld-MS-Signal eines einzelnen 266 nm ns-Laserschusses auf NIST-SRM-610-Glas über die Zeit; vgl. [149] .....	54
Abbildung 21: Übersicht der Hauptbereiche der LA-ICP-MS-Messung mit deren Einflussparametern (kursiv) sowie Schnittmengen, die wiederum Einflussparameter haben .....	60
Abbildung 22: Übersicht verschiedener analytischer Techniken zur Strukturaufklärung mit Nachweisgrenzen auf der x-Achse und der Ortsauflösung der y-Achse sowie TEM und SEM nochmals kreisförmig unterteilt; TEM- und SEM-Unterteilungen sind in [51] nachzulesen; alle Abkürzungen sind in englischer Sprache und werden rechts nochmals auf Deutsch ausgeschrieben, sofern nicht anders in der Arbeit zu finden; Originalbild aus <a href="https://serc.carleton.edu/details/images/187236.html">https://serc.carleton.edu/details/images/187236.html</a> ; vgl. [178].....	65
Abbildung 23: Vier Teilschritte der Vorgehensweise der Dissertation mit den jeweiligen Unterpunkten .....	70
Abbildung 24: Schematische Probenherstellung und Probenpräparation verschiedener untersuchter Probenkörpertypen (Pulverpressling, gesägter Zementstein und Dünnschliff) .....	74
Abbildung 25: Beispielhafter Indenterabdruck nach Indentation mit den in Tabelle 14 aufgelisteten Einstellungen auf Pulverpressling aus Zementsteinpulver w/z 0,40 aus [195] .....	86
Abbildung 27: Überblick über die in dieser Arbeit untersuchten Proben .....	89
Abbildung 27: Elementverhältnis von Na/Si an trocken gesägten Prismenquerschnitten über die Tiefe .....	94
Abbildung 28: Ablationslinien auf Cellulosenitrat; oben: Präablationssetup (110 µm Spotdurchmesser [runder Spot], 70 µm/s); Mitte: Ablationssetup (40 µm Spotkantenlänge [quadratischer Spot], 30 µm/s); unten: Kombination beider Setups zum Standardablationssetup.....	97
Abbildung 29: Aufnahmen einer Ablationslinie auf Cellulosenitrat; oben links: REM-Aufnahme des Beginns einer Präablationslinie; oben rechts: REM-Aufnahme des Beginns einer Präablationslinie mit darauffolgender Ablation; unten: konfokalmikroskopische Aufnahme des Beginns einer Präablationslinie mit tiefengestaffelter Einfärbung .....	98
Abbildung 30: Schematische Darstellung der zeitlichen Abläufe bei der LA-ICP-MS .....	99
Abbildung 31: <sup>29</sup> Si-Signal bei 5 ms <i>Dwell-Time</i> bei verschiedenen Schussfrequenzen auf einem Glasobjektträger .....	100
Abbildung 32: <sup>29</sup> Si-Signal über die Zeit nach Ablation auf einem Glasobjektträger mit 1 Hz und ausschließlicher <sup>29</sup> Si-Detektion mit einer <i>Dwell-Time</i> von 5 ms .....	101

Abbildung 33: Gemessene Laserfluenz (links) und $^{29}\text{Si}$ -Signal eines Objektträgers pro ablatierter Fläche bei ausgewählten einstellbaren Spotgrößen von 3 bis 100 $\mu\text{m}$ Durchmesser bei 20 Hz und 4 % Laserenergie .....	103
Abbildung 34: Halbwertsbreiten und Peakintegrale des $^{29}\text{Si}$ -Signalpeaks bei verschiedenen Gasflüssen nach Ablation auf NIST-SRM-612-Glas.....	105
Abbildung 35: Schematische Darstellung der Defokussierung in positive wie negative z-Richtung.....	106
Abbildung 36: Links: Abhängigkeit des $^{29}\text{Si}$ -Nettosignals von der z-Position des Lasers bei der Ablation bei gezielter Defokussierung in 50- $\mu\text{m}$ -Schritten auf einem Glasobjektträger; rechts: Elementverhältnis von $^{43}\text{Ca}/^{29}\text{Si}$ bei gezielter Defokussierung in 50- $\mu\text{m}$ -Schritten; Fehlerbalken resultieren aus der Standardabweichung der Einzelwerte der 1000 $\mu\text{m}$ langen Messlinien, welche jeweils einen Datenpunkt darstellen.....	107
Abbildung 37: $^{29}\text{Si}$ -Signal gegen die Zeit nach Ablation auf NIST SRM 612 bei 20 Hz mit verschiedenen <i>Dwell-Times</i> .....	108
Abbildung 38: $^{29}\text{Si}$ -Signal gegen die Zeit nach Ablation auf NIST SRM 612 bei 2 Hz mit verschiedenen <i>Dwell-Times</i> .....	109
Abbildung 39: Links: $^{29}\text{Si}$ -Signal gegen die Zeit nach Ablation auf NIST SRM 612 bei 2 Hz mit Markierungen, die den Aufnahmezeitpunkt im Millisekundenbereich bei einer Massenliste mit mehreren Isotopen in einem sequenziell arbeitenden Quadrupol schematisch darstellen; rechts: $^{29}\text{Si}$ -Signal gegen die Zeit nach Ablation auf NIST SRM 612 bei 2 Hz mit hypothetisch resultierendem Signalverlauf bei langer <i>Dwell-Time</i> und mehreren Isotopen in der Massenliste.....	110
Abbildung 40: Theoretische Signalintensität verschiedener Signalpakete gegen die Zeit bei einer Schussfrequenz von 20 Hz und einer theoretischen <i>Wash-Out-Zeit</i> von ca. 50 ms (realistisch liegt diese bei 200 bis 500 ms für diese Gerätekombination); die sequenzielle Messung der 18 Isotope mit einer <i>Dwell-Time</i> von ca. 5 ms des Standardsetups sind als vertikale Bereiche eingezeichnet .....	111
Abbildung 41: RSD-Werte des $^{29}\text{Si}$ -Signals im Blindwert bei unterschiedlichen <i>Dwell-Times</i> ; der angegebene Fehler beschreibt eine Wiederholstandardabweichung aus drei Messreihen .....	113
Abbildung 42: Transientes Signal über die Zeit von $^{103}\text{Rh}$ bei Flüssigmessung einer 1 % $\text{HNO}_3$ -Lösung mit 50 ppm Rh als IS bei verschiedenen <i>Dwell-Times</i> .....	114
Abbildung 43: Einflüsse auf die Signalschwankung der LA-ICP-MS auf homogenen Materialien .....	115
Abbildung 44: Interferenzmuster für Calcium bei Messung eines ZS 0,40; blaue, breitere Balken stellen die gemessenen Signale im Zementstein dar; grüne, schmälere Balken stellen die theoretische natürliche Häufigkeit der Ca-Isotope dar, wenn das gemessene $^{43}\text{Ca}$ -Signal interferenzfrei wäre.....	118
Abbildung 45: Interferenzmuster für Silicium bei Messung eines ZS 0,40; Beschreibung der Farben und Breiten siehe Abbildung 44 .....	118
Abbildung 46: LA-ICP-MS-Signale für $^{43}\text{Ca}$ , $^{29}\text{Si}$ und $^{66}\text{Zn}$ auf ZS 0,40 auf einer Linie von 2 mm Länge bei einer Spotgröße von 40 $\mu\text{m}$ x 40 $\mu\text{m}$ sowie einer <i>Dwell-Time</i> von 10 ms .....	124

Abbildung 47: ICP-MS-Signal von Ca und Zn eines Ausschnitts einer Messlinie auf ZS 0,40 als Punktdiagramm (Ausschnitt von 300 bis ca. 700 $\mu\text{m}$ vom Diagramm zuvor in Abbildung 46) .....	125
Abbildung 48: Histogramme der Messwerte einer 2 mm langen Linie mit 1200 Datenpunkten auf verschiedenen Proben und von verschiedenen Isotopen.....	126
Abbildung 49: BSE-Aufnahme und EM-Mappings von CaO, SiO <sub>2</sub> und Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; aufgenommen an einem 28 d alten Dünnschliff des ZS 0,40 mit drei Messfeldern von jeweils 65 $\mu\text{m}$ x 65 $\mu\text{m}$ .....	128
Abbildung 50: Messsignal-Standardabweichung von <sup>29</sup> Si, <sup>47</sup> Ti und <sup>88</sup> Sr bei Spotgrößen von 10, 40 und 90 $\mu\text{m}$ auf ZS, NIST SRM 612 und dem Objekt .....	129
Abbildung 51: RSD-Wert von <sup>29</sup> Si über die <i>Dwell-Time</i> für verschiedene Spotgrößen.....	130
Abbildung 52: Einflüsse auf den Signalverlauf der LA-ICP-MS auf Zementstein .....	134
Abbildung 53: Zusammenhang zwischen Vickershärte (Einstellungen siehe Kapitel 4.5.6) und ablatierter Masse beim Materialabtrag mit LA (Linienablation; Länge: 2000 $\mu\text{m}$ ; Frequenz: 20 Hz; Spotgröße: 100 $\mu\text{m}$ rund; Fluenz: 2 J/cm <sup>2</sup> ). Materialzusammensetzung als Kurzschreibweise schräg neben jeweiligem Messpunkt nach der vorgestellten Probenomenklatur (siehe Kapitel 4.3.4) .....	135
Abbildung 54: Übersicht der Ablationskrater nach unterschiedlichen Schussexperimenten auf ZS .....	136
Abbildung 55: REM-Aufnahmen nach Punktablation auf ZS mit 200 Schüssen; 22,0 J/cm <sup>2</sup> , 3000-fache (links), 10000-fache (rechts) [207].....	137
Abbildung 56: REM-Aufnahmen nach Punktablation auf ZS-Pulverpresslingen mit 200 Schüssen, 0,4 J/cm <sup>2</sup> (oben links) [207], 200 Schüssen sowie 2,0 J/cm <sup>2</sup> (oben rechts); 50 Schüssen und 8,3 J/cm <sup>2</sup> (Mitte links); 20 Schüssen und 22,0 J/cm <sup>2</sup> (Mitte rechts); 200 Schüssen und 8,3 J/cm <sup>2</sup> (unten links); 200 Schüssen und 22,0 J/cm <sup>2</sup> (unten rechts) jeweils bei 800-facher Vergrößerung .....	138
Abbildung 57: REM-Aufnahmen nach Punktablation auf ZS-Pulverpresslingen mit 2,0 J/cm <sup>2</sup> bei 200 Schüssen (oben links), 100 Schüssen (oben Mitte), 50 Schüssen (oben rechts), 20 Schüssen (Mitte links), 10 Schüssen (Mitte), 5 Schüssen (Mitte rechts), 3 Schüssen (unten links), 2 Schüssen (unten Mitte) und 1 Schuss (unten rechts) jeweils bei 800-facher Vergrößerung.....	139
Abbildung 58: REM-Aufnahmen nach Punktablation auf pZ mit 200 Schüssen, 0,4 (links) und 22,0 J/cm <sup>2</sup> (rechts) bei 500-facher Vergrößerung [207] .....	140
Abbildung 59: REM-Aufnahmen nach Punktablation auf ZS mit 200 Schüssen, 2,0 J/cm <sup>2</sup> , 800-fache Vergrößerung nach Temperierung bei 550 °C für 24 h (links) und ohne Temperierung (rechts) [207] .....	141
Abbildung 60: REM-Aufnahmen nach Mapping auf poliertem Klinkerkorn mit einem 6 $\mu\text{m}$ x 6 $\mu\text{m}$ Spot, 10 $\mu\text{m}/\text{s}$ Vorschub, 20 Hz Schussfrequenz und keinem Abstand zwischen den Linien; jeder Ort in der Linienmitte wurde rechnerisch 12-mal beschossen .....	142
Abbildung 61: REM-Aufnahmen des Partikelaerosols nach Punktablation auf pZS und ZS mit 40000-facher Vergrößerung mit 2,0 J/cm <sup>2</sup> auf ZS (links) und 22,0 J/cm <sup>2</sup> auf pZS (rechts) [207].....	143

Abbildung 62: Links: Querschnitt verschiedener, in Epoxidharz eingebetteter silicatischer Gesteinskörner; rechts: Gegenüberstellung von abgetragener Masse und gemessenem $^{29}\text{Si}$ -Signal in cps verschiedener silicatischer Gesteinskörner bei LA (Linienablation; Länge: 2000 $\mu\text{m}$ ; Frequenz: 20 Hz; Spotgröße: 100 $\mu\text{m}$ rund; Fluenz: 2 $\text{J}/\text{cm}^2$ ) .....	144
Abbildung 63: 40 $\mu\text{m}$ x 40 $\mu\text{m}$ Ablationslinie auf einer hochreinen Dolomitprobe. Flächiges Absprengen von Partikeln außerhalb des beschossenen Bereichs erkennbar .....	145
Abbildung 64: Soll/Ist-Vergleich reiner Phasenpresslinge im Ca-Signal kalibriert auf einen Pulverpressling aus ZS 0,40.....	148
Abbildung 65: Ca-Signal einer Mischreihe aus Ettringit und CASH (oben) und Ettringit und Dolomitpulver (unten) kalibriert auf einen reinen Ettringitpressling (Anteil 100); bei der Abbildung unten kann kein Ca-Wert für 0 M.-% Ettringit bestimmt werden, da die Ablation zu unregelmäßigen Bruchstücken auf dem reinen, brüchigen Dolomitpulverpressling führte .....	149
Abbildung 66: BSE-Aufnahme eines nicht abgedeckten Dünnschliffs eines Bulk-Zementsteins w/z-Wert 0,40 nach 28 d; Abmessungen verschiedener nicht vollständig hydratisierter Zementkörner aus [215] .....	150
Abbildung 67: Gesägter Zementstein ohne Ablation (links), nach Präablation (oben rechts) und nach Präablation und Ablation (unten rechts) jeweils mit dem Standardsetup der Ablation für ITZ-Proben.....	151
Abbildung 68: Über Dichte, Ablationsvolumen und chemische Zusammensetzung korrigierte Signalintensität für Probekörper mit abweichender Zusammensetzung aus Zementstein (gestreift) und gemahlenem Zementsteinpulver (ohne Muster) nach Ablation bei 2,0 $\text{J}/\text{cm}^2$ .....	152
Abbildung 69: In dieser Arbeit getestete mögliche externe Kalibrationen (rote Kästchen) und deren Einteilung in einen Gesamtkontext.....	158
Abbildung 70: Linearer Zusammenhang von ICP-MS-Signal und ablatierter Fläche am Beispiel des Aluminiums aus NIST SRM 612 Glas und ZS 0,40.....	160
Abbildung 71: Kalibrierte Messwerte für Calcium (links) und Zink (rechts) von 36 ausgewerteten Messlinien auf ZS 0,30, Referenz 0,40 .....	169
Abbildung 72: Streubreiten um den Mittelwert für alle gemessenen Isotope nach IS mit TO-WK auf ZS 0,30.....	169
Abbildung 73: Überblick über die Zementsteinproben mit extern überwachter chemischer Zusammensetzung zur Bestimmung von Präzision und Richtigkeit der LA-ICP-MS.....	173
Abbildung 74: Abweichungen zum Sollwert am Beispiel der Kombination 2 aus Tabelle 38 mit CEM-I-Pulverpressling als Referenz und dem Pulverpressling aus CEM II als Analyt. Die Abweichungen in % sind als Balken abgebildet; die in DIN EN 196-2 definierte Vergleichsgrenze für „Normal“-Leistungsfähigkeit ist als Bereich zwischen den beiden roten Linien dargestellt .....	179
Abbildung 75: Nettodaten für die Isotope $^{29}\text{Si}$ , $^{43}\text{Ca}$ , $^{88}\text{Sr}$ und $^{66}\text{Zn}$ einer Messlinie auf ZS 0,40 .....	185
Abbildung 76: Elementgehalte nach externer Kalibration für die Elementoxide des Si, Ca, Sr und Zn einer Messlinie auf ZS 0,40.....	186

- Abbildung 77: Elementgehalte nach externer Kalibration und IS mit TO-WK für die Elementoxide des Si, Ca, Sr und Zn einer Messlinie auf ZS 0,40 ..... 187
- Abbildung 78: Einheitsloser Korrekturfaktor für die IS mit Ca (Ca-int.) und TO-WK an jedem Messpunkt einer Messlinie auf ZS 0,40 ..... 188
- Abbildung 79: Theoretischer schematischer Signalverlauf in einem Zementstein eines OPC über verschiedene Phasen; chemische Zusammensetzungen gerundet, vgl. [1, 12, 21, 24, 218]..... 188
- Abbildung 80: Sechs einzelne Messfelder der Elektronenstrahl-Mikrosonde mit ca. 65 µm x 65 µm. Die unteren Messfelder grenzen an einen kalksteinhaltigen eckigen Gesteinsquader; die drei oberen Messfelder liegen im Bulk-Zementstein [215] ..... 189
- Abbildung 81: Konzentrationsverteilung von Kaliumoxid in Zementstein in sechs 65 x 65 µm großen aneinanderliegenden Messfeldern nach Bestimmung mittels Elektronenmikrosonde; Farbskala der Massekonzentration reicht von Blau (0 M.-%) bis zu Rot (3 M.-%) nach [215]; das rote Rechteck zeigt die nachträglich zur EM-Messung ablatierte Fläche ..... 190
- Abbildung 82: Verlauf gemittelter Elementoxidkonzentrationen von CaO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus der EM-Messung auf einem Dünnschliff von ZS 0,40 ..... 191
- Abbildung 83: Verlauf der gemittelten EM-Daten und der errechneten LA-ICP-MS-Elementgehalte im markierten Zementsteinbereich für die Elementoxide des Ca, Si, Al, Fe, K und S ..... 193
- Abbildung 84: µ-RFA Bilder verschiedener Elemente in Zementstein mit w/z-Wert 0,40 an Dünnschliffproben, welche im Alter von 7d geschnitten und nach ca. 21 Tagen als Dünnschliffe präpariert wurden; mittig im Zementstein wurde ein Kalksteinquader platziert ..... 195
- Abbildung 85: Elementsignale von S, Mg, und Ca in ZS 0,40 mit 20 M.-% Quarzmehl und 20 M.-% dolomitischer Gesteinskörnung (0,5–1 mm); Als „Spuren“ sind hier die Neben- und Spurenisotope <sup>31</sup>P, <sup>34</sup>S, <sup>47</sup>Ti, <sup>51</sup>V, <sup>52</sup>Cr, <sup>55</sup>Mn, <sup>57</sup>Fe, <sup>66</sup>Zn, <sup>137</sup>Ba bezeichnet..... 197
- Abbildung 86: Links: <sup>29</sup>Si-Rohdaten und korrigiertes <sup>29</sup>Si-Signal nach Anwendung des vorgestellten Kriteriums zur Berechnung der Elementkonzentration im Zementstein; rechts: mittels TO-WK als IS kalibrierte Siliciumoxidkonzentration jeweils in den Übergangsbereichen von ZS und GK in 20 QM 0,40 mit 20 M.-% dolomitischer GK..... 199
- Abbildung 87: Beispielhafter schematischer Zoom eines 40 µm x 40 µm großen Ablationsspots, welcher sich sowohl im Zementstein (weiß), Gesteinskorn (schwarz) und der dem Gesteinskorn umliegenden ITZ (blau) befindet ..... 199

## Literatur

1. Taylor, H.F., *Cement chemistry*. Vol. 2. 1997: Thomas Telford London.
2. Goldstein, J.I., et al., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 2018, New York, NY: Springer New York.
3. Plusquellec, G., et al., *Determining the free alkali metal content in concrete—Case study of an ASR-affected dam*. *Cement and Concrete Research*, 2018. **105**: p. 111-125.
4. Koch, J. und D. Gunther, *Review of the state-of-the-art of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*. *Appl Spectrosc*, 2011. **65**(5): p. 155-62.
5. Russo, R.E., et al., *Laser ablation in analytical chemistry—a review*. *Talanta*, 2002. **57**(3): p. 425-451.
6. Gundlach-Graham, A., et al., *High-resolution, Quantitative Element Imaging of an Upper Crust, Low-angle Cataclasite (Zuccale Fault, Northern Apennines) by Laser Ablation ICP Time-of-Flight Mass Spectrometry*. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2018. **42**(4): p. 559-574.
7. Becker, J.S., et al., *Bioimaging of metals by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS)*. *Mass spectrometry reviews*, 2010. **29**(1): p. 156-175.
8. Diwakar, P.K., et al., *Ultrafast laser ablation ICP-MS: role of spot size, laser fluence, and repetition rate in signal intensity and elemental fractionation*. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2014. **29**(2): p. 339-346.
9. Kuhn, H.-R. und D. Günther, *Elemental fractionation studies in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry on laser-induced brass aerosols*. *Analytical Chemistry*, 2003. **75**(4): p. 747-753.
10. Russo, R., et al., *Influence of wavelength on fractionation in laser ablation ICP-MS*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2000. **15**(9): p. 1115-1120.
11. Silva, N., T. Luping, und S. Rauch, *Application of LA-ICP-MS for meso-scale chloride profiling in concrete*. *Materials and structures*, 2013. **46**(8): p. 1369-1381.
12. Locher, F.W., *Zement Grundlagen der Herstellung und Verwendung*. 2000, Ratingen: Verlag Bau + Technik. 522.
13. Otto, M., *Analytische Chemie*. 2011: John Wiley & Sons.
14. Hewlett, P. und M. Liska, *Lea's chemistry of cement and concrete*. 2019: Butterworth-Heinemann.
15. Stephan, D., *Chrom, Nickel und Zink in Klinker und Zement: Einbau, Eigenschaftsänderung und Auslaugung*. 1999, Universität-Gesamthochschule Siegen: <https://dspace.ub.uni-siegen.de>. p. 209.
16. Tao, Y., et al., *Comprehending the occupying preference of manganese substitution in crystalline cement clinker phases: A theoretical study*. *Cement and Concrete Research*, 2018. **109**: p. 19-29.
17. Stephan, D., et al., *Influence of Cr, Ni, and Zn on the properties of pure clinker phases: Part I. C3S*. *Cement and Concrete Research*, 1999. **29**(4): p. 545-552.
18. Katyal, N., S. Ahluwalia, und R. Parkash, *Effect of barium on the formation of tricalcium silicate*. *Cement and concrete research*, 1999. **29**(11): p. 1857-1862.
19. Pratt, P. und H. Jennings, *The microchemistry and microstructure of Portland cement*. *Annual Review of Materials Science*, 1981. **11**(1): p. 123-149.
20. Kjellsen, K.O. und R.J. Detwiler, *Reaction kinetics of Portland cement mortars hydrated at different temperatures*. *Cement and Concrete Research*, 1992. **22**(1): p. 112-120.
21. Irbe, L., *Rolle des Aluminiums in CASH beim chemischen Angriff auf Beton*. 2019, Technische Universität München.
22. Juling, H., *Baustoffmikroskopie-Möglichkeiten der mikroskopischen Analytik an modernen und historischen Baustoffen*. *SONDERBANDE DER PRAKTISCHEN METALLOGRAPHIE*, 2007. **39**: p. 55.

23. Taylor, H. und D. Newbury, *An electron microprobe study of a mature cement paste*. Cement and Concrete Research, 1984. **14**(4): p. 565-573.
24. Richardson, I. und G. Groves, *Microstructure and microanalysis of hardened ordinary Portland cement pastes*. Journal of Materials Science, 1993. **28**(1): p. 265-277.
25. Gerdes, A., W. Schwarz, und F.H. Wittmann, *pH-Wert der Porenlösung in Beton/pH-Value of the Pore Solution in Concrete*. Restoration of Buildings and Monuments, 1998. **4**(2): p. 159–172.
26. Vollpracht, A., et al., *The pore solution of blended cements: a review*. Materials and Structures, 2016. **49**(8): p. 3341-3367.
27. Zech, B. und M.J. Setzer, *The dynamic modulus of hardened cement paste. Part 2: Ice formation, drying and pore size distribution*. Materials and Structures, 1989. **22**(2): p. 125-132.
28. Zementwerke eV, V.D., „Zementtaschenbuch“, 50. Ausg., Verlag Bau und Technik, Düsseldorf, 2002.
29. Dressler, A., *Einfluss von Tausalz und puzzolanischen, aluminiumhaltigen Zusatzstoffen auf die Mechanismen einer schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion in Beton*. 2013, Technische Universität München.
30. Kessler, S., et al., *Effect of freeze–thaw damage on chloride ingress into concrete*. Materials and Structures, 2017. **50**(2): p. 121.
31. Badmann, R., N. Stockhausen, und M.J. Setzer, *The statistical thickness and the chemical potential of adsorbed water films*. Journal of Colloid and Interface science, 1981. **82**(2): p. 534–542.
32. Powers, T.C. und T.L. Brownyard. *Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste*. in *Journal Proceedings*. 1946.
33. Duan, P., et al., *Effects of metakaolin, silica fume and slag on pore structure, interfacial transition zone and compressive strength of concrete*. Construction and Building Materials, 2013. **44**: p. 1-6.
34. Xuan, D.X., Z.H. Shui, und S.P. Wu, *Influence of silica fume on the interfacial bond between aggregate and matrix in near-surface layer of concrete*. Construction and Building Materials, 2009. **23**(7): p. 2631–2635.
35. Irbe, L., R. Beddoe, und D. Heinz, *The role of aluminium in CASH during sulfate attack on concrete*. Cement and Concrete Research, 2019. **116**: p. 71-80.
36. Lothenbach, B., et al., *Influence of limestone on the hydration of Portland cements*. Cement and Concrete Research, 2008. **38**(6): p. 848-860.
37. Ollivier, J., J. Maso, und B. Bourdette, *Interfacial transition zone in concrete*. Advanced Cement Based Materials, 1995. **2**(1): p. 30-38.
38. Scrivener, K.L., A.K. Crumbie, und P. Laugesen, *The interfacial transition zone (ITZ) between cement paste and aggregate in concrete*. Interface science, 2004. **12**(4): p. 411-421.
39. Scrivener, K.L., A.K. Crumbie, und P. Laugesen, *The interfacial transition zone (ITZ) between cement paste and aggregate in concrete*. Interface science, 2004. **12**(4): p. 411–421.
40. Delagrave, A., et al., *Influence of the interfacial zone on the chloride diffusivity of mortars*. Advanced Cement Based Materials, 1997. **5**(3-4): p. 86–92.
41. Meyer, L. und W. Brameshuber, *Zum Einfluss der Kontaktzone bei der Modellierung des Elastizitätsmoduls von Beton*. 2007, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule.
42. Rooij, M.R.d., *Syneresis in Cement Paste Systems*, in *None (EN)*. 2000, Delft University of Technology.
43. Elsharief, A., M.D. Cohen, und J. Olek, *Influence of aggregate size, water cement ratio and age on the microstructure of the interfacial transition zone*. Cement and Concrete Research, 2003. **33**(11): p. 1837–1849.
44. Ma, H. und Z. Li, *Multi-aggregate approach for modeling interfacial transition zone in concrete*. ACI Materials Journal, 2014. **111**(2): p. 189.
45. Rangaraju, P.R., J. Olek, und S. Diamond, *An investigation into the influence of inter-aggregate spacing and the extent of the ITZ on properties of Portland cement concretes*. Cement and Concrete Research, 2010. **40**(11): p. 1601–1608.

46. Mohammed, M.K., A.R. Dawson, und N.H. Thom, *Macro/micro-pore structure characteristics and the chloride penetration of self-compacting concrete incorporating different types of filler and mineral admixture*. Construction and Building Materials, 2014. **72**: p. 83–93.
47. Skoog, D.A. und J.J. Leary, *Instrumentelle Analytik: Grundlagen-Geräte-Anwendungen*. 2013: Springer-Verlag.
48. Thomas, J. und T. Gemming, *Analytische Transmissionselektronenmikroskopie*. Analytische Transmissionselektronenmikroskopie: Eine Einführung für den Praktiker, ISBN 978-3-7091-1439-1. Springer-Verlag Wien, 2013, 2013.
49. Biermann, H. und L. Krüger, *Moderne Methoden der Werkstoffprüfung*. 2014: John Wiley & Sons.
50. Mulisch, M. und U. Welsch, *Romeis-Mikroskopische Technik*. 2015: Springer-Verlag.
51. Egerton, R.F., *Physical Principles of Electron Microscopy*. 2005, Boston, MA: Springer US.
52. Jakobsen, U.H., K. De Weerd, und M.R. Geiker, *Elemental zonation in marine concrete*. Cement and Concrete Research, 2016. **85**: p. 12-27.
53. Kropf, A., *Alkalien in Chondren-offenes oder geschlossenes System?* 2009, Georg-August-Universität Göttingen.
54. Bürgisser, P., *Der Einfluss von puzzolanischen Zusatzstoffen vulkanischen Ursprungs auf die Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) im Beton*. 2011, Freie Universität Berlin.
55. Juling, H., *Systematische mikroskopische Untersuchung der Abbindeprozesse in flugstaubhaltigen Betonen*. Tagungsband 20. Int. Baustofftagung ibausil, 12.-14.09.2018, Weimar, Deutschland, F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar (Hrsg.), 2018. **1**: p. 699-706.
56. Riveros, J.A., G.E. Castellano, und J.C. Trincavelli, *Comparison of  $\varphi$  ( $\rho z$ ) curve models in EPMA*, in *Electron Microbeam Analysis*. 1992, Springer. p. 99-105.
57. Pouchou, J., *A new model for quantitative analyses. I. Application to the analysis of homogeneous samples*. Rech. Aerosp., 1984. **3**: p. 13-38.
58. Butt, C. und R. Vigers, *Rapid increase of sodium count rates during the electron microprobe analysis of sepiolite. The role of zeolitic water*. X-Ray Spectrometry, 1977. **6**(3): p. 144-148.
59. Graham, J., C. Butt, und R. Vigers, *Sub-surface charging, a source of error in microprobe analysis*. X-Ray Spectrometry, 1984. **13**(3): p. 126-133.
60. Flude, S., et al., *Application of benchtop micro-XRF to geological materials*. Mineralogical Magazine, 2017. **81**(4): p. 923-948.
61. Bae, S., et al., *Characterization of morphology and hydration products of high-volume fly ash paste by monochromatic scanning x-ray micro-diffraction ( $\mu$ -SXRD)*. Cement and concrete research, 2014. **59**: p. 155-164.
62. *NIST SRM 1889a Merck Product Catalog*. 01.01.2021; Available from: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/nist1889a>.
63. *Referenzmaterialien*. 01.01.2021; Available from: <https://www.vdz-online.de/leistungen/labordienstleistungen/referenzmaterialien>.
64. Gray, A.L., *Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry*. Analyst, 1985. **110**(5): p. 551-556.
65. Hill, S.J., *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*. 2006, Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd.
66. Stafe, M., A. Marcu, und N.N. Puscas, *Pulsed Laser Ablation of Solids*. 2014, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
67. Hattendorf, B., C. Latkoczy, und D. Günther, *Peer reviewed: laser ablation-ICPMS*. Analytical Chemistry, 2003. **75**(15): p. 341 A-347 A.
68. Kosler, J., *Laser ablation sampling strategies for concentration and isotope ratio analyses by ICP-MS*, in *Laser ablation ICP-MS in the Earth sciences: current practices and outstanding issues*. 2008, Centre for Geobiology and Department of Earth Science Bergen. p. 79-92.
69. Günther, D. und C.A. Heinrich, *Enhanced sensitivity in laser ablation-ICP mass spectrometry using helium-argon mixtures as aerosol carrier*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1999. **14**(9): p. 1363-1368.

70. Callies, G., et al., *Modeling of the expansion of laser-evaporated matter in argon, helium and nitrogen and the condensation of clusters*. Applied surface science, 1998. **127**: p. 134-141.
71. Günther, D. und B. Hattendorf, *Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2005. **24**(3): p. 255-265.
72. Kneubühl, F.K. und M.W. Sigrist, *Laser*. 1989, Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag.
73. Eichler, H.J. und J. Eichler, *Laser: High-Tech mit Licht*. 2013: Springer-Verlag.
74. Sneddon, J. und Y.-I. Lee, *Lasers in Analytical Atomic Spectrometry—An Overview*. Spectroscopy letters, 1997. **30**(7): p. 1417-1427.
75. Nelms, S.M., *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook*. 2005: Blackwell Publishing Ltd.
76. Salin, F. und J. Squier, *Gain guiding in solid-state lasers*. Optics letters, 1992. **17**(19): p. 1352-1354.
77. Horn, I., M. Guillong, und D. Günther, *Wavelength dependant ablation rates for metals and silicate glasses using homogenized laser beam profiles—implications for LA-ICP-MS*. Applied Surface Science, 2001. **182**(1): p. 91-102.
78. Mao, X., O. Borisov, und R. Russo, *Enhancements in laser ablation inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry based on laser properties and ambient environment*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 1998. **53**(5): p. 731-739.
79. Hill, S.J., *Inductively coupled plasma spectrometry and its applications*. Vol. 8. 2008: John Wiley & Sons.
80. Holleman, A.F., *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 2019: Walter de Gruyter GmbH & Co KG.
81. Neufeld, L., *ICP-MS Interface Cones: Maintaining the Critical Interface between the Mass Spectrometer and the Plasma Discharge to Optimize Performance and Maximize Instrument Productivity*. SPECTROSCOPY, 2019. **34**(7): p. 12-17.
82. Neufeld, L., *ICP-MS interface cones: Maintaining the critical interface between the mass spectrometer and the plasma discharge to optimize performance and instrument productivity*. Spectroscopy, 2019. **34**(7): p. 13-17.
83. Tanner, S.D. und V.I. Baranov, *A dynamic reaction cell for inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-DRC-MS). II. Reduction of interferences produced within the cell*. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 1999. **10**(11): p. 1083-1094.
84. Neubauer, K. und U. Völlkopf, *The benefits of a dynamic reaction cell to remove carbon-and chloride-based spectral interferences by ICP-MS*. ATOMIC SPECTROSCOPY-NORWALK CONNECTICUT-, 1999. **20**: p. 64-68.
85. aprentas, *Massenspektroskopie*, in *Laborpraxis Band 4: Analytische Methoden*, M. Ausbildungszentrum Muttenz, Switzerland, Editor. 2017, Springer. p. 243-259.
86. Rowold, K., *Entwicklung, Simulation, Aufbau und Test von Ionenmobilitätsspektrometer-Massenspektrometer-Kopplungen*. 2007, Christian-Albrechts Universität Kiel.
87. Becker, J.S., *State-of-the-art and progress in precise and accurate isotope ratio measurements by ICP-MS and LA-ICP-MS Plenary Lecture*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2002. **17**(9): p. 1172-1185.
88. Duval, M., et al., *High resolution LA-ICP-MS mapping of U and Th isotopes in an early Pleistocene equid tooth from Fuente Nueva-3 (Orce, Andalusia, Spain)*. Quaternary Geochronology, 2011. **6**(5): p. 458-467.
89. May, T.W. und R.H. Wiedmeyer, *A table of polyatomic interferences in ICP-MS*. ATOMIC SPECTROSCOPY-NORWALK CONNECTICUT-, 1998. **19**: p. 150-155.
90. Evans, E.H., et al., *Atomic spectrometry update: review of advances in atomic spectrometry and related techniques*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2018. **33**(5): p. 684-705.
91. Bliedtner, J., H. Müller, und A. Barz, *Lasermaterialbearbeitung: Grundlagen-Verfahren-Anwendungen-Beispiele*. 2013: Carl Hanser Verlag GmbH Co KG.
92. Gamaly, E.G., et al., *Electrostatic mechanism of ablation by femtosecond lasers*. Applied surface science, 2002. **197**: p. 699-704.
93. Gamaly, E.G., et al., *Laser-matter interaction in the bulk of a transparent solid: Confined microexplosion and void formation*. Physical Review B, 2006. **73**(21).

94. Cristoforetti, G., et al., *Effect of laser parameters on plasma shielding in single and double pulse configurations during the ablation of an aluminium target*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009. **42**(22): p. 207-225.
95. Mościcki, T., J. Hoffman, und Z. Szymański, *Modelling of plasma formation during nanosecond laser ablation*. Archives of Mechanics, 2011. **63**(2): p. 99-116.
96. Jochum, K.P., et al., *Determination of reference values for NIST SRM 610–617 glasses following ISO guidelines*. Geostandards and Geoanalytical Research, 2011. **35**(4): p. 397-429.
97. Gonzalez, J., et al., *Comparison of 193, 213 and 266 nm laser ablation ICP-MS*. J. Anal. At. Spectrom., 2002. **17**(9): p. 1108-1113.
98. Liu, Y., et al., *Applications of LA-ICP-MS in the elemental analyses of geological samples*. Chinese Science Bulletin, 2013. **58**(32): p. 3863-3878.
99. Saetveit, N.J., et al., *Influence of particle size on fractionation with nanosecond and femtosecond laser ablation in brass by online differential mobility analysis and inductively coupled plasma mass spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2008. **23**(1): p. 54-61.
100. Glaus, R., et al., *Phenomenological studies on structure and elemental composition of nanosecond and femtosecond laser-generated aerosols with implications on laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2010. **65**(9-10): p. 812-822.
101. Liu, C., et al., *Nanosecond and femtosecond laser ablation of brass: particulate and ICPMS measurements*. Analytical Chemistry, 2004. **76**(2): p. 379-383.
102. d'Abzac, F.X., et al., *Iron Distribution in Size-Resolved Aerosols Generated by UV-Femtosecond Laser Ablation: Influence of Cell Geometry and Implications for In Situ Isotopic Determination by LA-MC-ICP-MS*. Geostandards and Geoanalytical Research, 2014. **38**(3): p. 293-309.
103. Shaheen, M.E., J.E. Gagnon, und B.J. Fryer, *Femtosecond laser ablation behavior of gold, crystalline silicon, and fused silica: a comparative study*. Laser Physics, 2014. **24**(10): p. 102-106.
104. Schmidt, V., et al., *Magnetic anisotropy of carbonate minerals at room temperature and 77 K*. American Mineralogist, 2007. **92**(10): p. 1673-1684.
105. Durrant, S.F. und N.I. Ward, *Recent biological and environmental applications of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS)*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2005. **20**(9): p. 821.
106. Kuhn, H.-R. und D. Günther, *The agglomeration state of nanosecond laser-generated aerosol particles entering the ICP*. Analytical and bioanalytical chemistry, 2005. **383**(3): p. 434-441.
107. Bogaerts, A., et al., *Laser ablation for analytical sampling: what can we learn from modeling?* Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2003. **58**(11): p. 1867-1893.
108. Hergenröder, R., *Hydrodynamic sputtering as a possible source for fractionation in LA-ICP-MS*. J. Anal. At. Spectrom., 2006. **21**(5): p. 517-524.
109. Yoo, J.H., et al., *Existence of phase explosion during laser ablation and its effects on inductively coupled plasma-mass spectroscopy*. Analytical chemistry, 2001. **73**(10): p. 2288-2293.
110. Yoo, J.H., et al., *Evidence for phase-explosion and generation of large particles during high power nanosecond laser ablation of silicon*. Applied Physics Letters, 2000. **76**(6): p. 783-785.
111. Košler, J., et al., *Chemical and phase composition of particles produced by laser ablation of silicate glass and zircon—implications for elemental fractionation during ICP-MS analysis*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2005. **20**(5): p. 402-409.
112. Geohegan, D.B., et al., *Time-resolved imaging of gas phase nanoparticle synthesis by laser ablation*. Applied Physics Letters, 1998. **72**(23): p. 2987-2989.
113. Holá, M., et al., *The influence of material properties on highly time resolved particle formation for nanosecond laser ablation*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2018. **148**: p. 193-204.
114. Kuhn, H.-R., et al., *Evaluation of different techniques for particle size distribution measurements on laser-generated aerosols*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2005. **20**(9): p. 894.

115. Kuhn, H.-R., M. Guillong, und D. Günther, *Size-related vaporisation and ionisation of laser-induced glass particles in the inductively coupled plasma*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2004. **378**(4): p. 1069-1074.
116. Eggins, S.M., L. Kinsley, und J. Shelley, *Deposition and element fractionation processes during atmospheric pressure laser sampling for analysis by ICP-MS*. Applied Surface Science, 1998. **127**: p. 278-286.
117. Hathorne, E.C., et al., *Physical and chemical characteristics of particles produced by laser ablation of biogenic calcium carbonate*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2008. **23**(2): p. 240-243.
118. Chen, Z., *Inter-element fractionation and correction in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1999. **14**(12): p. 1823-1828.
119. Fryer, B.J., S.E. Jackson, und H.P. Longerich, *The design, operation and role of the laser-ablation microprobe coupled with an inductively coupled plasma; mass spectrometer (LAM-ICP-MS) in the earth sciences*. The Canadian Mineralogist, 1995. **33**(2): p. 303-312.
120. Motelica-Heino, M., O. Donard, und J. Mermet, *Laser ablation of synthetic geological powders using ICP-AES detection: effects of the matrix, chemical form of the analyte and laser wavelength*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1999. **14**(4): p. 675-682.
121. Baker, S., et al., *Analysis of soil and sediment samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1999. **14**(1): p. 19-26.
122. Borisov, O.V., C.J. Bannochie, und R.E. Russo, *Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry of pressed pellet surrogates for Pu materials disposition*. Applied Spectroscopy, 2001. **55**(10): p. 1304-1311.
123. Mank, A.J. und P.R. Mason, *A critical assessment of laser ablation ICP-MS as an analytical tool for depth analysis in silica-based glass samples*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1999. **14**(8): p. 1143-1153.
124. O'Connor, C., *Development of Novel Calibration Strategies for Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. 2007, Loughborough University.
125. Guillong, M., H.-R. Kuhn, und D. Günther, *Application of a particle separation device to reduce inductively coupled plasma-enhanced elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2003. **58**(2): p. 211-220.
126. Kuhn, H.-R., *Laser ablation ICP-MS: fundamental investigations on aerosols generated by laser ablation at ambient pressure*. 2005, ETH Zürich.
127. Pisonero, J., B. Fernández, und D. Günther, *Critical revision of GD-MS, LA-ICP-MS and SIMS as inorganic mass spectrometric techniques for direct solid analysis*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2009. **24**(9): p. 1145.
128. Guillong, M. und D. Günther, *Effect of particle size distribution on ICP-induced elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2002. **17**(8): p. 831-837.
129. Günther, D., *Laser-ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry*. Analytical and bioanalytical chemistry, 2002. **372**(1): p. 31.
130. Montaser, A. und D.W. Golightly, *Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry*. 1987.
131. Koch, J., et al., *Particle size distributions and compositions of aerosols produced by near-IR femto- and nanosecond laser ablation of brass*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2004. **19**(2): p. 267-272.
132. Koch, J., et al., *Elemental fractionation of dielectric aerosols produced by near-infrared femtosecond laser ablation of silicate glasses*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2005. **20**(9): p. 901-906.
133. Garcia, C.C., et al., *Elemental fractionation and stoichiometric sampling in femtosecond laser ablation*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2008. **23**(4): p. 470.

134. Luo, T., et al., *Comparison of signal intensities and elemental fractionation in 257 nm femtosecond LA-ICP-MS using He and Ar as carrier gases*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2017. **32**(11): p. 2217-2225.
135. Claverie, F., et al., *Elemental fractionation effects in high repetition rate IR femtosecond laser ablation ICP-MS analysis of glasses*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2009. **24**(7): p. 891-902.
136. Chenery, S. und J.M. Cook, *Determination of rare earth elements in single mineral grains by laser ablation microprobe–inductively coupled plasma mass spectrometry—preliminary study*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1993. **8**(2): p. 299-303.
137. Ulrich, T., et al., *Imaging element-distribution patterns in minerals by laser ablation–inductively coupled plasma–mass spectrometry (LA–ICP–MS)*. The Canadian Mineralogist, 2009. **47**(5): p. 1001-1012.
138. Woodhead, J.D., et al., *Isotopic and elemental imaging of geological materials by laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry*. Geostandards and Geoanalytical Research, 2007. **31**(4): p. 331-343.
139. van Elteren, J.T., et al., *3D laser ablation-ICP-mass spectrometry mapping for the study of surface layer phenomena—a case study for weathered glass*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2013. **28**(7): p. 994-1004.
140. van Elteren, J.T. und F. Vanhaecke, *Angular resolution dependency in 2D LA-ICP-MS mapping—the case for low-dispersion laser ablation cells*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2016. **31**(10): p. 1998-2004.
141. van Elteren, J.T., V.S. Šelih, und M. Šala, *Insights into the selection of 2D LA-ICP-MS (multi) elemental mapping conditions*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2019. **34**(9): p. 1919-1931.
142. Van Malderen, S.J., et al., *Considerations on data acquisition in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry with low-dispersion interfaces*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2018. **140**: p. 29-34.
143. Lear, J., et al., *Improving acquisition times of elemental bio-imaging for quadrupole-based LA-ICP-MS*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2012. **27**(1): p. 159-164.
144. Douglas, D.N., et al., *High-speed, integrated ablation cell and dual concentric injector plasma torch for laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry*. Analytical chemistry, 2015. **87**(22): p. 11285-11294.
145. Van Malderen, S.J., et al., *Recent developments in the design of rapid response cells for laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry and their impact on bioimaging applications*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2016. **31**(2): p. 423-439.
146. Gundlach-Graham, A. und D. Gunther, *Toward faster and higher resolution LA-ICPMS imaging: on the co-evolution of LA cell design and ICPMS instrumentation*. Anal Bioanal Chem, 2016. **408**(11): p. 2687-95.
147. Leach, A.M. und G.M. Hieftje, *Methods for shot-to-shot normalization in laser ablation with an inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometer Presented at the 2000 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Fort Lauderdale, FL, USA, January 10–15, 2000*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2000. **15**(9): p. 1121-1124.
148. Müller, W., et al., *Initial performance metrics of a new custom-designed ArF excimer LA-ICPMS system coupled to a two-volume laser-ablation cell*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2009. **24**(2): p. 209-214.
149. Perdian, D., et al., *Time-resolved studies of particle effects in laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry Part 1. Investigation of nanosecond and femtosecond pulse width lasers and devices for particle size selection*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2008. **23**(3): p. 325-335.
150. Walder, A.J., et al., *Lead isotope ratio measurement of NIST 610 glass by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 1993. **48**(3): p. 397-402.

151. Liu, Y., et al., *In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard*. Chemical Geology, 2008. **257**(1-2): p. 34-43.
152. Bonta, M., et al., *Quantification of chloride in concrete samples using LA-ICP-MS*. Cement and Concrete Research, 2016. **86**: p. 78-84.
153. Lin, J., et al., *Calibration and correction of LA-ICP-MS and LA-MC-ICP-MS analyses for element contents and isotopic ratios*. Solid Earth Sciences, 2016. **1**(1): p. 5-27.
154. Miliszkievicz, N., S. Walas, und A. Tobiasz, *Current approaches to calibration of LA-ICP-MS analysis*. J. Anal. At. Spectrom., 2015. **30**(2): p. 327-338.
155. Günther, D., et al., *Elemental analyses using laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) of geological samples fused with Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> and calibrated without matrix-matched standards*. Microchimica Acta, 2001. **136**(3-4): p. 101-107.
156. Shi-Tou, W., et al., *Iolite Based Bulk Normalization as 100%(m/m) Quantification Strategy for Reduction of Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry Transient Signal*. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2018. **46**(10): p. 1628-1636.
157. Bellis, D.J., et al., *Calibration of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for quantitative measurements of lead in bone*. Journal of analytical atomic spectrometry, 2006. **21**(9): p. 948-954.
158. Becker, J.S., *Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in materials science*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2002. **57**(12): p. 1805-1820.
159. Günther, D., et al., *Elemental analyses using laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) of geological samples fused with Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> and calibrated without matrix-matched standards*. Microchimica Acta, 2001. **136**(3-4): p. 101-107.
160. Becker, J.S., C. Pickhardt, und H.-J. Dietze, *Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of trace elements in geological glasses*. Microchimica Acta, 2000. **135**(1-2): p. 71-80.
161. Van Heuzen, A. und J. Morsink, *Analysis of solids by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS)—II. Matching with a pressed pellet*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 1991. **46**(14): p. 1819-1828.
162. Ricard, E., et al., *Direct analysis of trace elements in crude oils by high-repetition-rate femtosecond laser ablation coupled to ICPMS detection*. Analytical and bioanalytical chemistry, 2011. **399**(6): p. 2153-2165.
163. Nicholas, J., *Analysis of zircon by laser ablation and solution inductively coupled plasma mass spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1992. **7**(4): p. 611-616.
164. Jackson, S.E., et al., *The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U-Pb zircon geochronology*. Chemical Geology, 2004. **211**(1-2): p. 47-69.
165. Jeffries, T.E., et al., *Advances in U-Pb geochronology using a frequency quintupled Nd:YAG based laser ablation system (? = 213 nm) and quadrupole based ICP-MS*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2003. **18**(8): p. 847.
166. Aramendía, M., M. Resano, und F. Vanhaecke, *Isotope ratio determination by laser ablation-single collector-inductively coupled plasma-mass spectrometry. General capabilities and possibilities for improvement*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2010. **25**(3): p. 390.
167. Becker, J.S., et al., *Recent applications on isotope ratio measurements by ICP-MS and LA-ICP-MS on biological samples and single particles*. International Journal of Mass Spectrometry, 2008. **270**(1-2): p. 1-7.
168. Boue-Bigne, F., et al., *A calibration strategy for LA-ICP-MS analysis employing aqueous standards having modified absorption coefficients*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1999. **14**(11): p. 1665-1672.
169. Gastel, M., et al., *Determination of long-lived radionuclides in concrete matrix by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 1997. **52**(14): p. 2051-2059.

170. Becker, J.S., C. Pickhardt, und H.-J. Dietze, *Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for the trace, ultratrace and isotope analysis of long-lived radionuclides in solid samples*. International Journal of Mass Spectrometry, 2000. **202**(1): p. 283-297.
171. Feng, X., et al., *New observations on the mechanism of lithium nitrate against alkali silica reaction (ASR)*. Cement and Concrete Research, 2010. **40**(1): p. 94-101.
172. Disch, B.A., *Novel method for the determination of radionuclides and their precursors in concrete using LA-ICP-MS*. 2013, Imperial College London <https://spiral.imperial.ac.uk>. p. 195.
173. Vollpracht, A., *Einbindung von Schwermetallen in Portlandzementstein*. 2012.
174. Gutberlet, T., H. Hilbig, und R. Beddoe, *Acid attack on hydrated cement—Effect of mineral acids on the degradation process*. Cement and Concrete Research, 2015. **74**: p. 35-43.
175. Huber, B., et al., *Comparative analysis of biogenic and chemical sulfuric acid attack on hardened cement paste using laser ablation-ICP-MS*. Cement and Concrete Research, 2016. **87**: p. 14-21.
176. Huber, B., et al., *Evaluation of concrete corrosion after short-and long-term exposure to chemically and microbially generated sulfuric acid*. Cement and Concrete Research, 2017. **94**: p. 36-48.
177. Benninghoven, A., *Chemical analysis of inorganic and organic surfaces and thin films by static time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS)*. Angewandte Chemie International Edition in English, 1994. **33**(10): p. 1023-1043.
178. Mowat, I.A., et al., *Materials Characterization and Problem Solving*. CERAMIC INDUSTRY, 2011: p. 15.
179. Millar, S., et al., *Chlorine determination in cement-bound materials with Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)—A review and validation*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2018. **147**: p. 1-8.
180. Eichler, T., et al. *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) as a tool for the investigation of aging of infrastructure*. in *1st International Conference on Ageing of Materials & Structures*. 2014.
181. Gottlieb, C., T. Günther, und G. Wilsch, *Impact of grain sizes on the quantitative concrete analysis using laser-induced breakdown spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2018. **142**: p. 74-84.
182. Millar, S., S. Kruschwitz, und G. Wilsch, *Determination of total chloride content in cement pastes with laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)*. Cement and Concrete Research, 2019. **117**: p. 16-22.
183. Šavija, B., et al., *Chloride ingress in cracked concrete: a laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) study*. Journal of Advanced Concrete Technology, 2014. **12**(10): p. 425-442.
184. Sugiyama, K., et al., *Detection of chlorine with concentration of 0.18 kg/m<sup>3</sup> in concrete by laser-induced breakdown spectroscopy*. Applied Optics, 2010. **49**(13): p. C181-C190.
185. Colucci, M.T., et al., *Tandem LA-ICP-MS & LIBS; A New Micro-Analytical Technique for the Measurement of Every Element in the Periodic Table*. 2018.
186. Schenk, E.R. und J.R. Almirall, *Elemental analysis of glass by laser ablation inductively coupled plasma optical emission spectrometry (LA-ICP-OES)*. Forensic science international, 2012. **217**(1-3): p. 222-228.
187. Stankova, A., et al., *Comparison of LA-ICP-MS and LA-ICP-OES for the analysis of some elements in fly ashes*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011. **26**(2): p. 443-449.
188. Trejos, T., et al., *Forensic analysis of glass by  $\mu$ -XRF, SN-ICP-MS, LA-ICP-MS and LA-ICP-OES: evaluation of the performance of different criteria for comparing elemental composition*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2013. **28**(8): p. 1270-1282.
189. Thyssen, G., et al., *Elemental bioimaging by means of LA-ICP-OES: investigation of the calcium, sodium and potassium distribution in tobacco plant stems and leaf petioles*. Metallomics, 2017. **9**(6): p. 676-684.
190. Elmer, P., *Syngistix™ Software for ICP-MS v.1.0 Software Reference Guide*. 2014.

191. Wang, Z., B. Hattendorf, und D. Günther, *Analyte response in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2006. **17**(5): p. 641-651.
192. Hedderich, J. und L. Sachs, *Wahrscheinlichkeiten*, in *Angewandte Statistik*. 2018, Springer. p. 155-201.
193. Bonta, M., et al., *Application of gold thin-films for internal standardization in LA-ICP-MS imaging experiments*. Analyst, 2014. **139**(6): p. 1521-1531.
194. Seidel, W.W. und F. Hahn, *Werkstofftechnik: Werkstoffe-Eigenschaften-Prüfung-Anwendung*. 2018: Carl Hanser Verlag GmbH Co KG.
195. Bogner, A., *Zusammenhang zwischen Härte und Kratertiefe bei der Laserablation auf Zementphasen*. TU München, Centrum Baustoffe und Materialprüfung 2017.
196. Silva, N., *Chloride induced corrosion of reinforcement steel in concrete-Threshold values and ion distributions at the concrete-steel interface*. 2013, Chalmers University of Technology.
197. Winslow, D.N., et al., *Percolation and pore structure in mortars and concrete*. Cement and concrete research, 1994. **24**(1): p. 25-37.
198. Lothenbach, B., et al., *Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes*. Cement and Concrete Research, 2007. **37**(4): p. 483-491.
199. Rucker, P., R.E. Beddoe, und P. Schießl, *Wasser-und Salzhaushalt im Gefüge zementgebundener Baustoffe—Modellierung der auftretenden Mechanismen*. Beton-und Stahlbetonbau, 2006. **101**(6): p. 402-412.
200. Decker, M.J., et al. *Der ungeladene Gast: Untersuchungen zu Salzanreicherungen auf Zementsteinoberflächen mittels LA-ICP-MS*. in *Tagung Bauchemie der GDCh*. 2019. Aachen.
201. Zeng, Q., et al., *Water removal by freeze-drying of hardened cement paste*. Drying technology, 2013. **31**(1): p. 67-71.
202. Fricker, M.B., et al., *High spatial resolution trace element analysis by LA-ICP-MS using a novel ablation cell for multiple or large samples*. International Journal of Mass Spectrometry, 2011. **307**(1-3): p. 39-45.
203. Elsayed, K.A., et al., *Effect of focusing conditions and laser parameters on the fabrication of gold nanoparticles via laser ablation in liquid*. Optics & Laser Technology, 2013. **45**: p. 495-502.
204. Hilbig, H., et al., *Determination of heavy metals in a highly porous sorptive filter material of road runoff treatment systems with LA-ICP-MS*. Water, Air, & Soil Pollution, 2017. **228**(9): p. 331.
205. Vanhaecke, F., et al., *Study of the intensity of M<sup>+</sup>, M<sup>2+</sup> and MO<sup>+</sup> signals in ICP-MS as a function of instrumental parameters*. Microchimica Acta, 1992. **108**(1-2): p. 41-51.
206. Elmer, P., *ICP-MS System NexION™ 300 Hardwarehandbuch*. 2010: p. 181.
207. Decker, M., et al., *LA-ICP-MS on hardened cement paste: laser-material interaction, signal formation and optimization of laser fluence*. Materials and Structures, 2021. **54**(4): p. 1-19.
208. Chichkov, B., *Influence of beam intensity profile on the aerodynamic particle size distributions generated by femtosecond laser ablation*. Laser and Particle Beams, 2010. **28**: p. 45-52.
209. Wong, H. und N. Buenfeld, *Determining the water–cement ratio, cement content, water content and degree of hydration of hardened cement paste: Method development and validation on paste samples*. Cement and Concrete Research, 2009. **39**(10): p. 957-965.
210. Zhang, Q. und G. Ye, *Dehydration kinetics of Portland cement paste at high temperature*. Journal of thermal analysis and calorimetry, 2012. **110**(1): p. 153-158.
211. Kleiner, F., et al., *Combined LA-ICP-MS and SEM-EDX analyses for spatially resolved major, minor and trace element detection in cement clinker phases*. Cement and Concrete Research, 2022. **159**: p. 106875.
212. Khomenko, V., K. Langer, und R. Wirth, *On the influence of wavelength-dependent light scattering on the UV-VIS absorption spectra of oxygen-based minerals: a study on silicate glass ceramics as model substances*. Physics and chemistry of minerals, 2003. **30**(2): p. 98-107.
213. Balberg, I. und H. Pinch, *The optical absorption of iron oxides*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1978. **7**(1-4): p. 12-15.

214. Gamaly, E.G., et al., *Ablation of solids by femtosecond lasers: Ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics*. *Physics of Plasmas (1994-present)*, 2002. **9**(3): p. 949-957.
215. Classen, J., *Chemische Charakterisierung einer Modell-ITZ (Interfacial Transition Zone) mittels Laser-Ablation-ICP-MS*, in *CBM Centrum baustoffe und Materialprüfung, TU München* 2020.
216. Decker, M.J., H. Hilbig, und D. Heinz, *Calibration of Laser-Ablation-ICP-MS for the quantitative analysis of concretes*. ICCG Prague conference papers, 2019.
217. Smigelskyte, A., et al., *Carbonated rankinite binder: effect of curing parameters on microstructure, strength development and durability performance*. *Scientific Reports*, 2020. **10**(1): p. 1-13.
218. Regourd, M., et al., *Study of the early hydration of Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> by X-ray photoelectron spectrometry*. *Cement and Concrete Research*, 1980. **10**(2): p. 223-230.
219. Autrique, D., et al., *Design analysis of a laser ablation cell for inductively coupled plasma mass spectrometry by numerical simulation*. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2008. **63**(2): p. 257-270.

## Normen und Richtlinien

Alle Normen und Richtlinien wurden durch den Beuth-Verlag, Berlin publiziert.

[DIN EN 196-1] DIN EN 196-1: 2016-11. Prüfverfahren für Zement, Teil 1: Bestimmung der Festigkeit; Deutsche Fassung EN 196-1: 2016

[DIN EN 196-2] DIN EN 196-2: 2013-10 Prüfverfahren für Zement - Teil 2: Chemische Analyse von Zement

[DIN EN 196-3] DIN EN 196-3:2017-03 Prüfverfahren für Zement - Teil 3: Bestimmung der Erstarrungszeiten und der Raumbeständigkeit; Deutsche Fassung EN 196-3:2016

[DIN EN 197-1] DIN EN 197-1: 2011-11 Zement - Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement; Deutsche Fassung EN 197-1:2011

[DIN 1319-1] DIN 1319-1: 1995-01 Grundlagen der Meßtechnik - Teil 1: Grundbegriffe

[DIN 1319-3] DIN 1319-3: 1996-05 Grundlagen der Meßtechnik - Teil 3: Auswertung von Messungen einer einzelnen Meßgröße, Meßunsicherheit

[DIN 32645] DIN 32645: 2008-11 Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung

[DIN 55350-13] DIN 55350-13: 1987-07 Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik; Begriffe zur Genauigkeit von Ermittlungsverfahren und Ermittlungsergebnissen

[DIN EN ISO 17025] DIN EN ISO 17025 Genauigkeit Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf und Kalibrierlaboratorien

[DIN ISO 13528] DIN ISO 13528: 2020-09 Statistische Verfahren für Eignungsprüfungen durch Ringversuche (ISO 13528:2015, korrigierte Fassung 2016-10-15)

[DIN ISO 22309] DIN ISO 22309: 2015-11 Mikrobereichsanalyse - Quantitative Analyse mittels energiedispersiver Spektroskopie (EDS) für Elemente mit der Ordnungszahl 11 (Na) oder höher (ISO 22309:2011)

[ISO 22493] ISO 22493: 2014-04. Microbeam analysis — Scanning electron microscopy — Vocabulary

[ISO 15632] ISO 15632: 2015-11. Mikrobereichsanalyse - Ausgewählte instrumentelle Performanceparameter zur Spezifizierung und Überprüfung energiedispersiver Röntgenspektrometer für die Anwendung in der Elektronenstrahl-Mikrobereichsanalyse (ISO 15632:2012); Deutsche Fassung

[ISO 14594] ISO 14594: 2014-10. Microbeam analysis — Electron probe microanalysis — Guidelines for the determination of experimental parameters for wavelength dispersive spectroscopy

---

## **Veröffentlichungen aus der Zeit an der TU München**

### **Veröffentlichungen in Verbindung mit der LA-ICP-MS**

Decker, M.J., H. Hilbig, und D. Heinz, Laser-Ablation-ICP-MS for the application on concrete structures - Quantitative approaches, in GDCh Bauchemie 2017. 2017: Weimar

Decker, M.J., et al., Der ungeladene Gast: Untersuchungen zu Salzanreicherungen auf Zementsteinoberflächen mittels LA-ICP-MS. 2019: GDCh Bauchemie Aachen 2019.

Decker, M.J., H. Hilbig, und D. Heinz, Calibration of Laser-Ablation-ICP-MS for the quantitative analysis of concretes. ICCG Prague conference papers, 2019.

Smigelskyte, A., et al., Carbonated rankinite binder: effect of curing parameters on microstructure, strength development and durability performance. Scientific Reports, 2020. 10(1): p. 1-13

Kleiner, F., et al., Combined LA-ICP-MS and SEM-EDX analyses for spatially resolved major, minor and trace element detection in cement clinker phases. Cement and Concrete Research, 2022. 159, 106875.

Decker, M., et al., LA-ICP-MS on hardened cement paste: laser-material interaction, signal formation and optimization of laser fluence. Materials and Structures, 2021. 54(4): p. 1-19.

### **Weitere Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Baustoffanalytik**

Decker, M., et al., Chloride migration measurement for chloride and sulfide contaminated concrete. Materials and Structures, 2020. 53(4): p. 1-11.

## Anhang

### Anhang I: Chemische Zusammensetzung VDZ Referenzzemente

Tabelle-A 1: Röntgenfluoreszenzanalyse und Nasschemie gemäß DIN EN 196-2 der VDZ Zemente extern überwachten physikalischen und chemischen Eigenschaften

Parameter	Verfahren	Einheit	VDZ100		VDZ200		VDZ300	
			Mittelwert ± Unsicherheit	N	Mittelwert ± Unsicherheit	N	Mittelwert ± Unsicherheit	N
CO <sub>2</sub>	950°C/IR	M.-%	1,98 ± 0,06	19	3,54 ± 0,13	19	1,00 ± 0,06	20
H <sub>2</sub> O	950°C/IR	M.-%	0,91 ± 0,08	8	0,95 ± 0,1	7	0,44 ± 0,05	7
Gewichtsänderung	DIN EN 196-2, Abschnitt 5.4	M.-%	2,85 ± 0,08	21	4,29 ± 0,16	20	0,85 ± 0,37	19
CaO	DIN EN 196-2, Abschnitt 5	M.-%	64,84 ± 0,56	16	58,28 ± 0,87	16	48,7 ± 0,33	14
SiO <sub>2</sub>	DIN EN 196-2, Abschnitt 5	M.-%	20,13 ± 0,16	16	22,76 ± 0,27	16	30,93 ± 0,17	15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	DIN EN 196-2, Abschnitt 5	M.-%	4,60 ± 0,05	16	5,61 ± 0,08	16	8,88 ± 0,06	15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	DIN EN 196-2, Abschnitt 5	M.-%	3,07 ± 0,12	16	1,94 ± 0,08	16	1,05 ± 0,03	14
MgO	DIN EN 196-2, Abschnitt 5	M.-%	0,88 ± 0,06	16	3,14 ± 0,12	16	4,97 ± 0,06	14
Na <sub>2</sub> O	DIN EN 196-2, Abschnitt 4.5.19	M.-%	0,28 ± 0,02	8	0,29 ± 0,03	9	0,21 ± 0,02	9
K <sub>2</sub> O	DIN EN 196-2, Abschnitt 5	M.-%	0,46 ± 0,02	14	0,87 ± 0,02	16	0,81 ± 0,03	15
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	DIN EN 196-2, Abschnitt 5	M.-%	0,15 ± 0,01	12	0,15 ± 0,01	14	0,05 ± 0,01	12
TiO <sub>2</sub>	DIN EN 196-2, Abschnitt 5	M.-%	0,24 ± 0,01	15	0,35 ± 0,01	15	0,46 ± 0,01	14
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	DIN EN 196-2, Abschnitt 5	M.-%	0,07 ± 0,02	14	0,11 ± 0,03	14	0,23 ± 0,05	12
SrO	DIN EN 196-2, Abschnitt 5	M.-%	0,13 ± 0,01	11	0,25 ± 0,02	10	0,10 ± 0,01	9
SO <sub>3</sub>	DIN EN 196-2, Abschnitt 4.4.2	M.-%	2,88 ± 0,04	16	2,51 ± 0,04	15	1,49 ± 0,05	16
Sulfid	DIN EN 196-2, Abschnitt 4.4.5	M.-%	0,024 ± 0,013	6	0,261 ± 0,016	7	0,766 ± 0,056	9
Cl	DIN EN 196-2, Abschnitt 4.5.16	M.-%	0,076 ± 0,004	19	0,063 ± 0,003	18	0,075 ± 0,004	18
Unlöslicher Rückstand HCl/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DIN EN 196-2, Abschnitt 4.4.3	M.-%	0,54 ± 0,07	19	0,98 ± 0,1	19	0,41 ± 0,07	19
Freikalk	EN 451	M.-%	1,49 ± 0,09	16	1,37 ± 0,1	16	0,7 ± 0,1	17

Tabelle-A 2: Spurenelementgehalte der VDZ Zemente mit extern überwachten physikalischen und chemischen Eigenschaften

Parameter	Verfahren	Einheit	VDZ100		VDZ200		VDZ300	
			Mittelwert ± Unsicherheit	N	Mittelwert ± Unsicherheit	N	Mittelwert ± Unsicherheit	N
As	ICP-MS/ICP-OES/AAS	µg/g	5,19 ± 1,35	6	3,68 ± 0,77	6	3,11 ± 0,8	6
Ba	ICP-MS/ICP-OES/AAS	µg/g	464 ± 91	4	304 ± 65	4	660 ± 57	4
Be	ICP-MS/ICP-OES/AAS	µg/g	1,21 ± 0,46	5	1,51 ± 0,44	5	3,68 ± 0,98	6
Co	ICP-MS/ICP-OES/AAS	µg/g	8,98 ± 0,53	8	5,13 ± 0,91	9	3,92 ± 1,16	8
Cr	ICP-MS/ICP-OES/AAS	µg/g	99,8 ± 10,5	8	48,3 ± 3,5	7	33,3 ± 2,8	9
Cu	ICP-MS/ICP-OES/AAS	µg/g	255 ± 19	8	125 ± 9	9	27,2 ± 5,1	8
Hg	ICP-MS/ICP-OES/AAS/FIMS	µg/g	0,012 ± 0,002	7	0,017 ± 0,003	8	0,009 ± 0,013	5
Mn	ICP-MS/ICP-OES/AAS	µg/g	372 ± 31	7	584 ± 58	8	1460 ± 149	7
Mo	ICP-MS/ICP-OES/AAS	µg/g	5,15 ± 2,44	4	-	-	-	-
Ni	ICP-MS/ICP-OES/AAS	µg/g	38,7 ± 3,3	8	17,8 ± 1,6	8	6,79 ± 1,23	7
Pb	ICP-MS/ICP-OES/AAS	µg/g	50,8 ± 4,3	9	24,5 ± 3,2	8	14,8 ± 2,2	8
Sb	ICP-MS/ICP-OES/AAS	µg/g	10,4 ± 2,4	4	5,2 ± 2,1	4	(1,6 ± 0,6)	3
Sn	ICP-MS/ICP-OES/AAS	µg/g	10,7 ± 3	6	6,6 ± 2,5	6	-	-
Sr	ICP-MS/ICP-OES/AAS	µg/g	(1005 ± 197)	4	(1922 ± 394)	4	(811 ± 50)	3
V	ICP-MS/ICP-OES/AAS	µg/g	60,5 ± 4,9	8	28 ± 3	8	32 ± 4,8	9
Zn	ICP-MS/ICP-OES/AAS	µg/g	300 ± 23	7	128 ± 14	7	132 ± 16	7

Tabelle-A 3: Mineralogische Zusammensetzung der Referenzzemente in M.-% (XRD-Rietveld) der VDZ Zemente mit extern überwachten physikalischen und chemischen Eigenschaften

Parameter	Verfahren	Einheit	VDZ100		VDZ200		VDZ300	
			Mittelwert $\pm$ Unsicherheit	N	Mittelwert $\pm$ Unsicherheit	N	Mittelwert $\pm$ Unsicherheit	N
Hüttensandgehalt	CEN/TR 196-4	M.-%	-	-	20,1 $\pm$ 0,6	5	70,9 $\pm$ 1,3	6
Alit	Röntgenbeugung	M.-%	59 $\pm$ 0,6	20	40,6 $\pm$ 0,5	17	18,9 $\pm$ 0,6	17
Belit	Röntgenbeugung	M.-%	14,1 $\pm$ 0,5	19	15 $\pm$ 0,5	17	2,7 $\pm$ 0,4	17
C4AF	Röntgenbeugung	M.-%	6,9 $\pm$ 0,5	19	5 $\pm$ 0,4	17	2,2 $\pm$ 0,4	17
C3A (gesamt)	Röntgenbeugung	M.-%	8,3 $\pm$ 0,3	19	5 $\pm$ 0,2	16	2,5 $\pm$ 0,2	16
C3A (kub.)	Röntgenbeugung	M.-%	5,9 $\pm$ 0,3	18	4 $\pm$ 0,2	17	0,7 $\pm$ 0,1	17
C3A (Orth.)	Röntgenbeugung	M.-%	2,3 $\pm$ 0,3	19	0,9 $\pm$ 0,2	18	1,7 $\pm$ 0,2	17
Portlandit	Röntgenbeugung	M.-%	2 $\pm$ 0,3	14	1,9 $\pm$ 0,4	14	0,6 $\pm$ 0,2	15
Freikalk	Röntgenbeugung	M.-%	0,3 $\pm$ 0,1	17	0,1 $\pm$ 0,1	16	0,2 $\pm$ 0,2	16
Periklas	Röntgenbeugung	M.-%	0,1 $\pm$ 0,1	19	0,9 $\pm$ 0,1	18	0,2 $\pm$ 0,1	18
Arcanit	Röntgenbeugung	M.-%	0,3 $\pm$ 0,1	17	0,4 $\pm$ 0,1	16	0,5 $\pm$ 0,1	16
Aphthitalit	Röntgenbeugung	M.-%	0,2 $\pm$ 0,1	9	0,6 $\pm$ 0,1	9	0,1 $\pm$ 0,1	4
Anhydrit	Röntgenbeugung	M.-%	2,6 $\pm$ 0,3	18	1,1 $\pm$ 0,2	16	1,1 $\pm$ 0,2	16
Bassanit (Halbhydrat)	Röntgenbeugung	M.-%	1,8 $\pm$ 0,3	18	1,3 $\pm$ 0,2	15	1,0 $\pm$ 0,2	15
Gips	Röntgenbeugung	M.-%	0,2 $\pm$ 0,1	18	0,3 $\pm$ 0,1	15	0,1 $\pm$ 0,1	12
Quarz	Röntgenbeugung	M.-%	0,2 $\pm$ 0,1	19	0,3 $\pm$ 0,1	17	0,2 $\pm$ 0,1	18
Calcit	Röntgenbeugung	M.-%	4,4 $\pm$ 0,4	20	8,4 $\pm$ 0,4	16	1,4 $\pm$ 0,2	16

## Anhang II: Zusätzliche Charakterisierung der Ausgangsstoffe

Tabelle-A 4: Im Chemielabor des cbm mittels ICP-OES bestimmte Elementgehalte von Neben- und Spurenelementen der Proben „Schwenk 0,4“ und „VDZ 200“ nach Aufschluss

Spurenelement	Gemessen durch TUM: Schwenk 0,40	Gemessen durch TUM: VDZ 200	Werte aus Analysezertifikat VDZ 200
As	164,27	196,12	3,68
Ba	124,10	274,79	304,00
Be	0,77	1,70	1,51
Co	9,79	5,98	5,13
Cr	69,75	65,71	48,30
Cu	137,72	142,59	125,00
Hg	0,10	0,26	0,02
Mn	380,51	686,15	584,00
Mo	1,95	1,59	n.b.
Ni	66,86	49,38	17,80
Pb	12,54	31,37	24,50
Sb	11,60	4,51	5,20
Sn	n.b.	n.b.	6,60
Sr	658,64	1999,70	1922,00
V	61,17	63,92	28,00
Zn	348,09	165,47	128

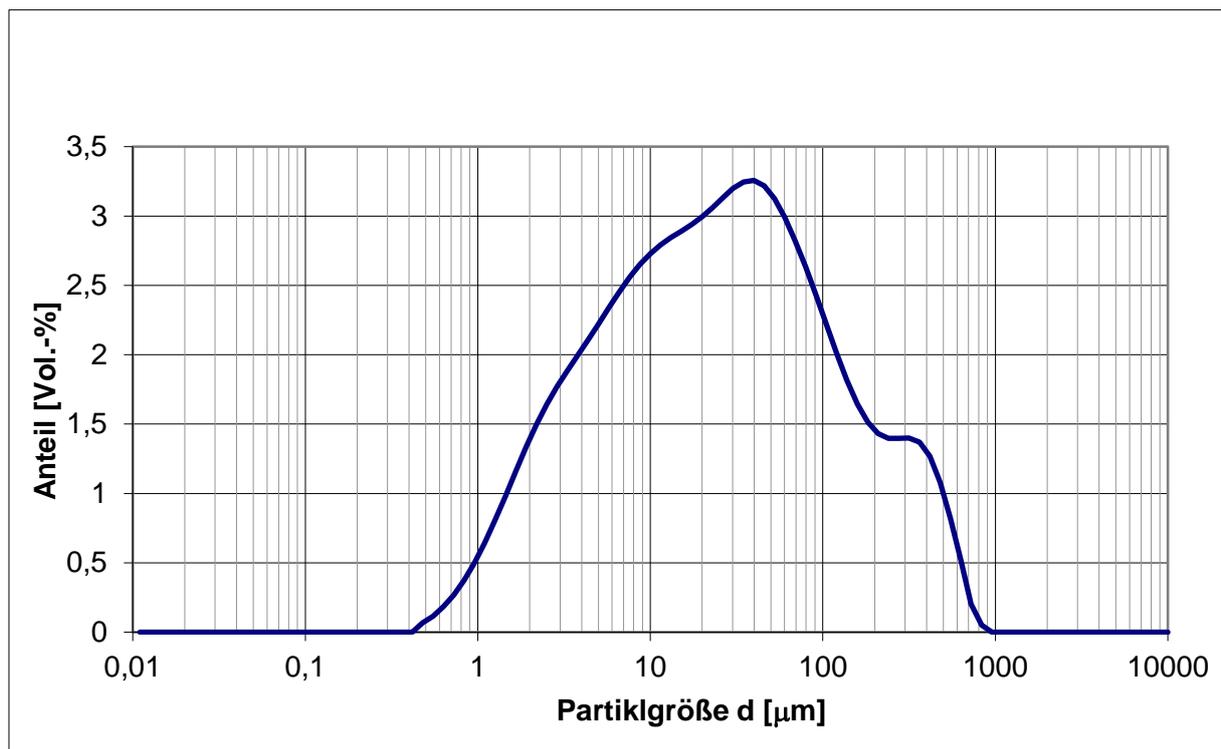


Abbildung-A 1: Mittels Lasergranulometrie gemessene Korngrößenverteilung des zum Herstellen der Pulverpresslinge genutzten gemahlenem ZS 0,40

### Anhang III: Zusätzliche physikalische und chemische Charakterisierungen der Zementsteine und Mörtel

Tabelle-A 5: Rezepturen, resultierende Dichten und Festigkeiten der untersuchten Zementstein- und Mörtelproben

Probe	Zement [g]	Wasser [g]	Fließmittel [g]	Zusatzstoff [g]	Splitt [g]	Dichte [ $\text{g}/\text{dm}^3$ ]	BZF 28d	DF 28d	Fehler DF
ZS 0.25	2000	500	8	0	0	2123,8	12,9	77,3	9,5
ZS 0.30	2000	600	0,5	0	0	2128,1	10,9	87,1	2,3
ZS 0.40	2400	960	0	0	0	1993,3	7,1	67	0,1
ZS QM 0,30	1600	480	4	400	0	2146	8,2	97,1	3,2
ZS QM 0,40	1600	640	0	400	0	2058,5	7,4	86,8	1,9
ZS MK 0,50	1600	800	10	400	0	1990	3,9	83,6	1,2
ZS MK 0,40	1600	640	16	400	0	2005,7	6,4	91,7	7,8
ZS KSM 0,40	1600	640	0	400	0	2053,8	8,2	82,3	1
ZS KSM 0,30	1600	480	1	400	0	2167,1	8	80,2	3
Mö dS QM 0,30	750	225	2	250	250	2263,3	10,7	106,2	2,6
Mö dS QM 0,40	750	300	0	250	250	2213,2	8,9	90,5	3
Mö dS MK 0,40	750	300	2	250	250	2081	6,7	99,5	2,5

<b>Mö dS MK 0,50</b>	750	375	0	250	250	2010,2	6,3	75,1	8,5
<b>Mö dS KSM 0,30</b>	750	225	2	250	250	2264,4	10,8	93,7	3,7
<b>Mö dS KSM 0,40</b>	750	300	0	250	250	2175,8	10	82,8	5,2
<b>Mö dS 0,25</b>	1000	250	2	0	250	2230,6	9,6	97,8	1,7
<b>Mö dS 0,30</b>	1000	300	0	0	250	2198,4	9,9	93,2	1,2
<b>Mö dS 0,40</b>	1000	400	0	0	250	2131,5	9,8	81	1,6

Tabelle-A 6: Dichten verschiedener Pulverpresslinge aus aufgemahlene Zementsteinen

<b>Probe</b>	<b>pZS 0,25</b>	<b>pZS 0,30</b>	<b>pZS 0,40</b>	<b>pZS MK 0,40</b>	<b>pZS KSM 0,40</b>	<b>pZS QS 0,40</b>
<b>Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1,89	1,62	1,63	1,59	1,58	1,67

Tabelle-A 7: Trocken (TV)- und Glühverluste (GV) der untersuchten Zementstein (ZS) und Mörtelproben (Mö) sowie der Kohlenstoffanteil als TC

Probe	TR	TV	GR *	GV *	Wasser- anteil GV	TC*	Gemessenes Gesamt- wasser
	[M%]	[M%]	[M%]	[M%]	[M.-%]	[M%]	[M.-%]
<b>ZS w/z 0,3 20M% QM</b>	91,78	8,22	84,85	15,15	12,41	2,74	19,95
<b>ZS w/z 0,4 20M% QM</b>	93,56	6,44	83,47	16,53	13,24	3,29	19,26
<b>ZS w/z 0,5 20M% MK</b>	86,22	13,78	80,94	19,06	15,88	3,18	27,76
<b>ZS w/z 0,4 20M% MK</b>	90,66	9,34	83,19	16,81	13,77	3,04	22,24
<b>ZS w/z 0,4 20M% KSM</b>	92,29	7,71	76,43	23,57	13,32	10,25	20,43
<b>ZS w/z 0,3 20M% KSM</b>	92,20	7,80	77,70	22,30	12,27	10,04	19,46
<b>ZS w/z 0,25</b>	90,83	9,17	85,87	14,13	11,08	3,05	19,41
<b>ZS w/z 0,3</b>	89,75	10,25	83,68	16,32	13,66	2,66	22,86
<b>ZS w/z 0,35</b>	87,35	12,65	82,94	17,06	14,52	2,55	25,57
<b>ZS w/z 0,4</b>	85,56	14,44	81,95	18,05	15,23	2,82	27,59
<b>ZS w/z 0,45</b>	83,72	16,28	81,03	18,97	15,72	3,25	29,34
<b>ZS w/z 0,5</b>	82,42	17,58	80,54	19,46	15,70	3,77	30,18
<b>ZS w/z 0,4 20 M% QM mit 20M.- % cal. GK</b>	95,97	4,03	77,74	22,26	11,49	13,07	15,36
<b>ZS w/z 0,4 20 M% MK mit 20M.- % cal. GK</b>	92,46	7,54	79,13	20,87	13,08	10,40	20,05
<b>ZS w/z 0,4 20 M% KSM mit 20M.- % cal. GK</b>	95,15	4,85	71,16	28,84	11,66	19,52	16,28
<b>ZS w/z 0,4 20M.-% cal. GK</b>	90,95	9,05	74,74	25,26	11,66	15,94	19,89
<b>ZS w/z 0,4 20M.-% cal. GK mit Dol</b>	94,16	5,84	76,96	23,04	14,95	11,08	20,45
<b>ZS w/z 0,3 20M.-% cal. GK</b>	94,03	5,97	78,60	21,40	13,14	10,89	18,75
<b>ZS w/z 0,25 20M.-% cal. GK</b>	94,77	5,23	78,79	21,21	11,93	11,66	16,89
<b>Mittelwert</b>					13,41		
<b>ZS VDZ 100</b>	87,55	12,45	80,48	19,52	14,40	5,12	25,30
<b>ZS VDZ 200</b>	86,38	10,62	84,26	15,74	7,80	10,93	16,97
<b>ZS VDZ 300</b>	83,27	13,73	89,82	10,18	9,89	3,29	21,32

\* Bezogen auf die bei 40 °C/50 mbar getrocknete Probe

\*\*TC bereits in der oxidischen Form angegeben

\*\*\*bezogen auf die nicht getrocknete Probe

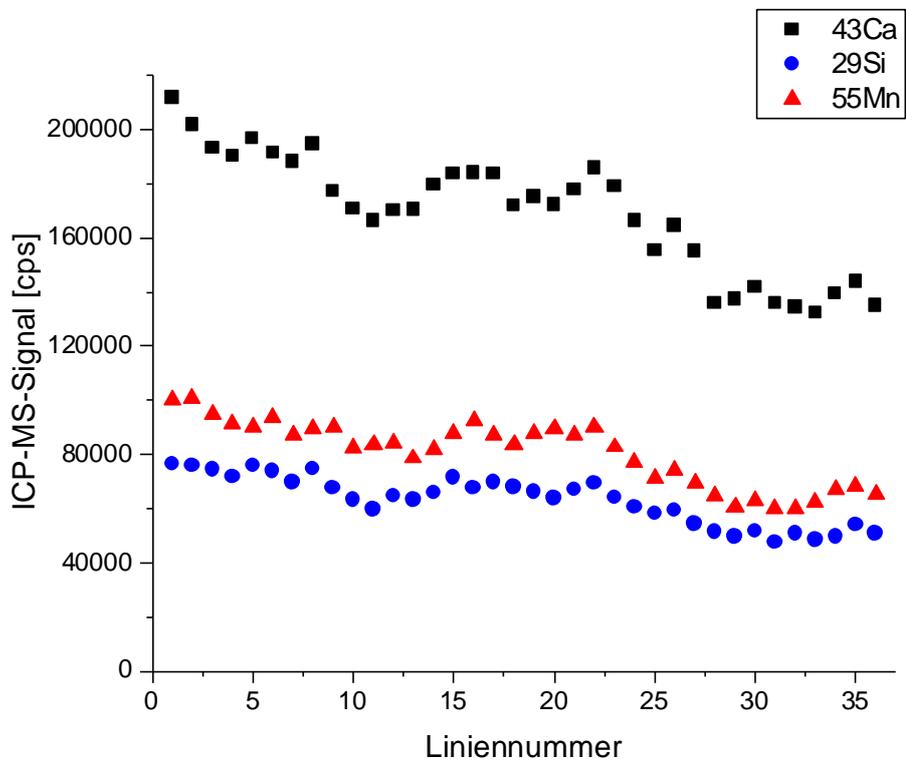
**Anhang IV: Drift der ICP MS und Einzelwerte der statistischen Untersuchung**

Abbildung-A 2: Driften der ICP MS am Beispiel der drei Isotope  $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{29}\text{Si}$  und  $^{55}\text{Mn}$  auf ZS 0,40 innerhalb von 36 Messlinien nach dem Standardsetup, wobei die Ablations- und Wechselzeit pro Linie ca. 180 s betrug;

Tabelle-A 8: Elementverhältnisse der ICP-MS Rohdaten von 36 Messlinien auf ZS 0,40 im Verhältnis zu Ca; Kalibration siehe Kapitel 5.3.4. Durch Verhältnisbildung zu Calcium wird das Driften der Daten minimiert

Liniennummer	Verhältnis des Elements zum Ca-Signal																	
	C	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Zn	Sr	Ba
1	0,002	0,168	0,483	0,268	0,362	0,096	0,066	0,004	0,048	1,000	0,139	0,063	0,051	0,474	0,429	0,023	1,023	0,037
2	0,003	0,159	0,489	0,298	0,376	0,100	0,072	0,004	0,051	1,000	0,143	0,065	0,074	0,501	0,462	0,022	1,085	0,037
3	0,006	0,162	0,534	0,295	0,386	0,099	0,069	0,004	0,048	1,000	0,148	0,065	0,053	0,492	0,458	0,021	1,100	0,038
4	0,030	0,293	0,502	0,289	0,377	0,097	0,070	0,005	0,056	1,000	0,136	0,063	0,054	0,481	0,447	0,025	1,082	0,038
5	0,005	0,195	0,462	0,262	0,385	0,101	0,067	0,004	0,056	1,000	0,134	0,061	0,049	0,458	0,405	0,021	1,102	0,037
6	0,007	0,168	0,562	0,294	0,385	0,102	0,072	0,004	0,053	1,000	0,138	0,064	0,049	0,489	0,438	0,022	1,115	0,038
7	0,008	0,177	0,548	0,289	0,371	0,100	0,066	0,004	0,051	1,000	0,138	0,066	0,053	0,463	0,422	0,021	1,088	0,038
8	0,003	0,167	0,501	0,284	0,384	0,103	0,067	0,004	0,053	1,000	0,139	0,065	0,053	0,460	0,439	0,023	1,078	0,038
9	0,009	0,211	0,496	0,308	0,382	0,098	0,068	0,005	0,056	1,000	0,149	0,066	0,055	0,508	0,459	0,024	1,094	0,039
10	0,005	0,220	0,542	0,291	0,370	0,102	0,065	0,005	0,055	1,000	0,145	0,064	0,055	0,485	0,453	0,019	1,062	0,038
11	0,014	0,184	0,503	0,304	0,359	0,105	0,068	0,004	0,056	1,000	0,150	0,065	0,053	0,502	0,460	0,021	1,104	0,042
12	0,009	0,179	0,552	0,308	0,380	0,099	0,070	0,004	0,056	1,000	0,149	0,066	0,053	0,497	0,468	0,022	1,116	0,038
13	0,005	0,180	0,490	0,285	0,370	0,096	0,065	0,004	0,051	1,000	0,137	0,062	0,049	0,461	0,425	0,026	1,091	0,037
14	0,009	0,187	0,504	0,281	0,367	0,097	0,063	0,004	0,051	1,000	0,134	0,062	0,052	0,456	0,409	0,020	1,049	0,036
15	0,013	0,513	0,502	0,296	0,390	0,099	0,074	0,006	0,059	1,000	0,144	0,063	0,053	0,478	0,427	0,027	1,111	0,037
16	0,007	0,188	0,527	0,298	0,367	0,093	0,067	0,004	0,051	1,000	0,142	0,062	0,060	0,503	0,449	0,022	1,048	0,036
17	0,004	0,198	0,477	0,286	0,379	0,096	0,069	0,006	0,053	1,000	0,142	0,064	0,053	0,474	0,436	0,021	1,059	0,036
18	0,005	0,207	0,502	0,299	0,395	0,103	0,068	0,005	0,057	1,000	0,145	0,065	0,054	0,487	0,432	0,020	1,113	0,039
19	0,005	0,198	0,540	0,303	0,378	0,101	0,069	0,004	0,054	1,000	0,148	0,066	0,055	0,500	0,469	0,021	1,097	0,037
20	0,011	0,187	0,529	0,305	0,371	0,093	0,068	0,004	0,053	1,000	0,151	0,068	0,057	0,521	0,465	0,021	1,105	0,038
21	0,009	0,189	0,520	0,298	0,378	0,101	0,069	0,005	0,053	1,000	0,144	0,063	0,052	0,491	0,432	0,021	1,127	0,039
22	0,011	0,195	0,504	0,300	0,373	0,099	0,074	0,005	0,056	1,000	0,147	0,063	0,054	0,484	0,437	0,020	1,111	0,038
23	0,005	0,201	0,467	0,288	0,358	0,095	0,066	0,005	0,056	1,000	0,136	0,059	0,050	0,462	0,413	0,023	1,042	0,035
24	0,002	0,252	0,476	0,292	0,365	0,095	0,067	0,006	0,063	1,000	0,137	0,062	0,053	0,463	0,416	0,021	1,074	0,036
25	0,004	0,266	0,496	0,300	0,375	0,097	0,066	0,006	0,068	1,000	0,145	0,066	0,050	0,459	0,426	0,022	1,099	0,037
26	0,003	0,287	0,470	0,286	0,361	0,093	0,063	0,006	0,068	1,000	0,138	0,060	0,050	0,451	0,409	0,020	1,077	0,036
27	0,011	0,262	0,442	0,269	0,351	0,092	0,063	0,005	0,065	1,000	0,135	0,060	0,052	0,446	0,391	0,019	1,092	0,037
28	0,009	0,315	0,517	0,312	0,378	0,101	0,066	0,007	0,074	1,000	0,156	0,067	0,052	0,478	0,437	0,019	1,123	0,039
29	0,004	0,279	0,474	0,297	0,362	0,094	0,058	0,007	0,066	1,000	0,142	0,065	0,051	0,442	0,421	0,018	1,057	0,037
30	0,005	0,272	0,490	0,293	0,365	0,092	0,063	0,006	0,066	1,000	0,146	0,062	0,056	0,445	0,414	0,021	1,087	0,035
31	0,006	0,311	0,537	0,298	0,350	0,089	0,070	0,007	0,074	1,000	0,137	0,060	0,050	0,440	0,420	0,019	1,063	0,035
32	0,007	0,350	0,470	0,294	0,378	0,093	0,066	0,008	0,079	1,000	0,142	0,062	0,058	0,447	0,381	0,019	1,129	0,037
33	0,008	0,363	0,508	0,310	0,365	0,093	0,067	0,008	0,079	1,000	0,153	0,067	0,053	0,470	0,432	0,024	1,147	0,038
34	0,006	0,285	0,667	0,291	0,356	0,092	0,062	0,006	0,072	1,000	0,144	0,065	0,050	0,480	0,427	0,022	1,113	0,036
35	0,004	0,290	0,489	0,313	0,376	0,094	0,066	0,007	0,074	1,000	0,147	0,064	0,053	0,475	0,430	0,020	1,131	0,037
36	0,012	0,321	0,495	0,320	0,376	0,098	0,068	0,008	0,080	1,000	0,151	0,065	0,055	0,482	0,447	0,023	1,161	0,039

Tabelle-A 9: Linie 1 (Tabelle darüber) in 6 Teile zerlegt um Stabw [%] für eine Linienlänge von 500 µm auf ZS 0,40 zu bestimmen. Alle Werte stellen das Elementverhältnisse der ICP-MS Rohdaten zu Ca dar

Isotop	Linienteil						Stabw	Stabw [%]
	1 von 6	2 von 6	3 von 6	4 von 6	5 von 6	6 von 6		
C	0,0187	0,0106	0,0000	0,0009	0,0068	0,0070	0,0063	85,31
Na	0,1193	0,1271	0,1388	0,1508	0,1978	0,1966	0,0313	20,21
Mg	0,4278	0,3881	0,3827	0,3845	0,4780	0,3357	0,0441	11,04
Al	0,2417	0,2259	0,2448	0,2681	0,2768	0,2087	0,0232	9,51
Si	0,3501	0,2988	0,3238	0,3115	0,3389	0,3722	0,0244	7,34
P	0,0818	0,0625	0,0643	0,0891	0,1059	0,0757	0,0149	18,60
S	0,0678	0,0537	0,0694	0,0858	0,0456	0,0698	0,0128	19,63
Cl	0,0042	0,0021	0,0032	0,0037	0,0041	0,0053	0,0010	26,40
K	0,0447	0,0369	0,0415	0,0425	0,0369	0,0540	0,0058	13,46
Ti	0,1324	0,1267	0,0957	0,1375	0,1908	0,1125	0,0295	22,21
V	0,0497	0,0454	0,0610	0,0690	0,1084	0,0504	0,0214	33,40
Cr	0,0655	0,0379	0,0377	0,0567	0,0733	0,0434	0,0137	26,21
Mn	0,4531	0,4333	0,3606	0,4328	0,4220	0,4417	0,0299	7,04
Fe	0,4106	0,4366	0,3361	0,4238	0,5057	0,3363	0,0591	14,47
Zn	0,0271	0,0185	0,0198	0,0158	0,0139	0,0192	0,0041	21,68
Sr	1,0584	0,8753	0,8322	0,9400	1,3318	1,0235	0,1637	16,20
Ba	0,0365	0,0249	0,0291	0,0391	0,0520	0,0298	0,0089	25,19

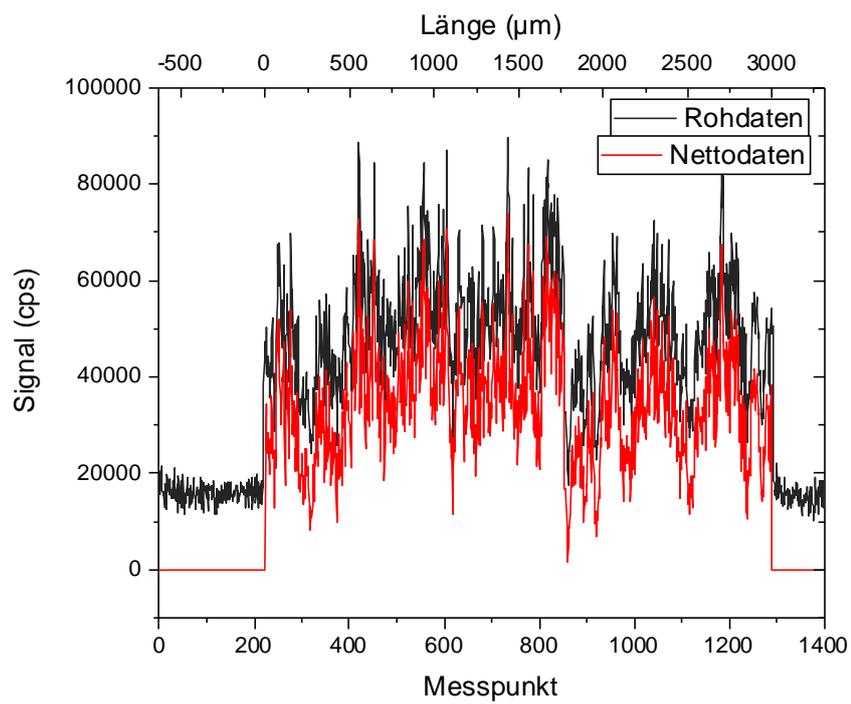
**Anhang V: Ausgewählte Einzelmesswerte dargestellter LA-ICP-MS-Analysen**

Abbildung-A 3: Vergleich von Roh- und Nettodaten (netto=nach Abzug des Blindwerts) des stark von polyatomaren Interferenzen überlagerten Elements Schwefel auf einer 3000 µm langen Messlinie auf ZS 0,40 mit den Messeinstellungen des Standardsetups

Tabelle-A 10: Einzelwerte des transienten MS-Signals für alle aufgenommenen Isotope bei einer Flüssigmessung einer 1% HNO<sub>3</sub>-Lösung mit 50 ppm Rh als IS bei einer *Dwell-Time* von 5 ms. Aus Platzgründen werden nur die ersten 50 von 100 aufgenommenen Werte dargestellt.

Messpunkt	Isotop															
	Na23	Mg24	Al27	Si29	P31	Cl35	K39	Ca43	Ti47	V51	Cr52	Mn55	Zn66	Sr88	Rh103	Ba137
1	8602	2000	1800	342483	4601	118218	1723978	0	200	6401	23216	3000	400	0	351876	0
2	13606	2000	1800	300485	5201	113787	1913703	400	200	7802	25419	2200	200	0	305983	0
3	12605	2200	1600	450405	5001	136154	1841397	800	200	9002	22615	2000	0	0	359434	0
4	14807	1200	1200	413056	4401	120836	1794691	600	0	4401	21414	2800	0	0	349425	0
5	12204	2000	1800	421462	9002	129098	1788917	400	600	7402	26221	2600	0	0	319228	0
6	13005	1600	3400	407932	10003	128493	1902078	1000	400	8402	21013	3400	200	0	378039	0
7	11204	2600	1400	327384	6601	116405	1844293	200	0	8002	19411	800	0	0	377017	0
8	11004	1800	2000	452870	7202	119023	1840506	400	200	6801	25820	3000	0	0	314540	0
9	9803	2800	2600	368428	4801	121038	1788251	600	0	6601	27222	3200	0	0	316375	0
10	11004	2400	800	334116	6401	122045	1830043	400	0	6601	22015	1400	0	0	323713	0
11	12405	1800	2600	421257	4201	127889	1802467	200	400	7001	22816	3400	0	0	304557	0
12	10603	1600	1200	427821	5601	127687	1872827	0	0	7001	19812	3000	200	0	329220	0
13	13405	800	1000	413671	9002	135146	1777818	600	400	8002	18210	800	0	0	272002	0
14	11604	2400	1400	326160	5401	138574	1789139	200	0	6201	24218	2200	0	0	441573	0
15	11204	400	2600	326160	8602	129703	1870373	0	0	7202	24818	3600	200	0	373744	0
16	12805	2400	1000	359639	6401	142002	1832714	400	0	6001	24618	2600	200	0	326160	0
17	10403	1000	1600	401580	5401	128695	1777596	200	0	7402	23817	2000	0	0	348404	0
18	13405	2200	1600	471167	6801	129300	1768501	0	200	5801	17609	2000	0	0	311076	0
19	9403	1400	2000	434798	7001	127687	1861452	800	0	5801	23216	2800	200	0	327996	0
20	11204	1600	1000	467259	6201	125269	1730838	400	0	7202	23817	2800	200	400	278914	0
21	14406	800	1200	475487	5601	120635	1835830	600	0	6001	24218	2200	200	0	326772	0
22	13205	1800	1600	426180	4401	122851	1851199	400	200	6001	24418	4401	200	400	317597	0
23	16008	2200	1400	392160	6201	149265	1696347	0	0	4000	24017	2600	0	0	399122	0
24	13405	2400	1600	401580	7802	133734	1755420	0	0	7001	20412	3000	400	0	400966	0
25	13205	1000	2800	402400	9002	123254	1934512	600	0	6401	23216	2600	200	0	340034	0
26	13405	1600	800	373744	8002	140994	1824702	200	0	7202	24218	2600	0	200	313318	0
27	11204	800	1600	401785	5601	120836	1794469	0	200	6601	23416	3000	0	200	291935	0
28	12805	2200	600	360252	7001	132525	1718449	400	400	6801	22215	1400	0	0	285220	0
29	14006	1800	1600	387656	4401	131517	1870150	200	0	5601	21814	2200	0	0	315152	0
30	12805	2600	1600	324325	7001	130509	1875281	800	0	7402	22816	3200	0	0	277288	0
31	12004	1200	400	365770	6601	123053	1753647	200	0	7802	21213	2400	0	0	341667	200
32	11204	2000	1600	441984	7602	125471	1891131	200	0	8802	28224	1200	200	0	323306	0
33	10403	1600	1200	458419	5001	127687	1870819	0	400	7202	22415	1400	0	200	276271	0
34	13005	1600	1200	379676	8402	132122	1855210	800	0	6801	23817	3000	0	400	394003	0
35	11804	1800	800	359843	5401	133936	1898056	200	0	6201	19612	2200	0	200	415311	0
36	14606	2600	1600	381517	5001	120031	1858554	0	600	8002	22015	3200	0	0	316375	0
37	14006	800	2000	422078	7202	132726	1911466	200	0	9403	22816	2600	0	0	347587	0
38	11004	600	1600	367610	6001	133533	1874389	200	0	8002	25019	1800	0	0	297634	0
39	13405	2600	1200	320859	7202	134742	1785142	800	0	7402	24218	3600	0	0	299670	0
40	14006	2000	1000	399327	4201	132726	1869704	0	0	10003	25620	1600	200	200	336156	0
41	13806	1800	1800	442805	5201	129300	1752761	1000	200	8802	21814	3400	0	0	312503	0
42	12004	2000	1000	394617	7402	136154	1919070	0	200	7802	22615	1200	0	0	395027	0
43	13405	2800	800	380085	8802	129098	1798245	400	200	6401	24017	3200	0	400	364135	0
44	14807	1200	2000	394412	6201	123053	1765396	200	0	7402	23016	1600	200	0	362909	0
45	11604	1600	1400	389703	6401	141801	1734600	600	0	7202	22615	3400	0	0	326976	0
46	13405	1400	1400	380494	6401	144625	1807356	200	200	7602	24418	2400	0	0	329832	0
47	12805	1800	800	381108	7802	127486	1968800	200	0	7001	24818	2600	400	0	365974	0
48	11404	1000	1200	411826	5801	122650	1844070	0	0	5801	24218	2000	200	0	348608	0
49	12805	2200	2000	411006	5401	128493	1820475	600	0	6201	21013	2000	0	0	333300	0
50	13606	3000	1600	432951	14406	139985	1874389	600	0	10203	26221	2200	400	200	307613	200
Mittelwert	13041,2	1824,1	1632,1	411970,3	6897,5	130879,4	1843968,7	338,0	90,0	7081,5	23334,5	2462,2	80,0	54,0	338136,8	24,0
Stabw.	1924,5	637,1	601,9	46625,3	1768,2	7164,3	62343,4	286,6	155,9	1194,2	2372,6	758,9	129,6	112,6	41943,4	86,2

Tabelle-A 11: Rohdaten und Kalibrierungsergebnisse der einzelnen Kalibrationsschritte für die Elemente des Standardsetups an den in 5.4.3 und 5.4.4 diskutierten Zementsteinprobekörpern sowie in der letzten Spalte die Summe der ermittelten Konzentrationen nach der Kalibrierung mit externem Standard Zementstein. Hierbei sind nach DIN EN 196-2 normgerechte Standardabweichungen für einzelne Elemente grün markiert, nicht normgerechte hingegen rot

	<sup>23</sup> Na	<sup>25</sup> Mg	<sup>27</sup> Al	<sup>29</sup> Si	<sup>31</sup> P	<sup>34</sup> S	<sup>35</sup> Cl	<sup>39</sup> K	<sup>43</sup> Ca	<sup>47</sup> Ti	<sup>51</sup> V	<sup>52</sup> Cr	<sup>55</sup> Mn	<sup>57</sup> Fe	<sup>66</sup> Zn	<sup>88</sup> Sr	<sup>137</sup> Ba	Summe
Mittelwert aller 36 Linien ZS 0,40	39375,27	8580,025	4970,542	6306,436	16480,27	1139,133	871,82	9988,36	16919,290	24180,64	1078,055	9066,38	80563,65	73387,23	3641,34	18468,438	6322,28	
chemische Zus	0,06	1,66	4,26	16,87	0,31	2,89	0,07	0,38	51,56	0,24	0,01	0,01	0,04	2,33	0,04	0,07	0,01	82,18
chemische Zus inkl. WK	0,07	2,02	5,18	20,52	0,38	3,51	0,09	0,46	62,73	0,29	0,01	0,02	0,05	2,83	0,04	0,09	0,02	
Responsefaktor ex H <sub>2</sub> O	1,77E-06	2,36E-05	1,04E-04	3,25E-04	2,29E-05	3,08E-04	9,77E-03	4,61E-05	3,71E-04	1,19E-05	8,90E-07	1,66E-06	6,11E-07	3,86E-05	1,19E-05	4,65E-07	2,41E-06	
Responsefaktor	1,46E-06	1,94E-05	8,56E-05	2,67E-04	1,88E-05	2,53E-04	8,03E-05	3,78E-05	3,05E-04	9,74E-06	7,31E-07	1,36E-06	5,02E-07	3,17E-05	9,76E-06	3,82E-07	1,98E-06	
Mittelwert aller 36 Linien ZS 0,30	29158,28	7354,359	4009,905	5684,654	13871,82	1084,811	615,63	7821,67	14595,620	19477,20	8669,60	7756,66	68032,46	60982,05	3340,23	15178,892	5183,75	
chemische Zus	0,07	1,68	4,37	17,33	0,32	2,96	0,07	0,46	54,63	0,24	0,01	0,01	0,04	2,32	0,04	0,07	0,01	84,66
Kalibrierte Daten	0,05	1,73	4,18	18,50	0,32	3,34	0,06	0,36	54,12	0,23	0,01	0,01	0,04	2,35	0,04	0,07	0,01	85,43
Kalibrierungsergebnis	0,06	2,03	4,89	21,66	0,37	3,91	0,07	0,42	63,35	0,27	0,01	0,02	0,05	2,75	0,05	0,08	0,01	100,00
Kalibrierungsergebnis inkl. WK	0,05	1,70	4,09	18,12	0,31	3,28	0,06	0,35	53,01	0,23	0,01	0,01	0,04	2,30	0,04	0,07	0,01	83,69
Abweichung zum Sollwert	47,58	-1,07	6,80	-4,35	2,36	-9,56	18,81	30,27	3,06	6,36	5,19	-2,97	0,53	0,91	-0,97	8,16	6,41	
Mittelwert aller 36 (TO-WK) 20 MK 36 L	33955,99	3939,741	7944,663	5175,812	7237,63	5921,81	529,45	2317,47	76859,99	27530,01	8804,34	6715,49	40761,89	36382,46	1988,13	79523,79	3615,57	
chemische Zus mit Responsefaktor ermittelt	0,14	1,21	10,88	21,97	0,30	2,39	0,07	0,30	40,36	0,43	0,02	0,01	0,04	2,06	0,05	0,06	0,01	80,29
Kalibrierungsergebnis	0,10	1,59	14,12	28,74	0,28	3,12	0,09	0,18	48,63	0,56	0,01	0,02	0,04	2,39	0,04	0,06	0,01	100,00
Kalibrierungsergebnis inkl. WK	0,09	1,35	11,98	24,39	0,24	2,64	0,07	0,15	41,27	0,47	0,01	0,02	0,04	2,03	0,03	0,05	0,01	84,86
Abweichung zum Sollwert	58,17	10,22	-9,26	-9,95	25,47	-9,69	-6,56	94,10	-2,21	-9,22	66,13	16,41	3,75	1,25	59,04	16,42	3,24	
Mittelwert aller 36 L Ca IS CEM 0,3	29158,28	7354,359	4009,905	5684,654	13871,82	1084,811	615,63	7821,67	14595,620	19477,20	8669,60	7756,66	68032,46	60982,05	3340,23	15178,892	5183,75	
chemische Zus mit Responsefaktor ermittelt	0,07	1,68	4,37	17,33	0,32	2,96	0,07	0,46	54,63	0,24	0,01	0,01	0,04	2,32	0,04	0,07	0,01	84,66
Errechnete Konzentration mittels IS	0,05	1,75	4,22	18,68	0,32	3,38	0,06	0,36	54,63	0,23	0,01	0,01	0,04	2,37	0,04	0,07	0,01	70,21
Abweichung zum Sollwert	43,20	-4,00	3,63	-7,19	-0,68	12,25	15,28	26,41	0,00	3,20	2,07	-5,85	-2,45	-2,08	-3,91	4,95	3,25	86,25
Mittelwert aller 36 Ca IS 36L MK	33955,99	3939,741	7944,663	5175,812	7237,63	5921,81	529,45	2317,47	76859,99	27530,01	8804,34	6715,49	40761,89	36382,46	1988,13	79523,79	3615,57	
chemische Zus mit Responsefaktor ermittelt	0,14	1,21	10,88	21,97	0,30	2,39	0,07	0,30	40,36	0,43	0,02	0,01	0,04	2,06	0,05	0,06	0,01	80,29
Errechnete Konzentration mittels IS	0,09	1,32	11,72	23,86	0,23	2,59	0,07	0,15	40,36	0,46	0,01	0,02	0,04	1,99	0,03	0,05	0,01	48,16
Abweichung zum Sollwert	61,73	-8,20	-7,21	-7,92	28,31	-7,66	-4,45	98,48	0,00	-7,17	69,87	14,53	6,09	3,54	62,63	19,04	5,57	82,99
Mittelwert aller 36 L IS Sr CEM 0,3	29158,28	7354,359	4009,905	5684,654	13871,82	1084,811	615,63	7821,67	14595,620	19477,20	8669,60	7756,66	68032,46	60982,05	3340,23	15178,892	5183,75	
chemische Zus mit Responsefaktor ermittelt	0,07	1,68	4,37	17,33	0,32	2,96	0,07	0,46	54,63	0,24	0,01	0,01	0,04	2,32	0,04	0,07	0,01	84,66
Errechnete Konzentration mittels IS	0,05	1,84	4,43	19,60	0,34	3,54	0,06	0,38	57,34	0,24	0,01	0,01	0,04	2,49	0,04	0,07	0,01	70,21
Abweichung zum Sollwert	36,45	-8,53	-1,26	11,57	-5,36	16,38	9,85	20,45	-4,71	-1,66	-2,74	10,28	-7,05	-6,70	-8,44	0,00	-1,62	90,51
Mittelwert aller 36 ohne IS	29158,28	7354,359	4009,905	5684,654	13871,82	1084,811	615,63	7821,67	14595,620	19477,20	8669,60	7756,66	68032,46	60982,05	3340,23	15178,892	5183,75	
chemische Zus mit Responsefaktor ermittelt	0,07	1,68	4,37	17,33	0,32	2,96	0,07	0,46	54,63	0,24	0,01	0,01	0,04	2,32	0,04	0,07	0,01	84,66
	0,04	1,43	3,43	15,20	0,26	2,75	0,05	0,30	44,48	0,19	0,01	0,01	0,03	1,93	0,03	0,06	0,01	70,21

Errechnete Konzentration ohne IS	0,05	1,75	4,22	18,68	0,32	3,38	0,06	0,36	54,63	0,23	0,01	0,01	0,04	2,37	0,04	0,07	0,01	86,25
Abweichung zum Sollwert	75,91	17,92	27,30	14,01	22,01	7,80	41,61	55,28	22,84	26,78	25,38	15,66	19,83	20,29	18,04	28,92	26,83	
Mittelwert aller 36 CEM 0,3 To ohne WK	29158,28	73543,59	40099,05	56846,54	13871,82	10848,11	615,63	7821,67	145956,20	19477,20	8669,60	7756,66	68032,46	60982,05	3340,23	151788,92	5183,75	
chemische Zus. mit Responsefaktor ermittelt	0,07	1,68	4,37	17,33	0,32	2,96	0,07	0,46	54,63	0,24	0,01	0,01	0,04	2,32	0,04	0,07	0,01	84,66
TO-Korrektur	0,04	1,47	3,55	15,73	0,27	2,84	0,05	0,31	46,00	0,20	0,01	0,01	0,04	2,00	0,03	0,06	0,01	72,62
Schätzwasserkorrektur	0,05	1,67	4,03	17,86	0,31	3,23	0,06	0,35	52,24	0,22	0,01	0,01	0,04	2,27	0,04	0,07	0,01	82,46
Abweichung zum Sollwert	0,04	1,40	3,37	14,94	0,26	2,70	0,05	0,29	43,71	0,19	0,01	0,01	0,03	1,90	0,03	0,06	0,01	69,01
Mittelwert aller 36 MK 0,4 To ohne WK	33955,99	39397,41	79446,63	51758,12	7237,63	5921,81	529,45	2317,47	76859,99	27530,01	8804,34	6715,49	40761,89	36382,46	1988,13	79523,79	3615,57	
chemische Zus mit Responsefaktor ermittelt	0,14	1,21	10,88	21,97	0,30	2,39	0,07	0,30	40,36	0,43	0,02	0,01	0,04	2,06	0,05	0,06	0,01	80,29
TO Korrektur	0,05	0,79	7,03	14,32	0,14	1,55	0,04	0,09	24,22	0,28	0,01	0,01	0,02	1,19	0,02	0,03	0,01	49,81
Schätzwasserkorrektur	0,08	1,31	11,65	23,70	0,23	2,57	0,07	0,15	40,10	0,46	0,01	0,02	0,04	1,97	0,03	0,05	0,01	82,46
Abweichung zum Sollwert	0,07	1,11	9,88	20,12	0,20	2,18	0,06	0,13	34,03	0,39	0,01	0,01	0,03	1,68	0,03	0,04	0,01	69,98
Mittelwert der Linie auf w/z 0,25	10635,94	50145,99	31469,96	61750,20	106935,32	4445,46		1025299,79	687046,43	114044,60	38168,92	42071,94	347368,41	342375,59	37422,74	542562,37	15892,41	
Gehalt in M% Oxid	0,09	1,79	4,56	17,81	0,32	3,13		0,55	54,95	0,25	0,01	0,01	0,04	2,43	0,04	0,08	0,01	86,09
Gehalt ex Wasser	0,11	2,08	5,30	20,69	0,38	3,64		0,63	63,83	0,30	0,01	0,02	0,05	2,83	0,04	0,09	0,02	100,00
Responsefaktor ex Wasser	1,01E-06	4,15E-05	1,68E-04	3,35E-04	3,53E-06	8,18E-04		6,18E-07	9,29E-05	2,59E-06	2,35E-07	3,58E-07	1,44E-07	8,26E-06	1,18E-06	1,66E-07	9,71E-07	
Responsefaktor	8,56E-07	3,53E-05	1,43E-04	2,85E-04	3,00E-06	6,96E-04		5,26E-07	7,90E-05	2,20E-06	2,00E-07	3,05E-07	1,22E-07	7,02E-06	1,00E-06	1,41E-07	8,25E-07	
ICP-MS-Messwert CEM 0,3 1L	95973,45	55449,72	31202,55	70057,53	132548,63	4153,77		911034,16	783100,41	94450,98	43308,15	40144,64	377575,57	360773,95	41379,17	637120,62	17205,40	
Gehalt in M% Oxid	0,07	1,68	4,37	17,33	0,32	2,96		0,46	54,63	0,24	0,01	0,01	0,04	2,32	0,04	0,07	0,01	84,59
kalibriert mit WK	0,10	2,30	5,25	23,47	0,47	3,40		0,56	72,76	0,24	0,01	0,01	0,05	2,98	0,05	0,11	0,02	111,78
TO-WK w/z 0.3 1L	0,09	2,06	4,70	21,00	0,42	3,04		0,50	65,09	0,22	0,01	0,01	0,05	2,66	0,04	0,09	0,01	100,00
TO Korrektur	0,07	1,72	3,93	17,57	0,35	2,55		0,42	54,47	0,18	0,01	0,01	0,04	2,23	0,04	0,08	0,01	83,69
Abweichung zum Sollwert	3,36	-2,36	11,15	-1,36	-8,95	16,41		9,00	0,30	31,50	4,08	13,54	0,49	4,22	5,31	-5,72	3,98	
kalibriert mit response 1L mit TO	0,08	1,95	4,46	19,95	0,40	2,89		0,48	61,84	0,21	0,01	0,01	0,05	2,53	0,04	0,09	0,01	95,01
TO Korrektur	0,07	1,70	3,87	17,32	0,35	2,51		0,42	53,69	0,18	0,01	0,01	0,04	2,20	0,04	0,08	0,01	82,48
Abweichung zum Sollwert	4,87	-0,93	12,77	0,09	-7,62	18,11		10,60	1,77	33,42	5,60	15,20	1,96	5,75	6,85	-4,34	5,50	
kalibriert mit response Sr int	0,08	1,98	4,52	20,21	0,40	2,93		0,48	62,64	0,21	0,01	0,01	0,05	2,56	0,04	0,09	0,01	96,23
Sr int Kalibration	0,07	1,62	3,71	16,57	0,33	2,40		0,40	51,36	0,17	0,01	0,01	0,04	2,10	0,03	0,07	0,01	78,90
Abweichung zum Sollwert	9,63	3,57	17,89	4,63	-3,43	23,47		15,62	6,38	39,48	10,40	20,43	6,59	10,55	11,70	0,00	10,29	
kalibriert mit response IS Ca int	0,08	1,98	4,52	20,21	0,40	2,93		0,48	62,64	0,21	0,01	0,01	0,05	2,56	0,04	0,09	0,01	96,23
Ca int Kalibration	0,07	1,73	3,94	17,62	0,35	2,55		0,42	54,63	0,18	0,01	0,01	0,04	2,24	0,04	0,08	0,01	83,94
Abweichung zum Sollwert	3,05	-2,65	10,82	-1,65	-9,22	16,06		8,68	0,00	31,11	3,77	13,20	0,19	3,91	5,00	-6,00	3,67	
kalibriert mit response ohne IS 1L	0,08	1,98	4,52	20,21	0,40	2,93		0,48	62,64	0,21	0,01	0,01	0,05	2,56	0,04	0,09	0,01	96,23
Abweichung zum Sollwert	-10,11	15,08	-3,34	14,21	-20,82	1,23		-5,21	-12,78	14,36	-9,49	-1,26	-12,61	-9,36	-8,42	-18,01	-9,57	

Tabelle-A 12: Mittelwerte ausgewählter Elemente aller 25 Messlinien von VDZ 100 0,40 Pulverpressling (Press) und mit gesägter Querschnittsfläche (Schnitt)

Messlinie	Li	Be	C	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe
Schnitt_VDZ100_01	32197	326	3986	633960	484295	380020	642590	125884	84271	7621	199616	1535213	193270	110345	129888	1290	999662
Schnitt_VDZ100_02	33011	319	4194	666659	473927	394479	636166	118097	87267	7597	205756	1493970	193863	105232	131097	1216	998724
Schnitt_VDZ100_03	30182	293	3532	601826	442487	360374	608404	119981	76130	7401	181620	1424823	194187	97558	121901	1167	940899
Schnitt_VDZ100_04	33838	324	3843	689365	485865	405750	642373	118949	89602	7724	208181	1483880	203354	112979	129688	1234	1036898
Schnitt_VDZ100_05	29650	305	3722	591297	447344	351264	597781	115460	77361	6792	176725	1374109	185726	107570	124204	1234	1028808
Schnitt_VDZ100_06	31569	324	4137	684706	489574	389154	646732	121540	90125	7607	210094	1434381	193178	113045	131494	1231	1013859
Schnitt_VDZ100_07	31207	317	4368	635612	472044	384065	643964	125674	91574	7892	195548	1536243	189408	106721	138892	1249	1010093
Schnitt_VDZ100_08	28663	273	4105	605697	439359	368162	576248	111378	88694	6964	184581	1358586	177290	100933	112591	1144	944163
Schnitt_VDZ100_09	32919	315	4562	704859	488492	403237	652860	127731	94705	7546	212432	1540051	208080	102295	126971	1178	1003395
Schnitt_VDZ100_10	31119	271	3783	632542	452227	381308	609926	116855	75193	7661	227408	1399444	178313	98642	114758	1048	940719
Schnitt_VDZ100_11	32573	318	3931	698065	506554	402601	673781	132399	90755	8242	204787	1559485	197787	107454	144253	1272	1008834
Schnitt_VDZ100_12	28548	269	3398	619420	428425	362964	605399	118745	82878	7345	182757	1396849	170210	97695	114184	1046	925118
Schnitt_VDZ100_13	31546	313	4389	855792	487732	395752	659846	124856	86206	8559	197513	1504318	184422	102420	127841	1198	1014211
Schnitt_VDZ100_14	31038	290	3788	665459	454235	367554	633946	119630	87338	7518	198834	1430379	180504	103039	120171	1157	972131
Schnitt_VDZ100_15	18903	174	4278	332944	293635	215967	403318	71062	59568	6308	92378	1097389	115641	64192	101818	612	574542
Schnitt_VDZ100_16	19113	169	3715	327835	279327	196017	394627	70296	54835	5627	94298	1064460	108860	59212	80532	580	554294
Schnitt_VDZ100_17	19062	172	2980	314046	276002	215590	377410	70970	56191	5119	91259	1057132	111370	63477	88900	631	577423
Schnitt_VDZ100_18	17642	169	3012	294025	271912	194614	377243	71572	51775	5163	83591	984439	107452	59210	90196	625	567191
Schnitt_VDZ100_19	18570	163	3340	324088	288882	207394	391555	69766	58257	5764	91887	1060845	109418	62900	91356	675	578956
Schnitt_VDZ100_20	21357	176	3100	361864	307751	228722	425730	79239	62773	5704	101215	1162610	118181	67315	92308	670	626243
Schnitt_VDZ100_21	19050	167	3189	304541	292843	222858	398741	74877	62018	6069	95752	1128721	122546	70144	92995	697	621861
Schnitt_VDZ100_22	18314	159	2734	313709	295709	214003	408707	75101	58134	5927	92365	1041793	109421	60210	86033	634	557763
Schnitt_VDZ100_23	18758	174	3536	328368	297081	221537	425872	77155	60641	6052	94970	1073331	113690	61079	85259	652	569720
Schnitt_VDZ100_24	17932	156	2776	307079	266903	199110	369002	75466	53995	4898	88038	981317	107393	57858	79043	645	544831
Schnitt_VDZ100_25	18736	179	3299	316505	288636	223884	403689	75096	58906	5841	89987	1059228	110627	66240	84162	627	584901
Press_VDZ100_01	21723	175	3844	359158	305889	218876	405849	77829	57297	5467	100776	1075038	131890	75702	94063	706	641659
Press_VDZ100_02	20162	179	2826	344816	308377	236616	432481	79943	63406	6342	98754	1183460	115919	66759	96099	660	611107
Press_VDZ100_03	18408	169	3349	315975	291352	218408	392813	72328	57109	5487	87392	1042952	114222	66511	89017	650	578074
Press_VDZ100_04	20329	200	3446	362672	309194	237608	440792	94052	64080	5925	102341	1189874	113764	65352	98228	708	616230
Press_VDZ100_05	18924	165	3019	337201	288396	214101	408975	75814	60959	5375	93240	1107030	106232	60946	83217	625	577197
Press_VDZ100_06	19293	181	2913	341659	313289	224003	435172	83795	60778	5605	96221	1120732	116953	64508	89127	662	583311
Press_VDZ100_07	18106	160	2917	315883	287324	206150	388828	73079	55060	5593	86760	1031139	104399	59538	85069	643	558119
Press_VDZ100_08	19298	179	2843	347302	289865	218510	425629	80584	62160	5760	96934	1116333	112952	62651	84400	648	554304
Press_VDZ100_09	18563	173	3104	340573	301628	218413	414030	83657	59742	5765	95372	1080735	106944	60407	83288	705	598010
Press_VDZ100_10	20579	189	3026	366309	338095	245917	436370	83577	65657	6019	102459	1178194	120295	66842	91531	676	638377
Press_VDZ100_11	19463	175	4441	335260	311861	225308	411349	81020	59653	6260	94169	1099674	116619	63628	84503	668	617185
Press_VDZ100_12	20341	181	3216	356819	314241	228272	452218	82917	61380	6597	100082	1137990	117085	62174	87887	653	601890
Press_VDZ100_13	20929	181	3441	369183	304390	227969	442245	80592	66067	5817	104475	1188023	112397	67618	92876	674	630447
Press_VDZ100_14	18230	169	2764	345365	296872	217278	427242	77191	62228	6100	97868	1088401	106357	60896	85576	619	567029
Press_VDZ100_15	32197	326	3986	633960	484295	380020	642590	125884	84271	7621	199616	1535213	193270	110345	129888	1290	999662
Press_VDZ100_16	33011	319	4194	666659	473927	394479	636166	118097	87267	7597	205756	1493970	193863	105232	131097	1216	998724
Press_VDZ100_17	30182	293	3532	601826	442487	360374	608404	119981	76130	7401	181620	1424823	194187	97558	121901	1167	940899
Press_VDZ100_18	33838	324	3843	689365	485865	405750	642373	118949	89602	7724	208181	1483880	203354	112979	129688	1234	1036898
Press_VDZ100_19	29650	305	3722	591297	447344	351264	597781	115460	77361	6792	176725	1374109	185726	107570	124204	1234	1028808
Press_VDZ100_20	31569	324	4137	684706	489574	389154	646732	121540	90125	7607	210094	1434381	193178	113045	131494	1231	1013859
Press_VDZ100_21	31207	317	4368	635612	472044	384065	643964	125674	91574	7892	195548	1536243	189408	106721	138892	1249	1010093
Press_VDZ100_22	28663	273	4105	605697	439359	368162	576248	111378	88694	6964	184581	1358586	177290	100933	112591	1144	944163
Press_VDZ100_23	32919	315	4562	704859	488492	403237	652860	127731	94705	7546	212432	1540051	208080	102295	126971	1178	1003395
Press_VDZ100_24	31119	271	3783	632542	452227	381308	609926	116855	75193	7661	227408	1399444	178313	98642	114758	1048	940719
Press_VDZ100_25	32573	318	3931	698065	506554	402601	673781	132399	90755	8242	204787	1559485	197787	107454	144253	1272	1008834

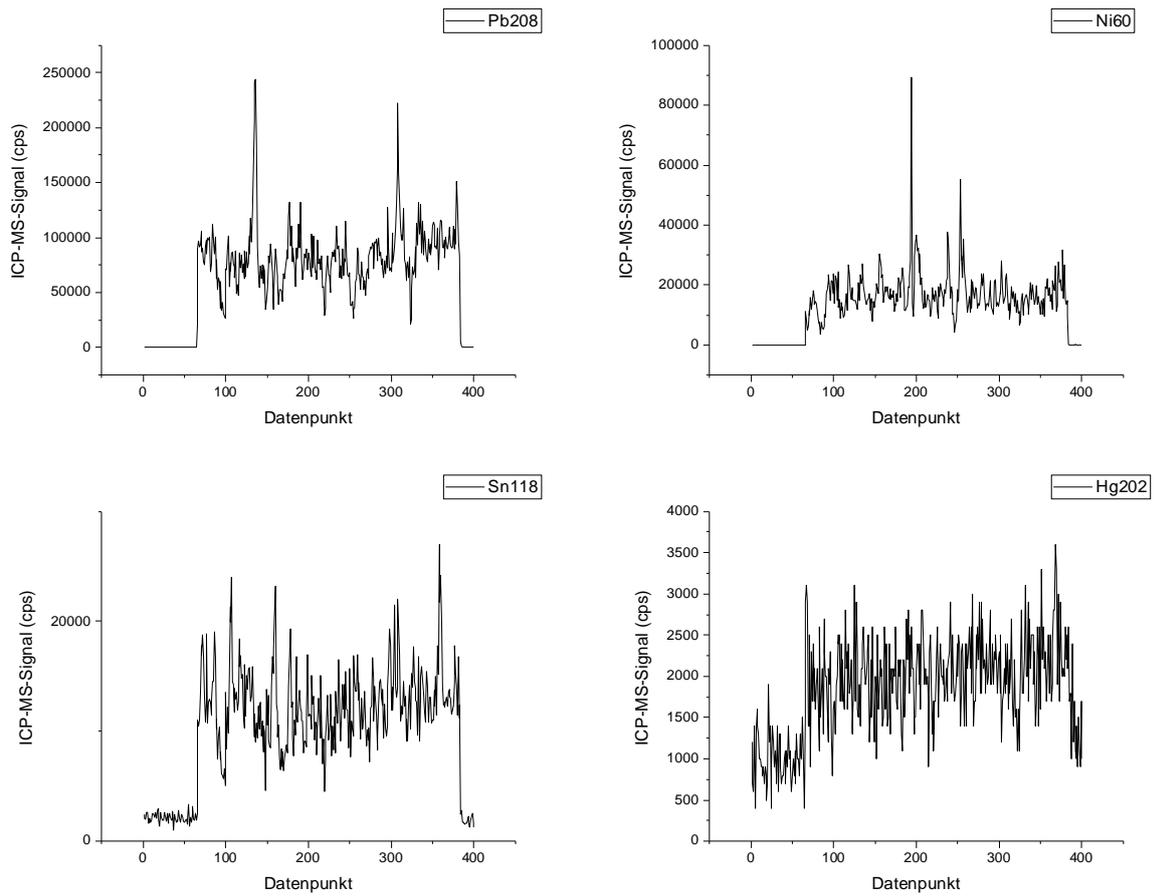


Abbildung-A 4: Beispielhafte Messlinien einiger Schwermetallisotope auf einem Pulverpressling ZS 0,4; Datenauswertung erfolgte zwischen Datenpunkt 67 und 382; Blei und Nickel treten in Clustern auf; Blindwert bei Sn um 1500 cps; Bei Hg setzt sich Signal zwar von Blindwert ab, aber nicht signifikant

## Anhang VI: Nachweisgrenzen von Spurenelementen an VDZ 100

Tabelle-A 13: Aus Blindwert und Blindwert-Standardabweichung errechnete und kalibrierte NWG von Calciumoxid und Spurenelementen auf hydratisiertem VDZ 100 w/z 0,40 Pulverpressling

Time in Seconds	Blindwert [cps]	Messignal im Zementstein [cps]	Stabw. Blindwert [cps]	errechnete NWG [cps]	NWG kalibriert [M.-%]
BeO	3	172	26	80	1,55E-04
CaO	305	1064765	178	840	4,98E-02
MnO2	32	612	53	191	2,05E-02
Co59	27	9387	51	180	6,61E-05
NiO	32	9195	50	182	8,91E-05
CuO	25	159532	60	204	3,86E-05
As75	15	1056	48	158	2,21E-04
Sr88	12	69298	32	108	1,92E-04
Mo98	8	909	33	108	8,48E-05
Sn118	1425	8805	412	2660	5,19E-04
Sb121	5	4300	22	70	4,27E-05
Hg202	775	1306	251	1527	4,17E-06
PbO	52	55354	74	274	2,77E-05

**Anhang VII: Weitere Inferenzmuster**

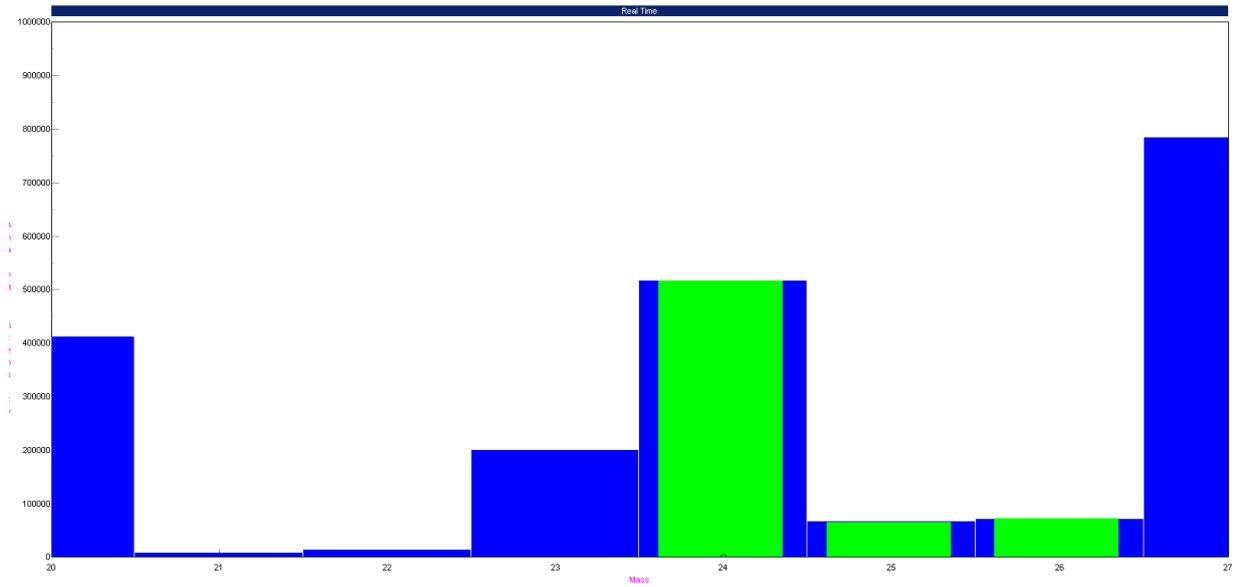


Abbildung-A 5: Interferenzmuster für Magnesium bei Messung eines ZS 0,40; Beschreibung der Farben und Breiten siehe Abbildung 44

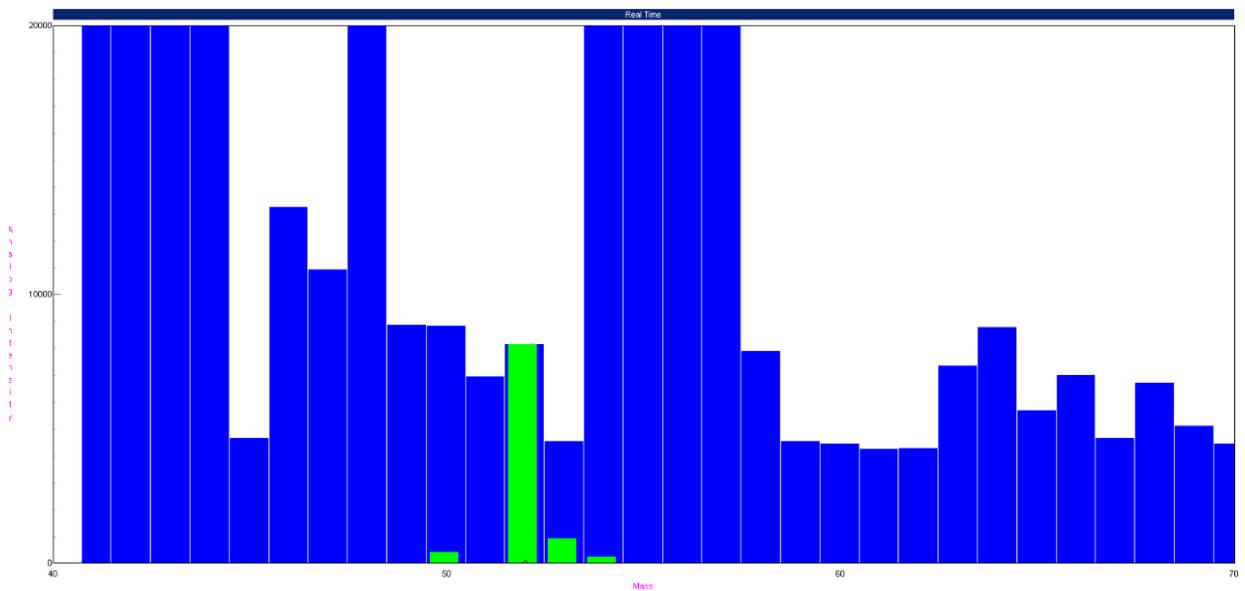


Abbildung-A 6: Interferenzmuster für Chrom bei Messung eines ZS 0,40; Beschreibung der Farben und Breiten siehe Abbildung 44

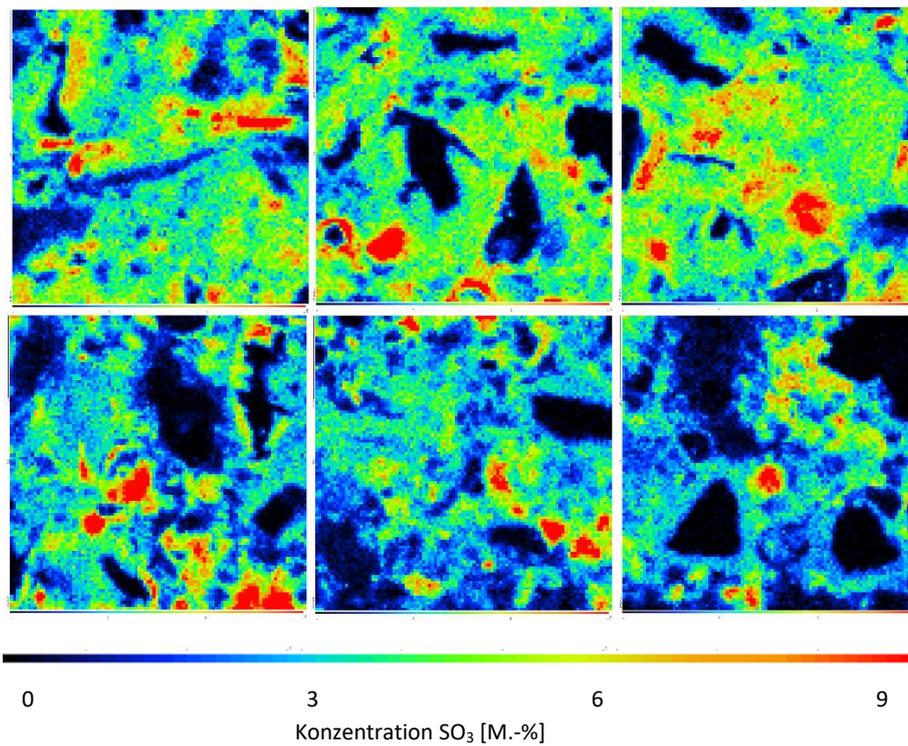
**Anhang VIII: EM-Farbbilder weiterer Elemente:**

Abbildung-A 7: EM-Konzentrationsverteilung von Schwefeloxid an DS 0,40 mit geometrisch optimierter ITZ in sechs Messfeldern; der Kalkstein ist nicht zu sehen, grenzt aber an den unteren Bildrand

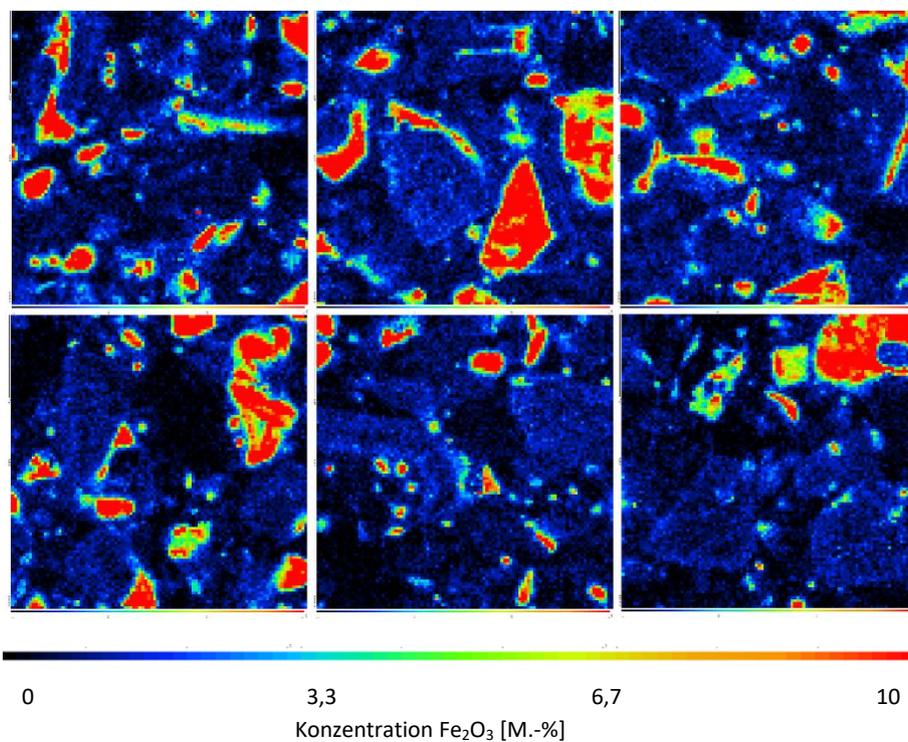


Abbildung-A 8: EM-Konzentrationsverteilung von Eisenoxid an DS 0,40 mit geometrisch optimierter ITZ in sechs Messfeldern; Der Kalkstein ist nicht zu sehen, grenzt aber an den unteren Bildrand

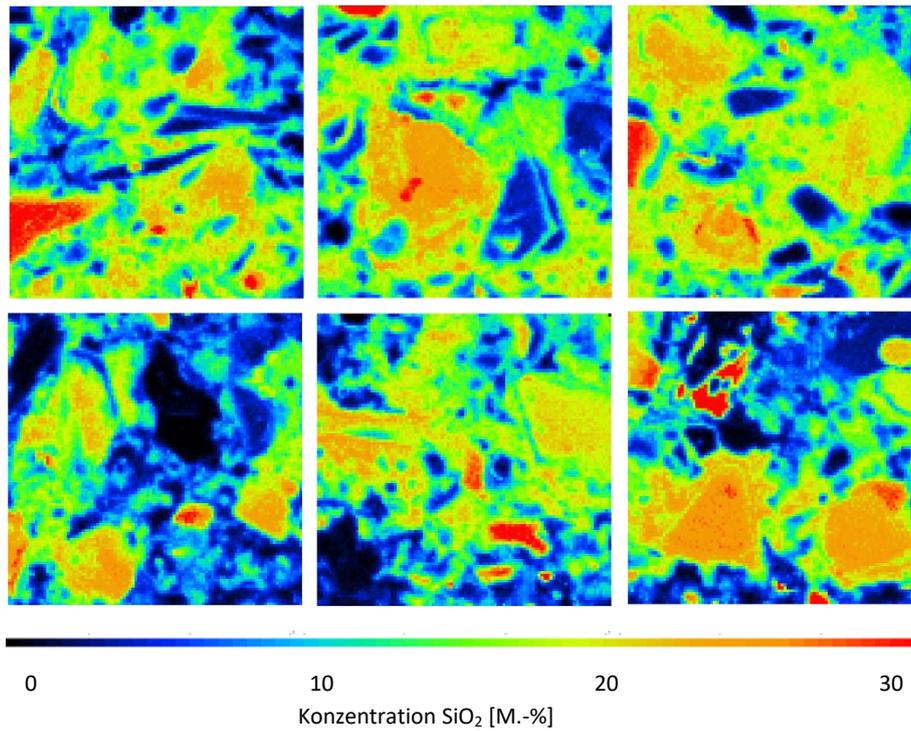


Abbildung-A 9: EM-Konzentrationsverteilung von Siliciumdioxid an DS 0,40 mit geometrisch optimierter ITZ in sechs Messfeldern; Der Kalkstein ist nicht zu sehen, grenzt aber an den unteren Bildrand

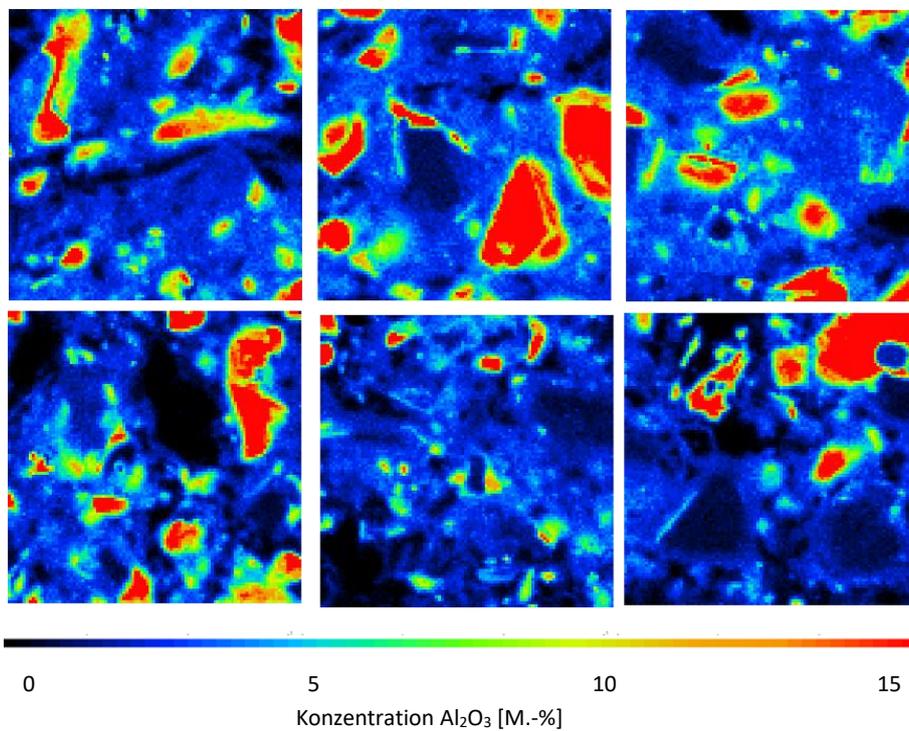


Abbildung-A 10: EM-Konzentrationsverteilung von Aluminiumoxid an DS 0,40 mit geometrisch optimierter ITZ in sechs Messfeldern; Der Kalkstein ist nicht zu sehen, grenzt aber an den unteren Bildrand

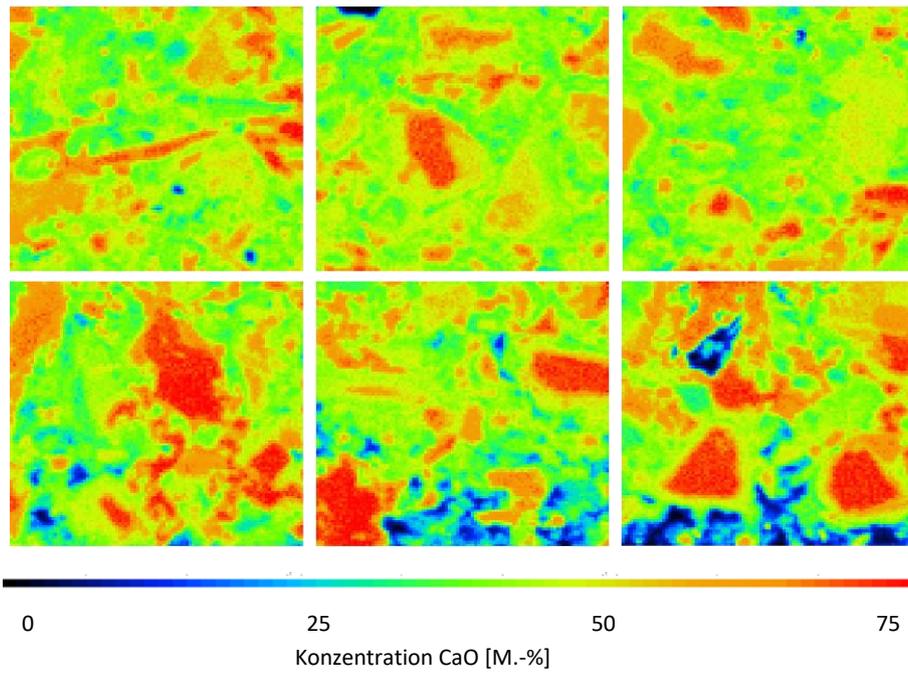


Abbildung-A 11: EM-Konzentrationsverteilung von Calciumoxid an DS 0,40 mit geometrisch optimierter ITZ in sechs Messfeldern; Der Kalkstein ist nicht zu sehen, grenzt aber an den unteren Bildrand

Anhang IX:  $\mu$ -RFA Bilder

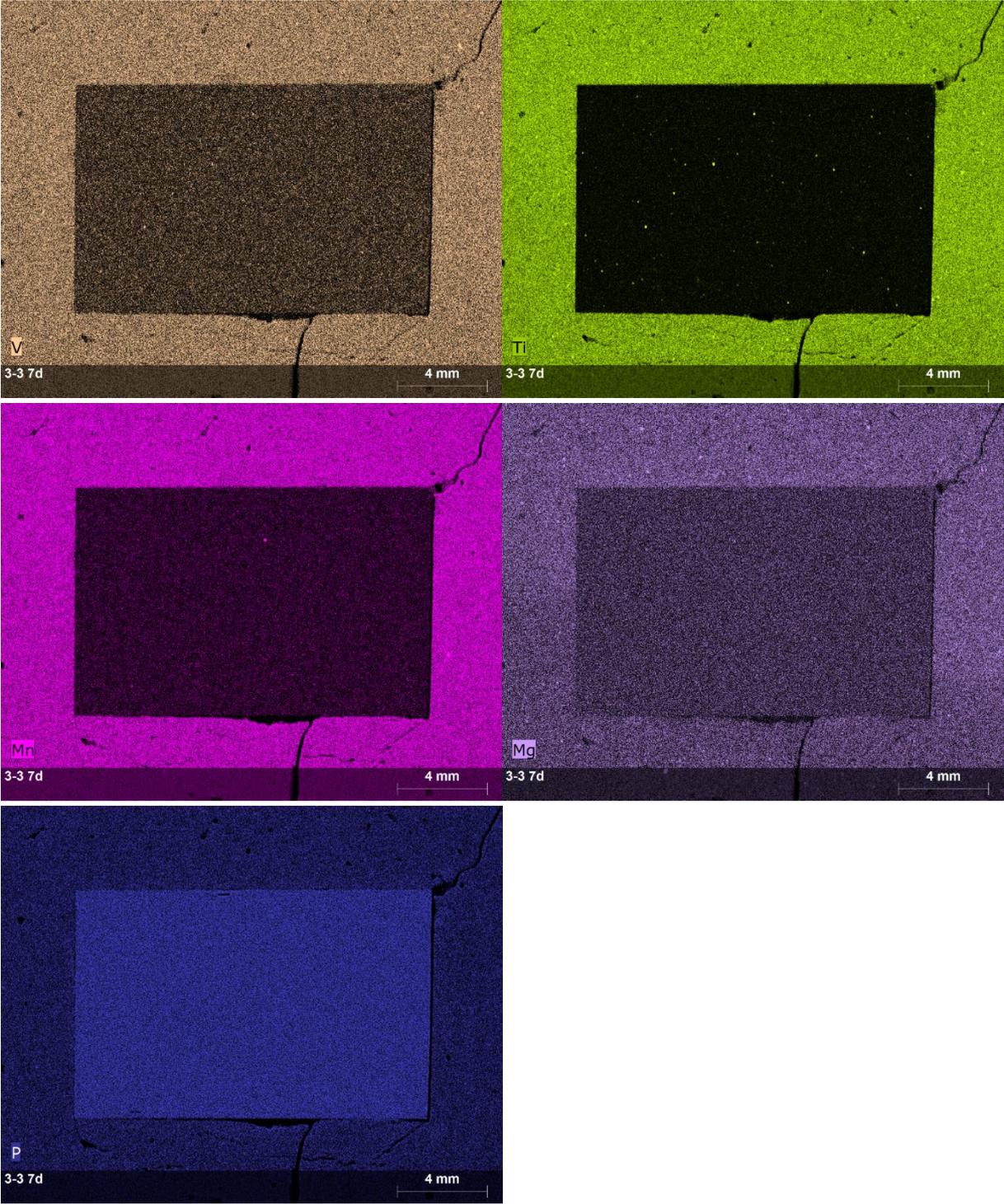


Abbildung-A 12: Zusätzliche  $\mu$ -RFA-Aufnahmen von Nebenelementen in ZS 0,40:

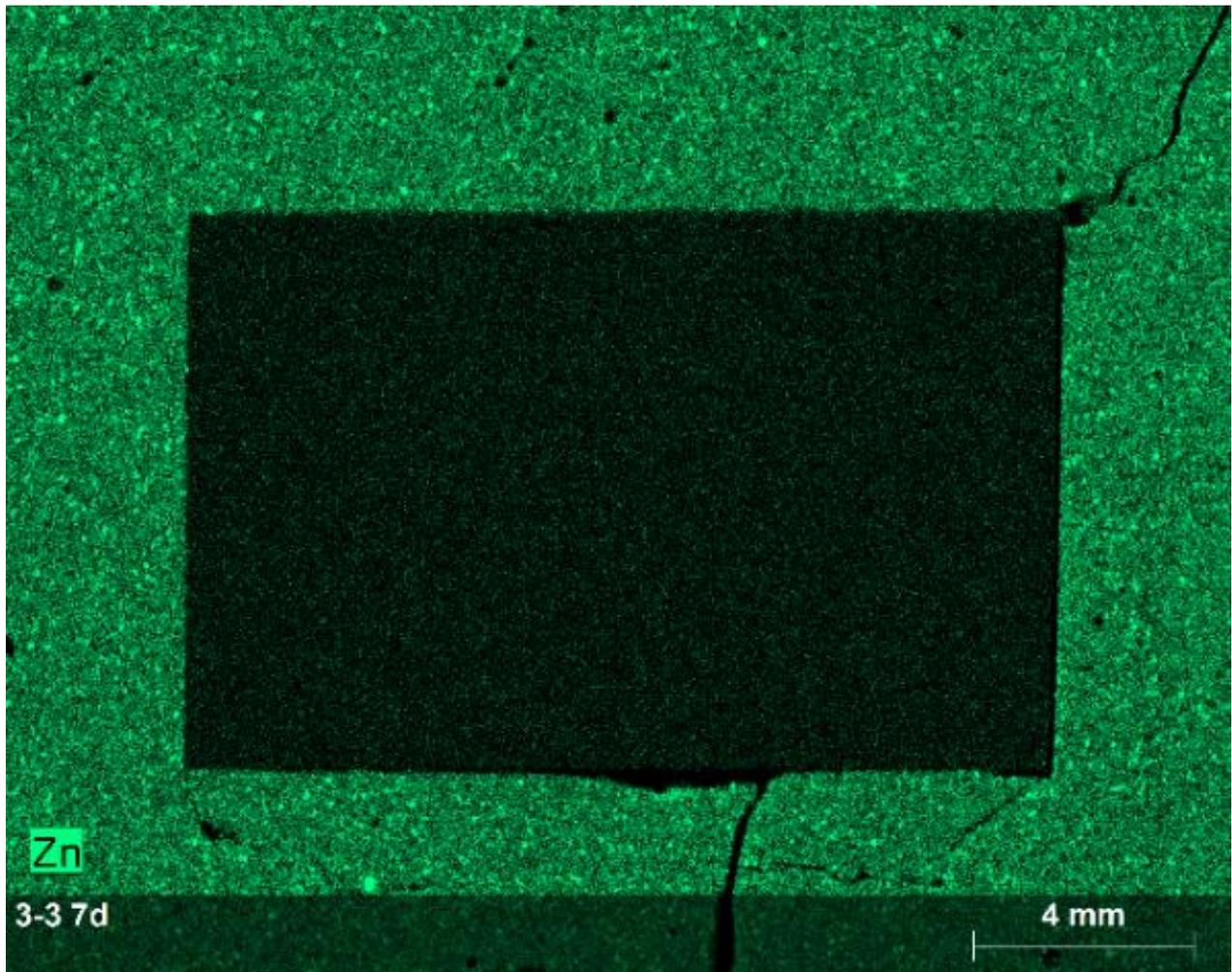


Abbildung-A 13: Zoom der  $\mu$ -RFA-Aufnahme von Zink in ZS 0,40