

**Quantifizierung von Chloriden in zementbasierten  
Feststoffen durch orts- und zeitaufgelöste Messung  
von Molekülemissionen in der laserinduzierten  
Plasmaspektroskopie**

von

**Thomas Dietz**

aus Bonn

Angenommene Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
Fachbereich 3: Mathematik/Naturwissenschaften  
Universität Koblenz-Landau

Gutachter:

Prof. Dr. Stefan Wehner

Prof. Dr. Georg Ankerhold

Prüfungskommission:

Prof. Dr. Stefan Wehner

Prof. Dr. Georg Ankerhold

Prof. Dr. Wolfgang Imhof

Tag der mündlichen Prüfung: 12.05.2020



# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b>	<b>v</b>
<b>Kurzfassung</b>	<b>vii</b>
<b>Abstract</b>	<b>ix</b>
<b>1 Allgemeine Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Einführung Baustoffanalytik . . . . .	1
1.1.1 Messverfahren für die Bestimmung des Chloridgehalts . . .	3
1.2 Laser-Induced Breakdown Spectroscopy - LIBS . . . . .	5
1.2.1 LIBS in der Baustoffanalytik und der Chloridnachweis . . .	6
1.2.2 Messung von Molekülemissionen in LIBS . . . . .	7
1.2.3 Plasmaanalytik und Simulation der Molekülbildung . . . . .	9
1.3 Zusammenfassende Zielstellung . . . . .	11
1.3.1 Spezifizierung der Ziele für die einzelnen Publikationen . . .	12
<b>2 Publikationen</b>	<b>15</b>
2.1 Molecular laser-induced breakdown spectroscopy for elemental analysis . . . . .	17
2.2 Diagnostics and simulations of molecular formation in laser-induced plasmas . . . . .	19
2.3 Quantitative determination of chlorides by molecular LIBS . . . . .	21
2.4 Comparison of atomic and molecular emission in LIBS for the quantification of harmful species in cement-based materials . . . .	23

<b>3 Zusammenfassende Diskussion</b>	<b>25</b>
3.1 Allgemeine Bewertung der Forschungsarbeit . . . . .	25
3.2 Kritische Betrachtung der experimentellen Forschungsergebnisse	27
3.3 Kritische Beurteilung der Molekülsimulationen . . . . .	28
3.4 Ausblick . . . . .	30
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>33</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>45</b>
<b>Anhang</b>	<b>47</b>

# Vorwort

Die vorliegende Dissertation ist kumulativ gestaltet und umfasst vier referierte Veröffentlichungen [1–4]. Die Publikationen sind entsprechend ihrer chronologischen Reihenfolge in der vorliegenden Arbeit aufgeführt. Jede Veröffentlichung besitzt ein eigenes Literaturverzeichnis und getrennte Nummerierungen von Seitenzahlen, Abbildungen und Tabellen. Sowohl die Seitenzahlen des Journals als auch der Dissertation sind in den jeweiligen Kapiteln gedruckt. Der Beitrag aller Autoren ist in einem separaten Dokument dargestellt. Der Inhalt dieser Arbeiten wurde auf nationalen und internationalen Tagungen dem Fachpublikum in Vorträgen und Posterbeiträgen präsentiert. Eine Übersicht findet sich im Anhang.

Die Promotion selbst ist eingebettet in ein Kooperationsprojekt zwischen der Hochschule Koblenz, der mittelständigen Firma Secopta analytics GmbH aus Teltow und der Bundesanstalt für Materialforschung und Prüfung (BAM) aus Berlin. Die Förderung erfolgte durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie über das Zentrale Innovationsprogramm Mittelstand (ZIM) der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF). Das mit „HaloLIBS“ (Förderkennzeichen: KF26821030F4) abgekürzte Projekt trägt den vollständigen Titel „Hochempfindliches LIBS-Verfahren zur frühzeitigen Detektion von Halogenverbindungen in Stahlbeton zur Vermeidung von Korrosionsschäden“ und beschäftigt sich mit einem neuartigen Ansatz der Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) zur Detektion von Chloriden in Betonbauwerken. Das Teilprojekt „LIBS-Elementanalyse über zeitaufgelöste Messungen von Molekülen“ der Hochschule Koblenz spezifiziert dabei die angestrebte Messmethode. Eine ausführliche Einführung in die Problematik und Beschreibung der Ziele dieser Arbeit findet sich im Kapitel Allgemeine Einleitung.



# Kurzfassung

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der Anwendung des sogenannten Molekül-LIBS Verfahrens, einem neuartigen Ansatz der Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), um den Nachweis für Lochkorrosion auslösende Chloride in Betonbauwerken, die z.B. durch Streusalze im Winter eingetragen werden, zu optimieren. Die potentiometrische Titration als Standardverfahren zur Chloridbestimmung in der Baustoffanalytik weist neben einem hohen Kosten- und Zeitaufwand den entscheidenden Mangel auf, dass die Bestimmung der Chloridkonzentration auf die Gesamtmasse des Betons bezogen wird und nicht wie in der europäischen Norm EN 206 gefordert auf den Zementanteil. Die bildgebenden Möglichkeiten von LIBS zur Phasentrennung des Betons erfüllen diese Forderung. LIBS wurde bereits 1998 von der BAM in der Baustoffanalytik eingesetzt, allerdings erfordert der Nachweis von Chloriden mit LIBS eine teure Heliumspülung und Spektrometer außerhalb des sichtbaren Spektralbereichs, um atomare Emissionen von Chlor zu detektieren. Der Ansatz von Molekül-LIBS besteht darin, dass die Emission chloridhaltiger Molekülradikale, die sich in der Abkühlphase des laserinduzierten Plasmas bilden, zur Quantifizierung genutzt werden. Die Vorteile gegenüber dem konventionellen LIBS Verfahren sind die Emission im sichtbaren Spektralbereich und die Anwendbarkeit ohne Edelgasspülung. In dieser Arbeit wird zudem der Einfluss der experimentellen Komponenten auf das Zeitverhalten der relevanten Molekülemissionen untersucht, Signalschwankungen durch Plasmafluktuationen werden deutlich reduziert und für eine umfassende Plasmaanalytik wird die Molekülbildung auf atomistischen Maßstäben simuliert und mit Standardverfahren verglichen. In Simultanmessungen werden atomare und molekulare Cl-Emission direkt verglichen und die Quantifizierung durch Datenzusammenführung optimiert. Molekül-LIBS wird zu einem quantifizierenden und bildgebenden Verfahren erweitert, das Chloride ohne Edelgasspülung detektieren kann.



# Abstract

This dissertation presents the application of the molecular LIBS method, a novel approach of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), to optimize the detection of pitting chlorides in concrete structures, which are e.g. contaminated by de-icing salt in winter. Potentiometric titration as the standard method for chloride determination in building material analysis is costly and time-consuming. It has the decisive disadvantage that the determination of chloride concentration is based on the total mass of the concrete and not on the cement content as required by the European standard EN 206. The imaging capabilities of LIBS for phase separation of the concrete meet this requirement. LIBS was already used by BAM in 1998 in building material analysis, but the detection of chlorides with LIBS requires expensive helium purging and spectrometers outside the visible spectral range to detect emissions of atomic chlorine. The approach of molecular LIBS is to quantify the emission of chloride-containing molecular radicals formed during the cooling phase of the laser-induced plasma. The advantages compared to conventional LIBS method are the emission in the visible spectral range and the applicability without noble gas purging. In this thesis the influence of the experimental components on the time behaviour of the relevant molecular emission bands is investigated, signal deviations due to plasma fluctuations are significantly reduced and for plasma analysis the molecular formation is simulated on atomistic scales and compared with standard methods. In simultaneous measurements, atomic and molecular Cl emission are directly compared and the quantification is optimized by data combination. Molecular LIBS will be extended to a quantifying and imaging method that can detect chlorides without noble gas purging.



# 1 | Allgemeine Einleitung

## 1.1 Einführung Baustoffanalytik

In der Baustoffanalytik spielt der heterogene Werkstoff Beton aufgrund seiner vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten im Bauingenieurwesen eine herausragende Rolle. Beton als mehrphasiges Gefüge entsteht infolge eines chemischen Abbindeprozesses aus einer Mischung von Wasser mit Gesteinskörnung und Zement als Bindemittel. Diverse Additive, Zuschlagsstoffe und über 20 Zementarten spezifizieren den Beton für verschiedenste Anwendungen, wo besondere Anforderungen wie chemische Widerstandsfähigkeit, Druckfestigkeit oder Temperaturbeständigkeit nötig sind. Werden hohe Belastungsfähigkeiten für Konstruktionen wie Brücken oder Decken gefordert, wird zusätzlich eine Bewehrung aus Stahl eingesetzt. Zahlenmäßig gab der Verband Deutscher Zementwerke (VDZ) in seinen jährlich erscheinenden Statistiken [5] an, dass 2017 knapp 34 Mio. Tonnen Zement allein in Deutschland produziert wurden, der zu gleichen Teilen im Tiefbau, dem Wohnbauwesen und dem Nichtwohnbau verwendet wurde. Weltweit wurden 2017 über 4 Mrd. Tonnen Zement produziert [6]. Der daraus weiterverarbeitete Beton ist der meistverwendete Werkstoff überhaupt. Die Herstellung und Prüfung von Zement und (Stahl-)Betonen ist dabei in zahlreichen Normen [7–9] und Richtlinien [10] niedergeschrieben. Da bestehende Prüfverfahren teilweise Defizite aufweisen (1.1.1), ist eine stetige Weiterentwicklung dieser Verfahren und die Entwicklung neuer Ansätze von großem Interesse für die Baustoffanalytik.

Betonbauwerke können durch chemische Schädigungen und Korrosionsprozesse, die durch den externen Eintrag von Elementen hervorgerufen werden, eine erhebliche Minderung der Standsicherheit erfahren. Koch et al. [11] haben für die USA im Jahr 2002 bereits eine jährliche Schadensabschätzung in Milliarden-

höhe kalkuliert. Wichtige Schädigungsprozesse in der Baustoffanalytik [12, 13] sind die Alkali-Kieselsäure Reaktion, in deren Schadensprozess der Quelldruck im Beton ansteigen und die Bausubstanz durch Abplatzungen und Rissbildungen schädigen kann oder die Minderung des pH-Werts der oberen Betonschicht durch Carbonatisierung, welche durch eine Wechselwirkung mit umgebenden Kohlenstoffdioxid hervorgerufen wird. Weitere schädigende Prozesse sind das Sulfattreiben als eine Reaktion von Sulfationen mit aluminiumhaltigen Phasen und die Oxidierung von Bewehrungsstahl. Bei beiden Prozessen kann es zusätzlich durch chemische Reaktionen zu Volumenänderungen und damit zu Abplatzungen des Betons kommen.

Die in dieser Arbeit thematisierte und als chloridinduzierte Lochkorrosion bekannte Schädigung betrifft nicht direkt den Beton, sondern schädigt in erster Linie die Stahlbewehrung und bedroht damit die Standsicherheit eines Bauwerks. Im Fokus dieser Arbeit steht die zuverlässige Bestimmung einer potentiellen Bewehrungskorrosion von Stahlbeton durch extern eingetragene Chloride [12–14]. Diese können durch Einwirkungen wie Salzwasser bei Hafenanlagen oder durch Tausalzeinsatz im Winter in die Bausubstanz eindringen. Betroffen sind vorrangig Brücken, aber auch Parkhäuser, die durch mittransportiertes Tausalz von PKWs belastet werden. Das Eindringen der Chloride in den Beton kann über Risse oder Diffusion durch den Porenraum des Betons erfolgen. Die Bezeichnung chloridinduzierte Lochkorrosion rührt daher, dass eingedrungene Chloridionen punktuell Fehlstellen der schützenden Oxidschicht der Bewehrung (sog. Passivierung) verdrängen und somit Angriffspunkte für eine elektrochemische Korrosion bilden. Infolgedessen bilden sich Salze aus dem gelösten Metall und den Chloridionen. Die Ausdehnung an der Oberfläche ist vergleichsweise gering, was über eine tiefgehende und kritische Schädigung in den Bewehrungsstahl hinwegtäuschen und so unbemerkt bleiben kann. Weltweit sind eine Vielzahl an Stahlbetonbauwerken von Lochkorrosion betroffen, sodass sich ein erheblicher volkswirtschaftlicher Schaden für die Instandhaltung ergibt. Der nach DIN 206 [9] festgelegte Grenzwert für eine kritische Chloridbelastung in bewehrtem Beton beträgt je nach Betonverwendung einen Massenanteil von 0,2 % bzw. 0,4 %. Da die Chloridionen durch den Porenraum der Zementmatrix diffundieren, ist dieser Anteil ausschließlich auf den Zementanteil und nicht auf die Gesamtmasse des Betons zu beziehen. Im Falle einer Grenzwertüberschreitung muss laut Instandsetzungsrichtlinie des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton

[10] ein Sachkundiger die Überprüfung des Bauwerks übernehmen und ggfs. eine Sperrung oder Sanierung einleiten, die darin bestehen kann, eine gewisse Schichtdicke Beton auszutauschen.

Aufgrund der zahlreichen Schädigungsprozesse besteht daher ein Interesse, die Verteilung und genauer das Eindringverhalten der an der Schädigung beteiligten Elemente, aber auch des Betongemischs selbst zu analysieren. Dazu gehören Elemente wie Ca, Si, O, Mg, Fe, Al, S, Na, K und Cl.

### 1.1.1 Messverfahren für die Bestimmung des Chloridgehalts

Als Standardverfahren für die Bestimmung des Chloridgehalts hat sich die potentiometrische Titration etabliert [15, 16]. Bei der konventionellen Analyse durch ein Baustofflabor werden zunächst Bohrkerne mit Durchmessern von bis zu 10 cm gezogen, die in zentimeterdicke Scheiben geschnitten werden und so die Belastung durch Chloride in die Tiefe repräsentieren sollen. Anschließend werden die Scheiben zu feinem Pulver gemahlen und homogenisiert. Die nasschemische Analyse erfolgt dann an dem homogenisierten Pulver. Die daraus erhaltenen Werte sind rein von der Methode präzise (Nachweisgrenze für Cl ca. 0,01 % nach [15, 16]), allerdings ist der technische Aufwand für die Probenvorbereitung sehr hoch. Typische Kosten und Analysezeiten liegen bei etwa 200 EUR und 2 h pro Bohrkern [17]. Bei einigen 10 bis 100 Bohrkernen pro Bauwerk ergibt sich ein enormer Kosten- und Zeitaufwand für die Analyse. Weiter ist die Tiefenauflösung sehr gering, was lokale Chloridanreicherungen in Rissen nicht erkennen lässt. Mit einer speziellen Fräse ist es zwar möglich einen Bohrkern millimeterweise abzutragen, die Kosten und Analysezeiten vervielfältigen sich dadurch aber gleichermaßen auf bis zu 20 Stunden und über 1000 EUR. Beide Ansätze haben jedoch den entscheidenden Mangel, dass die Gesteinskörnung ebenfalls gemahlen wird und es so zu einer Verdünnung der Probe kommt. Chloride gehen zwar keine relevanten Reaktionen mit der Gesteinskörnung ein, allerdings wird durch die fehlende Berücksichtigung der Heterogenität des Betons bei der nasschemischen Analyse immer ein verfälschtes Ergebnis ausgegeben. Eine Umrechnung von Beton- auf Zementanteil erfolgt allein über Schätzwerte, da der genaue Zementgehalt in der Regel nicht bekannt ist und nur mit aufwendigen Mitteln bestimmt werden kann. Andererseits gibt es chlorid-

haltige Steine, die bei Betrachtung der Gesamtmasse des Betons das Ergebnis ebenfalls verfälschen können, wenn der Zement nicht durch extern eingedrungene Chloride belastet ist.

Weitere Verfahren, die für die Bestimmung des Chloridgehalts eingesetzt werden können, sind die Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) in Kombination mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM)[18], die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) [19] und die Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppelten Plasmen (engl. Abkürzung: ICP-OES) [20, 21]. Aufgrund der erforderlichen Vakuumtechnik ist EDX trotz der sehr hohen Ortsauflösung des REM im Submikrometerbereich nicht für einen hohen Probendurchsatz geeignet [22–25]. Zum einen wird nur ein kleiner Ausschnitt der Probe vermessen (typ. Kantenlänge < 1 mm) und zum anderen sind die Betonproben grundsätzlich nicht leitfähig. Um die erforderliche Leitfähigkeit der Probe zu gewährleisten, kann ggfs. eine Bedampfung der Probe mit leitfähigen Elementen durchgeführt werden. Weiter gestaltet sich das Evakuieren als solches sehr zeitintensiv, da der Porenraum eines Bohrkerns ebenfalls evakuiert wird und es besteht die Gefahr, dass Probenpartikel den Detektor beschädigen können. Darüber hinaus ist eine Quantifizierung mit hohem Aufwand verbunden und erfolgt meist nur semi-quantitativ. RFA Handgeräte bieten eine schnelle Analyse, die aber in der Regel nur punktuell ausfällt, sodass eine Hauptanwendung bei der metallverarbeitenden Industrie und homogenen Proben liegt. Für die erforderlichen Nachweisgrenzen in der Betonanalyse wird feingemahlene Probe benötigt [26]. Stationäre Systeme erfordern neben der ohnehin erforderlichen Röntgentechnik zumeist auch Vakuumbedingungen [19]. Mit ICP-OES werden Nachweisempfindlichkeiten für Chloride (< 0,1 %) unterhalb der kritischen Belastung in Beton nur mit hohem technischen Aufwand erreicht [20, 21, 27, 28]. Zudem liegt die Emission von Cl in einem schwer zugänglichen Spektralbereich. Wie die potentiometrische Titration haben RFA und ICP-OES den Nachteil, dass der Bezug auf die Gesamtmasse des Betons erfolgt. Auf Verfahren zur Chloridbestimmung wie die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelten Plasmen (ICP-MS) [29, 30], Infrarot-Spektroskopie [31–33] und das sogenannte HR-CS GFMS Verfahren (High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Molecular Absorption Spectrometry) [34] wird an dieser Stelle nicht weiter eingegangen, da diese Verfahren ebenfalls keine schnelle Analyse des Chloridgehalts erlauben.

## 1.2 Laser-Induced Breakdown Spectroscopy - LIBS

Eine vielversprechende und mittlerweile weitverbreitete Methode in der Laboranalytik und Industrie ist die laserinduzierte Plasmaspektroskopie oder auch Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, kurz LIBS [35–39]. Hierbei handelt es sich um ein laseroptisches Verfahren, das die zu untersuchende Probe durch Fokussierung von kurzen und energiereichen Laserpulsen so stark aufwärmt, dass ein gewisses Probenvolumen im Mikro- bis Nanogramm-Bereich schlagartig verdampft. Im weiteren Verlauf der Laserpulsabsorption findet der Übergang in einen Plasmazustand statt. Dieses laserinduzierte Plasma enthält neben einem breitbandigen und temperaturabhängigen Kontinuum spektrale Informationen über das abgetragene Material, welche durch Detektion der Photonenemission mit einem geeignetem Spektrometer ausgewertet werden können. Die Emission entsteht durch charakteristische Übergänge von angeregten Zuständen der Atome und Ionen im Plasma und erlaubt damit eine eindeutige Elementbestimmung. Die Übergänge für zahlreiche Elemente sind beispielsweise durch das National Institute for Standards and Technologies [40] dokumentiert und werden in einer offenen Datenbank bereitgestellt. Da einige Elemente eine Vielzahl von optischen Übergängen besitzen, kann bei Überlagerung mit Linien anderer Elemente eine eindeutige Zuordnung erschwert werden.

LIBS zeichnet sich dadurch aus, dass alle Elemente einer Probe unabhängig vom Aggregatzustand in Bruchteilen einer Sekunde mit minimalem Probenabtrag analysiert werden können. Bei den meisten Anwendungen bedarf es keiner besonderen Probenvorbereitung oder Gasatmosphäre. Durchmesser des fokussierten Laserpulses im Submillimeterbereich in Kombination mit schnellen Scannern ermöglichen es, LIBS einfach zu einem bildgebenden Verfahren zu erweitern [41–44]. Im Vergleich zu anderen Verfahren ist LIBS bei den meisten Anwendungen nicht an Vakuum- und Röntgentechnik oder elektrische Leitfähigkeit der Probe gebunden. Durch die instrumentellen Fortschritte der letzten Jahre im Bereich gepulster Laser, Detektoren und Spektrometer sind kompakte und vergleichsweise günstige LIBS Systeme einer Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten zugänglich geworden. Dazu zählen unter anderem Forensik [45] und biologische Untersuchungen an Bakterien [46, 47], Recycling-Prozesse [48] oder

geo- und mineralogische Anwendungen [49–51]. Zahlreiche Veröffentlichungen befassen sich zudem mit Methoden wie Calibration-Free LIBS [52], der Signalverarbeitung von Spektren [53, 54] und den physikalischen Prozessen laserinduzierter Plasmen [55].

### 1.2.1 LIBS in der Baustoffanalytik und der Chloridnachweis

Im Bereich der Baustoffanalytik mit LIBS spielt die BAM eine herausragende Rolle, da sie seit über 20 Jahren [56] die Prüfung von zementbasierten heterogenen Baustoffen vorantreibt. Millar et al. [57] haben die Historie und die wesentlichen Veröffentlichungen der weltweit aktiven Gruppen im Bereich des Chloridnachweises in Beton mit LIBS zusammengestellt. Daneben haben auch Omenetto et al. [58] die Arbeiten verschiedener Gruppen zusammengestellt, die atomare oder ionische Emissionen von Chlor nutzen. Bei LIBS erfolgt der Nachweis von Chloriden in Beton und Zement durch die Beobachtung der daraus resultierenden Emissionen im Plasma wie Ionen und Atome. Im Gegensatz zur naschemischen Analyse entfällt mit LIBS das kosten- und zeitaufwendige Mahlen der Probe, da zumeist direkt die Schnittfläche eines halbierten Bohrkerns mit LIBS in Submillimetrauflösung und mit deutlich reduzierter Messzeit flächig vermessen wird. Weiter ist es durch orts aufgelöste Messungen möglich, zuverlässig zwischen Gesteinskörnung und Zementmatrix zu unterscheiden und so die Chloridkonzentration, wie nach DIN 206 [9] gefordert, auf den Zement bezogen anzugeben [3, 4, 42, 59]. Eine Quantifizierung ist nach vorangegangener Kalibrierung mit einem geeignetem Probensatz möglich. Zeitgleich können durch den Vorteil der Multielementanalyse mit LIBS auch die Elemente nachgewiesen werden, die für andere Schädigungsprozesse im Beton verantwortlich sind [60–62]. Zuletzt wurden von Gottlieb et al. [59, 63] der Einfluss der Korngröße auf das LIBS Signal und damit auf die Quantifizierung untersucht, da Matrixeffekte durch Heterogenität und Probenvorbereitungen zu berücksichtigen sind.

Neben den zahlreichen Vorteilen von LIBS ergeben sich wie bei jedem Verfahren auch Nachteile. Grundsätzlich können alle Elemente des Periodensystems in einem einzigen laserinduzierten Plasma analysiert werden. Dafür müssen die Elementemissionen allerdings in einem spektral zugänglichen Bereich liegen und die entsprechenden Übergänge des jeweiligen Elements müssen an-

geregt werden. Elemente mit hohen Anregungsenergien der oberen Niveaus wie Halogenide sind deshalb nur unter höherem technischen Aufwand mit LIBS nachzuweisen [64]. Am Beispiel von Chloriden in Beton ist die stärkste atomare Emission des Hauptbestandteils Kalzium bei einer Wellenlänge von 422,6 nm mit einer Übergangsenergie von 2,9 eV zum Grundniveau deutlich einfacher anzuregen und nachzuweisen als Chlor bei 138,9 nm mit 8,9 eV zum Grundniveau [40]. Natrium zeigt mit einer vergleichbaren Konzentration wie Chlor und einer Übergangsenergie von 2,1 eV zum Grundniveau bei 589 nm ebenfalls eine deutlich höhere Emission als Chlor. Der Nachweis von Chlor stellt sich generell als herausfordernd dar, da die o.g. stärkste atomare Emissionslinie von Chlor beispielsweise im tiefen ultravioletten Bereich liegt, was bedeutet, dass aufwendige Vakuumtechnik und spezielle Detektoren erforderlich sind. Im nahen Infrarot bei 837,6 nm emittiert Chlor deutlich schwächer, sodass es im relevanten Bereich der Chloridkonzentration um ca. 1 % einer Schutzatmosphäre aus Helium bedarf. Diese hat einen verstärkenden Effekt für atomare Emissionen in LIBS [65, 66]. Die Heliumspülung hält in dieser Funktion zusätzlich Partikel sowohl von der Optik als auch vom Ort der Plasmabildung fern und schützt somit die Optik und verhindert vorzeitige Absorptionen des Laserpulses. Damit geht jedoch ein aufwendigerer experimenteller Aufbau und ein nicht zu vernachlässigender Kostenfaktor für das Helium einher. Unabhängig davon muss der Detektor des Spektrometers auf diesen Spektralbereich ausgelegt sein, was in vielen Fällen eine Detektor-Kühlung erforderlich macht. Der Nachweis ionischer Emission von Chlor bei 479 nm [58, 67] ist aufgrund der kurzen Lebensdauer und der hohen Plasmafluktuationen in den ersten Nanosekunden, wo die Plasmatemperatur heiß genug für die Anregung der ionischen Übergänge ist, nicht praktikabel.

### 1.2.2 Messung von Molekülemissionen in LIBS

Ein bis dahin wenig beachteter Ansatz für die Messung schwer nachzuweisender Elemente besteht darin, den Nachweis eines Elements nicht über atomare, sondern über molekulare Emissionen durchzuführen. Durch die Rekombination von freien Atomen in der Abkühlphase des laserinduzierten Plasmas können Moleküle entstehen, die ebenfalls ein charakteristisches Emissionsspektrum aufweisen. Aufgrund der hohen Reaktivität von atomarem Chlor und auch Sauer-

stoff, die unter Normalbedingungen nur gebunden vorkommen, bilden sich vornehmlich zweiatomige Moleküle und Radikale mit den im Beton und Zement enthaltenen Elementen wie Kalzium, Silizium, Eisen und Aluminium, woraus sich eine Vielzahl an möglichen Reaktionsprodukten ergibt. Die Ergebnisse in dieser Arbeit zeigen, dass sich vor allem molekulare Oxidverbindungen wie CaO und CaOH bilden und gut messen lassen. Die molekulare Emission von Kalzium-Monochlorid (CaCl) bietet sich für den Nachweis von Chlor an, da zum einen Kalzium der Hauptbestandteil von Zement ist und zum anderen dadurch, dass CaCl zwei Bandensysteme besitzt [68], die im sichtbaren Spektralbereich emittieren. Im Plasma bilden sich neben zweiatomigen (z.B. SiCl, FeCl und AlCl) auch mehratomige Moleküle bis hin zu den Endprodukten (z.B. CaCl<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>). Diese besitzen jedoch z.T. sehr kurze Lebensdauern oder zeigen keine nachweisbaren Emissionen und können somit nicht zur Auswertung herangezogen werden. Tabellenwerke für die Spektroskopie zweiatomiger Moleküle und Radikale gibt es unter anderem von Herzberg [69] und Pearse und Gaydon [68]. Bei diesen älteren Werken wurde zumeist mit Funkenentladungen gearbeitet, sodass sich die entscheidenden experimentellen Parameter wie Teilchendichte, Druck und Plasmatemperatur zu LIBS deutlich unterscheiden und so bestenfalls als Orientierung dienen. Die Auswertung von Molekülspektren erweist sich im Gegensatz zu atomaren oder ionischen Spektren grundsätzlich als aufwendiger, da nicht einzelne Übergänge von Energieniveaus, sondern eine Vielzahl an Schwingungs- und Rotationsübergängen, die zu komplexen und teils zeitabhängigen Bandenstrukturen übergehen, betrachtet werden muss. Darüber hinaus bilden sich viele Moleküle erst im Verlauf des Abkühlprozesses in der Plasma-peripherie. Dementsprechend sind Spektrometer zu empfehlen, deren Detektoren zeitlich versetzt zur Plasmaentstehung (sog. Gate-Delay) beleuchtet werden, um nicht mit der Emission von Ionen, Atomen oder Kontinuumsstrahlung zu überlagern. Durch die verhältnismäßig lange Emissionsdauer von Molekülen von mehreren 10 µs kann die Aufnahmezeit des Detektors (Gate-Width) an die restliche Lebensdauer des Plasmas angeglichen werden und muss nicht auf typische Zeitfenster in LIBS von einigen 100 ns beschränkt werden.

Der Stand vor der Arbeit zur Auswertung der Molekülemissionen in LIBS bestand im wesentlichen darin, dass kohlenstoffhaltige Moleküle wie C<sub>2</sub>, CH und CN im Bereich organischer Anwendungen simuliert und untersucht wurden [47, 70–72]. Grund dafür sind die spektral trennbaren Rotations- und Schwingungs-

übergänge und die spektrale Position im nahen ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich. Durch die Arbeit von Gaft [73] im Jahre 2014 wurden Molekülmessungen von Erdalkalimetallen mit Halogeniden wie CaF, BaF, MgCl und CaCl präsentiert. Aufgrund des großen Interesses und den potentiellen Anwendungen zum Nachweis von Elementen über Molekülemissionen mit LIBS, die durch Auswertung atomarer Emissionen nur unter hohem Aufwand detektierbar sind, wurden ab diesem Zeitpunkt verschiedene Publikationen mit unterschiedlichen Schwerpunkten veröffentlicht. So wurden Arbeiten zum Nachweis seltener Erden [50] und radioaktiver Stoffe [74] durchgeführt. Andere Publikationen beschäftigen sich mit der Detektion von Elementen wie Fluor, Bor oder Strontium [75–77]. Die Kombination des Molekül-LIBS Verfahrens mit anderen Techniken wie der laserinduzierten Fluoreszenz [78] oder der Signal-Verstärkung durch Nanopartikel [79] steht ebenfalls im Fokus vieler Arbeiten. Im Rahmen des ChemCam Projekts, welches das LIBS System auf dem Marsrover beinhaltet, hat sich das DLR mit in LIBS auftretenden Molekülemissionen befasst, um den Nachweis von Halogeniden wie Chlor und Fluor in Marsgesteinen durchzuführen. Der Schwerpunkt dieser Arbeiten lag auf Molekülmessungen in einer Marsatmosphäre und auf der Erstellung eines Modells für die Reaktionskinetik verschiedener Mischungen an Salzen [80, 81]. Im Bereich der Betonanalyse wurde gezeigt, dass sich der Chloridnachweis im Rahmen der erforderlichen Nachweisgrenzen und mit weniger aufwendigeren experimentellen Aufbauten im Vergleich zum klassischen LIBS Verfahren durchführen lässt [1, 58]. Die Untersuchungen und Ergebnisse in der vorliegenden Arbeit beschäftigen sich mit der Weiterentwicklung der Methode zu einem bildgebenden und quantifizierenden Verfahren [3, 4] und sollen damit komplementäre Erkenntnisse für den Einsatz von LIBS in der Baustoffanalytik bilden.

### 1.2.3 Plasmaanalytik und Simulation der Molekülbildung

Die Plasmaanalytik spielt im Bereich von LIBS eine wichtige Rolle, da die physikalischen Vorgänge in einem laserinduzierten Plasma die wesentlichen Parameter wie Plasmatemperatur, Teilchendichte und Druck festsetzen, die wiederum zur Charakterisierung eines Plasmas herangezogen werden können. Aus diesem Grund beschäftigen sich zahlreiche Gruppen [55, 82–87] mit diesem Thema, da die Kenntnis über Plasmaparameter und gebildete Teilchen eine

umfassendere Auswertung der Spektrenzusammensetzung oder Reaktionsraten in LIBS Experimenten ermöglicht. Wird die Teilchenbildung in laserinduzierten Plasmen untersucht, so gibt es im Plasma reagierende Moleküle, die allerdings durch unzureichende Anregung oberer Schwingungsniveaus keine Emission aufzeigen. Ein Beispiel dafür ist die Bildung von Kohlenmonoxid, das bei einer kohlenstoffhaltigen Probe mit dem Sauerstoff der Probe oder der Umgebungsluft reagiert und je nach Temperatur über 90 % der gebildeten Moleküle ausmacht, jedoch spektroskopisch mit LIBS nicht nachgewiesen werden kann [47, 86]. Die beobachtbare Emission erstreckt sich lediglich auf die Moleküle CH, CN und C<sub>2</sub>. In diesem Fall ist es zwar naheliegend, dass der CO-Reaktionskanal vorhanden ist, ohne eine theoretische Betrachtung wäre dieser Sachverhalt nur schwer oder gar nicht durch ein LIBS Experiment zu beschreiben.

Bei Betrachtung der Molekülbildung in Plasmen aus chloridkontaminiertem Beton können wie oben beschrieben die Emissionen von CaCl, CaO und CaOH gemessen werden. Der genaue Einfluss anderer Reaktionskanäle bleibt allerdings unberücksichtigt. Speziell besteht ein Interesse zu ermitteln, ob ausreichend Reaktionspartner zur Verfügung stehen, wie sich Reaktionskanäle verschiedener Teilchen gegenseitig beeinflussen oder ab welcher Temperatur sich gewisse Moleküle bilden. Um diesen Sachverhalt zu berücksichtigen, werden oft Simulationen zu diesem Thema durchgeführt. Zwei Hauptparameter für die Bewertung von Simulationsmethoden sind die Längenskala und die Zeitschrittweite. Bei den Simulationen wird zudem entsprechend der physikalischen Ansätze zwischen diskreten (z.B. Molekulardynamik) und kontinuierlichen (z.B. Finite-Element Methode) Ansätzen unterschieden. Eine genauere Ausführung von Vor- und Nachteile der Ansätze ist in Kapitel 2.2 aufgeführt. Je genauer eine Struktur und je schneller ein physikalischer Prozess (im Sinne von räumlich und zeitlich aufgelöst) beschrieben werden kann, desto positiver ist die Methode vom physikalischen Standpunkt aus zu bewerten. Die technische Anwendbarkeit wird dabei nicht bewertet.

In LIBS werden typischerweise Simulationen mit dem Massenwirkungsgesetz (MWG) [84, 88] oder über den spektralen Strahlungsfluss [86, 89] durchgeführt, die jedoch nur statische Werte für eine Plasmatemperatur berechnen und keinen Einblick in das dynamische Verhalten liefern. Zudem steigt der Rechenaufwand

für diese kontinuierlichen Methoden bei vielen verschiedenen Elementen, wie es bei Zement der Fall ist, extrem stark an, sodass die Anzahl an möglichen Reaktionen in der Simulation oft durch die Lösbarkeit großer Gleichungssysteme begrenzt ist. Aus diesem Grunde wurde in dieser Arbeit die Simulationsmethode ReaxFF (Reactive Force Field) [90, 91] angewendet, die die reaktive Dynamik der Molekülbildung auf atomistischen Maßstäben berechnen kann. Kernpunkt dieser Methode zur Berechnung einer chemischen Bindung ist die Bestimmung der Bindungsordnung über ein entsprechendes Potential, welches hauptsächlich vom Abstand der einzelnen Teilchen abhängt. Wenn geeignete Kraftfelder bei dieser Methode verfügbar sind, so ist die Anzahl verschiedener Elemente kein Hindernis, da die Berechnung der Atome und Moleküle direkt aus der Teilchenbewegung, der sogenannten Trajektorie, stammt. Eine genauere Beschreibung dieser Simulationsmethode und der Definition der verwendeten Potentiale findet sich in den Veröffentlichungen [90–93] oder der Publikation aus Kapitel 2.2. Insgesamt wird durch die Simulationen angestrebt, ein temperaturabhängiges Profil der Molekülbildung zu berechnen, um so die Wechselwirkung der Teilchen untereinander zu erfassen.

### **1.3 Zusammenfassende Zielstellung**

Das Ziel dieser Arbeit ist es, schädigende Chloride in Stahlbetonbauwerken durch Messung von sich neu bildenden chloridhaltigen Molekülradikalen in abkühlenden laserinduzierten Plasmen nachzuweisen. Neben der Einhaltung der nach DIN geforderten Nachweisgrenze von 0,2 % Chloriden für bewehrten Stahl, soll das sogenannte Molekül-LIBS Verfahren es durch ortsaufgelöste Messungen ermöglichen, Eindringprofile von schädigenden Chloriden zu erstellen. Die ausführliche Untersuchung von Einflussfaktoren wie Versuchsparameter eines LIBS Experiments und Umgebungsbedingungen stehen im Vordergrund der Arbeit. Die Experimente in dieser Arbeit wurden insbesondere mit aktiver und passiver Güteschaltung der Laser und Echelle- und Kompaktspektrometern in verschiedenen Atmosphären durchgeführt und verglichen. Daneben stellen Validierung und Verifizierung der Ergebnisse durch den Abgleich mit Werten der Nasschemie einen Kernpunkt der Arbeit dar. Eine simultane Auswertung von atomaren und molekularen Emissionen soll zudem einen direkten Vergleich bei-

der LIBS Varianten ermöglichen. Durch multivariate Analyse eines kombinierten Datensatzes aus Atom- und Molekülspektren soll die analytische Leistungsfähigkeit weiter gesteigert werden. Darüber hinaus haben sich Themenfelder im Bereich der Plasmaanalytik und Moleküldynamik aufgetan, um die plasmaphysikalischen Vorgänge und Interaktionen verschiedener Teilchen innerhalb des Plasmas besser nachvollziehen zu können und somit ein umfängliches Verständnis der Molekülmessungen zu erhalten und zusätzlich Plasmaparameter wie die Molekültemperatur zu bestimmen.

### 1.3.1 Spezifizierung der Ziele für die einzelnen Publikationen

Die nachfolgende Spezifizierung gibt auch die zeitliche Reihenfolge der Gesamtarbeit wieder. In der Veröffentlichung aus Kapitel 2.1 wird das Grundprinzip der Messungen chloridhaltiger Molekülradikale für eine Chlorid-Quantifizierung in Beton getestet und bestätigt. Es werden Messungen mit aktiv gütegeschalteten Lasern, zeitlich schaltbaren ICCD Detektoren und hochauflösenden Echelle Spektrometern durchgeführt und dabei die Zeitfenster festgelegt, bei der die Molekülemission ausgewertet werden sollte. Parallel dazu wurden vergleichende Untersuchungen mit einem standardmäßigen Kompaktspektrometer durchgeführt, das durch eine eigene Verzögerungseinheit auf Basis einer schnellen Erfassungskarte für zeitaufgelöste Messungen erfolgreich einzusetzen war. Mit einer PCA (Principal Components Analysis) wurde eine Datenreduktion zur visuellen Trennung unterschiedlicher Chloridkonzentrationen durchgeführt und durch eine PLS-R (Partial Least Squares Regression) als statistische Auswertungsmethode wurde eine DIN erfüllende Nachweisgrenze von 0,18 % erreicht.

Da die ermittelten Ergebnisse erheblich von den Laser- und Spektrometerparametern abhängen und bis dato rein empirisch ermittelt wurden, ergab sich der Bedarf, die Molekülbildung an sich genauer zu untersuchen und wesentliche Parameter eines LIBS Experiments wie Plasmatemperatur - und damit verbunden auch Druck und Teilchendichte - für eine umfassende Analyse zu bestimmen. Letztlich spiegelt die Kombination aus fokussiertem Laserpuls und zeitlich versetzter Spektrenaufnahme einen Temperaturbereich des Plasmas wider, in dem bspw. besonders viele Moleküle gebildet werden und damit auch emittieren. In Konsequenz wurden in der Veröffentlichung [2] aus Kapitel 2.2

Moleküldynamiksimulationen mit der in der Plasmaanalytik noch nicht verwendeten ReaxFF Methode durchgeführt und mit experimentellen LIBS Messungen zusammengeführt. Im Detail wurde die Molekülbildung an einer CaO Probe, dem Hauptbestandteil von Zement, simuliert. Bei dieser Probe liegt der Spezialfall vor, dass die simulierten Atome und Moleküle auch mit LIBS gemessen werden können. Eine Validierung erfolgte mit dem etablierten Massenwirkungsgesetz. Durch Zusammenführung von simuliertem Profil der Molekülbildung und LIBS Messungen ist es möglich geworden, die vorherrschende Molekültemperatur in einem laserinduzierten Plasma über die Lebensdauer hinweg abzuschätzen. Es hat sich gezeigt, dass bei der Plasmatemperatur zwischen der Elektronen- und der Molekültemperatur unterschieden werden muss. Dies wird dadurch bedingt, dass die zugehörigen Abstrahlungen in unterschiedlichen Bereichen des Plasmas stattfinden, dem heißen Plasmakern (Größenordnung ca. 10000 K) und der um einige 1000 K kühleren Plasmaperipherie. In der Literatur wird hauptsächlich die Elektronentemperatur und die Elektronendichte zur Charakterisierung des Plasmas herangezogen [55].

Aus den Erkenntnissen der Molekülsimulationen, dass die detektierbaren Banden CaO, CaOH und CaCl einer ähnlichen temperaturabhängigen Bildung unterliegen und darüber hinaus eine vergleichbar hohe Emission aufweisen, konnte gefolgert werden, dass die chloridfreien Molekülemissionen einen geeigneten relativen Bezugspunkt für die quantitative Analyse darstellen. Die Emission dieser Moleküle liegt im gut zugänglichen Spektralbereich zwischen 540 und 640 nm. Wie in der Veröffentlichung aus Kapitel 2.3 gezeigt wird, kann die Emission der CaCl Bande bei 594 nm trotz spektraler Überlagerung mit der CaO Bande ausgewertet werden. Die Bildung des einfachen Verhältnis von CaCl Emission zur nichtüberlagerten und ähnlich breiten CaOH Emission bei 555 nm hat zur Auswirkung, dass sich die Plasmafluktuationen von Schuss zu Schuss, die ein großes Problem in LIBS und v.a. im Bereich Molekül-LIBS darstellen, um einen Faktor 5 reduzieren lassen. Infolgedessen konnte eine Verbesserung der Nachweisgrenze für Chloride auf 0,078 % erreicht werden. In derselben Veröffentlichung wurden neben EDX Vergleichsmessungen auch die ersten Molekülmaps mit LIBS präsentiert, die zugleich quantitativ ausgewertet wurden. Sowohl eine Homogenitätsprüfung der Kalibrationsproben wie auch die Anwendung an einem Betonbohrkern selbst wurden durchgeführt. Das Ergebnis waren Diffusionsprofile von eingedrungenen Chloriden, die mit den Ergebnissen des Stan-

dardverfahrens verifiziert wurden.

Um einen direkten Vergleich zwischen atomarem und molekularem LIBS durchzuführen, wurden in der Veröffentlichung [4] aus Kapitel 2.4 die Emissionen von Cl und CaCl simultan, d.h. von denselben Plasmen, aufgenommen. Der verwendete Laser lieferte eine Pulsenergie von 3 mJ bei einer Repetitionsrate von 100 Hz. Damit konnte das Mapping deutlich schneller durchgeführt werden als in der vorigen Arbeit (2.3) mit 10 Hz Repetition und über 100 mJ Pulsenergie. Zum Einsatz kamen Kompaktspektrometer mit einer spektralen Auflösung von etwa 0,1 nm. Zur Erhöhung der analytischen Leistungsfähigkeit wurde versucht, durch Datenzusammenführung beider Spektralbereiche und mithilfe einer multivariaten Auswertung, die Nachweisgrenze weiter zu optimieren. Es wurde eine Nachweisgrenze von 0,028 % erreicht. Ein orts aufgelöstes Mapping mit dem kombinierten Datensatz zeigt das Eindringverhalten von Chloriden sowie die Verteilung von weiteren für die Baustoffanalytik wichtigen Elementen.

## 2 | Publikationen

Anmerkung des Autors: Dieses Kapitel beinhaltet vier referierte Zeitschriftenveröffentlichung in jeweils einem Unterkapitel.

Aus urheberrechtlichen Gründen wurde der Text der Kapitel durch die Referenzinformationen ersetzt. Der interessierte Leser wird daher gebeten, die veröffentlichten Artikel unter den jeweils angegebenen Verweisen zu lesen.



## **2.1 Molecular laser-induced breakdown spectroscopy for elemental analysis**

Anne-Sophie Rother, Thomas Dietz, Peter Kohns,  
Georg Ankerhold,

tm - Tech. Mess. 84 (2017) 23-31,

DOI: 10.1515/teme-2016-0032.

University of Applied Sciences Koblenz, RheinAhrCampus, Joseph-Rovan-Allee 2,  
53424 Remagen, Germany

**Hinweis:** Anne-Sophie Rother und Thomas Dietz haben zu gleichen Teilen zu  
dieser Arbeit beigetragen und teilen sich die Erstautorenschaft.

### **Abstract**

Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) with pulsed laser excitation is a well established method for analyzing the atomic components of an unknown sample based on their characteristic emission spectra. However, standard LIBS analysis provides insufficient results if the atoms to be measured exhibit weak elemental emission lines or if characteristic elemental spectra are disturbed by overlapping stronger lines of other elements in the sample. The analysis of the molecular emission bands arising in the plasma cooling phase seems to be a promising solution. The analysis is carried out by the observation of newly formed radicals and diatomic molecules whose strong molecular emission bands can often be found in the visible spectral region and offer a higher detection sensitivity. This generally requires a time resolved measurement of the LIBS spectra, but we show that in some cases this is not necessarily needed. As an application we present the measurement of chloride contamination in concrete that could help to estimate the repair demand of infrastructure buildings in future.



## **2.2 Diagnostics and simulations of molecular formation in laser-induced plasmas**

Thomas Dietz, Peter Kohns, Georg Ankerhold,  
Spectrochim. Acta B At. Spectrosc. 148 (2018) 51-59,  
DOI: 10.1016/j.sab.2018.06.007.

University of Applied Sciences Koblenz, RheinAhrCampus, Joseph-Rovan-Allee 2,  
53424 Remagen, Germany

### **Abstract**

The formation of diatomic molecules or radicals in the cooling phase of laser-induced plasmas is mainly determined by thermodynamic parameters as the local plasma temperature, pressure and particle density. Better understanding of the molecular formation can be used for deeper material analysis and research. We adapted the well-established method reactive force field (ReaxFF) to simulate the formation of molecular bonds in time-resolved LIBS experiments. Instead of standard quantum mechanical or continuous simulation methods, ReaxFF uses a hybrid form based on the calculation of the bond order. The main advantage is the short computational time of molecular bonds compared to standard approaches. This allows the simulation of molecular formation at fixed temperatures in thermodynamic equilibria as well as temperature ramp simulations to get temperature dependent molecular concentration profiles. Molecular simulations enable the explanation of observed molecular band emission in LIBS experiments, the investigation of molecular interferences with other elements in the sample, and the signal optimization of molecular LIBS experiments. Furthermore, we show that the presented method can be used for a rough molecular temperature estimation of the plasma. As an application, we simulated the temperature behavior of the formation of calcium oxide (CaO) and compared the results to the law of mass action. Calcium and oxygen are the main constituents in cement, whose analysis is of high economic importance as it is part of concrete infrastructure buildings. LIBS measurements of CaO at different gate

delays reveal the dynamic behavior of atomic and molecular emission. Furthermore, multivariate methods can be used for a cement separation on the basis of the molecular emission of CaO at 600.4 nm.

## 2.3 Quantitative determination of chlorides by molecular LIBS

Thomas Dietz, Joshua Klose, Peter Kohns, Georg Ankerhold,  
Spectrochim. Acta B At. Spectrosc. 152 (2019) 59-67,  
DOI: 10.1016/j.sab.2018.12.009.

University of Applied Sciences Koblenz, RheinAhrCampus, Joseph-Rovan-Allee 2,  
53424 Remagen, Germany

### Abstract

The presented work reports on an improved analysis of chlorides in cement and concrete using molecular LIBS. The quantitative determination of the atomic chlorine emission requires sophisticated setups under helium atmosphere and specialized spectrometers. Molecular LIBS can be performed with standard spectrometers and without additional buffer gas. In a LIBS plasma of chloride contaminated cement or concrete atomic chlorine and calcium form calcium-mono-chloride (CaCl) radicals which will be used for the quantification of chlorides. By calculating the intensity ratio of chlorine dependent and independent molecular band emission the standard deviation of the intensity ratio compared to the absolute species emission can be reduced by a factor of 5. Air purging further reduces the total standard deviation by two-thirds compared to measurements in ambient air without purging. A linear calibration with a limit of detection and limit of quantification complying with the threshold of a critical chloride contamination in concrete is determined. Spatially and temporally resolved measurements of different fixed concentrations of chloride are shown to proof the homogeneity of reference samples. In order to determine the diffusion process of the chloride contamination measurements on a drilling core are presented. As supplemental method for micro analysis, spatially resolved energy dispersive X-ray (EDX) measurements are performed. EDX can help to reveal the atomic distribution in a hydrated sample on a scale much smaller than the spot size of the laser. Thereby, relevant reaction partners for the molecular formation could be identified.



## **2.4 Comparison of atomic and molecular emission in LIBS for the quantification of harmful species in cement-based materials**

Thomas Dietz<sup>a)</sup>, Cassian Gottlieb<sup>b,c)</sup>, Peter Kohns<sup>a)</sup>,  
Georg Ankerhold<sup>a)</sup>,

Spectrochim. Acta B At. Spectrosc. 161 (2019) 105707,  
DOI: 10.1016/j.sab.2019.105707.

<sup>a)</sup>University of Applied Sciences Koblenz, RheinAhrCampus,  
Joseph-Rovan-Allee 2, 53424 Remagen, Germany

<sup>b)</sup>Secopta Analytics GmbH, Rheinstr. 15b, 14513 Teltow, Germany

<sup>c)</sup>BAM (Federal Institute for Materials Research and Testing),  
Unter den Eichen 87, 12205 Berlin, Germany

### **Abstract**

Due to the penetration of harmful chlorides into concrete, e.g. from de-icing salt, damage processes such as chloride-related pitting corrosion can occur if critical values are exceeded. In this study, multiphase materials such as chloride-contaminated concrete are examined in detail. A direct comparison is made by analyzing the spectroscopic information of simultaneously measured atomic and molecular emissions with laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). In addition, the influence on the calibration is examined on the basis of the combined spectral information of both reaction paths of the penetrated chlorides. The calibration models of univariate and multivariate methods were validated using reference samples with wet chemical analysis. The results are applied to a concrete sample of a parking deck, which was also analyzed by potentiometric wet chemistry. In order to account for the heterogeneity of concrete, spatially (200  $\mu\text{m}$ ) and spectroscopically (0.1 nm) resolved LIBS measurements were performed using a fully automated laboratory system. Simultaneous measurements

with three spectrometers allow the analysis of the emission processes of several elements such as Cl, Ca, O, Si and Mg as well as the newly formed molecules CaO and CaCl. The evaluation of the molecular emission in combination with atomic lines extends the analytical performance, since different concrete phases such as aggregates and cement matrix can be better represented. The measurements were carried out in ambient air and with helium purge gas. The limit of detection (LOD) achieved for a combined evaluation of atomic and molecular emission was determined to be 0.028 wt.%.

## 3 | Zusammenfassende Diskussion

### 3.1 Allgemeine Bewertung der Forschungsarbeit

Die vorgestellten Quantifizierungen von Chloriden in zementbasierten Feststoffen mit LIBS durch Messung von CaCl Molekülradikalen erreichen nach den Veröffentlichungen aus Kapitel 2.3 und 2.4 Nachweisgrenzen von 0,075 % bzw. 0,094 %. Die beiden Werte liegen trotz der sehr unterschiedlichen experimentellen Parameter der beiden Arbeiten in derselben Größenordnung und zusätzlich wird die kritische Nachweisgrenze für Chloride in bewehrtem Beton von 0,2 % nach DIN 206 [9] eingehalten. Entscheidend bei dem vorgestellten Ansatz ist aber, dass keine zusätzliche Gasatmosphäre benötigt wird und die Messungen in Umgebungsatmosphäre durchgeführt werden können, was einen signifikanten Vorteil gegenüber dem konventionellen LIBS Verfahren darstellt. Zeitgleich können kostengünstige Kompaktspektrometer und Laser eingesetzt werden, was unter monetären Gesichtspunkten einen Wissenstransfer in die Wirtschaft begünstigt. Darüber hinaus konnte durch die orts aufgelösten Messungen bei zugrunde gelegter Auswertung der Molekülemissionen gezeigt werden, dass die Zementphase wie bei LIBS mit atomaren Emissionen [42] sicher von der Gesteinskörnung getrennt und so eine Quantifizierung bezogen auf den Zementanteil durchgeführt werden kann. Dies bietet einen signifikanten Vorteil gegenüber der nasschemischen Analyse. Für die Phasentrennung wurden unter anderem zuverlässige k-means Cluster-Klassifizierung (2.3) und molekulare CaO Emission als Kriterium (2.4) benutzt. Die daraus ermittelbaren Diffusionsprofile der Chloride in den Beton lassen eine genaue Einschätzung über den Zustand einer Betonprobe zu. Die Messzeit des Mappings hängt dabei stark von der gewählten Auflösung ab, ist mit 1 bis 2 Stunden aber deutlich kürzer als bei der nasschemischen Analyse, die für jede Probentiefe einzeln durchgeführt werden muss. Die gewählten Auflösungen der Veröffentlichungen um 0,2 mm werden in der Alltagspraxis

zudem nicht benötigt, sodass sich die Scanzeit auf deutlich unter eine Stunde verkürzen würde. Durch Datenzusammenführung der spektralen Daten von atomarer Cl und molekularer CaCl Emission in einer Heliumatmosphäre konnte in Kapitel 2.4 eine Nachweisgrenze von 0,028 % erreicht werden. Da eine Heliumatmosphäre für den Nachweis von atomarer Chloremission in LIBS benötigt wird, ist es nicht möglich, eine Datenzusammenführung in Umgebungsluft durchzuführen, sodass im Einzelfall entschieden werden muss, ob der Mehraufwand erforderlich ist.

Durch die Moleküldynamiksimulationen auf atomistischen Maßstäben und den Vergleich mit dem Massenwirkungsgesetz konnte die komplexe Bildung der Moleküle bei Plasmatemperaturen genauer untersucht und für die Bestimmung relevanter Plasmaparameter benutzt werden. Zum einen haben die Simulationsergebnisse eine Erklärung dafür geliefert, dass die Zement-Klassifizierung über CaO Banden durch die deutlich verschiedenen Elementzusammensetzungen möglich ist (2.2) und zum anderen konnte der Verlauf der Parameter wie Druck, Energien, Temperaturen als auch die Molekülbildung selbst verfolgt werden und zur Bewertung von LIBS Spektren herangezogen werden. Durch die Zusammenführung von zeitaufgelösten LIBS Messungen und den Simulationsergebnissen konnte eine Abschätzung der Molekültemperatur entwickelt werden, die sich gut mit Literaturwerten und -verweisen aus Kapitel 2.2 deckt. Der Vorteil besteht darin, dass diese Vorgehensweise nicht an die Annahme eines lokalen thermischen Gleichgewichts (LTE) gebunden ist. Elektronentemperaturen dagegen, berechnet durch (Saha-)Boltzmann-Plots [55], können nur in der Zeit der Plasmalebensdauer angegeben werden, in der das sogenannte McWhirter-Kriterium zur Annahme eines LTE erfüllt ist [94, 95]. In den meisten Fällen wird die Emission des kompletten Plasmas herangezogen, sodass nicht zwischen den Rand- und Kernbereichen unterschieden wird. Da die Elektronendichte aufgrund der geringeren Temperatur in der Peripherie erwartungsgemäß kleiner ist als im Kern [85, 96, 97], kann nicht nachgewiesen werden, dass dort auch das LTE gültig ist, was die Brauchbarkeit der etablierten Temperaturmessung durch Saha-Boltzmann-Plots einschränkt.

## 3.2 Kritische Betrachtung der experimentellen Forschungsergebnisse

Eine grundsätzliche Voraussetzung für eine Quantifizierung in LIBS besteht darin, dass eine Kalibrierung durchgeführt werden muss. Für diese Arbeit standen Kalibrierproben aus Zement mit jeweils definiertem Chloridgehalt zur Verfügung, die von der BAM hergestellt und geprüft wurden. Die Nachweisgrenzen in den Kapiteln 2.3 und 2.4 wurden für eine zuverlässige Bestimmung univariat nach Norm [98] durchgeführt. Die Auswertung zusammengefüger Spektren (2.4) erfolgte multivariat mit der etablierten Partial Least Squares Regression (PLS-R) [99].

Da die Spektren(vor)verarbeitung eine zentrale Rolle in LIBS spielt, wurden Strategien zur Minderung des Einflusses von Plasmafluktuationen und zur Verarbeitung von Molekülspektren in LIBS entwickelt. Die Auswertung der Molekülemissionen konnte stark vereinfacht werden, da die Rotations- und Vibrationsübergänge der untersuchten Moleküle spektral so dicht beieinander liegen, dass die Auflösung der einzelnen Übergänge selbst mit hochauflösenden Echelle-Spektrometern (ca. 50 pm spektrale Auflösung) nicht vollständig möglich ist und keinen signifikanten Unterschied zu Kompaktspektrometern zeigt. Das Resultat sind, wie in 2.1 und 2.3 gezeigt, breite Molekülbanden, die ähnlich wie atomare Emissionslinien behandelt werden können. Weiter sei auf die Verhältnisbildung der Emission chloridhaltiger Molekülbanden wie CaCl mit chloridfreien Molekülen wie CaOH und CaO verwiesen. Da CaO, CaOH und CaCl im selben Spektralbereich in einer vergleichbaren Größenordnung emittieren und zusätzlich einer ähnlichen Bildungsdynamik unterworfen sind, ergibt sich hier ein geeigneter interner Standard. Dadurch konnten die stark störenden Schuss zu Schuss Fluktuationen von aufeinanderfolgenden Plasmen deutlich von 16,5 % auf 2,5 % gesenkt werden. Es wurde auch gezeigt, dass die Schwankungen unabhängig von der Pulsenergie des Lasers sind, sodass diese Vorgehensweise bei verschiedensten LIBS Systemen zum Einsatz kommen kann. Begründet wird dies dadurch, dass die Moleküle denselben Fluktuationen und Matrix-Effekten, wie sich ändernde Oberflächenbeschaffenheiten, im Plasma unterworfen sind und sich so kompensieren lassen. Dadurch ist es möglich geworden, einzelne Spektren für eine verlässliche Messung heranzuziehen, was keine Vielzahl an Spektren mehr

erforderlich macht. Im Hinblick auf ein Mapping, wo jede Messstelle möglichst nur einmal angefahren werden sollte, macht sich diese Reduzierung deutlich bemerkbar. Eine allgemeine Validierung mit anderen Systemen muss noch durchgeführt werden. Vergleichende EDX-Messungen aus Kapitel 2.3 haben zwar einen Einblick auf die Elementverteilung einer chloridkontaminierten Probe im Mikrometerbereich zugelassen, dafür ist das Verfahren unter anderem durch den eingeschränkten Messbereich aber nicht praxistauglich.

In der Veröffentlichung aus Kapitel 2.1 wurde ein spezielles Zeitfenster (50-60  $\mu\text{s}$ ) und eine bestimmte Pulsenergie (160 mJ) mit entsprechender Fokussierung ausgewählt, um die Kalibrierung durchzuführen. Werden nur die zeitlichen Parameter um einige Mikrosekunden geändert, so verschlechtert sich die Kalibrierung. Ersichtlich wurde das an den Gruppierung einer Principal Components Analysis (PCA), die sich nur bei optimalen Bedingungen gut trennen ließen. In Kapitel 2.3 wird die Erklärung dafür geliefert, die darin besteht, dass das Maximum der CaCl Emission nach ca. 50  $\mu\text{s}$  bei der gesetzten Pulsenergie erreicht wird. Erst wenn die Plasmatemperatur deutlich unter 8000 K sinkt, beginnt eine signifikante Bildung an Molekülen (2.2). Die Temperaturverteilung der gesamten Plasmawolke ändert sich dabei jedoch stetig, sodass zwar kurz nach der Plasmabildung bereits einige Moleküle in der kälteren Plasmaperipherie gebildet werden, der Großteil der Bildung aber erst einsetzt, wenn die Plasmatemperatur über das gesamte Volumen absinkt. Für die präsentierte Anwendung ist eine Signalintegration der Spektrometer über einen möglichst langen Zeitraum der Molekülemission anzustreben.

### 3.3 Kritische Beurteilung der Molekülsimulationen

Mit ReaxFF können keine Ionen betrachtet werden, da eine explizite Berechnung der Elektronen nicht implementiert ist. Mit der in der Entwicklung befindlichen Methode eReaxFF [100] wird dies aber in Zukunft möglich sein. Unabhängig davon macht der Anteil an Ionen bei Temperaturen, wo sich nennenswert viele Moleküle bilden (< 8000 K), nur ein Bruchteil aus. Lediglich in den ersten Nanosekunden des Plasmas, wo die Plasmatemperatur 12000 bis 15000 K übersteigt, machen Ionen etwa einen zweistelligen Prozentanteil der Gesamtteilchen aus [84, 86, 89, 96]. Dementsprechend kann die Ionenberücksichtigung für die Unter-

suchung der Molekülbildung vernachlässigt werden. Außerdem ist es mit ReaxFF nicht möglich, diskrete Prozesse wie die Emission eines Photons beim Übergang zwischen zwei Energieniveaus zu simulieren. Deshalb wurden bei den Simulationen Thermostate eingesetzt, um diesen Energieverlust durch Strahlungsprozesse zu kompensieren.

Ein weiteres Erfordernis besteht darin, dass die ReaxFF Methode an die Verfügbarkeit von Kraftfeldern gebunden ist, die aufwendig durch z.T. quantenmechanische Berechnungen und Parametrisierungen [101, 102] erstellt werden müssen. Zum Zeitpunkt der Berechnungen stand zwar ein auf Zement ausgelegtes Kraftfeld von Pitman und van Duin [93] zu Verfügung, allerdings waren die Parameter nicht für Reaktionen von Chlor bei hohen Temperaturen ausgelegt. Generell ist die Veröffentlichung aus Kapitel 2.2 die erste bekannte Anwendung von ReaxFF für typische Temperaturen von LIBS Plasmen. Durch die permanente Weiterentwicklung der Methode sind aber immer umfassendere Kraftfelder verfügbar. Damit die ReaxFF Ergebnisse validiert werden konnten, musste dasselbe System mit einem etablierten Verfahren, in diesem Fall dem MWG, berechnet werden. Dafür mussten die temperaturabhängigen Gibbs-Energien für alle Teilchen bekannt sein, die ab einer gewissen Temperatur lediglich extrapoliert werden [103]. Andere Ansätze basieren auf dem spektralen Strahlungsfluss [86, 89, 96], die wiederum Parameter und Randbedingungen benötigen, die oft aus quantenmechanischen Simulationen berechnet wurden [84]. Alle erwähnten Ansätze haben gemein, dass sie die Bildung der Teilchen beschreiben, allerdings keine Angabe über die daraus resultierenden Emissionen erlauben. Generell ist zwischen der Ablösung von Teilchen durch den Laserpuls, der Bildung von Teilchen im Plasma und der tatsächlichen Emission zu unterscheiden. Auch wenn keine absolute Bestimmung der emittierenden Teilchen erfolgen kann, ist ein relativer Vergleich durchaus üblich. Bei einer univariaten Kalibrierung wird bspw. nur die Höhe einer Spektrallinie ausgewertet und nicht die Gesamtzahl an Teilchen, die durchaus nicht emittierende Teilchen beinhaltet.

ReaxFF ist von Grund auf keine Methode speziell für Plasmasimulationen, sondern es werden in dieser Arbeit lediglich temperaturabhängige Bildungen von Atomen und Molekülen untersucht. Es ist zwar möglich, sprunghafte Temperaturanstiege zu simulieren, Änderungen im Bereich von mehreren 1000 K in wenigen Femto- bis Nanosekunden sind jedoch sehr aufwendig zu implementie-

ren. Das bedeutet also, dass der äußerst komplexe Ablationsprozess bei LIBS [94] nicht modelliert wird. Dies ist bei nahezu allen anderen Methoden auch der Fall [86, 89, 96]. Dagegen gibt es Arbeiten, die die Plasmabildung durch einen ns-Puls modellieren [104] oder die Modelle laserinduzierter Plasmen entwickeln [105]. Für die Methoden zur Beschreibung der Molekülbildung bedeutet das weiterhin, dass das System zum Beginn der Simulation durch Partialdrücke oder Teilchenzahlen vorgegeben sein muss. Bei kontinuierlichen Methoden sind die gebildeten Teilchen bei einer Temperatur als Lösung eines Gleichungssystems statische Werte des Reaktionsgleichgewichts. Im Gegensatz dazu wird mit ReaxFF die Reaktion in Femtosekunden-Zeitschritten dynamisch berechnet, was die Methode vom physikalischen Standpunkt bevorzugt. Neben der Zeitschrittweite stellt die Längenskala den entscheidenden Faktor für die Bewertung einer Simulation dar. ReaxFF wird nur von quantenmechanischen Methoden in der Längen- und Zeitskala unterschritten. Grundsätzlich zeichnen sich Simulationsmethoden verschiedener Skalen dadurch aus, dass sie vergleichbare Ergebnisse liefern, sodass die Anwendung den Einsatz einer Methode rechtfertigen muss, was mit ReaxFF und der Simulation der Molekülbildung in der vorliegenden Arbeit der Fall ist. So ist es beispielsweise in einschlägigen Ingenieursdisziplinen bei Untersuchungen struktur- bzw. strömungsmechanischer Fragestellungen nicht erforderlich, quantenmechanische Formulierungen anzuwenden, da die Gesetze der klassischen Mechanik die auftretenden physikalischen Effekte mit hinreichender Genauigkeit abbilden. Eine andere Betrachtungsweise beim Vergleich der in dieser Arbeit verwendeten Simulationsmethoden besteht darin, dass es durch die vergleichbaren Ergebnisse der ReaxFF- und der MWG-Berechnungen ausreichend ist, nur das deutlich einfacher anzuwendende MWG zu benutzen.

### 3.4 Ausblick

LIBS mit Atomen als auch mit Molekülen wird bereits für den Chloridnachweis in Betonproben durch die BAM und Secopta eingesetzt. Es lässt sich allerdings noch nicht abschätzen, wie die breite Akzeptanz der Bauindustrie für das Verfahren in Zukunft ausfallen wird, da die Standardmethoden noch immer fest etabliert sind. Ebenfalls ist noch nicht abzusehen, wie sich die Anschaffungskosten nach der finalen Produktentwicklung gestalten und die anfallenden Betriebskos-

ten entwickeln werden. Die BAM arbeitet derzeit in einem Normenausschuss für eine DIN gerechte Festschreibung von LIBS in der Baustoffanalytik. Dementsprechend ist der Einsatz von LIBS, für Atome und Moleküle, für eine Massenanwendung anzustreben. Als Weiterentwicklung im Bereich der Hardware ist eine Erhöhung der Scan-Geschwindigkeit durch den Einsatz von Lasern mit kHz-Repetition möglich. Eine Reduzierung der Spot-Größen (sog.  $\mu$ -LIBS) bei solchen Repetitionen würde es ermöglichen, den Einfluss der Mikroheterogenität [59, 63] durch die höhere örtliche Auflösung bei gleichzeitig erhöhter Scangeschwindigkeit effizienter zu berücksichtigen. Der Einsatz moderner Spektrometer und Detektoren ermöglicht es, auf eine Detektorkühlung für den atomaren Nachweis von Cl zu verzichten, Kompaktspektrometer mit schnellen Trigger-Einheiten zu versehen und gleichzeitig die Kosten niedrig zu halten. Die Erweiterung um die Auswertung von Molekülemissionen von bestehenden LIBS Systemen, insbesondere mobiler Varianten, wäre hilfreich für die Verbreitung der Methode. Auch eine vollumfängliche Betonanalyse mit Bestimmung der Zementart und der Gesteinskörnung ist von Interesse. Die Ausdehnung auf andere Anwendungen ist voranzutreiben und die Kombination mit anderen Verfahren wie Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie oder Raman-Spektroskopie sind denkbar bzw. werden bereits eingesetzt [78, 106]. Für die Auswertung molekularer Emissionen in LIBS und die Berücksichtigung der zahlreichen experimentellen Einflüsse sind statistische Versuchsplanungen, sogenannte Design of Experiments, denkbar [107]. Damit könnte die Bildung von Korrelationen der signifikanten Parameter deutlich besser durchzuführen sein. Grundsätzlich besteht auch noch weiterer Forschungsbedarf im Bereich Molekül-LIBS bei der Untersuchung deutlich verschiedener Konzentrationsbereiche der einzelnen Reaktanten, wie zuletzt durch Vogt et al. [81] untersucht. Ebenso sind morphologische Untersuchungen anzustreben, die die räumliche Verteilung der emittierenden Moleküle untersuchen. Dies kann durch schnelle Kameras und auf die jeweiligen Moleküle ausgelegte optische Filter realisiert werden.

Ein unerwartetes Problem bei den Untersuchungen war die Haltbarkeit der Kalibrierproben. In einer Langzeitstudie wurde von der BAM gezeigt, dass neue Kalibrierungen nach etwa 3 Monaten, vermutlich durch beginnende Carbonatisierung, von den ursprünglichen Werten abweichen. Durch einen regelmäßigen Austausch der Proben kann dieser Effekt kompensiert werden.

Im Bereich der Simulationen ist die Validierung der ReaxFF-Methode bei anderen Proben und vielen Elementen für die Anwendung bei Plasmatemperaturen in LIBS zu testen. Durch die Fortschritte in der Computertechnik sind Systeme mit über 1 Mio. Teilchen bereits in angemessener Zeit zu berechnen [91], sodass in absehbarer Zeit ein Großteil der Atome einer Laserpulsablation (100 ng Ca entsprechen ca.  $10^{15}$  Teilchen) berechnet werden könnten. Auch die erwähnte eReaxFF-Methode [100] wird durch diese Fortschritte ihren Einsatz bei der Untersuchung laserinduzierten Plasmen finden. Im Hinblick auf die computergestützte Beschreibung von Plasmen sind sogenannte Multiskalensimulationen [108] anzustreben, um räumliche und temperaturabhängige Simulationen verschiedener Methoden und Ansätze zu vereinen.

# Literaturverzeichnis

- [1] A.-S. Rother, T. Dietz, P. Kohns, G. Ankerhold, Molecular laser-induced breakdown spectroscopy for elemental analysis, *tm - Tech. Mess.* 84 (2017) 23–31. doi:10.1515/teme-2016-0032.
- [2] T. Dietz, P. Kohns, G. Ankerhold, Diagnostics and simulations of molecular formation in laser-induced plasmas, *Spectrochim Acta, Part B* 148 (2018) 51–59. doi:10.1016/j.sab.2018.06.007.
- [3] T. Dietz, J. Klose, P. Kohns, G. Ankerhold, Quantitative determination of chlorides by molecular libs, *Spectrochim Acta, Part B* 152 (2019) 59–67. doi:10.1016/j.sab.2018.12.009.
- [4] T. Dietz, C. Gottlieb, P. Kohns, G. Ankerhold, Comparison of atomic and molecular emission in LIBS for the quantification of harmful species in cement-based materials, *Spectrochim Acta, Part B* 161 (2019) 105707. doi:10.1016/j.sab.2019.105707.
- [5] Verband Deutscher Zementwerke, Zementindustrie im Überblick 2018/2019 (Nov. 2019).  
URL [https://www.vdz-online.de/fileadmin/gruppen/vdz/3LiteraturRecherche/Zementindustrie\\_im\\_Ueberblick/VDZ\\_Zementindustrie\\_im\\_Ueberblick\\_2018-2019.pdf](https://www.vdz-online.de/fileadmin/gruppen/vdz/3LiteraturRecherche/Zementindustrie_im_Ueberblick/VDZ_Zementindustrie_im_Ueberblick_2018-2019.pdf)
- [6] R. M. Andrew, Global CO<sub>2</sub> emissions from cement production, *Earth Syst Sci Data Discuss.* doi:10.5194/essd-2017-77.
- [7] DIN EN 196-1:2005, Prüfverfahren für Zement, Beuth Verlag (2005).
- [8] DIN EN 197-1:2011-11, Cement - part 1: composition, specifications and conformity criteria for common cements, Beuth Verlag (2011).

- [9] DIN EN 206:2017-01, Concrete - Specification, performance, production and conformity, Beuth Verlag (2017).
- [10] DAfStb, Instandsetzungs-Richtlinie:2001-10; RL SIB:2001-10 - Schutz und Instandsetzung von Betonbauteilen, Beuth Verlag (2001).
- [11] G. H. Koch, M. P. Brongers, N. G. Thompson, Y. P. Virmani, J. H. Payer, Corrosion cost and preventive strategies in the United States, Tech. rep., United States Federal Highway Administration (2002).
- [12] J. Stark, B. Wicht, Dauerhaftigkeit von Beton, Springer Berlin Heidelberg (2013). doi:10.1007/978-3-642-35278-2.
- [13] G. Neroth, D. Vollenschaar, Wendehorst Baustoffkunde, Vieweg und Teubner (2011). doi:10.1007/978-3-8348-9919-4.
- [14] U. Angst, B. Elsener, C. K. Larsen, Ø. Vennesland, Critical chloride content in reinforced concrete—a review, *Cem Concr Res* 39 (12) (2009) 1122–1138. doi:10.1016/j.cemconres.2009.08.006.
- [15] DAfStb Heft 401, Anleitung zur Bestimmung des Chloridgehaltes von Beton, Beuth Verlag (1989).
- [16] D. C. Harris, Lehrbuch der Quantitativen Analyse, Springer Berlin Heidelberg (2014). doi:10.1007/978-3-642-37788-4.
- [17] J. Brandhorst, Preisliste und Leistungsspektrum Büro Brandhorst (Nov. 2019).  
URL [http://www.brandhorst-bonn.de/fileadmin/user\\_upload/pdf/Preisliste\\_Brandhorst\\_2014.pdf](http://www.brandhorst-bonn.de/fileadmin/user_upload/pdf/Preisliste_Brandhorst_2014.pdf)
- [18] J. C. Russ, Fundamentals of energy dispersive x-ray analysis, Elsevier Ltd. (1984). doi:10.1016/c2013-0-04162-x.
- [19] B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff, Handbook of practical x-ray fluorescence analysis, Springer Science & Business Media (2007). doi:10.1007/978-3-540-36722-2.
- [20] M. Thompson, Handbook of inductively coupled plasma spectrometry, Springer Science & Business Media (2012). doi:10.1007/978-1-4613-0697-9.

- [21] J. W. Olesik, Elemental analysis using ICP-OES and ICP/MS, *Anal Chem* 63 (1) (1991) 12A–21A. doi:10.1021/ac00001a001.
- [22] G. Wilsch, T. Eichler, S. Millar, D. Schaurich, *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) - alternative to wet chemistry and micro-XRF*, CRC Press (2014) 611–615.
- [23] E. Proverbio, F. Carassiti, Evaluation of chloride content in concrete by x-ray fluorescence, *Cem Concr Res* 27 (8) (1997) 1213–1223. doi:10.1016/s0008-8846(97)00108-7.
- [24] J. Potgieter, K. Horne, A comparison of different methods of chloride determination in cement and cement-related materials, *S Afr J Chem* 50 (1997) 123–127.
- [25] R. Dhir, M. Jones, H. Ahmed, Determination of total and soluble chlorides in concrete, *Cem Concr Res* 20 (4) (1990) 579–590. doi:10.1016/0008-8846(90)90100-c.
- [26] J. V. Gilfrich, L. S. Birks, Estimation of detection limits in x-ray fluorescence spectrometry, *Anal Chem* 56 (1) (1984) 77–79. doi:10.1021/ac00265a021.
- [27] R. E. Russo, X. Mao, H. Liu, J. Gonzalez, S. S. Mao, Laser ablation in analytical chemistry—a review, *Talanta* 57 (3) (2002) 425–451. doi:10.1016/s0039-9140(02)00053-x.
- [28] S. Potgieter, L. Marjanovic, A further method for chloride analysis of cement and cementitious materials—icp-oes, *Cem Concr Res* 37 (8) (2007) 1172–1175. doi:10.1016/j.cemconres.2007.05.006.
- [29] M. Bonta, A. Eitzenberger, S. Burtscher, A. Limbeck, Quantification of chloride in concrete samples using LA-ICP-MS, *Cem Concr Res* 86 (2016) 78–84. doi:10.1016/j.cemconres.2016.05.002.
- [30] N. Silva, T. Luping, S. Rauch, Application of LA-ICP-MS for meso-scale chloride profiling in concrete, *Mater Struct* 46 (8) (2012) 1369–1381. doi:10.1617/s11527-012-9979-y.
- [31] M. Kohri, T. Ueda, H. Mizuguchi, Application of a near-infrared spectroscopic technique to estimate the chloride ion content in mortar deteriorated by

- chloride attack and carbonation, *J Adv Concr Technol* 8 (1) (2010) 15–25. doi:10.3151/jact.8.15.
- [32] V. S. Ban, B. L. Volodin, S. Dolgi, Determination of chloride ion concentration in concrete by means of near infra-red spectroscopy, *SPIE* (mar 2011). doi:10.1117/12.880947.
- [33] L. Fernández-Carrasco, D. Torrens-Martín, L. Morales, S. Martínez-Ramírez, *Infrared Spectroscopy in the Analysis of Building and Construction Materials*, IntechOpen (2012).
- [34] M. A. Bechlin, E. C. Ferreira, J. A. G. Neto, Determination of chlorine in cement via CaCl molecule by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry with direct solid sample analysis, *Microchem J* 132 (2017) 130–135. doi:10.1016/j.microc.2017.01.019.
- [35] R. Noll, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy - Fundamentals and Applications*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2012). doi:10.1007/978-3-642-20668-9.
- [36] D. W. Hahn, N. Omenetto, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part I: review of basic diagnostics and plasma–particle interactions: still-challenging issues within the analytical plasma community, *Appl Spectrosc* 64 (12) (2010) 335A–366A. doi:10.1366/000370210793561691.
- [37] D. W. Hahn, N. Omenetto, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields, *Appl Spectrosc* 66 (4) (2012) 347–419. doi:10.1366/11-06574.
- [38] A. W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*, Cambridge University Press (2006). doi:10.1017/CB09780511541261.
- [39] A. Bengtson, Laser induced breakdown spectroscopy compared with conventional plasma optical emission techniques for the analysis of metals—a review of applications and analytical performance, *Spectrochim Acta, Part B* 134 (2017) 123–132. doi:10.1016/j.sab.2017.05.006.

- [40] A. Kramida, Y. Ralchenko, J. Reader, et al., NIST atomic spectra database, ver. 5.7 (Oct. 2019). doi:10.18434/T4W30F.
- [41] C. Beresko, P. Kohns, G. Ankerhold, Surface element-mapping of three dimensional structures by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim Acta, Part B* 99 (2014) 20–27. doi:10.1016/j.sab.2014.06.004.
- [42] C. Gottlieb, S. Millar, S. Grothe, G. Wilsch, 2D evaluation of spectral LIBS data derived from heterogeneous materials using cluster algorithm, *Spectrochim Acta, Part B* 134 (2017) 58–68. doi:10.1016/j.sab.2017.06.005.
- [43] C. Beresko, T. Dietz, P. Kohns, G. Ankerhold, Schnelle Materialanalyse mit Lasern - Neue Möglichkeiten durch 3D-LIBS und Raman-Spektroskopie, *tm - Tech. Mess.* 81 (11) (2014) 537–545. doi:10.1515/teme-2014-1049.
- [44] L. Jolivet, M. Leprince, S. Moncayo, L. Sorbier, C.-P. Lienemann, V. Motto-Ros, Review of the recent advances and applications of libs-based imaging, *Spectrochim Acta, Part B* 151 (2018) 41–53. doi:10.1016/j.sab.2018.11.008.
- [45] R. R. Hark, L. J. East, *Forensic applications of libs*, Springer (2014). doi:10.1007/978-3-642-45085-3\_14.
- [46] S. J. Rehse, A review of the use of laser-induced breakdown spectroscopy for bacterial classification, quantification, and identification, *Spectrochim Acta, Part B* 154 (2019) 50–69. doi:10.1016/j.sab.2019.02.005.
- [47] J. Moros, J. Laserna, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) of organic compounds: A review, *Appl Spectrosc* 73 (9) (2019) 963–1011. doi:10.1177/0003702819853252.
- [48] S. Legnaioli, G. Lorenzetti, L. Pardini, V. Palleschi, D. D. Pace, F. A. Garcia, R. Grassi, F. Sorrentino, G. Carelli, M. Francesconi, et al., Laser-induced breakdown spectroscopy application to control of the process of precious metal recovery and recycling, *Spectrochim Acta, Part B* 71 (2012) 123–126. doi:10.1016/j.sab.2012.05.004.
- [49] R. S. Harmon, J. Remus, N. J. McMillan, C. McManus, L. Collins, J. L. Gottfried Jr, F. C. DeLucia, A. W. Miziolek, *Libs analysis of geomaterials: geochemical fingerprinting for the rapid analysis and discrimination of minerals*,

- Appl Geochem 24 (6) (2009) 1125–1141. doi:10.1016/j.apgeochem.2009.02.009.
- [50] M. Gaft, Y. Raichlin, F. Pelascini, G. Panzer, V. M. Ros, Imaging rare-earth elements in minerals by laser-induced plasma spectroscopy: Molecular emission and plasma-induced luminescence, *Spectrochim Acta, Part B* 151 (2019) 12–19. doi:10.1016/j.sab.2018.11.003.
- [51] D. J. Butcher, Recent advances in the determination of calcium and its use as an internal standard in environmental samples: fundamentals and applications, *Appl Spectrosc Rev* 0 (2019) 1–16. doi:10.1080/05704928.2019.1570520.
- [52] E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, Calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: state of the art, *Spectrochim Acta, Part B* 65 (1) (2010) 1–14. doi:10.1016/j.sab.2009.11.006.
- [53] J. El Haddad, L. Canioni, B. Bousquet, Good practices in libs analysis: Review and advices, *Spectrochim Acta, Part B* 101 (2014) 171–182. doi:10.1016/j.sab.2014.08.039.
- [54] N. B. Zorov, A. A. Gorbatenko, T. A. Labutin, A. M. Popov, A review of normalization techniques in analytical atomic spectrometry with laser sampling: From single to multivariate correction, *Spectrochim Acta, Part B* 65 (8) (2010) 642–657. doi:10.1016/j.sab.2010.04.009.
- [55] C. Aragón, J. A. Aguilera, Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods, *Spectrochim Acta, Part B* 63 (9) (2008) 893–916. doi:10.1016/j.sab.2008.05.010.
- [56] H. Wiggensehauser, D. Schaurich, G. Wilsch, Libs for non-destructive testing of element distributions on surfaces, *Ndt & E International* 31 (4) (1998) 307–313. doi:10.1016/S0963-8695(98)00008-5.
- [57] S. Millar, C. Gottlieb, T. Günther, N. Sankat, G. Wilsch, S. Kruschwitz, Chlorine determination in cement-bound materials with Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)—A review and validation, *Spectrochim Acta, Part B* 147 (2018) 1–8. doi:10.1016/j.sab.2018.05.015.

- [58] N. Omenetto, P. Vinik, Feasibility of atomic and molecular laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) to in situ determination of chlorine in concrete, Research final report, University of Florida - Department of Chemistry (2016).
- [59] C. Gottlieb, Einfluss der Korngröße auf die quantitative Elementanalyse heterogener, mineralischer Werkstoffe mittels der laserinduzierten Plasmaspektroskopie, Ph.D. thesis (2019).
- [60] T. A. Labutin, A. M. Popov, S. M. Zaytsev, N. B. Zorov, M. V. Belkov, V. V. Kiris, S. N. Raikov, Determination of chlorine, sulfur and carbon in reinforced concrete structures by double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim Acta, Part B* 99 (2014) 94–100. doi:10.1016/j.sab.2014.06.021.
- [61] F. Weritz, A. Taffe, D. Schaurich, G. Wilsch, Detailed depth profiles of sulfate ingress into concrete measured with laser induced breakdown spectroscopy, *Constr Build Mater* 23 (1) (2009) 275–283. doi:10.1016/j.conbuildmat.2007.12.016.
- [62] C. Gottlieb, S. Millar, T. Günther, G. Wilsch, Revealing hidden spectral information of chlorine and sulfur in data of a mobile Laser-induced Breakdown Spectroscopy system using chemometrics, *Spectrochim Acta, Part B* 132 (2017) 43–49. doi:10.1016/j.sab.2017.04.001.
- [63] C. Gottlieb, T. Günther, G. Wilsch, Impact of grain sizes on the quantitative concrete analysis using laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim Acta, Part B* 142 (2018) 74–84. doi:10.1016/j.sab.2018.02.004.
- [64] C. D. Gehlen, E. Wiens, R. Noll, G. Wilsch, K. Reichling, Chlorine detection in cement with laser-induced breakdown spectroscopy in the infrared and ultraviolet spectral range, *Spectrochim Acta, Part B* 64 (10) (2009) 1135–1140. doi:10.1016/j.sab.2009.07.021.
- [65] G. Wilsch, F. Weritz, D. Schaurich, H. Wiggerhauser, Determination of chloride content in concrete structures with laser-induced breakdown spectroscopy, *Constr Build Mater* 19 (2005) 724–730. doi:10.1016/j.conbuildmat.2005.06.001.

- [66] C. Henry, P. Diwakar, D. Hahn, Investigation of helium addition for laser-induced plasma spectroscopy of pure gas phase systems: Analyte interactions and signal enhancement, *Spectrochim Acta, Part B* 62 (12) (2007) 1390–1398. doi:10.1016/j.sab.2007.10.002.
- [67] N. Idris, T. Kobayashi, M. M. Suliyanti, H. Kurniawan, T. J. Lie, K. Kagawa, Y.-I. Lee, Confinement effect in tea co<sub>2</sub> laser-induced plasma on solid organic samples, *J Korean Phys Soc* 47 (2) (2005) 256–262.
- [68] R. W. B. Pearse, A. G. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra*, Chapman & Hall LTD. (1950).
- [69] G. Herzberg, K.-P. Huber, *Molecular Spectra and Molecular Structure: 4. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York (1950).
- [70] J. O. Hornkohl, C. Parigger, J. Lewis, Temperature measurements from CN spectra in a laser-induced plasma, *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 46 (5) (1991) 405–411. doi:10.1016/0022-4073(91)90042-0.
- [71] C. G. Parigger, Atomic and molecular emissions in laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim Acta, Part B* 79 (2013) 4–16. doi:10.1016/j.sab.2012.11.012.
- [72] F. R. Doucet, P. J. Faustino, M. Sabsabi, R. C. Lyon, Quantitative molecular analysis with molecular bands emission using laser-induced breakdown spectroscopy and chemometrics, *J Anal At Spectrom* 23 (5) (2008) 694–701. doi:10.1039/B714219F.
- [73] M. Gaft, L. Nagli, N. Eliezer, Y. Groisman, O. Forni, Elemental analysis of halogens using molecular emission by laser-induced breakdown spectroscopy in air, *Spectrochim Acta, Part B* 98 (2014) 39–47. doi:10.1016/j.sab.2014.05.011.
- [74] X. Mao, G. C.-Y. Chan, I. Choi, V. Zorba, R. E. Russo, Combination of atomic lines and molecular bands for uranium optical isotopic analysis in laser induced plasma spectrometry, *J Radioanal Nucl Chem* 312 (1) (2017) 121–131. doi:10.1007/s10967-017-5197-y.

- [75] C. Alvarez-Llamas, J. Pisonero, N. Bordel, Quantification of fluorine traces in solid samples using CaF molecular emission bands in atmospheric air Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Spectrochim Acta, Part B* 123 (2016) 157–162. doi:10.1016/j.sab.2016.08.006.
- [76] L. Guo, Z. Zhu, J. Li, Y. Tang, S. Tang, Z. Hao, X. Li, Y. Lu, X. Zeng, Determination of boron with molecular emission using laser-induced breakdown spectroscopy combined with laser-induced radical fluorescence, *Opt Express* 26 (3) (2018) 2634. doi:10.1364/oe.26.002634.
- [77] C. R. Bhatt, B. Alfarraj, K. K. Ayyalasomayajula, C. Ghany, F. Y. Yueh, J. P. Singh, Study of atomic and molecular emission spectra of Sr by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS), *Appl Opt* 54 (34) (2015) 10264. doi:10.1364/ao.54.010264.
- [78] L. Nagli, M. Gaft, Combining laser-induced breakdown spectroscopy with molecular laser-induced fluorescence, *Appl Spectrosc* 70 (4) (2016) 585–592. doi:10.1177/0003702816631292.
- [79] C. Koral, A. D. Giacomo, X. Mao, V. Zorba, R. E. Russo, Nanoparticle Enhanced Laser Induced Breakdown Spectroscopy for Improving the Detection of Molecular Bands, *Spectrochim Acta, Part B* 125 (2016) 11–17. doi:10.1016/j.sab.2016.09.006.
- [80] D. Vogt, K. Rammelkamp, S. Schröder, H. Hübers, Molecular emission in laser-induced breakdown spectroscopy: An investigation of its suitability for chlorine quantification on mars, *Icarus* 302 (2018) 470–482. doi:10.1016/j.icarus.2017.12.006.
- [81] D. Vogt, S. Schröder, K. Rammelkamp, P. Hansen, S. Kubitzka, H.-W. Hübers, CaCl and CaF emission in LIBS under simulated Martian conditions, *Icarus* 335 (2020) 113393. doi:10.1016/j.icarus.2019.113393.
- [82] R. Glaus, J. Riedel, I. Gornushkin, Insight into the Formation of Molecular Species in Laser-Induced Plasma of Isotopically Labeled Organic Samples, *Anal Chem* 87 (19) (2015) 10131–10137. doi:10.1021/acs.analchem.5b02926.
- [83] S. Shabanov, I. Gornushkin, Chemistry in laser-induced plasmas at local

- thermodynamic equilibrium, *Appl Phys A* 124 (10) (2018) 716. doi:10.1007/s00339-018-2129-9.
- [84] S. Shabanov, I. B. Gornushkin, Anions in laser-induced plasmas, *Appl Phys A* 122 (7) (2016) 676. doi:10.1007/s00339-016-0175-8.
- [85] J. Hermann, E. Axente, V. Craciun, A. Taleb, F. Pelascini, Evaluation of pressure in a plasma produced by laser ablation of steel, *Spectrochim Acta, Part B* 143 (2018) 63–70. doi:10.1016/j.sab.2018.02.015.
- [86] A. De Giacomo, J. Hermann, Laser-induced plasma emission: from atomic to molecular spectra, *J Phys D: Appl Phys* 50 (18) (2017) 183002. doi:10.1088/1361-6463/aa6585.
- [87] S. S. Harilal, B. E. Brumfield, B. D. Cannon, M. C. Phillips, Shock wave mediated plume chemistry for molecular formation in laser ablation plasmas, *Anal Chem* 88 (4) (2016) 2296–2302. doi:10.1021/acs.analchem.5b04136.
- [88] S. V. Shabanov, I. B. Gornushkin, Modeling chemical reactions in laser-induced plasmas, *Appl Phys A* 121 (3) (2015) 1087–1107. doi:10.1007/s00339-015-9445-0.
- [89] C. Gerhard, J. Hermann, L. Mercadier, L. Loewenthal, E. Axente, C. Luculescu, T. Sarnet, M. Sentis, W. Viöl, Quantitative analyses of glass via laser-induced breakdown spectroscopy in argon, *Spectrochim Acta, Part B* 101 (2014) 32–45. doi:10.1016/j.sab.2014.07.014.
- [90] A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, W. A. Goddard, ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons, *J Phys Chem A* 105 (41) (2001) 9396–9409. doi:10.1021/jp004368u.
- [91] T. P. Senftle, S. Hong, M. M. Islam, S. B. Kylasa, Y. Zheng, Y. K. Shin, C. Junkermeier, R. Engel-Herbert, M. J. Janik, H. M. Aktulga, T. Verstraelen, A. Grama, A. C. T. van Duin, The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions, *npj Comput Mater* 2 (1) (2016) 15011. doi:10.1038/npjcompumats.2015.11.
- [92] A. C. T. van Duin, ReaxFF User Manual, California Institute of Technology, Materials and Process Simulation Center (2002).

- [93] M. C. Pitman, A. C. T. van Duin, Dynamics of confined reactive water in smectite clay–zeolite composites, *J Am Chem Soc* 134 (6) (2012) 3042–3053. doi:10.1021/ja208894m.
- [94] H. R. Griem, *Principles of Plasma Spectroscopy*, Cambridge University Press (1997). doi:10.1017/cbo9780511524578.
- [95] A. D. Giacomo, M. Dell’Aglio, R. Gaudiuso, A. Santagata, G. Senesi, M. Rossi, M. Ghiara, F. Capitelli, O. D. Pascale, A laser induced breakdown spectroscopy application based on local thermodynamic equilibrium assumption for the elemental analysis of alexandrite gemstone and copper-based alloys, *Chem Phys* 398 (2012) 233–238. doi:10.1016/j.chemphys.2011.05.027.
- [96] M. Burger, J. Hermann, Stark broadening measurements in plasmas produced by laser ablation of hydrogen containing compounds, *Spectrochim Acta, Part B* 122 (2016) 118–126. doi:10.1016/j.sab.2016.06.005.
- [97] J. Hermann, A. Lorusso, A. Perrone, F. Strafella, C. Dutouquet, B. Torralba, Simulation of emission spectra from nonuniform reactive laser-induced plasmas, *Phys Rev E* 92 (5) (2015) 053103. doi:10.1103/physreve.92.053103.
- [98] DIN 32645:2008-11, Chemical analysis - limit of detection, acquisition and quantification under repetition conditions - concepts, procedures, evaluation, Beuth Verlag (2008).
- [99] F. Allegrini, A. C. Olivieri, IUPAC-consistent approach to the limit of detection in partial least-squares calibration, *Anal Chem* 86 (15) (2014) 7858–7866. doi:10.1021/ac501786u.
- [100] M. M. Islam, G. Kolesov, T. Verstraelen, E. Kaxiras, A. C. T. van Duin, eReaxFF: A Pseudoclassical Treatment of Explicit Electrons within Reactive Force Field Simulations, *J Chem Theory Comput* 12 (8) (2016) 3463–3472. doi:10.1021/acs.jctc.6b00432.
- [101] E. Iype, M. Hütter, A. P. J. Jansen, S. V. Nedeia, C. C. M. Rindt, Parameterization of a reactive force field using a monte carlo algorithm, *J Comput Chem* 34 (13) (2013) 1143–1154. doi:10.1002/jcc.23246.

- [102] H. R. Larsson, A. C. T. van Duin, B. Hartke, Global optimization of parameters in the reactive force field ReaxFF for SiOH, *J Comput Chem* 34 (25) (2013) 2178–2189. doi:10.1002/jcc.23382.
- [103] T. Allison, Janaf thermochemical tables, nist standard reference database 13 (1996). doi:10.18434/T42S31.
- [104] G. Colonna, A. Laricchiuta, L. D. Pietanza, Modeling plasma heating by ns laser pulse, *Spectrochim Acta, Part B* 141 (2018) 85–93. doi:10.1016/j.sab.2018.01.009.
- [105] S. Shabanov, I. Gornushkin, Two-dimensional axisymmetric models of laser induced plasmas relevant to laser induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim Acta, Part B* 100 (2014) 147–172. doi:10.1016/j.sab.2014.08.026.
- [106] A. Giakoumaki, I. Osticioli, D. Anglos, Spectroscopic analysis using a hybrid LIBS-raman system, *Appl Phys A* 83 (4) (2006) 537–541. doi:10.1007/s00339-006-3541-0.
- [107] J. P. R. Romera, P. L. Barsanelli, F. M. V. Pereira, Expeditious prediction of fiber content in sugar cane: An analytical possibility with LIBS and chemometrics, *Fuel* 166 (2016) 473–476. doi:10.1016/j.fuel.2015.11.029.
- [108] C. E. White, J. L. Provis, T. Proffen, J. S. J. van Deventer, Molecular mechanisms responsible for the structural changes occurring during geopolymerization: Multiscale simulation, *AIChE Journal* 58 (7) (2011) 2241–2253. doi:10.1002/aic.12743.

# Abkürzungsverzeichnis

BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und Prüfung, Berlin
ChemCam	Chemistry and Camera - LIBS System des Curiosity Marsrover
DAfStb	Deutscher Ausschuss für Stahlbeton
DIN	Deutsches Institut für Normung
DLR	Deutsches Institut für Luft- und Raumfahrt
DPG	Deutsche Physikalische Gesellschaft
EDX	Energiedispersive X-Ray Spektroskopie
EMSLIBS	Euro-Mediterranean Symposium on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy
HaloLIBS	Projektakürzung für das ZIM-Projekt: Hochempfindliches LIBS-Verfahren zur frühzeitigen Detektion von Halogenverbindungen in Stahlbeton zur Vermeidung von Korrosionsschäden
ICCD	Intensified Charge-Coupled Device
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy

IEEE	Institute of Electrical and Electronics Engineers
LIBS	Laser-Induced Breakdown Spectroscopy
LTE	Local Thermal Equilibrium - Lokales thermisches Gleichgewicht
MWG	Massenwirkungsgesetz
PCA	Principal Components Analysis - Hauptkomponentenanalyse
PLS	Partial Least Squares
ReaxFF	Reactive Force Field - Simulationsmethode
REM	Rasterelektronenmikroskop
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
Secopta	Secopta analytics GmbH, Teltow
Sensorica	Tagung für industrielle Messtechnik des IEEE Verbands
VDZ	Verband Deutscher Zementwerke

# Anhang

## A. Konferenzbeiträge

Neben den Publikationen im Hauptteil wurden die Forschungsergebnisse dieser Promotionsarbeit auf nationalen und internationalen Konferenzen dem Fachpublikum präsentiert.

### A.1 Posterbeiträge

- Molecular dynamic simulations in laser-induced plasmas on atomistic scales, T. Dietz, P. Kohns, G. Ankerhold, Proceedings 10th International Conference on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS 2018 and SciX 2018), Atlanta, USA, 21-26 October 2018 (Ausgezeichnet mit dem PosteraWARD der Society for Applied Spectroscopy)
- Combination of atomic and molecular LIBS for an improved quantification of harmful species in cement-based materials, T. Dietz, C. Gottlieb, G. Wilsch, T. Jochum, C. Bohling, P. Kohns, G. Ankerhold, Proceedings 10th International Conference on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS 2018 and SciX 2018), Atlanta, USA, 21-26 October 2018
- Quantification of halogens in concrete using molecular emission, T. Dietz, C. Gottlieb, N. Sankat, G. Wilsch, C. Bohling, P. Kohns, G. Ankerhold, Proceedings 9th Euro-Mediterranean Symposium on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (EMSLIBS 2017), Pisa, Italy, 11-16 June 2017

- Comparison of molecular spectra excited by femtosecond and nanosecond pulses in laser-induced breakdown spectroscopy, A.-S. Rother, T. Dietz, P. Kohns, G. Ankerhold, Proceedings 9th International Conference on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS 2016), Chamonix, France, 12-16 September 2016

## A.2 Vorträge

- LIBS microscopy for elemental imaging of heterogeneous samples, T. Dietz, C. Gottlieb, P. Kohns, G. Ankerhold, Proceedings 10th Euro-Mediterranean Symposium on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (EMSLIBS 2019), Brno, Czech Republic, 08-12 September 2019
- Reactive molecular dynamic simulations to investigate molecular formation in laser-induced plasmas, T. Dietz, M. Wolnitz, P. Kohns, G. Ankerhold, Proceedings 9th Euro-Mediterranean Symposium on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (EMSLIBS 2017), Pisa, Italy, 11-16 June 2017
- Quantitative analysis of chlorine-contaminated concrete with time-resolved Molecular-LIBS, T. Dietz, A.-S. Rother, P. Kohns, G. Ankerhold, Proceedings 9th International Conference on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS 2016), Chamonix, France, 12-16 September 2016
- Molecular laser-induced breakdown spectroscopy – A new gateway to an advanced material analysis, A.-S. Rother, T. Dietz, P. Kohns, G. Ankerhold, SENSORICA 2016, IEEE Industrial and Medical Measurement and Sensor Technology, p. 16-17, 16 June 2016, ISBN 978-3-9814801-7-7
- Highly sensitive molecular LIBS for the detection of halogens in chlorine-contaminated concrete, T. Dietz, A.-S. Rother, P. Kohns, G. Ankerhold, SENSORICA 2016, IM Chapter IEEE Germany Section, p. 12-13, 16 June 2016, ISBN 978-3-9814801-7-7
- Quantitative Untersuchungen von Halogenverbindungen in kalibrierten Betonproben mit LIBS über die zeitaufgelöste Messung von Molekülbanden, T. Dietz, P. Kohns, G. Ankerhold, 80. Jahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Hannover, 29. Februar - 5. März 2016

### A.3 Weitere referierte Veröffentlichung

Fast Material Analysis with Lasers –  
New Possibilities by 3D-LIBS and Raman Spectroscopy,

Christian Beresko, Thomas Dietz, Peter Kohns, Georg Ankerhold,  
tm - Tech. Mess. 81 (2014) 537-545,

DOI: 10.1515/teme-2014-1049.

University of Applied Sciences Koblenz, RheinAhrCampus, Joseph-Rovan-Allee 2,  
53424 Remagen, Germany

**Hinweis:** Diese Veröffentlichung ist nicht im Rahmen der Promotion entstanden und wurde deshalb nicht in den Hauptteil und die Diskussion mit aufgenommen. Diese Arbeit stellt dennoch eine längerfristige Vorarbeit für die orts aufgelösten LIBS-Messungen dar.

#### Abstract

Laser-optical methods for fast non-contact material analysis exhibit a wide spectrum of industrial applications. We show selected examples of the possibilities of laser-induced breakdown spectroscopy for threedimensional element analysis (3D-LIBS) and describe interesting applications of Raman spectroscopy for identifying molecular structures of organic and inorganic compounds.

## **B. Selbstständigkeitserklärung**

Hiermit versichere ich, dass ich die eingereichte Dissertation selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel genutzt habe. Alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen von anderen Autoren habe ich als solche gekennzeichnet.

Ich versichere außerdem, dass ich die beigefügte Dissertation nur in diesem und keinem anderen Promotionsverfahren im In- und Ausland eingereicht habe und, dass diesem Promotionsverfahren keine endgültig gescheiterten Promotionsverfahren vorausgegangen sind.

Thomas Dietz

Mayen, 19. Mai 2020

## **C. Danksagung**

Ich möchte allen Menschen herzlich danken, die zu meiner Arbeit beigetragen haben und mich während dieser Zeit unterstützt haben. Ein besonderer Dank gilt den Professoren Stefan Wehner, Georg Ankerhold und Peter Kohns für die Begutachtung, Betreuung und die generelle Unterstützung meines Promotionsvorhabens. Des weiteren möchte ich insbesondere meinen Co-Autoren, wie auch allen aktiven und ehemaligen Kollegen der LIBS-Gruppe am RheinAhrCampus danken.

Diese Arbeit wurde finanziell vor allem durch das ZIM-Programm des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie und im Anschluss durch die Hochschule Koblenz gefördert, wofür ich mich ausdrücklich bedanken möchte. Dem Graduiertenzentrum danke ich für die Förderung zur Teilnahme an der LIBS 2018. An dieser Stelle sei auch den Projektpartner Secopta und BAM für die langjährige Kooperation gedankt.

Ein großer Dank gebührt natürlich auch meiner Frau, meinen Kindern und der ganzen Familie für Ihre Geduld und Unterstützung.