



### Herausforderung

Komfortable Lösung zur getrennten Bestimmung von sulfid- und sulfatgebundenem Schwefel in Zement und artverwandten Proben

### Lösung

Verbrennungsbasierte Elementaranalyse – Hochtemperatur-Verbrennung kombiniert mit saurer Zersetzung nach Differenzmethode

### Zielpublikum

Zementproduktion, industrielle Qualitätssicherung, Auftragslabore für Zement und Baustoffe, Ämter und Behörden

## Bestimmung verschiedener Schwefelbindungstypen in Zementproben nach Differenzmethode mittels Elementaranalyse – Hochtemperatur-Verbrennung gekoppelt mit NDIR-Detektion

### Einleitung

Zement ist einer der beliebtesten Baustoffe unserer Zeit. Das verdankt er vor allem seinen flexiblen Einsatzmöglichkeiten, seiner einfachen Verarbeitung und der außerordentlichen Stabilität und Robustheit. Die DIN EN 197-1 untergliedert ihn entsprechend seiner Hauptbestandteile in fünf Typen – Portlandzement CEM I, Portlandkompositzement CEM II, Hochofenzement CEM III, Puzzolanzement CEM IV und Kompositzement CEM V – die sich noch weiter in 27 Spezial- und Untertypen gliedern lassen.

So anspruchsvoll die Anwendung auch sein mag, es gibt immer einen passenden Zement-Typ mit optimalen Eigenschaften und der an die Nutzungsart und die Umgebungsbedingungen angepasste Robustheit. Trotz alledem hat auch Zement kein ewiges Leben. Beispielsweise können Säuren, Salze und organische Substanzen wie  $H_2SO_4$ , Magnesium- und Ammoniumsalze, Fette und Öle

seine Festigkeit herabsetzen und ihn von der Oberfläche her auflösen. Sulfate können in weniger dichten Beton eindringen und durch Bildung von Trisulfat und Gips sogenanntes Treiben, auch treibender Angriff oder Sulfattreiben genannt, verursachen. Durch Anlagerung einer Vielzahl vorhandener Wassermoleküle kann das Sulfat sein Volumen um bis zu 300 % vergrößern, dies führt zu einer Störung der Struktur bis hin zur Bildung von Rissen und Absprengung von Bruchstücken, und somit zum Verlust der Stabilität. Bei diesem Prozess spielen Umgebungsbedingungen wie Feuchte (z.B. Zusammensetzung, pH-Wert, Strömungsgeschwindigkeit) und Temperatur keine unwesentliche Rolle. Doch auch im Zement und seinen Zuschlagstoffen (z.B. Gips, Anhydrit) enthaltene Schwefelverbindungen treiben die Zerstörung von Beton voran. Je nach Typ des verwendeten

Zements kann dieser mehrere Massenprozent Schwefel enthalten, der im frisch bereiteten Beton bereits 1 % Sulfat einbringt. Zu Beginn stellt das noch keine Gefahr da, aber in Gegenwart von erhöhter Feuchte oder dauerhaftem Kontakt mit Wasser führt die Hydratation der Sulfate, wie oben beschrieben, zum Sulfatreiben und dadurch zur Zerstörung des Betons.

Die Schwefelmessung im Zement und Rohstoffen wie Kalkstein und Flugasche, die für die Herstellung des Zements verwendet werden, spielt deshalb eine wichtige Rolle bei der Kontrolle der Ausgangsstoffe und der Sicherstellung der geforderten Qualität der Endprodukte. Neben der Bestimmung des Gesamtschwefelgehaltes ist es auch wichtig, den Anteil an für das Sulfatreiben kritischen Schwefelspezies, den Sulfaten, zu ermitteln. Dies dient der Qualitätssicherung und Klassifizierung des Zements. Doch die Unterscheidung zwischen den verschiedenen Schwefel-Spezies stellt eine anspruchsvolle Herausforderung für die verwendete Analysetechnik dar. Traditionelle Methoden wie XRF oder Elementaranalyse

mittels Hochtemperatur-Aufschluss im Induktionsofen oder klassische Elementaranalyse können dies nicht allein leisten. Sie liefern einen summarischen Schwefelgehalt. Der in Sulfaten gebundene Schwefel muss durch weitere Untersuchungen mittels nasschemischer Methoden (z.B. gravimetrisch durch Fällung, photometrisch, mittels indirekter potentiometrischer Titration, oder Ionenchromatographie) manuell oder automatisiert bestimmt werden. Eine Mischung aus Hochtemperaturverbrennung und einer simplen Probenvorbehandlung bietet hier eine interessante Alternative, die zudem ein und dasselbe Aufschluss- und Detektionsprinzip für die Bestimmung beider Schwefelparameter verwendet. Das macht die Ergebnisse wesentlich vertrauenswürdiger und vergleichbarer verglichen zur Verwendung zweier völlig unterschiedlicher Analysemethoden. Für die im folgenden beschriebene Methodik zur getrennten Bestimmung verschiedener Schwefelverbindungen wurde ein Elementaranalysator des Typs multi EA 4000 verwendet.

## Material und Methoden

### Geräteparameter

Der multi EA 4000 basiert auf dem Prinzip der Hochtemperaturverbrennung zum Probenaufschluss unter Verwendung eines robusten keramischen Verbrennungsrohrs. Der multi EA 4000 ist ein offenes System, der Verbrennungsofen mit dem Verbrennungsrohr ist horizontal angeordnet. Die Probenzuführung erfolgt über eine einfache Gasschleuse. Dies ermöglicht eine leichte Bedienung und Automatisierung. Für die hier beschriebenen Messungen wurde ein Feststoffprobengeber des Typs FPG 48 verwendet, um die Proben in den Ofen zu überführen und nach der Analyse vollautomatisch wieder zu entfernen und zu entsorgen.

Der Gesamtschwefelgehalt (TS) wurde durch Verbrennung der unbehandelten Proben bei 1.450 °C im reinen Sauerstoffstrom bestimmt. Hierfür wurden die Proben in Keramikschiffchen eingewogen und mit Vanadiumpentoxid ( $V_2O_5$ ) überschichtet. Dies geschah, um die Freisetzung des  $SO_2$  zu beschleunigen und dadurch wertvolle Analysezeit zu sparen. Das gebildete Reaktionsgas wird nach Trocknung und Reinigung dem Schwefeldetektor zugeführt.

Um den Sulfidgehalt zu bestimmen, ist eine zusätzliche Messung erforderlich. Dazu wurde ein Aliquot derselben Probe in ein Keramikschiffchen eingewogen, das jedoch vor der Analyse durch Zugabe von 10 % HCl angesäuert wurde, um eventuell enthaltene Sulfide ( $S^{2-}$ ) zu entfernen. Sulfide reagieren mit starken, anorganischen Säuren unter

Freisetzung gasförmigen Schwefelwasserstoffs ( $H_2S$ ). Um die Vollständigkeit des Prozesses zu gewährleisten, wurden die Proben eine ausreichende Zeit unter einem Abzug aufbewahrt (z.B. über Nacht). Anschließend wurden die Proben eine Stunde lang auf einer Heizplatte ( $\sim 70$  °C) getrocknet. Ab diesem Zeitpunkt wurden die behandelten Proben demselben Analyseworkflow unterzogen wie die unbehandelten. Der so ermittelte Schwefelparameter ist der Gesamtschwefel ohne den sulfidgebundenen Schwefelanteil. In dieser Anwendung wird dafür die Abkürzung  $TS_t$  (Total sulfur after treatment) verwendet. Der Gehalt an sulfidisch gebundenem Schwefel ( $TS_d$ ) kann nun aus den beiden Messergebnissen mittels Differenzmethode berechnet werden.

$$TS_d = TS - TS_t$$

Alternativ zur HCl kann auch eine Mischung von Ameisensäure und Phosphorsäure zum Ansäuern verwendet werden. Das kann sinnvoll sein, wenn man Proben mit einem hohen Anteil an Sulfiden untersucht und deshalb den Proben eine sehr große Menge an HCl zusetzen müsste. So kann der sonst überdurchschnittlich schnelle Verschleiß der Halogenfalle deutlich minimiert werden.

### Proben und Reagenzien

- Verschiedene Zementproben, puderförmig
- Zementstandard 0,41 % S (Kalibrierung und Testung)
- Zementstandard 1,31 % S (Kalibrierung und Testung)
- HCl, 10 %
- $V_2O_5$ , (verbrennungsfördernder Hilfsstoff, Oxidationsmittel)

### Probenvorbereitung

Auf Grund ihrer hervorragenden Homogenität war keine Probenvorbereitung erforderlich. Die Proben konnten direkt analysiert werden.

### Kalibrierung

Der multi EA 4000 wurde vor der Analyse der Proben mit Feststoff-Standards kalibriert. Der Kalibriertyp – konstante Konzentration, variable Masse – wurde angewandt. Zwei feste Referenzzemente mit 0,41 % S (für kleine Schwefelgehalte) und 1,31 % S (für höhere Schwefelgehalte) wurden hierfür verwendet, siehe Tabelle 1. Um einen weiten Konzentrationsbereich abzudecken wurden verschiedene Mengen der Materialien eingewogen.

Tabelle 1: Schwefel-Kalibrierung

Standard	Parameter	Konzentration	Masse	Kalibrierter Bereich
Referenzzement 1	TS	0,41 % S	64–280 mg	0,26–1,15 mg S
Referenzzement 2	TS	1,31 % S	76–296 mg	1,00–3,88 mg S

Die resultierenden Kalibrierkurven sind in Abbildung 1 und 2 dargestellt. Die Richtigkeit der Kalibrierungen wurde mittels zertifizierter Zementmaterialien bestätigt.

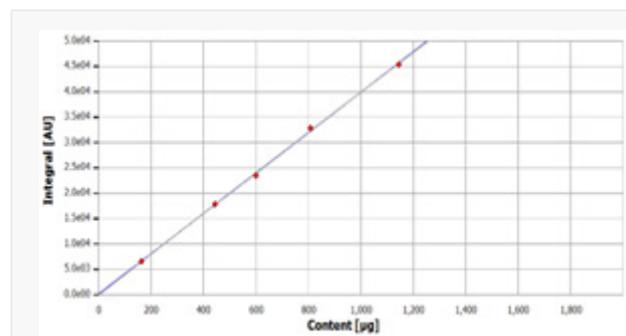


Abbildung 1: TS-Kalibrierung mit Standard 0,41 % S

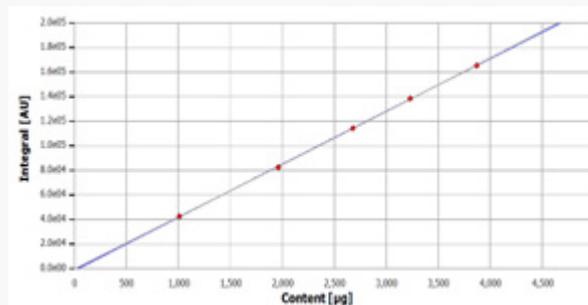


Abbildung 2: TS-Kalibrierung mit Standard 1,31 % S

### Methodenparameter

Die verwendeten Prozessparameter für die Probenaufgabe und Verbrennung sind in Tabelle 2 (links) zusammengefasst.

### Auswertungsparameter

Die verwendeten Detektionsparameter sind in Tabelle 3 (rechts) zusammengefasst

Tabelle 2: Prozessparameters multi EA 4000 und FPG 48

Parameter	Einstellung
Temperatur	1.450 °C
Sauerstoff	2,5 l/min
FPG 48 Parameter-Satz	TS_inorg_auto

Tabelle 3: Parameter für die Schwefeldetektion (NDIR)

Parameter	Einstellung
Max. Integrationszeit	600 s
Start	0,12 ppm
Stop	1,50 ppm
Block	3

## Ergebnisse und Diskussion

Verschiedene Zementproben und zertifizierte Standards wurden auf ihren Gehalt an Gesamtschwefel und in Sulfaten gebundenem Schwefel untersucht. Hierzu wurden Mengen zwischen 70 und 200 mg Probe bzw. Standard verwendet. Die erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Es handelt sich um Mittelwerte aus Dreifachbestimmungen.

Tabelle 4: Ergebnisse der Bestimmung verschiedener Schwefel-Parameter ( $TS$ ,  $TS_d$ ,  $TS_t$ ) in Zement Proben und Referenzmaterialien ( $TS$ )

Standard	$TS \pm SD$ [%]*	$TS_t \pm SD$ [%]*	$TS_d$ **
Zement 1	$0,81 \pm 0,004$	$0,33 \pm 0,01$	0,48
Zement 2	$1,19 \pm 0,011$	$0,06 \pm 0,00$	1,13
Zement 3	$1,06 \pm 0,002$	$0,31 \pm 0,02$	0,75
Zement 4	$1,65 \pm 0,025$	$0,66 \pm 0,04$	0,99
Zement 5	$1,53 \pm 0,002$	$0,85 \pm 0,04$	0,68
Standardzement 0,41 % S	$0,40 \pm 0,005$	na	na
Standardzement 1,31 % S	$1,31 \pm 0,001$	na	na

\* gemessen

\*\* berechnete Differenz  $TS - TS_t$

Die Ergebnisse sind gut reproduzierbar mit relativ geringer Standardabweichung. Exemplarisch sind in den Abbildungen 3 bis 5 die Messkurven für die Probe „Zement 1“, behandelt und unbehandelt, und einen Standard zur Systemüberprüfung dargestellt.

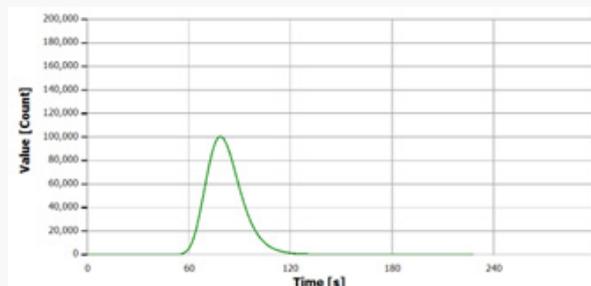


Abbildung 3: TS-Messkurve unbehandelter "Zement 1"

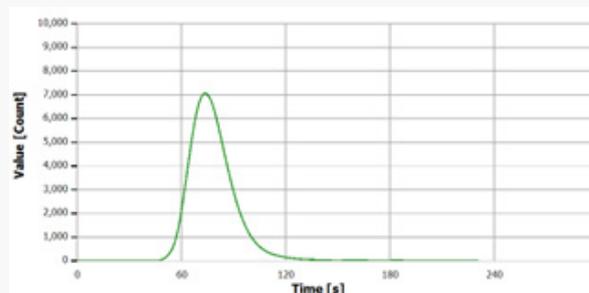


Abbildung 4:  $TS_t$ -Messkurve säurebehandelter "Zement 1"

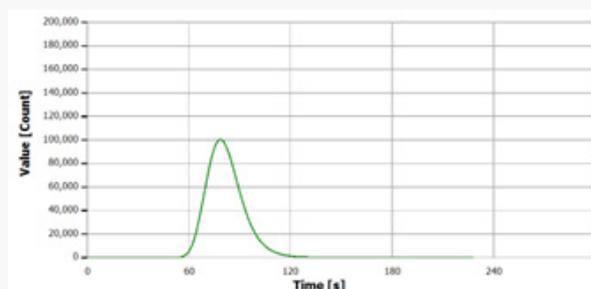


Abbildung 5: TS-Messkurve Standard "Zement 0,41 % S"

## Zusammenfassung

Für die Risikobewertung und Qualitätskontrolle von Zementen spielt neben vielen anderen physikalischen und chemischen Parametern auch die Bestimmung der Schwefelbindungstypen eine wichtige Rolle. Die gewonnenen Ergebnisse können auch zur Klassifizierung der Zementtypen verwendet werden.

Die verbrennungsbasierte Elementaranalyse ist hierzu die effizienteste und schnellste Lösung. Der multi EA 4000, der auf einer Hochtemperatur-Verbrennung in Verbindung mit elementspezifischer NDIR-Detektion basiert, eignet sich sehr gut für eine zuverlässige Quantifizierung von Gesamtschwefel und Sulfid-Schwefel in Zement und verwandten Materialien mittels Differenzmethode. Das Verfahren ist einfach in der Anwendung und matrixflexibel. Ein einfacher Behandlungsschritt, der leicht vom Anwender durchgeführt werden kann (Austreiben der Sulfide in Form von  $H_2S$  nach Ansäuern), ermöglicht die Speziation von Schwefelbindungstypen. Mit seiner Fähigkeit, bis zu 3 g Probeneinwaage (abhängig von der spezifischen Dichte des Materials) zu messen, ermöglicht der multi EA 4000 zuverlässige Analysenergebnisse auch im Spurenbereich. In der Routineanalytik kann mit dem FPG 48 Feststoffprobengeber ein hoher Probendurchsatz bei minimalem Bedienungsaufwand realisiert werden.



Abbildung 6: multi EA 4000 mit Schwefel-Detektor

Neben der Schwefelanalyse kann das System zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs und verwandter Summenparameter wie TIC, TOC oder Gesamtchlor aufgerüstet werden, z.B. zur Qualitätskontrolle von festen Ersatzbrennstoffen, wie sie in der Zementindustrie üblich sind.

## Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 5: Übersicht benötigter Geräte, Zubehöre und Verbrauchsmaterialien

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
multi EA 4000 S	450-126.565	Elementaranalysator für die Bestimmung von Schwefel in Feststoffen
FPG 48	450-126.574	Feststoffprobengeber für den multi EA 4000

## Referenzen

[1] F. W. Locher, Chemischer Angriff auf Beton, Betontechnische Berichte Vol. 67

Dieses Dokument ist zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wahr und korrekt; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Dieses Dokument kann durch andere Dokumente ersetzt werden, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.

### Unternehmenshauptsitz

Analytik Jena GmbH+Co. KG  
 Konrad-Zuse-Straße 1  
 07745 Jena · Deutschland

Tel. +49 3641 77 70  
 Fax +49 3641 77 9279

info@analytik-jena.com  
 www.analytik-jena.com

Version 1.0 · Autor: AnGr  
 de · 05/2023

© Analytik Jena GmbH+Co. KG | Bilder ©: Istock/alvarez