

## Kalibrierung von Sulfat und Sulfid in Zement mit dem FLUXANA Standardset FLX-CRM 113-122

### Einleitung

Besonders für Hochofen-Zemente sind die Konzentration des Gesamtschwefels und das Verhältnis von Sulfat zu Sulfid ausschlaggebend für die Qualität des Zements. Sulfat ist einer der wichtigen Bestandteile des Zementes, der dafür sorgt, dass der Zement abbindet. Ist dem Zement ein Hüttensand zugemischt (bei Hochofen-Zementen der Fall), kommt aus der Hochofen-Schlacke des Hüttensandes noch sulfidischer Schwefel als Komponente hinzu, welcher keine Rolle beim Abbinden des Zementes spielt. Der sulfidische Schwefel wird bei üblichen Analysen wie Verbrennung oder auf Basis von Schmelzaufschlüssen nicht vom sulfatischen Schwefel unterschieden. Der Sulfatanteil wird traditionell mithilfe eines nasschemischen Verfahrens bestimmt, das langwierig und teuer ist.

Im Allgemeinen wird eine RFA genutzt, um die Konzentrationen der Elemente einer Probe zu bestimmen. Heutzutage ist es neben der Bestimmung leichter Elemente ebenso möglich, die unterschiedliche chemische Zusammensetzung des Schwefels mittels hochauflösender Kristalle zu bestimmen. Die unterschiedliche chemische Umgebung von Sulfat und Sulfid verursacht eine Peak-Verschiebung, anhand derer man die Konzentrationen beider bestimmen kann. Mithilfe der Ergebnisse kann der Gehalt an Hochofenschlacke berechnet werden, indem man den abgeleiteten Anteil vom Gesamtanteil des Schwefels im Zement abzieht.

### Quantitative Bestimmung

Um Sulfat und Sulfid zu quantifizieren wird mithilfe einer WDRFA die S  $K_{\beta 1}$ -Linie gemessen, da diese eine klare Peak-Verschiebung zeigt. Ein hochauflösender Germaniumkristall in Kombination mit dem kleinstmöglichen Kollimator z.B. von  $0,15^\circ$  ermöglicht die Quantifizierung des Sulfates neben der Quantifizierung des Gesamtschwefels mit einem groben Kollimator z.B. von  $1,00^\circ$ . Gemessen wird die S  $K_{\beta 1}$ -Linie für die Quantifizierung des Gesamtschwefels und die S  $K_{\beta 1}$  Satelliten-Linie für die Quantifizierung des Sulfates. Beide Linien liegen ca.  $0,68^\circ$  ( $2\theta$ ) auseinander (s. Abbildung 1 und Abbildung 2). Der Sulfidanteil kann nun quantifiziert werden, indem man den Sulfatanteil vom Gesamtschwefelanteil abzieht. Mithilfe der S  $K_{\beta 1}$ -Linie wird also indirekt der Sulfidanteil der Probe quantifiziert.

### Kalibrierung von Sulfat und Sulfid in Zement mit dem FLUXANA Standardset FLX-CRM 113-122

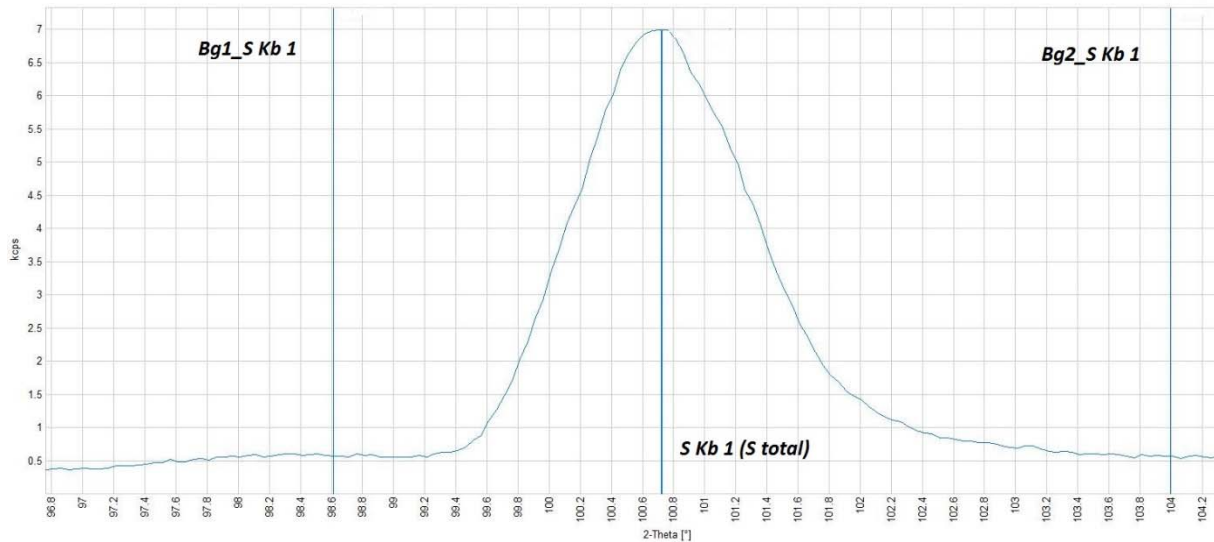


Abbildung 1: Scan der Probe mit dem höchsten Sulfidanteil (FLX-CRM 116), zu sehen ist die  $S_{K\beta 1}$ -Linie, die zur Bestimmung des Gesamtschwefelanteils dient (Messbedingungen: Germaniumkristall, FPC-Detektor, Kollimator 1,00°, 30kV, 80mA)

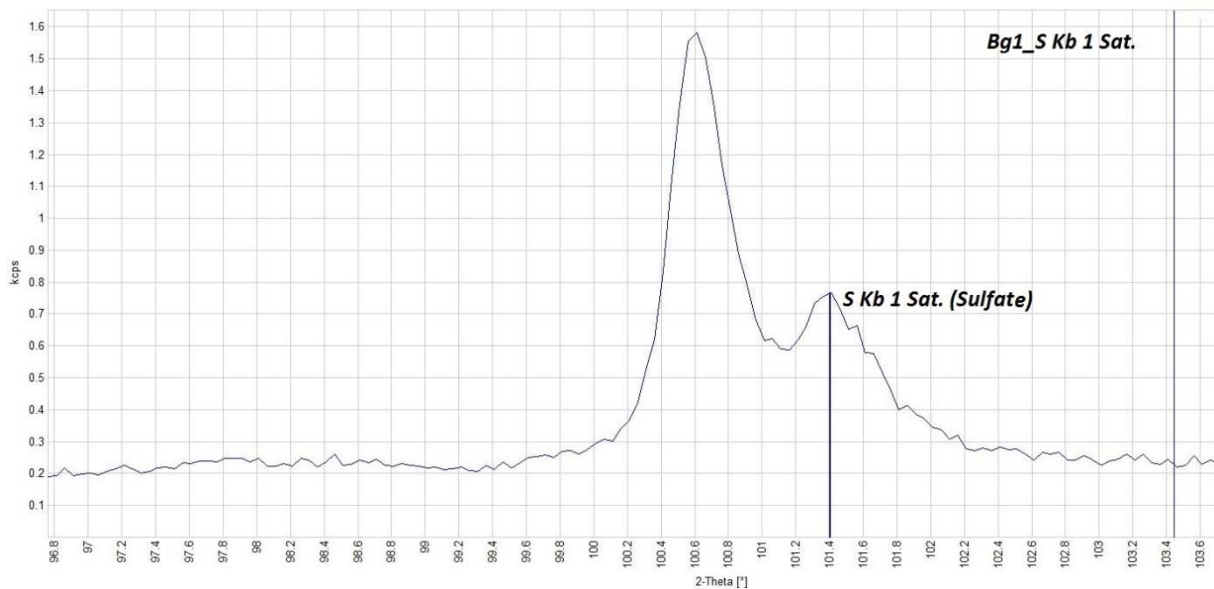


Abbildung 2: Scan der Probe mit dem höchsten Sulfatanteil (FLX-CRM 119), zu sehen ist die  $S_{K\beta 1}$  Satelliten-Linie, die zur Bestimmung des Sulfatanteils dient (Messbedingungen: Germaniumkristall, FPC-Detektor, Kollimator 0,15°, 30kV, 80mA)

## Kalibrierung von Sulfat und Sulfid in Zement mit dem FLUXANA Standardset FLX-CRM 113-122

### Kalibrierung

Kalibriert wird die Methode mithilfe 10 zertifizierter Zementproben, die unterschiedliche Sulfat- und Sulfidkonzentrationen aufweisen (zertifiziert ist nur die Sulfatkonzentration, die Sulfidkonzentration ist nur als Infowert angegeben). Ein geeignetes Kalibrierset stellt hierfür FLX-CRM 113-122 dar. Die Zemente werden fein aufgemahlen und im Verhältnis 4:1 mit Cereox gemischt (z.B. 4g Zement + 1g Cereox für einen Pressling mit 32 cm Durchmesser) und bei 20t gepresst. Die Messzeit für die S  $K_{\beta}$ -Linie beträgt 10s, die zugehörigen Untergrundlinien auch je 10s und für die S  $K_{\beta 1}$  Satelliten-Linie und der zugehörigen Untergrundlinie je 60s.

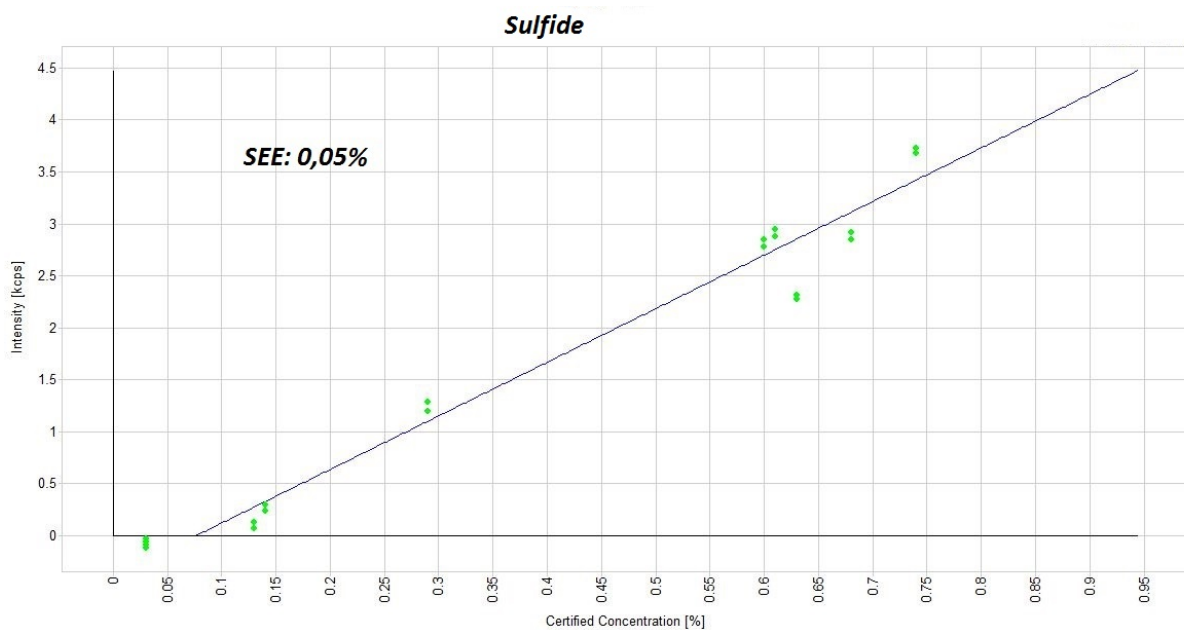


Abbildung 3: Kalibriergerade für die Sulfid-Quantifizierung, welche durch eine Differenzbildung der Intensitäten der Gesamtschwefelbestimmung und der Sulfatbestimmung ermöglicht wird

### Kalibrierung von Sulfat und Sulfid in Zement mit dem FLUXANA Standardset FLX-CRM 113-122

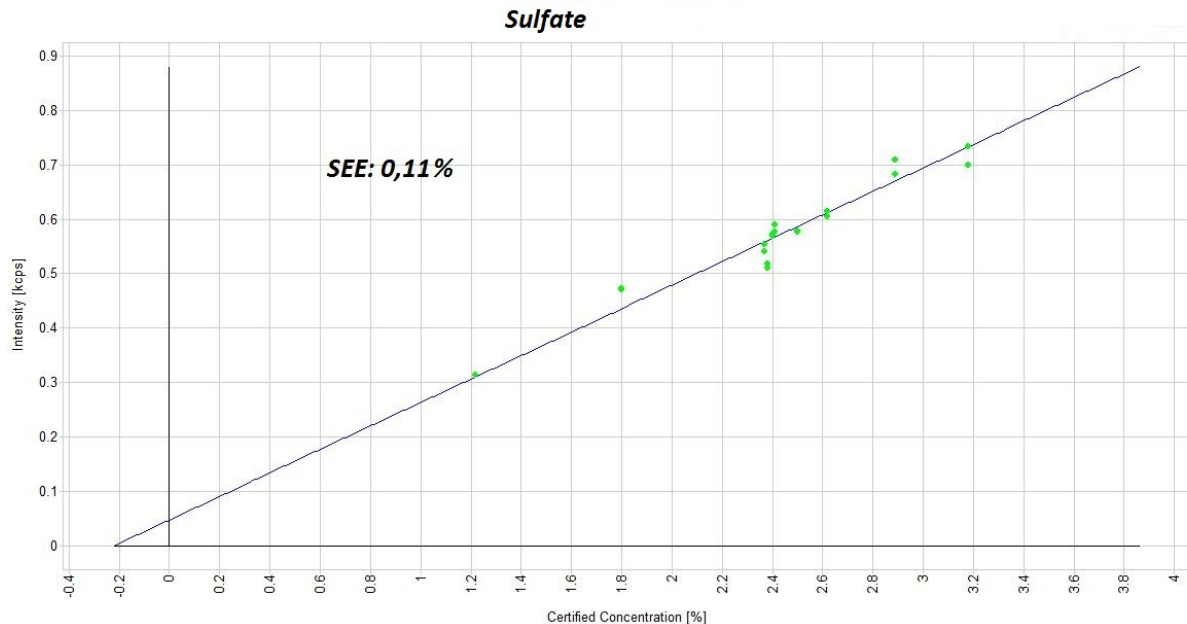


Abbildung 4: Kalibriergerade für die Sulfat-Quantifizierung

### Validierung

Zur Validierung der Methode wurden Zemente unterschiedlicher Herkunft gemessen und auf ihren Sulfatgehalt hin überprüft.

Tabelle 1: Ergebnisse verschiedener Zemente unterschiedlicher Herkunft

Probe	Referenz $\text{SO}_4^{2-}$ als $\text{SO}_3$ %	Gemessen $\text{SO}_4^{2-}$ als $\text{SO}_3$ %
1	3,67	3,64
2	2,49	2,43
3	2,76	2,74
4	2,86	2,76
5	3,53	3,55

# Kalibrierung von Sulfat und Sulfid in Zement mit dem FLUXANA Standardset FLX-CRM 113-122

## Zusammenfassung

Die Analyse von Sulfat und Sulfid in Zementen kann mithilfe einer WDRFA zur täglichen Routine werden und die zeitaufwendigen nasschemischen Analysen ersetzen. Präparation und Messung von Presslingen sind kostengünstig und mit einem geringen Zeitaufwand verbunden. Die Validierung bestätigt, dass die mithilfe des von FLUXANA nun kommerziell erhältlichen Zementsets (FLX-CRM 113-122) erstellte Methode auf Zemente unterschiedlicher Herkunft angewendet werden kann.