

- [5] JANTSCH, W.: Der Einsatz eines 2,4 GHz-Hf-Plasmabrenners in der qualitativen und quantitativen Analytik anorganischer Substanzen. Diss. TH München 1970.
- [6] JANTSCH, W.: Spektrochemische Analyse flüssiger und fester Proben mit einem Hochfrequenzplasmabrenner. Dipl.-Arb. TH München 1968.
- [7] DICKINSON, G. W. und FASSEL, V. A.: Emission spectro-metric detection of the elements. *Anal. Chem.* **41** (1969) S. 1021–1024.
- [8] KESSLER, W. und GEBHARDT, F.: Quantitative emissionspektroskopische Bestimmung der Nebenbestandteile in Kalkstein und Dolomit mit einem Hochfrequenzplasmabrenner. *Glastechn. Ber.* **40** (1967) S. 194–200.
- [9] GEBHARDT, F. und HORN, W.: Anwendung der Plasmafackel zur Analyse von Gläsern und Glasrohstoffen. *Glastechn. Ber.* **44** (1971) Nr. 11, S. 483–487.

71-1442

DK 543.423:533.9:666.11.01:666.12:537.525.1

Anwendung der Plasmafackel zur Analyse von Gläsern und Glasrohstoffen

Von FRANZ GEBHARDT und HEINZ HORN, Aachen

(Vortrag auf dem Symposium „Silicatanalyse in der Glasindustrie“ am 13. und 14. Mai 1971 in Bremen)

(Mitteilung aus dem Zentrallaboratorium der Vereinigten Glaswerke, Aachen)

(Eingegangen am 30. Juni 1971)

Die Hochfrequenzplasmafackel hat im Vergleich zu anderen Anregungsquellen für die Emissionsanalyse entscheidende Vorteile, die durch ihre hohe Temperatur, die günstige Kontaktverweilzeit des Probengutes, ihre Konstanz und nicht zuletzt durch ihre einfache Handhabung bedingt sind.

Dadurch wird es möglich, mit Hilfe der Emission Neben-

und Hauptbestandteile bis zu mittleren Gehalten ohne vorherige Abtrennung mit guten Ergebnissen aus ein und derselben wäßrigen Aufschlußlösung zu analysieren.

Die erhaltenen Analysenwerte sind denen aus anderen für die Glas- und Rohstoffanalyse eingesetzten Verfahren gleichwertig oder sogar überlegen.

Use of the plasma torch for analysis of glasses and raw materials

The high frequency plasma torch has several important advantages as the source of excitation for emission analysis: its high temperature, appropriate residence time distribution of the sample material, its stability and its simple operation.

By its use it is possible to determine by emission, low

average and major constituents in the one aqueous solution without preliminary separation and obtain good results. Results obtained for glass and batch materials are compared with those given by other methods.

Utilisation du chalumeau à plasma pour l'analyse des verres et des matières premières de verrerie

Le chalumeau à plasma à haute fréquence présente, si on le compare aux autres sources d'excitation utilisées pour l'analyse par émission, des avantages décisifs qui résultent des hautes températures atteintes, des temps de séjour et de contact favorables de l'échantillon, du fait de la constance et, enfin, de la manipulation aisée de l'appareillage.

Il devient donc possible, en utilisant les composantes

principales et secondaires de l'émission, d'analyser des teneurs moyennes à partir d'une seule et même solution aqueuse d'attaque, sans séparation préalable et la méthode fournit de bon résultats.

Les valeurs analytiques obtenues sont égales ou supérieures aux valeurs obtenues par les procédés équivalents utilisés pour l'analyse des verres et des matières premières.

Im modernen analytischen Glaslaboratorium zeichnen sich im Hinblick auf die Untersuchungsmethoden deutliche Tendenzen ab, für die schnelle und zuverlässige Kontrolle von Rohstoffen und Fertigprodukten in zunehmendem Maße die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) einzusetzen. Diese Methode hat zwar den Vorteil, daß sie in kürzester Zeit zuverlässige Informationen für den Produktionsbetrieb liefert, ist aber, da rechnerische Matrixkorrekturen kaum eingeführt sind, auf die Programmierung mit Eichsubstanzen angewiesen, die nach anderen Verfahren analysiert wurden. Eine RFA kann demnach im allgemeinen nicht besser sein als die zur Eichung benutzten Analysenmethoden. Das ist einer der Gründe dafür, weshalb große Anstrengungen unternommen wurden, die sogenannten klassischen Analysenverfahren zu optimieren.

Neben diesen beiden Schwerpunkten der analytischen Methodik rücken in letzter Zeit besonders die Anwendung der Atomabsorption und der Emission auf

die Probleme der Glas- und Rohstoffanalyse in den Vordergrund. Schon durch die Verwendung exotischer Flammen wurde die Zahl der mit der Emissionsanalyse mit zufriedenstellendem Ergebnis analysierbaren Elemente wesentlich erweitert. Durch den Einsatz des von KESSLER [1, 2] entwickelten und in letzter Zeit wesentlich verbesserten Hochfrequenzplasmabrenners als spektrale Anregungsquelle für die Emissionsanalyse sind, soweit zu übersehen ist, alle Elemente für eine sinnvolle quantitative Emissionsanalyse zugänglich geworden.

Dieser Hochfrequenzplasmabrenner wurde zur Analyse von Kalk-Natron-Kieselgläsern und von Rohstoffen eingesetzt. Über erste Ergebnisse der Rohstoffanalyse mit dieser Anregungsquelle wurde bereits vor einigen Jahren berichtet [3]. Jedoch sind seit dieser Zeit sowohl die Konstanz der Anregungsquelle als auch die Proben-vorbereitung verbessert worden. Bei der Erarbeitung der mit diesem Gerät durchführbaren Analysenverfahren

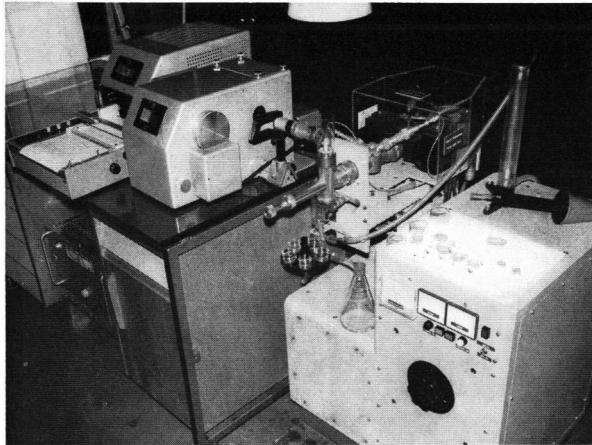


Bild 1. Versuchsanordnung.

standen hauptsächlich Überlegungen im Vordergrund, die sich aus der Sicht des Anwenders eines solchen Gerätes als Hilfseinrichtung für die Analyse ergeben. Entsprechend den Erfordernissen der Praxis interessierten unterste Nachweisgrenzen weniger als die Reproduzierbarkeit der Analyse bei gleichzeitiger Anregung von Haupt- und Nebenbestandteilen in ein und derselben Aufschlußlösung. Daß in einer wäßrigen Lösung sowohl leicht als auch schwer anregbare Elemente selbst in stark unterschiedlichen Konzentrationen ohne vorherige Isolierung und ohne komplexierende oder sonstige Zusätze gut angeregt werden können, ist im wesentlichen durch die hohe Temperatur der Plasmafackel von bis zu 9500 K und die lange Kontaktverweilzeit des Aerosols begründet. Dabei gehen gegenseitige Beeinflussungen der Elemente durch Verbindungsbildung in der Anregungszone stark zurück. Die gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist durch die örtliche und zeitliche Konstanz der Plasmafackel und die laminare Gasströmung bedingt.

1. Versuchsanordnung

Mit der in Bild 1 gezeigten Versuchsanordnung werden im Routinebetrieb Gläser und Rohstoffe analysiert. Das Arbeitsgas N_2 zerstäubt mit einem Eingangsdruck von 0,5 kp/cm² in einem Vorkammerzerstäuber das gelöste Probengut. Die Saugleistung beträgt dabei etwa 2 bis 3 ml/min. Das auf diese Weise erhaltene Aerosol passiert mit einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 90 bis 100 cm/s die Austrittsöffnungen des Innenleiters, auf dem die Plasmafackel aufsitzt. Es ist allgemein bekannt, daß Strömungsgeschwindigkeiten bei vorgegebenem konstantem Druck und anderen gleichbleibenden Parametern eines Gases nur unter der Bedingung ebenfalls konstant bleiben, daß der Querschnitt an der Drosselstelle unverändert ist. Da die Konstruktion der handelsüblichen Zerstäuber wegen der Möglichkeit der Verengung durch Verstopfung bzw. der Erweiterung durch Korrosion dafür keine Gewähr bietet, wird die Strömungsgeschwindigkeit des Gases mit einem Rotameter laufend überwacht.

Das Zünden der Fackel geschieht nach dem Einschalten des Hf-Generators mit einem handelsüblichen Vakuumprüfgerät, das einen Teslafunken erzeugt.

Für die quantitative Analyse fast aller Elemente hat es sich bei einer Leistungsaufnahme des Plasmas von

etwa 700 W unter den herrschenden Versuchsbedingungen als günstig erwiesen, eine Plasmazone von 15 bis 25 mm oberhalb der mittleren Ansatzelektrode auf dem 10 mm langen Spalt des Monochromators abzubilden. Zur Zerlegung des bei der Anregung emittierten Lichtes dient ein Doppelmonochromator, bei dem der Strahl jedes der Prismen zweimal passiert. Es wird oberhalb von 350 nm mit dem Glasprismensatz gearbeitet, im ultravioletten Spektralbereich wird der Quarzprismensatz benutzt. Der Strahlungsempfänger ist für den kurzwelligen Bereich bis etwa 600 nm mit einem RCA-Vervielfacher und für den langwelligen Bereich mit einer rot empfindlichen Vakuumfotозelle bestückt. Das Anzeigergerät enthält einen Verstärker, ein Anzeigegerät und ein Netzanschlußteil. Bei den Messungen wird mit einem Kompensationsschreiber registriert, der mit dem Anzeigergerät gekoppelt ist. Die ganze Versuchsanordnung ist nach einer Anschaltzeit von etwa 5 min betriebsbereit und problemlos zu bedienen.

2. Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Die analysierten Elemente wurden bei folgenden Wellenlängen registriert:

Na:	589,00 nm	(Glasprisma)
Ca:	422,67 nm	(Glasprisma)
Mg:	285,21 nm	(Quarzprisma)
Al:	396,15 nm	(Glasprisma)
Fe:	371,99 nm	(Glasprisma).

2.1. Untersuchung von Gläsern

Bei der quantitativen Bestimmung der in Kalk-Natron-Kieselgläsern enthaltenen Elemente Na, Ca, Mg, Al und Fe aus sauren Lösungen wurde in Vorversuchen zunächst geklärt, mit welcher Konzentration der Aufschlußlösung jedes der erwähnten Elemente im Plasma am besten angeregt wird.

Diese Untersuchungen zeigten für die in geringen Mengen vorhandenen und schwer anregbaren Elemente Eisen und Aluminium eine günstige Konzentration von 2 g Glas/100 ml Lösung, entsprechend etwa 12 ppm Fe und 60 ppm Al. Für die Elemente Calcium und Magnesium wurde aus Lösungen mit der Hälfte der eben angegebenen Glaskonzentration ein gutes Ergebnis erhalten. Für Natrium erbrachte eine stärkere Verdünnung eine ruhigere Anregung, obwohl auch bei der Konzentration von 1 g Glas/100 ml, entsprechend etwa 1000 ppm Na, noch keine wesentlichen Anzeichen einer Selbstumkehr erkennbar waren. Für die Routineuntersuchung entschlossen sich die Autoren daher für die einheitliche Konzentration von 1 g Glas/100 ml zur Analyse der Elemente Ca, Mg, Al und Fe. Ein Teil dieser Lösung wurde für die Natriumbestimmung im Verhältnis 1:100 verdünnt.

Der allgemein übliche Aufschluß von Gläsern mit einem Gemisch von H_2F_2 und H_2SO_4 wurde zunächst auch für diese Analyse erprobt. Dabei traten jedoch wiederholt Verstopfungen an der Ringspaltdüse des Zerstäubers auf. Mit Hilfe der Elektronenstrahlmikrosonde konnte in den im Ringspalt abgeschiedenen kleinen Kristallen hauptsächlich $CaSO_4$ nachgewiesen werden. Seither wird auf die Zugabe von Schwefelsäure verzichtet und die überschüssige Flußsäure stattdessen mit $HClO_4$ abgeraucht, wodurch diese Fehlerquelle ausgeschaltet ist.

Nach dem Abrauchen wurde das nach dem Aufschluß zurückbleibende Salzgemisch wieder mit einer genau abgemessenen Menge HClO_4 aufgenommen, um in der für die Emissionsanalyse bestimmten Lösung gleiche und definierte Anionenverhältnisse vorliegen zu haben. Aus Bild 2 wird deutlich, daß die Anionenkonzentration auch bei der Plasmaemission einen merklichen Einfluß auf die Intensität hat, und daß die Intensitätsänderung ΔI bei einer Schwankung des Anionengehaltes um ein und denselben Betrag Δc_A bei höheren Anionengehalten geringer ist. Allein schon aus diesem Grunde sollte man die Säuremenge, die man nach dem schwer zu reproduzierenden Vorgang des Abrauchens beim Aufnehmen zugibt, nicht zu knapp bemessen. Darüber hinaus ist bei Säureüberschuß die Haltbarkeit der vorbereiteten Lösungen größer, da eine Hydrolyse zurückgedrängt wird.

Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte nicht mit einer Eichkurve, sondern nach den Empfehlungen des Unterausschusses „Glasanalyse“ der DGG für die emissionsspektroskopische Analyse von Alkalien in Kalk-Natron-Kieselglas, über die sogenannte „Gabelungsmethode“. Hierbei wird die Analysenlösung mit ähnlichen Lösungen genau bekannten höheren und tieferen Gehaltes verglichen.

Die Meßfolge:

1. Eichlösung A (mit bekanntem tieferen Gehalt des zu untersuchenden Elementes),
2. Probelösung P (mit ungefähr bekanntem Gehalt des zu untersuchenden Elementes),
3. Eichlösung B (mit bekanntem höheren Gehalt des zu untersuchenden Elementes)

wurde zehnmal wiederholt. Die Emission jeder Lösung wurde etwa 1 min lang registriert und aus jeder Dreierkombination unter der für enge Konzentrationsbereiche berechtigten Annahme einer linearen Beziehung zwischen Konzentration und Emissionsintensität über eine einfache Proportion der Gehalt der Probelösung P berechnet. Die so erhaltenen Einzelwerte wurden dann gemittelt.

Dieses Verfahren setzt die Kenntnis der ungefähren Probenzusammensetzung voraus, die bei einer laufenden Produktionskontrolle durchaus gegeben ist. Andererseits bietet das Verfahren eine große Sicherheit, weil allmähliche Änderungen irgendwelcher Parameter der Versuchsanordnung die Analyse weniger verfälschen können als bei Benutzung einer Eichkurve.

Die bei dem Auswerteverfahren benötigten Bezugslösungen können auf verschiedene Weise erhalten werden:

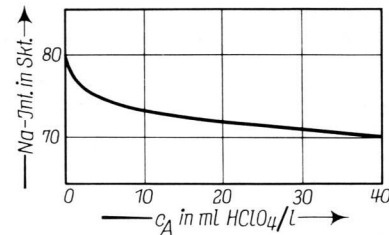


Bild 2. Abhängigkeit der Na-Intensität von der HClO_4 -Konzentration.

1. aus reinsten Chemikalien, wobei die synthetische Mischung jedoch nach Möglichkeit einen dem Glasaufschluß vergleichbaren Prozeß durchlaufen haben soll;
2. aus verschiedenen, genau analysierten Glasproben (Standardgläsern), die einzeln oder in bestimmten Mischungsverhältnissen benutzt werden;
3. aus einem genau analysierten Standardglas, von dem man zur Herstellung tieferer und höherer Bezugslösungen geringere oder größere Einwaagen verwendet als vom zu analysierenden Glas.

Bei den hier vorgestellten Analyseergebnissen wurden die für die Gabelung erforderlichen Bezugslösungen nach dem letzten Verfahren erhalten. Selbstverständlich ändert sich bei 5 bzw. 10% höheren oder tieferen Einwaagen an Bezugsglas mit dem Gehalt des interessierenden Elementes ebenfalls die Gesamtmatrix entsprechend. Jedoch hat das wegen der beim Plasma im Vergleich zur Flammenemission geringeren gegenseitigen Beeinflussung der Elemente einen vernachlässigbaren Einfluß. Ähnlich gute Erfahrungen konnten mit Vergleichslösungen erzielt werden, die aus Urtitersubstanzen stammten. Die synthetischen Lösungen erfordern zu ihrer Herstellung zwar einen größeren Arbeitsaufwand, haben aber den Vorteil, daß ihre angenommenen Gehalte nicht mit dem Fehler einer vorausgegangenen Naßanalyse behaftet sind.

2.1.1. Arbeitsweise

2,5 g des auf eine Korngröße unter $60 \mu\text{m}$ gebrachten unbekanntes Glases werden in einer Pt-Schale mit einigen Tropfen Wasser angeteigt und mit 20 ml konz. Flußsäure und 5 ml konz. Perchlorsäure gelöst. Nachdem die größte Menge an HClO_4 abgeraucht ist, läßt man erkalten, nimmt mit 10 ml H_2F_2 und 5 ml HClO_4 auf und raucht abermals so weit ab, bis man einen Salzbrei erhält. (Ein allzu starkes Erhitzen des zurückbleibenden Perchloratgemisches sollte vermieden werden, da der Rückstand dadurch teilweise in eine unlösliche Form

Tabelle 1. Analyse eines Kalk-Natron-Kieselglases

Bestandteil	Plasmaemission	Naßanalyse	RFA (ARL, 72000)	Flammenemission
Na_2O	14,06 ± 0,06 %	14,06 ± 0,10 %	14,06 ± 0,05 %	14,09 ± 0,05 %
CaO	9,67 ± 0,07 %	9,64 ± 0,05 % ¹⁾ 9,62 ± 0,04 % ²⁾	9,64 ± 0,03 %	
MgO	4,07 ± 0,03 %	4,05 ± 0,04 % 4,05 ± 0,04 %	4,05 ± 0,03 %	
Al_2O_3	0,36 ± 0,007 %	0,36 ± 0,01 %	0,36 ± 0,007 %	
Fe_2O_3	0,081 ± 0,002 %	0,08 ± 0,008 %	0,08 ± 0,0003 %	

¹⁾ komplexometrisch mit voltametrischer Indikation,

²⁾ komplexometrisch mit visueller Indikation.

Tabelle 2. Sandanalyse

Bestandteil	Plasmaemission	Naßanalyse	RFA (ARL, 72000)
Al ₂ O ₃	0,116 ± 0,003 %	0,126 ± 0,003 %	0,126 ± 0,004 %
Fe ₂ O ₃	0,033 ± 0,001 %	0,031 ± 0,003 %	0,031 ± 0,0006 %

Tabelle 3. Dolomitanalyse

Bestandteil	Plasmaemission	Naßanalyse	RFA (ARL, 72000)
Al ₂ O ₃	0,034 ± 0,002 %	0,033 ± 0,003 %	0,033 ± 0,0005 %
Fe ₂ O ₃	0,090 ± 0,001 %	0,093 ± 0,002 %	0,093 ± 0,0005 %

Tabelle 4. Kalksteinanalyse

Bestandteil	Plasmaemission	Naßanalyse	RFA (ARL, 72000)
Al ₂ O ₃	0,071 ± 0,006 %	0,070 ± 0,004 %	0,070 ± 0,002 %
Fe ₂ O ₃	0,055 ± 0,002 %	0,056 ± 0,003 %	0,056 ± 0,0005 %
MgO	0,346 ± 0,007 %	0,31 ± 0,04 %	0,31 ± 0,01 %

überführt werden kann). Anschließend wird mit 10 ml HClO₄ und etwa 50 ml H₂O aufgenommen und unter Erwärmen gelöst. Die klare Lösung wird auf 250 ml aufgefüllt (entsprechend 1 g Glas/100 ml) und dient zur Bestimmung von Ca, Mg, Al und Fe. Für die Na-Bestimmung wird ein Teil dieser Lösung im Verhältnis 1:100 verdünnt. Die obere und untere Bezugslösung werden in gleicher Weise aus einer um 5% tieferen und 5% höheren Einwaage (2,375 bzw. 2,625 g) des genau analysierten Standardglases hergestellt.

Alle Messungen wurden mit einer Spaltöffnung von 0,02 mm am Monochromotor vorgenommen. Nach einer Registrierdauer von jeweils 1 min wurde die nächste Lösung vermessen.

2.1.2. Ergebnisse

Alle in Tabelle 1 angegebenen Analysenwerte stammen aus zehn unabhängigen Einzelanalysen. Der Vergleich der Zahlen läßt erkennen, daß die Plasmaemission Werte liefert, die neben den nach anderen in modernen Glaslaboratorien üblichen Untersuchungsmethoden erhaltenen Ergebnissen sehr gut bestehen können. Daß die Plasmaemission für geringe Prozentgehalte zufriedenstellende Ergebnisse liefert, war zu erwarten. Selbst bei CaO, MgO und Na₂O in mittleren Gehalten sind die Standardabweichungen

$$s = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

gleich oder geringer als die der klassischen, seit vielen Jahren optimierten Naßanalysenverfahren. Der Vergleich mit den aus der Röntgenfluoreszenzanalyse erhaltenen scheinbar sehr guten Analysenwerten darf nicht vergessen lassen, daß die hier angegebenen Standardabweichungen, die lediglich aus der unterschiedlichen Probenvorbereitung und aus Geräteschwankungen zu erklären sind, tatsächlich zu den Standardabweichungen der für die Eichung des Gerätes benutzten Analysenverfahren hinzu gerechnet werden müssen.

Dagegen ist dies bei der Plasmaemission nicht unbedingt der Fall, da man sich hier, zwar mit etwas größerem Aufwand, auch auf synthetische Eichgemische beziehen kann, die aus reinsten Chemikalien hergestellt werden.

2.2. Untersuchung von Sand

Die Nebenbestandteile Al₂O₃ und Fe₂O₃ im Sand wurden in ähnlicher Weise wie beim Glas untersucht. Es wurde allerdings die Einwaage an Substanz auf ein geringeres Volumen verdünnt, und der Meßlösung wurden Na⁺-Ionen zugesetzt, um die nach dem H₂F₂-Aufschluß des Sandes fast vollkommen fehlende Eigenmatrix durch eine Fremdmatrix zu ersetzen. Diese Na⁺-Zugabe erfolgte, um die Elektronendichte im Plasma zu erhöhen und so eine Intensitätssteigerung zu erreichen, da der Energieübergang vom Hochfrequenzfeld an das Plasma von Elektronen besorgt wird.

Die Bezugslösungen wurden aus reinsten Chemikalien hergestellt.

2.2.1. Arbeitsweise

2,5 g des analysenfein gemahlten und bei 110 °C getrockneten Sandes werden in bekannter Weise in einer Pt-Schale mit H₂F₂ und HClO₄ einige Male aufgeschlossen. Vor dem letzten Abrauchen werden der Probe 10 ml 10prozentige NaCl-Lösung zugesetzt. Der Rückstand wird mit 4 ml HClO₄ und etwa 30 ml Wasser aufgenommen und gelöst. Sollte etwas Sand ungelöst verbleiben, wird die klare Lösung in einem 100-ml-Meßkolben filtriert, das Filter mit Inhalt verglüht und der Glührückstand weiter mit H₂F₂ und HClO₄ aufgeschlossen. Nach dem vollständigen Aufschluß und dem Abrauchen der überschüssigen Perchlorsäure wird mit 2 ml HClO₄ und etwa 20 ml H₂O aufgenommen, gelöst, mit der Hauptmenge der Aufschlußlösung vereinigt und auf 100 ml aufgefüllt.

2.2.2. Bezugslösungen

Für die Eisenbestimmung wird die Sandaufschlußlösung mit Bezugslösungen verglichen, die in 100 ml Lösung außer der Fremdmatrix (1 g NaCl) die gleiche Menge an HClO₄ (4 bzw. 6 ml) und geeignete höhere und tiefere Eisengehalte als die unbekannte Lösung enthalten. Um vergleichbare Anionenverhältnisse zu schaffen, sollten die Bezugslösungen einmal entsprechend dem Sandaufschluß abgeraucht worden sein.

Die Bezugslösungen für die Aluminiumbestimmung werden entsprechend denen für die Eisenbestimmung hergestellt.

2.2.3. Ergebnisse

Die Ergebnisse der Sandanalyse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Wie schon bei der Glasanalyse sind die erhaltenen Werte in guter Übereinstimmung mit denen der Naßanalyse (Al wurde fotometrisch über den Oxin-, Fe fotometrisch über den o-Phenanthrolin-Komplex bestimmt) und denen der Röntgenfluoreszenzanalyse.

2.3. Untersuchung von Dolomit und Kalkstein

2.3.1. Arbeitsweise

2,5 g analysenfeine und bei 110 °C getrocknete Proben-substanz werden mit 10 ml HClO₄ und 150 ml Wasser 10 min lang gekocht. Die Lösung wird in einen 250-ml-Meßkolben filtriert, der Rückstand verascht und verglüht. Anschließend wird das Unlösliche mit H₂F₂ und

HClO₄ aufgeschlossen und nach dem Abrauchen mit wenig H₂O und einigen Tropfen HClO₄ gelöst. Die vereinigten klaren Lösungen werden auf 250 ml aufgefüllt.

Sollte nach dem Flußsäureaufschluß noch ein Teil ungelöst bleiben, empfiehlt sich ein Schmelzaufschluß mit 300 mg Na₂CO₃, der dann anschließend mit einer genau abgemessenen Menge HClO₄ aufgelöst und mit den früheren Teilaufschlußlösungen vereinigt wird.

2.3.2. Bezugslösungen

Die Bezugslösungen werden in der Weise aus reinsten Chemikalien hergestellt, daß man die etwa zu erwartende Hauptmatrix (bei Dolomit 21% MgO und 31% CaO, bei Kalkstein 55% CaO) mit der zum Probenaufschluß benötigten HClO₄- und eventuell Na₂CO₃-Menge versetzt. Dann werden die zur „Gabelung“ erforderlichen Mengen an Aluminium und Eisen (bei Kalkstein außerdem noch Magnesium) in Form von verdünnten perchlorsauren Lösungen zugesetzt und auf ebenfalls 250 ml aufgefüllt.

3. Literatur

- [1] JECHT, U. und KESSLER, W.: Beobachtungen und Untersuchungen an Hf-Plasmaflammen. *Z. anal. Chem.* **198** (1963) S. 27 – 35.
- [2] JECHT, U. und KESSLER, W.: Über den Anregungsmechanismus einer Hf-Fackelentladung bei 2400 MHz. *Z. Phys.* **178** (1964) S. 133 – 145.
- [3] KESSLER, W. und GEBHARDT, F.: Quantitative emissionspektroskopische Bestimmung der Nebenbestandteile in Kalkstein und Dolomit mit einem Hochfrequenz-Plasma-brenner. *Glastechn. Ber.* **40** (1967) S. 194 – 200.

71-1443

DK 543.5:666.11.01:666.12:541.115:543.082.6

Application de la thermométrie à l'analyse des verres et des matières premières

VON PAULA HEYNDRYCKX und DANIEL BONNAN, Aubervilliers (Frankreich)

(Vortrag auf dem Symposium „Silicatanalyse in der Glasindustrie“ am 13. und 14. Mai 1971 in Bremen)

(Mitteilung aus dem Forschungsinstitut von St.-Gobain, Aubervilliers (Frankreich))

(Eingegangen am 23. März 1971)

Après avoir rappelé les bases théoriques de l'analyse thermométrique, on décrit l'appareillage de mesure et les modifications que les auteurs y ont apportées en fonction des problèmes particuliers qui se posaient. Les résultats de

dosages du bore dans les verres et les matières premières de verrerie et de différents éléments dans les scories sont fournis et comparés aux résultats de l'analyse chimique classique.

Application of thermometry to analysis of glasses and batch materials

After an introduction to the theoretical basis of thermometric analysis the apparatus and modifications made by the authors for their special problems are described. Results are

given for the determination of boron in glasses and raw materials as well as in slags and compared with results obtained by classical methods.

Anwendung der Thermometrie bei der Glas- und Rohstoffanalyse

Nach einer Einführung in die theoretischen Grundlagen der thermometrischen Analyse wird die Meßeinrichtung einschließlich der von den Autoren für ihre speziellen Probleme vorgenommenen Abänderungen beschrieben. Es werden die

Ergebnisse von Borbestimmungen in Gläsern und Glasrohstoffen sowie von Bestimmungen verschiedener Elemente in Schlacken angegeben und mit den Ergebnissen der klassischen chemischen Analyse verglichen.

1. Principe de la thermométrie

Toute transformation chimique étant accompagnée d'un effet endo- ou exothermique, cet effet se traduit par une variation de température due à la réaction observée. Cet écart de température est mesuré par une thermistance et est lié à la variation de concentration de l'élément à doser.

En effet si nous considérons un milieu aqueux dans lequel se produit la réaction sélective



dans laquelle A et B sont l'élément à doser et le réactif sélectif, P étant le produit de réaction et que cette réaction a une chaleur de dilution négligeable, l'effet ther-