

Beitrag zur emissionsspektroskopischen Analyse von Farb- und Weißgläsern

Von Franz Gebhardt, Brigitte Erkens und Jakob Arnolds, Aachen

(Mitteilung aus der Zentralabteilung Forschung der Vereinigten Glaswerke, Aachen)

(Eingegangen am 18. Oktober 1977)

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Einsatz eines HF-Plasmabrenners zur emissionsspektroskopischen Analyse von Farb- und Weißgläsern. Die erhaltenen Analysenwerte und Standardabweichungen zeigen, daß das hier beschriebene Analysenver-

fahren zur Bestimmung der färbenden und nichtfärbenden Elemente im Glas, mit Ausnahme von SiO_2 , geeignet ist und somit die Röntgenfluoreszenzanalyse sinnvoll ergänzen kann.

Contribution to the emission spectroscopic analysis of coloured and colourless glasses

This paper is concerned with the use of a high frequency plasma torch in the emission spectroscopic analysis of coloured and colourless glasses. The results obtained, together with their standard deviations, show that the method of analysis here described is suitable

for the determination of all colouring and non-colouring elements in glasses except silicon and can complete the X-ray fluorescence analysis.

Contribution à l'analyse spectrale par émission de verres blancs et colorés

Cette étude est consacrée à l'utilisation d'un chalumeau à plasma HF pour l'analyse spectrale par émission de verres blancs et colorés. Les résultats obtenus et les écarts standard montrent que le

procédé décrit ici permet le dosage des substances colorantes et non colorantes dans le verre, à l'exception de SiO_2 , complétant ainsi l'analyse par fluorescence X.

Die chemische Kontrolle der Rohstoffe und Fertigprodukte erfolgt in der Glasindustrie heute mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzspektroskopie. Die Vorteile dieses Verfahrens liegen in dem großen Anwendungsbereich, der Genauigkeit und dem geringen Zeitaufwand, mit dem die Analysenergebnisse vorliegen. Der Methode sind aber Grenzen gesetzt, wenn Elemente mit einer niedrigen Ordnungszahl und kleinen Konzentrationen zu bestimmen sind. So wurde versucht, die Röntgenfluoreszenzanalyse durch die Emissionsspektroskopie unter Anwendung eines hochfrequenten Plasmabrenners als Anregungsquelle zu ergänzen. Die Plasmafackel selbst sowie ihre Anwendung zur Untersuchung von Rohstoffen und Fertigprodukten in einem Glaslabor sind bereits Gegenstand mehrerer Veröffentlichungen gewesen [1 bis 3].

Anlaß und Zweck der vorliegenden Arbeit war die chemische Kontrolle von ornamentierten Farb- und Weißgläsern unterschiedlicher Zusammensetzung. Dabei war die Produktion der einzelnen Glasstypen alternierend. Aus einer Reihe von Überlegungen schied eine Anwendung der Röntgenfluoreszenzspektroskopie aus. Auf Grund der gemachten Erfahrungen wurde die Emissionsspektroskopie mit Plasmaanregung und einem direkt und simultan registrierenden Gitterspektrographen gewählt.

1. Versuchsanordnung

Die Anregungsquelle wurde in [1 und 2] eingehend beschrieben. Im Gegensatz zu dem in [1] abgebildeten Zerstäubersystem wurde im vorliegenden Fall ein pneumatischer Zerstäuber mit Zerstäubungskammer verwen-

det. Ein Glasfinger vor der Ausgangsöffnung des Zerstäubers ist so eingestellt, daß ein Aerosol mit Tropfen von sehr kleinem Durchmesser mit Hilfe einer Stickstoffdurchflußmenge von 3 bis 4 l/min in das Plasma zur Anregung gelangt. Bei dieser Gasdurchflußmenge werden etwa 3 cm^3 Aufschlußlösung/min angesaugt und zerstäubt (Bild 1). Zur simultanen Erfassung der von den zu bestimmenden Elementen emittierten Strahlung wurde ein 1,5-m-Gitterspektrograph (Typ 31000) der Firma Applied Research Laboratories (ARL) eingesetzt. Das Gitter ist in Paschen-Runge-Aufstellung [4] angeordnet und hat eine Strichzahl von 1440/mm. In der ersten Ordnung wird ein Wellenlängenbereich von 2560 bis 6100 Å und in der zweiten Ordnung ein Bereich von 1900 bis 3050 Å erfaßt. Die Öffnung des Primärspaltes beträgt $20 \mu\text{m}$ und die der jeweiligen Sekundärspalte variiert zwischen 50 und $70 \mu\text{m}$. Die Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) sind so gewählt, daß ihre maximale

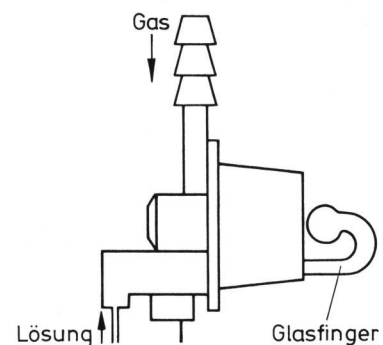


Bild 1. Schematische Darstellung des pneumatischen Zerstäubers. (Lieferfirma: Firma ARL).

spektrale Empfindlichkeit den emittierten Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente optimal angepaßt ist. Die den Strahlungsintensitäten entsprechenden Spannungen werden während der Meßzeit gespeichert und anschließend digital angezeigt bzw. ausgedruckt. Die Messung erfolgt gegen einen internen Standard. Die mit diesem Gerät zu registrierenden Elemente sind mit Hilfe eines Programmators beliebig zu kombinieren.

Tabelle 1 gibt die in den Gläsern zu analysierenden Elemente, die zu ihrer Bestimmung ausgewählten Wellenlängen sowie die Konzentrationsbereiche an, die sich aus der Glaseinwaage ergeben. Die Einwaage wurde so gewählt, daß alle Elemente, mit Ausnahme von Natrium und Calcium, aus einer Lösung simultan zu bestimmen waren.

2. Arbeitsweise

2.1. Probenvorbereitung

2 g der auf eine Korngröße $< 63 \mu\text{m}$ zerkleinerten Glasprobe werden in einer Platinschale mit einigen

Tabelle 1. Gemessene Wellenlänge der zu bestimmenden Elemente und ihr gemessener Konzentrationsbereich

Wellenlänge in Å	Elemente	gemessener Konzentrationsbereich in mg/l
5889,9	Natrium	26 bis 32 Na_2O
3961,5	Aluminium	100 bis 150 Al_2O_3
4226,7	Calcium	13 bis 18 CaO
2795,5	Magnesium	300 bis 450 MgO
3719,9	Eisen	14 bis 20 Fe_2O_3
3453,5	Kobalt	1,5 bis 2,5 CoO
3414,7	Nickel	4 bis 7 NiO
3274	Kupfer	1 bis 80 CuO
4254,3	Chrom	1,5 bis 6 Cr_2O_3
4030,8	Mangan	80 bis 140 MnO
7665	Kalium	30 bis 80 K_2O

Tropfen Wasser angeteigt und mit 20 ml konzentrierter Flußsäure und 5 ml konzentrierter Perchlorsäure gelöst. Nachdem die größte Menge Perchlorsäure abgeraucht ist, läßt man erkalten, nimmt mit 10 ml Flußsäure und 5 ml Perchlorsäure auf und raucht zur Trockene ab. Der Rückstand wird mit 50 ml Salzsäure 1 + 1 aufgenommen und auf 200 ml aufgefüllt. (Der Einfluß der Säurekonzentration auf die Intensität wurde in [2] bereits ausführlich behandelt.) Für die Natrium- und Calciumbestimmung wird ein Teil der Lösung so verdünnt, daß für die Bestimmung eine Konzentration von 200 mg Glas/l vorliegt.

2.2. Gabelpunkte

Die als Gabelpunkte verwendeten Lösungen werden entsprechend der Glaszusammensetzung aus Chemikalien p. A. hergestellt und analog der Aufschlüsse behandelt, wobei für die gleichzeitige Bestimmung einmal alle Elemente in niedrigerer und zum anderen alle Elemente in höherer Konzentration als in der zu bestimmenden Lösung enthalten sind. Damit sind auch die Gesamtsalzkonzentrationen der beiden Gabelösungen und des Glasaufschlusses unterschiedlich.

2.3. Meßverfahren

Die Emission jeder Lösung wurde gegen den internen Standard dreimal gemessen (≈ 20 s) und aus jeder Dreierkombination der Gehalt der Probelösung bestimmt. Zur Ermittlung der Standardabweichung wurden mindestens fünf Proben aufgeschlossen und die Ergebnisse der Messungen gemittelt.

3. Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 2 gibt die Analysenergebnisse und die Standardabweichungen der färbenden Oxide in mehreren

Tabelle 2. Analysenergebnisse und Standardabweichungen der färbenden Oxide für verschiedene Gläser unter Anwendung der Emissionsspektalanalyse mit Plasmaanregung und nach fotometrischen Analysenverfahren

	CoO in %	s_{10}	Fe_2O_3 in %	s_{10}	NiO in %	s_{10}	CuO in %	s_{10}	Cr_2O_3 in %	s_{10}	MnO in %	s_{10}
Grauglas	0,016	$\pm 0,0007$	0,140	$\pm 0,002$	0,054	$\pm 0,0005$	0,011	$\pm 0,001$	—	—	—	—
	a) 0,011		b) 0,134		c) 0,054		d) 0,013					
Blauglas	0,015	$\pm 0,0005$	0,082	$\pm 0,002$	—	—	0,74	$\pm 0,006$	0,015	$\pm 0,005$	—	—
	a) 0,011		b) 0,086				d) 0,66		e) 0,014			
Grünglas	—	—	0,099	$\pm 0,002$	—	—	0,066	$\pm 0,001$	0,051	$\pm 0,004$	—	—
			b) 0,099				d) 0,059		e) 0,055			
Violettglas A	—	—	0,12	$\pm 0,002$	—	—	—	—	—	—	0,83	$\pm 0,005$
			b) 0,12								f) 0,86	
Violettglas B	—	—	0,12	$\pm 0,002$	—	—	—	—	—	—	1,15	$\pm 0,006$
			b) 0,12								f) 1,15	
Violettglas C	—	—	0,12	$\pm 0,02$	—	—	—	—	—	—	1,31	$\pm 0,004$
			b) 0,12								f) 1,36	

a) bis f): Diese Werte wurden mit fotometrischen Analysenverfahren ermittelt. Für die angewendeten Verfahren wird folgende Literatur angegeben: a) [5, S. 446]; b) [5, S. 544]; c) [5, S. 695]; d) [5, S. 507]; e) [5, S. 481]; f) [5, S. 641].

s_{10} : Standardabweichung aus fünf Einzelbestimmungen, die jeweils dreimal vermessen wurden.

Farbgläsern an. Da diese Gläser keine Standardproben darstellen, wurden die Analyseergebnisse durch ein zweites unabhängiges Verfahren gesichert. Bei den vorliegenden Konzentrationen boten sich dazu spektralfotometrische Verfahren an. Die emissionsanalytisch und spektralfotometrisch gefundenen Werte zeigen eine gute Übereinstimmung. Aus den Standardabweichungen ersieht man, daß das hier beschriebene Analysenverfahren zur Bestimmung der färbenden Oxide in Gläsern geeignet ist. Neben der großen Genauigkeit liegt der Vorteil gegenüber der spektralfotometrischen Analyse in der simultanen Erfassung aller Elemente aus derselben Lösung. Dadurch verkürzt sich die Analysenzeit beträchtlich.

Die Leistungsfähigkeit des Verfahrens zur Bestimmung der nichtfärbenden Oxide von Gläsern wurde an den Standardgläsern Nr. 1 der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft und der Society of Glass Technology getestet. Die analytischen Methoden zur Bestimmung der Standardgläser sind in der Literatur eingehend beschrieben [6 und 7]. Weiterhin wurden zum Vergleich die RFA-Ergebnisse (RFA = Röntgenfluoreszenzanalyse) des Standardglases I der DGG, die von einer Arbeitsgruppe des Deutschen Normenausschusses ermit-

telt wurden, herangezogen. Die Eichproben für das RFA-Verfahren erhält man durch Aufschluß von p. A. Chemikalien in Lithiumtetraborat. Die emissionsspektroanalytisch gefundenen Werte stehen in guter Übereinstimmung mit denjenigen, die nach den beiden vorgenannten Verfahren erhalten wurden. Die ermittelten Standardabweichungen sind besser als die nach naßchemischen Methoden erhaltenen. Sie sind mit RFA-Werten vergleichbar. Mit Ausnahme der Elemente Natrium und Calcium, die in relativ hohen Konzentrationen vorliegen, werden die übrigen gleichzeitig aus derselben Lösung bestimmt wie die färbenden Komponenten. Die Bestimmung der Elemente Natrium und Calcium erfolgt aus der oben beschriebenen verdünnten Aufschlußlösung. Bei einer vergleichenden Betrachtung der in Tabelle 3 gegebenen Mittelwerte erkennt man, daß der Absolutwert des CaO-Gehaltes von den nach den anderen Analysenverfahren ermittelten Werten um $\pm 0,1\%$ abweicht. Eine höhere Genauigkeit läßt sich durch Anwendung eines anderen Eichverfahrens erreichen. Weitere Untersuchungen zeigten, daß zur Bestimmung der Erdalkalioxide die Gesamtionenkonzentration in den Eichlösungen und in der zu bestimmenden Lösung weitgehend gleich sein sollte. Daher enthalten die Gabelpunk-

Tabelle 3. Analyseergebnisse und Standardabweichungen von zwei Referenzgläsern unter Anwendung der Emissionsspektroanalyse mit Plasmaanregung

	Al ₂ O ₃ in %	s ₁₀	CaO in %	s ₁₀	MgO in %	s ₁₀
Standardglas I der DGG [7]	1,23	$\pm 0,01$	6,63 ¹⁾	$\pm 0,03$	4,04 ¹⁾	$\pm 0,04$
			6,87 ²⁾	$\pm 0,02$	4,16 ²⁾	$\pm 0,04$
			6,77 ³⁾	$\pm 0,02$	4,18 ³⁾	$\pm 0,03$
	(1,23) ((1,23))	$\pm 0,02$	(6,73) ((6,72))	$\pm 0,05$	(4,18) ((4,26))	$\pm 0,05$
Standardglas I der SOC [6]	1,48	$\pm 0,04$	8,38 ¹⁾	$\pm 0,05$	3,34 ¹⁾	$\pm 0,04$
			8,58 ²⁾	$\pm 0,02$	3,47 ²⁾	$\pm 0,01$
			8,50 ³⁾	$\pm 0,06$	3,55 ³⁾	$\pm 0,04$
	(1,55)	$\pm 0,06$	(8,49)	$\pm 0,09$	(3,56)	$\pm 0,09$
	K ₂ O in %	s ₁₀	Na ₂ O in %	s ₁₀	Fe ₂ O ₃ in %	s ₁₀
Standardglas I der DGG [7]	0,37	$\pm 0,0004$	14,92	$\pm 0,03$	0,193	$\pm 0,002$
	(0,38)	$\pm 0,02$	(14,95)	$\pm 0,06$	(0,191)	$\pm 0,009$
	((0,36))		((14,89))		((0,20))	
Standardglas I der SOC [6]	0,70	$\pm 0,02$	13,27	$\pm 0,05$	0,147	$\pm 0,002$
	(0,80)	$\pm 0,07$	(13,25)	$\pm 0,08$	(0,15)	$\pm 0,01$

() Von den Analyseausschüssen der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft und der Society of Glass Technology bestimmte Werte. Die angegebenen Standardabweichungen der in Klammern gesetzten Werte beziehen sich ausschließlich auf die von der DGG angegebenen Oxidgehalte.

(()) Von der Arbeitsgruppe Röntgenfluoreszenzanalyse im Deutschen Normenausschuß bestimmte Werte.

DGG: Deutsche Glastechnische Gesellschaft.

SOC: Society of Glass Technology.

s₁₀: Standardabweichungen aus fünf Einzelbestimmungen, die jeweils dreimal vermessen wurden.

¹⁾ Die Gabelpunkte enthalten die gleiche Matrix und unterschiedliche Konzentrationen des zu bestimmenden Elementes.

²⁾ Die Gabelpunkte enthalten sowohl das zu bestimmende Element als auch die Matrix in höheren bzw. niedrigeren Konzentrationen als die zu analysierende Lösung.

³⁾ Die Gabelpunkte enthalten das zu bestimmende Element in unterschiedlichen Konzentrationen bei gleicher Gesamtkonzentration der Lösung. Dadurch muß entsprechend dem zu bestimmenden Element die Konzentration der Matrixelemente erhöht bzw. verringert werden.

te das zu bestimmende Element in unterschiedlichen Konzentrationen bei konstanter Gesamtionenkonzentration der Lösungen. So werden entsprechend dem zu bestimmenden Element die Konzentrationen der Matrixelemente erhöht bzw. verringert.

4. Schlußfolgerung

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß die simultane Emissionsspektroanalyse unter Anwendung eines Hochfrequenz-Plasmabrenners eine sinnvolle Ergänzung der RFA ist. Der optimale Anwendungsbereich dieser Methode liegt in der Bestimmung mittlerer und kleiner Konzentrationen der glasbildenden Oxide, ganz besonders aber in der Bestimmung der Elemente mit niedrigen Ordnungszahlen (z. B. Lithium, Bor, Natrium). Bei dem hier vorgestellten Analysenverfahren ist die pro Zeiteinheit in die Plasmafackel eingebrachte Lösungsmenge (etwa 3 ml/min) in bestimmten Grenzen von der zur Aufrechterhaltung der Plasmafackel selbst strömenden Gasmenge abhängig. Durchgeführte Versuche zu einer vom Gasstrom unabhängigen verbesserten Aerosoleinbringung (kleinerer Tropfendurchmesser) führte zu einer Verminderung der Aerosolkonzentration pro Volumeneinheit der Plasmafackel. Bei dieser Art der Probenzuführung transportiert eine peristaltische Pumpe je nach Einstellung 0,5 bis 1 ml/min der zu analysierenden Lösung in das Zerstäubersystem. Im Vergleich zu dem in Abschnitt 1. beschriebenen System ist die eingesprühete Flüssigkeitsmenge bei dieser Anordnung auf $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{6}$ bei gleichen Gasdurchflusssmengen von 3 bis 4 l Stickstoff/min reduziert (Bild 2). Dadurch wird die Anregungstemperatur gegenüber dem vorher beschriebenen Einbringungssystem weniger stark erniedrigt. Dieses wiederum verursacht eine höhere Intensitätsausbeute der emittierten Strahlung und eine Herabsetzung der Matrixeinflüsse auf Grund einer verminderten Zusammenstoßwahrscheinlichkeit der angeregten Teilchen in der Fackel selbst. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, den linearen Konzentrationsbereich der jeweils zu bestimmenden Elemente zu erweitern. Dieses bestätigte sich für die Bestimmung der Elemente mit

Ausnahme derjenigen der ersten Hauptgruppe des Periodensystems. Auf Grund der höheren Flammentemperatur fällt aber die Intensitätsausbeute der jeweils empfindlichsten Atomlinie der Elemente der ersten Hauptgruppe zugunsten der Anregung weiterer Atomlinien mit einem höheren Energieniveau [8]. Hier zeigt sich außerdem sehr deutlich die Abhängigkeit der Intensitätsausbeute von der betrachteten Temperaturzone. Diese ist für die Elemente der 2. und höheren Hauptgruppen in den heißen Zonen der Fackel, wie experimentell nachgewiesen, höher als bei dem in Abschnitt 1. beschriebenen Einbringungssystem. In den heißen Zonen werden die Elemente der 1. Hauptgruppe bereits verstärkt ionisiert, und die Intensität der Atomlinien nimmt ab. In kühleren Zonen kehren sich diese Verhältnisse wieder um. Zur simultanen Bestimmung der Elemente, wie sie in den vorher beschriebenen Gläsern vorliegen, ist es daher wichtig, eine solche Temperaturzone zu wählen, in der alle Elemente mit einer optimalen Genauigkeit erfaßt werden.

5. Ausblick

Bei der Durchführung des beschriebenen Analysenverfahrens beansprucht die Probenvorbereitung die längste Zeit. Daher bearbeiteten die Autoren gemeinsam mit W. Kessler schon früh die Frage der Einbringung von Feststoffpulvern in die Plasmafackel. Dazu mußten die Proben mit Lithiumtetraborat in einem definierten Verhältnis erschmolzen, anschließend auf eine optimale und stets reproduzierbare Korngrößenverteilung zerkleinert und dann mit einem konstanten Gasstrom in die Fackel eingebracht werden. Die erhaltenen Meßergebnisse waren mit den hier vorgestellten vergleichbar. Die Probenvorbereitung zur Feststoffanalyse – Einwiegen von Schmelzmittel und zu analysierender Substanz, Schmelzaufschluß, Zerkleinerung der erkalteten Schmelze, Sichten der erhaltenen Pulver auf eine definierte Kornverteilung sowie die Herstellung von Eichproben – erbrachte keinen zeitlichen und analytischen Vorteil gegenüber der naßchemischen Probenvorbereitung, zumal nach beiden Verfahren der hohe Siliciumdioxidgehalt in Gläsern nicht zu bestimmen ist. Die hier beschriebene emissionsspektroskopische gleichzeitige Bestimmung aus wäßriger Lösung mit einer Hochfrequenz-Plasmafackel wird schon in Laboratorien der Flachglasindustrie täglich zur Analyse von Gläsern unterschiedlicher Zusammensetzung, von Rohstoffen, Flugstäuben, Auslaugelösungen usw. mit Erfolg angewendet. Dabei gestaltet sich die Untersuchung von Stoffen stark unterschiedlicher Herkunft und Zusammensetzung günstiger als bei Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse.

6. Literatur

- [1] Jecht, U. und Kessler, W.: Beobachtungen und Untersuchungen an HF-Plasmaflammen. *Z. anal. Chem.* **198** (1963) S. 27–35.
- [2] Kessler, W. und Gebhardt, F.: Quantitative emissionsspektroskopische Bestimmung der Nebenbestandteile in Kalkstein und

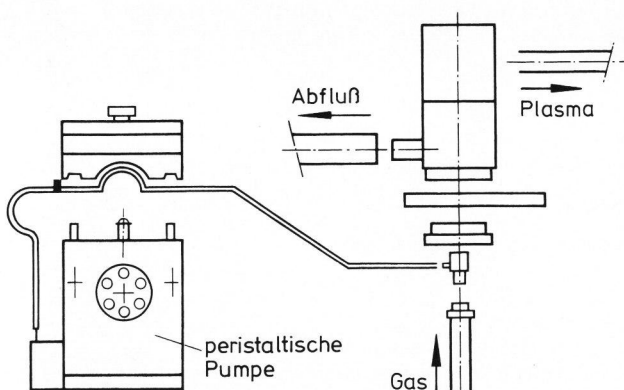


Bild 2. Schematische Darstellung des Zerstäubungssystems mit peristaltischer Pumpe (Lieferfirma: Firma ARL).

- Dolomit mit einem Hochfrequenz-Plasmabrenner. *Glastechn. Ber.* **40** (1967) S. 194–200.
- [3] Gebhardt, F. und Horn, H.: Anwendung der Plasmafackel zur Analyse von Gläsern und Glasrohstoffen. *Glastechn. Ber.* **44** (1971) S. 483–487.
- [4] Moenke, H. und Moenke-Blankenburg, L.: Optische Bestimmungsverfahren und Geräte für Mineralogen und Chemiker. Leipzig: Akad. Verlagsges. Geest & Portig 1965.
- [5] Koch, O. G. und Koch-Dedic, G. A.: Handbuch der Spurenanalyse. Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1964. S. 446, 544, 695, 507, 481, 641.
- [6] O. Verf.: The chemical analysis of a soda-lime-silica-magnesia glass. *J. Soc. Glass Technol.* **34** (1950) S. 257–272. Siehe auch: Rehm, K.: Die chemische Analyse eines Natron-Borsäure-Tonerde-Silikatglases mit hohem Gehalt an Kieselsäure und Borsäure, bezeichnet als Standardglas Nr. 2. *Glastechn. Ber.* **30** (1957) S. 189.
- [7] Kraft, G.: Fortschritte in der modernen naßchemischen Analyse von Kalk-Natron-Gläsern. *Glastechn. Ber.* **44** (1971) S. 441–443.
- [8] Zaidel', A. N.; Prokofev, V. K.; Raiskii, S. M. u. a.: Tables of spectral lines. 3rd. rev. ed. New York:IFI/Plenum Data Comp. 1970.

78R1475