

## HVG-Mitteilung Nr. 2009

Erste Erfahrungen mit Transmissionsmessungen an Gläsern zur Bestimmung der Konzentration an farbgebenden Komponenten

Dipl.-Ing. B. Fleischmann, HVG, Frankfurt am Main

Vortrag im Fachausschuss III der DGG am 24. Oktober 2001 in Würzburg

### 1. Einführung

Im Rahmen eines HVG-AiF Forschungsvorhabens mit dem Titel „Untersuchungen zur schnelleren Erfassung von Eigenschaften industrieller Glasschmelzen“ sollen Transmissionsmessungen an Drainageglas vorgenommen werden. Für diese Messungen wurde ein Spektrometer in Modulbauweise angeschafft, das getestet, eingefahren und dessen Umgang erlernt bzw. geübt werden sollte. Dabei wurde der Frage nachgegangen, warum Transmissionsmessungen zur Bestimmung von farbgebenden Komponenten bisher nicht öfter genutzt werden [2]. Üblicherweise werden nur die  $\text{Fe}^{2+}$ - und/oder  $\text{Fe}^{3+}$ - Konzentrationen mit Hilfe von spektrometrischen Messungen bestimmt. Des weiteren sind Untersuchungen von Bronze-gläsern bekannt [1], wobei der Selengehalt erfaßt wurde.

### 2. Prinzipielle Vorgehensweise zur Bestimmung der Konzentration an farbgebenden Komponenten in Soda-Kalk-Silicat Gläsern

Da das Absorptionsverhalten der farbgebender Komponenten von der Grundmatrix des Glases beeinflusst wird (bekanntes Beispiel ist Nickel, das gelblich färbt in Lithium-haltigen Gläsern und bläulich in Kalium-haltigen Gläsern[3-5]), sollen hier nur die Soda-Kalk-Silicatgläser aus dem Hohl- und Flachglasbereich untersucht werden, die durch das Modellglas ( $74 \text{ SiO}_2$ ,  $16 \text{ Na}_2\text{O}$ ,  $10 \text{ CaO}$ ) repräsentiert werden.

Andere Glassysteme verlangen eine entsprechend größeren Messaufwand, da sowohl der Absorptionskoeffizient als auch der Brechungsindex neu bestimmt bzw. gemessen werden müssen.

#### 2.1. Messung der Transmission

Unabhängig vom Gerät bzw. vom Geräteaufbau und der Strahlführung sind folgende drei Schritte nötig, um die Transmission von Glasproben zu messen:

- Das Grundrauschen des Empfängers, das auch von der Umgebungstemperatur abhängt, wird gemessen;
- die Strahlungsintensität der Lichtquelle bestimmt und als 100%-Wert gesetzt;
- die Transmission der Probe wird gemessen.

## 2.2. Auswertung

Zur quantitativen Auswertung von Transmissionsmessungen wird in der Literatur [4, 5] folgende Vorgehensweise beschrieben:

- Berücksichtigung der Reflexion an den Probenoberflächen und der Mehrfachreflexion innerhalb der Probe sowie Berücksichtigung der Absorptionsverluste der mehrfach reflektierten Strahlanteile;
- Bestimmung der inneren Transmission bei bestimmten Wellenlängen;
- Berechnung der optischen Dichte; Bestimmung der Konzentration an farbgebenden Komponenten.

## 3. Erste Messungen, Auswertungsversuche, Ergebnisse, Fragen

Erste orientierende Messungen mit dem neuen Gerät an Farbgläsern und dem Standardglas 2 der DGG sowie erste Auswertungsversuche führten teilweise zu Ergebnissen, z.B. negative optischen Dichten, die physikalisch nicht sinnvoll sind. Bild 2 zeigt das Spektrum des Standardglases 2 der DGG, wobei sich die Frage ergibt, wie Transmissionswerte größer 92% möglich sind. Denn subtrahiert man die Reflexionsverluste an den beiden Oberflächen der Probe (siehe Bild 1) von ca. 8% von der maximal möglichen Transmission von 100%, so erhält man einen Maximalwert der gemessenen Transmission von 92%. Bild 2 zeigt jedoch Maximaltransmissionswerte von über 95%. Es stellt sich also die Frage, wie Transmissionswerte größer 92% möglich sind. Liegt es an Fehlern bei der Messung, ist der Versuchsaufbau die Ursache, wurde prinzipielle Fehler gemacht oder ist das Gerät defekt?

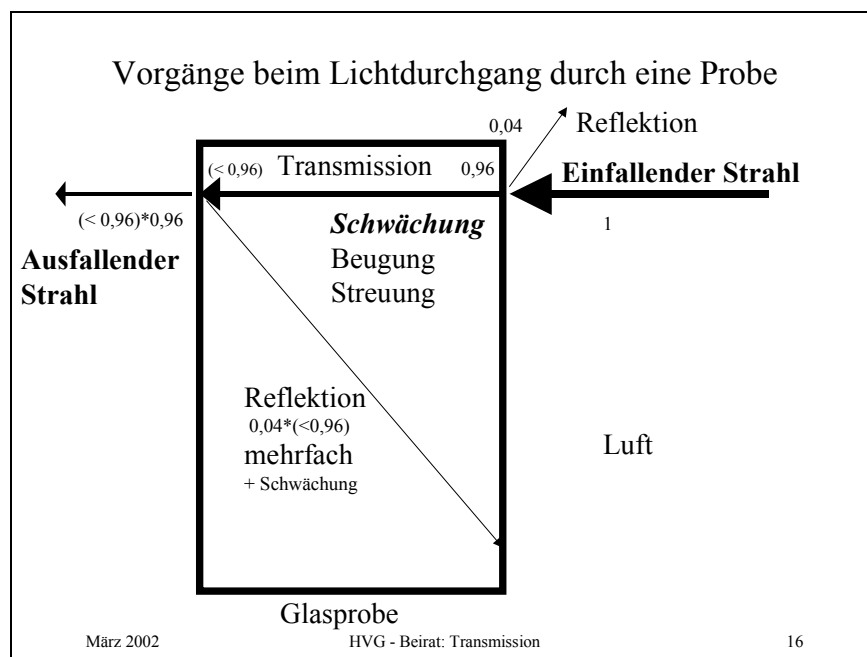


Bild 1: Prinzipieller Strahlengang eines Lichtbündels durch eine Glasprobe

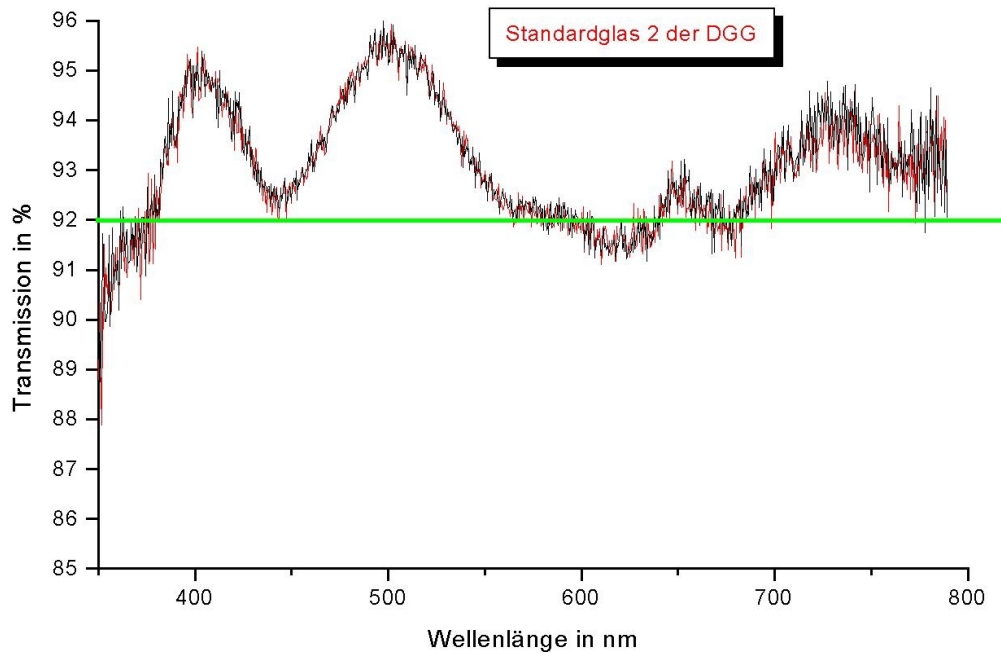


Bild 2: Transmissionsspektrum des Standardglases 2 der DGG mit Transmissionswerten größer 92 % !

Beim Vergleich der Transmissionsspektren einer Weißglasprobe, die mit 2 verschiedenen Spektrometern (Bild 3) gemessen wurden, sind weitere Fragen aufgeworfen worden. Dass die Absolutwerte der Transmission bei Messungen mit zwei unterschiedlichen Spektrometern und unterschiedlichen Messverfahren (mit bzw. ohne Ulbricht-Kugel) verschieden sind, ist nach einigen Überlegungen durchaus möglich und sinnvoll. Jedoch ist das Überkreuzen der beiden Spektren bzw. der nicht parallele Verlauf der beiden Spektren dadurch noch nicht zu erklären. Hier ergibt sich also die Frage, warum der spektrale Verlauf der beiden Transmissionskurven so unterschiedlich ist bzw. welche Größen, die wellenlängenabhängig sind, hier einen Einfluß auf das Messergebnis zeigen?

Die verschiedenen Messungen, Auswertungsergebnisse, Fragen und anschließende Überlegungen führten zu folgenden Lösungswegen:

- Eine genaue Betrachtung des Strahlengangs bei den verschiedenen Spektrometern ist nötig und entsprechende „Korrekturen“ der Messergebnisse müssen vorgenommen werden;
- Eine eingehenden Beschäftigung mit den unterschiedlichen Messverfahren und vor allem mit der Integrationskugel, der sogenannten Ulbricht-Kugel, muß zu entsprechenden Korrekturen und ergänzenden Messungen führen, um die „wahre“ innere Transmission der Probe zu ermitteln;

- Eine Suche nach Größen bzw. physikalischen Eigenschaften, die von der Wellenlänge abhängig sind, auch wenn sich dies nur geringfügig bemerkbar macht, muss vorgenommen und entsprechende Berechnungen durchgeführt bzw. dies bei der Auswertung berücksichtigt werden.

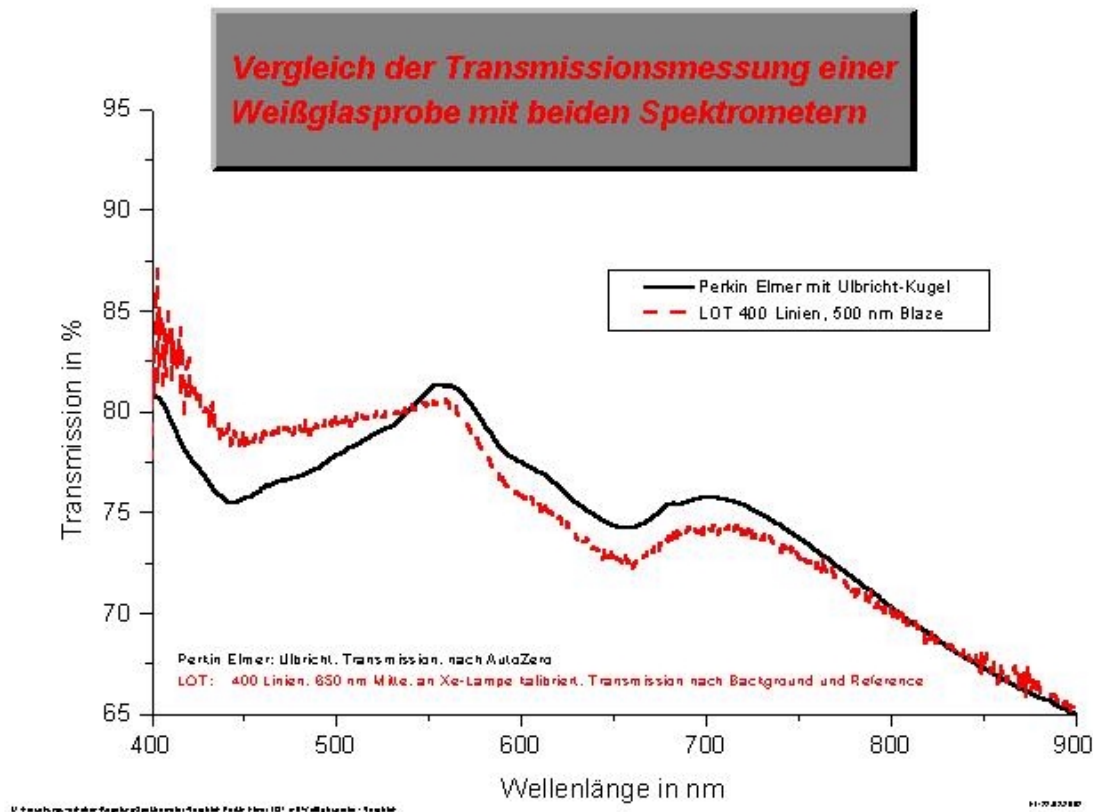


Bild 3: Vergleich der gemessenen Transmissionskurven einer Weißglasprobe mit unterschiedlichen Spektrometern

#### 4. Beschreibung der einzelnen Schritte zur Bestimmung der Konzentration an farbgebenden Komponenten in handelsüblichen Hohl- und Flachgläsern

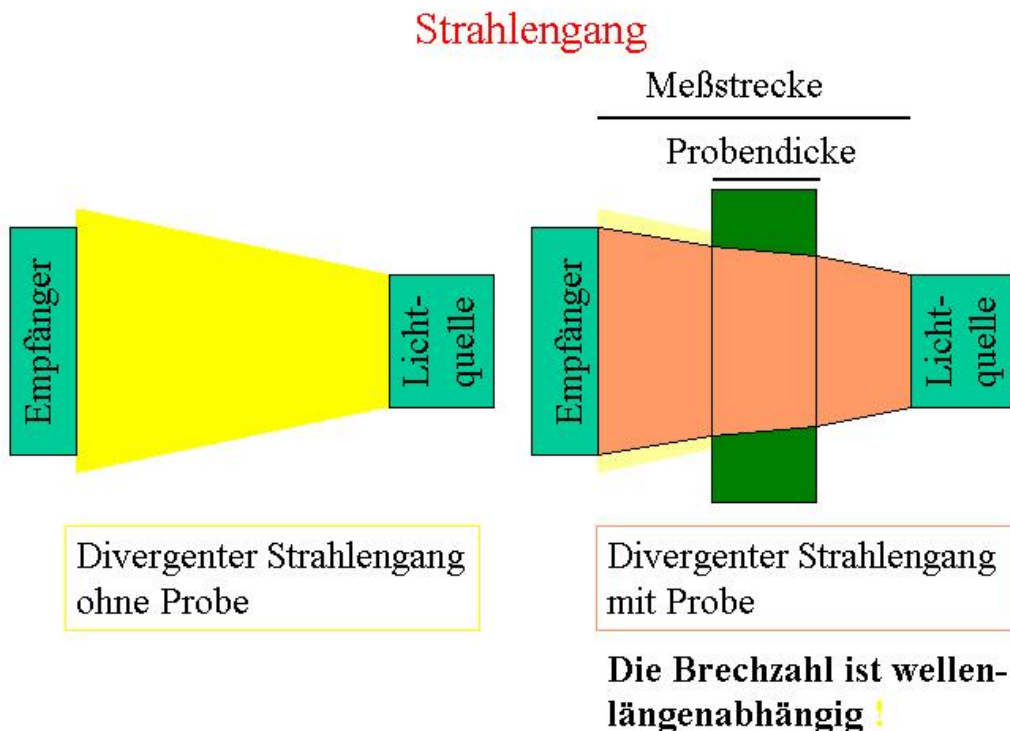
##### 4.1. Messung der Transmission

Um eine quantitative Auswertung von Transmissionsmessungen zu ermöglichen, ist durch Reinigung, Wartung und Qualitätskontrolle sicherzustellen, daß das Gerät einwandfrei funktioniert. Die 3 grundlegenden Einzelschritte zur Untersuchung (Ermittlung des Untergrundrauschens des Empfängers [Dunkelstrom], Bestimmung der Intensität der Lichtquelle und Messung der Transmission der Probe) sind je nach Messmethode und eingesetztem Messverfahren entsprechend durchzuführen. Bei Verwendung einer sogenannten Ulbricht-Kugel ist eine Messung zur Bestimmung des Streulichtanteils unter Umständen als vierter Schritt nötig sowie die Bestimmung des Blindwertes bei Verwendung einer Zweistrahlordnung.

## 4.2. Auswertung

### 4.2.1. Berücksichtigung des Strahlengangs und entsprechende Korrektur der gemessenen Transmission

Beruhet die Strahlführung bei der Transmissionsmessung nicht auf einem parallelen Strahlbündel sondern die Probe wird von einem divergierendem Strahl durchleuchtet, so führt der unterschiedliche Brechungsindex der Probe und des umgebenden Mediums (Luft) zu einer Verfälschung des Transmissionsgrades. Wie in Bild 4 dargestellt, wird beim Einbringen der Probe in den Strahlengang bei nicht planparalleler Strahlführung das Licht beim Eintritt in die Probe zum Einfallslot hin gebeugt und verlässt daher die Glasprobe mit einem kleineren Strahlungsquerschnitt als der Strahl bei der Referenzmessung. Der Empfänger bekommt daher mit Probe eine entsprechend höhere Intensität ab. Bei Kenntnis des Divergenzwinkels kann abhängig von der Entfernung Sender/Empfänger und der Probendicke eine entsprechende Korrektur der gemessenen Transmission stattfinden (Bild 4). Zu beachten ist auch, daß der Brechungsindex der Probe wellenlängenabhängig ist !



Oktober 2001

FA III-Vortrag: Transmission

27

Bild 3: Divergenter Strahlengang mit und ohne Probe

#### 4.2.2 Rechnerische Berücksichtigung der Reflexion

Beim Durchgang des Lichtstrahls durch die beiden Probenoberflächen kommt es zu Reflexionserscheinungen (Bild 1). Dabei ist zum einen die Reflexion beim Eintritt des Strahls in die Probe zu beachten, zum anderen aber auch die Reflexion beim Austritt aus der Probe und die dadurch auftretende Mehrfachreflektion. Die Berechnung der Gesamtreflexion bei den handelsüblichen Soda-Kalk-Silicatgläsern führt zu einer Korrektur der gemessenen Transmission um ca. 8%. Für die quantitative Auswertung der Transmissionspektren muß jedoch die Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex berücksichtigt werden. Dies gilt überall da, wo der Brechungsindex des Probenmaterials eine Rolle spielt. In Tabelle 1 sind entsprechende Materialdaten aus verschiedensten Veröffentlichungen zusammengestellt. Bei Farbgläsern sollte auch berücksichtigt werden, daß der mehrfach reflektierte Anteil in der Probe eine merkliche Absorption beim Probendurchgang erfährt.

Eine Berücksichtigung der Reflexion kann auch durch Messungen der Probe bei zwei unterschiedlichen Dicken erfolgen.

Tabelle 1: Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex

Wellenlänge in nm	550	435,8	480	486,1	589,3	643,8
DGG-Standardglas 1	1,5164					
Glas (75-13-12) [6]		1,519		1,532	1,525	
Glas (75-14-10) [6]		1,517		1,529	1,523	
Glas (75-15-09) [6]		1,527		1,522	1,515	
Glas (75-15-10) [6]			1,52378		1,51716	1,515

#### 4.2.3 Berücksichtigung von Streueffekten

Beim Durchgang des Lichtstrahls durch die Probe treten neben den Reflexionserscheinungen an den Probenoberflächen auch Streueffekte auf. Dies führt dazu, das Teile des einfallenden Lichtes in beliebige Raumwinkel gestreut werden und vom Empfänger nicht erfasst werden. Die Verwendung einer Integrationskugel sorgt dafür, daß diese gestreuten Lichtanteile ebenfalls durch die Messung erfasst werden. Jedoch zeigt der Lichtstrahl ohne Probe bereits Streueffekte, die zu einer merklichen und messbaren Ausbeute in der Ulbricht-Kugel führen. Diese Streuanteile müssen durch eine entsprechende Lehrwertmessung ermittelt und von der gemessenen Transmission abgezogen werden. Dabei ist auch zu beachten, daß die Innenbeschichtung der Integrationskugel wellenlängenabhängige Eigenschaften hat, so daß nicht einfach ein konstanter Wert von der gemessenen Transmission abgezogen werden kann, sondern eine echte Blindmessung vorgenommen werden muß. Bei Proben mit vielen

Streuzentren (Blister, Blasen, Kristallite, Schlieren,...) werden die Absolutwerte der Transmission, die mit Hilfe einer Integrationskugel bestimmt wurden, von denen, die ohne dieses Hilfsmittel bestimmt wurden, mehr oder weniger stark abweichen. Da bei der Streuung abhängig von der Größe der Streuzentren extrem wellenlängenabhängige Effekte zu beobachten sind, kann der Unterschied zwischen den beiden Messmethoden eben auch zu wellenlängenabhängigen Differenzen der beiden Kurven führen.

#### 4.2.4. Bestimmung der inneren Transmission

Nach den bisher beschriebenen Korrekturmaßnahmen erhält man die innere Transmission, die allein auf Absorptionsvorgängen in der Probe beruht. Nur diese Absorptionsvorgänge gehorchen dem Lambert-Beer'schen-Gesetz, das die Grundlage zur Berechnung der Konzentration der farbgebenden Komponenten ist.

#### 4.2.5. Berechnung der optischen Dichte

Die optische Dichte ist der negative dekadische Logarithmus der inneren Transmission. Die optische Dichte bewegt sich zwischen null (keine Absorption in der Probe) und bis zu Werten von 2 oder 3 (hohe Absorptionsverluste). Negative optische Dichten sind ein Hinweis für fehlerhafte Messungen bzw. Fehler bei der Auswertung.

#### 4.2.6. Berechnung der Konzentration an farbgebenden Komponenten

Die optische Dichte OD ist durch folgenden Formel mit der Konzentration der farbgebenden Komponenten  $c_i$  verknüpft:

$$OD = \sum_{i=1}^n (\varepsilon_i(\lambda) \cdot c_i \cdot d)$$

d.h., bei Kenntnis der wellenlängenabhängigen linearen Absorptionskoeffizienten  $\varepsilon_i(\lambda)$  kann die Konzentration eines farbgebenden Ions bei bekannter Probendicke  $d$  berechnet werden. Da bei der Herstellung handelsüblicher Hohl- und Flachgläser mehrere farbgebende Komponenten zum Einsatz kommen, entsteht ein Gleichungssystem das bei der HVG momentan aus 9 Gleichungen besteht. Um die Art des bzw. der farbgebenden Komponente festzulegen spielt die Messungen bzw. Bestimmungen des Farbortes eine wichtige Hilfe (siehe HVG-Mitteilung 2010).

### 5. Berechnung der Farbionenkonzentration am Beispiel eines Hohlglases

Im Rahmen eines HVG-AiF-Forschungsvorhabens, bei dem unter anderem der Einbindungsgrad von Selen näher betrachtet wurde, wurden Proben mit unterschiedlichen Selen-

gehalten hergestellt. Vier dieser Proben wurden nun mit dem modular aufgebauten Spektrometer der HVG vermessen und mit Hilfe der vorher beschriebenen Verfahren ausgewertet. Dabei stellte sich heraus, daß neben Selen weitere farbgebende Komponenten im Glas enthalten sind: Chrom, Eisen, und ein aus betrieblichen Gründen nicht näher spezifiziertes Element XY. Die Transmissionskurven sind in Bild 5 und die daraus bestimmten Konzentrationen der farbgebenden Ionen in Tabelle 2 zu sehen. Die Ergebnisse der Transmissionsmessungen wurden nun mit nasschemischen Messmethoden verglichen, deren Ergebnisse dem Experimentator bei den Transmissionsmessungen und deren Auswertung nicht bekannt waren. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Transmissionsmessung und der nasschemischen Analysen vergleichend nebeneinander gestellt.

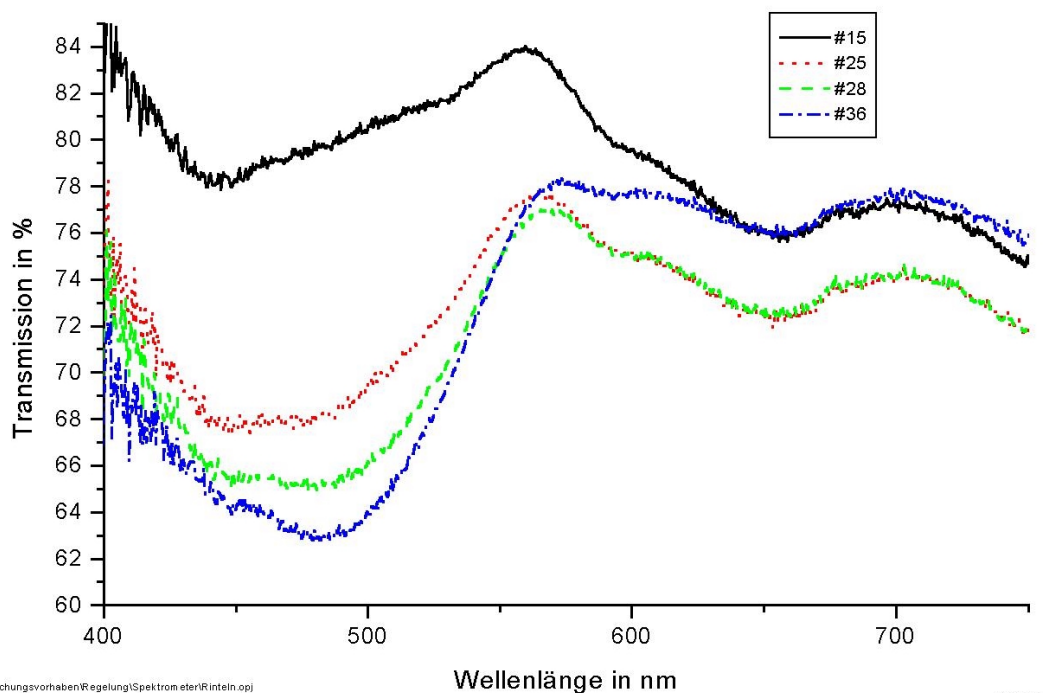


Bild 5: Transmissionspektren von 4 selenhaltigen Proben

## 6. Zusammenfassung

Bei der Messung der Transmission von handelsüblichen Soda-Kalk-Silicatgläsern und der anschließenden quantitativen Auswertung zur Bestimmung der Konzentration an farbgebenden Komponenten sind prinzipiell drei Verfahrensschritte nötig: Messung der Transmission, Bestimmung der optischen Dichte und Berechnung der Konzentration der Farbionen. Damit eine vernünftige Auswertung der Transmissionspektren möglich ist, muß das Gerät entsprechend gepflegt werden (regelmäßige Reinigung, regelmäßige Wartung, Qualitätskontrol-



le). Außerdem sollte der Strahlengang des Gerätes sowie die Meßmethode (Ulbricht-Kugeln) genau bekannt sein bzw. berücksichtigt werden. Bei der quantitativen Auswertung muß berücksichtigt werden: Reflexion an Grenzflächen, Divergenz des Strahlengangs, Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex der Glasprobe, Meßmethode bzw. welche Schwächungseffekte mit der Messung wirklich erfasst werden.

Tabelle 2: Vergleich der Konzentrationsbestimmung an farbgebenden Komponenten mit Hilfe nasschemischer (ICP) und physikalischer (VIS-Spektrometer) Methoden.

Probe Nr.	15	25	28	36
Se in ppm (Spektrometer)	2,65	4,4	4,7	6,1
Se in ppm (ICP)	1,4	2,5	3,5	4,8
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in ppm (Spektrometer)	40	50	50	42
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in ppm (ICP)		20		
XY in ppm (Spektrometer)	6,5	6,25	6,3	5,8
XY in ppm (ICP)		3,8		
Fe <sup>2+</sup> als Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in % (Spektrometer)	0,0238	0,0225	0,021	0,017
Fe <sup>3+</sup> als Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in % (Spektrometer)	0,013	0,016	0,017	0,022
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> gesamt in % (ICP)		0,053		

Mit Hilfe der Farbortbestimmung lässt sich die Art des farbgebenden Ions eingrenzen. Neben der Betrachtung des Transmissionsspektrums ist die Farbortbestimmung eine wichtige Hilfe, die Anwesenheit von farbgebenden Komponenten nachzuweisen (siehe HVG-Mitteilung 2010), bevor deren Effekt mit dem Auge zu erkennen ist.

Die Nachweisgrenze zur Bestimmung der Konzentration an Farbionen liegt bei wenigen ppm und liegt damit in der Größenordnung der nasschemischen Analysenmethoden. Beim Vergleich mit nasschemisch bestimmten Werten ergibt sich das Problem, daß auch deren Genauigkeit und Auflösungsvermögen oft nicht bekannt ist. Der Vergleich mit nasschemischen Analysenmethoden zeigt eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse. Wenn sich die Gelegenheit bietet, wird die HVG in Zukunft entsprechende Parallelmessungen durchführen, so dass genauere Aussagen zur Nachweisgrenze und Genauigkeit gemacht werden können.

Folgende farbgebende Komponenten können mit Hilfe der Transmissionsmessung in ihrer Konzentration erfasst werden: Eisen, Chrom, Kobalt, Mangan, Neodym, Selen bzw. der

Eisen-Selen-Komplex sowie der Eisen-Schwefel-Komplex. Auch der Nickelgehalt sollte auf diese Weise bestimmbar sein.

## **7. Literatur**

- [1] E. Stötzel: Selenfreies Bronzeglas. Vortrag im Fachausschuß III der DGG am 29. März 1995 in Würzburg
- [2] P. A. van Nijnatten: Accurate determination of spectral absorption of highly transparent optical glass. Proceedings of the 5<sup>th</sup> ESG Conference.
- [3] H. Scholze: Glas – Natur, Struktur und Eigenschaften. Springer Verlag, Berlin, 1988.
- [4] C. R. Bamford: Colour Generation and Control in Glass. Glass Science and Technology 2. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1977.
- [5] H. Jepsen-Marwedel, R. Brückner: Glastechnische Fabrikationsfehler. Springer Verlag, Berlin, 1980.
- [6] SciGlass<sup>®</sup> 3.5. Software der Fa. SciVision, Burlington (MA), USA. Tochter des Verlag Academic Press, Harcourt Science and Technology Company