

HVG-Mitteilung Nr. 2091

Entwicklung eines Analysensystems zur simultanen quantitativen Analyse von H_2O , CO_2 , SO_2 , O_2 und N_2 in silicatischen Gläsern
(HVG/AIF-Forschungsvorhaben Nr. 13653 BR)

K. Heide, C. Schmidt, D. Schöps

Institut für Geowissenschaften, Friedrich-Schiller-Universität, Jena

Vortrag vor dem Fachausschuss III der DGG am 12. Oktober 2005 in Würzburg

1. Das Analysensystem

Das Analysensystem DEGAS (Bild 1, [1]) besteht aus einer Thermowaage (NETZSCH STA 429) und einem Quadrupol-Massenspektrometer (Balzer QMA 125). Die Extraktion der Gase erfolgt durch lineare Aufheizung der Probe im Vakuum (10^{-4} - 10^{-3} Pa) mit einer Heizrate von 10 K/min bis 1450 °C . Der Betrieb der Thermowaage im Vakuum erlaubt neben der direkten Überführung der freierwerdenden Gase in die Ionenquelle des Massenspektrometers gleichzeitig die Bestimmung der damit verbundenen Masseänderung. Eine Druckreduktion durch Skimmer oder Kapillare entfällt. Hieraus ergibt sich eine wesentlich höhere Empfindlichkeit. Verluste durch Kondensationsprozesse können bei dieser Anordnung im Wesentlichen vermieden werden. Ebenso werden durch die vorliegenden Nichtgleichgewichtsbedingungen Reaktionen zwischen den freigesetzten Gasen weitgehend unterbunden. Die Massenspektrometer (MS)-Signale zeigen über mehrere Größenordnungen eine lineare Abhängigkeit von der freigesetzten Gasmenge [2].

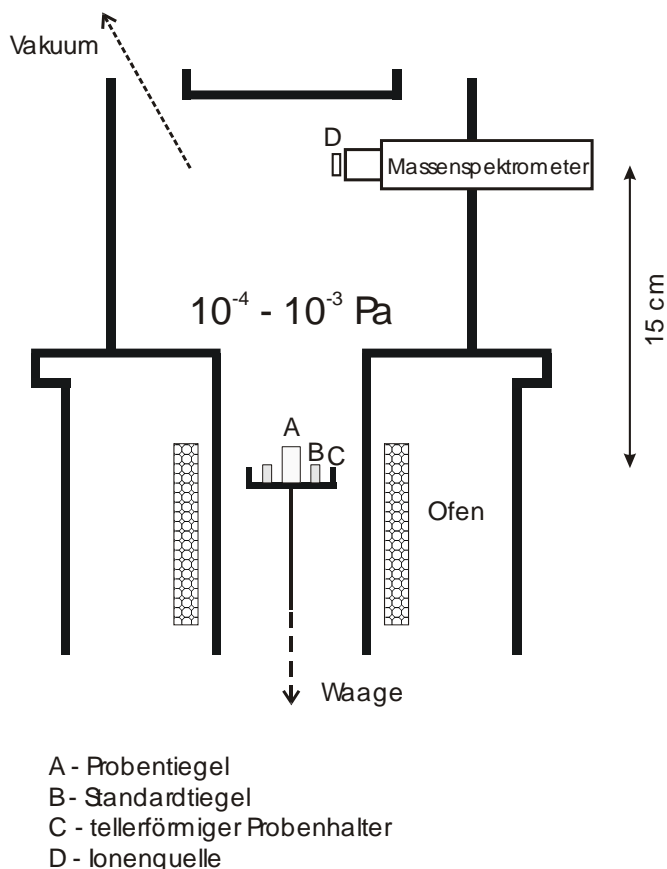


Bild 1: Schematische Darstellung der DEGAS – Anlage [1].

Die zu analysierende Glasprobe sollte je nach Problemstellung für die quantitative Analyse wie folgt vorbereitet werden:

- für die Ermittlung eines Durchschnittwertes eines Glaspostens (g – kg) wird eine Kornfraktion zwischen 0,4 und 0,6 mm empfohlen,
- für die Ermittlung der Homogenität der Gasgehalte in einem Produkt sollten einzelne definiert entnommene Splitter analysiert werden.

Von dem Einsatz von Glaspulver < 0,4 mm wird bei der simultanen Analyse grundsätzlich abgeraten.

2. Referenzmaterialien

Die Kalibration für die quantitative Bestimmung von Wasser, Kohlendioxid, Schwefeldioxid und Sauerstoff erfolgt über die thermische Zersetzung natürlicher Minerale, die als Referenzmaterialien dienen, z.B. Muskovit (für H₂O), Calcit (für CO₂), Kieserit und Gips (für SO₂) sowie FeO(OH) für O₂. Bestimmende Faktoren für die Kalibrierung sind die konstante Stöchiometrie der Referenzproben sowie die Absolutgehalte der Volatilen im Referenzmaterial (Tabelle 1). Die Präzision der Thermowaage erlaubt theoretisch in Abhängigkeit von der Entgasungsgeschwindigkeit eine Kalibration bis ca. 10 ppm. Der qualitative massenspektrometrische Nachweis ist in günstigen Fällen (bei niedrigen Restgaspartialdrucken) bis in den ppb-Bereich möglich.

3. Die Kalibration

3.1 Wasser

Die Eichung des MS-Signals $m/z = 18$ (H₂O⁺) mit Hilfe der thermischen Zersetzung von Kieserit und Muskovit erlaubt eine Wasserbestimmung zwischen 50 und 100.000 ppm (10 % m/m) [2-4]. Als eine kommerziell günstige verfügbare Eichsubstanz kann Kaolin der Firma Dorfner in Hirschau empfohlen werden.

3.2 Kohlendioxid

Die Bestimmung des CO₂-Gehaltes in Glas ist bei einer Einwaage von 100 mg Glas durch Eichung des MS-Signals $m/z = 44$ (CO₂⁺) mit Hilfe der thermischen Zersetzung von Carbonaten nach den bisherigen Untersuchungen bis zu ca. 1000 ppm Gasgehalt im Glas möglich. Der Vergleich der MS-Signale $m/z 28$ (CO⁺) und $m/z 44$ (CO₂⁺) erlaubt die simultane Bestimmung von CO neben CO₂. Erste Untersuchungen an farbigem und weißem Behältergläsern im Rahmen des Projektes zeigen signifikante Unterschiede. Hieraus ergeben sich neuartige Informationen über den Redoxzustand von Kohlenstoff in Gläsern und Schmelzen.

3.3 Schwefeldioxid

Die Kalibration des MS-Signals $m/z = 64$ (SO₂) kann anhand der Zersetzung von Gips oder anderen Sulfaten erfolgen. Nach den bisherigen Untersuchungen ist bei 100 mg Glaseinwaage der Nachweis bis zu 0,5 % m/m SO₂ möglich.

3.4 Sauerstoff

Für die Kalibration des MS-Signals $m/z = 32$ (O₂⁺) eignet sich die thermische Zersetzung von Hämatit bzw. Goethit. Bei 100 mg Glaseinwaage liegt die Nachweisgrenze im Bereich von 30 ppm O₂.

Analyt	Referenzmineral	Formel	Volatilgehalt (% m/m)
H₂O	Gips	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	20,9%
	Brucit	$\text{Mg}(\text{OH})_2 \Rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$	30,9%
	Muskovit	$\text{KAl}_2[(\text{OH})_2\text{Al}/\text{Si}_3\text{O}_{10}] \Rightarrow \text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	4,5 %
	Kieserit	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	13,01 %
	Kaolinit	$\text{Al}_4[(\text{OH})_8/\text{Si}_4\text{O}_{10}] \Rightarrow \text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{10} + 2\text{SiO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	13,96%
	Goethit	$2\text{FeO}(\text{OH}) \Rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	10,14%
CO₂	Calcit	$\text{CaCO}_3 \Rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	44,0%
	Witherit	$\text{BaCO}_3 \Rightarrow \text{BaO} + \text{CO}_2$	22,3%
SO₂	Gips	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	46,50%
	Anhydrit	$\text{CaSO}_4 \Rightarrow \text{CaO} + \text{SO}_3$	58,80%
	Kieserit	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{MgO} + \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	57,86%
O₂	Hämatit	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 \Rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	3,34%
	Magnetit	$\text{Fe}_3\text{O}_4 \Rightarrow 3\text{FeO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	6,91%
N₂	synth. Nitride	$\text{Si}_3\text{N}_4 \Rightarrow 3\text{Si} + 2\text{N}_2$	39,94%
	org. Verbindungen z.B. Anthraxolith	Kerogen (Porphyrine)	-
	Na-Ammonium- Hydrogenphosphat	$(\text{NH}_4)\text{Na HPO}_4 \Rightarrow \text{NaPO}_3 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	

Tabelle 1: Natürliche Referenzminerale mit theoretischem Volatilgehalt.

3.5 Stickstoff

Problematisch ist lediglich die Kalibration für N₂. Grundsätzlich wären Ammoniakverbindungen geeignet. Die Komplexität der Zersetzungsreaktionen macht jedoch weitere Grundlagenuntersuchungen notwendig. Für die genannten Eichsubstanzen kann nach einer mineralogischen Charakterisierung geeignetes Material in ausreichenden Mengen aus technisch veredelten Rohstoffen bereitgestellt werden wie z.B. Kaolin (Firma Dorfner) für die Wasserkalibration.

4. Industrielle Anwendung

4.1 DGG Standardglas II

Es erfolgte eine Charakterisierung der DGG Standardgläser. Für DGG Standard Glas II wurde ein Wassergehalt zwischen 315 und 389 ppm bestimmt. Die Entgasungsge-

schwindigkeit und die Entgasungstemperaturen von Wasser und CO₂ unterscheiden sich deutlich. Die Freisetzung von Kohlenstoffspezies im Temperaturbereich von 856 °C bis 1316°C erfolgt ausschließlich über CO₂.

4.2 Floatglas

Entgasungsprofile für CO₂ von Floatglasproben zeigen deutlich geringere Gasgehalte aus der Ober(Feuer)seite im Vergleich zur Zinnbadseite sowie einen Einfluss der Läutertechnologie. Offensichtlich werden die Kohlenstoffspezies nicht nur als CO₂ freigesetzt.

4.3 Behälterglas

Die Entgasungsprofile von braunem, grünem und weißem Behälterglas unterscheiden sich deutlich. Die Gehalte von CO₂ von Proben aus der Arbeitswanne liegen deutlich über den Gehalten des Endprodukts. Bei allen industriellen Proben ist eine sehr komplexe Freisetzung von Schwefelspezies zu beobachten.

5. Ausblick

Das entwickelte Analysensystem gibt die Möglichkeit für eine simultane quantitative Bestimmung von H₂O, CO₂, O₂, SO₂. Für die Kalibration können verschiedene natürliche und technische Substanzen empfohlen werden. Der erhebliche zeitliche, technische und finanzielle Aufwand für die Analyse lässt jedoch einen Einsatz dieser Technik an einzelnen Produktionsstandorten nicht sinnvoll erscheinen. Neben der Analyse des Gasgehaltes einzelner Glasproben gewinnt das entwickelte Verfahren jedoch für die Qualitätssicherung eine besondere Bedeutung. In einem zentralen Laboratorium der Glasindustrie konnte mit dieser Technik eine kontinuierliche Kontrolle eines Schmelzaggregates erreicht werden [5]. Auf diese Weise ist eine frühzeitige Reaktion auf Qualitätsänderungen während einer Wannenreise möglich. Unabhängig hiervon kann das Gasanalysensystem in Kombination mit einem Glasbrecher sehr erfolgreich für Blasenanalyse durch Kaltextraktion eingesetzt werden.

6. Literatur

- [1] Heide, K., Gerth, K. & Hartmann, E.: The detection of an inorganic hydrocarbon formation in silicate melts by means of a direct coupled-evolved-gas-analysis-system (DEGAS). *Thermochim. Acta* 354 (2000) 165 – 172.
- [2] Heide, K & Schmidt, C.M.: Volatiles in Vitreous Basaltic Rims, HSDP 2, Big Island, Hawaii. *Journal of Non-crystalline Solids*, 323 (2003) 1-3, 97-103.
- [3] Leschik, M., Behrens, H., Wiedenbeck, M., Wagner, N., Heide, K., Geißler, H., Reinholz, H., Heide, G. & Frischat, G.-H.: Determination of H₂O and D₂O contents in rhyolitic glasses using KFT, NRA, EGA, IR spectroscopy, and SIMS. *Phys. and Chem. of Glasses* 45 (2004) 238 – 251.
- [4] Schöps, D., Schmidt, C.M. & Heide, K.: Quantitative EGA analysis of H₂O in silicate glasses. *J. Thermal Analysis and Calorimetry* 80 (2005) 749-752.
- [5] Hartmann, E., Stelzner, T. & Heide, K.: Control of the glass melting process - Results of gas extraction investigations. *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 68 (1995) 4, 107-110.

Der Schlussbericht zum HVG/AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13653BR kann über die Bibliothek der DGG, E-Mail anders@hvg-dgg.de bezogen werden.