

Nasschemische Fe²⁺-Analysen

Beurteilung des Redoxzustandes von Glasschmelzaggregaten

Dirk Diederich*)



Das IGR – Institut für Glas- und Rohstofftechnologie GmbH ist ein unabhängiges, neutrales Institut, welches physikalisch-chemische Analysen von Glas, Glasrohstoffen und Glasrecycling durchführt. Ebenso bietet das IGR Sachverständigengutachten zu Glassplitter-identifizierungen und Bruchanalysen an.

Im Consultingbereich berät das IGR weltweit verschiedene Glashütten, Rohstofflieferanten sowie Recyclingunternehmen in den Bereichen Gemenge, Schmelze, Formgebung, Kühlung und Vergütung. Produk-

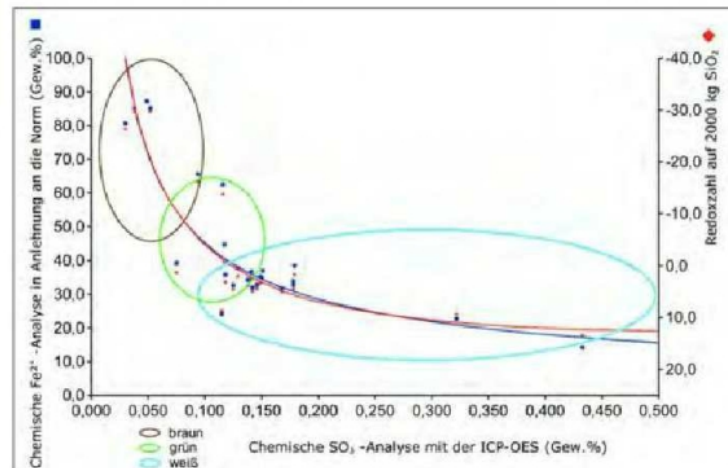
tionsoptimierung und Glasfehlerbehebung gehören ebenso zu seinen Dienstleistungen.

Der Forschung und Entwicklung gilt das besondere Engagement, ebenso wie der Schulung und Ausbildung. Wichtig hierbei ist das QM-System, welches der DIN EN ISO/IEC 17025 entspricht.

Zusätzlich beschäftigt sich das IGR auch mit den Bereichen Streusalzkontrollen, Baustoffen sowie Untersuchung von gesundheitsgefährdenden Stoffen wie Asbest oder künstliche Mineralfasern.

Zu seinen analytischen Dienstleistungen zählen z.B.:

- Chemische Analysen von Glas, Rohstoffen und Schwermetallen mit der ICP-OES, hierzu gehören auch die Elemente Bor und Lithium.
- Nachweise von diversen organischen Verbindungen, z.B. Kohlenstoff- und CSB- Analysen.
- Kunststoff- und Ölprobenanalysen sowie die OH-Analytik im Glas mit der FTIR.
- Bestimmungen der Farbortkennzahlen mit der UV-VIS.
- Anwendungen von Nd-Magnetabscheider zur Rohstoffaufbereitung.
- Schwermineralbestimmungen inklusive Korund mit der Stoßherdtechnologie.
- Glasspezifische Untersuchungen wie z.B. Beurteilungen von Brüchen, Gipsen und



Redoxzustand nach IGR.

*) IGR – Institut für Glas- und Rohstofftechnologie GmbH, Rudolf-Wissell-Straße 28a, 37079 Göttingen, Tel: 0551/2052804, Fax: 0551/2052803, d.diederich@IGRgmbh.de, www.IGRgmbh.de.

Tabelle: Gegenübersetzung von ermittelten Fe²⁺-Ergebnissen

IGR		Fe ²⁺ (%)			Redoxzahl (RZ)
Glas	Glashütte	Nasschemische Analyse nach IGR in Anlehnung an DIN EN ISO 14719	Modellierte Berechnung aus Transmission und ICP	Transmission nach Bamford / Hudson	RZ 2000 kg SiO ₂
KNG weiß Solar-Flachglas	GH1	22,7	23,5	24,5	9,3
KNG weiß Öko	GH2	34,3	33,5	24,5	3,8
KNG weiß – durch Altglas reduziert in kohlegrün	GH2	65,6	64,5	26,3	-16,1
KNG weiß – durch Altglas reduziert in grün	GH3	62,5	57,3	32,1	-13,8
KNG grün	GH4	24,1	22,2	17,9	8,7
KNG braun	GH5	80,7	78,2	5,3	-26,4
Boro 3.3 weiß	GH6	30,8	27,8	7,6	5,9

- Blasen, Einschlüssen, Korrosionstests, Glasdichten und Spannungen.
- Probenahme, Analysen von Haufwerken (Lot).
- REM-EDX-Analysen für Partikel, Asbest oder künstlichen Mineralfasern.

Nasschemische Fe²⁺-Analysen nach IGR
 In den vergangenen Jahren war die Nachfrage beim IGR nach reproduzierbaren Fe²⁺-Analysen in silikatischen Werkstoffen von der glasproduzierenden Branche recht hoch. Die bekannten Probleme hierbei

sind die z.T. störenden Umwelteinflüsse während der Analysendurchführung. Unter anderem wird durch die DIN EN ISO 14719 „Chemische Analyse von feuerfestem Werkstoff, Glas und Glasuren – Spektralphotometrische Bestimmung von

CARBOLITE®
 Leading Heat Technology

Das wichtigste Element für Ihre Analyse



Veranschöpfungsofen der AAF-Serie auch mit thermischer Nachverbrennung

Carbolite GmbH | Ubstadder Straße 28 | D-76698 Ubstadt-Weiher | Germany
 E-Mail: info-de@carbolite.com | Tel.: 07251 962286 | www.carbolite.com

part of **VERDER scientific**

Fe²⁺ und Fe³⁺ mit 1,10-Phenanthrolin (ISO 14719:2011); Deutsche Fassung EN ISO 14719:2011" eine mögliche Analytik aufgezeigt. Jedoch zeigen aktuelle Untersuchungen – u.a. von S. Bartolomey, RWTH Aachen – Unstimmigkeiten bei der Durchführung dieser Methode.

Das IGR hat sich seit Anfang 2013 mit der praktischen Durchführung der Fe²⁺-Analytik in silikatischen Roh- und Werkstoffen beschäftigt. Anfänglich wurden umfangreiche Literaturrecherchen vorgenommen, hier sind zusätzlich zur Norm besonders die Veröffentlichungen von P. Brosch und H. Hahn (1992) sowie das ICG-Verfahren (1999) zu nennen. Im Anschluss hieran hat sich das IGR mehrere Monate mit der praktischen Umsetzung der Fe²⁺-Analytik beschäftigt und eine an die Norm angelehnte, reproduzierbare Analyse-methode aufgebaut. Diese Analytik ist weitgehend robust und somit frei von störenden Umwelteinflüssen (UV-Strahlung, Schutzgasanwendung) sowie Störungen durch polyvalente Elemente in der Glasmatrix.

In der Tabelle sind nasschemisch ermittelte Fe²⁺-Analysen nach der IGR-Methode von diversen Kalknatrongläsern (KNG) sowie Borosilikatglas (Boro) aufgelistet. In der 5. Spalte sind die traditionellen Fe²⁺-Werte aus den üblichen Transmissionsmessungen dargestellt. Zum direkten Vergleich sind in der Spalte 3 die nasschemischen Fe²⁺-

Analysenergebnisse nach der IGR-Methode abgebildet. Neben den zu erwartenden Unterschieden bei den Buntgläsern konnten hier jedoch zum Teil auch erhebliche Unterschiede bei den Weißgläsern ermittelt werden. Zusätzlich beinhaltet die Tabelle in Spalte 6 die Redoxzahlen (RZ), die aus den chemischen Fe²⁺-Ergebnissen nach IGR berechnet wurden und sich auf die von M. Nix und H.P. Williams (1990) beschriebenen 2000 kg SiO₂ beziehen. Außerdem ist in Spalte 4 eine IGR interne Fe²⁺-Modellierung, die sich aus Berechnungen diverser Transmissionswerte der UV-VIS-Analytik und mehreren chemischen Parametern der ICP-OES-Analytik ergeben, zum Vergleich dargestellt.

Weitere Fe²⁺-Analysenergebnisse, die nach der reproduzierbaren nasschemischen IGR-Methode ermittelt wurden, sind in der Grafik in Abhängigkeit mit den entsprechenden ICP-OES analysierten SO₃-Konzentrationen zu ersehen. Zusätzlich sind noch die entsprechenden Redoxzahlen in Abhängigkeit zu den jeweiligen SO₃-Konzentrationen dargestellt.

In dieser Grafik sind neben typischen Kalknatrongläsern der Farben weiß, grün und braun auch laubfarbene sowie sehr stark reduzierte Weißgläser erfasst. So ist z.B. aus der Grafik erkennbar, dass ein Grünglas mit einem nach der IGR-Methode nasschemisch ermittelten Fe²⁺-Ergebnis

von 36 Gew.% entsprechend eine Redoxzahl von +2 aufweist. Die dazugehörige SO₃-Konzentration beträgt 0,12 Gew.%.

Die Besonderheit, die das Institut für Glas- und Rohstofftechnologie mit dieser Grafik belegt, liegt zum einen an den reproduzierbaren Zuordnungen der drei Einzelparameter Fe²⁺ – SO₃ – RZ sowie in der Überlappung der entsprechenden Kurven.

Fazit

Die reproduzierbaren und weitestgehend frei von störenden Einflüssen ermittelten nasschemischen Fe²⁺-Analysen nach der IGR-Methode führen zu deutlichen Verbesserungen für die Beurteilung der Redoxzustände von Glasschmelzaggregaten. Hierzu zählen:

- Erfassung des Redoxpotentials.
- Beurteilung der reduzierenden Eigenschaften von Fremdscherben.
- Vorzeitige Erkennung von ungewünschten Glasfärbungen.
- Steuerung der Fe²⁺-Konzentration.
- Einsparungsmöglichkeiten im Bereich Energie- und Rohstoffversorgung.
- Reduzierung von notwendigen Entfärbungsmitteln.
- Nachweis von Farbschlieren im Braunglas.
- Untersuchungen von Rohstoffen und Erzen sind nach bisherigen Erkenntnissen auch möglich.

Von Makroskop bis Mikroskop

Sauberkeitsanalyse

Das Software-Modul Leica Application Suite (LAS) Cleanliness Expert von Leica Microsystems steht nun für eine größere Auswahl an Mikroskopen zur Verfügung. Damit kann ein erweiterter Anwenderkreis mit einem breiteren Anforderungsspektrum von den präzisen Messungen profitieren, die das Gerät für industrielle Anwendungen bietet. Der Leica

Cleanliness Expert führt Restschmutzbestimmungen durch, wie sie etwa in der Automobilindustrie benötigt werden. Anwender können Längen-, Breiten- und Höhenmessungen von Partikeln vornehmen und reflektierende und nicht-

reflektierende Partikel unterscheiden.

Zu den Leistungen der Software gehört auch die Dokumentation der Ergebnisse, die vollständig reproduzierbar sind. Da solche detaillierten Messungen bei der Sauberkeitsanalyse nicht immer erforderlich sind, hat Leica Microsystems den Leica Cleanliness Expert für verschiedene zusätzliche Anforderungen angepasst.

„Anwender des Leica Cleanliness Expert schätzen die benutzerfreundliche Bedienoberfläche, den Algorithmus zur Differenzierung reflektierender und nicht-reflektierender Partikel, die Messung der Länge,

Breite und Höhe der meistens nicht gleichmäßig geformten Partikel sowie die Transparenz der Ergebnisse“, erklärt Dr. Kay Scheffler, Produktmanager bei Leica Microsystems.

Das Mikroskopsystem Leica DM5300 Cleanliness Expert beispielsweise erlaubt Längen- und Breitenmessungen kleinsten Partikel bis 20 Mikrometer sowie die Differenzierung zwischen reflektierenden und nicht-reflektierenden Partikeln.



.....
Software-Modul für Sauberkeitsanalyse
Leica Microsystems,
www.leica-microsystems.com
