

Prüfung von Glas
Chemische Analyse von Blei- und Kristallglas

DIN
52 341

Testing of glass; Chemical analysis of lead crystal glass and crystal glass
Essai du verre; Analyse chimique du cristal, cristal au plombe, cristalin et verre sonore

Ersatz für Ausgabe 02.77

Die Angaben % bedeuten bei Gehalten Massenanteile in Prozent.

Die Kommission der EG hat am 15. Dezember 1969 die sogenannte Kristallglas-Richtlinie herausgegeben, die in Deutschland als „Kristallglas-Kennzeichnungsgesetz“ am 25.06.1971 und eine Änderung am 29.08.1975 veröffentlicht wurde. In diesem Gesetz werden vier Kategorien von Kristallglasarten definiert, davon zwei (und eine weitere spezifisch deutsche) u. a. mit dem Bleioxidgehalt, zwei weitere darüber hinaus u. a. mit den Gehalten an Zinkoxid, Bariumoxid und/oder Kaliumoxid. Ein Anhang II beschreibt die dafür anzuwendenden chemischen Analyseverfahren. Da der Stand der chemischen Analysetechnik in den letzten 25 Jahren erhebliche technische Fortschritte gemacht hat (z. B. Einführung der Atomabsorptionsspektrometrie), die exaktere Ergebnisse mit empfindlicheren Methoden gestatten, wurden die Verfahren zur Bestimmung der genannten vier Elemente revidiert, in dieser Norm zusammengestellt und mit Beschreibungen zur Bestimmung anderer Glasbestandteile vervollkommen. Die Verfahren wurden mit Hilfe des Bleikristallreferenzglases der EG*) überprüft. Die Ergebnisse sind im Anhang wiedergegeben.

1 Anwendungsbereich

Die Verfahren nach dieser Norm dienen zur chemischen Analyse von Blei- und Kristallglas, definiert nach dem Kristallglas-Kennzeichnungsgesetz. Danach müssen Gläser der Bezeichnung „Bleiglas“ mindestens 18%, mit der Bezeichnung „Bleikristallglas“ mindestens 24% oder 30% an Bleioxid PbO enthalten, Gläser mit der Bezeichnung „Kristallglas“ mindestens 10% der Oxide PbO, K₂O, BaO und/oder ZnO einzeln oder als Summe. Typische Gehalte an Oxiden sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

ANMERKUNG: Das Kristallglas-Kennzeichnungsgesetz vom 25. Juni 1971 setzte die EWG-Richtlinie des Rates der Europäischen Gemeinschaften (69/493/EWG) um und definiert mit der Änderung vom 29. August 1975 Blei- und Kristallgläser u. a. nach der chemischen Zusammensetzung.

Tabelle 1: Typische Oxidgehalte in Kristallglas und Bleikristallglas

	Kristallglas %	Bleikristallglas 24%
PbO	< 0,5	> 24
Al ₂ O ₃	1	< 0,3
Li ₂ O	< 0,1	< 0,3
Na ₂ O	10	3
K ₂ O	6	10
MgO	< 0,5	< 0,2
CaO	6	< 0,2
BaO	6	< 0,1
ZnO	2	< 0,2
Sb ₂ O ₃	0,3	0,2
SiO ₂	> 70	> 50
Σ PbO + K ₂ O + ZnO + BaO > 10%		

2 Begriffe

2.1 Interferenz

Störung, die sich auf die gemessene Absorption oder auf die Intensität einer vorgegebenen Konzentration auswirkt und wofür Bestandteile verantwortlich sind, die das zu analysierende Element bei der Messung begleiten.

2.2 Ionisationspuffer

Zusatz zum Erhöhen der Konzentration freier Elektronen im Absorptionsvolumen, um den Ionisationsgrad des Analyten zu vermindern und zu stabilisieren.

2.3 Probenlösung

Lösung, die nach Behandeln der zu analysierenden Probe nach Analysenvorschrift entstanden ist. Sofern keine weiteren Verfahrensschritte erforderlich sind, ist sie bereits Meßlösung.

2.4 Meßlösung

Jede Lösung, die unmittelbar der Messung zugeführt wird.

2.5 Blindwert-Lösung

Lösung, die bei der Erstellung der Probenlösung verwendeten Chemikalien ohne die zu analysierende Probe enthält.

2.6 Leerwert-Lösung

Lösung, die bei der Erstellung der Probenlösung verwendeten Chemikalien und die die Messung beeinflussenden Bestandteile in gleicher oder ähnlicher Konzentration wie die zu analysierende Probe enthält, der jedoch ausdrücklich nicht der Analyt zugefügt ist.

*) Erhältlich beim Referenzbüro der EG (BCR), Brüssel, unter der Bestell-Nr. CRM 126.

Fortsetzung Seite 2 bis 9

Normenausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.
Arbeitsausschuß Glas im DIN (AGlas)

2.7 Stammlösung

Lösung geeigneter Zusammensetzung, die das zu bestimmende Element in hoher und bekannter Konzentration enthält. Aus der Stammlösung werden durch Verdünnen die Bezugslösungen hergestellt.

2.8 Bezugslösung (Standardlösung)

Lösung, die das zu bestimmende Element in bekannter Konzentration und je nach Erfordernis die bei der Erstellung der Probenlösung verwendeten Chemikalien und die die Messung beeinflussenden Bestandteile in gleicher oder ähnlicher Konzentration wie die zu analysierende Probe enthält.

2.9 Bezugsэлеmentverfahren

Verfahren, bei dem die Meßwerte für das zu bestimmende Element und für ein Bezugsэлеment ins Verhältnis gesetzt werden. Das Bezugsэлеment muß in allen Meßlösungen in konstanter oder bekannter Konzentration vorliegen.

ANMERKUNG: Der häufig verwendete Ausdruck „Verfahren mit innerem Standard“ sollte nicht mehr verwendet werden.

2.10 Eingabelungsverfahren

Ermitteln der Bezugsfunktion mit meist zwei Bezugslösungen, deren Konzentrationen die des zu bestimmenden Elementes in einem engen Bereich einschließen.

2.11 Optimaler Arbeitsbereich

Der Bereich der Konzentration, in dem zwischen Absorption (oder Emission) und Konzentration eine lineare Beziehung besteht.

2.12 Wiederholstandardabweichung

Die Standardabweichung, die sich bei der statistischen Berechnung als Mittelwert aus den Varianzen zwischen allen Labors ergibt. Mit dem Faktor 2,83 multipliziert ergibt er die Wiederholgrenze.

2.13 Vergleichsstandardabweichung

Die Standardabweichung, die sich bei der statistischen Berechnung als Mittelwert aus den Varianzen zwischen allen Labors ergibt. Mit 2,83 multipliziert, ergibt er die Vergleichsgrenze.

2.14 Kristallglas-Kennzeichnung

Nach dem Kristallglas-Kennzeichnungsgesetz vom 25. Juni 1975 und Änderung vom 29.08.1975, in Erfüllung der EWG-Richtlinie des Rates der Europäischen Gemeinschaften (69/493/EWG), gilt bezüglich der chemischen Zusammensetzung:

- Hochbleikristall: Glas mit mindestens 30 % PbO
- Bleikristall: Glas mit mindestens 24 % PbO
- Preßbleikristall: (Bleikristall gepreßt): gepreßtes Glas mit mindestens 18 % PbO
- Kristallglas: Glas, das entweder
 - PbO, BaO, K₂O oder ZnO allein oder zusammen mindestens 10 % enthält, (sowie spezielle physikalische Parameter) oder
 - PbO, BaO oder K₂O allein oder zusammen mindestens 10 % enthält (sowie andere spezielle physikalische Parameter)

3 Kurzbeschreibung der Verfahren

Nach dem Aufschluß der Probe mit einem Flußsäure-Perchlorsäure-Gemisch wird PbO komplexometrisch durch Rücktitration mit Bleinitrat-Lösung und Xylenolorange als Indikator bestimmt. Es wird eine Blei-Zink-Summenbestimmung durchgeführt. Bei Anwesenheit von Zink wird eine Dekomplexierung mit o-Phenanthrolin-Hydrat vorgenommen und die freigesetzte Menge von Ethylendiamintetraacetat (EDTA) wiederum mit Bleinitrat-Lösung zurücktitriert.

Aus der gleichen Aufschlußlösung werden Li₂O, Na₂O, K₂O, MgO, CaO, BaO, ZnO, PbO, Al₂O₃ und Sb₂O₃ mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) oder Atomemissionsspektrometrie (AES) bestimmt.

4 Geräte

Für die Volumenentnahme aus den Lösungen sind Pipetten (A-Qualität), für die Zugabe der Zusätze Büretten (A-Qualität) zu benutzen. In allen Fällen werden die Verdünnungen in 100-ml-Meßkolben (A-Qualität) mit Wasser aufgefüllt.

Übliches Laborgerät sowie zusätzlich:

- Analysenwaage mit einer Fehlergrenze von $G = 0,1 \text{ mg}$
- Atomabsorptionsspektrometer, mit entsprechenden elementspezifischen Linienstrahlern, gegebenenfalls auf Atomemission umrüstbar
- Platinschale mit Platindeckel, etwa 90 ml Inhalt
- Muffelofen, heiz- und regelbar auf Temperaturen von $(1100 \pm 10)^\circ\text{C}$
- Wärmeschrank nach DIN 50 011 Teil 12 für Temperaturen bis 120°C
- Siebsatz mit Sieben von 0,1 mm, 1 mm und 5 mm Maschenweite
- Mörser aus Achat oder anderen geeigneten Materialien
- Kolbenhubbürette
- für die Verwendung von Perchlorsäure geeignete Abzuggvorrichtung

5 Chemikalien

Sofern nichts anderes angegeben, sind Chemikalien zu verwenden, deren Verunreinigungen durch die zu bestimmenden Elemente vernachlässigbar klein sind.

ANMERKUNG: Es wird darauf hingewiesen, daß die Konzentration dieser Lösungen meist element-, nicht oxidbezogen ist, wie in der Silicatanalytik üblich.

5.1 Reagenzien

5.1.1 Wasser, mindestens der Qualität 2 nach DIN ISO 3696

5.1.2 Flußsäure HF $\approx 40 \%$

5.1.3 Salzsäure HCl, 38 %, $c(\text{HCl}) \approx 12 \text{ mol/l}$

5.1.4 Salzsäure HCl, 18 %, $c(\text{HCl}) \approx 6 \text{ mol/l}$ (Mischen von einem Volumenteil Wasser mit 1 Volumenteil HCl, $c \approx 12 \text{ mol/l}$)

5.1.5 Salzsäure HCl, 6 %, $c(\text{HCl}) \approx 2 \text{ mol/l}$ (Mischen von 4 Volumenteilen Wasser mit 1 Volumenteil HCl, $\approx 12 \text{ mol/l}$)

5.1.6 Perchlorsäure HClO_4 , 60 %, $c(\text{HClO}_4) \approx 9 \text{ mol/l}$

5.1.7 Schwefelsäure H_2SO_4 , 96 %, $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) \approx 40 \text{ mol/l}$

5.1.8 Salpetersäure HNO_3 , 65 %, $c(\text{HNO}_3) \approx 15 \text{ mol/l}$

5.1.9 Salpetersäure HNO_3 , 13 %, $c(\text{HNO}_3) \approx 2 \text{ mol/l}$
(Mischen von 4 Volumenteilen Wasser mit 1 Volumenteil HNO_3 , $\approx 15 \text{ mol/l}$)

5.2 Reagenzien und Lösungen für das AAS-Verfahren

5.2.1 Handelsübliche Element-Stammlösungen mit jeweils 1 g/l Pb, K, Ba, Zn, Li, Na, Mg, Ca, Al, Sb, möglichst mit Nitrat-Anion

5.2.2 Spektroskopische Pufferlösungen

5.2.2.1 Caesium-Pufferlösung: 80 g Caesiumnitrat (CsNO_3) werden in einen 1000-ml-Meßkolben eingewogen, in Wasser gelöst, bis zur Marke aufgefüllt und gemischt.

5.2.2.2 Lanthan-Pufferlösung: 10 g Lanthanoxid La_2O_3 werden in einen 600-ml-Becher eingewogen und mit Wasser durchfeuchtet. Der Becher wird mit einem Uhrglas bedeckt und das Oxid durch Hinzufügen von insge-

samt 250 ml Salpetersäure, $\approx 15 \text{ mol/l}$, gelöst, wobei die Salpetersäure in jeweils kleinen Anteilen zugegeben wird. Gegebenenfalls wird dabei erhitzt, die Lösung abgekühlt und in einen 1000-ml-Meßkolben übergeführt. Es wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und gemischt.

5.2.3 Butan-1-ol (n-Butylalkohol, Butanol) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$

5.2.4 Standardlösungen

Zum Herstellen werden die in Tabelle 2 genannten Volumina der Stammlösungen nach Abschnitt 5.2.1 einzeln in Meßkolben der angegebenen Volumina pipettiert, gegebenenfalls die angegebenen Zusätze zugegeben und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Die mit diesen Lösungen gegebenenfalls eingebrachten Chlorid-Ionen und Säuremengen sind vernachlässigbar klein.

5.2.5 Leerwert- und Bezugslösungen

Aus den in Tabelle 3 angegebenen Konzentrationen und den in Tabelle 4 vorgeschlagenen Verdünnungen können die in der Tabelle 1 genannten Oxidkonzentrationen (außer PbO im Bleikristallglas 24 %) bestimmt werden. Dabei werden die in Tabelle 3 in der 1. Spalte abgegebenen Oxidbereiche (% im Glas) überstrichen. Die Minimum-Konzentrationen geben dabei den Wert für die Bezugslösungen geringster Konzentration wieder.

Tabelle 2: Herstellen der Standardlösungen

Nr	Element	Stammlösung nach	Meßkolben	Zusätze	Massenkonzentr. des Oxids
		Abschnitt 5.2.1			
		ml	ml	(5.1.9)	$\mu\text{g/ml}$
5.2.4.1	Pb	9,28	100	1	100 PbO
5.2.4.2	K	8,30	250	2,5	40 K_2O
5.2.4.3	Ba	22,40	250	2,5	100 BaO
5.2.4.4	Zn	8,03	100	1	100 ZnO
5.2.4.5	Li	4,65	100	1	100 Li_2O
5.2.4.6	Na	7,42	100	1	100 Na_2O
5.2.4.7	Mg	3,02	500	5	10 MgO
5.2.4.8	Ca	3,57	500	5	10 CaO
5.2.4.9	Al	(unverdünnte Stammlösung = Standardlösung)	—	—	1890 Al_2O_3
5.2.4.10	Sb		—	—	1197 Sb_2O_3

Tabelle 3: Satz von Leerwert- und Bezugslösungen

Nr	Oxid	Oxidbereich %	Standardlösungen je ml	von (Nr)	Zusätze			
					+ HNO_3	+ Cs-Puffer	+ La-Puffer	+ Butanol
					(5.1.8)	(5.2.2.1)	(5.2.2.2)	(5.2.3)
					ml	ml	ml	ml
5.2.5.1	PbO	0.04 bis 0.4	0.00-1.00-2.00-5.00-7.50-10.00	(5.2.4.1)	15	—	—	—
5.2.5.2	K_2O	1.3 bis 13	0.00-1.00-2.00-3.00-4.00-6.00-10.00	(5.2.4.2)	15	5	—	—
5.2.5.3	BaO	0.1 bis 5	0.00-1.00-2.00-5.00-10.00-25.0-50.0	(5.2.4.3)	15	5	—	6
5.2.5.4	ZnO	0.2 bis 4	0.00-0.50-1.00-3.00-5.00-10.00	(5.2.4.4)	15	—	20	—
5.2.5.5	Li_2O	0.1 bis 0.5	0.00-1.00-2.00-3.50-5.00	(5.2.4.5)	15	5	—	—
5.2.5.6	Na_2O	1 bis 5	0.00-1.00-2.00-3.50-5.00	(5.2.4.6)	15	5	—	—
5.2.5.7	MgO	0.2 bis 1	0.00-2.00-4.00-7.00-10.00	(5.2.4.7)	15	—	20	—
5.2.5.8	CaO	0.2 bis 1	0.00-2.00-4.00-7.00-10.00	(5.2.4.8)	15	—	20	—
5.2.5.9	Al_2O_3	0.4 bis 0.7	0.00-1.00-3.00-5.00-7.00	(5.2.4.9)	15	5	20	6
5.2.5.10	Sb_2O_3	0.2 bis 0.5	0.00-0.50-1.00-2.00-3.00-5.00	(5.2.4.10)	15	5	20	6