**Bundesanstalt für Materialforschung**
**und -prüfung (BAM)**

ausverkauft / out of stock

Wasser in Kalk-Natron-Silicatglas
Bestimmung durch Kernreaktionsanalyse und Infrarotspektrometrie

# BAM-S106

U. Reinholz
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Unter den Eichen 87
D-12205 Berlin

H. P. Yozgatli, A. Kohl, W. Bremser
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Richard-Willstätter-Straße 11
D-12489 Berlin

# Zertifizierungsbericht

## Zusammenfassung

In diesem Bericht werden die Arbeiten beschrieben, die zur Herstellung und Zertifizierung des Referenzmaterials BAM-S106 durchgeführt worden sind. Das Referenzmaterial BAM-S106 ist ein Kalk-Natron-Silicatglas mit zertifizierter Stoffmengenkonzentration von Wasser (s. nachstehende Tabelle).

| **Stoffmengenkonzentration von Wasser $c_{H_2O}$ * bestimmt durch Kernreaktionsanalyse in mol·l$^{-1}$** | **Unsicherheit u($c_{H_2O}$)*** in mol·l$^{-1}$** | **Stoffmengenkonzentration von Wasser $c_{H_2O}$ ** bestimmt durch IR-Spektrometrie in mol·l$^{-1}$** | **Unsicherheit u($c_{H_2O}$)*** in mol·l$^{-1}$** |
|---|---|---|---|
| 0,033 | 0,005 | 0,0349 | 0,0021 |

* basierend auf der Messung der Protonenkonzentration unter der Annahme der vollständigen Repräsentation als Wasser

** methodenabhängiger Wert für das Zweibandenverfahren von Scholze [2]

*** kombinierte Unsicherheit des zertifizierten Wertes, erweitert mit dem Faktor k = 2, entsprechend der halben Breite des Vertrauensintervalls auf einem Vertrauensniveau von annähernd 95%.

## Inhaltsverzeichnis


**1 Einleitung..... 4**

1.1 Anwendung..... 4

1.2 Zertifizierungsstrategie..... 4

**2 Beteiligte Laboratorien..... 4**

2.1 Probenvorbereitung..... 4

2.2 Homogenitätstest..... 4

2.3 Zertifizierung..... 4

**3 Verwendete Abkürzungen..... 5**

**4 Herstellung , Homogenität und Stabilität des Materials..... 5**

4.1 Ausgangsmaterial..... 5

4.2 Konfektionierung für die Anwendung..... 5

4.3 Homogenität des Materials..... 5

4.4 Stabilität des Materials..... 6

5.1 Bestimmungsverfahren..... 7

5.2 Rückführung der Messergebnisse..... 8

5.3 Unsicherheit des Wasserstoffanteiles u($X_H$)..... 8

5.4 Wasserstoffanteil..... 9

**6 Bestimmung der Stoffmengenkonzentration von Wasser $c_{H_2O}$ mittels IR-Spektometrie.... 12**

6.1 Einführung..... 12

6.2 Messung..... 12

6.3 Auswertung der Einzelergebnisse..... 12

**7 Vergleich der Stoffmengenkonzentration von Wasser $c_{H_2O}$ mit dem Wasserstoffanteil $X_H$ 13**

**8 Anweisungen zum Gebrauch der Glasprobe..... 16**

8.1 Anwendungsbereich..... 16

8.2 Hinweise zur korrekten Handhabung..... 16

8.3 Hinweise zur korrekten Lagerung..... 16

**9 Literatur…… ..... 17**

**10 Tabellenanhang..... 18**

**Tabelle 1: Einzelergebnisse der Wasserstoffbestimmung mittels NRA**

**Tabelle 2, 3 und 4: Einzelergebnisse der Wasserbestimmung mittels IR**

**Tabelle 5: Ergebnisse der CHN-Bestimmung am Standardmaterial Kapton**

# 1 Einleitung

## *1.1 Anwendung*

Das Referenzmaterial BAM-S106 ist ein Kalk-Natron-Silicatglas mit zertifizierter Stoffmengenkonzentration von Wasser. Es ist vorwiegend für die infrarotspektrometrische Bestimmung der Stoffmengenkonzentration von Wasser in Gläsern vorgesehen. Vom TC 14 der ICG wird ein IR-spektrometrisches Verfahren für die quantitative Bestimmung des Wassergehaltes in Kalk-Natron-Silicatgläsern empfohlen [1], das Zweibandenverfahren nach Scholze [2]. Des Weiteren empfiehlt TC 14 die Kernreaktionsanalyse (NRA) als Referenzverfahren für die Bestimmung der Stoffmengenkonzentration von Wasser über die Messung des Wasserstoffanteils in Kalk-Natron-Silicatgläsern [3] [4] unter der Annahme, dass die gemessenen Protonen vollständig Wasser repräsentieren.

## *1.2 Zertifizierungsstrategie*

Die zertifizierten Werte für die vorliegenden Proben von Kalk-Natron-Silicatglas werden mit zwei unabhängigen Verfahren bestimmt. Zum Einsatz kommen die NRA für den Wasserstoffanteil $X_H$ und die IR-Spektrometrie für die Stoffmengenkonzentration von Wasser $c_{H_2O}$ im Glas. Die Ergebnisse beider Verfahren werden miteinander verglichen.
Die für die Zertifizierung erforderliche Überprüfung von Homogenität und Stabilität wurde mittels IR-Spektrometrie vorgenommen.

# 2 Beteiligte Laboratorien

## *2.1 Probenvorbereitung*

Als Ausgangsmaterial wurde ein Kalk-Natron-Silicatglas verwendet. Die Konfektionierung der gelieferten Glasblöcke und das anschließende Polieren der Glasoberflächen erfolgte in der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Fachgruppe V.4. Die in den Tabellen angegebenen Schichtdicken der Teilproben wurden in der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Fachgruppe I.3 bestimmt.

## *2.2 Homogenitätstest*

Der Homogenitätstest wurde in der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Fachgruppe I.3, mittels IR-Spektrometrie durchgeführt.

## *2.3 Zertifizierung*

Die zertifizierten Werte wurden in der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Fachgruppe I.4, mittels Kernreaktionsanalyse (NRA), sowie der Fachgruppe I.3 mittels IR-Spektrometrie bestimmt.

## 3 Verwendete Abkürzungen

| | |
|---|---|
| ANOVA | Analysis of Variance (Varianzanalyse) |
| BCR | Bureau Communitaire de Référence |
| FT | Fourier-Transformation |
| ICG | International Commission on Glass |
| IR | Infrarot |
| NRA | Nuclear Reaction Analysis (Kernreaktionsanalyse) |
| NPL | National Physical Laboratory |
| TC 14 | Technical Committee 14 („Gases in Glass") |
| ZRM | Zertifiziertes Referenzmaterial |

## 4 Herstellung , Homogenität und Stabilität des Materials

### *4.1 Ausgangsmaterial*

Als Ausgangsmaterial wurden drei Glasblöcke (Kantenlängen: 80 mm x 50 mm x 10 mm) des Kalk-Natron-Silicatglases mit folgenden Hauptkomponenten eingesetzt:

| Hauptkomponente | $SiO_2$ | $Na_2O$ | CaO | MgO |
|---|---|---|---|---|
| Massenanteil $w_i$ in % | 70 | 15 | 7 | 4 |

Die Dichte des Kalk-Natron-Silicatglases wurde in der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Fachgruppe V.4, mit der Auftriebsmethode zu $\rho = 2{,}487 \pm 0{,}001$ g/cm$^3$ bestimmt.

### *4.2 Konfektionierung für die Anwendung*

Die Glasblöcke wurden in Plättchen mit den Kantenlängen 15 mm x 15 mm x 1 mm geschnitten. Die Plättchen wurden mit Ceroxid und Wasser beidseitig poliert.

### *4.3 Homogenität des Materials*

Für die Prüfung auf Homogenität wurde von einer repräsentativen Auswahl (31 von 60) Teilproben die Stoffmengenkonzentration von Wasser mittels IR-Spektrometrie entsprechend dem vom TC 14 der ICG empfohlenen Verfahren [1] bestimmt. Dieses Verfahren zeichnet sich durch die für Homogenitätsuntersuchungen entsprechend ISO Guide 35 [10] geforderte hohe Präzision aus.

Die mittels IR-Spektrometrie ermittelten Stoffmengenkonzentrationen von Wasser sind in den Tabellen 2 bis 4 des Tabellenanhanges zusammengefasst. Der angegebene Wert für jede Probe ist der Mittelwert aus 7 Wiederholbestimmungen. Der gesamte Datensatz umfasst 31 Proben (mit 7 Wiederholbestimmungen) aus drei Glasblöcken ({31x7}-Matrix), jedoch sind die Stichprobenumfänge aus diesen Glasblöcken unterschiedlich groß. Für eine erste Bewertung mittels einer zweifaktoriellen Varianzanalyse (2-Wege-ANOVA) wurden die Daten auf

eine {27x7}-Matrix zensiert und auf den Einfluss der Faktoren „Glasblock“ und „Lage (auf dem Glasblock)“ mit folgendem Ergebnis untersucht:

| Analysis of Variance | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Source | Sum-of-Squares | df | Mean-Square | F-ratio | P |
| BLOCK | 0,000100 | 2 | 0,000050 | 1,26337E+04 | 0,000000 |
| LAGE | 0,000002 | 8 | 0,000000 | 66,347467 | 0,000000 |
| BLOCK*LAGE | 0,000004 | 16 | 0,000000 | 65,119149 | 0,000000 |
| Error | 0,000001 | 162 | 0,000000 | | |

Beide Faktoren sowie deren Wechselwirkung sind signifikant, wobei der Faktor „Glasblock“ die höchste Signifikanz besitzt. Der erhebliche Unterschied (Faktor 190) zwischen der Prüfgröße für den Faktor „Glasblock“ und „Lage“ erklärt, warum auch für die (an sich vernachlässigbare) Wechselwirkung beider noch Signifikanz festgestellt wird.

Die festgestellte Heterogenität sowohl innerhalb als auch zwischen den Glasblöcken ist in der Unsicherheit des zertifizierten Wertes zu berücksichtigen. Nach [10] wurden die Inhomogenitätsbeiträge für alle drei Glasblöcke einzeln (jeweils gleiche Stichprobenumfänge) und zwischen den Glasblöcken (Mittelwerte der Einzelproben, ungleiche Stichprobenumfänge) ermittelt (einfaktorielle Varianzanalyse). Das Vorliegen eines ungleichen Stichprobenumfangs für den Test zwischen den Glasblöcken wurde durch Anpassung des Nenners $n_0$ an die Zahl der effektiven Freiheitsgrade des Tests berücksichtigt:

| Glasblock | F-ratio | P | Beitrag zu $u_c$ [mol·l$^{-1}$] | $n_0$ |
|---|---|---|---|---|
| 305/96 | 129 | 0,0000 | 0,0002373 | 7 |
| 274/00 | 87,3 | 0,0000 | 0,000146301 | 7 |
| 215/03 | 16,8 | 0,0000 | 0,00011771 | 7 |
| Zwischen-den-Glasblöcken | 228,3 | 0,0000 | 0,000858028 | 10,3 |

Aus der Varianzanalyse wurde außerdem die mittlere Verfahrenspräzision zu 0,000061 mol·l$^{-1}$ ermittelt.

### *4.4 Stabilität des Materials*

Für das zu zertifizierende Material ist eine Langzeitstabilität von mindestens 5 Jahren anzunehmen. Dieser Wert wurde anhand von jeweils 2 Messungen an 7 Proben im zeitlichen Abstand von 5 Jahren mittels IR-Spektrometrie verifiziert. Abbildung 1 zeigt die gemessenen Werte zusammen mit der linearen Regressionsfunktion über diese Werte. Achsenabschnitt und Steigung der Gerade sind angegeben, ebenso das Bestimmtheitsmaß der Regression. Die Regression ist nicht signifikant (P-Wert 0,553), und der beobachtete Anstieg ist sogar gegen alle Erwartung leicht positiv.

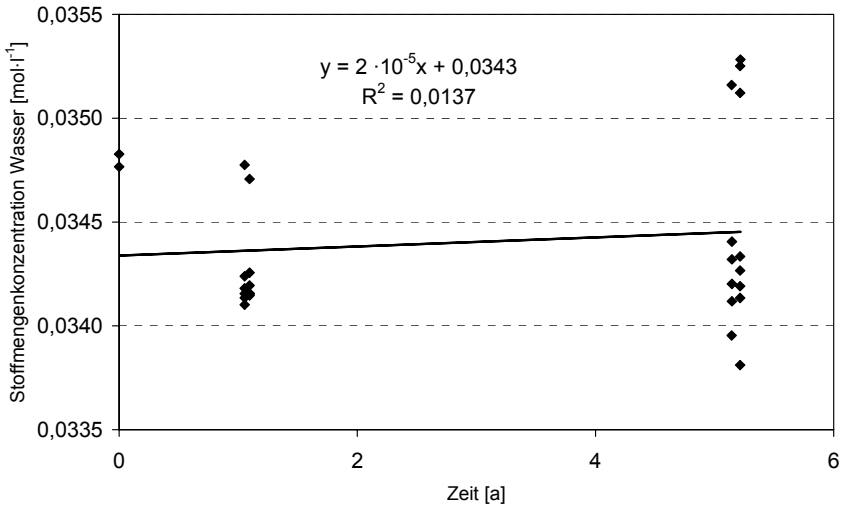


*Abb. 1:*
*Messdaten und Regressionsgerade zur Untersuchung der Stabiltät des Materials*

Es ist folglich im Zeitraum von weiteren 5 Jahren (entspricht der Spannweite der bisherigen Studie) von innerhalb der Methodenstreuung stabilen Materialeigenschaften auszugehen. Der aus der Unsicherheit der Steigung auf eine Gesamthaltbarkeit von 10 Jahren entsprechend [10] hochgerechnete Beitrag der Stabilitätsprüfung des Materials zur Gesamtunsicherheit beträgt 0,000364 mol·l$^{-1}$ und ist mit exakt 33% Anteil an der (nicht erweiterten) kombinierten Unsicherheit des zertifizierten Wertes vernachlässigbar. Als Haltbarkeitsdauer werden 5 Jahre angegeben, als Lagerdauer beim Endnutzer sollten 2 Jahre angegeben werden.

# 5 Bestimmung des Wasserstoffanteiles $X_H$ mittels NRA

## *5.1 Bestimmungsverfahren*

Die $^{15}$N-Methode ist ein Kernreaktionsanalyseverfahren im Bereich der Ionenstrahlanalyse zur Bestimmung von Wasserstoff in oberflächennahen Bereichen von Festkörpern [6] [7].
Genutzt wird die Reaktion $^{1}$H($^{15}$N, $\alpha\gamma$)$^{12}$C, deren Wirkungsquerschnitt bei 6,4 MeV eine Resonanz besitzt. Die in das Probematerial eindringenden $^{15}$N-Ionen reagieren mit Wasserstoffkernen (Protonen) zu $^{16}$O. Der angeregte Sauerstoffkern emittiert ein Alphateilchen. Der resultierende $^{12}$C-Kern regt sich unter Emission von durchdringender 4,4 MeV – Gammastrahlung ab. Die Gammastrahlung wird mit einem geeigneten Spektrometer gemessen. Die Zahl der nachgewiesenen Gammaquanten pro einfallender $^{15}$N-Ionen ist ein Maß für den Wasserstoffanteil.
Bei bekanntem Bremsvermögen von Standard, $S_{Standard}$, und Probe, $S_{Probe}$, sowie bekanntem Wasserstoffanteil $X_{H,\,Standard}$ des Standards wird der Wasserstoffanteil in der Probe $X_{H,\,Probe}$ nach folgender Formel berechnet:

$$X_{H,\,Probe} = \frac{S_{Probe}}{S_{Standard}} \cdot \frac{Y_{Probe}}{Y_{Standard}} \cdot X_{H,\,Standard} \qquad (1)$$

wobei Y die auf die Ionenzahl normierte und bezüglich Untergrund und Off-Resonanz-Beitrag korrigierte $\gamma$-Pulszahl angibt.
Vor der Messung werden die Proben zur Entfernung wasserstoffhaltiger Kontaminationen zehn Minuten in 10-%iger Flusssäure geätzt. Die gemessenen Wasserstofftiefenprofile zei-

gen einen Oberflächenpeak, der der Belegung der Proben mit einer Monolage wasserstoffhaltigem Materials zuzuordnen ist. Das anschließend gemessene Plateau gibt den Wasserstoffanteil in der oberflächennahen Schicht des Kalk-Natron-Silicatglases an. Von diesen beidseitig in den Proben ermittelten Werten ist auf den Wasserstoffanteil in der Tiefe der Proben zu schließen.

### *5.2 Rückführung der Messergebnisse*

Die in Gleichung (2) enthaltenen Kerndaten für das Bremsvermögen wurden mit dem Programm SRIM-2003 [8] gewonnen. Die Software liefert für jedes Element, basierend auf mathematisch aufgearbeiteten experimentellen Ergebnissen, unabhängige Werte für das Bremsvermögen, die nach der Braggschen Regel verknüpft werden. Die angegebene Unsicherheit beträgt 5 %.

Die Wasserstoffkonzentration des Transferstandardmaterials Polyimide (Kapton ®, DuPont ) wurde auf den Urtiter (3-Phenylalanin) mittels der CHN-Analyse (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Fachgruppe I.2), zurückgeführt. Die Messwerte sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

### *5.3 Unsicherheit des Wasserstoffanteiles u($X_H$)*

Nach [9] ergibt sich die Standardabweichung der Ergebnisse der Strahlungsmessungen für Kalk-Natron-Silicatglas zu 1,9 % und der für den Transferstandard zu 0,7 %.

Entsprechend Gl. (1) speist sich die Unsicherheit einer Einzelbestimmung des Wasserstoffanteiles $X_H$ aus drei wesentlichen Quellen: (i) der Unsicherheit des Quotienten des Bremsvermögens von Probe und Standard, (ii) der Unsicherheit des Quotienten der gemessenen $\gamma$-Zählraten, und (iii) der Unsicherheit der Anteilsbestimmung im Standard.

Das Modell ist:

$$X_{NRA} = Q_{brems} \cdot Q_{Signal} \cdot X_{Standard} \qquad (2)$$

Die Beiträge der drei Quellen werden auf unterschiedliche Weise ermittelt (A- bzw. B-Typ-Schätzung) und in unterschiedlicher Weise auf konsolidierte Daten (i.w. Mittelwerte aus mehreren Einzelmessungen) übertragen. Dies ist in nachfolgender Tabelle zusammengestellt:

| **$Q_{brems}$** | Art | Systematisch |
|---|---|---|
| | Ermittlung | B-Typ, kalkulatorisch auf Grundlage von [8] |
| | Fortpflanzung | Keine Reduktion um den Faktor $\sqrt{n}$ , da volle Korrelation für alle zusammengefassten Einzelwerte besteht. |
| | Schätzer | Ermittelt als relative Standardunsicherheit für das Bremsvermögen von Probe und Standard. Das Rechenprogramm erzeugt eine Korrelation zwischen der berechneten Unsicherheit für die Probe und der für den Standard. Für den Quotienten aus beiden ergibt sich (bei konstanter relativer Unsicherheit) $u_{rel}^2(Q_{brems}) = u_{rel}^2 + u_{rel}^2 - 2 \cdot r \cdot u_{rel}^2$. Aufgrund der kalkulatorischen Ermittlung des Bremsvermögens ist |

| | | |
|---|---|---|
| | | von einer nicht vernachlässigbaren positiven Korrelation (einem r > 0) auszugehen. Dann wird $u_{rel}^2(Q_{brems}) < 2 \cdot u_{rel}^2$. Eine genaue Ermittlung von r ist jedoch schwierig, weshalb im Sinne einer worst-case-Abschätzung von $u_{rel}^2(Q_{brems}) = 2 \cdot u_{rel}^2$ ausgegangen wird. Für $u_{rel}$ wurde ein Wert von 0,048 ermittelt. |
| | $u_{rel}(Q_{brems})$ | 0,0678 |
| | | |
| **$Q_{Signal}$** | Art | Zufällig |
| | Ermittlung | A-Typ, aus den gemessenen $\gamma$-Zählraten |
| | Fortpflanzung | Reduktion um den Faktor $\sqrt{n}$, da die zusammengefassten Einzelwerte hinsichtlich dieser Quelle als unabhängig betrachtet werden können |
| | Schätzer | Ermittelt als relative Standardunsicherheit aus den Schätzern für die Unsicherheit des Signals von Probe und Standard (0,019 und 0,007, resp.). |
| | $u_{rel}(Q_{Signal})$ | 0,021 |
| | | |
| **$X_{H,\ Standard}$** | Art | Systematisch bezüglich der Bestimmung des Wasserstoffanteiles |
| | Ermittlung | A-Typ, aus den Ergebnissen der CHN-Analyse |
| | Fortpflanzung | Keine Reduktion um den Faktor $\sqrt{n}$, da volle Korrelation für alle zusammengefassten Einzelwerte besteht. |
| | Schätzer | Ermittelt aus der Zusammenfassung des Mittelwertes von 3 Bestimmungen des Wasserstoffanteiles mittels CHN-Analysator mit dem theoretischen Wert und Unsicherheitsfortpflanzung der Beiträge beider auf den so ermittelten Wert. Die Unsicherheit des theoretischen Wertes wird als vernachlässigbar angesehen. Da o.g. Werte innerhalb ihrer Unsicherheit kompatibel sind ($E_n$ = 0,705 für $\alpha$ = 0,05), wird auf eine Berücksichtigung des Bias zwischen beiden ebenfalls verzichtet. Ausgedrückt als relative Standardunsicherheit. |
| | $u_{rel}(x_{Standard})$ | 0,023 |

Für die Unsicherheit eines aus *k* Einzelmessungen konsolidierten Mittelwertes ergibt sich damit eine relative Standardunsicherheit gemäß

$$u_{rel}^2(Q) = 0,00511 + \frac{0,00041}{\sqrt{k}} \qquad (3)$$

und für eine Einzelmessung eine charakteristische relative Standardunsicherheit von 0,074.

### *5.4 Wasserstoffanteil*

Die für Messungen an mehreren Einzelproben der drei Glasblöcke ermittelten Wasserstoffanteile und die Ergebnisunsicherheiten sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Der Datensatz besteht aus 21 Einzelmessungen an Proben aus den drei Glasblöcken, wobei die Stichprobenumfänge pro Glasblock unterschiedlich sind. Die Zuordnung zu Vorder- und Rückseite ist rein formal, da sie sich nicht auf die ursprüngliche Lage der Probe in dem Glasblock zurückführen lässt. Zur Kontrolle wurde der Glasblock mit dem größten Stichprobenumfang (305/96) auf den Faktor „Seite“ getestet:

| Analysis of Variance | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Source | Sum-of-Squares | df | Mean-Square | F-ratio | P |
| SEITE | 158,6722 | 1 | 158,6722 | 0,888884 | 0,377172 |
| Error | 1249,55 | 8 | 178,5071 | | |

Erwartungsgemäß wurde keine Signifikanz festgestellt. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Homogenitätsuntersuchung (vgl. Abschnitt 4.3) ist der Einfluss des Faktors „Glasblock“ jedoch signifikant, wie das Ergebnis der einfachen ANOVA (3 Glasblöcke zu 9, 4 bzw. 8 Einzelwerten) zeigt:

| Analysis of Variance | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Source | Sum-of-Squares | df | Mean-Square | F-ratio | P |
| BLOCK | 2944,766 | 2 | 1472,383 | 7,0515 | 0,00548 |
| Error | 3758,472 | 20 | 208,804 | | |

Somit ist in der Unsicherheit des zertifizierten Wertes ein Unsicherheitsbeitrag aus der Inhomogenität zu berücksichtigen. Aus der Varianzanalyse erhält man nach [10] einen mittleren Inhomogenitätsbeitrag von $0{,}1380 \cdot 10^{-2}$ % ($n_0$ = 6,67; vgl. Abschnitt 4.3) und eine mittlere Verfahrenspräzision von $0{,}1445 \cdot 10^{-2}$ %.

Ein Vergleich der aus den Messergebnissen der NRA und der IR-Spektrometrie mittels ANOVA für das zu zertifizierende Material ermittelten Unsicherheitsbeiträge der Inhomogenität zeigt eine sehr gute Übereinstimmung beider Schätzer (relativer Unsicherheitsbeitrag):

| | NRA | IR-Spektrometrie |
|---|---|---|
| Inhomogenitätsbeitrag (relativ) | 2,55 % | 2,46 % |

Die weitere Auswertung des Datensatzes erfolgte auf der Basis der BAM-Guidelines für die Herstellung und Zertifizierung von Referenzmaterialien. Die Datenverarbeitung und statistischen Tests erfolgten mit dem vom BCR herausgegebenen Computer-Programm SoftCRM V. 1.2.0 (mit der korrekt implementierten Grubbs-Ausreisserindikation).

Auf Grundlage der Ergebnisse des Homogenitätstests war nicht anzunehmen, dass die gemessenen Einzelwerte aller Scheiben einer gemeinsamen Grundgesamtheit entstammen. Der Test auf signifikante Unterschiede zwischen den Glasblöcken (Snedecor-F-Test) bestätigte diese Annahme. Die Auswertung der Daten zur Ermittlung des zertifizierten Wertes erfolgte deshalb auf der Basis der Glasblockmittelwerte.

Ausgeführt wurden die folgenden statistischen Tests:

- Grubbs-Test zur Ermittlung von Ausreißern bezüglich des Glasblockmittelwertes (sowie Nalimov-Test zur Absicherung eventueller Ausreißerindikationen)
- Kolmogorov-Smirnov-Test (Lilliefors-Version) zum Test der Daten auf Normalverteilung

mit den folgenden Ergebnissen:

- Scheffé- und Snedecor-F-Test: Die Datensätze sind statistisch signifikant verschieden.
- Bartlett-Test: Die Varianzen sind homogen.
- Grubbs- (sowie Nalimov-) Test: Die Glasblockmittelwerte enthalten keine Ausreißer.
- Kolmogorov-Smirnov-Test: Die Daten sind normalverteilt.

Für den zertifizierten Wert als Mittelwert der Glasblockmittelwerte erhält man (in $10^{-2}$ %):

| | |
|---|---|
| Wert $X_H$: | 5,4019 |
| Standardabweichung der Population s: | 1,3593 |
| Standardabweichung des Mittelwertes $s_m$: | 0,0785 |
| Halbe Breite des Konfidenzintervalls des Mittelwertes: | 0,3377 |
| Halbe Breite des Toleranzintervalls: | 1,3479 |

Zur Ermittlung der Unsicherheit des zertifizierten Wertes ist die aus der statistischen Auswertung gewonnene Standardabweichung des Mittelwertes nunmehr nach [10] um den Unsicherheitsbeitrag aus der Inhomogenität zu erweitern. Außerdem wird der aus der Varianzanalyse gewonnene Schätzer für die mittlere Verfahrenspräzision nach

$$u^2(X_H) = s_m^2 + u_{inhom}^2 + u_{method}^2 = \frac{s^2}{n} + u_{inhom}^2 + u_{method}^2 \qquad (4)$$

in die Gesamtunsicherheit integriert. Dabei ist berücksichtigt, dass der Schätzer für die Verfahrenspräzision jedem Einzelwert in gleicher Weise zuzuordnen und deshalb dieser Beitrag für alle Einzelwerte hochkorreliert ist.

Dies ergibt ein $u(X_H) = 0{,}2145 \cdot 10^{-2}$ %. Auf der Basis des in Abschnitt 5.3 ermittelten Budgets ergäbe sich für die Unsicherheit eines Mittels aus drei Einzelwerten ein Wert von $u(X_H) = 0{,}3910 \cdot 10^{-2}$ %, was zu der aus einer vorrangig statistischen Überlegung ermittelten $u(X_H)$ nicht im Widerspruch steht. Als Unsicherheitsangabe wird der größere Wert verwendet.

Somit ergibt sich nach entsprechender Rundung ein Wasserstoffanteil $X_H = (5{,}40 \pm 0{,}40) \cdot 10^{-2}$ %. Unter Maßgabe der Voraussetzungen des Kapitels 7 lässt sich dies als Stoffmengenanteil von Wasser ausdrücken. Man erhält einen Wert von $c_{H_2O} = (0{,}0326 \pm 0{,}0024) \cdot \text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (Angabe der kombinierten Standardunsicherheit), sowie nach entsprechender Rundung einen Wert von $c_{H_2O} = 0{,}033 \cdot \text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ mit einer erweiterten (k = 2) Unsicherheit von $u(c_{H_2O}) = 0{,}005 \cdot \text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

# 6 Bestimmung der Stoffmengenkonzentration von Wasser $c_{H_2O}$ mittels IR-Spektometrie

## *6.1 Einführung*

Die IR-Spektrometrie ist eine leistungsfähige und schnelle Methode zur Strukturaufklärung mit weitem Einsatzbereich in der Materialforschung. Dazu werden die Wellenzahlen der Absorptionsbanden im Spektrum einzelnen Strukturmerkmalen zugeordnet. Für die quantitative Auswertung der Signalintensitäten ist eine Kalibrierung mittels authentischer Gemische oder der Bezug zu einem unabhängigen Referenzverfahren notwendig. Für die Analyse der Konzentration von Wasser in Glas hat sich der Bezug zur Kernreaktionsanalyse bewährt, die den Anteil von Wasserstoff im Glas liefert.

## *6.2 Messung*

Aus den IR-Spektren der Kalk-Natron-Silicatgläser werden die Absorptionskoeffizienten $\alpha_{4000}$, $\alpha_{3550}$ und $\alpha_{2800}$ gemäß $\alpha = \frac{E}{d}$ (E Extinktion, d Schichtdicke) bestimmt und aus diesen die Stoffmengenkonzentrationen von Wasser $c_{H_2O}$ entsprechend dem in [1] empfohlenen Zweibandenverfahren nach folgender Gleichung berechnet:

$$c_{H_2O} = \frac{\alpha_{3550} - \alpha_{4000}}{\varepsilon_{3550}} + \frac{4}{3} \cdot \frac{\alpha_{2800} - \alpha_{4000}}{\varepsilon_{2800}} \qquad (5)$$

Für die Extinktionskoeffizienten wurden Werte von $\varepsilon_{3550} = 70\,\mathrm{l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}}$ und $\varepsilon_{2880} = 150\,\mathrm{l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}}$ eingesetzt [1] [2].

Alle IR-spektrometrischen Messungen wurden an einem Vakuum-FT-IR-Spektrometer IFS 66v der Fa. Bruker Optik GmbH (Ettlingen) mit einem Globar als Strahlungsquelle, einem DTGS-Detektor und einem KBr-Strahlteiler durchgeführt. Die nominale Auflösung betrug bei allen Messungen 4 $cm^{-1}$.
Vor und nach jeder Messserie an einem Tag wurde die Ordinatenrichtigkeit der IR-spektrometrischen Messungen mit Hilfe eines Transmissionsstandards des NPL [5] überprüft.

## *6.3 Auswertung der Einzelergebnisse*

In der Glasindustrie wird die Stoffmengenkonzentration von Wasser in Kalk-Natron-Silicatgläsern mit dem Zweibandenverfahren nach Scholze bestimmt. Die Stoffmengenkonzentration von Wasser der Glasproben werden mit Bezug auf die Extinktionskoeffizienten nach Scholze in den Tabellen 2 - 4 bereitgestellt.

Aufgrund der Ergebnisse der varianzanalytischen Untersuchung (vgl. Abschnitt 4.3) lassen sich die ermittelten Einzelergebnisse nicht zu einem Mittelwert aller Einzelwerte zusammenfassen. Zunächst ist aus den Wiederholmessungen ein Mittelwert für die einzelne Probe zu

bilden, aus diesen dann ein Mittelwert für jeden Glasblock, und diese sind zu einem Mittelwert der Glasblockmittelwerte zusammenzufassen. Für die Unsicherheiten der jeweiligen Mittelwerte gilt Gl. (4) analog, ebenso die Darlegungen aus Abschnitt 5.3 zur Reduktion der Beiträge bei Mittelwertsbildungen. Für die Unsicherheit des Gesamtmittelwertes ergibt sich dann

$$u^2(X_H) = \frac{s^2}{n} + u^2_{\text{inhom disk-to-disk}} + u^2_{\text{inhom on-disk}} + u^2_{\text{method}} \qquad (6)$$

wobei der zusätzliche Term die festgestellte Inhomogenität $u^2_{\text{inhom on-disk}}$ auf jeden einzelnen Glasblock berücksichtigt (Unsicherheitspropagation der Unsicherheit des einzelnen Glasblockes auf den Gesamtmittelwert).

| Glasblock | Stoffmengenkonzentration von Wasser $c_{H_2O}$ in mol·l$^{-1}$ | Unsicherheit der Stoffmengenkonzentration von Wasser u($c_{H_2O}$) in mol·l$^{-1}$ |
|---|---|---|
| 305/96 | 0,03446 | 0,00025 |
| 274/00 | 0,03597 | 0,00017 |
| 215/03 | 0,03440 | 0,00014 |
| | | |
| Gesamt | 0,03494 | 0,00102 |

## 7 Vergleich der Stoffmengenkonzentration von Wasser $c_{H_2O}$ mit dem Wasserstoffanteil $X_H$

Eine Umrechnung von Wasserstoffanteil (in $10^{-2}$ %) in Stoffmengenkonzentration von Wasser (in mol·l$^{-1}$) kann formal erfolgen unter der Annahme, dass der Wasserstoff nur als $H_2O$ gebunden vorliegt :

$$c_{H_2O} = f \cdot X_H \qquad (7)$$

mit $f = (6{,}042 \pm 0{,}0025) \cdot 10^{-3}$. Unter den Voraussetzungen dieses einfachen Modells lässt sich die Stoffmengenkonzentration von Wasser $c_{H_2O}$ aus dem mittels NRA bestimmten Wasserstoffanteil $X_H$ durch Umrechnung gemäß Gl. (7) ermitteln. Die Ergebnisse dieser Umrechnung sind für die einzelnen Glasblöcke sowie den zertifizierten Wasserstoffanteil in nachfolgender Tabelle aufgelistet und in Abbildung 2 grafisch dargestellt.

| Glasblock | $H_2O$ aus H in $mol \cdot l^{-1}$ | $H_2O$ aus IR-Messungen in $mol \cdot l^{-1}$ | $E_n$ |
|---|---|---|---|
| 305/96 | 0,03169 ± 0,00091 | 0,03446 ± 0,00025 | 2,92 |
| 274/00 | 0,03304 ± 0,00089 | 0,03597 ± 0,00017 | 3,27 |
| 215/03 | 0,03319 ± 0,00095 | 0,03440 ± 0,00014 | 1,26 |
| | | | |
| **Gesamt** | **0,03263 ± 0,00130** | **0,03494 ± 0,00102** | 1,40 |

Die Kompatibilität der Werte im Rahmen ihrer Unsicherheiten wird nach dem $E_n$-Kriterium (letzte Spalte in vorstehender Tabelle) bewertet. Obwohl der $E_n$-Wert nicht für alle Wertepaare den kritischen Wert von 2 übersteigt, ist eine verbleibende Inkompatibilität sowohl anhand der $E_n$-Werte als auch an der Unterschiedlichkeit der Muster (über die drei Glasblöcke) für die Wasserbestimmung aus dem H-Gehalt und aus den IR-Messungen erkennbar. Der in Spalte 3 angegebene ist der für das Verfahren nach Scholze zertifizierte, methodenabhängige Wert, nach entsprechender Rundung $c_{H_2O}$ = 0,0349 · $mol \cdot l^{-1}$ mit einer erweiterten Unsicherheit von u($c_{H_2O}$) = 0,0021 · $mol \cdot l^{-1}$.

Es ist von einem verbleibenden Modellfehler auszugehen, was ein erweitertes Modell verdeutlichen soll. Der verbleibende Modellfehler speist sich im wesentlichen aus zwei Quellen, und zwar i) einer verbleibenden Unsicherheit des Modells nach [2], mit dem aus den gemessenen IR-Spektren Wassergehalte errechnet werden, vor allem der Unsicherheit der verwendeten Extinktionskoeffizienten sowie der Wichtung der Banden in Gl. (5), sowie ii) einer ggf. vorhandenen Nichtäquivalenz der Messgrößen beider Verfahren, d.h. dem Vorliegen von Wasserstoff in anderen Bindungszuständen als OH. Dies wirkt sich wie folgt aus:

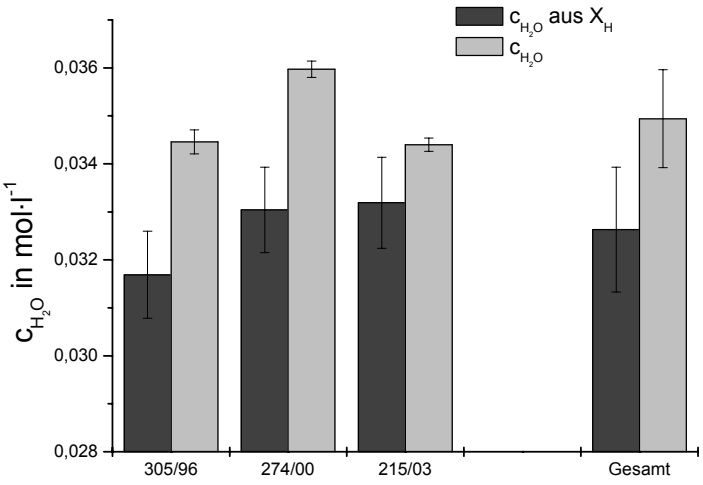


*Abb. 2:*
*Stoffmengenkonzentration von Wasser der Glasblöcke und Gesamtkonzentrationen, ermittelt jeweils aus den Wasserstoffanteilen (dunkelgrau) sowie nach dem IR-Verfahren (hellgrau).*

i) Fehler des Modells nach Gl. (5)

Dieser kann in Form eines multiplikativen Terms nach

$$c_{H_2O} = (f + \delta) \cdot X_H \tag{8}$$

berücksichtigt werden.

ii) Nichtäquivalenz der Messgrößen

Der Wasserstoffanteil, wie er mit der NRA bestimmt wird, setzt sich zusammen aus dem Anteil des tatsächlich als OH-Bindung vorliegenden sowie dem Anteil des in anderen (XH-) Bindungen vorhandenen Wasserstoffs, jeweils multipliziert mit dem Responsefaktor für den entsprechenden Bindungszustand.

$$X_H = r_{OH}^{NRA} \cdot X_{OH} + r_{XH}^{NRA} \cdot X_{XH} \tag{9}$$

Da es sich um eine Nuklearreaktion handelt, ist davon auszugehen, dass die Responsefaktoren nicht vom Bindungszustand des Wasserstoffs abhängen, folglich gleich sind und unter der Annahme einer vollständigen Erfassung den Wert 1 annehmen sollten. Ähnlich lässt sich für die Stoffmengenkonzentration von Wasser, wie sie mit der IR-Spektrometrie bestimmt wird, schreiben:

$$c_{H_2O} = r_{OH}^{IR} \cdot c_{OH} + r_{XH}^{IR} \cdot c_{XH} \tag{10}$$

Der zweite Term erfasst nur solche Bindungszustände, die in den betrachteten Wellenzahlbereichen zur Extinktion beitragen. Ganz offensichtlich kann hier nicht mehr von der Gleichheit der Responsefaktoren ausgegangen werden. Gl. 9 und 10 lassen sich wie folgt zusammenfassen:

$$c_{H_2O} = f \cdot X_H + \delta \cdot c_{XH} \tag{11}$$

wobei f den Umrechnungsfaktor nach Gl. 7 darstellt. Der zweite, additive Term bildet den Modellfehler.

Es ist nunmehr zu entscheiden, ob die Korrektur multiplikativ oder additiv durchgeführt werden soll. Da sich die betrachteten Werte nicht um Größenordnungen unterscheiden, wird der additiven, symmetrisch auf beide Werte wirkenden Korrektur der Vorrang gegeben. Der Korrekturterm wird mit dem Wert 0 und einer von Null verschiedenen Unsicherheit belegt. Diese Unsicherheit wird symmetrisch auf die Unsicherheiten beider Werte ($H_2O$ direkt aus IR sowie $H_2O$ umgerechnet aus dem H-Anteil) umgelegt und so abgeschätzt, dass das $E_n$-Kriterium den Wert 1 annimmt. Mit $u_{model}$ = 0,00114 mol·l$^{-1}$ ist diese Bedingung erfüllt. Für die Unsicherheiten der beiden Stoffmengenkonzentration von Wasser ergibt sich:

| | $H_2O$ aus H in $mol \cdot l^{-1}$ | $H_2O$ aus IR-Messungen in $mol \cdot l^{-1}$ | $E_n$ |
|---|---|---|---|
| Gesamt | 0,03263 ± 0,00173 | 0,03494 ± 0,00153 | 1,00 |

Beide Werte sind nunmehr im Rahmen ihrer Unsicherheiten kompatibel und können zu einem gewichteten Mittelwert zusammengefasst werden [11]. Dieser ist damit auch rückgeführt. Als bester Schätzer für die Stoffmengenkonzentration von Wasser des Kalk-Natron-Silicatglases ergibt sich nach Rundung $c_{H_2O} = 0,0339 \pm 0,0012\,mol \cdot l^{-1}$ .

# 8 Anweisungen zum Gebrauch der Glasprobe

## *8.1 Anwendungsbereich*

Kontrolle der Vergleichbarkeit bei der IR-spektrometrischen Bestimmung der Stoffmengenkonzentration von Wasser in Kalk-Natron-Silicatgläsern gemäß dem vom TC 14 der ICG empfohlenen Verfahren [1].

## *8.2 Hinweise zur korrekten Handhabung*

Um Fingerabdrücke und Kratzer auf den Glasoberflächen zu vermeiden, darf die Glasscheibe nur an den Rändern angefasst werden. Staub kann durch behutsames Anblasen mit sauberer, trockener Luft entfernt werden.

## *8.3 Hinweise zur korrekten Lagerung*

Die Lagerung sollte in staubfreier und trockener Umgebung erfolgen.

## 9 Literatur


[1] F. Geotti-Bianchini, H. Geißler, F. Krämer, I. H. Smith: Recommended procedure for the IR spectroscopic determination of water in soda-lime-silica glass - Report of the International Commission on Glass (ICG) Technical Committee 14 „Gases in Glass"; Glastech. Ber. Glass Sci. Technol. 72 (1999) 103-111

[2] H. Scholze: Der Einbau des Wassers in Gläsern. I. Der Einfluss des im Glas gelösten Wassers auf das Ultrarot-Spektrum und die quantitative ultrarotspektrometrische Bestimmung des Wassers in Gläsern; Glastech. Ber. 32 (1959) 81-88

[3] U. Harder, H. Geißler, M. Gaber, M. Hähnert, O. Dersch, F. Rauch: Determination of the water content of alkali lime silica glasses by IR spectroscopy using nuclear reaction analysis for calibration; Glastech. Ber. Glass Sci. Technol. 71 (1998) 12-18

[4] U. Harder, H. Geißler: IR spectroscopic investigations on the determination of the water content in glasses; Fresenius J. Anal. Chem. 361 (1998) 585-586

[5] F. J. J. Clarke: The absolute calibration of mid-infrared standards, Anal. Chim. Acta, 380 (1999) 127-141

[6] K. H. Ecker, U. Reinholz, M. Volbracht, H.-P. Weise: Analysis of Hydrogen in Technical Layers, NIM B 136-138 (1998) 1277-1280

[7] U. Reinholz, H.-P. Weise, J. Fessel, R. Britzke: Kernreaktionsanalyse - eine Methode zur Wasserstoffbestimmung in Metallen, Nichtmetalle in Metallen, Clausthal-Zellerfeld 2000, 175-183

[8] J.F. Ziegler: SRIM-2003, NIM B (2004) in press

[9] DIN Taschenbuch 159, DIN 25482, Teil 6, Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen, Beuth Verlag, Berlin-Wien-Zürich, 1996

[10] ISO Guide 35: Certification of reference materials — General and statistical principles [Revision of the second edition (1989)]

[11] W. Hässelbarth, W. Bremser, R. Pradel: Uncertainty-based evaluation of certification study data. Fresenius J. Anal. Chem. (1998) 360:317-321

## 10 Tabellenanhang

Tab. 1: Einzelergebnisse der Wasserstoffbestimmung mittels NRA

| | | Wasserstoffanteil $X_H$ in $10^{-2}$ % | | |
|---|---|---|---|---|
| **Probe** | | **Glasblock 305/96** | **Glasblock 274/00** | **Glasblock 315/03** |
| 305/96-1 | V | 5,27 | | |
| | R | 5,29 | | |
| 305/96-3 | V | 5,24 | | |
| | R | 5,18 | | |
| 305/96-4 | V | 5,21 | | |
| | R | 5,51 | | |
| 305/96-2.1 | V | 5,01 | | |
| | R | 5,19 | | |
| 305/96-4.1 | V | 5,31 | | |
| | | | | |
| 274/00-4 | V | | 5,48 | |
| 274/00-10 | V | | 5,52 | |
| 274/00-1 | V | | 5,38 | |
| | R | | 5,49 | |
| | | | | |
| 215/03-1 | V | | | 5,36 |
| | R | | | 5,73 |
| 215/03-4 | V | | | 5,40 |
| 215/03-6 | V | | | 5,42 |
| | R | | | 5,71 |
| 215/03-8 | V | | | 5,46 |
| 215/03-10 | V | | | 5,23 |
| | R | | | 5,63 |
| Mittelwert | | 5,24 | 5,46 | 5,49 |

Tab. 2: Einzelergebnisse der Wasserbestimmung mittels IR

Glasproben - Glasblock 305/96

| Probe | Schichtdicke in mm | IR-Messungen [1] | |
|---|---|---|---|
| | | Stoffmengenkonzentration von Wasser $c_{H_2O}$ in mol · l$^{-1}$ | Massenanteil Wasser $w_{H_2O}$ in µg / g |
| 305/96-1 [3] | 2,964 | 0,0342 | 247 |
| 305/96-2 | 0,982 | 0,0347 | 251 |
| 305/96-3 [3] | 2,956 | 0,0343 | 248 |
| 305/96-4 [3] | 2,967 | 0,0342 | 247 |
| 305/96-1.1 | 0,944 | 0,0345 | 250 |
| 305/96-2.1 [3] | 2,936 | 0,0343 | 248 |
| 305/96-3.1 | 0,926 | 0,0348 | 252 |
| 305/96-4.1 [3] | 2,943 | 0,0342 | 247 |
| 305/96-a | 0,987 | 0,0347 | 251 |
| 216/00-1 | 0,954 | 0,0345 | 250 |
| 216/00-2 | 0,962 | 0,0346 | 250 |
| 216/00-3 | 0,951 | 0,0347 | 251 |
| M [2] | | 0,0345 | 249 |

[1] Mittelwert aus 6 bis 7 Einzelmessungen; Auswertung nach Scholze

[2] M - Mittelwert aller Einzelmessungen

[3] Rückstellproben

Tab. 3: Einzelergebnisse der Wasserbestimmung mittels IR

Glasproben - Glasblock 274/00

| Probe | Schichtdicke in mm | IR-Messungen [1] | |
|---|---|---|---|
| | | Stoffmengenkonzentration von Wasser $c_{H_2O}$ in mol · l$^{-1}$ | Massenanteil Wasser $w_{H_2O}$ in µg / g |
| 274/00-1 [3] | 0,990 | 0,0359 | 260 |
| 274/00-2 [3] | 0,986 | 0,0360 | 261 |
| 274/00-3 | 0,996 | | |
| 274/00-4 [3] | 0,976 | 0,0360 | 261 |
| 274/00-5 | 0,988 | 0,0360 | 261 |
| 274/00-6 | 1,003 | | |
| 274/00-7 | 1,000 | 0,0362 | 262 |
| 274/00-8 | 0,994 | | |
| 274/00-9 | 0,978 | 0,0360 | 261 |
| 274/00-10 | 0,984 | 0,0360 | 261 |
| 274/00-11 | 0,972 | 0,0360 | 260 |
| 274/00-12 [3] | 0,978 | 0,0357 | 258 |
| 274/00-13 | 0,984 | | |
| 274/00-14 | 0,996 | | |
| 274/00-15 | 0,997 | | |
| 274/00-16 | 0,989 | | |
| 274/00-17 | 0,998 | | |
| 274/00-18 | 0,989 | | |
| 274/00-19 | 0,987 | | |
| 274/00-20 | 1,000 | | |
| 274/00-21 | 0,922 | | |
| 274/00-22 | 0,993 | | |
| 274/00-23 | 0,997 | | |
| 274/00-24 | 0,992 | | |
| 274/00-25 | 0,993 | | |
| 274/00-26 | 0,993 | | |
| 274/00-27 | 0,995 | | |
| M [2] | | 0,0360 | 261 |

[1] Mittelwert aus 6 bis 7 Einzelmessungen; Auswertung nach Scholze

[2] M - Mittelwert aller Einzelmessungen

[3] Rückstellproben

Tab. 4: Einzelergebnisse der Wasserbestimmung mittels IR

Glasproben - Glasblock 215/03

| Probe | Schichtdicke in mm | IR-Messungen [1] | |
|---|---|---|---|
| | | Stoffmengenkonzentration von Wasser $c_{H_2O}$ in mol · l$^{-1}$ | Massenanteil Wasser $w_{H_2O}$ in µg / g |
| 215/03-1 [3] | 0,983 | 0,0343 | 249 |
| 215/03-2 | 0,980 | 0,0344 | 249 |
| 215/03-3 | 0,978 | 0,0344 | 249 |
| 215/03-4 [3] | 0,979 | 0,0345 | 250 |
| 215/03-5 | 0,982 | 0,0343 | 248 |
| 215/03-6 [3] | 0,985 | 0,0345 | 250 |
| 215/03-7 | 0,982 | | |
| 215/03-8 [3] | 0,977 | 0,0344 | 249 |
| 215/03-9 | 0,985 | 0,0345 | 250 |
| 215/03-10 | 0,987 | 0,0346 | 250 |
| 215/03-11 | 0,972 | | |
| 215/03-12 | 0,974 | 0,0342 | 247 |
| M [2] | | 0,0344 | 249 |

[1] Mittelwert aus 6 bis 7 Einzelmessungen; Auswertung nach Scholze

[2] M - Mittelwert aller Einzelmessungen

[3] Rückstellproben

Tab. 5: Ergebnisse der CHN-Messungen am Standardmaterial Kapton

| Probe | %C | %H | %N |
|---|---|---|---|
| Kapton 1 | 68,56 | 2,718 | 7,459 |
| Kapton 2 | 68,32 | 2,727 | 7,337 |
| Kapton 3 | 67,73 | 2,730 | 7,269 |
| Mittelwert | 68,20 | 2,725 | 7,355 |
| Theor. Wert | 69,10 | 2,640 | 7,320 |
| Abweichung | 1,2 % | 3,2 % | 4,8 % |