

PRISMA

Application Note #1: IonConc und ColorComposer

1. Einführung

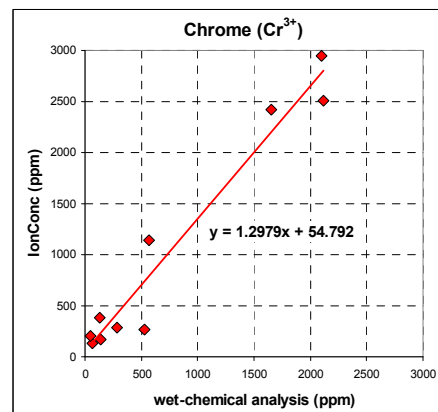
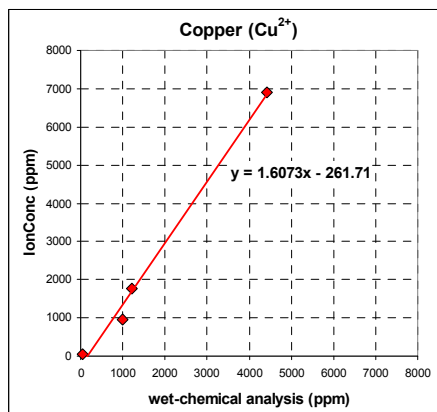
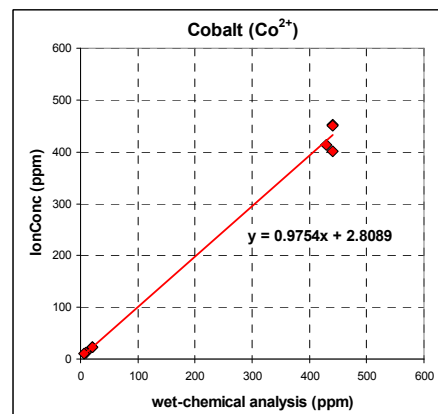
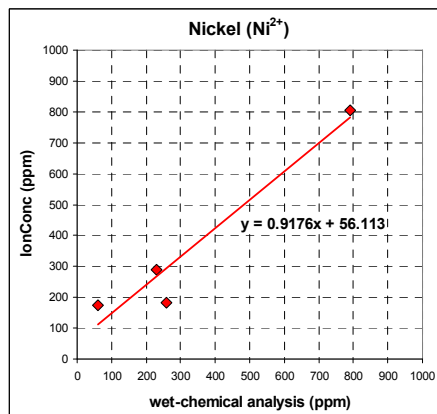
Mit dem PRISMA-Modul „IonConc“ können die absoluten Konzentrationen wichtiger farbgebender Ionen (zurzeit Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} und Mn^{3+}) in Kalknatronsilikatgläsern direkt aus dem gemessenen Transmissionsspektrum ermittelt werden. Im Gegensatz zu konventionellen Methoden berücksichtigt IonConc dabei nicht nur einzelne Spektrallinien sondern das gesamte Spektrum im sichtbaren Wellenlängenbereich.

Das PRISMA-Modul „ColorComposer“ kehrt den Ansatz aus IonConc um und berechnet das Transmissionsspektrum und die Farbwirkung von oxid-gefärbten Kalknatronsilikatgläsern aus vorgegebenen Ionen-Konzentrationen (zurzeit $\text{Fe}^{2+/3+}$, $\text{Cr}^{3+/6+}$, Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{3+}).

2. Vorgehensweise

Um die absoluten Ionen-Konzentrationen in Kalknatronsilikatgläsern mit IonConc zu bestimmen, benötigen Sie Kalibrierungsfunktionen, die Sie z.B. mit den Ergebnissen aus einer nasschemischen Analyse erstellen können. Die Konzentrationen werden dazu mit einem geeigneten Analyseverfahren bestimmt und den mit IonConc berechneten Ergebnissen (ohne Kalibrierung) gegenübergestellt.

Das folgende Bild zeigt beispielhaft diesen Vergleich für einige Proben von Verpackungs-Farbgläsern. Auf der X-Achse sind die Ergebnisse der nasschemischen Analyse aufgetragen, auf der Y-Achse die Ergebnisse aus IonConc (ohne Kalibrierung). Mit Hilfe von z.B. Microsoft Excel kann eine Regressionsgerade für alle Werte ermittelt werden.



Die Parameter **a** und **b** in den berechneten Regressionsfunktionen $y = a * x + b$ können dann direkt in den Dialog „IonConc Parameter“ übernommen werden (siehe unten). Mit diesen Kalibrierungsparametern erhalten Sie realistische Werte für die absoluten Ionenkonzentrationen aus der Berechnung von IonConc.

3. Parameter und Kalibrierung von IonConc

Um verlässliche Berechnungsergebnisse zu erhalten, ist es zuerst notwendig IonConc zu kalibrieren. Hierzu werden die im Glas existierenden Ionenarten und entsprechende Kalibrierungsparameter (siehe Abschnitt 2) angegeben. Da diese Informationen von Glasart und Glasfarbe abhängig sind, werden sie in der Messvorschrift gespeichert.

Die folgende Abbildung zeigt den Dialog „IonConc Parameter“, in dem Sie die Kalibrierung vornehmen. Sie öffnen den Dialog, indem Sie in einer Messvorschrift auf der Registerkarte „Optionen“ auf die Schaltfläche „Bearbeiten...“ klicken.

Ionenart	Kontrollkästchen	x	+	Wert
Fe ²⁺	<input type="checkbox"/>			
Ni ²⁺	<input checked="" type="checkbox"/>	0,9176		56 ppm
Co ²⁺	<input checked="" type="checkbox"/>	0,9754		3 ppm
Cu ²⁺	<input checked="" type="checkbox"/>	1,6073		262 ppm
Cr ³⁺	<input checked="" type="checkbox"/>	1,2979		55 ppm
Mn ³⁺	<input type="checkbox"/>			

Einheit: Masse-% ppm

Buttons: OK, Abbrechen, Hilfe, Löschen

Zuerst spezifizieren Sie, welche Arten von Ionen im Glas vorkommen:

- Aktivieren Sie die Kontrollkästchen aller Ionenarten, die mit Sicherheit im Glas vorkommen (im obigen Beispiel Ni²⁺).
- Deaktivieren Sie die Kontrollkästchen aller Ionenarten, die mit Sicherheit nicht im Glas vorkommen (im obigen Beispiel Mn³⁺ und Fe²⁺).
- Grauen Sie die Kontrollkästchen aller Ionenarten aus, die möglicherweise im Glas vorkommen. Wenn Sie sicher sind, dass diese Ionen im Glas vorkommen, klicken Sie noch einmal auf das Kontrollkästchen, um es zu aktivieren.

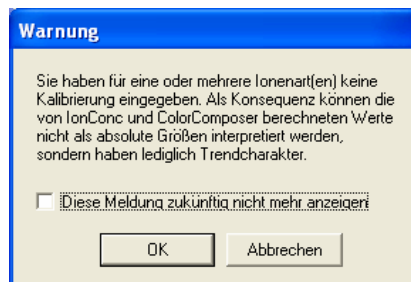
Für alle ausgegrauten Ionenarten ermittelt IonConc bei der Berechnung automatisch diejenige Kombination, die zum besten Korrelationskoeffizienten und nichtnegativen Konzentration führt (siehe Abschnitt 4).

Wichtig: Falsche Eingaben in diesem Dialog führen zu falschen Auswertungen und Fehlberechnungen der Ionen-Konzentrationen im Glas (z.B. negativen Ergebnissen). Sie können die Einstellungen mit der Plausibilitätskontrolle in PRISMA verifizieren (siehe Abschnitt 5).

Als zweites geben Sie Kalibrierungsparameter für jede Ionenart ein, dessen Kontrollkästchen entweder aktiviert (existiert mit Sicherheit im Glas) oder ausgegraut ist (existiert vielleicht im Glas):

- Wählen Sie im Bereich „Einheit“, ob Sie die Kalibrierungsparameter in ppm oder in Masse-% eingeben.
- Geben Sie im Eingabefeld neben dem „x“ einen Multiplikator ein (Parameter **a** der Regressionsfunktion). Die Ergebnisse für das dazugehörige Ion werden mit diesem Faktor multipliziert.
- Geben Sie im Eingabefeld neben dem „+“ einen Summanden ein (Parameter **b** der Regressionsfunktion). Nach der Multiplikation wird dieser Summand zu den Ergebnissen für das dazugehörige Ion dazu addiert (oder subtrahiert, wenn Sie einen negativen Wert angeben).

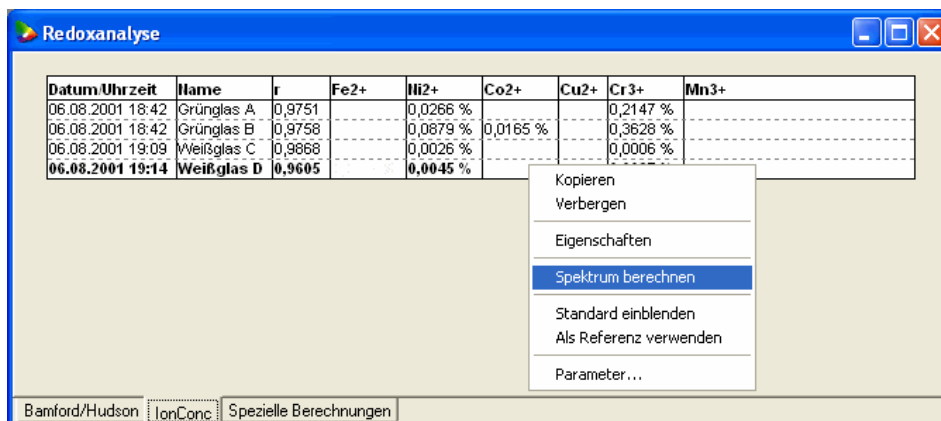
Sie können IonConc auch ohne Kalibrierung verwenden, um z.B. reine Trendanalysen ohne absolute Aussage durchzuführen. Aktivieren Sie dazu die Kontrollkästchen der entsprechenden Ionenarten wie oben beschrieben, ohne Kalibrierungsfaktoren anzugeben. Wenn Sie den Dialog mit „OK“ schließen, erscheint eine entsprechende Warnmeldung, die Sie mit „OK“ quittieren können.



4. Anzeige der Ergebnisse

Nach der Messung einer Probe werden die berechneten Ionen-Konzentrationen im Diagramm „Redoxanalyse“ auf der Registerkarte „IonConc“ angezeigt (siehe folgendes Bild).

- Fe2+** Fe²⁺ Konzentration in Masse-% Fe₂O₃
- Ni2+** Ni²⁺ Konzentration in Masse-% NiO
- Co2+** Co²⁺ Konzentration in Masse-% CoO
- Cu2+** Cu²⁺ Konzentration in Masse-% CuO
- Cr3+** Cr³⁺ Konzentration in Masse-% Cr₂O₃
- Mn3+** Mn³⁺ Konzentration in Masse-% MnO

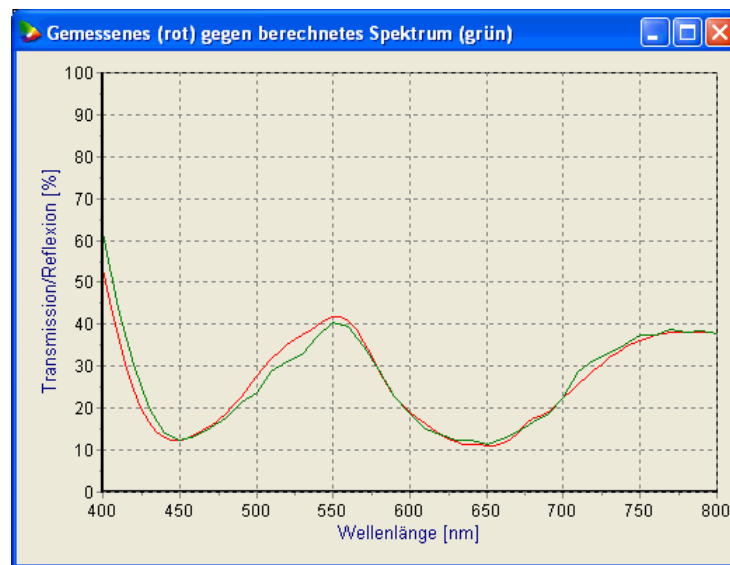


Die Werte werden in Masse-% mit Bezug auf das dazugehörige Oxid angegeben (z.B. Fe_2O_3 für Fe^{2+}). Bitte beachten Sie, dass nur Werte für die Ionenarten angezeigt werden, die im Dialog „IonConc Parameter“ aktiviert oder ausgegraut sind.

Der Wert r ist der Korrelationskoeffizient, der angibt, wie gut das berechnete und das gemessene Spektrum übereinstimmen (siehe folgenden Abschnitt). Ist der Korrelationskoeffizient gleich 1, stimmen beide Spektren vollständig überein.

5. Plausibilitätskontrolle

Sie können die Plausibilität der Ergebnisse kontrollieren, indem Sie den Befehl „Spektrum berechnen“ aus dem Kontextmenü einer Legendenzeile wählen. Aus den ermittelten Ionenkonzentrationen wird nun im Umkehrschluss ein Transmissionspektrum berechnet, welches Sie mit dem aktuell gemessenen Spektrum vergleichen können, wie im folgenden Bild dargestellt:



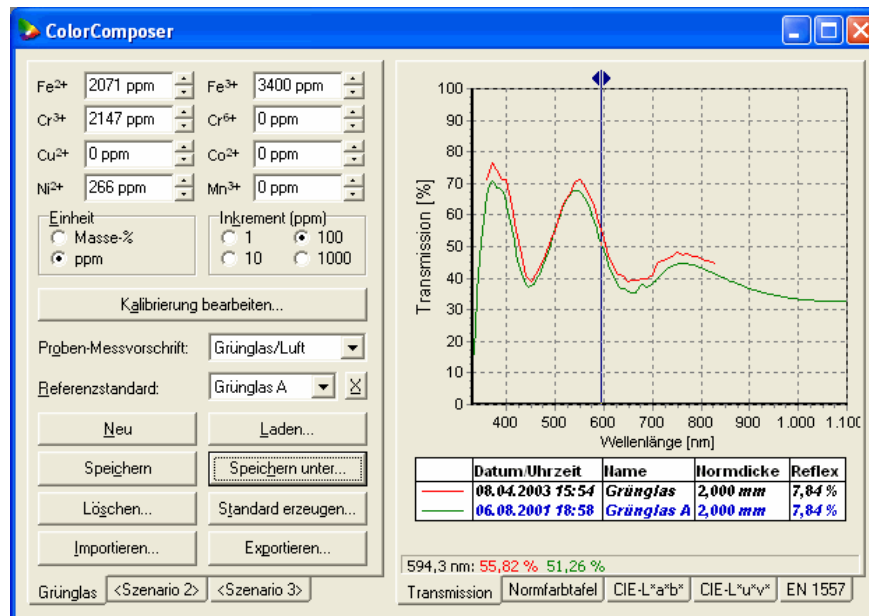
Wenn die Spektren deutlich voneinander abweichen, sind entweder die Kalibrierungsparameter nicht korrekt gesetzt, oder die Berechnung der Konzentrationen für die analysierte Probe ist fehlgeschlagen. Die letztere Möglichkeit kann durch Farbträger verursacht werden, die noch nicht von IonConc ermittelt und unterstützt werden. Zum aktuellen Zeitpunkt trifft das im Wesentlichen für Farbträger in Braunglas (FeS) und Selenverbindungen (Se^0 , FeSe) zu.

Sie können unterschiedliche Kombinationen von Parametern für die aktuelle Messung ausprobieren. Öffnen Sie dazu den Dialog „IonConc Parameter“ über den Befehl „Parameter...“ aus dem Kontextmenü einer Legendenzeile. Hier können Sie die Einstellungen ändern, wie in Abschnitt 3 beschrieben. Wenn Sie auf „OK“ drücken, werden die Ergebnisse für die ausgewählte Zeile entsprechend den neuen Parametern aktualisiert.

6. ColorComposer

Der ColorComposer dreht das Prinzip von IonConc um, indem er aus vorgegebenen Ionenkonzentrationen das Transmissionspektrum und die Farbwerte im Voraus berechnet.

Das folgende Bild zeigt das ColorComposer Fenster. Sie öffnen es, indem Sie den Befehl „ColorComposer...“ aus dem „Prisma“ Menü auswählen oder die entsprechende Schaltfläche in der Werkzeuggestreife betätigen.



Das Fenster besteht aus zwei Teilen: Auf der linken Seite stellen Sie die Parameter ein, auf der rechten Seite werden die Ergebnisse angezeigt. Geben Sie auf der linken Seite die Konzentrationen der farbgebenden Ionen in Masse-% oder ppm ein und wählen Sie eine Messvorschrift aus, aus der die Parameter für die Simulation übernommen werden sollen (standardmäßig ist die erste Messvorschrift in der Liste ausgewählt).

Sie können unterschiedliche Kombinationen von Parametern vergleichen, indem Sie zwischen den drei Registerkarten („<Szenario 1>“ bis „<Szenario 3>“) auf der linken Seite hin und her wechseln. Wenn Sie ein Szenario gespeichert haben, wird auf der Registerkarte der von Ihnen gewählte Name angezeigt, im obigen Beispiel z.B. „Grünglas“.

Wenn Sie den Wert einer Konzentration geändert haben, wird das Diagramm auf der rechten Seite automatisch aktualisiert. Mit den Registerkarten unter dem Diagramm können Sie zwischen dem Transmissionspektrum, der Normfarbtafel, dem L*a*b* oder L*u*v* Farbraum wechseln.

Um die Monitor-Farbwirkung der simulierten Probe anzuzeigen, markieren Sie den gewünschten Legendeneintrag und wählen Sie aus dem Kontextmenü den Befehl „Eigenschaften“.

Sie können für die Simulation der Wirkung der Ionen-Konzentrationen im ColorComposer eigene Kalibrierungsfaktoren eingeben, oder die in der Messvorschrift definierten Kalibrierungsfaktoren übernehmen. Klicken Sie dazu im ColorComposer auf die Schaltfläche „Kalibrierung bearbeiten“. Das Fenster „IonConc Parameter“ öffnet sich. Da im ColorComposer neben den in IonConc berücksichtigten Ionenarten auch Fe³⁺ und Cr⁶⁺ angegeben werden können, stellt sich das Fenster hier etwas anders dar als in der Messvorschrift:

Ion	x	+
Fe ²⁺		
Fe ³⁺		
Ni ²⁺	0,9176	56 ppm
Co ²⁺	0,9754	3 ppm
Cu ²⁺	1,6073	262 ppm
Cr ³⁺	1,2979	55 ppm
Cr ⁶⁺		
Mn ³⁺		

Einheit
 Masse-% ppm Löschen

Parameter aus Messvorschrift kopieren

OK Abbrechen Hilfe

Wenn Sie die Einstellungen aus der Messvorschrift übernehmen möchten, klicken Sie einfach auf die Schaltfläche „Parameter aus Messvorschrift kopieren“.

Durch die Eingabe der ermittelten Kalibrierungsparameter werden die simulierten Spektren und Farbwerte im ColorComposer realistisch berechnet.

Wichtig: Die Darstellung der Farbwirkung unterschiedlichster Ionen-Kombinationen im ColorComposer dient nur zur Information oder zu Lehrzwecken. Es gibt keine Garantie oder Zusicherung, dass die wirklichen Farbwerte des Glases mit der von ColorComposer generierten Vorhersage übereinstimmen. Die Kalibrierungsparameter in den hier aufgeführten Beispielen haben lediglich Beispiel-Charakter und können nicht für reale Proben übernommen werden.