

Dr. Ditzel

Schkopau, 17. 12. 1985
FRM DC Di/Nie - 5227 -

Verfahren zur kontinuierlichen Konzentrationsbestimmung von Salpetersäure

1. Einleitung

Konzentrationsbestimmungen besitzen in Wissenschaft und Technik eine große Bedeutung. Es existieren zahlreiche Methoden, angefangen von Gravimetrie über Dichtebestimmung, Viskositätsmessung, Bestimmung elektrischer und optischer Eigenschaften, Gaschromatografie bis hin zur Polarografie und NMR. Auch die Bestimmung akustischer Eigenschaften, wie der Ultraschall-Ausbreitungsgeschwindigkeit und der Schalldämpfung, gehören dazu. Insbesondere die Messung der Ultraschallgeschwindigkeit erscheint sowohl unter Labor- als auch großtechnischen Bedingungen als eine brauchbare Methode.

2. Theoretische Grundlagen der Ultraschallausbreitung

Schallwellen sind mechanische Wellen, daher ist ihre Ausbreitung immer an ein bestimmtes Medium gebunden. Sowohl die Ausbreitungsgeschwindigkeit dieser Wellen als auch ihre Dämpfung hängt von den Eigenschaften dieses Mediums ab. Die Ultraschallgeschwindigkeit c wird vorrangig durch die Dichte ρ und die adiabatische Kompressibilität β_{ad} nach

$$c^2 = \frac{1}{\rho \cdot \beta_{ad}} \quad (1)$$

beeinflusst. Im einzelnen wirken dabei folgende Einflußfaktoren:

- chemische Konstitution (bei reinen Stoffen): Molekülzusammensetzung, Molekülmasse, Molekülvolumen, Bindungsverhältnisse
- Zustand: Temperatur, Druck
- Zusammensetzung von Stoffgemischen (den Zusammenhang Schallgeschwindigkeit c - Konzentration k bezeichnet man als Schallkennlinien)
- Wechselwirkungen in Stoffgemischen

Mit der Kenntnis der Schallkennlinien bei binären Stoffsystemen A - B (mit A = Lösungs- oder Dispersionsmittel) und deren Temperaturabhängigkeit ist aus Schallgeschwindigkeitsmessungen die Konzentration beider Komponenten bestimmbar. Für die Schallgeschwindigkeit c und die Konzentration k ergeben sich:

$$c = c^A + k^B \left(\frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^B \quad k \text{ in } \% \quad (2)$$

$$k^B = \frac{c - c^A}{\left(\frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^B} \quad (3)$$

$$k^A = 100 - k^B \quad (\text{da } k^A + k^B = 100 \%) \quad (4)$$

Besitzen die Schallkennlinien Maxima oder Minima, ist die Bestimmung nicht eindeutig. Es ist dann die Messung bei 2 verschiedenen Temperaturen notwendig.

Weitaus komplizierter sind die Verhältnisse in höheren Stoffsystemen A - X (mit A = Lösungs- oder Dispersionsmittel und X = Komponente C, D, E ... N). Hier ist die Bestimmung der Konzentration nur einer einzigen Komponente, z. B. C, nur unter der Bedingung möglich, daß die Schallgeschwindigkeits-Konzentrations-Koeffizienten $\frac{\Delta c}{\Delta k}$ gegenüber A aller Komponenten X außer der

gesuchten bekannt sind. Für die Schallgeschwindigkeit c und die Konzentration k^C ergeben sich:

$$c = c^A + \sum_{X=C}^N k^X \left(\frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^X \quad (5)$$

$$k^C = \frac{c - c^A - \sum_{(X=C)=D}^N k^{(X-C)} \left(\frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^{(X-C)}}{\left(\frac{\Delta c}{\Delta k} \right)^C} \quad (6)$$

$$\text{mit } \sum_{X=C}^N k^X \neq 100 \%$$

Die Schallgeschwindigkeit c ist eine integrale Größe, in der eine Summe von Einzelinformationen enthalten ist.

2. Experimentelle Grundlagen der Ultraschallgeschwindigkeitsmessung

Die Ultraschallgeschwindigkeit wird mit Hilfe eines Impuls-Laufzeit-Verfahrens bestimmt. Seine Genauigkeit beträgt $2 \cdot 10^{-4}$ bei einer Meßfrequenz von 1 MHz. Vorteile dieses Verfahrens sind relativ genaue Absolutaussagen über die Schallgeschwindigkeit, die Erfassung eines großen Schallgeschwindigkeitsintervalles, leichte Automatisierbarkeit und Rechnerfreundlichkeit. Als Meßsonde dient die Kombination eines Ultraschallsenders und eines -empfängers (piezokeramische Wandler). Der Abstand, d.h. die Laufstrecke des Ultraschallimpulses, beträgt 50 mm.

Die Messung der Temperatur erfolgt mit einer Genauigkeit von 0,2 K. Das wird durch ein Widerstandsthermometer Pt 100 mit digitaler Anzeige realisiert.

3. Ergebnisse

Untersucht wurde die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von Salpetersäure in einem Konzentrationsbereich zwischen 0 und 30 % und in einem Temperaturbereich zwischen 20° und 50° C. Die Konzentrationsabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen ist in Abb. 1 dargestellt. Aus dem charakteristischen Schallkennlinienverlauf ist ersichtlich, daß diese im interessierenden Bereich Minima besitzen. Eine eindeutige Zuordnung einer Konzentration zur Schallgeschwindigkeit ist damit nicht möglich. Die Schallgeschwindigkeits-Konzentrations-Koeffizienten $\frac{\Delta c}{\Delta k}$ entsprechend

den für dieses System zutreffenden Gleichungen (2) und (3) sind konzentrationsabhängig. Eine Anwendung der Gleichungen (2) bis (4) ist damit unmöglich.

Aus den Kurven ist jedoch ersichtlich, daß im interessierenden Konzentrationsbereich von 20-30 % der Kurvenverlauf in guter Näherung linear ist. Geht man von den Differenzquotienten $\frac{\Delta c}{\Delta k}$ zu den Differentialquotienten $\frac{dc}{dk}$ über, so sind diese zwischen 20 und 30 % bei einer Temperatur konstant, aber temperaturabhängig. Für die Konzentrationsabhängigkeit zwischen 20 und 30 % bei verschiedenen Temperaturen ergibt sich folgende allgemeine Gleichung:

$$c = c_0 + k^{\text{HNO}_3} \cdot \left(\frac{dc}{dk}\right)^{\text{HNO}_3} \quad (7)$$

Dabei ist c_0 nicht identisch mit c^A aus Gl. (2), sondern stellt den auf $k^{\text{HNO}_3} = 0$ extrapolierten Wert der Schallgeschwindigkeit dar, d. h. $c_0 < c^A$ (c^A in unserem Fall = $c^{\text{H}_2\text{O}}$). Bei verschiedenen Temperaturen zwischen 20° und 50° ergeben sich folgende Gleichungen:

$$22^\circ \text{ C: } c = 1\,473,4 + 1,64 \cdot k^{\text{HNO}_3}$$

$$30^\circ \text{ C: } c = 1\,491,4 + 1,04 \cdot k^{\text{HNO}_3}$$

$$40^\circ \text{ C: } c = 1\,513,2 + 0,29 \cdot k^{\text{HNO}_3}$$

$$44^\circ \text{ C: } c = 1\,521,4 + 0 \cdot k^{\text{HNO}_3}$$

$$50^\circ \text{ C: } c = 1\,532,6 - 0,37 \cdot k^{\text{HNO}_3}$$

Bei 44° C, und das ist auch aus Abb. 1 ersichtlich, ist im interessierenden Konzentrationsbereich die Schallgeschwindigkeit konzentrationsunabhängig.

Für die Temperaturabhängigkeit von c_0 ergibt sich folgender linearer Zusammenhang

$$c_0 = 1\,426,6 + 2,143 \cdot \sqrt{t} \quad (8)$$

Die Temperaturabhängigkeit von $\frac{dc}{dk}$ ist ebenfalls linear

$$\left(\frac{dc}{dk}\right)^{\text{HNO}_3} = 3,23 - 0,073 \cdot \vartheta \quad (9)$$

Damit kann man die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von Salpetersäure in der folgenden Gleichung darstellen:

$$c = k^{\text{HNO}_3} [3,23 - (0,073 \cdot \vartheta)] + [1\,426,6 + (2,143 \cdot \vartheta)] \quad (10)$$

Für die Salpetersäurekonzentration ergibt sich daraus

$$k^{\text{HNO}_3} = \frac{c - [1\,426,6 + (2,143 \cdot \vartheta)]}{3,23 - (0,073 \cdot \vartheta)} \quad (11)$$

Abb. 2 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von Salpetersäure:

Bei 29,3 % HNO_3 ist c temperaturunabhängig. Die linearisierte Konzentrationsabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von Salpetersäure im Konzentrationsbereich 20-30 % nach Gl. (10) zeigt Abb. 3, die Temperaturabhängigkeit zeigt Abb. 4.

Da, wie aus Abb. 1 und 3 ersichtlich ist, der Anstieg und damit der Differentialquotient $\frac{dc}{dk}$ mit steigender Temperatur immer ge-

ringer wird, sinkt auch die Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung bei gegebener Genauigkeit der Schallgeschwindigkeits- und Temperaturmessung. Bei 44° C geht sie gegen Null, um dann wieder anzusteigen.

Den absoluten Fehler der HNO_3 -Konzentrationsbestimmung bei einer Genauigkeit der Schallgeschwindigkeitsmessung von + 0,3 m/s und der Temperaturmessung von + 0,2 K zeigt Abb. 5. Er wurde nach Gl. (11) berechnet. Er geht bei 44° C gegen unendlich. Daraus folgt, daß die Konzentrationsbestimmung von Salpetersäure mittels Ultraschallgeschwindigkeitsmessung nur innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalls sinnvoll ist.

4. Zusammenfassung

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß eine HNO_3 -Konzentrationsbestimmung durch Ultraschallgeschwindigkeitsmessungen möglich ist. Sie ist jedoch durch den charakteristischen Schallkennlinienverlauf eingeschränkt. Sinnvoll ist die Bestimmung nur bei Konzentrationen oberhalb 20 % und bei Temperaturen, bei denen die Anforderungen hinsichtlich Genauigkeit erfüllt sind.

Abb. 3

Konzentrationsabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit
von Salpetersäure (linearisiert)

$K_{HNO_3} = 20-30\%$

