

## Einfache Konzentrationsbestimmung in Flüssigkeiten mit Ultraschall

R. Wagner, P. Schäfer, M. Platte - Wuppertal

### 1. Einleitung

Neben den bekannten Methoden zur Konzentrationsbestimmung in Flüssigkeiten wie z. B. spektroskopische Methoden, Dichtebestimmung, pH-Wert Messung, und Leitfähigkeitsbestimmung gewinnt die Konzentrationsbestimmung mit Ultraschall immer mehr an Bedeutung.

Vorgestellt wird hier ein einfach handhabbares Meßgerät, das in der Lage ist, über eine Schallgeschwindigkeitsmessung schnell und bequem eine Information über den Gehalt eines Stoffes in einer Flüssigkeit zu liefern. Der Einsatzbereich des Geräts liegt hauptsächlich in der Qualitätssicherung (Wareneingangskontrolle, Zwischenprüfungen und Endabnahme).

### 2. Meßprinzip

Die Schallgeschwindigkeit in einem Stoff ist abhängig von seiner chemischen Natur und damit eine Stoffkonstante. Dies bedeutet, die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Schalls ist in jeder chemischen Verbindung unterschiedlich groß. Bei binären Systemen ändert sich die Schallgeschwindigkeit des Systems in charakteristischer Weise mit der Zusammensetzung, so daß bei bekannter Konzentrationsabhängigkeit (Kalibriermessung) die jeweilig vorliegende Zusammensetzung über eine Schallgeschwindigkeitsmessung bestimmt werden kann /1, 2/. Es besteht eine starke Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von der Temperatur. Eine gegebene Kalibriermessung ist daher nur für eine bestimmte Temperatur gültig. Soll bei anderen Temperaturen gemessen

werden, ist eine erneute Aufnahme der Kalibrierkurve bei dieser Temperatur notwendig.

### 3. Das Meßgerät

Das Meßgerät besteht aus einer Sonde, die über ein Kabel mit einer elektronischen Auswerteeinheit verbunden ist. Die Sonde ist küvettenartig aufgebaut (Abb.1) und wird zur Messung einfach in die Flüssigkeit getaucht.

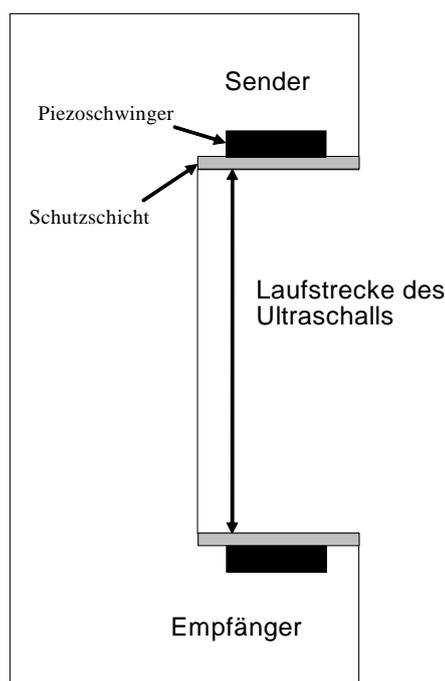


Abbildung 1: Schematischer Aufbau einer Ultraschallsonde zur Konzentrationsmessung

Ultraschallsender und -empfänger befinden sich in der Sonde. Ihre Piezoschwinger sind mit einer Schutzschicht versehen, um Beschädigungen durch chemischen Angriff der zu messenden Flüssigkeit zu vermeiden.

Abb. 2 zeigt die praktische Ausführung der Sonde. Gemessen wird die Zeit, die der Schall benötigt, um die konstante, definierte Strecke zwischen Sender und Empfänger in der zu messenden Flüssigkeit zu durchlaufen.

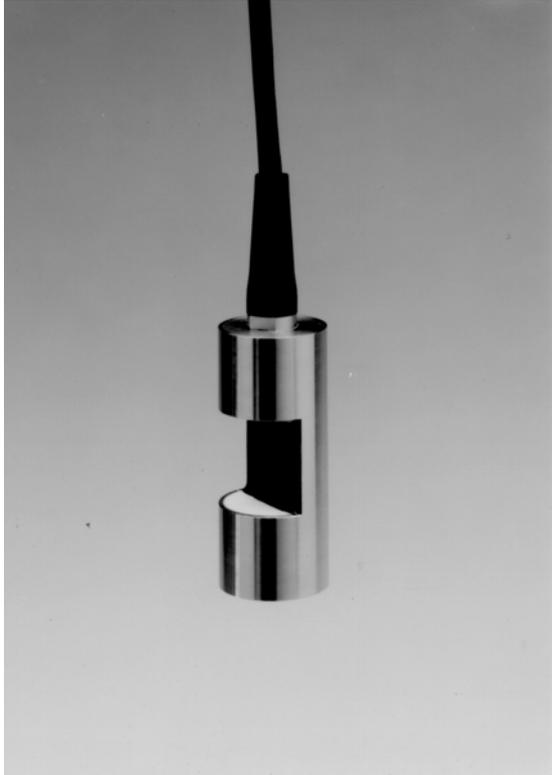


Abbildung 2: Ultraschallsonde zur Konzentrationsmessung

In der elektronischen Auswerteeinheit wird dann die Schallgeschwindigkeit berechnet und über ein Display zur Anzeige gebracht. Die Auswerteeinheit ist batteriebetrieben, klein, handlich, robust und leicht zu bedienen. Mit herkömmlichen Alkali-Mangan Batterien werden im kontinuierlichen Betrieb bis zu 300 Betriebsstunden erreicht.

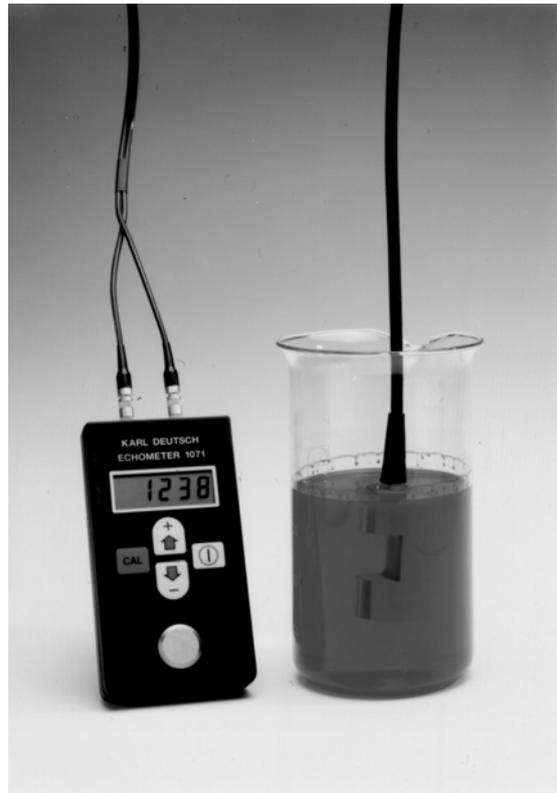


Abbildung 3: Meßgerät ECHOMETER 1071 zur Schallgeschwindigkeitsmessung

Abb. 3 zeigt das gesamte Meßsystem. Wie z.B. bei photometrischen Konzentrationsbestimmungen auch, hängt die Genauigkeit einer Konzentrationsbestimmung über Schallgeschwindigkeitsmessungen in erster Linie von der Steigung der Kalibrierkurve im zu bestimmenden Konzentrationsbereich ab. Ist die Änderung der Schallgeschwindigkeit groß bei kleinen Änderungen in der Konzentration, liegen optimale Verhältnisse vor.

Eine weitere Einflußgröße ist die Genauigkeit mit der das Gerät die Schallgeschwindigkeit bestimmen kann. Eine Auflösung von 1 m/s ist für die meisten Aufgabenstellungen ausreichend.

#### 4. Beispiele aus der Praxis

In einer ersten Meßreihe wurde überprüft, inwieweit sich mit dem Gerät aus der Literatur bekannte Messungen an Flüssigkeitsgemischen reproduzieren lassen. Als „Refe-

renzsystem“ wurde das gut untersuchte Gemisch Methanol-Wasser gewählt /3/. Die Abbildung 4 zeigt, daß die Literaturwerte sehr gut reproduziert werden.

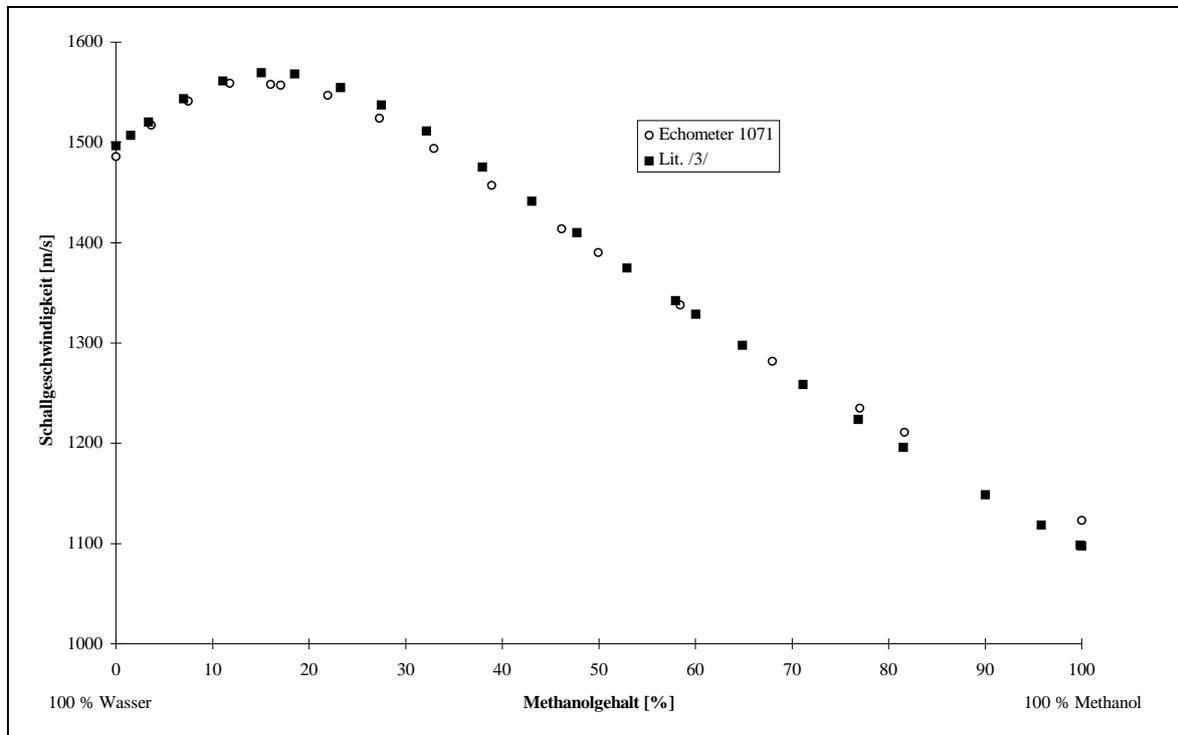


Abbildung 4: Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von der Konzentration im System Methanol - Wasser

Die Eignung des Geräts für den Einsatz in der Qualitätssicherung bei chemischen Erzeugnissen zeigen die folgenden Anwendungsbeispiele. Untersucht wurden hier Rißprüfmittel für die Magnetpulverprüfung. Diese Prüfmittel werden als wassersuspendierbare Konzentrate geliefert und bestehen im wesentlichen aus einem Korrosionsschutzmittel, Netzmitteln und dem so-

nannten Magnetpulver (fluoreszierend eingefärbtes Eisenoxid).

Untersucht wurde zunächst der Rohstoff Korrosionsschutzmittel. Es handelt sich hier um ein marktübliches Produkt, das hauptsächlich in Kühlschmiermitteln (zur spanabhebenden Metallbearbeitung) Verwendung findet.

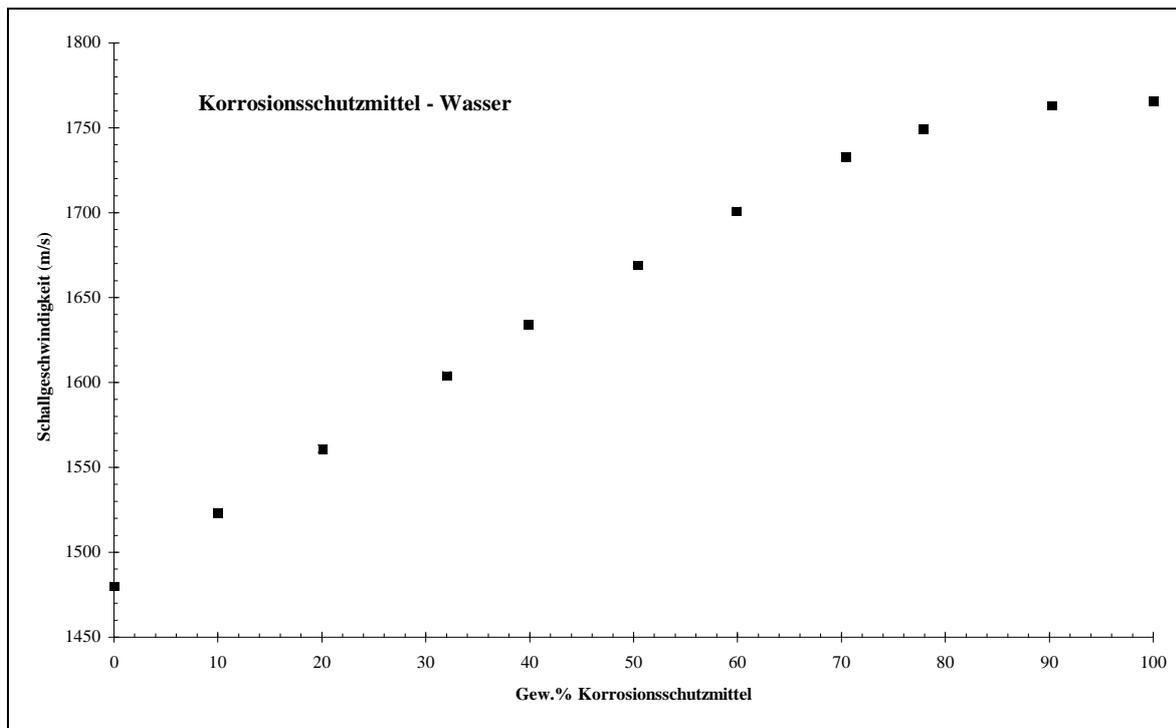


Abbildung 5: Schallgeschwindigkeitsmessung zur Bestimmung von Korrosionsschutzmittelkonzentrationen

Die Abbildung 5 zeigt die Ergebnisse, die am System Korrosionsschutzmittel-Wasser erhalten wurden. Es wird deutlich, daß durch eine einfache Schallgeschwindigkeitsmessung eine für die meisten Aufgabenstellungen (z.B. Bestimmung des Korrosionsschutzmittelgehalts in Kühlschmierstoffen oder in der Wareneingangskontrolle) hinreichend genaue Konzentrationsbestimmung des Korrosionsschutzmittels möglich ist: Im Konzentrationsbereich von bis zu 30% Korrosionsschutzmittel erhält man bei linearer Anpassung der Meßwerte eine Steigung von  $3,7 \text{ [ms}^{-1}/\%]$ , d.h. eine Änderung der Schallgeschwindigkeit um 1 m/s (Genauigkeit des Meßgeräts) ist hier äquivalent zu einer Konzentrationsänderung von 0,3 %. Bei Anwendung in der Wareneingangskontrolle muß die Probe zuvor etwa 1:1 mit Wasser verdünnt werden, weil der Kurvenverlauf im oberen Konzentrati-

onsbereich sehr flach und damit für eine Gehaltsbestimmung ungeeignet ist. Anschließend wurden die mit diesem Korrosionsschutzmittel hergestellten Rißprüfmittel (RPM) untersucht. Je nach Anforderung an den Korrosionsschutz beim Anwender enthalten die Rißprüfmittel für die Magnetpulverprüfung einen unterschiedlichen Anteil an Korrosionsschutzmittel. Dieser Anteil an Korrosionsschutzmittel muß selbstverständlich bei einem bestimmten Rißprüfmittel in jeder Charge gleich sein. Die Abbildung 6 zeigt für vier, bezüglich ihres Korrosionsschutzmittelgehalts unterschiedliche Rißprüfmittel, die erhaltenen Ergebnisse. Aufgetragen wurde hier die Schallgeschwindigkeit gegen die Chargennummer, die, da kontinuierlich vergeben, auch gleichzeitig ein Maß für die Zeit darstellt (hier etwa 3 Jahre).

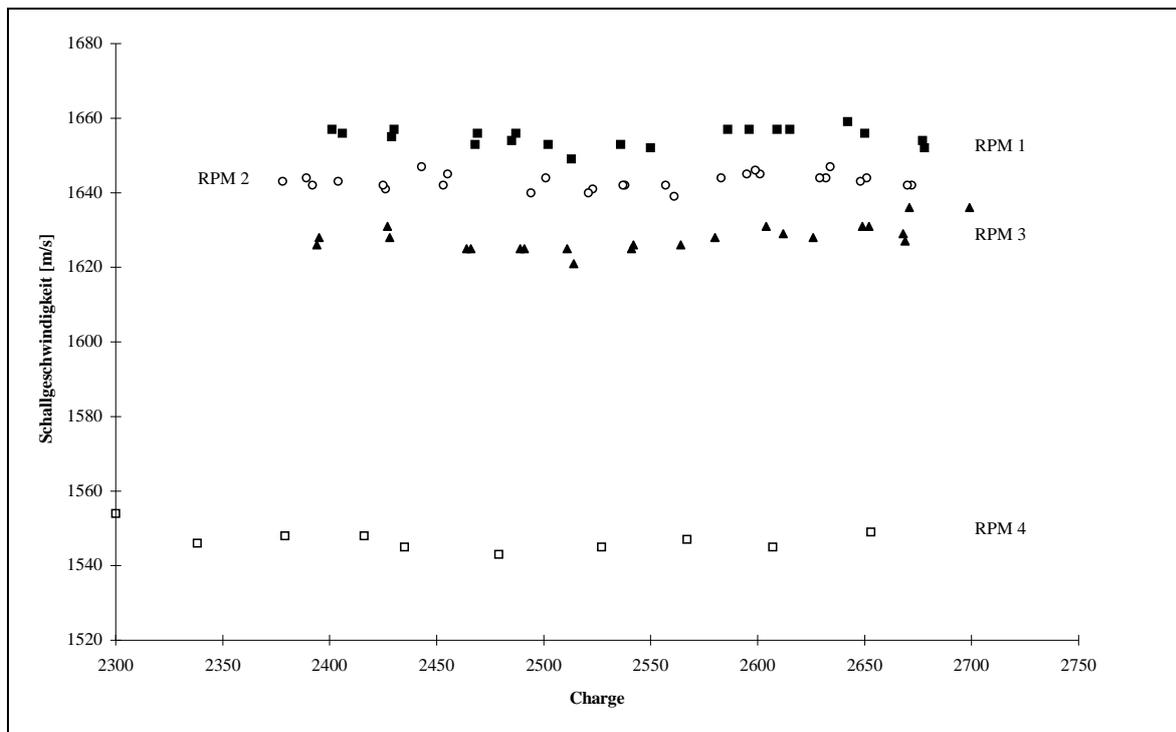


Abbildung 6: Schallgeschwindigkeitsmessung zur Qualitätskontrolle

Die einzelnen Rißprüfmittel haben die in Tabelle 1 zusammengestellten Gehalte an Korrosionsschutzmittel:

Rißprüfmittel (RPM)	Korrosionsschutzmittelgehalt (Gew. %)
RPM 1	48,3
RPM 2	43,8
RPM 3	40,2
RPM 4	12,8

**Tabelle 1**

Das hier vorgestellte Gerät ist also gut in der Lage, zwischen den einzelnen Prüfmitteln zu unterscheiden und liefert für die statistische Prozeßkontrolle (SPC) schnell (Zeitaufwand pro Meßwert ca. 2 Minuten) eine zuverlässige Meßgröße. Für die hier untersuchten Fertigungsprozesse der vier Rißprüfmittel liegen die Standardabweichungen im Bereich von 0,1 % bis 0,2 %. Bisher wurde anstatt der Schallgeschwindigkeit die Dichte der einzelnen Prüfmittel gemessen. Eine hinreichend genaue Dichtebestimmung aber (z.B. über ein Pyknometer) ist wesentlich zeitaufwendiger und wird daher nicht mehr durchgeführt.

### 5. Weitere Anwendungsmöglichkeiten

Überall dort, wo Flüssigkeiten schnell und preiswert quantitativ bestimmt werden sollen, ist ein Einsatz der Ultraschall-Methode prinzipiell möglich. Voraussetzung ist lediglich, daß die Sonde von dem untersuchten Medium nicht angegriffen wird, daß eine hinreichend große Änderung der Schallgeschwindigkeit mit der Konzentration vorliegt und daß die Meßtemperatur konstant gehalten wird. Nicht meßbar sind stark schaumhaltige Flüssigkeiten, da hier eine zu große Schallstreuung vorliegt, so daß einerseits eine Durchschallung erschwert wird, andererseits aber auch die ermittelte Schallgeschwindigkeit nicht mehr die Konzentration des zugesetzten Stoffes wiedergibt, da die Schalllaufzeit auch vom Luftblasengehalt einer schaumhaltigen Flüssigkeit abhängt. Interessant ist die Methode daher für die gesamte chemische Industrie, Farb- und Lackhersteller, Lebensmittelindustrie, Getränkehersteller, Abwasseranlagenbetreiber, Galvanikindustrie und die Metallverarbeitung. Aber auch in anderen Gebieten, wie z.B. der Prozeßsteuerung ist ein Einsatz möglich, da das Gerät in ei-

ner Version mit integrierter RS-232-Schnittstelle grundsätzlich auch in der Lage ist, die konzentrationsabhängige Größe Schallgeschwindigkeit kontinuierlich als Regelgröße bereitzustellen.

## **6. Literatur**

- /1/ R. C. Asher: Ultrasonics in Chemical Analysis. Ultrasonics 25 (1987), S. 17 - 19
- /2/ D. K. Jha, B. L. Jha: Ultrasonic Velocity and related Parameters of Aqueous Solutions of some Group I Salts. Acustica 68 (1989), S. 67 - 76
- /3/ G. Douheret, A. Khadir, A. Pal: Thermodynamic Characterisation of the Water+Methanol System. Thermochimica Acta, 142 (1989), S. 219 - 243