



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 01 N / 288 646 2

(22) 24. 10. 84

(44) 14. 06. 89

(71) Deutsche Post, RFZ, Agastraße, Berlin, 1199, DD

(72) Heide, Winfried, Dipl.-Ing.; Schmolinski, Wolfgang, Dr. Ing., DD

(54) Verfahren und Vorrichtung zur Konzentrationsbestimmung von flüssigkeitshaltigen Stoffproben

(57) Das Verfahren und die Vorrichtung zur Konzentrationsbestimmung von flüssigkeitshaltigen Stoffproben beziehen sich auf die Ermittlung der Materialeigenschaften von verlustbehafteten porösen und beliebig leitfähigen nichtpolaren Komponenten, insbesondere in wässrigen Lösungen, Suspensionen und Kolloiden. Mit dem Ziel einer genauen und schnellen Messung wird die Aufgabe gelöst, die Ungenauigkeiten bzw. Vernachlässigungen im Meßverfahren ebenso wie lange Rechenzeiten bei der Betriebsmessung zu vermeiden. Die Lösung besteht in einem mehrschrittigen Verfahren mit vorbereitenden Schritten, bei denen neben der Meßvorrichtung-Einrichtung und der Vergleichsmessung auch fast der gesamte, hier durchweg komplexe Rechengang nur einmalig durchgeführt wird und mit nur einem sich ständig wiederholenden Schritt, bei dem die resultierenden einfachen Funktionen bzw. Eichkurven zur laufenden Konzentrationsbestimmung verwendet werden. Die Reproduzierbarkeit der Meßbedingungen bei den Schritten gewährleistet eine Meßvorrichtung mit einem H_{011} -Hohlraumresonator mit austauschbaren zentrischen Einsätzen, die den Probenbehälter zur wiederholt gleichen Feldstörung führt. Fig. 2

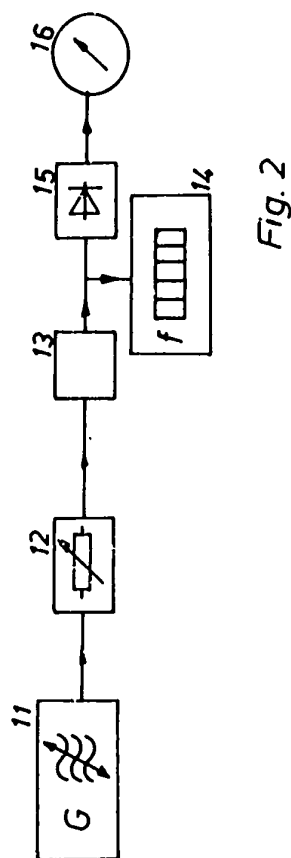


Fig. 2

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Konzentrationsbestimmung von flüssigkeitshaltigen Stoffproben mittels Mikrowellen, bei dem sich der zu prüfende Stoff in einem zentrisch einen Hohlraumresonator durchdringenden Probenbehälter befindet, bei dem der Hohlraumresonator mit elektrischen Meßeinrichtungen zur Ermittlung der Resonanzfrequenz und Güte verbunden ist und bei dem zuerst Vergleichswerte des leeren Hohlraumresonators bzw. Probenbehälters und danach des mit einer bekannten Stoffprobe gefüllten Hohlraumresonators ermittelt und aus den Änderungen dieser elektrischen Werte danach über die Lösung des Mehrschichtproblems mittels Zylinderfunktionen, Vektorpotentialdefinitionen und die Maxwellschen Gleichungen die komplexen Werte der elektrischen und magnetischen Feldstärke errechnet werden, **gekennzeichnet dadurch**, daß in einem ersten Schritt eines mehrschrittigen Verfahrens mit mehreren einmaligen vorbereitenden Schritten und nur einem sich für jede Messung wiederholenden Schritt den zu prüfenden Stoffen entsprechend ihrer Konsistenz (Viskosität, Dichte) und elektrischer Leitfähigkeit ein Probenbehältermaterial und -durchmesser zugeordnet wird, das Bestandteil von austauschbaren zentrischen Einsätzen eines H_{011} -Monomoden-Hohlraumresonators ist, daß in einem zweiten Schritt eine Messung mit diesem Einsatz und einem typischen bekannten Stoffbestandteil durchgeführt wird, daß in einem dritten Schritt rechnergestützt eine exakte Berechnung unter Ansatz der Durchmesserhältnisse und der komplexen Werte von Frequenz, Dielektrizitätskonstante und Verlustwinkeln erfolgt, bei der die komplexen Nullstellen ermittelt und einfachere stofftypische Funktionen bzw. Eichkurven für die Stoffkomponenten abgeleitet werden und daß diese Funktionen bzw. Eichkurven im vierten Schritt der eigentlichen laufenden Konzentrationsbestimmung der Stoffe mit bzw. identischem Einsatz bei gefülltem bzw. durchflossenem Probenbehälter der Meßwertwandlung mittels einfacher Rechengänge bzw. Eichkurven verwendet werden.
2. Verfahren zur Analyse von Stoffen nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß mindestens flüssige Stoffe mit temperaturabhängigen Werten beim zweiten und vierten Schritt kontinuierlich durch den Probenbehälter bewegt, vorzugsweise gesaugt werden.
3. Vorrichtung zur Konzentrationsbestimmung von flüssigkeitshaltigen Stoffproben, **gekennzeichnet durch** einen zylindrischen H_{011} -Hohlraumresonator mit austauschbaren zentrischen Einsätzen, die den Resonator einerseits über eine Dämpfungsmaterialeinlage im vollen Durchmesserbereich und andererseits mit einer Präzisionsführung abschließen, deren Durchmesser etwas größer als der maximale Probenbehälterdurchmesser ist.
4. Vorrichtung nach Anspruch 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß mit dem Einsatz eine Wasserstrahlpumpe gekoppelt ist.
5. Vorrichtung nach Anspruch 3, **gekennzeichnet durch** einen X-Band-Wobbelgenerator zur Bereitstellung des Meßsignals, ein nachgeordnetes variables 3-dB-Dämpfungsglied zur Güteermittlung im Eingang zum Hohlraumresonator und an dessen Ausgang eine parallele Anordnung eines Frequenzzählers und einer über einen Detektorkopf angekoppelten Anzeige der Amplitude.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Das Verfahren und die Vorrichtung zur Konzentrationsbestimmung von flüssigkeitshaltigen Stoffproben mittels Mikrowellen ist besonders geeignet für wäßrige Lösungen, Suspensionen, Kolloiden und Gemischen auf allen Gebieten der Physik, Chemie und Technik der Flüssigkeiten, des Plasmas sowie auch der Halbleiter. Darüber hinaus sind auch Anwendungen in der Materialprüfung, Meteorologie, Landwirtschaft, Lebensmitteltechnologie, Medizin und Pharmazie möglich. Die Anwendung für Gase ist, obgleich bei diesen die mit der Erfindung zu lösenden Probleme nicht auftreten, selbstverständlich ebenfalls möglich. Die exakte Bestimmung der komplexen Dielektrizitätskonstanten von wäßrigen Proben ist überall dort von besonderem Interesse, wo die genaue Kenntnis der Dielektrizitätskonstanten zur Verbesserung der theoretischen Interpretation von bisher ungeklärten naturwissenschaftlichen Problemen, wie z. B. in der Radio-Meteorologie, herangezogen werden kann oder wo sich technische Einsatzmöglichkeiten als Regelgröße, z. B. bei der Konzentrationsbestimmung wäßriger Substanzen oder anderer Flüssigkeits- bzw. Flüssigkeits-Feststoffmischungen anbieten.

Besonders berücksichtigte Anwendungen sind die kontinuierliche Hämatokritbestimmung von menschlichem Blut und die Untersuchungen der durch gemessene Tropfenverteilungen bisher nicht erklärten Extinktionsanomalie, verursacht durch Niederschläge innerhalb der Ausbreitungswege moderner Nachrichtensysteme, speziell bei hoher luftelektrischer Aktivität.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Wegen der erheblichen meßtechnischen und theoretischen Vorteile gegenüber kapazitiven, Reflexions- und Transmissions-Verfahren geht die Erfindung ausschließlich von Verfahren zur komplexen Dielektrizitätskonstanten- (DK-) Messung mit Hohlraumresonatoren als Standardmethoden für größere verlustarme bzw. sehr kleine, verlustbehaftete Stoffmengen aus, die schon seit langem angewendet werden. (F. Borgnis: Naturwissenschaften 29, 1941, S. 516/517)

Insbesondere bereicherten Messungen nach einer von Kraeft beschriebenen Methode (Kraeft, Zeitschrift für physikalische Chemie 228 [1965] S. 368-382), wobei mit einer achsenparallelen, exzentrischen Kapillare zur Verringerung der Dämpfung im E_{010} -Resonator gearbeitet und damit eine Erweiterung des Meßbereichs erzielt wurde, die Kenntnis über die Größe der komplexen DK einer Vielzahl von Ionenlösungen mit hohen dielektrischen Verlusten im S- und X-Band. Obgleich für die Lösung des sogenannten Dreischichtenproblems (Luft, Glas, Flüssigkeit) im E_{010} -Meßresonator (anstelle der exakten Ausgangsgleichung für die komplexen Wellenzahlen im Argument von komplexen Zylinderfunktionen) Näherungen mit reellen Frequenzen unter Vernachlässigung der Kapillarwand ausgewertet wurden, unterscheiden sich die erzielten Ergebnisse von Aqua bidestillata auf Grund der verwendeten äußerst dünnen Proben nur geringfügig von dem rechnergestützt, im komplexen Frequenzbereich (nach Ephan, Nachrichtentechnik-Elektronik 31 [1981] Heft 10, S. 427-429) exakt bestimmten DK-Wert. Allerdings ist gerade das derartig geringe Probenvolumen, wie es für die DK-Meßmethoden nach dem Buch Elektrolyte von Falkenhagen, Gerdies, Kraeft bei polaren Stoffproben vorausgesetzt werden muß, der Haupthinderungsgrund dafür, um mit dieser Meßvorrichtung die DK von Suspensionen bzw. kolloidalen Lösungen hoher Viskosität infolge unvermeidbarer Durchfließschwierigkeiten kontinuierlich messen zu können.

Dieser Nachteil zeigte sich erwartungsgemäß auch bei dem medizinisch hochinteressanten E_{010} -Hämatokritmeßverfahren nach K. Günther (Dissertation Karl-Marx-Universität Leipzig 1968).

Es ist auch bereits vorgeschlagen worden (Schmolinski in Nachrichtentechnik-Elektronik 30 [1980] H. 4, S. 168 bis 170), für die komplexe DK-Ermittlung einen H_{011} -Resonator zu verwenden, der größere rohrförmige Proben (ohne dritte Schicht) zuläßt und keinen elektrischen Kontakt zwischen Resonatorwand und Deckel erfordert, also die Probenwechsel erleichtert, ohne daß dabei verfälschende Resonanzänderungen auftreten. Die umfangreichen Berechnungen, die notwendig werden, um von den Kennwerten der Probe $a, b, \epsilon, \epsilon', \tan \delta$ und den Eigenwertänderungen des Resonators f_0, f_1, Q_0, Q_2 zu einer Stoffanalyse zu kommen, macht aber diese Verfahrensweise für verlustarme Proben zwar genau, aber zu langwierig für Betriebsmessungen. Komplex im Frequenzbereich wird der Rechengang, wenn man die von Ephan (Nachrichtentechnik-Elektronik 31 [1981] H. 10, S. 427 bis 429) für den einfacher zu behandelnden E_{010} -Resonator nachgewiesene Komplexität der Nullstellen berücksichtigt.

Die bekannten Verfahren haben zusammengefaßt den Nachteil, daß entweder ihre universelle Anwendbarkeit und Genauigkeit fehlt oder daß sie zu komplizierte Zusammenhänge zwischen den Meßwerten und den Stoffzusammensetzungen haben, um Betriebsmessungen damit durchführen zu können, und selbst für Labormessungen ist der Aufwand sehr hoch.

Ziel der Erfindung

Mit der Erfindung soll eine genaue und schnelle Messung ermöglicht werden, wobei Einschränkungen in der Anwendbarkeit auf spezielle Stoffe zu vermeiden sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aus einer Analyse der technischen Mängelursachen ergibt sich, daß die bekannten Meßverfahren und auch -vorrichtungen einen Widerspruch zwischen der Genauigkeit und der universellen und schnellen Anwendbarkeit aufweisen.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, diesen Widerspruch zu überwinden und die Ungenauigkeiten bzw. Vernachlässigungen (z. B. des Dreischichtenproblems) im Meßverfahren ebenso zu vermeiden, wie den hohen Zeitaufwand oder eingeschränkte geometrische Abmessungen der Stoffproben, die die Anwendbarkeit begrenzt.

Ausgehend von einem Verfahren zur Konzentrationsbestimmung mittels Mikrowellen, bei dem sich der zu prüfende Stoff in einem zentrisch einen Hohlraumresonator durchdringenden Probenbehälter befindet, bei dem der Hohlraumresonator mit elektrischen Meßeinrichtungen zur Ermittlung der Resonanzfrequenz und Güte verbunden ist und bei dem zuerst Vergleichswerte des leeren Hohlraumresonators bzw. Probenbehälters und danach des mit einer bekannten Stoffprobe gefüllten Hohlraumresonators ermittelt und aus den Änderungen dieser elektrischen Werte danach über die Lösung des Mehrschichtenproblems mittels Zylinderfunktionen, Vektorpotentialdefinitionen und die Maxwell'schen Gleichungen die komplexen Werte der elektrischen und magnetischen Feldstärke ermittelt werden, wird diese Aufgabe erfindungsgemäß mit einem mehrschrittigen Verfahren mit mehreren einmaligen vorbereitenden Schritten und nur einem sich für jede Messung wiederholenden Schritt gelöst. Dabei wird als erster Schritt den zu prüfenden Stoffen entsprechend ihrer Konsistenz (Viskosität, Dichte) und elektrischer Leitfähigkeit ein Probenbehältermaterial und -durchmesser zugeordnet, das Bestandteil von austauschbaren zentrischen Einsätzen eines H_{011} -Monomodens-Hohlraumresonators ist. In einem zweiten Schritt werden Messungen mit diesem Einsatz und einem typischen bekannten Stoffbestandteil durchgeführt. In einem dritten Schritt wird rechnergestützt eine exakte Berechnung unter Ansatz der Durchmesserverhältnisse und der komplexen Werte von Frequenz, Dielektrizitätskonstante und Verlustwinkel durchgeführt, bei der die komplexen Nullstellen ermittelt und einfachere stofftypische Funktionen bzw. Eichkurven für die Stoffkomponenten abgeleitet werden. Im vierten Schritt, der eigentlichen laufenden Konzentrationsbestimmung der Stoffe mit gleichem bzw. identischem Einsatz bei gefülltem bzw. durchflossenem Probenbehälter werden nur noch diese Funktionen bzw. Eichkurven verwendet. Einfache Rechengänge bzw. Eichkurven bei analogen Messungen lassen sofort die genauen Konzentrationswerte erkennen. Mit den gut reproduzierbaren Werten der Meßvorrichtung bleibt nur noch die einmalige Einrichtungs- und Rechenzeit groß.

Eine weitere Erhöhung der Meßgenauigkeit und Universalität der Anwendung ist mindestens bei flüssigen Stoffen mit temperaturabhängigen Werten beim zweiten und vierten Schritt erzielbar, wenn sie kontinuierlich durch den Probenbehälter bewegt, vorzugsweise gesaugt werden.

Eine besonders für die erforderliche Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse geeignete Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens besteht im wesentlichen aus einem zylindrischen H_{011} -Hohlraumresonator mit austauschbaren zentrischen Einsätzen, die den Resonator einerseits über eine Dämpfungsmaterialeinlage (zur Unterdrückung unerwünschter Schwingungsmoden) im vollen Durchmesserbereich und andererseits mit einer Präzisionsführung abschließen, deren Durchmesser etwas größer als der maximale Probenbehälterdurchmesser ist. Mit diesem Einsatz kann in vorteilhafter Weiterbildung dieser Vorrichtung eine Wasserstrahlpumpe gekoppelt sein.

Eine geeignete Vorrichtung zur Durchführung des zweiten und vierten Verfahrensschrittes besteht aus einem Wobbelgenerator zur Bereitstellung des Meßsignals, einem nachgeordneten variablen 3-dB-Dämpfungsglied, Güteermittlung im Eingang zum Hohlraumresonator und an dessen Ausgang aus einer parallelen Anordnung eines Frequenzzählers und einer über einen Detektorknopf angekoppelten Anzeige der Amplitude.

Die gegensätzlichen Forderungen der Viskosität und der Leitfähigkeit an den Probendurchmesser werden mit der beim ersten Schritt erfolgenden geeigneten Dimensionierung des Probenbehälters mit bekannten Materialeigenschaften überwunden. Dabei wird der Effekt ausgenutzt, daß mit wachsender Zähflüssigkeit eines wäßrigen Stoffgemisches infolge Volumenverdrängung im Schutzrohr der Anteil der verlustbehafteten, polaren Komponente gegenüber der in der Regel verlustarmen, nicht polaren Komponente abnimmt. Aus der verminderten Leitfähigkeit der Stoffprobe resultiert dadurch für den Hohlraumresonator eine geringere Dämpfung, die zur Ermittlung der Mikrowellenmeßwerte einen ausreichend großen Durchmesser der Probenhalterung für die Berücksichtigung auch höherer Viskosität zuläßt.

Mit der einmaligen mikrorechen-technischen Meßwertverarbeitung im dritten Verfahrensschritt ist die exakte Lösung des Dreischichtenproblems im Komplexen nicht mehr gegenüber dem theoretisch recht einfach zu behandelnden, aber mehrere Nachteile aufweisenden E_{010} -Resonatortyp unüberwindliches Hindernis bei der laufenden Meßwertauswertung. Somit entstehen für das Verfahren und die Vorrichtung zur komplexen Konzentrationsbestimmung flüssigkeitshaltiger Stoffproben folgende Vorteile des H_{011} -Meßresonators:

- Der Durchmesser verlustreicher Proben darf wegen der geringeren Dämpfungsauswirkung im Zentrum (infolge der gegen Null gehenden elektrischen Feldstärke) bis zu zehnmal größer gewählt werden als im Fall der E_{010} -Methode.
- Die Abdeckplatte benötigt wegen kreisförmiger Wandströme keinen elektrischen Kontakt zur Resonatorwand. Dadurch ist die Reproduzierbarkeit der Eigenwerte trotz Öffnens und Schließens des Resonators sicher gewährleistet und der Einsatz- und Probenbehälterwechsel schnell und unproblematisch durchführbar.
- Unerwünschte Moden sind durch Dämpfungsmaterial in einem Spalt zwischen Deckel und Resonatorwand leicht zu unterdrücken.
- Die sehr hohe Güte des Meßresonators ermöglicht die Messung auch relativ kleiner Verlustwinkel der Proben.

Ausführungsbeispiel

Im nachfolgenden Ausführungsbeispiel wird die Erfindung näher beschrieben. In den zugehörigen Zeichnungen zeigen die

Fig. 1: einen H_{011} -Meßresonator mit Einsatz und Probenbehälter,

Fig. 2: einen universell einsetzbaren Meßplatz für Resonatoren und

Fig. 3: eine einfache stofftypische Funktion mit angedeuteter Abhängigkeit der Meßgrößen f_r und Q von der Proben-DK $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ für die Konzentrationsbestimmung von HNO_3 in H_2O .

In Fig. 1 ist der prinzipielle Aufbau des H_{011} -Meßresonators und der austauschbaren Einsätze für geeignete Probenbehälterdurchmesser entsprechend der Erfordernisse durch Leitfähigkeit und Viskosität des Probenmaterials dargestellt.

Die flüssige Probe 1 wird, um Erwärmungseffekte zu vermeiden, z. B. mit einer nicht dargestellten Wasserstrahlpumpe kontinuierlich durch den Probenbehälter 2 gesaugt, das von einer schraubbaren Präzisionsführung 3 genau zentrisch innerhalb des Resonators 7 gehalten wird. Die relativ schwere Deckplatte 6 aus Messing läßt sich bequem und lagestabil auswechseln, da ihre Position auf dem Dämpfungsmaterial 4 durch ihr Gewicht und zwei Paßstifte 5 hinreichend genau fixiert ist. Die Einsätze bestehen jeweils aus Probenbehälter 2, Präzisionsführung 3 und Deckplatte 6.

In Fig. 2 ist ein universell einsetzbarer Meßplatz zur Ermittlung der Resonanzfrequenz und Güte des Resonators für die Durchführung des zweiten und vierten Schrittes des Verfahrens sowohl mit als auch ohne Probe abgebildet. Der X-Band-Wobbelgenerator 11 stellt ein unmoduliertes Meßsignal zur Verfügung, wodurch die Verarbeitung der Amplitude und der Frequenz mit digitalen Meßgeräten und damit eine Automatisierung des Meßvorganges ermöglicht wird. Das variable 3-dB-Dämpfungsglied 12 ist in bekannter Weise für die zur Güteermittlung erforderliche Bandbreitenmessung bestimmt. Die Schwingfrequenz des Meßresonators 13 wird mit Hilfe der Anzeige 16 und dem zugehörigen Detektorkopf 15 durch Abgleich auf Maximum ermittelt. Der digitale Frequenzzähler 14 besitzt im X-Band eine absolute Frequenzauflösung von 5 kHz, wodurch der Meßaufbau die erwünschte Genauigkeit aufweist.

Die rechnergestützte und exakte Berechnung im dritten Schritt erfolgt nach an sich bekannten Funktionen ausgehend von den Maxwell'schen Gleichungen, angewendet für die gestörte Wellenausbreitung im H_{011} -Hohlraumresonator mit komplexbehandeltem dreischichtigem Dielektrikum (Probe, Probenbehälterwand, Luft) mit komplexen Zylinderfunktionen und den komplexen Wellenzahlen und komplexen Frequenzen. Die Ableitung des umfangreichen Rechenprogramms, das für die vollständige Lösung dieser Problematik erforderlich ist, gehört nicht in diesen Rahmen, ergibt aber ein entsprechend genaues System der komplexen Dielektrizitätskonstanten innerhalb des Probenbehälters in Form von Tabellen bzw. Kurven.

In Fig. 3 ist die Zuordnung der Meßgrößen: Resonanzfrequenz f_r und Güte Q , zu den Absolutwerten der komplexen Proben-DK $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ für die Parameter des Resonators für einen Einsatz mit Probenbehälter für 1,5 mm Probendurchmesser dargestellt. Aus der Position des eingetragenen DK-Wertes von reinem Wasser ist zu erkennen, daß sich Fig. 3 in einem weiten Bereich als Grundlage für verschiedenartige Eichkurven zu exakten Konzentrationsbestimmungen von verlustreichen wäßrigen Lösungen eignet, wenn aus den Vormessungen lt. zweitem Schritt die notwendigen genauen Angaben sowohl über die DK als auch über die Volumenverdrängung der einzelnen Probenkomponenten bekannt sind.

Als eine im vierten Schritt auswertbare einfache Funktion ist eine Konzentrationsbestimmung von HNO_3 in H_2O mit einigen Konzentrationspunkten eingetragen (durchgezogene Linie). Als Koordinaten sind die bei den Messungen erhältlichen Werte der Resonanzfrequenz f , und Güte Q eingetragen. Die Konzentrationspunkte sind in Bruchteilen der Normallösung N ($1 N = \text{Säure}$, die 1 Mol Salpetersäure/Liter enthält) eingetragen. Weiterhin sind einige Funktionen der komplexen Dielektrizitätskonstanten ϵ' (strichpunktiert) und ϵ'' (gestrichelt) angedeutet, wobei nur der interessierende Frequenzbereich ausschnittsweise dargestellt ist. Andere Flüssigkeitsproben können in auch für den verwendeten Resonator und Einsatz, für den diese Meßwerte zutreffen, in anderen Frequenz- und Gütebereichen liegen, die sich, bei entsprechender Berechnung im dritten Verfahrensschritt, in den vollständigen Wertetabellen bzw. Kurven mit ergeben.

Es ist erkennbar, daß eine Betriebsmessung mit variabler HNO_3 -Konzentration anhand der Eichkurve leicht übersichtlich und genau ausführbar ist, zumal die Konzentrationsverteilung entlang der Eichkurve annähernd logarithmisch verläuft. Für die durchgehend digitale Messung kann die einfache Ergebnisfunktion auch der Berechnung zugrunde gelegt werden, wobei natürlich die Meßanordnung nach Fig. 2 anstelle der Anzeige 16 mit einem Analog-Digitalwandler zu verändern und durch einen Rechner mit Eingabe von Frequenz, Gütewert und Funktion zu ergänzen ist.

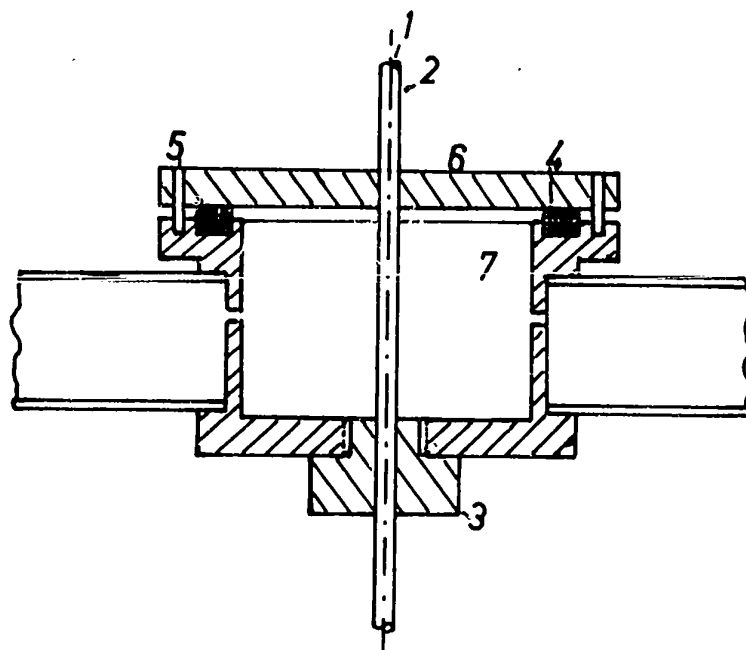


Fig.1

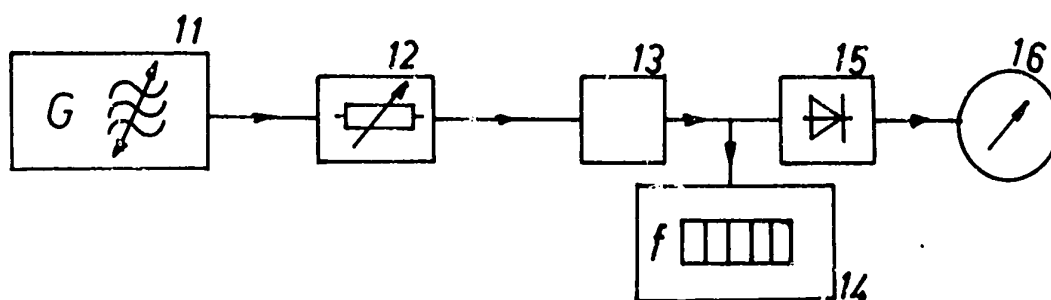


Fig. 2

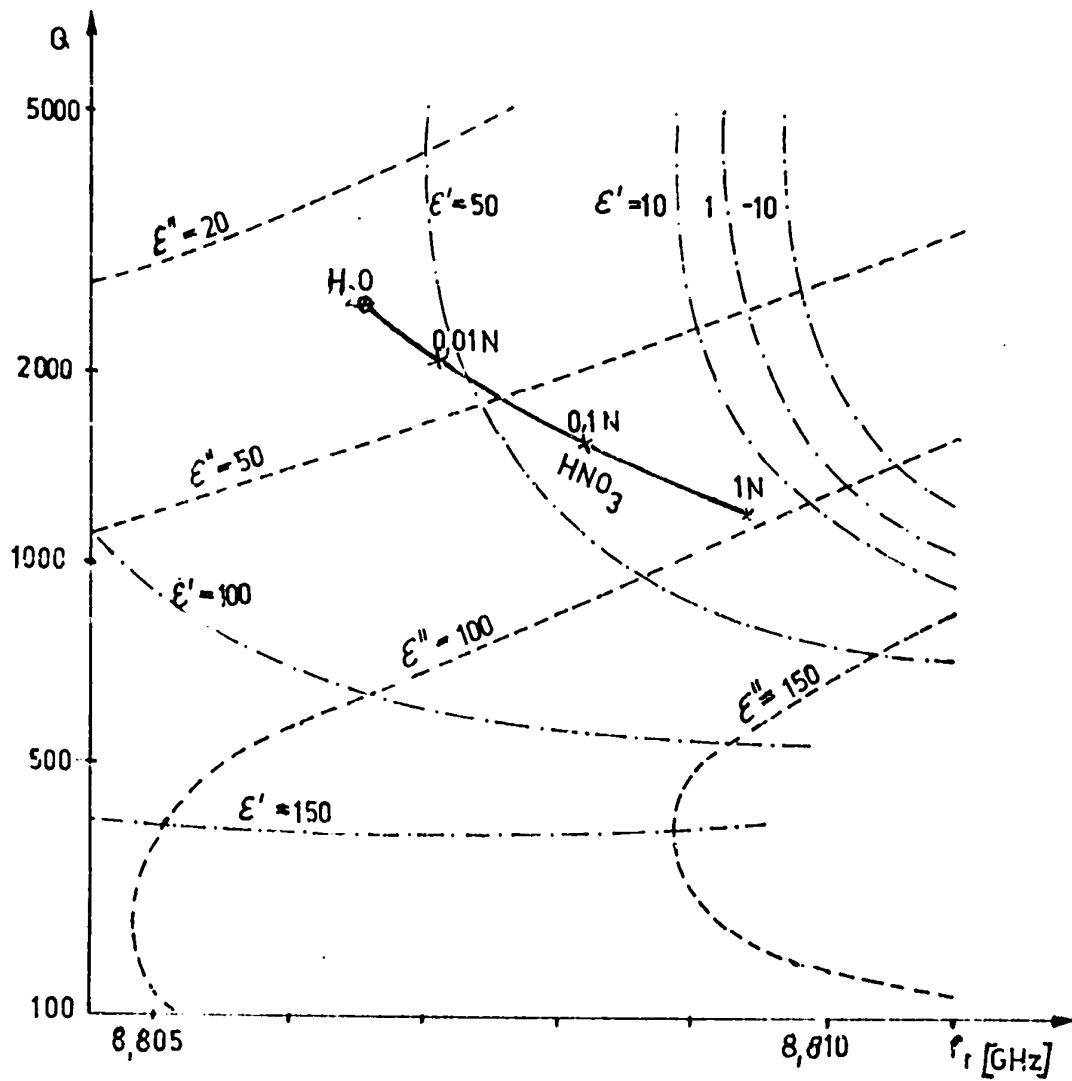


Fig. 3