

Rochlenko, A.A., Truksina, T.S., Macievskij, G.A.
Leningrader chemisch-pharmazeutisches Institut

KONTINUIERLICHE KRISTALLISATIONSKONTROLLE AM BEISPIEL
VON ASCORBINSÄURE

Deutsche Vollübersetzung aus:

Izvestija vysšich učebnyh zavedenij. Piščevaja tehnologija.
Krasnodar, 1985, Nr 5(168), S. 70 - 73.

Russ.: НЕПРЕРЫВНЫЙ КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
НА ПРИМЕРЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Neprerывnyj kontrol' processa kristallizacii
na primere askorbinovoj kisloty

A method for continuous monitoring (without sampling) of the crystn. process was developed for *ascorbic acid* [50-81-7]. The method is based on measuring ultrasound absorption (at 2-3 MHz) by an ascorbic acid suspension (satd. aq. soln.) contg. a known amt. of added ascorbic acid crystals under continuous stirring. The method allows measuring the concn. of crystals at any period of the crystn. process and at different temp. regimens. The results did not differ significantly from those obtained by the traditional gravimetric method.

Bei der Durchführung der Kristallisation sind Informationen über die Konzentration der Kristalle zum jeweiligen Zeitpunkt notwendig, ebenso über den Zeitpunkt des Prozessendes, dem in den meisten Fällen die vorgegebene bzw. maximale Kristallkonzentration entspricht.

Bei der Kristallisation von Substanzen, insbesondere von Ascorbinsäure, bestimmt man in der Praxis die Kristallkonzentration nach dem Ausdruck

$$C_{kr} = C_{ur} - C_{Mutter} \quad (1)$$

wobei C_{kr} die gesuchte Kristallkonzentration, C_{ur} und C_{Mutter} die Konzentration der ursprünglichen Lösung und der Mutterlage bezeichnen, jodometrisch oder spektrphotometrisch bestimmt. Bei diesen Methoden ist eine Vorab-Probeentnahme vorgesehen, wodurch eine kontinuierliche Kristallisationskontrolle unmöglich wird.

Von uns wurde eine Methode zur kontinuierlichen Analyse dieses Vorgangs erarbeitet, die diese besagten Mängel nicht besitzt. Das Verfahren besteht darin, daß durch die ständig gemischte Lösung schwache Ultraschallschwingungen hindurchgeschickt werden und danach der Ultraschall-Absorptionskoeffizient α bestimmt und C_{kr} nach den ermittelten Eichabhängigkeiten $\alpha = f(C_{kr})$ festgestellt wird. Bei einer solchen Vorgehensweise wird die Kristallisation als ein Bildungsprozeß einer Suspension mit unbekannter Konzentration der dispersen Phase betrachtet. Da in Suspensionen $\alpha = f(C_k, r)$, wobei C_k die Partikelkonzentration und r die mittleren Partikelabmessungen bezeichnen, sind eindeutige Messungen unter Verwendung der jeweiligen Einparameter-Methode möglich bei $r = \text{const.}$ Wie die Angaben der mikroskopischen Dispersionsanalyse zeigten, wurde eine solche Bedingung bei den Modell-Systemen KNO_3 und $(NH_4)_2SO_4$ und dem Arbeitsmittel Ascorbinsäure erfüllt.

Die Messungen von α erfolgten durch Impuls-Methode mit 2 - 3 MHz Frequenz. Da nach /1/

$$\alpha = \ln \frac{u_1}{u_2} / l_1 - l_2, \quad (2)$$

wobei u_1 und u_2 die Spannungen am Piezogeber bei den jeweiligen Abständen zwischen dem Piezogeber und dem Piezostrahler l_1 und l_2 bezeichnen, wird der maximale theoretische Meßfehler $\alpha(\beta_\alpha)$ aus dem Ausdruck bestimmt, der durch Feststellung des vollständigen Differentials der Funktion (2) ermittelt wurde:

$$\beta_\alpha = \left[1 / \ln \left(\frac{u_1}{u_2} \right) \right] (\beta_{u_1} + \beta_{u_2}) + \beta_{\Delta l}, \quad (3)$$

wobei β_{u_1} , β_{u_2} , $\beta_{\Delta l}$ die relativen Meßfehler von u_1 , u_2 , Δl bezeichnen; $\Delta l = l_1 - l_2$. Die von uns durchgeführten theoretischen Untersuchungen der Hauptfaktoren, die durch den Ausdruck (2)

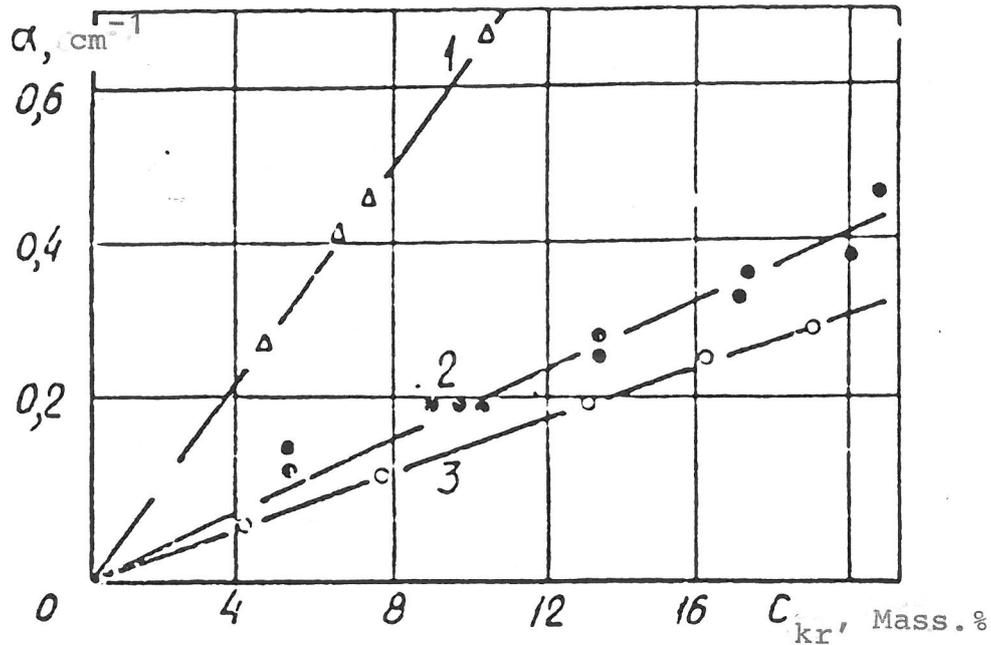
bedingt sind und Einfluß haben auf die Meßgenauigkeit von α , insbesondere der instrumentenbedingten Fehlergrößen, aber auch derjenigen Fehler, die durch den Unterschied zwischen dem theoretischen Modell und dem tatsächlichen Bild vom Schallfeld bedingt sind, zeigten, daß die maximal mögliche theoretische relative Fehlergröße von α nicht über 10% liegen dürfte.

Die Meßvorrichtung umfaßt den Elektronik-Block und den Piezogeber, der bei den Messungen direkt in die untersuchte Substanz gelegt wird. Schematisch ist die Anlage des Elektronik-Blocks im Grundsatz der in /1/ beschriebenen Anlage ähnlich. Für diese Messungen wurde von uns ein spezieller Piezogeber gebaut. Um die Fehlerkomponenten zu verringern, die durch die Nichtparallelität der Piezoelemente bedingt sind, wird der Piezogeber über keilförmige Führungen vom Typ "Schwalbenschwanz" angebracht.

Die Wahl des besagten Frequenzbereichs ist dadurch bedingt, daß bei einer Frequenz unter 2 MHz aufgrund des geringen α genaue Messungen nur bei einem großen Spalt zwischen dem Piezostrahler und dem Piezogeber möglich sind. Bei über 3 MHz Frequenz sind die Messungen im Bereich hoher Kristallkonzentrationen in der Suspension (10 - 37 Mass.%) aufgrund starker nichtlinearer Verzerrungen unmöglich.

Die Abhängigkeiten $\alpha = f(C_{kr})$ wurden in den Suspensionen von Ascorbinsäure, KNO_3 und $(NH_4)_2SO_4$ folgendermaßen ermittelt: in die gesättigte wässrige Lösung (mit bestimmter Temperatur) einer jeden Substanz wurden portionsweise unter ständigem Mischen Kristallmengen derselben Substanz hinzugegeben, wobei jedesmal α gemessen wurde. Die auf diese Weise ermittelte Abhängigkeit $\alpha = f(C_{kr})$ (siehe Abbildung) bei den Frequenzen $\nu = 2 - 3$ MHz kann man als Eichabhängigkeit verwenden, um die Kristallkonzentration bei gegebener Ultraschallfrequenz während der Kristallisation zu bestimmen.

Diese Methode wurde von uns am Beispiel der Kristallisation von Ascorbinsäure approbiert. Sie wurde unter Bedingungen durchgeführt, die den industriellen möglichst nahekommen. In einer



Bezeichnung der Abhängigkeiten:
1) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\nu = 3$ MHz; 2) Ascorbinsäure, $\nu = 2$ MHz; 3) KNO_3 , $\nu = 2$ MHz.

temperaturkonstanten Zelle wurde eine bei 60°C gesättigte wässrige Ascorbinsäurelösung (ursprüngliche Konzentration 45 Mass.%) zubereitet. Daraufhin wurde die Lösung unter ständigem Mischen auf 38°C luftgekühlt und auf 4°C wassergekühlt. Dabei wurden ständig kontrolliert: 1) die Temperatur der Lösung in der Zelle; 2) die Größe α ; 3) mikroskopisch die Kristallabmessungen in den während des Vorgangs entnommenen Proben. Die Ergebnisse der mikroskopischen Analyse zeigten, daß sich die Kristallabmessungen bei der Ascorbinsäurekristallisation während des gesamten Vorgangs nicht änderten. Zum Ende erreichte die Kristallkonzentration ihren maximalen und für die Endtemperatur des Versuchs konstanten Wert, was der Konstante α entspricht. Die Kristallisationsdauer von Ascorbinsäure beträgt 45 - 50 min. Die Versuche zeigten, daß zwei gleiche Werte von α , gemessen in 5 min Abstand, Kriterium für das Ende des Kristallisationsvorgangs sind.

Die theoretische maximale relative Fehlergröße wird bestimmt durch den Ausdruck

$$\beta = \beta_x + \beta_K \quad (4)$$

wobei β , β_x , β_K die relativen Meßfehler von C_{kr} , α und K bezeichnen; K Tangens des Neigungswinkels der Abhängigkeiten $\alpha = f(C_{kr})$. Den echten Fehlerwert bestimmten wir durch Auswertung der Meßergebnisse auf der Grundlage der Student-Verteilung bei Konfidenzwahrscheinlichkeit $\alpha_{konf} = 0,95$. Dabei ging dem Schritt des Nachweises des numerischen Fehlerwertes das Auffinden der Verteilungsart voraus. Die Ähnlichkeitsuntersuchungen wurden nach dem Kriterium χ^2 (K. Pearson) durchgeführt. Die Berechnungen zeigten, daß sich die Fehler nach dem normalen Gesetz verteilen. In der Tabelle sind die Werte der Kristallkonzentrationen angegeben, die am Beispiel von Ascorbinsäure durch Messung von α während der Kristallisation bei verschiedenen Temperaturen ermittelt wurden. Angegeben sind auch die Werte der Ascorbinsäure-Kristallkonzentrationen, bestimmt bei Kristallisation nach dem Wägeverfahren, und die β -Werte.

T a b e l l e

Nummer des Versuchs	t der Lösung, °C		C _{kr} , Mass.%, bestimmt nach		β, %
	Anfangs- temp.	End- temp.		d. Wäge- verfahren	
1	30	20	4,6	4,8	4,15
2	30	22	4,0	4,2	4,75
3	40	22	15,4	15,8	2,53
4	40	21	14,4	14,6	1,36
5	40	20	15,5	14,8	4,70
6	50	22	24,5	25,0	2,00
7	60	4	36,8	37,0	0,54
8	60	4	33,2	34,0	2,35
9	60	2,6	33,0	33,5	1,50

Es muß noch darauf hingewiesen werden, daß der Anwendungsbereich dieser entwickelten Methode durch die Kristallisationsvorgänge beschränkt ist, in deren Verlauf es zu keiner Partikel-
ausflockung kommt. Wie in /2/ aufgezeigt, ist die Abhängigkeit $= f(C_{kr})$ andererseits nichtlinear, und da der Nichtlinearitätsgrad je nach den Abmessungen und der Menge der Flocken variiert, kann sie nicht zur Ermittlung der Kristallkonzentration angewandt werden.

Schlußfolgerungen

Mit der von uns entwickelten Methode der kontinuierlichen Kontrolle des Kristallisationsvorgangs kann man ohne Probeentnahme operativ die Kristallkonzentration während des Vorgangs messen und den Zeitpunkt des Prozeßendes bestimmen. Die ermittelte Eichabhängigkeit und die festgestellten metrologischen Charakteristiken der entwickelten Methode sind anwendbar, um die Kristallisation von Ascorbinsäure zu kontrollieren.

Literatur

1. Абрамзон А. А., Рохленко А. А. — В кн.: Поверхностно-активные вещества, гл. 5. Методы и приборы анализа эмульсий. Л.: Химия, 1975, с. 201.
Abramzon, A.A., Rochlenko, A.A.: Metody i pribory analiza emul'sii. (Glava 5).
In: Poverchnostno-aktivnye veščestva. Leningrad: Chimija, 1975, S. 201.
/Methoden und Geräte zur Emulsions-Analyse; russ./
2. Абрамзон А. А., Макагонова Н. Е., Рохленко А. А. Метод определения флоккуляции эмульсий. — Коллоидн. ж., 1975, 37, № 3, с. 533.
Abramzon, A.A., Makagonova, N.E., Rochlenko, A.A.: Metod opredelenija flokuljacji emul'sij.
In: Kolloidnyj žurnal. Moskva, 37 (1975), Nr 3, S. 533 bis 535.
Engl.: Method for determination of emulsion flocculation.
In: Colloid journal of the USSR. New York, 37 (1975), Nr 3, S. 476 - 478.

Abteilung für wissenschaftliche
Forschungsarbeiten

Redaktionseingang
30.5.1983

Stuttgart, den 28. September 1989

**Übersetzungsstelle
der Universitätsbibliothek Stuttgart**

übersetzt von

Ottmar Pertschi
(Ottmar Pertschi)
Dipl.-Übersetzer