

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

Oktober 1966

KFK 527

Institut für Reaktorbauelemente

Analytische Anwendung von Festelektrolyten zur Sauerstoffbestimmung

H. Wagner, H. Sundermann



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

Sonderdruck

aus der „Zeitschrift für analytische Chemie“, 222. Band, 2. Heft (1966) 217

Analytiker-Tagung, 13. bis 16. April 1966 in Lindau (Bodensee)

Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York | J. F. Bergmann, München

Analytische Anwendung von Festelektrolyten zur Sauerstoffbestimmung

H. WAGNER und H. SUNDERMANN

Institut f. Reaktorbauelemente, Kernforschungszentrum Karlsruhe

Eingegangen am 24. Juni 1966

Summary. The analytical determination of oxygen by use of solid electrolytes in the liquid and in the gaseous phase at high temperatures is described by two examples. In liquid copper the oxygen content during the oxidation and deoxidation was measured continuously and directly. Also in superheated steam the oxygen content due to dissociation was measured and compared with the theoretical value calculated from thermochemical data. There was only a small deviation between the two results.

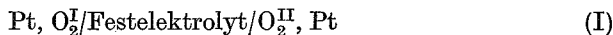
I. Problemstellung

Die klassischen Verfahren der Sauerstoffbestimmung sind im Anwendungsbereich oft eingeschränkt. Dies ist besonders dann der Fall, wenn sich das auf Sauerstoff zu untersuchende Medium auf höherer Temperatur befindet, oder wenn die Untersuchung nicht in der ursprünglich vorliegenden Phase durchgeführt werden kann, so daß Probeentnahmen erforderlich sind. Somit ist nicht gewährleistet, ob der tatsächliche, ursprünglich vorliegende Sauerstoffgehalt ermittelt wird. Eine weitere Beschränkung der klassischen Bestimmungsmethoden liegt darin, daß sie nicht selektiv auf Sauerstoff ansprechen und daher oft gerade im interessierenden Bereich kleiner Konzentrationen anderweitige Verunreinigungen als Blindwert in die Messung stärker eingehen als die an sich gefragte Meßgröße. Ein Verfahren zur direkten und kontinuierlichen analytischen Bestimmung von Sauerstoff bei erhöhter Temperatur in flüssiger und gasförmiger Phase wurde ermöglicht durch die Entwicklung von praktisch rein Sauerstoffionen leitenden Festelektrolyten, wie sie im Rahmen anderer Problemstellungen schon von mehreren Autoren Anwendung fanden [1, 3—6, 8].

Im folgenden soll über zwei Anwendungsmöglichkeiten dieses elektrochemischen Verfahrens berichtet werden, zum einen über die Sauerstoffbestimmung in flüssigem Kupfer [7, 9] als Modellfall der Anwendungsmöglichkeit in flüssiger Phase, zum anderen über die Sauerstoffbestimmung in Heißdampf als Beispiel der technischen Anwendung dieses Verfahrens in der Gasphase.

II. Thermodynamische Zusammenhänge

Das zur Anwendung kommende Meßprinzip beruht auf der Messung der EMK zwischen zwei Sauerstoffelektroden mit verschiedenen Sauerstoffpartialdrucken, welche auf Grund einer nur Sauerstoffionen leitenden Trennwand zu einer Potentialdifferenz führen. Die Berechnung des Potentials der galvanischen Festkörperkette



unterscheidet sich in keiner Weise von der Berechnung wäßriger Systeme. Bezeichnet man die linke Seite der Kette mit Index I, die rechte Seite mit II, so muß beim Transport von Sauerstoff durch die Trennwand vom Teilsystem I nach II dieser vom Partialdruck p^{I} beim Systemdruck P^{I} auf den Partialdruck p^{II} beim anderen Systemdruck P^{II} überführt werden. Ist die Trennwand (z. B. mit CaO dotiertes Zirkoniumdioxid) nur durchlässig für Sauerstoffionen, müssen entsprechend: $2 \text{O}^{2-} = \text{O}_2 + 4 \text{e}^-$ dabei auch Ladungen Q vom Potential u^{I} zum Potential u^{II} gebracht werden.

Für die freie Enthalpie G des Gesamtsystems gilt:

$$G = \sum_{i,k} n_{i,k} g_{i,k}(T, p_{i,k}) + G_{\text{elektrisch}} \quad (1)$$

wobei g molare Enthalpien oder chemische Potentiale

n Molzahlen

i, k Laufzahlen ($i = 1$ Sauerstoff, $i = 2$ Elektronen, $k = I$ System I, $k = II$ System II).

Wenn nur kleine Molzahlen dn variiert werden, muß im Gleichgewicht dG verschwinden.

Da im vorliegenden Fall $dn = dn_{II} = -dn_I$ und ferner allgemein $Q = -nzF$ gilt, wobei z die Wertigkeit und F die Faradayzahl bedeuten, folgt für $dG = 0$ unter Berücksichtigung von $G_{el} = Q_k u_k$

$$g_{O_2}^{II}(p_{II}) - g_{O_2}^I(p_I) + g_e^{II} - g_e^I - zF(u_{II} - u_I) = 0. \quad (2)$$

Berücksichtigt man, daß, wie aus $\frac{dg}{dp} = V$ folgt,

$$g(p') = g(p'') + RT \ln(p'/p'') \quad (3)$$

und setzt man $g_e^{II} - g_e^I = g_e$ und $u_{II} - u_I = U$, so folgt

$$zUF = RT \ln(p_{O_2}^{II}/p_{O_2}^I) + g_e. \quad (4)$$

Mißt man die Potentialdifferenz über gleiche Leiter (Pt) und führt diese durch gleiche Temperaturgradienten, so verschwindet das durch die chemischen Potentiale der Elektronen auftretende Glied g_e .

Gl. (4) ist unabhängig vom unterschiedlichen Gesamtdruck in den beiden Teilsystemen, da nur die Partialdrucke eingehen.

III. Bestimmung von Sauerstoff in flüssigem Kupfer

Im speziellen Fall der Sauerstoffbestimmung im flüssigen Kupfer gilt unter der Voraussetzung, daß gasförmiger Sauerstoff vom Partialdruck p_{O_2} sich im Gleichgewicht befindet mit gelöstem Sauerstoff der Aktivität a_{O_2} :

$$a_{O_2}^2 = k \cdot p_{O_2} \text{ oder } p_{O_2} = \frac{1}{k} a_{O_2}^2 = k' a_{O_2}^2, \quad (5)$$

wobei der Löslichkeitskoeffizient k die Gleichgewichtskonstante der Lösungsreaktion darstellt. Ist das flüssige Kupfer mit Sauerstoff gesättigt, so herrscht über der Schmelze der der Sättigungsaktivität $a_{O_2,s}^*$ zugehörige Sauerstoffpartialdruck $p_{O_2}^*$ und man erhält

$$p_{O_2}^* = k' a_{O_2,s}^{*2}. \quad (6)$$

Mit den Gl.n. (4) und (5) bzw. für den Fall der Sättigung (4) und (6) ergibt sich

$$U = \frac{RT}{4F} \ln \frac{k' a_{O_2}^2}{p_{O_2}^I} \quad (7)$$

und

$$U^* = \frac{RT}{4F} \ln \frac{k' a_{O_2,s}^{*2}}{p_{O_2}^I}, \quad (8)$$

IV. Bestimmung von Sauerstoff in Wasserdampf

Bei der Bestimmung von Sauerstoff in überhitztem Wasserdampf ist zu beachten, daß neben eventuellen Verunreinigungen grundsätzlich Sauerstoff vorhanden ist auf Grund des Dissoziationsgleichgewichtes



Die Partialdruckabhängigkeit des Gleichgewichtes (10) ist gegeben durch die Beziehung:

$$\frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = \exp \frac{\Delta G^\circ}{RT} = k_p, \quad (11)$$

wobei p_{H_2} , p_{O_2} und $p_{\text{H}_2\text{O}}$ die Partialdrücke des Wasserstoffes, Sauerstoffes und Wassers darstellen. Gl. (11) ist die erste Bestimmungsgleichung zur Berechnung des Dissoziationsgleichgewichtes (10). Sie gilt für beliebige Gesamtdrucke, da k_p vom Gesamtdruck des betrachteten Systems unabhängig ist. k_p errechnet sich nach Gleichung (11) aus dem Standardwert der freien Dissoziationsenthalpie von Wasser. Da Gl. (10) die Umkehrung der Bildungsgleichung von Wasser aus den Elementen darstellt, ergibt sich der Standardwert der freien Dissoziationsenergie gleich dem negativen Standardwert der tabellierten freien Bildungsenthalpie [2].

Aus Gl. (10) folgt, daß bei der Dissoziation von H_2O immer doppelt so viel H_2 wie O_2 entsteht:

$$2 p_{\text{O}_2} = p_{\text{H}_2}. \quad (12)$$

Weiterhin gilt bei Abwesenheit von Fremdgasen

$$p_{\text{O}_2} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} = P, \quad (13)$$

wobei P der Gesamtdruck des Systems ist. Mit den Gln. (11), (12) und (13) sind bei bekanntem Gesamtdruck P und bekannter Temperatur T die Partialdrücke p_{O_2} , p_{H_2} und $p_{\text{H}_2\text{O}}$ berechenbar. Man erhält unter der nach Lage des Gleichgewichtes (10) sicher zulässigen Voraussetzung $p_{\text{O}_2} \ll P$ in Näherung:

$$p_{\text{O}_2} = \sqrt[3]{\frac{k_p^2}{4} P^2}. \quad (14)$$

Mit obiger Gleichung folgt in anderer Darstellung die Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes p_{O_2} vom Gesamtdruck P , also für $p_{\text{O}_2}(P)$

$$p_{\text{O}_2}(P) = p_{\text{O}_2}(P = 1 \text{ at}) \sqrt[3]{P^2}. \quad (15)$$

Mit den Gln. (4) und (14) ergibt sich für den Fall, daß $p_{\text{O}_2}^{\text{II}}$ den aus der Wasserdampfdissoziation entstammenden Sauerstoff darstellt

$$U = \frac{RT}{4F} \ln \frac{\sqrt[3]{\frac{k_p^2}{4} P^2}}{p_{\text{O}_2}^{\text{I}}}, \quad (16)$$

wobei $p_{\text{O}_2}^{\text{I}}$ wiederum den Bezugsdruck darstellt und definiert vorgegeben wird.

Die Messungen in Wasserdampf bei erhöhtem Druck erforderten einen besonderen Autoklaven (Abb. 4) in Verbindung mit einer Meßsonde, die sowohl im Hinblick auf die Druckbeständigkeit als auch in Hinsicht auf die Gasdurchlässigkeit den vorgegebenen Versuchsbedingungen (bis 150 at) entspricht. Die gewählte Anordnung erlaubt, über zwei Einspritzpumpen einerseits Wasser, andererseits Sauerstoffdonatoren dem auf Druck befindlichen System direkt zuzugeben. Da der Autoklav

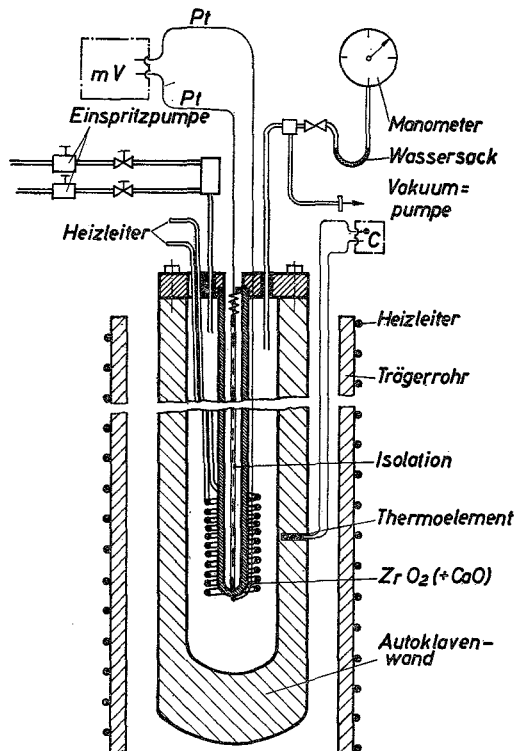


Abb. 4. Prinzipielle Versuchsanordnung zur Messung von Sauerstoff bei erhöhten Drücken

der vorgesehenen Druckbelastung (Material V₄A Stahl) nur bis ca. 600°C ausgesetzt werden kann, die Messung jedoch mit dem augenblicklich zur Verfügung stehenden Festelektrolyten (ZrO₂ + CaO) erst bei höherer Temperatur durchgeführt werden können, wurde eine zusätzliche Innenheizung im Autoklaven eingebaut, mittels der im Meßraum eine Temperatur von ca. 900°C erreicht werden kann. Eine Hochdruckmeßsonde, welche ein Minimum an Festelektrolyt erfordert, wird zur Zeit entwickelt. Das hier auftretende Problem der Verbindung Metall-Keramik soll durch Metallisieren des Festelektrolyten und anschließendes Verlöten gelöst werden. Weiterhin haben augenblickliche Untersuchungen die Entwicklung eines Festelektrolyten zum Ziel, der schon bei niedrigerer Temperatur (ca. 400°C), eine reversible Potential-einstellung ermöglicht.

Erste Messungen in Wasserdampf bei Abwesenheit von Verunreinigungen ergaben bei 1000°K und $P = 1$ at $U = -300$ mV, was unter Verwendung von Gl. (16) mit $p_{O_2}^I = 0,2095$ at (Luft von 1 at) einem Sauerstoffpartial-

druck $p_{\text{O}_2}^{\text{II}} = 1,87 \cdot 10^{-7}$ at entspricht. Dieses Ergebnisse stimmt mit dem theoretischen Wert $p_{\text{O}_2} = 1,24 \cdot 10^{-7}$ at [aus Gl. (14)] gut überein.

Als besonderer Vorteil dieses elektrochemischen Verfahrens bei beiden beschriebenen Anwendungen darf hervorgehoben werden, daß es gerade bei sehr kleinen Konzentrationen am empfindlichsten anspricht, da auf Grund der eingangs hergeleiteten Gleichung die EMK U in halblogarithmischer Weise von der zu messenden Sauerstoffkonzentration abhängt.

Zusammenfassung

Die analytische Bestimmung von Sauerstoff in flüssiger und gasförmiger Phase bei hohen Temperaturen mit Hilfe von Festelektrolyten wird an zwei Beispielen beschrieben. So konnte in flüssigem Kupfer während der Oxydation bzw. Desoxydation der sich ändernde Sauerstoffgehalt kontinuierlich und direkt gemessen werden. Auch wurde in überhitztem Wasserdampf der durch die Dissoziation bedingte Sauerstoffgehalt experimentell ermittelt und mit dem aus thermodynamischen Daten berechneten Wert verglichen. Es ergab sich eine nur geringfügige Abweichung.

Literatur

- [1] ALCOCK, C. B., and T. N. BELFORD: *Trans. Faraday Soc.* **1964**, 822. — [2] ELLIOTT and GLEISER: *Thermochemistry for steelmaking*. Addison-Wesley Publ. Co., Reading, Mass. London. — [3] FISCHER, W. A., u. W. A. ACKERMANN: *Arch. Eisenhüttenw.* **36**, 643, 659 (1965). — [4] KIUKKOLA, K., and C. WAGNER: *J. Electrochem. Soc.* **104**, 379 (1957). — [5] PETERS, H., u. H. H. MÖBIUS: *Patentschrift 21 673 WP 421/54892* (1958). — [6] PETERS, H., u. H. H. MÖBIUS: *Z. Physik. Chem.* **209**, 298 (1958). — [7] RICKERT, H., u. H. WAGNER: *Electrochim. Acta* **11**, 83 (1966). — [8] SCHMALZRIED, H.: *Z. Elektrochem.* **66**, 572 (1962). — [9] WAGNER, H.: *Diss., T.H. Karlsruhe 1965*.

Dr. H. WAGNER

Institut für Reaktorbauelemente, Kernforschungszentrum
75 Karlsruhe, Postfach 947