

BADANIE ZARODKOWANIA FLUORANTENU W ROZTWORACH W 1,2-DICHLOROETANIE METODĄ ULTRADŹWIĘKOWĄ

B. Marciniak, M. Szyrej

Instytut Chemii, Wyższa Szkoła Pedagogiczna,
42-200 Częstochowa, al Armii Krajowej 13/15

WSTĘP

Jedną z najważniejszych mierzalnych wielkości fizycznych, charakteryzujących wzrost i zarodkowanie kryształów, jest szerokość strefy metastabilnej, której miarą może być maksymalne przesylenie bądź powiązane z nim maksymalne przechłodzenie roztworu [1-4].

Parametr ten odgrywa istotną rolę w badaniu mechanizmów wzrostu kryształów, modelowaniu procesów tworzenia zarodków, a także w analizie niezwykle ważnych dla inżynierii chemicznej procesów, takich jak ekstrakcja i krystalizacja .

Maksymalne przechłodzenie bądź przesylenie roztworów można wyznaczyć przy użyciu metod pośrednich, polegających na określeniu temperatury, w której rozpoczyna się wytrącanie fazy stałej, obserwowane jako zmiana mierzonej wielkości takiej jak, np. gęstość, współczynnik załamania światła oraz lepkość, podczas ochładzania próbek roztworów [5-9].

W poprzednich pracach stwierdzono, że przydatne do tego celu mogą być także pomiary grupowej prędkości propagacji fal ultradźwiękowych [10-12].

Przedstawione w prezentowanej pracy, uzyskane przy użyciu tej metody, temperaturowe zależności prędkości propagacji fal ultradźwiękowych dla roztworu fluorantenu w 1,2-dichloroetanie (1,2-dCHLE), pozwoliły wyznaczyć wartości maksymalnych przechłodzeń roztworu ΔT_{\max} w zależności od szybkości ochładzania (b) tego roztworu.

Analiza procesu zarodkowania oparta na klasycznej teorii zarodkowania przeprowadzona m.in. w pracach Nývltá [1], Jansea i de Jonga [2], Mullina i Jančića [3] oraz Chianese i in. [4] prowadzi do wniosku, że pomiędzy logarytmami tych wielkości, powinna istnieć zależność liniowa (równanie 4), której nachylenie (m) odpowiada tzw. rzędowi procesu zarodkowania. Opierając się na tej analizie, podjęto próbę interpretacji uzyskanych wyników (b , ΔT_{\max}) w celu bliższej charakterystyki zarodkowania badanego fluorantenu, co mogło mieć szersze znaczenie dla opisu tego procesu w roztworach nieelektrolitów.

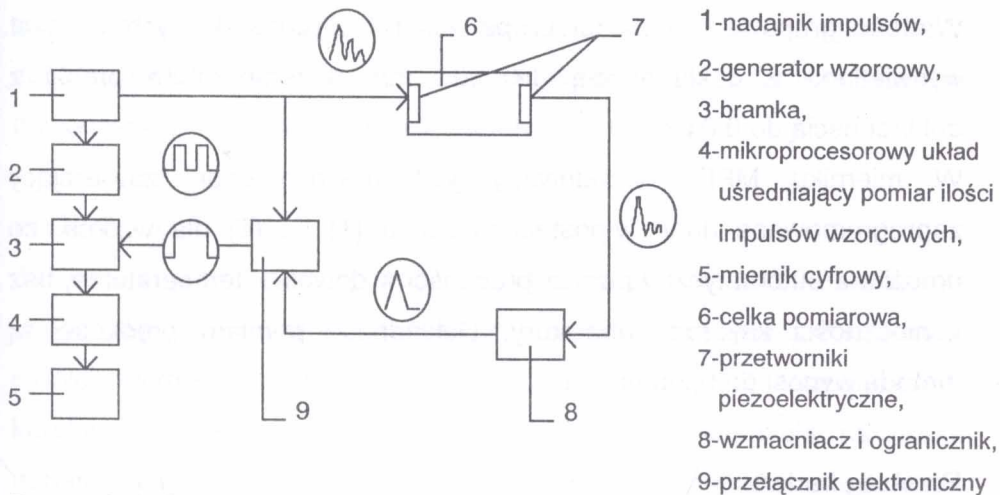
CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Przygotowanie materiałów do badań

Fluoranten (cz. 98% Sigma-Aldrich) oczyszczano przez trzykrotną krystalizację z benzenu (B) a następnie z alkoholu etylowego (EtOH). Zastosowany jako rozpuszczalnik 1,2-dichloroetan (cz. POCh, Polska) był oczyszczany na kolumnie rektyfikacyjnej o wysokości 1 m, z wypełnieniem.

Aparatura i metodyka pomiarów

Do pomiarów grupowej prędkości propagacji fal ultradźwiękowych (u) użyto Mikroprocesorowego Miernika Prędkości Propagacji Fal Ultradźwiękowych MPFU-P, firmy Ecolab. Schemat budowy tego miernika przedstawiono na rysunku 1.



Rysunek 1. Schemat układu pomiarowego Miernika MPFU-P

Miernik działa na zasadzie metody przepuszczania sygnału akustycznego przez próbkę roztworu, umieszczonego w naczynku pomiarowym w kształcie walca, o wymiarach 5,5cm x 3,3cm i pojemności 4,5ml. Generatorem i detektorem impulsów akustycznych o częstotliwości 1-10 MHz, są piezoelektryczne przetworniki ultradźwiękowe wykonane z $PbZrO_3$, umieszczone współosiowo na końcach naczynka. Zmianę temperatury próbki w zakresie 313K– 283K umożliwia zastosowany w układzie pomiarowym termostat Peltiera.

Pomiar grupowej prędkości propagacji fal ultradźwiękowych w cieczach, polega na wyznaczeniu uśrednionego czasu przejścia sygnału akustycznego przez próbkę.

Wartość grupowej prędkości (u) określa się z zależności: $u = \frac{l}{t}$,

gdzie: t oznacza czas przejścia w [s] a l drogę akustyczną w [m].

Drogę akustyczną wyznaczono mierząc czas przejścia sygnału w cieczy wzorcowej o znanej prędkości tj. wodzie 3xdestylowanej.

Wartość grupowej prędkości propagacji fal ultradźwiękowych (u) jest wyświetlana z dokładnością do 0,01 m/s a temperatura próbki z dokładnością do 0,01 K.

W mierniku MPFU wbudowany jest mikroprocesor, zawierający zaprogramowane dane w postaci funkcji $u(T)$ i $l(T)$ dla wzorca, co umożliwia automatyczny pomiar prędkości w dowolnej temperaturze, bez konieczności kalibracji aparatury. Dokładność pomiaru prędkości tą metodą wynosi do 0,2 m/s.

Przebieg badań

Badane roztwory sporządzano bezpośrednio przed pomiarem. Mieszaninę fluorantenu i 1,2-dichloroetanu ogrzewano w łaźni wodnej aż do całkowitego rozpuszczenia węglowodoru, stale mieszając w szczelnym naczyniu szklanym.

Następnie pobierano próbkę o objętości 3 ml i wprowadzano do ogrzanego wcześniej naczynka pomiarowego miernika. Próbkę utrzymywano w początkowej, wynoszącej 313 K temperaturze pomiaru, wyższej od temperatury równowagi (T_s) dla badanego stężenia, aż do ustabilizowania się mierzonej wartości prędkości propagacji fal ultradźwiękowych (u).

Po odczytaniu stabilnej wartości mierzonej wielkości, zadawano obniżanie temperatury złącza Peltiera o określoną, z góry przyjętą wartość, wynoszącą w kolejnych seriach pomiarów 1, 2, 3, 4, 5K, każdorazowo odczytując ustabilizowane wartości prędkości propagacji fal ultradźwiękowych. Szósta, najwyższa szybkość chłodzenia wynikała z zadanej maksymalnej zmiany temperatury termostatu do wartości 283K.

W wyniku takiego postępowania uzyskano temperaturowe zależności prędkości propagacji fal ultradźwiękowych dla sześciu różnych szybkości chłodzenia roztworu, starając się w każdej serii pomiarów przygotować roztwór o takim samym stężeniu wynoszącym $x=0,171$. Konieczność

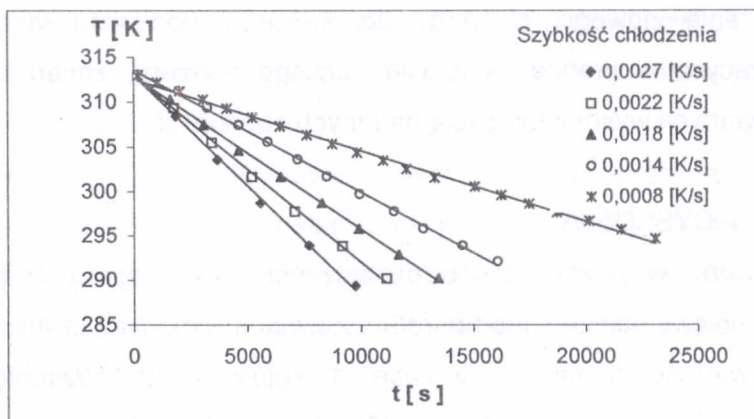
sporządzania nowego roztworu do każdego pomiaru, wynikała z zachodzących w próbce, w czasie długiego pomiaru, zmian stężenia powodowanych wysoką lotnością badanych substancji.

WYNIKI I DYSKUSJA

Zastosowany w pracy sposób ochładzania próbek (pkt.2.3) pozwolił uzyskać liniowe obniżanie temperatury z pięcioma różnymi szybkościami, których wartości zestawiono w Tabeli 1, kolumna (2). Współczynniki korelacji liniowej (r) (kolumna (3), Tabela 1) wskazują na dobre dopasowanie ze średnią wartością $r = 0,9989$ punktów z pomiarów temperatury w funkcji czasu do linii prostych, co zilustrowano graficznie na rysunku 2. W przypadku gdy zadano spadek temperatury termostatu Peltiera o 30 K, tj. od temperatury 313K do 283K, odchylenie uzyskanej charakterystyki chłodzenia od linii prostej było znaczne, szczególnie w zakresie temperatur (298K-283K), co powodowało, że współczynnik korelacji liniowej był najmniejszy ($r=0,9495$).

Tabela 1. Charakterystyka chłodzenia próbek w zakresie temperatur 313K- T_p

Sposób chłodzenia próbek [K]	Średnia szybkość chłodzenia $\times 10^{-3}$ [K/s]	Współczynnik korelacji liniowej (r)
(1)	(2)	(3)
automatycznie	11,1	0,9495
co 5	2,7	0,9988
co 4	2,2	0,9988
co 3	1,8	0,9993
co 2	1,4	0,9991
co 1	0,8	0,9985



Rysunek 2. Charakterystyki chłodzenia roztworów

W Tabeli 2 zestawiono wyznaczone temperaturowe zależności prędkości propagacji fal ultradźwiękowych, uzyskane dla pięciu wymienionych wcześniej liniowych szybkości chłodzenia. Zmierzone temperatury próbek w trakcie ich ochładzania odpowiadają stałym jej wartościom, niezmiennym w ciągu 2 minut, co przyjęto jako stałą zasadę pomiarów, wspólną dla wszystkich próbek. Jak widać z porównania zadanych temperatur termostatu (kolumna 1) i faktycznych temperatur próbek (stałe w ciągu 2 minut) odchylenia pomiędzy nimi wzrastały w miarę coraz to niższych nastaw temperatury na termostacie, co wynikało z bezwładności cieplnej próbek roztworów, ujawniającej się w szczególności podczas ich ochładzania poniżej temperatury otoczenia. Zamieszczone w Tabeli 2 (kolumny 3, 6, 9, 12, 15) wartości grupowej prędkości propagacji fal ultradźwiękowych są wartościami średnimi, obliczonymi z 12 każdorazowo zarejestrowanych wyników dla danej, ustabilizowanej temperatury próbki. Obliczone dla tych punktów pomiarowych odchylenia standardowe (σ) zestawiono w kolumnach 4, 7, 10, 13, 16, gdzie pogrubionym drukiem oznaczono wartości σ przekraczające dokładność pomiaru (u) tj. 0,2 m/s, którą zapewniał miernik. Takie wartości σ sygnalizowały o pojawieniu się fazy stałej w roztworze, co wykorzystywano przy ustalaniu wartości temperatur T_p .

Tabela 2. Zmierzone wartości prędkości propagacji fal ultradźwiękowych, przy różnych szybkościach chłodzenia próbek roztworu

T_{ier}	Szybkość chłodzenia $2,7 \times 10^{-3} [K/s]$			Szybkość chłodzenia $2,2 \times 10^{-3} [K/s]$			Szybkość chłodzenia $1,8 \times 10^{-3} [K/s]$			Szybkość chłodzenia $1,4 \times 10^{-3} [K/s]$			Szybkość chłodzenia $0,8 \times 10^{-3} [K/s]$		
	T [K]	u [m/s]	σ [m/s]	T [K]	u [m/s]	σ [m/s]	T [K]	u [m/s]	σ [m/s]	T [K]	u [m/s]	σ [m/s]	T [K]	u [m/s]	σ [m/s]
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)
313	313,02	1251,38	0,03	312,99	1251,67	0,03	313,02	1250,40	0,02	313,06	1252,09	0,02	312,95	1253,23	0,007
312													312,14	1255,98	0,04
311										311,26	1257,86	0,01	311,20	1259,27	0,03
310							310,29	1259,94	0,02				310,26	1262,58	0,03
309				309,33	1264,45	0,03				309,39	1264,35	0,02	309,27	1266,09	0,04
308	308,38	1267,70	0,03										308,27	1269,65	0,03
307							307,42	1270,16	0,02	307,45	1271,30	0,03	307,28	1273,17	0,02
306													306,31	1276,63	0,02
305				305,46	1278,24	0,02				305,54	1278,07	0,02	305,34	1280,18	0,03
304							304,53	1280,53	0,03				304,38	1283,60	0,02
303	303,56	1285,03	0,02							303,61	1285,07	0,04	303,42	1287,06	0,02

Stwierdzono, że wyznaczone eksperymentalnie temperaturowe zależności prędkości propagacji fal ultradźwiękowych można opisać równaniem liniowym w postaci ogólnej $u = u_0 - BT$, gdzie u_0 oznacza wartość prędkości w temperaturze 0K, a B jest temperaturowym współczynnikiem zmian prędkości propagacji fal ultradźwiękowych, wynikającym z nachylenia prostej.

W Tabeli 3 zestawiono wyznaczone wartości tych wielkości dla poszczególnych zmierzonych zależności $u = f(T)$, przy różnych szybkościach chłodzenia oraz obliczone współczynniki korelacji liniowej r i regulowane błędy standardowe.

Temperatury T_p oznaczające początek wytrącania się fazy stałej w roztworze określano wstępnie na podstawie wspomnianych wcześniej odchyłeń standardowych σ (Tabela 2), a dokładne ich wartości, w oparciu o analizę położenia punktów pomiarowych (u) w stosunku do wyznaczonych liniowych charakterystyk $u = f(T)$. Przyjęto, że pierwsze punkty odbiegające od tych zależności oznaczają pojawienie się fazy stałej w badanym roztworze.

Różnice temperatur T_p i temperatur równowagi rozpuszczalności fluorantenu (T_s), obliczone dla $x=0,171$ z równania w postaci $\ln x_s = -2393,7(1/T) + 5,956$ opisującego rozpuszczalność tego związku w 1,2-dCHLE, pozwoliły oszacować wartości maksymalnego przechłodzenia roztworów (ΔT_{max}), dla różnych szybkości ich ochładzania, Tabela 4.

Ułamki molowe x_D w kolumnie 2, oznaczają faktyczne stężenia badanych roztworów, które dla każdej serii pomiarów ($u=f(T)$) należało każdorazowo przygotować ze względu na wysoką lotność tych roztworów. Niewielkie różnice stężeń tych roztworów wynikające z samego sposobu ich przygotowania nie miały istotniejszego wpływu na wyniki pomiarów.

Jak widać z danych zestawionych w Tabeli 4, maksymalne przechłodzenie roztworu (ΔT_{max}) maleje wraz z obniżaniem szybkości

jego chłodzenia; największą wartość ΔT_{\max} wynoszącą 23,42K wykazywał roztwór, który był ochładzany nieliniowo z najwyższą szybkością tj. $11,1 \times 10^{-3}$ K/s.

Tabela 3. Współczynniki równań liniowych opisujących temperaturowe zależności prędkości propagacji fal ultradźwiękowych dla różnych szybkości chłodzenia roztworów fluorantenu w 1,2-dCHLE o stężeniu $x=0,171$ [ułamek molowy.]

Szybkość chłodzenia [K/s]	u_0 [m/s]	Współczynnik Temperaturowy (B) [m/sK]	Współczynnik korelacji liniowej (r)	Regulowany błąd standardowy S [m/s]
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
$11,1 \times 10^{-3}$	2503,08	4,0263	0,9952	3,48
$2,7 \times 10^{-3}$	2442,07	3,8077	0,9981	2,02
$2,2 \times 10^{-3}$	2421,74	3,7417	0,9986	1,54
$1,8 \times 10^{-3}$	2346,00	3,4992	0,9988	1,27
$1,4 \times 10^{-3}$	2373,85	3,5854	0,9999	0,34
$0,8 \times 10^{-3}$	2383,94	3,6143	0,9998	0,35

Tabela 4. Wartości maksymalnego przechłodzenia ΔT_{\max} wyznaczone dla roztworów fluorantenu w 1,2-dCHLE,o stężeniu $x=0,171$ [ułamek molowy], przy różnych szybkościach chłodzenia

Szybkość chłodzenia (dT/dt) [K/s]	x_D [uł.mol.]	T_s [K]	T_p [K]	ΔT_{\max} [K]
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
$11,1 \times 10^{-3}$	0,1709	309,95	286,53	23,42
$2,7 \times 10^{-3}$	0,1716	310,12	294,25	15,87
$2,2 \times 10^{-3}$	0,1714	310,07	294,46	15,61
$1,8 \times 10^{-3}$	0,1713	310,05	295,84	14,21
$1,4 \times 10^{-3}$	0,1705	309,86	295,83	14,03
$0,8 \times 10^{-3}$	0,1717	310,14	296,66	13,48

INTERPRETACJA WYNIKÓW DOŚWIADCZALNYCH

Z pomiarów szerokości strefy metastabilnej wyznaczonych przy różnych szybkościach chłodzenia można oszacować parametry opisujące szybkość zarodkowania, zgodnie z interpretacją zaproponowaną przez Nývlt'a i innych autorów [1-4].

Nývlt przyjął założenie, że po osiągnięciu pewnej wartości przesylenia (P_{\max}) odpowiadającej granicy strefy metastabilnej, szybkość zarodkowania rośnie bardzo gwałtownie. Przekroczenie tej wartości jest prawie niemożliwe, nawet kiedy prowadzimy dalej przesylenie roztworu (np. przez ochładzanie). Możemy więc przypuszczać, że na początku omawianego procesu szybkość zarodkowania jest równa szybkości przesylenia (A).

Szybkość zarodkowania można więc opisać równaniem

$$A = k_N P^m \quad (P=P_{\max}) \quad (1)$$

gdzie: m – oznacza rząd zarodkowania a k_N – stałą szybkości zarodkowania.

Jeżeli przesycenie jest osiągane poprzez ochładzanie roztworu, to szybkość przesycania można wyrazić zależnością

$$A = k_1 b \quad (2)$$

gdzie: k_1 oznacza zmianę rozpuszczalności substancji z temperaturą a b jest szybkością chłodzenia.

Maksymalne przesycenie można opisać poprzez powiązane z nim maksymalne przechłodzenie, wyrażeniem

$$P_{\max} = (dc_s/dT) \Delta T_{\max} \quad (3)$$

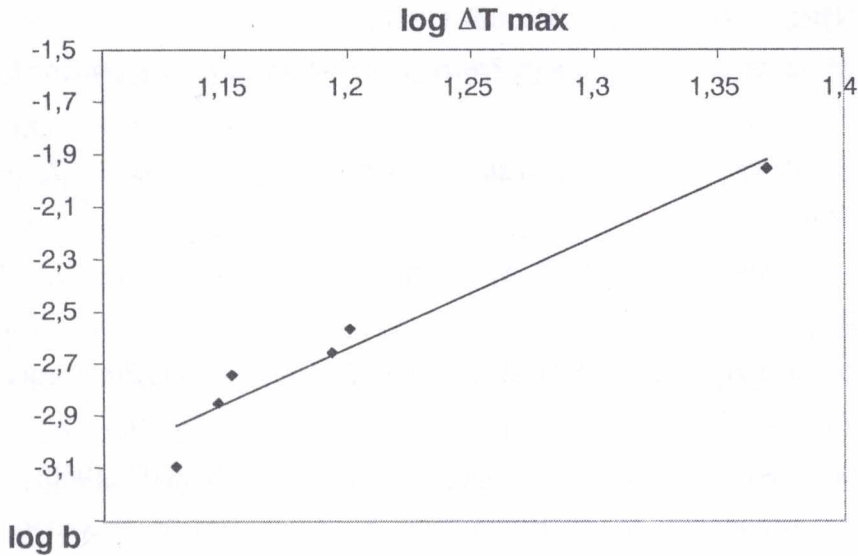
Porównanie równań (1), (2) i (3) prowadzi do uzyskania liniowej zależności maksimum przechłodzenia (ΔT_{\max}) od szybkości chłodzenia (b)

$$\log b = (m-1) \log dc/dT + \log k_N + m \log \Delta T_{\max} \quad (4)$$

Otrzymane przez nas wyniki określające wartości ΔT_{\max} dla sześciu różnych szybkości chłodzenia roztworu fluorantenu w 1,2-dCHLE, przedstawione na rysunku 3, można opisać równaniem liniowym przy współczynniku korelacji liniowej (r) równym 0,9722.

$$\log b = 4,2473 \log \Delta T_{\max} - 7,7378 \quad (5)$$

Dla wyznaczonego doświadczalnie w zakresie temperatur 313K – 283K, temperaturowego współczynnika rozpuszczalności dc_s/dT równego 0,0039 [ułamek molowy/K] oszacowany z równania (5) rząd procesu zarodkowania m wynosi 4,2473 a stała szybkości zarodkowania (k_N) jest równa 1,2154 .



Rysunek 3. Zależność szerokości obszaru metastabilnego od szybkości chłodzenia dla badanych roztworów fluorantenu w 1,2-dCHLE.

WNIOSKI

Na podstawie badań stwierdzono, że szerokość obszaru metastabilnego rośnie wraz ze wzrostem szybkości chłodzenia roztworu,.

Wyznaczona logarytmiczna zależność szerokości obszaru metastabilnego od szybkości chłodzenia ma charakter liniowy ($r=0,9722$), Równanie opisującą powyższą zależność pozwoliło oszacować wielkości opisujące proces zarodkowania. Stwierdzono, że rząd zarodkowania (m) wynosi 4,2473 a stała szybkości zarodkowania (k_N) równa się 1,2154.

LITERATURA

1. J. Nývlt, *J.Cryst. Growth* 3/4, 377 (1968)
2. A. H. Janse, E. J. de Jong, *Trans. Inst. Chem. Engrs. (London)* 56, 187 (1978)
3. J. W. Mullin, S. J. Jančić, *Trans.inst. Chem. Engrs. (London)* 57, 188 (1979)
4. A. Chianese, A. Contaldi, B. Mazzarotta, *J.Cryst.Growth* 78, 279 (1986)
5. J. Nývlt, *Industrial crystallisation from solution*, London, Butterworths (1971)
6. J. Garside, J. W. Mullin, *Chemistry and industry* 948, 2007 (1966)
7. W. J. Fredericks, M. C. Hammonds, S. B. Howard, F. Rosenberg, *J.Cryst.Growth* 141, 183 (1994)
8. C. L. Leci, J. W. Mullin, *Chemistry and Industry*, , 2 Nov., 1517 (1968)
9. J. Nývlt i inni, *Chemicke listy* 65, 529 (1971)
10. B. Marciniak, J. Berdowski, M. Szyrej, *SPIE* 3178, 116, (1996)
11. B. Marciniak, J. Berdowski, *Polish Acoustic Society XII*, 183 (1997)
12. B. Marciniak, M. Szyrej, *SPIE* 3724, 80 (1998)