BADANIE SZEROKOŚCI OBSZARU METASTABILNEGO ROZTWORÓW WZROSTOWYCH FLUORANTENU W TRICHLOROETYLENIE

J. Kończyk, A. Balińska, B. Marciniak

Instytut Chemii i Ochrony Środowiska, Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa,

WSTĘP

Szerokość obszaru metastabilnego, jest jednym z podstawowych parametrów doświadczalnych, który charakteryzuje zarodkowanie i wzrost kryształów z roztworów. Miarą tej szerokości jest zwykle maksymalne przechłodzenie ($\Delta\Theta_{max}$), wyrażające się różnicą pomiędzy temperaturą nasycenia (T_s) roztworu oraz temperaturą (T_p), w której obserwuje się początek wytrącania fazy stałej, traktowany zwykle jako początek „zarodkowania". Pierwsze objawy krystalizacji mogą być wykryte m.in. poprzez zmiany niektórych, zależnych od stężenia, własności fizycznych roztworu, takich jak gęstość, współczynnik załamania światła, przewodnictwo elektryczne , prędkość propagacji fal ultradźwiękowych oraz poprzez zmiany przezroczystości roztworu [1-6]. Jednak ze względu na to, że stosowane w takich pomiarach urządzenia powinny wykrywać zarodki o możliwie najmniejszych rozmiarach, precyzyjne określenie początków krystalizacji jest bardzo trudne i może prowadzić do znacznych rozbieżności w ocenie ich występowania zależnie od sposobu detekcji.

Wpływ sposobu detekcji na temperaturę początku krystalizacji, a także na szerokość, wyznaczonego na jej podstawie, obszaru metastabilnego jest jednym z zasadniczych zagadnień podjętych w niniejszej pracy. Problem ten scharakteryzowano poprzez porównanie wartości obu tych parametrów wyznaczonych metodami pomiaru gęstości oraz przezroczystości dla trzech różnych stężeń roztworów fluorantenu w trichloroetylenie. Wyznaczone tymi metodami wartości $\Delta\Theta_{max}$ oszacowano również w funkcji różnych szybkości chłodzenia (b) w celu sprawdzenia czy spełniają one dobrze znaną zależność liniową: $\log b = f(\log(\Delta\Theta_{max}))$.

W pracy podano również temperaturowe i stężeniowe zależności gęstości wyznaczone zarówno poniżej jak i powyżej temperatury nasycenia fluorantenu w trichloroetylenie.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Materiały i przygotowanie próbek pomiarowych

Do badań użyto fluoranten (cz. 98% Sigma-Aldrich), który poddano wstępnie czterokrotnej krystalizacji z benzenu, a następnie dwukrotnej z etanolu. Końcowym etapem oczyszczania była krystalizacja strefowa, którą przeprowadzono wykorzystując aparat wielostrefowy opisany w naszej wcześniejszej pracy [7].

Trichloroetylen (cz.d.a. POCH Gliwice) zastosowany jako rozpuszczalnik oczyszczono na kolumnie rektyfikacyjnej z wypełnieniem o wysokości 1m.

Badania przeprowadzono dla roztworów o stężeniach: $1{,}63\cdot10^{3}$; $1{,}72\cdot10^{3}$; $1{,}76\cdot10^{3}$ mol/m^3.

Roztwory były przygotowane w szczelnie zamkniętych kolbach za pomocą wagi elektronicznej o dokładności $\pm10^{-8}$ kg. Dla osiągnięcia całkowitego rozpuszczenia fluorantenu roztwory te były mieszane w temperaturze przekraczającej o kilka stopni temperaturę nasycenia.

Mierniki i metody pomiarów

Budowa dwóch mikroprocesorowych mierników użytych do pomiarów gęstości i przezroczystości badanych roztworów jest przedstawiona schematycznie na Rys.1.

Pomiary gęstości (Rys. 1a) oparte były na metodzie tzw. drgającej rurki opisanej wcześniej przez Kratky'ego i innych [8].

Zgodnie z tą metodą pomiary polegały na wyznaczeniu okresów drgań rurki o małej średnicy, wygiętej w kształcie litery U, wypełnionej badaną cieczą. Rurka ta jest pobudzana do drgań przy pomocy zmiennego pola magnetycznego, wytwarzanego przez głowicę pobudzającą, które zakłóca pole magnetyczne stałego magnesu przytwierdzonego do tej rurki.

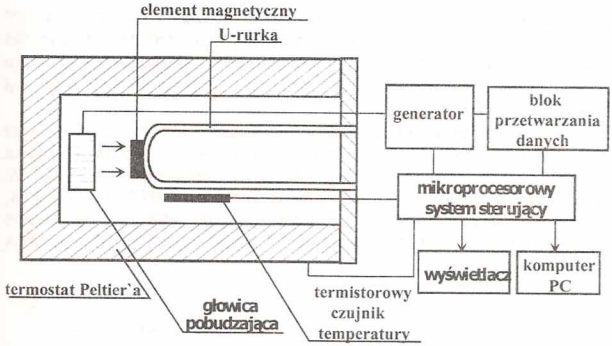
Znając okresy drgań pustej rurki (t_p) oraz wypełnionej badaną cieczą (t_x) i trójkrotnie destylowaną wodą (t_w) o przewodnictwie mniejszym od 1 μS stosowaną jako wzorzec, szukaną gęstość cieczy można wyznaczyć ze wzoru:

$$d_x = \frac{t_x^2 - t_w^2}{k} + d_w , \qquad (1)$$

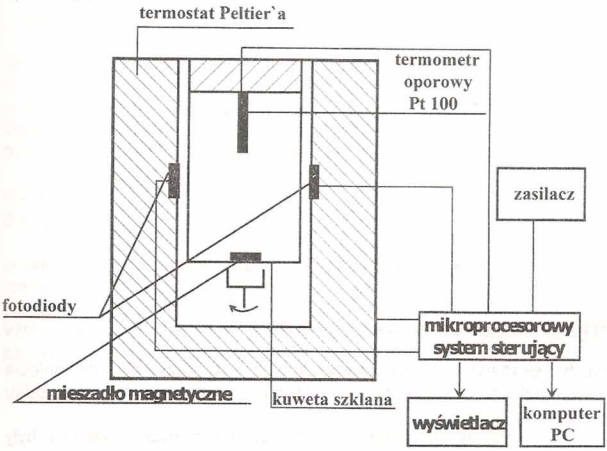
w którym stała kalibracji k jest wyrażona jako $k = \frac{t_w^2 - t_p^2}{d_w - d_p}$, gdzie d_w i d_p są odpowiednio gęstością wody ($9{,}982\cdot10^{5}$ kg/m^3) i powietrza (1,2 kg/m^3).

Zespół przetwarzania danych zawierający układ porównujący częstotliwość oraz mikroprocesorowy układ kontroli umożliwiał pomiar temperatury i gęstości cieczy z dokładnością $\pm10^{-2}$K oraz $\pm10^{-2}$ kg/m^3, odpowiednio.

a)



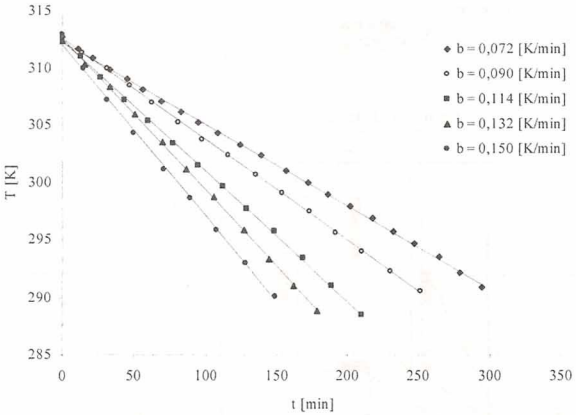
b)



Rys.1. Schemat budowy aparatu do pomiaru gęstości (a), przezroczystości (b)

Zasada działania miernika stosowanego do badań przezroczystości roztworów (Rys.1b) polegała na pomiarze potencjału fotodiody odbiorczej, który był generowany przez strumień światła o długości fali 680 – 800 nm, padający na nią po przejściu przez warstwę roztworu

umieszczonego w szklanej kuwecie o wymiarach 13x15x28 mm^3. W trakcie pomiarów roztwór był mieszany za pomocą mieszadła magnetycznego. Podobnie jak poprzednio, dokładność pomiaru temperatury wynosiła $\pm 10^{-2}$K, natomiast potencjał fotodiody był mierzony z dokładnością ±0,2mV.
Termostat Peltier'a zastosowany w obu miernikach umożliwiał osiągnięcie ciągłego liniowego chłodzenia próbek roztworów z kilkoma różnymi szybkościami w zakresie temperatur 288 – 313K. W prezentowanych badaniach szybkości te wynosiły: 0,072; 0,090; 0,114; 0,132; 0,150K/min. Na Rys. 2 przedstawiono wykresy obrazujące liniowy charakter zmian temperatury w trakcie chłodzenia próbek roztworów.



Rys.2. Charakterystyki chłodzenia roztworów

Każdy eksperyment był powtarzany 5 – 10 razy dla osiągnięcia powtarzalnych wartości mierzonej temperatury początku krystalizacji (T_p).
Wyniki pomiarów temperatury oraz obu mierzonych wielkości były rejestrowane przez komputer przy użyciu programu ECO.

WYNIKI POMIARÓW I ICH DYSKUSJA

Zmierzone wartości gęstości dla trzech różnych stężeń roztworu fluorantenu w trichloroetylenie w funkcji temperatury przy stałej szybkości chłodzenia wynoszącej 0,114 K/min zamieszczono w Tabeli 1.

Tabela 1. Wartości gęstości roztworów fluorantenu w trichloroetylenie przy stałej szybkości chłodzenia równej 0,144K/min

T [K]	$10^{-3}c_m$ [mol/m^3]			
	0,00	1,63	1,72	1,76
313,15	1422,34	1343,90	1339,76	1337,67
311,15	1425,71	1347,04	1342,90	1340,80
309,15	1429,09	1350,18	1346,04	1343,94
307,15	1432,46	1353,32	1349,18	1347,08
305,15	1435,83	1356,46	1352,32	1350,22
303,15	1439,21	1359,60	1355,46	1353,36
301,15	1442,58	1362,74	1358,59	1356,50
299,15	1445,95	1365,88	1361,73	1359,63
297,15	1449,33	1369,02	1364,87	1362,77
295,15	1452,70	1372,16	1368,01	1365,91
293,15	1456,07	1375,31	1371,15	
291,15	1459,45	1378,45		
289,15	1462,82			

Jak wynika z tej tabeli, gęstość badanych roztworów wzrasta z obniżaniem temperatury i maleje ze wzrostem ich stężenia zarówno w obszarze nienasycenia jak i nasycenia roztworów.
Wyznaczone eksperymentalnie temperaturowe i stężeniowe zależności gęstości tych roztworów można opisać za pomocą równań liniowych:

$$d = d_0 + A \cdot T \qquad (2)$$
$$d = d_{solv} + B \cdot c_m \qquad (3)$$

gdzie d, d_0, d_{solv} oznaczają odpowiednio gęstość roztworu, gęstość roztworu w temperaturze 0 K i gęstość rozpuszczalnika w temperaturze pomiaru.
Współczynniki korelacyjne powyższych równań dla pięciu różnych szybkości chłodzenia przedstawia Tabela 2.

Tabela 2. Współczynniki korelacyjne równań (2) i (3) oraz wartości odchyleń standardowych σ dla różnych szybkości chłodzenia roztworów fluorantenu w trichloroetylenie

b [K/min]	$d = d_0 + A \cdot T$			$d = d_{solv} + B \cdot c_m$		
	d_0 [kg/m^3]	-A [kg/m^3·K]	σ [kg/m^3]	d_{solv} [kg/m^3]	-B [kg/mol]	σ [kg/m^3]
$c_m = 1{,}63 \cdot 10^3$ mol/m^3				T = 297,15K		
0,072	1813,73	1,48	0,11	1453,93	49,76	0,25
0,090	1823,16	1,52	0,08	1450,82	48,73	0,17
0,114	1835,58	1,57	0,13	1446,92	47,76	0,14
0,132	1845,31	1,61	0,14	1444,21	47,72	0,10
0,150	1852,58	1,64	0,13	1439,76	46,15	0,15
$c_m = 1{,}72 \cdot 10^3$ mol/m^3				T = 305,15K		
0,072	1807,88	1,48	0,08	1441,10	49,16	0,26
0,090	1818,54	1,52	0,12	1438,07	48,37	0,15
0,114	1831,28	1,57	0,12	1434,26	47,71	0,14
0,132	1839,90	1,61	0,14	1430,57	47,26	0,11
0,150	1848,15	1,64	0,14	1426,52	46,09	0,15
$c_m = 1{,}76 \cdot 10^3$ mol/m^3				T = 313,15K		
0,072	1805,46	1,48	0,16	1428,96	49,00	0,27
0,090	1814,81	1,51	0,10	1425,31	48,02	0,13
0,114	1829,03	1,57	0,08	1421,60	47,65	0,14
0,132	1836,79	1,60	0,15	1416,94	46,81	0,13
0,150	1846,30	1,64	0,16	1413,28	46,02	0,16

Z porównania zmierzonych gęstości rozpuszczalnika z wartościami gęstości obliczonymi z równania 3 (d_{solv}) wynika, że wartości te różnią się od siebie średnio o 0,13%.

Jako temperaturę początku krystalizacji (T_p) przyjmowano temperaturę, w której następował nagły wzrost gęstości badanego roztworu (metoda pomiaru gęstości) lub gwałtowny spadek potencjału fotodiody odbiorczej (metoda zmian przezroczystości).

Temperatury nasycenia (T_s) dla badanych stężeń tego roztworu, obliczono z równania (4) opisującego rozpuszczalność fluorantenu w trichloroetylenie wyznaczoną metodą syntetyczno-dynamiczną.

$$\ln x_s = 6{,}832 - 2619{,}18/T_s \qquad (4)$$

Wartości maksymalnego przechłodzenia roztworów ($\Delta\Theta_{max}$) oszacowane jako różnice pomiędzy temperaturą nasycenia (T_s) i temperaturą początku krystalizacji (T_p) zestawiono w Tabeli 3.

Tabela 3. Wartości maksymalnego przechłodzenia ($\Delta\Theta_{max}$) dla roztworów fluorantenu w trichloroetylenie przy różnych szybkościach chłodzenia (b)

b [K/min]	T_s [K]	Gęstość		Przezroczystość		$\Delta(\Delta\Theta_{max})$ [K]
		T_p [K]	$\Delta\Theta_{max\,(d)}$ [K]	T_p [K]	$\Delta\Theta_{max\,(p)}$ [K]	
$c_m = 1{,}63\cdot10^3 mol/m^3$						
0,072	304,41	291,50	12,91	299,38	5,03	7,88
0,090	304,41	290,55	13,86	298,87	5,54	8,32
0,114	304,41	289,41	15,00	298,28	6,13	8,87
0,132	304,41	288,63	15,78	297,89	6,52	9,26
0,150	304,41	287,96	16,45	297,50	6,91	9,54
$c_m = 1{,}72\cdot10^3 mol/m^3$						
0,072	306,47	293,84	12,63	301,82	4,65	7,98
0,090	306,47	292,88	13,59	301,34	5,13	8,46
0,114	306,47	291,76	14,71	300,73	5,74	8,97
0,132	306,47	290,97	15,50	300,34	6,13	9,37
0,150	306,47	290,27	16,20	299,96	6,51	9,69
$c_m = 1{,}76\cdot10^3 mol/m^3$						
0,072	307,43	295,03	12,40	303,01	4,42	7,98
0,090	307,43	294,03	13,40	302,52	4,91	8,49
0,114	307,43	292,94	14,49	301,92	5,51	8,98
0,132	307,43	292,16	15,27	301,52	5,91	9,36
0,150	307,43	291,50	15,93	301,15	6,28	9,65

Jak wskazuje ta tabela, maksymalne przechłodzenie roztworu ($\Delta\Theta_{max}$), wyznaczone obiema metodami, wzrasta ze wzrostem szybkości jego chłodzenia oraz maleje ze wzrostem stężenia przy stałej wartości tej szybkości.

Wartości $\Delta\Theta_{max}$ oszacowane przy użyciu metody pomiaru gęstości tego roztworu są znacznie większe niż w przypadku pomiarów przezroczystości. Średnia różnica pomiędzy tymi wartościami $\Delta\left(\Delta\overline{\Theta}_{max}\right)$ wynosi 8,77K dla roztworu o stężeniu $1{,}63\cdot10^3 mol/m^3$ oraz 8,89K dla roztworów o stężeniach $1{,}72\cdot10^3 mol/m^3$ i $1{,}76\cdot10^3 mol/m^3$.

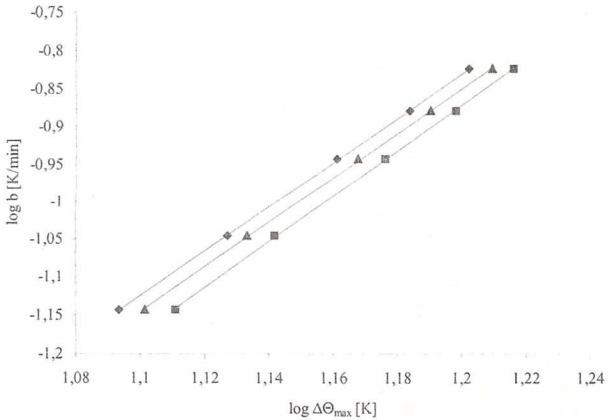
Znacznie wyższe temperatury początku krystalizacji prowadzące do mniejszych wartości $\Delta\Theta_{max}$ dowodzą, że obserwacja zmian

przezroczystości roztworów pozwala wykrywać mniejsze cząstki fazy stałej niż ma to miejsce w przypadku obserwacji zmian ich gęstości. Odnosząc wyznaczone wartości $\Delta\Theta_{max}$ do szybkości chłodzenia roztworów (b) stwierdzono występowanie liniowej zależności pomiędzy logarytmami obu tych parametrów zgodnie z równaniem podanym w pracach [9 -11]:

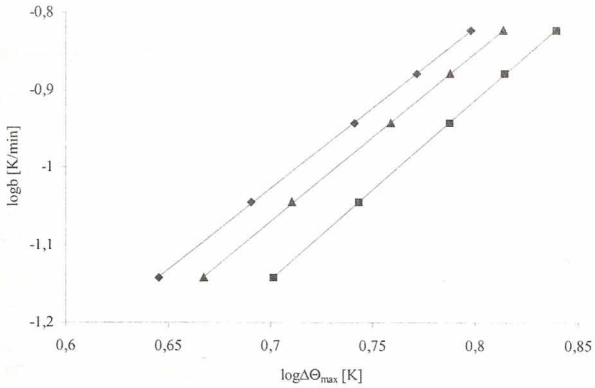
$$\log b = (m-1)\log(dc^{*}/dT) + \log k_n + m\log(\Delta\Theta_{max}) \qquad (5)$$

gdzie m i k_n są odpowiednio rzędem i stałą szybkości zarodkowania. Wyznaczony na podstawie zmierzonej rozpuszczalności, temperaturowy współczynnik rozpuszczalności dc^{*}/dT fluorantenu w trichloroetylenie wynosi 43,05 [mol/m^3·K].
Zależności te przedstawiono na Rys. 3.

a)



b)



Rys.3. Zależności szerokości obszaru metastabilnego od szybkości chłodzenia wyznaczone metodą zmian gęstości (a) oraz metodą zmian przezroczystości (b) dla roztworów fluorantenu w trichloroetylenie o stężeniach: $1{,}63 \cdot 10^3 mol/m^3$ (■), $1{,}72 \cdot 10^3 mol/m^3$ (π), $1{,}76 \cdot 10^3 mol/m^3$ (◆)

Wykorzystując równanie (5) wyznaczono rząd (m) i stałą szybkości zarodkowania (k_n) dla trzech różnych stężeń badanego roztworu. Wartości tych parametrów zestawiono w Tabeli 4.

Tabela 4. Wartości rzędu i stałej szybkości zarodkowania dla roztworów fluorantenu w trichloroetylenie obliczone na postawie równania (5)

$10^{-3}c_m$ [mol/m^3]	Gęstość		Przezroczystość	
	$m_{(d)}$	$k_{n\,(d)}$	$m_{(p)}$	$k_{n\,(p)}$
1,63	3,015	$1{,}65 \cdot 10^{-8}$	2,318	$1{,}20 \cdot 10^{-5}$
1,72	2,945	$2{,}73 \cdot 10^{-8}$	2,176	$3{,}06 \cdot 10^{-5}$
1,76	2,931	$3{,}14 \cdot 10^{-8}$	2,082	$5{,}59 \cdot 10^{-5}$

Jak można zauważyć z Tabeli 4, wartości rzędu zarodkowania oszacowane przy użyciu obydwu metod nieznacznie maleją, a stałe szybkości zarodkowania rosną ze wzrostem stężenia badanego roztworu.

WNIOSKI

Przeprowadzone badania procesu zarodkowania fluorantenu trichloroetylenie pozwalają sformułować następujące wnioski:
Przy stałym stężeniu, gęstość roztworów fluorantenu w trichloroetylenie wzrasta liniowo z obniżaniem temperatury, zarówno poniżej jak i powyżej rozpuszczalności równowagowej, aż do osiągnięcia temperatury początku krystalizacji (T_p), w której obserwuje się nagły wzrost mierzonej gęstości.
Zarówno w obszarze nienasycenia jak i przesycenia gęstość roztworów maleje liniowo ze wzrostem ich stężenia.
Szerokość obszaru metastabilnego ($\Delta\Theta_{max}$) rośnie wraz ze wzrostem szybkości chłodzenia roztworu (b); pomiędzy log b i $\Delta\Theta_{max}$ występuje zależność liniowa.
Metoda pomiaru przezroczystości pozwala na detekcję mniejszych cząstek fazy stałej w wyższych temperaturach początku krystalizacji, niż ma to miejsce w przypadku pomiarów gęstości.
Oszacowane wartości rzędu zarodkowania (m) w obydwu metodach nieznacznie maleją, a stałe szybkości zarodkowania (k_n) rosną ze wzrostem stężenia badanego roztworu.

LITERATURA

J. Nývlt, Industrial crystallisation from solution, London, Butterworths (1971)
J. Garside, J. W. Mullin, *Chemistry and industry* 948, 2007 (1966)
W. J. Fredericks, M. C. Hammonds, S. B. Howard, F. Rosenberg, *J.Cryst. Growth* 141, 183 (1994)
C. L. Leci, J. W. Mullin, *Chemistry and industry*, 2 Nov., 1517 (1968)
J. Nývlt i inni, *Chemicke listy* 65,529 (1971)
B. Marciniak, M. Szyrej, *SPIE* 3724, 80 (1998)
B.Marciniak, A novel multistage zone refiner for purification of organic materials;in Solid State Crystals: Growth and Characterization Materials Science and Application eds J.Żmija; A. Rogalski; J. Zieliński, Proc SPIE 3178, 68 (1997)
O. Kratky, H. Leopold, H. Stabinger, Enzyme structure, methods in enzymology, Academic Press, New York, (1973)
J. Nývlt, *J. Cryst. Growth* 3/4, 377(1968)
A.H.Janse, E.J. de Jong, *Trans. Inst. Chem. Engrs.* (London) 56, 187 (1978)
J.W. Mullin, S.J. Jančić, *Trans. Inst. Chem. Engrs.* (London) 57, 188 (1979)