

РАСЧЕТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ
КОНЦЕНТРАЦИИ ВЕЩЕСТВ В РАСТВОРАХ

В.А.Петровский, М.Ф.Щанов, Н.М.Токмаков

Экспериментально установлено, что взаимодействие экзогенных и эндогенных факторов приводит к динамической перестройке кристалло-генетических процессов во всем объеме кристаллизационного пространства [1,2,4,5 и др.]. В большинстве случаев значительную роль в формировании различных генетических типов неоднородности в кристаллообразующей системе играют гравитационные эффекты. В связи с этим весьма актуальным становится экспериментальное моделирование и визуальное изучение таких физических процессов, как транспортные процессы тепло- и массо-переноса, макро- и микроконвективные явления. Подобные эксперименты обычно проводят в прозрачных средах, оптическая неоднородность которых фиксируется по изменению показателя преломления раствора. Обнаружение и регистрация возникающих неоднородностей в макрообъемах достигаются интерферометрическими методами [8, 9, 10]. При этом пользуются данными, полученными эмпирически с помощью эталонов, применяя при постоянных T и P формулу:

$$\Delta n \approx \frac{dn}{dc} \cdot \Delta c, \quad (1)$$

где Δn — изменение показателя преломления, Δc — изменение концентрации. Формула (1) является приближенной и применима лишь для малых концентраций, так как градиент показателя преломления dn/dc не является постоянной величиной. Ее нельзя применять для работы с насыщенными или близкими к насыщению растворами при изменяющихся термодинамических параметрах (T , P). В связи с этим для расчетов распределения концентрации в объеме раствора по интерферограммам, авторами выведена универсальная формула, которая позволяет проводить расчет для водных растворов, обладающих относительно небольшой электропроводностью, при различных температурах и давлениях. Связь показателя преломления (n) с температурой (t), давлением (P) и концентрацией (c) устанавливается по формуле:

$$dn = \frac{\partial n}{\partial t} \cdot dt + \frac{\partial n}{\partial P} \cdot dP + \frac{\partial n}{\partial c} \cdot dc.$$

В замкнутой системе давление по всему объему одинаково. Следовательно, $\Delta p = 0$ и формулу (2) можно упростить и записать для интервалов температуры и концентрации (Δt , Δc)

$$\Delta n \approx \frac{\partial n}{\partial t} \Delta t + \frac{\partial n}{\partial c} \Delta c, \quad (3)$$

где

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{3}{2\sqrt{(1+2\gamma)(1-\gamma)^3}} \cdot \frac{1}{\rho(t)} \cdot \frac{\partial \rho(t)}{\partial t}, \quad (4)^*$$

$$\frac{\partial n}{\partial c} = \frac{3}{2\sqrt{(1+2\gamma)(1-\gamma)^3}} \left[\frac{A+2Bc}{1+Ac+Bc^2} - \frac{1}{c + \frac{R_{np}}{\Delta R}} + \frac{1}{c + \frac{\mu_{np}}{\Delta \mu}} \right], \quad (5)^*$$

$$\gamma = \frac{\bar{R} \cdot \rho(t, c)}{\bar{\mu}}, \quad \bar{R} = \frac{R_p}{1 + \frac{\Delta R}{R_{np}} \cdot c}, \quad \bar{\mu} = \frac{\mu_p}{1 + \frac{\Delta \mu}{\mu_{np}} \cdot c},$$

$$\rho(t, c) = \rho(t) (1 + Ac + Bc^2)$$

A и B — константы многочлена аппроксимации зависимости плотности раствора от концентрации примеси, R_p — молекулярная рефракция растворителя, μ_p — молекулярная масса растворителя, R_{np} — молекулярная рефракция примеси, μ_{np} — молекулярная масса примеси, $\rho(t)$ — плотность растворителя. Из формулы (3) находим:

$$\Delta c \approx \left(\frac{N\lambda}{l} - \frac{\partial n}{\partial t} \Delta t \right) / \frac{\partial n}{\partial c}$$

где N — число интерференционных полос между двумя наблюдаемыми точками, λ — длина световой волны, l — длина оптического пути в кристаллиторе (автоклаве).

Авторами проведены теоретические расчеты и экспериментальные исследования $d\rho(t)/dt$ (рис.1) и dn/dc (рис.2) для воды и водных растворов NaCl. Из рис.1 видно, что до 300° модуль градиента плотности с температурой растет почти линейно. Точное аналитическое значение его описывается формулой:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t}(t) = - [a_1 + a_2 t + a_3 (3,24 \cdot 10^4 \cdot t - 390 t^2 + t^3) + a_4 t^b],$$

полученной из аналитического выражения зависимости плотности воды от температуры:

$$\rho(t) = a_0 - a_1 t - \frac{a_2}{2} t^2 - a_3 (1,62 \cdot 10^4 \cdot t^2 - 130 t^3 + \frac{t^4}{4}) - \frac{a_4}{b+1} t^{b+1}, \quad (8)$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 - 2} \cdot \frac{\mu}{\rho} = R$$

* В основу вывода формул (4,5) положена формула Лоренц-Лорентца:

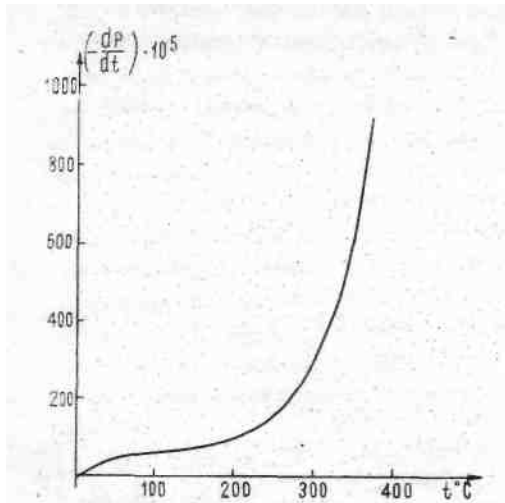


Рис. 1. Зависимость градиента плотности воды от температуры.

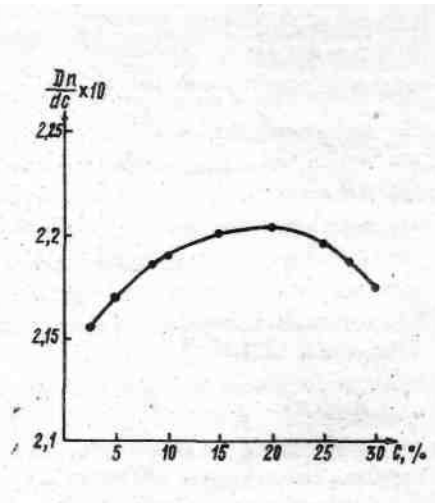


Рис. 2. Зависимость градиента показателя преломления раствора NaCl от концентрации при $t=20^{\circ}\text{C}$.

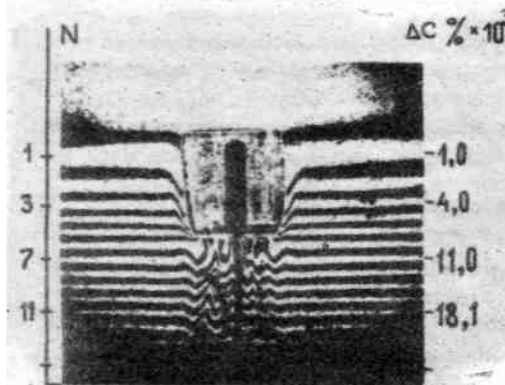


Рис. 3. Голографическая интерферограмма раствора, полученная при растворении кристаллов NaCl через 17 мин. от начала растворения (недо-сыщение 5°C , $\Delta t = 0$). Растворение при 22°C в кварцевой кювете объемом 48 см^3 и толщиной $17,6\text{ мм}$.

где $a_0=0,99984$, $a_1 = -6,2656 \cdot 10^{-5}$, $a_2 = 6,5993 \cdot 10^{-6}$, $a_3 = 2,5893 \cdot 10^{-10}$, $a_4 = 1,1112 \cdot 10^{-25}$, $b = 8,7756$. Из графика рис. 2 следует, что изменение градиента показателя преломления при переходе от растворов малых концентраций к насыщенным растворам составляет примерно — 2% от его значения. Таким образом для водных растворов формула (6) применима в достаточно широком интервале концентраций. Рассмотрим некоторые примеры, показывающие применение новой методики в расшифровке различной по природе неоднородности в кристаллогенетической системе. Пример 1. Расчет концентрации холодноводных растворов в кристаллогенетическом эксперименте [11]. С этой целью проведены голографические

съемки процесса растворения кристаллов в водном растворе этой же соли (без наложения извне градиента температуры) * (рис.3).

Для характеристики концентраций в любой точке объема раствора необходимо знать концентрацию хотя бы в одной точке исследуемого объема**. Во всех других точках концентрация определяется по интерференционной картине, путем отсчитывания числа интерференционных полос, разделяющих искомую точку от точки с заданной концентрацией.

Согласно данным об изменении концентрации по вертикали (h), рассчитанным по вышеописанной методике, нарастание концентрации вещества идет сверху вниз (рис.3), т.е. происходит кристаллогенетическое расслоение раствора [7]. Расположение интерференционных полос на интерферограмме определяется распределением показателя преломления в объеме раствора, а следовательно, и связанной с ним концентрацией раствора. Видно, что в данный момент времени градиентная зона достигла уровня верхней грани кристалла, выше которой находится раствор с "начальной" концентрацией — зона гомогенного раствора.

Таким образом, имеются все необходимые исходные данные для определения абсолютной концентрации по всему объему раствора по формуле (6).

Изучено также распределение концентрации в объеме по нескольким гипсометрическим уровням (рис.3). Установлено, что концентрация по горизонтали остается постоянной в силу потенциальности гравитационного поля. Однако вблизи кристалла наблюдаются значительные ее отклонения. Эти отклонения в околористальном пространстве связаны с тем, что при растворении возникает раствор повышенной концентрации (плотности). На это же указывают отклонения кривых вблизи поверхности кристалла, в дворики кристаллизации (рис.4). Изменение концентрации в дворики кристаллизации можно найти по формуле:

$$\Delta C = \frac{K}{l'} \cdot \frac{\Delta x \cdot \operatorname{tg} \alpha}{y}, \quad (9)$$

$$\text{где } K = \frac{2\lambda n (1 - \bar{\Gamma} \rho (TC))}{(n^2 + 2) [\rho (T, C) - \frac{R_p (\mu_p R_{np} - R_p \mu_{np})}{R_{np} \mu_{np} \mu_p} + \bar{\Gamma} \rho (T) A]}, \quad (10)$$

* Голографическая съемка проводилась по методике, описанной в работах В.А.Петровского [7], В.И.Ракина и др, [10].

** В нашем случае концентрация задавалась условием насыщения раствора при 17 °С и определялась по кривой растворимости NaCl. Можно идти и по другому пути, например: готовить раствор определенной концентрации в начальный момент эксперимента и затем следить за изменением интерференционной картины,

$$\bar{r} = \frac{\bar{R}}{\bar{\mu}} = \frac{R_{np} \cdot R_p}{\mu_{np} \cdot \mu_p} \cdot \frac{C \mu_p + (1-C) \mu_{np}}{C R_p + (1-C) R_{np}} \quad (11)$$

ΔC — изменение концентрации в дворике кристаллизации, l' — ширина грани кристалла (по ходу луча), Δx — толщина дворика кристаллизации, y — расстояние между двумя соседними полосами по интерферограмме.

Абсолютная концентрация C_d в дворике кристаллизации рассчитывается по формулам:

$$\begin{aligned} \text{при растворении} & \text{— } C_d = C + \Delta C, \\ \text{при росте} & \text{— } C_d = C - \Delta C. \end{aligned}$$

Таким образом, анализ интерферограмм и концентрационных изменений в растворе позволяет достаточно полно охарактеризовать процесс растворения роста кристалла и описать гидродинамическую обстановку в околорастительном пространстве. Согласно интерферограмме (рис.3), раствор повышенной плотности (концентрации) в поле тяжести Земли устремляется вниз и создает плотностную конвекцию.

Под кристаллом хорошо виден конвекционный (концентрационный) поток. Вследствие вязкого трения раствор повышенной концентрации увлекает за собой близлежащий раствор меньшей концентрации. Это хорошо видно на интерферограмме по воронкообразному изменению концентрационных линий. Ширина конуса определяется вязкостью и изменением концентрации (плотности) вследствие растворения. Впервые качественно подобную интерференционную картину наблюдали В.М. Гинзбург, И.Н. Гусева и В.А. Крамаренко [5]. Они отметили, что воронкообразные изменения, появляющиеся вокруг кристалла, значительно больше, чем указывалось ранее [6], и это послужило основанием для выделения концентрационного поля вокруг развивающихся кристаллов. Однако разрешение интерференционной картины [5] не позволило авторам наблюдать изгиб интерференционной кривой (участок в) вблизи поверхности кристалла (рис.4), т.е. в дворике кристаллизации в gravi-

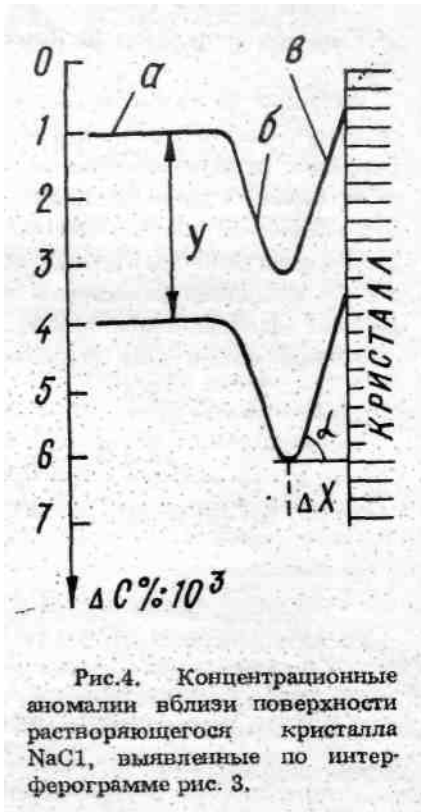


Рис.4. Концентрационные аномалии вблизи поверхности растворяющегося кристалла NaCl, выявленные по интерферограмме рис. 3.

тационно-дифференцированном растворе. Наличие подобного изгиба позволяет выделить в конвекционном потоке, обрамляющем кристалл, два отличающихся по концентрации потока (рис.4, участки б, в). При этом ставится под сомнение корректность определения близлежащего к поверхности кристалла слоя раствора как "диффузионного (в чистом виде) пограничного слоя". Поскольку при растворении кристалла изменяется плотность раствора, в поле земного тяготения неизбежно возникает перемещение раствора с большей плотностью вниз. Следовательно, возникает плотностная конвекция как на макроуровнях — в околористальном пространстве, так и на микроуровнях. — вблизи поверхности кристалла (рис.4, участок в), т.е. в дворике кристаллизации. Подобные гравитационно обусловленные эффекты проявляются также и при росте кристаллов [8, рис.2]. Еще более ярко выражены аналогичные явления (увлечение раствора меньшей концентрации раствором повышенной концентрации, стекающим с кристалла) при высоких температурах и давлениях [9, рис.8].

Полученные результаты и их анализ позволяют сделать следующие выводы :

1. Представляется целесообразным выделить несколько типов концентрационных полей, формирующихся в объеме раствора в результате влияния кристалла на раствор*. При $\Delta t = 0$:

а) кристаллогенетическое расслоение [7];

б) "воронки" роста (растворения) вокруг кристалла, образующиеся в кристаллогенетически расслоенном растворе (рис.2, участок б) ;

в) дворик кристаллизации;

г) конвекционно-концентрационные потоки;

д) термоградиентные концентрационные поля ($\Delta t > 0$) [7].

2. Установление степени насыщенности раствора и распределения концентрации в околористальном пространстве и в дворике кристаллизации позволяют провести оптимизацию условий роста и растворения кристаллов.

Пример 2. Концентрационная неоднородность в автоклавной системе, возникающая при растворении кристаллов NaCl в дистиллированной воде (см.табл.).

В работе В.А.Петровского с соавторами [9] на рис. 13 приведена серия голографических интерферограмм, фиксирующих процессы в растворе при прямом ходе (возрастания термодинамических параметров P, T) до области гомогенизации и при обратном ходе. Здесь на рис.5 показана концентрационная эволюция гидротермального раствора во времени, полученная по этим интерферограммам на основе расчетных данных.

Таким образом, выведенная авторами универсальная формула (6) поз-

*Пространственно-временная эволюция концентрационных полей зависит от ряда факторов и в первую очередь от гравитации.

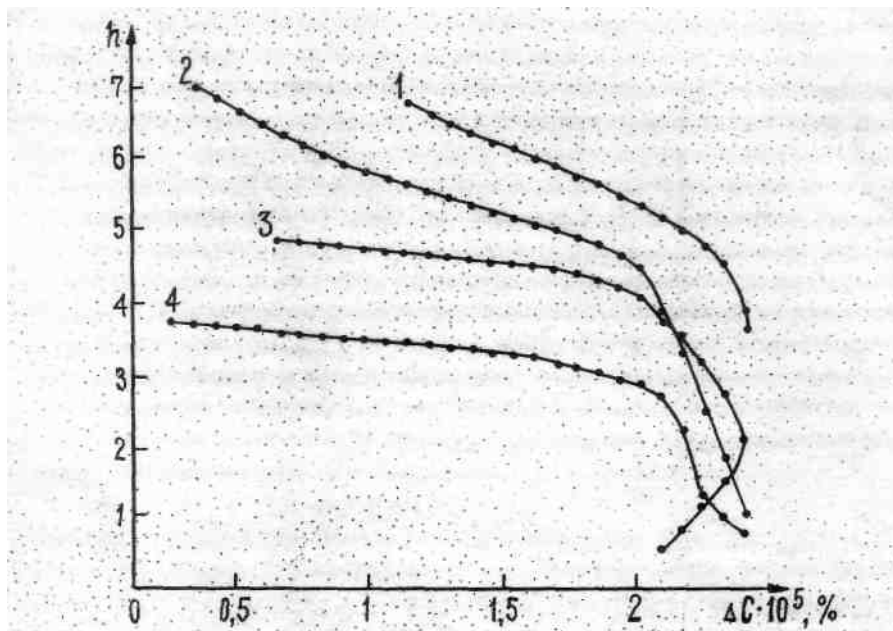


Рис. 5. Распределение концентрационной неоднородности раствора по его высоте в автоклаве при повышении температуры и растворении кристаллов NaCl, рассчитанное по интерферограммам рис. 18 [9]: 1 – $t=20^{\circ}\text{C}$; 2 – (25°C) ; 3 – (178°C) ; 4 – (310°C) .

Термодинамические параметры растворения кристаллов NaCl

Интерферограммы [9]	$t^{\circ}\text{C}$	$V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{полн.}}$	Δt	Время от начала эксперимента, мин
а	20		0,00	0
б	25	0,68	0,16	4
в	178		0,30	55
г	310		0,15	132

воляет находить взаимосвязь показателя преломления и концентрации при меняющихся термодинамических параметрах без промежуточных экспериментов на основе учета лишь справочных данных. В комплексе с ЭВМ-работкой представляется возможным определять концентрацию вещества в растворе экспрессно с большей точностью. Разрабатываемый экспрессный метод определения концентрации веществ в растворах может найти широкое применение в различных сферах производства и науки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Асхабов А.М., Процессы и механизмы кристаллогенезиса, — Л.; Наука, 1984 - 168 с
 2. Балицкий В.С. Экспериментальное изучение процессов хрустале-образования, М.;Недра, 1978, — 143 с.
 3. Ганеев И.Г. Некоторые химические аспекты гидротермального выращивания кристаллов и природного минералообразования, - В кн.: Неоднородность минералов и рост кристаллов. — М.:Наука, 1980, с 186-195
 4. Танеев Й.Г., Румянцев В.Н, Физико-химические аспекты гидротермального выращивания кристаллов. — Кристаллография, 1977, т.22, вып.1, с. 162-167
 5. Гинзбург В.М., Гусева НА, Крамаренко В.А. Закономерность распределения концентраций в растворе при выращивании макрокристаллов КДР. — В кн.; Голографические методы и аппаратура, применяемая в физических исследованиях, — М.,-1974: (Тр, ВНИИФТРИ).
 6. Петров Т.Г., Трейбус Ё.Б., Касаткин А.П., Выращивание кристаллов из раствора, — Л.: Недра, 1967 – 175с
 7. Петровский В.А. Рост кристаллов в гетерогенных растворах — Л.: Наука, 1983, -144 с.
 8. Петровский В.А., Рузов В.П., Ракин В.И. Взаимодействие кристалла и среды. — Сыктывкар, 1979, — 48 с. (Серия препринтов "Науч. докл." / АН СССР, Коми фил.; вып 48
 9. Петровский В.А., Щанров М.Ф, Ракин В.И, Прямое наблюдение гидротермальных процессов в автоклавных системах. —Сыктывкар, 1984. — 18 с. (Серия препринтов "Нов.науч. методики" /АН СССР; Коми фил.; вып.13
 10. Ракин В.И., Асхабов А.М., Петровский В.А. Голографические и теневые методы в исследовании процессов роста кристаллов, — Сыктывкар, 1983. — 32 с. (Серия препринтов "Нов. Науч. методики". /АН СССР, Коми фил.; вып. 10),
- II, Щанов М.Ф., Петровский В.А., Колмаков П. Концентрационная зависимость показателя преломления растворов, — М., 1985, — 16 с, Деп, в ВИНТИ 17.04.85, № 2591.