

03;07;12

Использование голографической интерферометрии для определения растворимости газа в жидкости

© В.Б. Константинов, А.Ф. Малый, В.А. Бабенко

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
E-mail: V. Konstantinov@mail.ioffe.ru, babenko@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 24 января 2003 г.

Рассмотрено влияние растворенного в жидкости газа на изменение коэффициента преломления смеси при ее сжатии. Регистрация процесса сжатия осуществлялась голографическим интерферометром, чувствительность которого позволяет измерять сжимаемость воды и растворимость гелия и азота при малых давлениях (до 4 atm.). Представлена методика получения качественных и количественных данных о растворении газов в жидкостях.

Изучение процессов, протекающих в прозрачных средах, существенно упрощается при их визуализации. Метод голографической интерферометрии позволяет зарегистрировать незначительные изменения параметров исследуемого объекта (деформация, изменение коэффициента преломления). Достоинствами техники голографической интерферометрии являются: невысокие требования к качеству оптических элементов системы, автоматическая компенсация влияния исходных температурных полей и растворенных газов в жидкости на наблюдаемый результат. Сжатие жидкости с растворенным в ней газом приводит к изменению коэффициента преломления из-за увеличения плотности среды и изменения температуры. При определении растворимости газа в жидкости объектом исследования является изменение коэффициента преломления смеси. Поэтому необходимым для исследования является условие термостабилизации, так как увеличение температуры при сжатии приводит к уменьшению плотности среды и соответственно коэффициента преломления.

Коэффициенты сжимаемости жидкостей малы (порядка 10^{-5} 1/atm.). Чувствительность голографического интерферометра возрастает при увеличении длины оптического пути объектного пучка через исследуе-

мую среду. Чем больше длина пути, тем меньше может быть приложенное к среде давление для получения интерферограммы [1]. Изменение коэффициента преломления жидкости с растворенным в ней газом лежит в диапазоне от близких к нулю (гелий в воде, практически не растворим в широком диапазоне давлений) до сравнимых с изменением коэффициента преломления (азот в воде, хорошо растворяется), что будет показано ниже.

В эксперименте с помощью интерферометра регистрировалось изменение коэффициента преломления среды Δn по относительному сдвигу интерференционных полос Δk , связанных соотношением

$$\Delta n = (\lambda/L)\Delta k, \quad (1)$$

где λ — длина волны света лазера, L — длина прохода объектного пучка через исследуемую жидкость [2,3]. В эксперименте использовался лазер с $\lambda = 0.63 \mu\text{m}$ и кювета с $L = 10 \text{ mm}$.

Сжатие меняет плотность среды, а связь между плотностью жидкостей d_1 и газов d_2 и коэффициентом преломления n дается эмпирической формулой Гледстона–Дейла для удельной рефракции [4]:

$$(n - 1)/d = r. \quad (2)$$

При этом считается, что удельная рефракция r не зависит от внешних условий (температура, давление) и агрегатного состояния. Удельная рефракция смесей практически аддитивна и является функцией весовых долей компонентов p_1 и p_2 , т. е. для смеси жидкости и газа

$$r_\Sigma = (n_\Sigma - 1)/d_\Sigma = p_1 r_1 + p_2 r_2, \quad (3)$$

где n_Σ — коэффициент преломления смеси,

$$d_\Sigma = d_1 + d_2, \quad (4a)$$

$$p_1 = m_1/(m_1 + m_2), \quad p_2 = m_2/(m_1 + m_2), \quad (4b)$$

m_1 и m_2 — массы жидкости и газа соответственно.

Оценим величины m_1 и m_2 . Масса m_1 литра воды с точностью до третьего знака при $t = 20^\circ\text{C}$ и равна 1 kg [5], а массу m_2 растворенного в воде азота можно вычислить, зная коэффициент растворимости азота в воде, который при $t = 20^\circ\text{C}$ и давлении 1 atm . равен $\alpha = 0.0154$ отношения

одинаковых единиц объемов газа и жидкости. Коэффициент α не показывает, сколько азота будет растворяться в воде при увеличении давления и линейна ли эта зависимость. В справочной литературе, в том числе [5], коэффициент растворимости азота в воде $\alpha^{25} = 0.348 \text{ l}_{\text{N}_2}/\text{l}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (1/\text{atm.})$ при $t = 25^\circ\text{C}$ и давлении $\Delta P = 25 \text{ atm.}$ Разделив величину α^{25} на 25 atm. , получим $\alpha = 0.0139 (\text{l}_{\text{N}_2}/\text{l}_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot 1/\text{atm.}$, что с точностью до третьего знака совпадает с величиной α при $t = 25^\circ\text{C}$ и давлении 1 atm. , которая равна $\alpha = 0.0143 (\text{l}_{\text{N}_2}/\text{l}_{\text{H}_2\text{O}})$. Следовательно, величину α при $t = 20^\circ\text{C}$ и парциальном давлении можно использовать в дальнейших расчетах как коэффициент растворимости азота в воде с увеличением давления.

Масса m_2 азота равна $m_2 = \alpha d$, где d — плотность азота при $t = 20^\circ\text{C}$. Табличное значение плотности дается при $t = 0^\circ\text{C}$ и 1 atm. и равно $d = 1.2505 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$. Используя закон Гей–Люссака, получаем $d = 1.16552 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ и соответственно $m_2 = 0.0179 \text{ g}$.

Оценим величины p_1 и p_2 в уравнении (4б). Зная величины m_1 и m_2 , получим, что величина p_1 практически равна единице, а величина p_2 равна m_2/m_1 . Отношение m_2/m_1 — это фактически коэффициент растворимости α , но выраженный через отношение масс азота и воды $\alpha' = m_2/m_1 \text{ l/atm.}$ Тогда в случае одновременного сжатия жидкости и контактирующего с ней газа формулу (3) можно представить в виде

$$r_\Sigma = r_1 + \alpha' \Delta P r_2, \quad (5)$$

где $r_1 = 0.332$, $r_2 = 0.2375$, $\alpha' = 17.9 \cdot 10^{-6} \text{ l/atm.}$ Из уравнения (5) видно, что величина суммарной удельной рефракции будет изменяться с изменением давления, но с учетом величины α' вклад второго слагаемого можно не учитывать даже при высоких давлениях. Этот вклад при $\Delta P = 10 \text{ atm.}$ составляет величину меньше $5 \cdot 10^{-5}$ и лежит за пределами точности эксперимента. Следовательно, величина r_Σ будет равна

$$r_\Sigma = (n_\Sigma - 1)/d_\Sigma = r_1 = (n_1 - 1)/d_1. \quad (6)$$

Из выражения для изотермической сжимаемости

$$\chi = -(V - V_0)/[(P_2 - P_1)V_0] = -\Delta V/(\Delta P V), \quad (7)$$

где $\Delta V = V_0 - V$ — разность между объемами до и после приращения давления при сжатии, следует

$$V/V_0 = 1 - \chi \Delta P. \quad (8)$$

Перепишем формулу (4а)

$$d_{\Sigma} = d_1 = d_2 = (m_1 + m_2)/V, \quad (9)$$

где при изотермическом сжатии

$$m_1 + m_2 = m_1(1 + \alpha' \Delta P), \quad (10а)$$

$$V = V_0(1 - \chi \Delta P). \quad (10б)$$

Из равенства (6) получаем

$$(n_{\Sigma} - 1)/(n_0 - 1) = d_{\Sigma}/d = 1. \quad (11)$$

Отношение d_{Σ}/d_0 определяется из формул (10)

$$d_{\Sigma}/d_0 = (1 + \alpha' \Delta P)/(1 - \chi \Delta P). \quad (12)$$

Так как величина $\chi \Delta P \ll 1$, то

$$1/(1 - \chi \Delta P) = 1 + \chi \Delta P. \quad (13)$$

Отсюда, учитывая только первый порядок малости,

$$d_{\Sigma}/d_0 = 1 + \chi \Delta P + \alpha' \Delta P. \quad (14)$$

Таким образом, изменение коэффициента преломления Δn при сжатии смеси будет

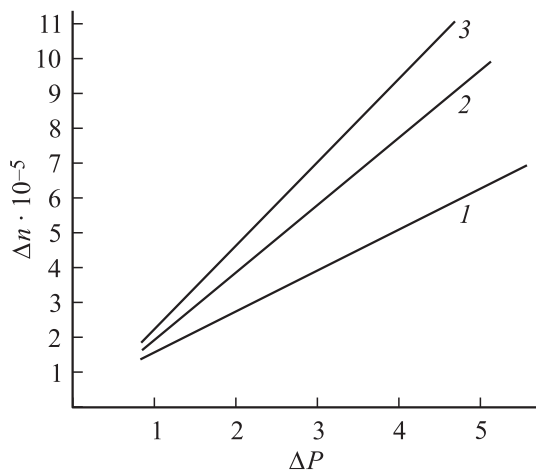
$$\Delta n_{\Sigma} = (n - 1)(\chi + \alpha') \Delta P. \quad (15)$$

Приравнивая уравнения (1) и (15), получаем

$$\chi + \alpha' = \lambda \Delta K / (L(n_0 - 1) \Delta P). \quad (16)$$

Сжатие жидкости и газа можно осуществлять как механически, так и подключая резервуар с жидкостью к баллону с газом, находящимся под давлением. На рис. 1 приведены графики зависимости изменения коэффициента преломления Δn_{Σ} воды от давления при сжатии: 1) гелием, 2) азотом (на основе представленной теории), 3) азотом в эксперименте.

В опытах с гелием теоретические расчеты полностью совпали с экспериментальными результатами, так как растворимость гелия в



Зависимость изменения суммарного коэффициента преломления воды от давления при сжатии: 1 — гелием, 2 — азотом по теоретическим расчетам, 3 — азотом в эксперименте.

воде предельно мала (в пределах применяемых давлений). Полученные данные соответствуют табличному значению сжимаемости воды [5].

Эксперименты показали, что растворимость азота в воде выше, чем теоретическая; зависимость от давления во всех случаях линейна и меняется только наклон графика. Кроме растворенного азота на изменение наклона кривой на графике могут влиять: увеличение пути прохождения объектного пучка через исследуемую среду и изменение температурного режима. Однако эксперимент с гелием дает с точностью до 2–4% изменение коэффициента преломления Δn_{Σ} , связанное только со сжимаемостью жидкости, что подтверждает тот факт, что раздвижение стенок кюветы с исследуемой под давлением смесью сравнительно мало. Оценка изменений коэффициента преломления Δn_{Σ} , связанных с температурными сдвигами относительно расчетной температуры $t = 20^{\circ}\text{C}$ вплоть до $t = 0^{\circ}\text{C}$, что абсолютно не реально в условиях эксперимента, показывает, что температурный сдвиг в сторону увеличения плотности среды не вносит такого изменения наклона графика, какой есть между экспериментальной и теоретической кривыми. Следовательно, можно считать, что коэффициент растворимости

азота в воде при малых давлениях значительно выше использованного в расчетах и составляет порядка $\alpha' = 30 \cdot 10^{-6} \text{ l/atm.}$, и, возможно, он меняется с увеличением давления, т.е. с увеличением диапазона давлений зависимость растворимости газа от давления не линейна.

Таким образом, показана возможность существенного влияния газа, растворенного в жидкости, на изменение коэффициента преломления этой среды при ее сжатии. Этот эффект позволяет определить наличие растворенного газа в жидкости, если известен коэффициент ее сжимаемости. Однако экспериментальные данные и приведенный выше анализ говорят о том, что провести идентификацию газа по вычисленному из эксперимента коэффициенту растворимости и получить количество растворенного в жидкости газа можно, только если известен его коэффициент растворимости при малых давлениях.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 00-15-96771 по научной школе Ю.Н. Денисюка.

Список литературы

- [1] *Maliy A.F., Malkhasyan L.G., Konstantinov V.B. et al. // Tech. Phis. Lett. 1994. V. 20. (3). P. 254–255.*
- [2] *Ostrovsky Yu.I., Butusov M.M., Ostrovskay G.V. Springer Series in Optical Science. V. 20. Springer Verlag, 1980.*
- [3] *Phillipp H., Neger T. et al. // Measurement. 1992. V. 10. N 4.*
- [4] *Ioffe B.V. Refractometrical methods of chemistry. Leningrad, 1969.*
- [5] *Reference book of chemist. Moscow, 1964.*