

结晶过程中溶液浓度的测量方法

伍川^{1,2} 黄培²

(1. 杭州师范学院有机硅化学及材料技术教育部重点实验室 杭州 310012)

(2. 南京工业大学化学化工学院 南京 210009)

摘要 本文详细阐述结晶过程中溶液浓度的各种测量方法的原理、准确性和优缺点,指出对于强电解质溶液的结晶过程,利用密度法可实现溶液浓度的在线测量且测量结果具有较高的精度,基本上能满足结晶动力学参数估计对于数据质量的要求。

关键词 溶液结晶 过饱和度 溶液浓度 在线测量

前言

溶液结晶过程中,晶核形成和晶体生长的总推动力是过饱和度。过饱和度有多种表示方式,但结晶文献中通常采用相对过饱和度 S 表示体系的过饱和度,其定义如下:

$$S = \frac{C - C_{\text{sat}}}{C_{\text{sat}}} \quad (1)$$

式中, C 为溶液浓度, C_{sat} 为操作温度下对应的溶液平衡浓度。

根据定义式,相对过饱和度 S 的数值由溶液浓度及对应于操作温度下的平衡浓度所确定。对于大多数二元体系,饱和浓度与饱和温度之间的相平衡数据可从物性数据手册中查到,但溶液浓度则需要实验测定。溶液浓度的测定,尤其是在线测定,是结晶过程控制和动力学模型参数估计的基础,测量结果的准确性直接影响结晶过程控制的效果,影响结晶产品收率、晶体纯度和动力学参数估计的准确性;然而溶液浓度的准确测量仍然存在较大的困难。本文对结晶过程中溶液浓度的各种测量方法和测量原理进行分析,以期找到一种简便易行、精度高的测试方法,进而建立起溶液浓度在线测量手段,为溶液结晶动力学研究和溶液结晶过程控制提供基础数据。

1 浓度测量方法

1.1 重量法

重量法是一种最直观的溶液浓度测量方法,该方法抽取一定量的样品溶液,加热蒸发脱除溶剂至恒重,由蒸发前后的质量计算出溶液浓度。该方法应用广泛,几乎是早期溶液浓度测量的唯一手段。Colonia 等人^[1]利用该方法测量 25℃ 和 45℃ 下邻位

和对位氯苯甲酸在不同浓度的一甘醇硫酸丁基钠溶液中的溶解度;M oham eed 等人^[2]对不同降温速率结晶过程中氯化钾溶液进行测定;Palwe 和 Chivate^[3]利用低温蒸发的方法脱除溶剂,测量浓度的准确性高于 $\pm 10^{-4}$ kgNH₄N O₃/kgH₂O;M oscosa - Santillan 等人^[4]利用该方法对添加晶种的甘氨酸间歇结晶实验中溶液浓度进行测量。另外,Y okota 等人^[5]、J a - gadesh 等人^[6]和 D oki 等人^[7]也分别利用重量法对间歇结晶过程中溶液浓度和过饱和度进行测量。

该测量方法的精度和准确度受到人为因素影响较大,此外还容易受到样品中晶体的影响,也不适用于热敏物系,另外测试周期长,无法实现在线测量。因此,随着其它测试方法的涌现,重量法逐渐被其他方法所取代,仅在溶液浓度标定等极少数情形下使用。

1.2 折光率法

折光率测量溶液浓度的原理是根据溶液浓度与折光率之间存在一一对应关系。折光率也受温度影响,一般测量 20℃ 下折光率。与重量法相比较,折光率法虽然也需要取样且不能实现在线测量,但是该方法所需测量时间可大大缩短,操作也比较简便。

20 世纪 70 年代,Randolph 等人^[8~10]利用该方法分别对硫酸镁 - 水和柠檬酸 - 水体系溶液连续结晶过程中溶液浓度进行测量,H elt 和 Larson^[11]利用该方法测定结晶过程中硝酸钾溶液的过饱和度,M u l l - in 和 Leci^[12]利用该方法添加晶种的柠檬酸 - 水溶液结晶过程中溶液的过饱和度。在折光率法测定溶液浓度的基础上,Randolph 和 Larson 基于质量守恒定律和结晶器空间分布参数系统的性质,推导出著名的粒数衡算模型。

与重量法相比较,折光率法测量时间大大缩短,实现快速测量,但其测量结果在很大程度上受到样品中细小微粒的影响,近年已很少使用。

1.3 电导率法

利用电导率与溶液浓度之间的关系,可以得到溶液浓度。Sikdar 和 Randolph^[60]最早利用电导率对溶液浓度进行测量,Taguchi 等人^[63]测定硫酸钡间歇沉淀过程中溶液浓度和过饱和度,Hlozn 等人^[64]在线测量硫酸铝铵-水溶液体系间歇结晶过程中溶液浓度,确定电导率与溶液浓度之间的函数关系。

电导率是溶液浓度和温度的复合函数,测量时需要限定测量温度。对于结晶过程,电导率测定过程中温度与浓度同时变化,欲将电导率测量结果与溶液浓度一一对应起来,必须消除温度的影响。Hlozn 等人^[64]将溶液浓度以饱和温度 t_s 表示,则电导率 V 是饱和温度 t_s 与实际温度 T 的函数,可表示如下:

$$V = f(t_s) + (T - t_s)g(t_s) \quad (2)$$

式中, $f(t_s)$ 为体系对应饱和温度下的电导率, $(T - t_s)g(t_s)$ 表示实际温度 T 与溶液对应饱和温度 t_s 之差 $(T - t_s)$ 所引起的电导率偏差,系数 $g(t_s)$ 表明温度的影响程度。

Hlozn 等人^[64]对不同浓度下溶液电导率 V 与温度之间的关系进行研究,实验测定各浓度下溶液饱和温度 t_s ,推导出饱和溶液电导率与饱和温度 t_s 之间存在函数关系:

$$f(t_s) = q_1 \exp(q_2 t_s) \quad (3)$$

进一步研究发现,方程(3)中斜率与饱和温度之间存在以下关系:

$$g(t_s) = q_3 + q_4 t_s \quad (4)$$

式(3)和式(4)之中的参数 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 可通过对实验数据进行最小二乘法处理得到。

测量溶液温度 T 和电导率 V ,溶液饱和温度 t_s 可由(2)式计算得到。求得 t_s 后,实际浓度可以通过溶解度与温度之间的拟合方程得到。Broul 等人^[65]详细研究二元体系溶液浓度与平衡温度之间的关系,提出以下关联式:

$$\log X = A + B / (t + 273.16) + C \log(t + 273.16) \quad (5)$$

式中,溶质摩尔分数 x 表示温度 t 时的溶解度, A , B , C 都是由物系性质所确定的常数,随着物系而改变。溶解度,即温度 t 时的平衡浓度,也可由式(5)计算得到。在溶液实际温度 T 和溶液对应的饱和温度 t_s 下,由式(5)计算得到的两个溶液浓度之差即为溶液的过饱和度。

电导率仪是一种可连续在线测量的常规仪器,电导率法可实现溶液浓度(或过饱和度)的在线测

试。但对于弱电解质或者非电解质溶液,尤其是有机溶液,电导率法却无能为力。伍川^[66]对 Hlozn 等人的实验结果进行验证,证实对于二元电解质溶液,溶液浓度与电导率之间的确存在一一对应关系,但值得注意的是,结晶过程中析出的细小晶粒会对测量电极产生非常强烈的冲刷作用,导致电极常数发生显著变化,严重影响测量数据的可靠性。此外,Monnier 等人^[67]还认为,如果在测量池中发生意想不到的结晶现象(结垢),将引起电导率的巨大测量误差,进而影响溶液浓度(过饱和度)的准确性;再者,测量结果也是与温度有关的,且有可能对不纯物相当敏感,因此必须预先对仪器进行仔细校核。

1.4 色谱法

对于有机体系,可利用色谱法测量溶液浓度。例如,混合二甲苯是一种重要的化工原料,由邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯和乙苯组成,提高混合二甲苯分离过程中各种二甲苯和乙苯的收率和纯度,可实现产品的深加工,改善产品结构,优化资源配置,获取最大利润,对于石化企业具有重要的意义。混合二甲苯的分离方法主要有吸附分离法和深冷结晶法。美国 AMOCO 公司利用深冷结晶法对混合二甲苯进行分离。Patience 等人^[68]对 AMOCO 公司的深冷结晶工艺进行分析,利用气相色谱测量溶液间歇结晶过程中对二甲苯的浓度,建立对二甲苯深冷结晶过程动力学模型,求取成核和晶体生长的动力学参数,为 AMOCO 公司混合二甲苯结晶器的设计及过程的优化控制提供依据。

1.5 密度法

大多数二元物系的密度与浓度之间存在一一对应的函数关系。密度易于实现在线测量,因而可以获得在线浓度。根据测量原理,密度法又可分为超声波法、共振频率法、浮力法等。

密度法在结晶过程得到广泛应用,Garside 和 Mullin^[69]建议使用在线密度计对溶液浓度进行测量,Qiu 和 Rasmussen 用密度计分别对己二酸溶液浓度^[20]、丁二酸溶液浓度^[21]进行测定,Witkowski^[22]和 Riebel 等人^[23]证实密度计可实现溶液浓度的准确、在线测量;Canegallo 等人^[24]对乳液均聚和共聚过程中溶液浓度进行测量;Gutwald 和 Mersmann^[25]对间歇冷却结晶过程中明矾溶液的过饱和度进行测量,为消除细小晶粒对测试结果的影响,密度计测量装置中使用一个悬液分离器;Matthews 等人^[26]分别对硝酸钾-水和光化学品-己烷体系的溶液间歇结晶动力学进行研究,建立动力学模型并对模型进行

优化求解,比较无机体系(硝酸钾-水)与有机体系(光化学品-己烷)结晶动力学的差异,应用模型对结晶过程进行预测;Matthews和Rawlings^[27]利用密度计对柯达公司的一种光化学品间歇结晶过程中溶液浓度进行在线测量,利用透光率数据对所建结晶动力学模型进行参数求解,还利用最优化方法对模型识别和结晶过程控制进行研究,提高结晶后续工序的操作效率。

密度法测量精度高,Miller^[28]利用Anton Paar-DPR 412YE密度计测量得到硝酸钾溶液浓度的重现性和精度达到 $\text{gKNO}_3/\text{gH}_2\text{O}$;伍川等人^[29]基于阿基米德定律,利用密度传感器建立溶液浓度在线测量实验装置,对仪器的灵敏度和数据重现性进行考察,测试数据的最大偏差小于1%,并利用测量数据对晶体线性生长速率模型进行求解,所得动力学参数与文献报道一致^[30]。

尽管密度计使用时不能含有气泡和细小的晶粒,同时需消除温度的影响,但是密度法易于实现溶液浓度的在线测量,在溶液结晶动力学研究以及工业结晶过程的监控中具有广阔的应用前景。

1.6 量热法

量热法将温度和流体速率的测量与结晶器动态能量衡算和结晶器外围的降温和加热体系(冷凝器、夹套等)结合在一起,测量的信息可用于计算结晶热、溶液浓度(过饱和度)和晶体生长速率。反应量热计是一种非常有效的传感器,已经在化学反应^[31,32]、聚合^[33-36]和生物工程^[37]等领域得到重要的应用。Riesen^[38]使用Mettler RCI型反应量热计并结合浊度计对间歇溶液结晶过程进行监测和优化,实现溶解度曲线的自动控制。Konig等人^[39]研制一个只需测定结晶温度的简便量热计并简要描述过饱和度的离线计算方法及其在动力学模型中的可能用途;Fevotte和Klein^[40]报道以在线量热计和局部状态模型参照的广义控制算法为基础的自适应控制策略,以消除自发成核后晶体生长释放的热量对工业安全的影响;Fevotte和Klein^[41]还考察量热法对溶液真空冷却结晶过程各种重要特征(如操作的不确定性、添加晶种的过饱和度与晶核初始生长热效应之间的定量关系等)进行分析评估的可能性。另外,Fevotte和Klein^[42,43]还利用量热法对除草剂-甲醇体系的离线过饱和度进行测量,在间歇多用途蒸发结晶过程中取得满意的实验结果。

量热计除可单独使用外,还可与其它测量仪器一起使用,以获取更多的信息。Monnier等人^[44,45]

采用耦合在线原位激光传感器的Mettler RCI反应量热仪对己二酸-水溶液等温结晶体系的过饱和度进行在线测量,拟和得到晶核形成和晶体生长动力学参数,对体系过饱和度、结晶热进行预测,所得结果与实验数据吻合较好。

如同其它测量方法,量热法在线测量溶液浓度(或过饱和度)也存在一定局限性,它不适用于结晶热效应不显著的体系,另外,量热仪尤其是在线量热仪十分昂贵。

2 结论

对比各种溶液浓度测量原理、测试精度和优缺点,可见溶液浓度的准确测量,尤其是在线测量,仍然存在较大的困难,各种测试方法均有一定局限性。对于无机电解质,密度法在溶液结晶动力学研究及结晶过程控制方面的应用更为广泛。

参考文献

- 1 Colonia E J, Dixit AB, Tavares NS. Separation of o- and p-chlorobenzoic acids: hydrotoppy and precipitation. (J). *Journal of Crystal Growth*, 1996, 166:976~980
- 2 Mohamed HA, Abu-Jdayil B, Khateeb MA. Effect of cooling rate on undeeded batch crystallization of KCl (J). *Chemical Engineering and Processing*, 2000, 41:297~302
- 3 Palve BG, Chivate MR. Growth kinetics of ammonium nitrate crystals in a draft tube baffled agitated batch crystallizer. (J). *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1985, 24: 914~919
- 4 Moscosa-Santillan M, Bals O, Fauduet H, Porte C, Delcroix A. Study of batch crystallization and determination of an alternative temperature-time profile by on-line turbidity analysis - application to glycine crystallization. (J). *Chemical Engineering Science*, 2000, 55:3759~3770
- 5 Yokota M, Sato A, Kubota A. A simple method for evaluating kinetic parameters in non-isothermal batch crystallization. (J). *Chemical Engineering Science*, 2000, 55:717~722
- 6 Jagadesh D, Kubota N, Yokota M, Sato M, Tavares NS. Large and mono-sized product crystals from natural cooling mode batch crystallizer. (J). *J. Chem. Engng. Japan*, 1996, 29(5):865~873
- 7 Doki N, Kubota N, Sato A, Yokota M. Scaleup experiments on seeded batch cooling crystallization of potassium alum. (J). *AIChE J.*, 1999, 45(12):2527~2533
- 8 Randolph AD, Beckman JR, Kralievich, ZI. Crystal size distribution dynamics in a classified crystallizer: Part I. Experimental and theoretical study of cycling in a potassium chloride crystallizer. (J). *AIChE J.*, 1977, 23(4):500~509

- 9 Beckman JR, Randolph AD. Crystal size distribution dynamics in a classified crystallizer: Part II. Simulated control of crystal size distribution. (J). *AICHE J.*, 1977, 23 (4) : 511 ~520
- 10 Sikdar SK, Randolph AD. Secondary nucleation of two fast growth systems in a mixed suspension crystallizer: magnesium sulfate and citric acid water systems (J). *AICHE J.*, 1976, 22 (1) : 110 ~117
- 11 Helt JE, Larson MA. Effect of temperature on the crystallizer of potassium nitrate by direct measurement of supersaturation. (J). *AICHE J.*, 1977, 23 (6) : 822 ~830
- 12 Mullin JW, Leici C J. Desupersaturation of seeded citric acid solutions in a stirred vessel (J). *AICHE Symp. Ser.*, 1972, 68 (121) : 8 ~20
- 13 Taguchi K, Garside J, Tavaré NS. Nucleation and growth kinetics of barium sulphate in batch precipitation. (J). *Journal of Crystal Growth*. 1996, 163 : 318 ~328
- 14 Hložný L, Sato A, Kubota N. On-line measurement of supersaturation during batch cooling crystallization of ammonium alum. (J). *J. Chem. Engng. Japan*, 1992, 25 : 604 ~606
- 15 Broul M, Nyvlt J, Sohnle O. Solubility tables of inorganic compounds (M). Elsevier, Amsterdam, 1979
- 16 伍川. 溶液结晶动力学实验与模型研究, 南京工业大学, 2002
- 17 Monnier O, Fevotte G, Hoff C, Klein JP. Model identification of batch cooling crystallizations through calorimetry and image analysis. (J). *Chemical Engineering Science*, 1997, 52 (7) : 1125 ~1139
- 18 Patience DB, Rawlings JB, Mohamed HA. Crystallization of para-xylene in scraped-surface crystallizers. (J). *AICHE J.*, 2001, 47 (11) : 2441 ~2451
- 19 Garside J, Mullin JW. Continuous measurement of solution concentration in a crystallizer. (J). *Chem. And Ind.*, 1966, 11 : 2007 ~2008
- 20 Qin YF, Rasmussen AC. Nucleation and growth of succinic acid in a batch cooling crystallizer. (J). *AICHE J.*, 1991, 37 (9) : 1293
- 21 Qin YF, Rasmussen, AC. Estimation of crystallization kinetics from batch cooling experiments. (J). *AICHE J.*, 1994, 40 (5) : 799 ~812
- 22 Witkowski WR. Model identification and parameter estimation of crystallization process. (D). The university of Texas at Austin, 1990
- 23 Riebel U, Kofler V, Löffler F. Control of supersaturation in instationary suspension crystallization. (C). In Mersmann, A., editor, *Industrial Crystallization 90*, Amsterdam, 1990
- 24 Canegallo S, Storti G, Morbidelli M, Carra S. Density for on-line conversion monitoring in emulsion homo- and copolymerization. (J). *J. Appl. Poly. Sci.*, 1993, 47 : 961 ~979
- 25 Gutwald T, Mersmann A. Batch cooling crystallization at constant supersaturation: technique and experimental results. (J). *Chem. Eng. Technol.*, 1990, 13 : 229 ~237
- 26 Matthews HB, Miller SM, Rawlings JB. Model identification for crystallization: theory and experimental verification. (J). *Powder Technology*, 1996, 88 : 227 ~235
- 27 Matthews HB, Rawlings JB. Batch crystallization of a photochemical: modelling, control, and filtration. (J). *AICHE J.*, 1998, 44 (5) : 1119 ~1127
- 28 Miller SM. Modelling and Quality Control Strategies for Batch Cooling Crystallizers. (D). The university of Texas at Austin
- 29 伍川, 黄培, 时钧. 结晶过程中溶液溶解度的在线检测. (J). *南京化工大学学报*, 2001, 23 (3) : 23 ~26
- 30 伍川, 黄培, 时钧. $\text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 溶液间歇结晶动力学. (J). *化工学报*, 2003, 54 (7) : 953 ~958
- 31 Grob B, Riesen R, Vogel K. Reaction calorimetry for the development of chemical reactors. (J). *Thermochim. Acta*, 1987, 114 : 83 ~93
- 32 Regenass W. Calorimetric monitoring of industrial chemical process. (J). *Thermochim. Acta*, 1985, 95 : 351 ~368
- 33 Moritz HU. Polymerization calorimetry (A powerful tool for reactor control. (C). In polymer Reaction Engineering, ed. K. H. Reichert and U. Geiseler. VCH Verlag, Berlin, Germany, 1989
- 34 Schmidt CU, Reichert KH. Reaction calorimeter. A contribution to safe operation of exothermic polymerization. (C). 10th ISCRE. *Chem. Engng. Sci.*, 1987
- 35 Martins JA, Cruz Pinto J. J. C. Non-isothermal crystallisation kinetics with instantaneous nucleation. (J). *Polymer*, 2000, 41 : 6875 ~6884
- 36 Chen W, Moon IK, Wunderlich B. Study of crystallization kinetics by temperature-modulated DSC. (J). *Polymer*, 2000, 41 : 4119 ~4125
- 37 Marison IW, Birou B, Von Stockar U. Use of a novel heat-flux calorimeter for the measurement of heat generated during growth of *K. fragilis* on lactose. (J). *Thermochim. Acta*, 1985, 85 : 497 ~500
- 38 Riesen R. Optimization of industrial crystallization processes. (J). *Chem. Plants and Processing*, 1992, 7 : 26 ~29
- 39 Kleizen HH, de Putter AB, van der Beek M, Huynink SJ. Particle concentration, size and turbidity. (J). *Filtration & Separation*, 1995, 10 : 897 ~901
- 40 Fevotte G, Klein JP. Application of on-line calorimetry to the advanced control of batch crystallizers. (J). *Chem. Eng. Sci.*, 1994, 49 : 1323 ~1336
- 41 Fevotte G, Klein JP. Crystallization calorimetry for the assessment of batch seeding and cooling policies. (J). *Chem. Eng. J.*, 1995, 59 : 143 ~152

- 60 王铁杰,邱颖姐,李玉兰等 液相色谱-串联四极杆质谱联用法测定中药降糖制剂中非法掺入苯乙双胍和格列齐特的研究,药物分析杂志,2005,25(12):1453~1455
- 61 柳仁民,何风云,孙爱玲 毛细管电泳-电喷雾-质谱-质谱分离鉴定粉防己生物碱,药学报,2004,39(5):363~366
- 62 夏斌锋,卢祖庆,王欣美等 ICP-MS法测定中药材中5种有害元素方法的研究,现代仪器,2004,10(1):17~20
- 63 李春花,李春丽,李智辉 参芪降糖颗粒中微量元素与其疗效关系的研究,广东微量元素科学,2004,11(11):44~47
- 64 马少妹,黄志勇,邱招钗等 用微波消解电感耦合等离子体质谱测定六味地黄丸中的有害元素,药物分析杂志,2005,25(5):554~556
- 65 赵熙,李艳萍,李顺英 三七 DNA 指纹图谱分析,云南中医中药杂志,2006,27(3):45~46
- 66 虞泓,和锐,倪念春等 石斛属4种植物的 AFLP 分析,中草药,2004,35(7):808~810
- 67 唐双焱,傅文,陈永久等 中药材鹿鞭的分子鉴定研究,中国中药杂志,2002,27(8):573~575
- 68 龚宁波,郑笑为,张继等 中药材木香的粉末 X 射线衍射 Fourier 指纹图谱鉴定研究,第九届全国 X-射线衍射学术大会暨国际衍射数据中心(ICDD)研讨会论文摘要集,2006年10月,92~94
- 69 刘小平,陈笑宇,宋青等 六味地黄丸的 X-衍射指纹图谱鉴定研究,中药材,2005,28(3):184~186
- 70 仇熙,贾晓斌,叶宇达等 复方人参注射液粉末 x-射线衍射指纹图谱研究,中药材,2003,26(8):552~554
- 71 郑笑为,赵斌,张继等 西洋参、红参 x 射线衍射傅里叶指纹图谱鉴定,中成药,2006,28(12):1717~1721

Application of modern analytical technology in quality control of traditional chinese medicine(TCM)

Jiang Qingfeng Jin Songzi Cai Zhenhua Song Liming Xia Jinhui
(Tianjin Institute of Pharmaceutical Research, Tianjin 300193)

Abstract Application of modern analytical technology in quality control of traditional chinese medicine(TCM) are introduced in this paper, including chromatographic techniques, spectral techniques, nuclear magnetic resonance (NMR), mass spectrometry (MS, GC-MS, LC-MS, CE-MS, ICP-MS), DNA fingerprint techniques, X-ray diffraction techniques

Key words Quality control Traditional chinese medicine Modern analytical technology

(下接第12页)

- 42 Fevotte G, Klein JP. A bench scale evaporative calorimeter for diagnostic and control possibilities in vacuum processes. (J). *Thermochimica Acta*, 1994, 236:81~91
- 43 Fevotte G, Klein JP. A new policy for the estimation of the course of supersaturation in batch crystallization. (J). *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1996, 74(6):372~384
- 44 Monnier O, Fevotte G, Hoff C, Klein JP. An advanced calorimetric approach for population balance modeling in batch crystallization processes. (J). *Thermochimica Acta*, 1995, 287:327~341
- 45 Monnier O, Fevotte G, Hoff C, Klein JP. Model identification of batch cooling crystallizations through calorimetry and image analysis. (J). *Chemical Engineering Science*, 1997, 52(7):1125~1139

Analytical methods for solution concentration in crystallization process

Wu Chuan^{1,2} Huang Pei²

(1. Key Laboratory of Organosilicon Chemistry and Material Technology, Ministry of Education, Hangzhou Teachers College, Hangzhou 310012, China; 2. College of Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, Jiangsu)

Abstract In this article, the principle, accuracy, advantages and disadvantages for each kind of solution concentration measurement technique were discussed and compared in detail. According to the comparison, it could be found that during crystallization process of strong electrolyte solution, densimeter is available to acquire the on-line concentration data with good accuracy and can be used in future modeling identification and parameter estimation.

Key words Crystallization from solution Supersaturation Concentration On-line measurement