

Лекція 2.3

Нефелометрія. Рефрактометрія.

План

1. Нефелометрія
2. Рефрактометрія

1. Нефелометрія

Нефелометричний метод застосовують для аналізу суспензій, емульсій та інших мутних середовищ. Інтенсивність пучка світла, що проходить через таке середовище, зменшується за рахунок розсіювання та інших процесів взаємодії світла з вагомими частинками.

Нефелометричний метод визначення концентрації ґрунтується на вимірюванні інтенсивності світла, яке розсіюють вагомні частинки,

Розсіювання світла

Розсіювання світла частинками, розміри яких перевищують довжину хвилі світла, що проникло через мутне середовище, називають розсіянням Мі за прізвищем ученого, який розробив теорію цього явища (1908 р.). Згідно із законом Релея інтенсивність світла, розсіяного цими частинками,

$$I = I_0 \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_2^2} \frac{NV_i^2}{\lambda^4 r^2} (1 + \cos^2 \beta), \quad (1)$$

де n_1 і n_2 - показники заломлення світла частинками та середовищем відповідно; N - загальне число частинок, що розсіюють світло; V_i - об'єм даної частинки; λ - довжина хвилі світла, що падає; r - відстань до приймача розсіяного світла, β - кут між світлом, що падає, і тим, що розсіюється.

За наявності крупних часток, діаметр яких вимірюється, наприклад, десятками нанометрів, закон Релея не виконується, однак це не викликає особливих труднощів в аналітичній роботі, оскільки зв'язок концентрації з інтенсивністю встановлюють за градувальним графіком. У дослідженнях заданої системи показники заломлення n_1 і n_2 залишаються сталими, r і β залежать від конструкції приладу й теж не змінюються. За цих умов залежність (1) переходить у рівняння

$$I = kI_0 \frac{NV_i^2}{\lambda^4} \quad (2)$$

Множник $1/\lambda^4$ вказує на швидке зростання інтенсивності розсіяного світла зі зменшенням довжини хвилі світла, що падає.

Концентрація, за визначенням, характеризує число частинок в одиниці об'єму:

$$C = \frac{N}{N_A V}, \quad (3)$$

де V - об'єм суспензії; N_A - стала Авогадро.

З урахуванням (3) інтенсивність розсіяного світла

$$I = kI_0 \frac{N_A C V V_i^2}{\lambda^4} \quad (4)$$

Якщо строго дотримуватися умов приготування суспензій, об'єми суспендованих частинок будуть приблизно однаковими, а їх

розміри задовільно відтворюватимуться з досліду до досліду. Якщо V , V_i і λ сталі величини, то рівняння (4) набуде вигляду

$$I = kI_0 C, \quad (5)$$

або

$$\frac{I}{I_0} = k'C. \quad (6)$$

Рівняння (6) показує, що відношення інтенсивності розсіяного світла до інтенсивності світла, яке падає, пропорційне концентрації вагомих частинок. Градувальний графік у координатах I/I_0 як функція C буде лінійний.

З рівняння (6) випливає, що

$$A_{уявн} = -\lg C - \lg k', \quad (7)$$

тобто уявна оптична густина $A_{уявн}$ зменшується зі зростанням концентрації, оскільки зі збільшенням концентрації збільшується число частинок, що розсіюють світло, тому й інтенсивність розсіяного світла підвищується.

Згідно з рівнянням (7), графік у координатах $A_{уявн} - \lg C$ буде лінійним на протилежному графіку в координатах $A_{уявн} - C$.

За умови достатнього розведення розчину інтенсивність світла I_t , що пройшло через суспензію або інше каламутне середовище, описується рівнянням, яке має, за сталості деяких умов, вигляд, аналогічний закону Бугера – Ламберта – Бера:

$$\lg \frac{I_t}{I_0} = -k\ell C, \quad (8)$$

де ℓ - товщина шару, а k іноді називають молярним коефіцієнтом мутності розчину.

Рівняння (8) справедливе за строгої сталості умов отримання суспензії.

2. Рефрактометрія

Рефрактометрія - метод дослідження й аналізу речовин, який ґрунтується на вимірюванні показника заломлення N або різниці показників заломлення речовин. Показник заломлення-стала величина для кожної речовини. Розрізняють абсолютний (N) і відносний (n) показники заломлення. Світло, як електромагнітне випромінювання, під час проходження через будь-яке середовище, внаслідок взаємодії з частинками речовини (молекулами, атомами, іонами, радикалами та ін.), змінює швидкість. Найбільша швидкість світлових хвиль у вакуумі ($c_0 = 3 \cdot 10^{10}$ см/с). У повітрі швидкість світла менша. Значення абсолютного показника заломлення світла у повітрі

$$N_n = \frac{c_0}{c_n} = 1,00027 .$$

Показники заломлення інших речовин виміряли відносно повітря. Ці значення є у довідниках.

Відносний показник заломлення світла - це відношення швидкості світла у повітрі до швидкості світла у даному середовищі:

$$n = \frac{c_n}{c_0} .$$

Таким чином, абсолютний (відносно до вакууму) показник заломлення повітря N та відносний n зв'язані між собою залежністю

$$n = \frac{N}{1,00027} .$$

Показник заломлення можна записати як відношення синусів кута падіння світла на поверхню поділу двох середовищ та кута заломлення світла:

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}.$$

Показник заломлення залежить не від кута падіння світла, а від довжини хвилі світла, що падає, та від температури. У зв'язку з цим показник заломлення речовини вимірюють у монохроматичному світлі і за сталої температури. Їх значення вказують у вигляді індексів при показнику заломлення. Наприклад n_D^{20} означає, що вимірювання проводили з довжиною хвилі 589,3 нм (жовтий колір лінії натрію) за температури 20 °С.

Показник заломлення вимірюють на рефрактометрах. Один із перших рефрактометрів побудував М. В. Ломоносов у 1756 р. Найбільш розповсюдженими є рефрактометри типу Аббе й типу Пульфриха, вони діють за принципом вимірювання граничного кута заломлення.

У рефрактометрах типу Пульфриха (рис. 1,б) блок заломлення являє собою призму 7 з наклеєним на грань циліндричним стаканчином 8. Промінь світла від натрієвої лампи направляється вздовж поверхні поділу рідини й призми і заломлюється. Навколо осі призми обертається зорова трубка з візіром 6, і за спільної межею світла й тіні визначають граничний кут. Рефрактометри Пульфриха мають змінні призми з різними показниками заломлення. За допомогою таблиць, що додаються до приладу, покази рефрактометра переводять на кут заломлення.

До рефрактометрів типу Аббе (рис. 1, а) належать РЛУ, ІРФ-22РЛ. Перші два дають можливість виконувати виміри з найбільшою точністю, а саме $2 \cdot 10^{-4}$. Межі вимірювання у випадку роботи з водними розчинами $n_D = 1,3-1,7$. У рефрактометрах типу Аббе призмий блок являє собою головний вузол. Він складається з двох призм 3 і 4, між якими вміщують досліджувану

рідину 5. Освітлювана поверхня нижньої призми, на яку наноситься досліджуваний розчин, виконана матовою для розсіювання світла. Пройшовши через нижню призму, світло потрапляє в досліджуваний розчин і на межі між розчином та верхньою гранню вимірювальної призми заломлюється. Потім заломлений промінь потрапляє до зорової трубки, де знаходиться система лінз і компенсатор дисперсії - призма Амічі (2), що склеєна з трьох призм з різних сортів скла. Ця призма знищує дисперсію променя світла. На лінзу окуляра 6 нанесено перехрестя, що відповідає осі зорової трубки. Поворотом призми або зорової трубки навколо осі призми сполучають оптичну вісь з передільним променем. З блоком, що обертається, зв'язана шкала рефрактометра 1.