

ТЕМА 2. РЕФРАКТОМЕТРІЯ. ПОЛЯРИМЕТРІЯ

Мета: поглибити, розширити і закріпити знання з теорії рефрактометрії і поляриметрії, на практиці вивчити основи рефрактометричного аналізу, засвоїти роботу на рефрактометрі.

План

1. Рефрактометрія
2. Поляриметрія



Основні терміни та поняття: рефрактометрія, поляриметрія, рефрактометричний фактор, адитивність, молекулярна рефракція, оптична активність, таблиці Ейзенлора

1. Рефрактометрія

Рефрактометрія (від лат. *Refractus* – переломлений і грец. *Μετρέω* «вимірюю», *refractometry*) заснована на явищі заломлення світла при переході з одного середовища в інше, що називається рефракцією. Представляє собою сукупність методів дослідження фізико-хімічних властивостей речовин на основі вимірювання їхніх показників заломлення світла.

Показником чи коефіцієнтом заломлення називають відношення синуса кута падіння променями світла до синуса кута його заломлення:

$$n = \sin a / \sin b$$

Якщо промінь світла переходить з вакууму чи повітря в інше середовище, то кут падіння завжди більше кута заломлення. При збільшенні кута падіння, змінюється співвідношення між величиною світлової енергії, що проходить в інше середовище, і відбитої від границі розділу. При кутах падіння вище критичного, світло цілком відбивається від поверхні розділу. Цей кут називається кутом повного внутрішнього відбиття. Знаючи кут повного внутрішнього відбиття a' , можна визначити показник заломлення:

$$n = 1 / \sin a'$$

Для рідин і твердих тіл n зазвичай визначають щодо повітря, а для газів – щодо вакууму. Показник заломлення залежить від внутрішнього стану речовини, від її температури, тиску, концентрації, природи розчинника. Тому для систематизації отриманих результатів, приймається показник заломлення, визначений при температурі 20°C, у спектрі натрію D (жовта лінія, 589,3 нм), що позначається n_D^{20} . Часто використовують також лінії спектра водню C ($\lambda = 656$ нм) і F ($\lambda = 486$ нм).

Абсолютний показник заломлення (N) – це відношення швидкості поширення світла у вакуумі до його швидкості у даному середовищі:

$$N = C_0 / C$$

Відносний показник заломлення (n) – це відношення швидкості поширення світла у повітрі до швидкості його поширення в даному середовищі:

$$n = C_{\text{ва}} / C$$

Зв'язок між абсолютним і відносним показниками заломлення описується формулою: $N = 1,00027 \cdot n$

Межі вимірювання показників заломлення 1,3-1,7. У разі газів необхідно також враховувати залежність n від тиску (вказувати його або наводити дані до нормального тиску).

Для рефрактометрії розчинів в широких діапазонах концентрацій користуються таблицями (наприклад, Рота і Эйзенлора, див. додаток 1) або емпіричними формулами, найважливіші з яких (для розчинів сахарози, етанолу та ін.) затверджуються міжнародними угодами і лежать в основі побудови шкал спеціалізованих рефрактометрів для аналізу промислової та сільськогосподарської продукції.

Аналітичні можливості.

За допомогою методу рефрактометрії можна проводити:

1. Якісний аналіз (ідентифікацію індивідуальних речовин), оскільки показник заломлення – характерна для даної речовини константа. Наприклад, рефрактометрично контролюють справжність рідких лікарських форм (ефірні олії, вітаміни, цукрові сиропи тощо).

2. Кількісний аналіз, який заснований на залежності показника заломлення від концентрації речовини. Рефрактометрично можна аналізувати 1-, 2- і 3-компонентні системи (лікарські препарати, спирти, цукри та ін.) Однак найчастіше проводять аналіз 2-компонентних розчинів. Наприклад, можна проводити кількісний аналіз солей у водних розчинах (NaCl, NaBr, NaI, KBr, KI, CaCl₂, MgSO₄, NaHCO₃, Na₂S₂O₃ і т.д.). Для аналізу 3-компонентних сумішей необхідно додатково визначити інші величини – щільність або в'язкість.

Метрологічні характеристики.

- Низька точність, але чим більше різниця в показниках заломлення компонентів суміші, тим вище точність.

- Низька чутливість, тому метод використовується при аналізі в області високих концентрацій (> 1%).

- Низька селективність, оскільки n - «неспецифічна» величина (для різних речовин значення n можуть бути близькі), тому метод використовується тільки для аналізу індивідуальних речовин або найпростіших сумішей (2-3 компонента).

- Простота виконання і устаткування.

- Експресність.

- Мінімальна кількість проби.

На величину показника заломлення впливають такі чинники:

1. Фізико-хімічні властивості речовини (природа речовини):

- ρ - щільність: чим більше ρ , тим більше n ;

- ε - діелектрична постійна: $\varepsilon = n^2$;

- α - поляризованість.

2. Зовнішні умови:

- λ – довжина хвилі: чим більше λ , тим менше n . Залежність n від λ називається дисперсією; Зменшення n при зростанні температури зумовлено зменшенням густини розчину. В інтервалі температур 15-25 °C із

зростанням температури на 10 °С показник заломлення зменшується на 0,0005

- t° – температура: чим більше t° , тим менше n ;
- p – тиск (для газів).

3. Концентрація (для розчинів): при інших постійних умовах показник заломлення лінійно залежить від концентрації:

$$n_p = n_o + F\omega,$$

де n_p – показник заломлення розчину;

n_o – показник заломлення розчинника;

F – аналітичний рефрактометричний фактор;

ω – масова частка речовини в розчині.

4. Тип розчинника (для розчинів).

Всі рефрактометричні вимірювання проводять при постійних зовнішніх умовах: $\lambda = const, t^\circ = const$.

Питома і молярна рефракція

Встановлено, що не сам показник заломлення, а деяка функція від нього прямо пропорційна щільності:

$$f(n) = r \cdot \rho,$$

де $f(n)$ – деяка функція показника заломлення;

r – коефіцієнт пропорційності, званий питомою рефракцією;

ρ – щільність.

Відповідно до формули Лоренц – Лорентца, ця функція має вигляд:

$$f(n) = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \quad \text{тоді} \quad r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}.$$

При множенні питомої рефракції на молярну масу отримуємо молярну рефракцію:

$$R = r \cdot M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}.$$

Питома і молярна рефракції не залежать від зовнішніх умов - температури, тиску, агрегатного стану речовини.

Рефракція підкоряється правилу адитивності:

1. Правило адитивності молярної рефракції для індивідуального речовини: рефракція молекули дорівнює сумі атомних рефракцій або сумі рефракцій зв'язків:

$$R_{\text{молекулы}} = \sum R_{\text{атомов}};$$

$$R_{\text{молекулы}} = \sum R_{\text{связей}}.$$

За допомогою цього правила проводиться ідентифікація орг-х сполук.

2. Правило адитивності молярної і питомої рефракції для розчинів і сумішей речовин: рефракція суміші дорівнює сумі рефракцій окремих компонентів з урахуванням їх концентрації:

$$R_{\text{суміші}} = R_1 \cdot x_1 + R_2 \cdot x_2;$$

$$r_{\text{суміші}} = r_1 \cdot \omega_1 + r_2 \cdot \omega_2,$$

де x – молярна частка компонента в суміші;

ω – масова частка компонента в суміші.

За допомогою цього правила проводиться кількісний аналіз бінарних сумішей.

Прийоми знаходження невідомої концентрації

У рефрактометрії використовують такі прийоми знаходження концентрації за величиною аналітичного сигналу:

- Метод градуюваного графіка. Можна використовувати навіть у разі нелінійної залежності.
- За спеціальними рефрактометричними таблицями $n - \omega$, які складені для багатьох речовин.
- Метод стандартів – за значенням аналітичного рефрактометричного фактора F .

Переваги методу

Перевагами рефрактометричного методу є його простота і відносно невисока вартість приладів для визначення коефіцієнта заломлення світла. Звичайні рефрактометри (прилади для вимірювання показника заломлення) надійно забезпечують точність до 3-10%. При застосуванні деяких спеціальних методів рефрактометрії точність може бути збільшена на декілька порядків. Точне визначення показника заломлення забезпечує і точність визначення змісту аналізованої речовини. Рефрактометричний аналіз складних систем доцільний в тих випадках, коли систему в силу певних умов можна розглядати як подвійну чи потрійну. Це буває необхідно при роботі з розсолами постійного складу (наприклад, морська вода), при контролі цукроварного виробництва. У деяких випадках ряд речовин попередньо тим чи іншим способом видаляють, а частину, що залишилася розглядають як двох або трикомпонентну систему. Методи рефрактометрії застосовують для контролю чистоти і для ідентифікації індивідуальних речовин, для визначення будови органічних і неорганічних сполук, при вивченні розчинів і в інших дослідженнях.

Недоліки методу

1. Висока межа виявлення і недостатня точність, незважаючи на порівняно велику точність виміру показника заломлення.
2. Складна та крихка оптична система, яку дуже важко виготовити самостійно (рефрактометр Аббе)
3. Після кожного розчину необхідно ретельно протирати поверхневі призми серветкою, змоченою в дистильованій воді, а наприкінці роботи – сухою. (рефрактометр Аббе)
4. Невисока точність і низька чутливість (область визначуваних вмістів).

2. Поляриметрія

Поляриметрія (polarimetry) – методи фізичних досліджень, засновані на вимірі ступеня поляризації світла і кута повороту площини поляризації світла при проходженні його через оптично активні речовини. Цим методом можна визначати тільки оптично активні речовини, тобто речовини, що обертають

площину поляризації світла. Поляризоване світло відрізняється від неполяризованого тим, що коливання світлових хвиль у ньому відбуваються тільки в одній площині, а не у всіх площинах. Площиною поляризації називають площину, у якій відбувається коливання хвиль поляризованого світла.

Якщо через кристали, що володіють оптичною неоднорідністю, пропускати поляризоване світло, то при розгляданні через них (турмалін, ісландський шпат і ін.) спостерігається подвійне зображення. У кристалі спостерігається роздвоєння променя світла, причому обидва промені поляризовані, однак їхні площини поляризації взаємно перпендикулярні. Тому один промінь заломлюється в більшій мірі, інший в меншій. На цьому і заснована дія поляризатора – призми Ніколя (рис. 2). яка складається з двох призм з ісландського шпату, склеєних разом. Таким чином, у призмі Ніколя один промінь піддається внутрішньому відображенню, а інший проходить через призму. Останній, пройшовши через призму Ніколя, цілком поляризований, а його площина поляризації обертається в розчинах оптично активних речовин. Оптична активність властива особливо органічним речовинам, що містять атом вуглецю, зв'язаний з чотирма різними функціональними групами, тобто асиметричний атом вуглецю. Під дією асиметричності структури в таких речовинах поляризоване світло відхиляє площину поляризації в порівнянні з первісним положенням.

Відхилення площини поляризації від початкового положення, яке виражається у кутових градусах, називають *кутом обертання* й позначають α (або L). Його величина залежить від природи речовини, концентрації розчину, природи розчинника, товщини шару, довжини хвилі світла і температури. Таким чином, при сталості всіх параметрів (товщини шару, довжини хвилі, температури) для даної речовини кут обертання залежить тільки від концентрації.

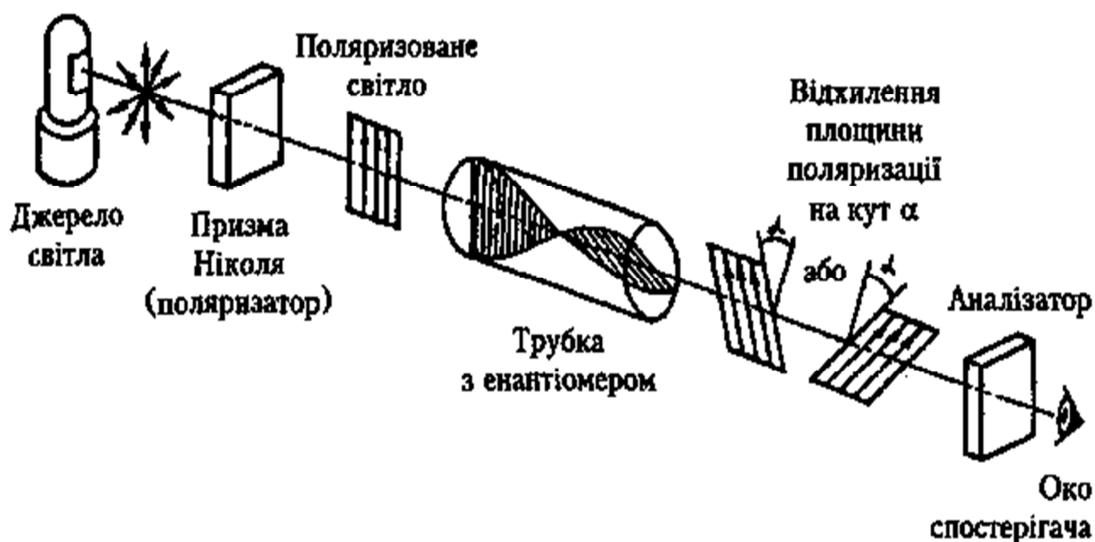


Рис. 2. Принципова схема поляриметра

Порівняльну оцінку можливості речовин обертати площину поляризації здійснюють за допомогою величин питомого обертання.

Питоме обертання – це обертання площини поляризації в праву чи ліву сторону, що відбувається при проходженні через шар розчину в 1 дм, з концентрацією 1 г/см³ (кг/дм³). Зазвичай питоме обертання визначають за температури 20 °С, використовуючи світло з довжиною хвилі лінії D спектра натрію (589,3 нм). При цьому питоме обертання позначають $[\alpha]_D^{20}$. Праве питоме обертання позначають знаком «+» або індексом d, ліве – знаком «-» або індексом l.

Питоме обертання для розчинів оптично активних речовин визначають за формулою: $[\alpha] = \frac{100 \cdot \alpha}{C \cdot l}$

де α – кут обертання в градусах; l – товщина шару розчину в дециметрах і C – концентрація речовини в г/100 мл розчину.

Для індивідуальних рідких речовин питоме обертання визначають за формулою: $[\alpha] = \frac{\alpha}{\rho \cdot l}$, де ρ – густина речовини.

Величина питомого обертання часто залишається сталою тільки у певному інтервалі концентрації. Тому необхідно зазначити, при якій концентрації речовини здійснювали визначення питомого обертання. Знаючи величину й інтервал концентрацій, в якому ця величина постійна, після визначення кута обертання α розчину, який досліджується, можна розрахувати концентрацію цього розчину (*кількісний аналіз*) C – за формулою:

$$C = \frac{\alpha \cdot 100}{[\alpha] \cdot l}$$

Якісний аналіз – базується на вимірюванні кута обертання площини поляризації випробовуваною речовиною або її розчином і розрахунку питомого обертання.

Концентрацію речовини у розчині можна також визначити, використовуючи градувальний графік (координати α - C).

Вимірювання кута α здійснюють за допомогою приладів, які називають поляриметрами. Випускають кілька модифікацій поляриметрів для виміру кута обертання (кругові, клинові). Основними вузлами поляриметра є поляризатор й аналізатор. Перший служить для перетворення природного світла на поляризоване, а другий – для визначення положення площини поляризації. Спочатку встановлюють нульове положення призм. Для цього в прилад ставлять порожню трубку (якщо досліджують чисту рідку речовину) або трубку, наповнену розчинником. Перед приладом встановлюють електричну лампочку (якщо в прилад вмонтований жовтий світлофільтр) чи пальник, в полум'я якого вносять хлорид натрію. Потім приводять призми аналізатора в положення, при якому обидва поля зору мають однакове освітлення. Повторюють цю операцію три рази і беруть середній результат, який і приймають за нульове положення призм.

Після цього трубку заповнюють досліджуваною рідиною (не повинно бути пухирців повітря). Трубку ставлять в прилад і знімають показники поляриметра як було вказано вище.

Принцип роботи поляриметра

Від джерела світла промені розповсюджуються в різних площинах. Хвилі їх розходяться у вигляді конуса, вершиною якого є джерело світла. Якщо на шляху такого світлового променя поставити екран, то його зображення (розріз) буде мати форму круга. Якщо поставити на шляху світлових хвиль трьохгранну призму, яка називається поляризатором, то світлові хвилі, які пройшли через неї розмістяться в одній площині, яка називається площиною поляризації. Якщо поставити екран на шляху поляризованого променя, то його зображення буде мати вигляд прямої вертикальної лінії.

Поставимо на шляху поляризованого променя скляну посудину з рідиною, яка містить оптично активну речовину. Поляризований промінь, який прошов через оптично активну речовину, відхилиться, наприклад, вправо. На екрані він зобразиться у вигляді прямої, нахиленої вправо. Кут між вертикальною прямою і нахиленою прямою вправо тим більше чи більша концентрація речовини, що міститься в розчині.

Взаємодія квантів світла з атомами і функціональними групами речовини залежить від енергії квантів, тому при різних довжинах хвиль λ світлового випромінювання змінюється кут обертання площини поляризації розчином речовини. Це явище називають дисперсією оптичного обертання і зображують у вигляді кривої дисперсії оптичного обертання. Якщо в сполучі містяться оптично активні групи, то на кривих оптичного обертання виникають максимум і мінімум, що називають ефектом Коттона. Вид ефекту Коттона характеризує структуру речовини. Для виміру дисперсії оптичного обертання використовують спектрополяриметри, що представляють собою поляриметри, до яких підключений спектрофотометр чи інше джерело монохроматичного випромінювання. Метод аналізу з застосуванням спектрополяриметрів називають спектрополяриметричним.

Правила роботи з поляриметром

Перед роботою перевіряють установку приладу, для чого в кювету наливають дистильовану воду (вона не відхиляє площину поляризації) і прилад ставлять в нульове положення.

Повертаючи окуляр рукою, добиваються чіткого зображення поля зору, розділеного на 3 частини. При нульовому положенні приладу поле зору повинно бути рівномірно затемнене і лінії розділу майже не видно.

Підготовлений розчин наливають в чисту суху кювету – скляну трубку із змінними захисними скельцями на кінцях, загвинчуючи ковпачки з гумовими прокладками. При заповненні трубки потрібно слідкувати за тим, щоб не попадали пухирці повітря, так як вони дають неточний результат. Трубку тримають вертикально, рідину наливають до країв, захисне скло швидким рухом насувають збоку, закриваючи просвіт трубки, і загвинчують ковпачок. Зовні трубка повинна бути сухою. Якщо краплі рідини попали на неї, то їх видаляють фільтрувальним папером. Потім кювету вставляють в муфту і закривають шторкою, яка запобігає попадання стороннього світла в прилад.

Коли кювета з розчином вставлена в прилад, змінюється вигляд поля зору: зовнішні його частини просвітлюються, а середня – більш темна.

Повільно повертаючи фракціон, змінюються освітлюваність поля зору до тих пір, поки воно знову не стане рівномірно затемненим.

Після цього дивляться на показники приладу. На окулярі закріплені дві маленькі лупи, через які зручно проводити відлік по лімбу і ноніусу.

Лімб являє собою укріпленій нерухомо диск, розділений на 360° . Кожна поділка відповідає 1% речовини в розчині. В середині розміщений ноніус – рухома шкала, яка зв'язана з фрикціоном і відображає кут повороту аналізатора. Ціна кожної поділки ноніуса – 0,05% речовини в розчині. Ціле число відсотків речовини дорівнює числу поділок, на яке нуль ноніуса відійшов від нуля лімба. Відмічають, яка поділка ноніуса співпадає з однією із поділок лімба, ця поділка ноніуса показує десяті і соті частинки процента оптично-активної речовини. Величину кута α зазвичай вираховують з точністю до 0,01 %.

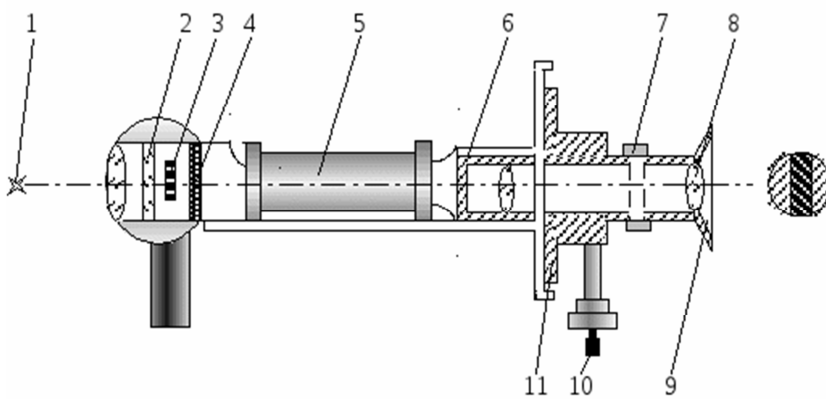


Рис. 3. Коловий поляриметр:

1 – джерело світла, 2 – поляроїд, 3 – кварцова пластинка, 4 – світло-фільтр, 5 – трубка з досліджуваною речовиною, 6 – аналізатор, 7 – муфта, 8 – окуляр, 9 – лупи з двома

ноніусами, 10 – маховик, 11 – шкала лімба.

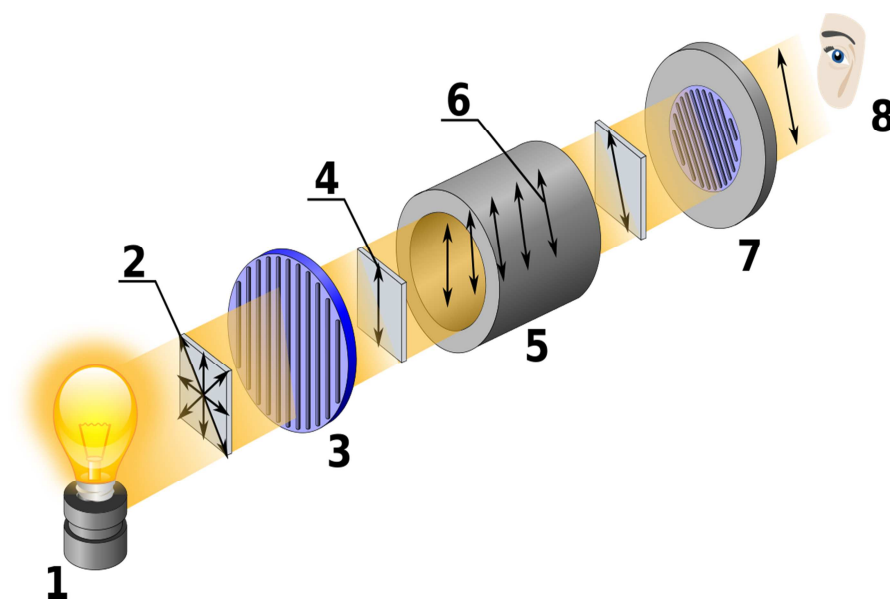


Рис. 4 Вимірювання оптичної активності за допомогою поляриметра:

1 – джерело світла, 2 – неполяризоване світло, 3 – поляризатор, 4 – поляризоване світло, 5 – кювета з розчином речовини, 6 – оптичне обертання 30° , 7 – аналізатор, 8 – спостерігач

Переваги методу: простота апаратурного оформлення.

Недоліки методу: невисока точність (для підвищення точності поляриметри забезпечені додатковими деталями з кварцу) і низька чутливість.

Застосування:

Для контролю чистоти субстанцій оптично активних речовин (вуглеводи, амінокислоти; для підтвердження тотожності, справжності за величиною питомого обертання (аскорбінова кислота, камфора, левоміцетин, атропіну сульфат, морфін, ефедрин, рибофлавін і т.д.); для кількісного визначення цукрів (сахаридів).

Поляриметрія широко застосовується для дослідження будови оптично активних речовин і вимірювання їх концентрації. Оптична активність – ефект другого порядку, що отримується при обліку відмінності фаз світлової хвилі в різних точках молекули, який виникає в результаті електронних взаємодій в молекулі. Вона надзвичайно чутлива до будь-яких змін будови речовини і до міжмолекулярної взаємодії, тому вона може дати цінну інформацію про природу заступників в молекулах (як органічних, так і комплексних неорганічних сполук), про їх конформації, внутрішньому обертанні і т.д.