

REFRAKTOMETRIA

19. Oznaczanie stężenia **gliceryny** w roztworze wodnym

Celem ćwiczenia jest zaobserwowanie zmiany współczynnika refrakcji wraz ze zmianą stężenia w roztworu.

Odczynniki i aparatura:

- **10% roztwór wodny gliceryny**
- **Refraktometr Abbego**

Wykonanie ćwiczenia

1. Na 10 minut przed rozpoczęciem pomiarów **włączyć lampę sodową**.
2. Sporządzić 9 roztworów wzorcowych gliceryny w wodzie o stężeniu **1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9%** rozcieńczając roztwór 10% w objętości 5 cm³.
3. Za pomocą termostatu ustalić temperaturę **20 °C**. Przed każdym pomiarem należy odczekać aż próbka osiągnie temperaturę termostatu.
4. Wycechować przyrząd dokonując pomiaru współczynnika refrakcji wody destylowanej na wartość **85,5** podziałki skali refraktometru. Dokonać ewentualnej korekty.
5. Wykonać **pomiary współczynnika refrakcji** roztworów wzorcowych (wskazania przyrządu zamienia się na współczynniki refrakcji posługując się załączoną tabelą).
6. Zmierzyć współczynnik refrakcji roztworu gliceryny o nieznanym stężeniu.

Opracowanie wyników:

- 1) Wykreślić krzywą wzorcową: $n_D^{20} = f(C_{\%gliceryny})$.
- 2) Określić **stężenie gliceryny** w badanej próbce.

Przeliczenie skali refraktometru Abbego na współczynnik refrakcji

skala	n_D	Δn		
+ 105	1,3 25 39	39	40	
+ 104	1,3 25 78	40		
+ 103	1,3 26 18	39		
+ 102	1,3 26 57	40		
+ 101	1,3 26 97	39		
100	1,3 27 36	39	1	4,0
99	1,3 27 75	39	2	8,0
98	1,3 28 14	39	3	12,0
97	1,3 28 53	39	4	16,0
96	1,3 28 92	39	5	20,0
95	1,3 29 31	39	6	24,0
94	1,3 29 70	39	7	28,0
93	1,3 30 09	39	8	32,0
92	1,3 30 48	39	9	36,0
91	1,3 30 87	39	39	
90	1,3 31 26	39		
89	1,3 31 65	39		
88	1,3 32 04	38		
87	1,3 32 42	39		
86	1,3 32 81	39		
85	1,3 33 20	39		
84	1,3 33 59	38		
83	1,3 33 97	39		
82	1,3 34 36	38		
81	1,3 34 74	39	1	3,9
80	1,3 35 13	38	2	7,8
79	1,3 35 51	38	3	11,7
78	1,3 35 89	39	4	15,6
77	1,3 36 28	38	5	19,5
76	1,3 36 66	38	6	23,4
75	1,3 37 04	38	7	27,3
74	1,3 37 42	39	8	31,2
73	1,3 37 81	38	9	35,1
72	1,3 38 19	38	38	
71	1,3 38 57	38		
70	1,3 38 95	38		
69	1,3 39 33	38		
68	1,3 39 71	38		
67	1,3 40 09	38		
66	1,3 40 47	38		
65	1,3 40 85	38		
64	1,3 41 23	38		
63	1,3 41 61	37		
62	1,3 41 99	38	2	7,6
61	1,3 42 36	38	3	11,4
60	1,3 42 74	38	4	15,2
59	1,3 43 12	38	5	19,0
58	1,3 43 50	37	6	22,8
57	1,3 43 87	38	7	26,6
56	1,3 44 25	38	8	30,4
55	1,3 44 63	37	9	34,2
54	1,3 45 00	38		
53	1,3 45 38	37		
52	1,3 45 75	38		
51	1,3 46 13	37		

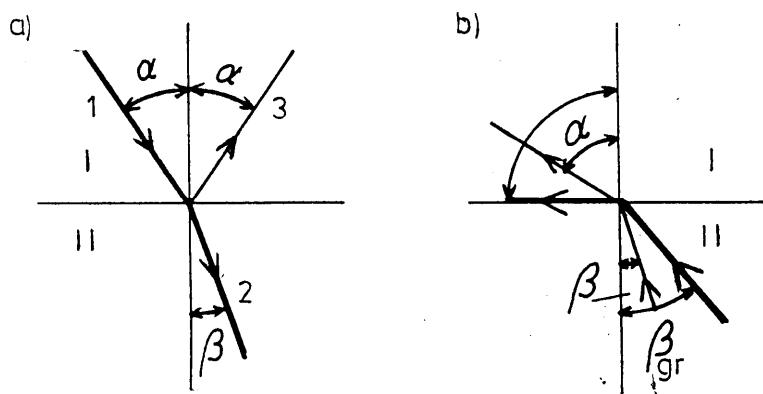
skala	n_D	Δn		
50	1,3 46 50	37	37	
49	1,3 46 87	37		
48	1,3 47 24	38		
47	1,3 47 62	37		
46	1,3 47 99	37		
45	1,3 48 36	37	1	3,7
44	1,3 48 73	37	2	7,4
43	1,3 48 10	37	3	11,1
42	1,3 49 47	37	4	14,8
41	1,3 49 84	37	5	18,5
40	1,3 50 21	37	6	22,2
39	1,3 50 58	37	7	25,9
38	1,3 50 95	36	8	29,6
37	1,3 51 31	37	9	33,3
36	1,3 51 68	37	36	
35	1,3 52 05	37		
34	1,3 52 42	36		
33	1,3 52 78	37		
32	1,3 53 15	36		
31	1,3 53 51	37		
30	1,3 53 88	36		
29	1,3 54 24	37		
28	1,3 54 61	36		
27	1,3 54 97	37		
26	1,3 55 34	36	1	3,6
25	1,3 55 70	36	2	7,2
24	1,3 56 06	36	3	10,8
23	1,3 56 42	37	4	14,4
22	1,3 56 79	36	5	18,0
21	1,3 57 15	36	6	21,6
20	1,3 57 51	36	7	25,2
19	1,3 57 87	36	8	28,8
18	1,3 58 23	36	9	32,4
17	1,3 58 59	36	35	
16	1,3 58 95	36		
15	1,3 59 31	36		
14	1,3 59 67	36		
13	1,3 60 03	35		
12	1,3 60 38	36		
11	1,3 60 74	36		
10	1,3 61 10	35		
9	1,3 61 45	36		
8	1,3 61 81	35		
7	1,3 62 16	36	2	7,0
6	1,3 62 52	35	3	10,5
5	1,3 62 87	35	4	14,0
4	1,3 63 22	36	5	17,5
3	1,3 63 58	35	6	21,0
2	1,3 63 93	36	7	24,5
1	1,3 64 29	35	8	28,0
0	1,3 64 64	35	9	31,5
- 1	1,3 64 99	35		
- 2	1,3 65 34	36		
- 3	1,3 65 70	35		
- 4	1,3 66 05	35		
- 5	1,3 66 40	35		

REFRAKTOMETRIA

Refraktometria należy do optycznych metod analitycznych i polega na wyznaczeniu współczynnika refrakcji n , wielkości zależnej od rodzaju substancji lub w przypadku mieszanin, od składu i stężenia roztworu.

Promienie świetlne padające na płaszczyznę rozgraniczającą dwa, o różnej gęstości optycznej ośrodki, ulegają częściowemu odbiciu i załamaniu.

Światło, przechodząc z ośrodka optycznie rzadszego (ośrodek I na rysunku) do optycznie gęstszego (ośrodek II na rysunku), ulega załamaniu i promień świetlny w ośrodku gęstszym odchyła się w kierunku normalnej



Rys. 1. Zjawisko załamania (a) i całkowitego wewnętrznego odbicia światła (b)
1 - promień padający, 2 - promień załamany, 3 - promień odbity

Przyczyną załamania drogi promieni jest zmiana prędkości rozchodzenia się światła w ośrodkach o różnej gęstości optycznej. Wielkość tego załamania określa jedno z praw Snelliusa: W stałej temperaturze stosunek sinusów kąta padania α i załamania β jest dla danych dwóch ośrodków wielkością stałą, nazywaną współczynnikiem załamania światła lub współczynnikiem refrakcji n . Współczynnik załamania światła odpowiada stosunkowi prędkości światła v_1 w ośrodku optycznie rzadszym do prędkości światła v_2 w ośrodku optycznie gęstszym.

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{v_1}{v_2} \quad (1)$$

Teoretycznie współczynnik refrakcji odnosi się do próżni, a praktycznie do powietrza, co powoduje tylko bardzo nieznaczne obniżenie wartości współczynnika załamania (o około 0,03%). Próżnię jako ośrodek odniesienia stosuje się jedynie przy pomiarach gazów.

Gdy $n > 1$ czyli gdy kąt $\beta <$ kąta α , to światło przechodzi z ośrodka optycznie rzadszego do środowiska gęstszego. Przy przechodzeniu światła z ośrodka rzadszego do gęstszego ze wzrostem kąta padania wzrasta wielkość kąta załamania. Istnieje zatem graniczna wielkość kąta załamania $\beta_{\text{gran.}}$, osiągnięta, gdy kąt padania α równy jest 90°

W takich warunkach może wystąpić zjawisko **całkowitego wewnętrznego odbicia** (rys. 1b).

Kąt β , dla którego występuje zjawisko całkowitego wewnętrznego odbicia, nazwano **kątem granicznym** β_{gr} . Wyznaczenie kąta granicznego umożliwia wyznaczenie współczynnika załamania światła (współczynnika refrakcji) z zależności :

$$n = \frac{\sin 90^{\circ}}{\sin \beta_{gr}} \quad \text{więc} \quad n = \frac{1}{\sin \beta_{gr}} \quad (2)$$

Stąd wniosek, że pomiar kąta granicznego pozwala wyznaczyć współczynnik refrakcji n danego środowiska.

Jeżeli znane są współczynniki refrakcji dwu ośrodków względem próżni lub powietrza, można obliczyć współczynnik refrakcji obu ośrodków względem siebie.

Przejście promieni świetlnych przez takie ośrodki podlega prawu:

$$n_1 \cdot \sin \beta_1 = n_2 \cdot \sin \beta_2 \quad (3)$$

β_1 – kąt załamania w ośrodku pierwszym

β_2 - kąt załamania w ośrodku drugim

(kąt padania α jest równy dla obu ośrodków).

Dla przypadku, gdy $n_1 < n_2$ promień światła pada z ośrodka rzadszego o współczynniku refrakcji n_1 pod kątem 90° , to kąt załamania w ośrodku gęstszym o współczynniku załamania n_2 osiągnie wartość kąta granicznego:

$$n_1 = n_2 \sin \beta_{gran}. \quad (4)$$

Równanie to stosowane jest w refraktometrii, gdzie ośrodkiem rzadszym optycznie jest badana substancja gęstszym, dobrany pryzmat szklany o znanym współczynniku n_2 .

Zjawisko załamania światła na granicy faz zależy od własności graniczących ośrodków a także od długości fali przechodzącego promieniowania i od warunków w jakich wykonuje się pomiary: od temperatury i ciśnienia.

Wpływ własności substancji

Współczynnik refrakcji zależy przede wszystkim od składu substancji i jej budowy. Tą zależność charakteryzuje refrakcja atomowa i molowa R , zdefiniowana równaniem (5), w którym: R oznacza refrakcję molową, ρ gęstość cieczy, natomiast M jest jej masą molową.

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (5)$$

Wartość refrakcji atomowej i molowej nie zależy od temperatury i ciśnienia. Jest to wielkość addytywna składająca się z sumy refrakcji atomowych i refrakcji wiązań. Ta właściwość ma duże znaczenie szczególnie przy identyfikacji związków organicznych.

Wpływ długości fali promieniowania

Współczynnik załamania światła zależy od długości fali i jest tym większy im krótsze jest promieniowanie. Ponieważ światło białe na granicy dwóch ośrodków ulega rozszczepieniu, do pomiarów współczynnika refrakcji należy używać światła jednobarwnego. Często stosuje się światło sodowe, linia D długości 589,3 nm.

Wpływ temperatury

Zależność współczynnika refrakcji od temperatury jest znaczna i np. dla wody wynosi:

$$n_D^{15} = 1,33395 \quad n_D^{20} = 1,33300 \quad n_D^{25} = 1,33252$$

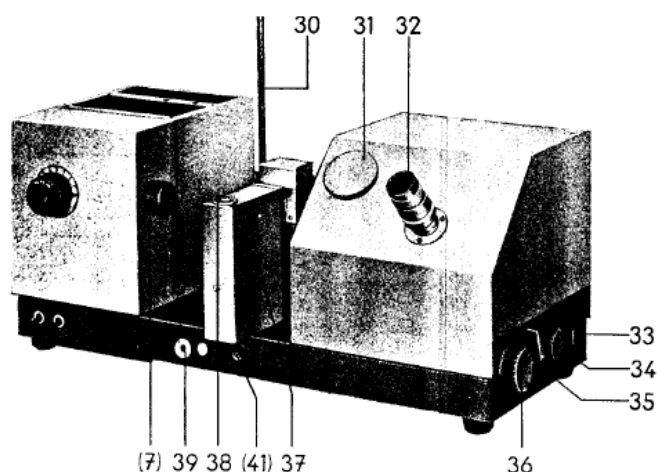
Dlatego to wyznacza się współczynnik temperaturowy $\frac{\Delta n}{\Delta t}$, podając zmianę współczynnika refrakcji przy zmianie temperatury o 1° lub pomiaru dokonuje się w warunkach termostatowanych.

Wpływ ciśnienia

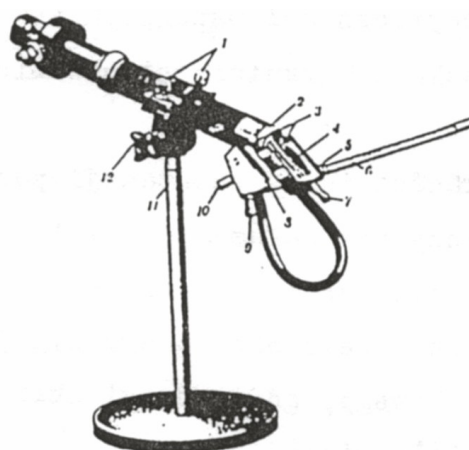
Dla ciał stałych wpływ ciśnienia można pominąć, zaznacza się wyraźnie dla cieczy i gazów. Np. dla cieczy zwiększenie ciśnienia o 1 atm. zwiększa wartość n o około $3 \cdot 10^{-5}$.

Zasada pomiaru refraktometrycznego

Jak wspomniano pomiar współczynnika refrakcji polega na wyznaczeniu kąta granicznego. Przeprowadza się to za pomocą refraktometru. Spośród typów refraktometrów najbardziej rozpowszechnione są refraktometry Abbego, zanurzeniowe i Pulfricha



Refraktometr Pulfricha



Refraktometr Abbego

Promień światła białego lub sodowego ($\lambda = 589,3\text{nm}$) wchodzi do pryzmatu, który jest środowiskiem o współczynniku załamania n_1 , następnie przechodząc do warstewki badanej substancji nałożonej na powierzchnię, ulega załamaniu. (Istnieje druga możliwość, światło najpierw pada na warstwę badaną o nieznanym współczynniku załamania, potem załamuje się przechodząc do pryzmatu o współczynniku załamania n_1). Dalej promień kierowany jest do kompensatorów likwidujących rozczepienie, jeżeli pomiar dokonywany był w świetle białym, następnie przez soczewkę na pole ze skrzyżowanymi nitkami i do okularów.

Obracając pryzmaty osiąga się położenie, przy którym promień światła padający pod kątem granicznym, znajduje się na skrzyżowaniu nici (promień ten dzieli pole widzenia na część oświetloną i czarną). Na skali zsynchronizowanej z obrotem pryzmatów odczytuje się bezpośrednio współczynnik refrakcji lub wartość oderwaną, na podstawie której znajduje się odpowiadający jej współczynnik refrakcji w specjalnie zestawionych tablicach. Istnieją również refraktometry specjalne, wyposażone w skalę dostosowaną do określonych pomiarów np. refraktometry do cukru, masła, oleju. Skala tych refraktometrów wycechowana jest w % odpowiednich składników.

Zastosowanie pomiarów refraktometrycznych

Refraktometria znajduje zastosowanie w analizie ilościowej i jakościowej – w badaniach nad strukturą związków chemicznych. Pomiary ilościowe można przeprowadzić wykorzystując zależność współczynnika refrakcji od stężenia roztworów i składu mieszanin np. do pomiaru stężenia roztworów czystych odczynników organicznych i nieorganicznych, do kontroli czystości roztworów odczynników, których stężenie oznaczono inną metodą.

W drugim podanym przykładzie pomiar współczynnika refrakcji nie prowadzi do celu, gdy w roztworze znajdują się drobne zanieczyszczenia i mają zbliżony współczynnik refrakcji.

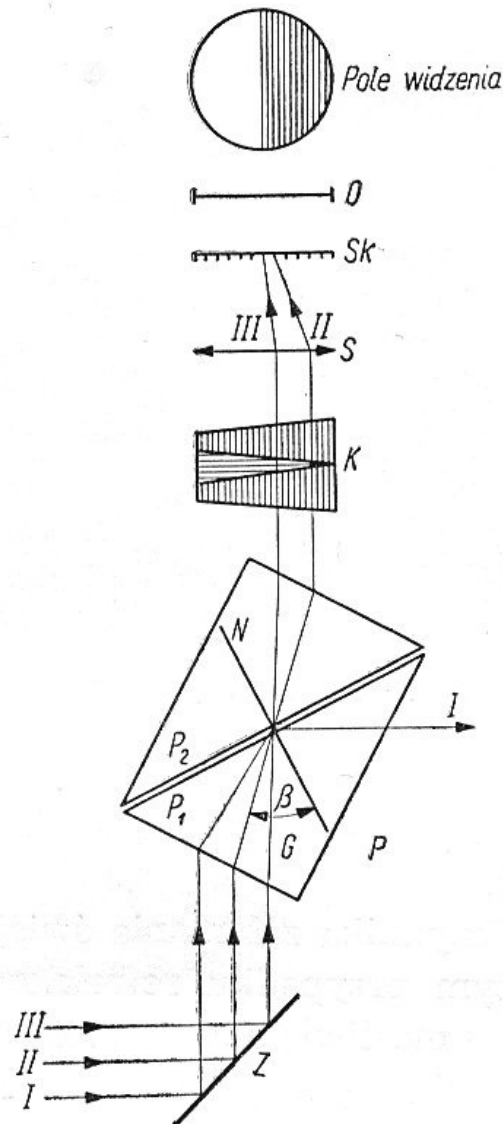
Właśnie fakt małej specyficzności współczynnika załamania światła w wielu przypadkach ogranicza stosowanie metody w celach analitycznych.

Obecność w roztworze każdej innej substancji poza badaną, wywiera wpływ na współczynnik załamania. Dlatego pomiary refraktometryczne są przydatne w przypadkach badań:

- roztworu jednoskładnikowego omówionego wyżej,
- roztworu dwuskładnikowego, gdzie drugi składnik występuje w ilości nieznannej ale stałej,
- roztworu dwuskładnikowego z równoczesnym pomiarem wielkości, która jest funkcją jej składu,
- roztworu trójskładnikowego, również z pomiarem innych zależności od składu,

przebiegu reakcji w roztworze, jeżeli reakcja ta powoduje wyraźną zmianę współczynnika załamania światła i jest jednocześnie jedyną przyczyną, która powoduje tą zmianę.

Opis refraktometru Abbego



Rys. 2. Schematyczny bieg promieni świetlnych w refraktometrze

Refraktometr składa się z następujących części: zwierciadła – Z, pryzmatu – P, składającego się z dwóch połówek – P_1 i P_2 skierowanych do siebie równoległe płaszczyznami przeciwprostokątnymi, kompensatora – K, soczewki zbierającej – S, okularu – O i skali – Sk. Okular ma wbudowane w pole widzenia dwa skrzyżowane włókienka. Na rys. 1 podany jest schemat biegu promieni świetlnych w refraktometrze. Pomiędzy pryzmaty P_1 i P_2 wprowadza się kilka kropli badanego roztworu. Ciecz tworzy między pryzmatami cienką warstwę o równoległych płaszczyznach. W wielu modelach pryzmaty są otoczone płaszczem wodnym, pozwalającym na utrzymanie stałej temperatury.

Wiązka światła (promienie I, II i III) skierowana na pryzmat P_1 przechodzi do warstwy badanej cieczy optycznie rzadszej i tutaj promień I zostaje odbity całkowicie, gdyż pada on pod kątem większym od kąta granicznego; nie zdoła on zatem oświetlić pola widzenia obiektu.

Promień II padający pod kątem granicznym, przechodzi przez warstwę cieczy, pryzmat P_2 oraz kompensator K dociera do skali Sk. Promień III wpadając pod kątem mniejszym od kąta granicznego przechodzi przez ciecz i pryzmat P_2 i również dociera do skali i oświetla ją. Zatem promień I padający pod kątem większym od kąta granicznego zostaje odbity i nie oświetla skali, zaś promień III wpadający pod kątem mniejszym od kąta granicznego oświetla skalę.

W pewnej pozycji zwierciadła i położenia pryzmatów, w polu widzenia obiektywu będzie widoczne pole oświetlone i pole ciemne. Promienie wpadające pod kątem granicznym będą stanowiły linię podziału tych pól; przy pomiarze powinna ona przebiegać przez skrzyżowanie dwóch włókien. Granica rozdzielająca pole ciemne i jasne musi być ostra, jeżeli jest niewyraźna i wielobarwna, należy skorygować ją pokrętkiem kompensatora K.