

REFRAKTOMETRIA

20. Oznaczanie stężenia acetonu w czterochloroetanie

Odczynniki i aparatura:

- Aceton
- Czterochloroetan
- Refraktometr Pulfricha PR-2

Wykonanie ćwiczenia:

1. 15 minut przed pomiarami włączyć refraktometr oraz lampę rtęciową.
2. Wyznaczyć na refraktometrze kąt odchylenia dla acetonu w temp. 20 °C dla dwóch linii lampy rtęciowej („g” i „e”).
3. Wyznaczyć kąt odchylenia dla C₂H₂Cl₄ w temp. 20 °C dla tych samych linii.
4. Zmierzyć kąt odchylenia dla roztworów badanych.

Opracowanie wyników:

- 1) Otrzymane wartości kątów przeliczyć według tabel na współczynnik refrakcji.
- 2) Obliczyć dla każdej linii stężenie acetonu w badanej mieszaninie, korzystając ze wzoru:

$$c = \frac{1000 \cdot d_1 |n - n_2|}{M_1 \cdot |n_1 - n_2|} [\text{mol/l}]$$

gdzie: n – współczynnik załamania roztworu badanego,

n_1 – współczynnik załamania acetonu,

n_2 – współczynnik załamania C₂H₂Cl₄,

d_1 – gęstość acetonu (0,792 g/cm³),

M_1 – masa molowa acetonu (58,05 g/mol).

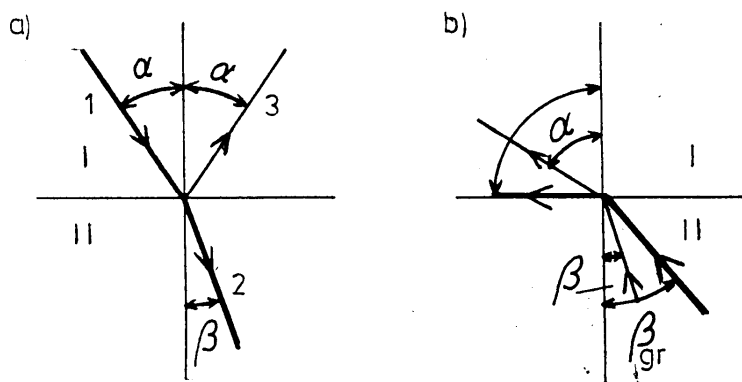
- 3) Obliczyć średnią z dwóch wartości stężeń acetonu w badanych mieszaninach dla różnych linii.
- 4) Podać błąd procentowy.

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 :

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

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:

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

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:

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

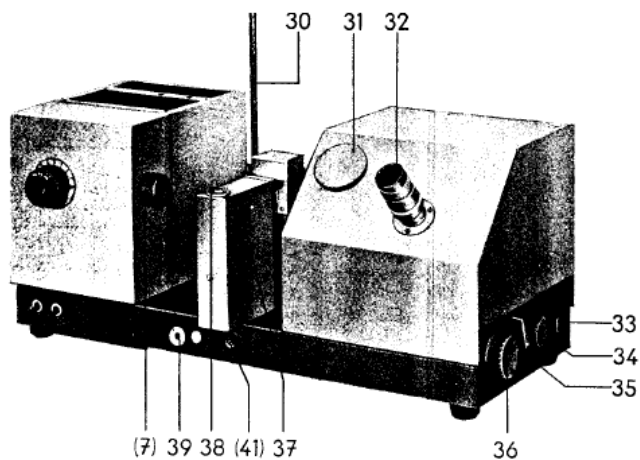
Dlatego to wyznacza się współczynnik temperaturowy $\frac{\Delta n}{\Delta t}$, podając zmianę współczynnika refrakcji przy zmianie temperatury o 1° lub pomiaru dokonuje się w warunkach termostatowanych.

Wpływ ciśnienia

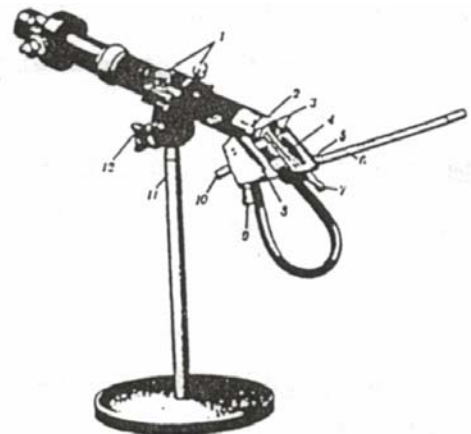
Dla ciał stałych wpływ ciśnienia można pominąć, zaznacza się wyraźnie dla cieczy i gazów. Np. dla cieczy zwiększenie ciśnienia o 1 atm. zwiększa wartość n o około $3 \cdot 10^{-5}$.

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. Pomiar ilościowy 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.

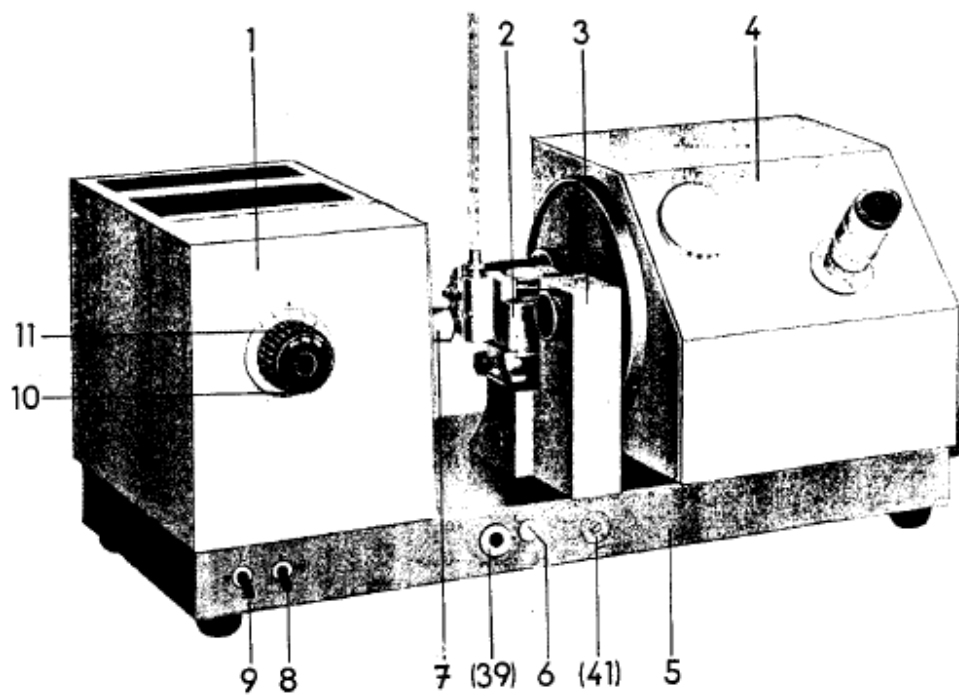
Właśnie fakt małej specyficzności współczynnika załamania światła w wielu przypadkach ogranicza stosowanie metody w celach analitycznych.

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 tę zmianę.

BUDOWA I OBSŁUGA REFRAKTOMETRU PULFRICH'A

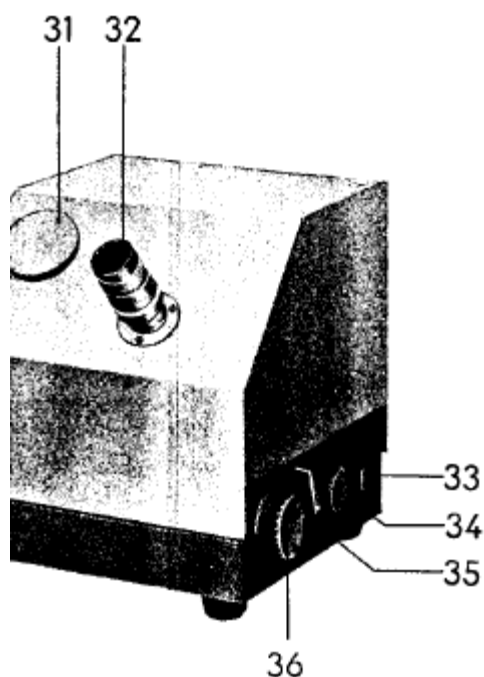
Refraktometr PR2 jest przyrządem bardzo precyzyjnym, dlatego też należy obchodzić się z nim bardzo ostrożnie! Gwarantuje za to wysoką dokładność pomiarową. Na płycie refraktometru umieszczone są cztery odrębne zespoły (rys.3). W pierwszym od lewej [1] umieszczone są wewnętrzne źródła światła tj. lampy: wodorowa, helowa i rtęciowa. W środkowej części znajdują się wymienne pryzmaty refraktometru [2] i wymienne przystawki oświetleniowe [3]. Zespół pomiarowy [4] zawiera lunetkę obserwacyjną, precyzyjnie odchylaną z dokładnym odczytem kąta γ .



Rys. 3 Refraktometr Pulfricha PR2, widok z lewej

Źródła światła

Wyłącznikiem głównym jest wyłącznik [9]. Wyłącznik [8] umożliwia włączenie tylko lampy rtęciowej. Do włączenia lamp wodorowej i helowej służy przełącznik [10]. Zapalana jest wtedy tylko ta lampa, której oznaczenie znajduje się nad przełącznikiem tj. H_2 lub He, (dla Hg nie palą się lampy H_2 lub He). Gałka obrotowa [11] umożliwia wymianę filtrów, które ułatwiają wybór z wielu emitowanych linii widmowych tej wybranej. Tak więc można wybrać długości fal oznaczonych jako C, d, e, g, i h. Linie emitowane przez Hg oznaczono jednym punktem, przez H_2 dwoma punktami i przez He trzema punktami. Filtr h przepuszcza także częściowo linię g. Oznaczenie dla linii F, oznacza także, że żaden filtr nie jest wtedy włączony. Z oświetlacza światło przechodzi do przystawki oświetleniowej i pada odpowiednio na pryzmat refraktometru. Na wyjściu oświetlacza znajduje się niebieski filtr [7], którym można stłumić zbyt jasne linie widmowe. Zewnętrzne lampy spektralne można mocować do gwintu [39]. Obudowy tych lamp (np. kadmowej lub sodowej), zaopatrzone są w odchylane zwierciadło, które umożliwia kierowanie światła do przystawki oświetleniowej. Na mocowaniu tego zwierciadła (w pobliżu osi obrotu) znajduje się śruba regulująca maksymalny kąt wychylenia, który daje optymalne oświetlenie i ułatwia obsługę lampy. Zamknięcie zwierciadła daje możliwość pracy z lampami wewnętrznymi bez demontażu lampy zewnętrznej. Otwarcie, pracę z lampą zewnętrzną. Na obudowie lampy znajdują się dwa kołki przesuwane w pionie. Kołek [trzy pozycyjny - górny] zmienia filtry. W najniższym położeniu światło swobodnie wydostaje się z lampy. W położeniu środkowym wstawiany jest filtr dla wyboru linii widmowej C', a w położeniu górnym wstawiany jest filtr dla wyboru linii F'. Kołek [dwupozycyjny - dolny] w górnym położeniu wstawia do biegu promieni soczewkę kondensorową, która poprawia oświetlenie, przy pomiarze z pryzmatami do kątów granicznych. W dolnym położeniu bieg światła jest wolny.

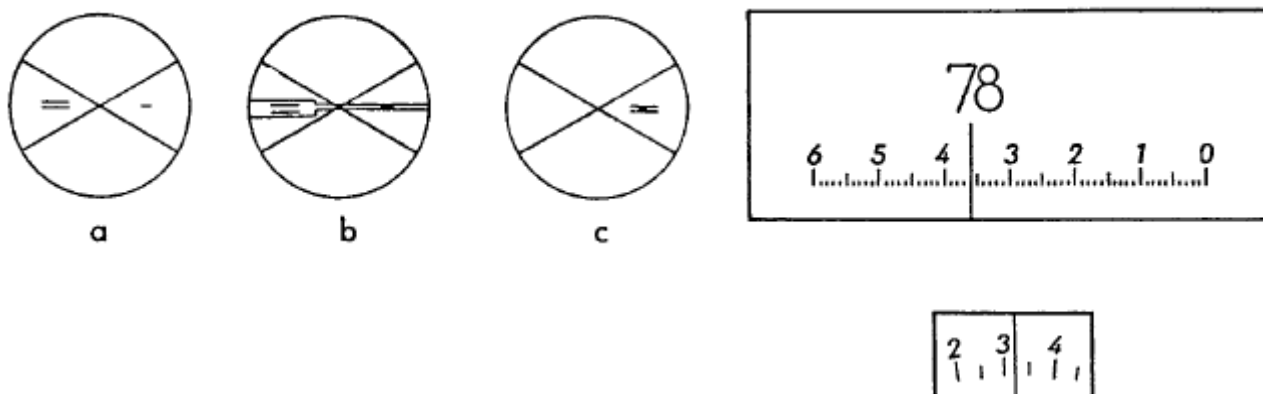


Zespół pomiarowy

Dźwignia [35] służy do przełączania obrazu widocznego w okularze [32]. Gdy jest odsunięta od mierzącego widoczna jest skala (rys. 8) umożliwiająca pomiar kąta γ . Gdy jest przyciągnięta do mierzącego umożliwia nastawienie krzyża lunety na granicę cienia (przy pomiarach kąta granicznego), lub na środek szczeliny (przy pomiarach kąta odchylenia), oraz na ustawienie lunety na 90° . Regulacji obrotu lunety wokół poziomej osi (dla pomiaru kąta γ), dokonuje się

pokrętle [36] (rys. 4). Pokrętło to posiada ruch zgrubny (z większym oporem) i ruch mikro (z mniejszym oporem), pozwalający na precyzyjne nastawienie lunety, w celu dokonania pomiaru kąta γ . Pokrętło [34] wraz z małą skalą (dolną, rys. 8) spełnia rolę pomiarową ułamkowych części minut kątowych. Aby jednak spełniało swoją rolę musi być właściwie ustawione podczas wstępnego justowania lunety na 90° ! Odczytanie kąta wygląda następująco. Na skali noniusza (górną skalę, rys. 8) znajduje się pionowa kreska nad którą widać wartość kąta w stopniach. Całkowite wartości minut pokazuje ta pionowa kreska na skali noniusza (od $0'$ do $60'$).

Jeżeli pokrętle [34] pokryjemy pionową kreskę stopni dokładnie z kreską minut noniusza, to ułamkowe części minut odczytuje się na niższej skali (rys. 8). Kreski z dziesiątymi częściami minut są opisane, a setne minut szacujemy już tylko okiem. Pokrętło [33] służy do przystosowania lunety do nastawiania na 90° z autokolimacją. Gdy pokrętło jest wcisnięte i przekręcone w prawo, pole obrazu jest znacznie większe, widoczne są tzw. przeciwwskaźniki i może odbywać się nastawienie krzyża lub pojedynczej kreski na granicę linii lub na środek obrazu szczeliny. Gdy przekręcimy



Rys.7 Widok w lunecie systemu pomiarowego:
a - w wolnym polu (pomiar kąta granicznego)
b - obrazu szczeliny (pomiar kąta odchylenia)
c - autokolimacji (nastawienie na 90°)

Rys. 8 Skale pomiaru kąta γ .
Górna: stopnie z noniuszem minut.
Dolna: ułamkowe części minut.
Odczyt: $78^\circ 36,32'$

pokrętło [33] w lewo (pokrętło wyskakuje), to luneta pracuje jako autokolimacyjna, i gotowa jest do ustawienia na 90° . Pole obrazu jest mniejsze niż poprzednio. Uwaga! Tylko w tym położeniu, przy wyciągniętym pokrętle [33], podświetlana jest skala (rys. 8) odczytu kąta γ . Najlepiej więc, gdy nie posiadamy większej wprawy, należy zostawić to pokrętło wyciągnięte podczas wstępnych justowań i wszystkich pomiarów.