

Поляриметрія

Поляриметрія – метод якісної та кількісної оцінки оптично-активних речовин, оснований на вимірюванні кута кута обертання площини поляризації світла і оптичної активності, тобто величини кута повороту площини поляризації світла при проходженні його через оптично активні речовини. При проходженні поляризованого світла через розчин оптично активної речовини відбувається обертання площини поляризації.

Для порівняльної оцінки здатності різних речовин обертати площину поляризації світла обчислюють величину **питомого обертання** $[\alpha]_D^{20}$. Питоме обертання характеризує оптичну активність речовин.

Питоме обертання — це кутом повороту площини поляризації розчином, що міститься в 1мл оптично активної сполуки при товщині шару рідини в 1дм.

Його розраховують за величиною обертання розчину даного сполуки з певною процентною концентрацією: $[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c}$

α - вимірний кут обертання в градусах; l – товщина шару, дм, c – концентрація розчину виражена в г речовини на 100мл розчину. Питоме обертання визначають при 20°C, використовуючи світло з довжиною хвилі лінії D спектра натрію (589,3 нм). При цьому питоме обертання позначають $[\alpha]_D^{20}$

Для **рідких індивідуальних речовин** питоме обертання розраховують за формулою:

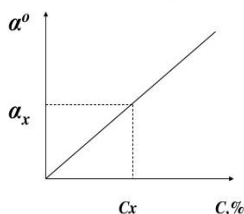
$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot \rho}$$

ρ – густина рідкої речовини, г/см³, l – товщина шару, дм; α -вимірний кут обертання в градусах. Праве питоме обертання позначаю знаком «+», ліве –«-»

Питоме обертання змінюється із зміною температури і довжини хвилі світла. Тому визначення проводять в монохроматичному світлі при певній температурі. Величина питомого обертання часто залишається сталою тільки у певному інтервалі концентрації. Тому необхідно зазначати, при якій концентрації речовини здійснювали визначення питомого обертання. Знаючи величину $[\alpha]_D^{20}$ і визначивши кут обертання розчину α оптично активної сполуки можна розрахувати концентрацію цього розчину — C —

за формулою: $\tilde{n} = \frac{\alpha \cdot 100}{[\alpha]_D^{20} \cdot l}$

Концентрацію речовини у розчині можна також визначити, використовуючи градувальний графік, який побудований за координатами α — C .



Залежність кута обертання площини поляризації від концентрації розчину оптично активної речовини

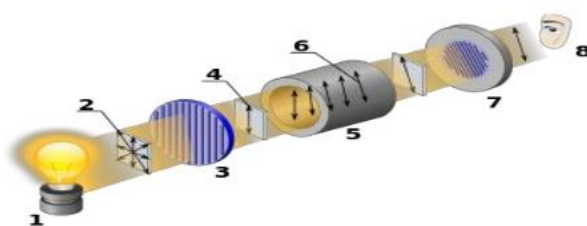
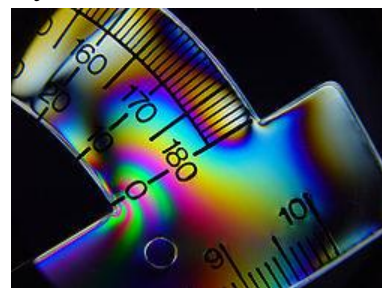
Відхилення площини поляризації від початкового положення, що виражається у кутових градусах, називають **кутом обертання** позначають α . Його величина залежить від природи оптично активної речовини, концентрації розчину, природи розчинника, товщини шару, температури, довжини шляху поляризованого світла в оптично активному

середовищі (чистій речовині або розчині) і довжини хвилі світла. Від природи речовини залежить також напрям обертання площини поляризації (правообертаючі, лівообертаючі оптично-активні речовини).

Поляриметрію широко застосовується для вимірювання концентрації оптично активних речовин. Зміна кута обертання при зміні довжини хвилі світла (спектрополяриметрія) дозволяє вивчати будову речовини і визначати кількість у суміші оптично активних речовин. Метод використовується в різних галузях промисловості для аналізу органічних сполук, продуктів переробки гірничо-хім. сировини, для визначення концентрації головним чином цукру, глюкози у водних розчинах, деяких інших оптичних активних речовин, алкалоїдів, етерних олій, для її ідентифікації й кількісного визначення. Поляриметри, що застосовуються для визначення змісту тростинного цукру, називаються **сахариметрами**.

Переваги поляриметрії перед іншими методами: займає мало часу, не потребує реактивів, аналізований розчин після поляриметричного дослідження може бути застосований для подальших досліджень.

Оптичну активність, а отже і кут обертання площини поляризації оптично активних речовин (α) визначають за допомогою приладів – **поляриметрів**, які складається з двох поляризуючі призми: нерухомої - **поляризатора** і обертається - **аналізатора** і трубки з досліджуванним розчином. **Поляризатор** служить для перетворення природного світла на поляризоване, а **аналізатор** дає можливість визначити, на який кут повернулася площина поляризації під впливом досліджуваного розчину речовини. Між поляризатором й аналізатором розміщують трубку із розчином, який досліджується. Кут повороту можна визначити, встановлюючи аналізатор на рівну освітленість всього поля зору спочатку без розчину, а потім з розчином оптично активної сполуки. При цьому аналізатор треба повернути на кут, рівний куту обертання площини поляризації досліджуваного розчину. Кут обертання відраховують по колу з поділками (лимбу). Якщо після встановлення трубки із розчином а аналізатор повертають за годинниковою стрілкою, то говорять про право (+), якщо проти годинникової стрілки - про лівий (-) обертанні. Для підвищення точності поляриметри забезпечені додатковими деталями з кварцу. У деяких поляриметрах вирівнювання освітленості після установки розчину і відлік концентрації оптично активної речовини здійснюється за допомогою лінійного переміщення кварцового клину. Точність звичайних поляриметров 0,05°. Для отримання монохроматичного світла зазвичай користуються світлофільтрами. При дослідженні розчин не повинен містити інших оптично активних сполук.



1- джерело випромінювання; 2- неполяризоване світло; 3- поляризатор; 4- поляризоване світло; 5- кювета з розчином речовини; 6- оптичне обертання; 7- аналізатор; 8- спостерігач.

Рефрактометрія – це оптичний метод аналізу, що ґрунтується на вимірюванні показника заломлення (n) речовини, що досліджується і є сталою

величиною для кожної речовини, її індивідуальною характеристикою. Метод базується на вимірюванні показника заломлення світла. Заломлення – зміна напрямку прямолінійного поширення світла при переході з одного середовища в інше. При переході променя світла з одного оптично прозорого середовища в інше він змінює свій первісний напрямок, тобто заломлюється.

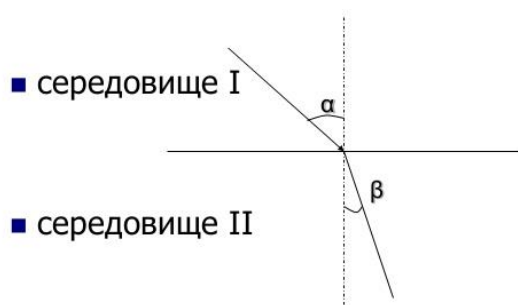


Схема проходження світла з середовища (1) в середовище (2) — *кут падіння*, - *кут заломлення* Заломлення світлового променя на межі оптичного середовища (1) з іншим оптичним середовищем (2)

Заломлення світла оцінюють за величиною **показника заломлення**, який залежить від природи речовини, його густини, довжини хвилі падаючого світла, температури і тиску, складу індивідуальних речовин і систем, від концентрації і типу молекул.

Фізичний зміст показника заломлення — це відношення швидкості розповсюдження світла в середовищі 1 (V_1) до швидкості розповсюдження світла в середовищі 2 (V_2): $n = V_1 / V_2$

Відношення швидкості розповсюдження світла в вакуумі до швидкості розповсюдження світла в середовищі або відношення синусу кута падіння до синусу кута заломлення називається **абсолютним показником заломлення**; при переході променя світла з повітря у речовину — відносним показником заломлення іншого середовища по відношенню до першого. Згідно закону заломлення світла $n_{21} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_2}{n_1}$

α – кут падіння, β – кут заломлення, n_1 і n_2 – показники заломлення середовищ 1,2

Відношення швидкості поширення світла у вакуумі (V_A) до швидкості світла в проходження світла в речовині, що досліджується (V_C) називають **абсолютним показником заломлення світла (N)**. $N = \frac{V_A}{V_C}$

На практиці визначають **відносний показник заломлення** — відношення швидкості проходження світла в повітрі до швидкості проходження світла в речовині або відношення синуса кута падіння до синуса кута заломлення

$n = v_1 / v_2 = \sin \alpha / \sin \beta$, де v_1 — швидкість проходження світла в повітрі; v_2 — швидкість проходження світла в речовині при умові, що $V_1 > V_2$ α — кут падіння; β — кут заломлення. Показник заломлення залежить від довжини хвилі світла, температури, агрегатного стану, а також від концентрації речовини і природи розчинника, якщо визначають розчини.

На практиці вимірюють показник заломлення рідких і твердих речовин відносно повітря:

$$n_{2-\text{повітря}} = n_2 / n_{\text{повітря}} \quad n_{\text{повітря}} = C_{\text{О/Повітря}} = 1,00027 \quad n_{2-\text{повітря}} = n_2 / 1,00027 = n_2 = n$$

Визначити концентрацію розчинів речовин рефрактометричним методом можна двома способами: **розрахунковим та графічним**.

При розрахунковому способі використовують формулу, що відображає залежність між концентрацією розчину та його показником заломлення. Знаючи коефіцієнт заломлення послідууючої речовини (**F**) і визначивши величини n і n_0 за допомогою рефрактометра можна обчислити його концентрацію $C = (n - n_0)/F$, де n — показник заломлення розчину; n_0 — показник заломлення розчинника; F — рефрактометричний фактор; C — концентрація розчину (%).

Рефрактометричний фактор (F) демонструє зміну показника заломлення при зміні концентрації розчину на 1%. Його встановлюють експериментально або розраховують за таблицями показників заломлення. При використанні **графічного способу** визначення концентрації розчину речовини будують калібрувальний графік у координатах n - C , вимірюють показник заломлення розчину і за графіком знаходять відповідну концентрацію. Рефрактометричний метод використовують на практиці для кількісного визначення концентрації речовин водних та неводних розчинів, органічних та мінеральних кислот, солей, концентрації етилового спирту, гліцеролу, для визначення



вмісту білка в крові та ін. Величину показника заломлення використовують в якісному аналізі: ідентифікація речовин; визначення складу речовин. В кількісному аналізі для визначення якості приготовлених розчинів та термінів зберігання концентрованих розчинів; кількісного визначення компонентів в дво- та багатокомпонентних сумішах. Прилади, що використовують для визначення показника заломлення, називають **рефрактометрами**. Визначення найчастіше проводять при температурі 20°C і довжині хвилі D лінії спектра атома натрію ($\lambda = 589,3$ нм). Показник заломлення, визначений у таких умовах,

позначають n_D^{20} . Зазвичай вимірювання показника заломлення виконують на рефрактометрах типу Аббе, дія яких ґрунтується на визначенні кута повного внутрішнього відбиття при проходженні світлом межі між двома середовищами з різними показниками заломлення. Діапазон вимірювання показника заломлення від 1,3- 1,7, а точність визначення $\pm 2 \cdot 10^{-4}$.

Показник заломлення, який вимірюють відносно повітря, називають **просто показником заломлення і позначають літерою n**. Він залежить від природи речовини, температури та довжини хвилі світла. Тому вимірювання проводять при монохроматичному світлі й постійній температурі, що вказують у вигляді індексів. Наприклад, символ n_{480}^{25} означає показник заломлення при 25°C для блакитної лінії кадмію з довжиною хвилі $\lambda = 480$ нм. Замість довжини хвилі частіше користуються літерним позначенням: n_D^{20} , де D — лінія натрію ($\lambda = 589$ нм), На практиці користуються жовтою лінією спектру натрію n_D . У разі збільшення довжини хвилі й температури показник заломлення зменшується. Зменшення n при зростанні температури зумовлено зменшуванням густини розчину. Залежність n від концентрації розчину має вигляд лінійного рівняння $n = n_0 + kC$ n_0 - показник заломлення чистого розчинника; C - концентрація розчину; k - емпіричний коефіцієнт.

Вимірювання показника заломлення методом граничного кута. Практично показник заломлення визначають у видимій частині спектру за допомогою приладу - рефрактометра, який вимірює кут повного внутрішнього відбиття. Якщо промінь світла падає із середовища із показником заломлення n_2 у середовище з показником

заломлення n_1 , то між кутом падіння (α) і кутом заломлення (β) завжди має місце

$$\text{залежність } n_{2-1} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$$

Якщо світло переходить із середовища з більшим заломленням n_2 у середовище з меншим заломленням n_1 (наприклад, розчин-повітря або скло- розчин), то кут падіння α завжди буде менше кута заломлення β . Із зростанням кута падіння зростає кут заломлення; при цьому настає момент, коли кут заломлення досягає 90° , тобто промінь не входить у друге середовище, а ковзає по поверхні розділу середовищ. Таке явище називають повним внутрішнім відбиттям, а кут падіння, за якого воно спостерігається – граничним або критичним кутом φ .

Задача 1. Для визначення складу водно-ацетонових розчинів були визначені показники заломлення n_D^{20} стандартних розчинів:

вміст ацетону, %	10	20	30	40	50
n_D^{20}	1,3340	1,3410	1,3485	1,3550	1,3610

Побудуйте градуїований графік і визначить вміст ацетону в суміші, якщо показник заломлення суміші $n_D^{20} = 1,3500$.

Задача 2. Вважаючи, що між концентрацією розчину і показником заломлення існує лінійна залежність, розрахуйте молярну концентрацію NaCl у воді, якщо для стандартного 6% NaCl $n_D^{20} = 1,3433$, для води $n_D^{20} = 1,3330$, для досліджуваного розчину $n_D^{20} = 1,3382$. Густина розчину - 1,07 г/мл.