

Основи рефрактометрії

Отриманий за допомогою вимірювань показник заломлення, є важливою характеристикою рідин та твердих тіл. Він дозволяє визначати концентрацію розчину, перевіряти речовини на вміст домішок, а також вести контроль якості багатокomпонентних сумішей. У даній статті зроблено широкий огляд цієї надзвичайно цікавої теми.

Що таке показник заломлення?

Усі матеріали, з якими взаємодіє світло можна характеризувати показником заломлення (n). Цей параметр є сталою величиною і показує наскільки швидше світло рухалося би у даному середовищі, ніж у тому із якого прийшло (зазвичай вакуум або повітря). Чим нижчою є оптична густина середовища, тим вищою є швидкість світла та нижчим показник заломлення.

Задля більшого розуміння, нижче наведено значення швидкості світла для різних середовищ.

Таблиця 1. Значення швидкості світла для різних середовищ.

Середовище	Швидкість світла, с
Вакуум	299 792 км/с
Повітря	299 710 км/с
Вода	225 000 км/с
Сапфір	170 000 км/с

Показник заломлення залежить від довжини хвилі світла та від температури досліджуваної речовини. Тому необхідно вказувати, при яких значеннях цих двох параметрів проводилися вимірювання, окрім випадку коли задавалися стандартні умови.

У рефрактометрії стандартною довжиною хвилі світла прийнято вважати $\lambda=583$ нм. За таких умов показник заломлення (n) часто позначають як n_D .

Абсолютний показник заломлення - це відношення швидкості світла у середовищі до швидкості світла у вакуумі.

Хоча це найбільш фундаментальне визначення, часто показник заломлення розраховують як відношення швидкості світла в середовищі до швидкості світла в повітрі.

Оскільки абсолютний показник заломлення так само, як і показник заломлення, розрахований відносно повітря, залежить від температури, потрібно деталізувати параметри реперного середовища.

Два основні варіанти умов експерименту:

- 1) Показник заломлення середовища, розрахований відносно повітря, яке має температуру 20°C , тиск 1013 ГПа та відносну вологість повітря 50%.
- 2) Показник заломлення середовища, розрахований відносно повітря, яке має температуру середовища.

Таблиця 2. Показник заломлення для деяких речовин (довжина хвилі $\lambda=589.3$, температура $T=20^{\circ}\text{C}$)

Речовина	$n_D (T=20^{\circ}\text{C})$ відносно вакууму
Вакуум	1.00000
Повітря	1.00027
Вода	1.33335
Додекан	1.42211
Тетрахлоретилен	1.50621
Бромнафталін	1.65829
Сапфір Al_2O_3	1.76
Гранат алюмінієво-ітріїстий	1.83
Алмаз С	2.42

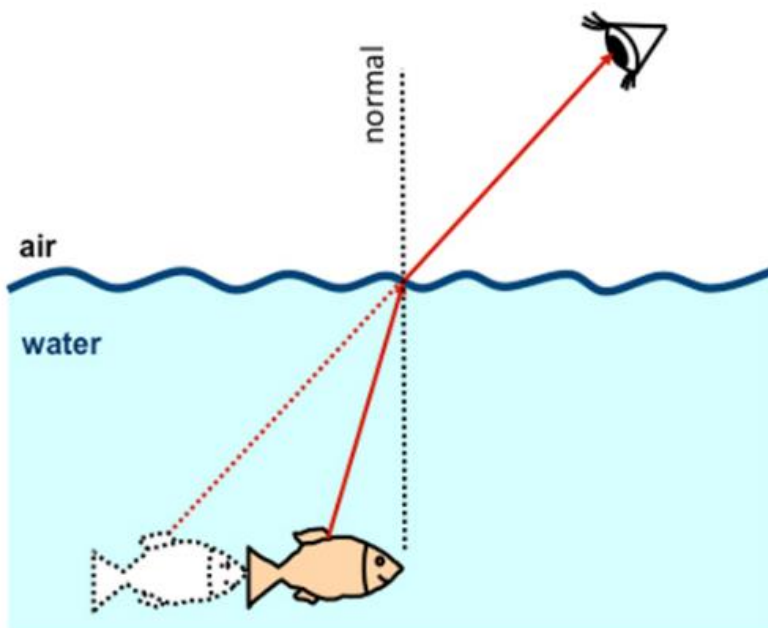
Основні принципи вимірювань у рефрактометрії

Даний метод базується на законі Снеліуса (який буде описано нижче). Світло зменшує свою швидкість, коли проходить крізь більш оптично густе середовище, і навпаки – збільшує швидкість, коли проходить через менш оптично густе. Зміна швидкості супроводжується зміною напрямку на деякий кут нахилу. У другому середовищі промінь може не заломлюватися, а повністю відбиватися. Кут при якому відбувається це явище (повне внутрішнє відбивання), називається критичним кутом. Його і вимірюють у рефрактометрії.

Як зрозуміти, що таке критичний кут?

Легкий спосіб зрозуміти це явище – візуалізація та пояснення на прикладах. Отож, розглянемо вплив явища заломлення на сприйняття місцезнаходження

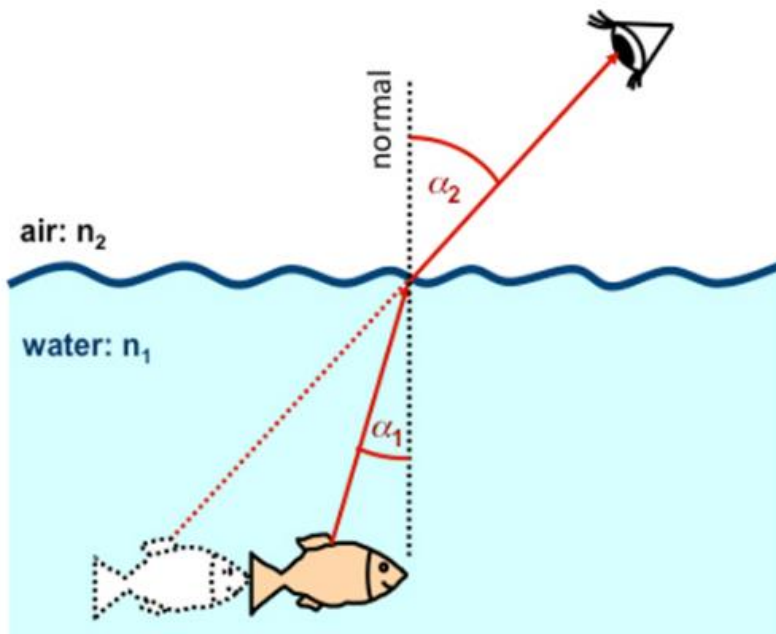
риби у воді. Заломлення світла, яке виходить із води та потрапляє в повітря, змушує нас бачити рибу значно ближче, ніж вона є насправді.



Пояснення до рисунку:

Normal – нормаль
air - повітря
water - вода

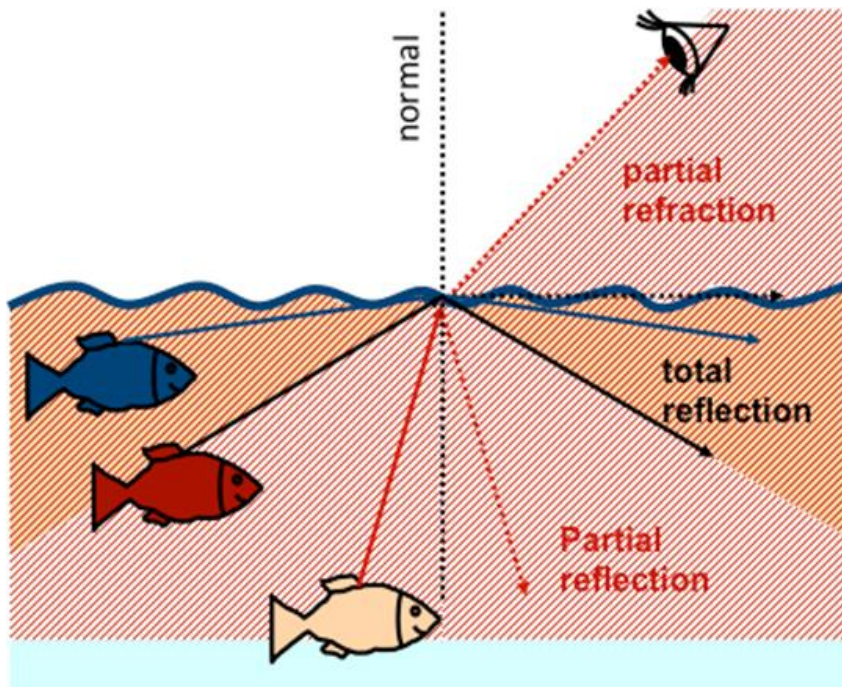
Рис.1. Заломлення світла, яке відбилося від риби змушує нас бачити її ближче, ніж вона є насправді.



Пояснення до рисунку:

Normal – нормаль
air - повітря
water - вода

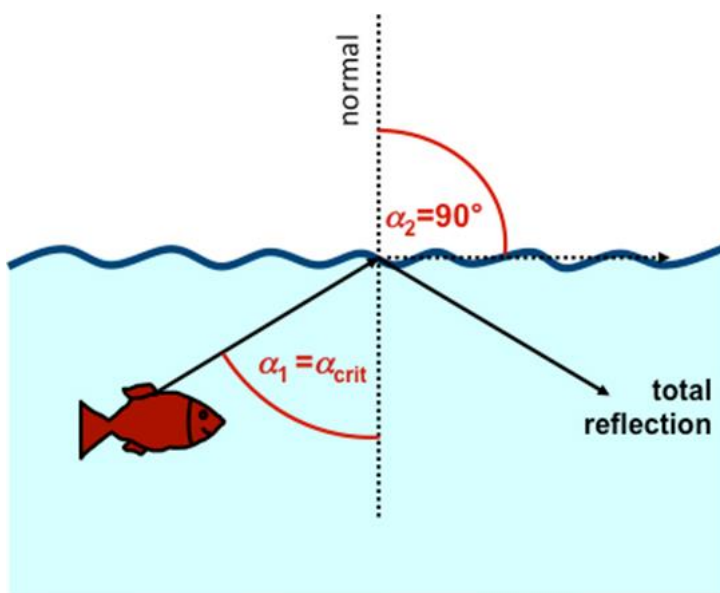
Рис.2. Чим більшою є різниця між показниками заломлення, тим більшою є зміна напрямку поширення променя.



Пояснення до рисунку:

Partial refraction – часткове заломлення;
total reflection – повне внутрішнє відбивання;
partial reflection – часткове відбивання;
normal – нормаль.

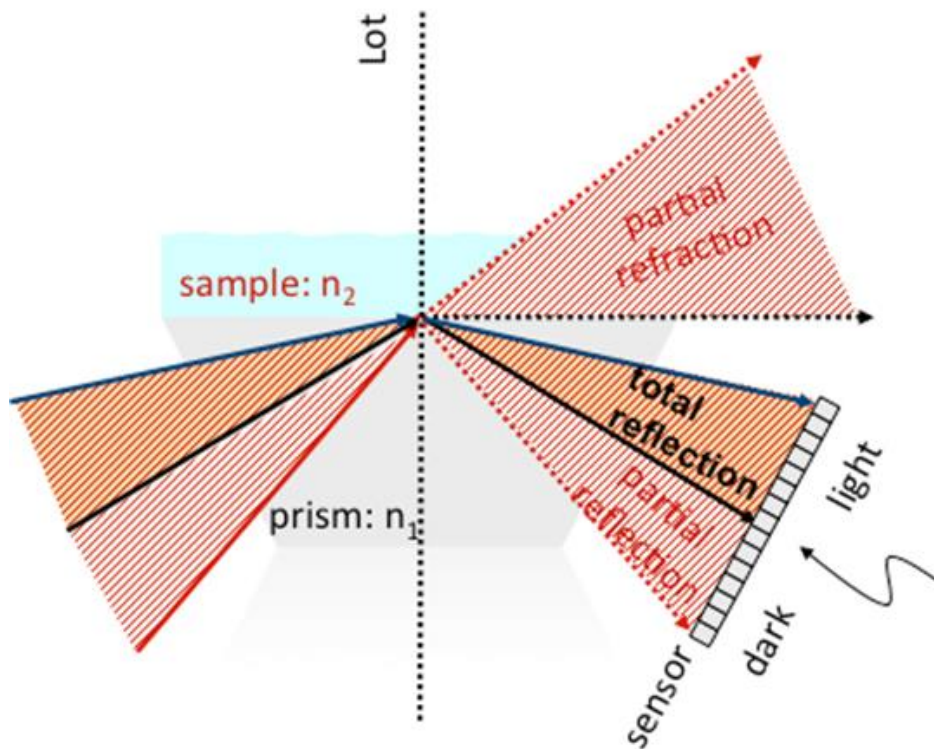
Рис.3. Рефракція світла при різних положеннях риби. Для риби кремового кольору: частина світла проходить у повітря і заломлюється, інша – відбивається назад у воду. Для червоної риби: частина світла, що заломлюється, поширюється вздовж границі між водою та повітрям і не потрапляє до останнього. Для синьої риби: жоден промінь не заломлюється у повітрі, всі відбиваються назад у воду. Це явище повного відбивання.



Пояснення до рисунку:

total reflection – повне внутрішнє відбивання;
normal – нормаль.

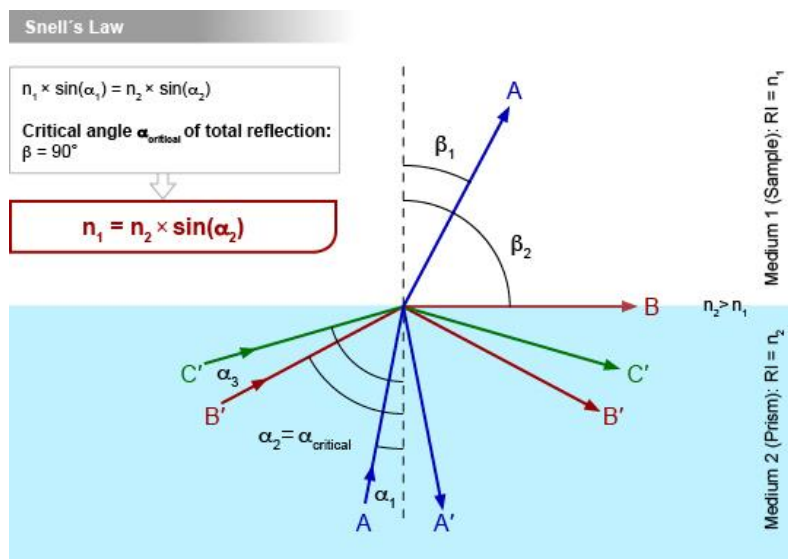
Рис. 4. Повне відбивання.



Пояснення до рисунку:
sample – зразок;
prism – призма;
sensor – датчик;
dark – темно;
light – світло;
lot – межа розділу;
partial refraction – часткове заломлення;
total reflection – повне внутрішнє відбивання;
partial reflection – часткове відбивання.

Рис.5. Застосуємо приклад із рибою до рефрактометра. Тоді роль озера виконує призма (n_1), а повітря – зразок (n_2).

Закон Снеліуса



Пояснення до рисунку:
Snell's Law – Закон Снеліуса;
Critical angle $\alpha_{critical}$ of total reflection – критичний кут $\alpha_{крит}$ повного внутрішнього відбивання;
RI – показник заломлення;
Medium 2 (Prism) – середовище 2 (призма);
Medium 1 (Sample) – середовище 1 (зразок).

Рис.6. Падаючі промені поністю відбиваються (при $\alpha > \alpha_{крит}$), або ж частково заломлюються і частково відбиваються (при $\alpha < \alpha_{крит}$).

На рисунку промінь А падає на межу поділу двох середовищ 1 (з показником заломлення n_1) та 2 (з показником заломлення n_2 , де $n_2 > n_1$) під кутом падіння

α_1 . У результаті даний промінь частково відбивається (промінь A') і частково заломлюється (промінь A під кутом β_1)

При певному куті падіння α_2 одна частина світлового пучка відбивається, а інша заломлюється вздовж поверхні поділу двох середовищ. Таке явище має назву повного внутрішнього відбивання, і кут α_2 – критичний кут.

Коли пучок падає під кутом, який більший ніж $\alpha_{\text{критичний}}$, світловий промінь буде повністю відбитим (промінь C').

Застосуємо закон Снеліуса для визначення показника заломлення середовища 1. Із закону бачимо, що відношення показників заломлення є обернено пропорційним до відношення синусів кутів α_1 і β_1 .

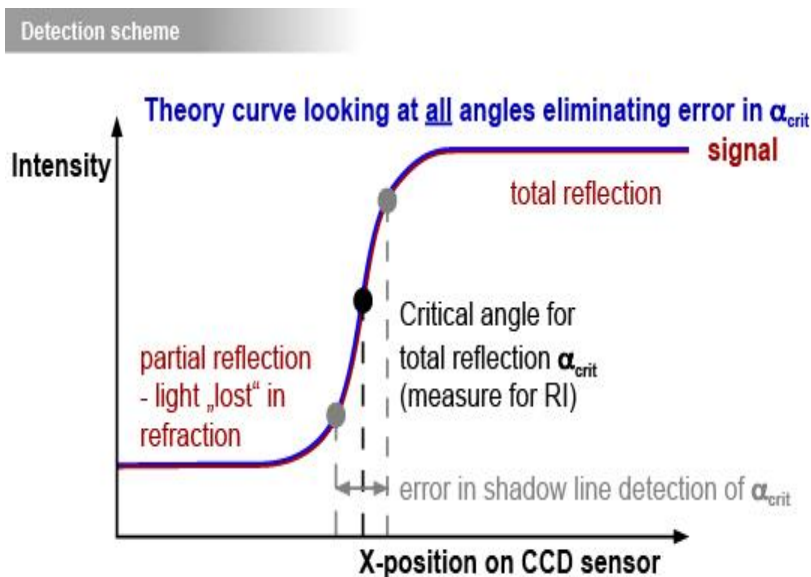
$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\sin \alpha_1}{\sin \beta_1}$$

Якщо $\alpha_1 = \alpha_{\text{критичний}}$, то $\beta_1 = 90^\circ$, а отже $\sin \beta_1 = 1$. Враховуючи це маємо

$$n_1 = n_2 \cdot \sin \alpha_{\text{критичний}}$$

Отже, вимірявши показник заломлення другого середовища та критичний кут $\alpha_{\text{критичний}}$, ми з легкістю можемо обчислити показник заломлення середовища 1.

Схематичний опис установки



Пояснення до рисунку:
 Intensity – інтенсивність;
 X-position on CCD sensor – X-позиція на ПЗЗ датчику;
 signal – сигнал
 total reflection – повне внутрішнє відбивання;
 partial reflection – light “lost” in refraction – часткове відбивання – світло «витрачається» при заломленні;
 critical angle for total reflection α_{crit} (measure for RI) – критичний кут $\alpha_{\text{крит}}$ повного внутрішнього відбивання (вимірюється для визначення показника заломлення)
 error in shadow line detection of α_{crit} – похибка виявлення лінії міні

Рис.6. Детектування критичного кута за допомогою ПЗЗ датчика. Теоретична крива є коректною для всіх раніше зібраних даних, звідси можна точно визначити критичний кут $\alpha_{\text{критичний}}$.

Рефрактометр складається із джерела світла, фільтра, за допомогою якого випромінювання відбувається лише на певній довжині хвилі, збиральної лінзи, яка напрямляє промінь до призми-зразка. ПЗЗ-матриця точно вимірює інтенсивність відбитого світла і за допомогою цього визначає точний критичний кут $\alpha_{\text{критичний}}$ (світло повністю відбивається). При відомих критичному куті та показнику заломлення призми визначаємо показник заломлення зразка.

Рисунок 6 ілюструє отриману сходинку інтенсивності випромінювання, виміряну ПЗЗ-матрицею задля визначення критичного кута. Теоретична крива Френеля застосовується до відеосигналу, який отримано з ПЗЗ-матриці, що дозволяє об'єктивно визначити шуканий кут. Ця методика гарантує більш точне та надійне визначення показника заломлення порівняно з простим виявленням лінії тіні.

На рисунку 7 показано схематичну установку рефрактометра. Щоб дізнатись більше про принцип вимірювання рефрактометрів, перегляньте це відео:

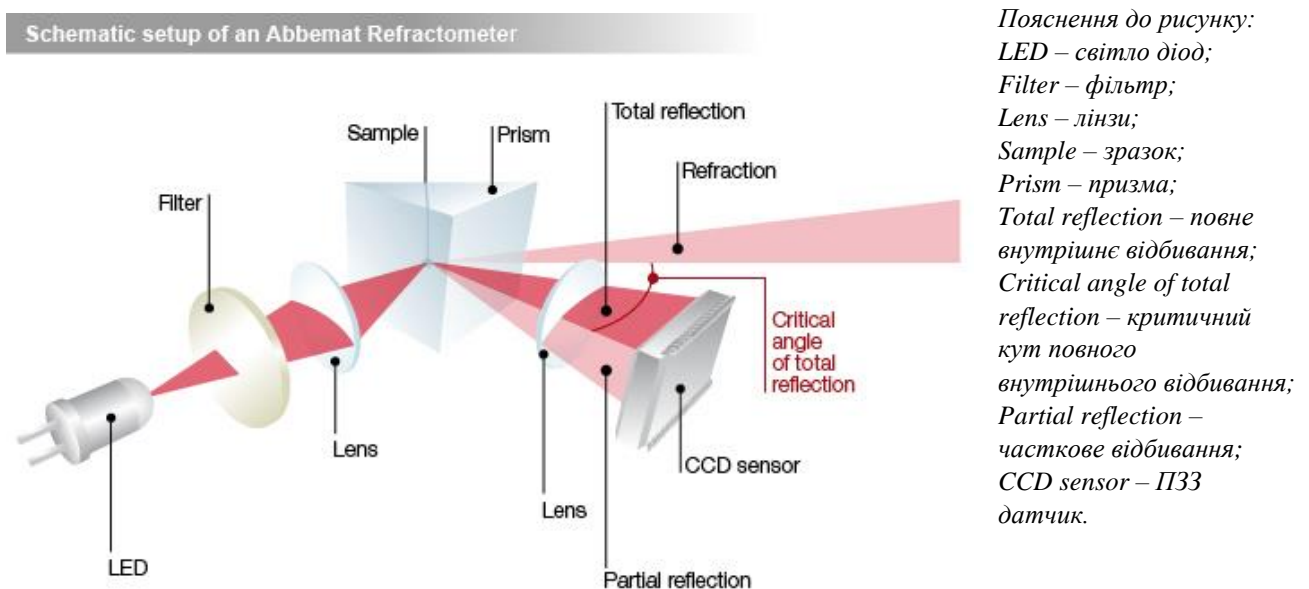
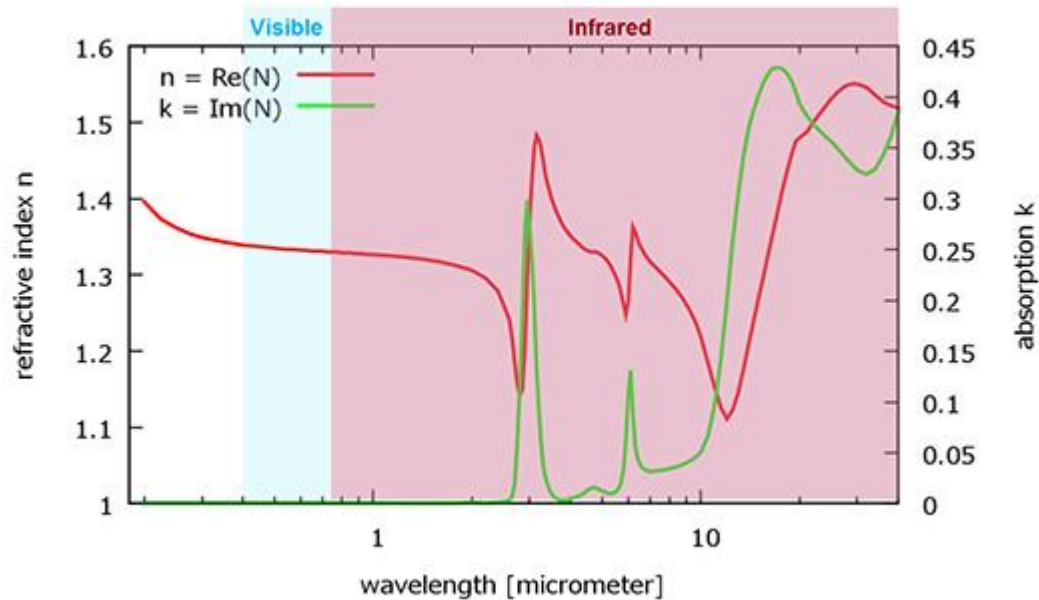


Рис.7. Схематична установка рефрактометра.

Зразок, показник заломлення якого вимірюється, знаходиться в безпосередньому контакті з вимірювальною призмою (рис.7). Вхідні промені

світла, які падають під кутами, що менші ніж критичний, частково заломлюються у зразку, натомість, вхідні промені світла, які падають під кутами, що більші критичного, повністю відбиваються. ПЗЗ-матриця з високою роздільною здатністю вимірює кількість цього відбитого світла.

Фактори, які впливають на значення виміряного показника заломлення



Пояснення до рисунку:
refractive index – показник заломлення;
wavelength (micrometer) - довжина хвилі (мкм)
absorption – поглинання;
Visible – видима область;
Infrared – область інфрачервоного випромінювання.

Рис. 8. Дисперсійна крива води.

Для майже всіх матеріалів коефіцієнт заломлення відрізняється для різних довжин хвиль. Це явище називається дисперсією. На рисунку 8 показано поглинання (синя крива) та дисперсійну поведінку (червона крива) води в заданому діапазоні довжин хвиль. Показник заломлення попадає у діапазон видимого спектру та початок інфрачервоного випромінювання, де майже не спостерігається поглинання.

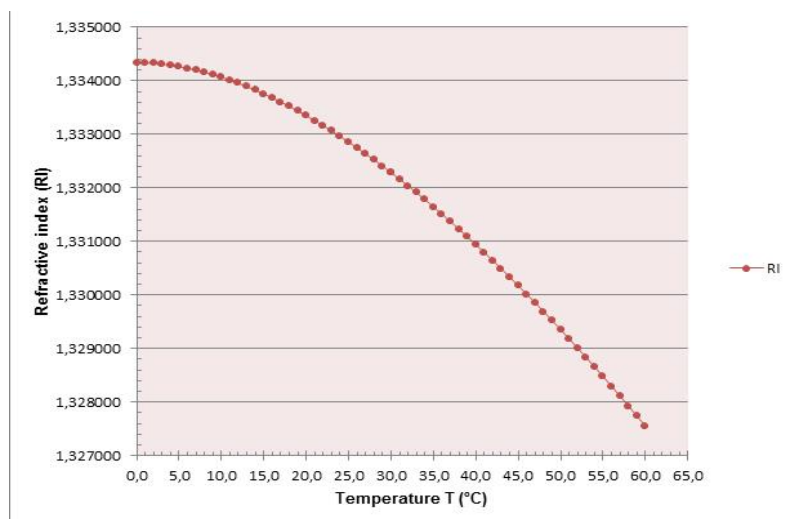
Для того, щоб точно визначити показник заломлення зразка, необхідно забезпечити точність довжини хвилі за допомогою інтерференційного фільтра. Хоча більшість рефрактометричних вимірювань виконуються при 589 (або 589,3) нм довжині хвилі D-лінії натрію, для деяких застосувань потрібні інші довжини хвиль.

Стандартне використання довжини хвилі 589 нм є історичним поверненням до натрієвих ламп, які є широко доступними, дешевими та надійними джерелами світла. Назва "D-line" - символ, присвоєний спектральній лінії натрію Джозефом фон Фраунгофером, німецьким фізиком, якому приписують відкриття та картографування понад 570 спектральних ліній.

Залежність показника заломлення від температури

Температура є ще одним фактором, який істотно впливає на показник заломлення, тому при проведенні вимірювань її треба постійно контролювати. Якщо у старих приладах для цього часто використовують водяну баню, нові зазвичай мають можливість використовувати більш точний контроль температури Пельт'є. Високоточний контроль температури стабілізує температуру як зразка, так і вимірювальної призми, і узгоджується з високоточними датчиками температури.

Як всі наведені фактори впливають на точність вимірювань рефрактометрів, узагальнено в цьому [відео](#):



Пояснення до рисунку:

Refractive index – показник заломлення;
Temperature – температура.

Рис. 9. Залежність показника заломлення, визначеного відносно вакууму (RI) при довжині хвилі $\lambda = 589.3$ нм, від температури. Розраховано за Тілтоном та Тейлором (1938).

Застосування та перспективи рефрактометрії

Як показано в цій статті, визначення показника заломлення є простим і корисним методом для вимірювання концентрації речовин та їх характеристики. Він часто використовується в науково-дослідних і промислових лабораторіях, як для контролю якості, так і для розробки продуктів. Застосовується також для вивчення фармацевтичних препаратів, аналізу харчових продуктів (включаючи контроль якості меду), оцінки парфумів та ароматів, а також онлайн-моніторингу їжі, напоїв та фармацевтичних препаратів.

Список літератури

1. Tilton, L. W. and Taylor, J. K. (1938).
Refractive index and dispersion of distilled water for visible radiation at temperatures 0 to 60 °C. J. Res. Natl. Bur. Stand. 20, pp. 419–477.
2. Haynes, W. M., Lide, D. R., Bruno, T. J. (2015).
CRC Handbook of Chemistry and Physics, 96th Edition. CRC Press Taylor & Francis Group.
3. W. M., Lide, D. R., Bruno, T. J. (2015).
CRC Handbook of Chemistry and Physics, 96th Edition. CRC Press Taylor & Francis Group.
4. RI Dodecan, Tetrachloroethylene, Bromonaphtalene:
PTB (Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig) Standards

Посилання

- [Laboratory refractometers from Anton Paar](#)
- [Process sensors from Anton Paar](#)

Данна стаття є перекладом на українську оригінальної [статті](https://wiki.anton-paar.com/en/basics-of-refractometry/)
(<https://wiki.anton-paar.com/en/basics-of-refractometry/>)
Anton Paar GmbH <https://www.anton-paar.com>

Переклад виконаний Донау ЛАБ УКРАЇНА <http://dlu.com.ua> -
ексклюзивного дистриб'ютора продукції Anton Paar GmbH
в Україні та Молдові



03028 Україна, м. Київ,
вул. Стратегічне шосе, 16
<http://dlu.com.ua>

Тел: +38 (044) 229-15-31

Факс: +38 (044) 229-15-30

e-mail: sale@dlu.com.ua