

**«Оптические методы и приборы контроля
качества продукции»**

**«Оптические методы анализа. Введение.
Рефрактометрический анализ».**

доцент кафедры ФХМСП
Стасевич О.В.

План лекции

- Основные понятия физико-химических методов анализа.
- Основные принципы, общая характеристика и классификация оптических методов.
- Дуальная природа света и его взаимодействие с веществом.
- Рефрактометрический метод анализа.

Метод исследования

Метод исследования – это определение принципов, положенных в основу исследования безотносительного к конкретному объекту и исследуемому веществу.

Чувствительность метода

- Выражается тем минимальным количеством вещества, которое можно обнаруживать или определять данным методом по данной методике.

Избирательность или специфичность

- Это характеристика, показывающая способность метода или методики обнаруживать или определять нужные компоненты без помех со стороны других компонентов, присутствующих в пробе.

Универсальность

- Возможность обнаруживать или определять многие компоненты.

Методика исследования

- Это подробное описание всех условий и операций проведения исследований определенного объекта.

Точность

- Оценивается:
- Правильностью (близостью результатов к истинному значению);
- Прецезионностью (близостью результатов, полученных в определенных условиях, к друг другу)

Экспрессность

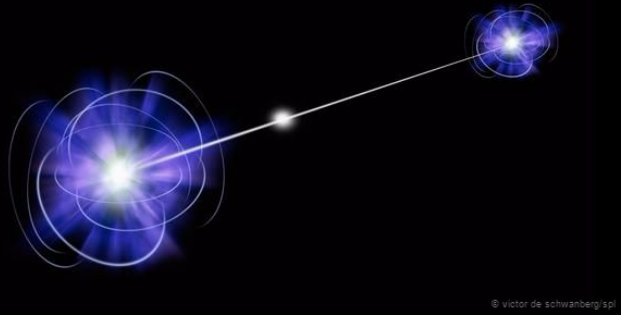
характеризует быстроту проведения анализа

ВВЕДЕНИЕ

Оптические методы анализа основаны на измерении характеристик оптических свойств вещества (испускание, поглощение, рассеивание, отражение, преломление, дифракция, интерференция, поляризация света), проявляющихся при его взаимодействии с электромагнитным излучением.

Оптические методы анализа классифицируют на:

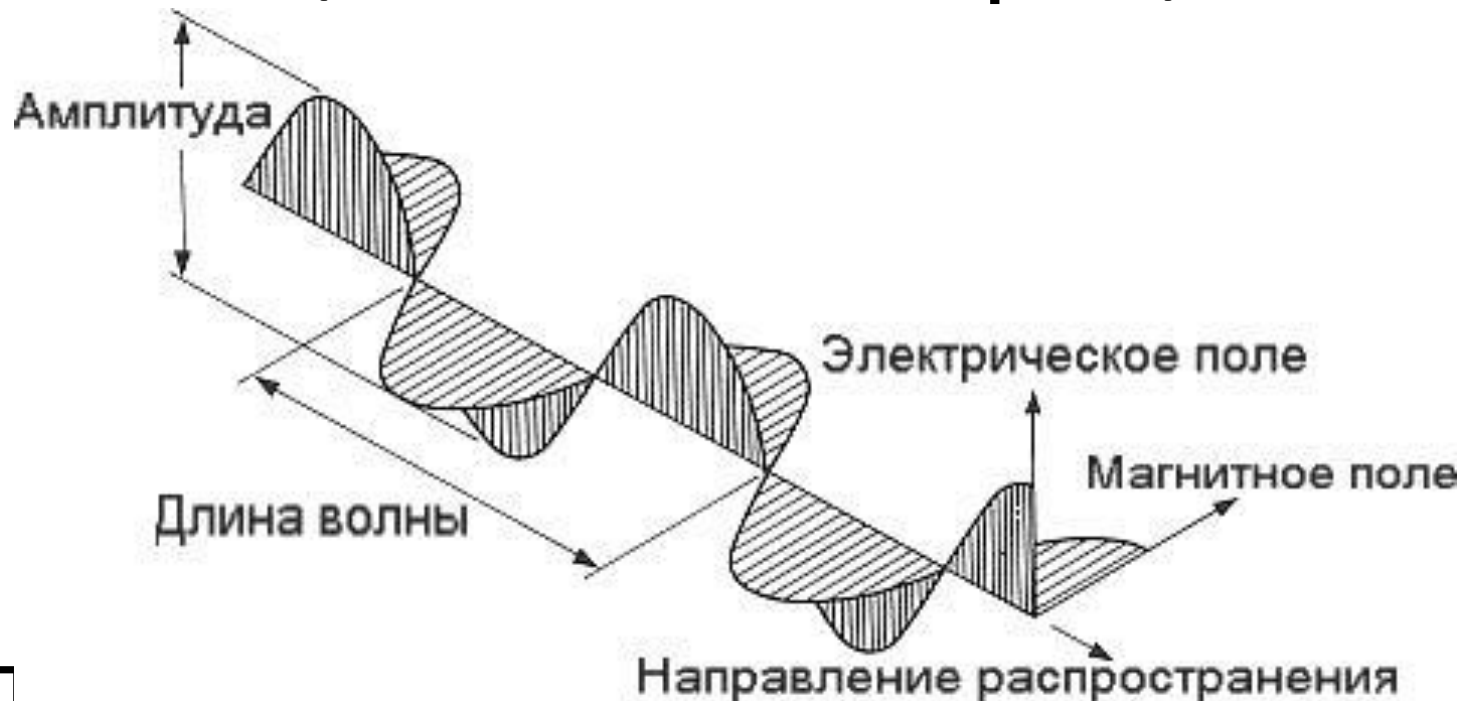
- Поляриметрические (в основе лежит явление вращения веществом плоскости поляризации светового потока);
- Рефрактометрические (в основе лежит явление преломление светового потока);
- Нефелометрические (в основе лежит явление рассеяния светового потока);
- Спектральные (в основе лежат явления, связанные с поглощением или излучением квантов).



Свет

- Свет имеет дуальную природу. Свет может рассматриваться либо как электромагнитная волна (изучает волновая оптика), скорость распространения в вакууме которой постоянна, либо как поток фотонов — частиц, обладающих определённой энергией, импульсом, собственным моментом импульса и нулевой массой (нулевой массой покоя) (изучает геометрическая оптика) .
- Свет представляет собой суммарное электромагнитное излучение множества атомов. Испускание кванта света происходит в результате перехода электрона из возбужденного состояния в основное.
- Электромагнитная волна, испускаемая в результате этого перехода, является поперечной, то есть вектора E (электрического поля) и H (магнитного поля) взаимно перпендикулярны и перпендикулярны направлению распространения.

Электромагнитная волна (волновая теория)



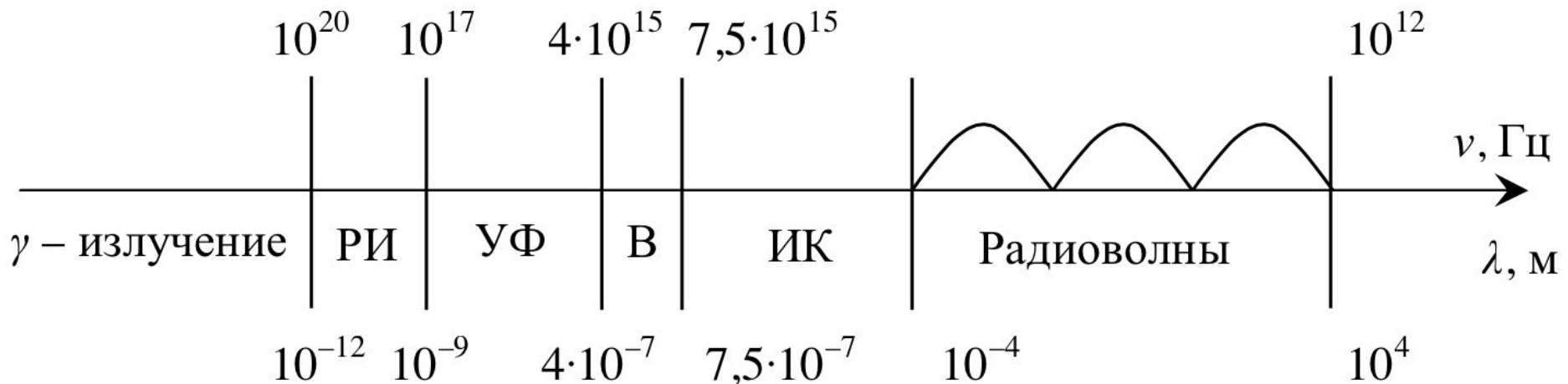
- Для описания поляризации будем рассматривать световой вектор E , вектор напряженности электрического поля.

Волновые параметры

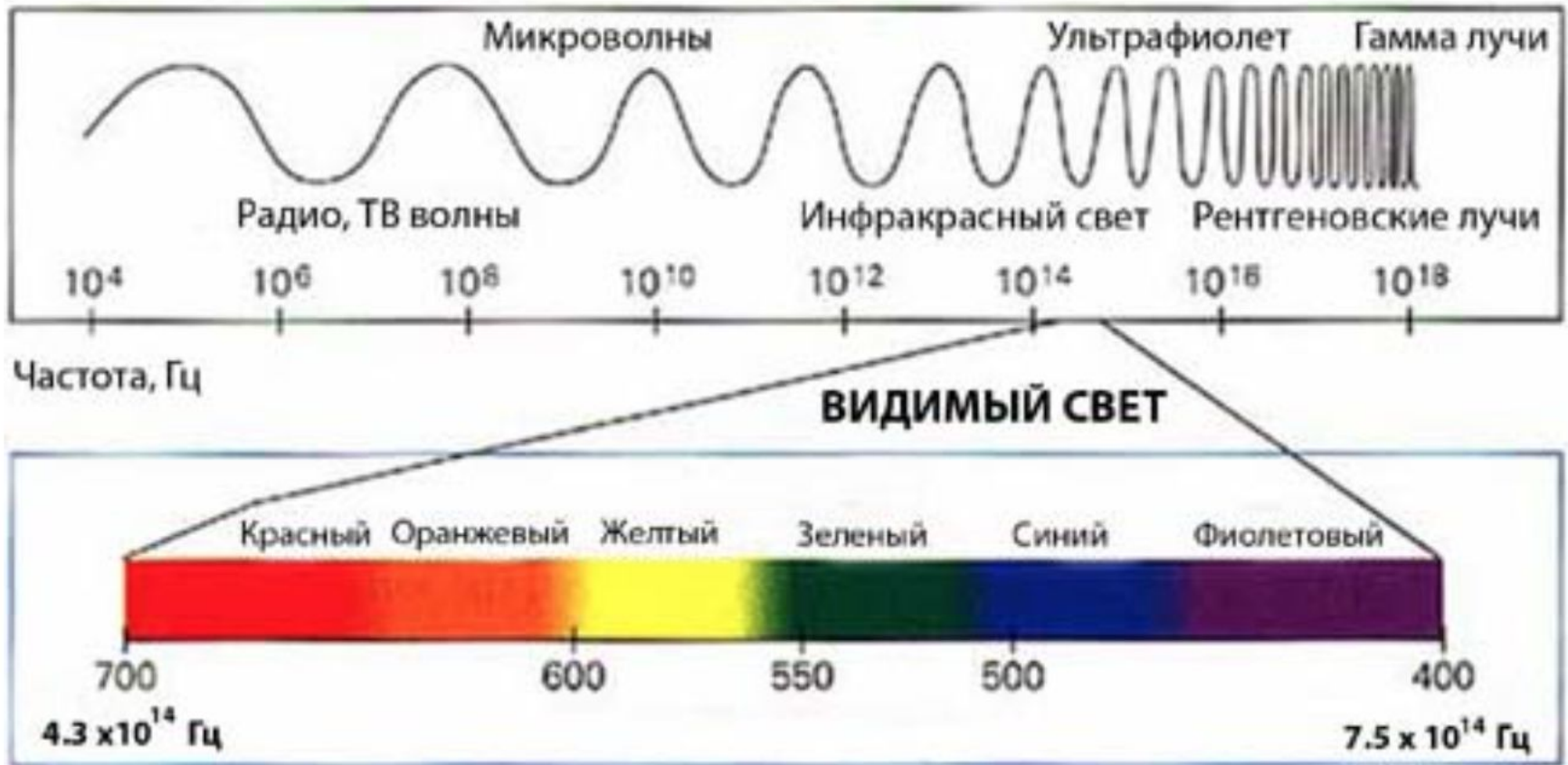
- *длина волны λ* - расстояние, проходимое волной за время одного полного колебания. Длину волны обычно выражают в нанометрах или в микрометрах ;
- *частота ν* - число раз в секунду, когда электромагнитное поле достигает своего максимального значения. Для измерения частоты используют герц;
- *волновое число ν* - число длин волн, укладываемых в единицу длины: $\nu = 1/\lambda$. Волновое число измеряют в обратных сантиметрах .

В рамках волновой оптики рассматриваются электромагнитные волны (ЭМВ), длины волн которых лежат в интервале $10^{-4} - 10^{-9}$ м.

- РИ (рентгеновское излучение);
- УФ (ультрафиолетовое излучение);
- В (видимый свет);
- ИК (инфракрасное излучение).



Общий спектр ЭМИ



Корпускулярная природа (свет испускается квантами (фотонами))

- *Корпускулярная природа света* характеризуется энергией **квантов** электромагнитного излучения. В системе СИ энергию измеряют в джоулях.
- Связь между волновой и корпускулярной природой света описывается *уравнением Планка*

Уравнение Планка

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu}, \quad \text{где}$$

ΔE - изменение энергии элементарной системы в результате поглощения фотона с энергией $h\nu$;

h - постоянная Планка ($6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж * с);

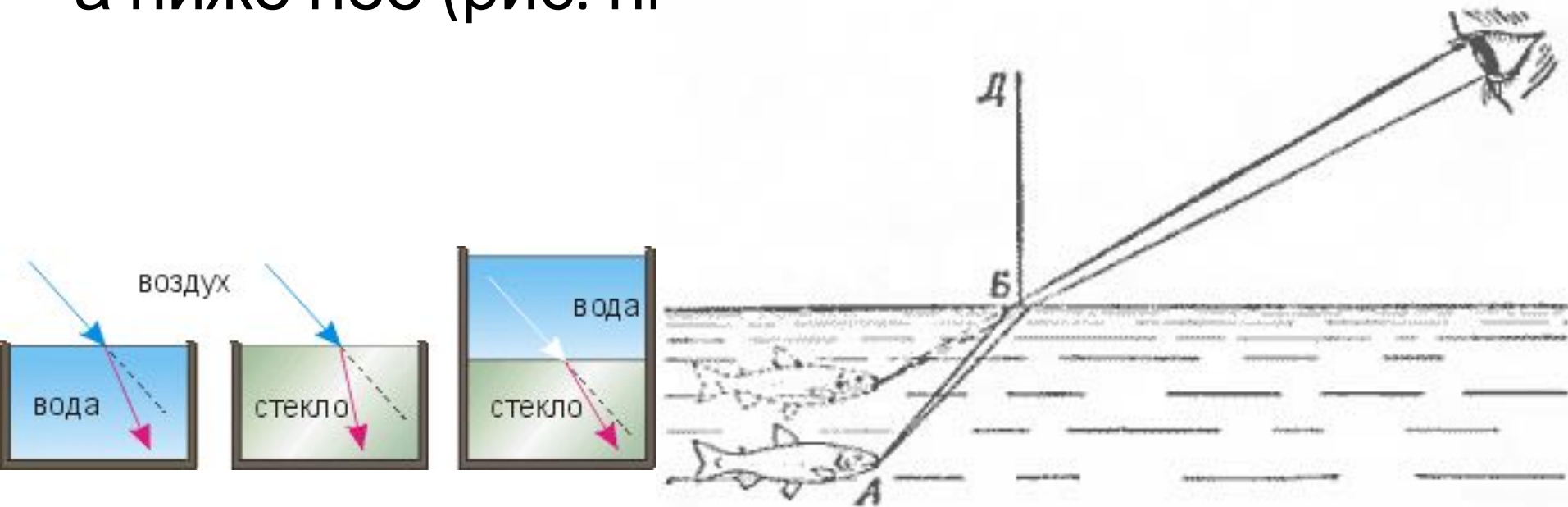
c - скорость света ($3 \cdot 10^{10}$ см * с⁻¹).

(скорость света в вакууме)

Рефрактометрический метод анализа

- Рефрактометрия (от латинского refraktus – преломлённый и греческого metréo – мерю, измеряю) – это раздел прикладной оптики, в котором рассматриваются методы измерения показателя преломления света (n) при переходе из одной фазы в другую, или, иными словами, показатель преломления n – это отношение скоростей света в граничащих средах.

- Вода преломляет свет сильнее, чем воздух; поэтому всякий предмет, находящийся в воде, кажется расположенным выше, чем он есть на самом деле. Луч АБ, выходя из воды, отклоняется от перпендикуляра ДБ. Если человек хочет попасть в рыбу, находящуюся под водой, он должен прицелиться не в рыбу, а ниже нее (рис. 114)



1.1 Распространение света

- Под лучом понимают направление, по которому распространяется свет. Экспериментально установлено, что в вакууме и в однородной (газовой, жидкой или твёрдой) прозрачной среде (например, в воздухе при постоянном давлении, в воде или стекле) свет распространяется прямолинейно, и луч представляет собой прямую линию, началом которой является источник света.

Луч света

- Под лучом понимают направление, по которому распространяется свет. Экспериментально установлено, что в вакууме и в однородной (газовой, жидкой или твёрдой) прозрачной среде (например, в воздухе при постоянном давлении, в воде или стекле) свет распространяется прямолинейно, и луч представляет собой прямую линию, началом которой является источник света.

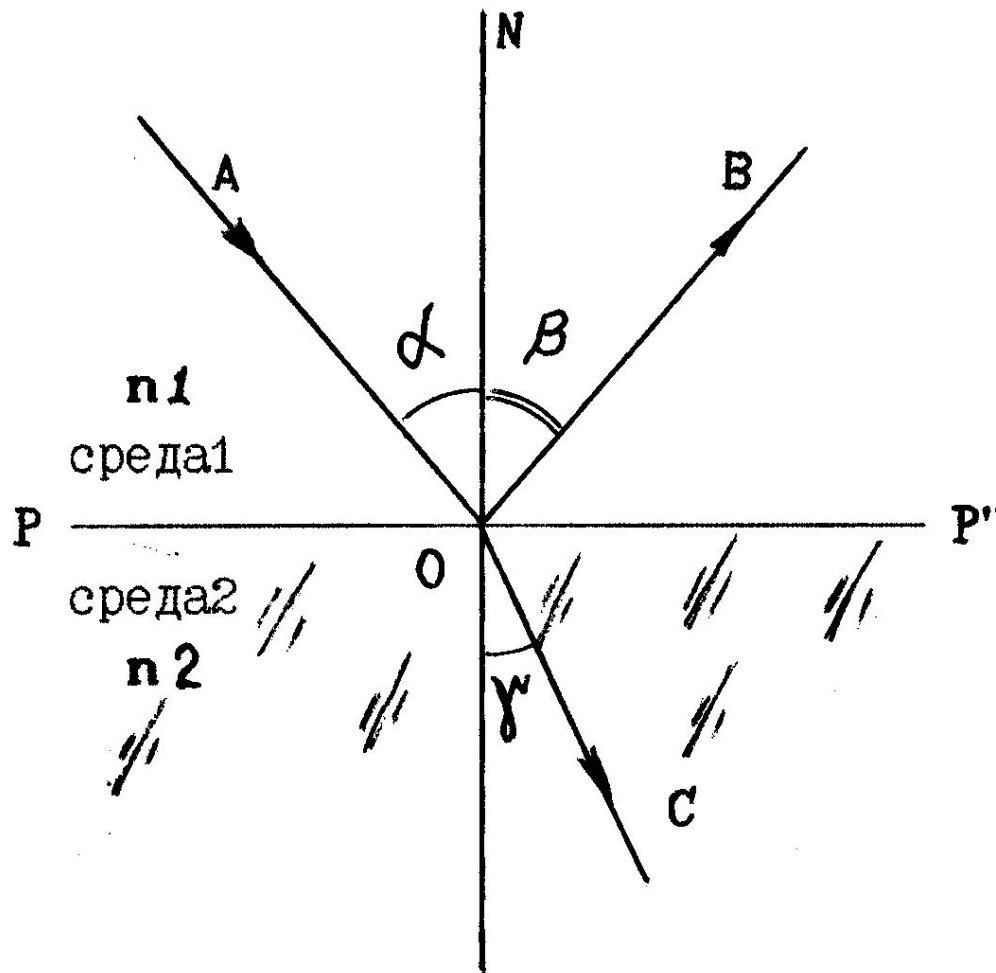
- Под светящейся точкой понимают источник света, незначительными размерами которого можно пренебречь. Физически любой источник света обладает определёнными размерами, однако, если сравнить эти размеры с теми расстояниями, на которые распространяется действие света, то условно (без существенной погрешности) источник света принимают за точку.
- От светящейся точки света расходится во все стороны в виде пучка бесконечное число лучей, заполняющих всё окружающее пространство. Такой пучок называется неограниченным. Однако, если на пути такого пучка поместить диафрагму – непрозрачный экран с отверстием, то за диафрагмой свет будет распространяться уже как ограниченный пучок.

Дифракция света

- Явление огибания световыми (звуковыми и т. д.) волнами встречающихся на пути препятствий называется дифракцией света и обусловлено его волновой природой. По этой причине нельзя выделить отдельный луч и в действительности существуют только пучки лучей.

Показатель преломления света (показатель рефракции)

- Если на пути светового пучка, распространяющегося в прозрачной однородной среде (например, в воздухе), встречается другая прозрачная однородная среда (например, стекло), то на границе раздела сред пучок света разделяется на два луча, из которых один луч входит в новую среду, изменяя своё направление (преломляется), а другой, отражаясь от поверхности раздела и изменяя своё направление, продолжает распространяться в первой среде. Луч при распространении в однородных средах, изменяя свою однонаправленность, сохраняет прямолинейность распространения и до, и после границы раздела



- PP''** - граница раздела
AO - падающий луч
OB - отражённый луч
OC - преломлённый луч
ON - нормаль к границе
 раздела
 α - угол падения луча
 β - угол отражения
 γ - угол преломления

Рис. 1.

Угол α равен углу β , при этом изменится скорость распространения луча в среде 2

Показатель преломления

- Изменение направления распространения света при его переходе из одной среды в другую характеризуется относительным показателем преломления среды 2 по отношению к среде 1, равным
- $n_{21} = v_1 / v_2$,
- Где v_1 , v_2 - скорости распространения световой волны в средах 1 и 2 соответственно.

Абсолютный показатель преломления

- Если световая волна переходит из вакуума (среда 1 вакуум) показатель преломления среды 2 называется абсолютным (это показатель преломления этой среды, измеренный относительно вакуума):
- $n_2 = c/v_2$,
- c - скорость света в вакууме.

Относительный показатель преломления

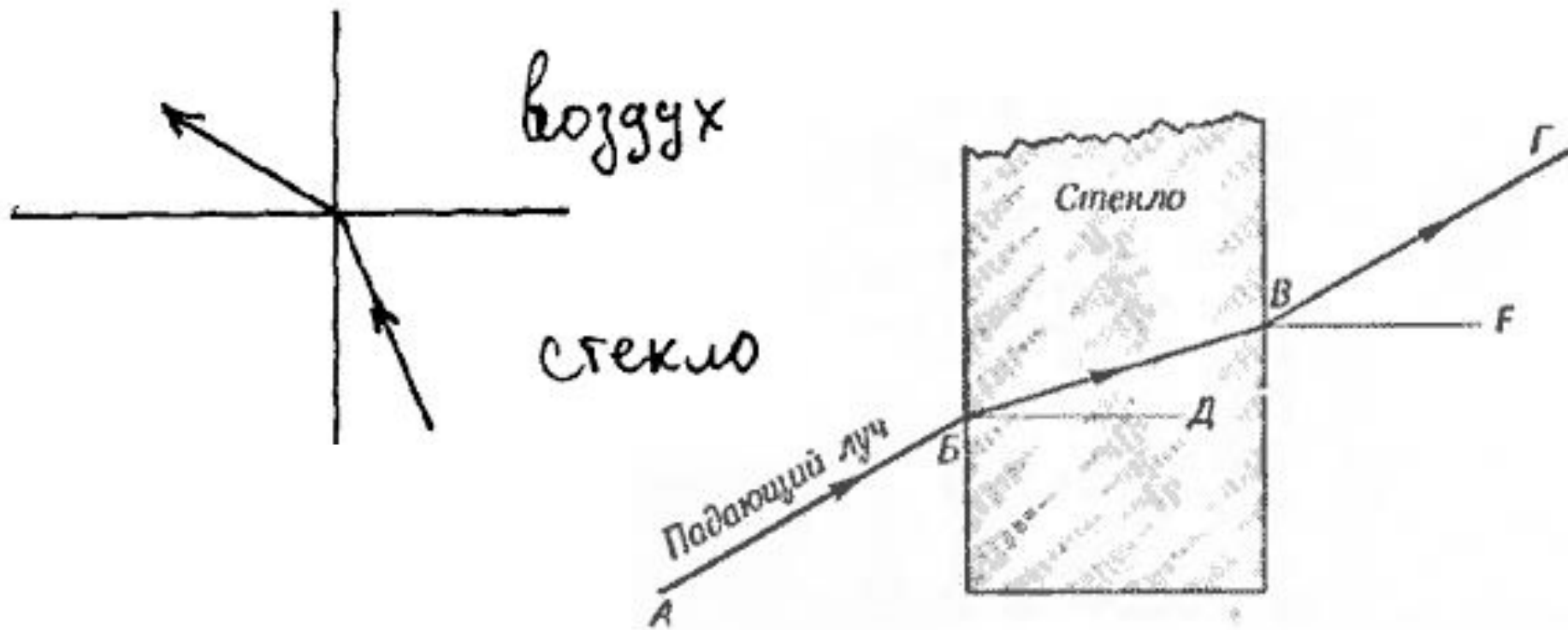
- $n_{21} = v_1/v_2 = c/n_1 / c/n_2 = n_2/n_1 = \sin\alpha/\sin\gamma$
- При измерении показателей преломления жидких и твердых тел обычно определяются их относительные показатели преломления по отношению к воздуху. Для получения абсолютных показателей необходимо:
 - $n_{\text{вещества}} = n_{\text{воздуха}} * n$,
 - $n_{\text{воздуха}} = 1,00027$,
 - а для газов – относительно вакуума

- Если изменять угол падения луча α , то будет изменяться и угол преломления луча γ , но при этом всегда будет сохраняться неизменным отношение синуса угла падения луча к синусу угла преломления.
- Каждое индивидуальное химическое соединение имеет при постоянных условиях измерения строго определенное значение показателя преломления, величина которого обусловлена строением этого вещества и его специфическим взаимодействием с ЭМИ.

Законы преломления света формулируются следующим образом:

- – падающий и преломлённый лучи находятся в одной плоскости с нормалью к поверхности раздела, но расположены на противоположных сторонах от неё;
- – отношение синуса угла падения луча к синусу угла преломления для двух соприкасающихся однородных сред постоянно и не зависит от угла падения;
- – падающий и преломленный лучи взаимно обратимы, т.е., если луч, входя из одной среды в другую.

- Очевидно, при переходе из более плотной среды (стекло, рис.) в менее плотную (воздух) луч удалится от



На свойствах света изменять свое направление при переходе из одной среды в другую построен ряд оптических приборов, в том числе и ружейный **оптический прицел**.

Если стекло плоское и стороны его параллельны (рис. выше), луч света АБ, входя в стекло, преломляется и приближается к перпендикуляру ДБ. Направление луча в стекле будет БВ. Выходя из стекла, луч света отклонится от перпендикуляра на ту же величину, на какую он отклонился, входя в стекло, но в противоположную сторону и таким образом примет свое прежнее направление ВГ. Если стороны стекла не параллельны, как это бывает в **призме**, то луч света, входя в стекло и выходя из него, отклонится оба раза в одну и ту же сторону и изменит свое направление, приблизившись к основанию призмы (рис. ниже). И чем больше преломляющий угол призмы, тем больше отклонится проходящий через нее луч.



Дисперсия света

- В то время как для любого монохроматического луча углы падения равны углам отражения, показатель преломления в одной и той же среде разный для каждой длины волны λ . Поэтому, если на поверхность раздела сред будет падать не монохроматический, а "белый" свет, то после преломления отдельные его составляющие будут отклоняться по-разному и иметь разные углы преломления при одном и том же угле падения. Наибольшее отклонение происходит у самых коротковолновых (фиолетовых) лучей, а наименьшее – у самых длинноволновых (красных) лучей, т. е. "белый" свет, переходя в более плотную прозрачную однородную среду, рассеивается или диспергирует.

- Причиной дисперсии света является неодинаковая скорость распространения электромагнитного излучения различных длин волн в прозрачной однородной среде. Мерой дисперсии света служит разность между значениями показателя преломления, измеренным при различных длинах волн

Указывается в справочнике

- Показатель преломления в зависимости от условий его определения дополняется латинской буквой n с подстрочным и надстрочным индексами. Верхний индекс показывает температуру (в $^{\circ}\text{C}$), а нижний индекс – линии или длину волны (в нм), при которых производилось измерение. Обычно n определяют при указанных в табл. 1 длинах волн.

Обозначение показателя преломления от условий его определения

| Линия спектра | Индекс линии | λ , нм | Обозначение показателя преломления |
|--------------------------|--------------|----------------|------------------------------------|
| Жёлтая (натрия) | D | 589,3 | n_D |
| Красная (водорода) | C | 656,3 | n_C |
| Синяя (водорода) | F | 486,1 | n_F |
| Фиолетовая (водорода) | G | 434,0 | n_G |

В рефрактометрии часто используется показатель n_∞ , значение которого определяют экстраполяцией зависимости $n = f(\lambda)$ до бесконечно больших длин волн.

Указывается в справочнике

- Как правило, приводится для D-линии натрия ($\lambda=589,3$ нм) при температуре (в $^{\circ}$ С), указанной верхним индексом.
- При отсутствии специальных указаний имеется ввиду комнатная температура.

Пример: для глицерина

$$n=1,4729^{20}$$

$$\text{Либо } n_D^{20}=1,4729$$