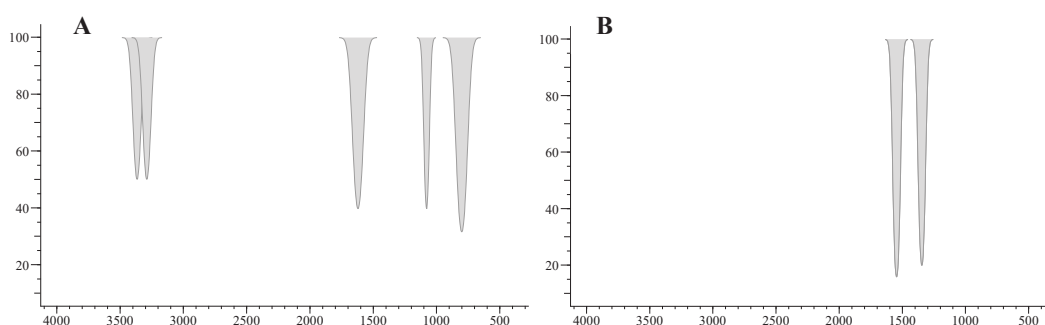


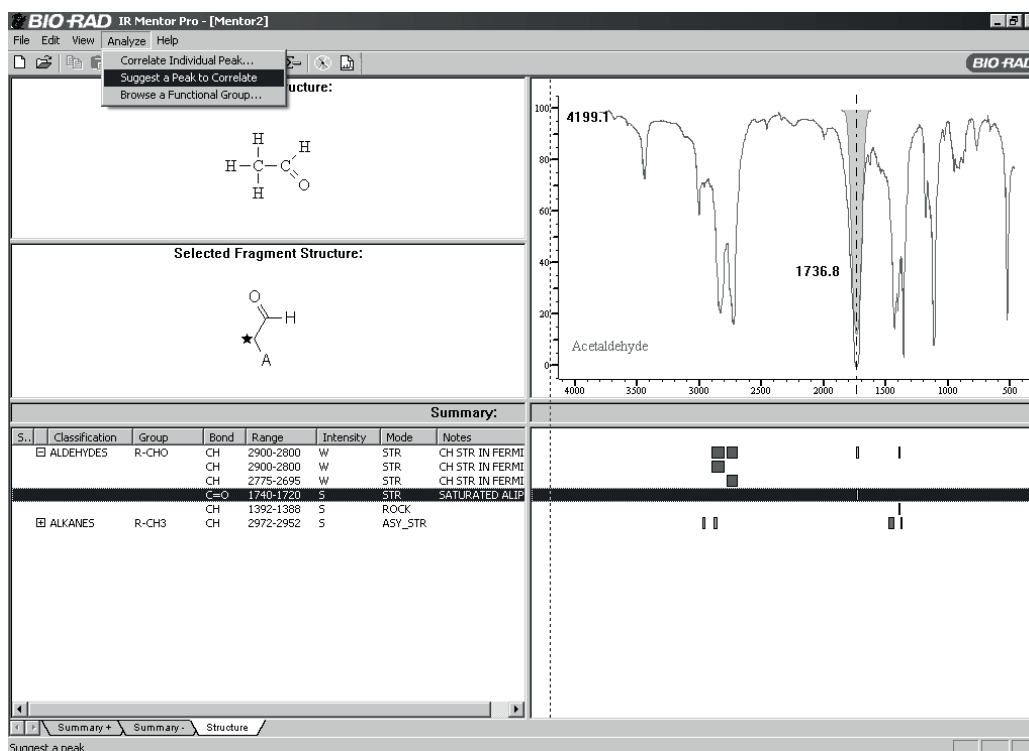
Rysunek II-5. Teoretyczne pasma absorpcji charakterystyczne dla struktur alkoholi i fenoli

Etap 4. Sprawdzenie obecności grup zawierających azot: grupy aminowej NH_2 i nitrowej NO_2 . Grupa aminowa NH_2 charakteryzuje się występowaniem dwóch charakterystycznych pasm w rejonie około 3300 cm^{-1} (rysunek II-6A). Charakterystyczne dla grupy nitrowej NO_2 są dwa intensywne pasma pochodzące od drgań rozciągających symetrycznych i asymetrycznych N–O przy 1570 i 1380 cm^{-1} (rysunek II-6B).



Rysunek II-6. Teoretyczne pasma absorpcji charakterystyczne dla struktur amin alifatycznych pierwszorzędowych, $\text{R-CH}_2\text{-NH}_2$ (A) i związków nitrowych, C-NO_2 (B)

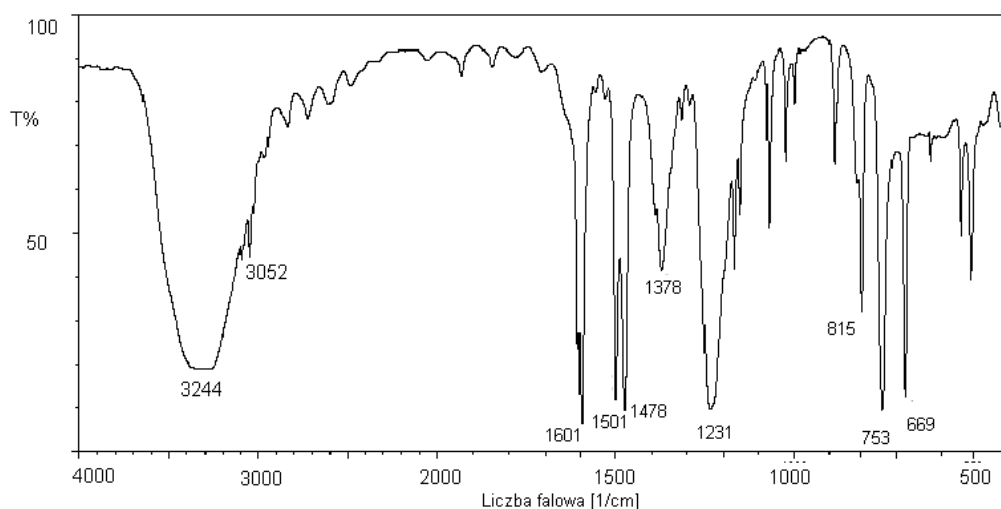
Interpretację widm IR ułatwia posłużenie się odpowiednimi programami. Przykładem programu służącego do tego celu jest Bio-Rad IR Mentor Pro (rysunek II-7). Program zawiera informacje na temat charakterystycznych absorpcji grup funkcyjnych, które można wykorzystać w interpretacji widma. Ponadto dla wybranego automatycznie lub wskazanego przez analityka pasma w analizowanym widmie wyświetlana jest lista grup funkcyjnych, od których dane pasmo może pochodzić. Możliwe jest także uzyskanie teoretycznego widma w zakresie IR dla zaproponowanej struktury.



Rysunek II-7. Okno programu Bio-Rad IR Mentor Pro służącego do interpretacji widm IR

Przykład interpretacji widma IR

Na rysunku II-8 przedstawiono widmo substratu stosowanego do produkcji żywic fenolowo-formaldehydowych. Widmo substancji zostało otrzymane techniką pastylki z KBr, który jest przepuszczalny w zakresie $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, pasma obserwowane w widmie pochodzą wyłącznie od badanej substancji. Intensywne pasma w zakresie poniżej 900 cm^{-1} wskazują na aromatyczny charakter związku; pasma te pochodzą od drgań zginających C–H poza płaszczyznę pierścienia. Potwierdzeniem struktury aromatycznej są intensywne pasma 1601 , 1501 i 1478 cm^{-1} , pochodzące od drgań rozciągających C=C pierścienia. W zakresie grup funkcyjnych $4000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ obserwuje się bardzo intensywne szerokie pasmo w zakresie 3244 cm^{-1} , wskazujące na obecność grupy hydroksylowej, pochodzące od drgań rozciągających grupy O–H. Potwierdzeniem występowania grupy hydroksylowej są pasma 1378 i 1231 cm^{-1} , pochodzące odpowiednio od drgań zginających O–H w płaszczyźnie i drgania rozciągającego C–O. Brak w widmie intensywnego pasma w zakresie $1850\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ wskazuje na brak grupy karbonylowej, nie obserwuje się również dwóch pasm w rejonie około 3300 cm^{-1} , charakterystycznych dla grupy aminowej NH_2 .



Rysunek II-8. Widmo substratu stosowanego do produkcji żywic fenolowo-formaldehadowych, wykonane techniką pastylki z KBr

Omówione elementy interpretacji widma przedstawiono w tabeli II-1. Na podstawie analizy widma można stwierdzić, że badany związek posiada pierścień aromatyczny oraz grupę hydroksylową. Wykorzystanie dodatkowych informacji o związku, np. znajomość wzoru sumarycznego, umożliwia określenie struktury – badanym związkiem jest fenol. Potwierdzeniem poprawności identyfikacji związku jest porównanie widma badanej próbki z widmem referencyjnym. Widma takie dostępne są w różnych atlasach i katalogach oraz bibliotekach widm, również w wersji elektronicznej. Ogólnodostępne biblioteki widm IR znajdują się m.in. na stronach internetowych: Spectral Database for Organic Compounds, SDBS, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan, riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/ oraz The National Institute of Standards and Technology (NIST), Chemistry WebBook, webbook.nist.gov/chemistry/.

Tabela II-1. Interpretacja widma związku przedstawionego na rysunku II-8

Położenie pasma w widmie [cm^{-1}]	Interpretacja
3244	Drgania rozciągające grupy OH związanej międzycząsteczkowym wiązaniem wodorowym
3052	Drgania rozciągające C–H, aromatyczne
1601, 1501, 1478	Drgania rozciągające C=C pierścienia
1378	Drgania zginające O–H w płaszczyźnie
1231	Drgania rozciągające C–O
815, 753	Drgania zginające C–H poza płaszczyznę
699	Drgania zginające poza płaszczyznę pierścienia
650	Drgania zginające poza płaszczyznę grupy związanej wewnętrznym wiązaniem wodorowym

Na zakończenie zebrano kilka praktycznych wskazówek. Przy interpretacji widm w zakresie podstawowej podczerwieni pomocne jest:

- wykluczenie pasm pochodzących od rozpuszczalnika,
- określenie położenia intensywnych pasm w zakresie częstości charakterystycznych dla drgań grup funkcyjnych ($> 1300\text{ cm}^{-1}$),
- przypisanie głównym pasmom drgań określonych grup funkcyjnych (korzystając z tablic korelacyjnych, tabel, programów komputerowych),
- potwierdzenie obecności zidentyfikowanych grup funkcyjnych w innych zakresach widma ($< 1300\text{ cm}^{-1}$).

Informacją jest zarówno obecność, jak i brak określonego pasma w widmie. W zależności od warunków pomiaru, intensywność oraz położenie pasm mogą się zmieniać w niewielkim zakresie. Nie jest konieczne (i możliwe) zidentyfikowanie każdego pasma w widmie. Potwierdzeniem określonej struktury jest porównanie widma badanego związku z widmem wzorcowym.

6. Zastosowania spektroskopii w zakresie podczerwieni

Analiza jakościowa. Spektroskopia w podczerwieni jest powszechnie stosowana do identyfikacji związków chemicznych, głównie organicznych. Podstawę identyfikacji stanowi porównanie widma badanej próbki z widmem związku o znanej strukturze. Dostępne są obszerne biblioteki zawierające widma prawie dla wszystkich grup związków organicznych. Na podstawie analizy widma IR możliwe są: określenie grup funkcyjnych w związku, określenie struktury, identyfikacja związku oraz badania oddziaływań międzycząsteczkowych.

Analiza ilościowa. Zastosowania spektroskopii w zakresie IR w analizie ilościowej są ograniczone w porównaniu z metodami spektroskopii w zakresie UV i VIS, na co wpływa kilka czynników: mniejsza czułość, duże odstępstwa od praw absorpcji, mniejsza precyzja pomiarów. Ze względu na duże stężenia badanych substancji mogą występować odchylenia od prawa Lamberta-Beera, ich kompensowanie wymaga starannego przygotowania krzywej wzorcowej.

Mimo tych ograniczeń metodę IR w zakresie podstawowym wykorzystuje się także w analizie ilościowej, m.in. do oznaczeń zanieczyszczeń powietrza.

Zakres zastosowań spektroskopii IR jest bardzo szeroki. W chemii i biochemii metoda ta wykorzystywana jest przede wszystkim do badania struktury i właściwości związków chemicznych zarówno organicznych, jak i nieorganicznych oraz oddziaływań międzycząsteczkowych.

Spektroskopia IR jest szeroko wykorzystywana w towaroznawstwie do oceny jakości towarów. Jest ponadto ważną metodą kontroli procesów technologicznych. Stosuje się ją m.in. do:

- identyfikacji i klasyfikacji polimerów,
- badania jakości paliw (oznaczania zawartości benzenu w benzynie, estrów metylowych kwasów tłuszczowych w produktach naftowych),
- oznaczania zawartości tlenu, siarki, węgla w metalach i stopach,
- badania olejów i tłuszczów roślinnych (oznaczania izolowanych izomerów trans),
- analizy mleka (oznaczania zawartości tłuszczu mlecznego, białka i laktozy),
- analizy jakości powietrza,
- ochrony gleby przed zanieczyszczeniem (badania zawartości ropy naftowej i jej składników).

Zagadnienia pomocnicze

1. Zastosowanie spektroskopii IR.
2. Zakresy pomiarowe bliskiej, podstawowej i dalekiej podczerwieni.
3. Rodzaje i liczba drgań cząsteczkowych (definicja drgania, drgania własne, drgania normalne, typy i energia drgań).
4. Analiza drgań cząsteczek prostych.
5. Budowa i działanie spektrofotometrów IR.
6. Przygotowywanie próbki do rejestracji widma.
7. Interpretacja widma IR w zakresie podczerwieni podstawowej (ogólne zasady analizy widma).
8. Intensywność pasm w IR.
9. Teoretyczne częstości pasm odpowiadających grupom funkcyjnym.
10. Czynniki wpływające na liczbę, położenie i kształt pasm w widmie IR.

4. Parametry barwy

Barwę określają trzy parametry: **ton** (odcień), **nasycenie** (intensywność) i **jasność** (jaskrawość). **Ton** jest cechą chromatyczną barwy i określa jej rodzaj, czyli czy jest to barwa czerwona, zielona, żółta itd. W terminach fizycznych ton określany jest jako tzw. dominująca długość fali. **Nasycenie** określa udział bieli w danej barwie. Biorąc pod uwagę nasycenie, możemy potocznie o barwie powiedzieć, że jest np. matowa lub wyraźna. Barwa jest tym bardziej wyraźna (nasycona), im dalej leży od punktu bieli danej przestrzeni barw i jest tym bardziej matowa (nienasycona), im bliżej punktu bieli leży w przestrzeni barw. Fizycznie parametr ten określany jest jako tzw. czystość pobudzenia. **Jasność** jest związana z ilością światła odbitego (dla ciał nieprzezroczystych) lub przepuszczonego (dla ciał przezroczystych) przez przedmiot. Barwa jest zatem postrzegana jako jasna lub ciemna.

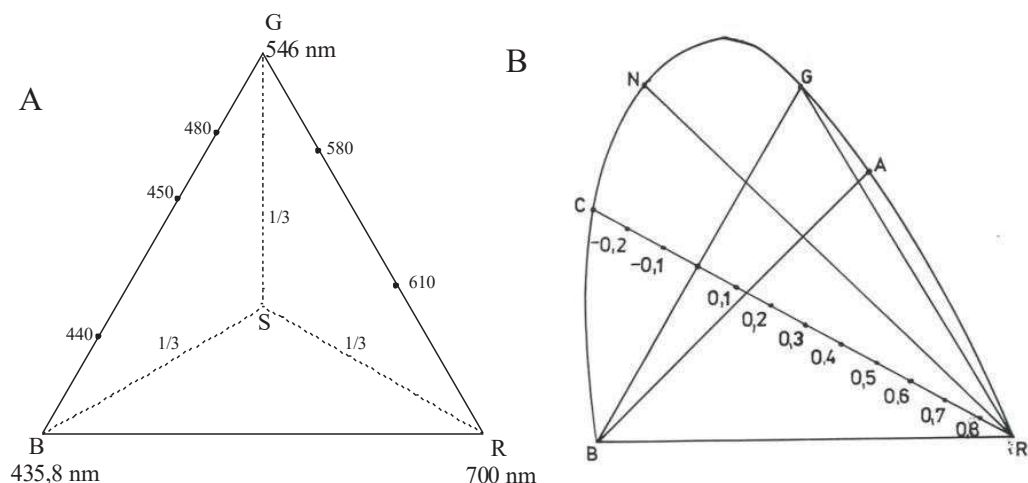
Barwy chromatyczne (charakteryzujące się tonem) mogą się różnić między sobą wszystkimi parametrami barwy, natomiast barwy achromatyczne (pozbawione tonu) różnią się tylko jasnością.

5. Podstawowe systemy przedstawiania barw CIE

Zasady pomiaru barwy oparto na wrażliwości oka tzw. znormalizowanego obserwatora na trzy podstawowe barwy: czerwoną, zieloną i niebieską oraz na znormalizowanych źródłach światła białego.

5.1. Układ CIE RGB

Matematyczne przedstawienie barwy jest oparte na trzech prawach sformułowanych w XIX wieku przez H. Grassmanna. Zgodnie z prawami Grassmanna, w celu odtworzenia każdej barwy wystarczy zmieszać ze sobą w odpowiednim stosunku trzy barwy podstawowe. Międzynarodowa Komisja Oświeceniowa, w drodze umowy, przyjęła za barwy podstawowe: barwę czerwoną (R), odpowiadającą długości fali 700 nm, zieloną (G) o długości fali 546,1 nm oraz barwę niebieską (B) o długości fali 435,8 nm.

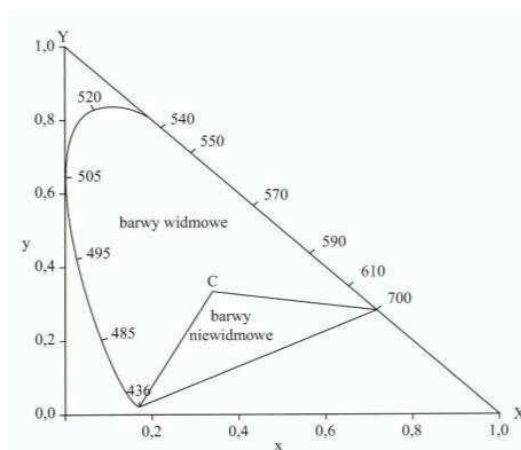


Rysunek VI-1. Trójkąt barw RGB

Barwę w przestrzeni wyraża wektor, którego kierunek określa chromatyczność (ton i nasycenie), a długość definiuje jaskrawość. Trójkąt barw RGB powstał przez umieszczenie trzech barw podstawowych w wierzchołkach trójkąta równobocznego. Boki trójkąta stanowią mieszaninę dwóch barw podstawowych i odpowiadają barwom nasyconym, natomiast punkty leżące wewnątrz trójkąta odpowiadają barwom nienasyconym powstałym przez zmieszanie trzech barw podstawowych. Zmieszanie równych ilości barw podstawowych R , G , B wyznacza w trójkącie punkt bieli (S) (rysunek VI-1A).

5.2. Układ CIE XYZ i Yxy (1931)

Stwierdzono doświadczalnie, że nie wszystkie barwy nasycone mogą być odtworzone przez addytywne mieszanie trzech barw podstawowych R , G , B . Okazało się, że istnieją barwy bardziej nasycone niż barwy leżące na bokach trójkąta RGB. Odtwarzając za pomocą barw podstawowych wszystkie nasycone barwy spektralne i łącząc punkty reprezentujące te barwy, otrzymano krzywą barw widmowych, którą nazwano *spectrum locus* (rysunek VI-1B). W celu otrzymania liczbowej charakterystyki parametrów wszystkich barw widmowych stworzono system XYZ, w którym rzeczywistym barwom R , G , B odpowiadają nierzeczywiste barwy podstawowe X , Y , Z . Trójkąt RGB wraz z wprowadzonym na niego *spectrum locus* można wpisać w trójkąt równoboczny lub wygodniejszy w użyciu trójkąt prostokątny (rysunek VI-2).



Rysunek VI-2. Prostokątny znormalizowany trójkąt barw XYZ

Barwy podstawowe X , Y , Z w systemie XYZ są nierzeczywiste, tzn. nie są fizycznie możliwe do realizacji, mogą być jednak obliczone z wartości rzeczywistych R , G , B (i odwrotnie) za pomocą odpowiednich równań.

W systemie XYZ, wartości X , Y , Z określa się jako **składowe trójkromatyczne**, a części ich sumy oznaczane przez x , y , z jako **współrzędne trójkromatyczne**; współrzędne trójkromatyczne x , y , z określa się poprzez następujące równania:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}, \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z}, \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z}. \quad (\text{VI.1})$$

Suma współrzędnych trójkromatycznych $x + y + z = 1$, toteż wystarczy określić dwie współrzędne, aby znaleźć trzecią. Współrzędne trójkromatyczne x i y pozwalają umieścić barwę w prostokątnym trójkącie barw i określić jej ton i nasycenie (patrz system Helmholtza). Jasność barwy określa bezpośrednio składowa trójkromatyczna Y . Do opisu parametrów barwy wystarcza zatem składowa Y oraz dwie współrzędne trójkromatyczne x i y (system Yxy).

Składowe trójkromatyczne X , Y , Z mogą być obliczone na podstawie wartości Y , x i y z zależności:

$$X = Y \frac{x}{y}, \quad Y = Y, \quad Z = Y \frac{1-x-y}{y}. \quad (\text{VI.2})$$

W celu określenia różnicy barw dwóch próbek należy obliczyć ΔY , Δx i Δy według następujących wzorów:

$$\Delta Y = Y - Y_b, \quad \Delta x = x - x_b, \quad \Delta y = y - y_b, \quad (\text{VI.3})$$

gdzie:

Y, x, y – mierzone wartości badanej próbki,

Y_b, x_b, y_b – wartości dla barwy bazowej (barwy, z którą porównujemy próbki).

5.3. Układ monochromatyczny (Helmholtza)

W systemie Helmholtza ton jest określony poprzez dominującą długość fali λ_D , a nasycenie poprzez tzw. czystość pobudzenia P_e :

$$P_e = \frac{y - y_w}{y_d - y_w} \quad \text{lub} \quad P_e = \frac{x - x_w}{x_d - x_w}, \quad (\text{VI.4})$$

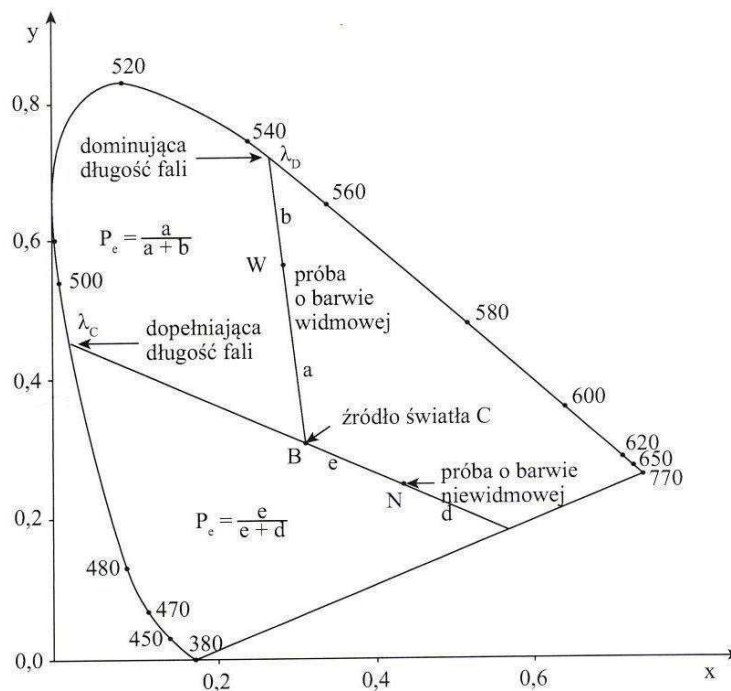
gdzie:

x, y – współrzędne trójkromatyczne barwy badanej,

x_d, y_d – współrzędne trójkromatyczne światła monochromatycznego λ_D
(wielkości stabelaryzowane),

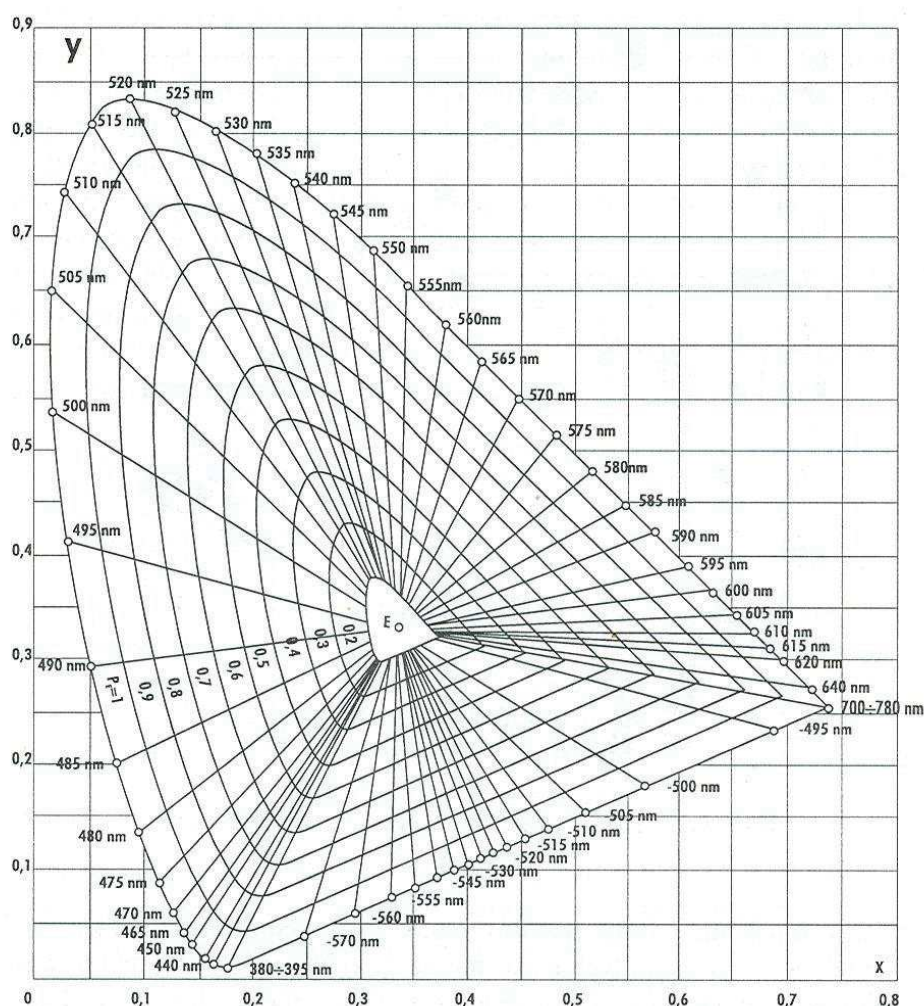
x_w, y_w – współrzędne trójkromatyczne punktu bieli (źródła światła).

Wybór równania zależy od tego, który licznik ma większą wartość bezwzględną. Dla barwy widmowej dominującą długość fali λ_D wyznacza się, prowadząc prostą od punktu bieli B (standardowego źródła światła) poprzez punkt reprezentujący badaną barwę widmową (W) do przecięcia *spectrum locus* w punkcie dominującej długości fali λ_D . W ten sposób λ_D określa ton barwy, a odległość punktu barwy od punktu bieli określa czystość pobudzenia P_e , czyli nasycenie. Wartość P_e można wyznaczyć ze wzoru (VI.4) lub jako stosunek odległości (a) punktu barwy od punktu bieli do odległości ($a + b$) punktu bieli do punktu λ_D (rysunek VI-3).



Rysunek VI-3. Wykres chromatyczności z dominującą długością fali λ_D , dopełniającą długością fali λ_C oraz czystością pobudzenia P_e barw widmowych i niewidmowych

Aby wyznaczyć ton barwy niewidmowej, wyznacza się barwę dopełniającą o długości fali λ_C do niewidmowej barwy badanej. Znając pary barw dopełniających się, poprzez barwę dopełniającą można określić ton barwy niewidmowej. W celu wyznaczenia λ_C należy poprowadzić prostą od punktu reprezentującego barwę niewidmową (N) poprzez punkt bieli B (punkt źródła światła) do przecięcia *spectrum locus* w punkcie dopełniającej długości fali λ_D , np. barwie niewidmowej o współrzędnych $x = 0,46$ i $y = 0,20$ odpowiada barwa widmowa o $\lambda_D = 505$ nm (barwa zielona, która jest barwą dopełniającą do barwy purpurowej; tabela VI-1, s. 86). Czystość pobudzenia P_e (nasycenie) barwy niewidmowej N jest ilorazem odległości (e) punktu barwy niewidmowej do punktu bieli B i odległości ($e + d$) punktu bieli do niewidmowej granicy *spectrum locus* (rysunek VI-3).



Rysunek VI-4. Trójkąt barw z dominującą długością fali λ_D oraz krzywymi stałej czystości pobudzenia P_e przy źródle światła C

Substancję optycznie czynną skręcającą płaszczyznę światła spolaryzowanego zgodnie z kierunkiem ruchu wskazówek zegara nazywa się prawoskrętną („+”), a skręcającą w kierunku przeciwnym – lewoskrętną („-”).

3. Identyfikacja i wyznaczanie stężenia substancji optycznie czynnych na podstawie pomiaru kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła

Wartość kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła przez substancje optycznie czynne zależy od rodzaju substancji, stężenia badanego roztworu, grubości warstwy, przez którą przechodzi światło, długości fali światła oraz temperatury.

Kąt skręcenia płaszczyzny polaryzacji mierzony w odpowiednich warunkach, tzw. skręcalność właściwa $[\alpha]_D^{20}$, jest wielkością charakterystyczną i stałą dla danej substancji, umożliwiającą jej identyfikację (tabela VIII-1).

Tabela VIII-1. Skręcalność właściwa $[\alpha]_D^{20}$ wybranych substancji optycznie czynnych

Substancja optycznie czynna	Rozpuszczalnik	$[\alpha]_D^{20}$
Głukoza	woda	+52,8
Galaktoza	woda	+81,0
Fruktoza	woda	-92,5
Sacharoza	woda	+66,5

Skręcalność właściwa jest to wielkość kąta, o jaki ulegnie skręceniu płaszczyzna polaryzacji światła o długości fali odpowiadającej żółtej linii sodu (linia D = 589,3 nm) w temperaturze 20°C, po przejściu przez warstwę substancji stałej o grubości 1 mm lub warstwę cieczy o grubości 1 dm.

W przypadku roztworów w definicji skręcalności właściwej uwzględnia się stężenie. Skręcalność właściwą określa wielkość kąta, o jaki warstwa o grubości 1 dm i stężeniu 1 g/ml skręca płaszczyznę polaryzacji światła sodowego (linia D = 589,3 nm) w temperaturze 20°C:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c} \left[\frac{\text{stopień} \cdot \text{ml}}{\text{g} \cdot \text{dm}} \right], \quad (\text{VIII.1})$$

gdzie:

- α – zmierzony kąt skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła,
- c – stężenie roztworu,
- l – grubość warstwy roztworu w decymetrach.

Skręcalność molowa określona jest wzorem:

$$[\varphi]_D^{20} = [\alpha]_D^{20} \frac{M}{100}, \quad (\text{VIII.2})$$

gdzie M – masa cząsteczkowa.

Podstawą oznaczenia stężenia metodą polarymetryczną jest zależność kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła od stężenia substancji optycznie czynnej wywołującej to skręcenie (w g/100 ml roztworu):

$$c = \frac{\alpha \cdot 100}{[\alpha]_D^{20} \cdot l} \quad [\text{g}/100 \text{ ml}]. \quad (\text{VIII.3})$$

Rurki polarymetryczne wykorzystywane w polarymetrach kołowych można podzielić na dwa rodzaje: uniwersalne i specjalne (tabela VIII-2). Rurki uniwersalne, o długości 200 mm i 100 mm, wykorzystuje się do dowolnych pomiarów polarymetrycznych, a rurki specjalne, ze względu na ich długość, są przeznaczone do pomiarów określonych związków.

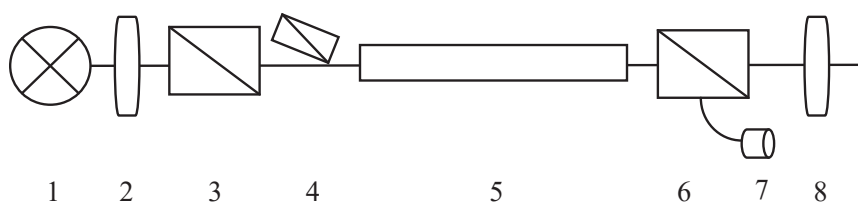
Tabela VIII-2. Przykłady obliczeń stężenia substancji optycznie czynnych na podstawie pomiarów z zastosowaniem rurki polarymetrycznej uniwersalnej i specjalnej

Rodzaj rurki	Długość rurki	Zastosowanie
Uniwersalna	100 mm	stężenie próbki oblicza się według wzoru (w g/100 ml): $c = \frac{\alpha \cdot 100}{[\alpha]_D^{20} \cdot l}$
Specjalna	150,3 mm	badanie sacharozy; ponieważ dla sacharozy $\alpha_D^{20} = +66,6,$ więc $c = \frac{\alpha \cdot 100}{66,6 \cdot 1,503} = \frac{\alpha \cdot 100}{100} = \alpha,$ zatem odczyt ze skali odpowiada zawartości sacharozy (w g/100 ml).

4. Budowa i zasada działania polarymetrów

Polarymetry stosowane do pomiarów kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła dzielą się na dwa zasadnicze typy: polarymetry kołowe i klinowe.

Polarymetry kołowe. W polarymetrach kołowych pomiaru skręcenia płaszczyzny drgań światła spolaryzowanego dokonuje się poprzez obrót analizatora sprzężonego ze skalą umożliwiającą wyznaczenie kąta skręcenia w stopniach (rysunek VIII-2).



Rysunek VIII-2. Schemat blokowy polarymetru kołowego: 1 – źródło światła, 2 – kolimator, 3 – polaryzator, 4 – urządzenie półcieniowe, 5 – rurka polarymetryczna, 6 – analizator, 7 – pokrętko analizatora, 8 – okular

Do pomiarów wykorzystuje się światło monochromatyczne o $\lambda = 589,3 \text{ nm}$, pochodzące z lampy sodowej. Wzdłuż osi rozmieszczone są elementy układu optycznego polarymetru: źródło światła, kolimator, selektywny filtr – przepuszczający tylko światło o $\lambda = 589,3 \text{ nm}$, polaryzator polaroidowy – polaryzujący liniowo naturalne światło ze źródła, urządzenie półcieniowe – złożone z dwóch płytek Laurenta, komora, w której umieszcza się rurki polarymetryczne z badaną próbką, obrotowy analizator polaroidowy, obiektyw, okular i tarcza skali kątowej $0\text{--}180^\circ$.

Zasada działania polarymetru kołowego sprowadza się do wygaszania światła spolaryzowanego liniowo przez obrót analizatora (skrzyżowanie płaszczyzny przepuszczania analizatora z płaszczyzną drgań światła spolaryzowanego).

Polarymetry klinowe. W polarymetrach klinowych kąt skręcenia płaszczyzny drgań promieniowania, wywołany obecnością substancji optycznie czynnej, kompensuje się przez wprowadzenie klina kwarcowego o skręcalności przeciwnej w stosunku do wykazywanej przez badaną substancję. Polarymetry klinowe służą przede wszystkim do badania roztworów sacharozy, ale możliwe jest ich zastosowanie do badania innych substancji optycznie czynnych.

W sacharymetrach stosuje się światło białe. Jest to możliwe ze względu na zbieżność dyspersji rotacyjnej (zależności kąta skręcenia światła spolaryzowanego liniowo od długości fali) sacharozy i kwarcu. Funkcję polaryzatora i analizatora pełnią dwa skrzyżowane na stałe pryzmaty Nicola. Światło spolaryzowane liniowo przez polaryzator przechodzi przez rurkę polarymetryczną, płytkę z kwarcu prawoskrętnego, mały kontrklin z kwarcu lewoskrętnego, mały klin z kwarcu lewoskrętnego umożliwiające pomiary substancji lewoskrętnych i umocowany nieruchomo analizator (rysunek VIII-3).



Rysunek VIII-3. Schemat blokowy polarymetru klinowego: 1 – źródło światła, 2 – kolimator, 3 – polaryzator, 4 – urządzenie półcieniowe, 5 – rurka polarymetryczna, 6 – blok z kwarcu prawoskrętnego, 7 – ruchomy klin z kwarcu lewoskrętnego, 8 – nie-ruchomy klin z kwarcu lewoskrętnego 9 – analizator, 10 – okular

Pomiar polega na kompensacji kąta skręcenia, czego dokonuje się przez zmianę grubości (wsuwanie lub wysuwanie) w oś optyczną klina kwarcowego o skręcalności odwrotnej niż skręcalność substancji badanej. Skala jest wycechowana w jednostkach „Z” Międzynarodowej Skali Cukrowej na podstawie tzw. odważki normalnej.

Skręcalność roztworu zawierającego 26 g chemicznie czystej, bezwodnej sacharozy w 100 ml wody, mierzona w rurce polarymetrycznej o długości 200 mm, w temperaturze 20°C odpowiada 100°Z. Stąd jeden stopień skali cukrowej odpowiada 0,26 g sacharozy w 100 ml roztworu. Odczyt na skali cukrowej odpowiada procentowi cukru w badanej próbce w przypadku pobrania tzw. odważki normalnej (26 g próbki w 100 ml wody). Przeliczenia skali cukrowej na kołową (w stopniach katowych) dokonuje się, mnożąc wynik w stopniach skali „Z” przez współczynnik 0,3462.

Polarymetry automatyczne. Służą do oznaczeń polarymetrycznych opartych na pomiarze kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła. Wyposażone są zazwyczaj w skale: katową od -75° do $+75^{\circ}$ oraz cukrową w zakresie nawet od -199°Z do $+199^{\circ}\text{Z}$. Pomiarów można dokonywać przy różnych długościach fal: 365, 405, 436, 546 i 578 nm.

5. Zastosowania polarymetrii

Polarymetria wykorzystywana jest w analizie jakościowej i ilościowej roztworów substancji optycznie czynnych, takich jak cukry (sacharoza, glukoza, maltoza), białka, antybiotyki i alkaloidy. Podstawą identyfikacji związków chemicznych jest wartość ich skręcalności właściwej. Do oznaczeń ilościowych wykorzystuje się zależność wartości kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji od stężenia substancji optycznie czynnej.

Zarówno polarymetryczna analiza jakościowa, jak i ilościowa znajdują wiele zastosowań w różnych dziedzinach, m.in. w przemyśle cukrowniczym, spożywczym, farmaceutycznym, kosmetycznym, chemicznym i w badaniach klinicznych. Analiza

ĆWICZENIA Z POLARYMETRII

Ćwiczenia mają na celu zapoznanie się z:

- zastosowaniem polarymetrii do wyznaczania stężenia i identyfikacji związków optycznie czynnych,
- czynnikami wpływającymi na wartość kąta skręcenia płaszczyzny drgań światła spolaryzowanego liniowo,
- rodzajami polarymetrów, ich budową i zasadą działania,
- kalibracją polarymetrów,
- rodzajami rurek polarymetrycznych i ich zastosowaniem.

Zadanie I

Wyznaczanie stężenia substancji optycznie czynnych na podstawie pomiaru kąta skręcenia płaszczyzny drgań światła spolaryzowanego liniowo.

Aparatura

Polarymetr kołowy.

Przedmiot badań

Roztwory sacharozy i glukozy w wodzie.

Wykonanie ćwiczenia

1. Skalibrować polarymetr kołowy:
 - a) dokładnie umyć rurkę polarymetryczną napęlnić wodą destylowaną i umieścić w komorze pomiarowej między polaryzatorem a analizatorem,
 - b) obrotem pokrętki analizatora doprowadzić do wyrównania jasności trzech części pola widzenia (powinny być równomiernie szare); w tym położeniu zero noniusza powinno dokładnie pokrywać się z zerem podziałki na tarczy.
2. Zmierzyć kąt skręcenia płaszczyzny drgań światła spolaryzowanego liniowo wodnego roztworu sacharozy i glukozy w rurkach polarymetrycznych:
 - a) sacharoza, rurka specjalna (150,3 mm),
 - b) glukoza, rurka specjalna (190,1 mm).

Opracowanie wyników

Obliczyć lub podać (przy korzystaniu z rurek specjalnych nie trzeba przeprowadzać obliczeń) stężenie poszczególnych cukrów w roztworze (zwrócić uwagę na stosowanie odpowiednich jednostek wyrażających stężenie).