



Teoretyczne i praktyczne podstawy pomiarów refraktometrycznych

Refraktometr mierzy zasadniczo stężenie dwóch związków chemicznych stanowiących jednorodną mieszaninę zwaną roztworem. Pomiar odbywa się pośrednio poprzez wyznaczenie współczynnika załamania światła, który jest charakterystyczny dla danego roztworu w danej temperaturze. Możliwy jest również pomiar roztworów wieloskładnikowych, wówczas mówimy o wyznaczeniu sumy kontrolnej całego roztworu. Potencjalne zastosowania pomiarów refraktometrycznych w różnych branżach są niezliczone. Artykuł ten stanowi przypomnienie zagadnień teoretycznych związanych z pomiarami refraktometrycznymi. Umożliwi również identyfikację możliwych miejsc pomiarowych, w których refraktometr VAISALA K-Patents montowany in-line usprawni proces produkcyjny.

Rysunek 2
Wyznaczenie kąta granicznego

WSPÓŁCZYNNIK ZAŁAMANIA ŚWIATŁA

Pomiar współczynnika załamania światła n (z ang. R.I. – Refractive Index) jest w rzeczywistości pomiarem zmiany prędkości rozchodzenia się fali świetlnej w danym ośrodku, w stosunku do prędkości w innym ośrodku będącym ośrodkiem odniesienia. Jeżeli ośrodkiem odniesienia jest próżnia, to mówimy o bezwzględnym współczynniku załamania światła. Prędkość światła w próżni (oznaczona literą c) jest najwyższa i wynosi 299 792 458 m/s. W innych mediach prędkość światła jest niższa, dlatego bezwzględny współczynnik załamania światła danego ośrodka jest zawsze większy od 1. Bezwzględny współczynnik załamania światła (n) ośrodka definiuje się jako stosunek prędkości światła w próżni (c) do prędkości światła w danym ośrodku (v):

$$n = \frac{c}{v}$$

Prędkość światła w ośrodku zależy od samego ośrodka, temperatury i długości fali. Ze względu na zależność od długości fali, współczynnik załamania światła mierzy się światłem monochromatycznym. Powszechną praktyką jest stosowanie fali o długości 589 nm odpowiadającej linii D sodu. Współczynnik załamania światła mierzony przy tej długości fali jest zwykle oznaczany przez n_D .

W praktycznych przyrządach do pomiaru współczynnika załamania światła zamiast materiału próżniowego stosuje się inne materiały odniesienia. W przypadku refraktometrów VAISALA K-Patents jest nim szkło szafirowe.

Jednocześnie do wyznaczenia współczynnika załamania światła wykorzystywane jest prawo Snelliusa mówiące o tym, że promienie – padający i załamany – oraz prostopadła padania (normalna) leżą w jednej płaszczyźnie, a kąty spełniają zależność:

$$\frac{\sin(\alpha)}{\sin(\beta)} = \frac{n_B}{n_A}$$

gdzie n_A i n_B są bezwzględnymi współczynnikami załamania światła odpowiednio ośrodka A i B.

KĄT GRANICZNY

Jeśli ośrodek A jest optycznie gęstszy niż B, kąt β jest zawsze większy niż α . Gdy kąt α jest zwiększany, kąt β osiąga w pewnym momencie kąt 90° , a promienie przemieszczają się wzdłuż granicy ośrodków (Rysunek 2). Jeśli kąt α jest dalej zwiększany, światło nie może dostać się do ośrodka B. Zamiast tego odbija się z powrotem do ośrodka A. Zjawisko to nazywa się całkowitym wewnętrznym odbiciem.

Kąt α , przy którym $\sin \beta = 1$, nazywany jest kątem granicznym załamania światła i można go obliczyć jako:

$$\sin(\alpha) = \frac{n_B}{n_A}$$

Zadaniem refraktometru jest pomiar kąta α , przy którym następuje całkowite wewnętrzne odbicie. Ponieważ n_A jest dobrze znanym współczynnikiem załamania światła przyrządu pomiarowego, współczynnik załamania światła n_B próbki można łatwo obliczyć za pomocą równania:

$$n_B = n_A \sin(\alpha)$$

PRYZMAT POMIAROWY

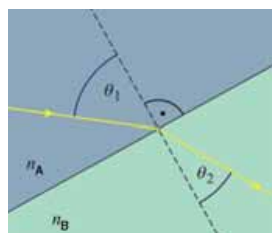
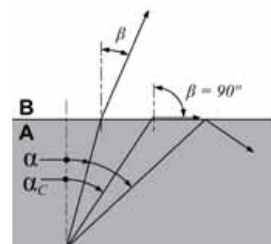
Pryzmat pomiarowy tworzy interfejs między przyrządem a mierzonym medium. Geometria układu optycznego jest tak skonstruowana, aby promienie światła były rzutowane na powierzchnię pryzmatu pod pewnymi, wybranymi kątami α . Rzeczywiste kąty dobiera się tak, aby można było zmierzyć żądany zakres współczynnika załamania światła, tj. kąt graniczny zawsze mieści się w wybranym zakresie.

Pryzmat pomiarowy pełni rolę ośrodka odniesienia o wyższym współczynniku załamania światła niż mierzone medium, ponieważ w przeciwnym razie nie będzie całkowitego odbicia wewnętrznego. W praktyce różnica współczynników załamania światła musi być stosunkowo wysoka.

Materiał pryzmatyczny powinien być chemicznie i mechanicznie tak odporny, jak to możliwe. Jednocześnie powinien być on optycznie jednorodny i najlepiej izotropowy (podobny we wszystkich kierunkach). Wymagania te znacznie ograniczają wybór materiałów, a różne aplikacje mogą wymagać różnych materiałów, z których wykonany jest pryzmat.

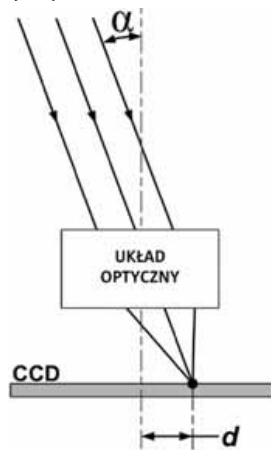
POMIAR WSPÓŁCZYNNIKA ZAŁAMANIA ŚWIATŁA (R.I.)

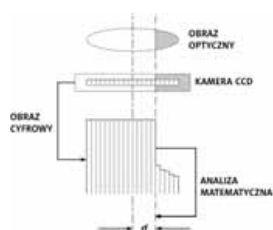
Rysunek 3 przedstawia część układu optycznego w typowym refraktometrze. Wszystkie promienie światła wychodzące z pryzmatu i wchodzące do układu optycznego pod tym samym kątem α są skupione w jednym punkcie detektora obrazu (CCD). Odległość d między tym punktem a osią ukła-



Rysunek 1
Kąt padania oraz załamania światła przy przejściu do ośrodka gęstszego

Rysunek 3
Układ optyczny refraktometru





du optycznego zależy tylko od kąta światła przychodzącego. W ten sposób rozkład kątowy światła można przekształcić w rozkład położenia światła na matrycy CCD.

Wszystkie nowoczesne refraktometry przekształcają obraz optyczny w informację cyfrową. Rysunek 4 pokazuje typowy obraz optyczny. Po lewej stronie kąta granicznego całe światło ulega całkowitemu odbiciu wewnętrznemu, a jego intensywność jest wysoka. Po prawej stronie kąta granicznego intensywność spada gwałtownie, ponieważ większość światła wchodzi do próbki i nie jest odbijana z powrotem.

Po określeniu położenia kąta granicznego d należy obliczyć kąt α . Ponieważ związek pomiędzy d i α zależy tylko od geometrii optyki, kąt ten można łatwo wyznaczyć.

STĘŻENIE

W większości roztworów stężenie substancji rozpuszczonej w rozpuszczalniku można określić mierząc współczynnik załamania światła n_D . Zależność między współczynnikiem załamania światła a stężeniem zależy od rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej, temperatury oraz długości fali świetlnej.

W praktyce pomiar uniezależnia się od długości fali (dispersji) dzięki zastosowaniu światła monochromatycznego. Zależność od temperatury jest kompensowana w refraktometrach VAISALA K-Patents za pomocą czujnika Pt1000 zlokalizowanego tuż obok pryzmatu.

Rzeczywiste wartości współczynnika załamania światła różnią się między różnymi roztworami, ale zwykle jeden procent stężenia odpowiada około 0,002 n_D . Zmiana temperatury o jeden stopień odpowiada zmianie o 0,0001 n_D w roztworach wodnych (zależność od temperatury jest zwykle wyższa w przypadku innych rozpuszczalników). Liczby te wskazują na potrzebę pomiaru temperatury i kompensacji, ponieważ zmiana o jeden stopień Celsjusza odpowiada zazwyczaj zmianie stężenia o 0,05%.

KRYSTALIZATOR

Przesycenie jest najważniejszym czynnikiem w procesie krystalizacji, ponieważ wpływa na wielkość i jakość kryształu. Ścisła kontrola warunków procesu, w tym stężenia syropu standard i temperatury, daje wysoki uzysk i wysoką jakość kryształów. Refraktometr VAISALA K-Patents monitoruje stężenie syropu standard w celu ustalenia prawidłowego punktu zaszczenia (krystalizator wyparny) lub wykrycia, kiedy kryształy zaczynają się formować (krystalizator chłodzący). Utworzone kryształy nie mają wpływu na refraktometr i są selektywne względem fazy ciekłej. To sprawia, że refraktometr VAISALA K-Patents z dużą dokładnością nadąża za krystalizacją. Dlatego wykrycie punktu szczepienia jest dokładne i powtarzalne. Możliwe jest również obliczenie przesycenia na podstawie odczytów refraktometru i innych parametrów cieczy.

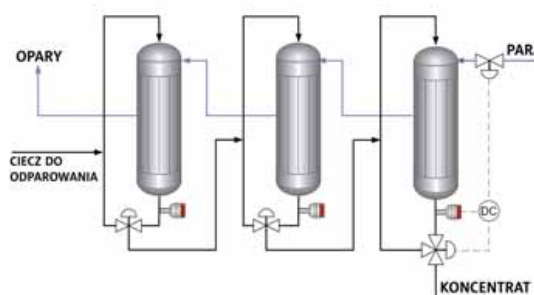


REAKTOR

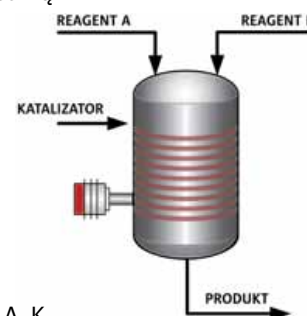
Procesowy pomiar współczynnika załamania światła umożliwia śledzenie w czasie rzeczywistym postępu reakcji. Refraktometr stale monitoruje stopnie przemiany i dostarcza użytecznych informacji do ustalenia dokładnego punktu końcowego reakcji. Reakcja jest zakończona, gdy wartość ustabilizuje się. Inną powszechną praktyką jest pozwalanie na przebieg reakcji aż do osiągnięcia ustalonej wartości współczynnika załamania światła. Odczyt refraktometru może być również wykorzystany jako wskazanie momentu, w którym należy dodać kolejne składniki.

ODPAROWANIE, ULTRAFILTRACJA, ODWRÓCONA OSMOZA

Głównym zadaniem refraktometru VAISALA K-Patents jest dostarczanie w czasie rzeczywistym informacji o zmianach stężenia medium. Refraktometr jest idealny do operacji, w których ciecz jest zatężana poprzez np. odparowanie, ultrafiltrację lub odwróconą osmozę. W celu optymalizacji procesu, refraktometr zapewnia ciągłe informacje na każdym etapie zatężania w koncentratorze. Na przykład, w parowniku sygnały wyjściowe Ethernet lub 4-20 mA refraktometru są wykorzystywane do kontrolowania przepływu źródła ciepła (pary), w celu dostosowania i osiągnięcia docelowego stężenia. Jeśli stężenie produktu jest poniżej określonej wartości, sygnał z refraktometru steruje zaworami, aby zmniejszyć albo zwiększyć przepływ pary. Dzięki dokładnym pomiarom w procesie, zużycie pary jest zmniejszone, a proces zoptymalizowany.



Rysunek 4
Detekcja kąta granicznego w refraktometrze



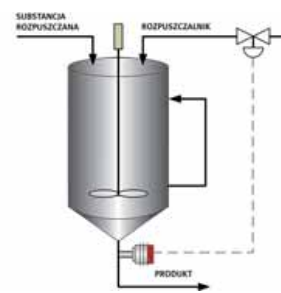
Rysunek 6
Reaktor



Rysunek 7
Wyparki

ZBIORNIK LUB NACZYNIĘ DO ROZPUSZCZANIA

Jednym z najczęstszych zastosowań refraktometru VAISALA K-Patents jest rozpuszczanie. W tym zastosowaniu refraktometr mierzy w sposób ciągły stężenie uzyskanego roztworu, gdy substancja rozpuszcza się np. w wodzie. Refraktometr dostarcza natychmiastowych informacji o szybkości rozpuszczania i ilości rozpuszczonych ciał stałych. Sygnał wyjściowy refraktometru można wykorzystać do automatycznego sterowania operacją rozpuszczania, aby zawsze osiągnąć dokładne stężenie docelowe. Zmniejsza to pracochłonność i zużycie surowców oraz eliminuje potrzebę pobierania próbek i testów off-line. W tym zastosowaniu powszechne są zbiorniki do rozpuszczania z mieszadłami. Mieszadło może powodować vibracje lub pęcherzyki, które są częstym źródłem błędów w innych urządzeniach pomiarowych. Na refraktometr VAISALA K-Patents nie mają wpływu nierozpuszczona materia, bąbelki ani vibracje urządzenia.



Rysunek 8
Zbiornik do rozpuszczania



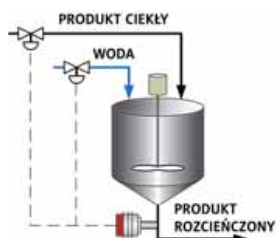
Rysunek 5
Warnik



ROZCIEŃCZANIE, MIESZANIE LUB MIKSOWANIE

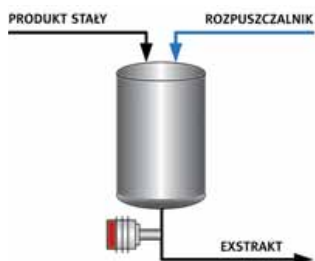
Rozcieńczanie to dobra aplikacja dla refraktometru VAISALA K-Patents. W procesie rozcieńczania produkt rozcieńcza się rozpuszczalnikiem (najczęściej wodą) w celu zmniejszenia jego wartości stężenia. Rozcieńczanie może odbywać się na przykład w zbiorniku lub w mieszalniku statycznym. Proces rozcieńczania można kontrolować za pomocą sygnałów wyjściowych refraktometru do sterowania zaworami zasilającymi. Sygnał stężenia jest przesyłany z powrotem do sterownika, aby zapewnić stabilne i prawidłowe stężenie na wyjściu procesu rozcieńczania lub mieszania. Podobnie jak w przypadku rozpuszczania, refraktometr VAISALA K-Patents jest idealny do tej operacji, ponieważ nie mają na niego wpływu pęcherzyki, które mogą tworzyć się podczas mieszania.

▶▶
Rysunek 12
Kolumna absorpcyjna

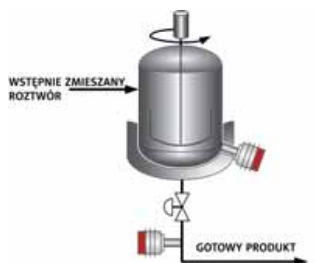


▲
Rysunek 9
Zbiornik do rozcieńczania

▶▶
Rysunek 13
Kolumna destylacyjna



▲
Rysunek 10
Ekstraktor



▲
Rysunek 11
Kocioł warzelny

EKSTRAKcja

Ekstrakcja ciał stałych jest bardzo powszechną operacją w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym i kosmetycznym w celu uzyskania składników z naturalnego surowca. Refraktometr VAISALA K-Patents służy do wykrywania ilości ekstrahowanej substancji (rozpuszczonych substancji stałych) w cieczy po procesie ekstrakcji. Na pomiar za pomocą refraktometru nie wpływają nierozpuszczone ciała stałe, tylko rozpuszczona materia, dzięki czemu idealnie nadaje się do śledzenia wydajności ekstrakcji. Procesowy pomiar za pomocą refraktometru jest cenny do dokonywania korekt w czasie rzeczywistym, w celu zwiększenia wydajności i zmniejszenia kosztów.

WARZENIE

Procesy gotowania są powszechne w produkcji dżemów lub słodczy. W tym procesie gotuje się mieszaninę zawierającą cukier, aż do uzyskania odpowiedniego stężenia. Procesowy refraktometr służy do monitorowania współczynnika załamania światła podczas gotowania w celu ustalenia punktu końcowego oraz zwiększenia wydajności gotowania. Refraktometr VAISALA K-Patents można zainstalować bezpośrednio w wężu. Jest to szczególnie korzystne w przypadku wężów pracujących na podciśnieniu, ponieważ nie ma potrzeby przerywania procesu w celu pobrania próbek.

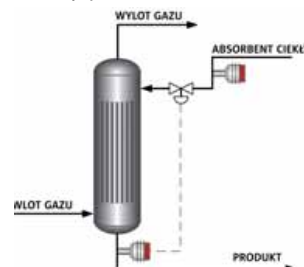
ABSORBERY I PŁUCZKI

Operacje absorpcji można monitorować i kontrolować za pomocą refraktometru VAISALA K-Patents. W kontaktorze gazu i cieczy lub płuczce na mokro gaz oczyszcza się przez absorpcję substancji rozpuszczonej w strumieniu cieczy. Wydajność absorpcji może być monitorowana poprzez zastosowanie refraktometru na wylocie z kolumny. W niektórych operacjach ciecz-gaz absorpcja jest maksymalizowana przez zapewnienie odpowiedniego stężenia cieczy absorbującej. Refraktometr VAISALA K-Patents służy również do monitorowania stężenia cieczy wlotowej, aby zapewnić, że operacja przebiega w optymalnych warunkach i aby zmaksymalizować rozdział.

DESTYLACJA

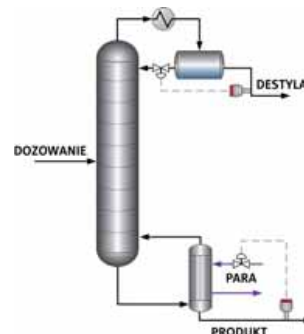
Destylacja jest jedną z najczęstszych i najważniejszych operacji jednostkowych. W destylacji mieszaninę chemicznych dzieli się na czyste składniki w oparciu o ich unikalne temperatury wrzenia. Kontrola destylacji jest niezbędna do spełnienia specyfikacji produktu, zmniejszenia kosztów inwestycji i energii oraz ograniczenia wpływu na środowisko.

Cele te można osiągnąć, utrzymując czystość górnych i dolnych produktów kolumny w ramach podanych specyfikacji. Refraktometr VAISALA K-Patents monitoruje w czasie rzeczywistym stężenie produktów destylacji. Refraktometr jest instalowany bezpośrednio w linii za kolumną (na dole) lub za skraplaczem (destylat). Sygnały wyjściowe Ethernet lub 4-20 mA refraktometru mogą być użyte do automatycznej regulacji refluksu lub wrzenia kolumny, w celu spełnienia specyfikacji produktu. W systemach binarnych refraktometr dostarcza dokładnych informacji o stężeniach produktu. W systemie wieloskładnikowym kontrola może opierać się na właściwości, która jest funkcją kompozycji.



PODSUMOWANIE

Współczynnik załamania światła jest nieodłączną właściwością cieczy, a jego pomiar przydatną metodą ich identyfikacji. Z uwagi na fakt, że wszystkie ciecze mają unikalną wartość współczynnika załamania światła, można go traktować jak swoisty odcisk palca. Wykorzystując pomiar współczynnika załamania światła, refraktometry VAISALA K-Patents gwarantują odpowiednie monitorowanie jakości produktu końcowego. Dzięki temu refraktometry kontrolują ostateczną jakość roztworu i pozwalają potwierdzić, że produkt jest zgodny ze specyfikacjami. Wysoka niezawodność i szybki czas reakcji refraktometrów VAISALA K-Patents zapewniają zarówno idealną metodę oznaczania stężeń, jak i wykrywania granicy faz produkt-woda, produkt-CIP czy produkt-produkt. Co więcej, wykrywanie w czasie rzeczywistym zapewnia szybką informację o zakłóceniach procesu i potencjalnych problemach.



Grzegorz Gruszka

Absolwent Politechniki Śląskiej w Gliwicach, na Wydziale Automatyka, Elektronika i Informatyka, o specjalności Aparatura elektroniczna. W Intru pracuje od 2005 roku, obecnie na stanowisku kierownika działu pomiarów fizykochemicznych. Do jego kluczowych zadań należy dobór oraz doradztwo techniczne w zakresie refraktometrycznych pomiarów stężenia, fotometrów oraz wiskozymetrów przemysłowych.

tel. 32 789 00 63

