

Polarymetria

Zmysł wzroku człowieka reaguje tylko na światło widzialne, które jest częścią widma promieniowania elektromagnetycznego. W 1808 roku Étienne Louis Malus odkrył zjawisko polaryzacji światła przy odbiciu od powierzchni szkła. Był to jednoznaczny dowód świadczący o poprzecznym charakterze fal świetlnych.

Wiele substancji przezroczystych, charakteryzujących się niesymetryczną budową cząsteczkową lub krystaliczną, odznacza się zdolnością skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego. Takie związki nazywamy optycznie czynnymi. Ciała optycznie czynne występują pod postacią dwóch odmian, które mają przeciwną skręcalność. Wszystkie własności fizyczne i większość chemicznych są dla obu rodzajów takie same, jednak wiele związków w zależności od tego, którym w parze jest enancjomerem wykazuje różną aktywność biologiczną.

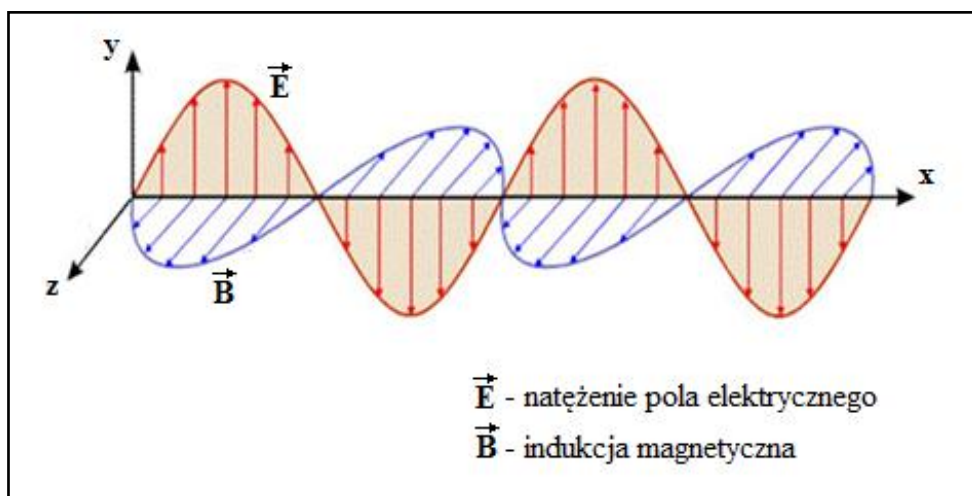
Polarymetria jest techniką analityczną, która pozwala mierzyć kąt skręcenia płaszczyzny polaryzacji przez ciała optycznie czynne. Pomiary takie umożliwiają analizę własności substancji, głównie wyznaczenie stężenia mieszaniny. Jest to możliwe, ponieważ substancje posiadają różną skręcalność właściwą będącą wielkością indywidualną każdego związku.

Polarymetry znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym, kosmetycznym, chemicznym i spożywczym. Dzięki nim można nie tylko oznaczać stężenia związków czynnych optycznie, ale także wykonywać pomiar czystości optycznej enancjomerów.

Zaprojektowanie stanowiska laboratoryjnego oraz stworzenie instrukcji do ćwiczenia pozwoli studentom inżynierii biomedycznej zapoznać się ze zjawiskiem polaryzacji oraz zastosowaniem polarymetrii w przemyśle, a także wytrenować umiejętność posługiwania się polarymetrem.

Światło jako fala elektromagnetyczna

Fala elektromagnetyczna to rozchodzące się w przestrzeni zaburzenie pola elektrycznego i magnetycznego. Na rysunku 1 zilustrowano falę elektromagnetyczną propagującą wzdłuż kierunku x . W przedstawionym przypadku wektor natężenia pola elektrycznego $\vec{E}$ wykonuje oscylacje równoległe do osi y , a wektor indukcji pola magnetycznego $\vec{B}$ równoległe do osi z . Ponieważ drgania wektorów $\vec{E}$ i $\vec{B}$ są prostopadłe względem kierunku propagacji fala elektromagnetyczna jest falą poprzeczną. Ponadto wektor natężenia pola elektrycznego jest prostopadły do wektora indukcji magnetycznej.



Rys 1. Promieniowanie elektromagnetyczne [18].

W przypadku fali elektromagnetycznej wektor natężenia pola elektrycznego $\vec{E}$ i wektor indukcji pola magnetycznego wykonują drgania harmoniczne. Stąd możemy je zapisać, jako następujące funkcje położenia x i czasu t :

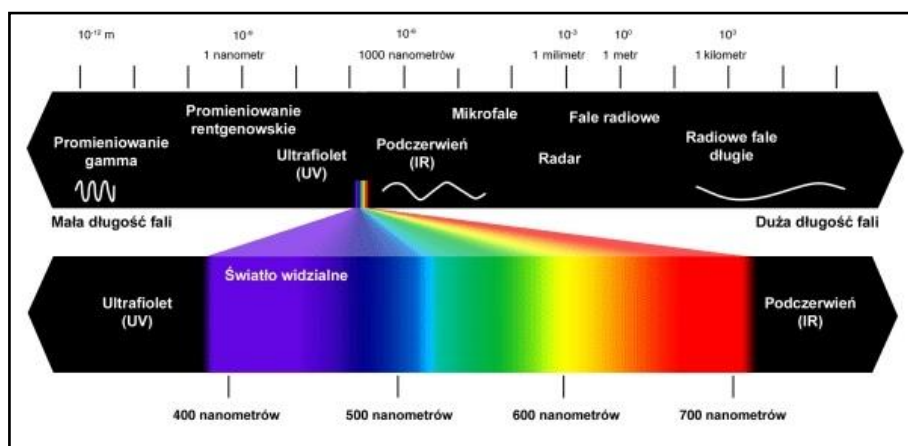
$$\vec{E} = \vec{j}E_0 \cos(kx - \omega t) \quad (1)$$

$$\vec{B} = \vec{k}B_0 \cos(kx - \omega t) \quad (2)$$

gdzie: E_0 – amplituda natężenia pola elektrycznego, B_0 – amplituda indukcji magnetycznej ($kx - \omega t$) – faza, k – liczba falowa, ω – częstość, $\vec{j}$, $\vec{k}$ – wersory.

Istotą powstawania fali elektromagnetycznej jest fakt wzajemnego indukowania się pola elektrycznego i magnetycznego. Zgodnie z leżącymi u podstaw elektrodynamiki prawami Maxwella zmienne pole magnetyczne indukuje w płaszczyźnie prostopadłej zmienne pole elektryczne. Powstałe zmienne pole elektryczne indukuje z kolei prostopadłe pole magnetyczne. Do powstania fali elektromagnetycznej jest więc potrzebne źródło jednego z tych pól. W radiofonii i telewizji takimi źródłami są anteny. Płynący w nich prąd elektryczny wytwarza w swoim otoczeniu zmienne pole magnetyczne. W atomach i cząsteczkach takim źródłem jest najczęściej drgający ładunek elektryczny. W żarówce wolframowej przepływ prądu powoduje wzbudzenie drgań termicznych atomów wolframu. Na skutek drgań elektrony uzyskują dodatkową energię i przechodzą na wyższe powłoki. Następnie w celu minimalizacji energii atomu elektrony przeskakują na powłoki o niższej energii wypromieniowując część energii w postaci fotonów. Strumień fotonów tworzy światło widzialne.

Właściwości fal elektromagnetycznych zależą od zakresu długości fal, do którego należą. Wyróżnia się fale radiowe, mikrofae, podczerwień, światło widzialne, ultrafiolet, promieniowanie rentgenowskie i promieniowanie gamma. Granice poszczególnych zakresów są umowne i nieostre. Zmysł wzroku człowieka reaguje na część widma promieniowania elektromagnetycznego z zakresu długości fali 380-780nm. Na rysunku 2 przedstawiony jest podział widma promieniowania elektromagnetycznego w zależności od długości fali.



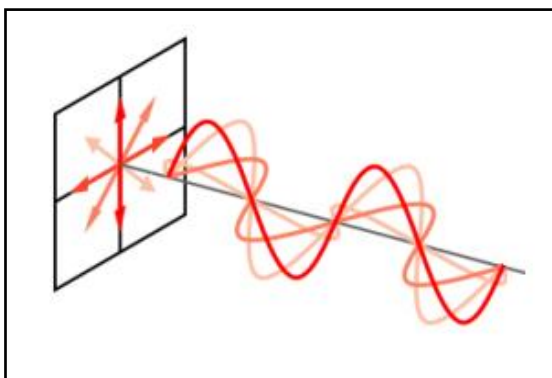
Rys.2. Widmo promieniowania elektromagnetycznego [19].

Promieniowanie elektromagnetyczne, jako fala ulega zjawisku interferencji, czyli nakładaniu się dwóch fal spójnych, co prowadzi do wzmocnienia lub wygaszenia fali. Ulega również zjawisku dyfrakcji, czyli ugięcia na krawędziach przeszkód. Fala elektromagnetyczna spełnia także prawo odbicia i załamania.

Wektor świetlny

Składowa elektryczna i magnetyczna fali elektromagnetycznej indukują się wzajemnie, jednak zmysł wzroku człowieka reaguje tylko na zmiany składowej elektrycznej. Z tego powodu określenie drgania świetlne odnosi się do zmian natężenia pola elektrycznego a wektor $\vec{E}$ nosi zwyczajową nazwę wektor świetlny.

Atomy i cząsteczki, z których składa się źródło światła jak np. słońce, żarówki, czy diody LED emitują promieniowanie niezależnie od siebie, drgania wektora świetlnego zachodzą w przypadkowych płaszczyznach, ale zawsze są prostopadłe względem kierunku propagacji. Światło takie nazywamy niespolaryzowanym. Drgania wektora natężenia pola elektrycznego wraz z ich rzutem na płaszczyznę prostopadłą do kierunku propagacji w przypadku fali niespolaryzowanej są zilustrowane na rys.3.



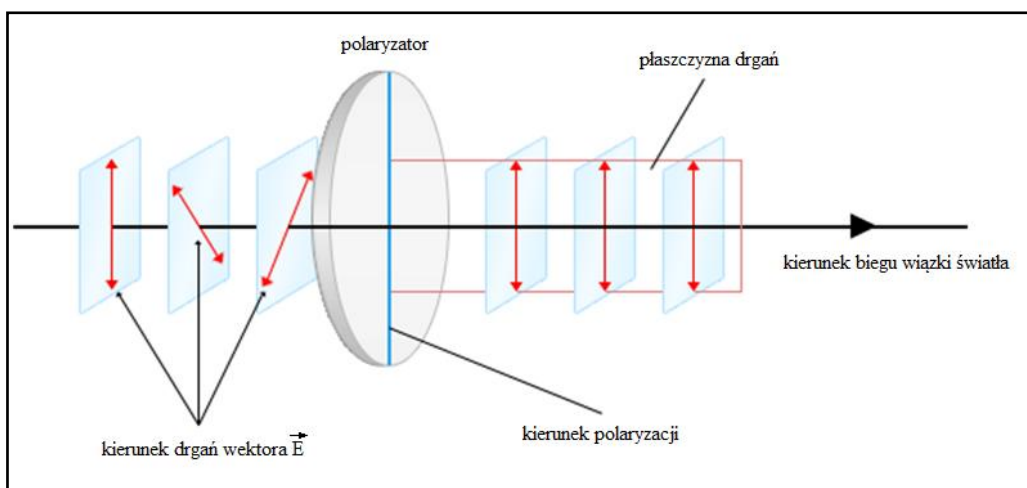
Rys.3. Drgania wektora E w promieniowaniu niespolaryzowanym[20].

Polaryzacja optyczna

Jeżeli drgania wektora świetlnego są uporządkowane w określony sposób światło nazywamy spolaryzowanym. Można wyróżnić trzy zasadnicze rodzaje polaryzacji: polaryzację liniową, kołową i eliptyczną.

Z **polaryzacją liniową** mamy do czynienia gdy drgania wektora świetlnego są uporządkowane w jednej płaszczyźnie prostopadłej względem kierunku propagacji tak jak pokazuje to rys. 1. Płaszczyzna wyznaczana przez wektor składowej elektrycznej określana jest jako płaszczyzna drgań natomiast płaszczyznę prostopadłą czyli płaszczyznę w której drgania wykonuje wektor indukcji $\vec{B}$ nazywamy płaszczyzną polaryzacji.

Polaryzację liniową światła można uzyskać poprzez odbicie promienia od granicy dwu ośrodków dielektrycznych, podwójne załamanie w kryształach oraz dichroizm liniowy. Na rys.4 przedstawione jest uzyskiwanie światła spolaryzowanego liniowo dzięki zastosowaniu polaryzatora, który absorbuje drgania wektora $\vec{E}$ o kierunku prostopadłym do osi polaryzatora.



Rys. 4. Polaryzacja liniowa światła [21].

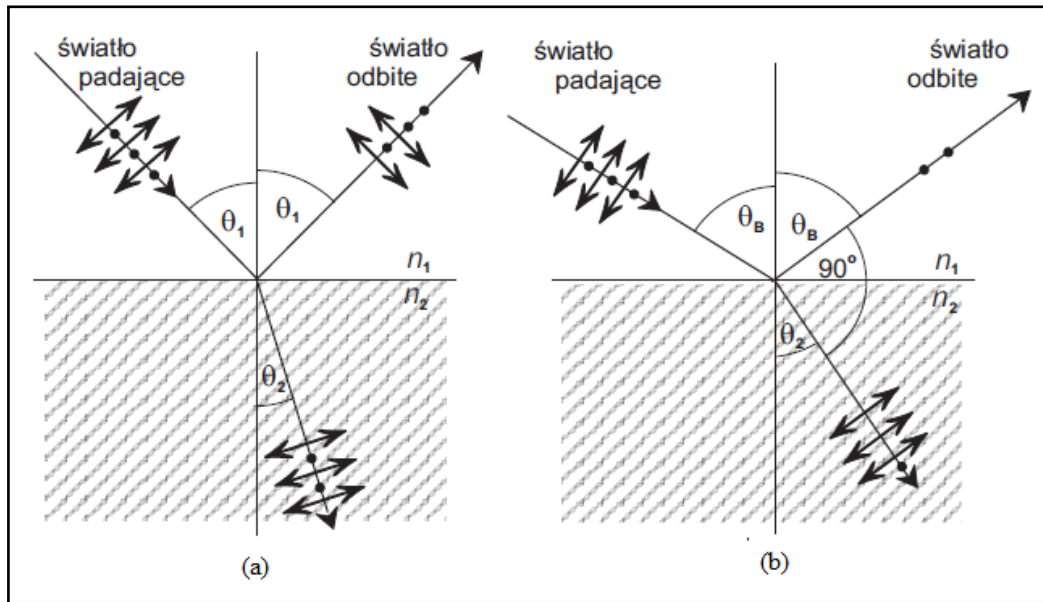
Z **polaryzacją kołową** lub **eliptyczną** mamy do czynienia jeśli koniec wektora świetlnego opisuje odpowiednio elipsę lub okrąg, w płaszczyźnie prostopadłej względem kierunku propagacji.

Światło spolaryzowane eliptycznie lub kołowo można otrzymać ze światła spolaryzowanego liniowo, rzuconego prostopadle na cienką płytkę krystaliczną. Dzięki różnicy prędkości promienia zwyczajnego i nadzwyczajnego po przejściu przez płytkę powstaje między promieniami różnica faz. Wskutek interferencji promienia zwyczajnego i nadzwyczajnego, wychodzących z płytki, otrzymujemy światło spolaryzowane eliptycznie lub kołowo.

Gdy koniec wektora świetlnego opisuje okrąg lub elipsę zgodnie z ruchem wskazówek zegara otrzymujemy przypadek światła spolaryzowanego kołowo lub eliptycznie prawoskrętnie. W przeciwnej sytuacji jest to polaryzacja lewoskrętna.

Polaryzacja przy odbiciu od granicy dwóch ośrodków dielektrycznych

Najpowszechniejszym źródłem światła spolaryzowanego liniowo jest proces odbicia od powierzchni dielektryków. Na ogół odbłyски od powierzchni okna, kartki papieru czy okładki książki są częściowo spolaryzowane. W świetle częściowo spolaryzowanym nie wszystkie drgania wektora natężenia pola elektrycznego zachodzą w jednej płaszczyźnie. Stopień polaryzacji, uporządkowania drgań wektora $\vec{E}$ zależy od kąta padania światła na powierzchnię dielektryka. Polaryzację całkowitą wiązki odbitej uzyskuje się jedynie dla jednej wartości kąta padania, który nosi nazwę kąta Brewstera θ_B .



Rys.5. Polaryzacja światła przez odbicie: a) częściowa, b) całkowita [22].

Przeanalizujemy sytuację zilustrowaną na rys 5a. Wiązka światła niespolaryzowanego pada na powierzchnię ośrodka dielektrycznego pod kątem $0^\circ < \theta_1 < 90^\circ$. Drgania wektora świetlnego w przypadku fali niespolaryzowanej można przedstawić jako superpozycję dwóch drgań składowych prostopadłych względem siebie. Pierwsza ze składowych oznaczona kropkami jest prostopadła do płaszczyzny padania wyznaczonej przez promień padający oraz prostą prostopadłą do granicy rozdziału ośrodków. Druga zaś oznaczona przez strzałki odpowiada składowej leżącej w płaszczyźnie padania. Okazuje się, że w takim przypadku w większym stopniu odbiciu ulega składowo polaryzacji prostopadłej stąd też światło odbite jest częściowo spolaryzowane.

Jeżeli spełniony jest warunek $\theta_1 + \theta_2 = 90^\circ$ (rys.5b), czyli promień odbity i załamany są wzajemnie prostopadłe, to wiązka odbita jest całkowicie spolaryzowana a kąt padania $\theta_1 = \theta_B$ nazywamy kątem Brewstera. Dla kąta θ_B wektor świetlny promienia odbitego jest prostopadły do płaszczyzny padania natomiast promień światła załamane jest spolaryzowane częściowo dla wszystkich kątów z przedziału $(0^\circ, 90^\circ)$.

Rozpatrując promień padający na granicę dwóch ośrodków pod kątem Brewstera możemy zapisać następującą zależność geometryczną:

$$\theta_B + 90^\circ + \theta_2 = 180^\circ, \quad (3)$$

z której otrzymujemy:

$$\theta_2 = 90^\circ - \theta_B. \quad (4)$$

Wykorzystując prawo załamania można znaleźć związek pomiędzy współczynnikiem załamania ośrodka odbijającego n_2 , a kątem padania Brewstera;

$$n_2 = \frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{\sin \theta_B}{\sin(90^\circ - \theta_B)} = \frac{\sin \theta_B}{\cos \theta_B} = \operatorname{tg} \theta_B. \quad (5)$$

Wyrażenie:

$$\theta_B = \operatorname{arctg} n_2 \quad (6)$$

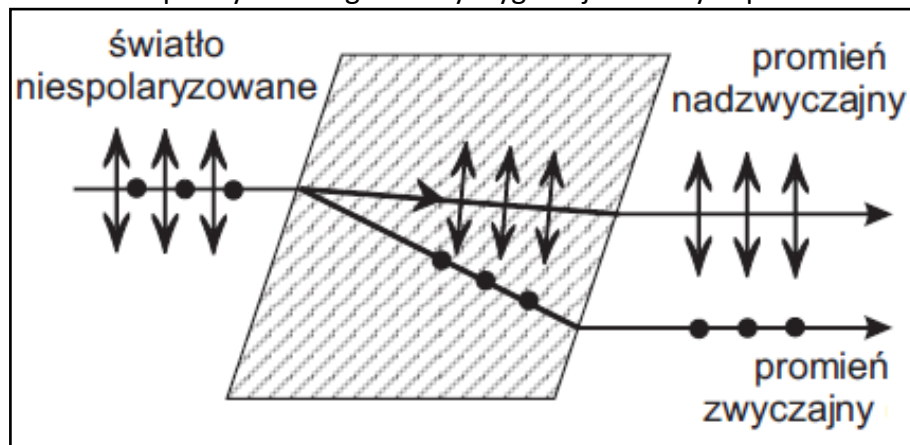
nosi nazwę prawa Brewstera.

Problem praktycznego zastosowania polaryzacji przez odbicie polega na tym, że odbita wiązka, chociaż jest całkowicie spolaryzowana, jest bardzo słaba, a wiązka załamana, mimo, że jest silna, jest spolaryzowana tylko częściowo.

Zjawisko polaryzacji światła przez podwójne załamanie w kryształach

Ciała, które wykazują takie same właściwości fizyczne niezależnie od kierunku krystalograficznego nazywamy izotropowymi. Należą do nich ciała bezpostaciowe oraz ciała, których kryształy należą do układu regularnego. Jeżeli promień światła pada na izotropowy ośrodek przezroczysty to dla każdego kąta padania spełnione jest prawo załamania zwane prawem Snelliusa. Inaczej jest w substancjach o właściwościach anizotropowych, w nich dochodzi do podwójnego załamania. Takie materiały nazywane są kryształami dwójłomnymi.

Przykładem kryształu dwójłomnego jest kalcyt (węglan wapnia). Analizując promień padający na powierzchnię kalcytu można zauważyć, że wewnątrz kryształu wiązka rozdziela się na dwa promienie o polaryzacjach wzajemnie prostopadłych (rys.6). Oba promienie po wyjściu z kryształu są całkowicie spolaryzowane. Współczynnik załamania dla składowej, nazywanej promieniem zwyczajnym jest taki sam we wszystkich kierunkach. Dla tej wiązki spełnione jest prawo załamania światła. Współczynnik załamania dla drugiego promienia, zwanego promieniem nadzwyczajnym, zmienia się wraz ze zmianą kąta padania światła. W celu uzyskania światła spolaryzowanego należy wygasić jeden z tych promieni.



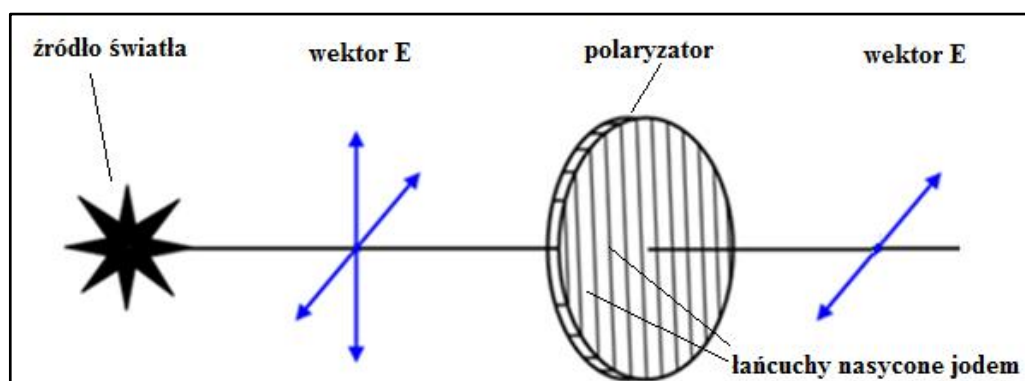
Rys.6. Polaryzacja światła w kryształach dwójłomnych [22].

Wewnątrz kryształów dwójłomnych istnieje kierunek, wzdłuż którego nie zachodzi podwójne załamanie. Jest to oś optyczna kryształu. Jeżeli wiązka światła pada równolegle względem osi optycznej to promień zwyczajny i nadzwyczajny propagują z tą samą prędkością. Ze względu na ilość osi optycznych wyróżniamy kryształy jednoosiowe i dwuosiowe.

Dichroizm liniowy

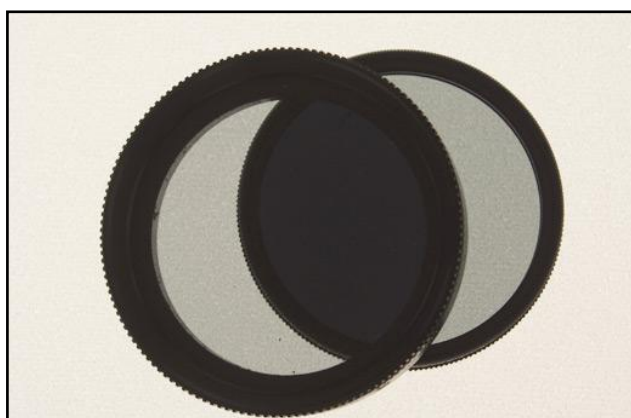
Zjawisko dichroizmu polega na selektywnej absorpcji światła przechodzącego przez polaroid, inaczej błonę dichroiczną. Polaroid wytwarzany jest w postaci cienkich arkuszy, zawierających równolegle ułożone długie łańcuchy polimerowe. Uzyskuje się go przez mechaniczne rozciąganie tworzyw sztucznych i zanurzanie ich w roztworze bogatym w jod. Dzięki temu pochłaniane są drgania elektryczne zachodzące w kierunku równoległym do osi

ułożenia łańcuchów. Zatem po przejściu przez polaryzator uzyskujemy promień całkowicie spolaryzowany, co widać na rys.7.



Rys.7. Polaryzacja światła przy użyciu polaroidu [17]

Obecnie zjawisko dichroizmu wykorzystuje się m.in. w polarymetrach, mikroskopach polaryzacyjnych, w fotografii, w wyświetlaczach ciekłokrystalicznych oraz do produkcji okularów przeciwsłonecznych. Skrzyżowanie pary polaroidów (rys.8), powoduje wygaszenie światła. Każdy z polaroidów jest szary, ponieważ absorbuje połowę padającego światła.



Rys.8. Para skrzyżowanych polaroidów [23].

Zjawisko skręcenia płaszczyzny polaryzacji

Ciała wykazujące aktywność optyczną skręcają płaszczyznę polaryzacji światła spolaryzowanego liniowo w prawo lub w lewo o pewien, charakterystyczny dla danej substancji kąt. Właściwość tą wykazują niektóre gazy, substancje w stanie ciekłym oraz kryształy, zwane kryształami optycznie czynnymi.

Aktywność optyczna jest wynikiem specyficznej budowy związków. Warunkiem koniecznym jej występowania jest chiralność. Chiralność to cecha przejawiająca się tym, że substancja występuje w dwóch odmianach będących swoimi odbiciami lustrzanymi. Odmiany te nazywamy izomerami optycznymi lub inaczej **enancjomerami**. Częsteczek enancjomerów nie można nałożyć na siebie na drodze translacji i obrotu w przestrzeni - wykazują one symetrię tak jak lewa i prawa dłoń. Przyczyną chiralności jest często obecność jednego lub kilku asymetrycznych atomów węgla lub helikalna budowa cząsteczki. Większość związków pochodzenia biologicznego np. białka, enzymy, aminokwasy należy do substancji optycznie aktywnych.

Cechą charakterystyczną enancjomerów jest to, że skręcają one płaszczyznę polaryzacji światła w przeciwną stronę. W nazwach związków optycznie czynnych izomery lewoskrętne oznacza się znakiem (–), a prawoskrętne znakiem (+). Mieszanina dwóch enancjomerów w tym samym stężeniu jest optycznie nieczynna. Taką mieszaninę nazywamy racemiczną lub racematem.

Wszystkie własności fizyczne i większość chemicznych są dla obu izomerów optycznych takie same, jednak wiele związków w zależności od tego, którym w parze jest enancjomerem wykazuje różną aktywność biologiczną. Przykładem jest glukoza, która w formie cyklicznej ma pięć asymetrycznych atomów węgla. Glukoza w postaci odmiany prawoskrętnej jest przyswajalna przez organizm, a enancjomer lewoskrętny, pomimo, że w smaku jest słodki jak (+) - glukoza, nie jest wchłaniany. Podobnie jest w przypadku leków. W zależności od odmiany, w jakiej występuje dany lek może on wykazywać szkodliwe lub lecznicze działanie.

Zdolność skręcająca właściwa substancji optycznie czynnej

Skręcalność właściwa to wartość charakteryzująca substancję aktywną optycznie. Jest to wielkość kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła po przejściu przez roztwór o grubości jednego decymetra, który zawierał objętości 1 cm^3 1g substancji aktywnej optycznie. Wartość skręcalności właściwej zależy od długości fali światła spolaryzowanego, temperatury i rodzaju rozpuszczalnika. Pomiary prowadzi się w temperaturze 20°C dla światła o długości fali 589,3 nm. Skręcalność właściwą można wyrazić za pomocą wzoru:

$$[\alpha]^{20} = \frac{\alpha}{cl} \quad (7)$$

gdzie: $[\alpha]^{20}$ – skręcalność właściwa określona w temperaturze 20°C , α – kąt, o jaki została skręcona płaszczyzna światła spolaryzowanego po przejściu przez roztwór, c – stężenie roztworu, l – grubość warstwy roztworu.

Znając skręcalność właściwą roztworów można wyznaczyć stężenie badanego roztworu. Z powyższego wzoru wynika, że zwiększenie stężenia roztworu wpływa na wzrost kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji. Jest to istotne przy odczytywaniu kąta ze skali polarymetru i określaniu znaku skręcalności. Technika oznaczania stężenia roztworu na podstawie pomiarów polarymetrycznych służy najczęściej do identyfikacji cukrów. Wartość skręcalności właściwej i kąta, o jaki została skręcona płaszczyzna światła spolaryzowanego może być dodatnia lub ujemna.

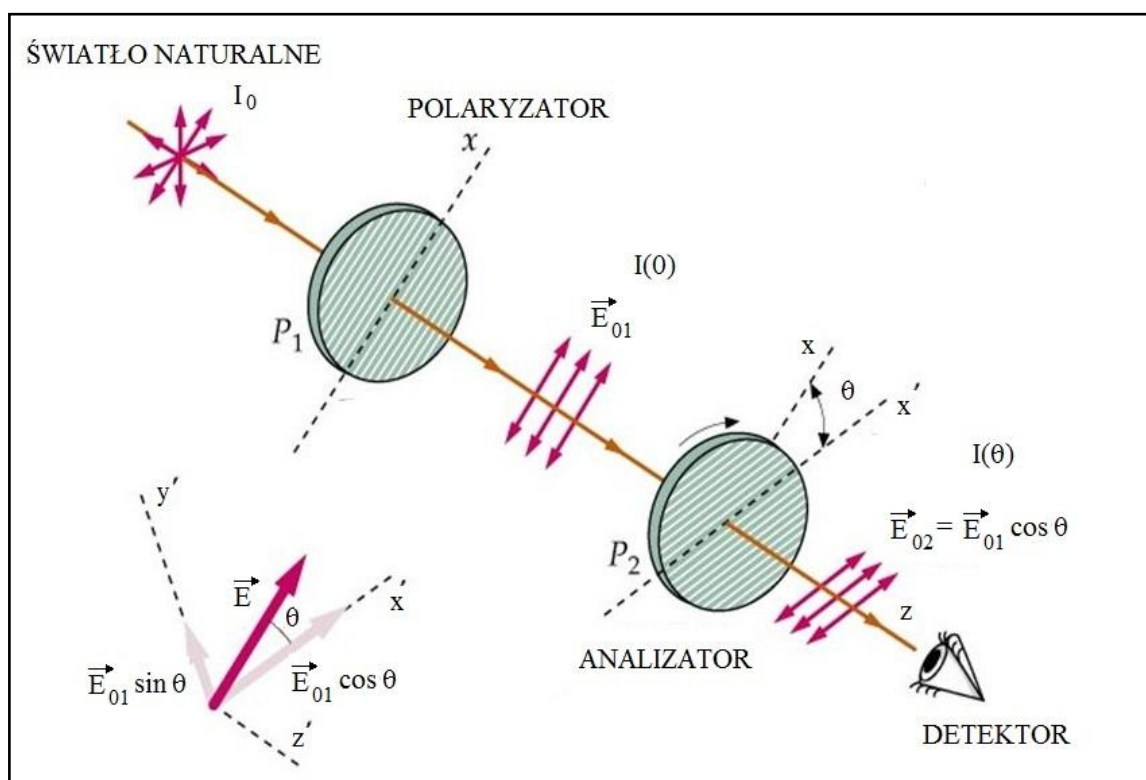
Polaryzatory i analizatory światła

Prawo Malusa określa relację między natężeniem światła spolaryzowanego liniowo przed przejściem przez polaryzator a natężeniem światła spolaryzowanego po przejściu przez polaryzator. Wektor $\vec{E}$ po przejściu przez polaryzator będzie równoległy do pewnego kierunku, zwanego osią transmisji polaryzatora.

W układzie, rys.9, zastosowany jest polaryzator i analizator. Analizator jest polaryzatorem o określonej, znanej płaszczyźnie polaryzacji, który umożliwia identyfikację polaryzacji światła.

Wiązka niespolaryzowana przechodzi przez polaryzator P_1 . Przepuszczona jest składowa wektora $\vec{E}$ o amplitudzie E_{01} równoległa do osi transmisji x. Natężenie fali po przejściu przez polaryzator jest proporcjonalne do kwadratu jej amplitudy:

$$I(0) = E_{01}^2 \quad (8)$$



Rys.9. Układ polaryzatora i analizatora ilustrujący prawo Malusa [25].

Po przejściu światła spolaryzowanego przez analizator, którego oś transmisji jest obrócona o kąt θ względem pierwszego polaryzatora, amplituda E_{02} będzie wynosiła:

$$E_{02} = E_{01} \cos \theta \quad (9)$$

Podnosząc wyrażenie (9) obustronnie do kwadratu otrzymamy natężenie światła po przejściu przez analizator:

$$I(\theta) = E_{02}^2 = E_{01}^2 \cos^2 \theta = I(0) \cos^2 \theta \quad (10)$$

Równanie (10) jest tzw. prawem Malusa. Natężenie światła spolaryzowanego liniowo po przejściu przez idealny polaryzator optyczny jest równe iloczynowi natężenia światła padającego i kwadratu cosinusa kąta między płaszczyzną polaryzacji światła padającego a osią polaryzatora.

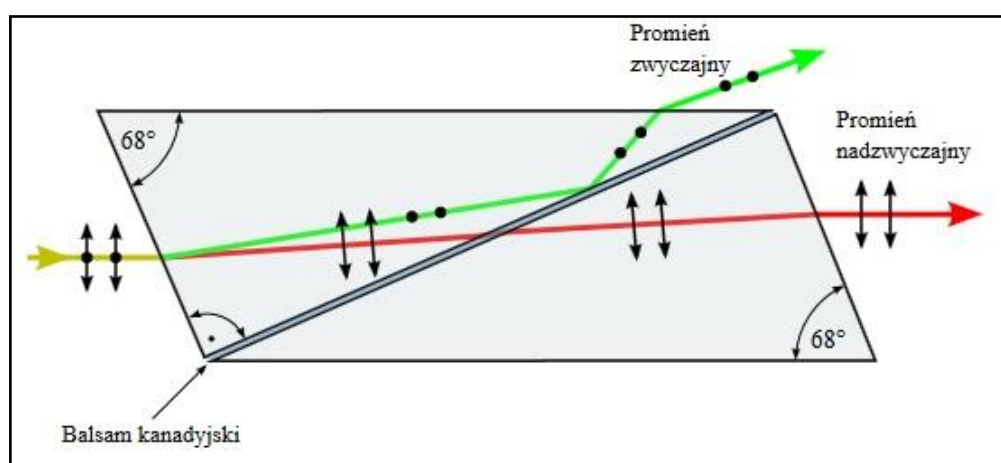
Warto zauważyć, że gdy na idealny polaryzator pada światło niespolaryzowane, to natężenie promienia wychodzącego będzie o połowę mniejsze od natężenia światła padającego, ponieważ średnia wartość $\cos^2 \theta$ wynosi 0,5.

Nikol

Korzystając ze zjawiska podwójnego załamania światła w kryształach można budować polaryzatory i analizatory światła. Jak już wcześniej wspomniano trzeba wygasić jeden

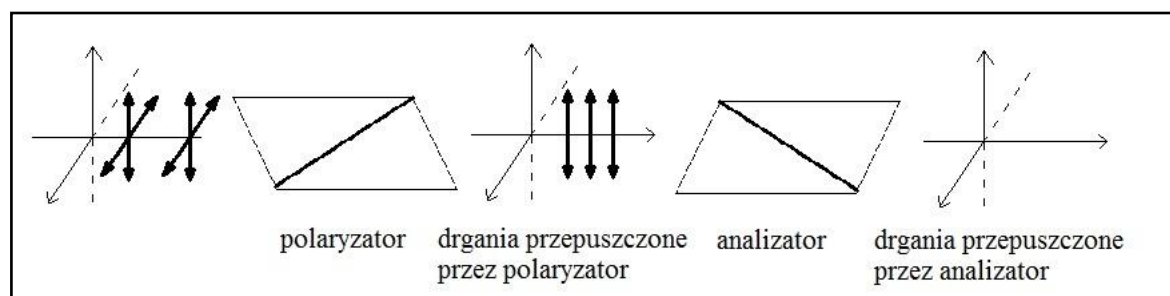
z liniowo spolaryzowanych promieni, ponieważ po przejściu przez np. szpat islandzki (odmianę kalcytu) liczba wiązek ulega podwojeniu.

W 1828 roku William Nicol odkrył sposób usunięcia jednego z promieni stosując całkowite wewnętrzne odbicie. Polaryzator jego konstrukcji nazywany jest pryzmatem Nicola lub nikolem. Do wytworzenia polaryzatora posłużył Nicolowi kryształ szpatu islandzkiego w kształcie graniastostupa. Powierzchnie boczne są zeszlifowane tak, że kąt pomiędzy ściankami ma 68° . Dodatkowo kryształ przecina się wzdłuż płaszczyzny przekątnej i następnie skleja się go balsamem kanadyjskim.



Rys.10. Przekrój pryzmatu Nicola [26].

Jeżeli światło niespolaryzowane, oznaczone żółtą linią na rys.10, pada na powierzchnię boczną nikola równoległą do podstawy to przy wejściu do kryształu rozdziela się na promień zwyczajny, oznaczony kolorem zielonym i nadzwyczajny, czerwony. Obie wiązki są spolaryzowane w płaszczyznach wzajemnie prostopadłych. Współczynnik załamania jest większy dla promienia zwyczajnego niż dla nadzwyczajnego. Bieg promienia nadzwyczajnego nie odchyła się od pierwotnego kierunku. Na cienkiej warstwie balsamu kanadyjskiego oraz przy wyjściu z kryształu doznaje lekkiego załamania, zachowując prawie niezmienny bieg wiązki padającej. Kąt padania wiązki zwyczajnej na balsam jest większy niż dla wiązki nadzwyczajnej oraz większy od kąta granicznego. Z tego powodu promień ten ulega całkowitemu wewnętrznemu odbiciu na powierzchni styku kryształu z balsmem kanadyjskim. Odbita wiązka skierowana jest na zaczernioną podstawę nikola i zostaje pochłonięta. Ostatecznie z pryzmatu wychodzi jeden promień spolaryzowany liniowo, tj. promień nadzwyczajny.



Rys.11. Skrzyżowanie dwóch pryzmatów Nicola.

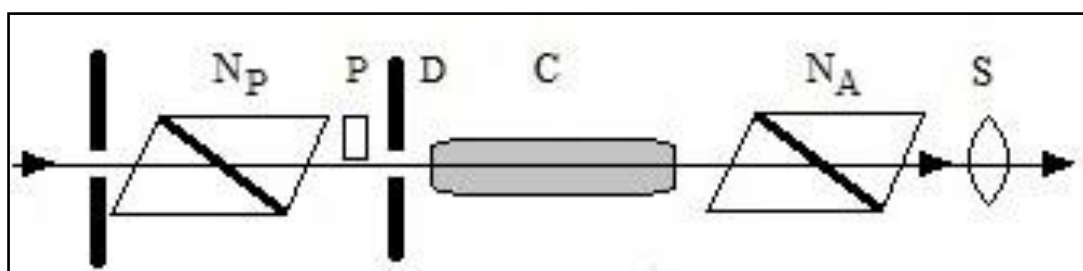
Pryzmat Nicola może spełniać także rolę analizatora. Krzyżując dwa pryzmaty Nicola otrzymujemy najprostszy z polarymetrów. Gdy płaszczyzna drgań promienia spolaryzowanego wychodzącego z nikola jest zgodna z płaszczyzną przekroju głównego analizatora to promień wychodzący ma maksymalne natężenie. Obracając nikol o 90° do położenia, przedstawionego na rys.11, w którym płaszczyzna drgań wiązki padającej jest prostopadła do przekroju głównego dojdzie do całkowitego wygaszenia wiązki.

Polarymetry

Kąt skręcenia płaszczyzny polaryzacji po przejściu przez substancje optycznie czynną można zmierzyć za pomocą polarymetrów. Do pomiarów stężenia roztworów cukru stosuje się sacharymetry. Na rysunku 11 przedstawione było najstarsze rozwiązanie, polarymetr Biota. Pomiędzy skrzyżowane nikole wkłada się rurkę z przygotowanym roztworem. Jeżeli przed umieszczeniem substancji optycznie czynnej pole widzenia jest całkowicie zaciemnione to po umieszczeniu roztworu cukru w związku ze zjawiskiem skręcenia płaszczyzny polaryzacji powinno się ono rozjaśnić. W tym polarymetrze mierzy się kąt, o jaki trzeba obrócić analizator, aby uzyskać z powrotem ciemne pole widzenia.

Powyższa metoda nie jest precyzyjna, ponieważ przy słabym natężeniu światła nie można dostrzec efektu nawet dla dużych kątów skręcenia. Bardzo dokładne pomiary kąta skręcenia zapewniają przyrządy półcieniowe. Ludzkie oko z dużą precyzją potrafi stwierdzić jednakową jasność dwu sąsiadujących ze sobą pól. Konstrukcja polarymetru Laurenta przedstawionego na rys.12 umożliwia wytworzenie opisanych pól.

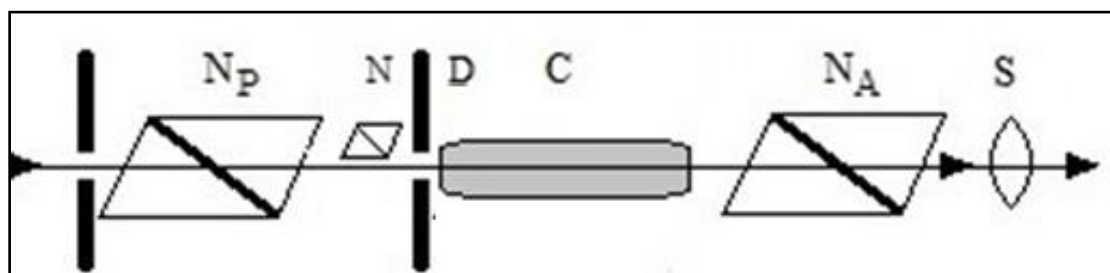
Światło niespolaryzowane pada na przysłonę i następnie na polaryzator N_P . Pomiędzy polaryzatorem a roztworem skręcającym umieszcza się przysłonę D z kolistym otworem. Połowa otworu jest przysłonięta płytką kwarcową P. Płytkę skręca płaszczyznę światła spolaryzowanego wychodzącego z polaryzatora o pewien kąt. Światło, które przechodzi przez płytkę jest spolaryzowane w innej płaszczyźnie niż światło, które przez płytkę nie przechodzi. Dzięki temu pole widzenia jest podzielone na dwie równe części. Badany roztwór znajduje się w rurce C. Po przejściu przez ciecz optycznie czynną światło pada na analizator N_A i soczewkę S, przez którą obserwuje się otwór w przysłonie.



Rys.12. Schemat polarymetru półcieniowego Laurenta.

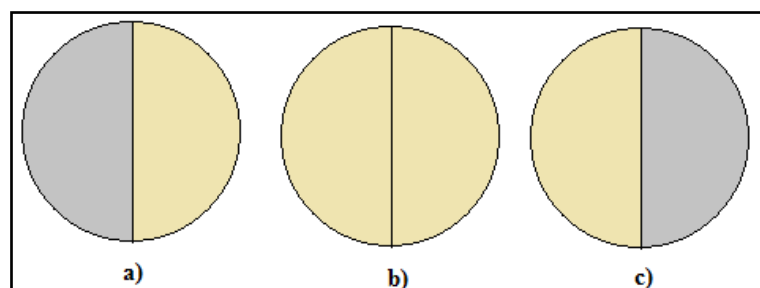
Przed pomiarem skręcalności pole widzenia ustawia się tak, aby obie części były jednakowej jasności. Umieszczenie substancji optycznie czynnej powoduje skręcenie płaszczyzny polaryzacji i obie połówki stają się niejednakowo oświetlone. Analizator obraca się aż do uzyskania równej jasności. Kąt obrotu analizatora jest równy kątowi skręcenia płaszczyzny polaryzacji przez badaną substancję.

Pomiar przy użyciu sacharymetru Lippicha, rys.13 jest taki sam jak w przypadku polarymetru Laurenta. Różnica w budowie polarymetru polega na tym, że płytka kwarcowa została zastąpiona małym nikolem, który spełnia taką samą rolę.



Rys.13. Schemat polarymetru Lippicha.

Stosując ustawienie płytki kwarcowej lub małego nikola po środku otworu otrzymamy trójdzielne pole widzenia. Gdy płaszczyzny drgań światła spolaryzowanego przechodzącego przez płytkę (mały nikol) oraz światła, które przez płytkę nie przechodzi są ustawione pod takim samym kątem względem analizatora to obie części pola widzenia (rys.14) w lunecie będą jednakowo słabo oświetlone. Jest to tzw. „zero” polarymetru.



Rys.14. Zmiana oświetlenia pola widzenia w polarymetrze:
a) i b) poniżej lub powyżej „zera” polarymetru, c) „zero” polarymetru.

Oznaczanie zawartości cukru w roztworach za pomocą polarymetrów

Polarymetria umożliwia szybką analizę stężeń wodnych roztworów cukru za pomocą pomiaru kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji przez ten roztwór. Pod nazwą cukru spożywczego występuje najczęściej sacharoza. Jest produkowana z trzciny cukrowej (cukier trzcinowy) bądź z buraków cukrowych (cukier buraczany). Częsteczka tego dwucukru zbudowana jest z D-fruktozy i D-glukozy połączonych ze sobą wiązaniem glikozydowym. Skręcalność właściwa roztworu sacharozy wynosi $+66,5^\circ$. Po hydrolizie staje się cukrem inwertowanym, który jest mieszaniną glukozy i fruktozy o znacznie mniejszej skręcalności wynoszącej $-19,9^\circ$. Spowodowane jest to faktem, że cząsteczka fruktozy skręca silnie płaszczyznę polaryzacji w lewo ($-92,4^\circ$), a glukoza ma skręcalność właściwą wynoszącą $52,7^\circ$. W miarę postępu hydrolizy, w roztworze ubywa sacharozy, a przybywa glukozy i fruktozy.

Zawartość cukru w roztworze można wyznaczyć posługując się równaniem (7). Mierząc kąt, o jaki roztwór cukru skręca płaszczyznę polaryzacji światła α i znając skręcalność właściwą danej substancji $[\alpha]$ oraz grubość warstwy roztworu l wyliczamy stężenie stosując wzór:

$$c = \frac{\alpha}{[\alpha]l} \quad (11)$$

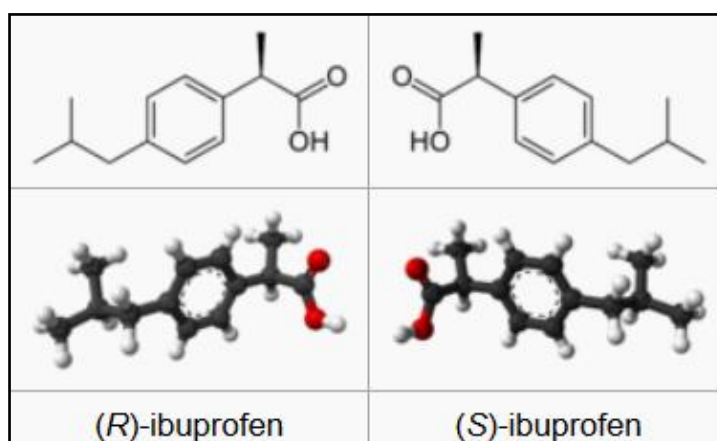
Mutarotacja

Mutarotacja polega na zmianie wartości liczbowej kąta skręcania płaszczyzny polaryzacji światła spolaryzowanego przechodzącego przez roztwory substancji ulegających epimeryzacji, czyli zmiany konfiguracji podstawników. W sacharydach związana jest ona ze stopniowym przechodzeniem anomeru α w β , aż do ustalenia się między izomerami równowagi dynamicznej. W roztworze glukozy po stabilizacji ilość odmian α i β jest różna, α -D-glukozy jest 36%, a β -D-glukozy 64%. Przewaga formy β -D-glukozy wynika stąd, że odmiana ta jest korzystniejsza energetycznie. Anomer α D-glukozy posiada skręcalność właściwą 112° , a β -D-glukoza 19° . W stanie równowagi skręcalność wynosi $52,7^\circ$. Nie wszystkie sacharydy podlegają zjawisku mutarotacji. Sacharoza ma zablokowane anometryczne atomy węgla wiązaniem O-glikozydowym. Mutarotacja dotyczy głównie cukrów redukujących. Dzięki pomiarom kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji można stwierdzić czy roztwór osiągnął stan równowagi.

Enancjomery ibuprofenu

Ibuprofen jest niesteroidowym lekiem przeciwzapalnym, przeciwbólowym i przeciwgorączkowym, poprawia ruchomość stawów, zmniejsza obrzęki oraz krzepliwość krwi. Jest wydalany z moczem prawie w 90%, więc nie kumuluje się w organizmie.

Na uwagę zasługuje fakt, że ibuprofen jest substancją chiralną (rys.15). Jeden z enancjomerów, (S (+) – ibuprofen) jest formą aktywną, drugi zaś nie wspomaga znacząco leczenia, ale nie jest też szkodliwy tak jak enancjomer talidomidu. Ze względu na kosztowny proces uzyskiwania czystego składnika aktywnego w leczeniu stosuje się mieszaninę racemiczną. Jednak na rynku można odnaleźć preparaty zawierające wyłącznie R-ibuprofen.



Rys.15.Enancjomeryibuprofenu [28].

Propranolol

Kolejnym związkiem stosowanym w leczeniu, który wykazuje aktywność optyczną jest propranolol. Podawany jest przy nadciśnieniu tętniczym, zaburzeniach rytmu serca, bólach migrenowych i innych. Tak jak w przypadku ibuprofenu tylko jeden z enancjomerów jest składnikiem aktywnym. S - propranolol jest o 60-80 razy bardziej skutecznym lekiem niż enancjomer R.

Stanowisko laboratoryjne do pomiarów polarymetrycznych

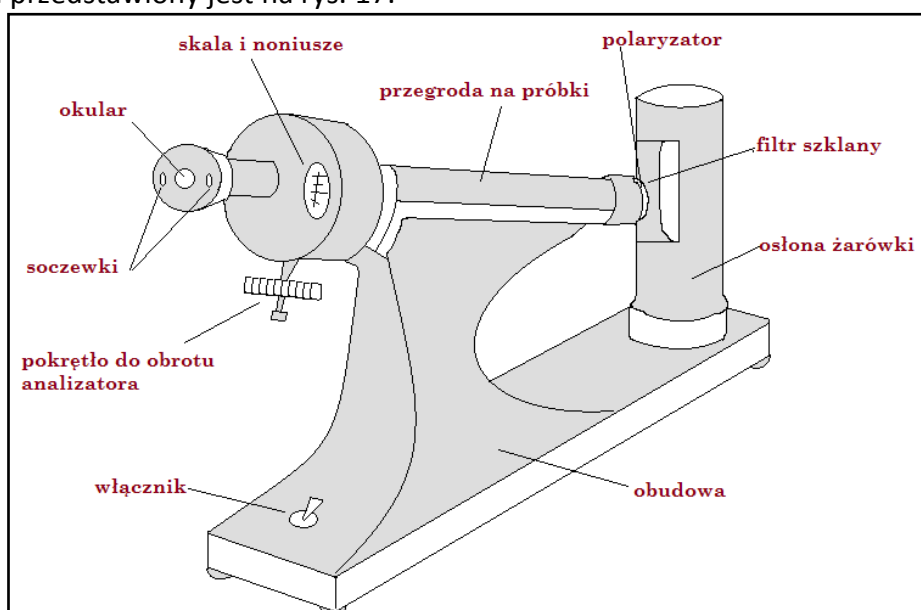
Celem ćwiczenia wykonywanego przez studentów w laboratorium biofizyki jest pomiar skręcalności właściwej wodnych roztworów glukozy i sacharozy w zależności od ich stężenia. Studenci będą mieli okazję, aby zapoznać się ze zjawiskiem skręcenia płaszczyzny światła spolaryzowanego przez roztwory substancji optycznie czynnych a także wytrenować umiejętność posługiwania się polarymetrem.

Do pomiarów służy polarymetr kołowy P 1000 firmy Kruss, przedstawiony na rys.16.



Rys.16. Polarymetr P 1000.

Źródłem światła o długości 589 nm jest lampa LED. Urządzenie umożliwia pomiary przy zastosowaniu rurek polarymetrycznych o długości do 250mm. Polarymetr wyposażony jest w dwie skale kątowe o zakresie od 0° do 180° z dokładnością odczytu $0,05^\circ$. Schemat budowy polarymetru przedstawiony jest na rys. 17.



Rys.17. Budowa polarymetru.

W laboratorium przygotowywane będą roztwory cukru. Waga, (rys.18) umożliwia odważenie badanej substancji z dokładnością do 0,01g. Rozpuszczalnikiem służącym do przygotowania roztworów badanych cukrów jest woda destylowana. Stężenie oblicza się ze wzoru:

$$c = \frac{m}{V} \quad (12)$$

gdzie: c – stężenie roztworu wyrażone w g/cm^3 , m – masa substancji wyrażona w gramach, V – objętość roztworu wyrażona w cm^3 .



Rys.18. Waga laboratoryjna.

Rurkę polarymetryczną, rys.19, napełnia się przygotowanym roztworem po brzeży, do powstania menisku wypukłego i nasuwa się na nią szkiełko S. Zapobiega to powstawaniu pęcherzyków powietrza wewnątrz rurki. Uszczelki U i nakrętka N zabezpieczają koniec rurki. Uwypuklenie na jednym końcu rurki polarymetrycznej umożliwia zebranie ewentualnych pęcherzyków powietrza, które zakłócałyby pomiar.



Rys.19. Rurka polarymetryczna R: S – szkiełko, U – uszczelki, N – nakrętka, B - uwypuklenie.

LITERATURA

1. Hecht E.: Optyka, PWN, Warszawa, 2012, s.329-387.
2. Herman M.A., Kalestyński A., Widomski L.: Podstawy fizyki dla kandydatów na wyższe uczelnie i studentów, PWN, Warszawa, 2006, s.438-443.
3. Jartych E., Mazurek M., Pikula T., Żurawicz J.: Optyka. Instrukcje wykonania zadań na zajęciach laboratoryjnych z fizyki, Lublin, 2010.
4. Kamiński Z., Kamiński W.: Fizyka dla kandydatów na wyższe uczelnie techniczne. Tom 2, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa, 2009, s.702-709
5. Kohlrausch F.: Fizyka laboratoryjna. Tom I, wyd. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1959, s.788-833.
6. Kowalik J., Wiertel M., Żołnierczuk R., red. Śpiewła E.: Skrypt PL: Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki. Optyka, Wydawnictwa Uczelniane, Lublin, 1995.
7. Ratajczyk F.: Optyka ośrodków anizotropowych, PWN, Warszawa, 1994, s.124-131.
8. Patrick G.: Krótkie wykłady. Chemia leków, PWN, Warszawa, 2004.
9. Podbielska H.: Optyka biomedyczna. Wybrane zagadnienia, Oficyna wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2011.
10. Purvinis G., Cameron B., Altrogge D.: Noninvasive Polarimetric-Based Glucose Monitoring: An in Vivo Study, Articles from Journal of Diabetes Science and Technology, 2011.
11. Skorko M.: Fizyka. Podręcznik dla studentów wyższych technicznych studiów zawodowych dla pracujących, PWN, Warszawa, 1971, s.616-645.
12. Szczeniowski Sz.: Fizyka doświadczalna. Część IV. Optyka, WN, Warszawa, 1983.
13. Żak I.: Chemia medyczna, Śląska Akademia Medyczna, Katowice, 2001, s.358-362.
14. <http://www.mlyniec.gda.pl/~chemia/>[dostęp 10.01.2015].
15. <http://encyklopedia.pwn.pl/haslo/optycznie-aktywne-substancje;3951469.html>[dostęp 10.01.2015].
16. <http://www.chemia.uni.lodz.pl/katchois/materialy.htm>[dostęp 20.01.2015].
17. http://www.if.pw.edu.pl/~labfiz1p/cmsimple2_4/index.php[dostęp 10.01.2015].
18. <http://alberteinstein99.blox.pl/html>[dostęp 20.01.2015].
19. <http://www.genius.edu.pl/widma-fal-elektromagnetycznych.php>[dostęp 23.01.2015].
20. <http://www.scienceinschool.org/print/4114>[dostęp 10.01.2015].
21. <http://brasil.cel.agh.edu.pl/~12utkocerba/optyka/index.php?view=programme&id=20>[dostęp 10.01.2015].
22. http://www.uj.edu.pl/c/document_library/get_file?uuid=c20a6a32-6116-4a5f-856f-a4f1f3dfd3d8&groupId=5046939[dostęp 15.01.2015].
23. <http://izobretatel.by/opticheski-stabilnye-plenochnye-polyarizatory/>[dostęp 15.01.2015].
24. <http://pl.wikipedia.org/wiki/Enancjomery>[dostęp 10.01.2015].
25. <http://slideplayer.pl/slide/89043/>[dostęp 20.01.2015].
26. http://pl.wikipedia.org/wiki/Pryzmat_Nicola#mediaviewer/File:Nicols_prism_PL.svg[dostęp 20.01.2015].
27. <http://www.laboplus.pl/index.php/oferta/polarymetry-i-sacharymetry/sacharymetr-ads480-detail>[dostęp 23.01.2015].
28. <http://pl.wikipedia.org/wiki/Plik:%28S%29-ibuprofen-3D-balls.png>[dostęp 10.01.2015].