

Technische Grundlagen Refraktometrie

Lichtgeschwindigkeit und Brechungsindex

In Vakuum bewegt sich das Licht mit einer Geschwindigkeit von rund 300.000 Kilometern in der Sekunde. Im Medium Wasser liegt die Lichtgeschwindigkeit nur bei ca. 225.000 km/s, im Medium Saphir nur bei ca. 170.000 km/s.

Ein Refraktometer ist ein Messgerät, das diese Geschwindigkeiten misst. Allerdings wird das Ergebnis in der Regel nicht direkt angegeben, sondern im Verhältnis zur Lichtgeschwindigkeit in Luft. Dieses Verhältnis nennt man Brechungsindex n_D (RI).

Die Angabe, ein Material habe einen Brechungsindex von 1,5 bedeutet, dass die Geschwindigkeit des Lichtes in Luft um 50% höher ist, als in diesem Material.

Der praktische Nutzen des Brechungsindex

Der Brechungsindex ist eine stoffspezifische Konstante. Sie hängt von der Temperatur und von der Wellenlänge (= der Farbe) des Lichtes ab. Ein Refraktometer kann deshalb die Konzentration eines Stoffes bei Kenntnis der Temperatur (T) und der verwendeten Wellenlänge bestimmen.

Jedoch können unterschiedliche Stoffe bei unterschiedlichen Konzentrationen gleiche Brechungsindizes aufweisen. Deshalb ist die Konzentrationsbestimmung strenggenommen nur bei binären Gemischen möglich. In der Praxis kann der Brechungsindex die Mischungsverhältnisse auch bei Mehrkomponenten-Gemischen sehr präzise und einfach wiedergeben, da in der Regel nur eine Teilkonzentration bestimmt werden soll, d.h. es erfolgt eine quantitative Bestimmung.

Bei Vorliegen bekannter Komponenten können jedoch die Einzelkomponenten auch qualitativ bestimmt werden. Auch kann bei Mischungen, wie z.B. Olivenöl oder Orangensaft, eine Spanne angegeben werden, in der Proben einer bestimmten Qualität liegen müssen.

Eine Anwendung der Refraktometrie ist die Qualitätskontrolle von Substanzen

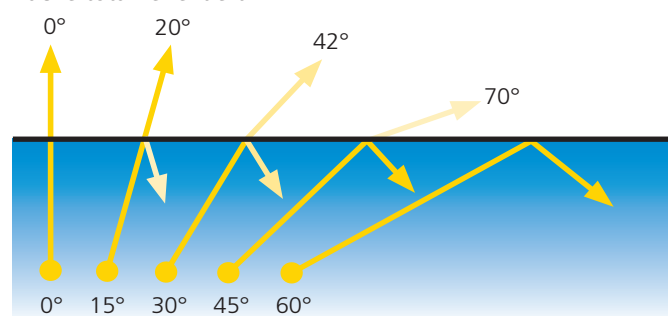
Für viele Zwei-Stoff-Gemische gibt es einen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem Brechungsindex und der Zusammensetzung. Das bekannteste Beispiel eines solchen Gemisches sind wässrige Lösungen aus Saccharose, die sehr genau bestimmt worden sind. Daraus ist die refraktometrische Trockensubstanz-Skala bestimmt worden. Ein Refraktometer kann so skaliert werden, dass der Wert direkt als Trockensubstanz, % RTS angezeigt wird. Die Einheit wird im Fall der Saccharose auch Brix genannt.

Auch Proben, deren Dichte bestimmt werden soll, können refraktometrisch gemessen werden. Dichte und Brechungsindex sind bei einer optischen Messung in der Regel Entsprechungen.

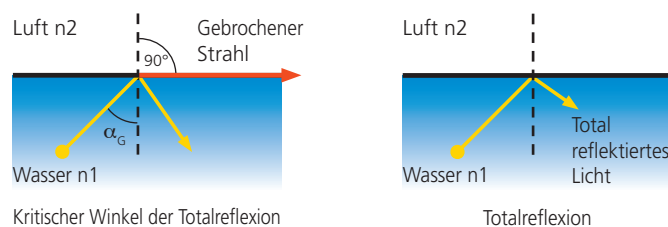
Refraktometer können die gemessenen Brechungsindizes also in Konzentrations- oder Dichteeinheiten umrechnen

Wie wird der Brechungsindex gemessen?

Um das Phänomen der totalen internen Reflexion zu verstehen, ist ein Gedankenexperiment hilfreich. Angenommen, ein Laserstrahl ziele in einem Wasserbehälter nach oben in Richtung der Wasser/Luft-Grenze. Wird der Einfallswinkel langsam vergrößert, wird neben der Brechung in das andere Medium auch Reflexion an der Grenzfläche sichtbar, wie von den Gesetzen der Optik vorgeschrieben. Es ist auch erkennbar, dass die Intensitäten der gebrochenen und reflektierten Strahlen nicht konstant bleiben. Bei einem senkrechten Lichtstrahl auf die Grenzfläche wird das meiste Licht ins obere Medium durchgelassen und nur ein kleiner Teil reflektiert (2%). Wird der Einfallswinkel weiter vergrößert, steigt der Anteil der reflektierten Strahlen, während immer weniger Licht ins andere Medium gebrochen wird. Brech- und Reflexionswinkel sind nicht immer gleich. Da die Lichtstrahlen weg vom Einfallslot gebrochen werden, ergibt sich eine Grenze - der Brechungswinkel. In der Illustration tritt dies beim 60° Strahl auf - es gibt keinen gebrochenen Strahl mehr, denn das Licht wird an der Grenzfläche total reflektiert.



Eine detailliertere Darstellung zeigt den Sonderfall, dass der gebrochene Strahl mit der Normalen der Grenzfläche einen Winkel von 90° einschließt.



Für noch größere Einfallswinkel werden alle Strahlen in das Medium 1 (Wasser) zurückreflektiert, da der sogenannte kritische Winkel der Totalreflexion α_G überschritten wurde. Dieser ist definiert durch das Verhältnis der beiden Brechzahlen:

$$\sin \alpha_G = n_{\text{Luft}} / n_{\text{Wasser}}$$

Hierbei sind n_{Luft} die Brechzahl der Luft und n_{Wasser} die von Wasser. Diese Verhältnisse lassen sich mit dem Snellius'schen Brechungsgesetzes in folgender Form schreiben:

$$n_1 \cdot \sin \alpha_1 = n_2 \cdot \sin \alpha_2$$

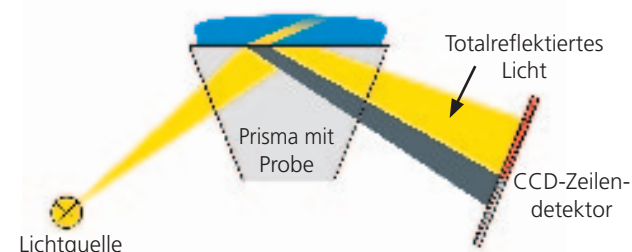
Da der Winkel α_1 maximal 90° entsprechend $\sin 90^\circ = 1$ ist, folgt:

$$n_1 \cdot \sin \alpha_G = n_2$$

oder in anderer Schreibweise:

$$\alpha_G = \arcsin (n_2 / n_1)$$

Die oben genannte Formel bedeutet: Ist die genaue Brechzahl des optisch dichteren Mediums n_1 bekannt, das ein Glas- oder Saphirprisma sein kann, dann ergibt die Messung des Grenzwinkels der Totalreflexion die Brechzahl des Mediums 2.



Bei fast allen automatischen Refraktometern beleuchtet eine Lichtquelle mit einem divergenten Strahlenbündel die Grenzfläche zwischen Prisma und Probe unter verschiedenen Einfallswinkeln. Ein kleiner Tropfen der zu messenden Flüssigkeit auf dem Messprisma führt dann ab einem bestimmten Winkel zum Verlust der Totalreflexion. Dieser Teil des Lichtes wird als dunkler Bereich erkennbar und im Refraktometer wird dann das reflektierte Licht nach Lage der hell/dunkel-Kante hin untersucht.

Da das Licht bei der Totalreflexion nur einen Bruchteil der Wellenlänge in das zu untersuchende Medium eindringt, können mit diesem Verfahren sehr dunkle und trübe Proben ohne Probleme untersucht werden.

Die SCHMIDT+HAENSCH Geräte bestimmen die hell/dunkel-Kante mit einem Diodenarray, also ohne bewegliche Teile.

Temperatureffekte

Eine Lösung von 40 g Saccharose in 100 g Wasser hat bei 20°C einen Brechungsindex (n_D) von 1,39986. Dieselbe Lösung zeigt bei 30°C einen deutlich geringeren Wert von n_D 1,39828. Die Änderung des Messwertes wird allein durch die Temperaturänderung und nicht durch die Konzentrationsänderung verursacht.

Eine geräteseitige Temperaturkorrektur berücksichtigt diesen Einfluss der Temperatur auf die zu messende Lösung. Dabei handelt es sich in der Regel um eine nicht-lineare Beziehung (Matrix) in Abhängigkeit verschiedener Konzentrationen. Als bisher bestens beschriebenes Produkt gilt üblicherweise die Saccharose in Reinstwasserlösung - die Brix-Skala. Eine Brix-Skala muss also neben dem Brechungsindex auch die genaue Temperatur berücksichtigen, um den korrekten Wert zu errechnen.

SCHMIDT+HAENSCH legt bei der Konstruktion seiner Geräte besonderen Wert auf eine hohe Temperaturstabilität und -erfassung während der Messung. Es werden zwei unterschiedliche Verfahren angeboten:

- die aktive, externe Temperatureinstellung mittels Thermostat
- die automatische, interne Peltier-Temperaturregelung

Bei der reinen Zuckermessung braucht keine Temperaturregelung eingesetzt werden, da der Messwert für die Brix-Skala mathematisch korrigiert wird.

SCHMIDT+HAENSCH bietet als Dienstleistung kundenspezifische Skalen an, die sowohl hinsichtlich ihrer Konzentrations- wie auch in ihrem Temperaturverhalten linearisiert werden. Die meisten unserer Geräte sind auch durch den Kunden selbst für verschiedene Produkte programmierbar.

Ein Beispiel: Bei 20°C hat Cyclohexan den selben Brechungsindex wie eine Saccharoselösung von 52,9 Brix. Bei 25°C hat Cyclohexan aber den selben Brechungsindex wie eine Saccharoselösung von 52,1 Brix. Eine Sonderskala, die den Wert von Cyclohexan temperaturkorrigiert anzeigt, kann nicht gleichzeitig für die Messung von Saccharoselösungen eingesetzt werden. Jede Temperaturkorrektur ist stoffspezifisch:

40 Brix Lösung, 0,00015 pro °C

Temperatur	20,0°C	20,1°C	21,0°C
Brechungsindex	1,39986	1,39985	1,39971

Paraffinöl, 0,00036 pro °C

Temperatur	20,0°C	25,0°C	30,0°C
Brechungsindex	1,48001	1,47825	1,47644

Mit der Bestimmung der Temperaturkorrektur für eine definierte Substanz kann ein Refraktometer so programmiert werden, dass es unabhängig von der Messtemperatur nur die Konzentration dieser Substanz angibt.

