

示 差 折 光 計*

錢人元 沈壽彭 施良和 吳人潔 張德蘇

(中國科學院化學研究所)

用溶液的光散射法來測定高聚物的分子量和線型高分子的末端距離，在分子化學的研究中，已得到廣泛的重視和應用。從光散射強度或濁度計算分子量，尚須測定溶液的 $\frac{dn}{dc}$ ， n 是溶液的折光係數， c 是濃度(克/毫升)，而且 $M \propto \left(\frac{dn}{dc}\right)^{-2}$ 。通常光散射測定所用溶液濃度，均在 10^{-2} 克/毫升以下，而 $\frac{dn}{dc}$ 值一般在0.1的量級，所以溶液與溶劑的折光係數差 Δn 在 10^{-3} 量級，假如要求 $\frac{\Delta n}{\Delta c}$ 有 $\pm 1\%$ 的精確度， Δn 必須測定至 10^{-5} 。一般的折光計是不能勝任的。

利用光線在兩液界面間的折射製成的示差折光計，很早就已有應用^[1]。在光散射法測定高聚物分子量的方法流行以來，文獻中已出現了好幾種利用三角形或菱形溶液池浸在溶劑池內，從一束準直的單色光束通過時所生的偏折來測定溶液與溶劑間的 Δn ^[2-7]。成像鏡的焦距一般都很長，像移用讀數顯微鏡觀察。有的利用平面鏡的複反射^[3]，或用自準直法^[7]縮短儀器的長度。Cecil和Ogston^[5]利用雙隙縫的干涉條紋來減小像的寬度，Schulz, Bodmann和Cantow^[6]利用光電倍增管測定像的光強分佈來觀察像移，使像移測定的精確度提高。Korösy^[8]設計了一種折射池可以同時比較參比液體與溶液的折光係數差。Caplan^[9]依照Hallwachs^[10]的設計直接測定 $\frac{\Delta n^2}{\Delta c}$ 。

作者等所用示差折光計的光學設計，與Cecil和Ogston^[5]的相似，如圖1。但是Cecil和Ogston所用的折射池不適用於有機溶劑及溶液，由於毛細作用液體極易爬過溶液與溶劑間的玻片。一個浸在溶劑中的正方形溶液池作為一對相對放置的直角稜鏡，準直的單色光經過此折射池時，產生相反方向的偏折，經長焦距(100厘米)成像鏡放大隙縫(寬0.1毫米)的像移，用可以讀至 10^{-3} 厘米的讀數顯微鏡觀察，成像鏡前有兩個雙隙縫使在成像處產生干涉條紋，來減小像的寬度，雙隙縫的縫寬與間隔各為1毫米，兩雙隙縫間距離7毫米，所以干涉條紋有三條極為明亮的線條，這樣可以使像移 Δd

* 1956年十月十日收到。

精確測定到 1×10^{-3} 厘米。光束在通過溶液稜鏡時所產生的偏折角^[2]

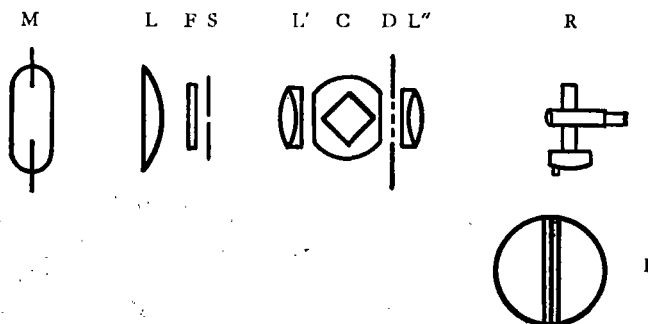


圖 1. 示差折光計構造示意圖 (俯視)

M, 汞弧燈; L, 聚光鏡; F, 濾光片; S, 隙縫; L', 準直鏡; C, 折射池; D, 雙隙縫; L'', 成像鏡; R, 讀數顯微鏡; I, 看到的干涉條紋。

$$\alpha = 2(n - n_0) \tan \frac{A}{2}$$

此處 A 是溶液池的頂角。使用方形溶液池時, 兩光束所生成的像移

$$\Delta d = 2f \sin \alpha \doteq 4f(n - n_0)$$

式中 f 是成像鏡的焦距。 $f \doteq 100$ 厘米, 故 $\frac{\Delta n}{\Delta d} \doteq 2.5 \times 10^{-3}$ / 厘米, 所以這示差折光計的靈敏度可以到 $\Delta n = 2.5 \times 10^{-6}$ 。

一般有機溶劑折光係數的溫度係數約為 $3.5-5.5 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$, 因此溶液池和溶劑池的溫度差和溫度升落, 不得超過 0.005° 。作者等所用折射池, 其外池 (溶劑池) 係黃銅製鍍金, 內池 (溶液池) 係玻璃製, 傳熱速度不同, 因此對恆溫要求, 在實驗中遇到很大困難, 像移不穩定, 後來控制室溫使在 $25 \pm 0.2^{\circ}$, 溶液、溶劑、及折射池均在此室內放置約三、四小時, 然後進行測定, 即可在二十至三十分鐘內達到穩定的讀數。

溶液和溶劑間有蒸氣壓的差別, 雖然很小, 在使用蒸氣壓較大的溶劑時, 仍然在實驗中可以觀察到溶劑因蒸餾作用而使溶液濃度漸漸下降, 致使讀數不穩定。因此作者等所用溶液池 (圖 2) 上加有用聚乙烯襯墊的黃銅蓋, 可以用螺絲壓緊, 這樣就大為減小蒸餾效應。文獻中也有人提到像移不穩定的情況^[3], 很可能是蒸餾效應及溫度未達平衡所致。

校正示差折光計用的標準溶液, 在使用單色光 $\lambda 436, 546 \text{ m}\mu$ 時, 有比較可靠數據的, 文獻中常用蔗糖、氯化鈉、氯化鉀等的水溶液。但是文獻所載^[11] 氯化鈉和氯化鉀

溶液的 $\frac{\Delta n}{\Delta c}$ 在使用的濃度範圍內，並不恆定。蔗糖溶液的濃度可達 5 克/100 毫升，

$\frac{\Delta n}{\Delta c} = 0.143 (\lambda 546m\mu)^{[12]}$ 。作者等認為是較好的標準。這樣校正得到的儀器常數

$\frac{\Delta n}{\Delta c} = 2.513 \times 10^{-3}/\text{厘米}$ 。

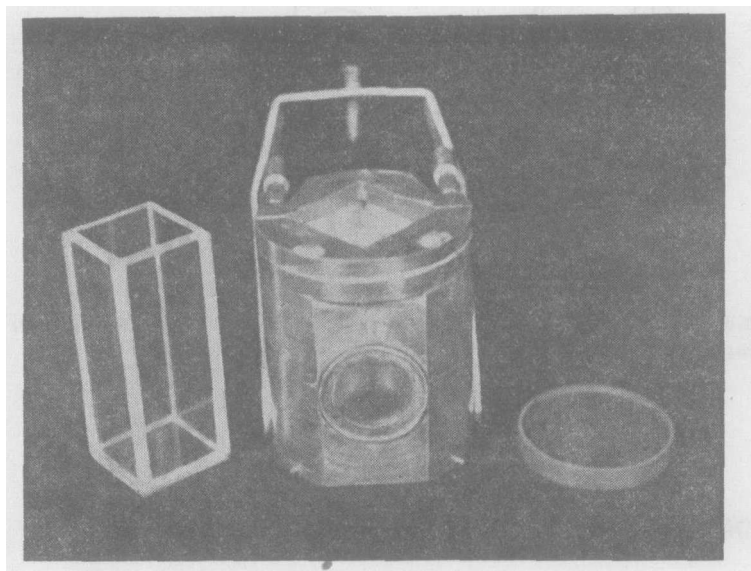


圖 2. 折 射 池

利用這示差折光計，曾測定了幾種高分子及有機化合物溶液的 $\frac{\Delta n}{\Delta c}$ 值如表 1。

表 1 幾種溶液的 $\frac{dn}{dc}$ 測定結果

溶 質	溶 劑	溫 度 (°C)	$\frac{dn}{dc}$ 測定值		$\frac{dn}{dc}$ 文 獻 值		文 獻
			5461 Å	4358 Å	5461 Å	4358 Å	
聚甲基丙烯酸甲酯	丙酮	25	0.128 ₁	0.129 ₆	0.129 ₈	0.131 ₈	[13]
聚甲基丙烯酸甲酯	丙酮	25	—	—	0.134	0.137	[14]
聚甲基丙烯酸甲酯	丙酮	25	—	—	0.125	—	[15]
聚甲基丙烯酸甲酯	乙酸甲酯	25	0.126 ₁	0.128 ₈	—	—	—
聚甲基丙烯酸十六酯	庚烷	25	0.114 ₂	0.116 ₄	—	—	—
聚苯乙烯	苯	25	0.106 ₁	0.110	—	0.118	[16]
聚苯乙烯	苯	25	—	—	0.106	—	[17]
八苯基圓四矽烷	苯	25	0.213 ₇	0.233 ₆	—	—	—
八乙酰蔗糖	甲醇	25	0.109 ₂	0.111 ₂	—	0.114	[18]
天然橡膠	庚烷	25	0.173 ₁	0.182 ₈	—	—	—

表中所列聚甲基丙烯酸甲酯的丙酮溶液， $\frac{\Delta n}{\Delta c}$ 的文獻值相互間差異很大，作者等所得結果與 Cantow 和 Bodmann^[13] 的結果最為接近。

摘 要

本示差折光計的設計是基於光線在兩液體界面間折射的原理。準直的單色光線經過浸在溶劑中的溶液稜鏡時產生的偏折，經長焦距成像鏡放大隙縫光源的像移，用讀數顯微鏡觀察。成像鏡前面有兩個雙隙縫使在成像處產生干涉條紋來減小像的寬度，使像移可更精確的測定。儀器經用標準溶液校正，靈敏度可達 $\Delta n = 2.5 \times 10^{-6}$ 。並着重討論了恆溫、折射池設計和標準液挑選對測定的影響。

利用這架示差折光計在使用單色光 λ 436 和 546 m μ 時，測定了聚甲基丙烯酸甲酯等七個高分子溶液和有機化合物溶液的 $\frac{dn}{dc}$ 。

誌謝：儀器的製造得到了余一同志在金工方面的幫助；王天貴同志協助測定實驗數據，附此誌謝。

參 考 文 獻

- [1] H. Kessler, 見 Handbuch der Physik, Bd. 18, 668 Springer, Berlin 1927.
- [2] P. P. Debye, *J. Appl. Phys.* **17**, 392 (1946).
- [3] H. J. Hadow, H. Shaffer and J. C. Hyde, *Can. J. Res.* **27B**, 791 (1949).
- [4] B. A. Brice and M. Halwer, *J. Opt. Soc. Am.* **41**, 1033 (1951).
- [5] R. Cecil and A. G. Ogston, *J. Sci. Instr.* **28**, 253 (1951).
- [6] G. V. Schulz, O. Bodmann und H. J. Cantow, *Z. Naturforsch.* **7a**, 760 (1952).
- [7] J. Martens und H. A. Stuart, *ATM Archiv für Technisches Messen*, **J34-2**, 111 Mai, 1953.
- [8] F. Korösy, *Nature* **174**, 269 (1954).
- [9] S. R. Caplan, *J. Sci. Instr.* **31**, 295 (1954).
- [10] W. Hallwachs, *Ann. d. Physik* **50**, 577 (1893).
- [11] A. Kruis, *Z. physik. Chem.* **B34**, 13 (1936).
- [12] H. Svenson and K. Odengrin, *Acta Chinica Scand.* **6**, 720 (1952).
- [13] H. J. Cantow und O. Bodmann, *Z. physik. Chem. N. F.* **3**, 65 (1955).
- [14] E. S. Cohn and E. M. Schuele, *J. Polymer Sci.* **14**, 309 (1954).
- [15] В. Н. Цветков, К. Э. Фаттахов и О. В. Каллистов, *Ж. экс. теор. физ.*, **26**, 351 (1954).
- [16] P. Debye and W. M. Cashin, *J. Chem. Phys.* **19**, 510 (1951).
- [17] J. W. Breitenbach and E. Duch, *Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math. naturw. Klasse* **160**, 628 (1951).
- [18] C. I. Carr, Jr. and B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.* **18**, 1616 (1950).

A DIFFERENTIAL REFRACTOMETER

CHIEN JEN-YUAN, SHEN SHOW-PENG, SHIH LIANG-HO, WU JEN-CHIH and

CHANG TEH-HO

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Peking*)

ABSTRACT

The differential refractometer described here was designed on the principle of light refraction at two liquid interfaces. A beam of monochromatic light (436 or 546 m μ) passing through a hollow glass cell of square cross-section filled with solution and immersed in the solvent was refracted. The displacement of the slit images of the rays passing through the two halves of the solution prism was magnified by a lens of long focal length. To reduce the width of the image, a pair of double slits were set before the lens. Three intensive interference fringes were obtained. The distance between the two images was then accurately determined by a reading microscope. The refractometer has a sensitivity of $\Delta n = 2.5 \times 10^{-6}$. dn/dc data for 7 polymer-solvent or solute-solvent systems are given.

For successful measurement, attention is called to the following remarks:

- (1) Due to large values of dn/dc for organic solvents, the temperature difference and fluctuation between the solution cell and the solvent cell should not exceed 0.005°C.
- (2) The cell should be so designed as to avoid distilling of solvent into the solution which causes continuous decrease of the concentration of the solution.
- (3) Aqueous solution of sucrose is preferred as standard solution for the calibration of the apparatus.