

旋光度的测量

某些物质在平面偏振光通过它们时能将偏振光的振动面旋转某一角度,物质的这种性质称为旋光性,转过的角度称为旋光度。具有旋光性的物质有石英晶体、酒石酸晶体、蔗糖的溶液等。使偏振光的振动面向左旋转的物质称为左旋物质,向右旋转的物质称为右旋物质,因此通过测量物质的旋光度,可以定性鉴定物质,是研究各向异性晶体和手性分子结构的重要手段。物质的旋光度与物质的性质、测试温度、光经过物质的厚度、光源的波长等因素有关,若被测物质是溶液,当光源波长、温度、厚度恒定时,其旋光度与溶液的浓度成正比,因此通过旋光度的测量还可以定量分析旋光性物质的浓度。

一、平面偏振光的产生

一般光源发出的光,其光波在与光传播方向垂直的一切可能方向上振动,这种光称自然光。只在一个固定方向上振动的光称为偏振光。一束自然光以一定角度进入尼科尔(Nicol)棱镜(由两块直角镜组成)后,分解成两束振动面相互垂直的平面偏振光(如下图 6-5 所示)。由于折射率不同,两束光经过第一块棱镜后到达棱镜与加拿大树胶层的界面时,折射率大的一束光被全反射,并由棱镜框上的黑色涂层吸收。另一束光则通过第二块直角棱镜。从而在尼科尔棱镜的反射方向上得到一束单一的平面偏振光。这个尼科尔棱镜称为起偏镜。

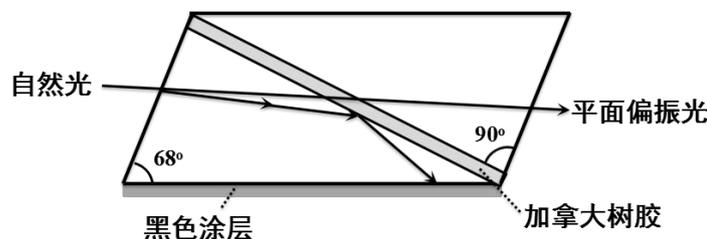


图 6-5 尼科尔棱镜的起偏原理图

二、平面偏振光的检测

对偏振光的偏振面的角度位置也可以用尼科尔棱镜进行检测,此棱镜称为检偏镜。它和旋光仪的刻度盘装在同一轴上,能随之一起转动。若一束光线经过起偏镜后,所得到的偏振光沿 OA 方向振动(如图 6-6 所示)。检偏镜只允许沿某一方向振动的偏振光通过,设图中的 OB 为检偏镜所允许通过的偏振光的振动方向。 OA 和 OB 间的夹角为 θ , 振幅为 E 的沿 OA 方向振动的偏振光可分解为相互垂直的两束平面偏振光, 振幅分别为 $E \cos \theta$ 和 $E \sin \theta$, 其中只有与 OB 相重合的分量 $E \cos \theta$ 可以通过检偏镜, 而与 OB 垂直的分量 $E \sin \theta$ 则不能通过。由于光的强度 I 正比于光振幅的平方, 显然, 当 $\theta=0^\circ$ 时, $E \cos \theta=E$, 透过检偏镜的光最强; 当 $\theta=90^\circ$ 时, $E \cos \theta=0$, 此时就没有偏振光通过检偏镜。如以 I 表示透过检偏镜光的强度; 以 I_0 表示透过起偏镜光的强度, 当 θ 在 $0\sim 90^\circ$ 之间变化时, 则有如下关系: $I=I_0 \cos^2 \theta$ 。旋光仪就是利用透光的强弱来测定物质的旋光度的。

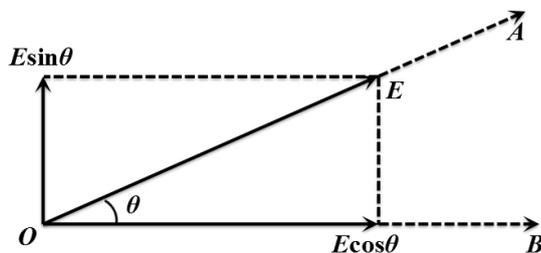


图 6-6 检偏镜原理示意图

三、旋光仪与旋光度的测量

旋光仪是利用检偏镜来测定旋光度的。在旋光仪中，起偏镜是固定的，若调节检偏镜与起偏镜的夹角 $\theta=90^\circ$ ，则从检偏镜中观察到的视场呈黑暗。如果在起偏镜和检偏镜之间放一盛有旋光性物质的样品管，由于物质的旋光作用，使 OA 偏转一个角度 α （图 6-7 中的 OA' 位置），这样在 OB 方向上就有一个分量，所以视场不呈黑暗，必须将检偏镜也相应地旋转一个 α 角（图中的 OB' 位置），这样视场才能重新恢复黑暗。当旋转检偏镜时，刻度盘随之一起转动，其旋转的角度可从刻度盘上读出。

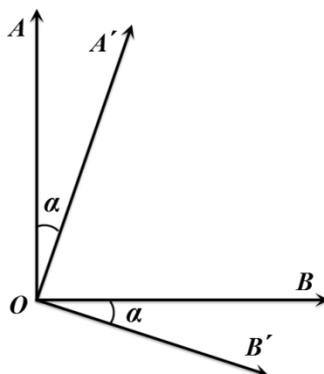


图 6-7 物质的旋光作用

如果没有比较，凭肉眼难以判断一个视场的明暗程度，为了提高观测精度，通常采取三分视场法：在起偏镜后的中部装一狭长的石英片，其宽度约为视野的 $1/3$ 。由于石英片具有旋光性，从石英片透过的那一部分偏振光被旋转了一个角度 φ （称为半暗角）。如图 6-8 所示，图中 OA 是透过起偏镜后偏振光的位置， OC 是透过石英片后偏振光的位置。当检偏镜（透光位置用 OB 表示）在 $0\sim 360^\circ$ 之间转动过程中，三分视场的明暗程度将发生一系列变化，其中有代表性的几种情况如下：

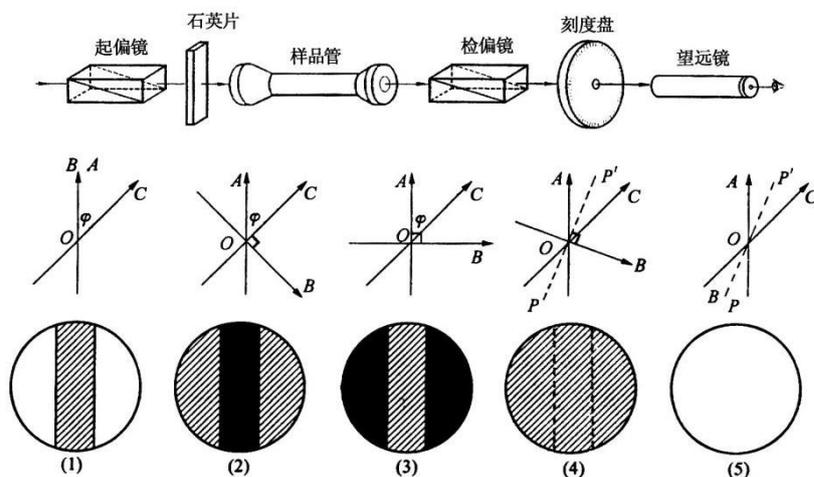


图 6-8 旋光仪的测量原理

①若检偏镜的透光位置 OB 与起偏镜的透光位置 OA 重合，则从石英片中透过的光由于被旋转了一个角度 φ ，所以从望远镜中观察，中间较暗，两侧的光最强。

②若旋转检偏镜使 OB 与 OC 垂直，则中间最暗，两侧较亮。

③若旋转检偏镜使 OB 与 OA 垂直，则两侧最暗，中间较亮。

④若 OB 与 $\angle AOC$ 的平分线 (PP') 垂直，则三分视场明暗相同。此时判断三分视场消失最灵敏。

⑤若 OB 与 $\angle AOC$ 的平分线重合，则三分视场均亮。但此时由于视场特别亮，不利于

判断三分视场的消失。

由此可见，可以选择在三分视场消失的位置处测量旋光度。具体办法是：在样品管中装满无旋光性的蒸馏水，调节检偏镜的角度使三分视场消失，将此角度作为零点。若在样品管中换以旋光性被测样品，则必须将检偏镜转动某一角度 α ，才能使三分视场消失，此角度 α 即是被测样品的旋光度。

四、旋光仪的使用方法

旋光仪的外形如图 6-9 所示。其使用方法如下：

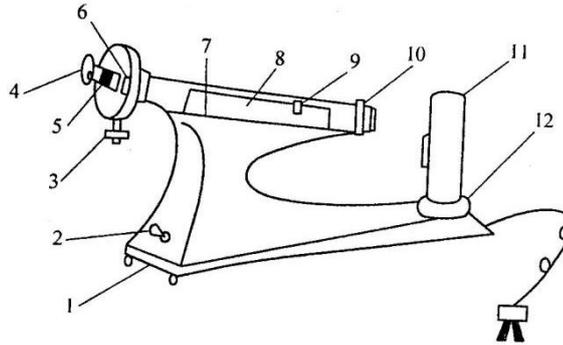


图 6-9 旋光仪外形图

1-底座；2-电源开关；3-刻度盘旋转手轮；4-目镜；5-视度调节螺旋；6-刻度盘游标；7-镜筒；8-镜筒盖；9-镜盖手柄；10-镜盖连接圈；11-灯罩；12-灯座

(1) 首先打开电源开关 2，待 2~3 分钟钠光灯稳定后，从望远镜的“目镜 4”观察视场，如不清楚可调节“视度调节螺旋 5”。

(2) 在样品管（旋光管）中充满蒸馏水（无气泡），置入旋光仪的“镜筒 7”中。调节“刻度盘旋转手轮 3”使三分视场消失（视场较暗），从“刻度盘 6”读取此时的角度，记作旋光仪的零点。

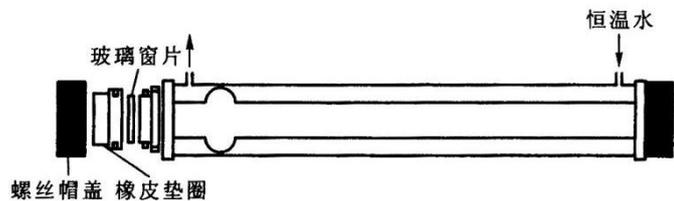


图 6-10 带有恒温夹套的旋光管

(3) 将被测样品装入旋光管中，置入旋光仪的镜筒 7 中。按上述方法调节三分视场消失，从刻度盘读取此时的角度。此角度与零点之差即为被测样品的旋光度。

在目前一些新型的旋光仪（如 WZZ-1 型）中，三分视野的检测以及检偏镜角度的调整，都是通过光—电检测、电子放大及机械反馈系统自动完成的，最后用数字显示或自动记录等二次仪表显示物质的旋光度，因此使测量过程更加快速，测量结果更加精确。