测量微量液体折射率的新方法

李 宇 李 强 孙丽存 黄柏林 普小云

(云南大学物理科学技术学院物理系,云南昆明650091)

摘要 液体折射率的毛细管焦点测量法具有样品需要量极少和封闭测量的特点,在微量液体的折射率测量方面有 重要的应用前景。为了提高毛细管焦点测量法的测量精度和改善测量的方便性,用内置 CCD 的电子目镜取代传 统目镜,在计算机上直接观察和判断毛细管焦点的成像状态;用电动精密位移台取代传统的手动精密位移台;用新 的测量系统对不同浓度的乙二醇水溶液做了折射率测量。结果表明,折射率的测量精度达到±0.0002;一次性测 量样品需要量小于 0.002 mL。在毛细管焦点测量法中引入电子目镜和电动精密位移台,提高了微量液体折射率 的测量精度。

关键词 测量;折射率测量;焦点法;玻璃毛细管;精度

中图分类号 O439; TN247; TP202⁺.2 文献标识码 A doi: 10.3788/LOP49.021202

Measuring Method for Refractive Index of Micro-Quantity Liquid

Li Yu Li Qiang Sun Licun Huang Bolin Pu Xiaoyun

(Department of Physics, School of Physical Science and Technology, Yunnan University, Kunming, Yunnan 650091, China)

Abstract The method for measuring refractive index of micro-quantity liquid within a glass capillary has a promising application in virtue of minimal sample requirement and confinement of liquid in a capillary. In order to improve the measurement uncertainty and convenience, the traditional eyepiece is substituted by a CCD-containing electronic eyepiece. In addition, an electric precision displacement stage is used instead of the traditional manual precision displacement stage. Refractive indices of solutions of glycol with various concentrations are measured by the new measurement system in our experiment. The measurement uncertainty reaches to ± 0.0002 and the required liquid quantity is less than 0.002 mL for a single measurement. In the method for measuring refractive index of micro-quantity liquid within a glass capillary, the introduction of electronic eyepiece and electric displacement stage improves the uncertainty of the measurement.

Key words measurement; measurement of refractive index; focus method; glass capillary; precision OCIS codes 120.5710; 080.2730; 110.0180

1 引 言

折射率是透明液体的重要光学参数之一,借助折射率能了解透明液体的光学性能、纯度、浓度以及色散 等性质;其他的一些参数(如热光系数)也与折射率密切相关^[1]。另外,液体折射率的精确测量应用广泛,对 于化工、制药、制糖工业及有关的科学研究都有重要应用价值。为了提高毛细管焦点测量法的测量精度,改 善测量的方便性和加快测量的速度,介绍了一种测量微量液体折射率的新技术。这种技术在测量微量液体 折射率的专利技术^[2,3]的基础上对装置进行了改进,用内置 CCD 的电子目镜(放大倍率为 20 倍)取代传统目 镜,在计算机上直接观察和判断毛细管焦点的成像状态;用步进电机作为电动精密位移台取代传统的手动精 密位移台,提高了位移量的测量精度,同时还克服了由于手动调节位移台时引起的"图像抖动"和"回差"问

收稿日期: 2011-07-13; 收到修改稿日期: 2011-08-22; 网络出版日期: 2011-12-23

基金项目:国家自然科学基金(60877037,11164033)和云南省高校科技创新团队支持计划资助课题。

作者简介:李 宇(1986—),男,硕士研究生,主要从事液体折射率测量方面的研究。E-mail: 570353583@qq.com

导师简介:普小云(1957—),男,博士,教授,博士生导师,主要从事光学与光电子学方面的研究。E-mail: xypu@163.com (通信联系人)

题。通过如上技术措施,显著地提高了液体折射率的测量精度,改善了测量的方便性,加快了测量速度。该 技术基于共轴球面光学系统的成像原理^[4],通过对吸入待测液体后毛细管的焦点位置进行单一参数的测量, 进而计算出待测液体的折射率^[5]。用新的测量系统测量了不同浓度乙二醇水溶液的折射率。对实验装置的 测量标准偏差、成像景深和测量灵敏度进行了分析计算,并提出进一步提高测量精度的方法。

2 测量原理与公式推导

2.1 测量原理

测量原理如图 1 所示。经过准直的平行光通过宽度可调的狭缝后,满足近轴条件投射到竖直放置的内装有待测液体的玻璃毛细管(以下简称毛细管)上,毛细管和管内液体共同构成一个由 4 个柱面组成的共轴柱透镜。根据共轴球面光学系统成像原理可知,在近轴条件下,单色平行光经过共轴柱透镜后将在毛细管的另一侧会聚成一条平行于毛细管轴线的"焦线","焦线"所在位置即为光学系统的焦点 F₁。"焦线"经显微物镜成像后落在内置 CCD 的电子目镜上,通过计算机直接观察和判断毛细管焦点的成像状态,利用电动精密位移台精确测量出毛细管轴线位置(F₀)到"焦线"位置(F₁)的距离 f,即可计算出待测液体的折射率。为保证物镜对"焦线"的正常成像,图 1 中"焦线"的位置要处于物镜焦距 f[']以外,同时使经过毛细管后的光斑覆盖物镜的整个镜面。



图 1 测量原理图

Fig. 1 Diagram of measurement principle

2.2 待测液体折射率的计算公式推导

如图 2 所示,毛细管和管内待测液体共同构成一个由 4 个柱面组成的共轴柱透镜。设R,r分别为毛细管的外半径、内半径,n₀为毛细管的管壁折射率,n 为毛细管内所装液体的折射率。近轴平行光投射到共轴柱透镜上经过 4 次折射(折射面 O₁,O₂,O₃和 O₄)和 3 次传递(O₁O₂,O₂O₃和 O₃O₄)之后会聚到柱透镜的焦点位置F 处。

4个折射矩阵分别为

$$\mathbf{R}_1 = \begin{bmatrix} 1 & \phi_1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad \phi_1 = \frac{n_0 - 1}{R}; \quad \mathbf{R}_2 = \begin{bmatrix} 1 & \phi_2 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad \phi_2 = \frac{n - n_0}{r};$$
$$\mathbf{R}_3 = \begin{bmatrix} 1 & \phi_3 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad \phi_3 = -\frac{n_0 - n}{r}; \quad \mathbf{R}_4 = \begin{bmatrix} 1 & \phi_4 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad \phi_4 = -\frac{1 - n_0}{R}$$

3个传递矩阵分别为

$$\mathbf{T}_{21} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{R-r}{n_0} & 1 \end{bmatrix}; \quad \mathbf{T}_{32} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{2r}{n} & 1 \end{bmatrix}; \quad \mathbf{T}_{43} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{R-r}{n_0} & 1 \end{bmatrix}.$$

柱面光学系统的高斯矩阵可以表示为

$$\mathbf{S}_{41} = \mathbf{R}_4 \mathbf{T}_{43} \mathbf{R}_3 \mathbf{T}_{32} \mathbf{R}_2 \mathbf{T}_{21} \mathbf{R}_1 = \begin{bmatrix} B & A \\ D & C \end{bmatrix}.$$

根据焦距的计算公式^[6] $f = \frac{n'}{A}$ (其中 n' 为像方空间的折射率),可得

$$f=\frac{n_0nRr}{2(nR+m_0r-nr-n_0R)}.$$

由(1)式可得

$$n = \frac{2n_0 Rf}{2f(R-r) + 2n_0 rf - n_0 Rr}.$$
 (6)

2.3 毛细管管壁折射率及管轴位置的标定

通常情况下毛细管的折射率 n₀ 是未知的,平行光通 过毛细管外壁边缘时的衍射效应造成毛细管轴线位置 (F₀) 难以确定。而在待测液体折射率的计算(2) 式中要 求 n₀ 和 F₀已知。因此,在实验中先对毛细管管壁折射率 n₀ 及管轴位置 F₀ 进行标定^[7]。

由待测液体折射率的计算(2)式得







$$n_0 = \frac{2fn(R-r)}{2Rf - 2nfr + nRr}.$$
(3)

由于平行光经过装有不同液体的毛细管后会聚焦点的位置不同,因此用两种已知折射率(分别用 n_1 和 n_2 表示)的液体即可标定出毛细管管壁折射率 n_0 及管轴位置 F_0 。设两种液体对应的焦点到管轴的距离分别 为 f_1 和 $f_2[f_1$ 和 f_2 均相当于(3)式中的 f],焦线位置分别为 F_1 和 $F_2(F_0$ 和 F_1 、 F_2 有相同的读数零点),则

$$\begin{cases} f_1 = F'_1 - F_0 \\ f_2 = F'_2 - F_0 \end{cases},$$
(4)

把(4)式代入(3)式得

$$\begin{cases} n_0 = \frac{2n_1(R-r)(F_1 - F_0)}{2R(F_1 - F_0) - 2n_1r(F_1 - F_0) + n_1Rr} \\ n_0 = \frac{2n_2(R-r)(F_2 - F_0)}{2R(F_2 - F_0) - 2n_2r(F_2 - F_0) + n_2Rr} \end{cases}$$
(5)

由(5)式只需测出 R, r, n_1, n_2, F_1, F_2 便可计算出 n_0 和 F_0 的值。实验中,用德国蔡斯 10096 型读数显微镜测量 毛细管横截面得到 R, r;用于标定的两种液体的折射率 $(n_1 \ n_2)$ 使用 2WA-J 型阿贝折射计测量得到;通过 步进电机分别测量出两种液体的焦线位置 F_1 和 F_2 。由此即可标定出毛细管的管壁折射率 n_0 和管轴位置 F_0 。

3 实验装置

实验装置由 5 个部分组成,如图 3 所示,具体为:一个黄光发光二极管(LED)(中心波长 λ =580 nm,光谱半峰全宽为 32 nm)经准直后的平行光作为实验光源;宽度可调的通光狭缝;内外半径分别为 r=0.3038 mm 和 R=0.6663 mm 的毛细管及调整架;放大倍率为 10 倍,数值孔径 NA=0.25 的显微物镜和放大倍率为 20 倍



图 3 测量装置图 Fig. 3 Diagram of measurement setup

021202-3

的电子目镜构成像采集系统与计算机连接;像采集系统固定在一个作为电动精密位移台的步进电机(步长 1.25 μm,包括控制器)上。在计算机上直接观察和判断毛细管焦点的成像状态,并对"焦线"位置进行准确 判断。

4 测量结果

4.1 毛细管参数标定

实验中采用已知折射率的 3 种液体[纯水 $n_1 = 1.3333, 分析纯乙醇(体积分数大于等于 99.7\%), n_2 = 1.3635, 乙二醇 <math>n_3 = 1.4329$]来标定毛细管的 n_0 和 F_0 ,即通过对水和乙醇,水和乙二醇,乙醇和乙二醇 3 组"焦线"的测量值计算后取平均得到毛细管的 n_0 和 F_0 值。用德国蔡斯 10096 型读数显微镜测量毛细管横截面得到 R=0.6663 mm,r=0.3038 mm。

-								
Focal line	Water $/\mu m$	Ethanol $/\mu m$	Glycol /µm					
1	3622.50	3206.25	2687.50					
2	3623.75	3206.25	2686.25					
3	3625.00	3207.50	2686.5					
4	3622.50	3208.75	2687.50					
5	3626.25	3210.00	2688.75					
6	3623.75	3210.00	2687.50					
7	3622.50	3208.75	2687.50					
8	3626.25	3206.25	2688.75					
9	3622.50	3207.50	2686.25					
10	3625.00	3207.50	2687.50					
11	3625.00	3206.25	2688.75					
12	3625.00	3207.50	2686.25					
Average	3624.17	3207.71	2687.40					

表 1 焦线位置测量数据 Table 1 Measurement data of the position of focal line

测量水的"焦线"时,计算机屏幕截图如图 4 所示,其中图 4(a)是在 F_1 =3621.25 μ m 时截取的,已模糊; 图 4(b)是在 F_1 =3623.75 μ m 时截取的,即"焦线";图 4(c)是在 F_1 =3627.50 μ m 时截取的,已模糊。此外, 在 F_1 为 3622.50,3623.75,3625.00,3626.25 μ m 时,看不出"焦线"有变化。



图 4 测量水时计算机显示截图

Fig. 4 Captured images of computer for water measurement

由表 1 中数据,通过(5)式计算可得毛细管的管轴位置 F_0 及折射率 n_0 ,如表 2 所示。所用毛细管的折 射率 $n_0 = 1.4965$,管轴位置 $F_0 = 1441.28 \ \mu m_o$

表 2 毛细管管轴位置 F_0 及折射率 n_0 的标	定值
---------------------------------	----

Table 2 Calibration results of axis position (F_0) and refractive index (n_0) of capillary

Liquid	Water and ethanol	Water and glycol	Ethanol and glycol	Average
$F_0/\mu{ m m}$	1451.87	1438.57	1433.39	1441.28
n_0	1.4947	1.4964	1.4985	1.4965

4.2 测量不同浓度乙二醇水溶液的折射率

保持标定毛细管管壁折射率和管轴位置的实验装置不变,注意不能触碰毛细管(以保证管轴位置在 1441.28 μm 处)。用该装置测量不同浓度的乙二醇水溶液的折射率,从0开始,每次增加10%,直到体积分 数为100%,所得结果如表3所示。表3中的理论值由混合溶液折射率的理论计算公式^[8]

$$\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} = \sum_{i}^{n} V_i \frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2}$$
(6)

计算得到,(6)式中 m 为混合溶液的折射率, n_i 为混合溶液中第 i 种纯液体的折射率, V_i 为混合溶液中第 i 种纯液体的浓度。

表 3	不同浓度乙	二醇水溶液扩	斤射率的测	量结果
-----	-------	--------	-------	-----

Table 3 Measurement results of refractive for glycol solutions with different concentrations

	Focal line	Focal longth	Focus	Abbe	Theoretical	Relative error	
Concentration / %	$E \pm i$ / m		method	refractometer	,	Focus	Abbe
	$\Gamma_1 \perp \sigma_{F_1} / \mu m$	$f \pm \sigma_f / \mu m$	$n\pm\sigma_n$	$n\pm\sigma$	value m	method	refractometer
0	3624.17 ± 1.44	2182.89 ± 1.44	1.3335 ± 0.0001	1.3333 ± 0.0002	1.3335	0.0000	0.0001
10	3438.96 ± 1.39	1997.68 ± 1.39	1.3451 ± 0.0001	1.3442 ± 0.0002	1.3432	0.0014	0. 0007
20	3315.04 ± 1.46	1873.76 ± 1.46	1.3542 ± 0.0001	1.3545 ± 0.0002	1.3529	0.0009	0.0012
30	3186.77 ± 1.35	1745.49 ± 1.35	1.3652 ± 0.0001	1.3654 ± 0.0002	1.3627	0.0018	0.0019
40	3089.79 ± 1.39	1648.51 ± 1.39	1.3748 ± 0.0001	1.3751 ± 0.0002	1.3725	0.0017	0.0019
50	3002.29 ± 1.39	1561.01 ± 1.39	1.3847 ± 0.0002	1.3855 ± 0.0002	1.3824	0.0017	0.0022
60	2927.40 ± 1.35	1486.12 ± 1.35	1.3941 ± 0.0002	1.3964 ± 0.0002	1.3924	0.0012	0.0028
70	2864.06 ± 1.61	1422.78 ± 1.61	1.4030 ± 0.0002	1.4056 ± 0.0002	1.4025	0.0004	0.0022
80	2804.06 ± 1.42	1362.78 ± 1.42	1.4124 ± 0.0002	1.4145 ± 0.0002	1.4126	0.0001	0.0013
90	2766.04 ± 1.04	1324.76 ± 1.04	1.4188 ± 0.0002	1.4232 ± 0.0002	1.4228	0.0028	0.0003
100	2687.40 ± 0.97	1246.12 ± 0.97	1.4335 ± 0.0002	1.4329 ± 0.0002	1.4331	0.0003	0.0001

表 3 中 σ_{F1}表示焦线测量值的测量标准偏差。测量标准偏差的计算公式^[9]为

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \overline{x})^2 / (n-1)}, \quad - \Re \oplus \overline{x} \ n > 5$$

根据(2)式导出折射率的标准偏差 on 的计算公式为

$$\sigma_n = \frac{2n_0^2 R^2 r}{\left[2f(R-r) + 2n_0 fr - n_0 Rr\right]^2} \left|\sigma_f\right|,\tag{7}$$

式中 $\sigma_f = \sigma_F$, 是 f 值的标准偏差。代入相应数值,即可算得折射率的标准偏差 σ_n ,如表 3 所示。

5 结果分析与讨论

主要从两个方面分析讨论影响折射率的测量精度:1)显微镜的测距景深;2)待测液体的折射率 n 随焦距 f 值变化的灵敏程度。

5.1 景深的计算

确定配备电子目镜的显微镜测距景深的公式为[10]

$$T = \frac{\Delta y \sqrt{1 - (NA)^2}}{M(NA)}.$$
(8)

式中 T 为配备电子目镜显微镜的测距景深; M 为显微镜放大率; NA 为显微镜物镜的数值孔径; Δy 为显微镜 能分辨的极限距离通过显微系统后对应在 CCD上的距离。本文选用的是 $M = 10 \times 20$ 倍的显微镜, 物镜的数 值孔径 NA = 0.25。由于使经过毛细管后的光斑覆盖物镜的整个镜面, 所以数值孔径 NA = 0.25 即为有效 孔径。

显微镜能分辨的极限距离公式:

$$\Delta y_{\min} = 0.610 \, \frac{\lambda}{NA},\tag{9}$$

所以:

$$\Delta y = \Delta y_{\min} \bullet M, \tag{10}$$

把(10)式代入(8)式计算出配备电子目镜的显微镜景深 T=5.48 µm。

5.2 折射率灵敏度的计算

待测液体折射率变化 Δn 引起的 f 值变化 Δf 可由(2)式求出

$$\frac{\Delta f}{\Delta n} = \frac{1}{n} \frac{f \left[-2f(R-r) - 2n_0 fr + n_0 Rr\right]}{n_0 Rr}.$$
(11)

设 $\Delta n/n=0.0006$,定义折射率灵敏度(即相对折射率改变 6×10^{-4} 引起的f值变化)满足

$$\Delta f = \left[1 - \frac{2f}{R} - \frac{2f(R-r)}{n_0 Rr}\right] f.$$
(12)

将表 3 中的 f 值代入(12)式计算并取其绝对值可得 Δf,如表 4 所示。

表 4 不同浓度乙二醇水溶液折射率测量灵敏度 | Δ f |

Table 4 Sensitivity of measurement refractive index $|\Delta f|$ for glycol solutions with different concentrations

Concentration / %	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$ \Delta f /\mu{ m m}$	14.115	11.719	10.241	8.815	7.808	6.951	6.257	5.699	5.194	4.886	4.279

5.3 景深与灵敏度的关系

根据(12)式可画出测量的灵敏度曲线。将景深值 (T=5.48 μm)与灵敏度曲线进行比较,如图5所示。

根据图 5 和前述计算结果可知:对于体积分数小于等于 0.7 的乙二醇水溶液,有 $|\Delta f| > T = 5.48 \ \mu m$,即折射率 的灵敏度大于显微镜测距景深,折射率的单次测量精度应 优于 0.0006;而对于体积分数大于 0.7 的乙二醇水溶液, 有 $|\Delta f| < T$,即折射率的灵敏度小于显微镜测距景深,折射率的单次测量精度应劣于 0.0006。

为保证测量的准确性,待测液体折射率的值应在景 深线与折射率灵敏度曲线交点左侧,即灵敏度值大于景 深值的范围。若要扩大其测量范围,可减小成像系统的 景深值,由(8)式知可通过选用数值孔径较大的显微物镜 或放大倍数更大的显微镜来实现。另外,采用精度更高 的电动精密位移台也可以进一步提高折射率的测量精度。



Fig. 5 Sensitivity of refractive index $|\Delta f|$ and image depth $T = 5.48 \ \mu m$ versus refractive index to be measured

6 结 论

介绍了一种用毛细管焦点测量法测量微量液体折射率的新技术。这种技术具有待测液体用量少、测量 方便和折射率测量精度高的特点。使用电子目镜和电动精密位移台有效地提高了液体折射率的测量精度。

参考文献

- 1 Xing Duqiang, Zhu Min, Xie Yanlei*et al.*. Several measuring methods of the refractive index of liquid [J]. *College Physics*, 2007, **26**(1): 34~37
- 幸督强,朱 民,解延雷等.测量液体折射率的几种方法 [J]. 大学物理, 2007, 26(1): 34~37
- 2 Pu Xiaoyun, Bai Ran, Xing Mannan *et al.*. Measuring the Refractive Index of Micro-Quantity Liquid by Using Glass Capillary [P]. Chinese Patent, Application No. 2007100660162
- 普小云,白 然,邢曼男等. 用玻璃毛细管精确测量微量液体的折射率[P]. 国家发明专利. 专利申请号:2007100660162 3 Xing Mannan, Bai Ran, Pu Xiaoyun. Novel measuring method for refractive index of micro-quantity liquid [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2008, **16**(7): 1196~1201

邢曼男,白 然,普小云.精确测量微量液体折射率的新方法[J]. 光学 精密エ程,2008,16(7):1196~1201

4 Tian Xingshi, Lin Nanying, Yao Yuchang et al.. Optics[M]. Kunming: Yunnan University Press, 1995

田兴时,林南英,姚裕昌等.光学[M].昆明:云南大学出版社,1995

5 Li Qiang, Han Guanghui, Xing Mannan et al.. Measuring refractive index of micro-quantity liquid by focus method[J]. Acta Optica Sinica, 2009, 29(9): 2468~2472

李 强,韩广辉,邢曼男等.用毛细管焦点法精确测量微量液体的折射率[J].光学学报,2009,29(9):2468~2472

6 Zhao Mingru. Applied matrix methods into geometrical optics[J]. J. Sichun Normal University (Sci. Ed.), 1988, (3): 81~86

赵明如.矩阵方法在几何光学中的应用[J].四川师范大学学报(自然科学版),1988,(3):81~86

7 Li Qiang, Su Guanghui, Zhang Ruikai et al.. Nondestructive measurement of refractive index of transparency capillary [J]. Optics and Precision Engineering, 2010, 18(6): 1264~1270

李 强,苏光辉,张瑞凯等.透明毛细管管壁折射率的无损测量[J].光学精密工程,2010,18(6):1264~1270

- 8 Wang Zhijiang. Optics Handbook[M]. Beijing:China Machine Press, 1987. 394~396
- 王之江. 光学技术手册[M]. 北京:机械工业出版社,1987. 394~396
- 9 Wang Wuyi. The Principal of Error and Disposal of Date [M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2001 王武义. 误差原理与数据处理[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2001
- 10 Li Xiaotong, Cen Zhaofeng. Geometrical Optics Aberration Optics Design [M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2003

李晓彤, 岑兆丰. 几何光学·像差·光学设计[M]. 杭州:浙江大学出版社, 2003