

用毛细管焦点法精确测量微量液体的折射率

李 强 韩广辉 邢曼男 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 介绍了用毛细管焦点法精确测量微量液体折射率的一种新技术。该技术基于共轴球面光学系统的成像原理, 用 LED($\lambda=580$ nm, FWHM 为 32 nm) 为测量光源, 用 CCD 为像接收装置, 一次测量样品需要量小于 0.002 mL。待测样品封闭在毛细管内测量, 有利于对毒性、挥发性和吸湿性强的液体介质折射率的测量。用此技术对纯水、乙醇、乙二醇和丙三醇样品的折射率做了测量, 测量精度分别为 0.0001, 0.0002, 0.0003 和 0.0003。论文在分析实验装置的测量灵敏度和成像景深基础上, 提出了进一步提高测量精度的方法。

关键词 测量光学; 液体折射率; 焦点法; 玻璃毛细管; 测量精度

中图分类号 O439; TN247; TP202⁺.2 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20092909.2468

Measuring Refractive Index of Micro-Quantity Liquid by Focus Method

Li Qiang Han Guanghui Xing Mannan Pu Xiaoyun

(Department of Physics, Yunnan University, Kunming, Yunnan 650091, China)

Abstract A new method for measuring the refractive index of micro-quantity liquid based on imaging principle of a coaxial spherical surface optical system is introduced. LED ($\lambda=580$ nm, FWHM: 32 nm) is used as light source and CCD camera as the equipment of receiving image. The required sample is less than 0.002 mL. The liquid to be measured is closed in a glass capillary, so that is benefited to measure the poisonous, volatile and absorptive liquid samples. Four liquid mediums, water, ethanol, ethylene glycol and glycerin have been measured, and the precision of obtained refractive index is 0.0001, 0.0002, 0.0003 and 0.0003, respectively. Based on an analysis on the sensitivity of refractive index and the depth of field of the measurement system, the ways to improve the measurement precision are proposed.

Key words metrical optics; refractive index of liquid; focus method; glass capillary; measurement precision

1 引 言

液体折射率的精确测量在化工、医药、食品、石油等工业部门和高校实验中都有重要意义^[1]。目前新发展的方法有: 基于等厚干涉原理测量法^[2]; 法布里-珀罗干涉仪测量法^[3]; 用衍射光栅和 CCD 测量法^[4]等, 但都没有解决待测样品用量大和设备要求高的不足。本文介绍一种用焦点法精确测量微量液体折射率的新技术^[5], 这种技术在一种测量微量液体折射率的专利技术^[6,7]基础上对实验装置进行了改进, 用 CCD 替代原有的显微目镜, 增大了成像装置的有效孔径, 减小了成像系统的景深值, 提高了测

量的灵敏度; 同时使图像由小视野判断变为大视野判断, 更加准确。用发黄光的 LED 替代原有的激光或复色光电源, 降低了实验装置成本并使整个实验仪器结构变得小巧紧凑。该技术基于共轴球面光学系统的成像原理^[8], 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。用此技术测量了纯水、乙醇、乙二醇、丙三醇的折射率。论文对实验装置的成像景深, 测量灵敏度, 测量标准偏差进行了分析计算, 同时提出了进一步提高测量精度的方法。

收稿日期: 2008-10-21; 收到修改稿日期: 2008-11-25

基金项目: 国家自然科学基金(60877037)和云南省应用基础研究基金(2006A0001M)资助项目。

作者简介: 李 强(1987—), 男, 硕士研究生。E-mail: superman1232004@126.com

导师简介: 普小云(1957—), 男, 博士, 教授, 博导, 主要从事光学与光电子学的科研与教学工作等方面的研究。

2 测量原理与实验装置

2.1 测量原理

测量原理如图 1 所示。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)和管内待测液体共同构成一个由 4 个柱面组成的共轴柱面光学系统。根据共轴球面光学系统成像原理可知,在近轴条件下,单色平行光经光学系统后将在毛细管的另一侧汇聚成一条平行于毛细管轴线的“亮线”,“亮线”所在位置即为光学系统的焦点 F 。毛细管和“亮线”经显微物镜成像后落在 CCD 面阵上,通过对图像的判断利用螺旋测微计精确测量出毛细管轴线位置 (E_1) 到“亮线”位置 (E_2) 的距离 d ,即可计算出待测液体的折射率。图 1(a)中“亮线”位置要处于物镜焦距 f 以外,保证物镜对“亮线”的正常成像,同时使经过毛细管后的光斑覆盖物镜的整个镜面。

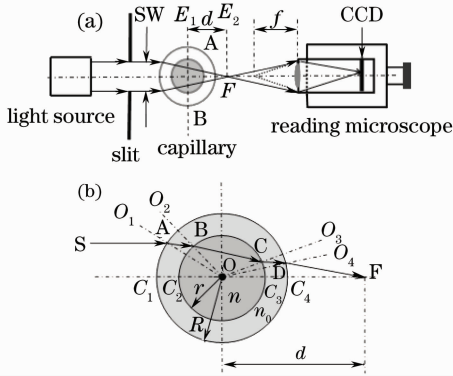


图 1 (a)测量原理示意图; (b)“光线示踪法”示意图

Fig. 1 (a) Diagram of measurement principle;
(b) Diagram of "ray tracing method"

根据光线示踪法,取单色平行光中的任意一条近轴光线示踪。如图 1(b),光线 SA 先后经过四次折射最终到达 F 点。由图 1(b)知: $\angle CBO = \angle BCO = \gamma'$, 在 c_2, c_3 界面分别应用折射定律导出

$$\angle ABO_2 = \angle DCO_3 = \alpha', \quad (1)$$

在 $\triangle OAB$ 、 $\triangle ODC$ 中应用正弦定律有:

$$\begin{aligned} r/\sin\angle OAB &= R/\sin\angle ABO_2, \\ r/\sin\angle ODC &= R/\sin\angle DCO_3. \end{aligned} \quad (2)$$

联立(1)式,(2)两式得

$$\angle OAB = \angle ODC = \beta', \quad (3)$$

在 c_1, c_4 界面分别应用折射率定律,结合(3)式得

$$\angle SAO_1 = \angle FDO_4 = \theta', \quad (4)$$

联立(2)式~(4)式,采用近轴条件导出:

$$\theta' = n_0\beta', \alpha' = R\beta'/r, \gamma' = n_0R\beta'/(nr). \quad (5)$$

在 $\triangle DOF$ 中应用正弦定律得

$$d/\theta' = R/\sin\angle DFO, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \angle DFO &= \theta' - [\pi - \theta' - (\alpha' - \beta') - \\ &(\pi - 2\gamma') - (\alpha' - \beta')]. \end{aligned} \quad (7)$$

联立(5)式~(7)式,导出

$$d = \frac{m_0 R r}{2nr(n_0 - 1) + 2R(n - n_0)}. \quad (8)$$

由(8)式可得待测液体折射率表达式为

$$n = \frac{2n_0 R d}{2d(R - r) + 2n_0 dr - n_0 R r}. \quad (9)$$

2.2 实验装置

实验装置由五个部分组成,如图 2 所示。一个黄光 LED(中心波长 $\lambda = 580$ nm, FWHM = 32 nm)经准直后用做实验光源,准直光束经宽度可调的狭缝保证进入毛细管的光线满足近轴条件。由内外半径分别为 $r = 0.3105$ mm 和 $R = 0.6584$ mm,折射率 $n_0 = 1.516$ 的玻璃毛细管构成含待测液体的共轴柱面光学系统(玻璃材料为 K8 冕牌玻璃,毛细管内外径用德国蔡司公司 10096 型读数显微镜测量,其最小分度值为 0.001 mm)。用放大倍率为 10 倍,数值孔径 $NA = 0.25$ 的显微物镜和一块集成的二维 CCD(640 pixel \times 480 pixel, 并包括转换电路,内置驱动等)构成像采集系统,通过一个 USB 接口和计算机连接。像采集系统固定在一个最小分度值为 0.01 mm 的二维位移台上,用计算机显示器观察所成的图像并对“焦点”和毛细管轮廓位置进行准确判断。

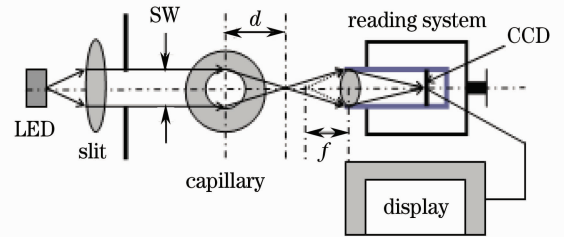


图 2 实验装置图

Fig. 2 Diagram of measurement setup

3 测量结果及标准偏差计算

3.1 测量结果

因 $d = E_2 - E_1$, (分别用 d_1, d_2, d_3, d_4 表示水,乙醇,乙二醇,丙三醇焦线位置与毛细管轮廓位置的差值),根据表 1 知:

$d_1 = 2.350$ mm, $d_2 = 1.875$ mm, $d_3 = 1.282$ mm, $d_4 = 1.133$ mm

分别将其代入(9)式中进行计算,得到水,乙醇,乙二醇,丙三醇的折射率分别为 1.3261, 1.3563, 1.4305, 1.4639

表 1 焦线(E_2)和毛细管轮廓(E_1)位置测量数据表(单位:mm)Table 1 The position of the focal line(E_2)and outline(E_1)of glass capillary (unit: mm)

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Average
Water	9.510	9.510	9.511	9.506	9.510	9.512	9.511	9.509	9.512	9.511	9.510
Ethanol	9.032	9.035	9.032	9.036	9.037	9.038	9.035	9.031	9.036	9.036	9.035
Glycol	8.440	8.442	8.440	8.443	8.442	8.443	8.441	8.445	8.442	8.446	8.442
Glycerin	8.294	8.292	8.291	8.292	8.293	8.292	8.294	8.292	8.293	8.293	8.293
E_1	7.162	7.160	7.160	7.160	7.161	7.160	7.160	7.160	7.161	7.160	7.160

3.2 标准偏差计算

测量标准偏差计算公式^[9]为: $S =$

$\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / (N - 1)}$, 一般要求 $n > 5$ 。标准偏差反映的是测量的精密程度。

将表 1 中所测得数值代入计算公式则有

$$\sigma_{D_1} = 0.001751, \sigma_{D_2} = 0.002348, \sigma_{D_3} = 0.001955,$$

$$\sigma_{D_4} = 0.001054, \sigma_{E_1} = 0.000699$$

式中 σ_{D_x} ($x=1, 2, 3, 4$) 分别表示纯水、乙醇、乙二醇和丙三醇测量的标准折射率偏差, σ_{E_1} 表示轮廓值的

表 2 现试验方法(CCD 测量)与原试验方法(目镜测量)数据对比表

Table 2 The comparison of new method (CCD measure) and old method (ocular measure)

Liquid samples	Water	Ethanol	Glycol	Glycerin
Method				
CCD measure	1.3261±0.0001	1.3563±0.0002	1.4305±0.0003	1.4639±0.0003
Ocular measure	1.3263±0.0002	1.3585±0.0003	1.4202±0.0006	1.4733±0.0007
Abbe refractometer ^[1]	1.3331±0.0002	1.3612±0.0002	1.4304±0.0002	1.4650±0.0002

4 结果分析与讨论

4.1 折射率测量的精度

测量过程影响测量精度的客观因数有光束的不准直性、 d 值的测量精度、显微物镜的景深以及测量的灵敏度等方面。本试验着重讨论两方面因素: 第一, 显微物镜在观察物体时存在一定的景深, 第二, 待测液体的折射率 n 随焦距 d 值变化的灵敏程度。

4.1.1 景深的计算

如图 3 所示, 试验装置中所用的显微物镜可等效为一个凸透镜, 而物镜的镜筒外壳就是图中的光圈(AP)。镜筒光孔的直径为 D , 有效的数值孔径为 D_{eff} , 有: D_{eff} 略大于 D 。数值孔径:

$$NA = n' \sin \alpha \approx n' \tan \alpha = D_{\text{eff}} / 2f, \quad (11)$$

式 n' 为空气折射率, f 为透镜焦距。

影响此技术试验装置的景深主要有两方面原因^[10, 11]: 一是弥散圆的直径 d_{cc} (如图 4 所示), 二是艾里斑线半径 d_{res} 。

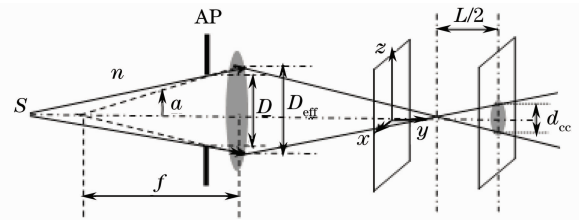
$$d_{\text{cc}} = 2M_T \tan \alpha |y| \quad (M_T \text{ 为横向放大率, } |y| \text{ 为}$$

测量标准偏差。

根据折射率偏差计算公式:

$$\sigma_n = \frac{2n_0^2 R^2 r}{[2d(R-r) + 2n_0 dr - n_0 Rr]^2} \left| \sqrt{\sigma_{D_x}^2 + \sigma_{E_1}^2} \right|, \quad (10)$$

其中 n_0, R, r 为毛细管参数; 根据计算有折射率的标准偏差(绝对值)为 $\sigma_{n_1} = 0.0001; \sigma_{n_2} = 0.0002; \sigma_{n_3} = 0.0003; \sigma_{n_4} = 0.0003$ 要小于原有试验方法所得偏差, 与原试验方法^[7]数据对比如表 2 所示。

图 3 有效孔径 D_{eff} 和景深 L 示意图Fig. 3 Diagram of the effective aperture D_{eff} and the depth of field L

焦点到接收屏的距离);

$$d_{\text{res}} = 1.22\lambda \frac{f}{D} \approx \frac{1.22\lambda}{2 \tan \alpha}. \quad (13)$$

由(12)式结合图 3 知: 对于固定的 d_{cc} 值, 随着 α 的增大, $|y|$ 值减小, 则景深 L 值减小。

由(13)式可知, 随着 α 的增大, d_{res} 减小, 景深 L 值减小。

综合以上两方面的影响因素有: 景深值的变化与 $\tan^2 \alpha$ 成反比, 则有实验装置成像系统的景深计算公式^[12]: $L \approx \lambda / \tan^2 \alpha = 4\lambda f^2 / D_{\text{eff}}^2$

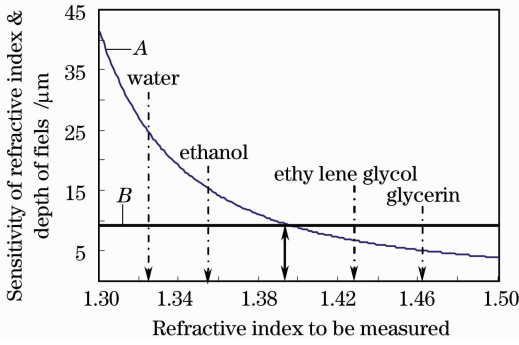


图4 折射率灵敏度(A)和景深值 $L=9.28 \mu\text{m}$ (B)随折射率变化曲线

Fig. 4 Sensitivity of refractive index (A) and image depth $L=9.28 \mu\text{m}$ (B) varied with refractive index to be measured

定义 $F^* = f / D_{\text{eff}}$, 结合(11)式则有

$$L = 4\lambda(F^*)^2 = \frac{\lambda}{(NA)^2}. \quad (14)$$

此新技术所采用的实验装置已使经过毛细管后的光斑全部覆盖物镜的光孔如图1(a), 则显微物镜的NA即为有效孔径。把物镜的 $NA=0.25$, LED的中心波长 $\lambda=580 \text{ nm}$ 代入(14)式中有 $L=9.28 \mu\text{m}=0.00928 \text{ mm}$, 在螺旋测微仪的刻度盘上一个格为 $0.01 \text{ mm} > 0.00928 \text{ mm}$, 以上的景深距离是在一个刻度格以内, 满足了测量精度的要求。

4.1.2 灵敏度计算

待测液体折射率变化 Δn 引起的 d 值变化 Δd 可由(9)式求出:

$$\frac{\Delta d}{\Delta n} = \frac{1}{n} \frac{d[-2d(R-r) - 2n_0 dr + n_0 Rr]}{n_0 Rr}.$$

设 $\Delta n/n=0.001$, 定义折射率灵敏度(即相对折射率改变 10^{-3} 引起的 d 值变化 Δd)满足

$$\Delta d = \left[1 - \frac{2d}{R} - \frac{2d(R-r)}{n_0 Rr} \right] d. \quad (15)$$

将毛细管参数($n_0=1.516$, $R=0.6584 \text{ mm}$, $r=0.3105 \text{ mm}$)

以及 $d_1=2.350 \text{ mm}$, $d_2=1.875 \text{ mm}$, $d_3=1.282 \text{ mm}$, $d_4=1.133 \text{ mm}$ 代入(15)式进行计算取其绝对值并考虑相应单位有:

$$\Delta d_1 = 26.8193 \mu\text{m}, \Delta d_2 = 16.6859 \mu\text{m}, \Delta d_3 = 7.4003 \mu\text{m}, \Delta d_4 = 5.6484 \mu\text{m}.$$

4.1.3 景深与灵敏度关系

根据(15)式可以画出测量的灵敏度曲线, 将景深值($L=9.28 \mu\text{m}$)与灵敏度曲线比较有图4。

根据图4和以上计算结果知, 对于纯水、乙醇有: $|\Delta d| > L=9.28 \mu\text{m}$, 即折射率的灵敏度都大于测距景深, 折射率的单次测量精度应优于0.001, 而

对于乙二醇、丙三醇 $|\Delta d| < L$, 测量精度则较低。

为保证精确测量, 则所测折射率的取值应在景深线与灵敏度曲线交点以左, 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, 即选用数值孔径较大的显微物镜。

4.2 技术特点

本技术的特点之一是有效的降低了景深值, 提高了测量的灵敏度。用CCD替代显微目镜, 使“焦线”位置落在物镜1倍焦距以外, 经过毛细管后的光斑覆盖物镜的光孔如图1(a), 通过物镜对“焦线”再进行成像, 增大了成像装置的数值孔径, 减小了成像系统的景深值, 提高了测量的灵敏度。同时把传统的用人眼通过显微镜筒的小视野判断转换到电脑显示屏上进行大视野的判断(如图5), 这样大大提高了判断的准确性, 避免了视觉疲劳带来的数据误差。本试验采用的是数值孔径为0.25的显微物镜和面阵CCD, 若要求测量精度更高且更好的实现实时观察的判断准确性则可选用数值孔径更大的显微物镜和像素更高、成像系统更稳定的线阵CCD。因为数值孔径大的显微物镜, 可以减小景深值, 提高测量灵敏度; 线阵CCD测量不仅能达到面阵CCD的测量精度还有光电变换信号和自扫描速度快, 频率响应高, 能够实现动态测量^[13], 并能在低照度下工作^[14]的特点。

本技术的特点之二是测量装置微型化。用LED替代原有的激光电源, 配合CCD成像系统, 不仅达到了实验所要求的光照度, 而且使实验装置的体积更加轻巧, 结构更加紧凑, 便于实现产品化。

本技术的特点之三是折射率的微量测量。玻璃毛细管焦点测量法最突出的特点是待测液体用量少。按毛细管内径 $r=0.3105 \text{ mm}$, 吸入样品的高度 $h=5 \text{ mm}$ 计算, 样品需要量 $V=\pi r^2 h=0.0015 \text{ mL}$ 。因而, 玻璃毛细管焦点测量法可以做微量液体介质的折射率测量, 这是传统液体介质折射率的测量方法无法实现的。此外, 在玻璃毛细管焦点测量法中, 待测样品基本处于封闭条件下完成测量, 有利于对有毒、有刺

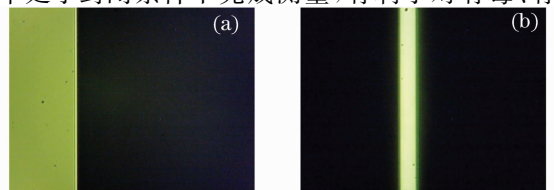


图5 电脑显示截取图(a)清晰轮廓图;(b)焦线图

Fig. 5 Images of computer (a) clear-cut image;

(b) focal line image

激性气味、易挥发性液体介质折射率的测量。

5 结 论

本文介绍了一种用毛细管焦点法精确测量微量液体的折射率的新技术。这种新技术具有待测液体用量极少、使用的设备简单、操作方便和折射率测量精度高的特点。若选用像素更高的 CCD 成像系统,数值孔径较大的显微物镜以及精度值优于 0.01 mm 的位移平台,可以进一步提高这种测量技术的测量精度。此技术在微量液体折射率的精确测量方面具有较好地应用前景。

参 考 文 献

- 1 2WA-J Abbe refractometer instruction manual, shanghai optical instrument 5 production 2WA-J 型阿贝折射仪使用说明书,上海光学仪器五厂生产
- 2 Hua Shiqun, Luo Ying, Hong Yun. Measurement of refractive index of liquid by the equal thickness interference[J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(11): 1542~1546
花世群, 骆英, 洪云. 基于等厚干涉原理的液体折射率测量方法[J]. *中国激光*, 2006, **33**(11): 1542~1546
- 3 Zhou Yu, Jia Guangming, Zhang Guizhong *et al.*. Using precision fabry-perot interferometer to measure refractive index of aqueous solution [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33** (s1): 345~348
周 瑜, 贾光明, 张贵忠 等. 用高精度法布里珀罗干涉仪测量液体的折射率 [J]. *中国激光*, 2006, **33**(s1): 345~348
- 4 Deng Guangan, Cai Zhigang, Zhang Yunhua *et al.*. Refraction index measurement of transparent material by using diffraction grating and CCD [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(1): 99~103
邓广安, 蔡志刚, 张运华 等. 用衍射光栅和 CCD 测量透明材料折射率 [J]. *光学学报*, 2004, **24**(1): 99~103
- 5 Li Qiang, Han Guanghui, Xing Mannan *et al.*. The apparatus of accurate measuring the refractive index of micro-quantity liquid [P]. *Patent of China*. Patent application No. : 200820081301.1
李 强, 韩广辉, 邢曼男 等. 一种精确测量微量液体折射率的仪器 [P]. 国家实用新型发明专利. 专利申请号: 200820081301.1
- 6 Pu Xiaoyun, Bai Ran, Xing Mannan *et al.*. Measuring the refractive index of micro-quantity liquid by using glass capillary [P]. *Patent of China*. 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
- 7 Xing Mannan, Bai Ran, Pu Xiaoyun. Novel measuring method for refractive index of micro-quantity liquid [J]. *Opt. 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]. *光学精密工程*, 2008, **16**(7): 1196~1201
- 8 Tian Xingshi, Lin Nanying, Yao Yuchang *et al.*. *Optics* [M]. Kunming: Press of Yunnan University, 1995
田兴时, 林南英, 姚裕昌 等. *光学* [M]. 昆明: 云南大学出版社, 1995
- 9 Wang Wuyi. *The Principal of Error and Disposal of Data* [M]. Harbin: Press of Harbin Institute of Technology, 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 An Liansheng. *Applied Optics*. The 3rd edition [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2004. 100~102
安连生. *应用光学* (第三版) [M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2004. 100~102
- 11 Yun Daoyin, Tan Hengying. *Engineering Optics*. The 2nd edition [M]. Beijing: China machine press, 2007. 67~72
郁道银, 谈恒英. *工程光学* (第二版) [M]. 北京: 机械工业出版社, 2007. 67~72
- 12 Seongsik Chang. *Lasing Characteristics of Deformed Micro Cavities* [D]. Yale University, 1998. 74~77
- 13 Sun Jie, Yuan Yuehui, Wang Zhuanyong. Comparison and analysis of algorithms for digital image processing in autofocusing criterion [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(1): 35~39
孙 杰, 袁跃辉, 王传永. 数字图像处理自动图像聚焦算法的分析和比较 [J]. *光学学报*, 2007, **27**(1): 35~39
- 14 Zeng Guangyu, Zhang Zhiwei, Zhang Cunlin *et al.*. *The Checking and Testing Technology of Light and Electricity* [M]. Beijing: Press of Tsinghua University, Press of Beijing Jiaotong University, 2006. 145~153
曾光宇, 张志伟, 张存林 等. *光电检测技术* [M]. 北京: 清华大学出版社, 北京交通大学出版社, 2006. 145~153