

利用液滴指纹图实现溶液折射率的精确测量

裘祖荣, 陈 哲, 樊玉铭

天津大学精密测试技术及仪器国家重点实验室, 天津 300072

摘要 提出一种利用光纤-电容液滴分析仪进行溶液折射率精确测量的方法。利用最小二乘法拟合得到与水表面张力近似溶液(NaCl、葡萄糖等)的液滴指纹图第一峰的光纤值与折射率之间的线性模型;仿真分析乙醇、丙醇等与水表面张力相差较大的溶液的表面张力对液滴外形的影响,并提出带表面张力修正的折射率计算模型。实验结果表明,利用所提出的线性模型得到的葡萄糖和 NaCl 溶液的折射率平均误差为 2.9447×10^{-4} ;利用带表面张力修正的折射率计算模型得到的为 1.4381×10^{-4} ,且测试样品的最大相对误差为 0.1258%。该方法对扩展液滴分析仪的适用性和提高其分析精度有一定意义。

关键词 测量; 光纤传感; 折射率; 表面张力; 液滴分析仪

中图分类号 TP212.9 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201737.0412002

Accurate Measurement of Liquid Refractive Index Using Liquid Droplet Fingerprints

Qiu Zurong, Chen Zhe, Fan Yuming

State Key Laboratory of Precision Measuring Technology and Instruments,
Tianjin University, Tianjin 300072, China

Abstract An accurate measurement approach to liquid refractive index of liquids with a fiber-capacitance droplet analyzer is proposed. A linear model between first peak values of liquid droplet fingerprints and refractive indexes is built by the least square method, where the surface tensions of glucose solutions and NaCl solutions are similar to that of water. The refractive index calculation model with surface tension modification is proposed based on the simulation analysis on influence of the surface tensions of ethanol and propanol solutions on droplet shape, where the surface tensions of ethanol solutions and propanol solutions have large difference with that of water. The experimental results show that, the mean error of glucose solutions and NaCl solutions by the linear model is 2.9447×10^{-4} , the mean error of the tested solutions by the refractive index calculation model with surface tension modification is 1.4381×10^{-4} , and the maximal relative error of tested solutions is 0.1258%. The proposed method is meaningful to extend applicability of fiber-capacitance droplet analyzers and improve the accuracy of refractive index measurement.

Key words measurement; optical fiber sensing; refractive index; surface tension; liquid droplet analyzer

OCIS codes 120.4640; 120.1880; 060.2370; 060.2370; 120.3930

1 引 言

液体是自然界物质存在的基本形态之一,对液体的分析与检测在环境科学、医药卫生、食品安全与公共安全等领域均具有重要意义^[1-3]。基于液滴的液体分析技术是通过检测液滴的生长过程得到反映液体表面张力、颜色、折射率、吸光度、黏度和浓度等多种物理、化学特性参数的,已发展成为简便、准确的液体鉴别手段。1992年,McMillan等^[4]提出基于光纤的液滴分析方法,即通过测量在液滴生长时的光纤接收的光强值来反映液体特性。1999年,Wang等^[5]提出基于电容的液滴分析方法,得到在介电常数已知的情况下电容值的变化值与液滴体积呈线性关系。这两种方法融合即形成光纤-电容液滴分析仪,用电容信号量化液滴体

收稿日期: 2016-09-29; **收到修改稿日期:** 2016-12-08

基金项目: 国家自然科学基金(51375338)

作者简介: 裘祖荣(1958—),男,博士,教授,主要从事精密测试技术及测量仪器方面的研究。E-mail: qzr@tju.edu.cn

积,弥补了以往光纤液滴分析仪的不足(供液泵的供液速率不均和液体挥发对指纹图的不良影响),提高了液滴指纹图的重复性和鉴别液体的精度^[6]。光纤-电容液滴分析仪通过光纤传感器和电容传感器监控液滴的生长过程,对多个周期的信号进行滤波和归一化,获得液体的液滴指纹图。液滴指纹图可以用于鉴别液体真伪^[7]。此外,通过提取液滴指纹图的特征值,也可以估算被测液体的物理或化学参数,如进行表面张力的测量等^[5]。

溶液的折射率是溶液基本材料属性之一,目前有多种溶液折射率的测量方法,如基于侧边抛磨光纤表面等离子体共振的折射率测量法和基于光纤法布里-珀罗的折射率测量法等^[8-10]。最常用的阿贝折射仪利用掠面入射法测量溶液折射率^[11]。蔗糖溶液的液滴指纹图中的光纤信号与液体折射率之间存在正相关关系,但此关系不适用于甲醇、乙醇等与水表面张力相差较大的溶液^[4]。孙伟民等^[12]曾针对不同浓度的乙醇溶液,利用光纤液滴指纹图中的彩虹峰估算液体折射率。

本文通过实验与仿真提出一种更适用于光纤-电容液滴分析仪的溶液折射率测量方法,给出了液滴指纹图第一峰的光纤光强电压值与折射率之间的线性模型和带表面张力修正的折射率计算模型,并探讨了二者的适用范围和测量精度。

2 仪器设计与原理介绍

实验采用自制的光纤-电容液滴分析仪获取液滴指纹图,其组成如图 1 所示,系统采用微流供液泵(A.99 型, RAZEL)将注射器中的样品以 8 mL/h 的恒流速推入铜制滴头中形成液滴。滴头设计成 90° 的倒锥形,增加滴头的自润湿性。采用卤钨灯(LS-1, Ocean Optics, 美国)作为输入光纤的光源,光纤(P600-050-VIS-NIR, Ocean Optics, 美国)插入到露出滴头锥面 1 mm 处,光束经光纤传导后,在液滴内发生折射与反射,最终有部分光线被探测光纤捕捉。探测光纤将接收到的光传输到光电传感器中,最后通过微控制器(MCU)计算出光纤光强电压值。系统的另一部分由滴头和与其同心的铜制圆环外壁共同组成电容传感器,电容信号同样由 MCU 采集,用来反映液滴体积。因为液滴发生装置的温度与湿度会影响电容传感器的准确度,所以系统利用温湿度传感器对液滴分析仪的工作环境进行监测,对电容信号误差进行补偿。MCU 采集到的光纤、电容与温湿度信号通过串口发送至计算机(PC),由 PC 进行后续的数据处理与计算。

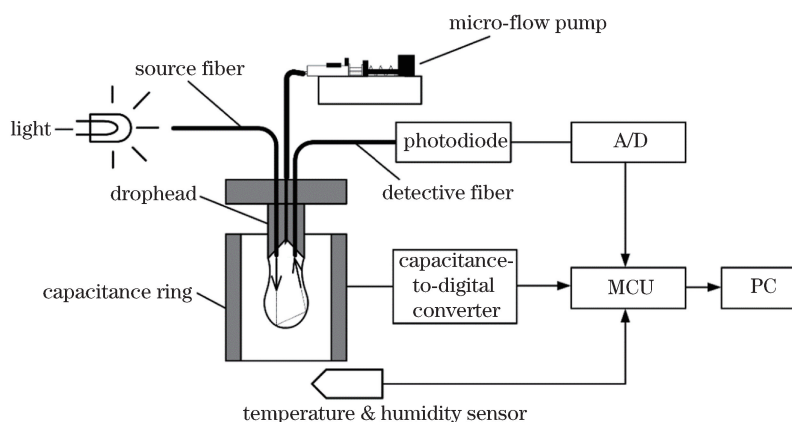


图 1 光纤-电容液滴分析仪的组成示意图

Fig. 1 Composition diagram of the fiber-capacitance droplet analyzer

随着液滴生长,光纤信号和电容信号将不断变化,将两个相邻液滴掉落的间隔视为一个周期,周期内变化的光纤信号与电容信号相融合即可构成液滴指纹图。在确定环境温湿度、滴头结构和光纤位置条件下,液体的液滴指纹图具有唯一性。体积分数为 50% 的乙醇溶液的典型液滴指纹图如图 2 所示,研究表明^[13],每个液滴指纹图都为两峰一谷的形式,其中第一个峰称为虹峰,虹峰点所对应的光纤光强电压值被称作第一峰值(FPV);第二个峰称为张力峰。

为了探究液滴指纹图与溶液折射率的关系,将多种不同浓度的实验室常见试剂作为研究对象,即:质量

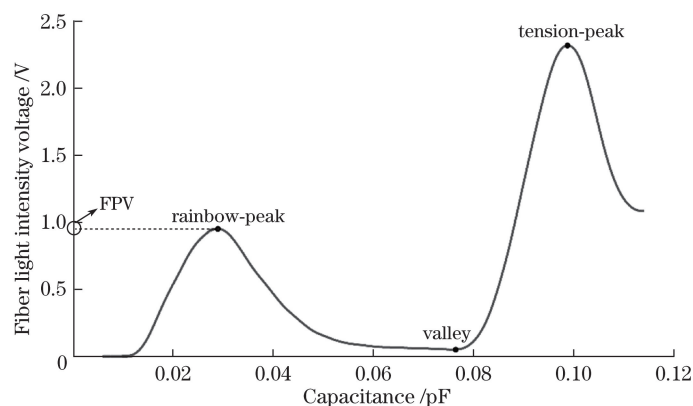


图 2 体积分数为 50% 的乙醇溶液的典型液滴指纹图

Fig. 2 Typical liquid droplet fingerprint of the ethanol solution with 50% volume fraction

分数分别为 0%、1%、2%、...、10% 的葡萄糖溶液和 NaCl 溶液；体积分数分别为 10%、20%、30%、...、100% 的乙醇、甲醇、正丙醇、异丙醇溶液；质量分数为 6% 的 Na_2SO_4 溶液；质量分数为 8% 的 K_2SO_4 溶液。所有化学试剂的纯度规格均为分析纯。

本文以 WYA-2W 型阿贝折射仪测得的溶液折射率为参考标准。此仪器的折射率测量精度为 2×10^{-4} 。实验中,为了减小随机误差,每种样品的折射率均测量 5 次并取平均值。此外,本文涉及到的折射率值均为相对折射率。

3 利用液滴指纹图测量折射率

3.1 FPV 与折射率的线性转换模型

液滴指纹图可以反映溶液的多种特性^[13],冯国红等^[14]利用液滴分析仪对 NaCl 溶液的盐度进行检测的研究中发现,NaCl 溶液的液滴指纹图随质量分数的上升而向上平移,并呈良好的线性关系,因此提取液滴指纹图的光纤光强电压值即可推断出 NaCl 溶液的质量分数。进一步实验发现,其他盐溶液以及葡萄糖溶液也有类似的线性关系存在。

图 3(a)为葡萄糖溶液质量分数以 1% 为间隔从 0% 到 10% 的液滴指纹图集合,图 3(b)为 NaCl 溶液质量分数以 1% 为间隔从 0% 到 10% 的液滴指纹图集合。从图中可见,随着葡萄糖溶液和 NaCl 溶液的质量分数上升,两种溶液的 FPV 均呈现等间隔的上升趋势。此外,这些溶液的质量分数与折射率之间同样存在线性关系^[15-16],进而可以预估这些溶液的 FPV 与液体折射率之间同样应该存在线性关系。

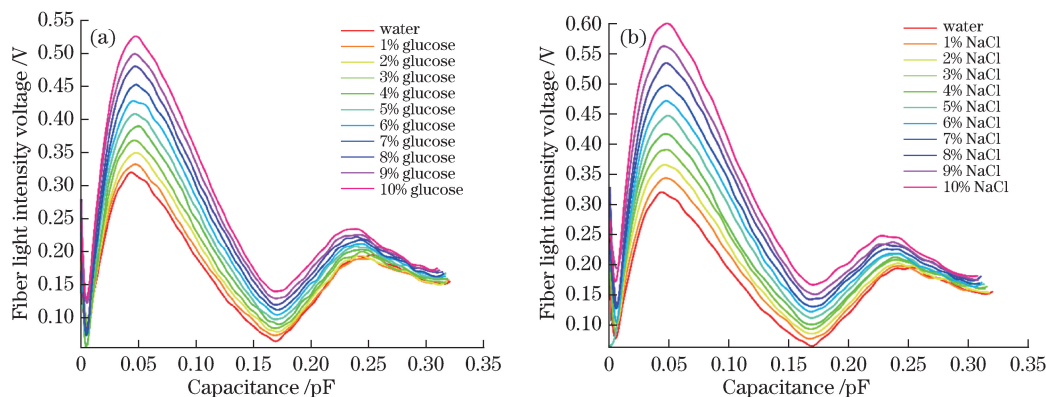


图 3 不同质量分数溶液的液滴指纹图对比。(a) 葡萄糖溶液；(b) NaCl 溶液

Fig. 3 Comparison of liquid droplet fingerprints of liquids with different mass fractions.

(a) Glucose solutions; (b) NaCl solutions

光作为检测液滴特性的重要手段,在光纤-电容液滴分析仪中用来反映液体的诸多信息。当液体的形状发生变化时,由于光路改变,探测光纤接收到的光强也会相应改变。图 4 为液滴内部光线传输示意图,液滴

外部为空气,光源光纤发出的光在液滴边界既有反射又有折射,因为液体的折射率比空气的折射率大,所以当光从光密介质入射到光疏介质时,所有入射角大于临界角的光线全部发生反射,即产生全反射现象。假定空气折射率为 1,由折射公式可知

$$n = 1/\sin c, \tag{1}$$

式中 n 为液体折射率,即光密介质的折射率, c 为产生全反射的临界角。随着葡萄糖和 NaCl 的质量分数上升,液体折射率上升, c 相应减小,因此液滴内部能够发生全反射的光线会增加,最终导致探测光纤接收到的光强增加。从液滴指纹图上看,FPV 会随着质量分数上升而变大,即当溶液质量分数升高时,溶液折射率增大,液滴指纹图对应的 FPV 也相应增大。

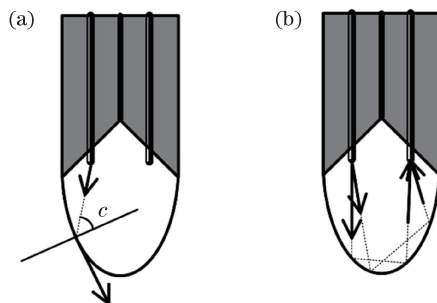


图 4 (a)临界光线与临界角;(b)液滴内部光线传输示意图

Fig. 4 (a) Critical light and critical angle; (b) schematic of light transmission inside of the droplet

为了进一步探究溶液折射率与 FPV 之间的数值关系,对葡萄糖溶液与 NaCl 溶液进行深入分析。图 5 中散点表示溶液 FPV 与实测折射率的关系,其中菱形代表 NaCl 溶液,圆形代表葡萄糖溶液。可以看出,无论是葡萄糖溶液还是 NaCl 溶液,液滴指纹图的 FPV 与折射率均呈线性关系,且两种溶液的斜率一致,由最小二乘法拟合得到二者之间的线性相关函数为

$$r = 1.3137 + 0.0622U_{FP}, \tag{2}$$

式中 r 为折射率, U_{FP} 为 FPV。线性相关函数的判定系数 $R^2 = 0.995$,显著水平为 1.37×10^{-7} 。线性模型如图 5 中直线所示,星号为模型估算的折射率值,可见,模型预估值与实际测量值相差非常小。所有数据的最大残差为 7.8124×10^{-4} ,平均残差为 2.9447×10^{-4} 。

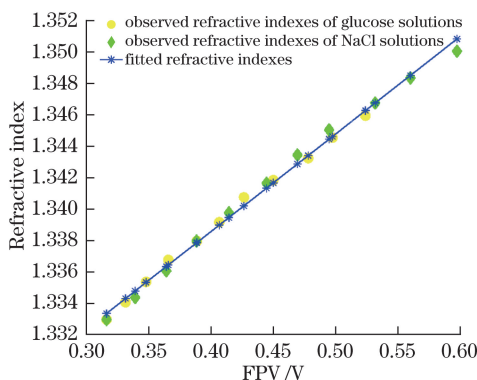


图 5 葡萄糖溶液和 NaCl 溶液的 FPV 与折射率散点图以及线性模型

Fig. 5 Scatter diagram and linear model of FPVs versus refractive indexes of glucose solutions and NaCl solutions

3.2 线性模型的局限与仿真分析

为了验证上述线性相关函数的适用性,分别用质量分数为 6% 的 Na_2SO_4 溶液,质量分数为 8% 的 K_2SO_4 溶液,以及甲醇、乙醇、异丙醇和正丙醇溶液进行验证,结果如图 6 所示。从图中可以看出,质量分数为 6% 的 Na_2SO_4 溶液,质量分数为 8% 的 K_2SO_4 溶液和甲醇溶液的折射率预测相对准确,而乙醇、异丙醇和正丙醇溶液的折射率预测值与阿贝折射仪检测到的折射率相差非常大。这说明 FPV 与折射率的线性模型只适用于部分溶液。除溶液折射率外,还有其他因素影响液滴指纹图的 FPV。

由上述分析可知,液滴指纹图的 FPV 受液滴形状的影响,而早在 1919 年 Harkins 等^[17]针对利用毛细

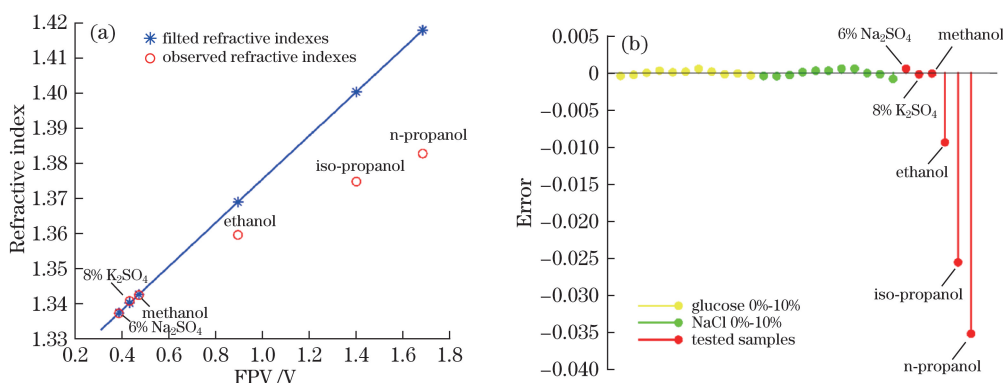


图 6 线性模型估算结果。(a) 折射率；(b) 估计值与阿贝折射仪测量值之间的误差

Fig. 6 Estimated results with the linear model. (a) Refractive indexes; (b) errors of estimated values compared with measured values by Abbe refractometer

管缓慢供液形成的液滴,提出其边界张力与液滴的体积可以近似表示为

$$F(\rho_1 - \rho_2)Vg = R\sigma, \quad (3)$$

式中 ρ_1 为液体密度, ρ_2 为空气密度, V 为液滴体积, g 为重力加速度, R 为产生液滴的毛细管的半径, σ 为表面张力, F 为经验修正系数。(3) 式表明液体的表面张力会直接影响液滴的体积,进而改变液滴形状和 FPV。另外,已有多项研究利用高速 CCD 摄像机对液滴分析仪的液滴生成过程进行监测,得到不同液滴的表面轮廓^[18-20],但该方法在增加了实验系统复杂性的同时也提高了数据处理的难度。

利用 COMSOL 多物理场耦合建模分析软件对液滴的生成过程进行建模分析,图 7 为利用该软件的层流模块模拟得到的水和乙醇溶液在滴头上形成的液滴表面轮廓图。仿真中使用与实验液滴分析仪尺寸相同的锥形滴头;为加快分析速度,给定液体的进给速率为 2 mL/min;从液滴开始生长的时刻记录,一直到液滴掉落;每个周期取 10 个时刻。从图 7 中可见,水的液滴生长过程与乙醇的液滴生长过程明显不同,由于水的表面张力为 70 mN/m,远大于乙醇的 21 mN/m,所以水的液滴形状比乙醇的更圆润饱满,体积更大。

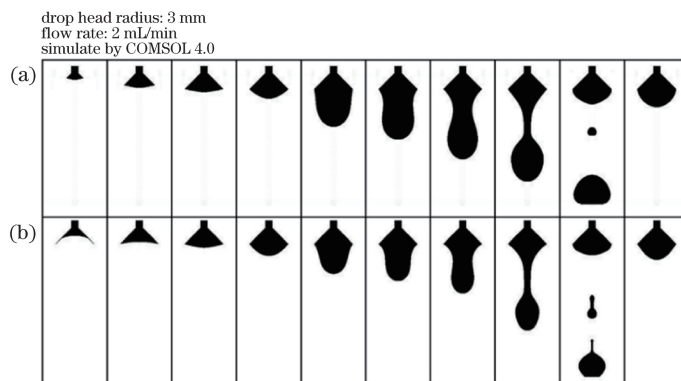


图 7 COMSOL 液滴仿真模型。(a) 水；(b) 乙醇

Fig. 7 Droplet simulation model of COMSOL. (a) Water; (b) ethanol

上述理论与仿真均表明,乙醇等与水表面张力相差较大的液体的表面张力对 FPV 的影响不可忽略,即此时线性模型已不再适用,需要引入带表面张力修正的折射率计算模型。

3.3 带表面张力修正的折射率计算模型

为了建立表面张力、FPV 和折射率之间的关系,除了不同质量分数的葡萄糖溶液和 NaCl 溶液,另外新增体积分数分别为 10%、20%、...、90% 的乙醇溶液作为训练样本。所有样本溶液和测试溶液的表面张力可从工具手册及相关文献中查得^[21-22],不同溶液的折射率 r 可通过阿贝折射仪测得,FPV 可由光纤-电容液滴分析仪测得。同时,对表面张力和 FPV 进行折射率回归分析,可以得到回归函数为

$$r = 1.2603 + 0.1007U_{FP}^{1/3} + 0.002\exp[0.05(\sigma - 80)]. \quad (4)$$

FPV、表面张力 σ 和折射率 r 估算值的三维曲面如图 8 所示,图中绿色圆点代表所有的训练样本溶液折射率的测量值,红色圆点代表质量分数为 6% 的 Na_2SO_4 、质量分数为 8% 的 K_2SO_4 、甲醇、乙醇、异丙醇和正丙醇等 6 种测试溶液折射率的测量值。因为测量值与估算值有误差,因此图 8 中圆点和三维曲面并不是完美的重合。图 9 给出了所有训练样本和测试溶液的残差(平均残差为 3.0246×10^{-4})。若只考虑葡萄糖溶液和 NaCl 溶液,它们的平均残差仅为 1.4381×10^{-4} ,比利用未修正的线性模型得到的平均残差减小了一半,说明将表面张力考虑到估算公式中可以更好地估算溶液的折射率。

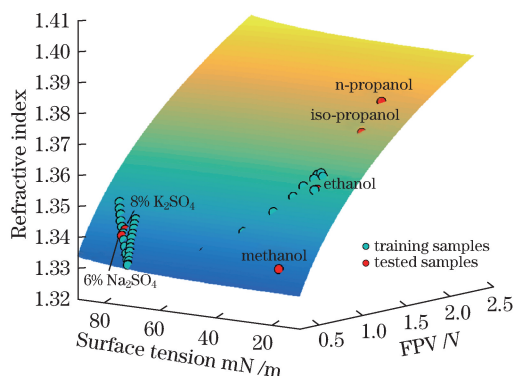


图 8 带表面张力修正的三维折射率计算模型

Fig. 8 3D refractive index calculation model with surface tension compensation

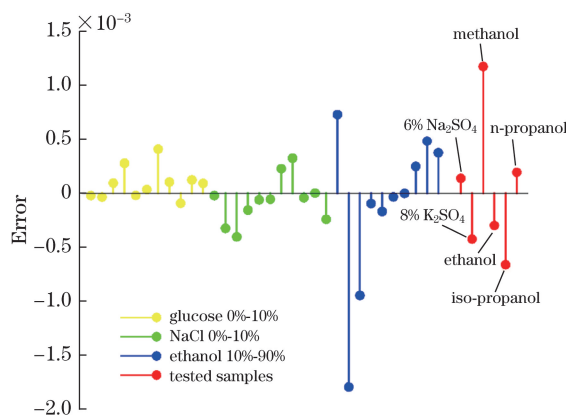


图 9 带表面张力修正的折射率计算模型误差图

Fig. 9 Errors of refractive index calculation model with surface tension compensation

此外,实验中采用的溶液表面张力由查表所得,而 Wang 等^[5]的研究给出了利用液滴指纹图中的电容传感器数据粗略估算液体表面张力的方法。因此,在(4)式中,可以利用液滴指纹图中的 FPV 和估算的表面张力值计算折射率,省去测量表面张力的步骤。

液滴指纹图的形成受到多种因素影响^[23],若要保证其唯一性,则需滴头形状、光纤插入深度、光源和光纤特性等与本文中的实验装置完全一致。因此,在使用上述溶液折射率估算方法时,仍需根据实际装置对估算函数中的参数进行适当修正,但保持公式形式不变。

4 结 论

研究了一种利用光纤-电容液滴分析仪进行溶液折射率精确测量的方法。通过实验与 COMSOL 仿真发现,对于葡萄糖以及一些盐类等表面张力与水接近的透明液体,可以通过液滴指纹图中第一峰所对应的光纤光强电压值(FPV)与折射率的线性模型估算溶液折射率;对于如乙醇、丙醇等表面张力与水有很大差别的透明液体,提出了一种带表面张力修正的溶液折射率计算模型。

利用所提出的线性模型得到的葡萄糖和 NaCl 溶液的折射率平均误差为 2.9447×10^{-4} ;利用带表面张力修正的溶液折射率计算模型得到的这两种溶液的折射率平均误差仅为 1.4381×10^{-4} ,所有测试样品

的平均误差为 3.0246×10^{-4} ,测试样品的最大相对误差为0.1258%。所提出的基于液滴指纹图测量溶液折射率的方法获得的结果更准确,对扩展液滴分析仪的应用和寻找溶液折射率测量新方法具有参考意义。

参 考 文 献

- [1] Whitesides G M. The origins and the future of microfluidics[J]. *Nature*, 2006, 442(7101): 368-373.
- [2] Zhu Y, Fang Q. Integrated droplet analysis system with electrospray ionization-mass spectrometry using a hydrophilic tongue-based droplet extraction interface[J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82(19): 8361-8366.
- [3] Snyder L R, Kirkland J J, Glajch J L. *Practical HPLC method development*[M]. Hoboken: John Wiley & Sons, 2012.
- [4] McMillan N D, Finlayson O, Fortune F, *et al.* The fibre drop analyser: a new multianalyser analytical instrument with applications in sugar processing and for the analysis of pure liquids[J]. *Measurement Science and Technology*, 1992, 3(8): 746.
- [5] Wang C H, Augousti A T, Mason J, *et al.* The capacitive drop tensiometer — a novel multianalysing technique for measuring the properties of liquids[J]. *Measurement Science and Technology*, 1999, 10(1): 19.
- [6] Qiu Zurong, Zhang Guoxiong, Wang Chunhai, *et al.* Study on the technology of drop analysis[J]. *Journal of Tianjin University (Science and Technology)*, 2001, 34(5): 587-590.
裘祖荣, 张国雄, 王春海, 等. 液滴分析技术的研究[J]. *天津大学学报(自然科学与工程技术版)*, 2001, 34(5): 587-590.
- [7] Song Q, Zhang G X, Qiu Z R, *et al.* Discrimination among different liquids based on correlation comparison between liquid drop fingerprints[J]. *Instrumentation Science & Technology*, 2005, 33(3): 339-354.
- [8] Chen Xiaolong, Luo Yunhan, Xu Mengyun, *et al.* Refractive index and temperature sensing based on surface plasmon resonance fabricated on a side-polished fiber[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(2): 0206005.
陈小龙, 罗云瀚, 徐梦云, 等. 基于侧边抛磨光纤表面等离子体共振的折射率和温度传感研究[J]. *光学学报*, 2014, 34(2): 0206005.
- [9] Singh S. Diffraction method measures refractive indices of liquids[J]. *Physics Education*, 2004, 39(3): 235.
- [10] Liu Weijun, Rao Yunjiang, Ran Zengling, *et al.* Novel Fabry-Pfraction fiber-optic refractive-index sensor based on laser micromachining[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, 28(7): 1400-1404.
刘为俊, 饶云江, 冉曾令, 等. 基于激光微加工的新型光纤法布里-珀罗折射率传感器[J]. *光学学报*, 2008, 28(7): 1400-1404.
- [11] Xin Duqiang, Zhu Min, Xie Yanlei, *et al.* Several measuring methods of the refractive index of liquid[J]. *College Physics*, 2007, 26(1): 34-37.
辛督强, 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.
- [12] Sun Weimin, Liu Qiang, Li Yingjuan, *et al.* Analysis of liquid samples of alcohol solutions etc. based on the fiber fingerprint drop trace[J]. *Journal of Harbin Engineering University*, 2006, 27(6): 931-934.
孙伟民, 刘 强, 李颖娟, 等. 利用光纤液滴指纹图分析酒精溶液等液体试样[J]. *哈尔滨工程大学学报*, 2006, 27(6): 931-934.
- [13] Qiu Zurong. *Research on droplet analysis technology*[D]. Tianjin: Tianjin University, 2000.
裘祖荣. 液滴分析技术的研究[D]. 天津: 天津大学, 2000.
- [14] Feng Guohong, Qiu Zurong, Yan Jie, *et al.* Detection of salinity in water with fiber-capacitance droplet analysis technology[J]. *Journal of Optoelectronics·Laser*, 2013, 24(5): 975-981.
冯国红, 裘祖荣, 阎 洁, 等. 光纤-电容液滴分析技术用于水的盐度检测[J]. *光电子·激光*, 2013, 24(5): 975-981.
- [15] Bai Z S, Liu Z Q, Xu H U. An experienced formula about the connection of refraction index and consistence of several liquid[J]. *Journal of Yan'an University*, 2004, 23(1): 33-34.
- [16] Zhang Zhiwei, Yin Weifeng, Wen Tingdun, *et al.* Study on the relational expression of solution concentration and its refractive index[J]. *Journal of North University of China (Natural Science Edition)*, 2009, 30(3): 281-285.
张志伟, 尹卫峰, 温廷敦, 等. 溶液浓度与其折射率关系的理论和实验研究[J]. *中北大学学报(自然科学版)*, 2009, 30(3): 281-285.
- [17] Harkins W D, Brown F E. The determination of surface tension (free surface energy), and the weight of falling drops: the surface tension of water and benzene by the capillary height method[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1919, 41(4): 499-524.

- [18] Chen Haixu, Zhang Guoxiong, Qiu Zurong. Image liquid drop analysis technology based on CCD[J]. Journal of Optoelectronics·Laser, 2006, 17(8): 1004-1008.
陈海秀, 张国雄, 裘祖荣. 基于 CCD 的图像液滴分析技术的研究[J]. 光电子·激光, 2006, 17(8): 1004-1008.
- [19] Ji Hongbing, Hu Yingru. Liquid droplet image processing and feature extraction[J]. Optical Instruments, 2010, 32(2): 34-38.
季宏兵, 扈映茹. 液滴图像处理与特征提取[J]. 光学仪器, 2010, 32(2): 34-38.
- [20] Carbery D, McMillan N D, O'Neill M, *et al.* Experimental observations with ultra-speed imaging revealing new complex detail of drop separation processes from a large diameter drophead[C]. Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2011, 307(1): 012046.
- [21] Ma Peisheng. A brief guide to chemical property data[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013.
马沛生. 化工物性数据简明手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [22] Yang Yuping, Wang Nong. The measurement and analysis of several alcohol solution surface tension[J]. Guangdong Chemical Industry, 2010, 37(3): 180, 215.
杨宇平, 王 农. 几种醇溶液表面张力的测定与分析[J]. 广东化工, 2010, 37(3): 180, 215.
- [23] Yuan Hui. The research on the influence factors of fiber-capacitive liquid drop fingerprint[D]. Beijing: Beijing University of Posts and Telecommunications, 2014.
袁 晖. 光电液滴指纹图影响因素的研究[D]. 北京: 北京邮电大学, 2014.