

基于掠入射法溶液浓度测量系统研究

金清理

(温州师范学院 物理与电子信息学院, 浙江温州 325027)

摘要 根据溶液浓度与其折射率的关系, 提出用掠入射法测量溶液浓度的方法. 利用其临界光线的折射角进行透明介质溶液浓度的精确测量, 研发出测量实验系统. 分析了临界光线的折射角与其浓度的关系, 给出溶液浓度与折射角之间的简单数学解析式. 用该系统对 5%~80% 的甘油溶液进行测量, 结果最大绝对偏差小于 0.003%.

关键词 掠入射法; 临界光线折射角; 测量系统; 溶液浓度; 浓度测量

中图分类号 O432.2 **文献标识码** A

0 引言

因液体的折射率取决于其浓度 c 和温度 T , 通过测量溶液的折射率来计算溶液浓度是常用的方法之一. 测量介质的折射率方法很多^[1~4], 用折射率计算其浓度一般较为复杂, 往往需要其它有关的参量, 给工程应用带来不便. 本文提出用掠入射法测量介质临界光线的折射角来测定溶液的浓度, 选用分光计及三棱镜等普通器材, 测量环境宽松. 设计和加工了一个简单器件与三棱镜配套, 通过 CCD 采集, 计算机监视测量系统, 能用于生产过程中对溶液浓度进行实时检测. 除了具有操作简便, 精确度高的特点外, 该系统的光源强弱和波长变化对测量结果影响小, 对光源具有广泛的适用性, 使其适合于工程实际的应用. 此法测量溶液浓度廉价, 并适合于易燃易爆等溶液的测量.

1 掠入射法测量溶液浓度的原理与系统

1.1 测量原理

根据掠入射法测量折射率的原理^[5], 被测介质的折射率有

$$c(\varphi) = \frac{\rho_1 \ln n_2 - \rho_1 \ln(\sin A \sqrt{n'^2 - \sin^2 \varphi} - \cos A \sin \varphi)}{(\rho_2 - \rho_1) \ln(\sin A \sqrt{n'^2 - \sin^2 \varphi} - \cos A \sin \varphi) - (\rho_2 \ln n_1 - \rho_1 \ln n_2)} \quad (4)$$

根据式(4), 其它物理参量已知时, 测定 φ 角就可以计算溶液的质量浓度.

1.2 测量光路和信号采集与处理系统

光路结构如图1, 用有机玻璃做成 $23 \times 14 \times 8$ mm 的“梭子”形, 一边开口的小工件. 将其开口粘在三

$$n = \sin A \sqrt{n'^2 - \sin^2 \varphi} - \cos A \cdot \sin \varphi \quad (1)$$

棱镜角, φ 为掠入射临界光线的折射角, 如图 1. 由式(1)知, 测量时只要满足 $n' > n$, 就符合光路的设计要求. 由于溶液的折射率随溶液浓度的变化而变化, 将溶液填充到三棱镜的 AC 面, 不同浓度的溶液, 其临界光线的折射角不同. 式(1)表明, 溶液折射率与其临界光线折射角成非线性反比关系 $n \propto \varphi^{-1}$, 当折射率增大时, φ 角缩小, 反之, φ 角增大. 因此通过测量 φ 角可计算溶液的折射率.

溶液折射率与浓度之间满足对数混合法则^[6]

$$\lg n = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \lg n_1 + \frac{V_2}{V_1 + V_2} \lg n_2 \quad (2)$$

式中 V_1, V_2 分别为混合前溶质和溶剂的体积, n_1, n_2 分别为 20°C 时溶质和溶剂的折射率, n 为混合溶液的折射率. 设溶质和溶剂的密度分别为 ρ_1, ρ_2 , 溶液质量为 m , 质量百分比浓度为 $c(n)$, 则由式(2)可得^[6]

$$c(n) = \frac{\rho_1 \ln n_2 - \rho_2 \ln n}{(\rho_2 - \rho_1) \ln n - (\rho_2 \ln n_1 - \rho_1 \ln n_2)} \quad (3)$$

将式(1)代入式(3), 可得临界光线的折射角和浓度的关系

棱镜 AC 面上, 两端用导管连接, 被测溶液通过导管流过小工件与三棱镜面 AC 紧密接触使其无气泡. 为保持紧密接触而无气泡, 工业生产在线检测时, 溶液要有一定的流速, 生产线上分管子的口径略大于小工件的口径时, 保持紧密接触而无气泡是容易做到的. 整个装置与上海理工大学附属厂的 FGY-01 型分光计配套使用, 分光计的最小读数值为 $15''$. 试验光源分别为绿色激光器 ($\lambda = 532$ nm) 和 He-Ne

激光器($\lambda=632.8\text{ nm}$),通过 $\phi 1.5\text{ mm}$ 的光纤以掠入射角照射到三棱镜的 AC 面. 在 AB 面法线处的出射光半荫视场位置,通过自准直望远镜测量,望远镜的目镜处连接 CCD 采集信号,并送到计算机进行监视,如图 2.

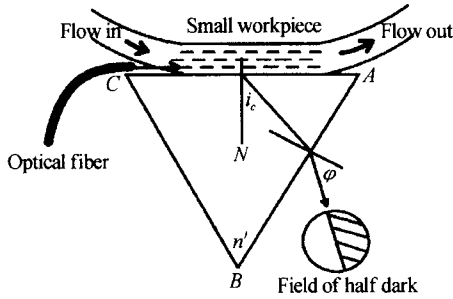


图 1 掠入射法测量溶液浓度原理
Fig. 1 Measurement method of solution concentration

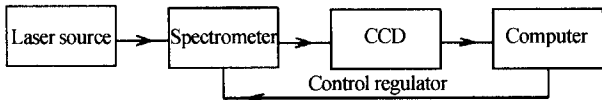


图 2 测量系统原理
Fig. 2 Schematic diagram of measuring system

2 溶液浓度与临界光线折射角关系的标定

虽然测定溶液临界光线的折射角 φ 代入式(4)可以计算浓度,但计算溶液浓度需要知道溶质和溶剂的密度、折射率等参量,在实际应用中不方便,而且式(4)计算复杂. 因此对测量系统进行标定,寻找溶液浓度与折射角间的简单数学解析关系式.

利用一组浓度已知的标准甘油溶液,依次测量其对应的折射角,运用数学手段对浓度与折射角之间的关系进行拟合. 标准溶液的配制方法:按 $c = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \times 100\%$ 的关系配制, m_1 、 m_2 分别为溶质和溶剂质量,用电子天平称量甘油和蒸馏水,天平的误差为 10^{-4} g ,根据误差理论,配制的标准溶液浓度最大相对误差为 $\pm 0.00008\%$,此值已远小于测量准确度的要求. 实验中对 9 组数据进行测量, I 表示 $\lambda = 532\text{ nm}$ 的测量数据, II 表示 $\lambda = 632.8\text{ nm}$ 的测量数据,测量时将溶液灌入小工件中两端封住,并使小工件中无气泡,结果如表 1.

表 1 测量与拟合数据

标准溶液浓度/%	10.000	20.000	30.000	40.000	50.000	60.000	70.000	80.000	90.000
I 临界光线折射角(φ)	16°26'30"	15°17'30"	14°3'15"	12°43'15"	11°16'45"	9°41'45"	7°58'	6°3'45"	3°56'45"
拟合溶液浓度/%	9.9997	19.9934	30.0094	39.9959	49.9961	60.0005	70.0080	80.0046	90.0012
拟合绝对误差/%	0.0003	0.0066	0.0094	0.0041	0.0039	0.0005	0.0080	0.0046	0.0012
II 临界光线折射角(φ)	16°31'15"	15°23'45"	14°11'	12°50'45"	11°24'30"	9°50'	8°6'15"	6°11'30"	4°5'8"
拟合溶液浓度/%	9.9994	19.9947	30.0062	40.0019	49.9968	60.0002	70.0048	80.0012	90.0009
拟合绝对误差/%	0.0006	0.0053	0.0094	0.0019	0.0032	0.0002	0.0048	0.0012	0.0009

采用三角函数关系式拟合,拟合方程为

$$c(\varphi) = \frac{A}{\cos(\varphi + \varphi_0)} + C_0 \quad (5)$$

式中 $c(\varphi)$ 为溶液质量浓度, A 、 C_0 、 φ_0 为拟合常量,拟合曲线如图 3. 拟合结果为 $A = -198.823$, $C_0 = 362.729$, $\varphi_{0I} = 39.250^\circ$, $\varphi_{0II} = 39.122^\circ$, 标准偏差为 $\sigma_{cI} = 0.0056$, $\sigma_{cII} = 0.0031$, 回归曲线与实际数据吻合相当好,拟合计算式结果如下

$$\begin{cases} c_I(\varphi) = \frac{198.823}{\cos(\varphi + 39.250^\circ)} + 362.729 \\ c_{II}(\varphi) = \frac{198.823}{\cos(\varphi + 39.122^\circ)} + 362.729 \end{cases} \quad (6)$$

对于同种溶液,其浓度与折射率的关系 $c = N(n)$ 已确定,即拟合方程已确定;而折射率与波长有 $n \propto \lambda^{-1}$ 的关系, λ 不同结果是 φ 角改变,拟合曲线向右或向左移动,测量结果是相同的.

温度对测量结果的影响,主要是液体随温度的升高而产生体积膨胀,引起密度的降低和折射率的变化,从而引起 φ 角的改变. 对 30.000% 的标准溶液利用恒温器加热和恒温,分别在 $(18 \pm 1)^\circ\text{C}$, $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$, $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ 三种温度状态以 $\lambda = 532\text{ nm}$ 为光

源进行测量,结果 φ 角分别 $14^\circ 3' 15''$, $14^\circ 3' 15''$ 和 $14^\circ 3' 23''$, 温度对测量结果影响很小, $\Delta T \approx 20^\circ\text{C}$ 时, $\Delta\varphi = 8''$, $\Delta c(\varphi) = 0.006\%$. 其偏差在随机误差范围内,温度的变化引起 $\Delta\varphi$ 的改变量很小,从而工程应用中温度的变化引起的测量误差可以忽略.

一般情况,液体的温度膨胀系数 α 很小,为 10^{-6} C^{-1} 量级,引起密度的变化为

$$\rho' = \frac{1}{1 + \alpha \Delta T} \quad (7)$$

若取 $\alpha = 10^{-5}\text{ C}^{-1}$ (绝大多数液体膨胀系数都小于 10^{-5} C^{-1}), 温度升高或降低 10°C 产生的密度变化小于 0.001% . 如果需要非常精确测量特定温度下的液体浓度,可在该温度下对测量系统进行标定,获得此温度下溶液浓度与折射角 φ 之间的关系.

3 应用结果与讨论

3.1 测量试验

利用上述系统和拟合关系式,对配制浓度已知的甘油溶液进行测量试验,溶液配制方法同前,测量在室温下进行,结果如表 2.

表2 测量试验数据

标准溶液浓度/%	5.310	10.230	20.100	35.100	40.500	60.430	75.210	80.100
I 试验 1	5.309	10.231	20.101	35.100	40.501	60.428	75.209	80.099
I 试验 2	5.310	10.229	20.102	35.101	40.503	60.429	75.211	80.102
I 试验 3	5.309	10.231	20.099	35.101	40.499	60.430	75.211	80.101
测量平均溶液浓度/%	5.309	10.230	20.101	35.101	40.501	60.429	75.210	80.101
绝对偏差/%	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001
II 试验 1	5.307	10.233	20.098	35.103	40.497	60.431	75.212	80.101
II 试验 2	5.311	10.231	20.103	35.103	40.499	60.432	75.210	80.103
II 试验 3	5.311	10.230	20.099	35.102	40.502	60.430	75.212	80.103
测量平均溶液浓度/%	5.312	10.231	20.102	35.103	40.502	60.431	75.211	80.103
绝对偏差/%	0.002	0.001	0.002	0.003	0.002	0.001	0.001	0.003

3.2 结果分析与讨论

由于系统浓度的测量信号是通过掠入射光的临界光线形成的半荫视场获得,目前的光电探测器件(CCD)性能一般很稳定,半荫视场通过放大在监视器中,调节望远镜的位置,使叉丝交点与半荫视场明暗分界线重合即可,采集的图像明亮而清晰,因此,光源的强度变化对测量结果无影响.光源的波长(λ)对临界光线的折射角有微小的变化,但在工程应用前光源对溶液的浓度进行标定,找出相应的拟合常量,对测量结果就没有影响.另外试验在室内灯光照明下的工作环境中进行,无须遮光和其它特殊的要求.误差的主要来源是分光计的读数误差所造成,分光计的最小读数值为 $\pm 15''$,根据溶液浓度与折射角的拟合关系,试验中引起的溶液浓度的最大偏差为0.003%,此误差符合随机分布.通过多次测量可以消除由于因读数而引起的误差.对于其它溶液测量方法相同,事先配制标准溶液进行测量标定,找出拟合方程得到解析关系式即可.若要进一步改善系统的测量准确度,可采取以下措施:①分光计的读数窗刻度通过输入计算机放大而进行监视与读数,有利于读数的精确度.②改善拟合模型,比如分段拟合、增加拟合点数等.

4 结论

根据光的折射定律,用掠入射法测量溶液浓度,系统测量结果不受光源强弱的影响,对光源具有广泛的适用性,在工程实际应用中具有非常重要的意义.用浓度为5%~80%的甘油溶液试验中,测量

值与标准值之间的平均绝对偏差小于0.003.其拟合算式只有临界折射角的余弦运算,适合于单片机的运算处理,这些特点使系统更具有实用性.利用其它溶液对系统进行标定后,系统可以对其它溶液浓度的测量.

参考文献

- 魏仁选,姜德生.基于F-P干涉波长的折射率测量.中国激光,2003,23(6):551~554
Wei R X, Jiang D S. *Chinese Journal of Lasers*, 2003, 23(6): 551~554
- 邓广安,蔡志岗,张运华,等.用衍射光栅和CCD测量透明材料折射.光学学报,2004,24(1):99~103
Deng G A, Cai Z A, Zhang Y H, et al. *Acta Optica Sinica*, 2004, 24(1): 99~103
- 杨国成.光象散法测量溶液浓度的研究.光子学报,1996,25(7):644~648
Yang G C. *Acta Photonica Sinica*, 1996, 25(7): 644~648
- 傅影,高应俊.液体折射率光电测量系统.光子学报,1999,28(6):570~574
Fu X, Gao Y Y. *Acta Photonica Sinica*, 1999, 28(6): 570~574
- 金清理,柯见洪.用掠入射法测量液体的折射率和浓度.实验室研究与探索,2002,21(3):52~54
Jin Q L, Ke J H. *Laboratory Research and Exploration*, 2002, 21(3): 52~54
- 王正彦,于正河,范延滨.液体浓度测量FFP传感系统的设计与应用.青岛大学学报,1998,13(1):24~29
Wang Z Y, Yu Z H, Fan Y B. *Journal of Qingdao University*, 1998, 13(1): 24~29

Study of Solution Concentration Measurement System Based on a Method of Glancing Incidence

Jin Qingli

School of Physics and Electronic information, Wenzhou Normal College, Zhejiang Wenzhou 325027

Received date: 2004-11-12

Abstract To essentially eliminate the measurement errors arisen from light source power and wavelength fluctuation, a measurement method of solution concentration by means of glancing incidence was proposed. The method is based on the relationship between solution concentration and the refraction angle of the medium transparent. Such a measurement system was developed. The relationship between critical light of refraction angle and the concentration was analyzed, introducing the structure of measurement system, and the researching of measured precision and practical. The system to measuring solution concentration of standard, the test data go to regression and demarcate. A mathematical formula is based on the relationship between solution concentration and refraction angle. Different concentrations of a set of sucrose solution, with the concentration being from 5% to 80%, were measured experimentally. The maximum absolute measurement bias is no more than 0.003%. Tests show this system prospectively with practical applications of engineering.

Keywords Method of glancing incidence; Refraction angle of critical light; Solution concentration; Concentrates measurement



Jin Qingli was born in 1956. He graduated from the Department of Physics, Zhejiang Normal University. Now he goes in for researching and teaching of applied optics, in School of Physics and Electronic Information, Wenzhou Normal College. He has published more than 10 papers in two years. And his major research fields include informational optics and accurate measuring of optics.