

一种基于偏转角的透明液体浓度测量方法

孙嘉庆 陈王宾 李梦想 于米

海军工程大学基础部, 湖北武汉, 430000;

摘要: 本文提出了一种测量透明液体浓度的新方法, 设计了一个基于分光计的透明液体浓度光学测量平台, 实现了对氯化钠溶液浓度的测量。其基本原理是依据偏转角法, 将溶液盛入直角三棱镜容器, 光线从直角三棱镜的直角面射入, 在斜面发生偏转, 研究光线偏转情况, 拟合出液体浓度与偏转角的关系式。此方法使用了高精度的光纤光谱仪, 利用光纤传感技术代替人眼的观测, 通过光谱分析软件输出光强随时间变化趋势图, 观察光强变化来确定出射光线的位置并用分光计读出偏转角的位置。此方法还探究了温度对浓度测量的影响, 给出了温度对浓度测量的修正公式, 提高了测量精度。

关键词: 分光计; 光纤光谱仪; 偏转角; 透明液体; 浓度

DOI: 10.69979/3041-0673.26.02.011

溶液浓度是一项重要的计量参数, 在化工、医药、食品、石油等工业部门及高校实验中, 准确测量液体浓度是一项重要的工作。目前常见的浓度测量方法有电导率测定法^[1-3]、光学测量法等, 其中光学测量法常用的做法是找到物体浓度与折射率之间的对应关系, 通过测量最小偏向角得到折射率, 再标定折射率与浓度得到经验公式, 从而得到浓度, 但此方法操作繁琐, 效率较低, 难以得到普及。文章设计了一个基于分光计^[4]的透明液体浓度光学测量平台, 利用偏转角法^[5-8], 直接拟合光线偏转角与液体浓度之间的关系, 测量效率更高, 更适合推广应用。

平台大致原理为: 利用偏转角法, 巧妙地设计了一个直角三棱镜容器, 光线从直角边入射, 观察出射光线的变化情况(通过控制直角三棱镜容器的顶角角度防止光线发生全反射)。当液体浓度发生变化时, 出射光线的偏转角度也随之变化, 利用光纤光谱仪^[9]和光谱分析软件, 确定偏转角的位置并通过分光计读数。由于液体的偏转角与温度也有关, 标定偏转角与浓度的同时控制温度, 就能准确测量出液体的浓度。本文选用氯化钠作为实验试剂, 用此方法得到了一个浓度测量经验公式, 该装置还可实现对海水盐度的测量。

1 浓度测量原理

1.1 实验装置设计与光路分析

不同浓度的液体折射率不同, 利用这一性质将一束激光沿着直角边射入盛有液体的直角三棱镜容器, 光线在出射时会发生偏转, 不同浓度液体对光线的偏转能力

不同, 测出多个浓度溶液下的偏转角, 将数据进行拟合, 便可得到偏转角与浓度的对应关系。

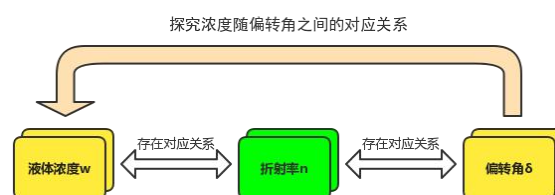


图1 浓度、折射率、偏转角三者对应关系图

尝试用等边三棱镜形状的容器进行实验, 发现光线在装有液体的容器中发生全发射, 无法从预定面折射而出, 所以不能得到正确的实验结果。

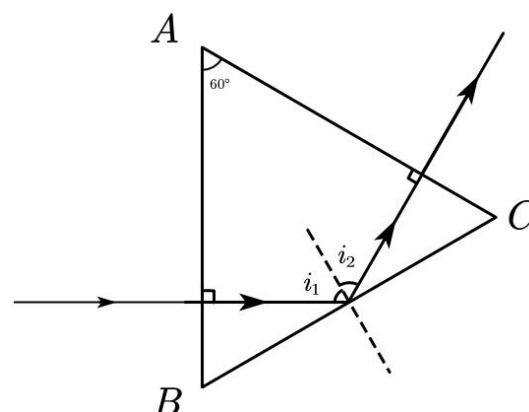


图2 等边三棱镜发生全反射示意图

为了得到合适的三棱镜容器进行实验, 作如下推导:
由全反射条件:

$$\sin C = \frac{1}{n}$$

得到:

$$C = \arcsin \frac{1}{n}$$

所以要使光线不发生全反射,应使入射角 i_1 小于临界角 C ,即:

$$i_1 < \arcsin \frac{1}{n}$$

根据有机玻璃的折射率为 1.5, i_1 小于 41° 时,符合实验要求。根据三角形几何关系, $\angle B = i_1$, 即 $\angle B < 41^\circ$ 时, 光线能够顺利沿着折射面射出, 由此设计了 $\angle B = 30^\circ$ 的直角三棱镜容器作为测量液体浓度的载体。



图 3 直角三棱镜容器设计模型图

1.2 偏转角与折射率的关系推导

如图所示,若不考虑有机玻璃的折射率,激光垂直入射直角三棱镜的 AB 面, $\angle B = 30^\circ$, $AB \perp AC$, 进入液体时不发生折射, 折射发生在出射面 BC 上, 此时入射角为 i_1 , 出射角为 i_2 。入射光和出射光之间的夹角 δ 称为偏转角。

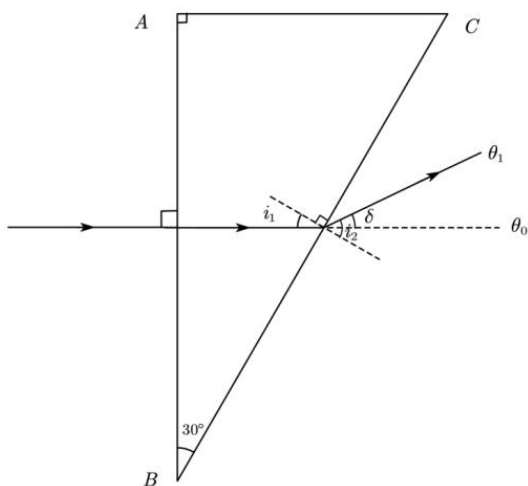


图 4 偏转角示意图



图 5 自制直角三棱镜容器

根据折射定律:

$$n = \frac{\sin i_2}{\sin i_1}$$

由垂直入射条件和三角形几何关系得:

$$\delta = i_2 - i_1 \quad i_1 = \angle B = 30^\circ$$

化简得到偏转角 δ 与折射率 n 的关系式:

$$n = 2 \sin \left(\delta + \frac{\pi}{6} \right)$$

若考虑有机玻璃折射率, 待测液体的折射率范围: 1.3~1.4, 所用有机玻璃折射率为 1.5, 光在 AB 面上垂直入射, 所以仅考虑 BC 面上的折射, 得光路图如下

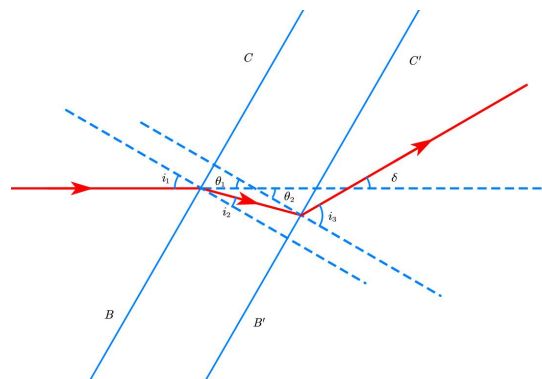


图 6 溶液折射率小于器壁折射率时的光路

在玻璃容器内壁界面 BC 上有:

$$\frac{n_{\text{液体}}}{n_{\text{玻璃}}} = \frac{\sin i_2}{\sin i_1} \quad (1)$$

在玻璃容器外壁界面 $B' C'$ 上有:

$$\frac{1}{n_{\text{玻璃}}} = \frac{\sin i_2}{\sin i_3} \quad (2)$$

实际测得的偏转角为 δ , 满足:

$$i_3 = \delta + \theta_2$$

$$\theta_2 = \theta_1 = i_1 = \frac{\pi}{6}$$

$$i_3 = \delta + \frac{\pi}{6}$$

用式 (1) 除以式 (2)，得：

$$n_{\text{液体}} = \frac{\sin i_3}{\sin i_1} = 2 \sin \left(\delta + \frac{\pi}{6} \right)$$

实际测得的偏转角为 δ ，由式可知液体直射率 n 与 $\sin(\delta+\pi/6)$ 成正比例关系。实际上当溶液折射率大于有机玻璃的折射率时，上述关系也成立。此时光路图如图 7 所示。

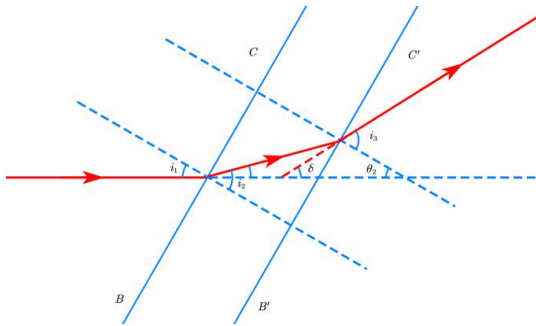


图 7 溶液折射率大于器壁折射率时的光路

文献^[10-11]中均证明浓度和折射率存在对应关系，即液体的浓度 ω （质量分数），与溶液折射率之间满足 $\omega=k_0n+b$ 其中， k_0, b 为常数，所以得到偏转角与液体浓度之间满足：

$$\omega = 2k_0 \sin \left(\delta + \frac{\pi}{6} \right) + b$$

以 $\sin \left(\delta + \frac{\pi}{6} \right)$ 为自变量， ω 为因变量，使用线性拟合得到浓度与偏转角的对应关系。

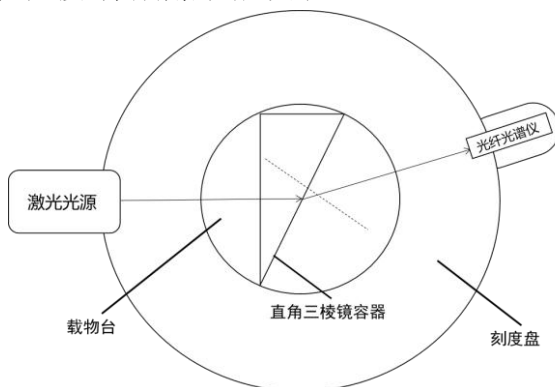


图 8 实验装置模型图

实验以光纤对齐时的角度为参考，对齐时进行刻度调零操作。装入液体后光纤发生偏转，转动支臂同时观察光谱分析软件（见下文介绍）中光强的变化，当光强达到最大值时在分光计刻度盘上读数。偏转角读数为：

$$\delta = \frac{1}{2} [(\theta_i - \theta_0) + (\theta'_i - \theta'_0)]$$

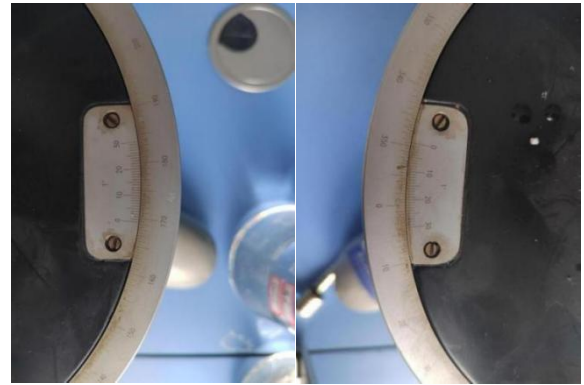


图 9 分光计刻度盘图

2 实验装置的实现

装置利用 CAD 软件设计了一款锐角为 30° 的直角三棱镜容器，并通过 3D 打印技术制作了光纤支架，设计时规范了尺寸参数，使得各物件之间能相互契合；搭载光学测量仪器，完成测量平台的搭建，即可进行实验。

2.1 直角三棱镜容器与光纤支架介绍

直角三棱镜材质为有机玻璃，表面平整无划痕；光纤支架材质为聚乳酸（PLA），嵌合光纤和直角三棱镜容器。

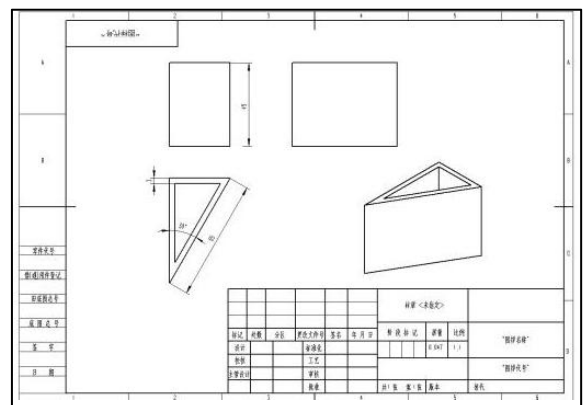


图 10 直角三棱镜容器

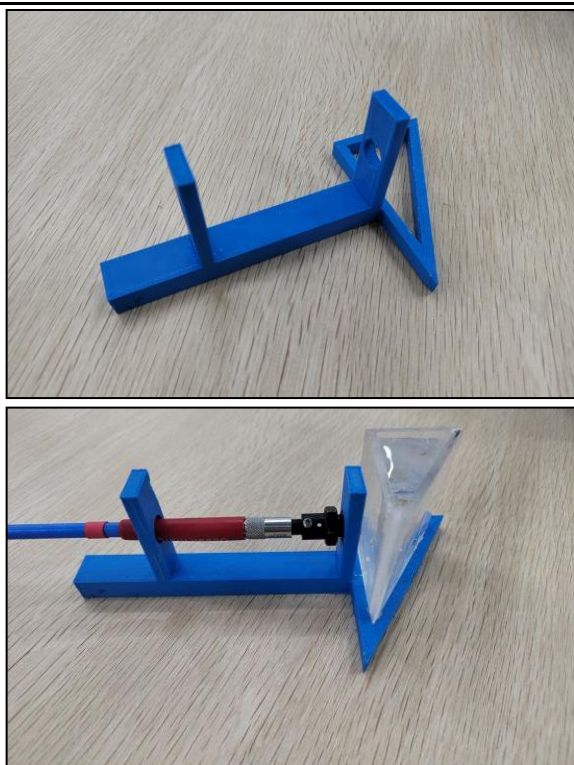


图 11 光纤支架

2.2 光纤光谱仪与光谱分析软件介绍

实验利用光纤光谱仪确定偏转角的位置。光纤光谱仪是一种高灵敏度的光谱分析仪器，它的优点在于系统的模块化和灵活性，测量速度非常快。与此设备配套使用的是名为 OceanView 的光谱分析软件，此套软件可以用于实时监测光线强度的变化，实验中通过光强变化趋势图来寻找光强峰值，从而确定偏转角。



图 12 光纤光谱仪

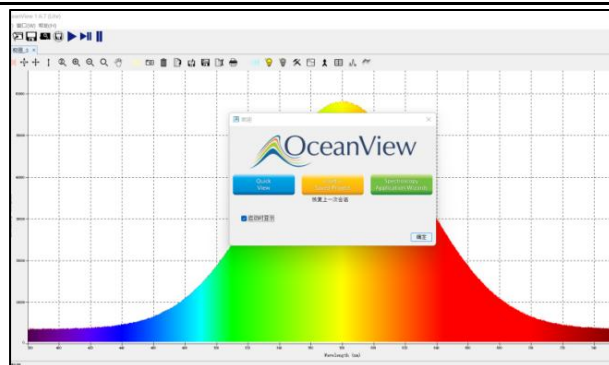


图 13 光谱分析软件

2.3 温度控制装置介绍

考虑到温度可能对实验产生影响，我们还研究了温度对偏转角的影响。利用 PID 算法控制原理自主设计了一款恒温控制系统，能控制液体温度。温度传感器可以实时检测液体温度，在单片机的数码管中显示温度值，温度值可以精确到 0.1°C 。通过温度的反馈，用程序控制加热棒工作与否。利用该系研究温度对偏转角测量的影响情况。

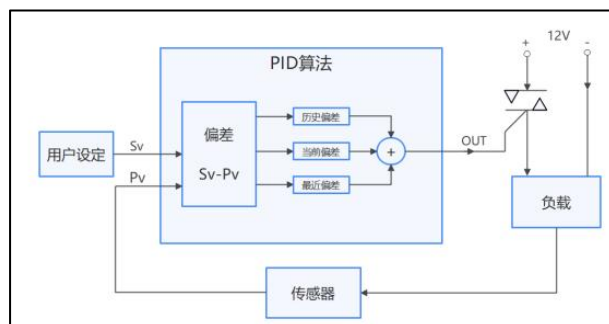


图 14 恒温系统闭环控制原理图

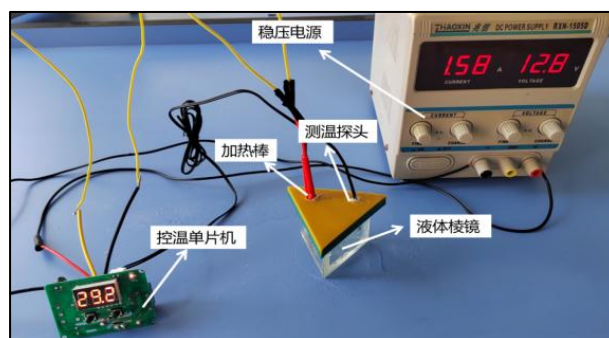


图 15 温度控制装置图

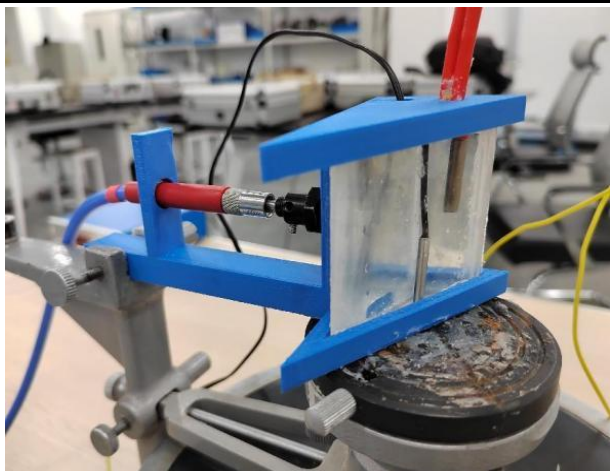


图 16 实际应用实景图

2.4 光学测量平台搭建

光学测量平台以分光计平台为基础:

拆卸光源、平行光管以及望远镜, 装配光纤支架, 接入激光光源、光纤光谱仪、光谱分析软件和温度控制装置, 直角三棱镜容器用于盛放待测溶液。



图 17 光学测量平台示意图

装置搭建完成后满足如下要求:

- 激光垂直入射直角三棱镜直角面, 水平通过液体和容器, 使光纤光谱仪能够精准接收到出射光线的光强。
- 直角三棱镜容器的斜边中点应与载物台圆心处重合, 激光从入射面的中点射入。
- 自制直角三棱镜容器的外尺寸与固定配件的内尺寸相嵌合, 每次置换溶液后容器复位。
- 入射端通过光纤支架与载物台联结, 载物台无法转动。
- 加热装置的加热棒和测温棒的位置不能阻挡入射光。

利用此平台, 可以精准测出每个浓度下对应的偏转

角度, 符合实验要求, 操作简单, 方便快捷。

3 实验操作及验证

3.1 探究溶液浓度与偏转角对应关系

3.1.1 实验步骤



图 18 实验流程示意图

a. 仪器校准。打开光纤光谱仪, 在光谱分析软件中观察光线强度, 调整至两光纤对中。以此位置为参照, 支臂此后旋转的角度就是偏转角。

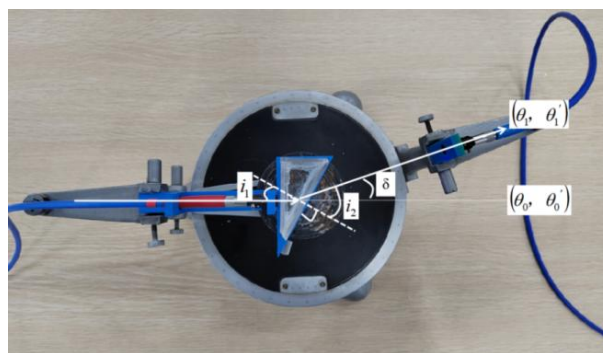


图 19 偏转角测量示意图

b. 配置溶液。在 25°C 下, 用分析天平配置质量分数为 2.530%、5.100% 等 11 组 NaCl 溶液和蒸馏水, 实验所用 NaCl 固体为分析纯, 配制前先进行烘干处理。



图 20 待测溶液

c. 测量读数。将直角三棱镜容器准确放置在固定装置中, 加入待测液体后将温度设置为 25°C , 转动支臂, 用光谱分析软件实时检测光强, 达到峰值时停止转动进行读数, 每个浓度下测量三组数据取平均值。置换溶液后重复操作, 将数据记录至表格中。

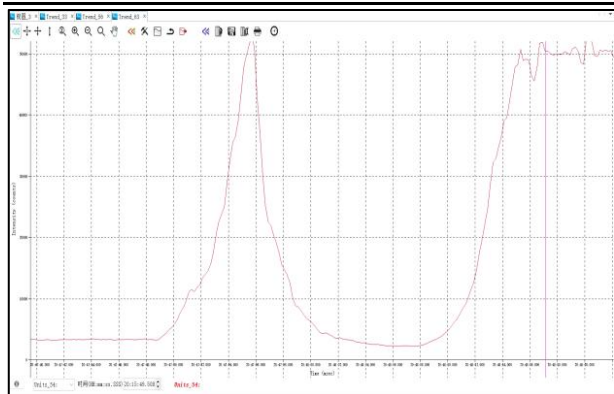


图 21 光谱仪搜索出射光线的位置

d. 数据处理与分析。根据所测数据，用 MATLAB 软件进行数据拟合，得出经验公式，并进行实验验证；改变溶液温度，探究温度对实验结果的影响。

3.1.2 数据测量与记录

NaCl 溶液偏转角随浓度变化表

浓度 ω	偏转角 δ (rad)	$\sin\left(\delta + \frac{\pi}{6}\right)$
00.00%	0.2231	0.6790
02.53%	0.2271	0.6820
05.10%	0.2324	0.6858
07.52%	0.2360	0.6884
09.97%	0.2405	0.6917
12.51%	0.2466	0.6961
14.98%	0.2503	0.6987
17.35%	0.2550	0.7021
20.05%	0.2579	0.7041
22.53%	0.2628	0.7076
25.02%	0.2663	0.7101

3.1.3 拟合数据曲线

25℃ 下 NaCl 溶液偏转角与浓度拟合曲线图

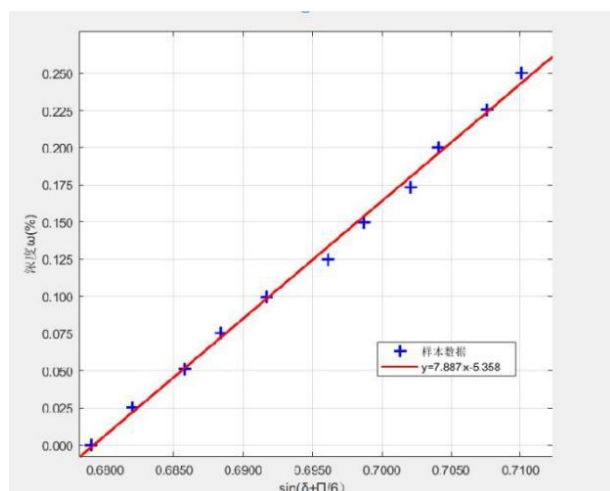


图 22 线性拟合曲线

(图像以 $\sin(\delta + \pi/6)$ 为横坐标进行拟合)

利用最小二乘法求出拟合参数 k 、 b 及相关系数 R^2 ，计算过程如下：

$$k = \frac{\overline{\sin\left(\delta + \frac{\pi}{6}\right)} \times \overline{\omega} - \overline{\sin\left(\delta + \frac{\pi}{6}\right) \omega}}{\overline{\sin^2\left(\delta + \frac{\pi}{6}\right)} - \overline{\sin\left(\delta + \frac{\pi}{6}\right)}^2} = 7.887 \text{ (rad}^{-1}\text{)}$$

$$b = \overline{\omega} - k \overline{\sin\left(\delta + \frac{\pi}{6}\right)} = -5.358 \text{ (无量纲)}$$

衡量数据点在拟合直线两侧的离散程度用标准偏差，下面我们对各参数进行标准偏差的计算：

斜率 k 和截距 b 的标准偏差为：

$$\sigma_k = \frac{\sigma_{\omega}}{\sqrt{n \left(\overline{\sin^2\left(\delta_i + \frac{\pi}{6}\right)} - \overline{\sin\left(\delta_i + \frac{\pi}{6}\right)}^2 \right)}} = 0.14 \text{ (rad}^{-1}\text{)}$$

$$\sigma_b = \frac{\sqrt{\overline{\sin^2\left(\delta_i + \frac{\pi}{6}\right)}} \sigma_{\omega}}{\sqrt{n \left(\overline{\sin^2\left(\delta_i + \frac{\pi}{6}\right)} - \overline{\sin\left(\delta_i + \frac{\pi}{6}\right)}^2 \right)}} = 0.09 \text{ (无量纲)}$$

斜率 k 和截距 b 的表达式为：

$$k = (7.89 \pm 0.14) \text{ (rad}^{-1}\text{)}$$

$$b = (-5.36 \pm 0.09) \text{ (无量纲)}$$

计算相关系数 R^2 ：

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^{11} (\omega_i - \overline{\omega})^2}{\sum_{i=1}^{11} (\hat{\omega}_i - \overline{\omega})^2} = 0.9908$$

根据相关系数 R^2 可知，偏转角与其浓度显著线性相关，说明作线性拟合是合理的。由此可得偏转角与其浓度的经验公式为：

$$\omega = 7.89 \sin\left(\delta + \frac{\pi}{6}\right) - 5.36$$

3.1.4 数据验证

为验证实验结果，我们新配置了不同浓度的 NaCl 溶液进行实验，得到如下结果：

配置浓度	δ	$\sin\left(\delta + \frac{\pi}{6}\right)$	计算浓度	相对误差
14.61%	14° 19'	0.6969	13.85%	5.17%
5.73%	13° 33'	0.6862	5.41%	5.64%

对第一组数据进行不确定度计算：

上述验证过程为单次测量,因此只计算 B 类不确定度。

①对 B1 分量,实验过程中发现找到光强最大位置时,左右移动测量臂,测得角度变化在 $2'$ 范围内时,光强始终维持在最大位置故有 B1 类分量为:

$$u_{B_1} = \frac{2'}{2} = 1'$$

②对 B2 分量,分光计的游标盘的最大误差限度为 $1'$,则有:

$$u_{B_2} = \frac{\Delta m}{\sqrt{3}} = 0.58'$$

将其化为弧度表示,代入合成公式,得偏转角的不确定度:

$$\begin{aligned} u(\delta) &= \sqrt{u_{B_1}^2 + u_{B_2}^2} \\ &= \sqrt{1'^2 + 0.58'^2} \\ &= 1.16' \end{aligned}$$

化成弧度表示,将代入不确定度的传递公式,得浓度的测量的不确定度:

$$u(\omega) = 7.89 \cos(\bar{\delta} + \frac{\pi}{6}) u(\delta) = 0.03\%$$

可得:

$$\begin{cases} \omega = \bar{\omega} \pm u(\omega) = 13.85\% \pm 0.03\% \\ E = \frac{u(\omega)}{\bar{\omega}} \times 100\% = 0.21\% \quad P = 68.3\% \end{cases}$$

相对误差为 5.17%,由此可得出实验结果比较准确,说明了经验公式的正确性。根据不确定度的计算结果发现,采用本实验装置进行浓度测量是可行的,相对不确定度仅有 0.21%,较为精确。

考虑到温度可能对实验产生影响,我们下面还探究了温度对偏转角的影响。

3.2 探究溶液温度对偏转角的影响

在温度控制装置上设置需要的温度值 T,达到设定温度后重复上述操作,得到如下数据表:

不同溶液浓度下偏转角随温度变化表

温度 / $^{\circ}\text{C}$	偏转角 δ_1 (rad) (溶液浓度 14.95%)	偏转角 δ_2 (rad) (溶液浓度 5.09%)
25.0	0.2492	0.2251
35.0	0.2458	0.2247
45.0	0.2444	0.2213
55.0	0.2450	0.2210

65.0	0.2416	0.2202
75.0	0.2412	0.2173
85.0	0.2398	0.2165

根据表中测量数据,利用最小二乘法求出拟合参数斜率 k、截距 b,计算结果如下:

$$k_1 = (-0.00014 \pm 0.00001) (\text{rad}/^{\circ}\text{C})$$

$$k_2 = (-0.00015 \pm 0.00001) (\text{rad}/^{\circ}\text{C})$$

$$b_1 = (0.25169 \pm 0.00059) (\text{rad})$$

$$b_2 = (0.22907 \pm 0.00045) (\text{rad})$$

得到温度的影响公式:

$$\begin{cases} \delta_1 = -0.00014T + 0.25169 \\ \delta_2 = -0.00015T + 0.22907 \end{cases}$$

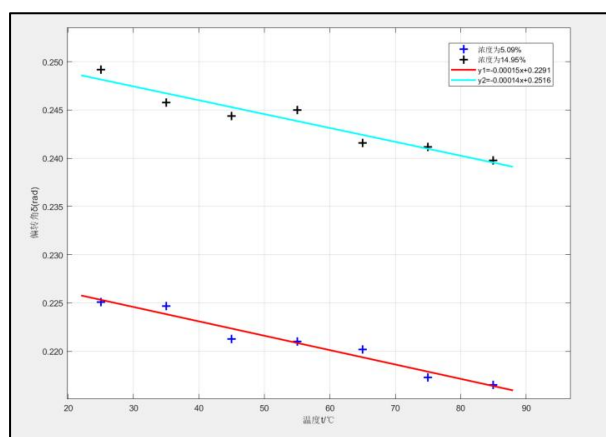


图 24 温度与偏转角的关系

由图可知,温度对偏转角也存在一定影响,且大致呈线性关系。温度的影响是 10^{-5} 量级。由此可见,温度对偏转角的影响很小,在室温下可以忽略温度对实验的影响;如环境温度对测量有明显的影响,也可用此公式对偏转角进行修正。

4 结语

本文选用氯化钠作为实验试剂,利用设计的光学测量平台得到了氯化钠溶液的浓度测量公式,实验结果表明,此平台能有效测出液体浓度,且误差均控制在 6% 以内,测量结果准确。

同时还研究了温度对浓度测量的影响,得到了温度的影响公式。本文虽仅给出了氯化钠溶液浓度的测量过程,但由于大多数透明溶液的折射率均与浓度存在线性关系,本实验的方法可以推广至其他透明二元溶液的浓度测量。与此同时,根据文献^[12]所述,海水的盐度和折射率之间存在线性关系,因此本实验方法也可用来测量海水的盐度。

参考文献

- [1]高亮,周越涵,罗超.基于电容传感器的液体浓度非接触式测量技术的研究[J].物联网技术,2019,9(11):86-88+91.
- [2]李田泽,胡志新,顾晓晨.一种新型液体浓度检测系统研究[J].光子学报,2009,38(04):937-9404
- [3]马泽宇,张建阔,李加念,吴昊.同心圆柱环型电容式肥液浓度传感器设计与试验[J].传感器与微系统,2018,37(03):91-9
- [4]陈聪.大学物理实验.上册[M].高等教育出版社,2017.2
- [5]杨浩忠,张以联.光折射原理在科研中应用之一例[J].龙岩师专学报,1988(02):94-95.
- [6]张凤云,曹文,张利巍.测量液体折射率的几种光学方法的实验研究[J].大学物理实验,2013,26(04):33-34+43. DOI:10.14139.
- [7]郭山河,田云霞,乔亚力,张铁强.折射法检测透明液体浓度的研究[J].光学技术,1996(05):36-37.
- [8]陈余行,马振斌.最小偏向角法测量 NaCl 溶液浓度与折射率[J].实验科学与技术,2010,8(06):16-17+112.
- [9]微型光纤光谱仪在紫外可见吸收测量中的应用[J].唐胜君,张志伟.现代科学仪器.2007(04)
- [10]周万福,罗双玲,王传坤等.不同液体浓度与折射率关系的经验公式[J].兴义民族师范学院学报,2013(5):119-121.
- [11]白泽生,刘竹琴,徐红.几种液体的折射率与其浓度关系的经验公式[J].延安大学学报(自然科学版),2004(01):33-34+36.
- [12]赵鲁梅,何仲,黄槐仁,程勇聪,云博进.海水折射率与温度、盐度关系的实验研究[J].中国现代教育装备,2019(17):49-51.

作者简介:孙嘉庆(1993.07—),男,湖北武汉人,讲师,主要研究方向为物理教学。