

文章编号: 1673-3193(2009) 03-0281-05

溶液浓度与其折射率关系的理论和实验研究^{*}

张志伟^{1,2}, 尹卫峰², 温廷敦^{1,3}, 朱林泉^{1,2}, 张记龙^{1,2}

(1. 中北大学 仪器科学与动态测试教育部重点实验室 电子测试技术国家重点实验室, 山西 太原 030051;

2. 中北大学 信息与通信工程学院, 山西 太原 030051; 3. 中北大学 理学院, 山西 太原 030051)

摘 要: 根据洛伦兹电子论、朗伯定律和比尔定律, 提出了一种用来描述溶液的浓度与其折射率线性关系的理论模型. 实验测定了蔗糖和 NaCl 溶液, 基于最小二乘法原理, 根据实验数据得到各自的浓度与其折射率关系的实验模型, 实验结果表明模型的计算结果与实际测量结果的误差小于 2%. 这种研究结果对利用光激发表面等离子共振技术和介质增强古斯-汉欣位移方法测量溶液的浓度具有参考意义.

关键词: 洛伦兹电子论; 最小二乘法; 溶液的浓度; 折射率; 理论模型

中图分类号: O436 **文献标识码:** A

Study on the Relational Expression of Solution Concentration and Its Refractive Index

ZHANG Zhi-wei^{1,2}, YIN Wei-feng², WEN Ting-dun^{1,3}, ZHU Lin-quan^{1,2}, ZHANG Ji-long^{1,2}

(1. Key Laboratory of Instrumentation Science and Dynamic Measurement (Ministry of Education),

National Key Laboratory for Electronic Measurement Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. School of Information and Communication Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;

3. School of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract According to Lorentz theory of electrons and Beer-Lambert law, a theoretical model for describing the linearity relation between the solution concentration and its refractive index was proposed. To examine the validity of the theoretical model, the sodium chloride solution and the sucrose solution of distilled water were studied experimentally. Based on the experiment data and the least squares method, the experimental models between the concentration and the refractive index of the measured solutions were set up. The results indicate that the error between the theoretical and the experimental model is 2%. The research is useful for the determination of solution concentration by surface plasmon resonance and thin-film enhanced Goos-Hanchen shift.

Key words Lorentz theory of electrons; least squares method; concentration of solution; refractive index; theoretical model

0 引 言

对溶液浓度的测量与控制在造纸、化工、制糖、乳制品、制药、饮料等行业中有着广泛的应用, 它是

* 收稿日期: 2008-07-09

基金项目: 中北大学青年基金资助项目 (200605); 山西省归国学者基金资助项目

作者简介: 张志伟 (1964-), 男, 副教授, 博士生, 主要从事光电测控技术及智能化仪器仪表技术研究.

保证和提高产品质量的重要手段^[1]。目前在溶液浓度的检测方面,在化学方法中用渗透压法,在物理方法中有旋光计方法^[2];也有用浮球法测液体的比重然后换算成溶液浓度,或者用基于朗伯定律的光吸收原理测量溶液浓度的方法,但前者需要合适的浮球和高精度重量传感器,并且测量时需要浮球相对稳定,测量装置体积大,操作不方便,后者仅适合于测量透明或者半透明的溶液,测量局限性大。物理光学一系列理论和实验研究的不断完善和光纤技术、棱镜镀膜技术以及光电检测技术的不断发展,为高精度测量溶液浓度提供了可能,如棱镜表面等离子体共振技术、光纤表面等离子体共振传感技术^[3-7]和电介质薄膜增强古斯-汉欣位移技术^[8-11]。这些技术和方法是以棱镜反射光为测量基础,其基本原理是测出溶液的折射率,然后再换算为溶液的浓度,因此关于溶液浓度与其折射率关系的研究对教学、科研和生产都具有一定的指导意义。

1 溶液浓度与其折射率关系的理论模型

以棱镜反射光为基础的测量方法已经引起更多的重视和研究^[12-14],因此可从光与物质的相互作用关系,求得溶液浓度与其折射率关系的理论模型。麦克斯韦光的电磁理论虽然可以正确地说明光在介质中传播的许多重要性质和光与物质相互作用的一些重要现象,但是麦克斯韦光的电磁理论是建立在把介质看成一个连续的结构,而未考虑组成介质的原子和分子的电结构。因此利用麦克斯韦光的电磁理论就很难解释与介质折射率有关的色散现象,也就无法求出介质的吸收系数和折射率的表达式。为此可以根据洛伦兹的电子论,假设组成介质的原子或分子内的带电粒子被准弹性力保持在他们的平衡位置附近,并具有一定的固有振动频率^[15]。这种假设的介质在光的作用下,其电子的位移满足方程

$$\frac{d^2 r}{dt^2} + V \frac{dr}{dt} + k_0^2 r = - \frac{eE}{m}, \quad (1)$$

$$V = \frac{e^2 k_0^2}{4\pi N_0 c^3 m},$$

式中: e 是电子的电荷; r 是电子离开平衡位置的位移; k_0 是电子的固有频率; m 是电子的质量; E 是与介质作用的光场; c 是光在真空中的速度; $V = 10^8 \text{ Hz}$ 是经典辐射的阻尼系数。求解方程式(1),可得到介质中的电子在光场的作用下的位移为

$$r = \frac{-e/m}{(k_0^2 - k^2) - iV/k} E(z), \quad (2)$$

式中: k 是光波场的频率。对于稀薄气体或者低浓度溶液,其感应电极化强度为

$$P = \frac{-Ne^2/m}{(k_0^2 - k^2) - iV/k} E(z), \quad (3)$$

式中: N 是单位体积中原子的数量。由电磁场理论可以知道,极化强度与电场的关系为

$$P = \epsilon_0 \epsilon E(z). \quad (4)$$

比较式(3)和式(4),可以得到介质的电极化率 ϵ 的表达式,很明显它是一个复数,可以表示为 $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$,这样就可以得到它的实部和虚部分别为

$$\epsilon' = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{k_0^2 - k^2}{(k_0^2 - k^2)^2 + V^2 k^2}, \quad (5)$$

$$\epsilon'' = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{Vk}{(k_0^2 - k^2)^2 + V^2 k^2}. \quad (6)$$

由麦克斯韦关系 $n = \sqrt{\epsilon_r \mu_r}$ 可知,介质的折射率也为复数,式中: ϵ_r 为介质的相对磁导率; μ_r 为介质的相对介电常数。大多数介质的磁性都很弱,因此可认为 $\mu_r \approx 1$ 。假设复折射率为 $\bar{n} = n + iZ$, 式中: n 为溶液的折射率, Z 为消光系数。根据二项展开定理有

$$\frac{1}{1 + iZ} = 1 - \frac{Ne^2}{2\epsilon_0 m} \frac{k_0^2 - k^2}{(k_0^2 - k^2)^2 + V^2 k^2} - \frac{N^2 e^4}{8\epsilon_0^2 m^2} \frac{(k_0^2 - k^2)^2 - V^2 k^2}{[(k_0^2 - k^2)^2 + V^2 k^2]^2} + \dots$$

$$+ i \frac{Ne^2}{2\epsilon_0 m} \frac{Vk}{(k_0^2 - k^2)^2 + V^2 k^2} - i \frac{N^2 e^4}{4\epsilon_0^2 m^2} \frac{2(k_0^2 - k^2)Vk}{[(k_0^2 - k^2)^2 + V^2 k^2]^2} + \dots \quad (7)$$

对于光波场来说,其频率很大,当溶液的浓度不太大时,式(7)中第5项后的各项均含有因子 $1/V^3k^3$,因此第5项以后的各项可以忽略不计.这样,可以得到

$$n \approx 1 + \frac{Ne^2}{2X_m} \frac{k_0^2 - k^2}{(k_0^2 - k^2) + V^2k^2} - \frac{N^2e^4}{8X_m^2} \frac{(k_0^2 - k^2)^2 - V^2k^2}{[(k_0^2 - k^2) + V^2k^2]^2},$$

(8)

$$Z \approx \frac{Ne^2}{2X_m} \frac{Vk}{(k_0^2 - k^2) + V^2k^2}.$$

(9)

由式(8)和式(9)可以得到介质的消光系数与介质的折射率关系为

$$Z \approx Vk \frac{1}{k_0^2 - k^2} (n - 1 + \frac{N^2e^4}{8X_m^2} \frac{(k_0^2 - k^2)^2 - V^2k^2}{[(k_0^2 - k^2) + V^2k^2]^2}).$$

(10)

根据朗伯定律和光强度的定义,可以知道,吸收系数 K 与消光系数 Z 的关系为

$$K = \frac{4\pi}{\lambda} Z \approx \frac{4\pi Vk}{\lambda(k_0^2 - k^2)} n - \frac{4\pi Vk}{\lambda(k_0^2 - k^2)} + \frac{\pi Vk}{\lambda(k_0^2 - k^2)} \frac{N^2e^4}{2X_m^2} \frac{(k_0^2 - k^2)^2 - V^2k^2}{(k_0^2 - k^2 + V^2k^2)^2}.$$

(11)

又根据比尔定律,可以知道当溶液的浓度不很大时,分子之间的相互作用可以忽略时,溶液的吸收系数 K 与其浓度 W 成正比,即 $K = TW$,其中 T 是一个与浓度无关的常数,只取决于吸收物质的分子特性.因此可以得到溶液浓度与其折射率之间的关系式为

$$W \approx \frac{4\pi Vk}{T(k_0^2 - k^2)} n - \frac{4\pi Vk}{T(k_0^2 - k^2)} + \frac{\pi Vk}{2T(k_0^2 - k^2)} \frac{N^2e^4}{X_m^2} \frac{(k_0^2 - k^2)^2 - V^2k^2}{(k_0^2 - k^2 + V^2k^2)^2}.$$

(12)

从式(12)可以看出:当作用于溶液的光场频率为一常数时,溶液的浓度与它的折射率近似成线性关系,即可以写为 $W = bn + a$ 的形式,式中: a, b 为两个常系数; W 为溶液的浓度; n 为溶液的折射率.

2 实验测量

2.1 实验仪器

实验所用的仪器为上海医疗器械八厂生产的感量为1g的BPH型马头牌架盘药物天平和上海物理光学仪器厂生产的WYA-1S型数字阿贝折射仪(所用光源为钠黄灯).

2.2 蔗糖溶液的配置和测量

用蔗糖和蒸馏水配置质量百分比浓度分别为5.0%,10%,15%,20%,25%的5种不同浓度的蔗糖溶液,在温度为22℃时,用数字阿贝折射仪对每种不同浓度的蔗糖溶液的折射率进行测量,测量结果见表1所示.

表 1 蔗糖溶液的测量数据

Tab. 1 Experimental data of sucrose solution

浓度 W/%	5	10	15	20	25
折射率 n	1.337 1	1.347 6	1.355 3	1.363 9	1.374 5

表 2 NaCl溶液的浓度和折射率的测量数据

Tab. 2 Experimental data of NaCl solution

浓度 W/%	5	10	15	20	25
折射率 n	1.342 7	1.344 1	1.345 3	1.347 2	1.349 1

2.3 NaCl溶液的配置和测量

用NaCl和蒸馏水配置质量百分比浓度分别为5.0%,10%,15%,20%,25%的5种不同浓度的NaCl溶液,在温度为22℃时,用数字阿贝折射仪测量每种不同浓度的NaCl溶液的折射率,测量结果见表2所示.

3 溶液浓度与其折射率关系的实验模型

根据最小二乘法原理以及表1和表2的测量数据,可以得到蔗糖溶液的拟合系数 $a \approx -726.84, b \approx 547.21$ 和相关系数 $R \approx 0.998\ 5$,NaCl溶液的拟合系数 $a \approx -709.21, b \approx 532.13$ 和相关系数 $R \approx 0.999\ 7$.由此得到蔗糖溶液的浓度和其折射率关系的数学模型为

$$W = 547.21n - 726.84.$$

(13)

NaCl溶液的浓度和其折射率关系的数学模型为

$$W= 532.13n - 709.21. \tag{14}$$

式(13)和式(14)与文献 [2] 结果基本相符合. 根据表 1和式 (13) 以及表 2和式 (14), 得到蔗糖溶液和 NaCl溶液的浓度与其折射率的变化曲线, 如图 1和图 2所示. 图中圆点为实际测量的数据, 实线为理论模型得到的结果.

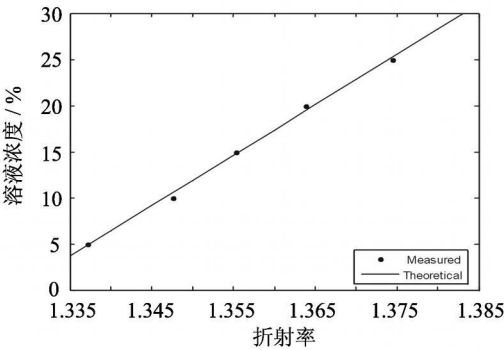


图 1 蔗糖溶液的浓度随其折射率的变化曲线

Fig. 1 Dependence of the concentration on refractive index of sucrose solution

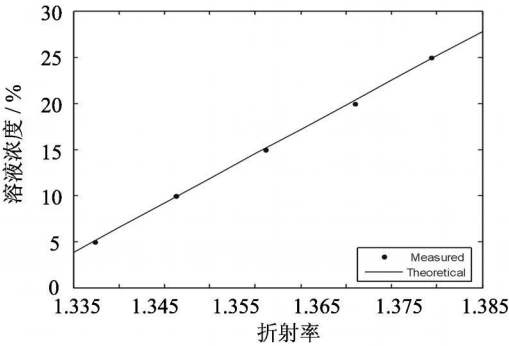


图 2 NaCl溶液的浓度随其折射率的变化曲线

Fig. 2 Dependence of the concentration on refractive index of NaCl solution

根据两种溶液的相关系数 R 和图 1, 图 2可知, 在溶液浓度较低时, 其浓度与折射率显著线性相关, 说明作线性拟合是合理的.

根据文献 [2] 关于酒精溶液的实验数据, 可以得到当浓度不大于 50% 时酒精溶液的拟合系数 $a \approx -2.745.1$, $b \approx 2.054.4$ 和相关系数 $R \approx 0.982.7$, 此时得到酒精溶液的浓度与其折射率关系的数学模型为

$$W= 2.054.4n - 2.745.1. \tag{15}$$

当浓度不大于 80% 时酒精溶液的拟合系数 $a \approx -3.711.4$, $b \approx 2.771.7$ 和相关系数 $R \approx 0.956.9$, 此时得到酒精溶液的浓度与其折射率关系的数学模型为

$$W= 2.771.7n - 3.711.4, \tag{16}$$

可见, 当酒精溶液的浓度较小时, 其线性相关系数较大, 其浓度与折射率显著线性相关, 说明了溶液浓度较小时, 溶液的浓度与其折射率近似成线性关系.

4 结果分析和结论

为了验证实验模型的正确性, 随意配置了蔗糖和 NaCl两种溶液, 用化学方法测定得知蔗糖溶液的浓度为 17.4, NaCl溶液的浓度为 12.5, 然后用数字阿贝折射仪测定两种溶液得到蔗糖溶液的折射率为 1.3596, NaCl溶液的折射率为 1.3568. 由式 (13) 和式 (14)计算可知蔗糖溶液的浓度为 17.15, NaCl溶液的浓度为 12.78. 计算结果和测量结果的相对误差约为 2%, 说明了实验模型的正确性, 也说明了在溶液浓度较小时式 (12)是合理的.

目前, 关于表面等离子体共振技术和利用电介质薄膜增强古斯-汉欣的方法测量溶液折射率的研究非常活跃, 因此本研究对于基于表面等离子体共振技术和利用电介质薄膜增强古斯-汉欣位移的方法测量溶液浓度具有一定的参考意义.

参考文献:

[1] 张志伟, 武志芳. 一种测量溶液浓度的光纤传感器 [J]. 中北大学学报(自然科学版), 2005, 26(3): 216-218.
Zhang Zhiwei, Wu Zhifang. A fiber-optical sensor for measuring concentration of solution [J]. Journal of North University of China(Natural Science Edition), 2005, 26(3): 216-218. (in Chinese)

[2] 白泽生, 刘竹琴. 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, 23(3): 33-

- Bai Zesheng, Liu Zhuqin. An experienced formula about the connection of refraction index and consistence of several liquid[J]. Journal of Yanan University (Natural Science Edition), 2004, 23(3): 33-34. (in Chinese)
- [3] 曾捷, 梁大开. 基于 SPR光谱分析的液体折射率测量研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(4): 723-727.
Zeng Jie, Liang Dakai. Study on measurement of liquid refractive index by analyzing SPR spectrum character [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, 26(4): 723-727. (in Chinese)
- [4] Homola J, Yee S S. Surface plasmon resonance sensors review [J]. Sensors and Actuators B, 1999(54): 3-15.
- [5] 赵杰, 崔大付. 用表面等离子体谐振测量物质的折射率 [J]. 光电子·激光, 1999, 10(1): 40-41.
Zhao Jie, Cui Dafu. Determination of refractive index by surface plasmon resonance [J]. Journal of Optoelectronics[°] Laser, 1999, 10(1): 40-41. (in Chinese)
- [6] 蒋弘, 余兴龙. 用表面等离子波相位检测法测量液体折射率 [J]. 光学技术, 2000, 26(1): 41-45.
Jiang Hong, Yu Xinglong. Liquid refractive index measurement using phase detection of surface plasmon wave [J]. Optical Technique, 2000, 26(1): 41-45. (in Chinese)
- [7] 吴英才, 袁一方. 表面等离子共振传感器的研究进展 [J]. 传感器技术, 2004, 23(5): 1-5.
Wu Yingcai, Yuan Yifang. Development of surface plasmon resonance sensors [J]. Journal of Transducer Technology, 2004, 23(5): 1-5.
- [8] Gilles H, Girard S. Simple technique for measuring the Goos-Hänchen effect with polarized modulation and a position-sensitive detector [J]. Opt. Lett., 2002, 27(16): 1421-1423.
- [9] Xiao B Y, Lambertus H. Large positive and negative lateral optical beam displacements due to surface plasmon resonance [J]. Appl. Phys. Lett., 2004, 85(3): 372-374.
- [10] Li C F, Yang X Y. Thin-film enhanced goos-Hänchen shift in total internal reflection [J]. Chin. Phys. Lett., 2004, 21(3): 485-488.
- [11] Yang X Y, Liu D M. High-sensitivity sensor based on surface plasmon resonance enhanced lateral beam displacements [J]. Chin. Phys. Lett., 2007, 24(2): 458-461.
- [12] Valenzuela A G, Uribe R D. Detection limits of an internal-reflection sensor for the optical beam deflection method [J]. Appl. Opt., 1997, 36(19): 4456-4462.
- [13] Villatoro J, Valenzuela A G. Measuring optical power transmission near critical angle for sensing beam deflection [J]. Appl. Opt., 1998, 37(28): 6648-6653.
- [14] 张季熊, 张梅. 利用临界角附近光能量的变化测量溶液浓度 [J]. 光电子·激光, 2002, 13(4): 386-389.
Zhang Jixiong, Zhang Mei. Concentration measurement based on energy variety of reflected light near critical angle [J]. Journal of Optoelectronics[°] Laser, 2002, 13(4): 386-389. (in Chinese)
- [15] Born M, Wolf E. Principles of Optics [M]. Cambridge Cambridge University Press, 2001.