Advances in Analytical Chemistry 分析化学进展, 2015, 5, 17-25
Published Online August 2015 in Hans. http://www.hanspub.org/journal/aac
http://dx.doi.org/10.12677/aac.2015.53003

Hans汉斯

Visual Refractometer Digitalizing Based on Smartphone for Quantitative Analysis of Liquid

Yong Hu[1], Dongfa Guo[1*], Zengwei Fan[1], Chen Dong[1], Qiuhong Huang[1], Shengkai Xie[1], Guifang Liu[1], Jing Tan[1], Boping Li[1], An Jiang[2]

[1]Analytical Laboratory Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing
[2]Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing
Email: [*]guodongfa@263.net

Received: May 30th, 2015; accepted: Jun. 19th, 2015; published: Jun. 24th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Open Access

Abstract

Based on Android smart phone application softwares, we use visual refractometer with a single probe. Using digital image processing technology, the visual refractometer is digitized to facilitate data processing and intelligence sharing and meet the quick concentrations measurement of different liquid substances. Taking sugar, salt and ethanol concentrations measurement as example, we achieve a rapid analysis of pure liquor's concentration.

Keywords

Smartphone, Visual Refractometer, Digital Image Processing, Quantitative Analysis

基于智能手机的目视折光仪数字化方法用于液体定量分析

胡　勇[1]，郭冬发[1*]，范增伟[1]，董　晨[1]，黄秋红[1]，谢胜凯[1]，刘桂方[1]，谭　靖[1]，李伯平[1]，姜　安[2]

[1]核工业北京地质研究院分析测试研究所，北京
[2]中国科学院生态环境研究中心，北京

[*]通讯作者。

Email: *guodongfa@263.net

收稿日期：2015年5月30日；录用日期：2015年6月19日；发布日期：2015年6月24日

摘　要

基于安卓智能手机应用软件，使用单一目视折光仪探头，利用数字图像处理技术，使目视折光仪数字化，方便数据处理和智能分享，满足不同液体物质浓度的快速测定。以蔗糖、食盐和乙醇溶液浓度测定为例，实现了纯溶液浓度的快速分析。

关键词

智能手机，目视折光仪，数字图像处理，定量分析

1. 引言

折光仪广泛应用于溶液浓度测定，尤其是测定类似蔗糖溶液的浓度[1]。目前，折光仪主要有手持式折光仪、阿贝折光仪和基于折光原理的数字折光仪等。旭明等[2]开发的数字折光仪折光率测定范围为1.3224~1.5039，测量棱镜采用蓝宝石材料，折射率高、理化性能好，CCD 传感器采用 2048 像元。刘香斌等[3]采用 V 型棱镜和半导体激光器为光源研制了两种折光仪。衷桂明等[4]比较了智能数字折光仪、手持目视折光仪和阿贝折光仪测定 10%的标准糖溶液的结果。从文献资料和市场情况看，数字折光仪测量精密度较高，主要用于实验室等专业检测，但价格较高。目视折光仪使用标定好的刻度来反映被测物质的浓度，价格低，但是其读数精度较差，不利于数据处理和校准。随着智能手机技术的发展及其在分析化学中的应用[5]，利用丰富的手机 APP 应用软件，可以提高目视折光仪的精密度和数据处理能力，实现目视折光仪的数字化，有利于折光仪这一廉价仪器进入家庭等非专业检测领域推广使用。因此，基于手机结合折光仪数字化方法的快速检测技术及其应用具有重要意义。

2. 基本原理

2.1. 手机折光率测量仪硬件

手机折光仪硬件由安卓手机和目视折光仪(浙江衢州艾普计量仪器有限公司)组成。其技术原理是当光线通过液体物质时，因物质的折光率不同，在焦面上产生不同的折光位置，用手机照相探头获取折光位置后，经手机 APP 软件进行数据处理后，就可以获得被测物质的浓度(如图 1 所示)。在图 1 中，如果入射光 A 到达界面 BC 时，AB 和 AC 与法线的夹角小于临界角时，光线 AB、AC 经棱镜 BC 界面折射到 DE 界面出射，经汇聚透镜在刻度焦面成明暗双色像，该像经过目镜，可用手机照相保存图片。测量介质的折射率不同，其临界角不同，刻度焦面成明暗双色像位置不同，根据焦平面明暗位置分界线与参考线间的距离不同，可得到测量介质的折光率。目视折光仪与手机通过手机附加外壳及其附件连接，构成一体化手机折光仪，手机附加外壳及其附件由 3D 打印机(AOD 创造者，青岛奥德莱三维打印有限公司)打印成型，实物装置如图 2 所示。

2.2. 折光刻度数据读取与校准

采用数字图像处理技术，可将刻度值换算成所需要参数。以蔗糖溶液测试为例，折光刻度数据读取

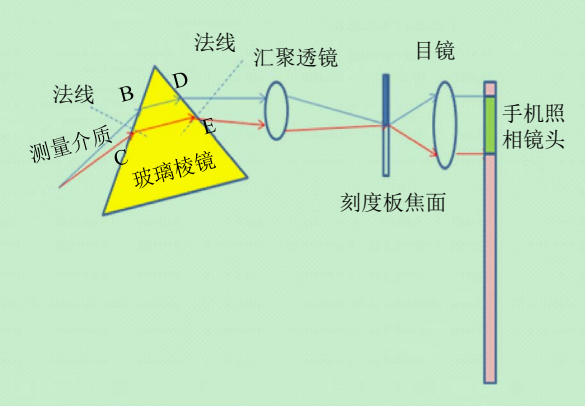

Figure 1. Schematic diagram of visual refractometer digital device based on smartphone
图 1. 基于手机折光测量检测技术示意图

Figure 2. Visual refractometer digital device based on smartphone
图 2. 基于手机折光测量的检测装置

算法如下：

1) 获取蔗糖溶液折光图像 $I_{m\times n}$ (分辨率为 $m\times n$)，如图 3 所示。

2) 将原始图像(RGB 彩色图像)转化为灰度图像，转化公式见式(1) [6]，转化结果如图 4 所示；

$$Im_{\text{gray}} = R\times 0.2989 + G\times 0.5870 + B\times 0.1140 \tag{1}$$

3) 给定阈值 α，将灰度图像 Im_{gray} 转化为二值图像，如图 5 所示[6]。

4) 基于 8 邻域原则，寻找图像中的一个最大联通区域[7]。

5) 根据 4 中获取的最大联通区域，裁剪出目标图像 $I_{p\times q}$ (分辨率为 $p\times q$)，如图 6 所示。

6) 将图 6 中灰度值往 Y 坐标轴上投影，投影曲线上导数(一阶差分)最大的点，就是对应的刻度所在的地方。如图 7 所示，此时记刻度线到上部的分辨率为 f。

7) 在图 8 中左上角为原点，假设折光仪中折光图像的实际长度为 L，折光仪中的折光彩色图像底边到 0 刻线的实际长度为 d (L, d 为折光仪固有参数)，则刻度线位置到 0 刻度线的绝对高度 x 为：

$$x = \left(1-\frac{f}{p}\right)\times L - d \tag{2}$$

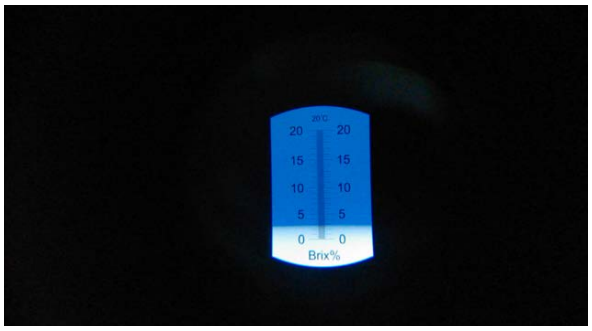

Figure 3. Refracting plate image acquired by smartphone
图 3. 手机获取的折光板图像

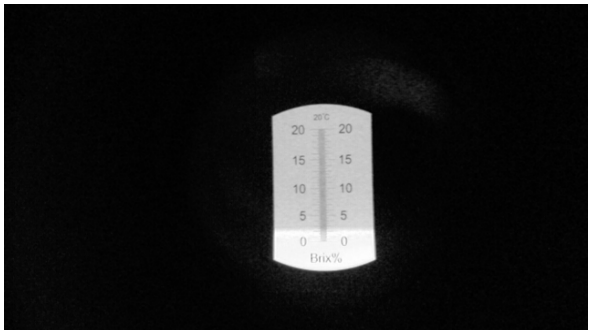

Figure 4. Gray level image transferred from refracting plate image
图 4. 折光板图像转化为灰度图像

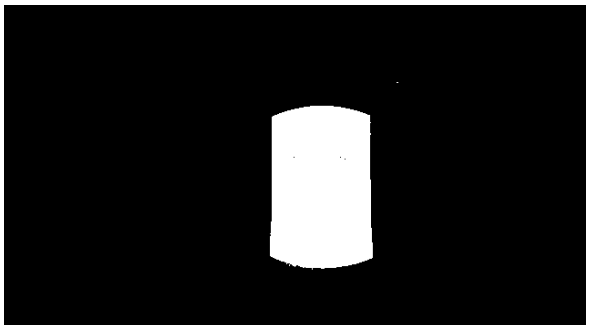

Figure 5. Binary image
图 5. 二值图像

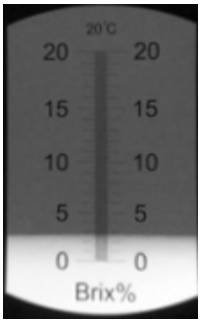

Figure 6. Interesting target region cut
图 6. 裁剪出目标区域

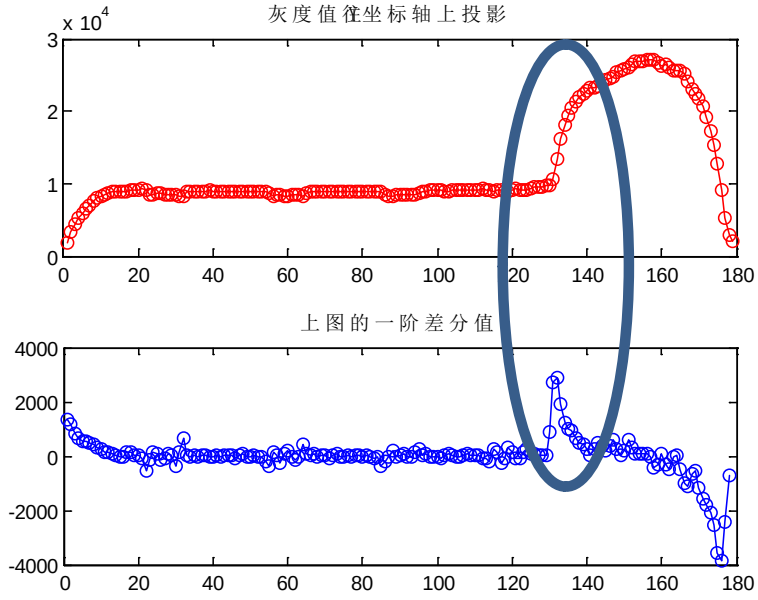

Figure 7. The Y axis projection values and first-order difference
图 7. Y 轴投影值及一阶差分

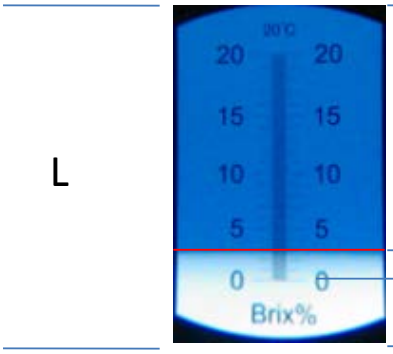

Figure 8. The scale line position mark
图 8. 刻度线位置标记

2.3. 折光刻度与溶液浓度的一般模型

在图 8 中，假设溶液刻度线到零基线的绝对高度为 x，溶液浓度为 c，溶液浓度 c 与折光仪的明暗分界线位置 x 之间的关系是高阶方程，其“理想模型”表示如下[1]

$$c = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + a_4 x^4 \tag{3}$$

为了标定拟合系数 a_0, a_1, a_2, a_3, a_4，我们制备 $N(N \geq 5)$ 组标准溶液，其对应浓度为 $c_1, c_2, \cdots, c_{N-1}, c_N$，根据 2.2 中相关方法获取 N 组溶液在折光仪中的读数 $x_1, x_2, \cdots, x_{N-1}, x_N$，根据(3)式有：

$$\begin{cases} c_1 = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_1^2 + a_3 x_1^3 + a_4 x_1^4 \\ c_2 = a_0 + a_1 x_2 + a_2 x_2^2 + a_3 x_2^3 + a_4 x_2^4 \\ \vdots \\ c_{N-1} = a_0 + a_1 x_{N-1} + a_2 x_{N-1}^2 + a_3 x_{N-1}^3 + a_4 x_{N-1}^4 \\ c_N = a_0 + a_1 x_N + a_2 x_N^2 + a_3 x_N^3 + a_4 x_N^4 \end{cases} \tag{4}$$

记折光仪读数矩阵：

$$X=\begin{bmatrix}1 & x_1 & x_1^2 & x_1^3 & x_1^4\\ 1 & x_2 & x_2^2 & x_2^3 & x_2^4\\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots\\ 1 & x_{N-1} & x_{N-1}^2 & x_{N-1}^3 & x_{N-1}^4\\ 1 & x_N & x_N^2 & x_N^3 & x_N^4\end{bmatrix} \tag{5}$$

系数向量 $\alpha=\left[a_0\ a_1\ a_2\ a_3\ a_4\right]^{\mathrm{T}}$，浓度向量 $C=\left[c_1\ c_2\ \cdots\ c_{N-1}\ c_N\right]^{\mathrm{T}}$。为求取系数向量 α，我们求解下面的优化问题：

$$\hat{\alpha}=\arg\min_{\alpha}\left\|X\alpha-C\right\|_2^2 \tag{6}$$

其中 $\left\|\right\|_2$ 表示向量的 2-范数。(6)式的最优解为[8]：

$$\alpha=\left(X^{\mathrm{T}}X\right)^{-1}X^{\mathrm{T}}C \tag{7}$$

$\left(\right)^{\mathrm{T}}$ 表示矩阵的转置。对于待测溶液，首先根据 2.2 中相关方法获取读数 $\tilde{x}$，记 $\tilde{X}=\left[1\ \tilde{x}\ \tilde{x}^2\ \tilde{x}^3\ \tilde{x}^4\right]$ 则其预测浓度为：

$$\tilde{c}=a_0+a_1\tilde{x}+a_2\tilde{x}^2+a_3\tilde{x}^3+a_4\tilde{x}^4=\tilde{X}\alpha \tag{8}$$

根据朱石雄[1]等人研究结果，当溶液浓度较低时，a_2,a_3,a_4 均比较小，x 与浓度 c 近似线性关系。

3. 结果与讨论

3.1. 检测软件

基于安卓系统的手机平台，我们开发专用移动检测软件(核地分析.apk，软著登字第 0871691 号)。利用该软件，可记录焦平面明暗位置分界线与参考线间的距离(折光率参数，方法见 2.2)。经内置算法校正后，将折光率参数直接转换成被测物质浓度。该软件及其使用说明书可在核工业北京地质研究院分析测试中心网站(http://www.albriug.com)免费下载。

3.2. 实验方法

分别用蔗糖、氯化钠、乙醇配制系列标准溶液。用滴管将溶液滴加到折光率测定探头上，扣上盖板，用智能手机中的“核地分析”APP 软件获取折光率刻度图像并测量蓝白交界面处的刻度值。

3.3. 实验结果

为了验证 2.3 中模型的适应性，我们利用制备的氯化钠、砂糖和乙醇溶液，按照 2.2 方法，获取相应折光仪刻度值 x。不同浓度溶液与刻度值之间的关系如图 9~14 所示。

实验结果表明：当溶液浓度较低时，被测溶液浓度(C%)与对应折光仪刻度值(x)近似满足线性关系(如图 9、图 11、图 13 所示)，其相关系数平方 $R^2>0.99$；同时，当溶液浓度较高时，利用 4 次多项式可以较好拟合被测溶液浓度(C%)与对应折光仪刻度值(x)之间的关系(如图 10、图 12、图 14 所示)。对不同溶液，我们取部分样本建立校正曲线，对剩余样本浓度进行预测，预测结果如表 1 所示：对蔗糖、NaCl、乙醇溶液，其总体预测误差不超过 0.5%，该结果说明基于折光仪的数字化方法可以实现纯溶液的快速定量分析。

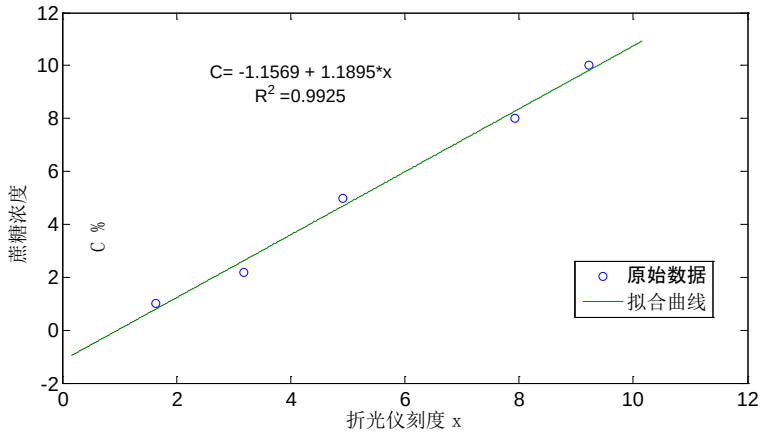

Figure 9. The linear relationship between sucrose content at “low density” and refractometer scale value
图 9. “低浓度”蔗糖溶液含量与折光仪刻度值之间的线性关系

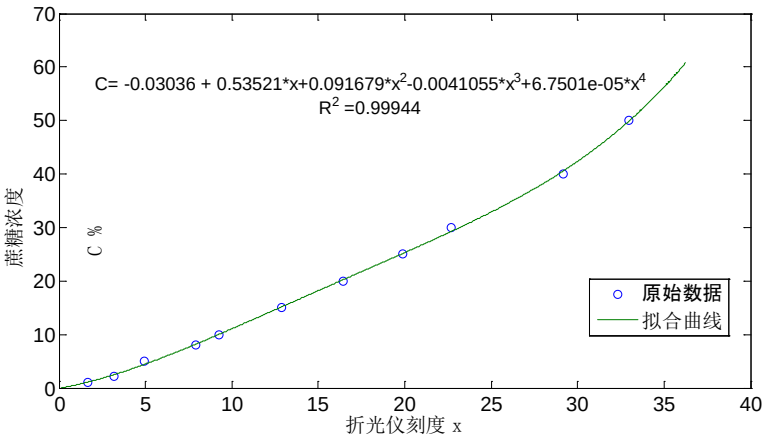

Figure 10. The “ideal model” between sucrose content and refractometer scale value
图 10. 蔗糖溶液含量与折光仪刻度值之间的“理想模型”

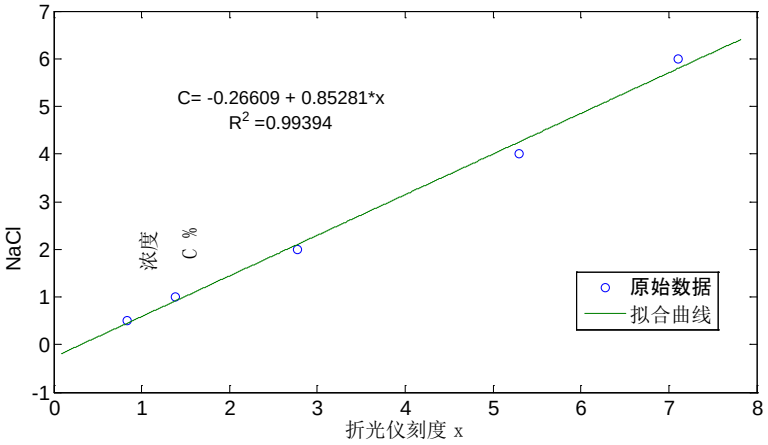

Figure 11. The linear relationship between NaCl content at “low density” and refractometer scale value
图 11. “低浓度”NaCl 溶液含量与折光仪刻度值之间的线性关系

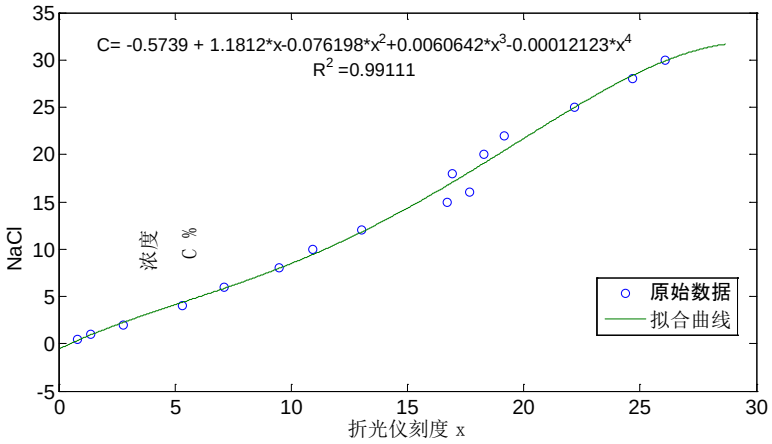

Figure 12. The "ideal model" between NaCl content and refractometer scale value
图 12. NaCl 溶液含量与折光仪刻度值之间的"理想模型"

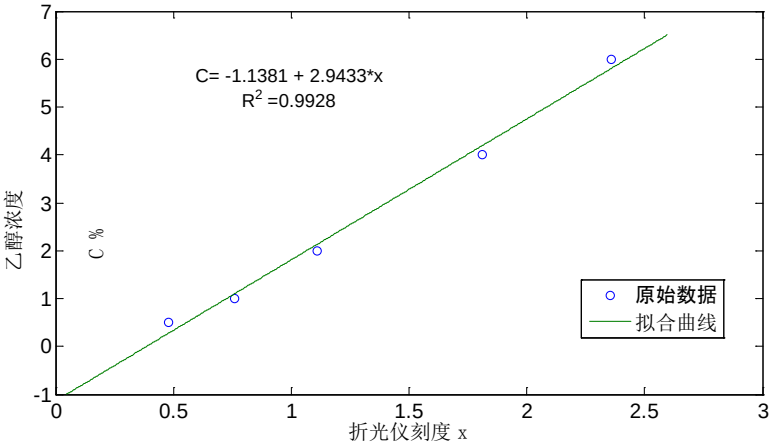

Figure 13. The linear relationship between ethanol content at "low density" and refractometer scale value
图 13. "低浓度"乙醇溶液含量与折光仪刻度值之间的线性关系

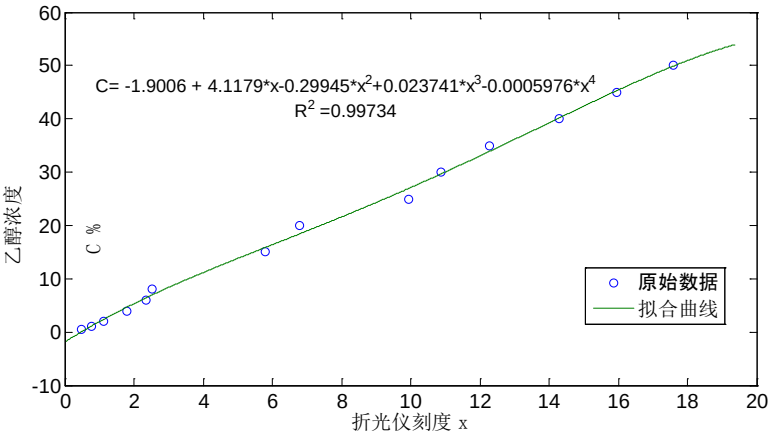

Figure 14. The "ideal model" between Ethanol content and refractometer scale value
图 14. 乙醇溶液含量与折光仪刻度值之间的"理想模型"

Table 1. Prediction result of different solutions
表 1. 各种不同溶液预测结果

溶液样本	蔗糖溶液			NaCl 溶液			乙醇溶液		
	真实值%	预测值%	误差%	真实值%	预测值%	误差%	真实值%	预测值%	误差%
样本 1	2.20	2.63	0.43	1.00	0.88	0.12	1.00	1.22	0.22
样本 2	8.00	8.42	0.42	8.00	7.90	0.10	4.00	4.44	0.44
样本 3	15.00	15.35	0.35	12.00	11.64	0.36	30.00	29.09	0.01
样本 4	25.00	25.28	0.28	25.00	24.71	0.29	40.00	40.50	0.50

4. 结论

在传统折光仪测量溶液浓度的理论基础上，我们结合安卓手机以及图像处理技术开发了目视折光仪数字化方法，该方法为分析仪器现场快速检测使用提供了技术条件和物质基础，开辟了智能检测的新路径。目前只对纯溶液进行了研究，对于混合溶液，由于多种组分的存在以及基体干扰，可能需要用到“解谱”以及多变量校正技术等，这也是我们下一步要做的工作。

基金项目

中核集团核心能力提升项目资助(测 HXF111-1)；国家自然科学基金青年基金项目(21307150)。

参考文献 (References)

[1] 谭程, 朱石雄, 钟剑平, 等 (1987) A R -L 自动折光仪. *甘蔗糖业*, **2**, 34-40.

[2] 旭明, 於崇真, 陈俊人 (2001) Dm-99 数字折光仪. *应用光学*, **3**, 45-47.

[3] 刘香斌, 吴月艳 (2007) 高精度数字折光仪. *计量技术*, **10**, 9-10.

[4] 衷桂明 (2007) 智能型数字折光仪的设计与实现. *海峡科学*, **2**, 58-59.

[5] Yu, H., Tan, Y.F. and Cunningham, B.T. (2014) Smartphone fluorescence spectroscopy. *Analytical Chemistry*, **86**, 8805-8813. http://dx.doi.org/10.1021/ac502080t

[6] Gonzalez, R.C. and Woods, R.E. (2002) Digital image processing. Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ.

[7] Haralick, R.M. and Shapiro, L.G. (1992) Computer and robot vision. Vol. I, Addison-Wesley, Boston.

[8] Bertsekas, D.P. (1995) Dynamic programming and optimal control. Athena Scientific, Belmont, MA.