

文章编号 1004-924X(2014)01-0018-06

## 溶液浓度变化实时检测系统的设计

袁博宇<sup>1,2</sup>, 李 威<sup>1\*</sup>, 罗成名<sup>1</sup>

(1. 中国矿业大学 机电工程学院, 江苏 徐州 221116;

(2. 江苏师范大学 物理与电子工程学院, 江苏 徐州 221116)

**摘要:**设计了一套基于 DSP 视频信号处理的浓度检测系统,用于实时动态监测溶液的二维浓度分布变化。利用马赫-曾德尔干涉仪检测溶液折射率变化,用 CCD 现场记录干涉条纹,最后用 DSP 实时处理干涉条纹视频图像以获取溶液浓度变化。介绍了系统的硬件框架以及视频信号处理算法。实验测试显示,该系统能对单一溶质溶液浓度变化进行实时定量检测;在多溶质条件下,通过分析主要溶质浓度的变化,能定量估算主要溶质的浓度变化。以铁在浓度为 0.5 mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中、扫描速度为  $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  的动电位极化实验为例,测得阳极活化区的电位为  $-0.428 \text{ V}$  时,电极/溶液界面处  $\text{FeSO}_4$  的浓度峰值为  $(9.2 \pm 0.2) \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。实验结果表明,该系统精度较高,稳定性好,能够对溶液浓度变化进行实时在线检测。

**关键词:**数字信号处理器;视频处理;马赫-曾德尔干涉仪;浓度检测;折射率测量

**中图分类号:**O436.1;O661 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/OPE.20142201.0018

## Design of real-time measurement system for solution concentration changes

YUAN Bo-yu<sup>1,2</sup>, LI Wei<sup>1\*</sup>, LUO Cheng-ming<sup>1</sup>

(1. *School of Mechanical and Electrical Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China;*

*2. School of Physics and Electronic Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, China)*

*\* Corresponding author, E-mail: liweicumt@163.com*

**Abstract:** A concentration measuring system based on DSP video processing was established to monitoring dynamically two-dimensional concentration changes for solution. The refractive index changes of the solution were detected by a Mach-Zehnder interferometer, and the interferometric fringes were recorded by a CCD on site. Finally, a DSP was used to process the video images of interferometric fringes to obtain the solution concentration changes. Furthermore, both the hardware platform and the video-processing algorithm of the system were described in detail. The experimental test indicates that the system can provide quantitative measurement for a single-component solution and a multiple-component solution with one main component change. An experiment on potentiodynamic polarization

收稿日期:2013-04-28;修订日期:2013-06-24.

基金项目:国家 863 高技术研究发展计划资助项目(No. 2013AA06A411);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(No. 2012LWA06);江苏省高校自然科学基金面上项目(No. 11KJB510025);江苏省研究生培养创新工程资助项目(No. CXZZ12-0925);江苏省高校优势学科建设工程资助项目

of the electrode in the  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution with a concentration of 0.5 mol/L at  $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  shows that the peak concentration of  $\text{FeSO}_4$  solution at the electrode/electrolyte interface is  $(9.2 \pm 0.2) \times 10^{-3}$  mol/L when the iron electrode potential is  $-0.428 \text{ V}$ . The system has high precision and strong stabilization in online testing and can be employed in measurement of the concentration changes of the solution in real time.

**Key words:** digital signal processor; video processing; Mach-Zehnder interferometer; concentration measurement; refractivity measurement

## 1 引言

溶液折射率和浓度的测量是生物医学、材料学、化学、工程技术等领域十分关注的研究课题<sup>[1-12]</sup>。在生物医学领域,生物组织的光学成像一直是研究人员关注的热点问题。近年来,国内外多个研究小组通过改进数字全息显微技术来观测活体细胞,再现出的活体细胞图像的实质为细胞组织折射率分布的动态变化<sup>[1-4]</sup>。在晶体材料制备过程中,晶体表面浓度分布变化的监测是制备高质量晶体的关键技术之一。山东大学晶体所的研究人员利用激光干涉技术观测晶体生成过程中的溶液浓度变化,通过控制溶液浓度来制备所需要的晶体材料<sup>[5]</sup>。在化学领域,Knox 等早在激光器诞生的最初几年里就曾利用全息干涉技术观测化学反应中溶液浓度的变化<sup>[6]</sup>。最近,德国的研究人员将激光干涉技术应用于固/液界面溶液的相浓度梯度的测定以及磁场作用下的电化学流体动力学的研究<sup>[7-9]</sup>。在金属腐蚀研究中,观测腐蚀过程中电极/溶液界面溶液折射率和浓度动态变化以及扩散层厚度变化对分析金属的腐蚀机理有重要的意义<sup>[10-12]</sup>。因此,溶液折射率和浓度的检测不仅具有重要的科学意义,而且还具有广泛的应用前景。

光学测试方法为溶液浓度的检测提供了丰富的技术手段。清华大学李文江等提出了用暗场纹影法观察溶液浓度的轮廓,实现了对透明物质内浓度分布的定性观测<sup>[13]</sup>。武汉理工大学姜德生等和西安理工大学杨秀芳等均利用法布里-珀罗干涉仪设计了液体浓度检测系统,前者通过测试溶液透射光谱的中心波长实现了透明溶液浓度的大范围、高精度测量<sup>[14]</sup>;后者通过计算机判别干涉条纹级次的变化量来实时获取液体浓度的变化

量<sup>[15]</sup>。重庆理工大学赵明富等利用光纤全反射法设计并改进了能在线测量生物量浓度的传感器,建立了一种新的生物量浓度测量方法<sup>[16-17]</sup>。南京理工大学吴斌等利用激光拉曼频移测定了乙醇水溶液的浓度,并获得了很高的精度<sup>[18]</sup>。这些基于不同原理的光学检测技术都能实现特定条件下溶液浓度的无损测量,相应的溶液浓度测量系统具有重要的实际应用价值。为了检测电极/溶液界面二维浓度的分布变化,本课题组曾提出了一种新的载波干涉方法,以方便获取溶液浓度变化产生的物光波前相位变化<sup>[19]</sup>。但该方法基于静态图像处理技术,无法实现对溶液浓度动态变化的实时在线测量。

为实时监测溶液浓度二维分布的动态变化,本文在前期工作的基础上,设计了一套基于 DSP 视频信号处理的浓度测量系统。该系统利用马赫-曾德尔(Mach-Zehnder, M-Z)干涉仪检测溶液浓度变化,用 CCD 记录干涉条纹图像并以视频信号的形式输入定点 DSP 分析计算,充分发挥 DSP 芯片在视频信号处理中高速实时的特点,对干涉图像视频序列进行动态处理,从而实现了溶液浓度二维分布动态变化过程的实时分析和直观显示。

## 2 系统描述

浓度测量系统主要包括两个部分:以 M-Z 干涉仪为基础的光路系统和以 DM642 为核心的视频信号处理系统。由 M-Z 干涉仪检测溶液浓度变化的信息,通过 CCD 完成光电转换,利用高速模数转换器将电信号转换成数字信号送入适合视频处理的 DM642 芯片进行分析计算,最终以视频信号的形式输出并显示。该系统结合激光干涉

测量、CCD 光电转换、数字视频处理等技术动态观测溶液浓度的变化过程。

### 2.1 M-Z 干涉仪

图 1 所示为系统采用的 M-Z 干涉仪<sup>[19]</sup>。波长为 632.8 nm 的 He-Ne 激光器产生的激光分为两束,一束穿过电解池中的待测溶液样本形成物光,另一束作为参考光。两束光经棱镜叠加形成干涉条纹。电解池中溶液浓度的变化引起溶液折射率的改变和物光相位的变化,在干涉图中表现为干涉条纹的扩张、收缩和扭曲。

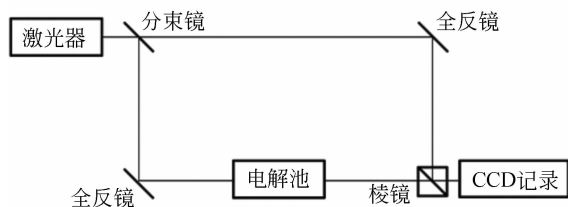
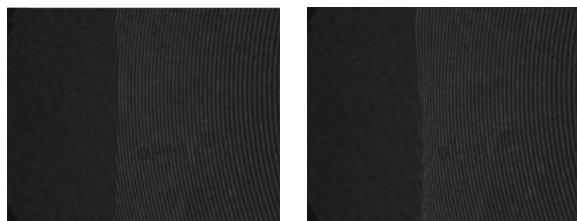


图 1 马赫-曾德尔干涉仪

Fig. 1 Mach-Zehnder interferometer



(a)反应前  
(a)Before reaction  
(b)反应中  
(b)In reaction

图 2 干涉条纹图样

Fig. 2 Interferograms captured by CCD

图 2 是实验中 CCD 采集到的干涉条纹图样。图中左侧为物光被电极遮挡产生的阴影,右侧为物光穿过溶液后和参考光叠加产生的干涉条纹。发生电化学反应前,溶液相的浓度均一,干涉条纹间隔均匀,如图 2(a)所示;反应后,电极/溶液界面的溶液浓度和折射率改变,导致物光光程和波前相位的变化,界面处的干涉条纹发生形变,如图 2(b)所示。反应过程中,任一时刻溶液相在任一位置的浓度变化信息均能够以相位变化的形式存储到干涉条纹中。通过 CCD 记录,再利用 DM642 计算干涉条纹的相位差分布,进而获取溶液浓度的变化分布。系统中 CCD 设定的帧率为 25 frame/s,图像分辨率为  $720 \times 576$ 。

### 2.2 视频信号处理系统

视频信号处理系统的硬件平台采用北京合众达公司生产的 Seed-Vpm642,其核心处理芯片为美国 TI 公司生产的 DM642 数字信号处理器。CCD 采集到的 RGB 分量信号,经过视频解码器 TVP5150 转换为 YCbCr(4:2:2 格式)信号,采样频率为 25 frame/s。如图 3 所示,系统中 DM642 的视频输入输出接口 VP1A 被设置为视频输入接口,VP0A 为输出接口。经 DM642 运算处理后,输出标准 8 位的 BT. 656 数字视频数据流,经过 SAA7121H 视频编码后得到适合屏幕显示的 PAL 制复合视频 CVBS 信号。实验中,从 CCD 开始记录到第一帧结果显示的滞后时间小于 1.0 s。

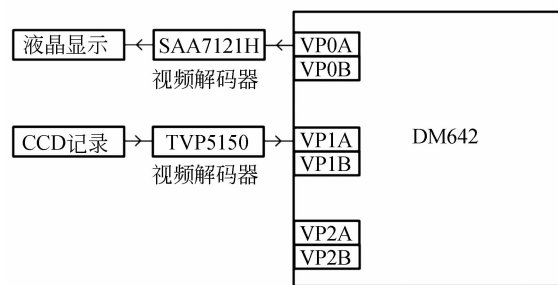


图 3 DSP 视频信号处理系统

Fig. 3 DSP video processing system

### 3 算法和测量原理

视频信号输入 DM642 芯片后,运算过程如图 4 所示。

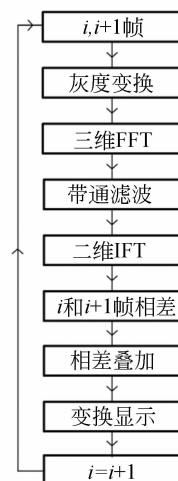


图 4 视频处理算法流程

Fig. 4 Video processing algorithm

在干涉条纹的解相位过程中,为了有效抑制系统噪声以保证测量精度,实际计算的不是单帧干涉图的相位分布,而是两帧不同时刻干涉图之间的相位差分布。以反应初始时刻的干涉图作为起始帧,每次计算的相位差值为连续两帧干涉图的相位差分布,计算结果与前一时刻的相位差叠加。因此,任一时刻获取的相位差分布均为该时刻干涉图与初始时刻干涉图的相位差分布,从而保证最终计算的浓度变化是相对于反应初始时刻的浓度差。由于所采集的干涉图像已经引入了载波条纹,因此能够方便地利用傅里叶分析方法处理干涉条纹图像。连续两帧干涉图之间的相位差计算方法同文献[19]。物光相位差与溶液折射率改变量呈正比例关系,由任一时刻的相位差能够计算出该时刻溶液折射率的变化,再根据溶液折射率和浓度的对应关系确定溶液浓度的变化量。

一般而言,恒定温度条件下溶液折射率的改变量与其浓度变化量呈线性关系。当电解液为单一溶质时,能够获得溶液浓度和折射率的准确对应关系,从而能精确计量溶液的浓度变化;当电解液包含多种离子成分时,虽然无法获得多组分变化与折射率的对应关系,但可以根据反应过程先确定主要的溶液成分变化,然后获得该成分变化与折射率的对应关系。在结果显示过程中,溶液部分用不同灰度级的灰度图像来表示浓度变化量(即反应过程中的溶液浓度与初始电解液浓度的差值)。浓度不变时,对应图像的灰度级为中值 128,显示为灰色;浓度增加,图像灰度级增强,增加值越大,亮度越高;浓度减少,图像灰度级减弱,减少量越大,图像越暗;对应电极的部分始终设定为中值 128,显示为灰色。溶液浓度的变化最终通过灰度图像直观显示。

#### 4 浓度检测实验

利用浓度检测系统测量电极反应过程中电极/溶液界面的浓度变化,分别以金属电极阴极沉积和阳极溶解过程为观测对象,现场检测反应过程中溶液相的浓度改变量。图 5(a)和(b)分别对应某一时刻两个反应过程中的浓度计算结果。图 5(a)为恒电流电沉积铜稳定状态下的电极/溶液界面浓度分布,左侧表示纯铜电极,右侧为 $\text{CuSO}_4$ 电解液。实验所用铜电极为直径 2 mm 的棒状电

极,仅铜棒截面暴露在 0.2 mol/L 的 $\text{CuSO}_4$ 电解液中,电流密度控制为 1.59 mA/cm<sup>2</sup>,实验环境温度为 20 ℃。在电沉积实验过程中,溶液相的 $\text{Cu}^{2+}$ 沉积到电极表面,导致界面处 $\text{CuSO}_4$ 溶液浓度下降,在图中表现为电极/溶液界面处溶液相的灰度级降低,图像变暗。图 5(a)中右侧大部分区域灰度级恒定,表明溶液本体浓度几乎没有明显变化,其中较高亮度的白点不是浓度变化引起的,而是显示系统的噪声所致。图中 $\text{CuSO}_4$ 浓度变化的峰值为 $(7.8 \pm 0.2)$  mmol/L。图 5(b)为直径 2 mm 的纯铁棒状电极在 0.5 mol/L 的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中阳极活化区以 2 mV/s 的扫描速度动电位正向扫描至 $-0.428$  V 时的溶液浓度变化,图中左侧为铁电极,右侧为 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液。铁电极在硫酸溶液中的活化溶解过程初期,界面处 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度局部升高,导致电极/溶液界面溶液的 $\text{FeSO}_4$ 浓度增加,在图 5(b)中表现为界面处溶液相的灰度值变大,图像变亮,右侧溶液本体浓度同样没有明显变化。其中 $\text{FeSO}_4$ 浓度变化的峰值为 $(9.2 \pm 0.2)$  mmol/L。

上述实验结果显示,电极在溶液环境下的电化学反应通常只在界面上进行,反应中生成和消耗的产物能引起电极/溶液界面局部区域溶液浓度的显著变化。实时监控界面浓度能够为分析电极反应机理提供有效的实验数据。值得注意的是,图 5 中无论是电沉积过程还是阳极溶解过程,界面处顶端的灰度值均略小于低端灰度值,该现象表明靠近电极顶端的溶液浓度小于靠近低端的溶液浓度。这主要是由于重力作用引起的。在电极反应过程中,界面处离子浓度的增加和减少都会引起界面处溶液和本体溶液的浓度差,从而产生扩散现象。重力作用下的扩散会导致位于电极顶部的溶液浓度小于底部。

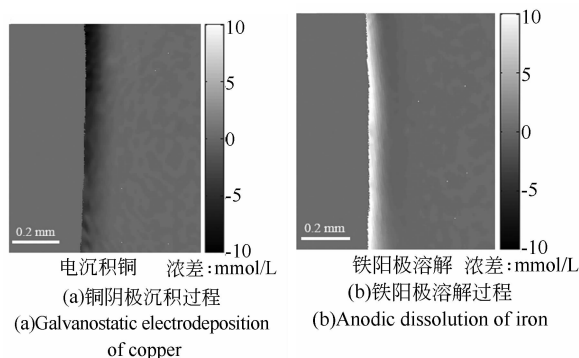


图 5 浓度监测实验结果

Fig. 5 Experimental results of concentration measurement

## 5 结 论

本文提出的基于视频信号处理的溶液浓度变化检测系统集成 M-Z 干涉仪和 DSP 视频信号处理软件和硬件,能够实时动态观测溶液浓度的变化过程。该系统利用激光干涉技术检测溶液的

折射率变化,根据折射率变化和浓度变化的对应关系对溶液浓度变化进行定量测量。受系统和干涉条纹图像噪声等因素的影响,其测量精度约为 0.2 mmol/L。本系统为电极过程的研究提供了新的实验设备,进一步改进系统的软件和硬件有望拓展其应用范围,为传热传质、流体扩散等研究提供硬件保障。

### 参考文献:

- [1] MARQUET P, RAPPAZ B, MAGISTRETTI P J, *et al.*. Digital holographic microscopy: a noninvasive contrast imaging technique allowing quantitative visualization of living cells with subwavelength axial accuracy [J]. *Optics Letters*, 2005, 30: 468-470.
- [2] WANG Y X, WANG D Y, ZHAO J, *et al.*. Non-invasive monitoring of living cell culture by lensless digital holography imaging [J]. *Chinese Optics Letters*, 2011, 9(3): 030901-1.
- [3] 潘锋, 肖文, 刘烁. 一种适用于长期定量观察生物活细胞的数字全息显微方法[J]. *中国激光*, 2011, 38(5): 0509001-1.
- PAN F, XIAO W, LIU SH. Digital holographic microscopy for long-term quantitative phase-contrast imaging of living cells [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2011, 38(5): 0509001-1. (in Chinese)
- [4] MICCIO L, FINIZIO A, PUGLISI R, *et al.*. Dynamic DIC by digital holography microscopy for enhancing phase-contrast visualization [J]. *Biomedical Optics Express*, 2011, 2(2): 331-344.
- [5] YU X L, SUN Y, JIANG H Z, *et al.*. Growth kinetics of the metastable tetragonal phase of potassium dideuterium phosphate (DKDP) crystals [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1996, 166: 195-200.
- [6] KNOX C, SAYANO R R, SEO E T, *et al.*. Holographic interferometry in electrochemical studies [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1967, 71(9): 3102-3104.
- [7] TSCHULIK K, YANG X G, MUTSCHKE G, *et al.*. How to obtain structured metal deposits from diamagnetic ions in magnetic gradient fields [J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13: 946-950.
- [8] MUHLENHOFF S, MUTSCHKE G, KOSCHICHOW D, *et al.*. Lorentz-force-driven convection during copper magnetoelectrolysis in the presence of a supporting buoyancy force [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 69: 209-219.
- [9] YANG X G, TSCHULIK K, UHLEMANN M, *et al.*. Enrichment of paramagnetic ions from homogeneous solutions in inhomogeneous magnetic fields [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3: 3559-3564.
- [10] YUAN B Y, WANG C, LI L, *et al.*. Investigation of the effects of the magnetic field on the anodic dissolution of copper in NaCl solutions with holography [J]. *Corrosion Science*, 2012, 58: 69-78.
- [11] LI W, YUAN B Y, WANG C, *et al.*. Dynamic sensing of the localized corrosion at the metal/solution interface [J]. *Sensors*, 2012, 12(4): 4962-4973.
- [12] YUAN B Y, ZHANG J L, GAO G F, *et al.*. Dynamic observation of the diffusion layer in anodic processes of the Fe/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> system with digital holography [J]. *Electrochemistry Communications*, 2013, 27: 116-119.
- [13] 李文江, 徐毓娟, 张志利. 一种观察溶液浓度轮廓的新方法 [J]. *光学精密工程*, 2001, 9(3): 257-259.
- LI W J, XU Y X, ZHANG ZH L. Novel measuring method of solution concentration profiles [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2001, 9(3): 257-259. (in Chinese)
- [14] 姜德生, 魏仁选. 基于光纤 F-P 干涉波长的溶液浓度测量系统研究 [J]. *中国激光*, 2004, 31(9): 1127-1131.
- JIANG D SH, WEI R X. Solution concentration measurement system based on fiber Fabry-Perot interference wavelength [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2004, 31(9): 1127-1131. (in Chinese)
- [15] 杨秀芳, 王小明, 高宗海, 等. 基于法布里-珀罗干涉仪的液体浓度实时检测系统的研究 [J]. *光学*

- 学报, 2005, 25(10): 1343-1346.
- YANG X F, WANG X M, GAO Z H, *et al.*. Research on liquid concentration real-time detecting system based on Fabry-Perot interferometer [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, 25(10): 1343-1346. (in Chinese)
- [16] 赵明富, 廖强, 陈艳, 等. 光纤生物量浓度在线检测传感器[J]. *光学精密工程*, 2007, 15(4): 478-485.
- ZHAO M F, LIAO Q, CHEN Y, *et al.*. Fiber sensor for biomass online testing [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2007, 15(4): 478-485. (in Chinese)
- [17] 赵明富, 钟年丙, 罗彬彬, 等. 用于生物量浓度在线检测的光纤衰减全反射传感器[J]. *光学精密工程*, 2010, 18(8): 1707-1714.
- ZHAO M F, ZHONG N B, LUO B B, *et al.*. Optical fiber attenuated total reflection sensor for on-line measurement of biomass concentration [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2010, 18(8): 1707-1714. (in Chinese)
- [18] 吴斌, 骆晓森, 陆建, 等. 用激光拉曼频移测定乙醇水溶液的浓度[J]. *光学精密工程*, 2011, 19(2): 392-396.
- WU B, LUO X S, LU J, *et al.*. Determination of ethanol concentration of aqueous solution by using Raman stretching frequency shifts [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2011, 19(2): 392-396. (in Chinese)
- [19] 袁博宇, 吴晓娟, 陈慎豪, 等. 基于干涉原理和图像处理方法的浓度变化分布测量[J]. *中国激光*, 2007, 34(1): 82-88.
- YUAN B Y, WU X J, CHEN SH H, *et al.*. Measurement of concentration change distribution based on theory of interference and image processing methods [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2007, 34(1): 82-88. (in Chinese)

#### 作者简介:



袁博宇(1982—),男,湖北钟祥人,博士研究生,讲师,2004年,2007年于山东大学分别获得学士、硕士学位,主要从事光电检测、图像处理等方面的研究。  
E-mail: isecmee@cumt.edu.cn

#### 导师简介:



李威(1964—),男,江苏徐州人,博士,教授,博士生导师,1986年于成都电讯工程学院(现电子科技大学)获得学士学位,1989年,2004年于中国矿业大学于分别获得硕士、博士学位,主要从事机电系统智能控制、智能检测与信息处理、微机电系统设计及应用等方面的研究。E-mail: liweicumt@163.com

(版权所有 未经许可 不得转载)