

基于平均相位差法的液体离子竞争分析

王诗宇, 曾雅楠*, 周义明, 武振宏, 李毓梓, 杨博涵

天津农学院工程与技术学院, 天津

收稿日期: 2026年1月19日; 录用日期: 2026年3月18日; 发布日期: 2026年3月27日

摘要

本研究基于数字全息显微技术, 利用平均相位差法实现混合无机盐溶液折射率的高精度测量, 旨在探究不同电解质溶液在混合过程中折射率变化是否遵循线性加权规律并验证是否存在离子拮抗效应。通过搭建透射式离轴数字全息系统, 并设计等体积变浓度、等浓度变体积及不同离子体系三类实验, 系统测量 NaCl、KCl、CaCl₂ 等溶液的混合折射率, 同时构建体积分数加权、摩尔分数加权与浓度加权三种理论模型进行预测比较。结果表明: 体积分数加权模型的预测结果与实测值最为吻合, 是预测混合折射率最稳定可靠的模型; 摩尔分数加权次之, 在含强水化或高价离子的体系中出现一定偏差; 浓度加权误差最大, 在等浓度变体积实验中甚至完全失效。部分体系(如 NaCl-CaCl₂) 出现明显非线性或折射率负偏差, 推测源于离子竞争、水化壳层结构变化和活度系数的浓度依赖性。本研究揭示了多盐混合体系折射率的非理想行为及其机制, 为电解质溶液折射率模型建立和数字全息液体检测技术的拓展应用提供重要参考。

关键词

数字全息, 折射率, 加权方式, 离子竞争

Liquid Ion Competition Analysis Based on Average Phase Difference Method

Shiyu Wang, Yanan Zeng*, Yiming Zhou, Zhenhong Wu, Yuzi Li, Bohan Yang

School of Engineering and Technology, Tianjin Agricultural University, Tianjin

Received: January 19, 2026; accepted: March 18, 2026; published: March 27, 2026

Abstract

This study employs digital holographic microscopy technology to achieve high-precision measurement of refractive indices in mixed inorganic salt solutions using the average phase difference method. The objective is to investigate whether refractive index changes during electrolyte solution mixing

*通讯作者。

文章引用: 王诗宇, 曾雅楠, 周义明, 武振宏, 李毓梓, 杨博涵. 基于平均相位差法的液体离子竞争分析[J]. 光电子, 2026, 16(1): 33-46. DOI: 10.12677/oe.2026.161004

follow linear weighting patterns and to verify the existence of ion antagonism effects. By constructing a transmissive off-axis digital holographic system and designing three experimental categories—equal volume with variable concentration, equal concentration with variable volume, and different ion systems—the refractive indices of mixed solutions such as NaCl, KCl, CaCl₂, were systematically measured. Concurrently, three theoretical models (volume fraction weighting, molar fraction weighting, and concentration weighting) were established for predictive comparison. Results indicate that the volume fraction weighting model exhibits the highest agreement with measured values, demonstrating the most stable and reliable prediction for mixed refractive indices. Molar fraction weighting follows, showing deviations in systems containing strong hydration or high-valence ions. Concentration weighting demonstrates the largest errors, even becoming completely invalid in experiments with equal concentration and variable volume. Some systems (e.g., NaCl-CaCl₂) exhibit significant nonlinear behavior or negative refractive index deviations, which are hypothesized to originate from ion competition, hydration shell structure changes, and concentration-dependent activity coefficients. This study elucidates the non-ideal behavior of refractive indices in multi-salt mixed systems and its underlying mechanisms, providing critical references for refractive index model development in electrolyte solutions and the expanded application of digital holographic liquid detection technology.

Keywords

Digital Holography, Refractive Index, Weighting Method, Ionic Competition

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

折射率是刻画液体成分、浓度及分子相互作用的关键光学参数，其变化常伴随溶质结构、离子活动度及溶液微观环境的改变，因此在水质监测、化工生产质控以及生物医药试剂校验等领域具有核心分析价值。传统折射率测量方法多依赖接触式取样或机械读数，存在污染风险、检测效率低及对复杂多组分体系适应性不足等局限。数字全息显微技术以相位信息为内禀载体，可实现微尺度、非接触、高灵敏度的折射率提取，为液体体系的快速、无损与高精度检测提供了新的技术范式[1]。本研究以数字全息显微为基础，通过构建相位差—折射率定量模型并拓展至混合液体的成分与浓度分析，可为液体光学特性研究提供理论补充，并为多领域液体检测需求提供可推广的技术路径。

数字全息显微技术因其能够直接从干涉条纹中恢复样本的相位信息，在折射率测量、材料表征及生物样品定量分析领域得到迅速发展。近年来，国内外研究团队围绕单一液体折射率标定、数字全息相位提取优化以及多组分体系的光学建模开展了大量研究，但整体上仍呈现“单变量研究充分、多因素耦合不足”的特点[2]。

在国内研究方面，李伟霞团队基于数字全息显微技术，构建了高稳定性的迈克尔逊干涉光路，实现了光聚合物折射率的高精度测量，并通过改进傅里叶变换重建算法，使相位噪声较传统方法降低了 30% 左右，为液体折射率的数字全息测量提供了可靠的系统框架。谷婷婷等人利用数字全息干涉条纹提取光纤包层折射率，通过优化空间频域滤波策略，提高了物光频谱分离精度，使重建相位的误差控制在 10^{-3} 以内，其研究突出了数字全息在高折射率梯度环境下的适应性[3]。宋哲义等采用最小偏向角法结合高温控精密比色皿，测量了不同浓度与温度条件下葡萄糖溶液的折射率，并建立了温度 - 浓度双参数模型，

验证了线性理论在典型有机溶液中的适用范围；其实验结果对溶液折射率变化规律的分析具有重要参考意义[4]。

在盐溶液研究方面，向倩等通过滴定法系统测定多种盐溶液的浓度 - 折射率关系，实验结果表明在中等浓度区域可视为近似线性，但在高浓度下出现偏离，提出了离子活度对折射率贡献的概念，为分析本研究中离子拮抗导致的折射率偏差提供基础证据[5]。国内在该方向最为系统且技术能力最强的团队是黄素娟 - 闫成团队，其研究覆盖数字全息光路搭建、混合光场重建、光纤折射率高精度测量等多个方向，相关成果多次发表于《应用科学学报》《物理学报》等期刊，是目前国内在数字全息显微折射率测量方面整体成绩最突出、体系最完整的研究团队[6]。

国外团队已对单一溶液(如糖类、盐类、聚合物溶液)开展了较为系统的相位测量与折射率分析，但研究仍主要围绕单变量的浓度变化规律[7]。例如，部分研究利用数字全息显微观察聚合物溶液的干燥过程，分析相位演化规律；也有团队单独研究 NaCl、KCl 等盐溶液的折射率随浓度变化的近似线性特征[8]。然而，在混合盐溶液的折射率理论、离子拮抗效应对光学参数的影响、混合体系折射率的解耦模型等方向，国外研究仍显不足[9]。目前尚未有研究系统结合数字全息显微技术与溶液化学理论，从相位差角度解析混合溶液中各离子的竞争作用，也缺乏对多组分折射率叠加失效机制的定量建模[10]。

综上，前人研究已在液体折射率测量方法和单一溶质折射率标定以及细胞折射率重建等方面取得重要进展，为本研究提供了理论与技术基础。然而，现有研究普遍存在两个显著不足：其一，多数研究聚焦单一成分液体，忽略混合体系中离子相互作用导致的折射率非线性变化[11]；其二，尚缺少能够同时考虑“相位差恢复误差 + 离子化学竞争 + 多组分浓度耦合”的综合模型[12]。因此，面向多盐溶液光学特性与折射率解耦分析的研究仍具有明显空白，需要构建新的相位差—折射率关联模型并通过系统实验验证，以弥补上述不足。

2. 折射率测量实验系统与方法

2.1. 数字全息显微系统设计

硬件光路为透射式离轴数字全息显微系统，光路系统的示意图如图 1 所示，激光光源发出一束稳定的激光后，光束经过中性滤光片 NF 调节激光的强度，确保光强适中，然后被分光棱镜 BS1 分成两束，分别作为物光和参考光。物光经过反射镜 M1 进行反射，照射被测样本再经过物镜 MO1 放大物光束，

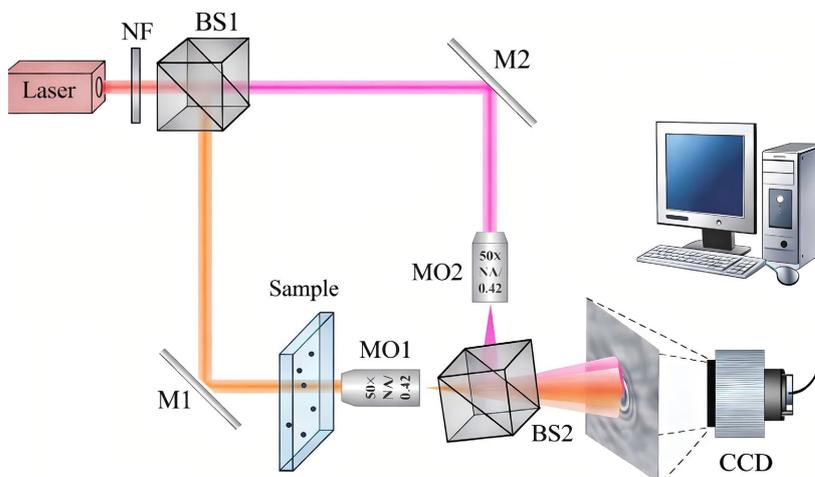


Figure 1. Off-axis digital holographic microscope transmission optical path system
图 1. 离轴数字全息显微镜传输光路系统

将为 λ 的相干光穿过被测样本置于轴向聚焦的位置。参考光则照射到反射镜 M2 上反射，经过显微镜 MO2 放大。放大后的物光和参考光被分光棱镜 BS2 合并，在 CCD (Charge-Coupled Device) 处形成干涉，由 CCD 记录被测样本的数字全息图[13]。

2.2. 相位提取流程及折射率计算

在实际数字全息显微测量中，样品相位图往往受到系统噪声、散斑以及局部不均匀性的影响，使得单点相位值易产生偏差。为获得稳定、可重复的折射率反演结果，本研究采用平均相位差法(Average Phase Difference Method, APDM)对解包裹相位进行处理。该方法的核心思想在于：将装有参考液体与被测液体的两幅复原相位图分别进行区域平均，通过平均相位消除局部噪声，使最终的折射率由“整体光程差”决定，而非依赖于单一像素点的相位值，处理图片过程如图 2 所示。

2.2.1. 光学原理与平均处理的统计基础

APDM 的光学基础是光程差与相位变化之间的线性关系。当波长为 λ 的相干光穿过有效厚度为 d 折射率为 n 的均匀介质时，相对于在折射率为 n_{ref} 的参考介质中传播，其累积的相位差 $\Delta\phi$ 为：

$$\Delta\Phi = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot (n - n_{\text{ref}}) \cdot d \quad (1)$$

在离轴数字全息中，该相位信息被编码于干涉条纹中并通过数值重建提取。然而，重建相位 $\phi(x, y)$ 常包含散斑噪声、电学噪声及环境振动引入的随机波动 $\eta(x, y)$ ，APDM 通过空间平均来抑制此类噪声。设噪声 η 为零均值的随机变量，在包含 N 个独立像素的感兴趣区域内进行平均后，平均相位 ϕ 的不确定度(标准差)将降至：

$$\sigma_{\bar{\eta}} = \frac{\sigma_{\eta}}{\sqrt{N}} \quad (2)$$

这表明，通过选择足够大的 ROI (Region of Interest)，可将相位测量噪声显著降低两个数量级以上，从而为探测微小折射率变化($\Delta n \sim 10^{-5}$)提供了理论可能。

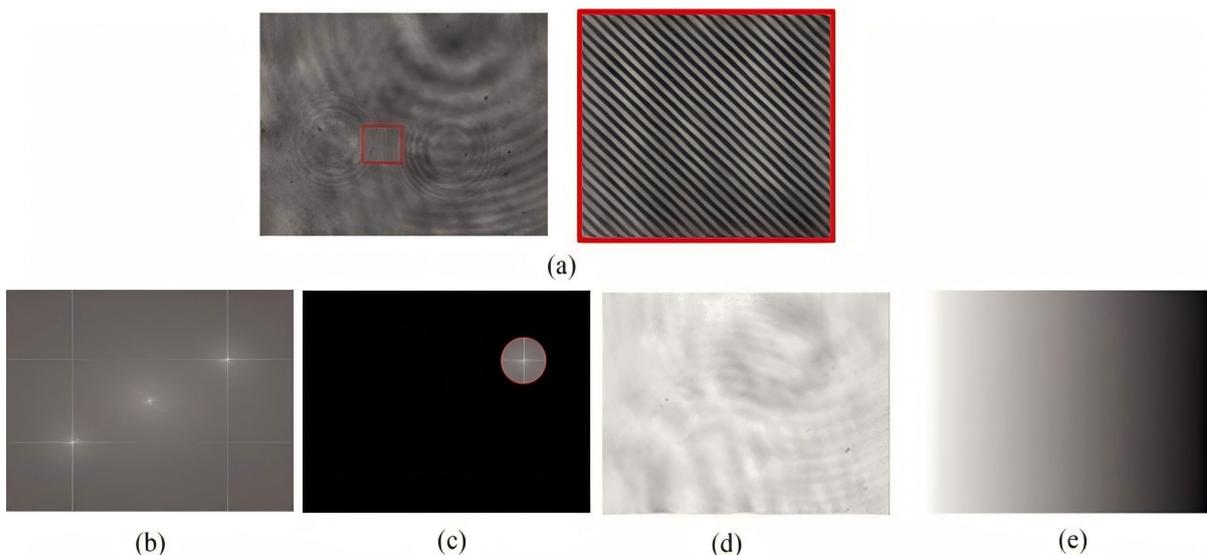


Figure 2. Hologram and its magnified version (a), spectral images of the low-pass filter before (b) and after (c), reconstructed intensity (d), and expanded phase (e)

图 2. 全息图和全息图的放大部分(a)，低通滤波之前(b)和之后(c)的频谱图像，再现强度(d)和展开相位(e)

2.2.2. 测量步骤与数据处理

(1) 获取参考液体(1)与样品的连续相位图

首先, 通过离轴数字全息系统分别采集参考液体(如纯水)和待测样品的全息图, 并利用角谱算法进行相位重建, 得到两幅解包裹后的相位分布图, 标识为:

$$\Phi_{\text{ref}}(x, y) \quad \Phi_{\text{sam}}(x, y) \quad (3)$$

(2) 在有效成像区域内定义感兴趣区域

为排除边缘衍射与散射干扰, 在相位图中选取一个光学质量较高、信号稳定的矩形或圆形区域作为 ROI。ROI 应位于视场中央, 避开气泡、杂质或界面反射区域。设 ROI 内像素总数为 N , 则参考液体与样品的平均相位分别为:

$$\bar{\eta}_{\text{ref}} = \frac{1}{N} \sum_{(x,y) \in \text{ROI}} \Phi_{\text{ref}}(x, y) \quad (4)$$

$$\bar{\eta}_{\text{sam}} = \frac{1}{N} \sum_{(x,y) \in \text{ROI}} \Phi_{\text{sam}}(x, y)$$

(3) 计算平均相位差

平均相位差定义为:

$$\Delta\bar{\Phi} = \bar{\Phi}_{\text{sam}} - \bar{\Phi}_{\text{ref}} \quad (5)$$

该值直接反映了样品与参考液体之间由折射率差异引起的整体光程差。图 3 展示了不同浓度盐溶液沿一条检测线的相位分布, 其整体偏移直观地体现了平均相位差的差异。

(4) 折射率计算与几何模型校准

根据全息定量相位测量原理, 光程差与相位差之间的关系为:

$$\Delta\bar{\Phi} = \frac{2\pi}{\lambda}(n_{\text{sam}} - n_{\text{ref}})d \quad (6)$$

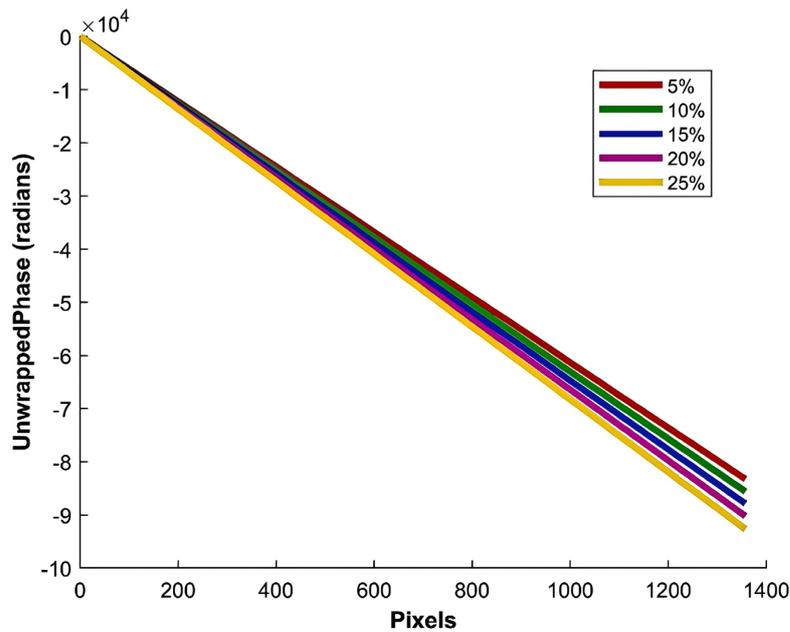


Figure 3. Phase distribution curves of solutions at different concentrations
图 3. 不同浓度溶液的相位分布曲线

其中:

d 为光在样品池中传播时相对于参考介质产生相位累积的等效有效厚度, 其数值由样品池结构与光路几何关系决定, 在固定实验条件下为与溶液种类无关的系统参数, 在本实验中由固定光路结构决定。(本研究采用三角形比色皿作为样品池。光线在其中经历两次折射, 其实际光路长度 L 和有效厚度 d 由斯涅尔定律和几何关系共同决定, 光路如图 4 所示)。

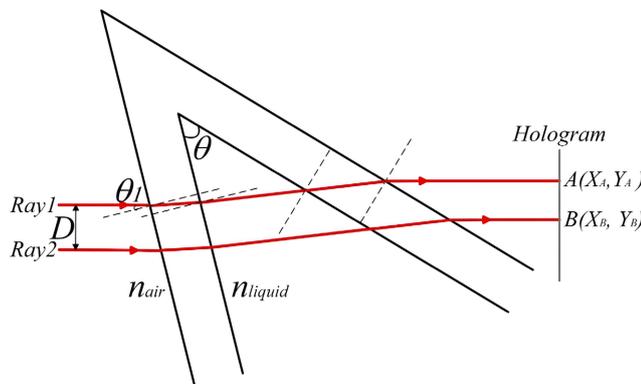


Figure 4. Optical path diagram
图 4. 光路示意图

λ 为激光波长(本研究中为 670 nm)

n_{sam} 为样品折射率

n_{ref} 为参考液体的折射率(本研究为纯水 $n_{\text{ref}} = 1.3330$)

由此可得样品折射率的计算公式:

$$n_{\text{sam}} = n_{\text{ref}} + \frac{\lambda}{2\pi d} \Delta\bar{\Phi} \quad (7)$$

2.2.3. 误差分析与方法优势

APDM 的总测量不确定度主要来源于以下几个方面: 1) 相位测量噪声; 2) 标准液体折射率值的不确定度; 3) 样品池几何参数(如角度、有效厚度)的制造误差与校准残差。根据误差传递公式, 由折射率计算公式导出的折射率测量误差 δn 可近似表示为:

$$\delta n \approx \frac{\lambda}{2\pi d_{\text{eff}}} \cdot \delta(\Delta\bar{\Phi}) + \left| \frac{\lambda \cdot \Delta\bar{\Phi}}{2\pi d_{\text{eff}}^2} \right| \cdot \delta d_{\text{eff}} \quad (8)$$

其中第一项为相位测量误差主导, 第二项为几何参数误差主导。在本文实验条件下(稳定温控, 大 ROI 平均), APDM 的折射率测量精度可达 5×10^{-5} , 对应的等效浓度分辨能力优于 0.1% (如图 5 所示)。

2.3. 阿贝折射仪对照测量方法

为验证数字全息显微测量所得折射率结果的准确性与可靠性, 本文引入一台经校准的阿贝折射仪作为对照测量仪器。阿贝折射仪具有结构成熟、测量精度高等特点, 常被用作液体折射率测量的标准仪器 [14]。

实验过程中, 所有参与数字全息测量的溶液样品均在相同环境条件下, 采用阿贝折射仪进行了折射率测量。在正式测量前, 使用室温条件下的溴代萘对阿贝折射仪进行校准, 以保证测量结果的准确性。样品测量时严格按照仪器操作规范进行读数, 尽量减小人为操作带来的误差。

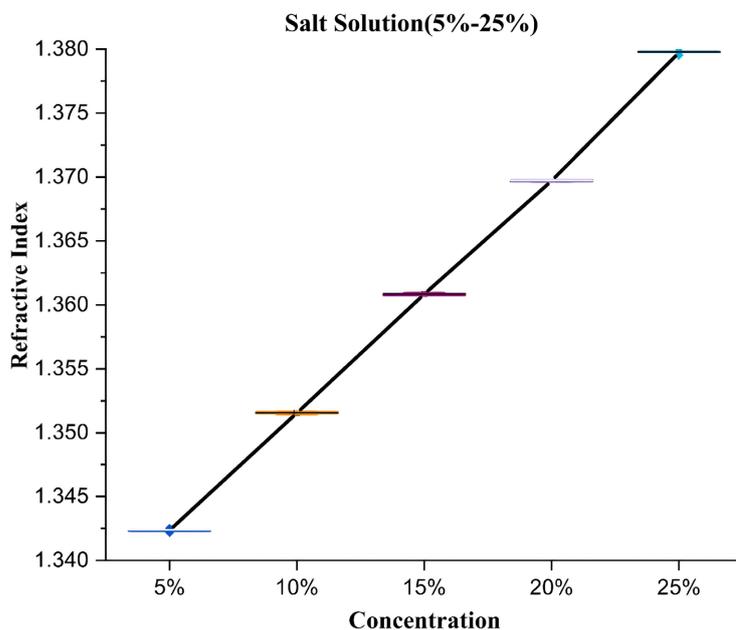


Figure 5. Linear fitting of refractive index and concentration

图 5. 折射率与浓度的线性拟合

需要说明的是,阿贝折射仪测得的折射率数据仅用于与数字全息显微测量结果进行对比和验证,不参与任何加权模型的构建或参数拟合过程。通过两种独立测量方法所得结果的一致性,对数字全息显微系统在液体折射率测量中的可靠性进行了验证。

2.4. 实验条件与环境控制说明

本文所有实验均在地下实验室环境中进行,实验过程中环境温度保持在室温范围内,整体温度波动较小。为减小温度变化对折射率测量结果的影响,所有溶液样品在混合完成后均静置一段时间,使其与周围环境充分达到热平衡后再进行测量。

在上述实验条件下,溶液混合过程中可能产生的混合热效应以及环境温度变化对折射率测量结果的影响可认为是可以忽略的,从而保证了不同实验条件下测量结果的可比性与稳定性。

3. 混合液体折射率分析的研究方法

3.1. 混合折射率加权模型

液体混合后的折射率通常受各组分折射率、浓度、极化率及其相互作用等因素共同影响[15]。为了从实验数据中判断不同无机电解质溶液之间是否存在理想线性混合行为,本研究首先引入三类典型的折射率预测模型作为理论基准,包括体积分数加权模型、浓度加权模型和摩尔分数加权模型。

(1) 体积分数加权模型

体积分数模型假设不同溶液在混合后体积严格可加,各组分的光学贡献与其在总体积中的占比成正比。其表达式为:

$$n_{\text{mix}} = \sum_i \phi_i n_i, \quad \phi_i = \frac{V_i}{\sum_j V_j} \quad (9)$$

其中 n_i 为组分溶液的折射率, V_i 为组分体积, ϕ_i 为体积分数。

(2) 浓度加权模型

浓度加权模型假设折射率的贡献主要来自溶质的质量浓度，其权重由溶质质量决定。当两种溶液等体积混合时，其加权比例可由溶质质量浓度直接给出：

$$n_{\text{mix}} = w_A^{(i)} n_A + w_B^{(i)} n_B, \quad w_i^{(c)} = \frac{C_i}{C_A + C_B} \quad (10)$$

其中 C_i 为溶液质量分数(如 5%、20%)， $w_i^{(c)}$ 为浓度加权系数。

(3) 摩尔分数加权模型

摩尔分数模型强调混合折射率由各溶质的分子数量贡献决定。其权重由溶质摩尔分数给出：

$$n_{\text{mix}} = \sum_i x_i n_i, \quad x_i = \frac{n_i^{\text{mol}}}{\sum_j n_j^{\text{mol}}}, \quad n_i^{\text{mol}} = \frac{m_i}{M_i} \quad (11)$$

其中 m_i 为溶质质量， M_i 为溶质摩尔质量， x_i 为溶质摩尔分数。

3.2. 实验设计与数据构建

为了系统研究不同无机盐混合体系的折射率行为是否遵循线性加权规律，本研究设计了两类实验体系，共包含三种混合变量：浓度变量、体积变量、溶质种类变量。具体实验逻辑如下。

(1) 等体积、变浓度混合实验

该部分实验旨在验证浓度加权模型的有效性。实验流程如下：

配制不同浓度的 NaCl、KCl、Na₂SO₄、CaCl₂ 溶液。

固定 A 溶液浓度，让 B 溶液(如 KCl)浓度逐渐增加，对每一组(A 与 B 等体积混合)测量混合折射率。对比三种模型预测值与实测值，判断浓度线性是否成立。此设计用于观察折射率是否随溶质浓度呈接近线性变化，特别是检验浓度加权模型是否显著偏离[16]。

(2) 等浓度、变体积混合实验

为了验证折射率是否随体积分数线性变化，进一步设计了体积不对称的混合实验：

固定两种溶液浓度改变体积比，

测量混合后折射率。

实验用于判断折射率是否严格服从体积分数线性规律，同时可观察是否出现折射率的负偏差(拮抗效应)或正偏差(协同效应)。

(3) 溶质种类影响实验(不同离子体系)

为探究离子价态与水化作用对混合折射率的影响，本研究还对多种无机盐体系开展实验，包括：NaCl-KCl(单价离子)。

NaCl-CaCl₂(单价 + 二价)

KCl-Na₂SO₄(单价 + 二价 + 不同阴离子)

通过对比不同体系的线性偏差，分析离子电荷、极化率、水化能力对折射率汇合规律的影响。所有实验均重复三次，数据取平均值。使用均方根误差 RMSE 作为评价模型拟合优度的主要指标。

4. 实验结果与加权模型讨论

4.1. 实验结果

本研究围绕多组无机电解质溶液开展了系统的折射率混合实验，包括等体积变浓度混合实验、等浓

度变体积混合实验及不同离子体系交叉混合实验，以研究混合折射率随组分变化的规律以及潜在的非线性偏差，本节对实验结果进行汇总与描述。

4.1.1. NaCl-KCl 等体积、改变浓度混合实验

本实验保持两种溶液的体积相同，固定其中一组(NaCl 或 KCl)浓度为 5% (本文中所述 ‘5%浓度’)

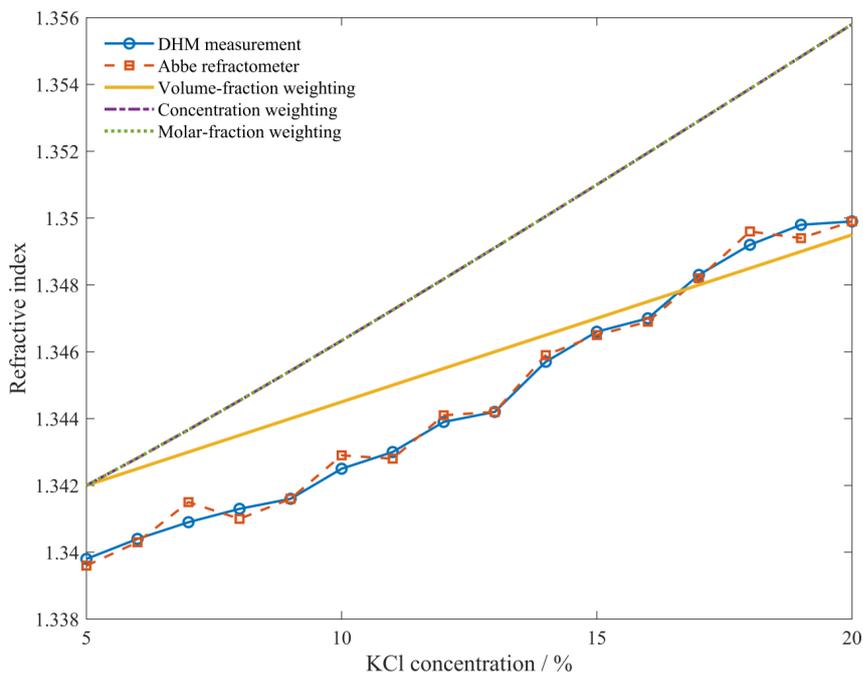


Figure 6. Refractive index variation with varying KCl concentration (NaCl-KCl system)
图 6. NaCl-KCl 体系中改变 KCl 浓度时的折射率变化

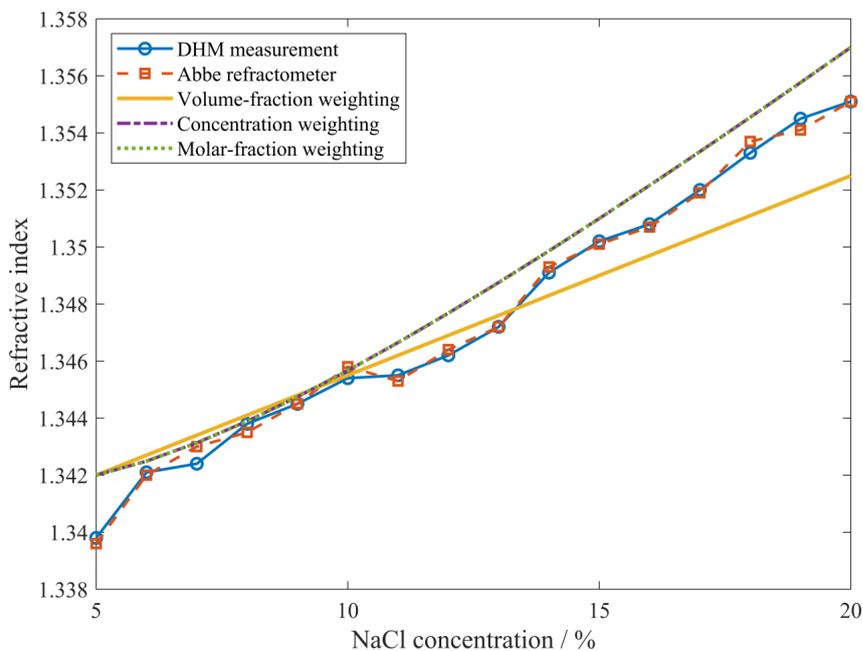


Figure 7. Refractive index variation with varying NaCl concentration (NaCl-KCl system)
图 7. NaCl-KCl 体系中改变 NaCl 浓度时的折射率变化

均指质量分数为 5% 的水溶液(w/w)), 另一组从 5% 增加至 20% (步长 1%)。实测混合折射率随浓度增加整体呈单调上升, 符合溶液折射率普遍随溶质浓度升高而增大的趋势, 实验结果如图 6 和图 7 所示。

三种加权模型比较可见显著差异: 体积分数加权模型对整体趋势的预测最接近实测, 误差稳定且呈线性变化, 说明在此浓度区间内折射率对体积贡献近似线性。

表中数据显示, 折射率偏差均小于 0.002, 表明体积分数加权模型相当吻合。摩尔分数模型次之, 虽能反映分子数量差异, 但在高浓度端(如 5%~20%)出现系统性偏差, 可能与 Na^+ 与 K^+ 的水化差异相关。浓度加权模型误差最大, 尤其在高浓度条件下明显高估折射率。这一实验说明: 在浓度变化主导的体系中, 折射率并非简单按浓度成比例叠加, 而体积分数表现更合理。

4.1.2. NaCl-KCl 等浓度(5%)、改变体积混合实验

该实验保持两种溶液浓度均为 5%, 通过改变体积比(1:1 至 1:10)研究折射率随体积分数的变化。

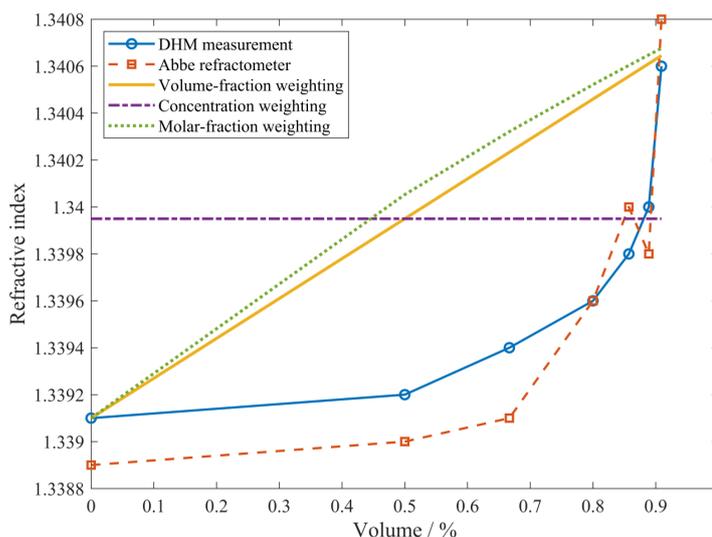


Figure 8. Refractive index variation with varying KCl volume fraction (NaCl-KCl system)

图 8. NaCl-KCl 体系中改变 KCl 体积分数时的折射率变化

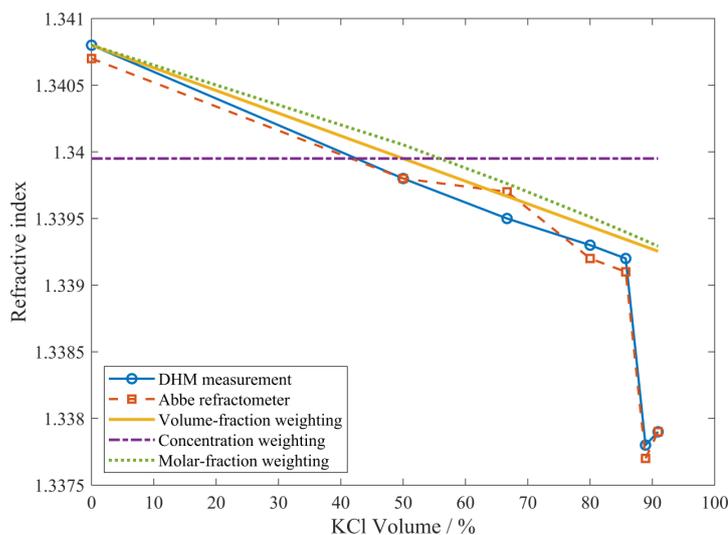


Figure 9. Refractive index variation with varying NaCl volume fraction (NaCl-KCl system)

图 9. NaCl-KCl 体系中改变 NaCl 体积分数时的折射率变化

结果显示：实测折射率随 NaCl 体积分数单调增加，与体积分数模型吻合度高；摩尔分数模型也较为接近，但偏差略大；浓度加权模型在此情况下退化为常数权重(因为浓度相同)，不能用于预测。

本实验进一步验证了体积分数加权模型的适用性，也说明摩尔分数加权在低浓度下通常近似合理；而浓度加权模型在此类实验中不具备物理意义，实验结果如图 8 和图 9 所示。

4.1.3. NaCl-CaCl₂ 等浓度(5%)、改变体积混合实验

为了验证离子竞争、水化强度等因素对折射率混合行为的影响，本研究对比了两组典型体系：

(1) NaCl-CaCl₂ (均为 5%)：存在强竞争与水化效应的体系

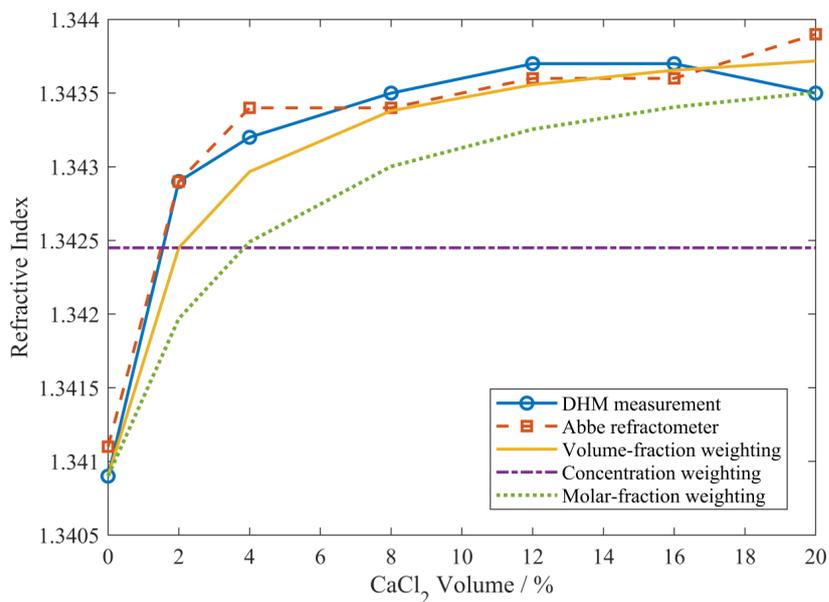


Figure 10. Refractive index variation with varying CaCl₂ volume fraction (NaCl-CaCl₂ system)

图 10. NaCl-CaCl₂ 体系中改变 CaCl₂ 体积分数时的折射率变化

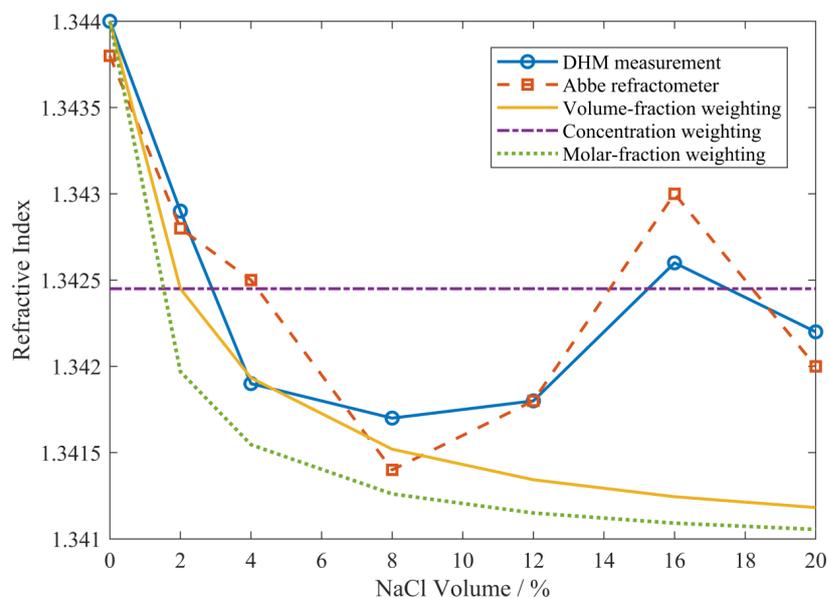


Figure 11. Refractive index variation with varying NaCl volume fraction (NaCl-CaCl₂ system)

图 11. NaCl-CaCl₂ 体系中改变 NaCl 体积分数时的折射率变化

在 CaCl_2 体积分数增加时, 实测折射率明显偏离体积分数预测, 且偏差普遍大于 NaCl-KCl 体系。 Ca^{2+} 具有更强的电荷密度, 水化能高, 导致局部折射率变化不再呈现理想线性叠加行为。部分实测点出现非单调或弯曲偏移, 反映出典型的非理想混合效应, 实验结果如图 10 和图 11 所示。

4.2. 综合讨论与结论

基于四组实验的数据分析可得以下总体结论:

(1) 体积分数加权模型在所有实验中表现最稳定

无论是等体积变浓度、等浓度变体积, 还是含强水化离子的体系(如 Ca^{2+}), 体积分数模型均给出了最小的平均误差。其原因在于折射率本质上与体系的体积光学响应相关, 在稀溶液至中等浓度范围内呈现近似线性叠加。

(2) 摩尔分数加权模型次之

摩尔分数能反映组分分子数量的变化, 但由于不同离子具有不同的光学极化率和水化性质, 其贡献并非严格按“摩尔数线性叠加”。在部分体系(如 NaCl-KCl)中接近线性, 而在强溶剂化体系(如 NaCl-CaCl_2)偏差显著。

(3) 浓度加权模型误差最大, 甚至在某些条件下不适用

浓度加权模型假设折射率与质量浓度成线性关系, 但实验显示:

高浓差下误差特别大;

在等浓度变体积实验中完全失效(权重恒为 1:1, 与物理情况不符);

因此不推荐用于电解质混合折射率的研究。

(4) 非线性或拮抗效应的来源

在部分实验中观察到折射率相对于线性预测的“下弯”或“不完全线性上升”, 可能源于: (1) 离子竞争效应($\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$); (2) 水化结构与极化率差异; (3) 活度系数随浓度的非线性变化。

这些因素在高价离子体系中尤为明显(如 CaCl_2), 进一步说明非线性来源于离子间相互作用。

5. 结论与展望

5.1. 综合讨论与结论

本研究基于数字全息显微技术, 构建了液体折射率的相位差测量体系, 结合三种典型的折射率加权模型(体积分数加权、摩尔分数加权、浓度加权), 对多种无机电解质溶液(NaCl 、 KCl 、 CaCl_2)在不同混合条件下的折射率变化规律进行了系统研究。通过等体积变浓度、等浓度变体积以及不同离子体系混合等多组实验, 获得如下主要结论:

(1) 体积分数加权模型最符合混合溶液的折射率变化规律。在所有实验体系中, 体积分数加权模型的预测误差最小, 趋势最为稳定。无论是单价离子体系(NaCl-KCl)还是含二价离子的强水化体系(NaCl-CaCl_2), 体积分数加权均能合理描述折射率的线性变化。这说明在稀溶液至中等浓度范围内, 溶液折射率更接近于“体积光学响应”的线性叠加。

(2) 摩尔分数加权模型具有一定的适用性, 但在强水化或竞争离子体系下表现较弱。摩尔分数加权能够体现“分子数量贡献”的光学特征, 在 NaCl-KCl 等部分体系中表现较好。但在含 Ca^{2+} 的非理想体系中, 由于电荷密度高、水化作用强, 该模型出现明显偏差, 说明离子极化率与水化结构的差异对折射率影响显著。

(3) 浓度加权模型误差最大, 在多数实验中不适用。浓度加权模型假设折射率与溶质质量浓度成比例关系, 但实验结果表明: 在等体积变浓度体系中, 浓度加权模型普遍高估折射率。在等浓度变体积实验

中, 该模型退化为固定比例, 并且出现异常情况, 无法预测实际变化。因此, 浓度加权模型不适合描述无机盐溶液的混合折射率行为。

(4) 非线性偏差和“拮抗效应”主要来自离子间的相互竞争与水化差异。

在 NaCl-CaCl₂ 等体系中出现的折射率“下弯”“非单调变化”等非线性数据点, 可能源于: 离子竞争效应或者水化结构与极化率差异以及活度系数随浓度的非线性变化, 进一步证明离子化学作用对混合折射率具有关键影响。

数字全息显微技术在混合液体折射率分析中表现出高灵敏度与可重复性。

(5) 本研究采用平均相位差法有效降低了散斑噪声和局部波动对相位测量的影响, 使折射率计算更加稳定可靠。大量不同配比、不同体系的实验验证了该方法的可行性和通用性。

综上, 本研究不仅系统验证了三类折射率加权模型的适用性, 也揭示了无机电解质混合体系中折射率非线性产生的可能机理, 为进一步开发基于数字全息显微技术的多组分液体检测技术提供了理论基础与实验依据。

5.2. 展望

尽管本研究围绕混合盐溶液的折射率变化规律开展了较为全面的实验与理论分析, 但仍存在若干可进一步拓展的研究方向, 未来工作可从以下几方面展开:

(1) 构建更完善的混合折射率非线性模型

本研究主要使用线性加权模型作为对照, 但离子竞争、水化结构、活度系数等因素对折射率具有非线性影响。未来可结合离子活度系数、溶剂化效应及偏摩尔体积模型, 构建更完善的“折射率 - 离子相互作用”理论模型, 提升混合溶液折射率预测精度。

(2) 实现数字全息显微技术与机器学习的结合

可以从大量实验数据中自动寻找折射率变化的非线性规律, 例如: 用神经网络或核回归学习“相位 - 折射率 - 混合比例”的隐式函数, 建立数据驱动的折射率预测模型, 这将为复杂溶液体系提供一种新形式光学分析方案。

(3) 扩展至更多类型的溶质与多组分体系

未来可进一步尝试: 多价阳离子(Mg²⁺、Al³⁺)与大分子阴离子体系和有机 - 无机混合溶液以及三元及以上溶液体系的折射率解耦。

基金项目

国家自然科学基金(62305246, 52275540)。

参考文献

- [1] 涂国晶, 郜鹏, 姚保利, 等. 数字全息显微及其在生命科学中的应用研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(1): 010001.
- [2] 李伟霞, 黄素娟, 闫成, 等. 基于数字全息显微技术的光聚合物折射率测量[J]. 应用科学学报, 2022, 40(2): 179-189.
- [3] 谷婷婷, 黄素娟, 闫成, 等. 基于数字全息图的光纤折射率测量研究[J]. 物理学报, 2015, 64(6): 157-166.
- [4] 宋哲义, 王琼华, 张慧. 葡萄糖溶液折射率与温度浓度关系的实验研究[J]. 光子学报, 2020, 49(7): 0712003.
- [5] 向倩, 丁益民, 李政, 等. 基于滴定法探究溶液浓度与折射率的关系[J]. 大学物理实验, 2023, 36(1): 23-28.
- [6] 郑德香, 张岩, 沈京玲, 张存林. 数字全息技术的原理和应用[J]. 物理, 2004, 33(11): 843-847.
- [7] 王华英. 数字全息显微成像的理论和实验研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 北京工业大学, 2008.

-
- [8] 宣桂鑫. 光的干涉和衍射的区别和联系[J]. 物理教学, 2010, 32(11): 8-12.
- [9] 黄素娟, 闫成, 刘小浩. 数字全息显微技术用于液体折射率高精度测量的研究综述[J]. 应用科学学报, 2021, 39(2): 181-194.
- [10] Jones, S.M. and Jonas, A.M. (2019) Refractive Index of Aqueous Sodium Chloride Solutions at High Temperatures and Concentrations. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **64**, 2740-2748.
- [11] Kestin, J. and Shankland, I.R. (1984) The Refractive Index of Aqueous Solutions of Potassium Chloride at 25 °C. *Journal of Physical Chemistry*, **88**, 5124-5126.
- [12] Kemper, B. and von Bally, G. (2007) Digital Holographic Microscopy for Live Cell Applications and Technical Inspection. *Applied Optics*, **47**, A52-A61. <https://doi.org/10.1364/ao.47.000a52>
- [13] Charrière, F., Marian, A., Montfort, F., Kuehn, J., Colomb, T., Cuhe, E., *et al.* (2006) Cell Refractive Index Tomography by Digital Holographic Microscopy. *Optics Letters*, **31**, 178-180. <https://doi.org/10.1364/ol.31.000178>
- [14] Marquet, P., Rappaz, B., Magistretti, P.J., Cuhe, E., Emery, Y., Colomb, T., *et al.* (2005) Digital Holographic Microscopy: A Noninvasive Contrast Imaging Technique Allowing Quantitative Visualization of Living Cells with Subwavelength Axial Accuracy. *Optics Letters*, **30**, 468-470. <https://doi.org/10.1364/ol.30.000468>
- [15] Lin, Z., Jia, S., Zhang, H., Wen, B., Han, M. and Wang, L. (2026) A Super-Resolution Phase Reconstruction Method for Digital Holographic Microscopy Based on Compressed Sensing and Deep Learning. *Optics & Laser Technology*, **193**, Article ID: 114167. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2025.114167>
- [16] Shao, S., Liang, X., Liu, L., Zhao, J., Gong, X. and Zhang, G. (2025) Dynamics of Drying Process of Poly(ethylene Oxide) Solution Investigated by 3D Digital Holographic Microscopy. *Chinese Journal of Polymer Science*, **43**, 1170-1180. <https://doi.org/10.1007/s10118-025-3319-5>