

文章编号:1005-4642(2021)08-0033-06



用等浓度薄层移动法测量液相扩散系数

王瑞仙, 钱春霖, 王 艳, 孟伟东, 普小云
(云南大学 物理与天文学院, 云南 昆明 650091)

摘 要:基于消球差液芯柱透镜特有的浓度空间分辨测量能力, 并利用其较宽浓度范围可消除系统像差的特点, 采用等浓度薄层移动测量法, 在室温下测量了葡萄糖水溶液的液相扩散系数, 同时研究了浓度薄层和初始扩散浓度的选取以及柱透镜的焦深对扩散系数测量结果的影响. 等浓度薄层移动测量法具有装置和操作简单、扩散过程可视化等特点, 是利用基础光学知识和基本光学元器件精确测量液相扩散系数的方法.

关键词:液相扩散系数; 等浓度薄层移动法; 消球差液芯柱透镜; 葡萄糖水溶液

中图分类号: O436

文献标识码: A

DOI: 10.19655/j.cnki.1005-4642.2021.08.006

液相扩散系数是研究传质过程, 计算传质速率及化工设计与开发的重要基础数据, 广泛应用于物理、化工、生物及医学等领域中^[1-4]. 膜池法、泰勒分散法和全息干涉法是测量液相扩散系数的 3 种传统方法. 其中, 膜池法所需操作时间长, 而且需要对实验系统进行膜池标定^[5]; 泰勒分散法由于设备加工精度的限制导致其测量精度较低^[6]; 全息干涉法测量精度高, 但对实验装置的稳定性要求高, 测量时间较长^[7].

为解决上述问题, 李强等^[8]基于玻璃毛细管对芯区溶液折射率的空间分辨测量能力, 提出了用玻璃毛细管测量液相扩散系数的方法——等折射率薄层移动测量法. 该方法较好地解决了传统测量方法存在的测量速度慢、抗环境干扰能力弱等问题, 并具有样品需要量少、测量速度快、系统稳定性好等特点^[9-10]. 但在确定等折射率薄层位置时, 推导并计算出液芯柱透镜的焦距与芯区液体折射率的关系 $f(n)$; 在确定等折射率薄层对应的溶液浓度时, 用实验方法测量并拟合出溶液的浓度与折射率^[11]的对应关系 $c(n)$. 为简化测量过程, 进一步缩短测量时间和提高测量精度, 本文基于消球差液芯柱透镜搭建了光学测量体系, 提出用

等浓度薄层替代等折射率薄层的方法测量液相扩散系数. 无需计算 $f(n)$ 和测量 $c(n)$ 关系, 用等浓度薄层移动测量法即可测量液相的扩散系数. 本文采用该方法在室温下 (25.0 °C) 测量了葡萄糖水溶液的液相扩散系数, 结果表明: 此测量方法具有装置和操作简单、结果可靠、扩散过程可视化等特点, 是利用基础光学知识和基本光学元器件测量液相扩散系数的有效方法.

1 实验原理

1.1 成像原理

消球差液芯柱透镜由 2 片对称液芯柱透镜和 2 片胶合在一起的辅助透镜构成^[12], 如图 1 所示. 对称液芯柱透镜的芯区具有扩散池作用, 辅助透镜具有消球差作用. 在液芯柱透镜内注入浓度为 c_1 的液体, 单色准直光束经过液芯柱透镜后, 在其焦平面上会聚成 1 条明亮的细线, 如图 1(a) 所示. 在液芯柱透镜内上、下半区分别注入物质浓度为 c_1 和 c_2 的液体 ($c_1 < c_2$, 液体折射率满足 $n_1 < n_2$), 把 CMOS 芯片移动至上方液体可以清晰成像的位置时, CMOS 接收到 1 幅上方清晰且下方弥散的图像, 如图 1(b) 所示; 上、下 2 部分的

收稿日期: 2021-04-21; **修改日期:** 2021-06-29

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 11804296); 云南大学双一流联合基金重点项目 (No. 2018FY001-020); 云南省教育厅科学研究基金项目 (No. 2021Y039)

作者简介: 王瑞仙 (1997-), 女, 云南曲靖人, 云南大学物理与天文学院 2019 级硕士研究生, 从事液相扩散系数测量的研究. E-mail: rxwang2021@163.com

通讯作者: 孟伟东 (1989-), 男, 河南郑州人, 云南大学物理与天文学院讲师, 博士, 从事物理化学参量测量方面的研究. E-mail: wdmeng213@163.com

普小云 (1957-), 男, 云南昆明人, 云南大学物理与天文学院教授, 博士, 从事光学检测和光学微腔的研究. E-mail: xypu@163.com



液体一经接触,接触面($z=0$)的液体就开始相互扩散,经过一段时间,扩散溶液沿 z 轴将形成具有浓度梯度分布的混合溶液,其物质量浓度关系为 $c_1 < c_2 < c_3 = c_c < c_4$, 其中 c_c 是等浓度薄层溶液的物质量浓度. 将 CMOS 移动至溶液浓度为 c_3 处可以清晰成像的位置时,CMOS 将接收到 1 幅束腰状的扩散图像,如图 1(c)所示.

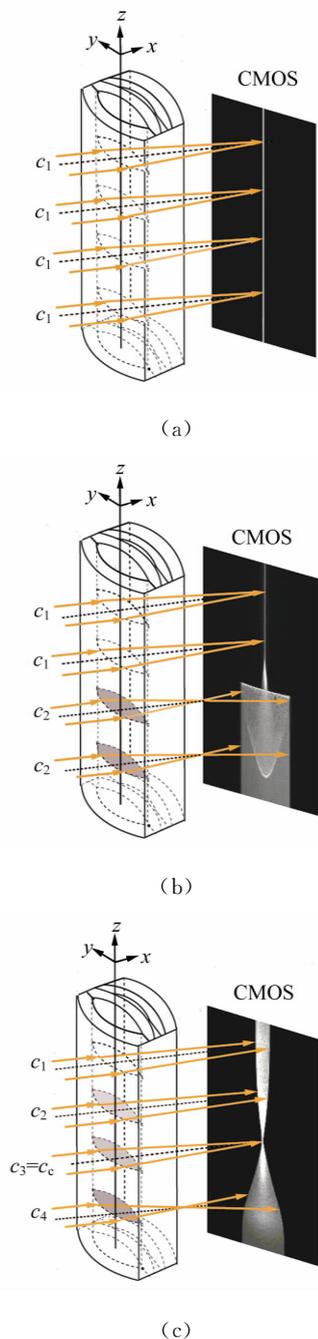


图 1 消球差液芯柱透镜成像原理图

由于扩散是动态过程,扩散图像随时间的变化能够表现出微观分子的扩散运动;扩散图像束

腰位置的移动速率,可用于测量扩散体系的液相扩散系数.

1.2 计算理论

在非稳态扩散过程中,扩散溶液的物质量浓度分布 $c(z,t)$ 是时间的函数,该函数满足 Fick 第二定律,用二阶偏微分方程可以表示为

$$\frac{\partial c(z,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D \frac{\partial c(z,t)}{\partial z} \right], \quad (1)$$

其中, D 表示扩散系数,一般而言, D 是浓度的函数,即 $D = D(c)$, 因此式(1)可以展开为

$$\frac{\partial c(z,t)}{\partial t} = D(c) \frac{\partial^2 c(z,t)}{\partial z^2} + \frac{\partial D(c)}{\partial c} \left[\frac{\partial c(z,t)}{\partial z} \right]^2. \quad (2)$$

式(1)和式(2)没有解析解. 但对于小浓度差 $[\partial c(z,t)/\partial z]$ 较小,即溶液无限稀]或扩散系数的浓度变化率较小 $[\partial D(c)/\partial c \rightarrow 0]$ 的条件下, D 值可看作是物质量浓度无关的常量 D_0 , 因此式(2)可以简化为

$$\frac{\partial c(z,t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 c(z,t)}{\partial z^2}. \quad (3)$$

在初始条件与边界条件下,

$$c = \begin{cases} c_1, & (z > 0, t = 0) \\ c_2, & (z \leq 0, t = 0) \\ c_3, & (z = \infty, t > 0) \\ c_4, & (z = -\infty, t > 0) \end{cases}. \quad (4)$$

将式(4)代入式(3), $c(z,t)$ 可以用误差函数 $[\text{erf}(\zeta)]$ 表示为

$$c(z,t) = \frac{c_1 + c_2}{2} + \frac{c_1 - c_2}{2} \text{erf} \left(\frac{z}{2\sqrt{D_0 t}} \right). \quad (5)$$

其中,误差函数 $\text{erf}(\zeta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\zeta \exp(-\eta^2) d\eta$. 式

(5)可用反误差函数 $[\text{erfinv}(\zeta)]$ 表示为

$$\frac{z}{2\sqrt{D_0 t}} = \text{erfinv} \left\{ \left[c(z,t) - \frac{c_1 + c_2}{2} \right] / \frac{c_1 - c_2}{2} \right\} \equiv a. \quad (6)$$

已知 c_1, c_2 和 $c(z,t) = c_c$, 且式(6)中的反误差函数有明确的数值,令其为 a , 则式(6)可简写为

$$z = 2a \sqrt{D_0 t} + \delta z_0, \quad (7)$$

其中, δz_0 是由 2 种液体的凹形接触面引起的位置不确定值, z 和 \sqrt{t} 是一一对应关系. 在实验中选择适当的能够清晰成像的等浓度薄层 $[c(z,t) = c_c]$, 记录下此薄层在扩散图像上的位置 (z_c^i) 随扩散时间变化的数值 $z_c^i(t_i)$, 采用最小二乘法可线

性拟合出 z_c^i 和 $\sqrt{t_i}$ 满足的实验方程为

$$z_c^i = k\sqrt{t_i} + z_0. \quad (8)$$

比较式(7)和式(8)即可求出扩散系数 D_0 .

2 实验内容

2.1 实验装置

基于液芯柱透镜的实验测量装置如图 2 所示. 激光器发出的单色光束($\lambda=589\text{ nm}$)通过准

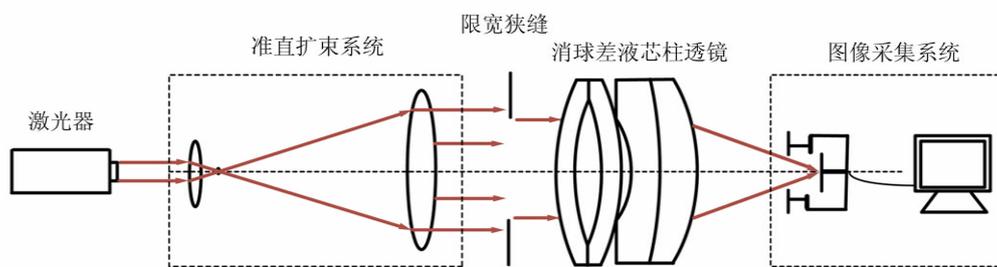


图 2 实验装置图

2.2 实验步骤

1) 用型号为 FA2004 的电子天平(上海舜宇恒平科学仪器有限公司)称量葡萄糖样品,用 EU-LS-100TJ 型超纯水器(南京欧铠环境科技有限公司)产出的去离子蒸馏水配置不同物质质量浓度的葡萄糖水溶液. 将物质质量浓度为 c_i ($i=1, 2, \dots, n$) 的葡萄糖水溶液依次注入液芯柱透镜的液芯区,当单色准直光束通过柱透镜后,移动 CMOS 相机分别测量出其准确成像的位置 X_i ($i=1, 2, \dots, n$). 采用多项式拟合法确定成像位置 X_i 与物质质量浓度 c_i 之间的函数关系 $X(c)$.

2) 用数字注射泵在柱透镜芯区下方注入初始物质浓度为 c_2 的葡萄糖水溶液,注入时保证溶液没有沾在透镜上半部分的内壁上,注入后静置 10 min 以消除注入溶液的湍流. 用注射泵以 0.25 mL/min 的速度沿透镜内壁缓慢地将相同体积的去离子蒸馏水($c_1=0$)注入到透镜上方,定义 2 种溶液刚接触的时刻为扩散过程的初始时刻 ($t_0=0$).

3) 根据实验需要,选择扩散溶液中的等浓度薄层,由拟合的 $X(c)$ 函数关系可计算出单色准直光束通过此薄层后在 CMOS 芯片上清晰成像的位置 X_c ,利用位移平台将 CMOS 相机移动并固定在 X_c 位置上. 为减小注液时的湍流对扩散造

成的影响,及保证半导体温控装置的稳定性,当扩散开始 20 min 后,需每隔 120 s 采集记录 1 幅扩散图像.

3 实验结果及分析

3.1 $X(c)$ 及 $c(X)$ 函数关系的确定

配置了 16 组葡萄糖水溶液,其物质质量浓度记为 c_i ,将不同浓度的葡萄糖水溶液分别注入液芯柱透镜芯内,测得准直光束在 CMOS 芯片上的准确成像位置 X_i ,如表 1 所示. 分别用 1 次、2 次和 3 次曲线拟合法确定成像位置 X_i 与浓度 c_i 之间的函数关系. 经过对比发现,3 次曲线拟合的相关系数最高,其 $R^2=0.9999$,故本文通过 3 次曲线拟合结果确定 $X(c)$,如式(9)所示,其反函数如式(10)所示.

$$X=5.8c^3-1.9c^2-15.92c+41.42, \quad (9)$$

$$c=-0.0001X^3+0.013X^2-0.57X+9.3. \quad (10)$$

3.2 实验结果

在液芯柱透镜的下方注入初始浓度为 $c_2=1.000\text{ mol/L}$ 的葡萄糖水溶液,上方注入 $c_1=0\text{ mol/L}$ 的去离子蒸馏水,选择能够清晰成像浓度为 $c_c=0.084\text{ mol/L}$ 的等浓度薄层. 根据式(6)可计算出 $a=0.975$.

表 1 不同浓度葡萄糖水溶液的成像位置

$c_i/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	X_i/mm	$c_i/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	X_i/mm
0	41.42	0.160	39.87
0.020	41.11	0.180	38.54
0.040	40.79	0.200	38.24
0.060	40.46	0.240	37.54
0.080	40.08	0.280	36.91
0.100	39.82	0.320	36.33
0.120	39.50	0.400	35.14
0.140	39.17	0.480	33.98

将 $c_c=0.084 \text{ mol/L}$ 代入式(9), 计算出成像位置 $X_i=40.07 \text{ mm}$ 后, 移动 CMOS 相机至此位置, 记录扩散图像的束腰位置随扩散时间变化的数值 $z'_c(t_i)$, 如表 2 所示. 采用最小二乘法线性拟合得到实验方程 $z'_c=0.00666\sqrt{t_i}+0.65334$ (相关系数为 $R^2=0.9981$). 对比式(7)和式(8), 即可计算出无限稀条件下葡萄糖水溶液的扩散系数为 $D_0=1.166 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 文献[14]用膜池法测量了室温及无限稀条件下葡萄糖水溶液的扩

散系数, 测量结果为 $D_{\text{lit}}=1.164 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 该方法的测量结果与本文所测结果非常接近.

表 2 对应的扩散图像随时间的变化规律如图 3 所示, 图像束腰位置(图中箭头所指位置)随时间的演变过程, 能够可视化地表现出微观分子的扩散运动. 这是本实验可以形象化地观察扩散过程的独特优势.

表 2 葡萄糖水溶液扩散过程中束腰位置随时间的变化

t_i/s	$\sqrt{t_i}/\text{s}^{1/2}$	N_i/pixel	$z'_c/\mu\text{m}$
1 320	34.64	1 914	8 806.5
1 680	39.50	2 022	9 193.5
2 040	43.82	2 086	9 531.0
2 400	47.75	2 167	9 810.0
2 760	51.38	2 219	10 057.5
3 120	54.77	2 269	10 269.0
3 480	57.97	2 309	10 467.0
3 840	60.99	2 352	10 660.5
4 200	63.88	2 392	10 818.0

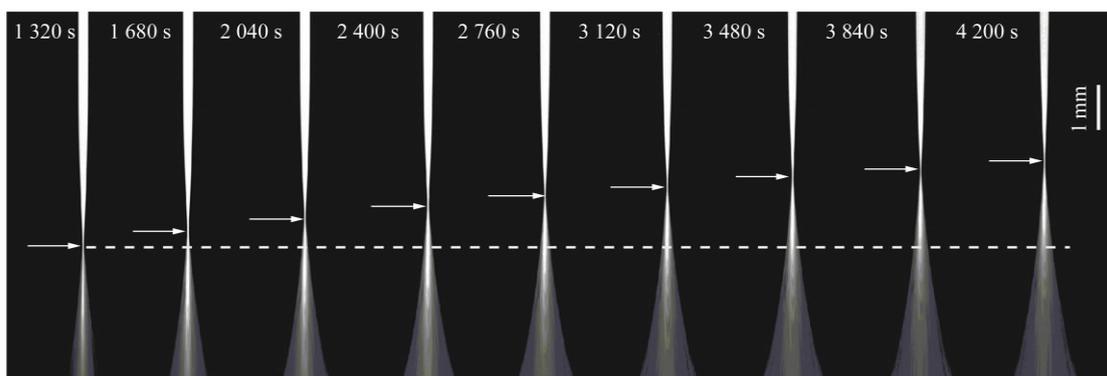


图 3 CMOS 采集到的不同时刻的扩散图像

3.3 实验结果影响因素分析

等浓度薄层的选择和液芯柱透镜的焦深是影响扩散系数测量的 2 个主要因素, 下面对其进行分别讨论.

为确定合适的等浓度薄层 c_c 值, 在 $c_2=1.000 \text{ mol/L}$ 的条件下, 选择不同等浓度薄层, 重复 2.2 节描述的实验步骤, 得到扩散系数 D_0 的测量值随 c_c 值的变化, 如图 4 所示. 图 4 表明, D_0 随 c_c 值的增加而变大, 但在 c_c 小于 $0.1c_2$ 后, D_0 趋于稳定. 图 4 的曲线变化规律反映了式(3)的成立条件, 即小浓度差近似条件. 在 $c_c \leq 0.1c_2$

后, 小浓度差近似条件得以满足才可以运用文中的式(3)~(7), 所以, $c_c \leq 0.1c_2$ 可以作为本实验 c_c 值的选择条件.

葡萄糖水溶液的初始浓度 c_2 也可能是影响测量结果的因素. 为了确定 c_2 对测量结果的影响, 在等浓度薄层满足 $c_c \leq 0.1c_2$ 的条件下, 选择不同初始浓度的葡萄糖水溶液重复 2.2 节描述的实验步骤, 其测量结果如表 3 所示. 实验结果表明, 选择不同的 c_2 值, 测得的 D_0 值基本稳定, 可见 D_0 的测量结果与葡萄糖水溶液的初始浓度无关.

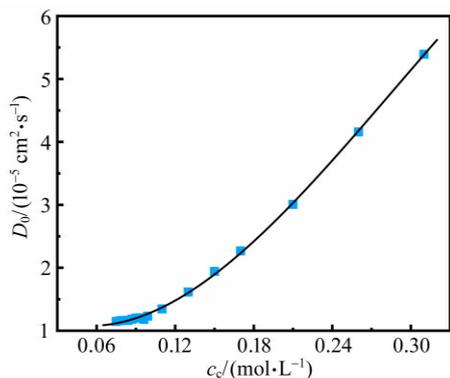


图 4 扩散系数 D_0 的测量值随 c_c 的变化

此外,当确定 c_2 值,分别选取 3 个不同的 c_c 值时, D_0 的测量结果也基本稳定,进一步验证了 $c_c \leq 0.1c_2$ 可以作为 c_c 值的选择条件. 表 3 中 9 组扩散系数的平均测量结果为 $D_0 = (1.156 \pm$

$0.029) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,与文献[14]中的测量值接近.

在成像系统的焦平面附近,探测器非失真成像所允许调节的间距就是系统的焦深^[15]. 焦深是影响扩散系数测量的另一因素. 对比式(7)和式(8),扩散系数可以表示为

$$D_0 = \frac{k^2}{4a^2}, \tag{11}$$

式中, k 是式(8)拟合得到的斜率值,在相关系数 $R^2 = 0.9981$ 的条件下,液相扩散系数的测量误差(ΔD_0)主要由 a 的偏差值(Δa)导致,进而由等浓度薄层的浓度偏差值(Δc_c)确定. 根据式(10),等浓度薄层焦点位置(X_i)的不确定量(ΔX_i ,焦深值)决定了浓度偏差值 Δc_c ,即:

$$\Delta c_c = -0.0003 X_i^2 \Delta X_i + 0.026 X_i \Delta X_i - 0.5746 \Delta X_i. \tag{12}$$

表 3 初始扩散浓度(c_2)与等浓度薄层(c_c)对测量结果的影响

$c_2 /$ (mol · L ⁻¹)	$c_c /$ (mol · L ⁻¹)	$\Delta c_c /$ (mol · L ⁻¹)	X_i / mm	$\Delta X_i / \text{mm}$	Δa	$D_0 /$ (10 ⁻⁵ cm ² · s ⁻¹)	$\Delta D_0 /$ (10 ⁻⁵ cm ² · s ⁻¹)
1.000						1.160	
1.500	0.078	-0.0006	40.170	0.043	-0.0030	1.150	0.007
2.000						1.113	
1.000						1.166	
1.500	0.084	-0.0005	40.073	0.036	-0.0024	1.181	0.006
2.000						1.162	
1.000						1.200	
1.500	0.090	-0.0004	39.977	0.029	-0.0019	1.102	0.005
2.000						1.169	

根据以上分析,对不等浓度薄层(c_c)的焦点位置(X_i),测量了对应的焦深值(ΔX_i);根据焦深值 ΔX_i ,分别计算了偏差值 Δc_c , Δa 和 ΔD_0 ,计算结果如表 3 所示. 通过计算,可以得出焦深造成的扩散系数偏差值在 $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 量级.

4 结 论

本文基于消球差液芯柱透镜搭建了光学检测系统,采用等浓度薄层移动测量法,在室温下测量了葡萄糖水溶液的液相扩散系数,测量结果为 $D_0 = (1.156 \pm 0.029) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,与文献测量值接近. 此外,本文还研究了不同浓度的等浓度薄层对扩散系数的影响,结果表明:当所选等浓度薄层满足 $c_c \leq 0.1c_2$ 时,则小浓度差近似条件成

立,扩散系数测量值趋于稳定;在研究初始扩散浓度对扩散系数的影响时,发现扩散系数测量值与初始浓度无关;在研究液芯柱透镜的焦深对扩散系数测量的影响时,得到焦深造成的扩散系数偏差值在 $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 量级. 等浓度薄层移动测量法具有实验装置和操作简单、测量结果可靠、扩散过程可视化等特点,为物理、化工、生物、医疗等领域对扩散系数的测量提供了新的有效手段.

参考文献:

[1] Ambrosini D, Paoletti D, Rashidnia N. Overview of diffusion measurements by optical techniques [J]. Optics and Lasers in Engineering, 2008, 46 (12): 852-864.

- [2] Ye F B, Jensen H, Larsen S W, et al. Measurement of drug diffusivities in pharmaceutical solvents using Taylor dispersion analysis [J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2011, 61(5):176-183.
- [3] Rashidnia N, Balasubramaniam R. Development of an interferometer for measurement of the diffusion coefficient of miscible liquids [J]. *Applied Optics*, 2002, 41(7):1337-1342.
- [4] Lang S, Kazdal T J, Kühl F, et al. Diffusion coefficients and VLE data of aqueous phosphoric acid [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2014, 68(1):75-81.
- [5] Weingärtner H. Diffusion in liquid mixtures of light and heavy water [J]. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 1984, 88(1):47-50.
- [6] Ven-Lucassen I M J J, Kieviet F G, Kerkhof P J A M. Fast and convenient implementation of the Taylor dispersion method [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1995, 40(2):407-411.
- [7] Zhao C W, Li J D, Ma P S. Diffusion studies in liquids by holographic interferometry [J]. *Optics and Laser Technology*, 2005, 38(8):658-662.
- [8] 李强, 普小云. 用毛细管成像法测量液相扩散系数——等折射率薄层测量方法[J]. *物理学报*, 2013, 62(9):185-191.
- [9] 孟伟东, 孙丽存, 翟影, 等. 用液芯柱透镜快速测量液相扩散系数-折射率空间分布瞬态测量法[J]. *物理学报*, 2015, 64(11):155-161.
- [10] Li Q, Pu X Y. Measurement of the refractive index of microquantity liquid filled in a capillary and a capillary wall without destruction [J]. *Applied Optics*, 2013, 52(21):5318-5326.
- [11] 许释文, 徐怡冰, 邱妙婵, 等. 自制仪器测量不同质量分数的盐水折射率[J]. *物理实验*, 2018, 38(8):56-59.
- [12] Sun L C, Sheng S W, Meng W D, et al. Design of spherical aberration free liquid-filled cylindrical zoom lenses over a wide focal length range based on ZEMAX [J]. *Optics Express*, 2020, 28(5):6806-6819.
- [13] 张朝晖, 刘国超. 阿贝成像原理和空间滤波实验[J]. *物理实验*, 2017, 37(9):23-29.
- [14] 赵长伟, 马沛生, 朱春英, 等. 葡萄糖水溶液扩散系数的测定与关联[J]. *化工学报*, 2005, 56(1):1-5.
- [15] 傅平. 摄影技术基础[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2012:67-71.

Measuring liquid phase diffusivity by observing shift of liquid layer with uniform concentration

WANG Rui-xian, QIAN Chun-lin, WANG Yan, MENG Wei-dong, PU Xiao-yun
(Department of Physics, Yunnan University, Kunming 650091, China)

Abstract: Based on an aplanatic liquid core cylindrical lens, the diffusivity of glucose aqueous solution was measured at room temperature by observing the shift of liquid layer with uniform concentration. The influences of the selection of liquid layer of uniform concentration and initial concentration of glucose aqueous solution as well as depth of focus on the measurement were also studied. The method of measuring the shift of liquid layer with uniform concentration had the characteristics of simple equipment and operation, and visualization of the diffusion process. It could be an effective method to accurately measure the liquid phase diffusivity by using basic optical knowledge and optical components.

Key words: liquid phase diffusivity; shift of liquid layer with uniform concentration; aplanatic liquid core cylindrical lens; glucose aqueous solution

[责任编辑:郭 伟]