

宽浓度范围扩散系数与关联黏度结果的测定及计算验证*

张硕聪¹⁾ 叶欣怡¹⁾ 姜功勋²⁾ 魏利^{1)†} 戴博²⁾ 王宁²⁾ 张大伟²⁾¹⁾ (上海理工大学理学院, 上海 200093)²⁾ (上海理工大学, 光学仪器与系统教育部工程研究中心, 上海 200093)

(2026 年 2 月 7 日收到; 2026 年 5 月 19 日收到修改稿)

液相扩散系数与黏度是表征液体物质输运性质的关键参数,二者均随浓度变化,实现其快速测量对于化学工程与生物医药等领域具有重要意义.针对宽浓度范围内相关参数连续获取及结果验证问题,本文基于液芯柱透镜成像与有限差分反演方法,对二元溶液扩散过程进行了非接触、可视化监测.液芯柱透镜兼作扩散池与成像单元,通过分析采集的瞬态浓度场数据,反演获得扩散系数随浓度的变化函数 $D(C)$,并在斯托克斯-爱因斯坦关系近似适用的前提下,进一步计算出随浓度变化的黏度系数函数 $\eta(C)$.以甘氨酸-水体系 (0—3.0 mol/L, 298.15 K 和 303.15 K) 为对象进行实验,结果表明, $D(C)$ 和 $\eta(C)$ 测量结果与文献值接近.进一步地结合 $D(C)$ 测量结果,对扩散图像进行光线追迹仿真,成功复现了实验观测的动态扩散图像,验证了测量结果的可靠性.本研究为宽浓度范围液体体系浓度相关输运参数的实验表征与结果验证提供了参考.

关键词: 液相扩散系数, 黏度系数, 液芯柱透镜, 有限差分法**DOI:** 10.7498/aps.75.20260213**CSTR:** 32037.14.aps.75.20260213

1 引言

液相扩散系数 (liquid-phase diffusion coefficient, D) 与黏度系数 (viscosity coefficient, η) 是表征液体传质与输运性质的重要物理参数,其准确测量对于生物医药、食品化工等领域的工艺开发与优化具有重要意义^[1].对于二元溶液体系,扩散系数通常随浓度变化,而黏度作为关联物性参数也常表现出明显的浓度依赖性,因此,获取宽浓度范围内的液相扩散系数信息及相关物性结果具有重要研究价值.传统黏度测量方法,如落球法^[2]、旋转法^[3]和毛细管法^[4]等,虽已广泛应用,但仍各有局限.落球法对体系稳定性及实验条件较为敏感,旋转法易受剪切条件和仪器参数影响,毛细管法对

温度控制和操作一致性要求较高.上述方法总体上多为接触式测量,且通常只能获得单一条件下的黏度结果,在宽浓度范围内快速获取连续黏度信息方面存在不足.另一方面,扩散系数的常用测量方法,如 Taylor 分散法^[5,6]、膜池法^[7,8]以及干涉法^[9,10]等,也存在实验过程繁琐、测量耗时或适用范围受限等问题.为获得不同浓度条件下的扩散信息,往往需要进行多组实验或结合多时刻数据处理,因此,宽浓度范围内液相扩散系数及其关联黏度参数的测量,是液体输运性质研究中的一个重要问题.

近年来,液芯柱透镜 (liquid-core cylindrical lens, LCL) 因兼具扩散池与成像单元功能,在液体扩散过程的光学测量中受到关注^[11].已有研究表明,基于液芯柱透镜成像与数值分析的技术路线,可实现液相扩散过程的动态可视化,并已实现无限

* 国家自然科学基金 (批准号: 62205017, 62475157) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: weilioptic@usst.edu.cn

稀扩散系数、浓度相关扩散系数以及醇类-水体系中的关联黏度参数的获取^[11-14]. 然而, 不同溶液体系在浓度依赖扩散行为及折射率-浓度关系等方面存在差异, 因此, 已有方法在氨基酸等药物体系中的适用性仍有必要结合具体实验进一步验证. 基于此, 本文选取甘氨酸-水体系作为研究对象, 开展宽浓度范围内扩散系数-浓度的实验测量, 并在扩散系数测量结果基础上进一步结合斯托克斯-爱因斯坦 (Stokes-Einstein) 关系^[15,16] 给出关联黏度结果 $\eta(C)$. 同时, 本文采用光线追迹方法对动态扩散图像进行仿真, 并通过仿真图像与实验图像的对比验证了测量结果的可靠性. 进一步地, 在 303.15 K 条件下开展了相应实验, 以考察该技术路线在不同温度条件下的适用性. 结果表明, 该技术路线可用于甘氨酸-水体系浓度依赖扩散行为的表征, 并为相关液体体系输运参数的实验研究提供参考.

2 液相扩散系数计算方法

液相扩散过程遵循 Fick 第二定律, 在一维扩散模型中可以写为如下格式:

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

其中 $C(z, t)$ 表示 t 时刻浓度 C 沿 z 方向 (扩散方向) 的分布值. 假设随浓度变化的液体扩散系数 $D(C)$ 以多项式的形式表示:

$$D(C) = D_0 (1 + \alpha C + \beta C^2 + \gamma C^3), \quad (2)$$

其中 α, β, γ 是待定系数; D_0 是在无限稀条件下的扩散系数值.

2.1 无限稀条件下液相扩散系数 D_0 的解析解计算方法

在无限稀溶液中, 扩散系数可视为常数 D_0 , Fick 扩散方程 (1) 变换为如下形式:

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

两扩散溶液的分界面定义为 $z = 0$, 界面两侧溶液的初始浓度分别是 C_1 和 C_2 , 高度分别为 L , 液芯柱透镜高度为 $2L$, 边界条件满足如下:

$$\begin{cases} C(z \geq 0, t = 0) = C_1, \\ C(z < 0, t = 0) = C_2, \end{cases} \quad (4)$$

$$\begin{cases} C(z = L, t \geq 0) = C_1, \\ C(z = -L, t \geq 0) = C_2. \end{cases} \quad (5)$$

方程 (3) 的解析解用高斯函数表示为

$$C(z, t) = \frac{C_1 + C_2}{2} + \frac{C_1 - C_2}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{z}{2\sqrt{D_0 t}} \right), \quad (6)$$

其中方程 (6) 中 $\operatorname{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u \exp(-t^2) dt$ 是高斯误差函数, erfinv 是 $\operatorname{erf}(u)$ 的反误差函数, 方程 (6) 还可以 erfinv 的形式表示为

$$z = 2\sqrt{D_0 t} \operatorname{erfinv} \left(\left[C(z, t) - \frac{C_1 + C_2}{2} \right] / \frac{C_1 - C_2}{2} \right). \quad (7)$$

基于液体折射率时空分布 $n(z, t)$ 与图像宽度分布 $W(z, t)$ 一一对应的关系, 以及浓度与折射率的实验拟合关系, 可测量得到浓度时空分布 $C(z, t)$. $k = 2\sqrt{D_0 t}$ 是一个常量, 由最小二乘法线性拟合 z 和 erfinv 获得, 计算 $D_0 = k^2/4t$, 获得 D_0 .

2.2 随浓度变化的扩散系数 $D(C)$ 的数值解计算方法

一般情况下, 液体扩散系数 $D(C)$ 与浓度 C 有关, 方程 (1) 变换为

$$\frac{\partial C(z, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} D(C) \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} + D(C) \frac{\partial^2 C(z, t)}{\partial z^2}. \quad (8)$$

方程 (8) 通常不具有解析解, 因此本文采用有限差分法对其进行数值求解^[17]. 令沿扩散方向的空间步长和时间步长分别为 $\Delta z = l$, $\Delta t = \tau$, 空间和时间坐标分别表示为离散形式:

$$\begin{cases} z = z_j = jl, \\ t = t_i = i\tau. \end{cases} \quad (9)$$

高度 $2L$ 被离散成 $M+2$ 项, C_j^i ($j = 0, 1, 2, \dots, M+1$; $i = 0, 1, 2, \dots$) 表示在 i 时刻第 j 层的浓度. $j = 0, j = M+1$ 分别为两扩散溶液边界项. 方程 (8) 可以改写为差分的形式:

$$\begin{aligned} \frac{C_j^{i+1} - C_j^i}{\tau} &= \frac{D_{j+1}^i - D_{j-1}^i}{2l} \times \frac{C_{j+1}^{i+1} - C_{j-1}^{i+1}}{2l} \\ &+ D_j^i \times \frac{C_{j-1}^{i+1} - 2C_j^{i+1} + C_{j+1}^{i+1}}{l^2}. \end{aligned} \quad (10)$$

为了方便计算, 令 $r_j^i = \tau \times \frac{D_j^i}{l^2}$, $r_{j-1}^i = \tau \times \frac{D_{j-1}^i}{l^2}$, $r_{j+1}^i = \tau \times \frac{D_{j+1}^i}{l^2}$. (10) 式简化为

$$C_j^{i+1} - C_j^i = \frac{r_{j+1}^i - r_{j-1}^i}{4} \times (C_{j+1}^{i+1} - C_{j-1}^{i+1}) + r_j^i \times (C_{j-1}^{i+1} - 2C_j^{i+1} + C_{j+1}^{i+1}). \quad (11)$$

令 $A_j^i = \frac{r_{j+1}^i - r_{j-1}^i}{4}$, $B_j^i = r_j^i$, (11) 式变换为

$$C_j^i = (A_j^i - B_j^i) \times C_{j-1}^{i+1} + (1 + 2B_j^i) \times C_j^{i+1} - (A_j^i + B_j^i) \times C_{j+1}^{i+1}. \quad (12)$$

上述方程可以展开为从 $j = 1$ 到 M 的一系列线性方程:

$$\begin{cases} (A_1^i - B_1^i) \times C_0^{i+1} + (1 + 2B_1^i) \times C_1^{i+1} - (A_1^i + B_1^i) \times C_2^{i+1} = C_1^i, \\ (A_2^i - B_2^i) \times C_1^{i+1} + (1 + 2B_2^i) \times C_2^{i+1} - (A_2^i + B_2^i) \times C_3^{i+1} = C_2^i, \\ \dots \\ (A_M^i - B_M^i) \times C_{M-1}^{i+1} + (1 + 2B_M^i) \times C_M^{i+1} - (A_M^i + B_M^i) \times C_{M+1}^{i+1} = C_M^i. \end{cases} \quad (13)$$

将 (13) 式构建为三对角矩阵:

$$\begin{bmatrix} b_1^i & c_1^i & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ a_2^i & b_2^i & c_2^i & 0 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & a_3^i & b_3^i & c_3^i & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & 0 & a_{M-1}^i & b_{M-1}^i & c_{M-1}^i \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & a_M^i & b_M^i \end{bmatrix} \begin{pmatrix} C_1^{i+1} \\ C_2^{i+1} \\ \dots \\ C_{M-1}^{i+1} \\ C_M^{i+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_1^i \\ C_2^i \\ \dots \\ C_{M-2}^i \\ C_M^i + c_M^i C_{M+1}^{i+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_1^i \\ d_2^i \\ d_3^i \\ \dots \\ d_{M-1}^i \\ d_M^i \end{pmatrix}, \quad (14)$$

其中 a_j^i , b_j^i , c_j^i 分别对应差分格式中各项系数 $a_j^i = A_j^i - B_j^i$, $b_j^i = 1 + 2B_j^i$, $c_j^i = A_j^i + B_j^i$. 若已知初始浓度分布方程 C_j^0 , 并按时间步长 τ 迭代求解, 就可以得到任意扩散时间 $t = i\tau$ 下的浓度分布 $C(z, t)$.

通过改变 $D(C)$ 关系中的待定参数 $[\alpha, \beta, \gamma]$ 值, 计算一系列的浓度时空分布数值解 $C^n(z, t)$, 并“逼近”实验获得的瞬态浓度分布 $C^e(z, t)$ [14]. 假设扩散时刻 $t = t_0$, “逼近”过程通过计算 $C^n(z_j, t_0)$

与 $C^e(z_j, t_0)$ 之间的标准偏差 σ_k 实现, 表示为

$$\sigma_k = \frac{1}{\sqrt{M+1}} \sqrt{\sum_{j=0}^{M+1} [C^n(z_j, t_0) - C^e(z_j, t_0)]^2}, \quad j = 0, 1, 2, \dots, M+1. \quad (15)$$

当标准偏差最小时, 即 $C^n(z_j, t_0)$ 与 $C^e(z_j, t_0)$ 最为吻合, 从而获得最优待定系数解 $[\alpha, \beta, \gamma]$ 和宽浓度范围内的扩散系数解 $D(C)_{\text{best}}$.

液体黏度系数作为液体分子间作用力的重要表现形式, 是表征液体流动阻力的关键物理性质和技术指标之一的重要物理量 [14], 其随浓度 (C) 变化敏感. 根据 Stokes-Einstein [18] 公式, 溶质分子在溶剂中的扩散系数 $D(C)$ 与溶液黏度 $\eta(C)$ 存在如下关系:

$$\eta(C) = \frac{K_B T}{6\pi D(C) r_s}, \quad (16)$$

其中 K_B 为玻尔兹曼常数, T 为热力学温度, r_s 为扩散粒子的流体力学半径. 需要指出的是, Stokes-Einstein 关系并非对所有溶液体系均严格适用, 其成立通常要求扩散过程可近似视为布朗扩散, 且扩散粒子的有效流体力学半径在研究条件下变化不显著. 结合已有关于甘氨酸水溶液中分子存在状态及有效尺寸变化特征的研究结果 [19], 对于本文所研究的甘氨酸-水体系, 可认为在本文实验温度和浓度范围内, 甘氨酸扩散粒子的有效流体力学半径 r_s 变化较小. 因此, 本文仅在上述关系近似成立的前提下, 将扩散系数 $D(C)$ 对黏度结果 $\eta(C)$ 进行关联计算.

3 实验测量方法

3.1 实验装置和测量原理

本研究实验装置如图 1 所示. 半导体激光器 ($\lambda = 589.0 \text{ nm}$) 作为光源, 中性滤波片调节光功率, 显微物镜 ($40\times$) 数值孔径 NA 为 0.65, 孔径为 $10 \mu\text{m}$ 针孔滤波器和平凸透镜 ($f = 150 \text{ mm}$) 组成光源的准直扩束系统, 可调宽狭缝将准直光限定为矩形光斑, 并入射至本实验的核心成像元件-液芯柱透镜, 其由两片不同的柱面镜胶合而成, 中间液芯区作为扩散池. 为了在宽扩散溶液折射率测量范围 ($n = 1.3250\text{--}1.5000$) 内实现良好的消球差效果, 液芯柱透镜设计为非对称形状 (曲率半径

$R_1 = 32$ mm, $R_2 = 24.0$ mm, $R_3 = 79.5$ mm, $R_4 = 34.7$ mm, $d_1 = d_4 = 3.0$ mm, $d_2 = 1.8$ mm, $d_3 = 1.2$ mm, 材料为 K9 玻璃 ($n_0 = 1.5163$), 沿扩散方向的高度为 5 cm, 液芯内部总体积约为 1.84 mL, 其结构图如图 1 右下角子图所示, 并放置于半导体温控装置中 (控制精度 $\delta T = 0.01$ K). 采用 CMOS 相机作为图像采集元件, 像元尺寸为 3.76 μm , 分辨率为 $6224 \text{ pixel} \times 4168 \text{ pixel}$.

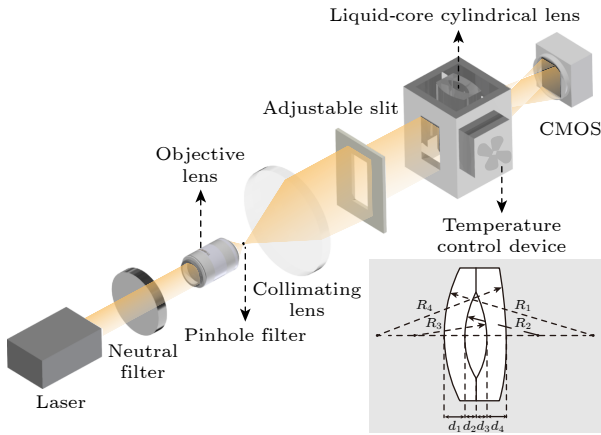


图 1 成像装置示意图

Fig. 1. Schematic diagram of the imaging device.

液芯柱透镜成像原理如图 2(a) 所示, 当液芯内先后注入两种不同的液体, 两液体发生扩散, 在其扩散方向上 (z) 形成浓度和折射率梯度分布, 将 CMOS 移动至折射率薄层 n_c 清晰成像的焦平面位

置, 而此时其他折射率薄层 ($n_1 < n_2 < n_c < n_3 < n_4$) 不能清晰成像. 采集的图像弥散宽度 W 和折射率 n 有一一对应的函数关系, 可以通过成像公式和实验计算获得. 如图 2(b) 所示, 采集不同时间的扩散图像, 其准确成像位置及图像宽度均发生变化, 实现扩散过程的可视化.

3.2 扩散浓度分布实验值的测量结果

首先, 将去离子水 ($n = 1.3327$) 注入液芯柱透镜中, 环境温度调节为 298.15 K, 将 CMOS 移动至其焦平面位置, 记录其位置 x_1 , 之后将去离子水排出并清洁液芯. 使用针孔注射器将浓度为 3.0 mol/L 的甘氨酸溶液注入液芯柱透镜下半区域, 并静置 5 min, 为减少注入液体过程中的紊流, 使用数字注射泵将去离子水以 0.5 mL/min 速度缓慢注入液芯上方, 扩散起始时间以两种溶液开始接触计时 ($t = 0$). 实验中, 从两种溶液开始接触到界面基本建立约需 1 min. 移动 CMOS 固定在 x_2 位置处, 基于液芯柱透镜成像公式, 此时 CMOS 在折射率 $n_c = 1.3354$ 准确成像的焦平面位置 x_2 , 随后每隔 5 min 采集一幅扩散图像, 典型扩散图像如图 2(b) 所示.

扩散实验结束后, 配置多组不同浓度的甘氨酸水溶液, 采用阿贝折射仪测量不同浓度液体的折射率, 拟合溶液浓度 C 与折射率 n 函数关系: $C(n) = 87.093n - 116.1$, 线性相关度 $R^2 = 0.9986$. 随后将

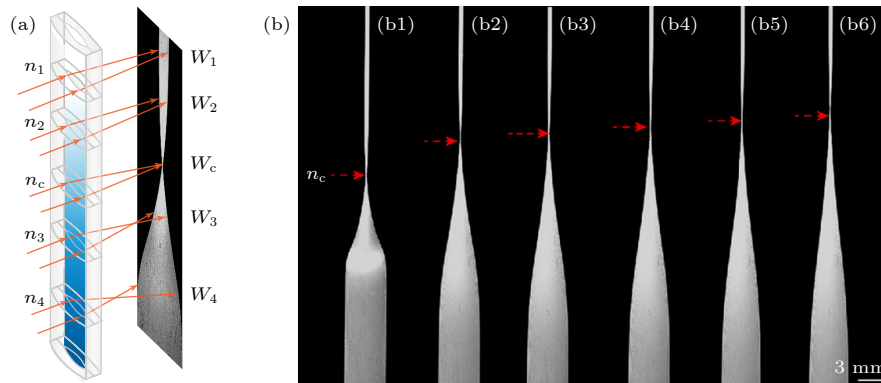


图 2 (a) 液芯柱透镜的折射率空间分辨测量原理示意图; (b) 不同扩散时间采集的 6 幅实验图像. 红色箭头表示液芯柱透镜在 $n_c = 1.3354$ 时焦平面准确成像位置; (b1) $t = 32$ min; (b2) $t = 98$ min; (b3) $t = 128$ min; (b4) $t = 148$ min; (b5) $t = 168$ min; (b6) $t = 198$ min. 图中的红色箭头位置变化更直观地显示了二元溶液扩散的动态过程

Fig. 2. (a) Schematic diagram of the refractive index spatial resolution measurement principle of a liquid-core cylindrical lens; (b) six experimental images acquired at different diffusion times. The red arrows indicate the focal plane position where the $n_c = 1.3354$ can be sharply imaged, at different times: (b1) $t = 32$ min; (b2) $t = 98$ min; (b3) $t = 128$ min; (b4) $t = 148$ min; (b5) $t = 168$ min; (b6) $t = 198$ min. The variations of the positions of the red arrow provide an intuitive display of the dynamic diffusion process.

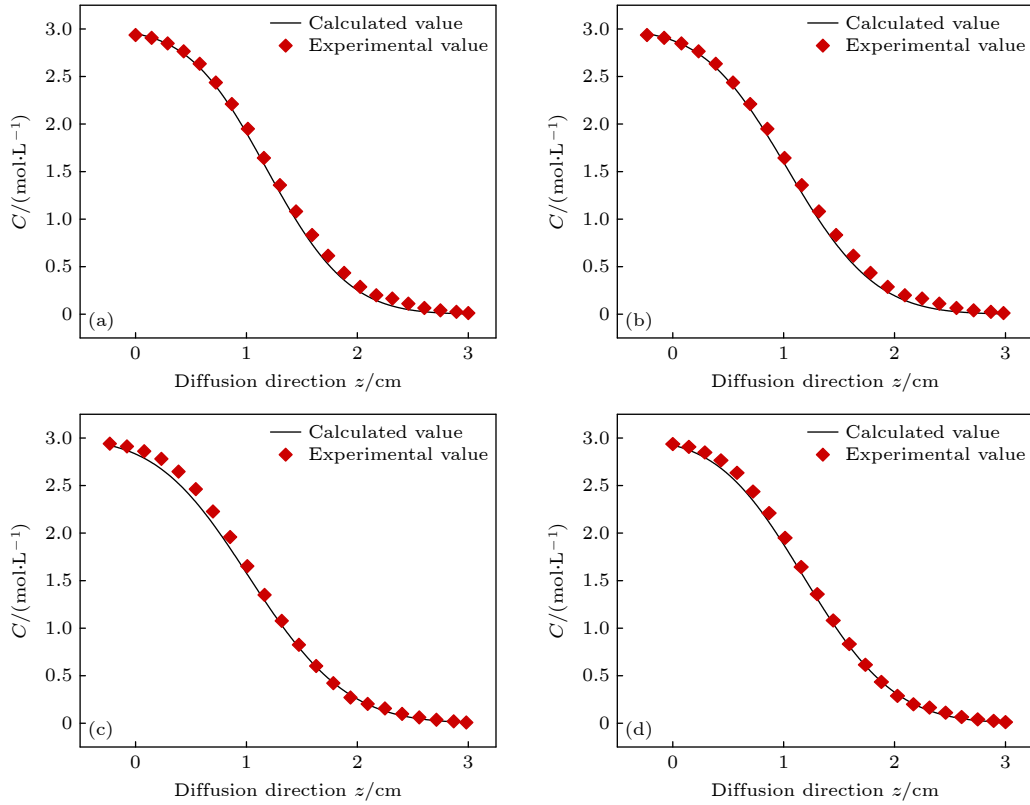


图3 不同扩散时间 t 下的浓度分布曲线 (红色方框为实验值, 黑色实线是运用有限差分法得到的浓度时空分布) (a) $t = 168$ min; (b) $t = 188$ min; (c) $t = 198$ min; (d) $t = 208$ min

Fig. 3. Concentration distribution curves with different diffusion times of (a) $t = 168$ min, (b) $t = 188$ min, (c) $t = 198$ min, and (d) $t = 208$ min. The red boxes represent experimental value, and the black solid lines represent the calculated value obtained by the FDM.

上述多组已知折射率溶液分别注入液芯中, 依次采集图像并读取图像宽度 W , 运用最小二乘法拟合液体折射率和图像宽度的关系, 拟合关系如下:

$$n(W) = \begin{cases} (106349 - W)/79567, & n < n_c, \\ (104060 + W)/77995, & n > n_c. \end{cases} \quad (17)$$

基于 $C(n)$ 和 $n(W)$ 的拟合结果, 由一幅 t_0 扩散图像的宽度空间分布 $W(z, t_0)$, 即可得到该时刻扩散溶液的浓度空间分布实验值 $C(z, t_0)$, 如图3红色方框曲线所示.

3.3 无限稀条件下液体扩散系数 D_0 的测量结果

本文以 $t_0 = 168$ min 时刻扩散图像为例, 浓度分布测量值为 $C(z, t_0)$, 选择低浓度区 (0—0.07 mol/L) 近似计算无限稀条件下的液相扩散系数 D_0 , 在忽略高浓度区域扩散影响的前提下, 将实验初始条件代入 (7) 式, 其中 $t_0 = 168$ min = 10080 s, 通过最小二乘法线性拟合 z 和 erfinv 值, 得到 $k =$

$2\sqrt{D_0 t}$, 计算出无限稀条件下的液相扩散系数 $D_0 = 1.070 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 为考察低浓度拟合区间选取对 D_0 计算结果的影响, 在相同扩散时刻和计算方法下, 进一步选取 0—0.03 mol/L, 0—0.05 mol/L, 0—0.09 mol/L 浓度段进行计算, 所得 D_0 分别为 $1.0706 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $1.0691 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $1.0724 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 结果显示在上述近似处理条件下, D_0 数值变化较小, 趋近于常数. 从 $t = 168$ —218 min 每隔 10 min 选取 1 幅图像, 使用相同的计算方法获得无限稀扩散系数平均值 $D_0 = 1.071 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 计算结果与 Longworth^[20], Lyons 和 Thomas^[21], Woolf 等^[22] 和 Ma 等^[23] 报道的文献值相比, 相对误差分别为 1.42%, 0.56%, 1.03%, 0.75%.

3.4 液相扩散系数 $D(C)$ 多项式的测量结果

采用实验与数值模拟相结合确定不同浓度的扩散系数 $D(C)$, 其中 $D_0 = 1.071 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 根据 2.2 节中的有限差分法计算浓度分布曲线

$C^n(z_j, t_i)$, 设定时间步长 $t = 60\text{ s}$, 空间步长 $l = 0.000376\text{ cm}$, 浓度范围 $0 \leq C \leq 3.0\text{ mol/L}$, 为保证 FDM 数值计算方法的稳定性, 根据稳定性条件 $r = D(C)\tau/l^2 \geq 0$, 即 $D(C) \geq 0$, 依次确定参数 α, β, γ 的取值范围. 在一阶近似下 $D_0(1+\alpha C) \geq 0$ 并结合浓度范围来确定参数 α 取值范围为 $\alpha \geq -1/3$. 在此基础上, 进一步由二阶近似 $D_0(1+\alpha C+\beta C^2) \geq 0$ 确定参数 β 的取值范围. 若 α 和 β 的取值范围已确定, 根据 $D_0(1+\alpha C+\beta C^2+\gamma C^3) \geq 0$ 确定参数 γ 的取值范围为 $\gamma > -(1+\alpha C+\beta C^2)/C^3$. 按照上述条件, 通过调整 α, β, γ , 使有限差分法计算得到的浓度分布与实验浓度分布在相同时刻的偏差最小, 以最小标准偏差为判据, 确定最优参数组合 $(\alpha)_{\text{best}}, (\beta)_{\text{best}}, (\gamma)_{\text{best}}$, 从而得到扩散系数随浓度变化关系式 $D(C)_{\text{best}}$. 如图 3 所示, 以扩散时间 $t = 168, 188, 198$ 和 208 min 的浓度分布为例, 实验测量结果以红色方块表示, 采用有限差分法对相应时刻的浓度分布进行了数值计算, 结果以黑色实线表示. 各子图清晰表明, 在整个浓度范围内, 数值计算结果与实验数据均吻合良好. 多次待定系数测量结果的平均值: $D(C) = 1.071 \times 10^{-5} \times (1 - 0.083C + 0.010C^2)\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$. 由于 γ 值较小, 本实验忽略该待

定系数项, 测量结果如图 4 所示. 本文针对所选取的 6 个扩散时间点, 计算了溶液在 $0\text{--}3.0\text{ mol/L}$ 浓度范围内多个浓度点下的扩散系数, 并与采用等折射率薄层法测量得到的文献值^[24]进行比较, 相应结果列于表 1.

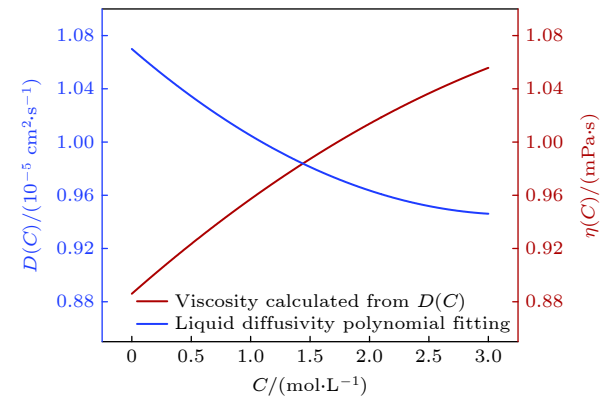


图 4 甘氨酸的液相扩散系数和黏度系数随浓度的变化
Fig. 4. Liquid phase diffusion coefficient and viscosity coefficient of glycine as a function of concentration.

由表 1 可知, 在 $0\text{--}3.0\text{ mol/L}$ 浓度范围内, $D(C)$ 整体较为稳定. 对于同一浓度, 不同扩散时刻所得扩散系数的平均值、标准差及相对标准偏差分别列于表中, 其中 RSD 均小于 3%, 表明该方法

表 1 168—218 min 内不同浓度下扩散系数 $D(C)$ 的测量结果
Table 1. Measurement results of diffusion coefficient $D(C)$ at different concentrations within 168–218 min.

$C/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$D(C)/(10^{-5}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$						$\overline{D}/(10^{-5}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$	$\sigma/10^{-5}$	RSD/%	Literature values ^[24]
	168 min	178 min	188 min	198 min	208 min	218 min				
0.000	1.070	1.061	1.073	1.076	1.067	1.077	1.071	0.005	0.513	1.08
0.100	1.062	1.053	1.064	1.067	1.058	1.067	1.062	0.005	0.472	1.06
0.200	1.055	1.045	1.055	1.057	1.049	1.058	1.053	0.005	0.440	
0.300	1.048	1.038	1.046	1.048	1.041	1.049	1.045	0.004	0.391	
0.400	1.041	1.031	1.038	1.039	1.032	1.040	1.037	0.004	0.375	
0.500	1.035	1.023	1.029	1.031	1.024	1.031	1.029	0.004	0.406	1.00
0.600	1.028	1.017	1.021	1.022	1.016	1.022	1.021	0.004	0.384	
0.700	1.022	1.010	1.013	1.014	1.008	1.014	1.014	0.004	0.433	
0.800	1.016	1.004	1.006	1.006	1.001	1.006	1.006	0.005	0.458	
0.900	1.010	0.998	0.998	0.999	0.994	0.998	0.999	0.005	0.496	0.97
1.000	1.005	0.992	0.991	0.991	0.987	0.990	0.993	0.006	0.578	
1.250	0.992	0.978	0.974	0.973	0.970	0.972	0.976	0.007	0.752	
1.500	0.981	0.965	0.958	0.957	0.954	0.955	0.962	0.009	0.971	
2.000	0.964	0.945	0.930	0.928	0.927	0.925	0.936	0.014	1.489	
2.500	0.952	0.930	0.908	0.904	0.906	0.901	0.917	0.018	2.001	
3.000	0.946	0.921	0.890	0.886	0.890	0.882	0.902	0.023	2.576	
α	-0.072	-0.076	-0.086	-0.089	-0.085	-0.091	-0.083			
β	0.011	0.011	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010			

具有较好的重复性. 随着浓度的增加, 测定结果的 RSD 略有增大, 在高浓度区域 RSD 约为 2.576%, 这主要是由于扩散实验后期记录的实验图像无法完全覆盖扩散边界条件所要求的整个区域. 为进一步验证测定结果的可靠性, 本文对表 1 中测量结果与 Chen 等 [24] 中相同浓度条件下的数据进行了对比分析, 对应的相对偏差分别为 0.83%, 0.19%, 2.90% 和 2.99%. 结果表明, 本文方法测得的扩散系数不仅具有较好的重复性, 而且与文献结果较为吻合, 验证了该方法用于甘氨酸-水体系扩散系数测定的可靠性.

3.5 液体黏度系数 $\eta(C)$ 的测量结果

基于 3.4 节不同浓度的甘氨酸液相扩散系数测量结果 $D(C)$ 和 Stokes-Einstein (16) 式, 计算在 298.15 K 下甘氨酸水溶液的浓度 (0—3.0 mol/L) 与黏度之间的函数关系:

$$\eta(C) = \frac{0.887}{1 - 0.083C + 0.010C^2} \text{ mPa} \cdot \text{s}. \quad (18)$$

计算过程中取甘氨酸的等效流体力学半径 $r_s = 0.23 \text{ nm}$, 由动态光散射法间接测量得出 [25], 将其代入 Stokes-Einstein 式 (16), 由 $D(C)$ 计算 $\eta(C)$, 拟合后得到 (18) 式. 根据经典方法学文献 (Berne & Pecora, Dynamic Light Scattering) 及国际标准 ISO22412, 在理想体系条件下, Dynamic Light Scattering 粒径反演的相对误差范围约为 5%—10% [26,27], 此外, 基于 Bondi 基团贡献法计算得到的流体力学半径为 0.24 nm [28], 与本研究采用的取值较为一致, 进一步说明了该参数具有较好的合理性与稳定性, 因此可用于后续黏度计算. 不同浓度下甘氨酸溶液的黏度系数计算结果列于表 2. 并与采用乌氏黏度计测得的文献值 [29] 比对, 黏度系数计算结果与对应文献数据的相对偏差分别为 0.67%, 1.18%, 1.57% 和 2.28%, 表明本文得到的关联黏度结果与文献数据具有较好的一致性. 随浓度变化的黏度系数测量结果 $\eta(C)$ 如图 4 所示, 甘氨酸水溶液的扩散系数随着浓度的增加而减少, 造成此结果的主要原因是液体浓度越大, 水-甘氨酸相互作用增强, 降低组分的分子迁移能力, 分子间的平均自由程越小, 分子扩散运动越缓慢, 浓度越大扩散系数越小, 黏度系数增加. 与此同时, 本文采用同样的实验装置和计算方法, 获得了 303.15 K

的扩散系数与相对应的液体黏度系数值, 具体数据参考补充材料 (online).

表 2 甘氨酸液体黏度系数测量值
Table 2. Measured values of glycine liquid viscosity coefficient ($\text{mPa} \cdot \text{s}$).

C /(mol·L ⁻¹)	Viscosity coefficient/($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	
	Method using LCL	Method using Ubbelohde viscometer ^[29]
0.000	0.8870	0.893
0.100	0.8943	0.905
0.200	0.9016	0.916
0.300	0.9088	0.930
0.400	0.9159	
0.500	0.9230	
0.600	0.9300	
0.700	0.9368	
0.800	0.9436	
0.900	0.9503	
1.000	0.9569	
1.250	0.9727	
1.500	0.9878	
2.000	1.0149	
2.500	1.0374	
3.000	1.0547	

4 扩散图像的仿真

4.1 基于有限差分法的扩散图像仿真

当前, 液相扩散系数和黏度系数的测量值大多通过与文献数据对比进行验证, 该方法难以客观评估测量结果的准确性, 且报道与浓度相关的文献值较为有限. 为此, 本文采用光线追迹法模拟甘氨酸水溶液在非均匀介质中的扩散图像及动态过程. 将本方法的测量结果 $D(C) = 1.071 \times 10^{-5} \times (1 - 0.083C + 0.010C^2) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 代入 (1) 式中, 并运用有限差分法计算出浓度和折射率梯度分布. 基于斯涅耳定律, 通过追踪每束光线在液芯柱透镜与液体介质中经历四次折射后的最终落点, 统计每个像素位置的光线数量, 从而还原光强分布. 实验所用 CMOS 相机尺寸为 $6224 \text{ pixel} \times 4168 \text{ pixel}$, 单个像素尺寸为 $3.76 \text{ } \mu\text{m} \times 3.76 \text{ } \mu\text{m}$, 为实现仿真图像在 z 轴方向与 CMOS 的 6224 pixel 一一对应, 将液芯沿扩散方向均匀划分为 6224 层, 每层液体折射率视为恒定, 随后向每层入射 N 条平行光线, 记

录其经过非对称液芯柱透镜四个折射面后在焦平面上的成像。

4.2 仿真结果分析

在温度为 298.15 K 下, 当 CMOS 探测器置于折射率为 $n_c = 1.3354$ 的薄层清晰成像的位置, 选择 3 个不同时刻进行扩散图像仿真, 当虚拟 CMOS 探测器被放置在准直光束穿过折射率 $n_c = 1.3354$ 的液体薄层能清晰成像的位置时, 不同时刻的仿真结果如图 5 右侧所示. 为了便于对比, 左侧为不同时刻对应的实验图, 通过对比可见, 在 160—220 min 时间段内, 实验图像和仿真图像在清晰成像位置和轮廓方面高度吻合. 并对实验图和仿真图的宽度 W 分别进行拟合, 拟合结果表明: 第一, 基于本文所测得的 $D(C)$ 和 $\eta(C)$ 关系式及相应的折射率分布

计算能够准确地复现实际扩散过程; 第二, 所建立的光线追迹模型可有效地模拟非均匀介质中光线的传播行为, 验证了其在复杂液-光耦合系统中的适用性; 第三, 图像间的一致性进一步确认了 $D(C)$ 和 $\eta(C)$ 函数关系的可靠性, 说明该扩散系数模型能够较好地描述甘氨酸水溶液在相应条件下的扩散行为。

5 误差分析

在液芯柱透镜成像测量中, 焦深 (depth of focus, DOF) 会直接导致焦平面位置判定存在不确定性, 从而引入焦距测量偏差 δf . 由于在焦深范围内, 不同轴向位置均可满足清晰成像要求, 实验定焦过程中难以将理论焦平面与其邻近清晰位置完

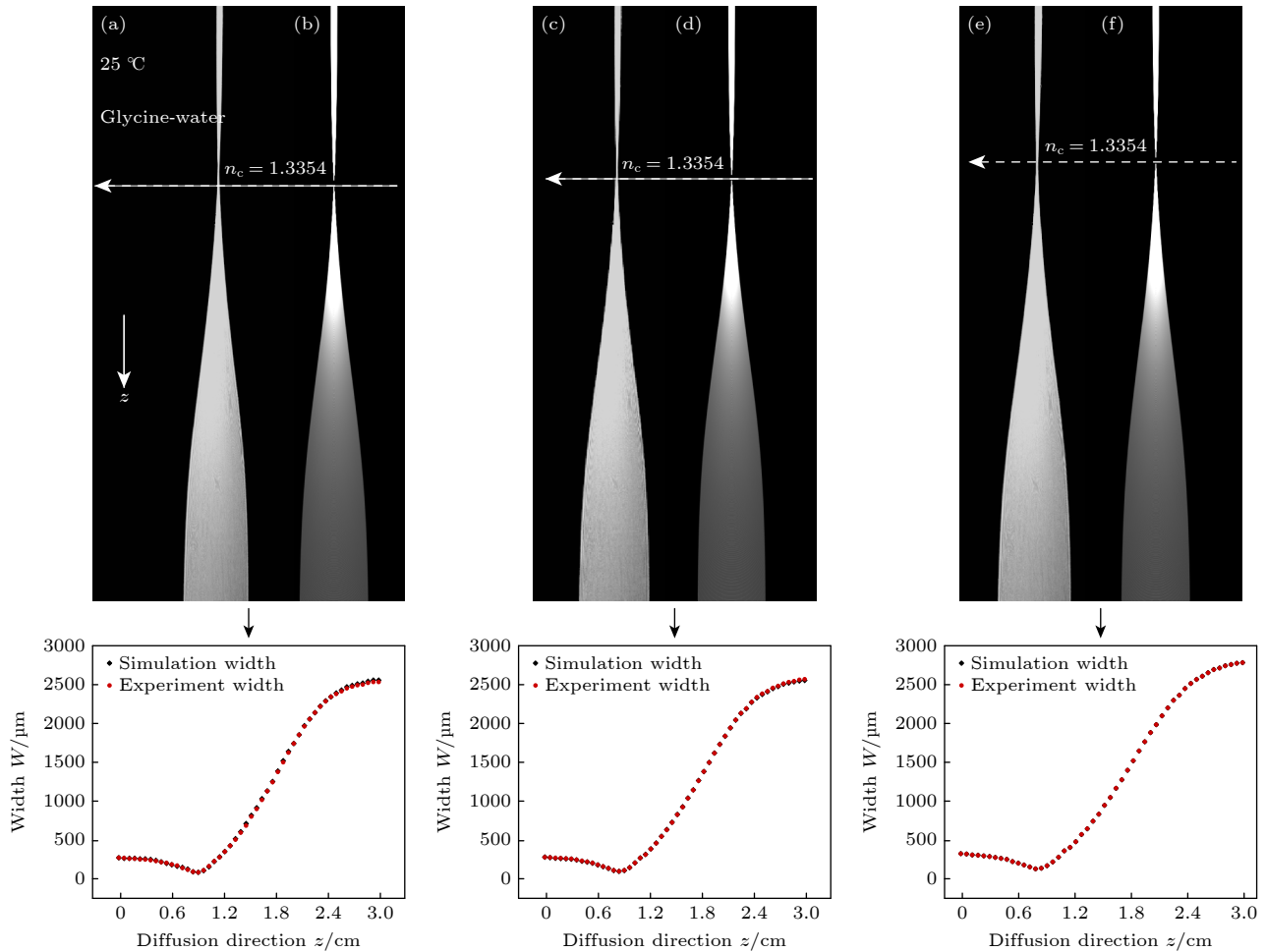


图 5 不同扩散时间 (168, 188 和 208 min) 下实验图像与仿真图像的对比 (a), (c), (e) 和 (b), (d), (f) 为 CMOS 在 $n_c = 1.3354$ 清晰成像位置的实验图和仿真图, 对应的折线图展示了沿扩散方向 z 的实验图像和仿真图像宽度变化

Fig. 5. Comparison of experimental images and simulated images at different diffusion times (168, 188, and 208 min). Panels (a), (c), (e) and (b), (d), (f) show the experimental images and simulated images, respectively, at the clear imaging position of CMOS with $n_c = 1.3354$. The corresponding line graphs illustrate the variation in image width along the diffusion direction z for both cases.

表 3 不同折射率下由焦深引起的测量偏差

Table 3. Measurement deviations induced by the depth of focus at different refractive indices.

折射率 n	焦距测量偏差 $\delta f/\text{mm}$	折射率偏差 $\delta n/(10^{-2})$	浓度偏差 $\delta C/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	扩散系数偏差 $\delta D/(10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	黏度偏差 $\delta \eta/(\text{mPa} \cdot \text{s})$
1.3337	0.0583	0.0096	0.0084	0.0003	0.0002
1.3350	0.0578	0.0096	0.0084	0.0006	0.0005
1.3364	0.0572	0.0096	0.0084	0.0009	0.0008
1.3376	0.0567	0.0098	0.0085	0.0012	0.0010
1.3389	0.0563	0.0098	0.0085	0.0015	0.0013
1.3401	0.0558	0.0098	0.0085	0.0017	0.0016
1.3414	0.0554	0.0098	0.0085	0.0020	0.0019
1.3427	0.0549	0.0098	0.0085	0.0023	0.0022
1.3439	0.0544	0.0098	0.0085	0.0026	0.0025
1.3451	0.0540	0.0098	0.0085	0.0029	0.0028
1.3479	0.0531	0.0098	0.0085	0.0036	0.0036
1.3507	0.0521	0.0098	0.0085	0.0044	0.0045
1.3561	0.0504	0.0098	0.0085	0.0058	0.0064
1.3613	0.0489	0.0098	0.0085	0.0073	0.0083
1.3671	0.0473	0.0097	0.0085	0.0087	0.0103

全区分, 因此焦距 f 的测量结果会受到焦深影响, 产生焦距测量偏差 δf ^[30,31]. 根据 CMOS 像元尺寸 σ 、不同折射率 n 对应的成像焦距 f 以及光线经过第四个折射曲面后与光轴的夹角 θ , 焦距测量偏差 δf 由下式计算得出:

$$\delta f = \text{DOF} = \frac{\sigma}{\tan \theta} = \frac{\sigma f}{h}, \quad (19)$$

其中对 θ 做近似处理, 即 $\tan \theta = h/f$, h 为入瞳直径的半宽长. 焦距偏差 δf 引起成像宽度的测量偏差 δW 可根据几何关系得出:

$$\frac{h}{f \pm \delta f} = \frac{\delta W/2}{\delta f}. \quad (20)$$

在液体折射率 $n = 1.3337$ — 1.3671 范围内, 依据折射率-图像宽度-浓度函数关系, 并结合误差传递方法, 分别评估了焦深所引起的焦距、折射率、浓度、扩散系数及黏度的测量偏差, 相关结果见表 3. 结果表明, 焦深效应对各参数测量结果的影响总体较小, 表明液芯柱透镜在本文研究的折射率范围内具有较好的测量稳定性和可靠性.

6 结 论

本文基于液芯柱透镜与有限差分法相结合的测量思路, 针对甘氨酸-水体系开展了宽浓度范围液相扩散系数测量及计算验证研究. 不同于已有的

醇类体系研究, 本工作将该方法应用甘氨酸-水盐溶液体系, 并在 298.15 和 303.15 K 双温度条件下进行了实验. 通过对连续扩散过程中的瞬态浓度分布数据进行分析, 假设随浓度变化的液相扩散系数为多项式形式 $D(C) = D_0 \times (1 + \alpha C + \beta C^2 + \gamma C^3)$, 其中 D_0 为无限稀溶液的扩散系数, 它可通过分析低浓度范围内的扩散图像获得. 为确定待定参数 α, β, γ 的取值, 采取有限差分法对 Fick 扩散方程进行数值求解, 得到浓度分布数值解 $C^n(z, t)$, 并通过改变待定参数, 将其与实验浓度分布 $C^e(z, t)$ 进行对比. 取 $C^n(z, t)$ 与 $C^e(z, t)$ 之间标准偏差最小的一组参数来确定 $D(C)$. 并依据 Stokes-Einstein 关系给出了对应的关联黏度结果 $\eta(C)$. 为验证测量结果的可靠性, 本文结合光线追迹方法对扩散图像进行了仿真, 在 168—218 min 观测时段内, 仿真图像与实验图像在位置和轮廓上吻合良好; 此外, 结合误差分析, 分析了焦深及其对测量结果的影响. 结果表明, 该技术路线能够较好地表征甘氨酸-水体系的浓度依赖扩散行为, 在氨基酸等药物传质领域具有一定的应用潜力.

参考文献

- [1] Zhao C W, Ma P S, Song X X 2003 *J. Chem. Ind. Eng. (China)* **54** 1689 (in Chinese) [赵长伟, 马沛生, 宋小溪 2003 化工学报 **54** 1689]

- [2] Bacon L R 1936 *J. Frankl. Inst.* **221** 251
- [3] Zhang Y, Huang M, Kan Y, Liu L Y, Dai X P, Zheng G L, Zhang Z D 2018 *Polym. Test.* **70** 144
- [4] Mirgorodskaya A V 2023 *Meas. Tech.* **66** 610
- [5] Toriumi M, Katooka R, Yui K, Funazukuri T, Kong C Y, Kagei S 2010 *Fluid Phase Equilib.* **297** 62
- [6] Ghanavati M, Hassanzadeh H, Abedi J 2014 *AIChE J.* **60** 2670
- [7] Robinson R L Jr, Edmister W C, Dullien F A L 1965 *J. Phys. Chem.* **69** 258
- [8] Lewis J B 1955 *J. Appl. Chem.* **5** 228
- [9] Zhao C W, Li J D, Ma P S 2006 *Opt. Laser Technol.* **38** 658
- [10] Colombani J, Bert J 2007 *J. Mol. Liq.* **134** 8
- [11] Meng W D, Sun L C, Zhai Y, Yang R F, Pu X Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 114205 (in Chinese) [孟伟东, 孙丽存, 翟影, 杨瑞芬, 普小云 2015 物理学报 **64** 114205]
- [12] Wei L, Meng W D, Chen Y, He B, Zhou Q, Pu X Y 2020 *Opt. Lasers Eng.* **126** 105867
- [13] Wang R X, Meng W D, Wei L, Sun L C, Li Q, Pu X Y 2023 *J. Yunnan Univ. (Nat. Sci. Ed.)* **45** 356 (in Chinese) [王瑞仙, 孟伟东, 魏利, 孙丽存, 李强, 普小云 2023 云南大学学报 (自然科学版) **45** 356]
- [14] Wei L, Zhang S C, Dai B, Zhang D W 2025 *Photonics* **12** 872
- [15] Elamin K, Swenson J 2015 *Phys. Rev. E* **91** 032306
- [16] Chen B, Sigmund E E, Halperin W P 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 145502
- [17] Thomas J W 1995 *Numerical Partial Differential Equations: Finite Difference Methods* (New York: Springer-Verlag) pp5–39
- [18] Einstein A 1905 *Ann. Phys.* **322** 549
- [19] Huang J, Stringfellow T C, Yu L 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 13973
- [20] Longworth L G 1953 *J. Am. Chem. Soc.* **75** 5705
- [21] Lyons M S, Thomas J V 1950 *J. Am. Chem. Soc.* **72** 4506
- [22] Woolf L A, Miller D G, Gosting L J 1962 *J. Am. Chem. Soc.* **84** 317
- [23] Ma Y G, Zhu C Y, Ma P S, Yu K T 2005 *J. Chem. Eng. Data* **50** 1192
- [24] Chen Y 2019 *M. S. Thesis* (Kunming: Yunnan University) (in Chinese) [陈艳 2019 硕士学位论文 (昆明: 云南大学)]
- [25] Zimbitas G, Jawor-Baczynska A, Vesga M J, Javid N, Moore B D, Parkinson J, Sefcik J 2019 *Colloids Surf., A* **579** 123633
- [26] Berne B J, Pecora R 1976 *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics* (New York: Wiley) pp57–73
- [27] International Organization for Standardization 2025 ISO 22412: 2025 Particle size analysis—Dynamic light scattering (DLS)
- [28] Bondi A 1964 *J. Phys. Chem.* **68** 441
- [29] Yan Z N, Wang J Q, Liu W B, Lu J S 1999 *Thermochim. Acta* **334** 17
- [30] Ishiwata H, Hasegawa N, Yonemaru Y, Abe K 2022 *Results Opt.* **6** 100182
- [31] Piao W Y, Han Y Q, Hu L Y, Wang C X 2025 *Sensors* **25** 3144

Determination and calculation verification of diffusion coefficients over a wide concentration range and associated viscosity results^{*}

ZHANG Shuocong¹⁾ YE Xinyi¹⁾ JIANG Gongxun²⁾ WEI Li^{1)†}

DAI Bo²⁾ WANG Ning²⁾ ZHANG Dawei²⁾

1) (College of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

2) (Engineering Research Center of Optical Instrument and System, The Ministry of Education, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

(Received 7 February 2026; revised manuscript received 19 May 2026)

Abstract

The liquid-phase diffusion coefficient and viscosity are important physical parameters for characterizing mass transfer and transport behavior in liquid systems, both generally depending on solute concentration. Conventional methods usually require multiple experiments or contact-based measurements, making it difficult to continuously obtain concentration-dependent transport parameters over a wide concentration range. In this work, a non-contact and visual optical method is proposed for determining concentration-dependent diffusion coefficients and associated viscosity over a wide concentration range. A liquid-core cylindrical lens is simultaneously used as both a diffusion cell and an imaging element. By analyzing the transient diffusion images of a binary solution, the relationship among image width, refractive index, and concentration is established, and the spatial and temporal concentration profiles are obtained from the same continuous diffusion process. Based on this, the concentration-dependent diffusion coefficient is expressed as a polynomial, $D(C) = D_0(1 + \alpha C + \beta C^2 + \gamma C^3)$, where D_0 is the diffusion coefficient at infinite dilution and α , β , and γ are fitting coefficients. The finite difference method is applied to numerically solve Fick's diffusion equation, and the calculated concentration profiles are compared with experimental profiles. The coefficients corresponding to the minimum concentration deviation are selected to determine $D(C)$. Under the approximate applicability of the Stokes-Einstein relation, the concentration-dependent associated viscosity $\eta(C)$ is further calculated from the obtained $D(C)$. Experiments are carried out for the glycine-water system over a concentration range of 0–3.0 mol/L at 298.15 and 303.15 K. At 298.15 K, the measured diffusion coefficient is $D(C) = 1.071 \times 10^{-5}(1 - 0.083C + 0.010C^2)$ cm²·s⁻¹, and the associated viscosity increased from 0.8870 to 1.0547 mPa·s with increasing concentration. At 303.15 K, the measured diffusion coefficient is $D(C) = 1.167 \times 10^{-5}(1 - 0.068C + 0.006C^2)$ cm²·s⁻¹. The obtained diffusion coefficients and associated viscosity results are in close agreement with reported values. Furthermore, the measured $D(C)$ is used to calculate the spatial and temporal refractive-index profiles, and ray-tracing simulations are performed to reproduce the dynamic diffusion images. The simulated images closely match the experimental images in terms of the sharp imaging position, overall contour, and image-width profiles along the diffusion direction, further demonstrating the reliability of the proposed method. The results indicate that this method provides an efficient and visual approach for characterizing concentration-dependent transport parameters of liquid systems with high accuracy and stability.

Keywords: liquid diffusion coefficient, viscosity coefficient, liquid-core cylindrical lens, finite difference method

DOI: [10.7498/aps.75.20260213](https://doi.org/10.7498/aps.75.20260213)

CSTR: [32037.14.aps.75.20260213](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20260213)

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 62205017, 62475157).

[†] Corresponding author. E-mail: weiliptic@usst.edu.cn



宽浓度范围扩散系数与关联黏度结果的测定及计算验证

张硕聪 叶欣怡 姜功勋 魏利 戴博 王宁 张大伟

Determination and calculation verification of diffusion coefficients over a wide concentration range and associated viscosity results

ZHANG Shuocong YE Xinyi JIANG Gongxun WEI Li DAI Bo WANG Ning ZHANG Dawei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 180406 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20260213

CSTR: 32037.14.aps.75.20260213

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20260213>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

有限线法及其在流固域间耦合传热中的应用

Finite line method and its application in coupled heat transfer between fluid–solid domains

物理学报. 2022, 71(19): 190201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220833>

具有不同扩散系数的活性手征粒子分离

Separation of active chiral particles with different diffusion coefficients

物理学报. 2024, 73(20): 200201 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240686>

高Zeta势下一类矩形微管道中由振荡电渗流引起的物质输运与分离现象研究

Research on the mass transfer and separation phenomena of species by oscillatory electroosmotic flows for a type of micro–nano fluids in a rectangular microchannel under high Zeta potential

物理学报. 2026, 75(7): 200201 <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251582>

变截面微管道中高zeta势下幂律流体的旋转电渗滑移流动

Rotational electroosmotic slip flow of power-law fluid at high zeta potential in variable-section microchannel

物理学报. 2022, 71(13): 134701 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212327>

平行板微通道中一类不可压缩微极性流体在高Zeta势下的时间周期电渗流

Time period electroosmotic flow of a class of incompressible micropolar fluid in parallel plate microchannels under high Zeta potential

物理学报. 2024, 73(16): 164701 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240591>

“相位驻波”法测量液体的表面张力系数

Measuring surface tension coefficient of liquid by “phase standing wave” method

物理学报. 2022, 71(22): 226801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220569>